



공 학 석 사 학 위 논 문

표면 비정질 층에 의한 LiFePO₄ 양극활물질의 전기화학적 특성 향상



재료공학과

서 현 승

공 학 석 사 학 위 논 문

표면 비정질 층에 의한 LiFePO₄ 양극활물질의 전기화학적 특성 향상



부경대학교대학원

재료공학과

서 현 승

서현승의 공학석사 학위논문을 인준함.

2010년 2월 25일



목 차

Abstract		 iii
제1장서	론	 1

제 2 장 이론적 배경

2.1 리튬이온 이차전지의 구	성 및 원리	3
2.1.1 양극 물질로서의 전이	금속 화합물	9
2.1.2 철을 함유한 양극물질	••••••	12

2.2 LiFePO4의 물리화학적특성	
2.2.1 LiFePO4의 결정구조 ······	16
2.2.2 LiFePO4의 산화·환원 전위 특성	18
2.2.3 LiFePO4의 충·방전 특성 ······	19
2.3 기계적 합금화법	25
× v	
제 3 장 실험방법	
3.1 분말의 합성	27
3.2 LiFe _{0.9} P _{0.95} O _{4-6} /C 조성에서의 비정질합성	27
3.3 Seed들 사용한 비성실(L1 ₄ P ₂ O ₇)합성	~ ~
3.3.1 Seed350와 Seed450의 합성 ······	30
3.3.2 Seed350, Seed450의 첨가의 영향	32
	~ (
3.4 눈말의 특성 평가	34
아드 키그 매그 미 키키취치 비사	0.4
3.5 신득세소 봊 선기와악 눈식	34

제 4 장 실험결과 및 고찰	
4.1 분말특성	36
4.2 전기화학적 특성	45
제 5 장 결 론	62



The improvement of electrochemical properties of LiFePO₄ cathode by surface amorphous layer.

Hyun Seung Seo

Major of Materials Science and Engineering, The Graduate School, Pukyoung National University



The storage of electrical energy at high charge and discharge rate is an important technology in today's society and can enable hybrid and plug-in hybrid electric vehicles. Recently, LiFePO4 has been extensively investigated by many researchers because it's has some merits such as less inexpensive, less toxic and good thermal property. Although it has advantage, but utilization as a cathode material in lithium secondary battery is limited by its low ion mobility and low electronic conductivity. In this search, we have tried to overcome this drawback of LiFePO₄ by carbon coating and low temperture heating treatment produced a surface amorphous layer. amorphous. This $LiFePO_4$ material has high mobility of Li-ions in the bulk. The LiFePO₄ was synthesized by using the starting materials such as Li_2CO_3 , FeC₂O₄ · 2H₂O, and (NH₄)₂HPO₄ Which synthesized by mechanical alloving process and following heat-treatment. Their structures were investigated by synchrotron XRD and particle morphologies of these materials were observed by SEM and TEM. Half cells with lithium metal as a countor electrode were assembled for measuring electrochemical properties.

Cycling performance of the heat treated LiFe_{0.9}P_{0.95}O₄₋₆/C at 600 °C for 10h initial discharge capacity was 135 mAh/g, which was lower discharge capacity to 106 mAh/g after 100 cycles. But, Seed350-10% (LiFePO₄, heat treated at 350 °C for 10h, 10wt%) has initial discharge capacity was 145 mAh/g, which rose up discharge capacity to 152 mAh/g after 100 cycles.

제1장서론

라디오나 카세트 등으로 시작된 전자기기의 휴대전화는 1980년대에 들 어오면서 점점 가속되어 휴대용 카세트 플레이어나 가정용 비디오 카메라 등의 신상품이 잇따라 등장하였다. 종래의 휴대용 전자기기의 주로 일회 의 사용으로 끝나버리는 일차전지로 구동되고 있었던 것에 비하여 이들 새로운 기기의 전원은 재사용이 가능한 이차전지가 중심이며, 게다가 기 기는 점차 소형 경량화 되어 가고 있다. 이차전지로서 오래 전부터 이동 기기에 사용되어 온 것은 납(leed) 이차전지와 니켈-카드뮴 이차전지(이 하, Ni-Cd)였다. 납(leed) 이차전지는 양극(cathode), 음극(anode)에 비중 이 큰 납과 납 화합물을 사용하고 있었기 때문에 무게가 무거운 전지, 즉 중량 에너지밀도가 작은 전지 밖에 얻을 수 없었다. 따라서 1980년대에는 주로 Ni-Cd가 소형 이차전지의 중심이 되었으며 기기의 소형 경량화에 맞추어 그 개량이 이루어졌다. 그 결과, 1980년대 후반 약 5년간에 체적 에너지밀도가 90~110Wh/dm³에서 대략 200Wh/dm³로 약 2배의 개선이 있었다. 그러나 이 값은 Ni-Cd의 기술적 한계라고 생각되어 한층 더 고 에너지 밀도를 실현하기 위해서는 새로운 전지 시스템 개발이 필요하였 다. 더욱이 지구환경보호에 대한 전 세계적인 관심이 높아짂과 동시에 납 이나 카드뮴 등이 중금속에 의한 환경오염문제가 부각되어 이와 같은 관 점에서도 고성능이고 환경오염의 염려가 없는 새로운 이차전지의 등장이 기대되기에 이르렀다[1].

이상과 같은 배경에서 1980년대 후반에 니켈 수소 이차전지(이하, Ni-M H) 1990년대 전반에는 리튬이온 이차전지가 새로운 시대를 맞이하게 되

- 1 -

었던 것이다. 최근에는 그 용도로 노트북, 컴퓨터나 캠코더, 휴대전화 등 으로 확대되어 성능(에너지 밀도, 부하특성, 저온특성 등)향상의 요구가 점점 커지고 있다. 또한 전기자동차용 전원 등의 대형 전지로서의 가능성 도 검토되고 있다.

이러한 리튬 이차전지에 있어서도 전지를 구성하는 기본 재료적 측면에 서 다양한 조합이 이루어져 왔는데. 그 연구동향을 보면 리튞금속 이차전 지(LMB, Lithium Metal Battery)의 안전성 문제 해결을 위해 리튬 금속 대신 층상구조를 지녀 리튞을 가역적으로 출입시킬 수 있는 재료인 탄소 음극을 사용하는 리튬이온 이차전지(LIB, Lithium Ion Battery or Rockin g Chair Baterry)의 개발, 전해액의 고체화를 통한 리튬이온 고분자 이차 전지(LIPB, Lithium Ion Polymer Battery)를 연구가 진행 되고 있다[2]. 최초의 리튬 이차전지 상용화는 1991년 SONY사에 의하여 양극 LiCoO2 와 음극에 흑연(graphite)를 조합하여 사용하기 시작하였다. 흑연의 도입 결과 리튬금속을 음극으로서 사용할 때에 발생하는 덴드라이트(dendrite) 결정이 분리막(separator)을 관통해 전지 내 단락을 일으키는 전지성능 열 화난 안전성의 문제가 되는 것에 대한 해결 방안이 된 것이다. 흑연은 층 상구조(lavered structure)를 하고 있으며 이 층간에 여러 원자나 원자단 (atomic group)을 삽입할 수 있다는 것이 알려지고 있다. 이러한 삽입은 intercalation 이라고 하고, 이에 의해 형성되는 흑연의 층간화합물을 GIC(graphite intercalated compound)라 부른다. 흑연과 리튬도 C₆Li 라고 하는 조성의 GIC를 형성하는 것이 알려져 있다. 리튬과 흑연의 층간화합 물(Li-GIC)은 적당한 전해액 중에서 층간의 리튬을 전지화학적으로 탈리 (deintercalation)하는 것이 가능하고 또 역으로 전해액 중의 리튬을 층간 에 삽입(intercalation)하는 것이 가능하기 때문에 전지의 음극으로서 사용 되는 것이다. 즉 충전에 의해 리튬이 삽입되고 방전시에는 탈리되는 것이

다.

Li-GIC를 음극에 이용하면 양극으로는 금속산화물이나 유화물을 사용할 수 있지만 Li-GIC를 대량 합성이 매우 어렵다. 따라서 실체의 전지에서는 음극에 흑연 자체를 이용하며, 이 경우 리튬원을 별도로 필요로 하게 되 어 이에 양극재료 측에 리튬을 포함하는 화합물을 적용한다. 양극에 포함 되는 리튬도 역시 전기화학적으로 삽입/탈리(intercalation/deintercalation) 하는 것이 요구되며 그와 같은 화합물로서 LiCoO₂와 LiNiO₂가 알려지고 있다. 이 물질들은 모두 흑연과 마찬가지로 층상구조를 하고 있으며 코발 트(또는 니켈)원자 1개와 산소원자 2개로 이루어진 층 사이에 리튬이 삽 입된 구조를 가지고 있다. 이와 같은 층상구조의 양극 물질 이외에도 스 피넬(spinel)구조의 LiMn₂O₄와 Olivine-structure의 LiFePO₄등을 비롯한 다양한 재료들이 양극 물질로 연구되고 있다.

LiFePO4는 리튬이차전지의 눈부신 발전에 따라, 휴대용 전자기기들의 전 원공급 장치뿐만 아니라, 하이브리드자동차(HEV)용 전지로서의 사용 요 구가 증가하고 있다[3]. 리튬이온이차전지에서 요구되는 특성은 용도에 따라서 차이가 있다. 휴대폰, 노트북PC 등과 같이 소형 기기에서는 이차 전지도 소형이면서 고용량인 것이 요구되는 반면 전동공구, 전기자전거, 전기자동차와 같이 중형기기에 사용되는 이차전지는 고용량보다는 안정 성, 내구성과 낮은 제조 원가가 요구된다. 예를 들어 LiCoO2는 층상 구조 를 가지며 용량이 크고 수명특성이 우수하여 고용량 전지의 양극활물질로 가장 일반적으로 사용되고 있으나 Co의 높은 원료가격과 독성 그리고 충 전 상태에서 열적으로 불안정한 단점을 가지고 있다. 따라서 최근에는 이 보다 가격이 싼 알루미늄, 망간, 니켈 등이 들어가는 Li(Ni_{1-x-y}Co_xMn_y)O2계, Li(Ni_{1-x}Mn_x)O2계 등의 양극 활물질이 많이 사용되고 있으며 이들 중의 일부는 열적 안정성도 높아 중

대형 이차전지로의 활용도 기대되고 있다. 또한 중대형 이차전지의 양극 활물질 후보재료로 LiMn₂O₄가 있으나 산화환원에 참여하는 Mn³⁺ 이온의 Jahn-Teller effect에 의해서 구조가 불안해지며, 고온에서 망간이온이 용 해되는 단점이 있다. 열적 안정성이 우수하고 구성원소의 원료비가 낮아 중대형 이차전지의 양극활물질로 가장 주목을 받는 것이 LiFePO4이다. LiFePO4가 고온에서 안정성이 높은 이유는 poly-anion (PO4)⁻³ 사면체의 P-O가 강한 공유결합을 하고 있어 리튬이 탈리된 FePO4 상태에서도 구 조가 잘 유지되기 때문이며, 이러한 특성은 이 물질의 충방전 싸이클 특 성이 좋은 이유이기도 하다. 그러나 이 poly-anion의 특성으로 인하여 LiFePO4의 전기전도도는 LiCoO2의 10⁻³ Scm⁻¹에 비하여 절연체 수준인 10⁻⁹ Scm⁻¹이상으로 높기 때문에 그대로 사용하기에는 적합하지 않다. 전 지에서 양극의 전기저항을 낮추는 방법으로 양극활물질의 입자크기를 작 게 하여 전자의 활물질 내 이동하는 거리를 짧게 하는 방법과 활물질 표 면을 탄소로 코팅하는 방법이 있다. 이러한 방법은 활물질 자체의 전기전 도도를 직접 높이는 방법은 아니다. 양극활물질 자체의 전기전도도를 높 이는 방법으로 Fe 대신에 3가 이상의 원소를 치환하며 전자전도성을 증 가시키는 방법이 있다[4][5][6][7][8]. 또한 이온전도도를 향상시키기 위해 서도 전이금속을 치환하는 연구가 수행되었으며, 최근에는 활물질 표면에 비정질 막을 형성시켜 이온전도도를 크게 향상시켰다는 보고가 있었다. 그 러나 리튞-철-인산화물이 이루는 화합물은 여러 종류가 있기 때문에 일정 한 조성을 가지는 비정질 막을 활물질 표면에 형성시키는 것은 매우 어려 우며 비정질의 결정화를 억제하기 위해서 낮은 온도에서의 열처리가 요구 되다. 본 연구에서는 LiFePO4 표면에 일정 조성의 비정질 막을 형성시키 고 Seed(LiFePO4/C)를 이용한 비정질 막 형성을 합성과 열처리온도에 제 어하여 활물질 분말의 특성과 전기화학적 특성을 조사하였다.

제 2 장 이론적 배경

2. 1. 리튬이온이차전지의 구성 및 원리

전지는 내부에 들어있는 화학물질(활물질: active material)의 화학에너 지를 전기화학적 산화/환원 반응에 의해 전기에너지로 변환하는 장치이 다. 정확한 의미에서 "전지"라는 용어는 두 개 이상의 전기화학적 셀(cell) 의 집합체를 나타내지만 보통 단위전지(sing cell)에도 사용되고 있다. 전지는 화학반응 대신 전기화학반응이 일어나 전자가 도선을 통하여 외

부로 빠져나갈 수 있도록 만든 내부구조로 이루어져 있으며, 도선을 통하 여 흐르는 전자의 흐름은 전기에너지의 원천이 되어 유용한 일을 제공한 다.

모든 전지는 양극과 음극 내에 활물질을 가지고 있고 분리막에 의해 서 로 격리되어 있으며, 또한 두 전극 사이의 이온전달을 가능하게 하는 전 해질에 담겨있다. 기계 또는 기구를 작동하기 위해서는 전지의 두 전극사 이에 충분한 전압과 전류가 생성될 수 있도록 적절한 전극물질과 전해질 을 선정하여 특별한 구조로 배열해야 한다[2].

전지의 재료 중에서 리튬은 밀도가 낮고(0.54 gcm⁻³) 표준 환원포텐셜 값이 매우 낮기(-3.045 V_{SHE}) 때문에 고에너지 밀도를 가지는 전지의 전 극 재료로서 가장 각광받고 있다. 그러나 열역학적으로 활성이 매우 커서 수용액에서는 물과 활발하게 반응하기 때문에 전해질로서 용융염, 무기 및 유기 비수용액을 사용한다. 그런데 리튬은 이러한 비수용액 전해질과 도 화학적 및 전기화학적으로 반응한다. 그럼에도 불구하고 실제로 전지 에 안전하게 사용될 수 있는 이유는 리튬 금속과 전해질 사이의 부동태 피막이 형성되어, 리튬금속과 전해질간의 직접적인 화학반응을 지속적으 로 막아주기 때문이다[8][9].

리튬이온 이차전지는 내부에 들어있는 화학물질들의 고유한 물성에 따 른 전위차를 이용하여 화학에너지를 전기화학적 산화·환원반응 (electrochemical oxidation-reduction reaction)에 의해 전기에너지로 상호 변환 하는 장치로서 캐소드(양극)와 애노드(음극)가 분리막(separator)에 의해 분리되고 있는 두 전극사이의 이온전달을 하는 전해질(electrolyte)로 구성되어 있다. 이 때, 전해질이 수용액이거나 비수용액일 경우에 리튬이 온 이차전지, 고분자일 경우에 리튬 폴리머 이차전지라 불린다[9][10].

리튬이온 이차전지에서는 전위가 높은 쪽을 캐소드 (cathode, 양극, positive electrode), 전위가 낮은 쪽을 애노드(anode, 음극, negative electrode)라고 하며 주로 캐소드에는 리튬전이금속 산화물을 사용하고 음 극에는 표준 환원전위가 낮고 리튬이온을 가역적으로 탈·삽입 할 수 있 는 리튬 금속이나 탄소재를 사용하고 있다.

현재 상용화되고 있는 리튬이차전지는 양극재료로 전이금속 산화물을, 음극활물질로 탄소계(graphite) 물질을 사용하고 전해질로는 유기용매를 사용하여 구성된다. 이러한 전극 재료들은 전해질에 대한 화학적 안정성, 충·방전시의 가역성, 높은 에너지 밀도, 삽입/탈리 반응시의 응력발생이 적어야 한다. 음극 활물질로 사용되는 탄소계 재료의 경우 양극재료로 쓰 이는 전이금속 산화물에 비해 용량도(380mAh/g vs 270mAh/g, 양극/음극 재료) 더 크고 사이클 특성도 우수하므로 사실상 리튬이차전지는 양극재 료의 특성에 크게 의존하게 된다.

Fig. 1 와 Fig. 2 은 충·방전시 리튬이온 이차전지의 내부를 통한 전자 와 이온의 이동을 개략적으로 표시한 것이다. 전지는 방전 시 캐소드로부 터 리튬 인터칼레이션(intercalation:Einlagerung-삽입)이 일어나고 애노드 로부터 리튬 디인터칼레이션(deintercalation:Auslagerung-탈리)이 일어난 다. 충전 시 이온과 전자의 이동방향은 방전과 정반대가 된다.



Fig. 1. Schematic diagram of the discharge/charge process in a rechargeable lithium battery(2D).



Fig. 2. Schematic diagram of the discharge/charge process in a rechargeab-le lithium battery(3D).

2. 1. 1. 양극 물질로서의 전이 금속 화합물

현재까지 리튬이온 이차전지용 양극재로로서 많은 물질들이 개발되어 왔으며, 주로 리튬을 포함한 전이금속 산화물이나 전이금속 칼코겐 화합 물이 사용되어진다. 전지의 양극에서 일어나는 반쪽 반응은 MX + yLi⁺ ↔ Li_yMX 이며 이때 전이금속 M의 산화수가 변화하면서 전하의 이동을 일으키게 된다. 이러한 양극 활물질로 사용될 수 있는 조건으로는 다음과 같다[8][11].

- 첫째, 높은 이론용량을 가져야 한다. 현재까지는 음극으로 사용되고 있는 탄소 재료의 이론용량(380mAh/g)에 비해 양극의 이론용량이 많이 작기 때문에 전지의 용량이 양극에 의해서 결정되어지고 있다.
- 둘째, 산화력이 큰 화합물을 사용하여 작동전압이 큰 전지를 구성할 수 있어야 한다.
- 셋째, 충·방전 효율이 좋아야 하며, 큰 전류 밀도에서 전지를 구도하기 위해서 리튬이온의 삽입/탈 리가 가역적이고 그 속도가 빨라야 한 다.
- 넷째, 휴대용 전원으로서 전지는 무게와 부피가 중요한 요소가 작용하고 있기 때문에 높은 에너지 밀도를 얻기 위해 재료의 분자량이 작고 단위 몰당 부피도 작은 것이 유리하다.
- 다섯째, 리튬이온의 삽입/탈리에 따른 전이금속 이온의 산화/환원 과정에 서 격자부피의 증감이 반복되게 되는데, 이때 초기의 결정구조가 파괴되고 새로운 안정한 상으로 정이되며, 활성을 잃어버리면 가 역성이 떨어지는 결과를 초래하여 전지용량이 감소한다. 따라서 충·방전시에 결정구조의 변화가 적어야 한다.
- 여섯째, 우수한 사이클 특성과 낮은 자가 방전(Self-discharge) 특성을 얻기 위해서 전해질에 대한 화학적 안정성을 보아야 한다.

일곱째, 합성이 용이하고 저가의 원료물질을 사용하여 환경적으로 무해 한 재료여야 한다.

결론적으로 리튬이차 전지의 양극 활물질이 갖춰야 할 조건은 요약하면 리튬이온과의 가역적인 전기화학적 반응을 가져야 하고, 높은 용량 및 에 너지 밀도를 가져야 하며 전극·전해질 반응에 안정해야 하며 과 충전시 안정하고 빠른 충·방전 속도를 갖으며 가격이 낮고 환경 친화적 물질이어 야 한다. 오늘날 양극 활물질에 대한 많은 연구가 진행되고 있으며 대표 적인 양극 활물질을 Table 1.에 나타내었다.



Table 1. Cathode Materials for Lithium Ion Secondary Batteries.

	LiCoO ₂	LiMn ₂ O ₄	LiFePO4
Structure	Layered	Spinel	Olivine
Theoretical & Available capacity	274mAh/g 145mAh/g	148mAh/g 120mAh/g	170mAh/g 150mAh/g
Advantage	High conductivity Easy to synthesize	Low price Non-toxic Excellent thermal stability	• Low price • Excellent thermal stability
Disadvantage	 High cost Toxic Poor thermal stability 	• Low conductivity • Reactivity of electrolyte	 Low conductivity Low energy density
No	CF. IT	CH OL III	

2. 1. 2. 철을 함유한 양극물질

경제적은 측면과 자원 활용 측면과 환경보호 측면에서 철화합물을 이용 한 양극재료에 대한 연구가 오랫도안 진행되어 왔다. 지금까지 가장 많이 연구된 화합물로는 a-NaFeO2 의 이온교환 반응으로 합성된 LiCoO2, LiNiO₂ 와 같은 층상 구조의 LiFePO₄ 가 있지만, Fe⁴⁺/Fe³⁺ redox couple 을 사용하고 있으며 층상구조가 준안정적이고 전지 특성이 떨어지는 단점 이 있다. 산소 음이온을 포함하는 철산화물의 경우 비교적 큰 철의 핵 전 하와 전자 사이의 상호작용과 고스핀 Fe³⁺ 이온으로 인해 Fe⁴⁺/Fe³⁺ $(e_{a}:3d5\sigma^{*})$ couple, $\mathrm{Fe}^{3+}/\mathrm{Fe}^{2+}(t_{2a}:3d6\pi^{*})$ couple 과 리튬의 Fermi level 간 차이가 각각 매우 작기 때문에 작동전압이 너무 높거나 낮게 되어 실 제로 사용하기 어렵다는 단점이 있다. 또한 Pauling의 법칙으로 간단한 산화물의 구조 안정성을 살펴보면, ABO2 형식의 산화물인 a-NaFeO2 는 양이온의 이온크기가 차가 크고 B이온의 산화상태가 낮을수록 안정화된 다. 그러나 LixFeO2(R3m, 0<X<1) 경우 양이온 크기비 rFe3+/rLi+ = 0.88로 층상형 ABO₂(R3m)의 안정화 조건인 rB/rA < 0.86 보다 크다 (LiCoO₂, LiNiO₂는 0.77~0.78). 최근에는 corrugated-layer type, goethite type, tunnel structure, 저온 a-phase 등으로 LiFeO2의구조를 변화시켜 리튬의 가역저 충방전을 시키는 방향으로 연구를 계속하고 있다. 하지만 이렇게 구조를 변화시켜 전기화하적 특성을 나타내더라도 용량이 작고 충·방전 곡선이 경사졌으며 리튬음극 대비 낮은 평균 전압을 보이고 있다 [12][13].

1980년대에 처음으로 LiCoO₂를 제안했던 Goodenough는 적당한 작동전 압을 갖는 철화합물을 개발하기 위해서 다중산음이온(polyanion) XO₄^{y-}(X=S, P, As, Mo, W, y=2, 3)을 포함하는 화합물에 관한 연구를 수 행하였으며, (PO₄)³⁻와 (SO₄)²⁻의 경우에서 구조가 안정화되고 Fe³⁺/Fe² redox energy가 적당한 수준까지 내려감을 보고하였다. 다중산음이온 존 재할 때 Fe-O-X결합에서 강한 X-O 공유결합에 의한 유발효과(inductive effect)로 Fe-O결합의 이온성이 증가되고 Fe³⁺/Fe² 반결합이 안정화되기 때문에 Fig. 3 와 같이 적당한 작동전압을 갖게 된다. 같은 원리로 NASICON 콜격구조 화합물 Li_{3+x}Fe₂(PO₄)₃와 Li_{2+x}FeTi(PO₄)₃는 2.8V, Li_xFe₂(SO₄)₃는 3.6V에서 평탄전압을 나타낸다. 이 경우 Li_xFe₂(SO₄)₃가 Li_{3+x}Fe₂(PO₄)₃와 구조는 같지만 0.8V 평탄전압이 더 높은 이유는 유발효 과에 기인한 것으로 다중산음이온 내의 결합이 강할수록 Fe³⁺/Fe² redox energy는 낮아지고 작동전압은 높아지게 된다[14].

그러나 NASICON구조에 리튬이온의 확산은 빠르지만 FeO6 팔면체가 다 중산음이온에 의해 고립되어 전기전도도가 낮아 실질적 응용에 많은 제약 이 따르고 있다. 따라서 FeO6 팔면체가 고립되어 있는 NASICON 구조대 신 FeO6 팔면체가 꼭지점을 공유하고 있어 Fe-O-Fe 결합을 통해 전기전 도가 가능한 olivin구조의 LiFePO4가 큰 주목을 받게 되었다. LiFePO4는 band gap이 0.3eV인 반도체이며 이론용량은 170 mAh/g이고, 평균전압은 리튬 대비 3.4V로 전해질을 분해시킬 정도로 높지 않으면서 Fig. 4 에서 볼 수 있는 것과 같이 기존 양극재료들과 유사한 에너지 밀도를 얻을 수 있다. 이 물질은 Padhi 등에 의해 LiFePO4의 전기화학적 특성이 낮은 전 류 밀도에서 약 120mAh/g의 방전용량을 가짐이 보고된 이후 철 화합물 을 양극재료로서 구현할 수 있다는 가능성 때문에 큰 관심을 모아오고 있 다[14][15]. 심지어 지난 10여 년간 주로 LiMn₂O₄를 연구하였던 Tarascon 교수는 Lithium Ion Battery Discussion(LIBD, 프랑스, '2001)에 서 LiFePO4의 등장으로 LiMn2O4의 미래가 불투명해 졌으면 LiMn2O4와 관련된 장시간의 연구들은 단지 LiFePO4의 최적화에 필요한 기간을 단축 시키는 데 도움이 되기를 희망한다고 발표하기도 하였다. 그리고 본재료 에 대해 매우 적극적으로 연구하고 있는 기업인 일본의 SONY도 고용량 을 가지며 싸고 독성이 없으며 안정하고 안전한 양극재료로서 인정하고 있으며, 기존 양극재료들에 비해 낮은 LiFePO4의 전압마저도 향후 전기기 기의 저전압화에 어울릴 것으로 평가하고 있다.



Fig. 3. Schematic derivation of the energy diagram of $Fe^{(n+1)+}/Fe^{n+}$ redox couple in FeO₆ octahedra included in some iron-based cathode materials.





2. 2. LiFePO4의 물리화학적특성

2. 2. 1. LiFePO₄의 결정구조

LiFePO4는 공간그룹 62번(Pnma)으로 사방정(othorhombic)의 올리빈 구 조를 가지고 있다. Fig. 5 에 보이는 바와 같이, FeO6의 octahedra는 일반 적으로 b-c평면에서 꼭짓점을 통해 결합되어 있고, PO4의 tetrahedra는 FeO6와 하나의 모서리를 공유하고 LiO6와는 2개의 모서리를 공유하며 결 합되어 있고, LiO6의 octahedra는 PO4, FeO6와 각각 2개의 모서리를 공유 하며 그 결정형태를 이루고 있다[14]. 이러한 결정 구조에서 앞서 말한 PO4의 사면체 공유 결합으로 인해 충·방전으로 인한 부피변화에 구조적 으로 안정성을 제공한다. 그러므로 LiFePO4는 과충전으로 인한 결정구조 의 붕괴현상이 적어 용량감소 현상이 줄어들고 가스의 발생이 적어 다른 리튬이온 이차전지용 산화물에 비하여 그 안정성이 매우 우수하다[8].





2. 2. 2. LiFePO4의 산화·환원 전위 특성

산화·환원 에너지는 구조에 의존하는 양이온 자리의 정전기적인 장과,

같은 구조내에서 양이온-음이온 결합의 공유성에 의해 결정된다. 예를 들 어 살펴보면 같은 NASICON 골격구조의 화합물이라도 LixFe2(SO4)3와 Li_{3+x}Fe₂(PO₄)₃에서는 0.8V의 차이가 나는데, 이는 다중산음이온 내에서 S-O 결합이 P-O 결합보다 더 강해서 유발효과가 더 큰 것에 기인한다. 반면에 Li1-xFePO4와 Li3+xFe2(PO4)3에서의 0.6V차이는 같은 다중산음이온 을 가지므로 위와는 다른 이유인 화합물의 구조차이에 의해 결합의 이온 성의 차이가 존재한다는 것에 기인한다. 이온결정에서 전자의 에너지 준 위는 구조와 공유결합정도(degree of covalence)에 영향 받는 다른 원자의 Madelung 전기장에 의해 좌우된다. Madelung 전기장은 양이온의 전자 에너지를 높이고 음이온의 전자 에너지는 낮춘다. 산화·환원 에너지는 주 로 양이온의 반 결합상태에 의존하므로 Madelung 전기장이 강할수록 Fe³⁺/Fe²⁺ 산화·환원 에너지는 커진다. 이 내용을 바탕으로 쿨롱 에너지의 Madelung 합을 고려했을 때 Li_{1-x}FePO₄의 전압은 Li_{3+x}Fe₂(PO₄)₃보다 높다 는 것을 알 수 있다. 즉 NASICON 골격구조에서는 FeO6 팔면체가 다른 양이온의 다면체와 모서리를 공유하지 않고 서로 분리되어 있기 때문에 Madelung 합에 기여하는 양이온간 쿨롱 반발력이 작은 반면, olivine 구 조에서는 모서리 공유에 의한 강한 양이온간 반발력으로 Madelung 전기 장을 약하게 하여 Li/Li⁺ 준위와 Fe³⁺/Fe²⁺ 준위의 차이는 olivine에서 더 커진다.

LiFePO₄의 작동전압은 3.4V이며 대표적인 충방전 곡선을 Fig. 6 에 나 타내었다.

2. 2. 3. LiFePO4의 충·방전 특성

Fig. 6 에 제시한 Li1-xFePO4의 충·방전 곡선을 보면 매우 넓은 x 범위

에서 조성에 무관하게 평탄한데, Gibb's phase rule에 의하면 리튬의 삽입 /탈리 반응이 two-phase interface의 이동에 의해 진행되는 것을 의미한 다. 화학적으로 또는 전기화학적으로 리튞을 삽입/탈리시키면서 이차상을 관찰하면 리튬이 탈리시에 생성되는 이차상이 FePO4임을 알 수 있으며, 화학적으로 리튞을 탈리시켜면서 측정한 X-선 회절패턴을 나타내었다. 따라서 LiFePO4에서 리튬 삽입/탈리 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다 [8][13].

• 충전:

$LiFePO_4 - xLi^+ - xe^- \rightarrow xFePO_4 + (1-x)LiFePO_4$

• 방저:

 $FePO_4 + xLi^+ + xe^- \rightarrow xLiFePO_4 + (1-x)FePO_4$ LiFePO4 경우 위의 충·방전 반응을 반복할 때 매우 안정적인 사이클 특성 을 나타낸다. 이는 olivine 구조의 안정성과 방전된 형태의 FePO4(heteros -ite structure)의 구조적으로 유사성에 기인한다. Table 2.에서 두 구조의 공간군과 격자상수를 비교하였으며, Fig 7. 에서 두 구조를 비교 도시하였 다. 이 구조의 경우 리튬이 빠져나갈 때 a, b 격자상수는 줄어들고 c 격자 상수는 약간 증가하며, 부피는 6.81% 감소하고 밀도는 2.59% 증가한다. 하지만 LiFePO4의 충전시 발생하는 6.81%의 부피감소는 탄소음극의 부피 팽창에 의해 보상되기 때문에 리튬이온전지 디자인에서 유리하다[12][1 4]. 하지만 LiFePO4의 구조적 문제점은 산소가 육방밀집충진되어 강하게 결합하고 있기 때문에 리튬 이온의 이동을 위한 자유부피가 상대적으로 적다는 것이다. 따라서 상온에서는 매우 낮은 전류밀도에서만 충·방전이 가능하게 된다. 또한 전류밀도를 높이면 용량이 줄어들고 다시 전류밀도 를 낮추면 용량이 복원되어, 전류밀도에 따른 충·방전 특성변화는 확산제

어(diffusion limited) 형태를 띈다[14]. Prosini 등 리튬의 확산계수를 측 정하였는데, LiFePO4의 경우 1.8×10⁻¹⁴, FePO4의 경우 2 2×10⁻¹⁶ cm²s⁻¹정도로 매우 작은 값을 나타내고 있다. 참고로 LiCoO₂ 의 경우 ~10⁻⁸, LiNiO₂ 경우 ~10⁻⁷ 그리고 LiMn₂O₄ 경우 ~10⁻¹⁰ cm²s⁻¹ 등의 값이 보고되고 있다[16]. 이 내용을 모델화하여 살 펴보면 Fig. 8 에 제시한 것처럼 리튬의 삽입은 LiFePO4/FePO4 이상계면 (two-phase interface)이 입자표면에서부터 안쪽으로 이동하면서 진행되 고, 삽입이 진행될수록 계면이 표면적이 줄어들게 된다. 이상계면을 통해 단위면적당 일정한 속도로 리튬이 이동한다고 봤을 때, 표면적이 줄어들 면서 계면을 통한 리튞의 총 이동량이 더 이상 전류를 따라가지 못하는 임계 표면적에 도달하게 될 것이고 이때 셀의 특성은 확산에 의해 제어될 것이다. 또한 리튬의 탈리는 입자 중심의 모상(parent phase)이 입자표면 쪽으로 다시 성장해 나오는 것이 되며, 이것은 충·방전시 부피변화에 의 해 입자간 전기적 접촉이 파괴되어 생기는 비가역적인 용량감소와는 성격 이 다르다[14]. LiFePO4의 이러한 전지특성 때문에 ~60℃의 높은 온도에 서 충·방전 할 경우 리튬 확산의 향상으로 인해 용량이 증가하는 모습도 볼 수 있다[15]. 결론적으로 LiFePO4의 경우 화학적인 특성보다는 입자의 모양과 크기 등 물리적인 변수가 낮은 전도도로 인하여 전기화학적 특성 에 가장 큰 영향을 주게 되는 경향을 나타낸다.

마지막으로 LiFePO4 충·방전 과정에서 한가지 주목할 점은 첫 사이클에 서 비가역적인 용량감소가 발생한다는 것이다. Andersson 용량감소 문제 가 FePO4의 낮은 리튬확산계수와 낮은 전기전도도에 기인한다고 보았으 며, Fig 9 에 나타낸 것과 같이 단일 입자에 대하여 두가지 모델을 제시 하였다[17]. 먼저 radial 모델은 입자를 아주 간략화하여 생각한 것이로서 Fig. 8 에서와 같이 이상계면이 이동한다고 봤을 때, 리튬의 탈리 시 입자 중심에 있는 LiFePO4는 주변 FePO4의 낮은 전기전도도로 인하여 리튬이 더 이상 빠져 나오지 못해서 전기화학적으로 고립된다. 그리고 리튬의 재 삽입시 계면이동이 입자표면으로부터 시작되는데 중심의 불활성 LiFePO4 까지는 가지 못하게 되어 FePO4구역이 둘레에 고립되게 된다. 이러한 모 델은 LiFePO4의 경우 리튬의 삽입/탈리 반응이 LiFePO4/FePO4이상계면 이 이동하면서 부피변화를 수반하는 일차상전이(first order phase transition) 반응인 것에 기인한다. 또한 mosaic 모델은 한 입자 내에서도 여러자리에서 리튬의 삽이/탈리가 가능하다는 생각을 바탕으로 한다. 따 라서 리튬 탈리 시 리튬이 빠져나간 구역이 서로 충돌하는 곳은 LiFePO4 구역 주변에 전도도가 더 나쁜 FePO4만이 존재하게 되고 이 구역은 불활 성이 되며, 이 구역은 radial 모델에서와 같이 고립된다. 물론, 실제 현상 은 이 두 모델을 동시에 고려해야 할 것으로 제시되었다.



Fig. 6. Room temperture charge/discharge profiles of LiFePO₄



Table. 2. Space group and lattice parmeters of LiFeO₄ and delithiated phase FePO₄

12		
10	LiFePO ₄	FePO ₄
space group	Pbnm	Pbnm
a(Å)	6.008	5.792
b(Å)	10.334	9.821
c(Å)	4.693	4.788
volume(Å ³)	291.392	272.357



Fig. 8. Schematic representation of the motion of LiFePO₄/FePO₄ interface on lithium insertion to a particle of LiFePO₄



Fig. 9. Schematic representations of two possible models for lithium extraction/reinsertion into a single particle of LiFePO₄ (a) radial model, (b)mosaic model

2. 3. 기계적 합금화법 (Mechanical Alloying)

기계적 합금화법이란 2종 이상의 원료 분말 또는 세라믹 분말 등의 혼 합 분말을 고체상태에서 고에너지의 볼 밀링을 통하여 볼-볼 또는 볼-용 기 사이의 충돌에 기인한 기계적인 에너지에 의해 초기 원료 분말의 특성 이나 미세 조직과 전혀 다른 새로운 합금 분말을 얻는 공정을 말한다. Mechanical Alloying(MA)법은 1966년에 J. S. Benjamin에 의해 처음 개 발되엇으며 본래 oxide dispersion strengthened alloy 제작을 위해 MA법 이 개발되었다. 조절된 미세 구조를 가진 복합 금속 합금 분말을 제조하 는 dry high energy ball mikking process로 정의된다. MA시 최종분말은 초기 장입 조성에 해당하는 합금 조성의 분말을 얻을 때까지 계속되는 냉 간 압접(cold weld)과 파괴(fracture)를 통해 형성 된다. 볼을 이용한 밀링 의 목적은 particle size 감소, mixing 그리고 입자 형태 변화 등을 포함하 며 high energy ball milling의 경우 종종 고체 상태 합금화(solid-state alloying)와 같은 기계적 합금화를 가능하게 한다. Fig. 10 에서처럼 기계 적인 에너지에 의해 합금 분말을 얻는 공정을 말한다.

기계적 합금화법의 장점은 다음과 같다.

첫째, 결정립의 미세화

둘째, 합금의 고용한도를 넘는 화학조서을 가지는 과고용 합금의제조 셋째, 상온 고상반응을 통한 비정질상 제조 용이

5

넷째, 합금화가 어려운 원소간의 합금화 가능

다섯째, 상온에서의 화학 반응 유도 가능

여섯째, 비평형상 물질의 대량 생산 용이

이러한 기계적 합금화법의 장점을 이용하여 리튬 이차전지의 양극활물 질 제조에 응용할 경우 상온에서 불순물이 혼입되지 않는 매우 균질하고 미세한 합금화 분말을 얻을 수 있으며, 기존 고상반응법에서 문제점으로 대두되었던 고온에서 장시간의 열처리 공정을 간소화하여 반응온도와 시 간을 대폭 줄이거나 생략할 수 있고, 공침법 등에서 문제시 되었던 공정 의 복잡성과 대량생산의 문제를 동시에 해결하는 것이 가능하다[8].



Fig. 10. Schematic diagram of planetary ball mill.

제 3 장 실험 방법

3. 1. 분말의 합성

본 연구에서는 기본적으로 고상반응법(Solid State Reaction)을 분말을 합성하였다. 고상반응법이 양산에 용이하기 때문에 본 연구에서는 고상반 응법을 최적화 시키는데 그 목적을 두고 분말 합성조건 확립, XRD를 통 한 상 분석, 미세구조의 관찰, 그리고 전극 제조 후 전기화학적 특성 분석 을 행하였다.

3. 2. LiFe_{0.9}P_{0.95}O₄₋₈/C 조성에서의 비정질합성

출발원료로는 Li₂CO₃ (Aldrich, ≥98%), FeC₂O₄·2H₂O (Aldrich, ≥ 99%), (NH₄)%HPO4 (Aldrich, ≥99%))를 사용하고, 전기전도도의 개선을 위해 첨가제로 carbon black을 사용하였다. 각각 화학양론비에 맞추고 최 종적으로 얻어지는 양극활물질 분말의 3wt%에 해당하는 carbon black을 평량하여 지르코니아 용기에 넣고 지르코니아 볼을 사용하여 Planetary Mill(Fritsch pulverisette 5)을 이용하여 기계적 합금화 시켰다[8]. Li:Fe:P 1:0.9:0.95로 하여 최종적으로 얻어지는 분말의 조성이 의 비를 0.9LiFePO4-0.025LiAP9O7가 되도록 하였다[18]. 출발원료 분말과 지르코니 아 볼의 무게는 1:20이고 회전속도는 250rpm으로 3시간 혼합하였다. 혼합 이 완료된 분말을 산화수가 2가인 Fe의 산화 방지를 위해 튜브로에서 Ar 가스를 흘려주면서 다음 3가지 방법으로 열처리하였다; (a) 600℃에서 10 시간 1번 열처리. (b) 350℃에서 10시간 열처리 로냉 후 600℃에서 10시 간 열처리. (c) 350℃에서 10시간 열처리 후 이어서 600℃에서 10시간 열 처리. 이 때 승온 속도는 5℃/min으로 하였다.

Fig. 11 는 LiFe_{1-2y}P_{1-y}O₄₋₆/C의 실험 모식도이다.





3. 3. Seed를 사용한 비정질 Li₄P₂O₇ 합성

3. 3. 1. Seed350 (LiFePO₄/C-350℃)와 Seed450 (LiFePO₄/C-450℃)의 합성

출발원료로는 Li₂CO₃ (Aldrich, ≥98%), FeC₂O₄ · 2H₂O (Aldrich, ≥ 99%), (NH₄)₂HPO₄ (Aldrich, ≥99%))를 사용하고, 전기전도도의 개선을 위해 첨가제로 carbon black을 사용하였다. 각각의 출발원료와 최종적으 로 얻어지는 양극활물질 분말의 3wt%에 해당하는 carbon black을 평량하 여 지르코니아 용기에 넣고 지르코니아 볼을 사용하여 Planetary Mill(Fritsch pulverisette 5)을 이용하여 혼합하였다[8]. 이 때, Li:Fe:P의 molar ratio는 1:1:1이고, 원료 분말과 지르코니아 볼의 무게는 1:20이고 회전속도는 250rpm으로 3시간 가동하였다. 혼합이 완료된 분말을 산화 수가 2가인 Fe의 산화 방지를 위해 튜브로에서 Ar+5%H₂가스를 흘려주면 서 각각 350℃, 450℃에서 10시간 열처리 하였다. 열처리 승온 속도는 5℃ /min으로 실시하였다. 위와 같이 제조된 분말을 이후 각각 Seed350, Seed450 이라한다. Fig. 12 는 Seed350, Seed450의 실험과정 모식도이다.

Fig. 12 는 Seed350, Seed450의 실험과정 모식도이다.



Fig. 12. Experimental procedure for synthesizing the Seed350(LiFePO₄/C-350°C), and the Seed450(LiFePO₄/C-450°C) powders by mechanochem ical process.

3. 3. 2. Seed350, Seed450 첨가의 영향

출발원료로는 Li₂CO₃ (Aldrich, ≥98%), FeC₂O₄ · 2H₂O (Aldrich, ≥9 9%), (NH₄)₂HPO₄ (Aldrich, ≥99%))를 사용하고, Seed 첨가의 영향을 비 교하기 위해 Seed350, Seed450를 5, 10, 20wt%씩 첨가하였다. 또한 전기 전도도의 개선을 위해 carbon black을 첨가제로 사용하였다. 각각 화학 양론비에 맞추고 최종적으로 얻어지는 양극활물질 분말의 3wt%에 해당 하는 carbon black을 평량하여 지르코니아 용기에 넣고 지르코니아 볼을 사용하여 Planetary Mill(Fritsch pulverisette 5)을 이용하여 기계적 합금 화 시켰다[8]. 이 때, 비정질(Li₄P₂O₇)조성을 위해 Seed(xLiFePO₄/C) + (0. 9-x)LiFePO₄/C + 0.025Li₄P₂O₇ (x=5%, 10%, 20%(mol))를 조절하여 LiFe 0.9P0.95O₄₋₆/C의 조성과 같게 하였다. 원료 분말과 지르코니아 볼의 무게는 1:20이고 회전속도는 250rpm으로 3시간 가동하였다. 혼합이 완료된 분말 을 산화수가 2가인 Fe의 산화 방지를 위해 튜브로에서 Ar7+스를 흘려주 면서 600℃에서 10시간 열처리 하였다. 열처리 승운 속도는 5℃/min으로 실시하였다. 위와 같이 제조된 분말을 Seed350-(a) 5%, (b) 10%, (c) 2 0%, Seed450- (d) 5%, (e) 10%, (f) 20% 이라 명명하였다.

Fig. 13 은 Seed350-(a) 5%, (b) 10%, (c) 20%, Seed450- (d) 5%, (e) 10%, (f) 20% 의 실험과정 모식도이다.



Fig. 13. Experimental procedure for synthesizing the (a) Seed350– 5%, (b) Seed350–10%, (c) Seed350–20%, and the (d) Seed450–5%, (e) Seed450–10%, (f) Seed450–20%Seed350–5% and Seed450–5% powders by mechanochemical process.

3. 4. 분말의 특성 평가

X-Ray Diffraction (D/Max-2500, Riggaku, Japan, 40kV, 100mA, CuKa, graphite monochromator filter)를 이용하여 10°~46° 범위에 scan speed 3°/min 으로 실험하여 구조분석을 하였다. SEM(FEI XL-32 SEM)와 TEM(TECNAI G²F20, 200kV, FEI)을 사용하여 합성한 분말의 형상과 미 세구조의 입도 변화를 비교 분석하였다.

3. 5. 전극제조 및 전기화학 분석

전기화학적 실험을 위한 전국제조는 합성된 양국 활물질과 도전제 (denka black - denka), 결합제(PVDF - polyvinylidene fluoride[8% in NMP(1-methyl-2-pyrrolinone)])를 80:10:10의 무게비로 섞은 후, 적당량 의 용매(NMP)를 첨가하여 Paintmixer cup에 지르코니아 볼 직경 5mm를 20개를 넣고 Paintmixer에 30분간 교반하였다. 이렇게 만든 페이스트를 알루미늄 호일위에 고르게 도포하고, 80℃의 오븐에서 건조시킨뒤, 압연기 를 이용하여 110℃에서 압연하였다. 그 후 진공오븐에서 24시간 건조시켜 전극을 만들었다. 음극으로 리튬 foil을, 분리막으로는 Celgard 2500(poly propylene)을 사용하여 반전지를 조립하였다. 이 때, 사용되는 전해질은 EC(ethylene carbonate) : EMC(ethlymethyl carbonate) : DMC(dimethyl carbonate)=1:1:1vol%에 1M LiPF₆이 용해된 고순도 유기 전해질을 24시 간 교반한 후 사용하였다. 전기화학적 특성 시험은 정전류법으로 WBCS300(WonA Tech)battery cycler를 이용하여 전압범위 2.5~4.3V에 서 실험을 실시하였다[8]. Fig. 14 는 2032형의 Coin전지 조립도다.



Fig. 14. Schematic diagram of 2032 type coin cell assembly.

제 4 장 실험결과 및 고찰

4. 1. 분말특성

Fig. 15~17은 MA 법으로 제조하고 열처리 공정에 따른 비정질 막이 형성된 분말의 XRD pattern이다. Fig. 15 (a) 는 1번 열처리한 LiFe0.9P0.95O4-x/C, (b)는 2번 열처리한 LiFe0.9P0.95O4-x/C, (c) 는 2단계 열 처리한 LiFe0.9P0.95O4-x/C 에서는 이차상이 발견되지 않았지만, (d) 는 1 단계 350℃, 2단계 800℃ LiFen 9P095O4-x/C에서는 FepP 이차상이 발견되었 다. 그리고 Fig 16은 Seed350을 이용하여 600℃에서 1번 열처리한 (a) Seed350-5%, (b) Seed350-10%, (c) Seed350-20%의 XRD pattern에서 이 차상이 발견하지 않았지만, (d) 800℃에서 열처리한 Seed350-0%에서는 Fe₂P이차상이 발견되었다. 마지막으로 Fig 17은 Seed450 이용하여 600℃ 에서 1번 열처리한 (a) Seed450-5%, (b) Seed450-10%. (c) Seed450-20%에서도 Seed350와 같이 XRD pattern에서 이차상이 발견하 지 않았지만, (d) 800℃에서 열처리한 Seed450-0%에서는 Fe2P이차상이 발견되었다. 위의 결과 600℃에서는 열처리한 분말에서는 비정질층의 조 성인 Li₄P₂O₇의 상이 발견되지 되지 않는다는 Kang[18] 등의 결과와 일 치한다. 그러나 800℃에서의 열처리한 분말은 비정질층의 조성인 Li₄P₂O₇ 의 상이 발견되지 않고, FepP이차상만 발견되어 Kang[18] 등의 결과와 일치하지 않았다.

Fig. 18~20은 비정질층 형성과정의 열처리 공정과 Seed의 열처리 온도 와 함유량에 따라 분말의 SEM의 분석이다. Fig. 18는 (a)는 1번 열처리 한LiFe_{0.9}P_{0.95}O_{4-x}/C, (b)는 2번 열처리한 LiFe_{0.9}P_{0.95}O_{4-x}/C, (c)는 2단계 열 처리한 LiFe_{0.9}P_{0.95}O_{4-x}/C 이며 상대적으로 2번 열처리하거나 2단계 열처리 한 분말이 1번 열처리한 분말보다 크기가 작았다. Fig. 19는 (a) Seed350-5%, (b) Seed350-10%, (c) Seed350-20% Fig. 20는 (a) Seed450-5%, (b) Seed450-10%, (c) Seed450-20%이다. Seed350이 Seed450보다 분말의 크기가 작았다.

Fig. 21은 비정질층의 형성과 두께를 확인하기 위한 TEM의 분석이다. (a) bare LiFePO₄에서는 표면이 깨끗하게 carbon 과 비정질(Li₄P₂O₇)층은 발견되지 않았다. (b) LiFePO₄ + Carbon에서는 LiFePO₄의 주위에 carbon 코팅만 발견되었다. 그리고 (c)Seed-0%, (d) Seed350-20%. (e) Seed450-20%에서는 LiFePO₄의 주위에 carbon코팅과 비정질(Li₄P₂O₇)층이 형성된 것이 발견되었다. 비정질(Li₄P₂O₇)층의 두께는 대략 5nm정도였다.





Fig. 15. The LiFe_{0.9}P_{0.95}O_{4- δ}/C XRD patterns of (a) the heat treated at 600°C for 10h (b) first, the heat treated at 350°C for 10h and second, h eat treated at 600°C for 10h (c) one-step, the heat treated at 350°C for 10h and two-step, heat treated at 600°C for 10h and (d) step one, the heat treated at 350°C for 10h and step two, the heat treated at 800°C f or 10h.



Fig. 16. XRD patterns of the heat treated at 600 °C for 10h (a) Seed350 -5%, (b) Seed350-10%, (c) Seed350-20%. and (d) Seed350-0%.

टा छ ग

2

त्र



Fig. 17. XRD patterns of the heat treated at 600° C for 10h (a) Seed450 -5%, (b) Seed450-10%, (c) Seed450-20%. and (d) Seed50-0%.

2

21

CH OL W



Fig. 18. The LiFe_{0.9}P_{0.95}O_{4- δ}/C SEM micrographs of (a) the heat treated at 600 °C for 10h, (b) first, the heat treated at 350 °C for 10h and second, heat treated at 600 °C for 10h, and (c) one-step, the heat treated at 350 °C for 10h and two-step, heat treated at 600 °C for 10h.



Fig. 19. SEM micrographs of the heat treated at 600° C for 10h (a) See d350-5%, (b) Seed350-10%, and (c) Seed350-20%.



Fig. 20. SEM micrographs of the heat treated at 600° C for 10h (a) Seed450–5%, (b) Seed450–10%, and (c) Seed450–20%.



Fig. 21. TEM micrographs of (a) bare LiFePO₄, (b) LiFePO₄ + Carbon (c)Seed-0%, (d) Seed350-20%. and (e) Seed450-20%.

4. 2. 전기화학적 특성

Fig. 22~24은 합성된 활물질을 전지로 제조하여 싸이클 특성을 측정한 결과이다. 전압범위 2.4V~4.3 V 구간에서 전류밀도 1C(170mAh/g)로 충· 방전하였다. Fig. 22에서는 Kang[18]등의 실험을 바탕으로 싸이클 특성을 얻은 결과이다. (a) 한번 열처리한 LiFe_{0.9}P_{0.95}O_{4-x}/C(Seed350-0%, Seed450 -0%)과 (b) 두번 열처리한 LiFe0.9P0.95O4-x/C는 초기 방전용량이 각각 13 5 mAh/g과 142 mAh/g 이었으며, 100회 충방전 이후에는 106 mAh/g과 135mAh/g로 낮아져 초기 방전용량보다 각각 27%와 5% 감소하였다. 한 편, (c) 2단계로 열처리한 LiFe0.9P0.95O4-x/C는 초기방전용량이 145mAh/g 이었으며, 100회 충방전 이후에도 146mAh/g로 초기방전용량과 오차범위 내에서 차이가 없었다. Fig. 23에서 (b) Seed350-5%, (c) Seed350-10%, (d) Seed350-20%는 초기 방전용량이 각각 137 mAh/g, 145 mAh/g, 149 mAh/g 이었음을 알 수 있고, 100회 충방전 이후에는 각각 141 mAh/g, 1 46 mAh/g, 152 mAh/g로 오히려 초기 방전용량보다 약간 높아진 결과가 나왔다. 그리고, Fig. 24에서 (b) Seed450-5%, (c) Seed450-10%에서도 초기 방전용량이 각각 138 mAh/g, 137 mAh/g 이었던 것이, 100회 충방 전 이후에는 각각 142 mAh/g과 142 mAh/g로 역시 초기방전용량보다 약 3%가 높아졌다. 그러나 (d) Seed450-20%는 초기방전용량이 138 mAh/g 이었던 것에 비하여 100회 충방전 이후에는 89 mAh/g으로 초기방전용량 보다 55%가 감소하였다. Fig. 25~26은 앞의 싸이클 시험결과에서 Fig. 2 2의 두번 열처리한 LiFe0.9P0.95O4-x/C와 2단계 열처리한 LiFe0.9P0.95O4-x/C을 제외하고 한번 열처리한 LiFe0.9P0.95O4-x/C만 Fig. 23~24에 Seed350, Seed 450 와 같이 방전 곡선을 나타내었다. Fig. 25~26은 전압범위 2.5~4.3 V 에서 전류밀도는 1C(170 mAh/g)로 100번째에서의 방전곡선을 나타내었

다. Fig. 25에서는 Seed350-10%가 방전용량이 152 mAh/g으로 가장 높으 며, Fig. 26에서는 Seed450-10%가 방전용량이 142 mAh/g으로 가장 높았 다. Fig. 27~28은 전압범위 2.4V~4.3 V 구간에서 전류밀도 20C(3400 m Ah/g)로 빠르게 충·방전한 결과이다. Fig. 27은 (a) Seed350-0%, (b) See d350-5%, (c) Seed350-10%, (d) Seed350-20%의 싸이클 특성을 측정한 결과로, 초기방전용량이 각각 86 mAh/g, 45 mAh/g, 86 mAh/g, 96 mAh /g에서 30회 충방전 이후에는 각각 90 mAh/g, 46 mAh/g, 29 mAh/g, 85 mAh/g으로 되었다. (a) Seed350-0%, (b) Seed350-5%은 초기 방전용량 보다 4%, 1%향상되었지만, (c) Seed350-10%, (d) Seed350-20%는 66%, 11%가 감소하였다. 그리고, Fig. 28은 (b) Seed450-5%, (c) Seed450-10%, (d) Seed450-20%의 싸이클 특성을 측정한 결과로, 초기방전용량이 각각 55 mAh/g, 82 mAh/g, 66 mAh/g에서 30회 충방전 이후에는 52 mAh/g, 86 mAh/g, 70 mAh/g으로 감소하였다. (b) Seed450-10%, (c) Seed450-2 0%은 초기 방전용량보다 각각 5%, 6%향상되었지만, (a) Seed450-5%는 6%가 감소하였다.

Fig. 29~30은 합성된 활물질을 이용하여 제조한 전지의 율특성을 비교 하기 위하여 전압범위 2.5~4.3 V 구간에서 충전전류와 방전전류를 각각 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C, 2C, 5C, 10C, 20C, 30C, 40C로 조건을 바꾸어 5싸이 클씩 실험한 결과이다. Fig. 29에서 보듯이, 0.1C의 저율에서는 (a) Seed3 50-0%, (b) Seed350-5%, (c) Seed350-10%, (d) Seed350-20% 모두 약 1 45~150 mAh/g정도의 높은 방전용량을 보였으나, 5C 이상의 빠른 충방 전에서는 (a) Seed350-0%, (d) Seed350-20%만이 우수한 율특성을 보였 다. 그리고 Fig. 30에서 보여주듯이, 0.1C의 저율에서는 (a) Seed450-0%, (b) Seed450-5%, (c) Seed450-10%, (d) Seed450-20% 모두 145~150 mA h/g의 방전용량을 보였으나, 5C 이상의 빠른 충방전에서는 (a) Seed4500%만이 우수한 율특성을 보였다. Fig. 31~32는 순환전압전류 곡선을 나 타낸 것이다. 이 순환전압전류 곡선을 통하여 리튬이온의 삽입과 탈리가 일어나는 전압 영역을 알 수가 있는데, Fig. 31 (a) Seed350-0%, (b) See d350-5%, (c) Seed350-10%, (d) Seed350-20% 산화-환원 반응의 전압영 역은 3.35 V~3.5 V이다. 그리고 (d) Seed350-20%는 산원-환원 반응의 전압영역은 3.37 V~3.48 V로 우수한 전압영역이 측정되었다. 그리고 Fi g. 32 (b) Seed450-5%, (c) Seed450-10%, (d) Seed450-20%의 산화-환원 반응의 전압영역은 3.36 V~3.52 V이다. 그리고 (d) Seed450-10%는 산 원-환원 반응의 전압영역은 3.36 V~3.49 V의 전압영역이 측정되었다. 위 결과 Seed를 이용하여 비정질층(Li₄P₂O₇)을 형성하면 계면에서의 저항 이 감소하여 리튬이온이 삽입, 탈리 현상의 가역반응이 잘 일어난다는 것 을 의미하며, 올리빈의 단점인 전기전도성과 리튬이온이 이동도를 향상시 키는 효과를 가진다. Fig. 33~34는 합성된 활물질을 이용한 전지의 임피 던스 스펙트럼을 측정하여 나타낸 결과이다. SEI(Solid Electrolyte Interfa ce) 형성유무에 따라 값이 차이가 나기에 0.1C로 formation 한 후 측정하 였다. 이차전지를 충전시키거나 전력을 빼내려면 전지 내에서 여러 전기 화학반응이 일어난다. 당연히 이들 반응 중에서 가장 반응속도가 늦은 것 이 율속과정이 된다. 전기화학반응 속도는 전류의 양으로 나타내어지며 각각의 반응은 반응저항을 넘어서 진행된다. 이 반응저항에 균일한 상 내 에서의 전자이동과 이온이동 저항 (옴저항)을 더하여 전지의 내부저항이 라 한다[8]. 실험 결과에서 Fig. 33에서 보듯이, (a) Seed350-0%, (b) See d350-5%, (c) Seed350-10%, (d) Seed350-20%은 각각 100Ω~125Ω의 내 부저항을 보였고. (d) Seed350-20%가 가장 낮은 내부저항을 나타냈다. 그 리고 Fig. 33에서 보듯이, (b) Seed450-5%, (c) Seed450-10%, (d) Seed45 0-20% 각각 약 50Ω~200Ω의 내부저항을 보였고. (d) Seed450-20%가 낮 은 약 50요의 내부저항을 나타냈다. 임피던스 스펙트럼 결과에서 Seed350 에서는 내부저항이 크게 차이가 나지 않았지만, Seed450에서는 내부저항 의 측정값들이 크게 차이가 났다.





Fig. 22. The LiFe_{0.9}P_{0.95}O_{4- δ}/C cycling performances of (a) the heat treated at 600 °C for 10h, (b) first, the heat treated at 350 °C for 10h and second, heat treated at 600 °C for 10h, and (c) one-step, the heat treated at 350 °C for 10h and two-step, heat treated at 600 °C for 10h at 1C rate.



Fig. 23. The cycling performances of the (a) Seed350-0%, (b) Seed350-5%, (c) Seed350-10%, and (d) Seed350-20% at 1C rate.

01 1



Fig. 24. The cycling performances of the (a) Seed450-0%, (b) Seed450 -5%, (c) Seed450-10%, and (d) Seed450-20% at 1C rate.

HOLV



Fig. 25. The discharge curves after 100cycles of (a) Seed350-0%, (b) Seed350-5%, (c) Seed350-10%, and (d) Seed350-20% at 1C rate.

CH OL Y



Fig. 26. The discharge curves after 100cycles of (a) Seed450-0%, (b) Seed450-5%, (c) Seed450-10%, and (d) Seed450-20% at 1C rate.

CH OL V



Fig. 27. The cycling performances of the (a) Seed350-0%, (b) Seed350 -5%, (c) Seed350-10%, and (d) Seed350-20% at 20C rate.

01



Fig. 28. The cycling performances of the (a) Seed450-0%, (b) Seed450 -5%, (c) Seed450-10%, and (d) Seed450-20% at 20C rate.

OF N



Fig. 29. The rate performances of the (a) Seed350-0%, (b) Seed350-5%, (c) Seed350-10%, and (d) Seed350-20%.



Fig. 30. The rate performances of the (a) Seed450-0%, (b) Seed450-5%, (c) Seed450-10%, (d) Seed450-20%.



Fig. 31. The cyclic voltammogram of the (a) Seed350-0%, (b) Seed350-5%, (c) Seed350-10%, and (d) Seed350-20%.



Fig. 32. The cyclic voltammogram of the (a) Seed450-0%, (b) Seed450 -5%, (c) Seed450-10%, and (d) Seed450-20%.

HOIN



Fig. 33. The impedance spectra of the (a) Seed350-0%, (b) Seed350 -5%, (c) Seed350-10%, and (d) Seed350-20%.

OF I



Fig. 34. The impedance spectra of the (a) Seed450-0%, (b) Seed450-5%, (c) Seed450-10%, (d) Seed450-20%.

제 5 장 결 론

올리빈계 활물질의 단점은 전기전도성과 리튬이온의 이동도가 낮아 이 차전지의 활물질로 사용할 때 충방전 속도를 빠르게 할 수 없다는 것이 다. 이러하 물질을 전기화학적으로 이용할 경우 막인 경우는 두께를 얇게 하여, 분말인 경우는 입자크기를 작게 하여 전자나 이온이 이동하는 거리 를 짧게 하여 효율을 높이는 것이 일반적이다[19][20]. 또 다른 방법으로 LiFePO4의 활물질 표면에 비정질 막을 형성시키는 방법이 보고되었다. 이 방법은 홬물질과 전해질 계면에서의 리튬 이온이동도를 향상시키기 위한 방법으로. 리튬-철-인산화물로 이루어지는 특정 조성을 가지는 비정질 막 을 활물질 표면에 형성시키는 것이다. 입자표면에 균일한 막을 입히는 것 은 매우 어려우며 또한 비정질의 결정화를 억제하기 위해서 낮은 온도에 서의 열처리가 요구된다. 그리고 LiFePO4 표면에 일정 조성의 비정질 (Li₄P₂O₇) 층을 형성시키기 위해 Seed를 이용하는 방법을 모색하였다. 기계 적합금화 방법과 후 열처리 과정을 통해 합성하면서, 분말의 결정성, 미세 구조, 전기화학적 특성 변화를 조사하여 전기화학적 특성이 좋은 활물질 을 제조할 수 있었다. 그래서 기존의 LiFePO4/C 보다 향상된 싸이클과 율특성 그리고 전지의 높은 충·방전 효율을 구현할 수 있었다. Seed350-10%는 1C에서의 방전용량 152 mAh/g의 특성을 보였으며, 20C 에서 Seed350-20%는 평균 100mAh/g 의 특성을 보였다. 이것은 Seed를 이용하여 LiFePO4 입자 표면에 비정질(Li4P2O7)층을 용이하게 형성하여 리튬이온이동도를 향상시켰기 때문이다.

REFERENCES

1. KETI, 유망전자기기 부품 현황분석, 제4절 이차전지 (2003).

- KETI, 이차전지 기술산업동향 분석 및 전망예측과 경쟁력 강화 방안 수립(2001).
- 3. S. Tobishima and J. Tamaki, J. Power Sources, 81-82 (1999), 882.
- P.P. Prosini, D. Zane, and M. Pasquali, *Electrochim. Acta*, 46, 3517 (2001).
- 5. Z. Chen and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc., 149, A1184 (2002).
- H. Huang, S.-C. Yin, L. F. Nazar. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4 (10), A170–A172 (2001).
- N. Ravet, Y. Chouinard, J.F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier, and M.armand, J. Power Sources, 97–98, 503 (2001).
- 8. 이정헌, "리튬이온전지용 Cr과 Co가 도핑된 LiFePO4의 전기화학적 특 성", 부경대학교대학원 재료공학과, 1-5, 8, 17-20, 21-23, 30 (2009).
- 9. 변수일, "배터리의 이론과 실제", *청문각*, 261-262 (2003).
- E. Peled : Chap. 3, J. P. Gabano Ed.; "LITHIUM BATTERIES," Academic Press, New York (1983).
- 11. J. B. Goodenough, Solid State Ionics, 69, 201-211 (1994).
- A. Yamada, S. C. Chung, K. Hinokuma, *Journal of The Electrochemical Society*, 148 (3), A224–A229 (2001).
- 13. A. S. Andersson, J. O. Thomas, B. kalska, L. Haggstrom, *Elecrochemical and Solid-State Letters*, 3 (2), 66–88 (2000).
- A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *Journal of The Electrochemical Society* 144, 4, 1188–1194, (1997).
- A. K. Padhi, K. S. Nanundaswamy, C. Masguelier, S. Okada, J. B. Goodenough. J. Electrochem. Soc., 144 (5), 1609–1613 (1997).
- 16. 김상필 역, Lithium Ion 이차전지 재료와 응용, 일간공업신문사

- A. S Andersson, J. O. Thomas, *Joural of power Sources*, 97–98, 498–502, (2001)
- 18. Byoungwoo Kang, Gerbrand Ceder, Nature, 458, 190-193 (2009).
- A. yamada, S. C. Chung, and K. Hinokuma, *J. Electrochem. Soc.*, 148, A224 (2001).
- H. S. Kim, B. W. Cho, and W. I. Cho, *J. Power Sources*, 132, 235 (2004).

