



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

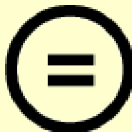
다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

고상반응법을 이용한 LiMnPO_4/C 합성
방법 최적화 및 전기화학적 특성 평가



전 성 운

공 학 석 사 학 위 논 문

고상반응법을 이용한 LiMnPO_4/C 합성
방법 최적화 및 전기화학적 특성 평가

지도교수 최 희 락

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2011년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

재료공학과

전 성 운

전성운의 공학석사 학위논문을 인준함.

2011년 2월 25일

The logo of Pukyong National University is a circular emblem. It features a stylized blue and grey design in the center, resembling a compass or a stylized 'P'. The text 'PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY' is written in a light blue arc across the top, and '부경대학교' is written in a grey arc across the bottom.

주 심 공학박사 정 해 용 (인)
위 원 공학박사 안 용 식 (인)
위 원 공학박사 최 희 락 (인)

목 차

Abstract	iii
제 1장 서론	1
제 2장 이론적 배경	
2.1 리튬이차전지 개요	10
2.1.1 리튬이차전지의 분류	11
2.2 리튬이차전지의 구성 및 원리	15
2.2.1 양극활물질	19
2.2.1.1 Olivine Structure	21
2.2.1.2 LiMnPO ₄	22
2.2.2 음극활물질	24
2.2.3 전해질	27
2.2.3 분리막	28
제 3장 고상반응법을 이용한 LiMnPO ₄ /C 합성	
3.1 서론 (선행 실험)	30
3.2 실험방법	37
3.2.1 LiMnPO ₄ /C 제조	37
3.2.2 X-선회절 분석 미세구조	38
3.2.3 FT-IR	38
3.2.4 cell 제작 방법	38
3.3 결과 및 고찰	40
3.3.1 LiMnPO ₄ /C 합성	40
3.3.1.1 혼합공정의 문제점	40

3.3.1.2 LiMnPO ₄ 합성과정의 차이	49
3.3.1.3 혼합공정의 차이에 따른 전기화학적 특성의 비교	53
3.3.2 합성온도에 따른 전기화학적 특성 비교	57
3.3.3 최적화된 합성방법 및 전기화학적 특성 평가	61
 제 4장 결론	 66
Reference	67



Optimization of Synthesis of LiMnPO_4/C Powders by Solid State Reaction and their Electrochemical Properties

Sung Woon Jeon

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

Abstract

The cathode materials of Olivine structure type (LiMPO_4 , $\text{M}=\text{Fe, Mn, Co}$) have many advantages for lithium rechargeable batteries such as excellent structure stability, high discharge capacity (167~171 mAh/g about $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$ redox couple) and nontoxic nature. Among olivine families, LiMnPO_4 has higher energy density than LiFePO_4 because redox potential of LiMnPO_4 is 4.1V vs Li/Li which is higher than that of LiFePO_4 (3.5V vs Li/Li⁺). However, LiMnPO_4 shows poor electrochemical performance because of the very low electronic/ionic conductivity, large volume change during charging and discharging, and low diffusivity of Li ions through the solid electrolyte interface. Therefore, many studies have focused on improving them.

Recently, several researchers reported that polyol and sol-gel process was useful to control the particle size and shape and get a good electrochemical performances. Especially, thin platelike carbon-coated LiMnPO_4 with small particle size showed an excellent performances. However, those powders were made by liquid phase process which was less economical than solid phase process. LiMnPO_4 powders synthesized by solid phase process were also reported, but showed the large variation of electrochemical properties among powders, eg. 80mAh/g at C/20 by Kang et al., 95mAh/h at C/10 by Deyu et al., and 140mAh/g at 0.28mA/cm² by Guohua et al..

Therefore, the main purpose in this study is to investigate the reason why the electrochemical properties of LiMnPO_4 powders made by solid phase process are not consistent among the researchers. The another is to establish a reliable solid state process for LiMnPO_4 powder with excellent electrochemical properties. Synthesis processes such as powder mixing and annealing process were carefully controlled and the intermediate reaction products were analyzed using TG/DSC, XRD, FT-IR and SEM.



제1장 서론

최근 전자 산업의 눈부신 발전으로 인해 사회는 점점 정보화 사회로 변하고 있으며 이에 따라 휴대전화, 캠코더, 노트북 컴퓨터 등이 점점 대중화되고 있다. 이러한 휴대용 정보통신기기 및 전자기기의 소형화 및 경량화를 위해서는 이차 전지의 소형화 및 경량화가 필수적이며 따라서 고성능의 이차전지 개발이 요구되고 있다. 한편 환경오염이 중요한 사회적 문제로 대두되는 지금, 캘리포니아 주와 미국 각 주는 법률에 의해 강제적으로 배기가스가 없는 자동차, 즉 전기자동차 등을 일정량 이상 판매하도록 하였다. 이 규제량은 1998년에 2%, 2010년에 10%로 증가하였으며, 10% 일 경우 약 35만대의 전기자동차가 필요하게 된다. 하지만 현재까지 하이브리드개념의 전기자동차를 제외하고 완전한 전기자동차의 상용화는 이루어지지 않고 있으며, 이러한 전기자동차의 상용화는 핵심 기술인 많은 양의 전력을 저장할 수 있는 고성능 신형 이차전지의 개발에 달려 있다 해도 과언이 아니다. 이러한 고성능 이차전지로는 Ni/MH (Metal hydride), Na/S, 리튬이차전지 등이 있으며, 이중에서도 특히 리튬이차전지는 단위전지전압 (3~4V)과 에너지밀도 (350 Wh/V, 150 Wh/kg)가 매우 높고 넓은 사용 온도 범위 때문에 현재 이동용 정보통신기기 및 전자기기의 전원 등으로 널리 사용되고 있다. 그 뿐만 아니라 그 사용범위가 점차로 확대되어 전기자동차 전원으로써의 응용도 기대되고 있다.

전지에 요구되는 특성은 용도에 따라 중요 특성이 달라진다. 예를 들어, 전기자동차의 동력원으로 사용되기 위해서는 높은 순간 출력, 충/방전도 (depth of discharge)에서 우수한 가역성을 나타내야 하며, 고온 안정성, 그리고 제한된 공간에 전지를 장착해야 하므로 부피당 밀도가 큰 전지가 요구된다. 반면에, 자동차 시동용 (start-light-ignition, SLI) 전지는 낮은 충/방전도가 허용되며 넓은 온도 범위에서 오래 쓰는 전지를 필요로 하므로 무게당 에너지 밀도

(specific energy, Wh/kg)와 부피당 에너지 밀도 (energy density, Wh/V)가 특히 중요하며, 안정성과 재현성이 우수해야 한다. 게다가, 기기의 형태나 디자인 면에서 전지의 비중이 크게 차지하기 때문에 원통형 보다는 각형이 선호되고 있으며, 향후 더욱 소형화, 박막화 되는 형태의 변화에 대응하기 위해서는 형태 및 가공의 유연성 또한 중요한 요소로 작용한다.[1]

그러한 점에서 리튬이차전지는 에너지밀도 면에서 매우 이상적인 전지이다. (fig. 1) 리튬금속은 산화환원전위 (-3.04V vs. NHE)가 낮고 자연계에 존재하는 가장 가벼운 금속이기 때문이다.

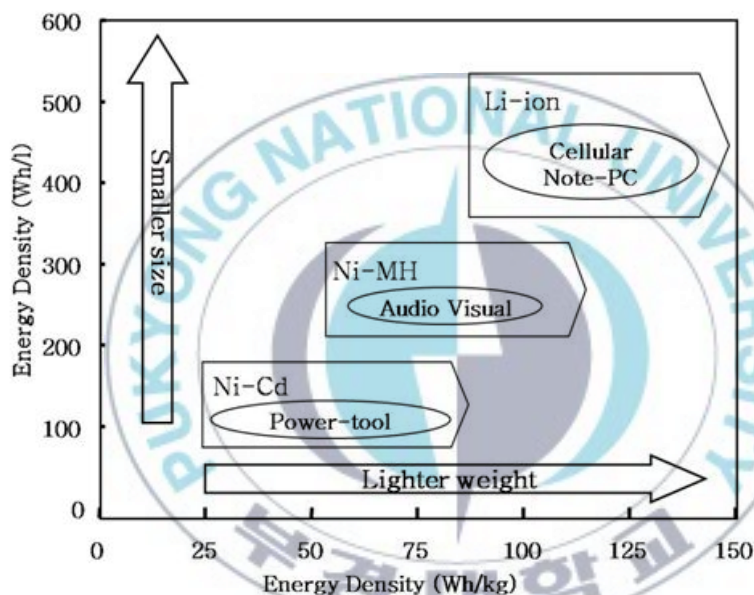


Fig. 1 Energy density of various secondary batteries

리튬금속을 음극으로 이용한 전지는 1970년대 중반부터 연구가 시작되었으며, 이때 양극은 리튬이온의 가역적인 삽입과 탈리가 가능한 전이금속 산화물을 사용하였다. 이 전지는 높은 용량을 나타내는 장점이 있지만 가역성이 떨어지는 단점 또한 가지는데, 첫 번째 이유로는 음극으로 사용되는 리튬금속이

충/방전을 거듭하면서 모양이 변형되기 때문이고, 두 번째는 전해질 성분과의 부반응 때문이다. 리튬금속 모양의 변형은 충전 과정 동안 리튬이온이 리튬표면에서 환원 될 때 리튬금속이 균일하게 전착하지 못하고 수지상 (dendrite)의 모양으로 성장하는 것을 의미한다. 수지상으로 성장된 리튬 금속은 매우 반응성이 높아 부반응을 가속화하고, 방전과정에서 일부가 전극으로부터 고립되어 활물질의 손실을 가져오게 되며, 더욱 심각한 문제는 양극과 음극의 단락을 야기하여 전지의 안정성 면에서 큰 위협이 될 수 있다는 것이다. 리튬금속의 녹는점이 180℃ 정도 이므로 부분적인 과열은 연속적인 발열과 전지의 붕괴를 촉진하며, 전해질과의 부반응은 리튬금속의 산화반응으로 활물질의 바람직하지 못한 손실을 가져온다. 또한 부식생성물의 표면 축적으로 전극의 저항을 증가 시키거나 부반응 과정에서 가스 발생으로 전지내압을 상승시켜 안정성을 침해하는 등의 문제를 가져 온다[2][3]

이를 해결하기 위한 대표적인 방법은 가역적으로 리튬이온을 삽입/탈리 시킬 수 있는 물질로 리튬금속을 대체하는 것이다. 이는 리튬이온이 양극과 음극 사이를 왕복하는 소위 “rocking chair” 혹은 “shuttlecock” 구조를 가지는 물질을 말하며[4][5] 이러한 전지를 리튬이차전지라 부른다. 리튬금속을 리튬의 삽입/탈리가 가능한 물질로 대체함으로써 용량면에서는 손실을 가져오게 되지 만, 안정성과 가역성이 크게 향상될 수 있으며 여전히 다른 전지에 비해 높은 용량을 나타내기에 1990년대 초반 Sony에 의해 상업화에 성공하였다.

Sony에서 리튬이차전지라는 이름으로 상품화된 이래 탄소 음극에 대해 리튬 원이 되는 4V급 고기전력 리튬 함유 전이금속 산화물로 양극연구가 집중되고 있는 상황이다.[6] 그 대표적인 예로 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 등을 들 수 있으며, 그 중 LiCoO_2 는 가격이 높다는 단점이 있으나 합성이 용이하고 양호한 전기 전도도와 높은 전지전압 그리고 우수한 전극 특성을 보이기 때문에 현재 가장 많이 사용되고 있는 양극 활물질이다.[7][8][9] 하지만 원료가격이 비싸다는 것은 특히 전기자동차용 전지와 같은 대용량 이차전지의 개발 및 상용화에

가장 큰 장애가 되고 있다. 뿐만 아니라 LiCoO_2 는 충전 중에 가열시 폭발할 위험성을 가지고 있어 통기구 (vent cap)나 PTC (positive temperature coefficient) 소자 같은 고가의 안전장치를 필요로 하고 있으며 이러한 안전장치의 사용은 전지의 에너지 밀도를 낮추고 전지의 제조단가를 높이는 원인이 되고 있다. 따라서 고가의 안전장치의 사용은 전지의 에너지 밀도와 제조단가 측면에서 휴대용 전자기기에 사용되는 소용량 전지나 전기자동차의 전원과 같은 대용량 전지에서 모두 단점으로 작용하고 있다. 전기자동차와 같은 대용량 전지의 상용화를 위해서는 LiCoO_2 를 대체할 수 있으며 우수한 안정성을 가지고 있어 고가의 안전장치의 사용을 제한하면서도 전지의 안정성을 확보할 수 있는 새로운 양극활물질의 개발이 필수적이라 할 수 있다

이러한 요구에 맞추어 양극활물질 후보들 중에서 LiMPO_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mn}_y\text{Fe}_{1-y}, \text{Co}$)와 같은 olivine 구조를 가지는 활물질은 우수한 구조적 안정성과 $\text{M}^{3+}/\text{M}^{2+}$ redox couple에 의한 167~171mAh/g의 높은 이론용량을 가지는 장점이 있다.[11] 이 중에서, 철 (Fe)은 가장 매장량이 풍부한 금속 중의 하나로서 코발트 (Co)보다 훨씬 저가이며 환경적이어서 이를 감안하여 오래전부터 철을 함유한 양극활물질을 개발해왔는데, 그 중 가장 유망한 물질로 알려진 것이 올리빈 (olivine)구조의 LiFePO_4 이다. LiFePO_4 는 열적 안정성이 우수하고 구성원소의 원료비가 낮아 중대형 이차전지의 양극활물질로 가장 주목을 받고 있다.[11] 중대형 이차전지의 양극활물질 후보재료로 LiMn_2O_4 가 있으나 산화 환원에 참여하는 Mn^{3+} 이온의 Jahn-Teller effect에 의해서 구조가 불안해지며, 고온에서 망간이온이 용해되는 단점이 있다. 하지만 LiFePO_4 는 poly-anion (PO_4)³⁻ 사면체의 P-O가 강한 공유결합을 하고 있어, 리튬이 탈리된 FePO_4 상태에서도 구조가 잘 유지되기 때문에 충/방전 사이클 특성이 우수하다고 알려져 있다.

Table. 1 Physical and electrochemical properties of Li-ion cathode intercalation materials[12]

Cathode material	Discharge voltage. V vs Li ^o	Theoretical capacity (mAh/g)	True density (g/cm ³)	Diffusivity (cm ² /s)
LiMnPO ₄	4.1	171	3.43	10 ⁻⁷
LiFePO ₄	3.4	170	3.60	10 ⁻⁸
LiCoPO ₄	4.8	167	3.70	10 ⁻⁹
Li _{1.07} Mn _{1.93} O ₄	3.9	117	4.15	~10 ⁻¹⁰
LiAl _{0.05} Co _{0.15} Ni _{0.8} O ₂	3.6	265	4.73	~10 ⁻⁸
LiCoO ₂	3.6	274	5.05	~10 ⁻⁸

이와는 달리, 전이금속으로 Mn을 이용한 LiMnPO₄는 Mn³⁺/Mn²⁺ 포텐셜이 4.1V (vs. Li/Li⁺)로 현재 상용화된 LiFePO₄ (3.5V vs. Li/Li⁺)에 비해 높은 포텐셜을 보여 주어 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있다.[13] 하지만 이러한 장점은 매우 낮은 전류 밀도에서만 보여지며, 이러한 문제를 극복하기 위하여 많은 연구들이 진행되어 왔다. 최근 들어 polyol[14] 및 sol-gel[15] 과 같은 액상법을 통하여 입자 사이즈 및 형상을 미세하게 제어한 경우는 전기화학적 특성이 향상되었다는 보고가 있다. 각 실험 방법에 따른 전기화학적 특성을 간략하게 Table. 2에 나타내었다.

하지만 액상법은 제조 방법이 복잡하며 대량생산에 쓰이기 힘들며 이에 따라 제조 단가 또한 높아지게 된다. 이에 반해 고상반응법을 이용한 합성은 제조공정이 단순하여 양산이 기대되며, 주로 첨가되는 카본의 양과 입자 크기에 의해서 그 특성이 차이가 난다. 그러나 LiMnPO₄ 는 현재 상용화 되어 있는 LiFePO₄와는 달리 고상반응법을 이용함에 있어 연구자들에 따라서 그 전기화학적 특성에 큰 편차를 보이며, 아직 이러한 편차의 원인에 대해서는 정확하게 알려지지 않았다.

고상반응법 합성에서 가장 큰 문제로 대두되는 것은 불순물의 영향과 고온에서의 합성 조건이다. olivine 구조의 특성상 리튬의 이동이 일방향으로 제한되어 리튬의 이동 경로에 대한 불순물의 영향은 치명적이다. 이에 따라 고온에서 주로 합성이 이루어지지만, 고온에서 합성된 시료는 입자크기가 급격히 증가하여 비표면적이 감소하고 리튬이온의 확산 저항이 증가하여 전지성능이 저하되기 때문에 실제로 적용하기는 어렵다. 고상반응법에서의 이러한 문제점에도 불구하고 일부 선행 연구에서 고상반응법을 통해서 우수한 특성을 이끌어내었다고 보고되고 있다. (Table. 3) 주로 입자 성장을 억제하기 위하여 다량의 카본을 첨가하여 600°C 이상의 고온에서 주로 열처리 되었다. 하지만 일부 선행 논문을 간략하게 집어보면 Guohua et al[19]의 경우는 실험에 대한 명확한 규명이 부족하여 지적이 많은 연구로 알려져 있고, Kang et al[20]의 경우는 기존의 off-stoichiometric 조성을 이용한 방법으로 전기화학적 특성을 크게 상승시켰다고 보고하였다. LiMnPO_4 의 특성을 향상시키기 위하여 많은 연구들이 새로운 합성 방법을 도입하여 입자 크기를 최소화 하거나 (100nm 정도) 형상을 조절 (plate or rod 형태, 리튬의 이동 길이 감소)하고 있다. 그러한 연구들은 주로 액상법으로 합성이 이루어지며 50nm 이하의 입자를 얻었다는 보고는 찾아보기 힘들다. 하지만 상기 연구에서는 조성적으로 변화를 주어 고상반응법으로 700°C의 고온에서 장시간에 걸쳐 합성되었음에도 불구하고 비정량 조성의 물질이 ($\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$) LiMnPO_4 입자를 둘러싸므로써 입자 성장을 억제하여 50nm 이하의 입자 크기를 얻었다고 보고 하였다. 이는 선행 연구와 [16] 본 연구에서의 LiMnPO_4 의 온도에 따른 입자성장 정도를 고려한다면 믿기 어렵다. 이는 추가적인 다른 공정이 도입되었을 것이라 예상된다.

비교적 공정이 간단한 고상반응법을 이용하여 LiMnPO_4/C 를 합성하는 데 있어서 입자 형상 제어보다는 입자 크기를 줄여 그 전기화학적 특성을 향상시키고자 하고 있으나 입자 사이즈와 비교하여 그 전기화학적 특성의 차이가 크게 나타나는 것을 알 수 있다.

본 실험의 목표는 이제까지 보고된 고상반응법으로 합성된 LiMnPO_4/C 의 전기화학적 특성이 연구자들에 따라 다른 이유를 규명하는 것이다. 이를 위해 출발원료에서부터 혼합조건과 열처리 조건이 합성분말 및 전기화학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 나아가 문제점을 제어한 고상반응법으로 합성된 LiMnPO_4/C 의 전기화학적 특성을 평가하였다.



Table. 2 Previous studies using liquid reaction.

실험방법	출발원료	분말 합성	전기화학적 특성
Spray pyrolysis (2010) [16]	LiNO ₃ Mn(NO ₃) ₂ · 6H ₂ O H ₃ PO ₄	~100nm USP +wet ball milling 최종 carbon 10wt%	153mAh/g at C/20 , 149mAh/g at C/10
Solvothermal method (2010) [17]	LiOH·H ₂ O MnSO ₄ ·H ₂ O H ₃ PO ₄	150nm × 600nm rod-like particle 2.2wt% carbon	126mAh/g at C/100 , 113mAh/g at C/10
Hydrothermal method (2007) [18]	Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O MnSO ₄ ·H ₂ O NH ₄ H ₂ PO ₄	100~200nm plate-like particle 20wt% carbon	68mAh/g at 1.5mA/cm ²
Polyol method (2009) [14]	LiH ₂ PO ₄ Mn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	~30nm thick 20wt% carbon	test temp. room ; 141mAh/g at C/10 , 113mAh/g at 1C test temp. 50°C ; 159mAh/g at C/10, 138mAh/g at 1C
Sol-gel method (2006) [15]	Lithium acetate dihydrate Manganese acetate tetrahydrate Ammonium dihydrogen phosphate	140nm~160nm 20wt% a.b	156mAh/g at C/100, 134mAh/g at C/10

Table. 3 Previous studies using solid state reaction.

	출발원료	분말 합성	전기화학적 특성
Guohua et al (2002년) [19]	Li_2CO_3 , MnCO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 9.8% carbon	500℃에서 최적의 합성조건	140mAh/g 달성
Kang et al (2010년) [20]	Li_2CO_3 , $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	off -stoichiometry 350℃_10h + 700℃_10h < 50nm	80mAh/g ;LiMnPO ₄ at C/20
Deyu et al (2010년) [21]	MnCO_3 , LiH_2PO_4 , 20wt% carbon black	600℃_24h 100nm	C/10 at 95mAh/g
Yonemura et al (2004년) [22]	Li_2CO_3 , $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 10wt% carbon	600℃_6h 80nm	C/100의 rate로 충전 후 다양한 c-rate로 방전

제2장 이론적 배경

2.1 리튬이차전지 개요

이차전지는 화학에너지를 전기에너지로 1회 변환 후 버리는 일차전지(망간건전지, 알카리망간건전지, 산화은전지)와 달리, 충전과 방전의 반복(화학에너지 전기에너지)을 통하여 장기간 연속사용이 가능한 경제적인 전지를 말한다. 이차 전지로서 오래 전부터 휴대용 기기에 사용되어 온 것은 납 이차 전지와 니켈카드뮴 2차 전지(이하, Ni-Cd)였다. 납 이차 전지는 양극, 음극에 비중이 큰 납과 납 화합물을 사용하고 있었기 때문에 무거운 전지, 즉 중량 에너지 밀도가 작은 전지밖에 얻을 수 없었다. 따라서, 1980년대에는 주로 Ni-Cd가 소형 이차 전지의 중심이었고 기기의 소형 경량화에 맞추어 에너지 밀도를 높이려는 연구가 행하여졌다. 그러나 이런 노력도 한계에 부딪치게 되었고 한층 더 고 에너지 밀도를 실현하기 위해서는 신규 전지 시스템 개발이 필요하게 되었다. 또한 지구 환경 보전에 대한 세계의 관심이 높아짐과 동시에 납이나 카드뮴 등의 중금속에 의한 환경 오염문제가 클로즈업되어 이와 같은 관점에서도 고성능이고 환경에 친화적인 새로운 이차 전지의 등장에 기대되기에 이르렀다. 이와 같은 상황 하에서 1990년쯤 획기적인 신형전지 두 종이 일본에서 차례로 발매되었는데 니켈 수소 이차 전지(이하, Ni-MH)와 리튬이온이차전지가 바로 그것들이었다. Ni-MH의 제조 공정은 Ni-Cd 전지의 경우와 유사하였기 때문에 먼저 선행되었으나 노트북 컴퓨터나 휴대폰 등 휴대기기의 발달로 인해 더욱 큰 에너지 밀도를 갖는 이차 전지의 필요성으로 인해 리튬이차전지의 수요가 점점 증가하게 되었다

2.1.1 리튬이차전지의 분류

2.1.1.1 리튬금속전지

1950년대 리튬금속이 LiClO_4 /유기 전해액이나 용융염, 액체 SO_2 등과 같은 비수용성 전해질에 안정하다고 보고되면서 전지의 음극으로써 사용 가능성이 부각되었다. 리튬금속 전지는 앞서 언급한 바와 같이 음극으로 리튬금속을 사용하고 양극으로 금속산화물을 사용하는 것으로 에너지 밀도가 높고 자가방전율이 낮은 장점이 있으나 리튬이온 전지와 비교해 볼 때 사이클 수명이 짧고, 저율방전이 약하며, 안정성 (내부 단락, 열적안정성) 등의 단점을 가지고 있다. 이러한 문제점은 리튬금속과 전해액의 반응에 의하여 표면보호막의 생성과 덴드라이트 현상에 기인한다. 리튬금속은 활성도가 높기 때문에 전지 제조 공정 시 H_2O , O_2 , CO_2 , N_2 등의 가스와 반응하여 LiOH , Li_2O , Li_2CO_3 , Li_3N 등의 표면피막을 형성시키게 된다. 이러한 피막은 리튬석출에 영향을 주기 때문에 매우 중요한 요소로 작용한다. 리튬의 용해, 석출은 기존 피막의 파괴 없이도 전해액 중의 용매, 용질, 불순물 등과 반응하여 새로운 표면상태를 이루기도 한다. 이때 리튬의 석출 형태는 전해액의 종류, 충/방전 전류 값에 따라 변화하며, 일반적으로 침상, 입자상 구상 등의 형태로 나타난다. 이중 침상의 경우 리튬금속 전지의 지속적인 충/방전 시 기판으로부터 떨어져나가 전기적 접촉이 이루어지지 않게 되어 전기화학적 불활성 상태를 이루기도 한다.[25] 이러한 석출 현상은 전지의 충/방전 특성을 저해하는 요인으로 작용한다.

2.1.1.2 리튬이온전지

리튬이온전지는 가역적으로 리튬이온의 삽입 및 탈리가 가능한 물질을 양극 및 음극으로 사용하고 상기 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 고분자 전해액을 충전시켜 리튬이온이 양극 및 음극에서 삽입/탈리 될 때의 산화, 환원 반응에 의하여 전기에너지를 생성한다. Table 4.에 리튬이차전지의 구성 요소별 특징 및 예를 나타내었다. 리튬이차전지에 있어서 전환점이 된 재료는

탄소이다. 위의 리튬금속전지의 경우 여러 문제점으로 인하여 상용화의 어려움이 있기 때문에 리튬금속 대신 리튬의 전지화학적 삽입과 탈리가 가능한 탄소의 음극 활물질 사용은 리튬이차전지의 새로운 혁명이었다.

리튬의 탈리/삽입이 가능한 음극 물질은 가역성이 높아야 하고, 반응이 일어나는 전압이 리튬금속의 산화, 환원 반응이 일어나는 전압에 근접할수록 에너지 밀도 면에서 유리하며, 전해질과의 반응성, 환경친화성, 경제성 등이 모두 고려되어야 한다. 탄소재료는 현재 이러한 조건에 가장 부합하는 물질이므로 리튬이온전지의 음극으로 널리 이용되고 있다. 리튬이온전지의 양극 활물질로 수많은 삽입 가능한 화합물이 제안되었다. 그 예로, 무기질 전이금속 산화물과 황화물, 유기 분자, 그리고 고분자로 크게 나눌 수 있지만 산화물과 황화물 계통의 물질들에 대한 연구가 많이 이루어졌다. 이중 황화물 계통의 양극재료들은 대부분 Li^+ 을 가지고 있지 않기 때문에 항상 음극으로 리튬금속을 사용해야 하는 문제가 있다. 이를 해결하기 위하여 합성단계에서 리튬을 가지고 있는 산화물 계통에 많은 연구가 이루어졌는데, 이중 가장 대표적인 물질은 LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 등이 있다. LiCoO_2 는 1980년경 양극 활물질로의 사용에 대한 가능성이 제기 되었고 1990년 이후, 상용화된 리튬이온전지의 양극활물질로 계속 사용되어 왔다. 최근에는 Fe나 고분자 재료 등을 이용한 양극 활물질의 연구가 진행되고 있다.

2.1.1.3 리튬폴리머 전지

포스트 리튬이온 전지를 내세우면서 시장 진출을 노리는 새로운 전지인 리튬폴리머 전지가 관심을 끌고 있다. 한마디로 리튬폴리머 전지는 현재 시장을 점유하고 있는 리튬이온 전지의 단점을 보완한 차세대 전지로 정의할 수 있다. 리튬폴리머 전지는 양극과 음극 사이에 폴리머 전해질을 끼워 넣고 그 외부를 집전체, 외장재 순으로 씌운 구조로 되어 있다. 폴리머 전해질은 모노머, 유기용제, 전해질염 등 3종류의 물질을 혼합해 사용하며 양극에는 금속산화물

을 음극에는 탄소재료를 사용한다. 이 리튬폴리머 전지의 장점은 우선 제작할 수 있는 두께에서 리튬이온 전지를 크게 앞선다는 점을 들 수 있다. 이 전지는 고체나 겔 상태의 폴리머를 사용하기 때문에 두께를 1mm이하로 줄일 수 있다. 기존 리튬이온의 두께가 6mm였던 점에 비추어 보면 6배나 슬림화를 실현했다고 볼 수 있다. 이 같은 특성은 전지의 크기와 디자인을 더욱 다양하게 할 수 있어 이를 사용하는 제품의 디자인에도 혁신적인 변화를 줄 수 있음은 물론이다. 이 전지는 또 안전성이 높은 장점도 가지고 있다. 액체 전해질을 사용하는 리튬이온 전지는 용액이 유출될 경우 발화로 인한 폭발 가능성이 높으며 실제 사고도 개발 초기에는 실제 사고도 보고되었다. 따라서 폭발을 방지할 수 있는 보호회로를 부착하는 것이 불가피 하다. 이와 달리 점성이 높은 겔 상태의 용액을 사용하는 리튬 폴리머 전지는 전지에 구멍이 나도 용액이 흘러나오지 않아 리튬이온이차전지와 같은 발화 위험이 거의 없다. 대형 제품을 만들지 않을 경우 보호회로조차 필요 없으며 대형 제품의 경우에도 리튬이온 전지 보다 간단한 보호회로만 있으면 된다. 이와 같은 장점에도 대량보급에 있어서의 장애요소인 가격이 비싸다는 점이 문제이기는 해도 셀 가격이 떨어지고 수요가 늘어 생산수량이 일정규모 이상으로 늘어나면 규모의 경제 원리에 따라 자연스럽게 해소될 것으로 보인다. 생산규모의 차이가 현재 리튬폴리머 전지의 가격이 리튬이온전지에 비해 높은 가장 큰 요인이기 때문이다.

Table. 4 Characteristics and the components of Lithium Ion Secondary Batteries [10]

구성요소		소재/특성	소재의 대표적 예
전극	양극 활물질	전이금속산화물/ 전지의 용량 결정	LiCoO ₂ , LiMn ₂ O ₄ , LiFePO ₄
	음극 활물질	탄소·비탄소계 합금/ 양극과 가역반응	graphite, hard(soft) carbon, Li, Si, Sn, lithium alloy
	도전재	탄소/전자전도성	acetylene black
	바인더	고분자/결착성	PVdF, SBR/CMC
	집전체	금속 필름/ 극판형성	Cu(-), Al(+)
전해질	분리막	고분자/양·음극 분리, 단락방지	polyethylene(PE), polypropylene(PP), polyvinylidenefluoride(PVdF)
	리튬염	유·무기 리튬 화합물/ 이온전도	LiPF ₆ , LiBF ₄ , LiAsF ₆ , LiClO ₄ , LiCF ₃ SO ₃ , Li(CF ₃ SO ₂) ₂ N
	전해질 용매	비수계 유기용매/리튬염 용해	ethylene carbonate(EC) propylene carbonate(PC) dimethyl carbonate(DMC) diethyl carbonate(DEC) ethylmthyl carbonate(EMC)
	첨가제	유기물/ SEI 형성·조절 및 과충전 방지	vinylene varbonate(VC), biphenyl(BP)
	탭	금속/전극의 단자	Al(+), Ni(-)
기타	외장재	셀 보호 및 밀폐	Mo-rich stainless steel, Al pouch
	안전소자	전지의 과충전/ 과방전 방지, 안전장치	safety vent, positive circuit module(PCM)

2.2 리튬이온이차전지의 구성 및 원리

현재 상용화되고 있는 리튬이차전지는 Fig. 2 에서 나타낸 것과 같이 음극으로 탄소계 물질을, 양극으로 전이금속 산화물을 사용하고 전해질로는 유기용매를 사용하여 구성된다. 이러한 전극 재료들은 전해질에 대한 화학적 안정성, 충/방전 시의 가역성, 높은 에너지 밀도, 삽입/탈리 반응 시의 구조 틀림 발생이 적어야 한다. 특히, 이러한 탄소계 소재들은 양극으로 쓰이는 전이금속 산화물에 비해 용량도 더욱 크고 사이클 특성도 우수하므로 사실상 리튬이온전지는 양극에 그 특성이 더욱 의존하게 된다. 이러한 전이금속 산화물 양극의 충/방전은 이온 삽입 반응에 의해 이루어지는데 삽입이란 주인 (host)물질의 구조적인 변화 없이 주인 격자 내로 손님 (guest)이온이 가역적으로 삽입 추출 되는 것을 의미한다.[24]

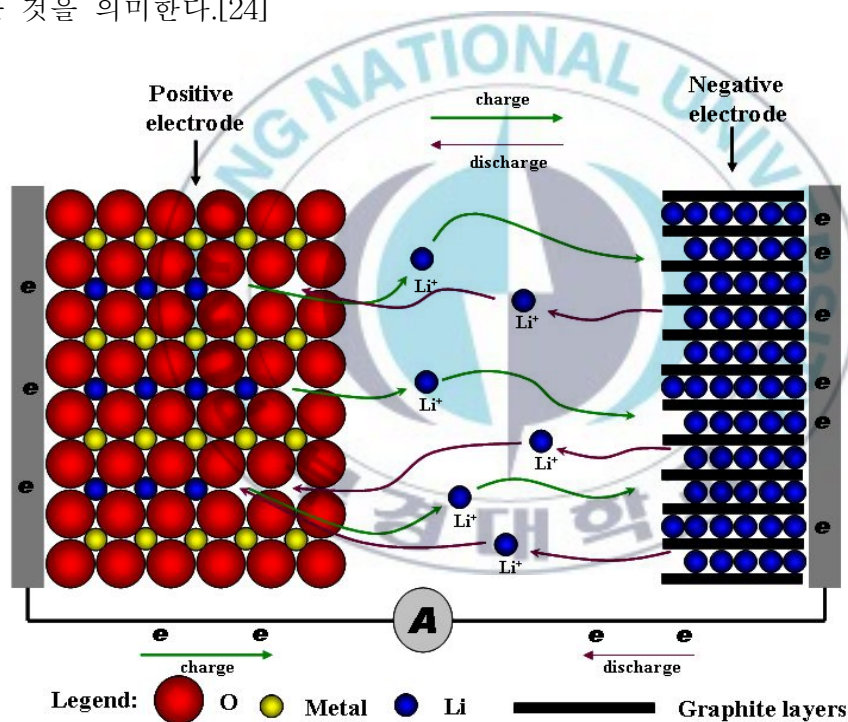


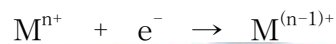
Fig.2 Schematic diagram of the discharge/charge process in Lithium Ion Secondary Batteries

일반적으로 리튬이온전지에서의 리튬이온 삽입 반응 (방전 반응)은 다음의 4 단계를 거쳐 진행된다.[25]

첫 번째, 음극에 존재하는 금속 리튬의 2s 오비탈로부터 전자는 외부 도선으로 이동하고, 리튬은 이온이 되어 전해질로 추출되게 된다.



두 번째, 외부 도선을 통해 양극의 주인 물질 내로 들어온 전자는 산소로 둘러싸인 팔면체에 위치해 있는 전이금속의 3d 오비탈을 채운다.

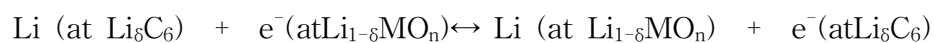


세 번째, Li^+ 이온이 전해질로부터 전극/전해질 계면을 지나 양극 전이금속 산화물의 팔면체나 사면체에 위치하게 된다.

네 번째, 위의 과정이 반복되어 host 물질 내부에 리튬이온이 분포한다. 실제 이러한 반응을 통해 이차 전지의 충/방전이 진행될 때의 전기화학적 반응식은 다음과 같다.



따라서 전체 알짜 반응식은



이 되고, 이로써 Nernst 식을 고려하면,

$$\sum \nu_i \eta_i = \sum \nu_i (\mu_i + z_i F \varphi) = 0, \mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i$$

이므로,

$$(a) \Delta V_{Li^+} = \frac{\mu_{Li^+}^o(anode) - \mu_{Li^+}^o(cathode)}{F} + \frac{RT}{F} [\ln a_{Li^+}(anode) - \ln a_{Li^+}(cathode)]$$

$$(b) \Delta V_{e^-} = \frac{\mu_{e^-}^o(anode) - \mu_{e^-}^o(cathode)}{F} + \frac{RT}{F} [\ln a_{e^-}(anode) - \ln a_{e^-}(cathode)]$$

가 되고

$$V_{cell} = \Delta V_{Li^+} + \Delta V_{e^-}$$

이므로 전체 전지의 개방 전압 (open-circuit voltage, OCV)는 주로 리튬 이온의 활동도와 전자의 화학 포텐셜과 관계함을 알 수 있다.

양극과 음극에서의 전자의 활동도는 크게 차이가 나지 않을 것이므로 이와 관련된 항을 무시하고 또한 식 (a) 와 식 (b)의 우변에서의 첫 번째 항의 합을 V_0 라 하면 셀 전압은 단순히 리튬 이온의 활동도와 관련되는데 이것을 간단히 리튬의 농도로써 표현할 수 있다고 한다면 고려되고 있는 반응이 양극과 음극에서 화학적인 반응이 일어나지 않는 삽입 반응이므로 전체 리튬의 양이 보존 될 것이며 따라서 초기의 리튬농도를 1이라고 할 때 양극에서의 농도를 x , 음극에서의 농도를 $1-x$ 라고 할 수 있으므로 셀 전압은 다음과 같이 양극과 음극에서의 리튬의 농도 차에 의해 표시 될 수 있다.

$$V_{cell} = V^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{x}{1-x} (0 < x < 1)$$

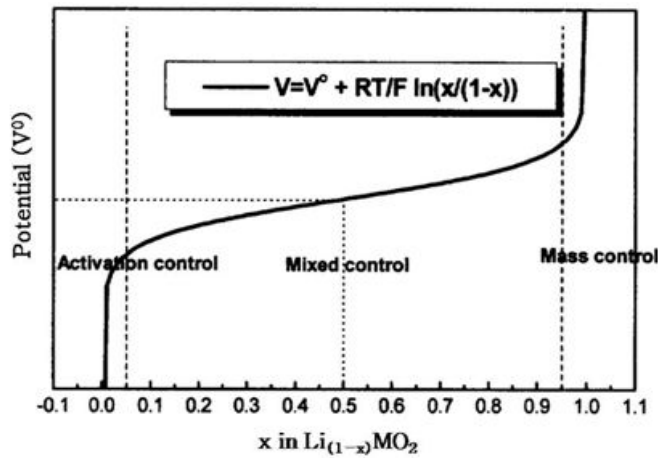


Fig. 3 The potential change for the amount of lithium in the lithium metal oxide

이 곡선의 대략적인 형태는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 S자 모양의 곡선을 나타낸다. 충전 초기의 포텐셜이 급격히 증가하는 영역은 리튬 이온의 확산이 필요한 활성화 에너지 (activation energy)에 의해 형성되며 이를 활성화 조절 영역 (activation controlled region) 이라 한다. 충전 말기의 포텐셜이 급격히 증가하는 영역은 이동할 수 있는 리튬 이온이 더 이상 없기 때문에 형성되며 따라서 질량 조절 영역 (mass controlled region) 이라 한다.

가운데 평탄한 구간은 이 두 가지 반응에 의해 제어되는 혼합 조절 영역 (mixed controlled region) 이라 한다. 이러한 셀 전압은 전해질의 전기적 창 (electrical window, E_g) 내에 있어야 한다. 충전을 기준으로 볼 때 환원제, 즉 실제로는 탄소층 (graphite) 혹은 리튬 금속 음극의 화학 포텐셜 (μ_a) 전해질의 LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) 보다 낮아야 하며 전이금속 산화물 양극의 화학 포텐셜 (μ_c)은 전해질의 HOMO (highest occupied molecular orbital) 보다 위쪽에 위치하여야 한다. 즉 $\mu_a - \mu_c$ 가 E_g 보다 작아

야 한다 (Fig. 4).

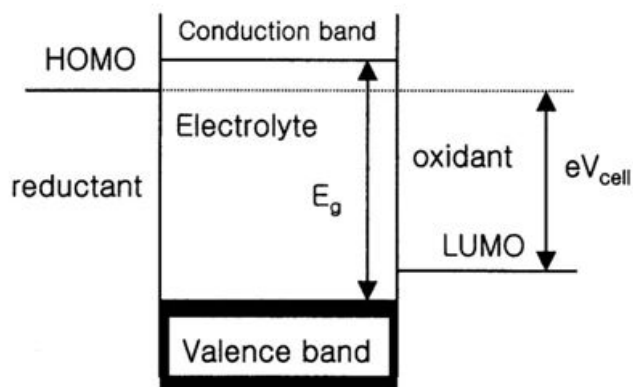


Fig. 4 The variation of cell voltage via electrical window for the electrolyte.

수용액을 전해질로 사용하는 경우 물의 전기적 창이 1.5V 정도이므로 전체 전지의 출력 (power output, $P = IV$)이 클 수가 없다. 이에 비하여 현재 개발되어 있는 유기 용매를 사용한 전해질은 전기적 창이 5V 정도로서 매우 크고 리튬이차전지에서는 이러한 유기용매 전해질을 사용하여 출력이 큰 전지를 구성할 수 있다.

2.2.1 양극활물질

현재까지 많은 리튬이온 이차전지용 양극재료로 주로 리튬을 포함한 전이금속산화물이나 전이금속칼코겐 화합물이 사용되어진다. 전지의 양극에서 일어나는 반쪽 반응은 $M_x + yLi^+ \leftrightarrow Li_yM_x$ 이며 이때 전이금속 M의 산화수가 변화하면서 전하의 이동을 일으키게 된다. 이러한 양극 활물질로 사용될 수 있는 조건으로는 리튬이온의 탈/삽입에 의한 충/방전이 진행되므로 구조적으로 안정해야하며 높은 환원전위, 높은 용량 및 높은 에너지밀도, 낮은 가격, 친환경

적 물질, 높은 가역성 등을 가져야 한다. 이러한 양극활물질로 사용될 수 있는 조건으로는 다음과 같다[26].

- 리튬이온에 대한 고용한계가 넓어야 한다.
 - 높은 이론용량과 충/방전 효율이 좋아야 한다.
 - 산화력이 큰 화합물을 이용, 높은 방전 전압을 가져야 한다.
 - 리튬이온의 이동도 및 전자전도도가 커야한다.
 - 구조적으로나 화학적으로 안정성이 뛰어나야 한다.
 - 높은 에너지밀도를 위해 재료 자체의 분자량이 작고, 몰 단위당 부피도 작은 것이 좋다.
 - 합성이 용이하고 원재료의 가격은 낮으며, 친환경적인 물질이어야 한다.
- 양극활물질은 Table. 5에서와 같이 구조별로 그 물질을 구분할 수 있다.

Table. 5 Cathode Materials for Lithium Ion Secondary Batteries.

	LiCoO ₂	LiMn ₂ O ₄	LiFePO ₄
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

2.2.1.1 Olivine Structure

최근, HEV 혹은 EV에 대한 공급원으로 리튬이차전지가 주목 받으면서 양극 활물질 후보 중 우수한 사이클 및 열안전성을 가지고 있는 LiMPO_4 ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ and Ni)와 같은 phosphate계 olivine물질에 대한 관심이 높아지고 있다. 양극활물질 중에서 현재 많이 사용되고 있는 층상 구조의 Li_xCoO_2 활물질은 온도의 증가에 대한 산소 이온의 탈리로 구조적 안정성에 문제가 발생하는 반면, LiMPO_4 화합물은 $(\text{PO}_4)^{3-}$ polyanion의 강한 P-O 공유 결합으로 산소 이온의 탈리를 막아준다. 이러한 특성은 악조건 속에서도 우수한 안전성과 작동 능력을 제공해준다.

LiMPO_4 의 olivine 구조 물질은 비슷한 구조를 가지고 있으며 $\text{M}=\text{Fe}$ 의 구조 및 반응 메커니즘이 잘 알려져 있다.[27] 이후 구조적 설명은 LiFePO_4 를 이용하겠다. olivine 구조는 Fig. 5에 보는 것처럼 bc면에 평행하게 $[\text{FeO}_4]_n$ sheet가 배열되어 있다. 이 $[\text{FeO}_4]_n$ sheet는 FeO_6 팔면체가 꼭지점 공유로 만들어진 것이다. 이러한 2차원적 sheet는 a 방향으로 PO_4 사면체에 의해 연결되어 삼차원적 구조를 이룬다. 여기서 PO_4 사면체와 FeO_6 팔면체는 꼭지점을 공유하면서 최소한 하나의 모서리를 공유함을 Fig. 5를 통해서 알 수 있다. 이러한 3차원적 뼈대에서 Li 이온은 b 방향으로 형성된 터널 속에 자리 잡게 되고 b 방향으로 일방향 이동을 하게 된다.

PO_4 사면체에서 P-O는 강한 공유결합을 하고 있기 때문에 P-O와 O-O의 결합 길이는 일반적으로 거의 고정되어 있다고 알려져 있다.[28] 하지만, 리튬이 탈리되면 Fe^{2+} 이온은 Fe^{3+} 로 산화되며 FeO_6 팔면체에서 Fe-O와 O-O 결합길이의 강한 변화를 가져오고 배위하고 있는 PO_4 사면체와 구조적인 왜곡을 일으키게 된다. 그로 인해서, olivine 구조에서 모서리를 공유하고 있는 사면체와 팔면체는 국부적인 범위에서 강한 왜곡을 일으킨다. 이러한 국부적인 변화가 LiFePO_4 에서 Fe^{3+} 이온의 생성을, FePO_4 에서 Fe^{2+} 의 생성을 어렵게 하며 고용체의 영역을 만들기 힘들게 한다. 이러한 이유로 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 의

two phase의 경계부분이 존재하게 되며 이러한 경계 부분의 이동은 리튬의 삽입/탈리에 대한 리튬 이온의 이동과 일치한다.

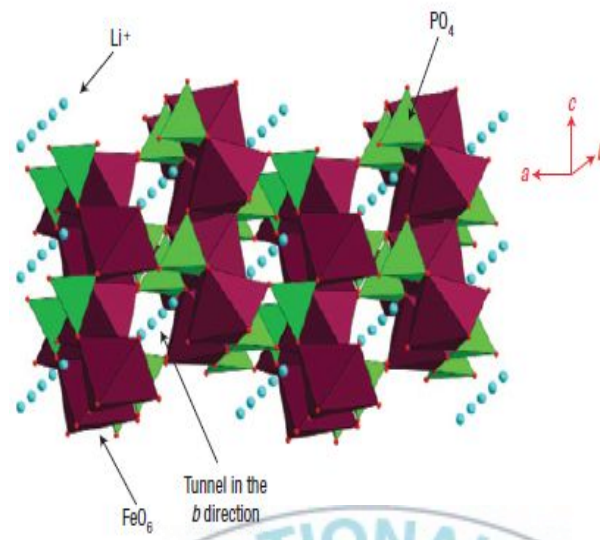
이에 따라 olivine 구조의 물질은 주로 two-phase 반응을 가속화시키기 위하여 입경을 줄이거나 도핑처리 혹은 표면처리를 통해서 입자간 접촉 저항을 줄여 그 특성을 향상시키기 위해 노력하고 있다.

2.2.1.2 LiMnPO₄

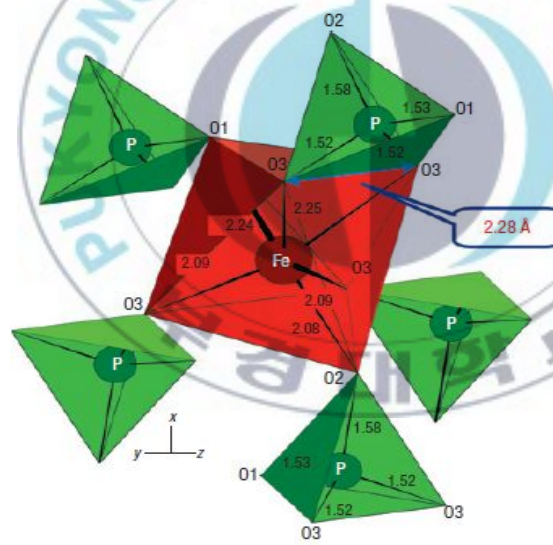
고전압용 인산염계 양극활물질로 주목을 받고 있는 LiMnPO₄의 반응 메커니즘은 명확하게 규명되어 있지는 않지만 LiFePO₄/FePO₄의 two phase 반응과 유사한 메커니즘을 가지고 있다. 그러나 Li의 삽입 및 탈리에 대한 이동성은 매우 낮다고 알려져 있다. 이로 인해, LiMnPO₄는 4.1V의 높은 작동전압을 가지나 LiFePO₄ 대비 가용용량은 매우 낮으며, 단지 낮은 전류 밀도의 조건에서만 달성된다고 알려져 있다. 이러한 이유로 다음과 같은 많은 요소들이 알려져 있다.

1. 매우 낮은 전자의 전도도 ($2.7 \times 10^{-9} S/cm$ at 300°C)[29]
2. MnPO₄의 불안전성[30]
3. Jahn Teller active Mn³⁺ ion[31]
4. Li 이온이 일방향 이동에 대한 높은 표면 에너지[32]
5. strong polarons[33]

이러한 문제점에도 불구하고 최근 들어 polyol 방법을[14] 이용하여 입자 형상을 판상의 형태로 최적화함으로써 우수한 전기화학적 특성을 얻었다는 연구가 보고된 적 있다.



(a)



(b)

Fig. 5 Structure of LiFePO_4 . (a) is prospective view and (b) is the interatomic distances in the LiFePO_4 [27]

2.2.2 음극활물질

2.2.2.1 리튬 금속 (Lithium metal)

리튬은 모든 금속 중에서 가장 이온이 되기 쉬운 금속이며 원자번호가 3으로서 작고 가벼운 원소로서 리튬 금속을 전지의 음극으로 사용하면 가볍고 높은 전압의 전지를 만들 수 있다. 그러나 리튬 금속이 이차전지의 음극으로 사용되어 반복적으로 충방전 될 경우 리튬 금속이 전해액으로 녹아 나오고, 다음에 리튬 이온이 금속 리튬으로 돌아가는 리튬으로 돌아가는 사이클이 반복된다. 이러한 반복적인 충방전 동안 리튬 전극의 표면 위에 리튬이 수지상(dendrites) 혹은 침상으로 석출된다. 침상의 금속은 쉽게 떨어져 분리되며 또한 점차적으로 성장하여 양극까지 도달하여 전지의 내부 단락(short)을 유도할 수 있다. 사이클 동안 리튬 전극의 형태가 변화되고 리튬 전극의 표면적이 크게 증가하여 안전성에 있어 문제점이 있다[34].

이러한 문제점을 해결하기 위해 제시된 방안이 리튬 금속 전극대신에 리튬이 삽입될 수 있는 재료(lithium intercalation material)를 음극으로 사용하여 리튬이온전지를 구성하는 것이다. 리튬이 삽입 될 수 있는 재료의 경우 충방전이 진행되는 동안 전극의 구조가 유지되기 때문에 전극의 표면적이 거의 변하지 않는다. 이로써 충방전 동안 리튬이온은 양극과 음극사이를 왕래할 뿐이며, 리튬 금속을 사용한 경우처럼 침상의 리튬금속이 석출하는 것을 방지할 수 있다.

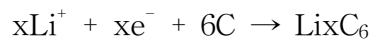
리튬의 원자량은 6.94 g/mol 이며 밀도는 0.534 g/cm³으로 매우 작아 단위 전기량 당의 중량이 작고, 에너지 밀도가 3860 mAh/g 으로 높다. 또한 리튬은 산화/환원(oxidation/reduction) 전위가 -3.03V(vs NHE) 이며 작동 전압은 양극과 음극의 전위 차에 의해 결정되므로 리튬을 음극으로 이용할 때 가장 높은 기전력을 얻을 수 있다. 따라서 리튬을 음극으로 사용하면 소형 또는 경량 전지 매우 유망하다. 하지만 금속 리튬은 강환원제이고 물과 격렬한 반응

을 일으켜 수소가스를 발생하므로 종래의 전지와 같이 수용액을 전해액으로 사용할 수 없다. 이 때문에 금속 리튬을 사용한 전지는 리튬염과 비수계 용매를 조합하여 이용하며 이러한 비수계 전해액을 이용한 리튬전지는 전해액의 전기 분해 같은 부반응이 거의 발생하지 않기에 자기방전이 작고 장기간 보존에 견딘다. 그러나 여전히 안정성과 성능 열화문제가 있다. 금속리튬을 음극으로 사용하여 충방전하면 리튬 용해에 의한 방전 반응과 석출에 의한 충전 반응이 일어난다.

활성화된 금속 리튬은 표면에서 전해액 중에 함유한 미량의 물, 유리산 등의 불순물과 PC, γ -BL 등의 용매와 반응하여 소위 SEI(Solid Electrolyte interface)라는 고체전해질 계면의 피막이 형성된다[35]. 이 피막은 리튬이온만을 투과시켜 용매 분자를 blocking하기에 일단 SEI가 형성되면 금속 리튬 표면에서 일어나는 부반응을 억제시킬 수 있어 이 금속 리튬을 이용한 전지는 안정화된다. 하지만 이 계를 이차전지에 적용하면 충전에 의한 금속 리튬 석출 반응이 일어나므로 성능열화와 안전성의 문제가 발생한다. 즉 충전과정에서 금속 리튬이 표면에서 석출되므로 다시 전해액 용매와 반응하고 일부는 SEI 형성에 소비된다. 그러므로 전지내부 저항이 높아지고 방전효율도 저하하게 된다. 즉 충방전 사이클이 진행됨에 따라 전지 용량은 감소하게 되며 금속 충전하면 리튬은 침상, 수지상의 결정형태로 석출되고 전지에 여러 가지 문제를 일으킨다[36]. 리튬 덴드라이트는 비표면적이 크므로 부반응에 의한 용량 감소를 가속시키고 또한 침상이므로 격리막을 투과하여 양극/음극간 단락을 초래하게 된다. 이와 같은 상태에서 전지를 사용할 수 없을 뿐만 아니라 내부 단락에 의한 발열에 의해 가스 분출, 발화에 이르는 경우도 있다. 이런 결점을 개선하는 목적으로 리튬 덴드라이트를 억제하는 새로운 전해액계와 리튬 합금 음극등이 연구되고 있지만 아직 뚜렷한 해결책이 제시되지 않고 있다.

2.2.2.2 탄소계 재료

현재는 리튬금속 음극을 대신 탄소재료가 주로 사용되고 있다. 탄소의 이론적 에너지밀도는 370 mAh/g으로 리튬금속에 비해 낮으나 안정하고 가역성이 우수하며 다양한 전해질을 사용할 수 있는 장점이 있다. 지금까지는 코크, 펫치, 열분해 탄소, 탄소섬유, 흑연 휘스커, 자연산 흑연, 인조 흑연등의 탄소들에 대한 연구가 되어지고 있다. 탄소계 음극을 사용하는 리튬이온이차전지의 리튬 탈/삽입반응은 다음과 같다.



비정질 탄소인 코크를 음극으로 사용하면 용량은 흑연에 비해 떨어지지만 다양한 전해질을 사용하고 전류를 크게 할 수 있는 장점이 있다. 탄소의 경우 리튬을 함유할 수 있는 양을 나타내는 방법으로 Li_xC_6 ($0 < x < 1$)에서 x 값을 이용하는데 이 값은 탄소의 처리 조건에 따라 다른 값을 나타낸다. 대체적으로 가역적으로 리튬이온이 탄소에 출입할 수 있는 양은 x 값이 0~0.7 까지 알려져 있으며, 탄소의 용량에 영향을 주는 인자로는 입자의 표면구조, 결정구조, 열처리 조건 등이 있다. 한편 이러한 탄소계 소재들은 양극으로 쓰이는 전이금속 산화물에 비해 용량도 더욱 크고 싸이클 특성도 우수하므로 사실상 리튬이온전지는 양극에 그 특성이 더욱 의존되고 있다. 결론적으로 현재 상용화되고 있는 리튬이차전지는 음극(anode)으로 탄소계 물질, 양극(cathode)으로 전이금속 산화물을 사용하며 이러한 전극재료들은 전해질에 대한 화학적 안정성, 충/방전시의 가역성 (reversibility), 높은 에너지 밀도, 탈·삽입 (intercalation/de-interclation) 반응 시 변형의 발생이 적어야 하는 조건을 아직 완전히 충족시키지 못하기 때문에 이에 대한 연구가 앞으로 필요한 실정이다.

2.2.3 전해질 (electrolyte)

전해질은 전지의 충방전시 전지 내부의 양극 및 음극에서 전기화학적 반응에 의해서 생성되는 리튬이온의 이동 매체 역할을 한다. 그 구성성분은 리튬염(Lithium salt)과 유기용매류(>99.9%)가 사용되어지는데, 이는 충방전을 계속해서 되풀이 하는 2차전지에서 순도가 높을수록 유기용매류의 oxidation potential은 높아지며, 불순물들이 존재 시에는 고전압 하에서 분해가 촉진되므로 유기용매류의 순도는 중요하다.

리튬은 물과 격렬하게 반응하므로 일반적인 전해질로는 탈수된 비수용성 유기용매 전해질과, 무기 고체 전해질, 고분자 고체 전해질 등이 사용된다. 액체 전해질의 경우 단일한 용매로는 불충분하여 두가지 이상의 용매를 혼합하여 사용한다. 액체전해질은 전극에 대한 화학적, 전기화학적 안정성이 높고 안정한 전위범위를 갖으며 열적으로 안정, 사용가능 온도 범위가 넓어야 하며, 이온전도도가 높아야 한다[37].

전해질의 이온전도도는 용매의 유전율과 점도에 의해 영향을 받게 되는데 고유전율[HPS(high permittivity solvents)]은 유전율이 크기 때문에 염 해리가 비교적 잘되나 점도가 높아 이온의 이동도가 떨어진다. 그래서 저유전율[LVS(low permittivity)]의 유전율은 낮지만 점도가 낮은 용매를 혼합하여 사용한다. EC(ethylene carbonate), PC(propylene carbonate) 와 같이 유전상수와 점도가 큰 용매와 점도가 작은 DMC(dimethyl carbonate), DEC (diethyl carbonate), 및 EMC(ethylmethyl carbonate)를 혼합하여 전기화학적 안정성과 필요한 전도도를 갖는 전해질을 만들어 사용한다. 전해질에 사용되는 리튬염으로는 LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 등이 있다.

리튬 이차전지용 전해질은 리튬염을 유기용매에 용해시킨 액체 전해질이 사용되며, 액체 전해질이 갖추어야 할 특성은 다음과 같다.

- 비양성자성이여야 한다.

- 높은 유전상수를 가져야 한다.
- 전기화학적으로 안정해야 한다.
- 낮은 점도를 가져야 한다.
- 낮은 어는점과 높은 끓는점을 가져야 한다.

리튬 이차전지용 전해질의 리튬염은 정극 및 부극에서 충방전시 발생 및 소비되는 리튬이온을 제공하는 역할을 하며, 양극 또는 음극에서 소비되는 양만큼 상대 전극에서 생성되므로 전체적인 리튬이온의 농도는 일정하며, 리튬염이 갖추어야 할 요건은 다음과 같다.

- 유기 전해질에 높은 용해도를 가져야 한다.
- 전해질에서 리튬이온의 이동이 높아야 한다.
- 자가 분해되지 않아야 한다.
- 전극과 용매에 화학적 및 전기화학적으로 반응하지 않아야 한다.
- 독성이 없어야 한다.

2.2.3 분리막 (separator)

분리막은 양극과 음극사이에 위치하여 두 극판 활물질의 접촉에 의한 직접적 전자전도를 방지하여 전기적으로 단락(short)되는 것을 방지하고 기본적인 전지반응을 위한 이온전도를 촉진하며 리튬이온은 투과하지만 유해이온의 통과를 저지한다. 유기전해질을 사용하는 리튬이온전지에서는 20-30 μm 정도의 두께를 갖는 다공질의 PE(polyethylene), PP(polypropylene)의 단독 또는 복합체로 구성되는 미세다공막과 같이 공극 또는 기공을 가지는 다공질 재료가 사용된다. 리튬이온전지에 사용되는 분리막은 막두께, 공극률, 곡로율, 투과도, 가공직경, 인장강도 및 연신율, 관통강도, 수축율의 기계적 물성치에 적합해야 한다.

리튬이온전지용 분리막의 요구성능은 다음과 같다.

- 양극과 음극의 물리적 접촉에 의한 단락을 막기 위해 분리되어야 한다.
- 전지조립 및 사용 시에 충분한 기계적 강도를 가져야 한다.
- 전해액에 잘 젖으며 보유특성이 좋아야 한다.
- 전해액에 대해 화학적 및 전기 화학적으로 안정해야 한다.
- 전해액을 보유한 상태에서 전해질, 이온 투과성이 좋고 전기 저항이 적어야 한다.
- 박막상태에서 전기적 절연성이 우수해야 한다.
- 전지 내부에 고밀도 충전이 가능하도록 두께가 가능한 얇아야 한다.

리튬이온전지에 분리막은 단락에 의한 온도상승 또는 주변온도상승에 대한 전지의 안전성 확보로 전지온도의 이상상승에 대해 분리막이 그 소재 특유의 용융온도에서 녹아 미세공을 막고 이온전도를 절연시킴에 따라 방전을 정지(Shut-down)시켜 가스나 액체가 분출하거나 발화에 이르는 것을 미연에 방지한다. 이와 같이 분리막은 이온의 투과뿐만 아니라 단락이나 과전류 보호기능을 갖는 열 퓨즈 역할을 동시에 가져야 한다.

리튬이온전지에서 사용되는 분리막의 중요한 온도 특성중의 하나로 전지 내부의 온도가 상승하면 폴리머의 연화 또는 국부적인 용융에 의해 격리막의 기공이 막히게 되는 열적차단온도(thermal shutdown temperature)가 있다. 리튬이온전지에 사용되는 격리막은 125~135℃ 정도의 차단온도를 갖지만 차단이후에도 전지의 온도가 계속적으로 상승하여 격리막이 녹아 양극과 음극 사이가 직접 접촉하게 되는 단락이 발생하기도 하며 이 때 매우 급격한 온도의 상승이 유발되는 melt-down 또는 break-down 이라는 현상이 나타나며 전지가 열 폭주(thermal runaway) 하게 된다. 그러므로 열적 차단온도와 melt-down 또는 break-down 온도는 차이가 클수록 좋다.

제3장 고상반응법을 이용한 LiMnPO_4/C 합성

3.1 서론

LiMnPO_4/C 를 고상반응법으로 분말을 합성함에 있어서 실험 방법은 고에너지 밀링 중의 하나인 planetary mill을 이용하였다. 이는 본 실험 이전에 선행되었던 LiFePO_4/C 합성 실험에서 우수한 전기화학적 특성 (이론용량의 90% 이상)을 얻을 수 있었던 확립된 공정이 있었기 때문이다. 하지만 LiFePO_4/C 분말 합성 때와는 달리 LiMnPO_4/C 합성을 위한 출발원료의 혼합 시에는 밀링 용기 내에서 분말들이 쉽게 뭉쳐져 균일한 혼합 상태를 얻기 힘들었다. 우선적으로 균일한 혼합물을 얻기 위하여 출발 원료를 달리하며 밀링 상태를 확인하였다. (c.f. LiFePO_4 의 출발 원료는 Li_2CO_3 , Fe oxalate, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$)

Table. 6 The raw materials, according to the mixed state by high energy milling.

Li source	Mn source	PO_4 source	밀링 상태
Li_2CO_3	^a MnO	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	양호
	Mn_2O_3		뭉쳐짐
	Mn oxalate		심하게 뭉쳐짐
	Mn acetate		심하게 뭉쳐짐
LiH_2PO_4	^b Mn carbonate	LiH_2PO_4	양호
	Mn carbonate		심하게 뭉쳐짐

주로 Mn source에 변화를 주었으며 그 결과 Mn source를 Mn oxide (a)와 Mn carbonate (b)를 이용하였을 경우가 밀링 상태가 가장 양호하였다. 이에 밀링 상태가 양호한 a와 b를 우선적으로 출발 원료로 선택하고 분말을 합성해 보았다. MnO를 Mn source의 출발 원료로 이용한 a의 경우는 Fig. 6에서 볼 수 있듯이 합성 후 균일한 미세구조를 얻기 힘들었다. 이는 MnO의 원료 크기

가 250 μm 정도이며, 열처리 시 쉽게 분해가 이루어지는 Li source 및 PO_4 source와는 달리 500 $^{\circ}\text{C}$ 까지 남아있는 MnO 가 균일한 합성의 저해 인자로 작용하였음을 Fig. 7의 결정상 분석을 통해서 알 수 있었다. 이러한 점을 고려하여 Mn source의 분해온도가 200 $^{\circ}\text{C}$ ~300 $^{\circ}\text{C}$ 부근이며 원료 크기가 수 μm (Fig. 8), 그리고 밀링상태가 양호한 b의 경우를 중심으로 LiMnPO_4/C 합성 실험을 하였으며 그 출발원료로 Li_2CO_3 , MnCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 를 사용하였다.

LiMnPO_4 를 합성하기 위하여 Fig. 9의 TG/DSC 데이터 및 선행 연구의 합성 온도를 참고[19-22]하여 600 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10시간 동안 열처리 하였다. 그 결과 Fig. 10에서 보는 것처럼 제 2상은 관찰되지 않는 단일상의 LiMnPO_4 를 합성할 수 있었다. 하지만, 그 전기화학적 특성은 방전용량이 C/10의 rate에서 10~40mAh/g 정도로 매우 낮았다. 초기 실험의 문제점으로 방전용량이 낮다는 것과는 달리 일정한 전기화학적 특성을 얻기가 힘들었다.

이러한 초기 실험으로, 고상반응법을 이용한 분말 합성시에 최종 생성 상에서는 큰 차이를 보이지 않았지만 미세구조가 일정하지 않아서 전기화학적 특성에서 차이가 발생함을 가장 큰 문제점으로 생각하였다. 이에 열처리 이전의 혼합공정에서 혼합물질에 차이가 있을 것이라 예상했으며, 열처리 후 혼합 분말의 무게 감소량이 일정하기 않고 그 무게 감소량이 적어질수록 최종 생성 LiMnPO_4 입자의 크기가 커짐을 확인 할 수 있었다. 이 후, 이러한 혼합공정에서의 불균일함을 문제점으로 생각하고 실험을 진행하였다.

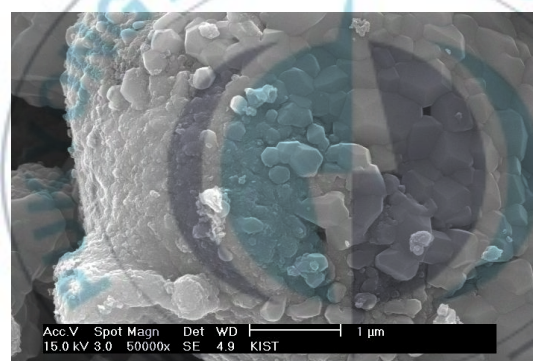
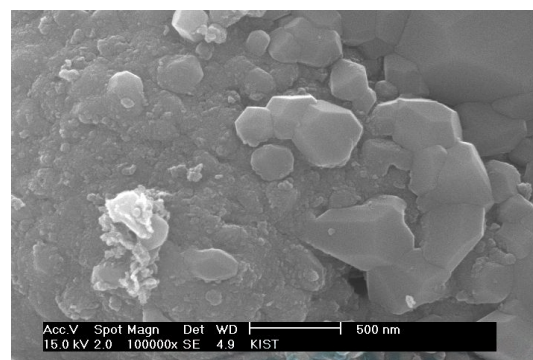


Fig. 6 SEM images of LiMnPO_4 made by MnO for the Mn source

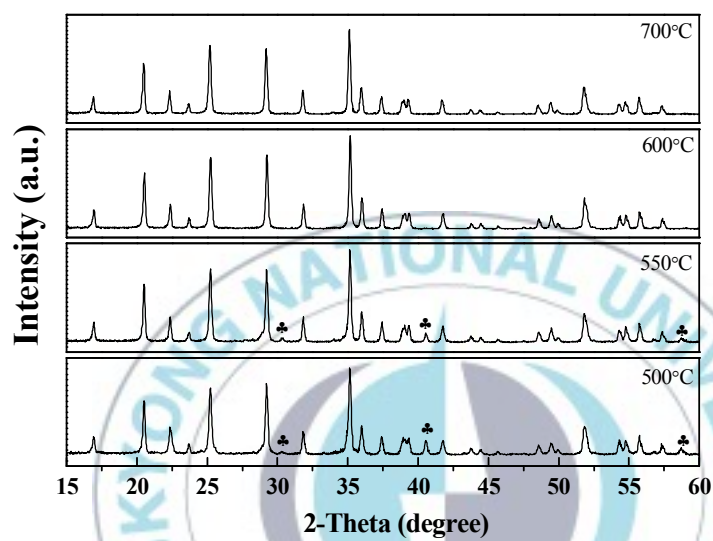
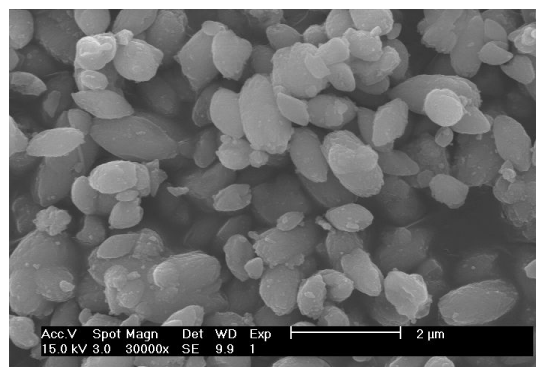
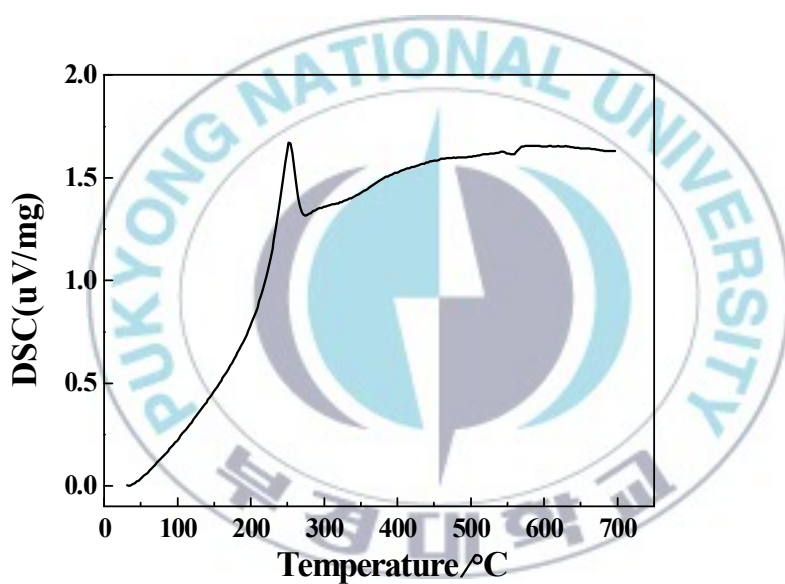


Fig. 7 XRD patterns of LiMnPO_4 made by MnO for the Mn source at various temperature. (♣ is MnO peak)



(a)



(b)

Fig. 8 SEM image (a) and TG/DSC data (b) for the MnCO_3

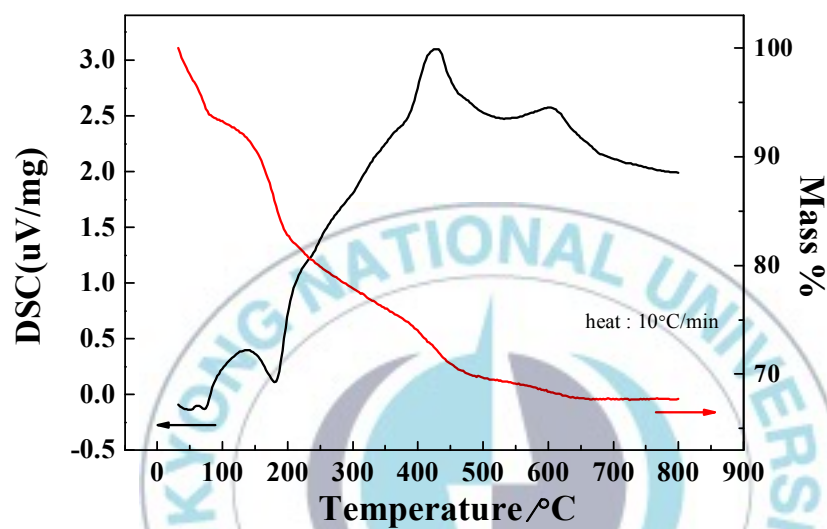


Fig. 9 TG/DSC data of mixed raw materials for LiMnPO_4/C

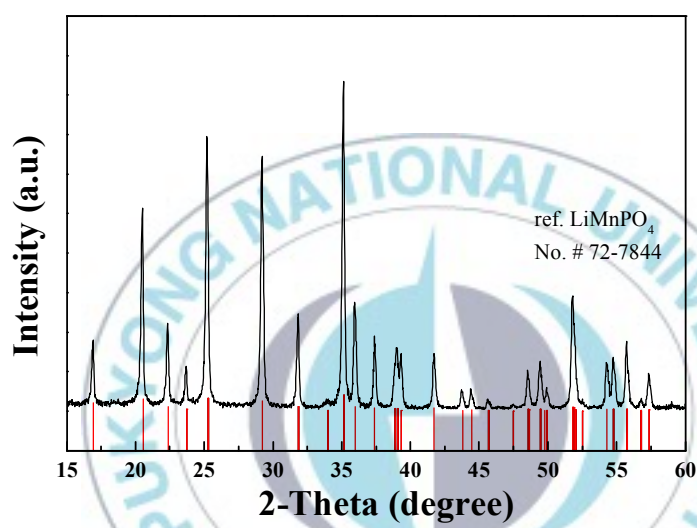


Fig. 10 XRD pattern of LiMnPO_4/C .

3.2 실험방법

3.2.1 LiMnPO₄/C 제조

LiMnPO₄/C를 제조하기 위한 출발원료 조성으로는 Table. 6 과 같은 물질들을 사용하였다. Li₂CO₃ (Aldrich ≥98%), MnO (Aldrich ≥97%), Mn₂O₃ (Aldrich ≥97%), Mn acetate (Aldrich ≥99%), Mn oxalate (Junsei Mn 30% min), MnCO₃ (Aldrich ≥99.9%) , LiH₂PO₄, (NH₄)₂HPO₄ (Aldrich ≥98%) 원료들을 각각 화학양론비에 맞게 0.5:1:1의 몰 비율로 하고 출발 원료 대비 3wt%를 전기전도도의 개선 및 입자 성장 억제 목적으로 carbon black(Ensako 350G)을 첨가제로 칭량하였다. 분말을 지르코니아 용기에 넣고 지르코니아 볼을 사용하여 Planetary Mill(Fritsch pulverisette 5)을 이용하여 고에너지밀링을 하였다. 고상반응법에서의 문제를 명확하게 하기 위하여 밀링을 Table. 7과 같은 조건으로 하였다. 이러한 조건은 본 연구소에서 기존에 선행되었던 고상반응법을 이용한 LiFePO₄/C의 제조 조건에 참고하였다.

Table. 7 Mixed conditions for a variety of high energy milling.
(원료 분말 무게는 20g, 원료분말과 볼의 무게 비율은 1:20으로 고정하였다.)

지르코니아 볼의 비율 (10mm : 5mm)	rpm	시간	조건
400g : 0g	250	3h	dry
320g : 180g	250	3h	
280g : 120g	250	3h	
400g : 0g	300	2h	wet (use acetone)

혼합이 완료된 분말을 튜브로를 이용하여 Ar 분위기에서 열처리를 하였다. 열처리 온도는 결정성 및 입자 사이즈의 효과를 비교하기 위하여 350°C,

500°C, 600°C에서 각 10시간씩 열처리 하였다. 열처리 승온 속도는 5°/min으로 실시하였다.

3.2.2 X-선 회절 분석 및 미세구조 분석

각 열처리 온도에서 합성된 분말의 구조분석을 위하여 X-Ray Diffraction (Rigaku, Japan, CuK α , graphite monochromator filter) pattern을 관찰하였다. 출력 조건은 40kV, 100mA이며 측정조건은 15°~60° 범위에서 step interval 0.05°, scan speed 3°/min으로 하였다. 자세한 분석을 위한 XRD 조건은 40kV, 200mA이며 step interval 0.02°, scan speed 1°/min으로 하였다. LiMnPO $_4$ 의 reference로 JCDPDS No. 72-7844를 이용하였다.

미세구조는 SEM (FEI XL-30 FEG)을 사용하여 합성된 분말의 형상과 입도 변화를 비교 분석하였다.

3.2.3 FT-IR

본 연구에서 분말의 표면에서 일어나는 변화를 관찰하기 위하여 FT-IR 분석으로 (Thermo Mattson)장비를 이용하였고, KBr을 이용하여 투명한 pellet으로 만들어 측정하였다. 투과된 peak는 흡수의 세기 (%T)로 표현되고, 물질 표면에서의 변화를 관찰하였다. resolution은 2cm $^{-1}$ 으로 하였다.

3.2.4 cell 제작 방법

전기화학적 특성 실험을 위해 전극제조는 합성된 양극 활물질과 도전제 (denka black), 결합제(PVdF - polyvinylidene fluoride [8wt% in NMP(1-methyl-2-pyrrolinone)])를 60 : 20 : 20의 무게비로 섞은 후, 적당량의 용매 (NMP)를 첨가하여 paste mixer를 사용해서 40분간 혼합하였다. 이렇게

만든 페이스트를 알루미늄 호일 위에 고르게 도포하고, 80°C의 오븐에서 건조시킨 뒤, 압연기를 이용하여 110°C에서 압연하였다. 그 후 진공오븐에서 24시간 건조시켜 전극을 만들었다. 음극으로 리튬 foil을, 분리막으로는 Celgard 2500 (poly propylene)을 사용하여 반전지 (half cell)를 조립하였다. 이때, 사용되는 전해질은 EC (ethylene carbonate) : EMC (ethymethyl carbonate) : DMC (dimethyl carbonate)= 1:1:1 vol%에 1M LiPF₆이 용해된 고순도 유기 전해질을 24시간 교반한 후 사용하였다. 전기화학적 특성 시험은 정전류법으로 WBCS3000 battery cycler (WonATech)를 이용하여 전압범위 2.4~4.5V, 2.4~4.8V에서 실험을 실시하였다.

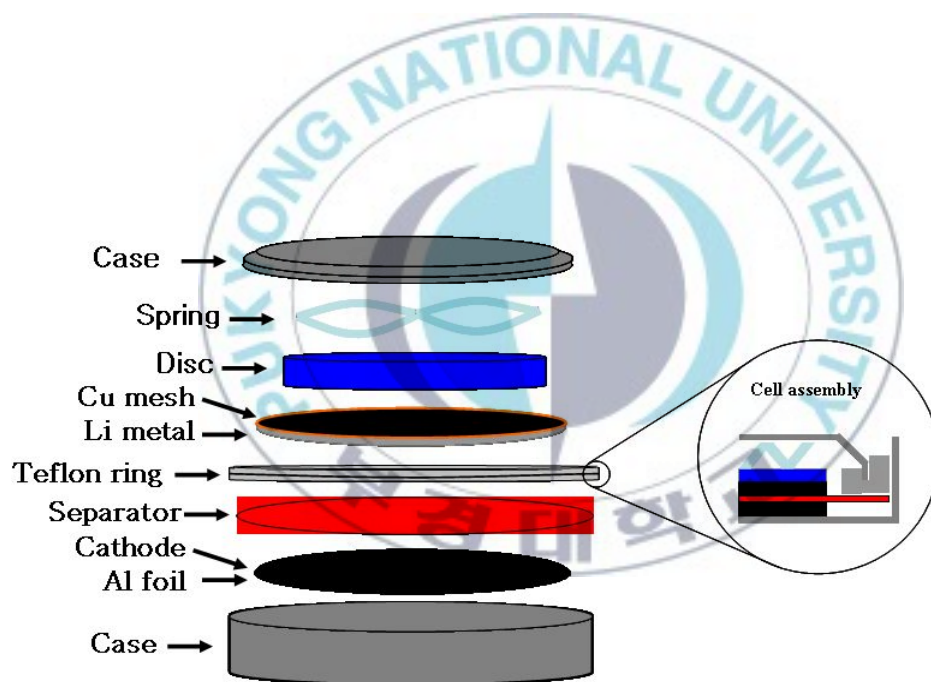


Fig. 11 Schematic diagram of 2032 type coin cell assembly.

3.3 결과 및 고찰

3.3.1 LiMnPO₄/C합성

3.3.1.1 혼합공정의 문제점

혼합 분말을 열처리 시 화학양론적으로 일어나는 무게 감소량은 41%정도이다. 열처리 후 최종 생성물질은 동일하며 제2상은 관찰되지 않았지만, 실제 열처리 시 그 무게 감소량이 크게는 20% 이상 차이가 발생하였다. 이러한 차이를 문제점으로 인지하고 혼합공정에서의 과정을 살펴본 결과 Fig. 12에서처럼 혼합 분말을 상온에서 수분에 방치되었을 경우 지속적으로 혼합 분말의 무게 감소가 일어나며, 특히 수분의 환경에서 짧은 시간 안에 급격히 무게 감소가 일어나 22% 이상의 무게 감소가 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 그 미세구조 역시 변한 것을 Fig. 13을 통해서 확인할 수 있다. 이러한 무게 감소 및 미세구조 변화는 Fig. 14에서 보는 것처럼 결정상이 변할 정도로 화학조성이 변해버린 것을 확인할 수 있다. Fig. 14의 결정상 분석을 통하여 수분의 영향을 받기 전의 상태인 (a)와 수분의 영향을 충분히 받은 (b)상태의 물질은 다음과 같다고 추측할 수 있다.

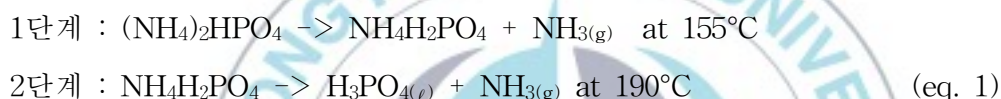
(a) 상태 : $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{MnCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{unknown phase}$

(b) 상태 : $\text{Li}_3\text{PO}_4 + \text{MnCO}_3 + (\text{NH}_4)\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

혼합공정에서 지속적인 무게 감소가 결정상을 변화시킬 정도의 화학조성의 변화를 일으킨 것을 확인하고 방치 시간에 따른 그 변화과정을 관찰하기 위하여 FT-IR을 통해서 시간이 경과됨에 따라 분말의 표면에서의 변화를 지켜보았다. 그 상태변화를 Fig. 15에 나타내었다. Fig.15에서 가장 눈에 띄는 변화는 분말이 수분에 방치될수록 b-1 peak(NH_3 gas)가 감소되는 현상이다. 수분의 환경에 방치됨으로써 무게가 증가될 것이라 예상 되었지만, 지속적으로 무게

감소가 일어났으며 이는 a의 O-H의 흡수 peak의 뚜렷한 증가가 없는 것으로 미루어 많은 양의 수분이 흡착되지는 않았기 때문이다. 이와 더불어 b의 흡수 peak ((NH₄)₂HPO₄)가 시간이 경과됨에 따라 사라지며, 이와 함께 관계된 d의 peak (P-O)가 다른 형상의 peak로 변해감으로써 MX-PO₄ (M, X=Li, Mn, (NH₄))의 phosphate 물질을 형성해감을 예상해 볼 수 있다. Li₂CO₃ 역시 상태가 변하는 것을 c의 peak가 사라지는 것을 통해서 확인할 수 있다. c근방의 1500cm⁻¹ 부근의 peak 나타난 것은 Li₂CO₃에 가려져 있던 MnCO₃의 carbonate peak 가 Li₂CO₃가 사라지면서 나타난 것으로 예상해볼 수 있다. 이러한 변화는 Fig. 14의 XRD 결과와 일치하는 것을 볼 수 있다.

이러한 변화는 NH₃ gas가 지속적으로 발생되며 이루어진 변화로 여겨지며, eq. 1에 NH₃ gas가 발생될 수 있는 (NH₄)₂HPO₄ 의 온도가 증가됨에 따라 분해되는 과정을 나타내었다.



이러한 과정에서 유추해볼 수 있는 것은 앞서 언급하였던 unknown phase가 hydrogen phosphate hydrate의 peak 와 유사한 점, 그리고 밀링 시에 그 혼합 분말이 뭉쳐졌을 때 지르코니아 용기의 온도가 급격히 올라가며 NH₃ gas가 더 많이 발생하고 xrd 분석에서 (NH₄)₂HPO₄ peak의 세기가 급격히 감소하는 점, 습식 밀링 시에는 unknown phase가 존재하지 않으며 수분의 영향에서 무게 감소가 일어나지 않는 점, 등으로 미루어 (a) 상태에서 존재하던 unknown phase 가 eq. 1의 2단계에서 H₃PO_{4(ℓ)}로의 완전한 분해가 이루어지기 전의 상이라 예상할 수 있다. 이러한 unknown phase의 존재가 수분의 영향 하에서 NH₃ gas의 지속적인 발생으로 H₃PO_{4(ℓ)}로의 반응이 진행되고 생성된 H₃PO_{4(ℓ)}가 금속염들과의 반응으로 일어난 변화로 볼 수 있다.

추가로 H_3PO_4 는 결정질 상태에서는 그 반응이 거의 일어나지 않지만 쉽게 수분과 반응하며 결정상태의 분말 양이 85% 이하부터는 수용액 상태로 존재한다. 그리고 이 상태에서는 금속염들과 급격히 반응을 일으킨다고 알려져 있으며, 습식 밀링으로 phosphoric acid($\text{H}_3\text{PO}_4(\ell)$, 85%)를 PO_4 source로써 일부 첨가하여 밀링을 해본 결과, Li_2CO_3 MnCO_3 와 격렬하게 반응함을 확인 할 수 있었다.

그렇다면 방치 상태에서 NH_3 gas가 발생되면서 조성 및 미세구조가 변해버린 혼합 분말이 어떻게 합성에 영향을 미치는 것일까? 결과적으로 최종 생성 물질에서는 제 2상이 관찰되지 않는 단일상이 만들어지는 것을 Fig. 16의 결정상 비교를 통해서 확인할 수 있다. 하지만 그 전기화학적 특성은 Fig. 17의 충/방전 곡선을 비교해 보았을 때 방전용량에서 크게 차이가 남을 확인 할 수 있다. 본 실험에서는 방전용량이 40mAh/g와 12mAh/g 으로 약 4배 정도의 차이를 보였다. 이러한 차이를 규명하기 위하여 물질의 합성 과정에서 차이가 있을 것이라 예상하고, 수분의 영향을 받지 않은 상태의 혼합 분말 (a)와 수분의 영향을 충분히 받은 상태의 혼합 분말 (b), 각각의 열처리 시 합성과정을 XRD, SEM을 통하여 비교해보았다.

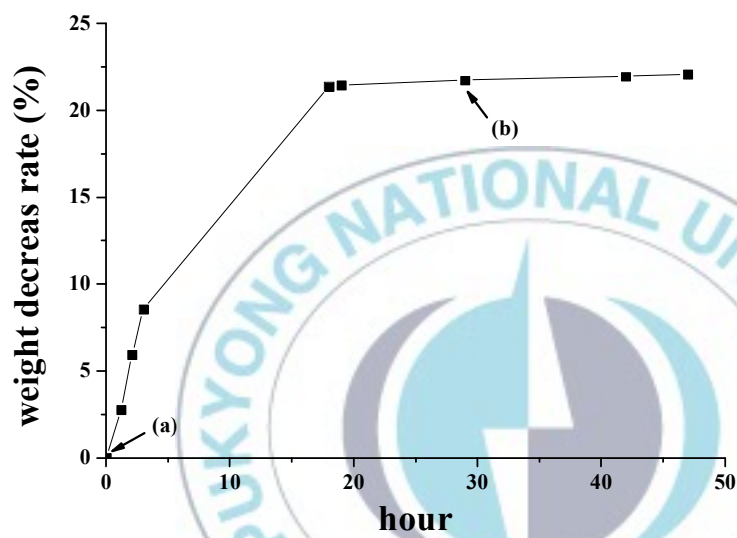
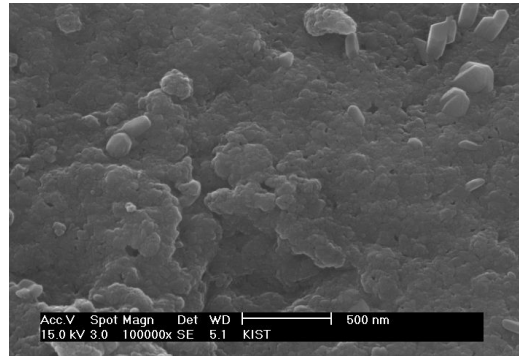
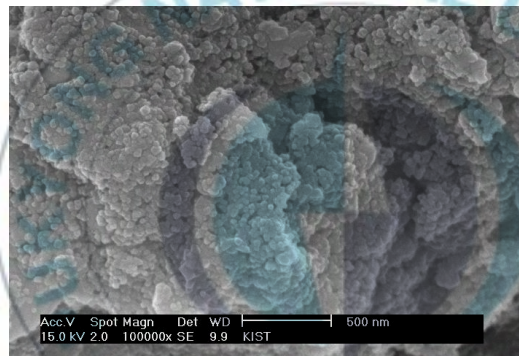


Fig. 12 The effect of moisture on the weight loss at room temperature over time.



(a)



(b)

Fig. 13 SEM images of the mixed raw materials about the effect of moisture (a) is before and (b) is after.

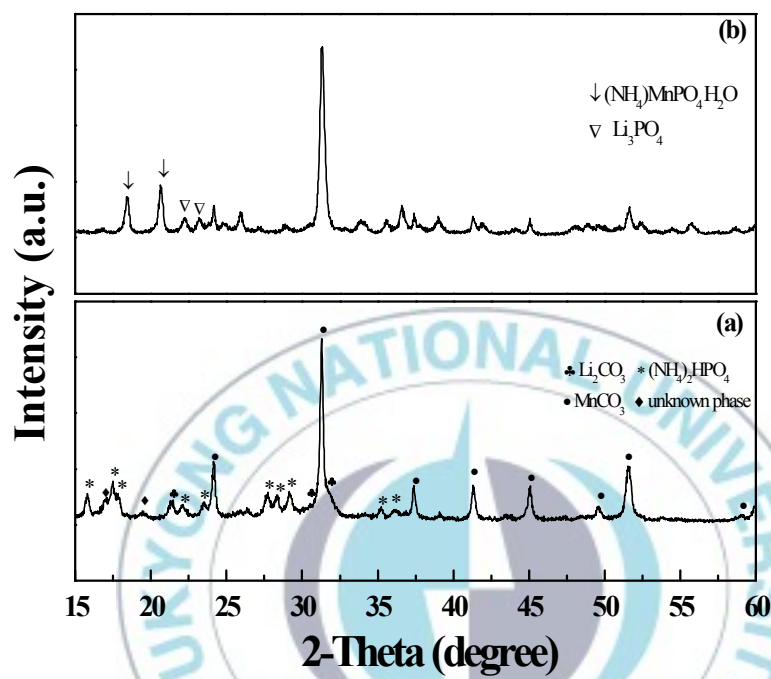


Fig. 14 XRD patterns of the mixed raw materials about the effect of moisture (a) is before and (b) is after.

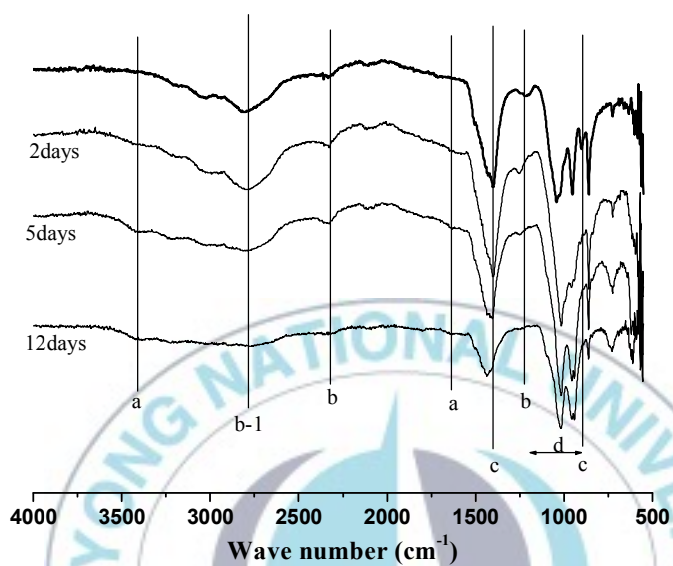


Fig. 15 FT-IR spectrum variation of the mixed raw materials at room temperature over time. (peak is concerned: a is H₂O, b is (NH₄)₂HPO₄, C is Li₂CO₃, d is P-O bending stretch)

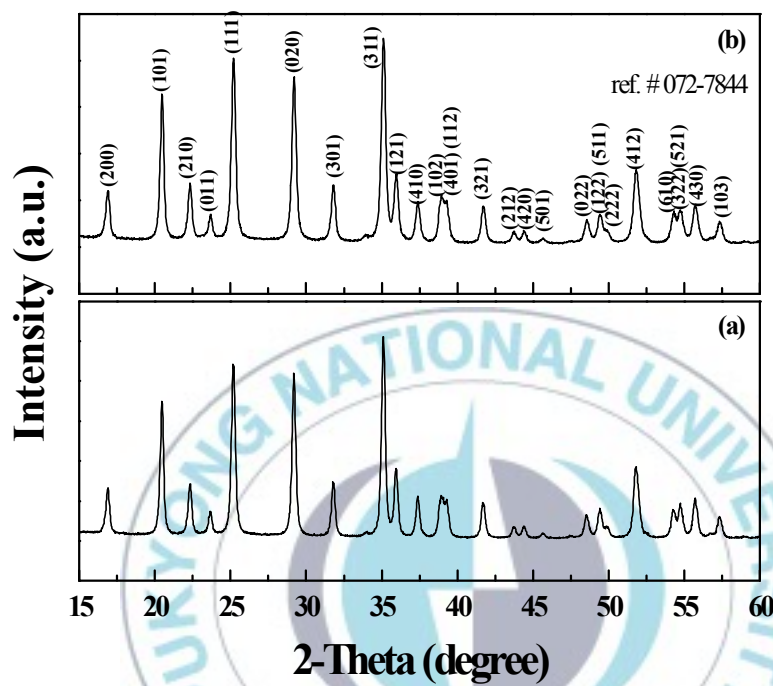


Fig. 16 XRD patterns of LiMnPO_4 but mixed raw materials is different. The effect of moisture (a) is before and (b) is after.

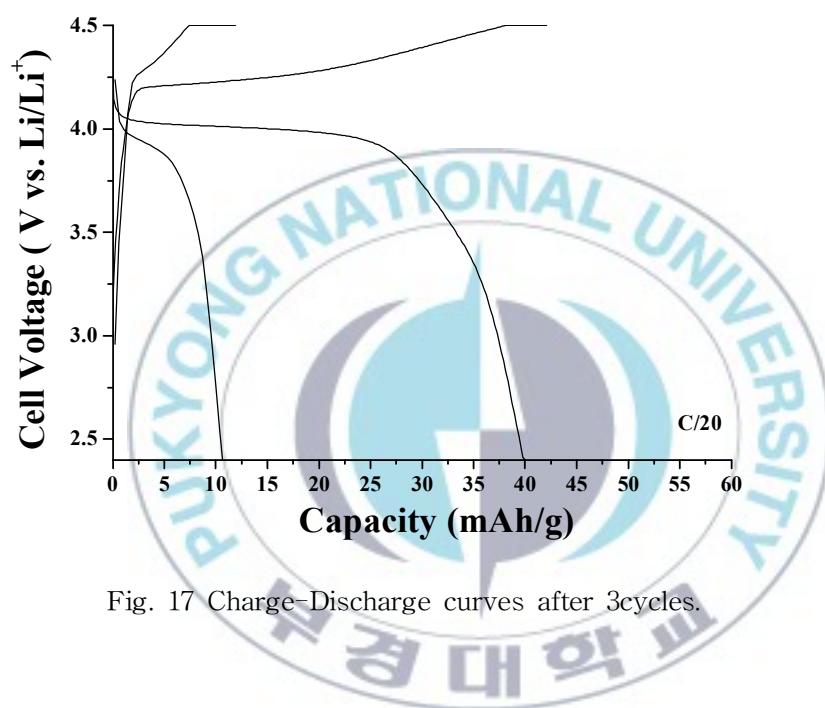


Fig. 17 Charge-Discharge curves after 3cycles.

3.3.1.2 LiMnPO₄ 합성 과정의 차이

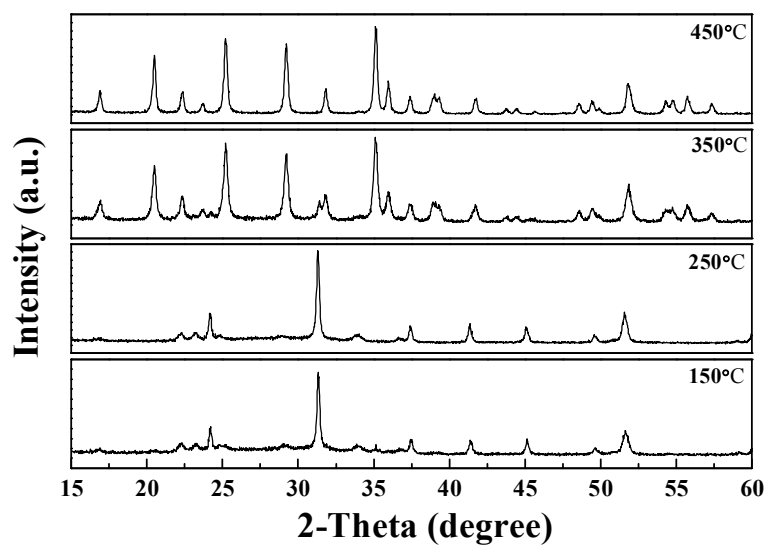
수분의 영향을 받지 않은 상태의 혼합 분말 (a)와 수분의 영향을 충분히 받은 상태의 혼합 분말 (b)를 공기 중에서 열처리 하며 각 온도 별로 상변화를 관찰해보았다. Fig.18에 온도 증가에 따라 100°C 간격으로 XRD결과를 나타내었다. (a)와 (b) 상태의 분말 모두 450°C에서 제2상은 관찰되지 않는 단일상의 LiMnPO₄가 만들어지는 것을 볼 수 있다. 하지만 150°C에서 350°C사이의 온도에서 LiMnPO₄가 합성되는데 차이가 있음을 보여준다. 수분의 영향을 받기 전의 상태인 (a)의 혼합분말은 250°C~350°C에서 MnCO₃가 분해되며 350°C에서 LiMnPO₄가 합성되는 과정을 보여준다. 하지만 수분의 영향을 충분히 받은 상태인 (b)의 혼합분말은 raw 상태에서 일부 생성되었던 (NH₄)MnPO₄ 상으로 인해서 250°C에서 소량의 LiMnPO₄가 관찰되고 350°C에서 (a)와 동일하게 MnCO₃가 분해되며 LiMnPO₄가 합성되는 과정을 보여준다. 다시 말해, 혼합분말이 수분의 영향을 충분히 받게 되는 경우에는 raw 상태에서 생성된 (NH₄)MnPO₄로 인해서 LiMnPO₄가 합성되는데 각기 다른 온도에서 합성이 이루어질 수 있는 Mn source가 두 종류가 존재한다는 것을 보여주고 있다. 이러한 점은 bimodal적 미세구조를 형성하여 비정상 결정립 성장을 이룰 수 있는 요소가 되며 균일한 LiMnPO₄를 합성하는데 저해인자로 작용할 것임을 예상해볼 수 있다.

이러한 예상은 Fig. 19의 미세구조의 변화와 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. 열처리 온도가 증가됨에 따라 수분의 영향을 받지 않은 (a) 상태의 혼합분말은 amorphous상태에서 350°C에 이르면 MnCO₃ 분해로 인해 미세구조가 250°C에서와 명확히 변화하며 50nm 이하의 미세한 LiMnPO₄가 합성된다는 것을 Fig. 18의 XRD 결과와 비교하여 알 수 있다. 하지만 수분의 영향을 충분히 받은 (b)상태의 혼합분말의 경우는 (a)상태의 변화와는 다르게 amorphous 상태는 존재하지 않으며 온도가 증가할수록 입자크기가 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 각 source가 혼합 상태에서 250°C에 이르면 XRD 결과

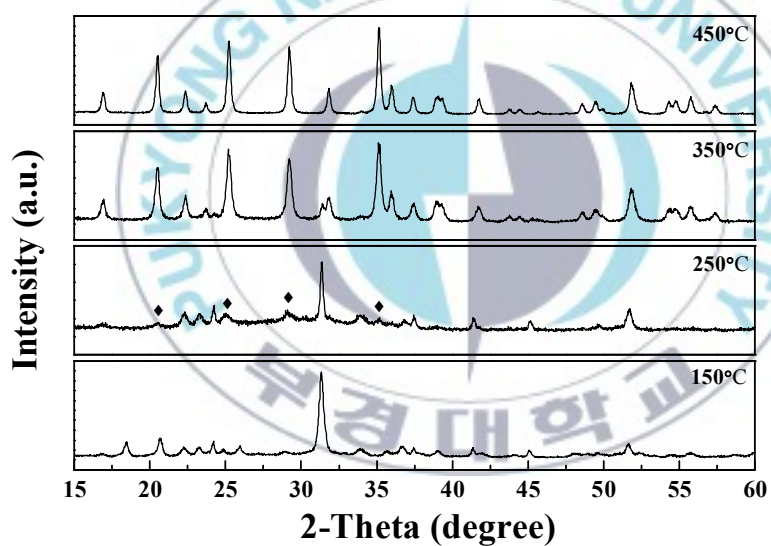
에서 보여 주었듯이 소량의 LiMnPO_4 가 생성 및 성장하고, 350°C 에 이르면 MnCO_3 분해에 의한 미세한 LiMnPO_4 입자의 생성으로 큰 입자와 작은 입자가 공존하는 bimodal 적인 미세구조를 보여주는 것을 확인할 수 있다. 이로 인해서 350°C 이상의 온도에서는 비정상 결정립 성장을 일으킬 수 있는 구동력이 존재하게 되며 전체적으로 LiMnPO_4 의 입자 크기도 커졌음을 알 수 있다. 비정상 결정립 성장이 일단 시작되면 대형 결정립은 시간에 비례하여 계속적으로 성장해 나가기 때문에 전반적인 입자 크기도 커졌다고 할 수 있다.

다시 말해서, 혼합 공정에서 혼합분말은 수분의 영향에서 급격히 영향을 받으며 그 물질의 화학조성의 변화를 가져온다. 이 변화는 250°C , 350°C 의 각기 다른 온도에서 LiMnPO_4 가 생성될 수 있는 $(\text{NH}_4)\text{MnPO}_4$, MnCO_3 의 두 종류의 Mn source를 형성하게 되고, 이로 인해서 그 미세구조는 bimodal 적인 미세구조를 형성하게 된다. 이로 인해서 LiMnPO_4 가 합성 되는 조건에서 비정상 결정립 성장을 일으킬 수 있는 요인으로 작용하게 되며 그 전기화학적 특성에 큰 영향을 미칠 수 있는 요소로 작용할 수 있다는 것을 합성과정을 지켜봄으로써 알 수 있다.





(a)



(b)

Fig. 18 XRD patterns at different temperatures, the effect of moisture (a) is before and (b) is after. (◆ is LiMnPO_4 peak)

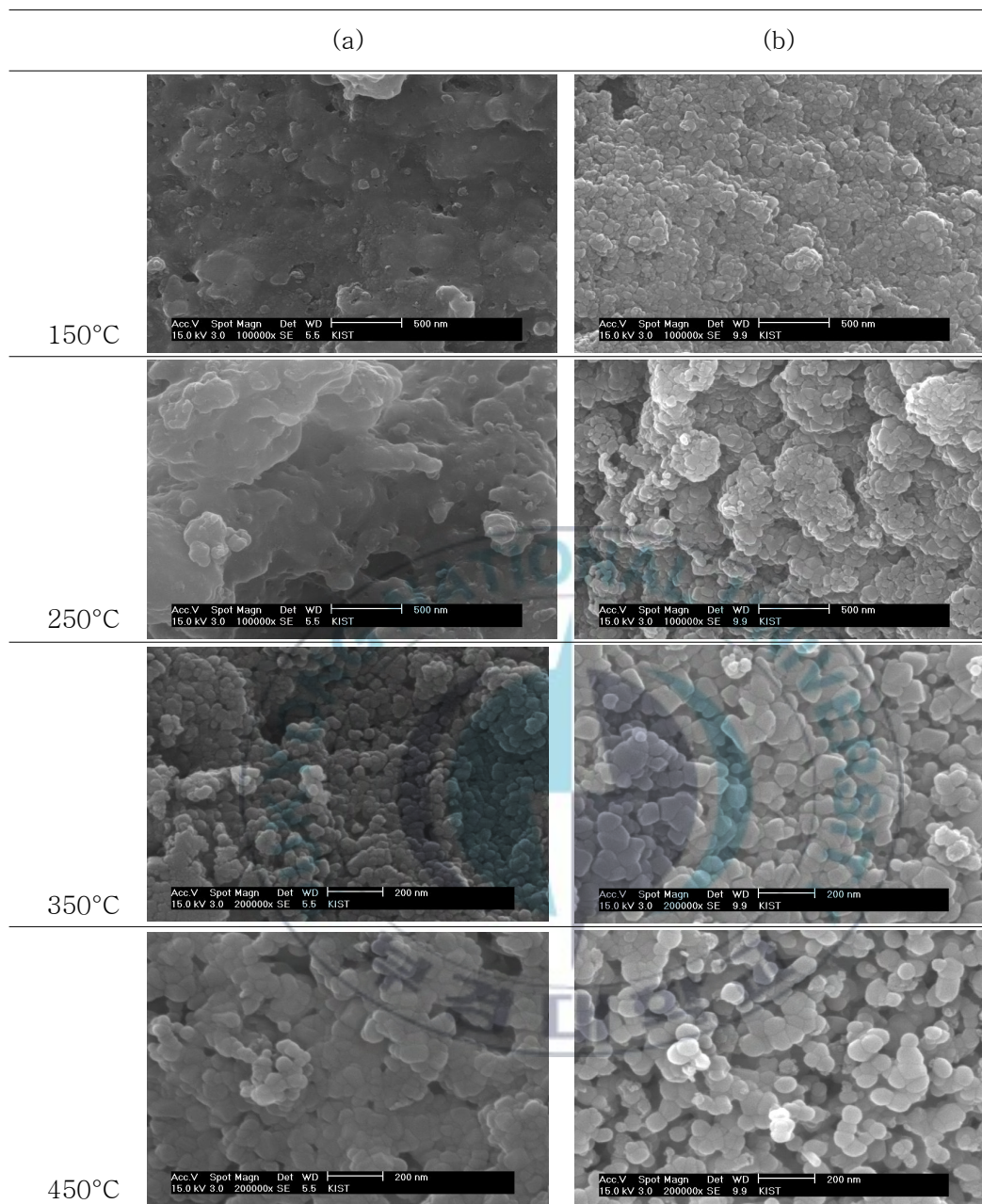


Fig. 19 SEM images at different temperatures, the effect of moisture (a) is before and (b) is after.

3.3.1.3 혼합 공정의 차이에 따른 전기화학적 특성 비교

이러한 합성과정의 차이를 비교함으로써 350°C가 LiMnPO_4 를 합성하는데 가장 낮은 온도일 것이라 판단하고 350°C에서 10시간 동안 열처리 하여 LiMnPO_4/C 를 합성하였다. 그 결과 수분의 영향을 받지 않은 상태와 수분의 영향을 받은 상태의 혼합 분말은 열처리 후 제 2상은 관찰되지 않았으며, 미세구조와 결정성에서 차이를 보였다. Fig. 20와 Table. 8에 그 결과를 나타내었다. 미세구조에서 혼합공정에서 수분의 영향을 충분히 받은 상태에서 열처리된 (b)의 경우 혼합공정에서 수분의 영향을 받지 않은 상태에서 열처리된 (a)와 비교하여 입자 크기가 커졌음에도 불구하고 FWHM (the full width at half-maximum)의 값이 더 크게 측정된 것을 확인 할 수 있다. 또한, (b)의 경우는 평균 결정립 크기보다 3~4배 정도의 300nm 정도로 큰 입자가 일부 존재하여 bimodal 적인 미세구조를 가지는 것을 볼 수 있다. 이러한 차이는 앞서 관찰된 합성되는 과정에서 수분의 영향을 충분히 받은 경우 형성된 Mn source ($(\text{NH}_4)\text{MnPO}_4$)로 인해서 250°C에서 일부 생성된 LiMnPO_4 입자로 인하여 비정상 결정립 성장을 일으킨 결과라고 할 수 있다.

이로 인해서 쉽게 간과되었던 혼합공정에서의 수분의 영향이 동일한 온도에서 혼합 물질을 열처리 하였음에도 불구하고 수분의 영향을 거의 받지 않은 (a)의 경우는 ~80nm 정도의 입자 크기를 가지며 수분의 영향을 충분히 받은 (b)의 경우는 100nm~300nm 정도의 입자 크기를 보였다. 이로 인해서, 그 전기화학적 특성에서 뚜렷한 차이를 보여주었다.

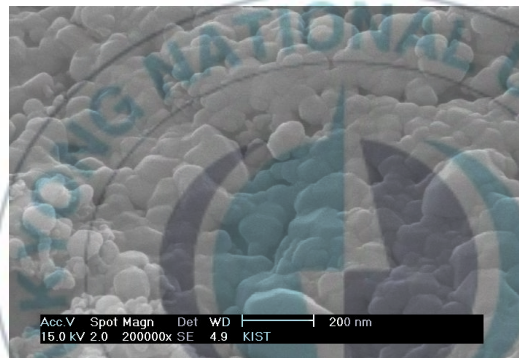
전기화학적 특성의 비교는 30°C에서 C/20의 rate 그 특성을 비교를 하였다. 그 결과를 Fig. 21에 충/방전 곡선으로써 나타내었다. 수분의 영향을 받지 않은 혼합 분말을 사용하였을 경우 (a)와 수분의 영향을 충분히 받은 혼합 분말을 사용하였을 경우 (b)를 비교하여 보았을 때 그 방전용량은 86mAh/g, 9mAh/g 로 큰 차이를 보였다.

Table. 8 Comparion of FWHM (the full width at half-maximum) values.

	FWHM (deg)				
	(200)	(101)	(111)	(020)	(311)
(a) 350_10h	0.2858	0.2622	0.2853	0.2706	0.2650
(b) 350_10h	0.3119	0.2823	0.3208	0.3154	0.3102



(a)



(b)

Fig. 20 SEM images of LiMnPO_4

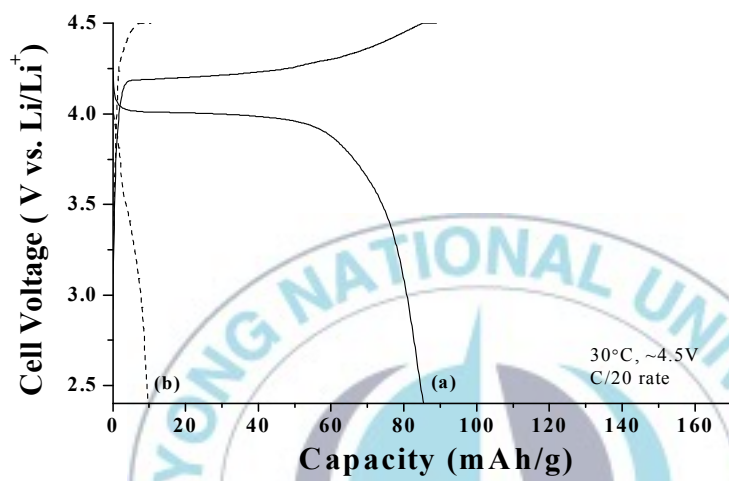


Fig. 21 Charge-Discharge curves after 3 cycles.

3.3.2 합성온도에 따른 전기화학적 특성 비교

고상반응법을 이용하여 그 합성과정을 지켜봄으로써 LiMnPO_4 를 합성하는데 350°C 가 가장 낮은 온도라는 것을 알 수 있었다. 우수한 결정성을 유지하면서 낮은 온도에서 LiMnPO_4 를 합성 할 수 있다는 것은 우수한 전기화학적 특성을 이끌어내는데 매우 중요한 인자로 작용한다. 앞선 지식을 바탕으로 하여 얻어진 상태의 혼합 분말의 최적화할 수 있는 합성 온도를 찾기 위하여 350°C 에서 시작하여 600°C 까지 각 온도에서 10시간씩 열처리를 해보았다. 그 결과를 Fig. 22와 Fig. 23에 나타내었으며, 350°C 에서부터 제2상은 관찰되지 않았다. 하지만 그 입자 크기는 열처리 온도에 따라 80nm, 130nm, 250nm 정도로 계속해서 커졌으며, 특히 500°C 와 600°C 사이의 온도에서 급격히 입자 크기가 커졌음을 확일 할 수 있다. 이러한 경향은 LiMnPO_4 가 열처리 온도가 증가될 때에 특정 온도에서 급격히 커진다는 선행 연구의 보고와도 잘 일치한다.[16]

Fig. 24에 그 전기화학적 특성을 나타내었다. 30°C 의 test 온도에서 C/20의 rate로 55°C 에서는 C/10의 rate로 비교를 해보았다. LiMnPO_4 와 같은 olivine 구조의 물질은 리튬의 이동이 일방향으로 제한되어 입자 크기가 작아질수록 그 전기화학적 특성이 우수해진다고 알려져 있는데[16], 그러한 보고와 일치하게, 본 연구에서도 입자 크기가 증가할수록 그 방전 용량이 작아짐을 확인 할 수 있다. 입자 크기가 가장 미세한 350°C 에서 합성된 LiMnPO_4/C 의 방전용량이 86mAh/g으로 가장 우수하였다. 이러한 특성은 55°C 의 test 환경에서도 120mAh/g으로 가장 우수한 방전용량을 보였다.

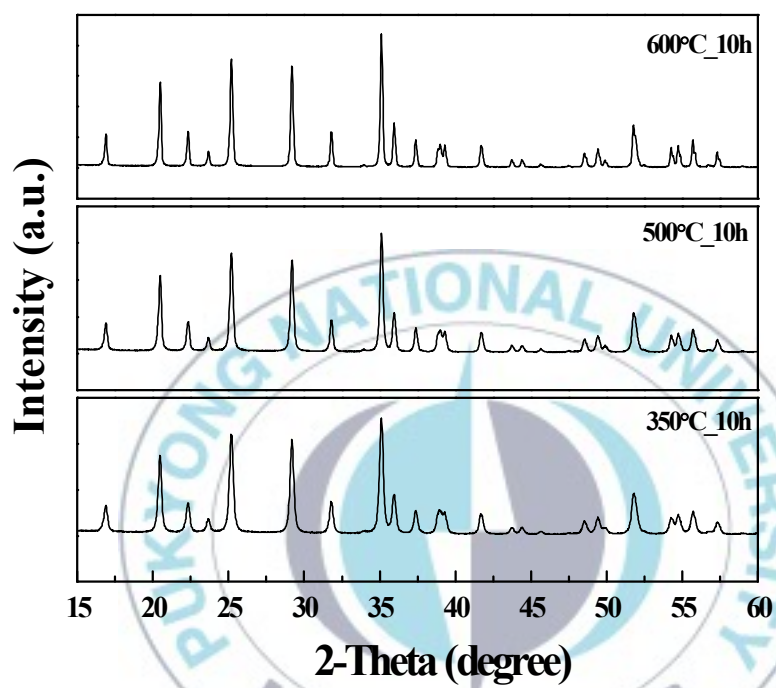
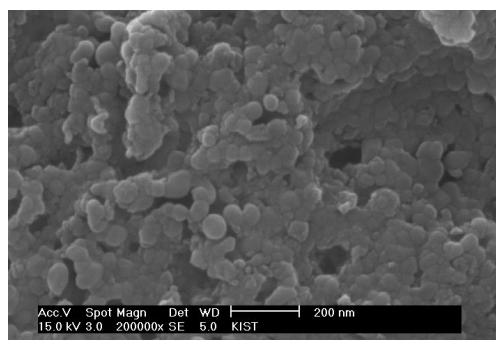


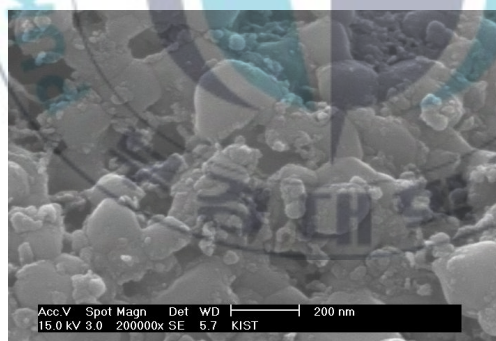
Fig. 22 XRD patterns of LiMnPO_4/C synthesized at the different temperatures.



(a)

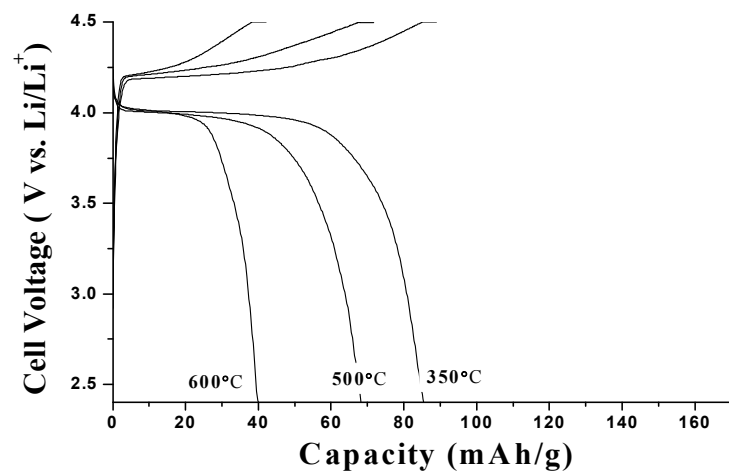


(b)

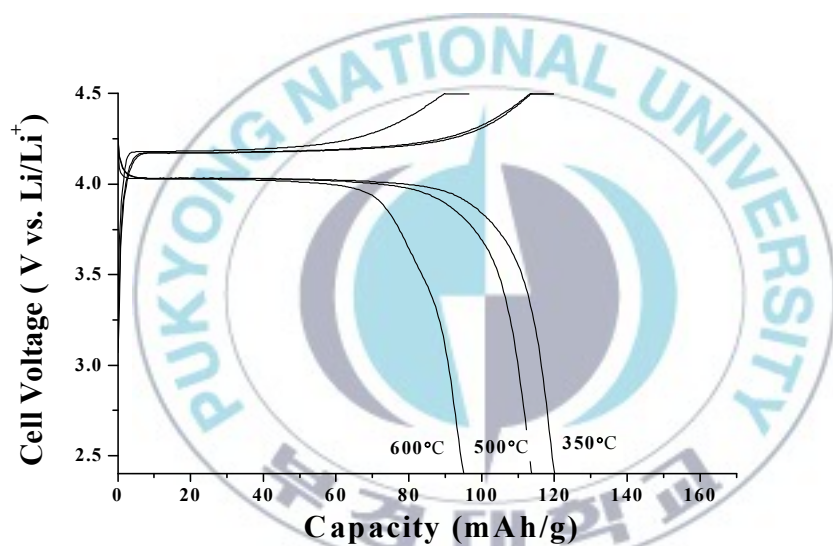


(c)

Fig. 23 SEM images of LiMnPO_4/C synthesized at the different temperatures. (a) is 350°C , (b) is 500°C and (c) is 600°C



(a)



(b)

Fig. 24 Charge-Discharge curves after 3 cycles, (a) is tested 30°C at C/20 and (b) is 55°C at C/10

3.3.3 최적화된 합성방법 및 전기화학적 특성 평가

본 연구에서는 고에너지 밀링을 이용한 고상반응법으로 350°C에서 ~80nm 정도의 입자 크기를 가지는 단일상의 LiMnPO_4 를 합성할 수 있음을 확인하였다. 그 전기화학적 특성 역시 350°C에서 합성된 LiMnPO_4 가 가장 미세한 입자 크기를 가지며 우수한 특성을 보였다. 이에, 350°C에서 합성된 LiMnPO_4 를 양극활물질로 그 전기화학적 특성을 평가해보았다. Fig. 25에 30°C와 55°C에서 측정된 충방전 곡선과 사이클 곡성을 나타내었다.

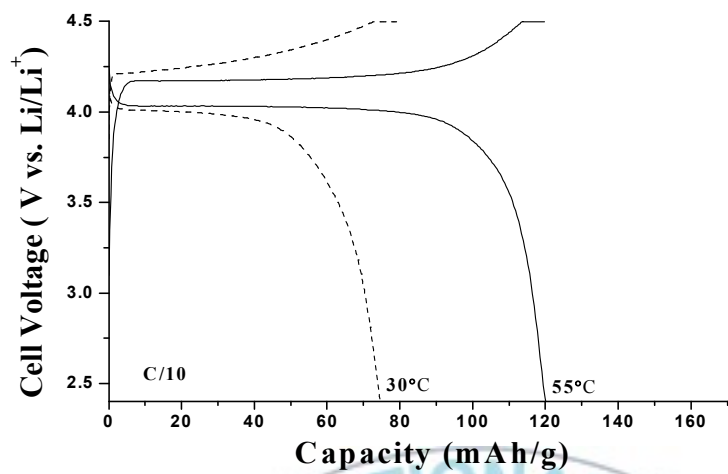
C/10의 rate에서 30°C에서는 75mAh/g의 방전용량을 나타내었지만, 55°C에서는 120mAh/g의 방전용량을 보였다. 55°C에서는 초기 cycle에서 충/방전용량이 차이가 났지만 cycle이 진행될수록 충/방 효율이 좋아지는 것을 확인할 수 있다. 또한 50cycle 이후에 방전용량은 30°C에서 test 된 경우 68mAh/g으로 9% 감소, 55°C에서 test 된 경우는 113mAh/g으로 6% 감소를 보였다. 기존에 알려진 J-T 효과에 의한 Mn 용출로 고온의 환경에서 test 시 나타나는 용량 감소[14,19]는 보이지 않았다. 오히려 55°C에서 test 된 cell 이 더 나은 retention을 보였다.

cell test 온도가 25°C 증가함으로써 방전 용량이 60% 증가하였다. 이러한 원인을 확인하기 위하여 각 test 온도에서 impedance를 측정하였다. Fig. 26에서 보는 것처럼 온도가 증가됨에 따라 전해질 저항 및 양극활물질의 계면저항이 1/2 정도 크게 감소하는 것을 볼 수 있다. 액체 전해질을 사용함으로써 25°C의 온도 증가가 전기화학적 특성에 크게 영향을 미쳤음을 알 수 있다.

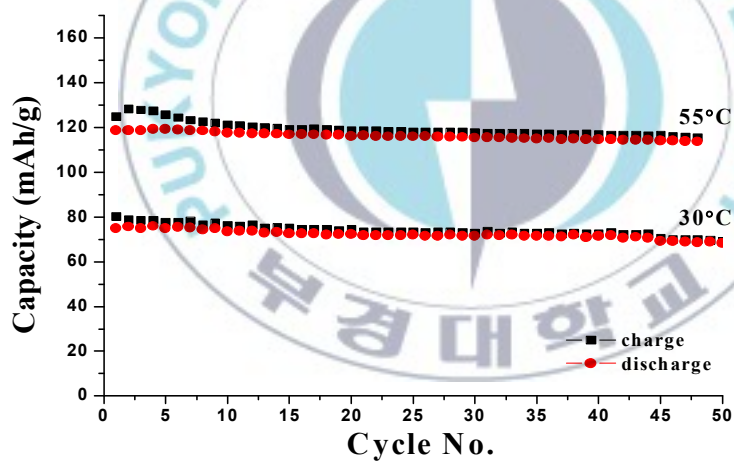
또한, 55°C의 온도에서 cycle 특성이 우수한 점을 감안하여 cutoff 전압을 4.8V 까지 늘려서 test를 해보았다. 이 경우는 C/10과 1C의 rate에서 비교를 하였다. Fig. 27의 충/방전 특성에서는 C/10의 rate에서 130mAh/g의 방전용량을 1C의 rate에서는 97mAh/g의 방전 용량을 보였다. C/10의 rate에서 초기 5cycle로 진행됨에 있어 충/방 효율이 떨어지는 것처럼 보였지만 이후 1C rate에서 충/방전이 안정되며 충/방 효율이 99%까지 증가되었다. 50cycle 후

방전 용량은 82mAh/g 으로 15%의 방전용량 감소를 보였다. 이는 전류밀도가 증가되면서 충/방곡선에서도 보여지듯이 충/방 곡선의 평탄전압이 크게 벌어지기 때문이라고 할 수 있다. olivine 구조의 물질처럼 리튬의 삽입/탈리에 대해서 고용체를 형성하기 어려운 물질은 리튬이 존재하는 상 (LiMnPO_4)와 리튬이 탈리된 상 (MnPO_4) 사이에서 two-phase 반응을 일으킨다. 이러한 특성은 충/방 곡선에서 충전 및 방전 시에 평탄하게 나타나는 부분으로 알 수 있다. 그래서 충전 및 방전 시의 평탄하게 나타나는 부분의 차이는 리튬의 삽입과 탈리에 대한 활성화 에너지 장벽 (ΔE_{Li})이라고도 볼 수 있다. ΔE_{Li} 의 값이 커질수록 리튬의 이동은 어려워지고 충/방전 특성은 나빠지는 것을 입자 크기가 커짐에 대해서나 cell test 온도에 따른 차이에서 확인 할 수 있었다. 특히, 이러한 특징은 C/10 rate에서는 $\Delta 0.18\text{V}$ 의 일정한 차이를 보이지만 보다 더 높은 전류 밀도인 1C의 전류밀도에서 ΔE_{Li} 는 측정하기 힘들 정도로 큰 차이를 보이며 cycle 특성에서도 15% 정도의 감소를 보였다.





(a)



(b)

Fig. 25 Charge-Discharge curves after 3 cycles and tested 30°C at C/20 (a), (b) cycling performances at different temperatures.

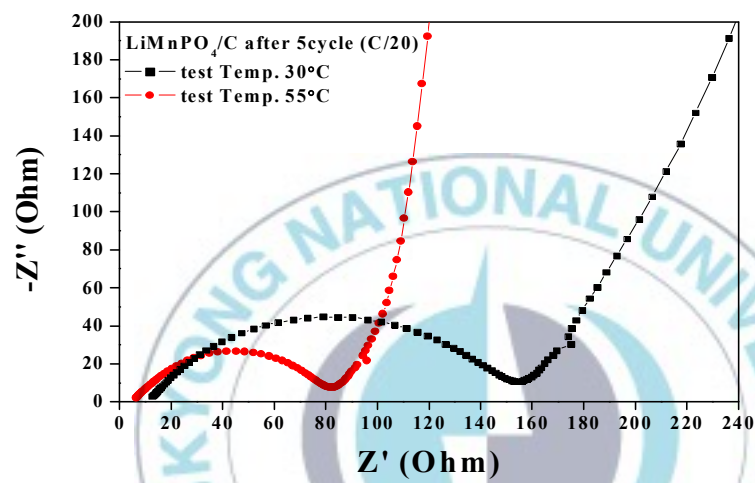
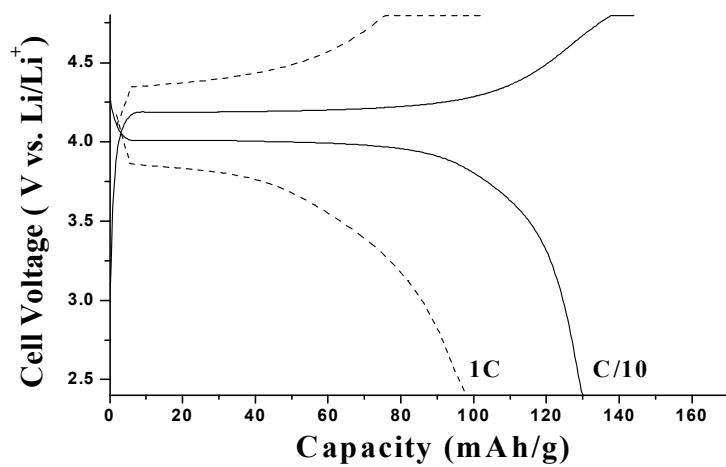
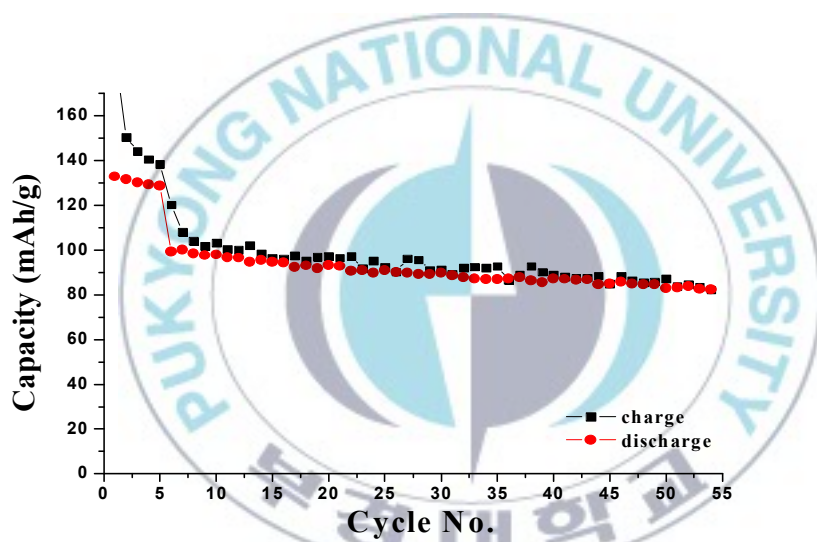


Fig. 26 Impedance spectra of LiMnPO₄/C at different test temperatures.



(a)



(b)

Fig. 27 Charge-Discharge curves after 3 cycles and tested 55°C (a),
(b) cycling performances and both cut-off voltage is 2.4V~4.8V

제 4장 결 론

고상반응법을 이용하여 LiMnPO_4/C 를 합성함에 있어서 혼합공정은 중요한 요소로 작용하였다. 특히, 밀링 후 혼합 분말을 상온에서 수분에 방치했을 경우 초기 급격하게 수분과 반응하여 지속적인 혼합분말의 무게 감소를 일으켜 혼합분말의 미세구조 및 결정 상이 변화였다. 이러한 변화는 LiMnPO_4 가 합성되는데 있어서 각기 다른 온도에서 합성될 수 있는 요소를 만들었으며 최종 생성물질의 입도 분포 및 결정성에 큰 차이를 가져왔다. 그 결과 전기화학적 특성에서도 큰 차이를 보이는 것을 확인 할 수 있었다. 그 차이는 다음과 같다고 할 수 있다.

a) 혼합 공정에서 수분의 영향을 받지 않은 상태



b) 혼합 공정에서 수분의 영향을 충분히 받은 상태



또한, 혼합공정을 최적화함으로써 고상반응법으로 350°C 의 매우 낮은 온도에서 80nm 정도의 미세하고 균일한 LiMnPO_4/C 를 합성할 수 있었다. 그 전기화학적특성도 55°C 의 test 환경에서 C/10의 rate에서 130mAh/g, 1C의 rate에서 97mAh/g의 매우 높은 방전용량을 얻을 수 있었다. 이때 Mn^{3+} 이온에 대한 Jahn-Teller 효과에 대한 용량 감소는 관찰되지 않았다.

이후 추가적으로 카본 코팅 및 입자의 응집을 제어한다면 더욱 우수한 전기화학적 특성이 기대된다.

Reference

- [1] D. Linden, Handbook of Batteries, 2nded, McGrawHill(1994).
- [2] M. Wakihara, O. Yamamoto, Lithium Ion Batteries. (1999).
- [3] D. Aurbach, A. Schechter, Electrochimica Acta 46 (2001) 2395.
- [4] P. G. Bruce, Chem. Commun. , 19 (1997) 1817.
- [5] B. D. Pietro, M. Patriarca, B. Scrosati, Syn. Met., 5 (1982) 1.
- [6] 日本工業新聞社, Rechargeable Lithium-ion Battery. 2000.
- [7] J. Cho, G. Kim, Electrochem. Solid-State Lett. 2 (1999) 253.
- [8] R. Koksang, J. Barker, H. Shi, M.Y. Saidi, Solid State Ionics 84 (1996) 1.
- [9] G.G. Amatucci, J.M. Tarascon, L.C. Klein, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 1114.
- [10] 리튬이차전지의 원리 및 응용, 박정기 외 14인, 홍릉출판사 (2010)
- [11] S. Tobishima and J. Tamaki, J. Power Sources, 81-82 (1999), 882.
- [12] W. F. Howard, R. M. Spotnitz, Journal of Power Sources, 165, 887-891 (2007)
- [13] H. Gwon, D.H.Seom S.W.Kim, J.S.Kim and Kisuk Kang, Adv. Funct. Mater. (2009) 19, 3285-3292
- [14] Marca M. Doeff, Yaoqin Hu, Frank McLarnon, and Robert Kostecki, Electrochemical and Solid-State Letters, 6 (10) A207-A209 (2003)
- [15] Heike Gabrisch, James D. Wilcox, and Marca M. Doeff Electrochemical and Solid-State Letters, 9 (7) A360-A363 (2006)
- [16] Z. Bakenov, I. Taniguchi, Electrochemistry Communications, 12 (2010) 75-78
- [17] Y. Wang et al. / Solid State Communications 150 (2010) 8185

- [18] H. Fang, L. Li, and G. Li, Chemistry Letters Vol.36, No.3 (2007)
- [19] Guohua. L, H. Azuma, and M. Tohda, Electrochemical and Solid-State Letters, 5 (6) A135–A137 (2002)
- [20] B. Kang and G. Ceder, Journal of The Electrochemical Society, 157 7A808–A811 2010
- [21] D. Wang, C. Ouyang, T. Drezen, I Exanar, A. Kay, N. H. Kwon, P. Gouerec, J. H. Miners, M. Wang, and M. Gratzel, Journal of The Electrochemical Society, 157 (2) A225–A229 (2010)
- [22] M. Yonemura, A. Yamada, Y. Takei, N. Sonoyama, and R. Kanno, Journal of The Electrochemical Society, 151 (9) A1352–A1356 (2004)
- [23] I. Yoshimatsu, T. Hirai, J. Yamaki, J. Electrochem. Soc., 135 (1988) 2422.
- [24] A. R. Armstrong, P. G. Bruce, Nature 381 (1996) 499.
- [25] T. Ohzuku, “Lithium batteries: New materials, Development and perspectives” (1994) 239.
- [26] J. B. Goodenough, Solid State Ionics, 69, 201–211 (1994)
- [27] C. Delmas, M. Maccario, L. Crougennec, F.L. Cras and F. Weill, Nature materials, vol 7 (2008)
- [28] Shannon, R.D. & Prewitt, C.T. Effective ionic radii in oxides and fluorides, Acta Crystallogr. B25, 925–946 (1969)
- [29] C. Delacourt, L. Laffont, R. Bouchet, C. Wurm, J. B. Leriche, M. Morcrette, J. M. Tarascon, and C. Masquelier, J. Electrochem. Soc., 152, A913 2005.
- [30] G. Y. Chen, J. D. Wilcox, and T. J. Richardson, Electrochem. Solid-State Lett., 11, A190 2008.
- [31] A. Yamada, M. Yonemura, Y. Takei, N. Sonoyama, and R. Kanno,

Electrochem. Solid-State Lett., 8, A55 2005.

[32] L. Wang, F. Zhou, and G. Ceder, Electrochem. Solid-State Lett., 11, A94 2008.

[33] M. Yonemura, A. Yamada, Y. Takei, N. Sonoyama, and R. Kanno, J. Electrochem. Soc., 151, A1352 2004.

[34] U. Von Sacken, E. Nodwell, A. Sundher, J.R. Dahn, Solid state ionics, 69, 284 (1994)

[35] E. Peled : Chap. 3, J. P. Gabano Ed.; "LITHIUM BATTERIES," Academic Press, New York (1983)

[36] D. Wainwright, R. Shimizu, J. Power Sources, 35 ,59 (1991)

[37] J. B. Goodenough, A. Manthiram and B. Wnetrzewski, J. Power Sources, 269, 43 (1993)

