LiFePO₄/C의 carbon coating 방법 및 다공성 구조 형성에 의한 전기화학적 특성 개선

공기천* · 주재백
홍익대학교 화학공학과

(2014년 10월 13일 접수 : 2014년 11월 19일 수정 : 2014년 11월 19일 채택)

Improvement of Electrochemical Performance of LiFePO₄ by Carbon Coating and Morphology Control into Porous Structure

Ki Chun Kong* and Jeh Beck Ju

Department of chemical engineering, Hong ik University, 94 Wausan-ro, Mapo-gu, Seoul, 121-791, Republic of Korea

(Received October 13, 2014 : Revised November 19, 2014 : Accepted November 19, 2014)

초 록

본 연구에서는 리튬이온 이차전지 양극 활물질로 사용되는 LiFePO₄ 활물질을 이용하여 전지를 제조한 후 그 특성들을 평가하였다. 공침법을 이용하여 FePO₄ 전구체를 합성한 후 생성된 전구체에 리튬을 합성시키며, 열처리를 통하여 활물질을 생성시킨다. 열처리 온도에 의한 결과 중 750°C에서의 결과가 가장 우수함을 확인하였으며 전도성을 확보하기 위하여 카본을 코팅하는 방법을 물리적 코팅 방식과 화학적 코팅방법으로 나누어 실험하였으며 물리적 카본 코팅의 결과 6wt%를 코팅했을 때 125 mAh/g의 용량을 보였으며 화학적 코팅에서는 코팅하지 않은 기본 활물질 보다 약 40%의 성능향상을 보여 130~140 mAh/g 대의 활물질 용량을 보였다. 다공성 구조체를 형성하기 위하여 nanocomposite을 투입한 실험에서는 Al₂O₃를 첨가한 활물질이 porous 형태의 구조체를 형성하고 SiO₂를 첨가한 활물질 보다 132 mAh/g의 용량으로 우수함을 알 수 있었다.

Abstract : In this study, the method to improve the electrochemical performance of LiFePO₄ by carbon coating and morphology control into porous structure was studied. The synthesis of LiFePO₄ was done by coprecipitation method by two step procedure. In the first step FePO₄ precursor was synthesized by coprecipitation method, followed by impregnation of lithium into the precursor at 750°C. The carbon coating was done by both physical and chemical coating processes. Using the physical coating process, the amount of coating layer was 6% and the capacity achieved was 125 mAh/g. In case of chemical coating process, the active material delivered 130~140 mAh/g, which is about 40% improvement of delivered capacity compared to uncoated LiFePO₄. For the morphology control into porous structure, we added nano particles of Al₂O₃ or SiO₂ into the active materials and formed the nanocomposite of (Al₂O₃ or SiO₂)/LiFePO₄. Between them, SiO₂/LiFePO₄ porous nanocomposite showed larger capacity of 132 mAh/g.

Keywords : Lithium ion battery, LiFePO₄, conductive carbon, additive

*E-mail: kckong@cmpartner.com

1. 서 론

최근 들어 이차전지의 새로운 요구는 높은 가역용량과 함께 짧은 충전시간, 긴 수명, 고 안전성과 같은 특징들을 가진 활물질 개발이 주로 이루어지고 있다. 이러한 요구들은 넓은 범위에서 새로운 활물질에 대한 연구 및 기본적인 양극, 음극 활물질의 이론 용량에 대한 가역적 에너지의 증가를 목표로 하고 있다고 해도 무방할 것이다. 그러나 새로운 조성에 대한 물질 및 고급 재료를 찾아 성질을 개선하는 것은 이차전지의 한 부분일 수밖에 없으며 무엇보다 중요한 것은 현재 이차전지를 깊이 이해하고 궁극적인 성능에 대한 최적화가 답이 될 수 있다.¹⁾

LiFePO₄는 Fe³⁺/Fe²⁺에서 3.2 V 정도의 작동전압을 가지고 있지만 다중산 음이온 PO₄²⁻로 대체함으로써 P-O의 강력한 공유결합에 의해 3.4 V 전압을 얻을 수 있다.²⁻⁶⁾ LiCoO₂를 대체하려는 LiFePO₄ 활물질은 170 mAh/g의 이론용량과 가역적 리튬의 삽입이 3.4 V(vs. Li⁺/Li) 영역에서 보여진다.⁷⁻⁸⁾ LiFePO₄는 대형 고출력의 리튬이온전지에 적용이 가능하며 저비용(low cost)과 풍부한 기본 원료, 환경오염이 적다는 것도 타 활물질에 비해서 큰 장점이 될 수 있다. 그러나 LiFePO₄ 장애물은 낮은 전기전도도와 낮은 이온 전도도에 있다. 상온에서의 LiFePO₄의 전기전도도는 10⁻⁹~10⁻¹⁰ S/Cm⁹⁾, LiCoO₂ (~10⁻³ S/Cm)보다 작고 LiMn₂O₄ 의 2×10⁻⁵~5×10⁻⁵ S/Cm) 보다도 낮다.¹⁰⁻¹¹⁾ 이러한 단점을 해결하기 위하여 전도성을 지닌 물질을 LiFePO₄ 표면에 코팅하여 전기 전도성을 향상시키려는 노력이 계속 이어지고 있다. 상기의 전도성을 향상시키기 위해서 일반적으로 LiFePO₄ 표면에 탄소를 코팅하게 된다. 탄소 코팅은 일반적으로 분산된 탄소를 활물질 입자 표면에 안정적으로 고착시키는 것으로 전자 전이를 위한 경로를 제공함으로써 C-rate 특성을 향상시키고, 한정된 용량의 증가를 가져오며, 결과적으로 전기전도도와 전기화학적 특성을 개선할 수 있다.¹²⁻¹⁴⁾

상기의 단점으로 지적되어온 전기, 이온 전도성을 높이기 위하여 본 연구에서는 기초적인 활물질을 합성하고 전지의 기본 성능을 확인한 뒤 카본코팅 방법을 물리적 방식과 화학적 방식으로 나누어 실험하여 전기화학적 특성을 조사하였으며, 전지의 성능과는 무관하지만 입자와 입자 사이의 간격을 충분하게 띄워 줄 수 있는 nanocomposite의 Al₂O₃와 SiO₂를 투입하여 활물질 내의 기공을 다수 형성, 다공성 구조를 만들어 전해질과의 접촉 면적을 넓혀 활물질의 성능을 향상시켜 LiFePO₄의 전기화학적 특성을 개선한 결과를 얻고자 한다.

2. 실험 방법

2.1. 전구체 제조

본 공침에 합성된 시약으로는 FeSO₄·7H₂O(Daejung, 98~102.5%)와 (NH₄)₂HPO₄(Aldrich, 98+%)을 각각 D.I. water에 2~3시간 정도 충분히 용해하며 이때의 몰 비는 Fe : PO₄ = 1 : 1로 진행하였다.

상기 준비되어 있는 용액을 고속 회전형 교반기에 서서히 투입하여 합성을 진행하며 투입이 완료된 후 약 3시간정도 교반을 진행한 후 합성된 slurry를 필터를 장치한 세척 시스템에 넣고 아스피레이터를 이용하여 D.I. water로 충분히 세척한다. Slurry cake을 80°C Dry oven에 넣고 약 24시간 건조한 뒤 파우더를 회수하여 분쇄기(pin crusher)에 넣고 분쇄한 뒤 sieve(100mesh)를 이용하여 분급한 후 FePO₄ 파우더를 회수한다.

2.2. 활물질 제조

FePO₄와 함께 쓸 수 있는 Li source는 다양하다. Li₂C₂O₄, LiCOOH, Li₂CO₃, LiC₂O₂H₃, LiNO₃, Li₂SO₄, LiOH 등이 있으며 다양한 pH조건을 허락함으로써 산 또는 알칼리 영역에서의 다양한 합성이 가능하다. 본 실험에서는 LiOH·H₂O를 사용하였으며 MA(Mechanical ball mill) 포트에 몰 비(mol ratio) FePO₄ : LiOH·H₂O = 1 : 1 비율로 dry power 상태로 충전시킨 후 지르코니아 볼과 함께 약 60분간 처리하여 파우더를 수득하였다. 완료된 파우더는 Tube furnace를 이용하여 소성하게 된다. 이때의 소성온도는 650~850°C가 적당하며 온도가 너무 낮을 경우 결정형 형성이 어려우며 상대적으로 온도가 너무 높을 경우에는 입자가 비대하게 성장하여 활물질의 성능에 좋지 않은 영향을 주기 때문이다. 본 실험에서는 온도별 입자의 영향을 관찰하였다. Gas는 N₂(99.999%) + H₂의 혼합기체를 사용하였으며 수소의 비율은 4.5%를 혼합하여 사용하였다. 열처리가 완료된 파우더는 다시 sieve를 거친 후 전지를 제조하게 된다.

물리적 코팅방법으로 카본성분을 LiFePO₄ 양극 물질과 dry powder 상태로 선 혼합한 후 H₂O 또는 solvent를 이용하여 골고루 분산시킨 활물질을 자체 제작한 코팅기를 이용하여 회전수에 변화를 주어 LiFePO₄ 표면에 코팅시킨 후 H₂O 또는 solvent 성분을 증발시켜 카본성분을 LiFePO₄ 표면에 단단히 고착시키는 습식 방법과 H₂O, solvent를 사용하지 않고 회전수 변화만으로 코팅을 하는 건식방법으로 나누어 코팅된 양극물질을 제조하였다.

화학적 코팅방법은 Isopropyl alcohol solution에 PVA(Aldrich) 1.5 wt%를 용해하여 Carbon solution을

제조하였고, Carbon 화합물을 LiFePO_4 입자와 균일하게 혼합시키기 위해 ultrasonic 분산장비를 이용하여 고르게 혼합한 뒤 600°C 의 환원분위기($\text{Ar}+\text{H}_2$ 4.5%) 하에 5시간을 소성하여 제조하였다. PVA의 경우 원료 입자의 분산성이 높아 합성물질의 열처리 시 입자 사이에 고르게 확산, 포진하여 고른 carbon layer를 형성할 것으로 보여 진다.

2.3. 전지 제조

전기화학적 특성 실험을 위한 양극물질 제조는 제조된 양극물질과 도전제(Acetylene Black), 바인더(polyvinylidene fluoride)의 양을 85:10:5 wt.%의 비율로 혼합하여 homogenizer(mixer)에서 30분 이상의 mixing과정을 거쳐 혼합반죽으로 제조하였다. 상기 제조된 혼합 반죽을 current collector인 aluminium foil 위에 도포한 후 pressing하여 전극을 제조 하였고 제조된 전극은 80°C 에서 12시간 이상 진공 건조하였다. Separator로는 다공성의 polypropylene film을 사용하였으며 전해액은 1M LiPF_6 가 함유된 ethylene carbonate (EC)/dimethyl carbonate (DMC)/diethyl carbonate(DEC) (1:1:1 by volume)을 사용하였다. 전지 조립의 모든 공정은 수분이 제어된 dry room 내에서 진행되었다. 충/방전 테스트 장비인 Maccor 및 원아텍 WBCS3000을 사용하여 전기화학적 특성과 cycle life 실험을 진행 하였고, Cut-off voltage는 2.5~4.0 V로 하였으며 충/방전 속도는 0.2 C, 0.5 C, 1 C에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. FePO_4 전구체 합성 결과

인산철 전구체(FePO_4 precursor)의 형상을 분석하고 입도분석기로 분석이 어려운 부분이 있으므로 입자를 촬영하여 모입자의 크기를 측정하기 위하여 scanning electron microscope(SEM) 장비로 분석을 진행하였다. Fig. 1(a)~(d)까지는 입자를 합성함에 있어 합성 진행 시 온도를 80, 40, 25, 10°C 로 낮추어가며 합성을 진행한 입자의 형상을 분석한 결과이다.

결과에서 알 수 있듯이 80°C 로 합성한 결과가 다른 온도에서 합성한 결과보다 미 반응 결정들이 거의 없음을 확인하였으며 기타의 온도에서는 입자의 표면에 미분들이 존재함을 알 수 있었다. 이는 합성 입자가 성장함에 있어 온도가 낮을 경우 원료의 용해도에 의한 미 반응물 일 수 있으며 인산철 전구체(FePO_4 precursor)의 균일한 형상에 많은 영향을 미칠 수 있음을 의미한다. 전구체 형성 후 XRD 분석을 의뢰하여 분석을 수행하였으나 비결정질(amorphous) 구조로

결과가 나타나 더 이상 분석을 진행하지는 못하였다.

Fig. 2는 인산철 전구체(FePO_4 precursor)에 대한 온도 변화에 대한 무게변동을 파악한 TGA/DTA 결과이다. 이 결과는 합성된 FePO_4 의 내부에 존재하는 파우더 내의 수분 및 유기물의 양을 정량화함으로써 Li를 첨가하여 합성할 때의 정확한 합성의 데이터를 도출할 수 있기 때문에 중요한 실험 결과라 할 수 있다. 분석 방법은 $20\sim 850^\circ\text{C}$ 구간에서 Air분위기로 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 조건으로 승온 시키면서 전구체의 무게변화를 측정하였다.

인산철 전구체(FePO_4 precursor)의 경우 120°C 부터 시작하여 DTA curve가 감소하기 시작하여 약 140°C 중반에 peak가 가장 낮고 다시 증가하기 시작하여 약 170°C 까지 증가하는 것을 알 수 있으며 TGA curve

Fig. 1. SEM image of co-precipitation FePO_4 precursor at various temperature. (a) 80°C , (b) 40°C , (c) 25°C , (d) 10°C .

Fig. 2. TGA-DTA curves for the FePO_4 precursor.

에서도 지속적인 무게 감소가 보이는 것으로 알 수 있다. 이것은 인산철 전구체(FePO_4 precursor)의 입자 외부 표면의 잔존 수분이 증발하고 난 후 내부 수분율의 변화를 보여주며 이 때 까지의 무게 감소는 약 전체의 약 50%정도에 해당한다. 또한 LiFePO_4 의 열처리 온도 가능 구간인 $650\sim 800^\circ\text{C}$ 을 감안할 때 전체 감소량은 약 18% 정도로 측정되었다. 따라서 계산된 내부 및 외부 수분율의 양은 전체적으로 약 $2\sim 4\text{H}_2\text{O}$ 정도로 측정되었으며 이후의 합성 시 정량적인 데이터로 활용되었다.

3.2. 활물질(LiFePO_4 active material)제조 결과

미리 준비한 FePO_4 에 대하여 정확한 무게를 산출한 결과를 토대로 Lithium Hydroxide를 용액상태로 투입한 후 Fe를 환원하기 위한 환원제로 sucrose를 사용하였고, 환원제량은 Fe대비하여 5 wt%, 6 wt%로 진행하였다. 환원제로 sucrose를 사용한 이유는 경제적인 측면과 물과의 용해성 그리고 분해가 용이하고 carbon source($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)가 다량으로 함유되어 있기 때문이다. Fig. 3은 환원제 5 wt%와 6 wt%에서의 XRD 결과를 도시하였으며 Table 1은 Lattice parameter를 비교한 것이다.

하기의 결과에서 5 wt%, 6 wt% 모두 pure한 Triphylite Fe Li. Lattice parameter를 비교한 결과에서는 두 개의 상에서 알 수 있듯이 $a(\text{\AA})=10.328434 / 10.329414$, $b(\text{\AA})=6.004771 / 6.008417$, $c(\text{\AA})=4.693783 / 4.690683$ 로 상호 일치하는 것으로 Triphylite상이 잘 이루어져 있음을 알 수 있으며 $\alpha(\text{deg})$, $\beta(\text{deg})$, $\gamma(\text{deg})$ 값도 90° 로 모두 일치함을 알 수 있다.

Fig. 3. XRD pattern of LiFePO_4 composites synthesized at 5wt%, 6wt% carbon source.

물질의 열처리 온도는 LiFePO_4 활물질의 Triphylite 결정구조를 형성하는데 매우 중요한 인자이며 이에 본 연구에서는 열처리온도를 650°C , 750°C , 850°C 의 세

Fig. 4. SEM image of LiFePO_4 composites heat treatment at various temperature. (a) 650°C , (b) 750°C , (c) 850°C .

Table 1. Lattice parameter of LiFePO_4 composites synthesized at 5wt%, 6wt% carbon source.

Phase name	a(Å)	b(Å)	c(Å)	alpha(deg)	beta(deg)	gamma(deg)
Triphylite, (5wt%)	10.328434	6.004771	4.693783	90.000000	90.000000	90.000000
Triphylite, (6wt%)	10.329414	6.008417	4.690683	90.000000	90.000000	90.000000

구간으로 열처리를 실시하였다. Fig. 4의 결과로 열처리 온도를 증가시킬수록 모입자의 입도가 커지는 것을 확인할 수 있었다.

상기 열처리 활물질의 전기화학적 특성을 분석하기 위하여 이차전지를 제조하여 특성을 조사하였으며 그 결과는 Fig. 5에 나타내었다. 방전 곡선의 그래프에서 1C-rate의 방전 특성의 경우 650°C에서는 평균 방전 용량이 약 95~100 mAh/g, 750°C에서는 평균 방전 용량이 약 125 mAh/g, 850°C에서는 평균 방전 용량이 약 113~116 mAh/g 정도로 측정되었으며 방전전압 영역에서는 750°C의 경우 potential window에서 평균 방전전압 측정 결과 약 3.2 V 정도로 가장 높은 수치를 나타냈으며 850°C 열처리 활물질의 경우 약 3.15 V, 650°C 열처리 활물질의 경우 약 3.1 V 초반 영역이 나타났다.

이는 활물질의 입자가 커지게 되면 전기화학적 특성이 떨어짐을 의미하며 보다 큰 구조 내에서 리튬이온의 확산을 제한하여 율속 특성을 떨어 뜨려 내부 전도도가 떨어짐을 의미한다.

3.3. LiFePO₄ 활물질 물리적 코팅 및 화학적 코팅 제조 결과

물리적 코팅이라 함은 코팅되는 활물질과 코팅하고자 하는 원료를 blade를 회전시켜 원료의 마찰력을 이용하여 코팅하는 방법으로 여러 가지 코팅 방법 중 가장 손쉬운 방법이라 하겠다.

물리적인 카본 코팅 중 건식 방법으로 코팅한 경우의 성능 및 코팅량에 따른 전지의 특성을 실험한 cycle test로써 bare의 경우로부터 1~6 wt%까지 카본량을 늘리면서 코팅하였다. 그 결과로 bare, 1~2 wt%

Fig. 5. Charge-discharge curves of LiFePO₄ composites heat treatment at various temperature. (a) 650°C, (b) 750°C, (c) 850°C.

까지의 전지들은 25cycle부터 심한 fading현상을 보였으며 4~6 wt%(125 mAh/g, 6 wt%)까지의 전지들은 fading면에서 보다 우수하였다. 이는 물리적인 방식으로 활물질 표면에 카본을 코팅한 경우 카본량이 많을수록 전도성이 향상됨을 보이는 경향이라고 할 수 있다. 그러나 6 wt%이상이 되면 활물질 밀도가 너무 낮고 바인더의 비율이 늘어나 전극밀도가 상당히 나빠지므로 그 이상은 실험하지 않는 것이 바람직하다. 이는 LiFePO₄ 활물질 표면에서 카본코팅이 진행되어 입자사이의 전도성이 높아져 온도에 대한 안정성이 확보된 것으로 보여지며 전해질과의 전극계면에서의 Li 이온이 안정적으로 탈 삽입 되어지는 것을 의미한다. Fig. 6는 코팅량에 대한 충/방전 변화를 나타내었다.

물리적인 코팅층의 존재 여부를 확인하기 위하여 TEM(Transmission electron microscopy)을 사용하여 활물질 표면의 코팅층을 확인하였다. Fig. 7은 물리적

Fig. 6. Charge-Discharge curves of LiFePO₄/C composites by physical coating method at various carbon contents.

Fig. 7. TEM image of LiFePO₄/C composites at physical coating method.

코팅에 대한 결과로써 전체적으로 평균치는 약 5 nm 내외의 코팅층이 존재하지만 코팅의 두께가 일정치 못한 것을 알 수 있다.

물리적 코팅 결과를 토대로 코팅층의 강도 및 균일성을 더욱 확보하고자 화학적 코팅을 실시하였으며 이때 전지 실험조건은 4.0~2.5 V의 영역에서 1C-rate의 전류로 측정하였다.

Fig. 8은 carbon이 코팅된 LiFePO_4 활물질의 경우 코팅을 처리하지 않은 물질과 비교하여 cycle특성이 크게 개선된 결과를 얻을 수 있었으며, 방전용량 또한 높은 것을 확인 할 수 있었다. Bare- LiFePO_4 활물질을 이용한 전지의 경우 초기 용량 100 mAh/g의 용량을 발현하였으나 지속적으로 감소하기 시작하여 싸이클이 진행되는 동안 85 mAh/g까지 fading 현상이 생기는 것을 알 수 있었으며, 화학적 코팅된 $\text{LiFePO}_4(\text{LiFePO}_4/\text{C})$ 활물질을 이용한 전지의 경우 130 mAh/g의 초기용량이 aging이 되며 상승하기 시작

Fig. 8. Charge-Discharge curves of LiFePO_4/C composites by chemical coating method.

Fig. 9. Discharge curves of LiFePO_4/C composites by chemical coating method.

하여 135~140 mAh/g(1C-rate)로 bare- LiFePO_4 활물질 보다 약 40%정도의 용량이 더 발현된 것을 알 수 있다. 이는 carbon의 코팅의 결과로 LiFePO_4 입자표면을 전기적으로 활성화시켜서 입자간의 전기 전도도를 개선시키고 충/방전 속도의 향상을 가져와 나타난 현상으로 해석할 수 있다.

Fig. 9는 화학적 코팅 전지의 방전 곡선의 결과이다. 화학적 코팅된 $\text{LiFePO}_4(\text{LiFePO}_4/\text{C})$ 입자의 방전 곡선에서 알 수 있듯이 충/방전 시 3.4~3.5 V의 평탄 전압을 나타냈다. 이는 Li 이온의 탈삽입과정 중 LiFePO_4 는 FePO_4 의 heterosite로의 전환이 용이하게 이루어져 Li이 잘 빠져 나감을 의미한다. 동일한 전류 밀도(0.1C)로 충전하여 방전 시 전압 vs. 용량 곡선을 나타내었다. 화학적 코팅된 $\text{LiFePO}_4(\text{LiFePO}_4/\text{C})$ 활물질의 경우 방전 전압과 방전 용량이 감소함에도 불구하고 방전 시 평탄전압구간은 유지하는 결과를 나타내었다. Cycle이 증가함에 따라 충방전 평탄 전압의 차이가 벌어지기는 하지만 코팅하지 않은 물질에 비해 큰 차이가 나지 않는 것을 볼 수 있는데, 이는 카본이 코팅됨에 따라 전자의 이동이 용이해졌기 때문으로 해석할 수 있다.

화학적 코팅층의 존재 여부 및 물리적 코팅과의 차이점을 찾기 위하여 TEM(Transmission electron microscopy)을 사용하여 활물질 표면의 코팅층을 확인하였다. Fig. 10은 화학적 코팅에 대한 결과로써 전체적으로 2~3 nm내외의 코팅층이 균일하게 존재하는 것을 알 수 있었다. 이 결과로 물리적인 카본 코팅방법보다 화학적 코팅법이 활물질 표면에 더욱 균일한 코팅이 가능함을 알 수 있었다.

Fig. 11은 Al_2O_3 의 nanocomposite를 투입하여 그 특성을 조사한 방전량에 대한 결과이며 2 wt%를 투입한 결과가 132 mAh/g로 가장 우수하였으며 이는

Fig. 10. TEM image of LiFePO_4/C composites at chemical coating method.

Fig. 11. LiFePO_4 composites synthesized with additive(Al_2O_3).

Fig. 12. SEM image LiFePO_4 composites synthesized with additive(Al_2O_3).

nano particle들이 활물질 pore내부에 존재하여 다공성 구조 형성에 많은 영향을 끼치고 있음을 보여주고 있다. Fig. 12는 Al_2O_3 를 첨가했을 때 활물질 표면에 대한 형상에 대한 SEM 결과를 나타내었다. 입자의 형상에서 알 수 있듯이 활물질 표면이 다공성이 많이 발달된 구조를 형성함이 뚜렷하게 확인 가능하며 이로써 전해질과의 접촉면이 넓어져 이온 전도성이 뛰어난 활물질 제조가 가능함을 알 수 있었다. 또 다른 nanocomposite으로 SiO_2 를 사용한 방전량에 대한 결과를 Fig. 13에 나타냈으며 110 mAh/g의 결과를 보였는데 SiO_2 가 첨가되었을 때 Fig. 14의 입자형상을 분석한 결과 pore를 형성하여 전해질 투입에 대한 Li 이온의 원활한 출입을 도울 것으로 생각했던 것과 달리 오히려 LiFePO_4 표면에 박혀 전해질의 침투를 돕지 못하고 활물질간 사이를 채우는 것으로 나타났다. 이로 인해 전해질이 모입자까지 리튬이온의 확산될 수 있는 경로가 줄어들어 오히려 반응 사이트의 감소가 그 원인으로 판단된다.

Fig. 13. LiFePO_4 composites synthesized with additive(SiO_2).

Fig. 14. SEM image LiFePO_4 composites synthesized with additive(SiO_2).

4. 결 론

공침 합성법으로 FePO_4 전구체를 합성하였으며 이때 온도조건에 의한 합성법으로 80°C 합성한 활물질이 반응온도 차에 의한 합성에서 미 반응물 없이 깨끗하게 제조 되었다. 기계화적 합금법(MA)에 의한 합성에서 $\text{Li}:\text{FePO}_4$ 의 몰비는 1:1로 합성되었으며 열처리 온도는 750°C 에서 합성된 활물질이 125 mAh/g (1C-rate)으로 가장 용량이 많이 발현하였다. 물리적 카본코팅에서는 6 wt%가 125 mAh/g으로 가장 우수하였으나 이보다 높은 카본 함량에 대해서는 입자의 밀도가 너무 낮아져 전극 형성에 어려움이 있어 진행하지 않았다. 화학적 코팅 방식으로 활물질 표면을 개질할 경우 물리적 코팅보다 안정한 구조의 전기화학적 충/방전 효과가 있었으며 용량 측면에서도 130~140 mAh/g으로 크게 향상 되었고 TEM 분석을 통해서도 균일한 코팅층이 형성되어 있는 것을 확인할 수

있었다. porous구조를 형성하기 위한 실험에서는 nano beads로 사용된 Al_2O_3 를 2 wt% 첨가한 LiFePO_4 활물질이 132 mAh/g으로 가장 우수하였으며, SEM 분석에서도 Al_2O_3 가 균일하게 배열됨을 확인하였고 다공성의 구조가 발달됨을 확인하였으며 SiO_2 를 투입한 실험에서는 3 wt% 비율의 LiFePO_4 활물질이 110 mAh/g으로 가장 성능이 우수하였으나 용량 측면에서는 Al_2O_3 보다 다소 감소하는 경향을 보았으며 오히려 입자가 다공성 형성을 저해한다는 결과를 SEM 분석을 통해서 확인하였다.

References

1. Sebastian Kraas, Annalena Vijn, Mareike Falk, Boris Ufer, Bjoern Luerßen, Jürgen Janek, Michael Fröba, *Solid State Chemistry* 1, 24 (2014).
2. A.K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 1188 (1997).
3. D. Mogan, A. Van der Ven, and G. Ceder, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7, A30 (2004).
4. M.S. Whittingham, Y. Song, S. Lutta, P. Y. Zavalij, and N.A. Cheronva, *J. Mater. Chem.*, 15, 3362 (2005).
5. A. Yamada and S.-C. Chung, *J. Electrochem. Soc.*, 148, A960 (2001).
6. A. Yamada, et al., *J. Power Source*, 119, 232 (2003).
7. A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, 144 (1997).
8. A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada, J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 1609 (1997).
9. S.Y. Chung, J.T. Bloking, Y.M. Chiang, *Nat. Mater* 1, 123 (2002).
10. J. Molenda, A. Stoklosa, T. Bak, *Solid State Ionics* 36, 53 (1989).
11. Y. Shimakawa, T. Numata, J. Tabuchi, *J. Solid State Chem.*, 131, 138 (1997).
12. H. Huang, S.C. Yin, L.F. Nazar, *Electrochem. Solid State Lett.*, 4, A170 (2001).
13. K. Zaghib, J. Shim, A. Guer, P. Charest, K.A. Striebel, *Electrochem. Solid State Lett.*, 8, A207 (2005).
14. A.D. Spong, G. Vitins, J.R. Owen, *J. Electrochem. Soc.*, 152, A2376 (2005).