

기계적 합금화법에 의한 리튬 이차전지용 phosphate계 양극물질의 제조 및 전기화학적 특성 향상에 관한 연구

(A study on the synthesis and improvement of electrochemical properties of olivine-type phosphate cathode materials for lithium rechargeable batteries by mechanical alloying)

한양대학교 김철우, 권상준, 정운태, 이경섭

현재 상용화되어 있는 리튬 이차전지용 양극재료로는 비교적 작동전압이 높은 층상 암염 구조(LiCoO₂, LiNiO₂) 및 Spinel계(LiMn₂O₄) 전이금속 산화물이 대부분 이용되고 있다. 하지만 LiCoO₂나 LiNiO₂ 같은 상용화 물질은 비교적 높은 비용과, 강한 독성 때문에 많은 문제점을 가지고 있다. 또 Spinel(LiMn₂O₄)는 낮은 비용과 환경친화적인 장점에도 불구하고 Jahn-Teller 변형과 관련된 구조적 변형이 심각하기 때문에 사이클시 비가역적인 용량의 감소가 심각하다.

이러한 관점에서 전이금속보다 그 양이 풍부하고 저렴할 뿐만 아니라 독성이 없는 Olivine 구조(LiFePO₄)를 갖는 phosphate계 화합물에 관심을 가지게 되었다. LiFePO₄는 리튬 음극과 3.4V의 방전전압을 나타내며, 170mAh/g의 이론용량을 가지고 있어, Fe-base의 장점은 물론 안정적인 결정구조 및 현재 상용화된 재료들과 비슷한 에너지 밀도를 가진다.

따라서 본 연구에서는 양극물질의 기존 두 제조법인 고상반응법과 sol-gel법으로 대표되는 제조법의 단점을 상호 보완될 수 있다고 판단되는 기계적 합금화법(Mechanical Alloying, MA)공정을 도입하여 초미세립 분말 제조에 초점을 맞추어 Olivine phosphate계 양극물질의 제조 및 전기화학적 특성을 연구하였다.

MA법과 고상반응법을 통해 제조된 LiFePO₄의 분말을 결정구조 분석을 위해 XRD, SEM 그리고 BET등의 분석을 실시하였고 전기화학적 실험을 위해 2전극 셀을 통해서 리튬금속을 음극으로 사용하고 2.5~4.5V사이에서 C/x (x=1, 5, 10, 20)으로 실험을 진행하였다.

MA 공정 최적화를 통해 상온에서 나노크기의 결정립 구조를 갖는 초미세립의 균질한 화합물을 제조함으로써 phosphate계 양극의 최대 단점 중 하나인 Li의 확산속도의 향상에 기인한다고 볼 수 있었다. 또한 앞으로 doping 원소의 첨가 고려와 다양한 제조방법의 가능성을 통해 phosphate계 양극물질의 전극특성 향상 기구를 제시하는데 주력할 것이다.