

석유 피치를 이용한 LiFePO₄의 효율적인 탄소 코팅방법

이재원, 오치훈, 박선민

요업(세라믹)기술원

Effective Carbon Coating on LiFePO₄ Using Petroleum Pitch

Jae-Won Lee, Chi-Hoon Oh, and Sun-Min Park

Korea Institute of Ceramic Eng. & Tech

Abstract : A comparison study of carbon coating on LiFePO₄ was done with two different carbon sources - petroleum pitch and Ketjen black. Raman spectroscopy and transmission electron microscopy (TEM) analysis were applied to the carbon-coated LiFePO₄. LiFePO₄ which was carbon-coated with petroleum pitch showed more uniform carbon layer and ordered carbon structure. Such uniformity and ordered structure of carbon coating layer resulted in higher initial discharge capacity and better rate capability.

Key Words : LiFePO₄, petroleum pitch, carbon coating

1. 서 론

LiFePO₄는 LiCoO₂보다 상대적으로 저렴하고 안전하며 특성이 낮으므로 하이브리드 전기자동차(HEV)를 비롯하고 출력 리튬이차전지의 양극재로 주목받고 있다. 하지만 낮은 전자전도도와 리튬의 확산속도로 인해 이론용량에 못 미치는 실제용량을 나타내며 rate특성이 떨어지는 단점을 갖고 있다. 이러한 단점들을 극복하기 위하여 탄소코팅을 통해 전자전도도를 높이고 입자를 작게 만들어 리튬의 확산을 원활하게 하려는 연구가 진행되어 왔다. 탄소의 코팅방법으로는 단순히 LiFePO₄ 입자와 탄소 입자를 분산시키는 방법을 비롯하여 유기물을 표면에 입힌 후 탄화시키는 방법 또는 기상에서 탄화수소를 열분해하여 피복시키는 방법 등이 제안된 바 있다.

본 연구에서는 균일하고 전자전도도가 높은 탄소층을 LiFePO₄에 입히기 위해 petroleum pitch를 이용하였고 다른 방법을 통해 탄소 코팅된 LiFePO₄와 특성을 비교해 보았다.

2. 실험

2.1 실험장치

LiFePO₄를 합성하기 위해 Fe₂O₃와 Li₂CO₃ 그리고 (NH₄)₂HPO₄를 Ketjen black 또는 petroleum pitch와 ball-milling을 통해 섞은 후 열처리하였다. 열처리는 350°C에서 전구체를 열분해하고 700°C에서 8시간동안 4vol%수소가 첨가된 질소 분위기에서 실시하였다.

탄소 코팅된 LiFePO₄의 전기화학적 특성을 조사하기 위해 coin-type 반전지를 구성하였다. 리튬 금속을 음극과 기준전극으로 사용하였고 양극의 조성은 C-LiFePO₄ : PVDF : Super-P = 88:10:2로 하여 제조하였다. Won-A Tech사

WBSC-3000을 사용하여 충방전을 실시하였고 cut-off 전압은 2.5~4.5V로 하였다.

탄소층의 구조를 분석하기 위해 Raman 분광법을 사용하였고 형상을 조사하기 위해 TEM 분석을 실시하였다.

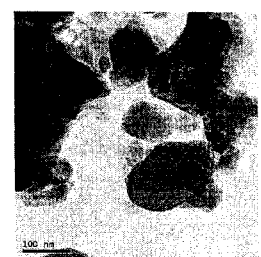
3. 결과 및 고찰

3.1 TEM분석

그림 1은 Ketjen black과 petroleum pitch를 이용하여 탄소를 코팅한 LiFePO₄의 TEM 사진이다. 그림에서 보는 바와 같이 Ketjen black으로 탄소 코팅을 실시한 경우에는 탄소의 입자들이 불균일하게 함께 뭉쳐져 있어 표면코팅이 이라기 보다는 LiFePO₄ 입자와 탄소입자가 분산되어 있는 형태로 보이는 반면 petroleum pitch를 이용한 경우는 LiFePO₄와 탄소가 서로 균일하게 잘 밀착되어 있는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 코팅의 균일성과 탄소와 양극재 간의 밀착성이 전극에 보다 높은 전자전도도를 부여할 것으로 예상된다.



Ketjen Black



Pitch coating

그림 1. 탄소코팅된 LiFePO₄의 TEM 사진 비교.

3.2 Raman분석

그림 2는 Raman분석을 통해 코팅된 탄소층의 구조를 분석한 결과이다. 1600cm^{-1} 부근에서 나타나는 피크(G-band)와 1340cm^{-1} 부근에서 보이는 피크(D-band)는 각각 'ordered structure'와 'disordered structure'를 지니고 있는 탄소구조의 특성 피크이다. Doeff 등은 D-band와 G-band의 상대적인 크기로 전자전도도를 예측할 수 있는데 D/G의 비가 낮은 물질이 sp^2 -type의 탄소로 이루어져 있으므로 더욱 우수한 전기화학적 특성을 보인다고 보고하였다. 그림에서 보듯이 petroleum pitch를 이용하여 코팅된 탄소층의 경우 1600cm^{-1} 부근의 피크가 상대적으로 크게 나타나 낮은 D/G의 비율을 보이므로 이는 더욱 높은 전자전도도를 의미한다.

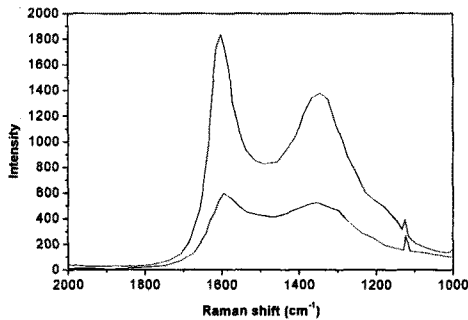


그림 2. 탄소코팅된 LiFePO₄의 Raman 스펙트럼.

3.3 전기화학적 특성

서로 다른 방법으로 탄소 코팅된 LiFePO₄에 대해 초기 용량과 rate특성을 측정하여 비교해 보았다. 그림 3은 초기 용량을 나타내는 그래프이다. 검은색 곡선은 petroleum pitch를 이용하여 탄소 코팅한 LiFePO₄의 초기 충방전 곡선을 나타내고 파란색 곡선은 Ketjen black을 이용한 경우를 나타낸다. 그림에서 보듯이 초기 방전용량에 있어서 petroleum pitch를 이용한 경우 Ketjen black을 이용한 것보다 10%정도 높은 값을 보였다. 그리고 Ketjen black을 사용한 경우 분극현상에 따른 충방전시 전압차이가 크게 나타나 양극재 입자 사이에 존재하는 저항이 크다는 것을 알 수 있다.

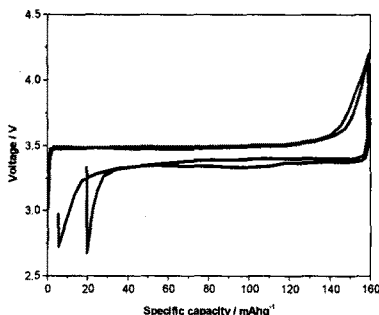
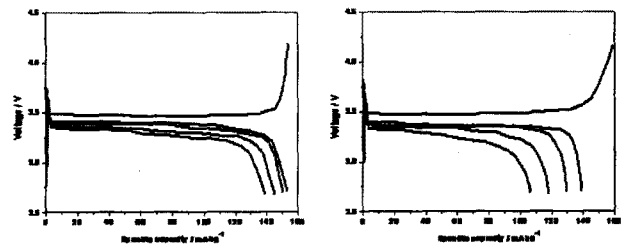


그림 3. 탄소코팅된 LiFePO₄의 충방전 곡선

그림 4는 rate특성을 나타내는 그래프이다. 0.1C로 충전하고 0.1/0.2/0.5/1.0C에서 방전을 하여 rate특성을 조사하였다. Petroleum pitch로 코팅된 LiFePO₄의 경우, Ketjen black으로 코팅한 것보다 매우 우수한 rate특성을 보이는 것을 알 수 있다. 이러한 우수한 물성은 LiFePO₄층에 코팅된 탄소의 특성 차이에 기인하는 것으로 보인다. TEM분석과 Raman분석에서 보듯이 보다 균일하고 'ordered structure'를 지닌 탄소층이 높은 전자전도도를 부여하여 높은 충방전 용량과 rate특성을 가져오는 것으로 추정된다.



(a) petroleum pitch coated (b) Ketjen black coated

그림 4. 탄소코팅된 LiFePO₄의 Rate 특성 비교.

4. 결론

LiFePO₄에 대해 서로 다른 방법으로 탄소코팅을 실시하고 탄소층의 특성과 전기화학적 특성을 비교해 보았다. TEM 사진과 Raman분석에서 알 수 있듯이 petroleum pitch를 이용하여 탄소를 코팅한 결과, Ketjen black으로 코팅한 경우에 비해 훨씬 균일하고 전자전도도가 높은 탄소층을 얻을 수 있었고 이로 인해 초기용량이나 rate특성이 매우 우수한 LiFePO₄를 얻을 수 있었다.

참고 문헌

- [1] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 1188-1194.
- [2] N. Ravet, J.B. Goodenough, S. Besner, M. Simoneau, P. Hovington, M. Armand, 127, Electrochem. Soc. Meet. Abs., Vol. 99-2, Honolulu, HI, October 17-22, 1999.
- [3] S.-Y. Chung, J.T. Bloking, Y.-M. Chiang, Nat. Mater. 1 (2002) 123-128.
- [4] A. Yamada, S.C. Chung, K. Hinokuma, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) A224-A229.
- [5] M. Doeff, Y. Hu, F. McLarnon, R. Kostecki, Electrochem. Solid-State Lett. 6 (2003) A207-A209.