

리튬-철 산화물 전극의 제조 및 전류-전위 순환 특성에 관한 연구

정원중 · 주재백[†] · 손태원

홍익대학교 공과대학 화학공학과

(1999년 6월 21일 접수 : 1999년 7월 13일 채택)

A Study on the Fabrication of Lithium Iron Oxide Electrode and its Cyclic Voltammetric Characteristics

Won-Joong Jeong, Jeh-Beck Ju[†], Tai-Won Sohn

Department of Chemical engineering, Hong Ik University, Seoul 121-791, Korea

(Received June 21, 1999 : Accepted July 13, 1999)

초 록

본 연구에서는 리튬전지 내 양극 재료로서 리튬-철계 산화물의 응용가능성을 모색하기 위하여 여러 제조방법에 따라 변화되는 전기화학적 특성을 고찰하고자 하였다. 철산화물에 대한 기본적인 양극 전기화학적 특성을 관찰하기 위해 철 판, 철분말을 산화시켜 제작한 전극과 FeOOH분말로 제작한 전극을 전류-전위 순환실험을 실행하였다. 그 결과 철판과 FeOOH분말 전극의 경우 거의 리튬 층간의 산화-환원 반응이 일어나지 않음을 알 수 있었으며 철 분말의 산화물 전극에서는 리튬이온의 환원반응 피크는 보이나 산화반응은 거의 관찰되지 않았다. 또한 출발 물질 FeCl₃·6H₂O, NaOH, LiOH를 혼합하여 저온으로 가열하여 층상의 LiFeO₂를 합성하였으며, 출발 물질의 조성비를 바꾸어 그 영향을 조사하였다. 그 결과 NaOH의 첨가량이 증가할수록 전극의 용량과 효율은 감소하나 용량의 감소율은 작아짐을 알 수 있었다. NaOH/FeCl₃/LiOH의 몰 비를 2/1/7로 조성하여 합성하였을 때 가장 큰 용량을 보였으나 효율은 30회 순환 후 급격히 감소하였다.

Abstract : Various types of iron oxide based materials as a cathode of lithium secondary battery have been prepared and their electrochemical characteristics have been also observed. In order to understand the fundamental characteristics of iron oxide electrode, three kinds of iron oxides such as iron oxides formed by direct oxidation of iron plate or iron powders and FeOOH powders were tested with cyclic voltammetry. The oxidation and reduction peaks due to the reaction of intercalation and deintercalation were not observed for the iron oxide prepared with iron plate and FeOOH powders. In case of iron oxide prepared from iron powders, only one reduction peak was observed. A layered form of LiFeO₂ was synthesized directly from FeCl₃·6H₂O, NaOH and LiOH by hydrothermal reaction. The effect of NaOH on the electrode performance was examined. When increasing NaOH, it provides the electrode with less discharge capacity and efficiency, however, decreasing rate of discharge capacity became smaller. LiFeO₂ synthesized with the molar ratio of NaOH/FeCl₃/LiOH, 2/1/7 showed the largest capacity, but the discharging efficiency was sharply decreased after 30 cycles.

Key words : Iron oxide, Lithium iron oxide, Cyclic voltammetry, Discharging capacity

1. 서 론

여러 고성능 전지 중에서도 리튬은 높은 환원 전위(E = -3.045 V)와 가벼운 무게에 의한 장점을 지니고 있어 리튬을 기초로 한 리튬 이차 전지는 높은 에너지 밀도와 높은 전압을 가지고 있기 때문에 현재 가장 많은 연구가 진행 중이다. 그 중 리튬 이온 이차 전지는 리튬 금속 이차 전지에 비해 안정성과 Cycle 수명에서 우수성을 보이나 리튬 금속의 전극전위와 유사해야 하고, 양극 및 음극 활물질의 에너지밀도가 높아야 하고, 급속 충, 방전을 위해 양극, 음극내의 리튬 확산계수가 커야 한

다는 등의 여러 사항을 만족해야 한다. 특히, 양극 활물질은 전자 전도성이 좋지 못하기 때문에 graphite나 carbon black과 같은 전자 전도체를 양극재료에 10~50% 가량 혼합하여야만 한다. 그 결과 전지의 에너지 밀도는 감소하게 됨에 따라 양극 재료의 고용량, 고에너지밀도화를 위한 연구가 활발히 진행 중이다. 최근 사용되고 있는 양극 활물질로는 Ni, Co, Mn 등의 산화물이 있으나 고가이고 유해한 물질들이 대부분이기 때문에 새로운 양극재료의 개발이 요구되고 있다. 따라서 가격이 저렴하고 무해한 철산화물을 이용한 양극의 제조연구가 최근 서서히 주목을 받고 있다.

현재까지 알려진 바에 의하면 LiFeO₂는 α-, β-, γ-상과 스피넬상, 층상 등으로 상의 종류가 여러 가지이며 합성에 있어서도

[†]E-mail: jbjju@wow.hongik.ac.kr

단일상을 합성하기가 어렵다. 따라서 전극으로 사용이 가능하기 위해서는 단일상의 층상 LiFeO_2 를 얻는 것이 가장 중요한 문제이다. α -, β -, γ -상은 전기화학적으로 비활성이므로 층상 및 스피넬 상을 제외한 다른 상의 경우 전지의 양극으로 사용할 수 없다. 층상의 LiFeO_2 의 경우 그 용량은 70 mA/g 정도로 알려져 있으며 다른 양극과 비교해볼 때 적은 것이지만 Mn, Co, Ni 등의 물질을 일부 혼합할 경우 성능의 향상을 기대할 수 있을 것으로 생각된다.

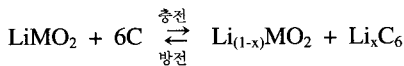
본 연구에서는 철산화물의 기본적인 전기 화학적 특성을 살펴 보았으며, 열 수화법을 이용하여 리튬 철산화물전극을 제조하고자 하였고 출발 물질의 조성을 변화하여 가장 성능이 우수한 전극 활물질을 합성하기 위한 최적의 반응 조건을 찾아가 하였다. 또한 제조한 전극에 대하여 전류-전위 순환법을 사용하여 전극의 방전용량과 효율을 측정함으로써 실용전극으로서의 적용가능성 및 특성을 고찰하고자 하였다.

2. 이론적 배경

2.1. LiMO_2 형태의 양극 물질

일반적으로 층상 리튬 산화물과 스피넬 구조의 리튬 망간 산화물들이 이차 전지를 위한 양극 물질로 선택되고 있다. 층상 리튬 산화물은 일반적으로 LiMO_2 (M=Co, Fe, Ni...) 형태로써 입방 밀집 산소 이온 격자 안의 팔면체 위치를 리튬과 전이 금속 양이온이 교대 층을 이루고 있는 NaCl 형태의 구조를 지니고 있다. 층상 MO_2 구조는 리튬이온이 빠지기 쉬운 2차원 틈 구조를 제공한다.

중요한 점은 리튬 이온의 방출 능력이다. LiMO_2 화합물들은 리튬을 공급하는 전극으로 동작하므로 카본 전극과 쌍을 이루어 완전 방전했을 때 C/ LiMO_2 형태의 전지가 된다. 이 전지의 활성화를 위해서는 LiMO_2 전극에서 리튬 이온을 제거하는 충전과정이 있어야 하며 빠져나온 리튬 이온은 음극으로 들어가게 된다. 음극이 카본전극일 경우의 가역적으로 이루어지는 rocking-chair 과정 형태이다.



여기서 M = Co, Ni, Fe 등이 있다.

LiMO_2 화합물은 일반적으로 리튬 산화물과 선택된 전이금속 산화물을 높은 온도에서 반응시켜 합성된다. LiCoO_2 는 리튬 하이드록사이드(LiOH)와 코발트 카보네이트를 미세 분말로 혼합하여 공기 중에서 850°C로 가열하여 합성하고 LiNiO_2 는 Li_2O 와 NiO를 850°C로 annealing하여 얻는다.¹⁾ 어떤 M은 리튬 이온이 들어갈 자리를 차지하기 때문에 과량의 M은 결과적으로 specific 용량과 LiMO_2 전극의 전기화학적 응답에 큰 영향을 준다. 따라서 적합한 합성을 이루기 위해서는 매우 정확하고 세밀한 최적 조건의 제어 하에서 이루어져야 한다. 실제 양극의 제작은 LiMO_2 분말과 카본과 결합제(binder)를 혼합하여 집전체(주로 알루미늄)에 필름으로 입혀 제조된다.

2.2. LiFeO_2 전극

2.2.1. 철산화물

Fe^{2+} 용액에 OH-를 가하면 옅은 녹색의 수산화물로 되고 매우 쉽게 공기에 의해 산화되어 적갈색의 가수 산화철(III)로 된다. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 는 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 구조의 수산화물과 같고 약간 양쪽성을 띠고 있다. 금속 철과 마찬가지로 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 는 뜨겁고 진한 NaOH 용액에 녹으며 그 용액으로부터 남색 결정의 $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{OH})_6]$ 가 생긴다.

철(III) 용액에 OH-를 가하면 보통 수산화 철(III)이라 부르는 젤라틴 모양의 적갈색 물질로 된다. 이것은 여러 가지의 형태로 존재한다. 그 중의 하나는 FeOOH 이고 lepidocrocite 광물에 존재하고 염화철(III)을 고온에서 가수분해하여 만들 수 있다. 200°C에서 가열하면 적갈색의 가수 산화물인 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 생성되고 그것은 hematite 광물에 존재한다. 이것은 코런덤 구조이고 O가 hcp 배열을 하고 있으며 팔면체 형의 간격에 Fe^{3+} 가 들어가 있다.²⁾ 철의 염화물은 다른 철 화합물의 합성에 출발물질로 사용된다.

2.2.2. LiFeO_2 전극의 일반적 성질

LiFeO_2 전극은 LiCoO_2 와 LiNiO_2 전극과 비교하여 가격이 저렴하고 독성이 없다는 점에서 리튬 이차전지의 양극물질로 장점을 가지고 있다. 현재까지는 Li_2CO_3 와 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 를 400°C에서 900°C 사이에서 고상반응에 의하여 α -, β -, γ -상의 LiFeO_2 를 합성하였으나 효과적인 리튬의 가역삽입이 이루어지지 못하였다. 따라서 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 나 α -와 $\gamma\text{-FeOOH}$ 로부터 Na^+/Li^+ 나 H^+/Li^+ 의 400°C 이하에서 이온 교환 반응을 통하여 LiFeO_2 를 합성하려고 시도된 바 있다.^{3,4)}

최근에 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 $\gamma\text{-FeOOH}$ 를 열수화법을 이용하여 반응시켜 LiMnO_2 와 구조가 비슷한 LiFeO_2 를 합성한 연구결과가 보고되었으며 리튬 금속을 음극으로 사용하여 0.5 V~3.0 V에서 가역적인 리튬 삽입에 성공하였으며 용량은 70~100 mAh/g 정도로 알려졌다.⁵⁾ 3가의 철은 뜨거운 NaOH에 용해되므로 여기에 리튬 공급원으로 LiOH를 첨가하여 반응시켜 직접 LiFeO_2 를 합성하는 새로운 방법이 제시되기도 하였으나 아직 전지의 전극으로 사용하기 위해서는 보다 개선해야 할 점이 많다.

3. 실험

3.1. 시약

전극 및 전해질의 제조에 사용한 시약의 종류 및 전해질에 관한 사항은 Table 1에 나타나 있다.

3.2. 실험 장치

수분 및 불순물의 영향을 제거하기 위하여 셀 제작은 아르곤 가스가 채워진 습도 제어 장치 안에서 수행하였으며, 습도 제어 장치 안은 P_2O_5 를 이용하여 수분을 최대한 줄였으며 리튬 이온과의 반응성이 적은 아르곤 가스로 채워 넣었다. 플라스틱 봉투 내 잘 밀봉된 셀을 만들고 potentiostat(PAR 273)을 사용하여 전기화학적 측정을 수행하였으며, potentiostat은 컴퓨터에 연결하여 프로그램 270으로 전류-전위 순환실험을 수행한 후 결과는 프린터로 출력하였다.

3.3. 철산화물에 대한 전기화학 기초 실험

본 연구에서는 일차적으로 철판이나 철분말의 산화 또는 수

Table 1. Reagents used for the preparation of electrodes and electrolytes

Reagent	Assay	Manufacturer
Lithium foil	99.9%	Aldrich chemical
NaOH	99%	덕산 화학
LiOH	98%	Janssen chemical
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	97%	Showa chemical
EC	99%	Aldrich chemical
DMC	99%	Aldrich chemical
LiPF_6	99%	Aldrich chemical
$\alpha\text{-FeOOH}$	99%	Aldrich chemical
Fe	95.9%	Osaka 이화학

산화철 분말에 의하여 제조된 전극의 산화 환원 반응에 대하여 고찰하여 보고자 하였다. 사실상 실제 전지용 리튬-철계 산화물 전극재료로 사용하기 위해서는 철산화물로부터 출발한 층상형 LiFeO_2 를 합성하여야 한다. 그러나 이의 합성에 앞서 가장 손쉽게 제조할 수 있는 철산화물의 기초적 전기화학 특성 파악도 중요하다고 생각하여 일차적으로 세 가지의 각기 다른 전극 즉, 철판, 철분말, FeOOH 등 여러 형태의 전극을 제조하여 전류-전위 순환법(cyclic voltammetry)을 수행하여 그 반응특성을 측정하였다. 이를 통해 철산화물의 intercalation/deintercalation에 대한 기본적인 지식을 얻을 수 있었다.

3.3.1. 철산화막 전극

철산화막 전극은 가로 세로 1 cm의 0.6 mm의 두께를 가진 철판(순도 99.99%)을 450 °C에서 5시간 동안 산소를 주입시키며 전기로에서 산화시켜 얻었으며 전기적으로 접촉되는 면을 polishing하고 산화막 만이 용액에 노출되도록 PE재질로 구성된 하우징에 삽입하여 일전극으로 사용하였다.

3.3.2. 철분말 산화물 전극

철분말(OSAKA 이화학(주), 95%)을 시료로 사용하여 600°C에서 산소가스를 주입하며 5시간 동안 가열하여 산화시켜 철산화물 분말을 제조하여 도전제와 바인더를 혼합, 압착하여 알루미늄 박판에 도포하여 전극을 제조하였다.

3.3.3. $\alpha\text{-FeOOH}$ 분말 전극

LiFeO_2 의 출발물질이며 층상의 구조를 갖는다고 알려진 FeOOH 분말을 전극 활물질로 하여 도전제와 바인더를 혼합하여 전극을 제조하였다.

3.3.4. 전기화학 측정 실험

Glove box내에서 pyrex tube cell에 1 M의 LiClO_4 (Janssen, 99%) 리튬염 전해질을 첨가한 1:1 PC(propylene carbonate, Aldrich)/DME(dimethoxy-ethane, Aldrich)용매를 넣고, 기준전극과 상대전극으로는 모두 리튬 호일(0.38 mm thick, 99.9%, Aldrich)을 사용하여 3전극 시스템이 되게 하였다. 전기화학적 반응인 리튬 층간/탈간(intercalation/deintercalation)반응을 조사하기 위해 EG & G PARC model 273A의 potentiostat/galvanostat을 사용, cyclic voltammetry 측정을 수행하였다. 전해질의 분해 특성으로는 일전극을 백금전극으로, 기준·상대전극을 리튬 호일로 하는 3전극 시스템을 구성하여 sweep rate 5 mV/s로 linear sweep하여 전해질의 산화, 환원반응이 일어나지 않는 1 M LiClO_4 /PC/DME 전해질의 안정한 전위창을 알아보았다.

3.4. LiFeO_2 분말의 제조

현재까지 알려져 있는 LiFeO_2 의 합성 방법으로는 용융염내에서 이온 교환 반응을 이용한 고상 반응법과 최근에 발표된 수용액 내에서의 저온 합성법이 있다. 고상 반응을 통해서만 단일상의 물질을 합성하기 어렵고, 수용액 내에서의 합성법이 보다 단일상을 합성하기 유리한 장점이 있어 본 연구에서는 이 방법을 채택하였다.

3.4.1. 알칼리 수용액에서의 합성

철의 공급원으로서 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 증류수에 용해시켜 사용하였다. Na^+ 이온 공급원 및 Fe(III) 의 용해를 위하여 NaOH 를, Li^+ 이온 공급원으로 LiOH 를 혼합하여 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 용해시킨 용액에 첨가하며 교반하였다. NaOH 를 넣는 이유로는 3가의 철을 용해시키는 것 외에 층상 LiFeO_2 를 합성하기 위해서다. 즉 $\alpha\text{-FeOOH}$ 를 생성한 후 H^+ 와 Li^+ 의 교환반응을 통하여 LiFeO_2 가 생성되므로 NaOH 의 적합한 첨가는 Fe 와 반응하여 층상물질 형성에 적합한 FeOOH 를 합성하는 주요한 역할을 담당하게 된다.^{6,7)} 본 연구에서는 출발물질인 $\text{NaOH/FeCl}_3/\text{LiOH}$ 의 몰 비

를 1/1/7, 2/1/7, 3/1/7, 4/1/7, 5/1/7로 변화시켜가며 전극을 제조하여 최적의 전극 제조조건을 찾았자 하였다.

한 시간 가량 교반하여 반응을 완료시킨 후 전기로에서 230 °C로 5시간 가열하였다. 가열을 끝내고 실온에서 서서히 냉각한 후 증류수로 여러 번 세척하여 미반응의 물질들을 제거한 후 건조기에서 80 °C로 하루동안 건조하여 수분을 완전히 제거하였다.

3.5. 전극의 제조

합성한 양극 활물질은 전자 전도성이 적은 물질이기 때문에 전자 전도성을 향상시키기 위해 도전제로 Kejen Black을 혼합하고 여기에 알루미늄 박판에 도포시키기 위해 결합제인 PVdF(poly(vinylidene fluoride))를 혼합하여 전극을 제조하였다. 전극 활물질과 도전제와 결합제의 비는 10:5:1로 하였다. 여기서 도전제의 양을 많이 한 경우에는 전극의 성능은 향상되나 실제 전지의 제작에 있어서 비용이 많이 들기 때문에 될 수 있는 한 적게 넣는 것이 필요하고 결합제는 많이 넣을 경우 전극의 제작은 용이하나 전극의 부피가 커져 용량을 감소시키는 결과를 발생시키기 때문에 가능한 적게 넣는 것이 바람직하다.

혼합한 후에 결합제를 녹일 수 있는 용매인 아세톤을 적당량 혼합하여 5000 rpm으로 고속으로 혼합하여 준다. 이때 혼합 물질들이 고루 섞일 수 있도록 잘 혼합하여 주어야 한다. 혼합물이 슬러리 상태가 되었을 때 알루미늄 박판에 균일하게 도포하여 건조한 후 7 ton의 압력을 가하며 200°C로 가열하며 확실하게 결합시킨 후 수분을 완전히 제거하기 위해 80°C로 하루 동안 진공건조 시켰다. 건조한 전극을 아르곤 가스가 채워진 건조장치 안에서 필요한 전극 크기(0.5 cm²)로 절단하여 일전극으로 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 전해질의 분해 특성

일전극을 백금전극으로, 기준, 상대전극을 Li 호일로 구성된 3전극 시스템을 사용하여 sweep rate 5 mV/s로 linear sweep voltammetry를 통하여 전해질의 안정성을 평가하고자 하였다. 즉 PC/DME 전해질의 안정한 전위창을 알아보고 전위창 내에 다른 전기화학 반응이 존재하는지를 알아보려고 하였다. Linear

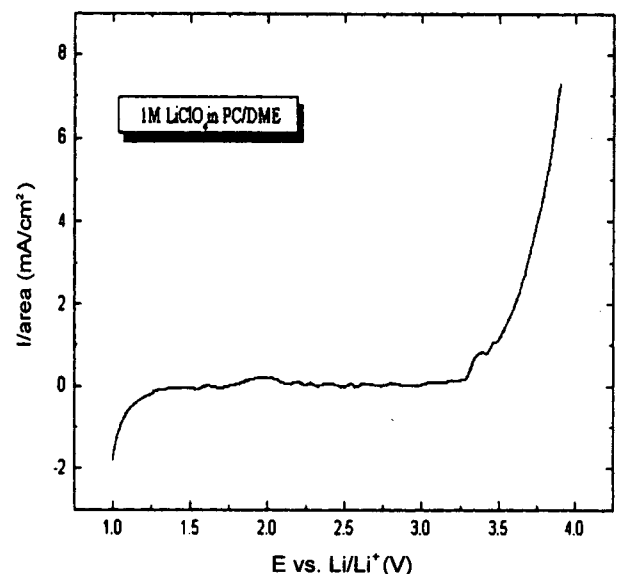


Fig. 1. Stable potential region of PC/DME electrolytic solution.

sweep voltammetry 측정 결과는 Fig. 1에 나타나 있으며 이로부터 전해질의 환원전위가 약 1 V이고 산화전위가 3.5 V 정도임을 알 수 있었으며 이 전위창 내에서는 별다른 반응의 큰 피크를 관찰할 수 없었다. 그러나 비교적 낮은 전위지역(0~2.0 V)에서 전류-전위 순환곡선을 그려본 결과 Fig. 2에서 보듯이 0.25 V, 1.2 V 근처의 전위에서 비교적 작은 전류밀도를 지닌 피크들이 산화, 환원 곡선에서 동시에 나타나 있음을 알 수 있었다. 이러한 피크들은 전해질내의 불순물들 즉 수분이나 소량의 유기물 등에 의하여 나타나는 것으로 생각된다. 이러한 불순물들은 비록 미량이지만 리튬이나 전극과의 반응 등에 의하여 실제 전지의 충, 방전 효율을 떨어뜨리는 요인이 될 수 있으므로 보다 이에 대한 세밀한 고찰이 요구된다.

4.2. 철산화물에 대한 전류-전위 순환 몰타모그램

Fig. 3에서 보듯이 철판을 직접 산화시켜 생성된 산화막을 전극으로 사용한 경우의 전류-전위 순환곡선을 보면 환원반응의

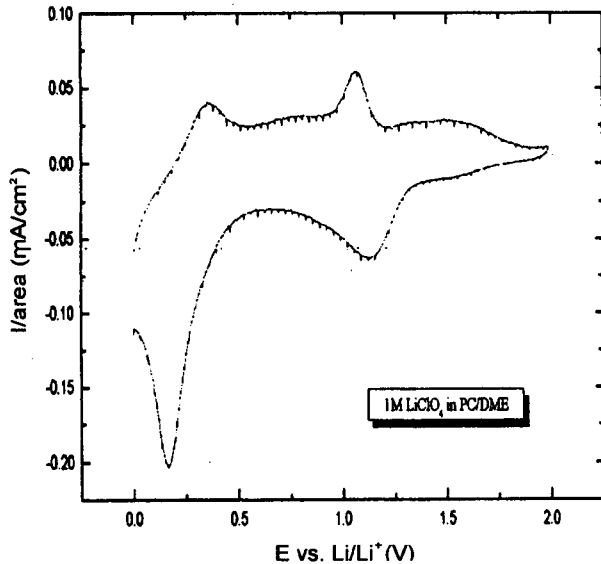


Fig. 2. Cyclic voltammogram obtained with Pt electrode in 1 M LiClO₄/PC/DME electrolytic solution within the low potential region.

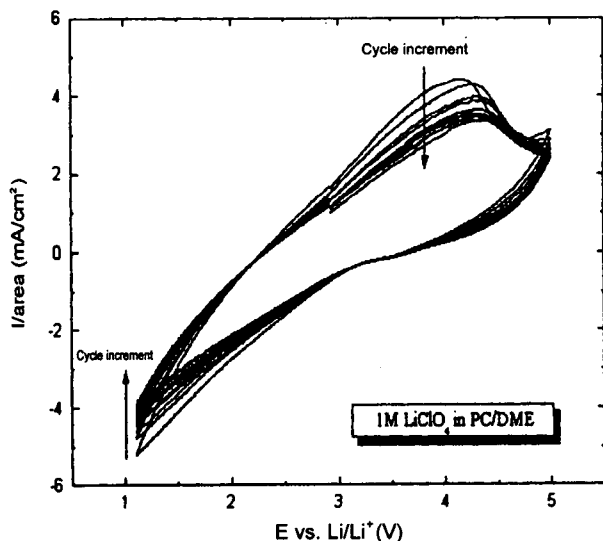


Fig. 3. Cyclic voltammogram obtained with iron oxide electrode prepared by direct oxidation of iron plate (1 M LiClO₄/PC/DME).

경우 피크가 4 V에서 나타나지만 사실상 이 반응은 전류밀도의 크기로 보아 리튬의 일부 층간 반응과 대부분의 전해질의 분해반응임을 알 수 있다. 또한 산화반응의 경우 약 3 V 근처에서 미약한 피크를 볼 수 있으나 별로 큰 피크가 나타나지 않고 대부분 전해질의 분해반응만 일어난다고 사료된다.⁸⁾ 따라서 다결정성 구조의 재료를 지닌 경우 리튬용 전극으로서는 특성이 좋지 않음을 알 수 있다. 한편 철의 분말을 직접 산화시켜 제조한 전극에 대한 전류-전위 순환 곡선 즉 Fig. 4를 살펴보면 2.7 V에서 산화와 환원을 나타내는 피크가 비교적 선명하게 나타나는 것으로 보아 산화 및 환원 반응이 비교적 잘 이루어지고 있음을 알 수 있다. 이전의 철판에 의하여 제조된 산화막에 비하여 확연히 다른 전기화학적 특성을 보여주고 있다. 2.7 V의 경우는 층간반응의 피크이며 4.0 V의 경우는 전해질의 환원 반응이다. 산화반응의 경우에도 2.7 V 근처에서 탈간 반응 특성이 나타나고 있다. 철판산화에 따라 제조된 전극에 비하여 특성이 좋아지는 이유는 철 분말의 산화물을 사용하였으므로 리튬이 삽입될 수 있는 활성화 자리가 증가됨에 기인한다 할 수 있다. 그러나 뒤에 보여진 리튬철산화물 전극에 비해서는 산화 반응의 피크가 미약함을 알 수 있다. LiFeO₂의 제조를 위한 출발물질이며 층상의 구조를 갖는다고 알려진 FeOOH분말^{9,10)}을 직접 전극 활물질로 하여 도전체와 바인더를 혼합하여 전극을 제조하여 실험한 결과는 Fig. 5에 나타나 있으며 전류-전위 순환 곡선은 철판을 직접산화에 의하여 제조한 전극의 경우와 동일한 양상으로 거의 리튬의 층간 및 탈간 반응이 이루어지지 않고 전해질의 분해반응이 일어나고 있음을 보여주고 있다.

4.3. 리튬철산화물 전극의 전류-전위 순환 곡선

전류-전위 순환 측정법은 개회로 전위(open circuit voltage, OCV) 즉 평형 전위를 시작 전위로 하여 양의 방향으로 20 mV/s의 속도로 주사를 진행하여 switch 전위 4.5 V에서 음의 방향으로 진행을 바꾸어 최종전위 1.5 V까지 주사하였다. 각각 다른 조성을 사용하여 제조한 전극에 대하여 100회의 연속 순환 실험을 하여 전극의 전기화학적 산화 환원 반응의 특성변화를 관찰하였다. 즉 NaOH/FeCl₃/LiOH의 몰 비를 1/1/7, 2/1/7, 3/1/7, 4/1/7, 5/1/7로 변화시켜가며 제조한 다섯 개의 전극에 대하여 실험을 수행하였다.

Fig. 6~10까지의 그림은 각 전극의 1 M LiPF₆/EC/DEC 전

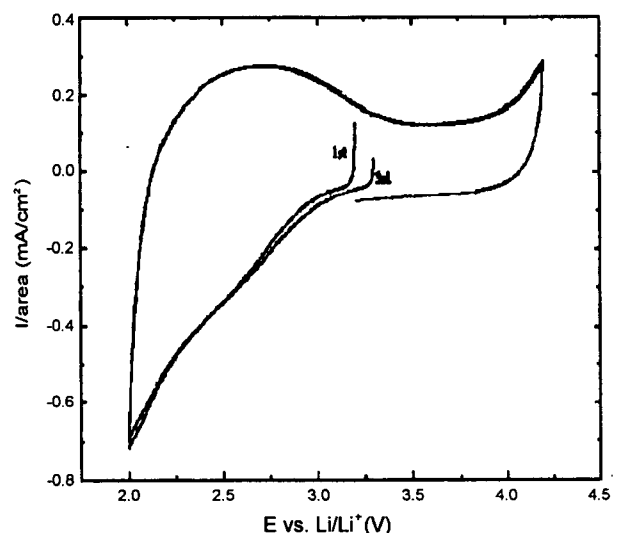


Fig. 4. Cyclic voltammogram obtained with iron oxide electrode prepared by direct oxidation of iron powder (1 M LiClO₄/PC/DME).

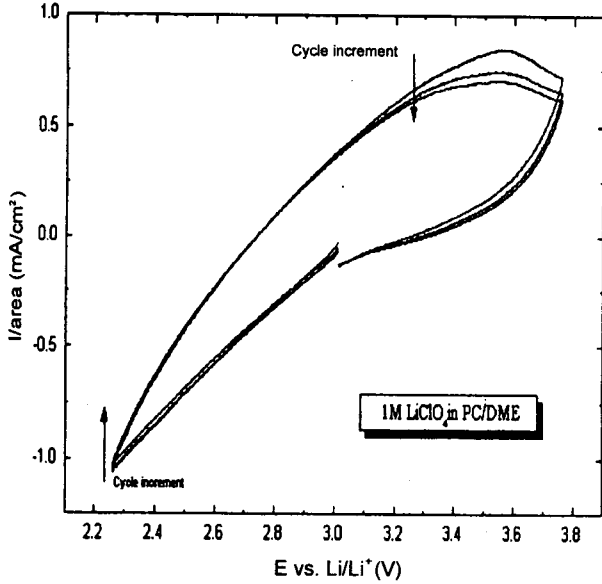


Fig. 5. Cyclic voltammogram obtained from α -FeOOH electrode in 1 M LiClO₄/PC/DME.

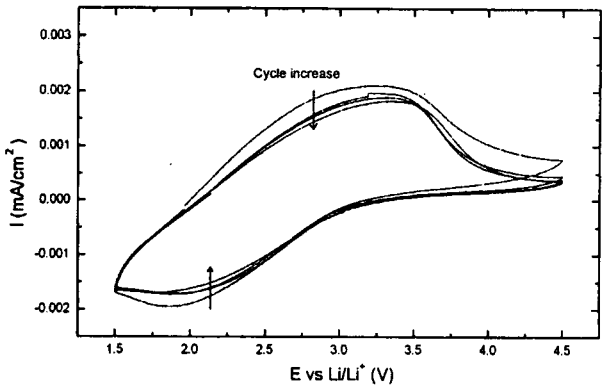


Fig. 6. Multi-cyclic voltammogram measured in 1 M LiPF₆/EC/DEC with sweep rate of 20 mV/s (electrode material prepared with the molar ratio of NaOH/FeCl₃/LiOH, 1/1/7).

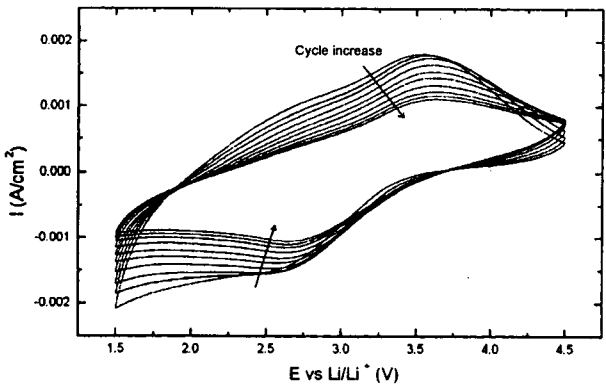


Fig. 7. Multi-cyclic voltammogram measured in 1 M LiPF₆/EC/DEC with sweep rate of 20 mV/s (electrode material prepared with the molar ratio of NaOH/FeCl₃/LiOH, 2/1/7).

해질 내에서의 100회 연속 전류-전위 순환곡선을 보여주고 있다. 그림에서 볼 때 각각의 곡선은 10회 순환 할 때마다 얻어진 전류-전위 순환 곡선이다. 몰 비 1/1/7로 제조한 전극의 경우를 제외하고는 비교적 좋은 산화 환원 반응의 가역성을 나타

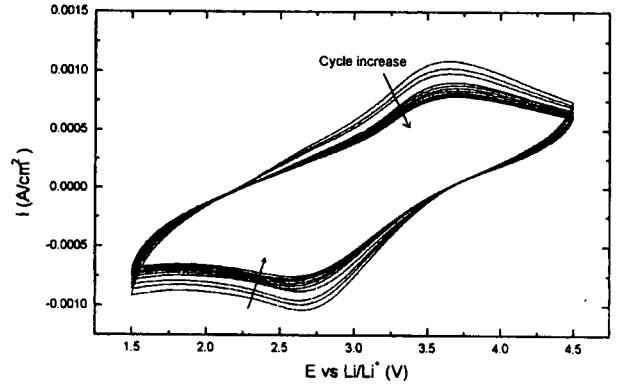


Fig. 8. Multi-cyclic voltammogram measured in 1 M LiPF₆/EC/DEC solution with sweep rate of 20 mV/s (electrode material prepared with the molar ratio of NaOH/FeCl₃/LiOH, 3/1/7).

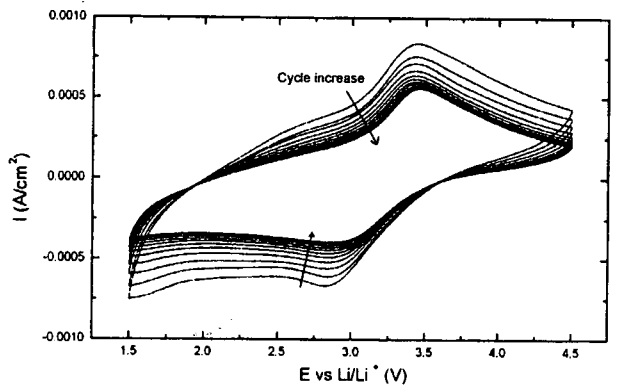


Fig. 9. Multi-cyclic voltammogram measured in 1 M LiPF₆/EC/DEC with sweep rate of 20 mV/s (electrode material prepared with the molar ratio of NaOH/FeCl₃/LiOH, 4/1/7).

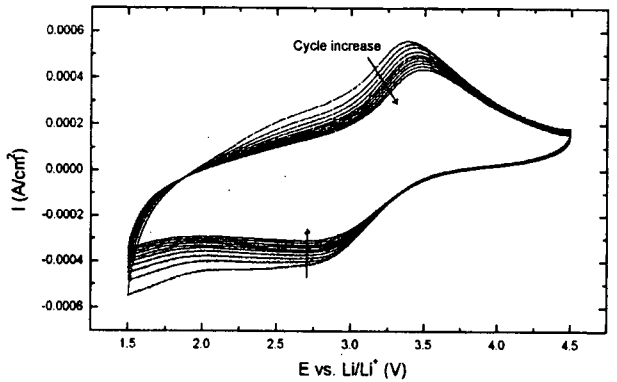


Fig. 10. Multi-cyclic voltammogram measured in 1 M LiPF₆/EC/DEC with sweep rate of 20 mV/s (electrode material prepared with the molar ratio of NaOH/FeCl₃/LiOH, 5/1/7).

내고 있다. 몰 비 1/1/7로 제조한 전극의 경우는 20회 정도의 순환 반복 후 전극의 기능이 완전히 상실되어 더 이상의 실험이 불가능하였으며 앞에서의 철 직접 산화 전극의 경우와 유사한 양상을 보였다. 따라서 리튬이온이 충전될 수 있는 구조가 거의 이루어지지 못한 것으로 생각된다. 리튬이온이 양극으로부터 방출되는 산화피크는 몰 비 2/1/7, 3/1/7의 경우는 3.5 V에서 나타났으며 몰 비 4/1/7, 5/1/7의 경우는 3.4 V에서 나타났고 리튬이온이 삽입되는 환원피크는 2/1/7, 3/1/7의 경우는 2.7 V에서 4/1/7, 5/1/7의 경우는 2.8 V에서 나타났다. 사이클횟수

가 증가함에 따라 전극의 산화, 환원전류는 감소하는 경향을 보여주고 있으며 몰 비 2/1/7의 경우 보다 급격히 감소함을 보여주고 있다. 전극 재료 제조시 NaOH의 양을 많이 첨가할수록 산화-환원 반응의 전류 피크 크기는 감소함을 볼 수 있다. NaOH는 FeOOH의 형성 구조에 중요한 역할을 하므로 NaOH의 양이 증가할수록 전기화학적으로 비활성인 즉 층상구조가 아닌 FeOOH의 생성이 많이 이루어지기 때문인 것으로 사료된다. Fig. 11과 Fig. 12는 각 전극의 방전용량과 효율을 나타낸 것이다. 방전용량은 환원 반응곡선을 시간에 대하여 적분하여 얻은 결과이며 효율은 리튬이온이 전극 안으로 삽입되었다가 얼마만큼 다시 전극에서 방출되는지의 효율을 구한 값으로서 방전용량과 산화 반응의 곡선을 적분한 값 즉 충전용량의 비로 구할 수 있다. NaOH/FeCl₃/LiOH의 몰 비가 증가할수록 용량은 감소하는 것을 알 수 있으며 이는 앞에서 언급한 피크전류 크기의 변화와 동일한 양상을 보인다. 몰 비 2/1/7의 경우는 초기 용량은 70 mAh/g 정도로 가장 좋으나 30사이클 정도 이후 많은 용량감소를 보이고 있다. 이는 Fig. 12의 효율측정의 결과에서 본 것처럼 효율의 저하로 리튬이온이 전극 구조 내에서 빠져

나오지 못하고 계속 축적되어 리튬이온의 이동을 방해하고 이온의 이동에 의해 구조가 일부손상을 입기 때문일 것으로 생각된다. 다른 경우들은 초기 용량은 작으나 많은 용량감소는 보이지 않았다. 몰비 5/1/7의 경우를 제외한 나머지 전극에서는 제조시 NaOH의 첨가량이 증가할수록 전극의 효율이 낮아지는 경향을 보였으며 2/1/7의 경우에는 95% 이상으로 초기의 효율은 좋았으나 순환이 10회 이후 급격히 저하하는 것으로 나타났다. 본 연구에서는 일차적으로 LiFeO₂전극의 전류-전위 순환 특성에 대하여 고찰하고자 하였으며 이의 재료 구조적 물성의 변화에 대한 고찰과 보다 효율과 성능을 증진시키기 위한 다른 전이금속과의 복합산화물 연구는 현재 진행중이며 이후 보고할 계획이다.

5. 결 론

여러 철 산화물 전극들과 출발물질의 조성비를 변화시켜 제조한 리튬 철산화물 전극들을 사용하여 전류-전위 순환 볼타메트리 측정 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 철판을 직접 산화시켜 얻은 전극과 FeOOH 분말을 직접 사용하여 제조한 전극의 경우 리튬의 층간 및 탈간 반응 즉 산화 환원 반응의 피크가 거의 관찰되지 않았으나 철판말을 산화시켜 제조한 전극의 경우에는 환원반응의 피크는 잘 나타났으나 산화반응의 피크가 나타나지 않음을 알 수 있었다.

2. 알칼리 수용액 내에서 FeCl₃ · 6H₂O와 LiOH 및 NaOH를 혼합 반응하여 리튬이온의 탈리, 삽입이 가능한 층상의 LiFeO₂를 합성하였다. NaOH/FeCl₃/LiOH의 몰 비를 1/1/7, 2/1/7, 3/1/7, 4/1/7, 5/1/7로 변화시키며 제조한 전극을 사용하여 전류-전위 순환 볼타메트리 실험결과 몰 비 1/1/7로 합성한 전극은 리튬이온의 삽입이 잘 이루어지지 못하였고 가역성도 나쁜 것으로 나타났으며 그 이외의 전극은 가역성이 비교적 좋은 것을 알 수 있었다. 또한 NaOH의 첨가량이 증가할수록 산화 및 환원 피크의 크기가 감소함을 알 수 있었다.

3. 볼타모그램으로부터 전극의 용량과 방전효율을 계산한 결과 몰 비 2/1/7로 합성한 전극의 용량이 가장 큰 것을 알 수 있었다. 하지만 30회 이상의 순환 후에는 용량이 급격히 감소함을 보였다. NaOH의 몰 비가 증가할수록 용량은 감소하나 효율 및 용량의 감소율은 적어짐을 알 수 있었다. 몰 비 2/1/7로 합성한 전극은 10회 순환이후 효율이 급격히 감소함을 보이나 성능이 가장 우수함을 보였으며, 비교적 용량과 효율을 증진시킬 수 있는 방법으로서 코발트나 망간 산화물의 첨가에 따른 연구가 요구된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원(96-0300-17-01-3)으로 수행되었으므로 이에 감사드리며, 실험수행에 많은 도움을 주신 타 연구팀 및 한국과학기술연구원 전기·연료전지 센터에게 감사드립니다.

참고문헌

1. R. Kanno, T. Shirane and Y. Kawamoto, 8th International Meeting on Lithium Batteries, 16-21, 133 (1996).
2. M. M. Thackeray, W. I. F. David and J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, **17**, 785 (1982).
3. J. Subrt and J. Tlaskal, *Solid States Ionics*, **63-65**, 110 (1993).
4. B. Fuchs and S. Kemmler-Sack, *Solid State Ionics*, **68**, 279 (1994).
5. R. Kanno, T. Shirane, and Y. Kawamoto, Y. Takeda, M. Takano, M.

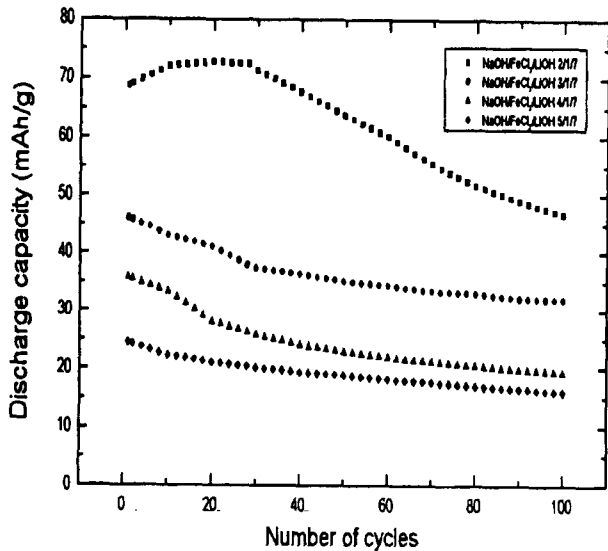


Fig. 11. Discharge capacity of various LiFeO₂ electrodes measured in 1 M LiPF₆/ED/DEC.

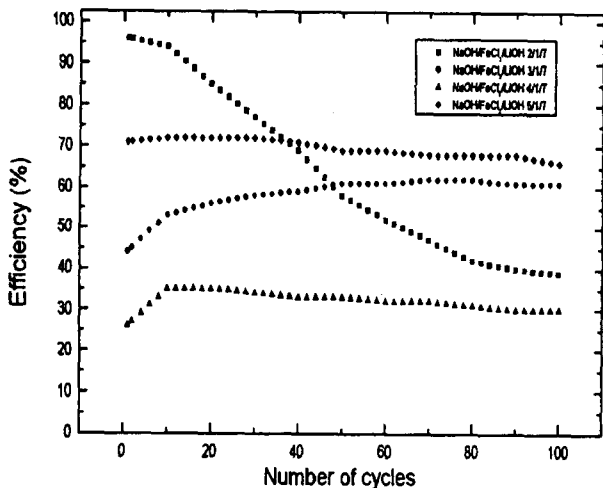


Fig. 12. Discharge efficiency of various LiFeO₂ electrodes measured in 1 M LiPF₆/EC/DEC.

- Yanaguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2435 (1996).
6. K. Ado, M. Tabuchi, H. Kobayashi, H. Kageyama, O. Nakamura, Y. Inaba and M. Takagi and Y. Takeda, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L177 (1997).
 7. T. Shirane, R. Kanno, Y. Kawamoto, Y. Takeda, M. Tak ano, T. Kamiyama and F. Izumi, *Solid State Ionics*, **79**, 227 (1995).
 8. H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai and J. Yamaki, Proceedings of 36th Battery Symposium, 33 (1995).
 9. H. Sakaebe, S. Higuchi, K. Kanamura, H. Fujimoto and Z. Takehara, *Solid State Ionics*, **79**, 234 (1995).
 10. K. Kanamura, H. Sakaebe, C. Zhen and Z. Takehara, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 10 (1991).