한국광물학회지 제 22 권 제 1 호 (2009년 3월)
J. Miner. Soc. Korea, 22(1), 63-72 (March, 2009)

리튬 2차전지용 양극소재 $LiFePO_4/C$의 합성 및 리트벨트 구조분석

Synthesis and Rietveld Refinement of the Cathode Material $LiFePO_4/C$ for Rechargeable Lithium Batteries

황 길 찬(Gil Chan Hwang)[1] · 최 진 범(Jin Beom Choi)[1,*] · 김 재 광(Jae-Kwang Kim)[2] · 안 주 현(Jou-Hyeon Ahn)[2]

[1]경상대학교 지구환경과학과 및 경상대학교 기초과학연구소
(Department of Earth and Environmental Sciences and Research Institute of Natural Sciences, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea)
[2]경상대학교 생명화학공학과 및 공학연구원
(Department of Chemical and Biological Engineering and Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea)

요약 : 개량된 MA법으로 합성된 $LiFe(PO_4)/C$에 대해 X-선 회절분석을 실시하여 리트벨트법에 의해 결정학적 연구를 수행하였다. 리트벨트 계산 결과 리트벨트 R 지수 값은 R_p = 8.14%, R_{wp} = 11.1%, R_{exp} = 9.09%, R_B = 3.88%, S (GofF, Goodness of fit) = 1.2으로 계산이 잘 이루어졌음을 알 수 있다. $LiFePO_4/C$는 공간군 *Pnma*를 가지며, 격자상수 값은 a = 10.3229(3) Å, b = 6.0052(2) Å, c = 4.6939(1) Å이고 체적값은 V = 290.98(1) $Å^3$으로 기존 다른 합성법의 연구결과와 잘 일치한다. 분말 입자는 고순도를 가지고 나노 크기(65~90 nm)로 기존 MA법보다 상대적으로 미세하고 균질도가 향상되었다. 따라서 개량된 MA법은 상업용 리튬 2차 전지의 양극물질 생산을 위한 우수한 제조법으로 판단된다.

주요어 : $LiFePO_4/C$, 리튬 2차전지, 리트벨트법, 개량된 MA법

ABSTRACT : Carbon-coated lithium iron phosphate ($LiFePO_4/C$) composites are synthesized by the modified mechanical activation method (modified MA process) and studied by the Rietveld structural refinement. Rietveld indices of $LiFePO_4/C$ indicate good fitting with R_p = 8.14%, R_{wp} = 11.1%, R_{exp} = 9.09%, R_B = 3.88%, and S (GofF, Goodness of fit) = 1.2, respectively. $LiFePO_4/C$ with a space group Pnma shows a = 10.3229(3) Å, b = 6.0052(2) Å, c = 4.6939(1) Å, and V = 290.98(1) $Å^3$ in dimension, indicating good agreements with those of previous works. Synthetic powders are nano-sized (65~90 nm) homogeneous particles with high purity. Thus the modified MA method will be an efficient process to get a high quality cathode material for commercial lithium batteries.

Key words : $LiFePO_4/C$, lithium rechargeable battery, Rietveld refinement, modified MA method

*교신저자: jbchoi@gnu.ac.kr

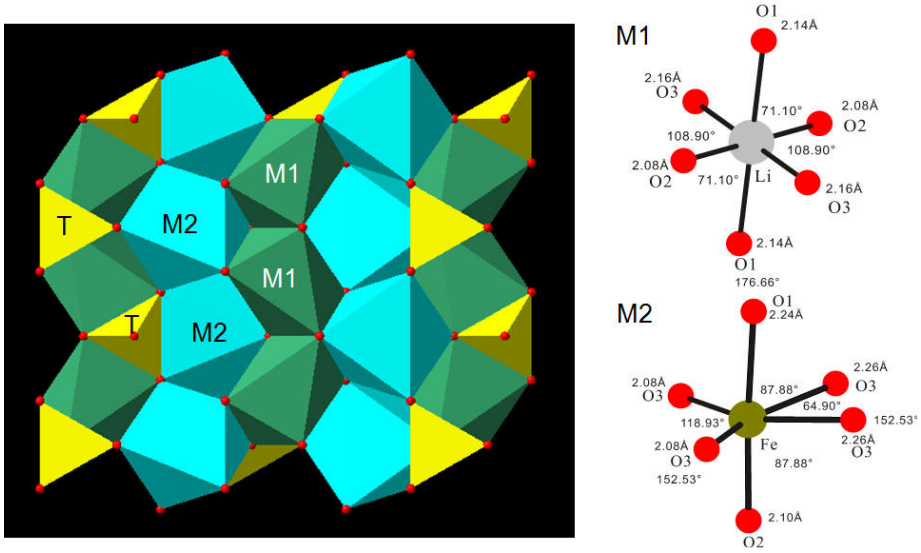

Fig. 1. Crystal structure of $LiFePO_4$ shows olivine-like structure (*Pnma*) having linkage of M1 (LiO_6), M2 (FeO_6) and T (PO_4) (left). detailed structure of two octahedral M1 and M2, respectively (right).

서 론

리튬 2차전지는 1991년 일본 소니사가 $LiCoO_2$를 상용화한 이후 Li^+을 소재로 현재 전지분야에서 가장 활발한 연구가 진행되고 있는 물질이다(Numata *et al*., 1999; MacNeil *et al*., 2000; 최진범 외, 2003). 정보통신 산업의 발전과 휴대용 전자기기의 수요가 늘어남에 따라 저비용, 고성능, 고용량, 고밀도의 소형 2차전지 기술이 반드시 필요하게 되었으며, 특히 리튬 2차전지의 경우 노트북 PC, 휴대폰, PDA, MP3 플레이어, 디지털 카메라, 캠코더 등 소형 IT 기기에 많이 이용되고 있다. 따라서 충·방전이 가능한 2차전지의 용도가 넓어짐에 따라 저렴하고, 유해성이 적고, 안전하며, 고효율의 전지 개발을 위해 다양한 분야 및 주제로 활발한 연구가 이루어지고 있다(Xia *et al*., 1998; Tarascon and Armand, 2001; Armand and Tarascon, 2008).

리튬 2차전지의 큰 장점 중의 하나는 Ni-Cd 등의 다른 전지들에 비해 에너지 밀도가 높기 때문에 Li^+ 이온을 소재로 한 다양한 물질의 개발 및 합성이 이루어지고 있다. 현재 상용화되어 널리 사용되고 있는 $LiCoO_2$를 포함하여 $LiMnO_2$, $LiNiO_2$ (Armstrong and Bruce, 1996; MacNeil *et al*., 2000) 등을 소재로 지속적인 연구개발이 이루어지고 있으며 보다 효율성을 높이기 위해 $LiMPO_4$와 $LiMSiO_4$ (M = Mn, Fe, Co, Ni) 등에 대한 합성 연구가 최근 진행되고 있다. 더불어 이들 합성된 나노 크기의 물질에 탄소 코팅을 함으로써 에너지 효율을 높이기 위한 연구들이 활발히 이루어지고 있다.

이번 연구를 위해 합성된 $LiFePO_4$ (lithium iron phosphate)는 제조비용이 저렴하고 독성이 없는 친환경 소재이며, 향후 전기자동차에 필요한 대용량 2차전지의 소재로 유력하여 현재 2차전지 분야에서 가장 활발한 연구가 진행되는 있는 양극소재(cathode) 중 하나이다. $LiFePO_4$의 광물명은 트리필라이트(triphylite, $Li(Fe,Mn)PO_4$)이며, $(PO_4)^{3-}$의 음이온군이 양이온들과 결합된 화합물로 인산염 광물에 속한다. 자연 상에서의 산출은 흔히 페그마타이트광상의 여러 인산염광물들과 같이 나타나는 것으로 알려져 있다(Klein and Dutrow, 2008). 합성된 $Li^+Fe^{2+}(PO_4)^{3-}$ 시료는 감람석과 유사한 구조(*Pnma*)를 보여주고 있다(그림 1). 즉 감람석의 Si^{4+} 대신에 P^{5+} 사면체가 독립적으로 놓이며, 각 꼭지점을 2개의 팔면체 M1과 M2가 결합하고 있다. M1 자리는 Li^+ 가 차지하며 다소 상하로 신장된 팔면체의 형태인 반면, 상대적으로 큰 M2 자리는 Fe^{2+}가 차지하면서 보다 찌그러진 모습을 하고 있다.

$LiFePO_4$에 대한 최근의 연구로서 전기화학적

특성에 대한 연구로 Yamada and Chung (2001), Takahashi *et al*. (2001, 2002), Osorio-Guillen *et al*. (2004), Morgan *et al*. (2004), Hu *et al*. (2004), Zhou *et al*. (2004), Kim *et al*. (2004), Yang *et al*. (2006), Caballero *et al*. (2006), Wen *et al*. (2006), Kim *et al*. (2007a, 2007b, 2008)이 있으며, 구조 연구로는 Streltsov *et al*. (1993), Andersson *et al*. (2000), Tang and Holzwarth (2003), 최진범 외 (2003), Delacourt *et al*. (2005), Kim *et al*. (2008) 등에 의해 수행되었다.

$LiFePO_4$의 합성에는 고상법(solid-state method)과 액상법(liquid-state method)이 있으며, 좋은 결정도와 고순도, 그리고 입자의 적당한 크기와 형상 제어를 위해 끊임없이 다양한 시도와 개량이 이루어지고 있다(Yamada *et al*., 2001; Liao *et al*., 2004; Park *et al*., 2004; Delacourt *et al*., 2006). 최근에는 원료들을 완벽하게 혼합하게 되면서 높은 순도의 분말을 얻을 수 있는 고상법이 널리 사용되고 있다. 다만 통상의 고상법은 고순도를 얻을 수 있는 반면, 합성 단계가 여러 번 반복하는 과정으로 인해 합성 시간이 길어지고 복잡할 뿐만 아니라 합성된 분말 입자가 마이크로 크기로 크게 성장하는 단점이 있다. 최근 고상의 MA법(solid-state mechanical activation method)이 제안되어 마이크로 이하 크기의 분말 제조에 활용되고 있다(Franger *et al*., 2003; Kwon *et al*., 2004; Kim *et al*., 2007a, 2007b). 이 방법은 고출력 분쇄기를 이용해 원료 물질들을 처음 미분쇄 시부터 완벽하게 혼합함으로써 다음 단계의 열처리시 온도를 낮춰주고 합성 시간을 줄여주게 된다. 이로 인해 원치 않는 결정 성장을 억제하게 되어 입자 크기가 마이크로 이하로 작아진다. 이번 연구에 제안된 개량된 MA법(modified MA method~은 기존의 MA법에 새롭게 2단계를 추가하여 분말 입자에 탄소를 효율적으로 코팅하여 전기화학적 특성을 향상시키고 분말의 크기를 나노 크기로 줄이고자 하였다(Kim *et al*., 2007a, 2007b, 2008).

이번 연구는 산업적으로 중요성이 높이 인식되고 있는 리튬 2차전지 양극물질의 하나인 $LiFePO_4$를 나노크기로 합성한 후 탄소 코팅 처리한 $LiFePO_4$/C (cabon coated lithium iron phosphate)에 대해 리트벨트법을 이용한 구조적 재해석으로 결정구조의 특성을 파악하고 기존의 타 합성법으로 제조된 물질들과 비교하여 이번 합성에 사용된 개량된 MA법의 우수성을 검증하는데 목적을 두었다.

연구 방법

$LiFePO_4$/C의 합성

이번 $LiFePO_4$/C의 합성에는 고상 MA법을 개량한 방법으로 이루어졌다. Aldrich사 순도 99%의 Li_2CO_3, $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$, $NH_4H_2PO_4$의 성분을 정량비로 측정한 후 Alfa사의 순도 99.9+%의 아세틸렌 분말 7.8 wt%와 혼합하여 MA법으로 다음과 같은 단계로 진행되었다. (1) 혼합된 분말을 아르곤 환경 하에서 고체용기에 담아 1000 rpm으로 회전하는 고출력 분쇄기(SPEX mill with zirconia ball)를 사용하여 상온에서 15시간 분쇄한다. (2) 얻어진 분말을 압축기로 펠렛을 제조한 후, (3) 질소 환경 하에서 600℃로 10시간 가열한다. 개량된 MA법에 대해서는 공저자인 Kim *et al*. (2007a, 2007b, 2008)의 연구에 자세히 소개되어 있으며, 합성된 분말의 입자크기는 통상의 MA법으로 제조된 분말의 크기가 60~115 nm의 비해 훨씬 작은 65~90 nm로 확인되었다.

분말 X-선 회절분석

X-선 회절분석(XRD)은 SIEMENS D5005 고분해능 회절분석기기를 이용하였다. 시료 측정은 원형 형태의 플라스틱 시료홀더를(직경 = 25 mm, 깊이 = 1.3 mm) 사용하여 분당 30회의 속도로 회전시키면서 측정하였다. 실험은 40 kV/ 35 mA의 조건하에서 흑연 단결정을 사용한 단색화 장치에 의한 Cu-Kα 파장(λ = 1.5418 Å)을 사용하여 스텝-스캔 방식으로 회절값을 기록하였다. 분석범위 15~120°2θ 구간에서 주사 간격 0.02°2θ, 주사 시간 10초로 각각 설정하였으며, 총 5,251의 데이터가 얻어졌고, 총 측정 시간은 14 h 25 m 10 s이다. 측정결과 회절선은 35.8°2θ에서 (311)면의 회절선이 2,445 counts의 최대 강도값을 나타내었다. 회절선의 확인은 Bruker사의 분석프로그램인 Eva (v.11)를 이용하여 PDF #83-2092 (Yakubovich *et al*., 1977)와 잘 일치하였으며 $LiFePO_4$ 외에 다른 불순물은 합성되지 않았음을 알 수 있어 순도 높은 양질의 양극물질이 제조되었음을 확인하였다(그림 2). 실험 조건은 표 1에 표시하였다.

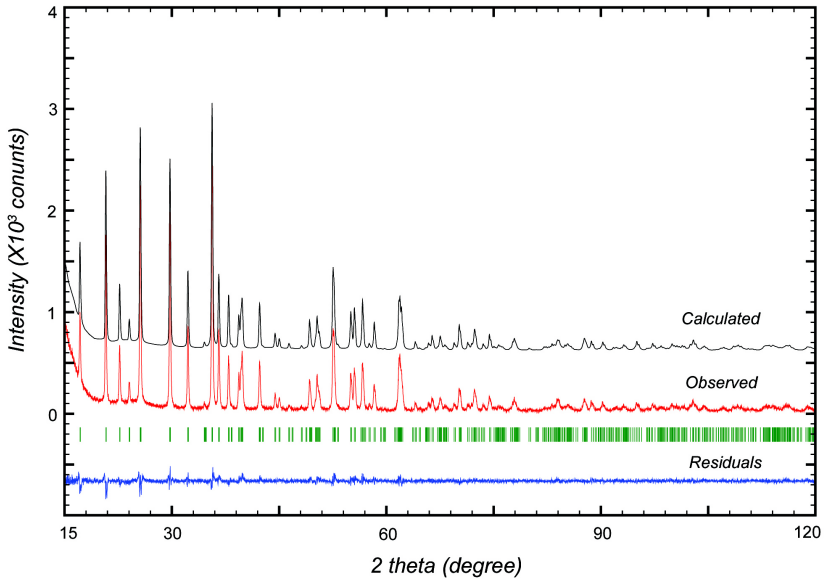

Fig. 2. Observed and calculated X-ray powder diffraction and residuals for $LiFePO_4$/C. Vertical bars indicate bragg reflections.

Table 1. Experimental details and final parameters of $LiFePO_4$/C by the modified MA process

Sample no.	$LiFePO_4$/C
Equipment	HR transmitted X-ray diffractometer (SIEMENS D5005)
Rad./Monoch.	CuK$_\alpha$/Graphite (40 kV/35 mA)
Step size/time	0.02°2θ/15 sec
2θ scan range	15°~120°
No. of steps	5251
Rietveld software	FullProf .2k, v3.80/2007 (Rodríguez-Carvajal, 2002)
Space group	*Pnma*
Starting model	ICSD* #72545 (Streltsov *et al.*, 1993)
R_p (%)	8.14
R_{wp} (%)	11.1
R_{exp} (%)	9.09
R_B (%)	3.88
S (GofF)	1.2
D-W	1.4128
U	0.082(7)
V	-0.064(6)
W	0.043(1)

* ICSD: Inorganic crystal structure database by Fachinformationszentrum (FIZ), Karlsruhe

리트벨트 구조분석

합성시료 $LiFePO_4$에 대한 리트벨트(Rietveld, 1969) 구조분석은 공간군 *Pnma*으로 Streltsov *et al.* (1993, ICSD #72545)에 의한 연구 결과를 초기 구조모델로 사용했다. 계산에 사용된 프로그램은 Fullprof 2000 (Rodríguez-Carvajal, 2002)이며, 결과는 WinPLOTR (Roisnel and Rodríguez-

Table 2. Atomic positions of $LiFePO_4$/C determined by rietveld structure refinement

Atom	Position	*x*	*y*	*z*
Li	4a	0	0	0
Fe	4c	0.2821(1)	0.25	0.9734(4)
P	4c	0.0951(2)	0.25	0.4187(5)
O1	4c	0.0922(6)	0.25	0.744(1)
O2	4c	0.4547(6)	0.25	0.211(1)
O3	8d	0.1626(5)	0.0477(7)	0.2844(7)

Carvajal, 2002)으로 작도하였다. 회절선 프로파일 계산은 pseudo-Voigt (Young and Wiles, 1982) 함수를 사용했다. 이때 회절기기의 고유값에 의한 회절선의 영향을 미치는 요소인 *U*, *V*, *W*는 0.082(7), -0.064(6), 0.043(1)로 각각 결정되었다. 구조계산 과정은 기저선 설정 후 격자상수 값을 먼저 결정하였고, 다음으로 시료의 편향성 인자와 비대칭성 인자를 고려하는 방식으로 구조인자와 실험인자를 고정된 값에서 순차적으로 계산에 참여시키면서 인자의 수를 늘려가는 방식으로 이루어졌다. 비대칭성 인자는 40°까지 보정 하였다 (Young, 1993; Rodríguez-Carvajal, 2002). 구조분석 결과를 표 1에 나타내었다. 리트벨트법으로 계산된 구조인자들은 Atoms v6.0과 Diamond v3.1 프로그램을 사용하여 구조 그림을 작도하였다.

결과 및 토의

개량된 MA법으로 제조된 $LiFePO_4$/C에 대한 리트벨트 구조계산 결과를 그림 2에 나타내었다. 여기서 관측 패턴(observed)은 X-선 회절 실험데이터이고, 계산 패턴(calculated)은 이론적으로 계산한 데이터이며, 차이(residuals)는 두 회절 패턴의 차이를 나타낸다. 계산된 R 지수 값은 각각 R_p = 8.14%, R_{wp} = 11.1%, R_{exp} = 9.09%, R_B = 3.88%, S (GofF, Goodness of fit) = 1.2 이다. 이론적으로 예상되는 지수(R_{exp})와 가중치 지수(R_{wp})의 비교와 Fitting의 양호, 불량의 정도를 지시하는 S 값을 보면, 구조 계산은 아주 잘된 것을 지시한다(Young, 1993). 이로부터 계산된 $LiFePO_4$의 격자 상수 값은 공간군 *Pnma*를 가지며 a = 10.3229(3) Å, b = 6.0052(2)Å, c = 4.6939(1) Å 이고 체적값은 V = 290.98(1) $Å^3$로 구해졌다.

결정의 입자크기는 Scherrer (1918)의 식 $D_{hkl} = K\lambda/(\beta \times \cos\theta)$을 이용하였다. 여기서 D_{hkl}는 미소 결정의 크기(Å), λ는 X선의 파장, θ는 회절각, K는 상수값이다. β는 회절선의 적분 폭이다. 계산에 사용한 회절선은 비교적 잘 관찰되는 (200), (101), (011), (111), (211)의 5개 회절선을 대상으로 하였으며, 계산된 값이 65～90 nm이다. 이는 기존의 MA법으로 제조된 분말의 입자가 60～115 nm인 점을 고려하면(Kim *et al*., 2008) 큰 입자의 크기가 다소 작아지고 상대적으로 균질한 나노 크기의 분말이 제조되었다. 리트벨트 계산 결과 각 원자들의 구조자리는 표 2와 같다. 이를 이용해 작도한 구조 그림(그림 1)을 보면 $Li^+Fe^{2+}(PO_4)^{3-}$ (Z = 4) 시료는 감람석과 유사한 구조의 사방정계의 공간군 *Pnma*를 보여주고 있다. 즉 감람석의 Si^{4+} 대신에 P^{5+} 사면체가 독립적으로 놓이며, 각 꼭지점을 2개의 팔면체 자리인 M1과 M2가 결합하고 있다. M1 자리는 Li^+가 차지하며 다소 상하로 신장된 팔면체의 형태인 반면, 상대적으로 큰 M2 자리는 Fe^{2+}가 차지하면서 보다 찌그러진 모습을 하고 있다. Li 이온의 경우 일정한 간격의 규칙적인 배열을 보여 주고 있는 반면에 Fe 이온의 경우 같은 층에서 Fe 이온 끼리의 거리는 상당히 먼 규칙적인 배열을 보여주고 있다.

계산된 원자 간의 거리 및 각의 값은 표 3에 나타내었다. M2(Fe)-O 길이가 M1(Li)-O 길이에 비해 상대적으로 큰 값을 보여주고 있다. 즉, M1에 비해 상대적으로 M2의 부피가 큰 형태이다. M1의 경우 O1-Li-O1이 상하로 2.144(3) Å의 길이를 갖고, O2-Li-O2의 길이가 2.076(3) Å, O3-Li-O3의 길이가 2.164(5) Å의 길이를 갖는다. O2와 O3의 사이각은 서로 마주보며 각각 71.3(3)°, 108.9(3)°의 값을 가진다. M2의 경우 Fe-O1이 2.240(5) Å의 길이를 갖고, Fe-O2의 길이가 2.103(6) Å, Fe-O3의 길이가 2.264(4) Å, 2.076(4) Å의 길이를 갖는다. O3의 사이각은 서로 마주보며 각각 87.9(3)°, 152.5(3)°, 64.9(2)°, 118.9(3)°의 값을 가진다. O3-Fe-O3의 이상적 팔면체의 180°를 기준으로 했을때 152.5(3)°의 값을 M2 팔면체가 27.5° 정도

Table 3. Interatomic bond distances and angles of the $LiFePO_4$/C

Site	Atom	Distance (Å)	Angle (°)
		Li-Li: 3.0026(1) ×2 Li-Fe: 3.2787(9) ×2 3.5000(1) ×2 3.664(1) ×2 Li-P: 3.266(2) ×2 2.661(2) ×2	
		Fe-P: 3.240(3), 2.845(3), 3.272(2), 3.2689(9) ×2	
Octahedra M1	Li	Li-O1: 2.144(3) ×2 Li-O2: 2.076(3) ×2 Li-O3: 2.164(5) ×2	O1-Li-O2: 87.7(3) ×2, 92.3(1) ×2 O1-Li-O3: 84.8(3) ×2, 95.2(3) ×2 O2-Li-O3: 71.1(3) ×2, 108.9(3) ×2
Octahedra M2	Fe	Fe-O1: 2.240(5) Fe-O2: 2.103(6) Fe-O3: 2.264(4) ×2, 2.076(4) ×2	O1-Fe-O2: 176.7(5) O1-Fe-O3: 80.4(3) ×2, 92.0(3) ×2 O2-Fe-O3: 96.9(4) ×2, 89.7(3) ×2 O3-Fe-O3: 87.9(3) ×2, 152.5(3) ×2, 64.9(2), 118.9(3)
Tetrahedra	P	P-O1: 1.527(5) P-O2: 1.572(6) P-O3: 1.536(4) ×2	O1-P-O2: 111.5(5) O1-P-O3: 114.9(4) ×2 O2-P-O3: 105.0(5) ×2 O3-P-O3: 104.5(4)

찌그러진 형태임을 알 수 있다 상하 및 좌우 O1-Li-O1, O2-Li-O2, O3-Li-O3의 길이가 같은 반면에 M2의 경우는 Fe-O1, Fe-O2, O3-Fe-O3의 길이가 다른 값을 보여준다.

양이온간 거리는 능을 공유하는 양쪽의 Li-Li의 거리가 3.0026(1) Å이다. 능을 공유하는 양쪽의 Li-Fe는 3.2787(9) Å이고, 꼭지점을 공유하는 상하층 방향의 Li-Fe는 3.500(1) Å의 길이를 갖는 한편, 상하부층 방향의 Li-P는 3.266(2) Å이고, Fe-P는 3.240(3) Å와 3.272(2) Å, 꼭지점을 공유하고 있는 Fe-P는 2.845(3) Å를 각각 갖는다. Fe-Fe는 동일 층에서 6.005(2) Å의 거리 값을 가지고, 상하층의 3.868(2) Å 값을 가진다. 이와 같이 Fe-Fe의 경우 같은 층에서의 거리는 상당히 멀다. 따라서 같은 층의 Fe-Fe보다는 상하층의 Fe와 P, O 이온의 반발력 및 친화력의 영향력을 더 받을 것으로 판단된다.

이번 연구의 주요 목적 중의 하나는 양극물질 $LiFePO_4$/C의 합성에 사용된 개량된 MA법의 검증에 있다. 이번 연구의 합성법은 여러 차례의 방법 개선을 통해 합성 단계의 단축, 비용의 절감 등 향후 대량생산의 경제성을 확보하였으며 전기화학적 특성도 우수한 것으로 판명되었다(Kim *et al*., 2007b, 2008). 다만 결정학적 연구가 부족하여 결정학적 특성 및 기존 합성법으로 제조된 물질과 비교 연구가 수행되지 않았다. 따라서 리튬 2차전지 양극물질인 $LiMPO_4$ (M = Mn, Fe, Co, Ni)의 기존 여러 연구들의 결정학적 결과와 비교하기 위해 격자상수들을 분석하였다(그림 3과 표 4). 그림 3a는 격자상수 *a*, *b*, *c*를 함께 나타내었고, 그림 3b, c, d는 격자상수 *a*, *b*, *c*를 각각 따로 표현하였다. $LiMPO_4$ (M = Mn, Fe, Co, Ni)의 M 자리의 원소에 따른 변화를 보면 예상한대로 전위원소들의 이온반경의 크기가 감소할수록(Mn^{2+} > Fe^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}) 전체적인 격자상수의 감소를 보여준다. 그 차이는 b축 방향이 가장 크며, c축의 변화는 상대적으로 크지 않다.

동일한 조성을 보여주는 $LiFePO_4$의 경우 총 9개의 시료 중 결정학적 연구의 초기시절에 발표된 Bjoerling and Westgren (1938)의 것을 제외하

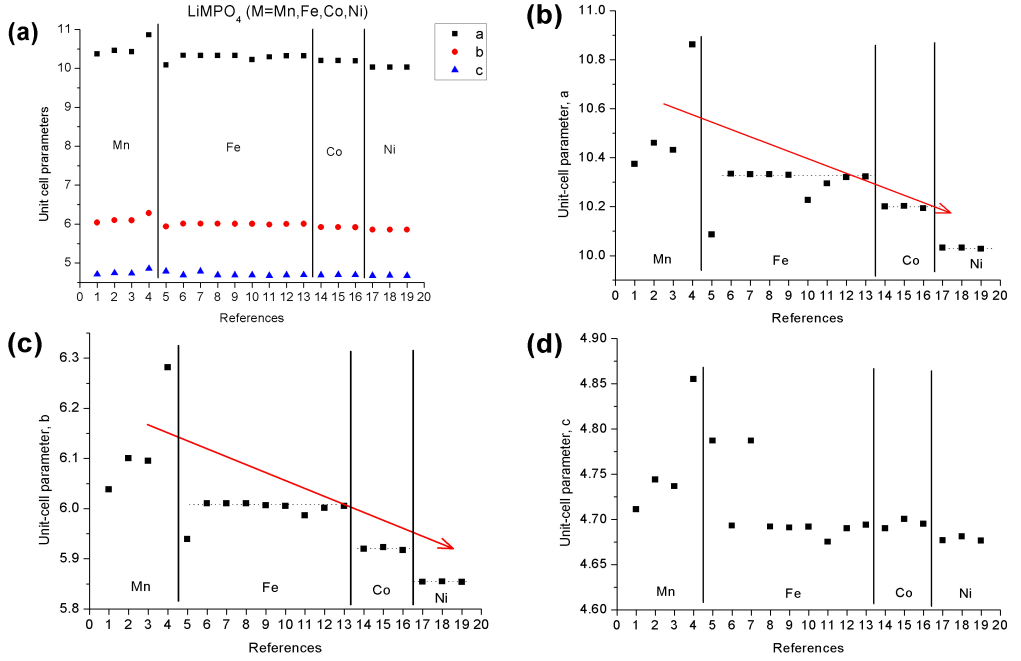

Fig. 3. Plots of unit-cell parameters of various $LiMPO_4$ (M = Mn, Fe, Co, Li). Arrows indicates unit cell parameters decrease.

Table 4. Unit cell parameters of various $LiMPO_4$ (M = Mn, Fe, Co, Ni)

Components	No.	*a*	*b*	*c*	S.G.	References
$LiMnPO_4$	1	6.038	10.374	4.711	*Pbnm*	Bjoerling and Westgren (1938)
	2	6.1	10.46	4.744	*Pmnb*	Geller and Durand (1960)
	3	10.431	6.0947	4.7366	*Pnma*	Garcia-Moreno *et al.* (2001)
	4	10.8616	6.2815	4.855	*Pnma*	Osorio-Guillen *et al.* (2004)
$LiFePO_4$	5	4.787	10.086	5.939	*Pbnm*	Bjoerling and Westgren (1938)
	6	10.334	6.01	4.693	*Pnma*	Yakubovich *et al.* (1977)
	7	10.332	6.01	4.787	*Pnma*	Yakubovich *et al.* (1990)
	8	10.332	6.010	4.692	*Pnma*	Streltsov *et al.* (1993)
	9	10.329	6.0065	4.6908	*Pnma*	Andersson *et al.* (2000)
	10	10.227	6.0048	4.6918	*Pnma*	Garcia-Moreno *et al.* (2001)
	11	10.2941	5.9862	4.6752	*Pnma*	Osorio-Guillen *et al.* (2004)
	12	10.3205	6.0011	4.6899	*Pnma*	Yang *et al.* (2006)
	13	10.3229	6.0052	4.6939	*Pnma*	**This study**
$LiCoPO_4$	14	10.2001	5.9199	4.6899	*Pnma*	Kubel (1994)
	15	10.2021	5.9227	4.7003	*Pnma*	Pujana (1998)
	16	10.1932	5.9169	4.6949	*Pnma*	Osorio-Guillen *et al.* (2004)
$LiNiPO_4$	17	10.0317	5.8539	4.6768	*Pnma*	Abrahams and Easson (1993)
	18	10.0318	5.8546	4.681	*Pnma*	Warda and Lee (1997)
	19	10.0275	5.8537	4.6763	*Pnma*	Garcia-Moreno *et al.* (2001)

면 서로 비슷한 결과를 보여준다. 이번 리트벨트 계산에 초기모델로 사용된 Streltsov *et al.* (1993)의 단위포의 값 a = 10.332(4) Å, b = 6.010(5) Å, c = 4.692(2) Å와 비교하면 이번 합성물질의

단위포 값은 a = 10.3229(3) Å, b = 6.0052(2) Å, c = 4.6939(1) Å으로 a와 b의 길이가 약간 줄고, c의 길이는 미소하게 증가하였다. 기존연구들과 비교해서 대체적으로 일치하는 값을 보여주고 있으며, Andersson *et al*. (2000)의 연구결과와 아주 근사한 값을 보여준다. 그리고 탄소 코팅된 $LiFePO_4$/C의 경우는 Streltsov *et al*. (1993)와 Andersson *et al*. (2000)의 결과와 이번 연구 결과와 거의 유사해 탄소 코팅에 따른 구조적인 영향은 거의 미치지 않는 것으로 판단된다. 따라서 이번에 합성된 $LiFePO_4$/C는 나노 크기의 고순도의 미세한 분말로 결정도도 좋으며 기존 타 합성법의 물질과 결정학적으로 차이가 나지 않아 개량된 MA법이 전기화학적 우수한 특성을 보여줄 뿐만 아니라 결정학적으로도 안정적인 제조법이라 판단된다.

결 론

이번에 개량된 MA법으로 합성된 $LiFe(PO_4)$/C 시료에 대해 X-선 분석을 실시하여 리트벨트법으로 결정학적 특성을 밝히고 새롭게 제안된 합성법인 개량된 MA법의 우수성을 검증하였다. 리트벨트 구조분석 결과 R 지수 값은 R_p = 8.14%, R_{wp} = 11.1%, R_{exp} = 9.09%, R_B = 3.88%, S = 1.2을 보여주며 계산이 잘 이루어졌음을 알 수 있다. 그 결과 $LiFePO_4$/C는 공간군 *Pnma*를 가지며, 격자상수 값은 a = 10.3229(3) Å, b = 6.0052(2) Å, c = 4.6939(1) Å 이고 체적값은 V = 290.98(1) $Å^3$으로 기존 다른 합성법의 연구결과와 잘 일치한다. 개량된 MA법으로 제조된 분말의 입자 크기는 65～90 nm로 기존 MA법으로 합성된 입자(60～115 nm)보다 상대적으로 미세하고 균질도가 향상되었다. 개량된 MA법은 전기화학적 특성의 우수성과 더불어 보다 미세하고 균질한 결정크기를 갖으며 이번 연구를 통해 결정학적으로 기존 합성법과 동일한 특성을 갖고 있는 것이 밝혀졌다. 따라서 개량된 MA법은 상업용 리튬 2차 전지의 양극물질 생산을 위한 우수한 제조법으로 판단된다.

사 사

이 연구는 중소기업청 과제(#S1024119)의 일부를 지원받아 수행되었으며, 이 논문을 심사하고 교열해 주신 연세대학교 이용재 교수와 익명의 심사자의 노고에 감사드린다.

참고문헌

최진범, 박종완, 이승원 (2003) 리튬2차전지용 양극 소재 $Li[Li_xMn_{1-x-y}Cr_y]O_2$의 합성 및 층상구조 연구. 한국광물학회지, 16(3), 223-232.

Abrahams, I. and Easson, K.S. (1993) Structure of lithium nickel phosphate. Acta Cryst., C49, 925-926.

Andersson, A.S., Kalska, B., Häggström, L., and Thomas, J.O. (2000) Lithium extraction/insertion $LiFePO_4$: an X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study. Solid State Ionics, 130(1-2), 41-52.

Armand, M. and Tarascon, J.M. (2008) Building better batteries. Nature, 451(7179), 652-657.

Armstrong, A.R. and Bruce P.G. (1996) Synthesis of layered $LiMnO_2$ as an electrode for rechargeable lithium batteries. Nature, 381, 499-500.

Bjoerling, C.O. and Westgren, A. (1938) Minerals of the Varutrask Pegmatite. IX. X-ray studies on triphylite, Varulite, and their oxidation products. Geologiska Foereningensi Stockholm Foerhandlingar, 60, 67-72.

Caballero, A., Cruz-Yusta, M., Morales, J., Santos-Pena, J., and Rodirguez-Castellon, E. (2006) A New and Fast Synthesis of Nanosized $LiFePO_4$ Electrode Materials. Eur. J. Inorg. Chem., 1758-1764.

Delacourt, C., Rodríguez-Carvajal, J., Schmitt, B., Tarascon, J.M., and Masquelier, C. (2005) Crystal chemistry of the olivine-type Li_xFePO_4 system ($0 \leq x \leq 1$) between 25 and 370℃. Solid State Sciences, 7(12), 1506-1516.

Delacourt, C., Poizot, P., Levasseur, S., and Masquelier, C. (2006) Size effects on carbon-free $LiFePO_4$ powders: The key to superior energy density. Electrochem. solid-state Lett., 9(7), A352-355.

Franger, S., Cras, F.L., Bourbon, C., and Rouault, H. (2003) Comparison between different $LiFePO_4$ synthesis routes and their influence on its physicochemical properties. J. Power Sources, 119-121, 252-257.

Garcia-Moreno, O., Alvarez-Vega, M., Garcia-Alvarado, F., Garcia-Jaca, J., Gallardo-Amores, J.M., Sanjuan, M.L., and Amador, U. (2001) Influence of the Structure on the Electrochemical Performance of Lithium Transition Metal Phosphates as Cathodic Materials in Rechargeable Lithium Batteries: A New High-Pressure Form of $LiMPO_4$ (M = Fe and Ni). Chem. Mater., 13, 1570-1576.

Geller, S. and Durand, J.L. (1960) Refinement of the structure of $LiMnPO_4$. Acta Cryst., 13, 325-331.

Hu, Y., Doeff, M.M., Kostecki, R., and Fiñones, R. (2004) Electrochemical performance of sol-gel synthesized $LiFePO_4$ in lithium batteries. J. Electrochem. Soc., 151, A1279-A1285.

Kim, K.-S., Lee, S.-W., Moon, H.-S., Kim, H.-J., Cho, B.-W., Cho, W.-I., Choi, J.-B., and Park, J.-W. (2004) Electrochemical properties of Li-Cr-Mn-O cathode materials for lithium secondary batteries. J. Power Sources, 129, 319-323.

Kim, J.-K., Cheruvally, G., Choi, J.-W., Kim, J.-U., Ahn, J.-H., Cho, G.-B., Kim, K.-W., and Ahn H.-J. (2007a) Effect of mechanical activation process parameters on the properties of $LiFePO_4$ cathode material. J. Power Sources, 166, 211-218.

Kim, J.-K., Choi, J.-W., Cheruvally, G., Kim, J.-U., Ahn, J.-H., Cho, G.-B., Kim, K.-W., and Ahn, H.-J. (2007b) A modified mechanical activation synthesis for carbon-coated $LiFePO_4$ cathode in lithium batteries. Material Letters, 61, 3822-3825.

Kim, J.-K., Cheruvally, G., Ahn, J.-H., Hwang, G.-C., and Choi, J.-B. (2008) Electrochemical properties of carbon-coated $LiFePO_4$ synthesized by a modified mechanical activation process. J. Phys. Chem. of Solids, 69, 2371-2377.

Klein, C. and Dutrow, B. (2008) The 23rd Edition of the Manual of Mineral Science. after JD Dana, John Wiley & Sons. NY, p. 427.

Kubel, F. (1994) Crystal structure of lithium cobalt double orthophosphate, LiCoPO4. Zeitschrift für Kristallographie, 209, 755.

Kwon, J.K., Kim, C.W., Jeong, W.T., and Lee, K.S. (2004) Synthesis and electrochemical properties of olivine $LiFePO_4$ as a cathode material prepared by mechanical alloying. J. Power Sources, 137, 93-99.

Liao, X.-Z., Ma, Z.-F., Wang, L., Zhang, X.-M., Jiang, J., and He, Y.-S. (2004) A novel synthesis route for $LiFePO_4$/C cathode mateirals for lithium-ion batteries. Electrochem. Solid-State Lett., 7, A522-A525.

MacNeil, D.D., Christensen, L., Landucci, J., Paulsen, J.M., and Dahn, J.R. (2000) An autocatalystic mechanism for the reaction of $Li_xC_oO_2$ in electrolyte at elevated temperature. J. Electrochem. Soc., 147, 970-979.

Morgan, D., Van der Ven, A., and Ceder, G. (2004) Li Conductivity in Li_xMPO_4 (M = Mn, Fe, Co, Ni) Olivine Materials. Electrochem. Solid-State Lett., 7(2), A30-A32.

Numata, K., Sasaki, C., and Yamanaka, S. (1999) Synthesis and characterization of layer structured solid solutions in the system of $LiCoO_2$-Li_2MnO_3, Solid State Ionics, 117, 257-263.

Osorio-Guillén, J.M., Holm, B., Ahuja, R., and Johansson, B. (2004) A theoretical study of olivine $LiMPO_4$ cathodes. Solid State Ionics, 167(3-4), 221-227.

Park, K.S., Kang, K.T., Lee, S.B., Kim, G.Y., Park, Y.J., and Kim, H.G. (2004) Synthesis of $LiFePO_4$ with particle by co-precipitation method. Mater. Res. Bull., 39, 1803-1810.

Pujana, A., Pizarro, J.L., Goni, A., Rojo, T., and Arriortua, M.I. (1998) Synthesis and structural study of the $Li_{1-3x}Fe_xCoPO_4$ (x = 0-0.10) solid solution related to the litiophylite-triphylite family. Anales de Quimica International Edition, 94, 383-387.

Rietveld, H.M. (1969) A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. J. Appl. Cryst., 2, 65-71.

Rodríguez-Carvajal, J. (2002) An Introduction to the Program Fullprof 2000. (Version July 2001), (PDF electronic manual) Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), France.

Roisnel, T. and Rodríguez-Carvajal, J. (2002) WinPLOTR, a Graphic Tool for Powder Diffraction. (PDF electronic manual) Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), France.

Scherrer. P. (1918) Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. Nachrichten der Akademie der Wissenschaften in Gottingen. II. Mathematisch-Physikalische Klasse, 2, 98.

Streltsov, V.A., Belokoneva, E.L., Tsirelson, V.G., and Hansen, N.K. (1993) Multiple analysis of the electron density in triphylite, $LiFePO_4$, using X-ray diffraction data. Acta Crystal. B, 49(2), 147-153.

Takahashi, M., Tobishima, S., Takei, K., and Sakurai, Y. (2001) Characterization of $LiFePO_4$ as the cathode material for rechargeable lithium batteries. Journal of Power Sources, 97-98, 508-511.

Takahashi, M., Tobishima, S.-i., Takei, K., and Sakurai, Y. (2002) Reaction behavior of $LiFePO_4$ as a cathode material for rechargeable lithium batteries. Solid State Ionics, 148, 283-289.

Tang, P. and Holzwarth, N.A.W. (2003) Electronic structure of $FePO_4$, $LiFePO_4$, and related materials. Physical Review B, 68, 165107(1-10).

Tarascon, J.M. and Armand, M. (2001) Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. Nature, 414(6861), 359-367.

Warda, S.A. and Lee, S.-L. (1997) Refinement of the crystal structure of lithium nickel phosphate, $LiNiPO_4$. Zeitschrift für Kristallographie, 212, 319.

Wen, Y., Zeng, L., Tong, Z., Nong, L., and Wei, W. (2006) Structure and properties of $LiFe_{0.9}V_{0.1}PO_4$. J. Alloy. Comp., 416(1-2), 206-208.

Xia, Y., Hideshima, Y., Kumada, N., Nagano, M., and Yoshio, M. (1998) Studies on Li-Mn-O spinel system (obtained from melt-impregnation method) as a cathode for 4V lithium batteries: Part V. Enhancement of the elevated temperature performance of $Li/LiMn_2O_4$ cells. J. Power Sources, 74, 24-28.

Yakubovich, O.V., Belokoneva, E.L., Tsirel'son, V.G., and Urusov, V.S. (1990) Electron density distribution in synthetic triphylite $LiFePO_4$. Vestnik Moskovskogo Universiteta, Geologiya, 45, 93-99.

Yakubovich, O.V., Simonov, M.A., and Belov, N.V. (1977) The crystal structure of a synthetic triphylite $LiFe(PO_4)$. Doklady Akademii Nauk SSSR, 235, 93-95.

Yamada, A. and Chung, S.-C. (2001) Crystal chemistry of the olivine-type $Li(Mn_yFe_{1-y})PO_4$ and $(Mn_yFe_{1-y})PO_4$ as possible 4V cathode materials for lithium batteries. J. Electrochem. Soc., 148(8), A960-A967.

Yamada, A., Chung, S.C., and Kinokuma, K. (2001) Optimized $LiFePO_4$ for lithium battery cathodes. J. Electrochem. Soc., 148(3), A224-A229.

Yang, M.-R., Teng, T.-H., and Wu, S.-H. (2006) $LiFePO_4$/carbon cathode materials prepared by ultrasonic spray pyrolysis. J. Power Sources, 159(1), 307-311.

Young R.A. (Ed.) (1993) The Rietveld method. IUCr., Oxford.

Young, R.A. and Wiles, D.B. (1982) Profile Shape Functions in Rietveld Refinements. J. Appl. Cryst., 15, 430-438.

Zhou, F., Cococcioni, M., Kang, K., and Ceder, G. (2004) The Li intercalation potential of $LiMPO_4$ and $LiMSiO_4$ olivines with M = Fe, Mn, Co, Ni. Electrochem. Comm., 6(11), 1144-1148.

접수일(2009년 3월 5일), 수정일(1차 : 2009년 3월 17일), 게재확정일(2009년 3월 18일)