

고에너지밀도 리튬전지를 위한 망간이 첨가된 LiFePO₄ 양극재료

김들선 · 김재광 · 안주현*

경상대학교 나노신소재융합공학과, 생명화학공학과

(2013년 7월 18일 접수 : 2013년 8월 12일 채택)

Manganese Doped LiFePO₄ as a Cathode for High Energy Density Lithium Batteries

Dul-Sun Kim, Jae-Kwang Kim, and Jou-Hyeon Ahn*

Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Department of Chemical & Biological Engineering, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Republic of Korea

(Received July 18, 2013 : Accepted August 12, 2013)

초 록

다공성 LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO₄ (LMFP)를 졸-겔법을 이용하여 합성하였고, 원료물질을 양론비로 혼합한 후 혼합물을 600°C에서 10시간 동안 가열하여 입자 표면 전체에 전도성 탄소물질이 균일하게 형성된 LMFP를 제조하였다. LMFP의 결정구조는 리트펠트법에 의해 조사하였고, 표면구조와 기공특성은 주사전자현미경, 투과전자현미경, BET로 분석하였다. 제조된 LMFP는 표면적이 크고, 입자 표면에는 웹(web) 형태의 다공성 탄소층이 균일하게 형성되어 있는 것을 확인하였다. 상온에서 LMFP를 양극으로 사용하여 0.1 C의 전류밀도에서 초기방전용량은 152 mAh/g, 에너지밀도는 570 Wh/kg로 높았고 사이클 성능도 장기적으로 안정적이었다. 졸-겔법에 의해 제조된 LMFP는 높은 기공도와 균일한 탄소코팅에 의한 시너지효과로 이온확산이 용이하여 우수한 전기화학적 특성을 나타내었다.

Abstract : Porous LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO₄ (LMFP) was synthesized by a sol-gel process. Uniform dispersion of the conductive carbon source throughout LMFP with uniform carbon coating was achieved by heating a stoichiometric mixture of raw materials at 600°C for 10 h. The crystal structure of LMFP was investigated by Rietveld refinement. The surface structure and pore properties were investigated by SEM, TEM and BET. The LMFP so obtained has a high specific surface area with a uniform, porous, and web-like nano-sized carbon layer at the surface. The initial discharge capacity and energy density were 152 mAh/g and 570 Wh/kg, respectively, at 0.1 C current density, and showed stable cycle performance. The combined effect of high porosity and uniform carbon coating leads to fast lithium ion diffusion and enhanced electrochemical performance.

Keywords : LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO₄, Sol-gel method, Porosity, Carbon coating, Lithium battery

*E-mail: jhahn@gnu.ac.kr

1. 서 론

리튬인산철(LiFePO₄)은 리튬 이차전지의 양극물질로 많이 활용되고 있고, 요즘은 이들을 대체할 수 있는 대체물질에 대해서도 연구가 활발하게 진행되고 있다. 리튬인산철은 환경친화적(무독성)이고 적절한 이론용량(~170 mAh/g)을 나타내며 강한 P-O 공유결합으로 인해 높은 열적 및 전기화학적 안정성을 나타낸다.^{1,2)} 현재 리튬전지에 대한 연구는 LiCoO₂ 와 LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ 와 같이 높은 에너지 밀도를 갖는 물질을 개발하는데 초점을 맞추고 있다³⁾. 그러나 코발트(Co)는 가격이 비싸고 독성이 있으며 대부분 휴대용 전자기기장치에 이용되고 있어 하이브리드 전기자동차(HEVs)와 전력 저장시스템과 같이 대규모에 적용하기에는 적합하지 않다.

리튬인산철(LiFePO₄)에서 철(Fe)을 망간(Mn)으로 부분적 치환하게 되면 고에너지밀도를 갖는 리튬전지에 적용이 가능하다. 인산망간리튬(LiMnPO₄)와 인산코발트리튬(LiCoPO₄)은 각각 4.4 와 4.9 V vs. Li/Li⁺의 포텐셜을 갖지만 4.7 V vs. Li/Li⁺ 이상에서 전해질이 분해되고 치환된 금속이 분해되는 현상이 발생하기 때문에 이들 물질을 사용하기 힘들다.^{4,5)} 더구나 LiMnPO₄와 LiCoPO₄는 낮은 방전용량과 사이클 안정성을 보인다.⁶⁾ 여러 연구자들은 이런 단점을 극복하기 위한 다양한 해결책을 제시하였으나 충분하지는 못하였다. LiFePO₄에서 금속 양이온이 공존하게 되면 고에너지밀도를 나타내는 리튬 이차전지를 제조하는 것이 가능하다. Yamada 등⁷⁾은 Mn 함량이 LiMn_yFe_{1-y}PO₄의 구조적, 전기화학적 성능에 미치는 영향에 대하여 연구하였고, 이들은 Mn 함량(y)이 0.6 이상이면 평탄전압은 증가하나 방전용량이 감소하여 전지에 적용하기에 적합하지 않다고 보고하였다. 따라서 이전의 연구에서는 LiMn_yFe_{1-y}PO₄의 조성을 대부분 0.0 < y < 0.4 로 하였다.^{8,9)} Mn 함량이 0.6인 LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO₄을 고상법(solid-state reaction)으로 제조한 경우에 전지의 성능이 크게 향상되지 않았다¹⁰⁾. 본 연구그룹의 이전 연구^{6,8)}에서는 Mn 함량이 0.4인 LiMn_{0.4}Fe_{0.6}PO₄ 복합물을 졸-겔 합성법을 이용하여 전기화학적 특성을 향상시켰고, LiFePO₄/C 복합물 제조에 자당(sucrose)를 첨가하여 양극표면에 다공성의 탄소층을 형성시켜 전기화학적 성능을 크게 향상시켰다.

따라서 본 연구에서는 Mn의 함량(y)을 0.6으로 하여 전지의 에너지밀도와 전지용량을 동시에 향상시키기 위하여 탄소코팅에 사용되는 탄소원으로 구연산(citric acid)과 함께 자당을 첨가하여 졸-겔 합성법으로 다공성의 활물질인 LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO₄(LMFP)을 제조하였으며 이들을 양극으로 사용한 셀의 사이클 안정성과 고에너지밀도에 대해 조사하였다.

2. 실험 방법

Li₂CO₃, FeC₂O₄·2H₂O, Mn(COOCH₃)₂·4H₂O, NH₄H₂PO₄ (99%이상, Aldrich), 구연산(citric acid, Shinyo Pure Chemicals, 99%), 자당(sucrose)을 원료로 사용하였고, 제조방법은 이전 연구에서와 같은 졸-겔 합성법으로 LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO₄를 제조하였다.⁸⁾ 모든 구성 성분들을 상온에서 증류수에 녹인 후 구연산과 자당 용액(1/1)에 첨가하여 균일하게 혼합한 후 교반하면서 12시간 동안 75°C에서 건조시켰다. 얻어진 생성물을 진공오븐에서 12시간 동안 70°C에서 가열한 후 600°C에서 10시간 동안 질소분위기에서 열처리하였다.

결정구조는 XRD로 분석하였고 XRD 분석은 Cu K α radiation (35 mA/40 kV)와 graphite monochromator가 장착된 SIEMENS D5005 X-ray diffractometer을 사용하였다. 형상은 FE-SEM (Philips XL30 S FEG)으로 분석하였고 비표면적은 BET(Brunauer - Emmett - Teller)를 사용하여 질소흡착(ASAP 2020 Analyzer)으로부터 얻었다. 활물질의 화학조성은 ICP 분석(Atomscan 25, Optima 4300DV)에 의해 조사하였고 탄소 함량은 원소분석(CHNS- 932, LECO)에 의하여 얻었다. 양극을 제조하기 위하여 N-methylpyrrolidone (NMP)용매를 이용하여 LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO₄ 분말, super-P carbon black (Alfa), poly(vinylidene fluoride) (PVdF) 바인더를 80:10:10의 무게비로 혼합하여 균일한 슬러리를 형성시킨 후 알루미늄 호일 위에 캐스팅하고 진공분위기, 95°C에서 12시간 동안 건조시켰다. 건조한 필름을 직경 1.1 cm, 무게 약 3.0 mg의 원형으로 편평하여 양극으로 사용하였다. 리튬 음극과 LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO₄ 양극사이에 전해질(1 M LiPF₆ in EC:DMC (1:1 vol.%))을 포함하는 Celgard[®]-2400 분리막을 샌드위치 형태로 하여 코인타입의 Li/LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO₄ 셀을 조립하였고, 셀 조립은 아르곤으로 채워져 있는 글로브 박스(H₂O < 10 ppm)에서 수행하였다. 충방전과 사이클 성능은 상온에서 automatic galvanostatic charge - discharge 장치를 사용하여 0.1 C의 전류밀도, 2.0~4.2 V 사이에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

ICP 분석에 의해 얻어진 LMFP의 화학 조성은 Li:Mn:Fe:P이 1.00:0.61:0.39:1.00 (± 0.02)로 이론적인 몰비와 일치하였으며, 탄소의 함량은 10 wt%이었다. LMFP의 XRD 분석결과를 Fig. 1에 나타내었다. LMFP의 결정구조는 PDF card No. 40-1499의 기본적인 ordered orthorhombic olivine 구조를 나타내었고 불순물은 검출되지 않은 것으로 봐서 고순도의

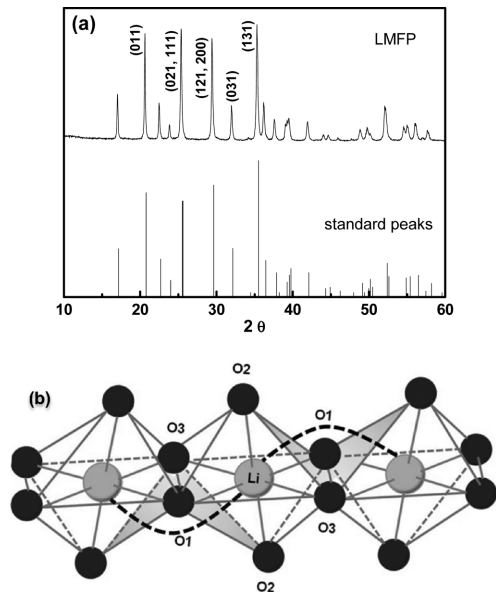


Fig. 1. (a) XRD pattern and (b) schematic configuration on the LiO_6 octahedra of $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$.

LMFP가 전형적인 졸-겔 공정에 의해 합성된 것을 알 수 있었다. LiFePO_4 의 XRD 기준 피크에서 (111)/(131)와 (121)/(131)의 피크 세기의 비는 각각 0.89와 0.9로 나타났다. 그러나 LMFP의 피크 세기의 비는 1.01과 1.07 이었다. 이런 변화는 주로 Mn 원자에 기인된 LiFePO_4 의 결정격자의 일그러짐 때문이다.

계산에 의해 얻어진 LMFP 격자 상수는 $a=10.41 \text{ \AA}$, $b=6.07 \text{ \AA}$, and $c=4.73 \text{ \AA}$ 이었고, 이것은 Mn 첨가에 의해 순수한 LiFePO_4 에 비해 격자상수가 증가하였다.^{7,8)} LMFP 구조에서, LiO_6 octahedra는 b -axis을 가지는 edge-sharing chains을 형성하고 리튬이온은 인접한 리튬 사이 지그-재그의 b -axis을 따라 이동을 한다.⁹⁾ 삼각형의 LiO_6 octahedral면 (O2-O3-O1)은 리튬이온을 위한 공간을 제공하고 넓은 단면적은 리튬이온의 확산을 위한 중요한 역할을 한다(Fig. 1b). LMFP를 위한 O2-O3-O1 삼각형의 단면적은 리트펠트법에 의하여 계산된 원자간 거리와 각도에 의해서 4.535 \AA^2 으로 계산되었고 이것은 FeO_6 octahedron의 Fe 사이트에 Mn이 치환됨으로써 LiFePO_4 (4.153 \AA^2)보다 더 크게 나타났다.

LMFP의 SEM과 TEM 사진을 Fig. 2에 나타내었다. LMFP의 SEM 사진(a)에서 입자들이 다공성이고 입자의 표면뿐만 아니라 기공벽이 탄소층으로 덮혀 있는 것을 확인할 수 있었다. LMFP의 기공 크기, 기공도 및 표면형상은 열처리온도 등 합성조건에 따라 달라진다.¹⁰⁾ 다공성이 큰 탄소물질은 전해질로 채워진 기공이 리튬이온의 확산을 개선시킬 수 있기 때문에 리

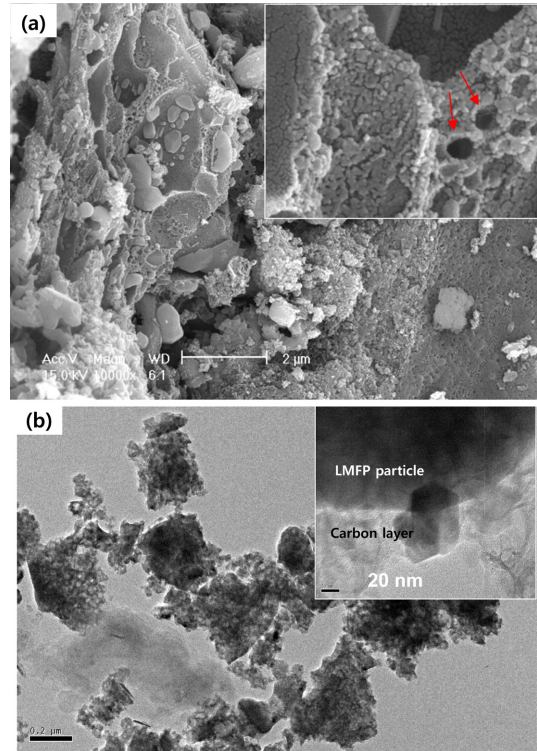


Fig. 2. SEM (a) and TEM (b) images of carbon coated porous $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ particles (inserted figures: high magnification).

튬 전지의 특성에 좋은 영향을 줄 수 있다. 마이크로 크기의 입자들은 균일한 치즈형상으로 다양한 크기의 기공들이 입자표면에 분포하였다. 비록 일부 입자들의 뭉침 현상에 의해 입자의 크기가 다르게 보였지만 입자크기의 분포가 좁고 대부분의 입자들은 대략적으로 같은 크기를 나타내었다. LMFP 입자크기 영역은 200 nm와 $12 \mu\text{m}$ 사이이고 평균입자크기는 TEM 사진(b)으로부터 $5 \mu\text{m}$ 인 것으로 관찰되었다. 입자의 표면에 기공의 존재는 확대한 SEM 사진(화살표)으로부터 확인할 수 있었다. BET 분석의 결과에 의해 표면적, 기공크기, 기공부피를 확인하였다. LMFP의 BET 표면적은 $68 \text{ m}^2/\text{g}$, 80~100 nm의 기공분포를 나타내었고 기공크기는 6.4 nm에 주로 밀집되었다. 더구나 기공이 큰 것은 쉽게 전해질로 채워질 수 있기 때문에 리튬이온의 확산을 증진시킬 수 있다. 게다가 TEM 분석에 의해 LMFP입자 주위에 무정형의 나노크기의 탄소층이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 비록 코팅된 탄소의 두께는 균일하지 않지만 균일한 탄소의 나노웹이 전체 입자표면에서 관찰되었다. LMFP는 입자를 덮고 있는 비교적 얇은 다공성 탄소 코팅층에

의해 보다 큰 비표면적을 나타내고 리튬이온의 확산이 개선되어 전체 셀의 가역적인 용량 증가를 기대할 수 있다.

양극물질의 활성 전압영역을 CV에 의해 측정하였다 (Fig. 3). 실험은 cut-off 전압으로 2.0-4.6 V 와 스캔 속도를 0.1 mV/S로 하여 상온에서 수행하였다. 두 쌍의 산화 환원 피크가 나타났는데, 3.47 V의 피크는 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 쌍의 산화/환원에 의한 것이고 4.02 V의 피크는 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 의 산화/환원의 결과로 나타난 것이다.⁷⁾ 두 쌍에 대한 각 산화 피크와 환원 피크 사이의 피크 전압의 분리는 0.25 V로 동일하였는데 이것은 산화/환원 반응의 가역성을 나타낸다. CV 곡선은 사이클이 진행되는 동안 산화/환원 전압과 전류에 큰 변화가 일어나지 않는다는 것을 나타낸다.

LMFP 양극을 사용한 리튬셀의 충방전 성능은 전류 밀도를 0.1 C로 하고 cut-off 전압을 2.0-4.6 V로 하여 상온에서 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 전류밀도 0.1 C에서 리튬셀의 초기 방전용량은 152 mAh/g을 나타내었고, 이것은 이론용량의 89%에 해당된다. Mi 등¹⁰⁾은 탄소원으로 폴리프로필렌 (polypropylene)을 사용하여 고상법에 의해 제조한 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ 를 사용한 셀의 초기방전용량이 0.1 C에서 143 mAh/g으로 보고하였다. 그리고 Liu 등¹¹⁾은 구연산을 탄소원으로 사용하여 졸-겔법에 의해 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ 를 제조하였는데, 이것을 양극으로 사용한 셀의 초기 방전용량이 0.1 C에서 130 mAh/g인 것으로 보고하였다. 이와 같이 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ 를 양극으로 사용한 문헌과 비교하면 본 연구의 합성법에 의해 제조한 다공성 활물질인 LMFP에 의해 전지의 용량이 상당히 향상된 것을 알 수 있었다. 충전곡선은 3.54 V와 4.12 V에서 두 개의 뚜렷한 평탄구간이 나타났고 이것은 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 와 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 에 대한 전압영역으로 LMFP로부터 리튬이온이 빠져 나오기 때문이다. 마찬가지로

방전곡선도 두 개의 전압영역(3.48 V와 4.0 V)에서 평탄구간이 나타났고 이것은 Fe와 Mn 사이트에서 리튬이온이 삽입되기 때문이다. 그리고 충방전 거동은 CV 분석결과와 잘 일치하였다. 사이클이 진행되는 동안 셀의 충전과 방전 용량은 다섯 사이클 이후 증가하는 것을 보여주었다. 충전이 진행되는 동안 비용량은 방전에서 얻어진 것에 비해 조금 더 높았으나 이런 차이는 사이클이 증가할수록 점차적으로 줄어들었다. 셀의 높은 coulombic 효율(97%)은 합성된 LMFP 산화/환원의 가역성을 나타낸다. 활물질의 큰 표면적과 균일한 기공크기의 분포뿐만 아니라 전도성 물질의 코팅 특성은 전지성능에 상당한 영향을 미치는 결정적인 인자가 된다. LMFP의 성능향상은 작은 마이크로 크기의 다공성 입자의 형성으로 리튬이온의 확산거리가 줄어들고 탄소코팅에 의해 전도성이 향상되었기 때문이다.

상온, 0.1 C에서 Li/LMFP 셀의 사이클 성능과 에너지 밀도를 Fig. 5에 나타내었다. 처음 다섯 사이클 동안 방전용량이 감소함에도 불구하고 그 이후 Li/LMFP 셀의 용량이 상승하였고 50 사이클까지 사이클 성능이 매우 안정적이었다. 용량이 증가하는 것은 사이클이 진행되는 동안 탄소층에서 균열이 형성되기 때문이다. 이런 균열은 다공성 LMFP 입자들 속으로 전해질의 침투를 원활하게 한다.¹²⁾ 50 사이클이 진행되는 동안 방전용량의 감소는 거의 없었다. 셀의 사이클 성능이 두드러지게 향상된 것은 다공성 LMFP 입자들과 전해질 사이에서 이온 전달효율이 탁월하다는 것을 보여준다. 셀의 에너지밀도는 방전곡선의 두 평탄구간의 전압영역(3.48 V와 4.0 V)에서 셀 용량과 각 전압의 곱으로부터 구한 후 합하여 계산하였고, 계산된 Li/LMFP의 셀 에너지 밀도는 570 Wh/kg으로 Li/

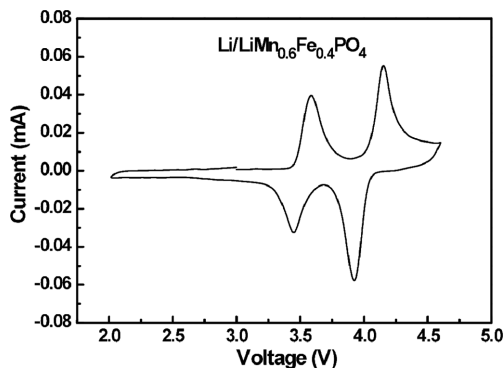


Fig. 3. CV curve of carbon coated porous $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ cell.

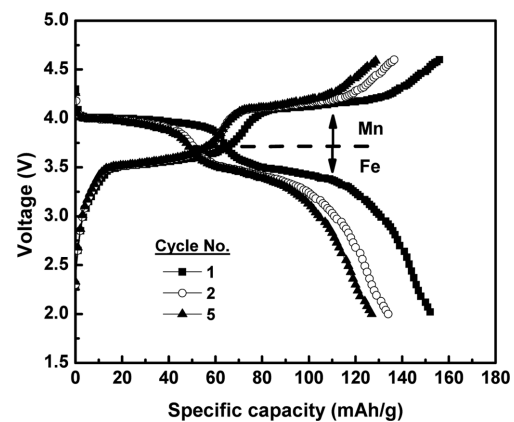


Fig. 4. First, second and fifth charge-discharge profiles of $\text{Li/LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ cell.

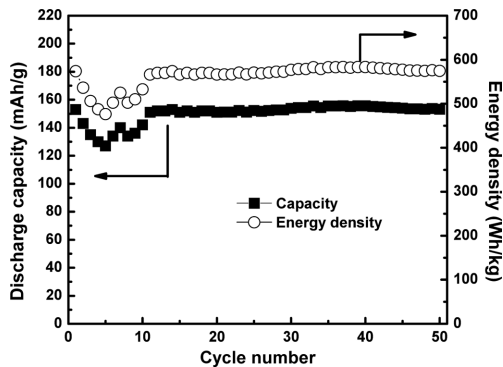


Fig. 5. Cycle performance of Li/LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO₄ cell with gravimetric capacity and energy density.

LiFePO₄ 셀(최대 530 Wh/kg)에 비해 더욱 높았는데 이것은 Mn의 더 높은 산화/환원 전위 때문이다. 따라서 다공성 LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO₄ 복합물은 대용량의 리튬전지에 적용이 가능할 것으로 본다.

4. 결 론

다공성 LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO₄ 복합 양극물질은 졸-겔법에 의해 제조하였고, 이 방법에 의해 비표면적이 크고, 균일한 다공성의 나노크기의 탄소 웹으로 둘러 쌓인 마이크로 크기의 입자들을 합성할 수 있었다. 큰 다공성과 균일한 탄소 웹은 높은 리튬이온의 확산과 효율적인 전도성을 제공하여 주었다. Li/LMFP 셀은 152 mAh/g의 높은 방전용량과 570 Wh/kg의 에너지 밀도를 0.1 C에서 나타내었다.

감사의 글

이 연구는 2012년도 경상대학교 연구년제연구교수 연구지원비에 의하여 수행되었음.

References

1. L. Dimesso, C. Förster, W. Jaegermann, J. P. Khanderi, H. Tempel, A. Popp, J. Engstler, J. J. Schneider, A. Sarapulova, D. Mikhailova, L. A. Schmitt, S. Oswald, and H. Ehrenberg, 'Developments in nanostructured LiMPO₄ (M = Fe, Co, Ni, Mn) composites based on three dimensional carbon architecture' *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 5068 (2012).
2. C. G. Son, D. R. Chang, H. S. Kim, and Y. S. Lee, 'Synthesis and Electrochemical Properties of Nanocrystalline LiFePO₄ Obtained by Different Methods' *J. Electrochem. Sci. Tech.*, **2**, 103 (2011).
3. J. Zheng, S. Deng, Z. Shi, H. Xu, H. Xu, Y. Deng, Z. Zhang, and G. Chen, 'The effects of persulfate treatment on the electrochemical properties of Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O₂ cathode material' *J. Power Sources*, **221**, 108 (2013).
4. D. Rangappa, K. Sone, Y. Zhou, T. Kudo, and I. Honma, 'Size and shape controlled LiMnPO₄ nanocrystals by a supercritical ethanol process and their electrochemical properties' *J. Mater. Chem.*, **21**, 15813 (2011).
5. S. M. Oh, S. T. Myung, and Y. K. Sun, 'Olivine LiCoPO₄-carbon composite showing high rechargeable capacity' *J. Mater. Chem.*, **22**, 14932 (2012).
6. J. K. Kim, C. R. Shin, J. H. Ahn, A. Matic, and P. Jacobsson, 'Highly porous LiMnPO₄ in combination with an ionic liquid-based polymer gel electrolyte for lithium batteries' *Electrochem. Commun.*, **13**, 1105 (2011).
7. A. Yamada, Y. Kudo, and K. Y. Liu, 'Phase Diagram of Li_x(Mn_yFe_{1-y})PO₄ (0 ≤ x, y ≤ 1)' *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A1153 (2001).
8. J. K. Kim, G. S. Chauhan, J. H. Ahn, and H. J. Ahn, 'Effect of synthetic conditions on the electrochemical properties of LiMn_{0.4}Fe_{0.6}PO₄/C synthesized by sol-gel technique' *J. Power Sources*, **189**, 391 (2009).
9. T. Nakamura, K. Sakumoto, M. Okamoto, S. Seki, Y. Kobayashi, T. Takeuchi, M. Tabuchi, and Y. Yamada, 'Electrochemical study on Mn²⁺-substitution in LiFePO₄ olivine compound' *J. Power Sources*, **174**, 435 (2007).
10. C. H. Mi, X. G. Zhang, X. B. Zhao, and H. L. Li, 'Synthesis and performance of LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO₄/nano-carbon webs composite cathode' *Mater. Sci. Eng. B*, **129**, 8 (2006).
11. J. Liu, X. Liu, T. Huang, and A. Yu, 'Kinetics and electrochemical studies of Fe-substituted LiMnPO₄' *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7**, 9859 (2012).
12. J. K. Kim, J. W. Choi, G. S. Chauhan, J. H. Ahn, G. C. Hwang, J. B. Choi, and H. J. Ahn, 'Enhancement of electrochemical performance of lithium iron phosphate by controlled sol-gel synthesis' *Electrochim. Acta*, **53**, 8258 (2008).