

플루오린 함량 제어를 통한 $\text{LiVPO}_4\text{O}_{1-x}\text{F}_x$ 합성 및 리튬 이차 전지 양극소재 전기화학 특성 분석

김민경* · 이동휘 · 여찬규 · 최수연 · 최치원 · 윤현민

광운대학교 전자재료공학과

Synthesis and Investigation of $\text{LiVPO}_4\text{O}_{1-x}\text{F}_x$ via Control of the Fluorine Content for Cathode of Lithium-ion Batteries

Minkyung Kim*, Dong-hee Lee, Changyu Yeo, Sooyeon Choi, Chiwon Choi, and Hyunmin Yoon

Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University, Seoul 01897, Republic of Korea

(Received November 29, 2023; Revised December 26, 2023; Accepted December 26, 2023)

Abstract Highly safe lithium-ion batteries (LIBs) are required for large-scale applications such as electrical vehicles and energy storage systems. A highly stable cathode is essential for the development of safe LIBs. LiFePO_4 is one of the most stable cathodes because of its stable structure and strong bonding between P and O. However, it has a lower energy density than lithium transition metal oxides. To investigate the high energy density of phosphate materials, vanadium phosphates were investigated. Vanadium enables multiple redox reactions as well as high redox potentials. LiVPO_4O has two redox reactions ($\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$) but low electrochemical activity. In this study, LiVPO_4O is doped with fluorine to improve its electrochemical activity and increase its operational redox potential. With increasing fluorine content in $\text{LiVPO}_4\text{O}_{1-x}\text{F}_x$, the local vanadium structure changed as the vanadium oxidation state changed. In addition, the operating potential increased with increasing fluorine content. Thus, it was confirmed that fluorine doping leads to a strong inductive effect and high operating voltage, which helps improve the energy density of the cathode materials.

Keywords: Li-ion batteries, Cathode, Phosphate-based materials, Fluorine doping, Lithium vanadium oxyfluorophosphate

1. Introduction

세계적인 친환경 정책에 따라 전기차 (electric vehicles) 시장이 확대되고 있으며, 신재생에너지 사용을 위해 이를 저장할 수 있는 에너지저장장치(Energy storage system)의 중요성이 증가하고 있다. 이와 같은 중대형 어플리케이션에 적용하기 위한 리튬 이차전지 시장이 크게 확대되고 있다. 소형 어플리케이션과 달리 중대형 어플리케이션에서는 리튬 이차전지의 필수 요구 조건은 안정성이다. 많은 셀이 사용되는 만큼 셀의 안전성이 확보되지 않으면 화재 및 폭발사고로 이어지기 때문이다. 리튬 이차전지의 안전성을 확보하기 위해 액체 전해질을 고체 전해질로 바꾸어

가연성 유기소재를 없애는 연구가 많이 이루어지고 있으나 고체 전해질을 상용화하기에는 아직 해결해야 할 많은 문제점이 존재한다[1-3]. 전해질 소재를 바꾸는 것 이외에도 양극재의 안정성을 확보하는 것 또한 리튬 이차전지 안전성을 향상시키기 위한 매우 중요한 요소이다. 현재 상용화된 LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}(\text{Al})_y\text{O}_2$ 과 같은 리튬 금속 산화물은 과충전(Over-charging) 되었을 때, 구조적 불안정성으로 인해 산소 방출이 일어나며, 외부 충격이 있고 가연성 소재가 존재할 경우, 산소가 제공되면서 화재를 일으키는 때문이다[4]. 따라서 양극재의 산소 방출을 억제하는 것은 안전성을 높이기 위해 중요한 과제이다.

리튬인산철(LiFePO_4) 양극재는 과충전시 구조적 안정성

- 김민경: 교수, 이동휘·여찬규·최수연·최치원·윤현민: 학생

*Corresponding Author: Minkyung Kim, TEL: +82-2-940-8452, FAX: +82-2-940-8452 E-mail: minkyungkim@kw.ac.kr

이 매우 뛰어나고 산소 발생량이 리튬 금속 산화물에 비해 현저히 적어 안전성이 높은 소재로 각광받고 있다[5]. 일반적으로 phosphate 계열 소재들은 P-O의 강한 공유결합이 형성되어 있고, 전이금속을 포함한 팔면체(octahedron)인 FeO_6 와 산소를 공유하며 3차원 프레임(frame-work)을 형성하고 있다. 따라서 리튬이 전부 빠져나간 과충전 상태가 되더라도 구조적 안정성을 유지할 수 있어 산소발생이 매우 적다[5]. 그러나 무거운 분자량으로 인해 무게당 용량이 감소하여 에너지밀도에는 취약한 특징을 보인다(LiFePO_4 : 170 mAh/g vs $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$: 200 mAh/g). 또한, 철(Fe) 산화/환원 레독스 반응은 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 이므로 리튬 금속 산화물 레독스 반응인 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ 보다 낮은 산화수의 반응 및 전이금속 특징으로 인해 작동 전압이 낮아(3.5V vs Li/Li+) 에너지밀도에 취약성을 보인다.

리튬인산철 소재 대비 유사한 구조 안정성을 갖는 소재이지만 에너지밀도가 높은 소재로 리튬인산바나듐(LiVPO_4X , X=O, F) 계열의 소재 연구를 실시하였다. LiVPO_4O (lithium vanadium oxyphosphate)는 phosphate에 추가 음이온, 산소를 도입하여 높은 산화수(V4+/V5+)를 얻었으며, 3.95 V 영역대의 높은 작동 전압 및 159 mAh/g의 이론 용량을 갖는다. 이와 동일한 구조인 LiVPO_4F 는 V3+/V4+ 산화/환원 반응으로 LiVPO_4O 비해 낮은 산화수 반응이지만 플루오린(F)의 강한 전기 음성도로 인해 LiVPO_4O 보다 높은 작동전압인 4.25 V를 보이며, 157 mAh/g의 이론용량을 가지고 있다[6-9]. 본 연구에서는 두 소재의 동일한 구조 특성을 활용하여 $\text{LiVPO}_4\text{O}_{1-x}\text{F}_x$ 소재를 합성하였다. 플루오린 전구체를 이용하여 플루오린의 함량을 제어하였고, 함량에 따른 구조 변화 및 전기화학 특성을 확인하였다. 플루오린 소재를 도입할수록 셀 부피가 증가하며, 바나듐 팔면체의 비대칭성이 감소하였다. 또한 V^{3+} 함량이 증가하면서, 작동전압이 증가함을 확인할 수 있었다. 그러나 낮은 방전 용량을 보이며, 이를 개선할 경우 안정성이 높고 에너지밀도가 향상된 양극재가 될 수 있을 것이라 보인다. 또한 플루오린 도입을 통해 작동전압을 효과적으로 늘릴 수 있음을 확인하였다. 해당 소재이외에도 리튬인산계열 소재에 플루오린 도입을 통해 전압을 향상시켜 에너지밀도를 향상시킬 수 있음을 시사한다.

2. Experimental

2.1 $\text{LiVPO}_4\text{O}_{1-x}\text{F}_x$ 합성

전구체는 LiF, V_2O_5 and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (LiF: V_2O_5 : $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ = 1:0.5:1 mol ratio)을 사용하였다. 전구체를 증류수에서 6 시간 이상 교반하여 혼합하였다. 혼합 용액의 용매를 제거하기 위해 120도에서 건조하였다. 플루오린 양을 제어하

기 위해 플루오린 전구체로 Polytetrafluoroethylene(PTFE)를 5, 10, 20 wt%를 건조된 혼합 파우더에 10분정도 막자사발에서 혼합해주었다. 최종 혼합된 파우더를 펠렛화하여 아르곤(Ar) 분위기하에서 700°C(승온시간 3시간)에서 한 시간동안 열처리하여 완성하였다.

2.2 $\text{LiVPO}_4\text{O}_{1-x}\text{F}_x$ 분석

합성된 소재의 화학비를 분석하기 위해 Inductively coupled plasma mass spectroscopy(ICP-MS) 및 Energy dispersive X-ray spectroscopy(EDS)를 이용하였다. 바나듐 산화수 비교를 위해 X-ray absorption near edge structure(XANES, PAL)를 이용하였으며, 구조분석을 위해 가속광 X-ray diffraction(9B, Pohang Accelerator Laboratory)을 사용하였다. 구조분석을 위해 Rietveld refinement(Software: Fullprof) 방법을 이용하여 결정구조를 파악하였다.

2.3 전기화학 셀 평가

합성한 소재와 바인더 및 도전재를 80: 15: 5wt% 비율로 thinky 믹서를 이용하여 혼합하였다. Polyvinylidene fluoride(PVDF) 8wt%가 N-Methyl-2-Pyrrolidone(NMP)에 용해되어 있는 바인더를 사용하였으며, 도전재는 카본블랙을 사용하였다. 혼합된 슬러리를 알루미늄 호일에 도포하고 120도 진공오븐에 6시간 이상 건조하여 전극을 완성하였다. 전극을 이용하여 아르곤이 채워진 글로브박스에서 Half cell 2032 코인셀 타입의 리튬 이차전지 셀을 조립하였다. 리튬 메탈을 상대전극으로 사용하였으며, 전해질은 1M LiPF_6 in EC: DEC(1:1 v/v)을 사용하였으며, 상온에서 충방전테스트를 실시하였다.

3. Results and Discussion

3.1 합성된 $\text{LiVPO}_4\text{O}_{1-x}\text{F}_x$ 분석

합성된 소재 조성을 확인하기 위해 ICP-MS와 EDS를 통해서 불소양을 측정하여 화학조성비를 분석하였다. PTFE를 5 wt%, 10 wt%, 20 wt%로 늘려감에 따라서 각각 $\text{LiVPO}_4\text{O}_{0.64}\text{F}_{0.36}$, $\text{LiVPO}_4\text{O}_{0.5}\text{F}_{0.5}$, $\text{LiVPO}_4\text{O}_{0.25}\text{F}_{0.75}$ 의 조성을 갖는다. 또한 방사광 엑스선 회절분말 장치를 이용하여 구조 분석을 실시하였다(Fig. 1). Rietveld refinement 분석법을 이용하여 회절패턴을 분석하여 Table 1에 격자상수를 비교하였다. 플루오린 함량이 증가함에 격자상수 및 셀 부피가 증가함을 확인할 수 있다. 플루오린 함량이 증가하면서 바나듐 산화수가 낮아지므로, $\text{LiV}^{(3.64+)}\text{PO}_4\text{O}_{0.64}\text{F}_{0.36}$, $\text{LiV}^{(3.5+)}\text{PO}_4\text{O}_{0.5}\text{F}_{0.5}$, $\text{LiV}^{(3.25+)}\text{PO}_4\text{O}_{0.25}\text{F}_{0.75}$, 이에 따라 바나듐의 원자 반지름이 커지면서 셀 부피가 커진 것으로 보인다. 이 조성의 양 끝인 LiVPO_4O 와 LiVPO_4F 를 비교해

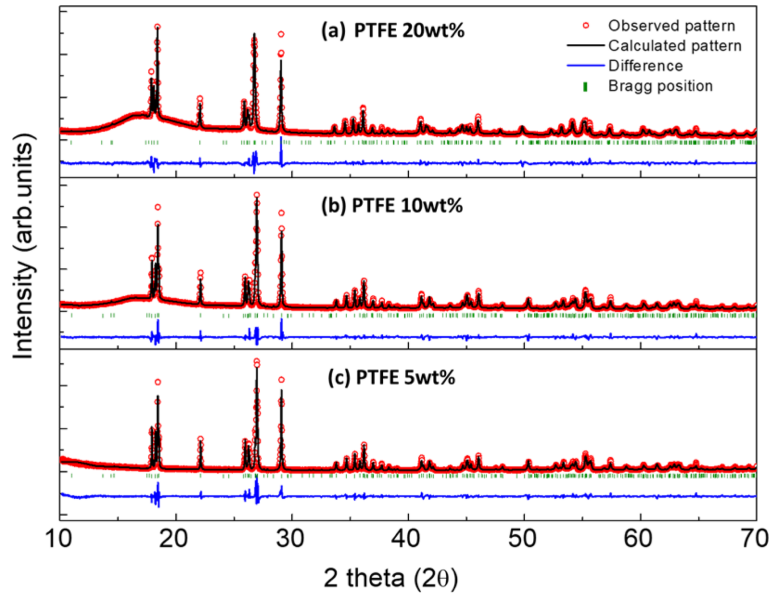


Fig. 1. Synchrotron X-ray diffraction patterns of the synthesized $\text{LiVPO}_4\text{O}_x\text{F}_{1-x}$ depending on PTFE contents.

Table 1. Lattice parameters of synthesized $\text{LiVPO}_4\text{O}_x\text{F}_{1-x}$ depending on PTFE contents by Rietveld refinement

Sample	Space group P-1 (Triclinic)						V (\AA^3)
	a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)	α ($^\circ$)	β ($^\circ$)	γ ($^\circ$)	
PTFE20wt%	6.8366	7.2263	7.9338	89.95	91.51	117.64	347.109
PTFE10wt%	6.7983	7.1625	7.9232	89.95	91.46	117.14	343.178
PTFE5wt%	6.7992	7.1612	7.9183	89.96	91.46	117.14	342.962

보면 각각 $V/Z = 85.8 \text{ \AA}^3$ 와 87.2 \AA^3 로 V^{3+} 가 100%인 LiVPO_4F 의 셀 부피가 LiVPO_4O 대비 크다[6]. 이와 비교할 때 우리 실험결과 플루오린 증가에 따른 격자상수 베가드 법칙(Vegard's law)를 잘 따르는 것으로 보인다.

합성된 소재의 바나듐 산화수를 확인하기 위해 XANES 분석을 실시하였다(Fig. 2). V^{3+} 레퍼런스로는 LiVPO_4F , V^{4+} 레퍼런스로는 LiVPO_4O 를 함께 측정하였다. Fig. 2에서 확인할 수 있듯이 V^{4+} 는 pre-edge픽이 5470 eV에서 크게 나타나는 것을 볼 수 있으나, V^{3+} 에서는 pre-edge픽이 없는 것을 볼 수 있다. Pre-edge픽은 3d 전이금속의 배위수(coordinate number), 전이금속 사이트(site) 대칭성(symmetry) 등에 따라서 영향을 받는다[10, 11]. LiVPO_4O 에 있는 $V(1)\text{O}_6$ 는 V-O 결합길이가 1.62, 1.86, 1.99, 2.00, 2.01, 2.17 \AA 이며, $V(2)\text{O}_6$ 는 1.71, 1.93, 1.98, 1.99, 2.00, 2.21 \AA 로 팔면체(octahedra) 내에서 결합길이가 0.5 \AA 정도 차이가 남을 알 수 있다[6]. 이러한 비대칭성이 pre-edge픽을 강화시킨다. 그러나 LiVPO_4F 는 V-O 혹은 V-F의 결합길이가 1.96-1.99 \AA 이내에 존재하여 VO_4F_2 팔면체의 대칭성이 우수해 pre-edge픽이 거의 나타나지 않는다[6]. $\text{LiVPO}_4\text{O}_{1-x}\text{F}_x$ 에서는 중간적 성질을 보인다. 플루오린 함량이 가장 많은 PTFE20wt% 샘플에서는 pre-edge픽의 세

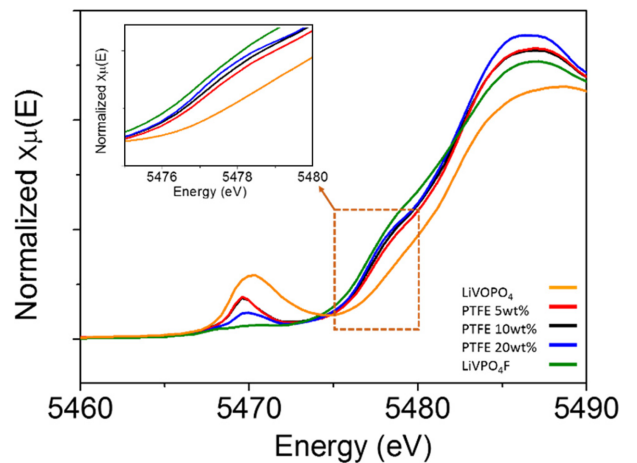
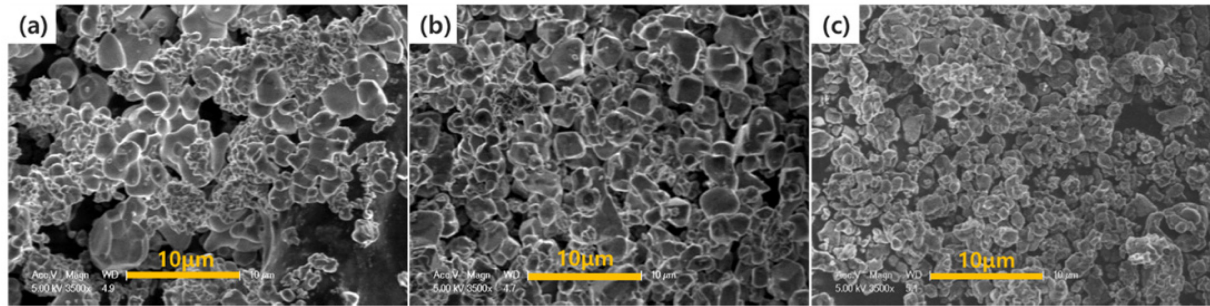


Fig. 2. V K-edge XANES spectra obtained at room temperature for the prepared LiVPO_4F , PTFE 5 wt%, PTFE 10wt%, PTFE 20 wt% and LiVPO_4 powders. Inset is the enlargement of the absorption edge part.

기가 작아지며, PTFE10wt%와 PTFE5wt% 샘플은 유사한 pre-edge픽 세기를 보이나 LiVPO_4O 보단 작고 PTFE20wt%보다 크다. Rietveld refinement 구조 분석을 통해 합성한 샘플들의 V-O(F)의 결합길이를 비교하였다(Table 2). 실험 결과 PTFE 양을 늘릴수록 즉, 플루오린 양이 많아져

Table 2. Oxygen (or fluorine) and vanadium bond lengths of the synthesized samples

	Bond length of V-O(F) (Å)					
PTFE20wt%	1.642	1.771	1.901	2.027	2.029	2.212
PTFE10wt%	1.721	1.907	1.957	1.965	2.027	2.160
PTFE5wt%	1.922	1.944	1.965	2.025	2.065	2.076

**Fig. 3. SEM images of (a) PTFE5wt%, (b) PTFE10wt% and (c) PTFE20wt%.**

V³⁺ 양이 증가할수록 V-O(F)의 결합길이 차이가 줄어들며 이는 팔면체의 대칭성이 증가한다. 이는 pre-edge픽 세기가 감소하는 결과와 일치한다. 또한 산화수가 클수록 edge픽이 오른쪽으로 이동하는 경향을 보이며, 레퍼런스인 V³⁺와 V⁴⁺의 main edge 픽 사이에서 PTFE 함량 증가에 따라 edge픽이 왼쪽으로 이동하는 것을 확인할 수 있다(Fig. 2 inset). 따라서 플루오린은 구조내에 도핑이 되어 바나듐의 산화수와 배위환경을 바꿨음을 확인할 수 있다.

Scanning electron microscopy(SEM)을 이용하여 합성된 소재의 입자사이즈와 형상을 관찰하였다(Fig. 3). 세계의 샘플 모두 약 1~3 μm의 입자크기가 확인되었으며, PTFE 함량에 따른 크기 변화나 특이한 형상 변화는 관찰되지 않았다.

3.2 LiVPO₄O_{1-x}F_x 전기화학 물질 평가

합성된 소재의 전기화학 물질 테스트를 통해 플루오린 도핑이 전기화학 반응에 미치는 효과를 확인하였다(Fig. 4). PTFE5wt% 샘플인 LiVPO₄O_{0.64}F_{0.36}는 약 112.3 mAh/g의 충전용량과 약 90 mAh/g의 방전용량을 보였으며, PTFE10wt% 샘플인 LiVPO₄O_{0.5}F_{0.5}는 110.6 mAh/g 충전용량과 90.5 mAh/g의 방전용량을 보였다. PTFE20wt% 샘플인 LiVPO₄O_{0.25}F_{0.75}는 충전용량이 170.4 mAh/g로 크게 증가하였으나 방전시 79 mAh/g의 비가역용량을 보이며, 약 90.6 mAh/g의 방전용량을 나타내었다. 낮은 충방전용량의 원인으로서는 polyanion 소재의 낮은 전자전도도 및 리튬 이온전도도 특성으로 인해[12], 마이크로 단위의 큰 입자에서 전기화학 반응성이 떨어질 수 있다고 추측할 수 있다. 충/방전 그래프 미분(differential capacity, dq/dv)을 통해서

반응 전압을 확인하였다(Fig. 4d-f). 미분 그래프를 통해서 정확하게 전압대를 확인 및 비교가 가능하다. Fig. 4d의 PTFE5wt% 샘플, LiV^(3.64+)PO₄O_{0.64}F_{0.36}은 충전 반응 전압이 4.12 V와 4.22 V에서 나타남을 확인하였으며, 방전 전압은 4.03 V, 4.15 V로 나타났다. 이 샘플의 바나듐 산화수는 3.64로 V³⁺가 64%, V⁴⁺가 36% 존재할 것이며, 기존 레퍼런스에 따르면 플루오린의 강한 전기음성도로 인해서 LiV⁽³⁺⁾PO₄F의 반응전압은 4.25 V로 LiV⁽⁴⁺⁾PO₄O의 반응전압인 ~4.1 V보다 높은 반응전압을 가지는 것으로 알려져 있다. 따라서, PTFE5wt% 샘플, LiV^(3.64+)PO₄O_{0.64}F_{0.36}에서 높은 전압인 4.22 V와 4.15 V는 V³⁺의 영향으로 나타났을 것으로 보이며, 4.12 V, 4.03 V는 V⁴⁺의 산화 환원 반응에 의해 나타난 것으로 볼 수 있다. 플루오린 함량이 높아진 PTFE10wt% 샘플, LiV^(3.5+)PO₄O_{0.5}F_{0.5}은 충전은 4.17 V와 4.27V에서 두 개의 반응이 보이지만 방전에서는 4.14 V로 한 개의 반응이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이는 플루오린 함량이 높아지면서, LiVPO₄F의 산화환원 반응 특성인 비대칭 반응 특성과 유사하게 나타나는 것으로 확인해 볼 수 있다. PTFE5wt% 샘플과 비교하였을 때, 작동 전압이 높아짐을 확인할 수 있다. 플루오린 함량을 더 늘린 PTFE10wt% 샘플, LiV^(3.25+)PO₄O_{0.25}F_{0.75}에서는 충전은 4.17 V와 4.23 V 및 방전은 4.14 V로 작동전압이 더 상승함을 확인하였다. 이에 따라 플루오린 도핑은 강한 전기음성도로 인해 유도효과(inductive effect)를 이끌어내고 작동전압을 성공적으로 향상시켰으며, 이는 에너지밀도를 향상시킬 수 있을 것이다. 그러나 충분한 용량을 확보하기 위해서는 입자사이즈 제어(나노화) 및 전도성 물질의 코팅 등 추가 개질이 필요할 것으로 보인다.

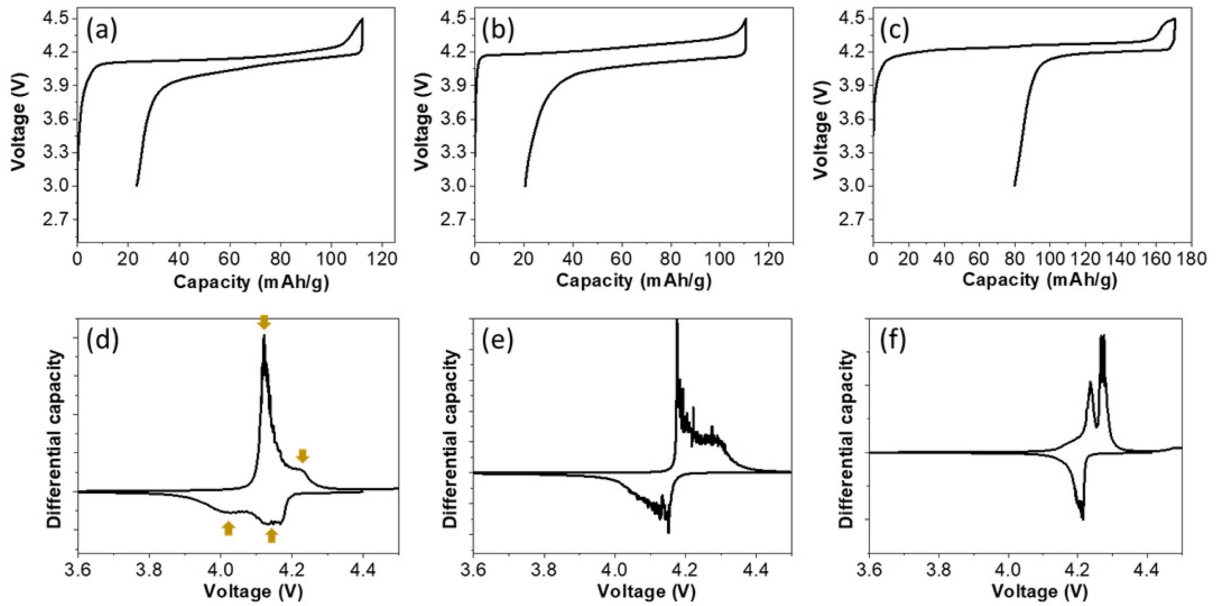


Fig. 4. Electrochemical properties of synthesized $\text{LiVPO}_4\text{O}_{1-x}\text{F}_x$. Voltage profile of (a) PTFE5wt%, (b) PTFE10wt% and (c) PTFE20wt%. Differential capacity versus voltage of the voltage profiles (d) PTFE5wt%, (e) PTFE10wt% and (f) PTFE20wt%. (4.5-3V at C/10, RT).

4. Conclusion

본 논문에서는 리튬 이차 전지의 양극재로 사용할 수 있는 $\text{LiVPO}_4\text{O}_{1-x}\text{F}_x$ 소재를 합성하였다. 플루오린 양은 PTFE 전구체를 이용하여 제어하여, $\text{LiVPO}_4\text{O}_{0.64}\text{F}_{0.36}$, $\text{LiVPO}_4\text{O}_{0.5}\text{F}_{0.5}$, $\text{LiVPO}_4\text{O}_{0.25}\text{F}_{0.75}$ 를 합성할 수 있었다. 플루오린 함량이 증가할수록 단위 셀 부피가 증가하며, 바나듐 산화수가 V^{3+} 의 양이 많아짐에 따라 전이금속 팔면체, $\text{VO}(\text{F})_6$ 의 대칭성이 증가하며, pre-edge 피크 작아짐을 확인할 수 있었다. 이에 따라, 플루오린 도핑에 따른 로컬 구조가 변화함을 확인하고 플루오린이 벌크 구조내에 잘 도핑이 되었음을 증명할 수 있었다. 또한, 플루오린 함량이 증가함에 따라 산화 환원 반응 전압이 증가하고 방전 용량은 3 샘플 모두 약 90 mAh/g으로 다소 낮음을 확인하였다. 추후 입자 크기를 줄이고 전도성 소재를 코팅하여 전기화학 반응성 증가를 통해 용량을 확보할 수 있을 것이라 예상된다. 이 연구는 플루오린 도입을 통해 같은 구조 내에서 작동 전압을 향상시켜 에너지밀도를 증가시킬 수 있다는 가능성을 보여준다.

Acknowledgement

이 논문은 2023년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임 (P0012451, 2023년 산업혁신인재성장지원사업).

References

- [1] J. Janek and W. G. Zeier: *Nat. Energy*, **8** (2023) 230.
- [2] Z. Zhang and W. Q. Han: *Nano-Micro Lett.*, **16** (2024) 24.
- [3] Y. Sun: *ACS Energy Lett.*, **5** (2020) 3221.
- [4] S. Sharifi-Asl, J. Lu, K. Amine and R. Shahbazian-Yassar: *Adv. Energy Mater.*, **9** (2019) 1900551.
- [5] J. Jiang and J. R. Dahn: *Electrochem. Commun.*, **6** (2004) 39.
- [6] J. M. A. Mba, C. Masquelier, E. Suard and L. Croguennec: *Chem. Mater.*, **24** (2012) 1223.
- [7] X. Xue, Y. Xu and X. Ma: *ACS Appl. Energy Mater.*, **3** (2020) 3553.
- [8] M. Kim, S. Lee and B. Kang: *Adv. Sci.*, **3** (2016) 1500366.
- [9] M. M. Ren, Z. Zhou, L. W. Su and X. P. Gao: *J. Power Source*, **189** (2009) 786.
- [10] T. Tanaka, H. Yamashita, R. Tsuchitani, T. Funabiki and S. Yoshida: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1** (1988) 2987.
- [11] S. R. Sutton, J. Karner, J. Papike, J. S. Delaney, C. Shearer, M. Newville, P. Eng, M. Rivers and M. D. Dyar: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69** (2005) 2333.
- [12] Deswita, Sudaryanto, H. Djodi and E. Kartini: *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **432** (2018) 012059.