

리튬-철계 산화물 전극의 전기화학 거동 및 리튬의 화학확산 계수 측정

이정준 · 정원중 · 주재백[†] · 손태원 · 조원일* · 조병원* · 김형선*

홍익대학교 공과대학 화학공학과

*한국과학기술연구원 나노 환경연구센터

(2001년 7월 23일 접수 : 2001년 9월 19일 채택)

Electrochemical Behavior of Lithium-Iron Oxide Electrode and Measurement of Chemical Diffusion Coefficient of Lithium

Joung-Jun Lee, Won-Jung Chong, Jeh-Beck Ju[†], Tai-Won Sohn,
Won-Il Cho*, Byung-Won Cho* and Hyung-Sun Kim*

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

*Eco-Nano Research Center, KIST, Seoul, 136-791, Korea

(Received August 28, 2001 : Accepted September 19, 2001)

초 록

본 연구에서는 리튬전지내 양극 재료로서 리튬-철계 산화물을 제조하여 전극재료의 다양한 조성에 따른 전기화학적 특성을 고찰하고자 하였다. 출발 물질인 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH , LiOH 를 혼합하여 저온으로 가열하여 층상의 LiFeO_2 를 합성하였으며, 출발 물질의 조성비를 바꾸어 그 영향을 조사하였다. 그 결과 NaOH 의 첨가량이 증가할수록 전극의 용량은 감소하나 효율 및 용량의 감소율은 작아짐을 알 수 있었다. $\text{NaOH/FeCl}_3/\text{LiOH}$ 의 중량비를 2/1/7로 조정하여 합성하였을 때 가장 큰 용량을 보였으나 효율은 30회 순환 후 급격히 감소하였다. 층상의 LiFeO_2 양극을 사용한 리튬 전지의 충방전 실험을 수행한 결과 이 셀은 1.5-4.5 V의 범위에서 가역적임을 알 수 있었다. CPR 방법을 사용하여 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}/\text{DEC}$ 전해질에서 확산계수를 측정하였다. 확산계수는 $0.5 < x < 1$ 에서 리튬의 양 x 가 증가함에 따라 감소하였으며 그 값은 $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ 임을 알 수 있었다.

Abstract : Various compositions of iron oxide based materials as a cathode of lithium secondary battery have been fabricated and tested with electrochemical method. A layered form of LiFeO_2 was synthesized by mixing and heating the initial materials of $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, LiOH and NaOH at low temperature. The effect of changing the precursors composition was investigated. As a result, when increasing the additive amount of NaOH , the capacity of the electrode is decreased but the performance and declining rate of capacity became smaller. LiFeO_2 synthesized with the weight ratio of $\text{NaOH/FeCl}_3/\text{LiOH}$, 2/1/7 showed the largest capacity, but the discharging efficiency was sharply decreased after 30 cycles. Charge-discharge tests of lithium cells with LiFeO_2 cathode having the layer structure were performed. This cell showed the reversibility in the range of 1.5-4.5 V of cell voltage. By using CPR method, chemical diffusion coefficients were measured in 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}/\text{DEC}$ solution. The value of chemical diffusion coefficient decreased with increasing the lithium content x , in $0.5 < x < 1$, and it was around $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Key words : Iron oxide, Lithium iron oxide, Chemical diffusion coefficient, Discharging capacity

1. 서 론

Lithium 이차전지는 약 30여 년 전부터 연구가 시작되었으나 양극 고활성 물질 및 충전 시 음극에 대한 불안정한 전해질 등의 문제 해결을 위하여 현재도 많은 연구가 진행되고 있다. 근래에 일본, 미국 등의 일부 기업에서 $\text{Li-Al/V}_2\text{O}_5$ 계, $\text{Li-Nb}_2\text{O}_5/\text{V}_2\text{O}_5$ 계, $\text{Li-Al/MnO}_2\text{-LiOH(CMDO)}$ 계, Li-C/LixCoO_2 계 등의

금속 산화물을 양극으로 사용하는 리튬 이차전지가 개발되어 상용화되고 있다. 그러나 양극은 이론용량인 $372 \text{ mAh/g}(\text{LiC}_6\text{기준})$ 에 비해 $140\sim 270 \text{ mAh/g}$ 으로서 상대적으로 낮으며, 또한 현재의 기술로는 그 이론 용량의 50%정도 밖에는 활용하지 못하고 있는 실정이다. 이에 따라 가격이 보다 저렴하고 이론용량을 더욱 활용할 수 있는 양극 재료에 대한 연구가 많이 수행되고 있다. 일반적으로 Lithium 이차전지의 양극 활물질로 쓰이는 재료들이 갖추어야 할 필요 조건은 고에너지밀도, 고전압이고, 반응이 가역적이며 전해액에 대해 안정하며 가격이 저렴하고 자원

[†]E-mail: jbjju@wow.hongik.ac.kr

적으로 풍부한 무공해 물질이어야 한다는 점 등이다. 대략적으로 상기한 전이 금속 산화물 양극재료를 두 가지로 구분하고 있는데 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 를 제 1세대로, Low-Temperature(LT)- LiCoO_2 , LiMnO_2 , $\text{LiM}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 고용체, $\text{LiM}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ 고용체($M=\text{Ni, Co, Fe, Mn, Cr, ...}$)를 제 2세대로 구분하고 있다.^{1,2)} 제 2세대 재료 중 특히 고용체는 제 1세대 재료에 비하여 보다 합성이 쉽고 가격이 적절하며, 구조적 안정성이 우수하기 때문에 최근 들어 연구의 초점이 되고 있지만 아직까지 이렇다 할 성공 사례는 보고되고 있지 않다.

제 1세대 Li 전이금속화합물에 비해 결정구조도 LiCoO_2 와 동일하고 보다 나은 물성을 지닌 LiMMO_2 는 우선 재료의 가격 절감, 도전체의 적은 양 사용, doping을 통하여 two-phase reaction을 one-phase-reaction으로 변화시킬 수 있고, 상대적으로 합성이 쉬우며 전해질의 선택 폭이 넓으나 doping하는 전이 금속의 종류와 양에 따라 많은 변화를 보이므로 많은 연구가 수행되어야 할 부분이다. 이에 따라 여러 연구팀들은 LiMMO_2 계에 대한 개발을 많이 진행하고 있는데 이것은 기존의 1세대 형태에다 다른 전이금속을 doping하여 성능을 향상하려는데 주된 목적이 있으나 학문적으로 세밀하게 다루어지지 못하고 있는 실정이다. LiMMO_2 ($M=\text{Fe}$)계의 기본이 되는 화합물인 LiFeO_2 의 결정 구조는 산소의 최대 충전 육배위 위치를 양이온이 불규칙하게 배열한 입방구조의 $\alpha\text{-LiFeO}_2$ 와 양이온이 규칙적으로 배열한 $\gamma\text{-LiFeO}_2$ 등의 결정 형태를 가지고 있다. 이들의 결정형태는 Li^+ 이온이 충분한 이동을 할 수 있는 경로를 제공해 주기에는 불충분하며, 따라서 현재 실용화 단계이며 그 구조가 충상으로, Li^+ 이온의 이동경로를 많이 확보할 수 있는 LiCoO_2 의 구조와 유사한 충상 구조를 갖는 충상형 LiFeO_2 에 대한 합성연구가 일부 수행되고 있다. 이 전극에 대한 전기화학적 반응 특성을 연구한 보고는 아직 미미하여 정확하게 향후의 연구결과를 예측하기는 어렵지만, 현재까지 연구되어온 여러 계의 리튬이차전지 경우에 비추어 볼 때 그 가능성은 있다고 할 수 있다.

본 연구에서는 출발 물질의 조성을 변화하여 가장 성능이 우수한 LiFeO_2 전극 활물질을 합성하기 위한 반응 조건을 찾고자 하였다. 또한 제조한 전극을 전류-전위 순환법과 충, 방전 테스트의 전기 화학적 측정법에 의해 실용전지로서의 가능성 및 특성을 고찰하고자 하였으며, X선 회절 분석으로 전극물질의 구조를 살펴보고 CPR(current pulse relaxation)법을 이용하여 리튬이온의 확산계수를 측정하였다.

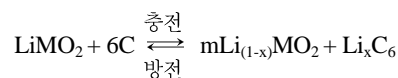
2. 이론적 배경

2.1. LiMO_2 형태의 양극 재료

일반적으로 충상 리튬 산화물과 스피넬 구조의 리튬 망간 산화물들이 이차 전지를 위한 양극 물질로 선택되고 있다. 충상 리튬 산화물은 일반적으로 LiMO_2 ($M=\text{Co, Fe, Ni, ...}$) 형태로서 입방 밀집 산소 이온 격자 안의 팔면체 위치를 리튬과 전이 금속 양이온이 교대 충을 이루고 있는 NaCl 형태의 구조를 지니고 있다. 충상 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 빠져 나온 리튬 이온은 음극으로 들어가

게 된다. 음극이 카본전극일 경우의 가역적으로 이루어지는 rocking-chair 과정 형태이다.



이 경우 M은 Co, Ni, Fe 등이다.

LiMO_2 화합물은 일반적으로 리튬 산화물과 선택된 전이금속 산화물을 높은 온도에서 반응시켜 합성된다. LiCoO_2 는 리튬 하이드 옥사이드(LiOH)와 코발트 카보네이트를 미세 분말로 혼합하여 공기 중에서 850°C 로 가열하여 합성하고 LiNiO_2 는 Li_2O 와 NiO를 850°C 로 annealing하여 얻는다.³⁾ 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. 철 산화물

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 $\text{Na}_4[\text{Fe}^{II}(\text{OH})_6]$ 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°C 에서 가열하면 적갈색의 가수 산화물인 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 가 생성되고 그것은 hematite 광물에 존재한다. 이것은 코린덤 구조이고 O가 hcp배열을 하고 있으며 8면체 형의 간격에 Fe^{3+} 가 들어가 있다.³⁾ 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°C 에서 900°C 사이에서 고상 반응에 의하여 α -, β -, γ -상의 LiFeO_2 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.^{4,5)}

최근에 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 $\gamma\text{-FeOOH}$ 를 열 수화법을 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 알려져 있다.⁶⁾ 3개의 철은 뜨거운 NaOH에 용해되므로 여기에 리튬 공급원으로 LiOH 를 첨가하여 반응시켜 직접 LiFeO_2 를 합성하는 새로운 방법이 제시되기도 하였으나 아직 전지의 전극으로 사용하기 위해서는 보다 개선해야 할 점이 많다.

2.3. 리튬이온의 확산계수 측정법

고체 내에서 커다란 농도 구배를 갖는 성분이 그 농도 구배

를 구동력으로서 확산할 때의 확산계수를 화학확산계수라고 말한다. 리튬이차전지 중에서 리튬이온의 화학확산계수를 전기화학적 방법에 의하여 측정하는 방법은 current pulse relaxation method(CPR), AC impedance method, potential step chronoamperometry, galvanostatic intermittent titration technique (GITT) 등이 알려져 있다. 어떠한 방법에 있어서도 확산에 관한 Fick의 제2법칙을 사용하고 여러 가지 경계조건을 가정하여 해석한 식이 기본이 된다. Fick의 식은 확산 종의 농도변수로 표현되고 있지만 리튬이차전지에 대해서는 전지의 개회로 전압(어떤 리튬조성까지 방전(충전)한 셀의 회로를 열어, 전류를 흘리지 않고 방치하여 전극 내에서의 리튬조성이 균일하게 된 후의 셀 전압)과 리튬조성과의 관계를 미리 조사해 놓는 것에 의해 리튬농도를 셀 전위로 나타내는 것이 가능하므로 전기화학적 측정이 가능하게 된다. 이 때문에 다른 2상이 공존하여 셀 개회로 전압이 리튬조성에 의존하지 않고 일정하게 되는 것과 같은 영역에 있어서는 이러한 방법을 이용하는 것은 불가능하다(단상영역에서는 적용가능). 따라서 측정에 앞서 개회로 전압-조성곡선을 주의 깊게 묘사하는 것이 필요하다. 이 곡선은 어떤 리튬조성에 대해서의 그 곡선의 접선의 기울기가 매우 중요한 파라미터의 하나로서 커다란 의미를 가지게 된다.

이 중 본 연구에서 사용한 방법은 CPR로서 이는 다음과 같다. 먼저 셀을 개회로 이전에 충분히 평형이 될 때까지 방치시킨 후 전극에 리튬이 삽입되는 방향(양극의 경우는 방전, 음극의 경우는 충전방향)으로 정전류 펄스를 일정시간 가한다. 방전 방향의 전류펄스를 가한 경우 고농도의 리튬이 양극 표면에 일시적으로 삽입된다. 그러면 셀 전압은 전극표면의 리튬농도에 의해 결정되므로 셀 전압은 급격히 저하한다. 전류가 멈추면 양극 표면에 축적된 리튬은 차례로 양극 내부로 확산해 들어가 표면의 리튬농도는 다시 저하하며 전위는 천천히 상승한다. 이런 relaxation 과정을 리튬이온의 확산계수의 산출에 이용한다. CPR 법의 기본식은 다음과 같다. 이 식은 전극 표면위에 평면적으로 집적한 리튬이온이 무한한 길이를 갖는 전극내부로 확산하여 들어가는 것을 가정하여 Fick의 제 2법칙을 해석한 것에 의해 얻어진다. 따라서 실제로는 유한한 길이를 갖는 전극에 적용하는 경우에는 이 가정이 성립 가능한 시간 밖에서는 이 식은 의미가 없다.

$$\Delta E = \frac{V_M(dE/dx)\pi r}{nFa\sqrt{\pi D}} \frac{1}{\sqrt{t}}$$

이때 $E(V)$ 는 셀 전압, $\Delta E(V)$ 는 전류 펄스를 가하기 전과 펄스를 가한 것으로부터 $\pi(s)$ 후의 셀 전압차, $V_M(\text{cm}^3/\text{mol})$ 는 전극의 몰 체적, (dE/dx) 는 개회로 전압 조성(x)곡선의 리튬조성 x 에 대한 기울기(리튬 조성 x 는 예를 들면 Li_xC_6 와 같이 나타나는 식에 대한 리튬의 개수), $i(A)$ 는 전류, $\pi(s)$ 는 전류펄스의 연속 시간, n 은 반응에 관여하는 전자의 개수(리튬인터칼레이션의 경우는 보통 1), F 는 Faraday상수, $a(\text{cm}^2)$ 는 기하학적 전극면적, $D(\text{cm}^2/\text{s})$ 는 리튬이온의 화학확산계수이다. 위에서 설명한 가정이 성립하는 범위 내에서는 $1/\sqrt{t}$ 에 대해 ΔE 를 Plot하면 직선 관계를 얻어 그 기울기로부터 화학확산계수 D 를 얻는 것이 가능하다.⁷⁾

3. 실험

3.1. 시약 및 실험장치

전극 및 전해질의 제조에 사용한 시약의 종류 및 전해질에

Table 1. Reagents used for the preparation of electrode materials 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

관한 사항은 Table 1에 나타나 있다.

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 봉투를 사용하여 내 밀봉된 셀을 만들고 potentiostat(PAR 273)을 사용하여 전기화학 특성을 측정하였다.

3.2. LiFeO_2 분말의 제조

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

3.2.1. 알칼리 수용액에서의 합성

철의 공급원으로서 Aldrich사의 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 증류수에 용해시켜 사용하였다. Na이온 공급원 및 Fe(III)의 용해를 위하여 NaOH를, Li이온 공급원으로 LiOH를 혼합하여 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 용해시킨 용액에 첨가하며 교반하였다. NaOH를 넣는 이유로는 3가의 철을 용해시키는 것 외에 층상 LiFeO_2 를 합성하기 위해서이다. 즉 $\alpha\text{-FeOOH}$ 를 생성한 후 H^+ 와 Li^+ 의 교환반응을 통하여 LiFeO_2 가 생성되므로 NaOH의 적절한 첨가는 Fe와 반응하여 층상물질 형성에 적합한 FeOOH 를 합성하는 주요한 역할을 담당하게 된다.^{7,8)} 본 연구에서는 출발물질인 NaOH/ FeCl_3 /LiOH의 중량비를 1/1/7, 2/1/7, 3/1/7, 4/1/7, 5/1/7로 변화시키며 전극을 제조하여 최적의 전극제조조건을 찾고자 하였다.

상온에서 한 시간 동안 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.

3.3. 전극의 제조

합성한 양극 활물질은 전자 전도성이 적은 물질이기 때문에 전자 전도성을 향상시키기 위해 도전제로 Kejen Black을 혼합하고 여기에 알루미늄 호일에 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 전극

의 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 rpm의 고속으로 혼합하여 준다. 이때 혼합 물질들이 고루 섞일 수 있도록 잘 혼합하여 주어야 한다. 혼합물이 슬러리 상태가 되었을 때 알루미늄 호일에 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.

3.4. 충·방전 실험

정전류를 양과 음의 방향으로 제어할 수 있는 potentiostat 170을 이용하여 충·방전 실험을 진행하였다. 전지는 LiFeO₂ 양극과 리튬 금속 음극의 2전극으로 제작하였으며 분리막은 polypropylene을 사용하였다. 전류는 충방전 모두 10 mA/g으로 하였고 1.5 V까지 방전하고 4.5 V까지 충전하였다.

3.5. 확산계수의 측정

3.5.1. $dE/t^{1/2}$ 의 측정

일전극을 LiFeO₂, 보조전극과 기준전극으로 리튬 금속을 사용한 삼전극 셀을 구성하였다. 10 mA/cm²의 전류로 10초간 일정하게 유지한 후 전류를 멈춘다. 40초에서 140초 사이의 dE vs $t^{1/2}$ 를 그래프로 그린 후 직선의 기울기를 구하였다.

3.5.2. dE vs X in Li_xFeO₂

셀을 제작하여 전위가 완전히 평형이 유지되면 정전류(10 mA/cm²)로 일정시간(10초) 가해주면 순간적으로 고농도의 리튬이 양극 표면에 삽입되게 된다. 그러면 셀 전압은 급격히 저하되었다가 리튬이 내부로 확산해 들어가면서 전위는 다시 상승하게 된다. 더 이상 전위 변화가 생기지 않을 때까지 기다렸다가 전위를 측정한다. 이러한 방법으로 Li_xFeO₂의 각 x 조성에 대하여 개회로 전위를 측정한다.

4. 결과 및 고찰

4.1. X-선 회절

Fig. 1은 NaOH/FeCl₃/LiOH의 중량비를 1/1/7, 2/1/7, 3/1/7,

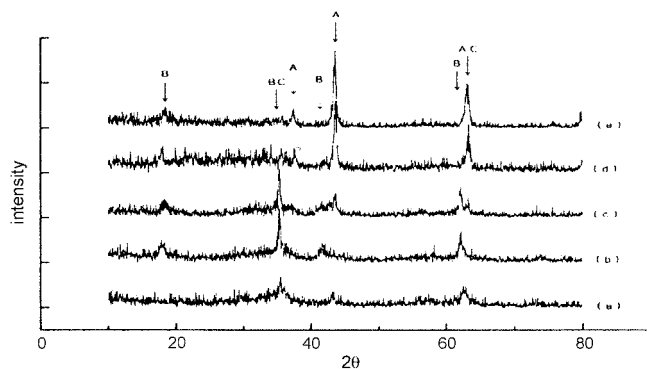


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of five different samples.

(a) NaOH/FeCl₃/LiOH; 1/1/7 (b) NaOH/FeCl₃/LiOH; 2/1/7 (c) NaOH/FeCl₃/LiOH; 3/1/7 (d) NaOH/FeCl₃/LiOH; 4/1/7 (e) NaOH/FeCl₃/LiOH; 5/1/7

A : α -LiFeO₂, B : layered LiFeO₂, C : γ -LiFeO₂

4/1/7, 5/1/7로 변화시켜주면서 합성한 LiFeO₂ 전극들의 X-선 회절(X-ray diffraction XRD) 결과이다. 초기 반응물 NaOH는 철(III)이온과 반응하여 α -FeOOH를 형성하고 LiOH와 반응하여 LiFeO₂를 생성한다. 중량비 1/1/7로 합성한 전극의 결과를 볼 때 층상구조를 나타내는 2 θ 값이 18과 41일 때 피크가 나타나지 않았다. NaOH의 양이 적어지면 γ -LiFeO₂가 생성되고 γ -LiFeO₂는 전기화학적으로 비활성이기 때문인 것으로 생각된다.¹²⁾ 중량비 2/1/7 이상에서는 층상 재료임을 의미하는 피크가 보였으나 당량비가 증가함에 따라 전기화학적으로 비활성인 α -LiFeO₂의 생성이 증가함을 볼 수 있다.

4.2. 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 전위인 4.5 V에서 음의 방향으로 진행을 바꾸어 최종전위 1.5 V까지 주사하여 수행하였다. 각각 다른 조성을 사용하여 제조한 전극들에 대하여 100회의 연속 순환 실험을 하여 전극의 전기화학적 산화 환원 반응의 특성변화를 관찰하였다. NaOH/FeCl₃/LiOH의 중량비를 1/1/7, 2/1/7, 3/1/7, 4/1/7, 5/1/7로 변화시켜가며 합성한 전극재료를 이용하여 제조한 다섯 개의 전극들에 대하여 전류-전위 순환곡선을 얻을 수 있었다.

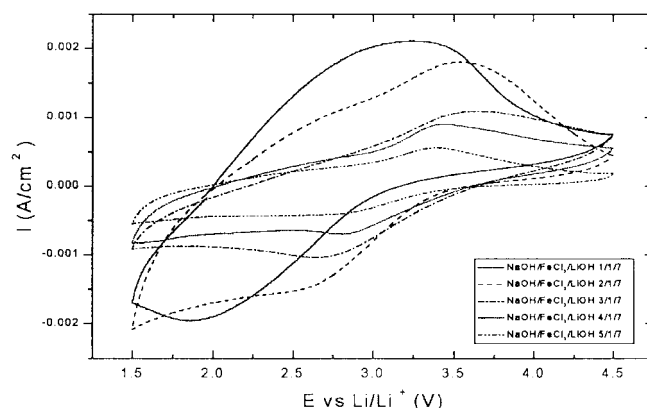


Fig. 2. Cyclic voltammogram of electrodes prepared by changing NaOH weight ratio in 1M LiPF₆/EC/DEC with sweep rate of 20 mV/s in the first cycle.

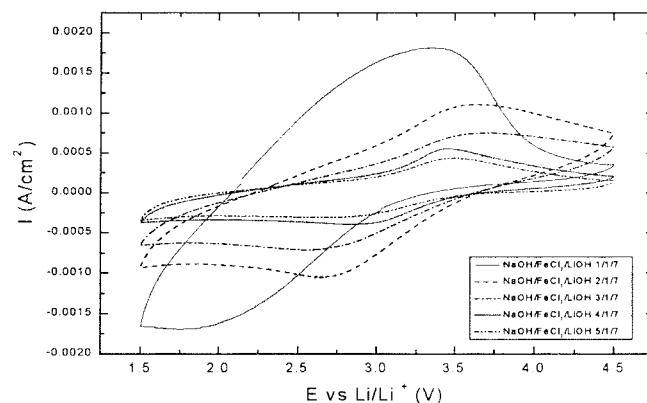


Fig. 3. Cyclic voltammogram of electrodes prepared by changing NaOH weight ratio in 1M LiPF₆/EC/DEC with sweep rate of 20 mV/s in the 100th cycle.

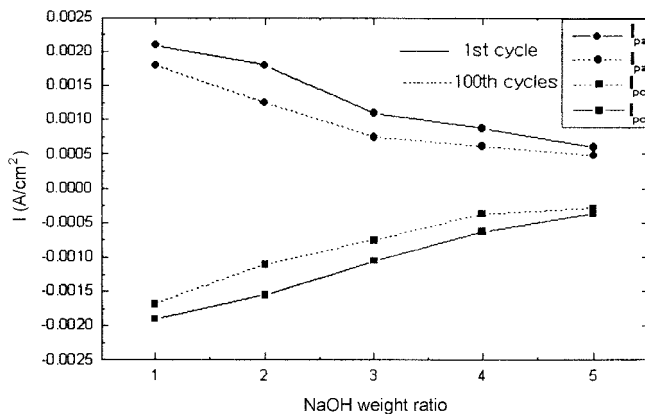


Fig. 4. Peak currents both in anodic and cathodic regions for various electrodes prepared by changing of NaOH weight ratio at the 1st and the 100th cycle.

Fig. 2와 Fig. 3의 그림은 1 M LiPF₆ EC/DEC 전해질 내에서의 각 전극의 전류-전위 순환곡선으로서 첫 번째와 100번째 cycle 결과를 각각 보여주고 있다. 첫 번째 cycle과 100번째 cycle 곡선을 비교해 볼 때 cycle 횟수가 증가함에 따라 전극의 산화, 환원 전류는 감소하는 경향을 나타내고 있으며, 특히 중량비 2/1/7의 경우 급격히 감소함을 볼 수 있다. Fig. 4는 NaOH의 첨가량을 변화시키며 제조한 전극에 따른 전류-순환 실험결과인 Fig. 2와 Fig. 3으로부터 산화, 환원 반응의 전류 peak 크기를 각각 도식한 것으로 NaOH의 양이 많이 첨가될수록 산화, 환원 반응의 전류 피크 크기는 동시에 감소함을 볼 수 있다. 또한 cycle 횟수가 증가함에 따라 전류 peak의 크기가 감소함을 볼 수 있다. NaOH는 전극 제조시 FeOOH의 형성 구조에 중요한 역할을 한다. NaOH의 양이 많을 경우 전기 화학적으로 비활성으로 알려진 구조 즉 비충상 구조의 FeOOH의 생성이 많이 이루어져 결과적으로 비활성 물질인 α -LiFeO₂가 생성되기 때문인 것으로 사료된다. Fig. 5와 Fig. 6은 단위 셀을 제조하여 측정한 각 전극의 방전용량과 효율을 측정한 결과를 보여주고 있다. 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 충전용

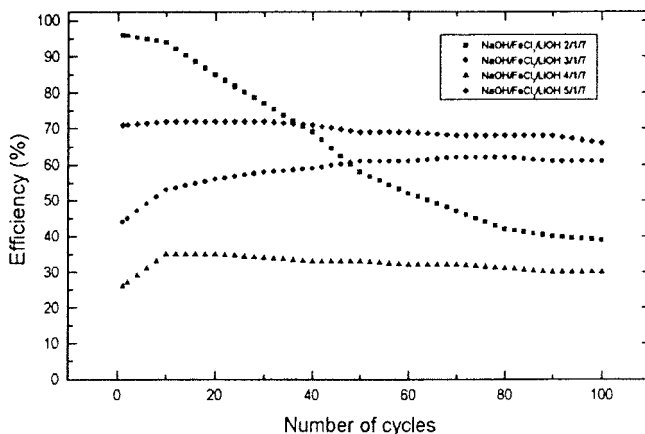


Fig. 5. Efficiency of LiFeO₂ electrodes prepared with various compositions in 1 M LiPF₆ EC/DEC.

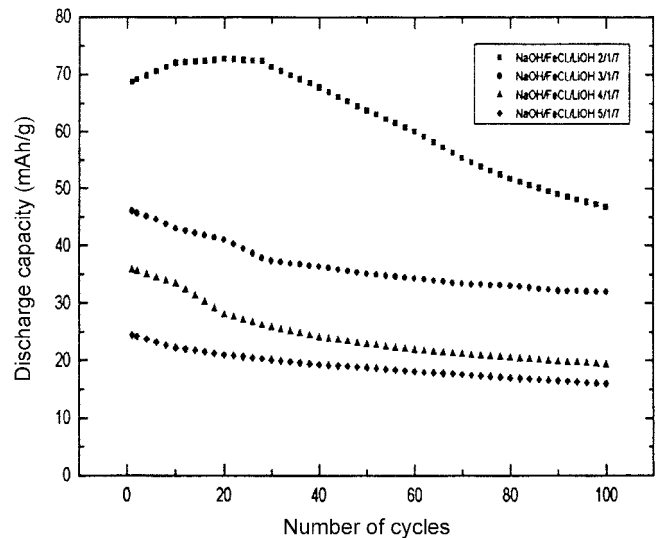


Fig. 6. Discharge capacity of LiFeO₂ electrodes prepared with various compositions in 1 M LiPF₆ ED/DEC.

량의 비로 구할 수 있다. NaOH/FeCl₃/LiOH의 중량비가 증가할수록 용량은 감소하는 것을 알 수 있으며 이는 앞에서 언급한 피크전류 크기의 변화와 동일한 양상을 보인다. Fig. 5에서 보듯이 중량비 2/1/7의 경우에 제조한 전극은 초기 용량은 70 mAh/g 정도로 가장 우수하나 30사이클 정도 이후 많은 용량 감소를 보이고 있다. 이는 Fig. 6의 효율측정의 결과에서 보이는 것처럼 효율의 저하로 리튬이온이 전극 구조 내에서 빠져나오지 못하고 계속 축적되어 리튬이온의 이동을 방해하고 이온의 이동에 의해 재료 구조가 일부 손상을 입기 때문일 것으로 생각된다. 다른 경우에는 초기 용량은 작으나 중량비 2/1/7의 경우처럼 많은 용량감소는 보이지 않았다. 오히려 중량비 2/1/7의 경우를 제외한 나머지 전극에서는 제조시 첨가되는 NaOH의 양이 증가할 경우 전극의 효율이 높아지는 경향을 보였으며 중량비 2/1/7의 경우에는 95% 이상으로 초기의 효율은 좋았으나 순환이 10회 이후 급격히 저하하는 것으로 나타났으며 이는 이전의 전류-전위 순환 실험 결과와도 일치함을 알 수 있다.

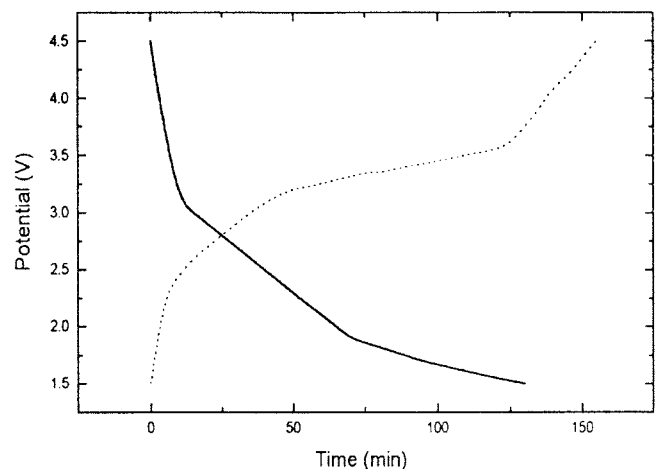


Fig. 7. Charge and discharge curves of a cell with an electrode prepared with a composition of NaOH/FeCl₃/LiOH(2/1/7). Charge and discharge currents are 0.05 mA.

4.3. 충·방전 실험

충·방전곡선, Fig. 7을 보면 3.3 V에서 충전이 이루어 졌고 방전 시에는 3 V까지 급격한 전위 감소를 보인 후 완만한 직선 형태로 방전이 이루어짐을 볼 수 있다. 충전과 방전 개시 때 갑작스런 전위의 변화는 전지의 전극 저항으로 인한 것으로 다른 양극재료들에 비하여 저항이 큰 것으로 보인다. 전지는 충전과 방전동안에 평탄구간을 갖고 전극의 저항이 작을수록 좋은 성능을 나타낸다. 이러한 이유로 인하여 전지의 용량이 적게 나타난 것으로 생각되며 다른 양극들에 비하여 비교적 작은 값인 70 mA/g의 용량을 보인다.

4.4. 화학 확산계수 측정

전기화학 방법에 의한 리튬이온의 확산계수 측정 방법으로 CPR (current pulse relaxation)법을 선정하여 실험을 수행하였다. 먼저 셀을 개회로 이전에 충분히 평형이 될 때까지 방치하고 전극에 리튬이 삽입되는 방향으로 정전류 펄스(10초간 1 mA)를 가한 후 전류를 멈춰 농도 구배에 의한 리튬이온의 확산계수 산출에 이용하였다. Fig. 8에 CPR법에 의한 시간 대 전위 곡선을 나타내었고 Fig. 9에는 확산 식으로부터 확산계수를 포함한 기울기 값을 구하기 위한 ΔE 대 $1/t^{1/2}$ 의 값을 도시하였다. 개회로 전압(OCV)과 리튬 조성(x) 곡선의 기울기항인 dE/dx 를 구하기 위하여 측정 셀에 대한 개회로 전압을 구하였다. Fig. 10은 리튬조성에 대한 개회로 전압 측정값을 도시한 것이다. 측정에 사용한 전극은 가장 성능이 우수했던 중량비 2/1/7로 합성한

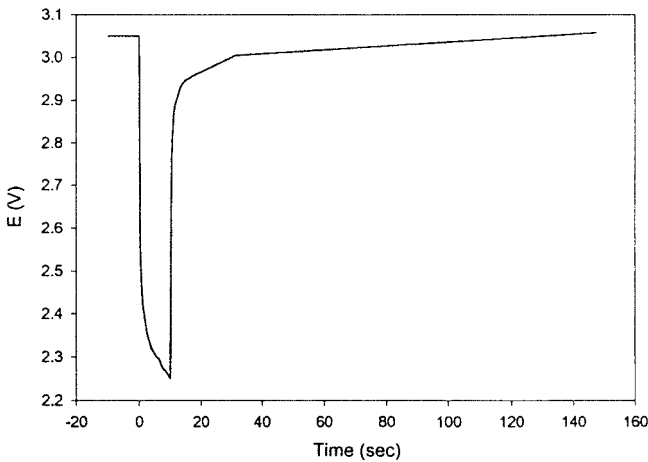


Fig. 8. Time-voltage curve measured by the CPR method.

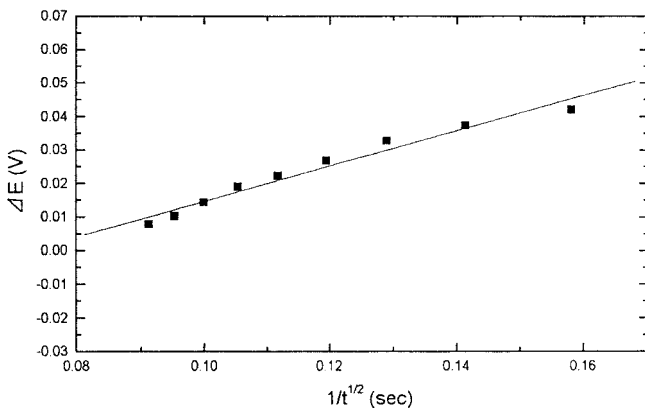


Fig. 9. The relation between ΔE and x for Li_xFeO_2 electrode.

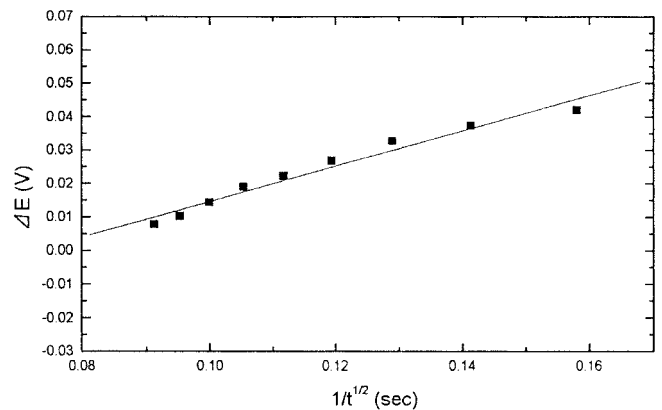


Fig. 10. ΔE vs. $1/t^{1/2}$ plot in the CPR method.

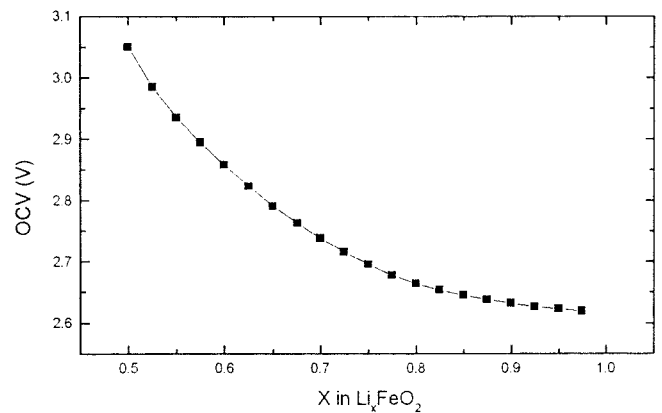


Fig. 11. The relation between OCV and x for Li_xFeO_2 electrode.

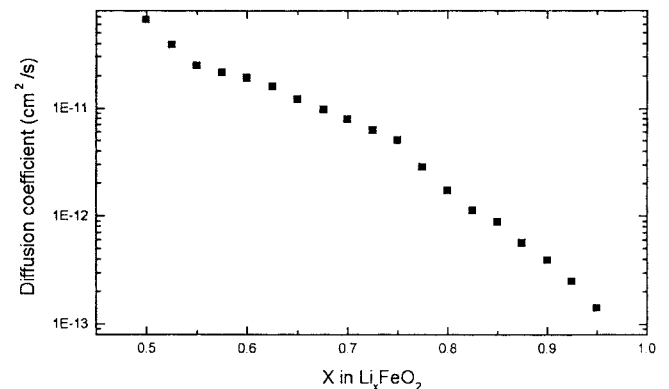


Fig. 12. The chemical diffusion coefficient of Li measured by CPR method.

전극을 사용하였으며 전해질은 1 M LiPF_6 EC/DEC를 사용하였다. Fig. 11은 리튬조성에 대한 개회로 전압 측정값에 의하여 dE/dx 를 구한 값이다.

Fig. 12에 측정된 확산계수의 값을 도시하였다. 리튬 함유량(x)이 증가함에 따라 확산계수의 값이 감소하는 것을 알 수 있는데 이는 전극 내로 삽입되는 리튬이온들간의 반발력이 증가되기 때문으로 추측되어진다. 또한 측정된 확산계수값은 $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ 정도로서 LiCoO_2 나 LiNiO_2 등의 다른 양극의 경우인 $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 의 값에 비해 작은 값을 알 수 있었다. 이는 LiFeO_2 전극의 경우 리튬 확산이 잘 일어날 수 있는 층상구조

의 형성이 다른 전극들에 비하여 어렵다는 것을 의미하며 이에 대한 연구는 앞으로 더욱 필요하다 할 수 있다.

5. 결 론

출발물질의 조성비를 변화시켜 제조한 다양한 리튬 철산화물 전극들을 사용하여 전기화학적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 알칼리 수용액 내에서 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 LiOH 및 NaOH 를 혼합 반응하여 리튬이온의 탈리, 삽입이 가능한 층상의 LiFeO_2 를 합성하였다. $\text{NaOH/FeCl}_3/\text{LiOH}$ 의 중량비를 1/1/7, 2/1/7, 3/1/7, 4/1/7, 5/1/7로 변화시키며 제조한 전극들을 고찰한 결과 중량비 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 NaOH 의 첨가량이 증가할수록 산화 및 환원 피크의 크기가 감소함을 알 수 있었다.

2. 전극의 용량과 방전효율을 계산한 결과 중량비 2/1/7로 합성한 전극의 용량이 가장 큰 것을 알 수 있었다. 하지만 30회 이상의 순환 후에는 용량의 급격한 감소를 보였다. NaOH 의 중량비가 증가할수록 용량은 감소하나 효율 및 용량의 감소율은 적어짐을 알 수 있었다. 중량비 2/1/7로 합성한 전극은 10회 순환이후 효율의 급격한 감소를 보이나 가장 우수한 성능을 보였으며, 비교적 용량과 효율을 증진시킬 수 있는 방법으로서 코발트나 망간 산화물의 첨가에 따른 연구가 요구된다.

3. 충·방전 실험결과 3.5 V에서 충전이 가장 잘 이루어짐을 알 수 있었고 충전과 방전 개시 때의 급격한 전위변화를 통해 전극의 저항이 다른 전지에 비해 큼에 따라 전극의 용량이 70 mA/g정도로 작음을 알 수 있었다.

4. CPR법을 이용하여 전극 내에서의 리튬이온의 화학확산계수를 측정된 결과 $10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ 임을 알 수 있었다. 이 값은 LiCoO_2 나 LiNiO_2 등의 다른 양극의 $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 의 값에 비해 작은 값으로 전극으로의 성능은 떨어짐을 알 수 있었다. 하지만 Co, Ni, Mn등의 다른 물질을 일부 혼합하여 전지의 용량 및 가역성을 높일 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원(96-0300-17-01-3)과 일부 2000년도 한국대학교육협회의 대학교수 국내교류 연구비 지원에 의하여 수행되었으므로 이에 감사드리며, 실험수행에 많은 도움을 주신 타 연구팀에게 감사드립니다.

참고문헌

1. J. N. Reimers, *J. Power Sources*, **54**, 16-19 (1995).
2. R. Kanno, T. Shirane and Y. Kawamoto, 8th International Meeting on Lithium Batteries, 16-21, 133 (1996).
3. M. M. Thackeray, W. I. F. David and J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, **17**, 785 (1982).
4. J. Subrt and J. Tlaskal, *Solid States Ionics*, **63-65**, 110 (1993).
5. B. Fuchs and S. Kemmler-Sack, *Solid State Ionics*, **68**, 279 (1994).
6. R. Kanno, T. Shirane and Y. Kawamoto, Y. Takeda, M. Takano, M. Yanaguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2435 (1996).
7. Takashi Uchida, Yasuyuki Morikawa, Hiromasa Ikuta and Masataka Wakihara, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2606 (1996).
8. J. N. Reimers, E. Possen, C.D. Jones and J. R. Dahn, *Solid state Ionics*, **61**, 335 (1993).