

졸-겔법에 의해 제조된 LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$) 양극 활물질의 전기화학적 특성

김재광 · 백동호 · 신용조 · 안주현* · 서양곤 · 김지수† · 윤석준† · 조명훈†

경상대학교 생명화학공학과 및 공학연구원,
†브이케이이이이주식회사

(2008년 4월 10일 접수 : 2008년 5월 2일 채택)

Electrochemical Properties of LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$) Synthesized by Sol-Gel Method

Jae-Kwang Kim, Dong-Ho Baek, Yong-Jo Shin, Jou-Hyeon Ahn*, Yang-Gon Seo,
Chi-Su Kim†, Seok-Jun Yoon†, and Myung-Hun Cho†

Department of Chemical and Biological Engineering and Engineering Research Institute,
Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

†VK-EIG, Cheonan 330-814, Korea

(Received April 10, 2008 : Accepted May 2, 2008)

초 록

리튬이차전지의 양극 활물질로 카본 코팅된 LiFePO_4 와 $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$ 를 졸-겔 방법으로 합성하였다. 제조된 양극 활물질을 X-선 회절분석과 주사전자현미경을 통하여 불순물이 존재하지 않으며 기공이 잘 발달되어 있다는 것을 확인하였다. 액체전해질을 사용하여 0.1 C-rate의 전류밀도에서 충방전하였을 경우 LiFePO_4 는 132 mAh/g, $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$ 는 145 mAh/g의 방전용량을 각각 나타내었다. 전기방사에 의해 만들어진 겔 고분자 전해질을 사용하였을 경우에 LiFePO_4 와 $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$ 는 각각 114, 130 mAh/g의 우수한 방전용량을 나타내었다.

Abstract : Carbon-coated LiFePO_4 and $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$ cathode materials for lithium batteries were synthesized by a sol-gel method. X-ray diffraction and scanning electron microscopy data showed that the cathode materials are pure crystalline and are surrounded by porous carbon. The initial discharge capacities of LiFePO_4 and $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$ with the liquid electrolyte of 1M LiPF_6 in EC/DMC are 132 mAh/g and 145 mAh/g, respectively, at current density of 0.1 C-rate. LiFePO_4 and $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$ with an electrospun polymer-based electrolyte exhibit initial discharge capacities of 114 and 130 mAh/g at 0.1 C-rate at room temperature, respectively.

Keywords : LiFePO_4 , $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$, Sol-gel method, Electrospun polymer-based electrolyte, Electrochemical properties.

1. 서 론

이차전지의 시장이 확대되면서 이차전지의 전극물질에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 양극물질에 있어서는 많은 관심이 LiFePO_4 에 집중되고 있다. LiFePO_4 는 170 mAh/g의 이론 용량, 값싼 원료물질, 안정적인 사이클 특성 등의 이점도 있지만 그중 열적 안정성이 가장 큰 장점이라 할 수 있다. 현재 양극물질로 많이 이용되는 LiCoO_2 의 경우 전극 내에서 온도가 상승하면 O_2 가스가 발생하여 가연성의 유기전해질이 발화될 수 있다. 그러나 LiFePO_4 의 경우에는 P와 O 사이에 강한 공유결합으로 인하여 온도 상승에 의한 O_2 가스의 발생이 없다.

LiFePO_4 양극재료는 전기전도도와 리튬이온의 확산 속도가 너무 낮아 충방전 용량이 이론 용량에 크게 미치지 못하였다.¹⁾ 이후 Ravet 등²⁾은 전도체 물질인 카본을 LiFePO_4 입자 주위에

코팅하여 전기전도도를 향상시켜 LiFePO_4 양극재료의 전기화학적 특성을 크게 개선하였다. 이러한 카본 코팅은 LiFePO_4 를 제조하기 위한 과정인 열처리 공정에서 LiFePO_4 입자의 성장을 줄이며, 환원제 역할을 하기도 하여 열처리 중 발생 할 수 있는 Fe^{3+} 의 형성을 막아준다는 것이 알려졌다. 이후 LiFePO_4 의 전기화학적 성능을 향상시키기 위하여 다양한 합성법과 코팅방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.³⁻⁹⁾

전기화학적 성능을 향상시키기 위하여 전도체 물질을 양극 활물질 입자 주위에 코팅 층을 형성시키는 방법과는 다르게 LiFePO_4 의 Fe를 일정량 Co, Mn, Ni로 바꾸어 2 또는 3성분계 구조를 갖는 물질을 합성하는 연구가 진행되고 있다. Fe를 Co, Mn, Ni 등의 물질로 대체하여 LiFePO_4 의 3.4 V에서 평탄전위를 4.0 V대로 증가시킬 수 있다.^{10,11,13)} 또한 안정적인 Olivine 구조의 4c 팔면체 위치에 Fe와 Mn을 공존시켜 높은 방전용량을 얻을 수 있다.

최근에 고분자 나노섬유를 고분자 분리막 또는 고분자 전해

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

질로 이용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.^{14,15)} 고분자 나노섬유 필름을 제조하는 방법에는 드로잉, 템플레이트 합성, 상분리, 자기조립, 전기방사 등이 있으며, 그 중 전기방사법은 다양한 고분자로부터 나노섬유를 연속적으로 대량 생산할 수 있는 유일한 방법으로 여러 가지 장점이 있다. 아주 작은 나노 크기의 다양한 직경을 갖는 섬유를 생산할 수 있고 기존의 부직포 제조법에 비하여 장비가 간단하며 광범위한 고분자 소재에 적용이 가능하다. 그리고 기존 섬유에 비해 부피 대비 표면적이 높으며 제조된 막의 공극률이 매우 높다. 겔 고분자 전해질의 원료인 고분자 필름을 제조하기 위한 고분자재료로는 poly(ethylene oxide) (PEO), Polyacrylonitrile (PAN), Poly(methyl methacrylate) (PMMA) 그리고 Poly(vinylidene fluoride) (PVdF) 등이 있으나, PVdF 계열의 Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVdF-HFP)가 기계적 강도와 전기화학적 안정성이 좋아 겔 고분자 전해질의 원료물질로 많이 사용된다.¹⁶⁻¹⁸⁾

본 연구에서는 졸-겔법으로 LiFePO_4 와 $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$ 를 제조하였으며, 액체 전해질과 고분자 전해질을 사용하여 그들의 전기화학적 특성을 비교하였다. 제조된 LiFePO_4 와 $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$ 의 구조를 XRD, FT-IR, SEM, HR-TEM을 이용하여 분석하였으며, 전기방사로 다공성 고분자 필름을 제조하고 여기에 액체 전해질을 함침시킨 겔 고분자 전해질을 적용하여 LiFePO_4 와 $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$ 의 초기 방전 용량, 사이클 특성 등 전기화학적 특성을 조사하였다.

2. 실험

LiFePO_4 와 $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$ 제조 시 출발 물질로 Li_2CO_3 , $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ($\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$ 경우 $\text{Mn}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 추가)를 각각 양론비에 맞추어 탈이온 3차 증류수에 넣어 혼합하였다. 또 다른 한쪽에서는 구연산을 탈이온 3차 증류수에 넣고 용해시킨다. 각각 만들어진 이 두 용액을 혼합하고 70도에서 12시간 동안 교반하면서 건조하여 겔 상태로 만들었다. 겔 상태의 물질을 진공 건조 과정을 거쳐 수분을 제거한 후 전기로에서 두 단계(500°C에서 3시간, 700°C에서 10시간)로 질소 분위기에서 열처리하였다. 열처리 과정에서 계면활성제로 첨가된 구연산이 탄소로 바뀌어 양극물질 입자 주위에 코팅 층을 형성한다.

고분자 나노섬유를 제조하기 위해 아세트산과 N,N-dimethyl acetamide (DMAc)의 혼합 용액에 PVdF-HFP 분말을 16% 첨가하여 점도가 있는 용액을 만들었다. 이 용액을 주사기에 넣어 전기방사 장치를 통하여 아주 작은 직경의 섬유들이 모여 있는 필름을 제조하였다.^{15,16)}

합성된 양극 활물질의 결정구조와 불순물을 X-선 회절분석기(XRD, D8 Advance, Bruker AXS)와 적외선 분광분석기(FT-IR, VERTEX 80v, Bruker Optics)를 사용하여 확인하였다. FullProf 2000 프로그램을 사용하여 Rietveld refinement에 의해 결정격자 상수를 결정하였다. 입자들의 표면을 주사전자현미경(SEM, JEOL JSM 5600)을 사용하여 관찰하였으며, 입자의 분포와 코팅된 탄소의 형태를 투과전자현미경(HR-TEM, JEM-3010, JEOL)을 이용하여 확인하였다. 그리고 제조된 양극 활물질의 화학적 성분비를 유도결합 플라즈마 방출분석기(ICP, Atomscan 25, Optima 4300DV)를 사용하여 확인하였으며, 양극 활물질에 코팅된 탄소의 함량을 원소분석기(CHNS-932, LECO)를 사용하여 결정하였다.

제조된 양극 활물질의 전기화학적 특성을 조사하기 위하여 양극 활물질, 도전제로는 Super-P 카본블랙, 결합제로는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF, Aldrich)를 80 : 10 : 10의 중량 비로 N-메틸피롤리돈(NMP)에 분산시켜 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 알루미늄박에 얇게 도포하고, 95°C에서 12시간 동안 진공 건조하여 양극을 제조하였다. 리튬 음극, 분리막(Celgard®-2200), 제조된 양극을 적층하여 코인 전지(CR2032)를 제조하였다. 에틸렌 카보네이트와 디메틸 카보네이트가 1 : 1 부피비로 혼합된 액체에 1 M 농도의 LiPF_6 를 녹여 만든 액체 전해질을 사용하였다. 순환전압전류실험(CV)은 2.0~4.6 V 구간에서 0.1 mV/s의 주사속도로 측정하였으며, 충-방전 실험은 WBCS3000 battery cycler로 25°C에서 LiFePO_4 는 2.0~4.4 V, $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$ 는 2.0~4.6 V 구간에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

졸-겔 방법으로 합성한 LiFePO_4 와 $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$ 는 모두 ICP의 원소분석 결과로부터 Li : Fe : P, Li : Mn : Fe : P의 양론비가 1.00 : 1.00 : 1.00, 1.00 : 0.40 : 0.60 : 1.00인 것으로 각 알 수 있었으며, 표준 오차 범위는 (± 0.01)이다. 이 결과로부터 제조하기 위해 들어간 원료들의 양론비와 일치하는 것을 확인 할 수 있었다. 최종 열처리 후 구연산이 변화한 탄소의 양은 10.0 wt%로 원소분석을 통하여 결정하였으며, 두 물질 모두 동일하였다. Fig. 1에는 졸-겔법으로 합성한 LiFePO_4 와 $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$ 의 XRD 분석결과를 나타내었다. LiFePO_4 의 이론 Fig. 1(a)과 졸-겔법으로 합성한 LiFePO_4 의 Fig. 1(b)의 위치가 일치하므로 XRD 검출 한계 내에서 불순물이 없다는 것을 확인하였다. LiFePO_4 가 ($a = 10.33 \text{ \AA}$, $b = 6.01 \text{ \AA}$, $c = 4.69 \text{ \AA}$) 사방정계의 Olivine 구조인 $Pmna$ 결정 구조를 가지고 있다는 것을 알 수 있다. Fig. 1(c)에서 알 수 있듯이 $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$ ($a = 10.39 \text{ \AA}$, $b = 6.05 \text{ \AA}$, $c = 4.72 \text{ \AA}$)는 꼭의 형태는 LiFePO_4 와 같고 위치만 조금씩 왼쪽으로 이동되었다는 것을 확인하였다. X-선 회절분석을 통하여 졸-겔 방법에 의해 합성된 LiFePO_4 와 $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$ 는 XRD 분석 상 Fe^{3+} 의 불순물 없이 결정이 잘 이루어져 있다는 것을 알 수 있었다.

합성된 두 물질의 FT-IR 결과를 Fig. 2에 나타내었다. LiFePO_4 의 고유 피크는 469~504 cm^{-1} 파장에서 이중으로 나타나며, 리튬

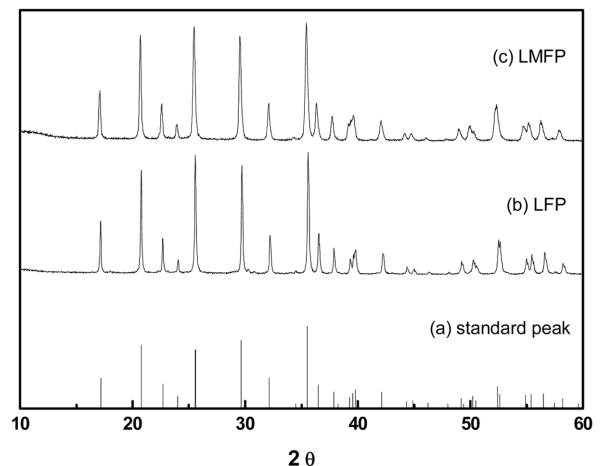


Fig. 1. XRD spectra of (a) standard $Pmna$ orthorhombic LiFePO_4 , (b) LiFePO_4 , and (c) $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$.

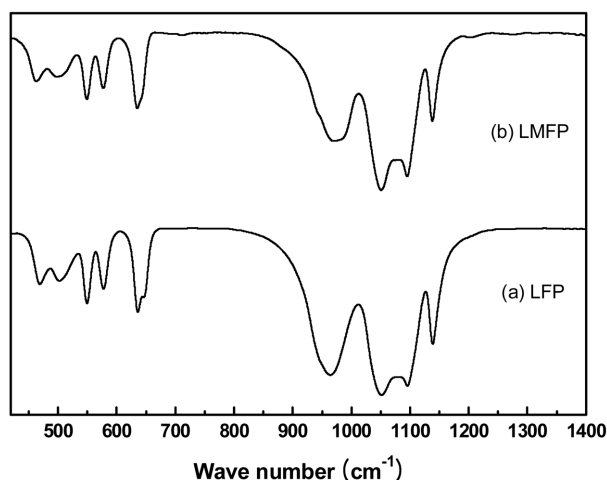


Fig. 2. FT-IR spectra of (a) LiFePO_4 and (b) $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$.

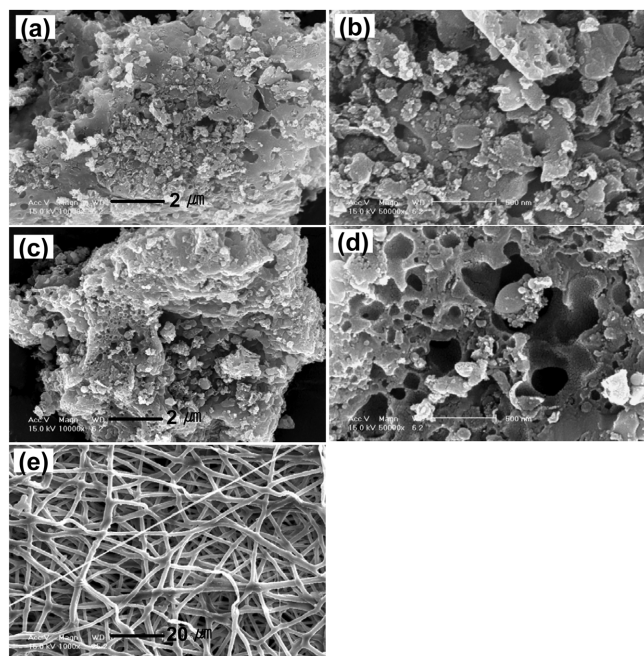


Fig. 3. SEM images of (a, b) LiFePO_4 , (c, d) $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$, and (e) electrospun P(VdF-HFP) film.

계 불순물인 Li_3PO_4 의 픽은 424 cm^{-1} 에서, LiFeP_2O_7 에 의한 픽은 762 cm^{-1} 와 1180 cm^{-1} 에서 각각 나타나는데, LiFePO_4 Fig. 2(a)와 $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$ Fig. 2(b) 모두 리튬계 불순물에 의한 픽이 발견되지 않았다. 따라서 FT-IR로는 졸-겔법에 의해 합성된 두 양극물질에서 리튬계 불순물이 검출되지 않았다.¹⁹⁾

Fig. 3는 LiFePO_4 , $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$ 그리고 전기방사에 의해 제조된 고분자 나노섬유의 SEM 사진이다. LiFePO_4 Fig. 3(a, b)와 $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$ Fig. 3(c, d)의 두 양극물질 모두 $10\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 의 입자 분포를 나타내며, 이는 두 양극물질의 합성 조건이 같아 크게 차이가 나지 않는다는 것을 알 수 있다. SEM 사진 상에 나타난 입자를 약 50개 취하여 구한 LiFePO_4 의 평균 입자크기는 $15\text{ }\mu\text{m}$ 이며, $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$ 는 약간 작은 $13\text{ }\mu\text{m}$ 이다. 졸-겔법에 의해 만들어진 입자는 많은 기공을 가지게 되는데 이는 전극 물질에 있어서 주요한 특징이다. 기공을 가진 전극 물

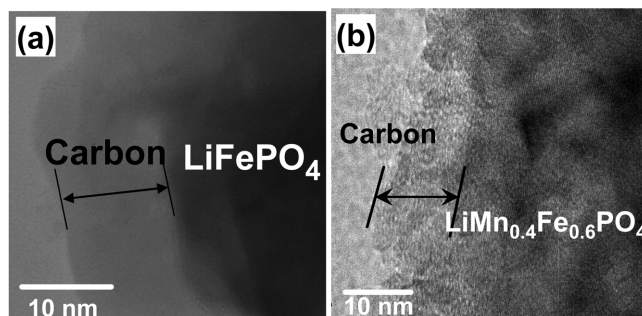


Fig. 4. HR-TEM images of (a) LiFePO_4 and (b) $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$.

질에 전해액을 첨가시키면 전해액은 기공들을 채우게 되고 채워진 전해액은 리튬이온이 자유롭게 이동 할 수 있는 통로를 제공한다. 이때 더 많은 기공들을 가진 양극물질일수록 리튬이온의 이동이 쉬워 전기화학적 특성이 향상된다. LiFePO_4 와 $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$ 모두 기공이 잘 발달되어 있지만 $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$ 가 좀 더 기공이 많은 것을 SEM 사진을 통하여 알 수 있다. 이는 두 양극물질의 전기화학적 특성에 영향을 주게 된다.

전기방사에 의해 제조된 고분자필름은 Fig. 3(e)에서와 같이 평균 직경 $2\text{ }\mu\text{m}$ 의 무수한 섬유들이 모여 그물 모양을 형성하고 있다. 이러한 고분자필름에 액체전해질을 함침시키면 액체전해질은 고분자필름의 섬유들이 겹쳐 만든 기공들 사이에 스며들어 겔 형태의 고분자전해질을 제조할 수 있다.

LiFePO_4 와 $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$ 의 입자 표면에 카본이 코팅된 상태를 알기 위하여 HR-TEM으로 관찰하여 Fig. 4에 나타내었다. 합성된 양극물질의 결정은 뾰족한 빗살무늬, 무정형의 카본은 물결무늬로 보인다. 기공이 발달한 입자의 TEM 사진은 두께가 일정하지 않아 Fig. 4와 같이 빗살무늬 즉 결정형의 방향이 일정하지 않다. 구연산을 열처리시켜 얻은 카본 층이 두 물질 모두 약 10 nm 두께로 고르게 코팅되어 있음을 확인할 수 있으며, 이로 인하여 전기전도도가 향상되어 양극 활물질의 전기화학적 특성이 개선될 수 있다.

Fig. 5는 졸-겔법에 의해 합성된 $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$ 의 첫 번째, 두 번째, 다섯 번째 주기의 순환전압전류 곡선을 나타낸 것이다. 순환전압전류 곡선을 통하여 리튬이온의 삽입과 방출이 일어나는 전압 영역을 알 수가 있는데, LiFePO_4 는 3.6 V 에서 산화,

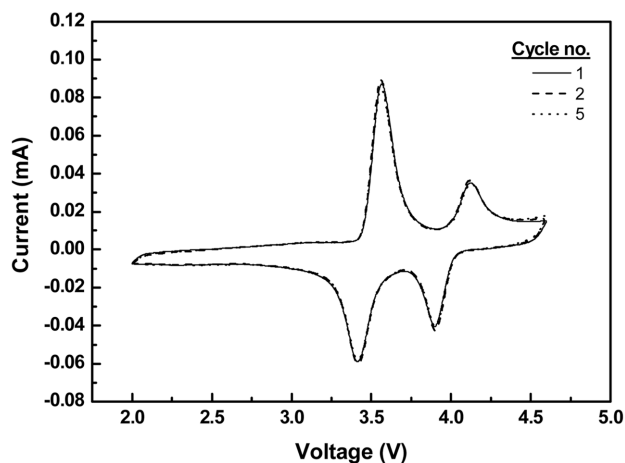


Fig. 5. CV curves during cycling of $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$ (scan rate: 0.1 mV/s , voltage range $2.0\sim 4.6\text{ V}$).

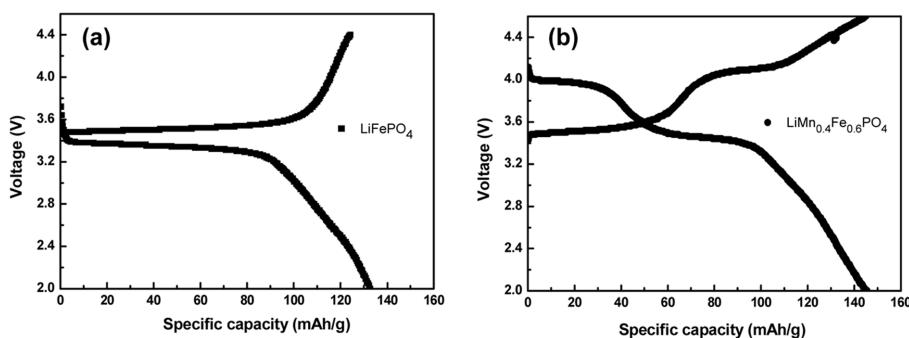


Fig. 6. Initial charge-discharge curves of lithium cells with (a) LiFePO₄ and (b) LiMn_{0.4}Fe_{0.6}PO₄ (25°C, 0.1 C-rate).

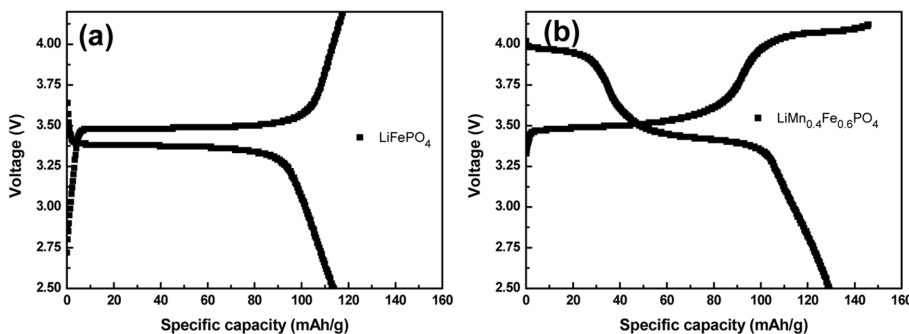


Fig. 7. First cycle charge and discharge capacities of (a) LiFePO₄ and (b) LiMn_{0.4}Fe_{0.6}PO₄ cells with polymer electrolyte based on electrospun P(VdF-HFP) membrane (25°C, 0.1 C-rate, 2.5 to 4.2 V).

3.25 V에서 환원이 일어나는 한 쌍의 피크를 가진다. 그러나 LiMn_{0.4}Fe_{0.6}PO₄는 LiFePO₄와는 달리 두 쌍의 피크를 가지는데 이는 Fe³⁺/Fe²⁺ 산화-환원반응의 3.5 V 근처의 피크와 Mn³⁺/Mn²⁺ 산화-환원반응의 4.0 V 주변의 피크이다. Fig. 5에서 Fe, Mn의 산화-환원 전위차는 각각 0.15 V, 0.2 V로 작은 것을 알 수 있으며, 사이클이 진행된 후에도 전류와 전압 구간이 거의 일정한 것을 확인할 수 있다. 이것은 전지의 저항이 작으며 물질 내에 같은 양의 리튬이온이 삽입, 방출되는 것으로 산화-환원 반응이 가역적으로 잘 일어난다는 것을 의미한다.

액체전해질을 이용하여 LiFePO₄와 LiMn_{0.4}Fe_{0.6}PO₄를 양극 활물질로, 리튬을 음극물질로 한 전지를 0.1 C-rate(0.06 mA/cm²)에서 실시한 첫 번째 충방전 곡선을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(a)의 LiFePO₄인 경우 충전 시 3.48 V, 방전 시 3.38 V에서 평탄전압이 관찰되며, 방전용량은 이론용량의 78%에 해당하는 132 mAh/g이다. LiMn_{0.4}Fe_{0.6}PO₄ Fig. 6(b)는 Mn³⁺/Mn²⁺와 Fe³⁺/Fe²⁺의 두

개의 평탄 구간을 가지며, 충전 시 4.1 V와 3.52 V, 방전 시 4.0 V와 3.46 V에서 각각 평탄 영역이 나타난다. LiMn_{0.4}Fe_{0.6}PO₄의 방전용량은 145 mAh/g로 이론용량의 85%에 해당하는 값이다. 두 양극물질을 비교할 때, Fe의 일정량을 Mn으로 치환할 때 방전용량 면에서 약 10%가 증가하였다. 이는 Fe를 Mn으로 일정량 대체하여 방전용량이 증가하였을 뿐만 아니라 Mn의 높은 고유평탄 전압에 의한 에너지출력이 증가하여 전체적으로 LiMn_{0.4}Fe_{0.6}PO₄의 전기화학적 특성이 LiFePO₄ 보다 더 우수하다는 것을 의미한다.

Fig. 7은 LiFePO₄와 LiMn_{0.4}Fe_{0.6}PO₄에 전기방사로 제조된 겔 고분자 전해질을 적용하여 얻은 충방전 곡선이다. 전류밀도는 앞의 액체전해질과 동일한 0.1 C-rate이며, 2.5 V~4.2 V 전압구간에서 측정하였다. LiFePO₄의 곡선에서 평탄전압 차 ΔV는 0.12 V로 액체전해질의 0.1 V보다 0.02 V 증가하였으며, LiMn_{0.4}Fe_{0.6}PO₄는 Mn과 Fe의 평탄전압이 충전 시 4.1 V, 3.5 V, 방전 시 3.95 V,

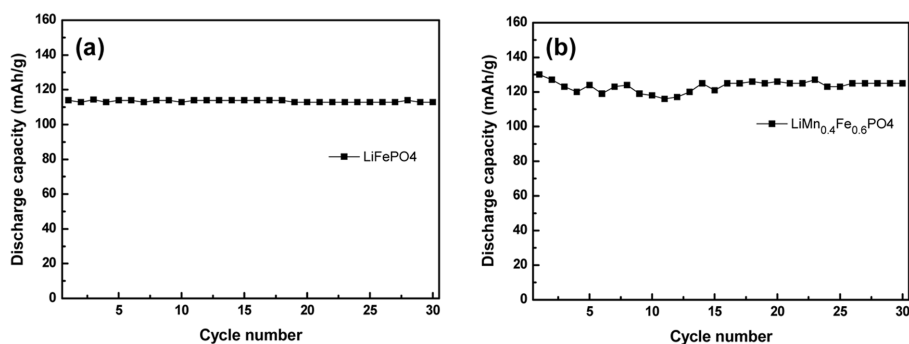


Fig. 8. Cycling performance of (a) LiFePO₄ and (b) LiMn_{0.4}Fe_{0.6}PO₄ cells with polymer electrolyte (25°C, 0.1 C-rate, 2.5 to 4.2 V).

3.4 V에서 관찰되었다. 이는 액체전해질을 사용하였을 경우의 ΔV (0.1 V, 0.06 V) 보다 0.03 V, 0.04 V 증가한 값이다. ΔV 의 증가는 고분자전해질이 액체전해질에 비해 저항이 크다는 것을 의미한다. 초기방전용량은 LiFePO_4 가 114 mAh/g, $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$ 가 130 mAh/g으로 액체전해질과 비교해 각각 18, 15 mAh/g 만큼 감소하였다. 위와 같이 전기방사를 이용한 고분자전해질을 적용시 액체전해질에 비하여 전지 내 저항이 증가하여 평탄전압 차는 커지고 방전용량은 감소하였다. 겔 고분자를 사용한 LiFePO_4 , $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$ 전지의 사이클 특성을 Fig. 8에 나타내었다. LiFePO_4 , $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$ 모두 30 사이클 후 각각 99%, 96%의 높은 방전용량 유지율을 보여주고 있다. 두 양극 물질의 사이클 안정성을 비교하면 LiFePO_4 가 더 우수한 것을 알 수가 있었으며, $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$ 의 경우 초기에 용량 감소가 현저하게 나타나며 16 사이클 이후 안정하게 된다.

4. 결 론

두 종류의 양극 활물질, LiFePO_4 와 $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$ 를 졸-겔 법에 의하여 합성하였다. 제조된 두 양극물질은 Fe^{3+} 의 불순물과 Li_3PO_4 , LiFeP_2O_7 등이 존재하지 않으며, 구성원소들의 양론비와 일치하여 순수한 결정상이 형성된 것을 확인하였다. 두 양극 활물질의 입자 표면에 많은 기공이 분포하며, 입자크기는 비슷하나 $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$ 의 기공이 더 발달되어 있다는 것을 확인하였다. HR-TEM을 통하여 입자 주위에 대략 10 nm 두께의 카본 코팅층이 고르게 분포된 것을 알 수 있었다. 액체전해질을 사용하여 LiFePO_4 는 132 mAh/g, $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$ 는 145 mAh/g의 방전용량을 얻었으며, 이는 각각 이론용량의 78%, 85%에 해당하는 용량이다. Fe의 일정량을 Mn으로 치환한 경우 전기화학적 특성이 향상됨을 알 수 있었다. 전기방사에 의해 제조된 고분자전해질을 이용하여 LiFePO_4 는 114 mAh/g, $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$ 는 130 mAh/g의 방전용량을 나타내었다. LiFePO_4 , $\text{LiMn}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{PO}_4$ 모두 30 사이클 후 각각 99%, 96%의 높은 방전용량 유지율을 나타내어, 사이클 특성에서도 두 양극물질 모두 우수하다는 것을 알 수 있다.

감사의 글

This research was supported by SMBA(Small and Medium Business Administration)(S1024119).

참고문헌

1. A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1188 (1997).
2. N. Ravet, J. B. Goodenough, S. Besner, M. Simoneau, P. Hovington, and M. Armand, Abstract 127, The Electrochemical Society and The Electrochemical Society of Japan Meeting Abstracts, Vol. 99-2, Honolulu, HI, Oct 17-22 (1999).
3. R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek, M. Remskar, D. Hanzel, J. M. Goupil, S. Pejovnik, and J. Jamnik, *J. Power Sources*, **153**, 274 (2006).
4. J. K. Kim, G. Cheruvally, J. W. Choi, J. U. Kim, J. H. Ahn, G. B. Cho, K. W. Kim, and H. J. Ahn, *J. Power Sources*, **166**, 211 (2007).
5. J. K. Kim, J. W. Choi, G. Cheruvally, J. U. Kim, J. H. Ahn, G. B. Cho, K. W. Kim, and H. J. Ahn, *Mater. Lett.*, **61**, 3822 (2007).
6. J. Chen and M. S. Whittingham, *Electrochem. Commun.*, **8**, 855 (2006).
7. S. L. Bewlay, K. Konstantinov, G. X. Wang, S. X. Dou, and H. K. Liu, *Mater. Lett.*, **58**, 1788 (2004).
8. M. Higuchi, K. Katayama, Y. Azuma, M. Yukawa, and M. Suhara, *J. Power Sources*, **119-121**, 258 (2003).
9. J. K. Kim, G. Cheruvally, and J. H. Ahn, *J. Solid State Electrochem.*, in press (2008).
10. A. Yamada and S. C. Chung, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A960 (2001).
11. A. Yamada, Y. Kudo, and K. Y. Liu, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A1153 (2001).
12. Y. J. Shin, J. K. Kim, G. Cheruvally, J. H. Ahn, and K. W. Kim, *J. Phys. Chem. Solids*, **69**, 1253 (2008).
13. G. B. Appetecchi, F. Croce, and B. Scrosati, *J. Power Sources*, **66**, 77 (1997).
14. T. H. Cho, T. Sakai, S. Tanase, K. Kimura, Y. Kondo, T. Tarao, and M. Tanaki, *Electrochem. Solid State Lett.*, **10**, A159 (2007).
15. J. R. Kim, S. W. Choi, S. M. Jo, W. S. Lee, and B. C. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A295 (2005).
16. X. Li, G. Cheruvally, J. K. Kim, J. W. Choi, J. H. Ahn, K. W. Kim, and H. J. Ahn, *J. Power Sources*, **167**, 491 (2007).
17. J. W. Choi, G. Cheruvally, Y. H. Kim, J. K. Kim, J. Manuel, P. Raghavan, J. H. Ahn, K. W. Kim, H. J. Ahn, D. S. Choi, and C. E. Song, *Solid State Ionics*, **178**, 1235 (2007).
18. J. K. Kim, G. Cheruvally, X. Li, J. H. Ahn, K. W. Kim, and H. J. Ahn, *J. Power Sources*, **178**, 815 (2008).
19. J. K. Kim, G. Cheruvally, J. H. Ahn, and H. J. Ahn, *J. Phys. Chem. Solids*, **69**, 1257 (2008).