

## 소결온도 변화와 충전된 리튬이온 전지 $\text{LiFePO}_4$ 정극에 대한 되스바우어 효과

김태희

진우엔지니어링 에너지 연구소, 경기도 화성시 143-2

김형상\*

동국대학교 물리학과, 서울시 중구 필동 3가 26

임현식

동국대학교 반도체과학과, 서울시 중구 필동 3가 26

유연봉

강원대학교 삼척캠퍼스 교양학부, 강원도 삼척시 교동 산 23

(2007년 1월 17일 받음, 2007년 2월 15일 최종수정본 받음)

재사용이 가능한 리튬 이온 전지의 대체 양극 후보 물질인  $\text{LiFePO}_4$ 를 합성하고 질소 분위기 하에서 소결온도 675 °C, 750 °C 와 800 °C로 30시간 유지하여 합성한 시료에 대한 결정 구조의 양질성 여부를 확인하였고, SEM 사진을 통하여 입자의 크기를 조사하였으며, Mössbauer 분광법으로 소결온도 변화와 1 V 160 mA, 3 V, 40 mA로 3시간 동안 충전한 후  $\text{Fe}^{+3}$  함유량의 변화를 조사하였다. 소결온도의 증가에 따라 완전 방전 상태에서  $\text{Fe}^{+3}$ 의 함량은 증가하였고, 675 °C 소결온도의 시료에서만 충전 전하량의 증가에 따라  $\text{Fe}^{+3}$  이온의 비율이 증가를 관찰하였다. 소결온도가 800 °C인 시료에서의 충전 후  $\text{Fe}^{+3}$  이온의 변화는 관찰할 수 없었다.

주제어 : Mössbauer, 소결온도, 리튬 이온전지

### I. 서 론

전자 및 반도체 분야의 급속한 발전에 따라 셀룰러폰, 노트북 PC와 같은 휴대용 전자 기기, EV(electric vehicle) 등의 개발이 활발하게 진행되고 있고, 이에 따라 휴대용 전자 기기에 에너지를 공급하는 에너지원으로서 이차전지 기술의 개발이 요구되고 있다.

이차전지로서 리튬이온전지의 정극 재료로서 리튬금속은 에너지 밀도면에서 우수하나, 충전방전에 따른 dendrite의 형성으로 수명이 짧고, 열 폭주 등 안정성 문제로 인하여, 실질적인 면에서 우수하지 못하다. 리튬의 전위와 유사한 LIC(lithium intercalated carbon)는 용량면에서 리튬에 못미치나, 수명과 안전성 면에서 우수하다. LIC 재료로서는 graphite나 carbon이 이용되고 있다[1, 2].

정극재료는 구조적으로 van der Waals층 사이로 이온이 이동할 수 있는 층상화합물 또는 3차원구조의 이온 이동통로를

가진 재료가 대부분이다. 리튬이온전지의 양극재료로는  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 과 이들의 변이구조재료가 개발되고 있다.  $\text{LiCoO}_2$ 는 이미 실용성이 입증되었고,  $\text{LiNiO}_2$ 는 제조하기가 까다로우나 출력밀도, 에너지 밀도면에서 주목하여 연구할 필요가 있으며,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 제조의 용이성 및 단가, 자기방전, 환경적 측면 등에서 우수한 재료이다. 현재 주 정극재료는  $\text{LiCoO}_2$ 이나 최근 고용량 저가의 Ni계를 이용한 연구가 활발하며, 저가의 Mn계에 대하여 고용량화와 Jahn-Teller distortion을 배제하여 장수명화하기 위한 연구가 진행되고 있다[3]. 특히  $\text{LiFePO}_4$ 는 기존  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  정극 물질보다 절반이하로 생산비를 절감할 수 있고, 안정성이 높아 400 °C에서도 산소를 배출하지 않으며, 수명이 긴 견고한 결정체라는 등과 같은 많은 장점을 갖고 있다[1, 4, 5].

이와 같은 관점에서 대체 양극 물질로 철 화합물을 이용하고자 하는 연구가 관심을 끌고 있으며, 본 연구에서는 철을 함유한 리튬 이온 전지의 대체 양극 후보 물질인  $\text{LiFePO}_4$ 를 합성하여 그 구조의 합성 여부를 확인하였고, Mössbauer 분광법으로 소결 온도 675 °C, 750 °C와 800 °C의 온도 변화와

\*Tel: (02) 2260-3210, E-mail: hskim@dongguk.edu

충전 후의 시료에서 Fe<sup>3+</sup> 비율의 변화를 조사하였다.

## II. 실험

본 연구에서 제작한 LiFePO<sub>4</sub>는 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>를 1 : 2 : 2의 몰비로 천핑한 후 ball mill(18 rpm, 24시간)을 이용하여 혼합한 후 진공상태(10<sup>-3</sup>Torr)에서 300 °C로 20시간 pre-heating 한 후 상온에서 냉각하고 다시 질소분위기에서 소결온도 450 °C로 10시간 1차 소결 한 후 상온에서 식힌다. 이 시료를 grinding 과정을 거쳐 일부는 디스크 형태로 압축 성형하고, 일부는 분말상태로 하여 각각 질소 분위기에서 30시간 동안 675 °C, 750 °C, 800 °C로 소결 합성하였다. 디스크 형태의 시료(질량은 0.63 g, 압력 6000 psi)는 충방전 실험, Mössbauer 분광 실험, SEM 실험에 사용되고 분말 상태의 시료는 XRD 실험, 충방전 실험에 사용하였다. 합성된 시료는 XRD 분광법을 사용하여 시료의 양질성을 조사하였다. x-ray diffractometer의 측정 조건은 2-Theta: 30~60°, scan speed: 4°/min 이었다. 실험에 사용된 전지는 정극으로 LiFePO<sub>4</sub>, 부극으로 Carbon을 사용하고 분리막을 통해 분리하였으며, 전해액은 Ethylen carbonate와 Dimethyl carbonate를 1 : 1로 섞은 용액을 사용하였다. 충방전 실험은 current source를 사용하여 정전압/정전류 방식으로 충전하였으며, 충전과정은 1 V, 160 mA, 3 V, 40 mA에서 3 시간 동안 충전 하였다. 소결한 시료들의 입자 크기를 분석하기 위하여 Philips사의 XL40S FEG-SEM을 사용하였다. 또한

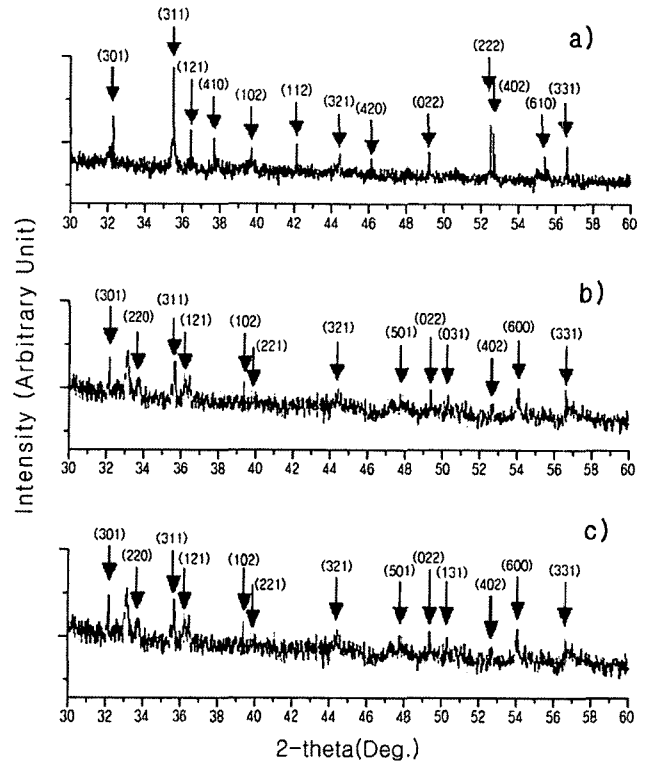


Fig. 1. XRD patterns of LiFePO<sub>4</sub> at sintering temperature a) 675 °C, b) 750 °C, and c) 800 °C for 30 hrs.

Mössbauer 분광 실험은 상온에서  $\gamma$ -ray source는 <sup>57</sup>Co(Rh)이며, 드라이브는 등 가속도형, Doppler 속도는  $\pm 12$  mm/s로 측정하였고 속도 보정은  $\alpha$ -Fe를 사용하였다.

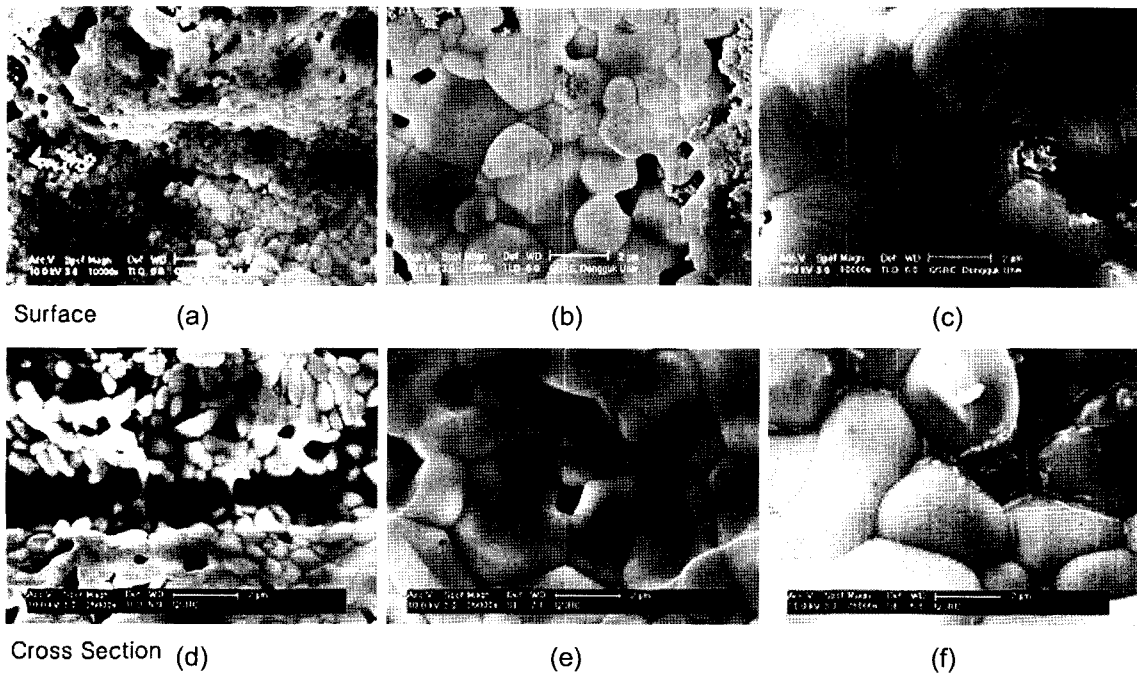


Fig. 2. SEM images of LiFePO<sub>4</sub> at sintering temperature a, d) 675 °C, b, e) 750 °C and c, f) 800 °C for 30 hrs.

### III. 결과 및 논의

LiFePO<sub>4</sub>의 결정구조는 Olivin 구조와 Orthorhombic 결정계( $a_0=6.01(2)\text{\AA}$ ,  $b_0=10.334(2)\text{\AA}$ ,  $c_0=4.693(3)\text{\AA}$ , S.G Pnmb)이다[6-8]. 단위세포당 4개 LiFePO<sub>4</sub>를 가지고 있고, 산소원자는 hcp 배열을하고 있으며, 철과 리튬원자는 팔면체를 점유

하고 있다. 본 연구에서는 각각 소결온도 675 °C, 750 °C, 800 °C의 조건에서 합성한 LiFePO<sub>4</sub> 시료는 XRD분석을 통해 Olivine 구조를 가지고 있음을 확인할 수 있었으며, SEM을 통하여 입자의 크기를 확인하였다. 또한 충전 전/후에

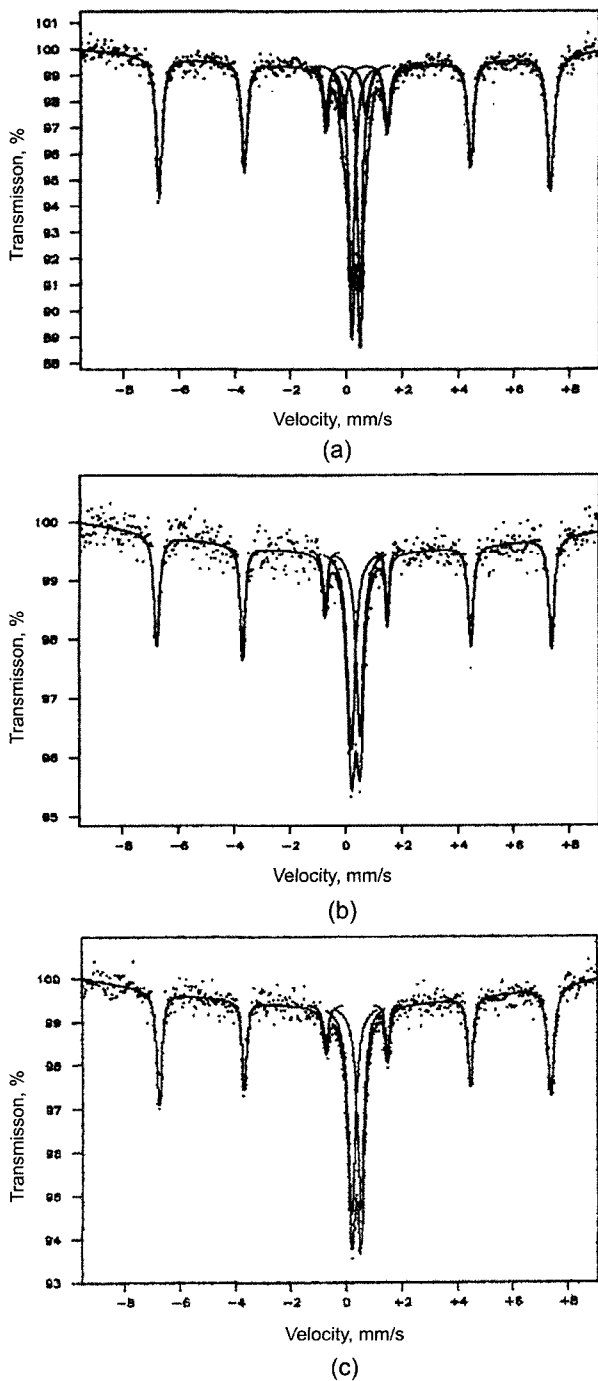


Fig. 3. Mössbauer spectra of LiFePO<sub>4</sub> samples at sintering temperature a) 675 °C, b) 750 °C and c) 800 °C for 30 hrs.

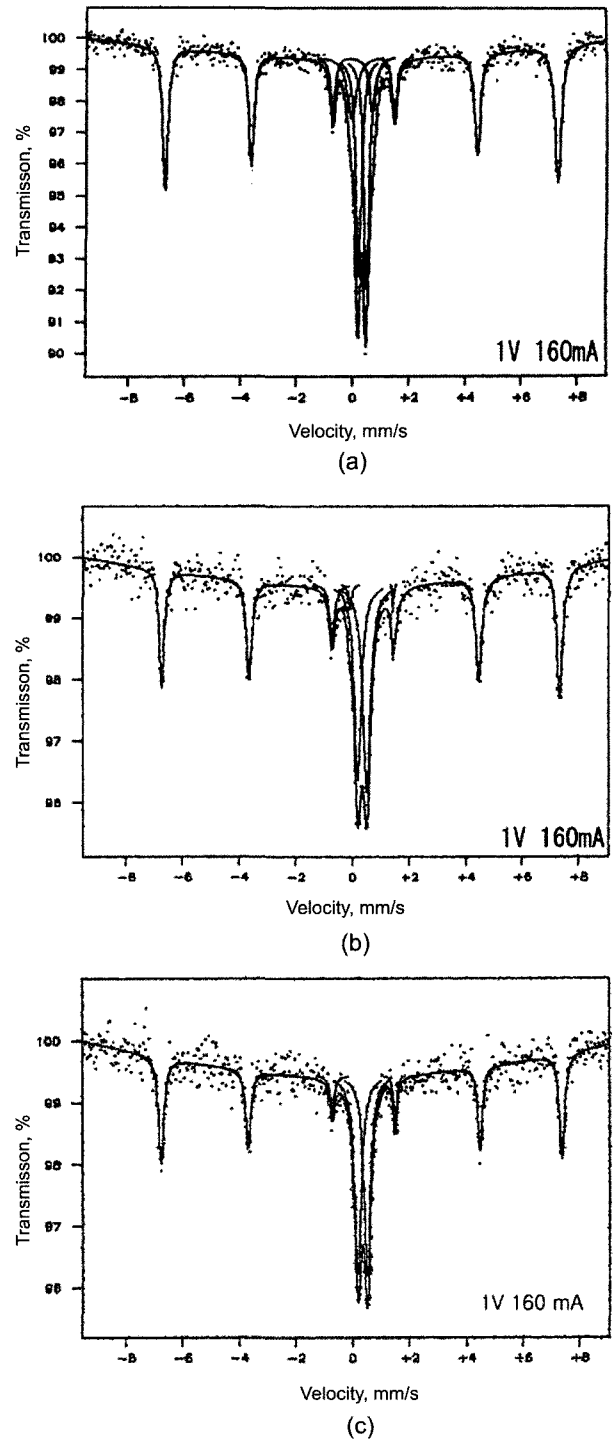


Fig. 4. Mössbauer spectra of LiFePO<sub>4</sub> charged samples by 1 V, 160 mA for 3 hrs, at sintering temperature a) 675 °C, b) 750 °C and c) 800 °C for 30 hrs.

Mössbauer spectra를 통하여 리튬 이온 전지에 적합한 LiFePO<sub>4</sub> Olivine 구조의 소결, 합성에 적합한 온도를 알아 볼 수 있었다. LiFePO<sub>4</sub>의 합성은 미량의 산소에도 민감하기 때문에 질소 분위기 하에서 시료의 소결 및 합성을 하였으나 3 시료 모두 Fe<sup>+3</sup>을 발견하였다.

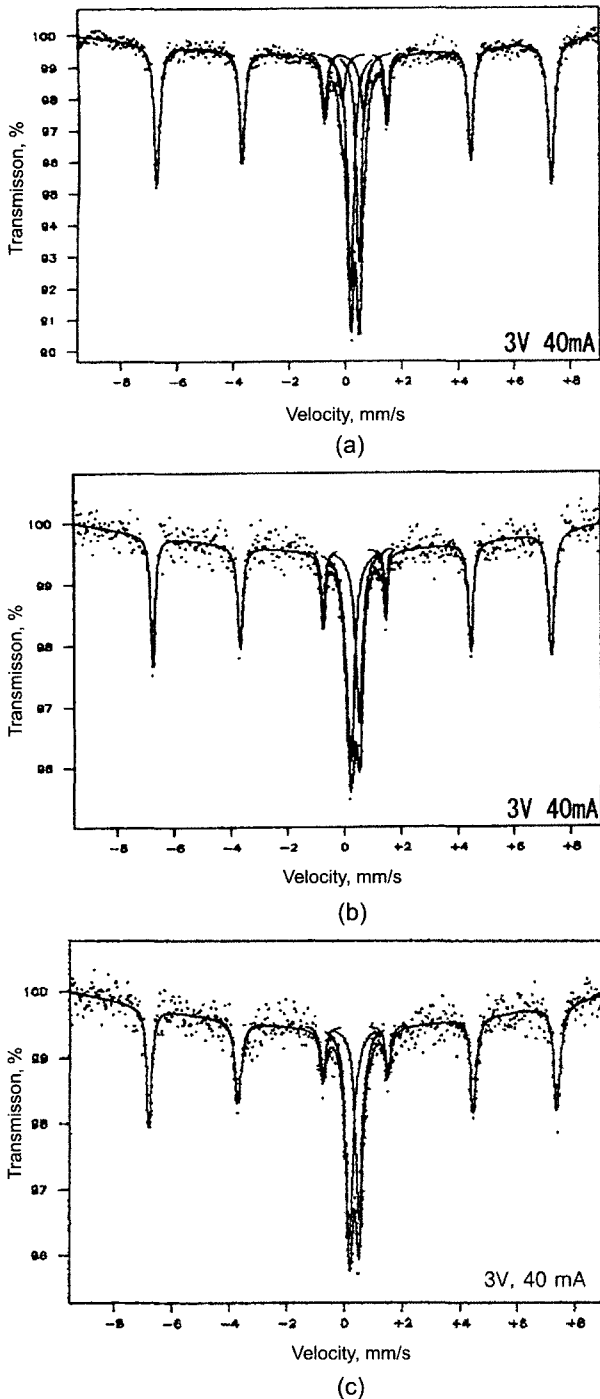


Fig. 5. Mössbauer spectra of charged LiFePO<sub>4</sub> samples by 3 V, 40 mA for 3 hrs, at sintering temperature a) 675 °C, b) 750 °C and c) 800 °C for 30 hrs.

1. X-ray Diffractometer

합성한 LiFePO<sub>4</sub>의 XRD 회절 무늬는 Fig. 1과 같다. Olivine 구조를 갖는 LiFePO<sub>4</sub>의 ICDD 카드를 사용하여 비교 분석하였으며, (301), (311), (121), (102), (321), (022), (402), (311)면에서 Olivine 구조에 의한 피크가 나타나고 있다. 이로부터 제작된 모든 시료들은 Olivine 구조를 가지고 있음을 알 수 있다. 675 °C에서 소결 합성한 시료가 가장 근사한 결과값을 가지고 있었으며, 제작된 시료의 양질성을 확인 할 수 있었다.

2. Scanning Electron Microscopy

합성한 LiFePO<sub>4</sub>의 입자의 크기를 SEM 사진을 통해 관찰 하였다. 675 °C에서 소결 합성한 시료의 입자 크기가 약 500 nm로 가장 작았으며, 고온으로 올라갈수록 입자의 크기가 증가함을 확인할 수 있었다.

3. Mössbauer Spectra

각각 675 °C, 750 °C, 800 °C의 소결온도에서 LiFePO<sub>4</sub> 시료들에 대하여 충전 실험을 하여 각 상태에서의 Mössbauer spectra를 관찰하였다. Mössbauer spectra는 각 시료의 방전 상태, 1 V/160 mA, 3 V/40 mA 충전 상태에 대하여 관찰하였으며, 이 실험을 통하여 Fe<sup>+2</sup>/Fe<sup>+3</sup>의 이온 비율을 알 수 있었으며, 충전에 의한 Fe<sup>+3</sup>의 영향을 알 수 있었다. Fig. 3에서는 소결온도 675 °C, 750 °C와 800 °C인 시료의 완전 방전 상태의 spectra를 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 측정된 모든 시료에서 sextet와 한개 혹은 두개의 doublet를 관찰할 수 있었다.

Fig. 4와 Fig. 5에서는 소결온도 675 °C, 750 °C와 800 °C인 시료의 1 V, 160 mA와 3 V 40 mA로 3시간 동안 충전한 상태의 spectra를 나타내었다. 온도 800 °C에서 합성한 시료의 Mössbauer spectra에서는 충전 상태를 지속하여도 Fe<sup>+3</sup>에 의한 흡수선의 변화를 관찰할 수 없었다.

소결온도 변화와 방전과 충전된 시료의 Mössbauer spectra로부터 전기적 특성을 조사하기 위하여 두쌍의 doublet 만을 고려하여 구한 Mössbauer parameters 는 Table I과 Table II에 각각 나타내었다.

Table I. Mössbauer parameters of LiFePO<sub>4</sub> samples at various sintering temperatures.

Sintering temp.	I. S. (mm/s)	Q. S. (mm/s)	Rel. intensity (%)	Absorp. area (%)	Fe ionic states
675 °C	0.23(3)	0.98(2)	10.4(3)	21.0(4)	Fe <sup>+2</sup>
	0.28(9)	0.35(3)	38.1(9)	79.0(5)	Fe <sup>+3</sup>
750 °C	0.35(3)	0.31(2)	51.4(2)	-	Fe <sup>+3</sup>
800 °C	0.41(7)	0.38(9)	53.7(5)	-	Fe <sup>+3</sup>

**Table II.** Mössbauer parameters of charged LiFePO<sub>4</sub> samples at various sintering temperatures.

Sintering temp.	I. S. (mm/s)		Q. S. (mm/s)		Rel. intensity (%)		Absorp. area (%)		Fe ionic states
	1 V, 160 mA	3 V, 40 mA	1 V, 160 mA	3 V, 40 mA	1 V, 160 mA	3 V, 40 mA	1 V, 160 mA	3 V, 40 mA	
675 °C	0.31(3)	0.26(7)	0.74(2)	0.78(4)	13.5(3)	11.0(6)	26.8(1)	22.5(1)	Fe <sup>+2</sup>
	0.34(1)	0.28(2)	0.29(3)	0.29(6)	36.7(9)	39.1(2)	73.2(9)	77.5(9)	Fe <sup>+3</sup>
750 °C	0.69(7)	0.02(1)	1.57(9)	0.75(3)	4.4(5)	20.9(6)	12.3(7)	10.4(5)	Fe <sup>+2</sup>
	0.34(2)	0.36(7)	0.31(6)	0.31(8)	53.1(8)	48.1(9)	87.7(2)	89.6(4)	Fe <sup>+3</sup>

완전 방전 상태는 Table I에서 보는 바와 같이 흡수선의 상대적인 세기는 합성 소결 온도가 상승함에 따라 38.0%~53.7% 증가함을 확인하였다. 675 °C에서 합성한 시료의 Fe<sup>+3</sup> 이온 함량이 78.0%로 시료 중에서 가장 작았으며, 750 °C와 800 °C에서 합성한 시료의 Mössbauer spectrum에서는 Fe<sup>+3</sup>에 의한 흡수선을 관찰하였다. Isomer shift 값은 소결온도 증가에 따라 증가함을 보여주며 이는 0.23(3)~0.41(7) mm/s로 증가함을 알 수 있으며, s-electron 상호 작용이 약해짐을 보여 준다. 또한 Table II에서 보는 바와 같이 소결온도가 750 °C 인 시료에서는 방전 상태로부터 1 V, 160 mA로 충전한 경우 Fe<sup>+3</sup>에 의한 흡수선의 세기는 2% 증가하는 것을 확인하였다. 소결온도 증가에 따른 Fe<sup>+3</sup>에 의한 흡수선의 세기가 증가하는, 이는 전지의 성능 측면에서 바람직하지 않은 결과로 사료된다[5]. 따라서 LiFePO<sub>4</sub>를 리튬 이온 전지의 양극물질로 사용하기 위해서는 시료의 합성 시 Fe<sup>+3</sup>의 함량을 줄이는 합성법의 개발이 요구된다.

#### IV. 결 론

리튬 이온 전지의 대체 양극 후보 물질인 LiFePO<sub>4</sub>를 합성하여 그 구조의 양질성 여부를 확인하였고, Mössbauer 분광법을 중심으로 충/방전에 따른 물성을 분석하였다. 675 °C에서 소결한 후 합성 과정을 거쳐 제작된 LiFePO<sub>4</sub> 시료는 Olivine 구조를 가지고 있다. 시료의 입자 크기는 소결 온도와 관련이 있다는 것도 확인하였다. Fe<sup>+3</sup>에 의한 흡수선의 상대적인 세기는 합성 소결 온도가 상승함에 따라 증가하였다. 또한 675 °C에서 소결 합성한 시료는 Fe<sup>+2</sup>의 함량이 10.4(2) %

이었으며, 750 °C 이상의 소결온도에서는 더 이상 관찰할 수 없었다. 충전이 진행됨에 따라 Mössbauer spectra를 통하여 관측된 Fe<sup>+3</sup>에 의한 흡수선의 세기는 증가하였다. 이는 Fe<sup>+3</sup> 이온이 Olivine 구조 형성을 방해함으로써, 전지의 성능 측면에서 바람직하지 않은 결과로 사료된다. 따라서 LiFePO<sub>4</sub>를 리튬 이온 전지의 양극물질로 사용하기 위해서는, Fe<sup>+3</sup> 함량의 감량, 입자의 크기 제어 등의 체계적이고, 지속적인 상호 연관 관계의 연구가 필요하다고 사료된다.

#### 감사의 글

본 논문은 2005년도 강원대학교(구 삼척대학교)장기 해외 연수 연구비 지원으로 이루어 졌음.

#### 참고문헌

- [1] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1188 (1997).
- [2] A. S. Anderson and J. O. Thomas, *J. Power. Sources*, **98**, 498 (2001).
- [3] K. S. Park, J. T. Son, H. T. Chung, S. J. Kim, C. H. Lee, and H. G. Kim, *Electrochem. Comm.*, **5**, 839, (2003).
- [4] S.-Y. Chung, J. T. Blocking, and Y.-T. Chiang, *Nat. Mat.*, **1**, 123 (2002).
- [5] Luo-Zhi, *et al.*, *Chinense Phys.*, **13**(12), 2158 (2004).
- [6] A. S. Anderson, J. O. Thomas, *et al.*, *Sol. Stat. Ionics*, **130**, 41 (2000).
- [7] S. Okada, *et al.*, *J. of Powers Sources*, **97-98**, 430 (2001).
- [8] M. Takahashi, S. Tobishima, *et al.*, *J. of Powers Sources*, **97-98**, 508 (2001).

## Mössbauer Effect on $\text{LiFePO}_4$ by Changing the Sintering Temperature and as Charged Cathode in Lithium Ion Battery

**T. H. Kim**

*Jin Woo Eng. Institute of Energy, Whasung-si 445-963, Korea*

**H. S. Kim\***

*Department of Physics, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea*

**H. S. Im**

*Dept. of Semiconductor Science, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea*

**Y. B. Yu**

*Kangwon National University, Samcheok-Campus 245-711, Korea*

(Received 17 January 2007, in final form 15 February 2007)

In this paper, we composed the  $\text{LiFePO}_4$  for the reversible use as the replacement material of the Li ion batteries and confirmed the good quality of the structure of the samples with the sintering temperature 675 °C, 750 °C, and 800 °C for 30 hours at nitrogen atmosphere. We also investigated the size of the particles through SEM picture and the change of the sintering temperature and the  $\text{Fe}^{+3}$  content after charging the materials with 1 V, 160 mA and 3 V, 40 mA for 3 hours by Mössbauer spectroscopy. Also we can observe the increase on the  $\text{Fe}^{+3}$  content at the charge condition and the increase of the amount ratio of the  $\text{Fe}^{+3}$  ion only in sintering temperature 675 °C according to the increase of the electric charge. We cannot observe the change of the  $\text{Fe}^{+3}$  ion in sintering temperature 800 °C after charging.

**Keywords :** Mössbauer spectroscopy, sintering temperature, lithium ion battery