



Olivine 인산화물에서의 원자레벨 구조 변화

글 _ 정성윤
한국과학기술원 EEWS대학원

1. 서론

부품 소재의 특성은 그 소재 자체가 가지는 고유한 특성에 의존한다. 따라서 기존에는 다양한 물리, 화학적 성질을 보이는 재료의 선택과 이러한 재료의 미세구조를 제어하는 것이 재료공학에 있어 주된 연구방향 중 하나였다. 그러나 각종 소자들이 점점 복잡화, 미세화됨에 따라서 마이크론 수준의 미세구조를 제어하는 기법에서 벗어나 좀 더 근본적인 수준으로 그 소재의 화학적, 물리적 특성을 변경하거나 조절하려는 여러 연구가 진행되고 있다. 뿐만 아니라, 일정한 결정구조를 가지고 있는 대부분의 무기물 결정질 물질에서는 각 결정격자 내에서 이온이나 원자의 배열을 제어하여 전체 물성을 조절하는 단계까지 이르게 되었다. 따라서 나노미터수준의 초미세 재료 합성과 더불어 원자단위 레벨에서의 화학반응과 물리구조 조절은 새로운 개념의 성능을 지닌 소자 개발을 위한 기초 연구의 핵심 분야라고 할 수 있다. 결정질 무기화합물에 있어서 가장 중요한 사항 중 하나는 각 단위 결정격자에서 불순물원자의 분포와 격자내 site-selectivity를 조절하는 것을 비롯하여, 다양한 점결함(point defects)들의 생성과 그에 따른 농도를 제어해 주는 것이다. 결정화학적 관점에서 이러한 원자단위로의 불순물과 결함의 제어가 전체 소자의 전기적, 광학적, 기계적 성능을 결정지을 수 있는 예는 쉽게 찾아볼 수 있다. 예를 들어, 유전체로 널리 쓰이고 있는 SrTiO_3 의 경우, 3 eV 이상의 에너지 밴드갭으로 인하여 가시광선 영역에 대해서

투명한 성질을 보이는 반면, 산소가 부족한 환원 분위기에서 짧은 시간동안 열처리 해 주면 청색의 빛을 띠면서 전혀 다른 광학적 특성을 나타낼 수 있다.

최근 몇 년 전부터 미국, 일본을 중심으로 원자 레벨의 결정격자제어 및 결합제어 분야에 대한 연구지원이 확대되고 다수의 연구 성과들이 전문학술지에 게재되는 등 나노스케일에서의 고체화학적 접근방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 이러한 연구는 원자 수준으로 물질을 직접 관찰할 수 있는 전자 현미경 분야와 상호협력연구가 동반되어야 소재조직과 물리화학적 성질의 상관관계를 정확히 밝힐 수 있다. 리튬이온 이차전지의 구성요소 가운데, 가장 중요한 부분 중 하나는 양극(positive electrode)으로, 전체 연구논문의 60% 이상이 양극 재료의 합성과 반응에 대한 것이다. 현재 가장 널리 쓰이는 양극재료는 층상구조의 $\text{Li}(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn})\text{O}_2$ 와 스피넬 구조의 LiMn_2O_4 이다. 하지만 이러한 재료들은 코발트와 같이 전이금속자체의 환경적 유해성을 가지고 있거나 장기간 사용 시 전해질 용액과의 반응이 문제가 되고 있어 다른 새로운 소재에 대한 개발 연구가 꾸준히 이루어져 왔다. 1997년 텍사스 대학의 연구팀에서 처음으로 새로운 양극물질로서 olivine 구조의 LiFePO_4 에 대한 연구논문을 발표하였다. 하지만, 이 물질은 환경적 친화성, 저렴한 제조 가격 및 고온 안정성 등의 많은 장점을 가지고 있음에도 불구하고 전기전도도가 매우 낮기 때문에 전극 재료로서의 가장 치명적인 단점을 보였다. 향상된 전기전도도로 인하여 약 3분 이하의 빠른 방전 (22.1C rate)



시에도 이론 용량의 70% 이상을 유지하면서 작동할 수 있는 매우 우수한 출력밀도성능도 관찰하였다. 충전과 방전시, 각 입자에서는 리튬이온의 이동을 수반하기 때문에 delithiated phase와 lithiated phase간의 계면이동 메커니즘과 함께 중요한 요소는 입자의 크기라고 할 수 있다. 보통, 제조된 분말들은 서로 agglomerate 되어 있어서 실제 1차 입자(primary particle)들의 분포와 크기를 알기 위해서는 고분해능 전자현미경(HREM) 관찰이 필수라 할 수 있다. 본 고에서는 리튬이온 이차전지에서 양극재료로 쓰이고 있는 올리빈(olivine) 구조의 인산화물에서의 격자결함, 나노결정 형성 및 이차상의 분포에 대해 그동안 보고된 주요 내용을 정리 요약해 보고자 한다.

2. 본론

2.1. 나노결정의 형성과 양이온 혼합

입자 합성을 위한 열처리 공정은 크게 두 단계로 이루어져 있다. 첫 번째 공정은 350°C, 10시간 동안 열처리하여 원료물질에 있는 각종 C, H, NH₄ 등을 제거하고 LiFePO₄의 핵을 형성시켜주는 단계이다. 이 후 600~700°C에서의 이차 열처리를 통하여 형성된 핵을 중심으로 결정이 성장하는 것을 조절해 주는 단계를 거치게 된다. 따라서 이러한 결정질의 핵들이 2차 열처리시 성장하여 최종적인 입자들을 형성한다고 여겨진다. 핵을 중심으로 결정 성장이 쉽게 일어나기 위해서는 결국 각 구성 이온의 빠른 mobility 또는 diffusivity 뿐만 아니라 핵 표면에서의 반응도 용이해야 한다. 원자가가 다른 이온들을 첨가하는 경우, 이온의 mobility는 도핑을 하지 않은 경우와 일정하다고 가정한다면 결국 핵 표면상에서 원자들의 반응이 상대적으로 훨씬 느리게 일어난다고 추측해 볼 수 있다. 정확한 결정입자 형성 기구에 대한 제안을 위해서는 온도와 반응시간에 따른 자세한 입자 형성 양상에 대한 세밀한 관찰이 요구된다. 또한 그동안의 연구결과를 바탕으로 Nb가 도핑된 LiFePO₄의 다결정체를 제조하여 서로 다른 두 결정방향에서 anti-site 결함을 원자단위 레벨로 관찰하였다. 대부분의 olivine 구조의 광물에서 이미 알려진 바와 같이 단위포 안에는 결정학적으로

서로 다른 산소팔면체를 가지고 있다. 이러한 원자위치를 각각 M1, M2 라고 명명한다. 보통 많은 olivine 구조의 광물은 온도가 올라감에 따라서 M1과 M2에 위치한 양이온들이 규칙적인 배열에서 벗어나 점점 disordering 되는 경향성이 증가한다. LiFePO₄는 리튬이온은 M1 자리에 위치하며 철이온은 M2 자리에 위치하는 매우 ordered된 olivine 구조를 가지고 있다. 이러한 규칙적인 배열 때문에 리튬이온은 b축 방향으로 매우 빠른 intercalation 반응을 할 수 있다는 사실이 이미 밝혀진 바 있다. 따라서 M1 자리에 다른 이온이 배열되어 있게 되면 이러한 리튬이온의 이동을 방해하게 되어 전체적인 전기화학적 성능을 떨어뜨리게 된다. 따라서 입자의 크기 조절과 아울러 격자 내부의 결함조절은 중요한 핵심 사항이라고 하겠다.

LiFePO₄ 결정은 통상적으로 고상 합성법을 통하여 합성된다. 합성시 한번 형성된 결정 입자는 시간이 지남에 따라 점차 성장하게 된다. 이 때 비정질 상태에서 곧바로 안정한 형태의 결정이 형성되는 것이 아니라 중간단계로서 준안정 결정상태가 존재한다는 사실을 관찰한 바 있다. 비정질 상태나 melt로부터 결정화되는 현상에 대한 이론적 연구 및 실험적 관찰은 오랫동안 꾸준히 이루어져왔다. 특히 최종 결정의 크기와 모양은 그 결정의 물리적 성질을 좌우하는 중요한 요소로서 작용하기 때문에 다양한 결정 시스템에서 결정화 거동에 대한 많은 연구가 수행되었다. 이러한 여러 현상 중에서 Ostwald는 1897년도에 임의의 결정이 생성하여 성장할 때, 비정질 상태에서 결정질 상태로의 상전이가 한 번에 발생하는 것이 아니라 중간단계의 준안정 결정 상태를 거쳐서 이루어 질 수 있다는 것을 처음으로 언급한 바 있다. 이러한 statement를 보통 Ostwald의 “rule of stages”라 불러왔다. 구성단위가 비교적 큰 단백질 결정이나 colloid의 경우에는 결정화 단계에서 준안정 중간상에 대한 존재가 실험적으로 확인된 바가 있다. 그러나 격자 상수가 옹스트롬 단위인 무기물 재료에서는 아직까지 구체적인 결정화 거동을 실시간으로 관찰된 예는 거의 없었다. 특히 대부분의 무기물은 결정화가 상대적으로 고온에서 발생하기 때문에 이러한 실시간 관찰이 더욱 어려울 수밖에 없



었다. 따라서 본 연구에서 관찰한 결과는 무기물 화합물에서 중간단계의 결정 상태를 거쳐 결정화가 이루어진다는 rule of stages를 증명하는 첫 번째 실험결과라고 할 수 있다¹⁾ (Fig. 1). 열처리 시간이 증가함에 따라 이러한 나노 결정의 구조가 어떻게 변화하는지를 관찰하기 위해서 보다 더 오랜 시간동안 가열실험을 수행하였다. Fig. 1에서 보여준 결정구조는 규칙적 양이온의 배열을 갖는 올리빈 구조와는 다른 것으로서 시간이 지남에 따라 최종적으로는 안정한 결정구조로 상전이가 일어날 것이라 예측된다. 특히 다른 상으로의 전이를 위하여 입자 표면 영역에서부터 새로운 상에 대한 핵이 생성되는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 핵은 점차 성장하여 입자 내부로 퍼지게 됨을 알 수 있다. 입자의 표면 부근은 안정된 올리빈 구조를 갖는데 반하여 입자 중심의 내부 영역은 준안정 구조를 이루며, 시간이 점차 지남에 따라 안정한 최

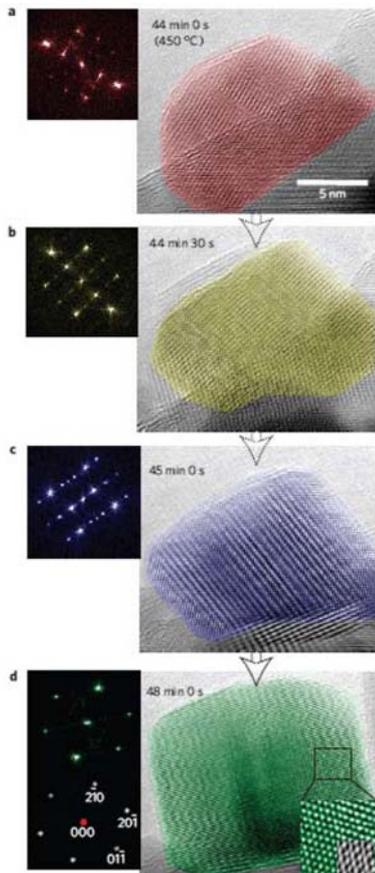


Fig. 1. Multiple phase transformation in LiFePO₄ (adopted from ref. 1).

종구조는 점차 내부로 성장하여 전체적인 입자의 결정구조를 형성하게 될 것이라 예상할 수 있다. 따라서 이러한 전이거동의 적절한 조절을 통하여 원하는 최종 입자의 크기 및 분포를 제어할 수 있는 기틀을 마련할 수 있다.

통상의 고상 합성을 이용한 LiFePO₄와 LiMnPO₄의 합성 시 비정질의 precursor를 일단 제조한 후 이를 다시 2차 열처리 하여 우수한 결정성을 갖는 나노입자를 얻게 된다. 지난 연구에서는 이러한 결정화 과정이 일어날 때, 한 번에 안정한 결정구조로 상전이가 일어나는 것이 아니라 중간 결정구조를 거치는 multiple phase transformation이 발생한다는 사실을 관찰한바 있다. Fig. 2에서는 이러한 사실을 확인해 주는 결과로서 LiFePO₄와 LiMnPO₄의 경우 모두 단단계 상전이 현상이 관찰됨을 알 수 있다. 특히 LiMnPO₄의 경우 상대적으로 보다 빨리 상전이가 일어남을 관찰할 수 있었다. 아래 그림에서와 같이 최종 상전이 후 입자의 격자 이미지를 시뮬레이션 이미지와 비교해 보면 매우 잘 일치한다. 이는 상전이 직후 초기 입자에서의 양이온 규칙도는 매우 높게 잘 유지되어 합성된다는 사실을 나타낸다.²⁾

실제 고온에서 in situ 방법으로 real-time HREM 관찰을 할 경우 이러한 규칙적인 양이온배열이 빠른 결정성장으로 인하여 변화가 발생할 수 있음을 발견하였다. 아래에 나타낸 Fig. 3 중에서 왼편에 있는 것은 각각의 재

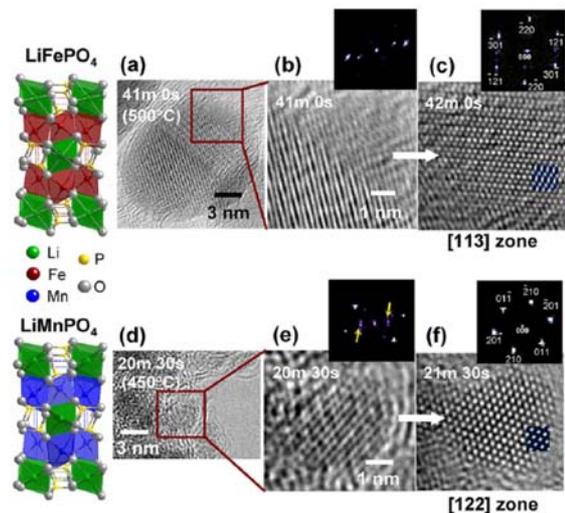


Fig. 2. In situ HREM images and FFTs (adopted from ref. 2).



료를 500°C에서 가열하면서 직접 관찰한 HREM 이미지를 보여주고 있다. 특히 두 가지 경우 모두 상대적으로 빨리 Ostwald ripening이 일어나 50 nm 이상의 큰 입자로 성장한 경우의 입자 표면 부근에서의 격자이미지를 나타내고 있다. 고분해능 격자이미지를 확대한 부분 (1, 2, 3 표시영역)과 각각의 Fast Fourier Transform (FFT)을 비교하면 서로 상이함을 바로 파악할 수 있다. 즉, 같은 defocus에서 찍은 입자 이미지 안에서 격자무늬의 변화 및 FFT에서의 Bragg spot의 intensity 변화는 바로 각각의 원자결합에서의 potential 변화를 암시한다. 다시 말해 리튬자리와 철자리에서 cation intermixing이 발생하였다는 것을 나타낸다. 이를 확인하기 위하여 HREM image processing을 사용하여 획득한 이미지에서의 atomic potential 변화를 서로 비교 분석하였다. Fig. 3에 있는 그림이 image processing에 대한 결과이다. 각각의 영역에서 리튬자리에서의 potential이 서로 다른 상태임을 알 수 있으며, 특히 region 1 (a)의 경우는 intermixing으로 인하여 모든 양이온 자리에서 비슷한 potential 양상을 띠고 있다는 사실을 확인할 수 있다. 뿐만 아니라 서로 다른 양이온 분포로 인한 strain 분포를 정량화, 시각화하

기 위하여 Geometric Phase Analysis (GPA)를 사용하였다. 오른쪽 그림에서 (d)와 (e)가 GPA 결과 및 해당 Fourier filtered 이미지를 보여주고 있다. x-y shear strain 및 rotational strain의 경우 모두 공통으로 misfit dislocation에 의한 compression/tensile pair를 볼 수 있으며 이로써 격자상수 차이로 인한 각 영역간 misfit이 유발되었음을 확인할 수 있었다.²⁾

2.2. 양이온 antisite 점결함의 관찰과 조절

기존의 일반적인 고분해능 전자현미경(HRTEM)과는 달리 HAADF-STEM에서는 focused된 전자빔을 시편 표면위에 조사하여 incoherent하게 산란된 전자를 검출하여 이를 이미지화시키는 원리를 이용하기 때문에 원자 column을 직접 관찰할 수 있는 매우 발전된 이미지 기술이다. 특히 최근에는 구면수차(Cs)의 보정이 가능해져서 이미지의 분해능이 매우 우수해졌을 뿐만 아니라 전자빔의 강도도 높아지게 되어 더욱 효과적으로 격자내의 점결함을 관찰할 수 있게 되었다. 대부분의 olivine 구조의 광물에서 이미 알려진 바와 같이 단위포 안에는 결정학적으로 서로 다른 산소팔면체를 가지고 있다. 이러한 원

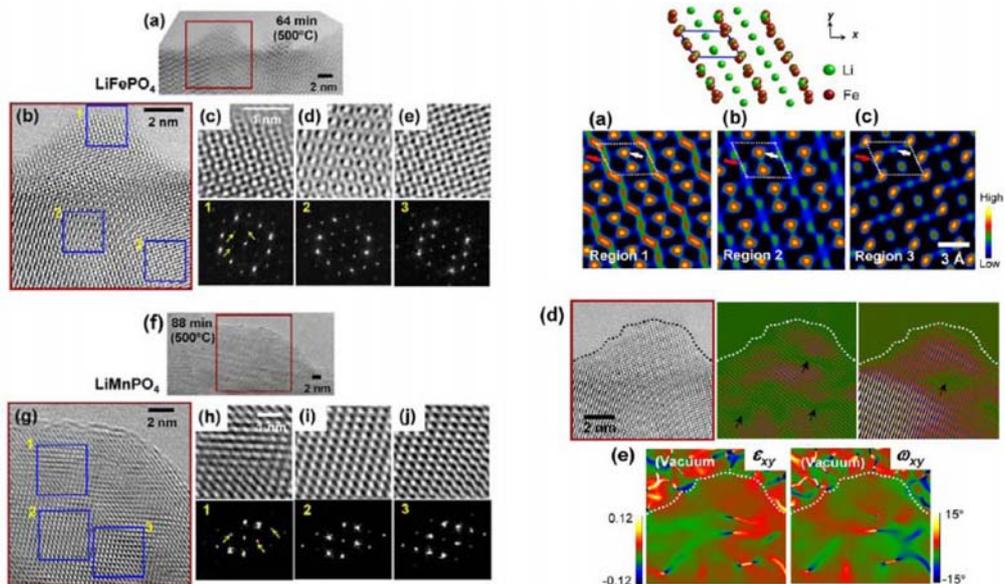


Fig. 3. In situ HREM images, image processing and GPA results (adopted from ref. 2).



자위치를 각각 M1, M2 라고 명명한다. 보통 많은 olivine 구조의 광물은 온도가 올라감에 따라서 M1과 M2에 위치한 양이온들이 규칙적인 배열에서 벗어나 점점 disordering되는 경향성이 증가한다. LiFePO₄는 리튬이온은 M1 자리에 위치하며 철이온은 M2 자리에 위치하는 매우 ordered된 olivine 구조를 가지고 있다. 이러한 규칙적인 배열 때문에 리튬이온은 b축 방향으로 매우 빠른 intercalation 반응을 할 수 있다는 사실이 이미 밝혀진 바 있다. 따라서 M1 자리에 다른 이온이 배열되어 있게 되면 이러한 리튬이온의 이동을 방해하게 되어 전체적인 전기화학적 성능을 떨어뜨리게 된다. 따라서 입자의 크기 조절과 아울러 격자 내부의 결함조절은 중요한 핵심 사항이라고 하겠다.

기존의 잘 알려진 결정구조에서 보이는 것처럼 b축을 기준으로 결정을 관찰하면 리튬이온과 철이온이 매우 규칙적으로 배열되어 있다. 실제로 이러한 이온간 site occupancy 정도를 조사하기 위해서 중성자 분말 회절법을 사용하였다. 리튬이온 자리와 철이온 자리의 site occupancy는 각각 600°C에서는 0.98-0.99의 값을 나타내었다. 즉, 98% 이상의 높은 occupancy 정도를 보여주고 있다는 사실을 확인하였다. 뿐만 아니라, 더 높은 온도인 800°C에서 열처리한 샘플의 경우에는 이보다 더 높은 0.999의 값을 가지고 있음을 확인하였다. 따라서 다른 olivine 구조의 산화물들과는 사뭇 다르게 오히려 온도 증가에 따라서 M1과 M2 자리의 site occupancy 정도는 증가함을 알 수 있었다. 이러한 분말 회절기법은 상대적으로 샘플의 준비가 용이하고 잘 이루어진 정산 기법을 활용할 수 있어서 비교적 빠르고 쉽게 결정구조 상의 특징을 파악할 수 있다. 하지만 우리가 얻을 수 있는 결과는 분말 전체에 대한 평균적 변화 양상만을 파악할 수 있을 뿐, 입자 내부의 미소영역에 대한 원자 레벨 분포 변화는 전혀 파악할 수 없다는 단점을 가지고 있다. 따라서, 이러한 macroscopic한 분말 회절의 단점을 극복하고자 HAADF-STEM 기법을 사용하여 원자단위의 결함을 직접 관찰하는데 성공하였다.

중성자 회절 결과에서와 동일하게 리튬이온과 철이온이 결정모식도에서와 같이 매우 규칙적으로 배열되어 있

음을 관찰하였다. 특히, HAADF-STEM 이미지에서는 원자 컬럼의 강도는 원자번호 Z의 제곱에 비례하기 때문에 철이온은 매우 밝은 원자 컬럼 이미지를 나타내고 있는 반면, 리튬이온의 컬럼은 원자번호가 매우 낮기 때문에 이미지 상에서 보이지 않게 된다.³⁾ Fig. 4의 첫 번째 그림에서 나타낸 바와 같이 리튬자리에 intensity가 검출되는 것은 철이온이 존재한다는 직접적인 증거이며 (흰색 화살표), 철이온 자리에 상대적으로 intensity가 줄어든 것은 반대로 리튬이온이 교환되어 존재한다는 사실을 말해 주고 있다. 따라서 이러한 이미지 기법을 사용하면 다른 화학조성 변화의 검출 없이도 교환 양이온 불규칙 변화를 원자단위로 관찰할 수 있다. 아래에서도 설명하겠지만, 이러한 교환 양이온 불규칙 변화는 LiFePO₄에서는 비교적 잘 관찰되는 반면, LiMnPO₄에서는 잘 관찰되지 않는다는 사실도 밝혀진 바 있다. Fig. 4의 두 번째 그림이 이러한 사실을 나타내고 있다. HAADF-STEM 이미지 및 deconvolution된 이미지를 보면, 리튬이온 자리에서 특별한 intensity의 검출도 없었으며, 또한 망간이온 자리에서의 intensity 감소 현상도 관찰되지 않았다. 따라서 중성자 회절 실험에서는 비슷한 농도의 교환 양이온 불규칙 변화가 예측되었지만 그 각각의 분포는 전혀 다르다는 사실을 암시하고 있다.

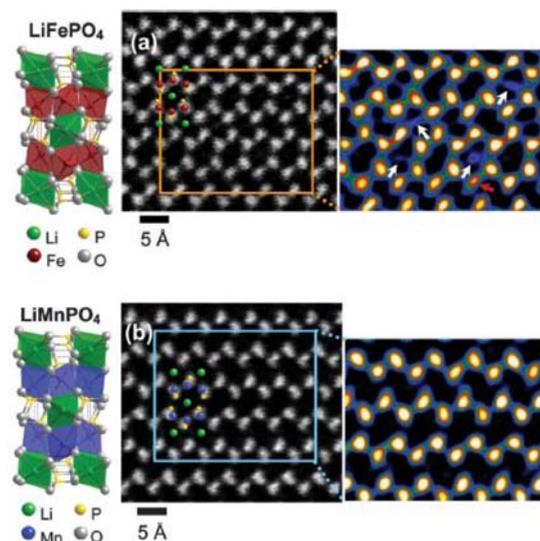


Fig. 4. HAADF-STEM [010]-projection images (adopted from ref. 5).



LiFePO₄에서 결정방위에 따른 STEM 이미지의 변화를 알아보기 위하여 각각 [010] 방향과 [001] 방향의 결정을 관찰하였다. Fig. 5의 왼쪽 이미지는 각 방향에서 얻어진 HAADF-STEM 이미지를 보여주고 있다. 이러한 HAADF-STEM 이미지에서는 원자 컬럼의 강도는 원자 번호 Z의 제곱에 비례하기 때문에 철이온은 매우 밝은 원자 컬럼 이미지를 나타내고 있는 반면, 리튬이온의 컬럼은 원자번호가 매우 낮기 때문에 이미지 상에서 보이지 않게 된다. [010] 방향으로 관찰한 경우에는 리튬이 있는 M1 자리 중 일부에서 관찰 가능한 강도를 발견할 수 있었다.⁴⁾ 즉 리튬자리에 철 이온이 들어있는 전형적인 antisite 결함을 나타내고 있다. 하지만 이러한 이미지를 [001] 방향으로 관찰을 하면 극부적으로 관찰되는 visible한 리튬자리의 강도가 관찰되는 경우는 거의 없었다. 따라서 M1 자리에서 발생하는 antisite 결함을 그 배열이 임의적으로 random하게 되어 있는 것이 아니라, b 축 방향으로 1차원적 정렬을 하고 있다는 사실을 알 수 있다. 그에 대한 배열 모식도를 나타내면 Fig. 5의 오른쪽 같다.

기존의 연구결과를 바탕으로 LiFePO₄ 및 LiMnPO₄의 다결정체에서 antisite defect의 분포가 어떻게 달라지는가를 STEM 이미지와 *ab initio* DFT 계산을 통하여 알아 보았다. 이를 위하여 기존의 연구와 같이 [010] 방향의 결정을 우선 관찰하였다. Fig. 4에서 나타낸 바와 같이 LiFePO₄의 경우에는 리튬자리에서 bright contrast를 관찰할 수 있었다. 이는 리튬자리에 철이온이 교환되어 들

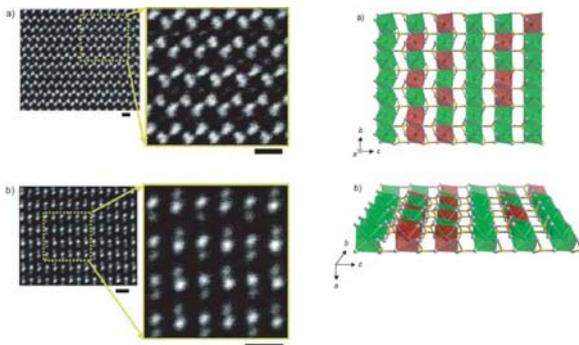


Fig. 5. HAADF-STEM images and schematic diagram (adopted from ref. 4).

어있는 것으로서 기존의 발표와도 잘 일치하고 있다. 뿐만 아니라, 철자리에서 훨씬 낮은 강도를 갖는 컬럼이 관찰되고 있다. 따라서 antisite defect의 존재를 다시 한 번 확인할 수 있었다. 이에 반해 LiMnPO₄의 경우에는 이러한 결함을 HAADF-STEM 분석 중 관찰할 수 없었다. 위의 그림에서 보이는 바와 같이 각 원자컬럼들은 매우 ordering이 잘 되어 있으며, 강도의 변화를 보이는 원자 컬럼들은 거의 발견되지 않았다. 중성자 분말회절 결과에서는 2% 가량의 antisite 점결함들이 격자 내부에 존재함을 나타내고 있었으나, 실제 HAADF-STEM 분석에서는 잘 관찰되지 않았다는 것은 이러한 점결함들이 LiMnPO₄에서는 서로 aggregation 되어 있지 않고 random하게 dispersion되어 있음을 암시하고 있다.⁵⁾

이렇게 서로 다른 점결함 분포 특성을 보다 자세히 확인하기 위해서 *ab initio* DFT 계산을 수행하였다. 아래의 Fig. 6은 계산 결과를 정리하여 보여주고 있다. LiFePO₄ 의에서는 antisite defect pair가 서로 b 축을 따라 zigzag 방식으로 분포되어 있을 경우 clustering energy가 음의 값을 가질 수 있음을 파악하였다. 즉, 단독으로 존재할 경우보다 에너지적으로 더 안정하다는 의미를 나타낸다. 이와는 달리 LiMnPO₄에서는 어떠한 경우에도 음의 값을 갖는 clustering 조합은 얻을 수 없었다, 즉, 서로 clustering되어 있기 보다는 격자 내에서 무작위로 널리 퍼져 분포하고 있는 것이 더 안정함을 나타내고 있다. 이러한 계산 결과는 위에서 언급한 STEM 분석과도 매우 잘 일치하고 있으며, 따라서 서로 다른 분포 특징을 정확히 설명하였다. 이러한 사실을 바탕으로 점결함의 존재는

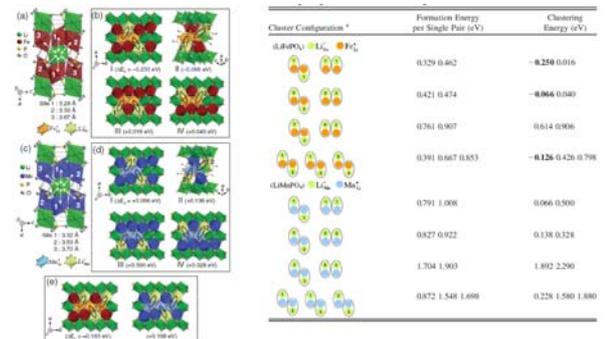


Fig. 6. *Ab initio* DFT calculations and stable clustering configurations (adopted from ref. 5).



LiFePO₄에서보다는 LiMnPO₄에서 더욱 심각할 수 있을 것을 예측할 수 있다. 즉, LiMnPO₄에서는 각 결정쌍들이 서로 aggregation 되어있지 않고 모든 리튬이온 결핍을 막아 빠른 리튬확산을 방해할 수 있기 때문에 고속 충전 및 방전 시에 상당한 barrier로 작용할 수 있다. 전기화학적 성능 향상을 위해서는 많은 요인이 존재하지만, 구조적인 관점에서 보면 작은 나노입자로의 합성이 보다 중요한 요소로 작용할 수 있다.

2.3. 다결정체에서 이차상의 분포와 관찰

용질원소의 적절한 첨가를 이용하여 LiFePO₄ 결정에서의 전기전도도 향상에 대한 보고가 나온 후 이를 다시 한 번 입증하기 위해서 microprobe를 이용하여 각 입자의 전류-전압을 측정하는 바 있다. 이를 통하여 단결정 입자들이 전자전도도가 증가하였음을 직접적으로 제시하였다. 이와는 달리 지난 2004년도에 캐나다의 Waterloo 대학의 연구팀은 입자간 계면에서 발생된 금속성의 이차상들이 서로 nanonetwork를 이루어 이들에 의해서 전자의 전도가 이루어진다는 매우 황당한 메커니즘을 주장한 바 있다.⁶⁾ 서로 상이한 두 가지의 전도기구를 규명하기 금속성의 이차상 분포를 전자현미경을 통하여 관찰하였다. Fig. 7은 LiFePO₄ 결정입자간 입계에 존재하는 Fe₂P 상에 대한 투과전자 현미경 조직을 보여 주고 있다. 이러한 이차상은 명시야상에서 나타낸 바와 같이 LiFePO₄ matrix 보다 훨씬 검은 콘트라스트를 관찰할 수 있다. 더욱 더 중요한 점은 이러한 이차상이 입계에 연속적으로

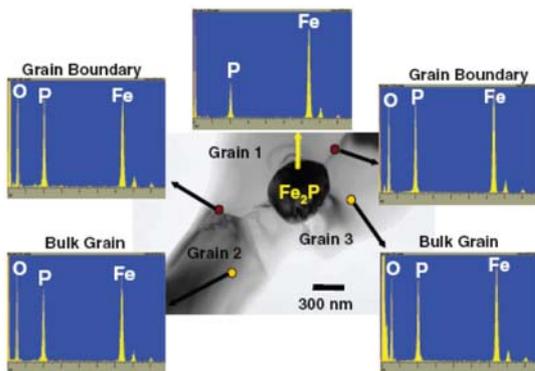


Fig. 7. Fe-rich secondary phase in a polycrystalline LiFePO₄ matrix (adopted from ref. 7).

분포하지 않고 isolated된 구조를 보인다는 사실이다.⁷⁾ EDS point 분석을 통해서도 입계의 조성은 입내의 조성 과 차이가 없다는 사실을 확인할 수 있다. 대부분의 명시야상에서는 diffractive contrast로 인하여 위의 서로 조성이 상이한 이차상이 있다 할지라도 명확히 구분할 수 없는 경우가 상당히 많다. 따라서 보다 정확한 관찰을 위해서는 atomic number에 contrast가 비례하는 high-angle annular dark-field (HAADF) STEM을 사용하는 것이 더욱 바람직하다. Fig. 8은 이러한 기법을 사용하여 관찰한 이차상 분포를 보여주고 있다. 확실히 파악할 수 있듯이 Fe가 과량의 이차상이 matrix 내부에서 isolated되어 있는 구조를 보여주고 있다. 또한 오른쪽의 EDS map에서 나타낸 바와 같이 이차상의 화학 분포도 정확히 확인할 수 있었다.

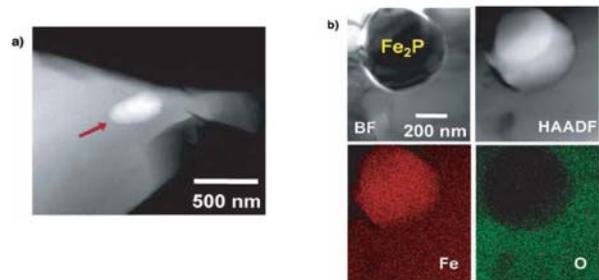


Fig. 8. HAADF-STEM image and EDS elemental maps (adopted from ref. 7).

Fig. 9는 고온에서 제조한 다결정 시편을 ion-beam thinning하여 얻어진 조직사진을 보여주고 있다. (a)의 BF-TEM 이미지 사진은 전형적인 다결정 세라믹 조직을 나타내고 있다. 화살표로 표시한대로 이차상들은 과량의 Fe이 포함되어 검은 콘트라스트로 관찰되어 진다. 이러한 이차상들은 (b)에서 나타낸 바와 같이 HAADF-STEM으로 관찰하면 매우 뚜렷하게 구분이 된다. 2004년도 Waterloo 대학의 연구팀이 주장한 바와는 전혀 달리 Fe₂P와 같은 이차상들은 서로 연결되어 있지 않고 독립적으로 isolated 되어 있어 있음을 알 수 있다.⁸⁾ (c)에서는 두 가지 TEM 모드 특징을 서로 비교하기 위하여 같은 영역을 BF 및 HAADF로 관찰한 이미지를 보여 주고 있다. 여러 회절 콘트라스트가 포함되어 명확하지 않은 경계영역도 HAADF-STEM 이미지에서는 훨씬 더 명확히

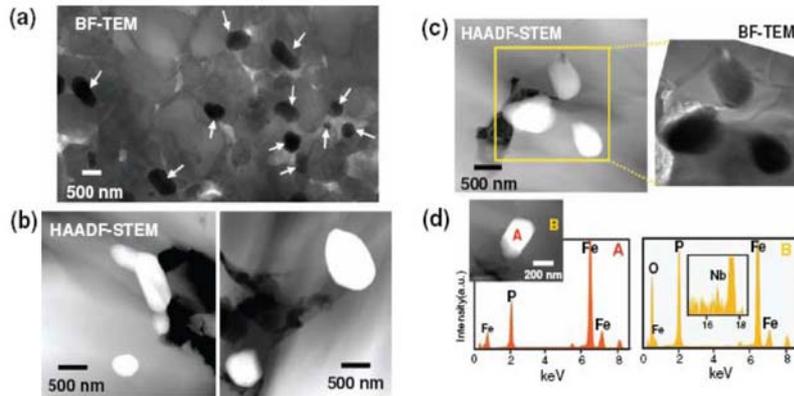


Fig. 9. Fe-rich secondary phase in a polycrystalline LiFePO₄ matrix and EDS chemical analysis (adopted from ref. 8).

구별됨을 알 수 있다. 이차상의 화학조성을 확인하기 위하여 EDS 분석을 한 결과가 (d)에 제시되어 있다. 이차상은 산소를 거의 포함하지 않은 Fe₂P의 조성이라는 사실을 확인할 수 있다.

LiFePO₄의 다결정체에서 이차상의 분포를 3차원적으로 보다 자세히 관찰하기 위하여 전자 토모그래피 (electron tomography)를 사용하였다. 이러한 방법은 TEM 시편을 최대로 tilting하여 여러 각도에서 관찰한 이미지를 획득한 후 이를 가지고 iterative reconstruction법을 사용하여 3차원 이미지로 시각화하는 작업을 포함한다. 특히 HAADF-STEM을 사용한 전자 토모그래피는 화학 조성 변화에 따라서만 이미지의 콘트라스트가 변할 뿐 결정학적 방위에 따른 콘트라스트 변화가 나타나지 않기 때문에 고각으로 시편을 기울여 관찰해도 추후 3차원 reconstruction에 영향을 주지 않는 매우 큰 장점을 가지고 있다. 이러한 이유로 최근 2000년도 이후에 재료공학적인 응용이 널리 확대되고 있는 상황이다. Fig. 10은 전자 토모그래피를 위하여 얻어진 HAADF-STEM 이미지를 보여주고 있다. -70도 부터 +70 까지 시편을 tilting하여 매 1도 마다 이미지를 얻어 총 141개의 HAADF-STEM 이미지를 저장하였다. 그 중 일부를 아래의 그림에 예시하였다. 본 이미지만으로도 Fe₂P의 이차상은 3차원적으로 isolated 되어 있음을 알 수 있다. 이러한 이미지를 가지고 iterative reconstruction을 한 후 3차원 visualization을 한 결과를 아래의 (c)에 나타내었다. Fe₂P의 이차상의 3차원 모양은 각 변들이 rounded되어 있는 truncated poly-

hedron의 형태를 띠고 있음을 명확히 알 수 있었다. 본 경우와 아울러 입계에 존재하는 이차상과 입계가 서로 만나는 three-grain junction에서 존재하는 이차상들에 대해서도 역시 마찬가지로 전자 토모그래피를 사용하여 각각의 경우에 대한 이차상 분포도를 조사하였다. 모든 경우에 대해서 어떠한 Fe-rich한 nanonetwork과 같은 percolating 상은 존재하지 않음을 확인하였다. 따라서 LiFePO₄에서 도핑을 통한 전기전도도의 향상은 다른 이차상에 의한 것이 아니라 입자 내부의 bulk 성질의 변화라는 사실을 확실히 입증하였다.

뿐만 아니라, 화학조성에 대한 보다 면밀한 조사를 위하여 전자에너지손실분광법(electron energy-loss spectroscopy (EELS))을 사용하여 이차상 주위의 나노영역에 대한 조성분석을 실시하였다. 입계 주위에는 어떠한

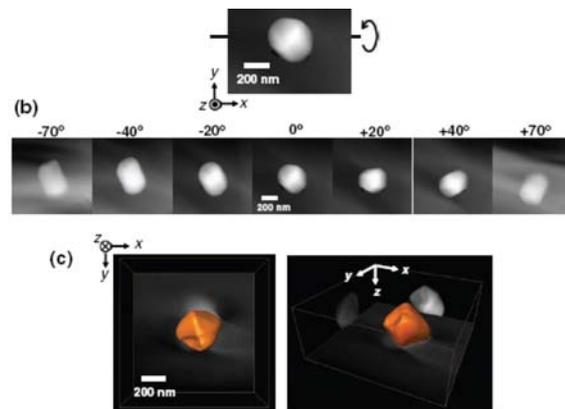


Fig. 10. Electron tomography in STEM and three-dimensional reconstruction (adopted from ref. 8).



nano-network phase를 관찰할 수는 없었으며, 기존의 EDS 결과와 동일하게 매우 선명하게 본 이차상은 산소가 포함되어 있지 않은 Fe_2P 이며 이러한 이차상 주위에는 Fe가 excess한 percolating phase는 존재하지 않는다는 사실을 다시 한 번 더 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 상기의 전자 토모그래피, EDS 조성분석, EELS 분석을 통하여 매우 정확하고 일관성 있게 2004년도에 캐나다의 Waterloo 대학에서 조작이 의심되는 데이터를 기본으로 제안했었던 nano-network의 부재를 밝히고 있다.⁹⁾ 전기적 성질의 직접적 측정을 위하여 TEM 안에서 STM 텅스텐 프로브를 사용하여 단일입자 각각에 대한 전류-전압(I-V) 결과를 얻고자 나노크기의 단결정 입자에 대한 측정을 시도하였다. 도핑을 하지 않은 시편은 거의 전류가 흐르지 않는 절연체 상태임을 나타내고 있다. 이와는 달리 도핑을 한 경우에는 매우 높은 전류흐름이 있다는 것을 파악할 수 있다. 따라서 기존에 보고한 높은 전자전도는 입계에서의 이차상과는 무관한 입자내부의 향상된 성질에 기인한 것임을 증명하고 있다. 또한 입계에 존재하는 Fe 과량의 이차상들은 온도에 따라서 저항이 증가하는 metallic 특성을 나타내는 반면에 도핑한 $LiFePO_4$ 의 경우는 이미 보고된 바와 같이 온도가 증가함에 따라서 전기저항이 감소하는 semiconducting 성질을 나타낸다. 따라서 조직상에 존재하는 이차상들은 semiconducting 특성에 어떠한 영향도 미칠 수 없음을 파악할 수 있다.

3. 결론

본 고에서는 주로 투과전자현미경을 이용하여 올리빈 구조의 인산화물에서의 나노결정 형성, 점결합의 분포와 안정성, Fe-rich의 이차상의 분포 등을 원자레벨로 관찰한 결과들을 요약하였다. 이러한 원자레벨 관찰 기법은 인산화물을 기초로 하는 양극재료 뿐만 아니라 다른 다양한 에너지 재료에 응용될 수 있으며, 재료의 궁극적 특성 파악과 이를 기반으로 보다 우수한 성능의 재료 개발에 주요한 역할을 담당하고 있다. 어느 재료를 관찰하느냐에 상관없이 투과전자현미경으로 시편을 관찰할 때는 매우 중요한 기본 조건이 있다. 첫 번째는 시편이 대표성을

띠고 있어야 한다는 것이다. 매우 국소영역만을 관찰하는 경우가 대부분이기 때문에 어떠한 경우에는 일부분에서만 특별히 관찰되는 사항을 마치 전체적인 것으로 오해하기도 한다. 이러한 대표성을 위해서는 충분한 시간 동안 많은 부분을 관찰해야 하는 것이 필수적이다. 좀 더 바람직하게는 통계적인 접근법을 이용하여 수 십, 수 백 개의 위치를 관찰한 후 그 중 몇 개에서 특징이 나타나지는지를 제시해 주는 것이 제일 좋은 방법 중 하나라고 할 수 있다. 두 번째는 데이터의 일관성이다. 앞서 언급한 바와 같이 Waterloo 대학에서 2004년도에 발표한 논문이 그 대표적인 예라고 할 수 있다.⁶⁾ 즉 EDS 데이터는 Fe의 함량이 매우 높다는 데이터를 보여주면서 EELS를 이용한 조성 map에서는 전혀 반대로 Fe가 거의 검출조차도 되지 않는 데이터를 제시하고 있다. 조작된 데이터를 가지고 논문을 발표했는지 아니면 단순 실수인지는 파악하기 어려우나, 누가 보아도 앞뒤가 맞지 않는 명백히 잘못된 논문출판임에는 의심의 여지가 없다. 이러한 오류를 피하기 위해서는 데이터의 정확한 검사와 점검이 필요하다. 마지막으로, 최근 전자현미경의 발달로 인하여 많은 연구그룹에서 다양한 전자현미경을 사용하고 있다. 이러한 우수 장비의 적절한 활용을 위해서는 해당 전문 인력이 매우 필수적이다. 특히 투과전자현미경에 대해서는 물리학적, 결정학적 지식을 충분히 갖추고 있는 박사급 인력이 절실히 요구된다. 이와 더불어 제대로 된 장비의 운용을 위해서는 유지, 보수를 전담하는 엔지니어급의 인력도 빼놓을 수 없다. 미국의 Oak Ridge 국립연구소 및 Berkeley 국립연구소가 세계최고의 전자현미경 연구그룹이 된 이유는 적시의 장비 update, 적절한 유지보수 및 박사급 우수 연구원의 보유 등 세 가지 조건이 동시에 만족되고 있기 때문이다. 국내에서는 장비의 구매는 최근 많은 대학 및 연구그룹에서 이루어지고 있지만, 적절한 유지보수 및 전문 인력 확보는 상당 부분 부족한 것이 사실이다. 국가차원에서 보다 체계적인 분석장비의 지원이 이루어진다면 한 단계 발전된 연구결과와 습득이 가능할 것으로 기대한다.



참고문헌

1. S.-Y. Chung, Y.-M. Kim, J.-G. Kim, and Y.-J. Kim, "Multiphase Transformation and Ostwald's Rule of Stages during Crystallization of a Metal Phosphate," *Nature Phys.*, **5** 68-73 (2009).
2. S.-Y. Chung, Y.-M. Kim, S. Lee, S. H. Oh, J.-G. Kim, S.-Y. Choi, Y.-J. Kim, and S.-J. L. Kang, "Cation Disordering by Rapid Crystal Growth in Olivine-Phosphate Nanocrystals," *Nano Lett.*, **12** 3068-73 (2012).
3. S.-Y. Chung, S.-Y. Choi, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara, "Atomic-Scale Visualization of Antisite Defects in LiFePO₄," *Phys. Rev. Lett.*, **100** 125502 (2008).
4. S.-Y. Chung, S.-Y. Choi, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara, "Orientation-Dependent Arrangement of Antisite Defects in Lithium Iron(II) Phosphate Crystals," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48** 543-46 (2009).
5. S.-Y. Chung, S.-Y. Choi, S. Lee, and Y. Ikuhara, "Distinct Configurations of Antisite Defects in Ordered Metal Phosphates: Comparison Between LiMnPO₄ and LiFePO₄," *Phys. Rev. Lett.*, **108** 195501 (2012).
6. P. Subramanya Herle, B. Ellis, and L. F. Nazar, "Nano-Network Electronic Conduction in Iron and Nickel Olivine Phosphates," *Nature Mater.*, **3** 147-52 (2004).
7. S.-Y. Chung, Y.-M. Kim, and S.-Y. Choi, "Direct Physical Imaging and Chemical Probing of LiFePO₄ for Lithium-Ion Batteries," *Adv. Funct. Mater.*, **20** 4219-32 (2010).
8. S.-Y. Chung, J.-G. Kim, Y.-M. Kim, and Y.-B. Lee, "Three-Dimensional Morphology of Iron Phosphide Phases in a Polycrystalline LiFePO₄ Matrix," *Adv. Mater.*, **23** 1398-403 (2011).
9. S.-Y. Chung, "Comment on Positive Electrode Materials for Li-Ion and Li-Batteries," *Chem. Mater.*, **24** 2240-43 (2012).

정성운



- 2001년 한국과학기술원 재료공학과 박사
- 2001년-2003년 MIT Post-doctoral associate
- 2003년-2012년 인하대학교 신소재공학부 조교수, 부교수
- 2012년-현재 한국과학기술원 EEWs대학원 부교수