*Journal of the Korean Electrochemical Society*
*Vol. 17, No. 4, 2014, 229-236*
http://dx.doi.org/10.5229/JKES.2014.17.4.229

pISSN 1229-1935
eISSN 2288-9000

# $LiFePO_4$/C의 carbon coating 방법 및 다공성 구조 형성에 의한 전기화학적 특성 개선

**공기천* · 주재백**

홍익대학교 화학공학과

(2014년 10월 13일 접수 : 2014년 11월 19일 수정 : 2014년 11월 19일 채택)

# Improvement of Electrochemical Performance of $LiFePO_4$ by Carbon Coating and Morphology Control into Porous Structure

Ki Chun Kong* and Jeh Beck Ju

*Department of chemical engineering, Hong ik University, 94 Wausan-ro, Mapo-gu, Seoul, 121-791, Republic of Korea*

(Received October 13, 2014 : Revised November 19, 2014 : Accepted November 19, 2014)

## 초 록

본 연구에서는 리튬이온 이차전지 양극 활물질로 사용되는 $LiFePO_4$ 활물질을 이용하여 전지를 제조한 후 그 특성들을 평가하였다. 공침법을 이용하여 $FePO_4$ 전구체를 합성한 후 생성된 전구체에 리튬을 합성시키며, 열처리를 통하여 활물질을 생성시킨다. 열처리 온도에 의한 결과 중 750°C에서의 결과가 가장 우수함을 확인하였으며 전도성을 확보하기 위하여 카본을 코팅하는 방법을 물리적 코팅 방식과 화학적 코팅방법으로 나누어 실험하였으며 물리적 카본 코팅의 결과 6wt%를 코팅했을 때 125 mAh/g의 용량을 보였으며 화학적 코팅에서는 코팅하지 않은 기본 활물질 보다 약 40%의 성능향상을 보여 130~140 mAh/g 대의 활물질 용량을 보였다. 다공성 구조체를 형성하기 위하여 nanocomposite을 투입한 실험에서는 $Al_2O_3$를 첨가한 활물질이 porous 형태의 구조체를 형성하고 $SiO_2$을 첨가한 활물질 보다 132 mAh/g의 용량으로 우수함을 알 수 있었다.

**Abstract :** In this study, the method to improve the electrochemical performance of $LiFePO_4$ by carbon coating and morphology control into porous structure was studied. The synthesis of $LiFePO_4$ was done by coprecipitation method by two step procedure. In the first step $FePO_4$ precursor was synthesized by coprecipitation method, followed by impregnation of lithium into the precursor at 750°C. The carbon coating was done by both physical and chemical coating processes. Using the physical coating process, the amount of coating layer was 6% and the capacity achieved was 125 mAh/g. In case of chemical coating process, the active material delivered 130~140 mAh/g, which is about 40% improvement of delivered capacity compared to uncoated $LiFePO_4$. For the morphology control into porous structure, we added nano particles of $Al_2O_3$ or $SiO_2$ into the active materials and formed the nanocomposite of ($Al_2O_3$ or $SiO_2$)/$LiFePO_4$. Between them, $SiO_2$/$LiFePO_4$ porous nanocomposite showed larger capacity of 132 mAh/g.

**Keywords** : Lithium ion battery, $LiFePO_4$, conductive carbon, additive

*E-mail: kckong@cmpartner.com

## 1. 서 론

최근 들어 이차전지의 새로운 요구는 높은 가역용량과 함께 짧은 충전시간, 긴 수명, 고 안전성과 같은 특징들을 가진 활물질 개발이 주로 이루어지고 있다. 이러한 요구들은 넓은 범위에서 새로운 활물질에 대한 연구 및 기본적인 양극, 음극 활물질의 이론 용량에 대한 가역적 에너지의 증가를 목표로 하고 있다고 해도 무방할 것이다. 그러나 새로운 조성에 대한 물질 및 고급 재료를 찾아 성질을 개선하는 것은 이차전지의 한 부분일 수밖에 없으며 무엇보다 중요한 것은 현재 이차전지를 깊이 이해하고 궁극적인 성능에 대한 최적화가 답이 될 수 있다.[1)]

$LiFePO_4$는 $Fe^{3+}/Fe^{2+}$에서 3.2 V정도의 작동전압을 가지고 있지만 다중산 음이온 $PO4^{2-}$로 대체함으로써 P-O의 강력한 공유결합에 의해 3.4 V 전압을 얻을 수 있다.[2-6)] $LiCoO_2$를 대체하려는 $LiFePO_4$ 활물질은 170 mAh/g의 이론용량과 가역적 리튬의 삽입이 3.4 V(vs. Li+/Li) 영역에서 보여진다.[7-8)] $LiFePO_4$는 대형 고출력의 리튬이온전지에 적용이 가능하며 저비용(low cost)과 풍부한 기본 원료, 환경오염이 적다는 것도 타 활물질에 비해서 큰 장점이 될 수 있다. 그러나 $LiFePO_4$ 장애물은 낮은 전기전도도와 낮은 이온전도도에 있다. 상온에서의 $LiFePO_4$의 전기전도도는 $10^{-9}$~$10^{-10}$ S/Cm[9)], 로 $LiCoO_2$ (~$10^{-3}$ S/Cm)보다 작고 $LiMn_2O_4$ 의$2\times10^{-5}$ ~ $5\times10^{-5}$ S/Cm) 보다도 낮다.[10-11)] 이러한 단점을 해결하기 위하여 전도성을 지닌 물질을 $LiFePO_4$ 표면에 코팅하여 전기 전도성을 향상시키려는 노력이 계속 이어지고 있다. 상기의 전도성을 향상시키기 위해서 일반적으로 $LiFePO_4$ 표면에 탄소를 코팅하게 된다. 탄소 코팅은 일반적으로 분산된 탄소를 활물질 입자 표면에 안정적으로 고착시키는 것으로 전자 전이를 위한 경로를 제공함으로써 C-rate특성을 향상시키고, 한정된 용량의 증가를 가져오며, 결과적으로 전기전도도와 전기화학적 특성을 개선할 수 있다.[12-14)]

상기의 단점으로 지적되어온 전기, 이온 전도성을 높이기 위하여 본 연구에서는 기초적인 활물질을 합성하고 전지의 기본 성능을 확인한 뒤 카본코팅 방법을 물리적 방식과 화학적 방식으로 나누어 실험하여 전기화학적 특성을 조사하였으며, 전지의 성능과는 무관하지만 입자와 입자 사이의 간격을 충분하게 띄워줄 수 있는 nanocomposite의 $Al_2O_3$와 $SiO_2$를 투입하여 활물질 내의 기공을 다수 형성, 다공성 구조를 만들어 전해질과의 접촉 면적을 넓혀 활물질의 성능을 향상시켜 $LiFePO_4$의 전기화학적 특성을 개선한 결과를 얻고자 한다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 전구체 제조

본 공침에 합성된 시약으로는 $FeSO_47H_2O$(Daejung,98~102.5%)와 $(NH_4)_2HPO_4$(Aldrich, 98+%)을 각각 D.I. water에 2~3시간 정도 충분히 용해하며 이때의 몰 비는 $Fe : PO_4 = 1 : 1$로 진행하였다.

상기 준비되어 있는 용액을 고속 회전형 교반기에 서서히 투입하여 합성을 진행하며 투입이 완료된 후 약 3시간정도 교반을 진행한 후 합성된 slurry를 필터를 장치한 세척 시스템에 넣고 아스피레이터를 이용하여 D.I. water로 충분히 세척한다. Slurry cake을 80ºC Dry oven에 넣고 약 24시간 건조한 뒤 파우더를 회수하여 분쇄기(pin crusher)에 넣고 분쇄한 뒤 sieve(100mesh)를 이용하여 분급한 후 $FePO_4$ 파우더를 회수한다.

### 2.2. 활물질 제조

$FePO_4$와 함께 쓸 수 있는 Li source는 다양하다. $Li_2C_2O_4$, LiCOOH, $Li_2CO_3$, $LiC_2O_2H_3$, $LiNO_3$, $Li_2SO_4$, LiOH 등이 있으며 다양한 pH조건을 허락함으로서 산 또는 알칼리 영역에서의 다양한 합성이 가능하다. 본 실험에서는 $LiOHH_2O$를 사용하였으며 MA(Mechanical ball mill) 폿트에 몰 비(mol ratio) $FePO_4 : LiOHH_2O = 1 : 1$ 비율로 dry power 상태로 충진 시킨 후 지르코니아 볼과 함께 약 60분간 처리하여 파우더를 수득하였다. 완료된 파우더는 Tube furnace를 이용하여 소성하게 된다. 이때의 소성온도는 650~850ºC가 적당하며 온도가 너무 낮을 경우 결정성 형성이 어려우며 상대적으로 온도가 너무 높을 경우에는 입자가 비대하게 성장하여 활물질의 성능에 좋지 않은 영향을 주기 때문이다. 본 실험에서는 온도별 입자의 영향을 관찰하였다. Gas는 $N_2$(99.999%) + $H_2$의 혼합기체를 사용하였으며 수소의 비율은 4.5%를 혼합하여 사용하였다. 열처리가 완료된 파우더는 다시 sieve를 거친 후 전지를 제조하게 된다.

물리적 코팅방법으로 카본성분을 $LiFePO_4$ 양극 물질과 dry powder 상태로 선 혼합한 후 $H_20$ 또는 solvent를 이용하여 골고루 분산시킨 활물질을 자체 제작한 코팅기를 이용하여 회전수에 변화를 주어 $LiFePO_4$ 표면에 코팅시킨 후 $H_20$ 또는 solvent 성분을 증발시켜 카본성분을 $LiFePO_4$ 표면에 단단히 고착시키는 습식 방법과 $H_20$, solvent를 사용하지 않고 회전수 변화만으로 코팅을 하는 건식방법으로 나누어 코팅된 양극물질을 제조하였다.

화학적인 코팅방법은 Isopropyl alcohol solution에 PVA(Aldrich) 1.5 wt%를 용해하여 Carbon solution을

제조하였고, Carbon 화합물을 $LiFePO_4$입자와 균일하게 혼합시키기 위해 ultrasonic 분산장비를 이용하여 고르게 혼합한 뒤 600°C의 환원분위기(Ar+$H_2$ 4.5%) 하에 5시간을 소성하여 제조하였다. PVA의 경우 원료 입자의 분산성이 높아 합성물질의 열처리 시 입자사이에 고르게 확산, 포진하여 고른 carbon layer를 형성할 것으로 보여 진다.

### 2.3. 전지 제조

전기화학적 특성 실험을 위한 양극물질 제조는 제조된 양극물질과 도전제(Acetylene Black), 바인더(polyvinylidenefluoride)의 양을 85:10:5 wt.%의 비율로 혼합하여 homoginager(mixer)에서 30분 이상의 mixing과정을 거쳐 혼합반죽으로 제조하였다. 상기 제조된 혼합 반죽을 current collector인 aluminium foil 위에 도포한 후 pressing하여 전극을 제조 하였고 제조된 전극은 80°C에서 12시간 이상 진공 건조하였다. Separator로는 다공성의 polypropylene film을 사용하였으며 전해액은 1M $LiPF_6$가 함유된 ethylene carbonate (EC)/dimethyl carbonate (DMC)/diethyl carbonate(DEC) (1:1:1 by volume)을 사용하였다. 전지 조립의 모든 공정은 수분이 제어된 dry room 내에서 진행되었다. 충/방전 테스트 장비인 Maccor 및 원아텍 WBCS3000을 사용하여 전기화학적 특성과 cycle life 실험을 진행 하였고, Cut-off voltage는 2.5~4.0 V로 하였으며 충/방전 속도는 0.2 C, 0.5 C, 1 C에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. $FePO_4$ 전구체 합성 결과

인산철 전구체($FePO_4$ precursor)의 형상을 분석하고 입도분석기로 분석이 어려운 부분이 있으므로 입자를 촬영하여 모입자의 크기를 측정하기 위하여 scanning electron microscope(SEM) 장비로 분석을 진행하였다. Fig. 1(a)~(d)까지는 입자를 합성함에 있어 합성 진행 시 온도를 80, 40, 25, 10°C로 낮추어가며 합성을 진행한 입자의 형상을 분석한 결과이다.

결과에서 알 수 있듯이 80°C로 합성한 결과가 다른 온도에서 합성한 결과보다 미 반응 결정들이 거의 없음을 확인하였으며 기타의 온도에서는 입자의 표면에 미분들이 존재함을 알 수 있었다. 이는 합성 입자가 성장함에 있어 온도가 낮을 경우 원료의 용해도에 의한 미 반응물 일 수 있으며 인산철 전구체($FePO_4$ precursor)의 균일한 형성에 많은 영향을 미칠 수 있음을 의미한다. 전구체 형성 후 XRD 분석을 의뢰하여 분석을 수행하였으나 비결정질(amorphous) 구조로 결과가 나타나 더 이상 분석을 진행하지는 못하였다.

Fig. 2는 인산철 전구체($FePO_4$ precursor)에 대한 온도 변화에 대한 무게변동을 파악한 TGA/DTA 결과이다. 이 결과는 합성된 $FePO_4$의 내부에 존재하는 파우더 내의 수분 및 유기물의 양을 정량화함으로써 Li을 첨가하여 합성할 때의 정확한 합성의 데이터를 도출할 수 있기 때문에 중요한 실험 결과라 할 수 있다. 분석 방법은 20~850°C구간에서 Air분위기로 10°C/min의 조건으로 승온 시키면서 전구체의 무게변화를 측정하였다.

인산철 전구체($FePO_4$ precursor)의 경우 120°C부터 시작하여 DTA curve가 감소하기 시작하여 약 140°C 중반에 peak가 가장 낮고 다시 증가하기 시작하여 약 170°C까지 증가하는 것을 알 수 있으며 TGA curve

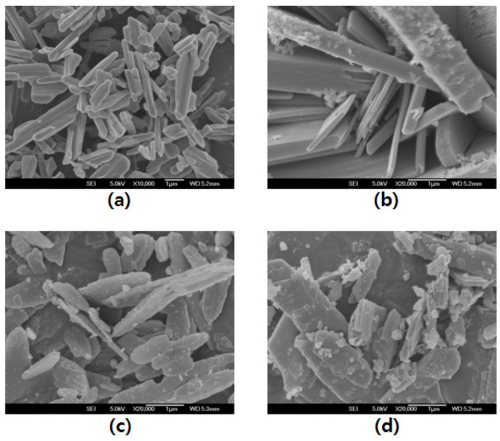


**Fig. 1. SEM image of co-percipitation FePO4 recursor at various temperature. (a) 80°C, (b)40°C, (c)25°C, (d)10°C.**

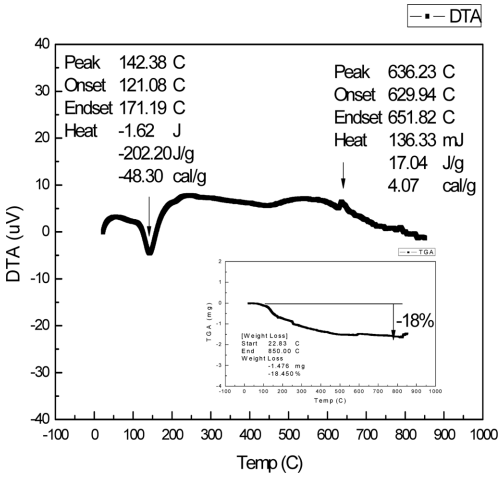


**Fig. 2. TGA-DTA curves for the $FePO_4$ precursor.**

에서도 지속적인 무게 감소가 보이는 것으로 알 수 있다. 이것은 인산철 전구체($FePO_4$ precursor)의 입자 외부 표면의 잔존 수분이 증발하고 난 후 내부 수분율의 변화를 보여주며 이 때 까지의 무게 감소는 약 전체의 약 50%정도에 해당한다. 또한 $LiFePO_4$의 열처리 온도 가능 구간인 650~800°C을 감안할 때 전체 감소량은 약 18% 정도로 측정되었다. 따라서 계산된 내부 및 외부 수분율의 양은 전체적으로 약 2~4$H_2O$ 정도로 측정되었으며 이후의 합성 시 정량적인 데이터로 활용되었다.

### 3.2. 활물질($LiFePO_4$ active material)제조 결과

미리 준비한 $FePO_4$에 대하여 정확한 무게를 산출한 결과를 토대로 Lithium Hydroxide를 용액상태로 투입한 후 Fe를 환원하기 위한 환원제로 sucrose를 사용하였고, 환원제량은 Fe대비하여 5 wt%, 6 wt%로 진행하였다. 환원제로 sucrose를 사용한 이유는 경제적인 측면과 물과의 용해성 그리고 분해가 용이하고 carbon source($C_{12}H_{22}O_{11}$)가 다량으로 함유되어 있기 때문이다. Fig. 3은 환원제 5 wt%와 6 wt%에서의 XRD 결과를 도시하였으며 Table 1은 Lattic parameter를 비교한 것이다.

하기의 결과에서 5 wt%, 6 wt%모두 pure한 Triphylite Fe Li . Lattic parameter를 비교한 결과에서는 두 개의 상에서 알 수 있듯이 a(A)=10.328434 / 10.329414, b(A)=6.004771 / 6.008417, c(A)=4.693783 / 4.690683로 상호 일치하는 것으로 Triphylite상이 잘 이루어져 있음을 알 수 있으며 alpha(deg), beta(deg), gamma(deg) 값도 90°로 모두 일치함을 알 수 있다.

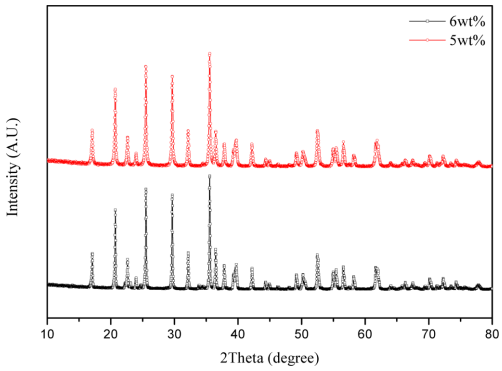


**Fig. 3. XRD pattern of $LiFePO_4$ composites synthesized at 5wt%, 6wt% carbon source.**

물질의 열처리 온도는 $LiFePO_4$ 활물질의 Triphylite 결정구조를 형성하는데 매우 중요한 인자이며 이에 본 연구에서는 열처리온도를 650°C, 750°C, 850°C의 세

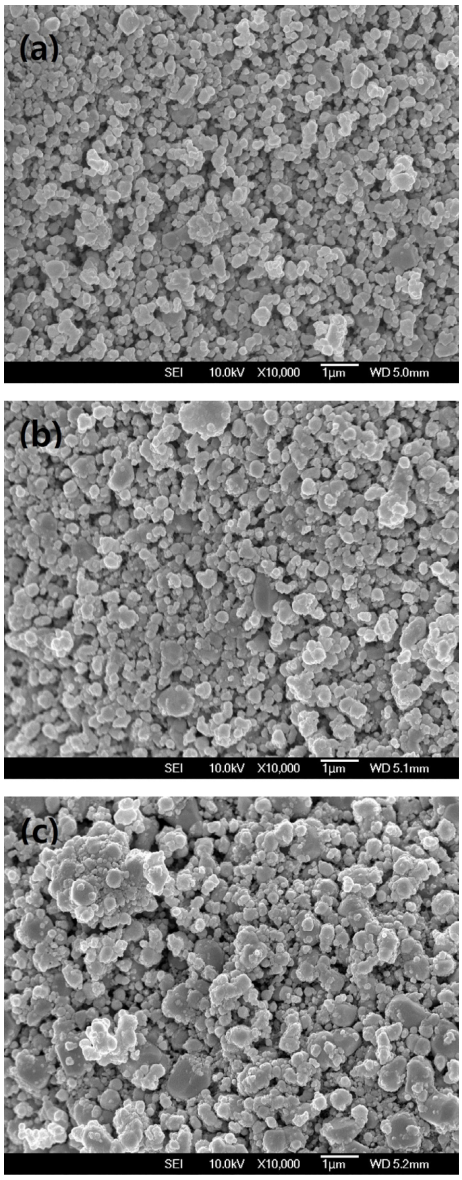


**Fig. 4. SEM image of $LiFePO_4$ composites heat treatment at various temperature. (a)650°C, (b)750°C, (c)850°C.**

**Table 1. Lattic parameter of LiFePO4 composites synthesized at 5wt%, 6wt% carbon source.**

| Phase name | a(A) | b(A) | c(A) | alpha(deg) | beta(deg) | gamma(deg) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Triphylite, (5wt%.) | 10.328434 | 6.004771 | 4.693783 | 90.000000 | 90.000000 | 90.000000 |
| Triphylite, (6wt%) | 10.329414 | 6.008417 | 4.690683 | 90.000000 | 90.000000 | 90.000000 |

구간으로 열처리를 실시하였다. Fig. 4의 결과로 열처리 온도를 증가시킬수록 모입자의 입도가 커지는 것을 확인할 수 있었다.

상기 열처리 활물질의 전기화학적 특성을 분석하기 위하여 이차전지를 제조하여 특성을 조사하였으며 그 결과는 Fig. 5에 나타내었다. 방전 곡선의 그래프에서 1C-rate의 방전 특성의 경우 650°C 에서는 평균 방전용량이 약 95~100 mAh/g, 750°C 에서는 평균 방전용량이 약 125 mAh/g, 850°C 에서는 평균 방전용량이 약 113~116 mAh/g 정도로 측정되었으며 방전전압 영역에서는 750°C의 경우 potential window에서 평균 방전전압 측정 결과 약 3.2 V 정도로 가장 높은 수치를 나타냈으며 850°C 열처리 활물질의 경우 약 3.15 V, 650°C 열처리 활물질의 경우 약 3.1 V 초반 영역이 나타났다.

이는 활물질의 입자가 커지게 되면 전기화학적 특성이 떨어짐을 의미하며 보다 큰 구조 내에서 리튬이온의 확산을 제한여여 율속 특성을 떨어 뜨려 내부 전도도가 떨어짐을 의미한다.

### 3.3. $LiFePO_4$ 활물질 물리적 코팅 및 화학적 코팅 제조 결과

물리적 코팅이라 함은 코팅되는 활물질과 코팅하고자 하는 원료를 blade를 회전시켜 원료의 마찰력을 이용하여 코팅하는 방법으로 여러 가지 코팅 방법 중 가장 손쉬운 방법이라 하겠다.

물리적인 카본 코팅 중 건식 방법으로 코팅한 경우의 성능 및 코팅량에 따른 전지의 특성을 실험한 cycle test로써 bare의 경우로부터 1~6 wt%까지 카본량을 늘이면서 코팅하였다. 그 결과로 bare, 1~2 wt%까지의 전지들은 25cycle부터 심한 fading현상을 보였으며 4~6 wt%(125 mAh/g, 6 wt%)까지의 전지들은 fading면에서 보다 우수하였다. 이는 물리적인 방식으로 활물질 표면에 카본을 코팅한 경우 카본량이 많을수록 전도성이 향상됨을 보이는 경향이라고 할 수 있다. 그러나 6 wt%이상이 되면 활물질 밀도가 너무 낮고 바인더의 비율이 늘어나 전극밀도가 상당히 나빠지므로 그 이상은 실험하지 않는 것이 바람직하다. 이는 $LiFePO_4$ 활물질 표면에서 카본코팅이 진행되어 입자사이의 전도성이 높아져 온도에 대한 안정성이 확보된 것으로 보여 지며 전해질과의 전극계면에서의 Li 이온이 안정적으로 탈 삽입 되어지는 것을 의미한다. Fig. 6는 코팅량에 대한 충/방전 변화를 나타내었다.

물리적인 코팅층의 존재 여부를 확인하기 위하여 TEM(Transmission electron microscopy)을 사용하여 활물질 표면의 코팅층을 확인하였다. Fig. 7은 물리적

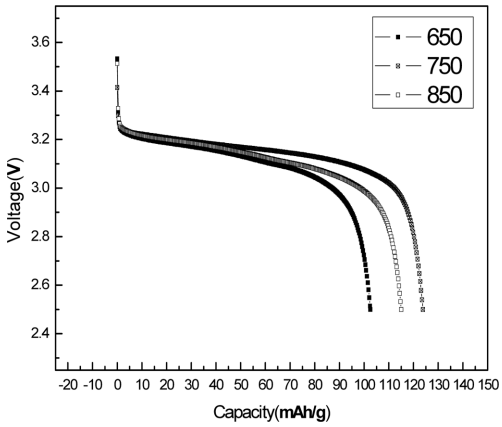


**Fig. 5. Charge-discharge curves of $LiFePO_4$ composites heat treatment at various temperature.(a)650°C, (b)750°C, (c)850°C.**

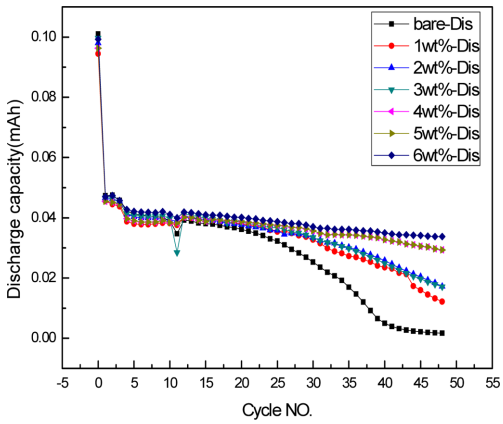


**Fig. 6. Charge-Discharge curves of $LiFePO_4$/C composites by physical coating method at various carbon contents.**

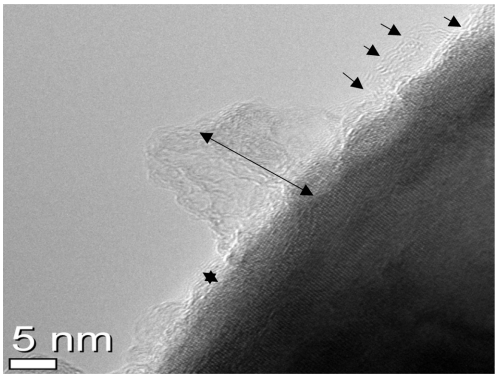


**Fig. 7. TEM image of $LiFePO_4$/C composites at physical coating method.**

코팅에 대한 결과로써 전체적으로 평균치는 약 5 nm 내외의 코팅층이 존재하지만 코팅의 두께가 일정치 못한 것을 알 수 있다.

물리적 코팅 결과를 토대로 코팅층의 강도 및 균일성을 더욱 확보하고자 화학적 코팅을 실시하였으며 이때 전지 실험조건은 4.0~2.5 V의 영역에서 1C-rate의 전류로 측정하였다.

Fig. 8은 carbon이 코팅된 $LiFePO_4$ 활물질의 경우 코팅을 처리하지 않은 물질과 비교하여 cycle특성이 크게 개선 된 결과를 얻을 수 있었으며, 방전용량 또한 높은 것을 확인 할 수 있었다. Bare-$LiFePO_4$ 활물질을 이용한 전지의 경우 초기 용량 100 mAh/g의 용량을 발현하였으나 지속적으로 감소하기 시작하여 싸이클이 진행되는 동안 85 mAh/g까지 fading 현상이 생기는 것을 알 수 있었으며, 화학적 코팅된 $LiFePO_4$($LiFePO_4$/C) 활물질을 이용한 전지의 경우 130 mAh/g의 초기용량이 aging이 되며 상승하기 시작

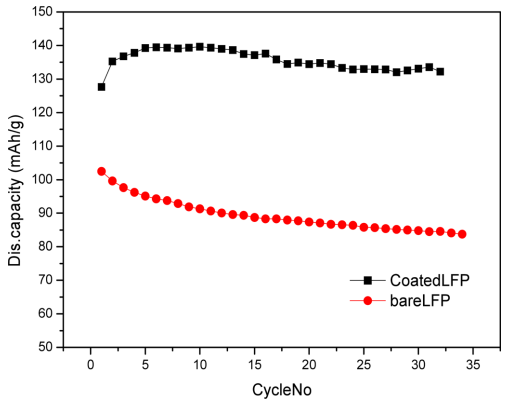


**Fig. 8. Charge-Discharge curves of $LiFePO_4$/C composites by chemical coating method.**

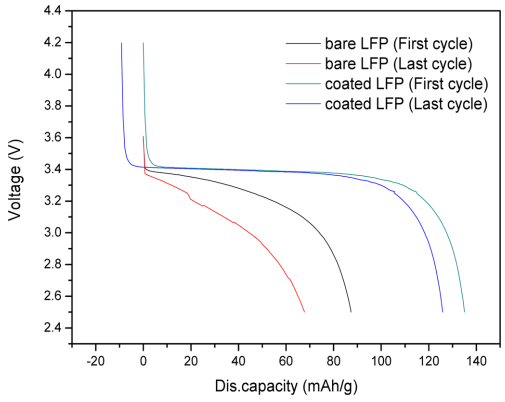


**Fig. 9. Discharge curves of $LiFePO_4$/C composites by chemical coating methode.**

하여 135~140 mAh/g(1C-rate)로 bear-$LiFePO_4$ 활물질 보다 약 40%정도의 용량이 더 발현된 것을 알 수 있다. 이는 carbon의 코팅의 결과로 $LiFePO_4$ 입자표면을 전기적으로 활성화시켜서 입자간의 전기 전도도를 개선시키고 충/방전 속도의 향상을 가져와 나타난 현상으로 해석할 수 있다.

Fig. 9는 화학적 코팅 전지의 방전 곡선의 결과이다. 화학적 코팅된 $LiFePO_4$($LiFePO_4$/C) 입자의 방전 곡선에서 알 수 있듯이 충/방전 시 3.4~3.5 V의 평탄 전압을 나타냈다. 이는 Li 이온의 탈삽입과정 중 $LiFePO_4$는 $FePO_4$의 heterosite로의 전환이 용이하게 이루어져 Li이 잘 빠져 나감을 의미한다. 동일한 전류밀도(0.1C)로 충전하여 방전 시 전압 vs. 용량 곡선을 나타내었다. 화학적 코팅된 $LiFePO_4$($LiFePO_4$/C) 활물질의 경우 방전 전압과 방전 용량이 감소함에도 불구하고 방전 시 평탄전압구간은 유지하는 결과를 나타내었다. Cycle이 증가함에 따라 충방전 평탄 전압의 차이가 벌어지기는 하지만 코팅하지 않은 물질에 비해 큰 차이가 나지 않는 것을 볼 수 있는데, 이는 카본이 코팅됨에 따라 전자의 이동이 용이해졌기 때문으로 해석할 수 있다.

화학적인 코팅층의 존재 여부 및 물리적 코팅과의 차이점을 찾기 위하여 TEM(Transmission electron microscopy)을 사용하여 활물질 표면의 코팅층을 확인하였다. Fig. 10은 화학적 코팅에 대한 결과로써 전체적으로 2~3 nm내외의 코팅층이 균일하게 존재하는 것을 알 수 있었다. 이 결과로 물리적인 카본 코팅방법보다 화학적 코팅법이 활물질 표면에 더욱 균일한 코팅이 가능함을 알 수 있었다.

Fig. 11은 $Al_2O_3$의 nanocomposite을 투입하여 그 특성을 조사한 방전량에 대한 결과이며 2 wt%를 투입한 결과가 132 mAh/g로 가장 우수하였으며 이는

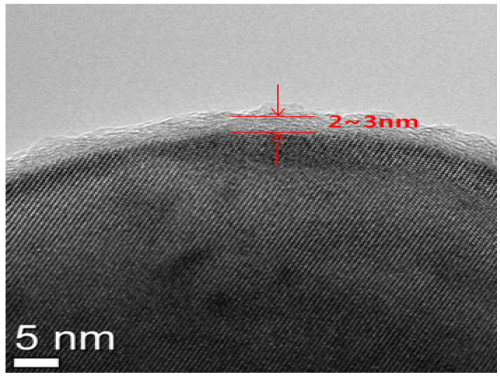


**Fig. 10. TEM image of $LiFePO_4$/C composites at chemical coating methode.**

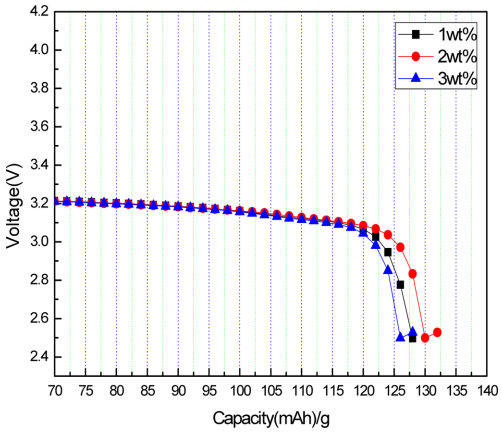


**Fig. 11. $LiFePO_4$ composites synthesized with additive($Al_2O_3$).**

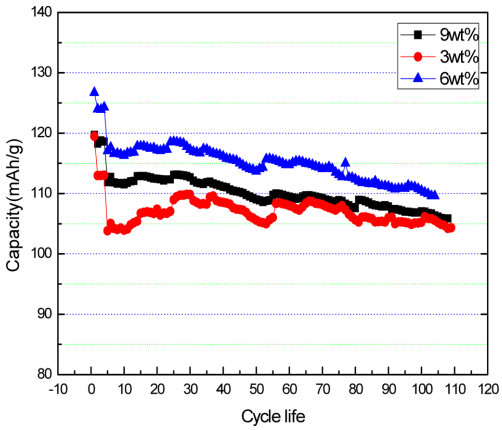


**Fig. 13. $LiFePO_4$ composites synthesized with additive($SiO_2$).**

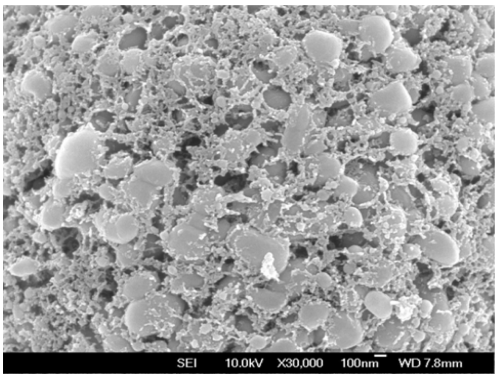


**Fig. 12. SEM image $LiFePO_4$ composites synthesized with additive($Al_2O_3$).**

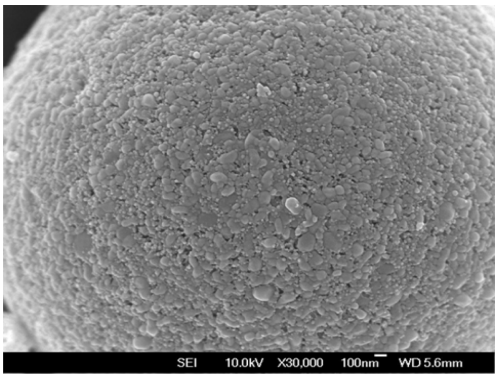


**Fig. 14. SEM image $LiFePO_4$ composites synthesized with additive($SiO_2$).**

nano particle들이 활물질 pore내부에 존재하여 다공성 구조 형성에 많은 영향을 끼치고 있음을 보여주고 있다. Fig. 12는 $Al_2O_3$를 첨가했을 때 활물질 표면에 대한 형상에 대한 SEM 결과를 나타내었다. 입자의 형상에서 알 수 있듯이 활물질 표면이 다공성이 많이 발달된 구조를 형성함이 뚜렷하게 확인 가능하며 이로써 전해질과의 접촉면이 넓어져 이온 전도성이 뛰어난 활물질 제조가 가능함을 알 수 있었다. 또 다른 nanocomposite으로 $SiO_2$를 사용한 방전량에 대한 결과를 Fig. 13에 나타냈으며 110 mAh/g의 결과를 보였는데 $SiO_2$가 첨가되었을 때 Fig. 14의 입자형상을 분석한 결과 pore를 형성하여 전해질 투입에 대한 Li이온의 원활한 출입을 도울 것으로 생각했던 것과 달리 오히려 $LiFePO_4$ 표면에 박혀 전해질의 함침을 돕지 못하고 활물질간 사이를 채우는 것으로 나타났다. 이로 인해 전해질이 모입자 까지 리튬이온의 확산될 수 있는 경로가 줄어들어 오히려 반응 사이트의 감소가 그 원인으로 판단된다.

## 4. 결 론

공침 합성법으로 $FePO_4$ 전구체를 합성하였으며 이때 온도조건에 의한 합성법으로 80°C 합성한 활물질이 반응온도 차에 의한 합성에서 미 반응물 없이 깨끗하게 제조 되었다. 기계화적 합금법(MA)에 의한 합성에서 Li:$FePO_4$의 몰비는 1:1로 합성되었으며 열처리 온도는 750°C에서 합성된 활물질이 125 mAh/g (1C-rate)으로 가장 용량이 많이 발현하였다. 물리적 카본코팅에서는 6 wt%가 125 mAh/g으로 가장 우수하였으나 이보다 높은 카본 함량에 대해서는 입자의 밀도가 너무 낮아져 전극 성형에 어려움이 있어 진행하지 않았다. 화학적 코팅 방식으로 활물질 표면을 개질할 경우 물리적 코팅보다 안정한 구조의 전기화학적 충/방전 효과가 있었으며 용량 측면에서도 130~140 mAh/g으로 크게 향상 되었고 TEM 분석을 통해서도 균일한 코팅층이 형성되어 있는 것을 확인할 수

있었다. porous구조를 형성하기 위한 실험에서는 nano beads로 사용된 $Al_2O_3$를 2 wt% 첨가한 $LiFePO_4$ 활물질이 132 mAh/g으로 가장 우수하였으며, SEM 분석에서도 $Al_2O_3$가 균일하게 배열됨을 확인하였고 다공성의 구조가 발달됨을 확인하였으며 $SiO_2$를 투입한 실험에서는 3 wt% 비율의 $LiFePO_4$ 활물질이 110 mAh/g으로 가장 성능이 우수하였으나 용량 측면에서는 $Al_2O_3$보다 다소 감소하는 경향을 보았으며 오히려 입자가 다공성 형성을 저해한다는 결과를 SEM 분석을 통해서 확인하였다.

## References


1. Sebastian Kraas, Annalena Vijn, Mareike Falk, Boris Ufer, Bjoern Luerßen, Jürgen Janek, Michael Fröba, *Solid State Chemistry* 1, 24 (2014).
2. A.K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc*., 144, 1188 (1997).
3. D. Mogan, A. Van der Ven, and G. Cender, *Electroche. Solis-State Lett.,* 7, A30 (2004).
4. M.S. Whittingham, Y. Song, S. Lutta, P. Y. Zavalij, and N.A. Cheronva, *J. Mater. Chem.*, 15, 3362 (2005).
5. A. Yamada and S.-C. Chung, *J. Electrochem. Soc.,* 148, A960 (2001).
6. A. Yamada, et al., *J. Power Source,* 119, 232 (2003).
7. A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc*., 144 (1997).
8. A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada, J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.,* 144, 1609 (1997).
9. S.Y. Chung, J.T. Bloking, Y.M. Chiang, *Nat. Mater* 1, 123 (2002).
10. J. Molenda, A. Stoklosa, T. Bak, *Solid State Ionics* 36, 53 (1989).
11. Y. Shimakawas, T. Numata, J. Tabuchi, *J. Solid State Chem.,* 131, 138 (1997).
12. H. Huang, S.C. Yin, L.F. Nazar, *Electrochem. Solid State Lett*., 4, A170 (2001).
13. K. Zaghib, J. Shim, A. Guer, P. Charest, K.A. Striebel, *Electrochem. Solid State Lett.,* 8, A207 (2005).
14. A.D. Spong, G. Vitins, J.R. Owen, *J. Electrochem. Soc.,* 152, A2376 (2005).