

## 수열법을 이용한 LiFePO<sub>4</sub>의 전기화학적 특성

김은미, 전대규, 한정희, 백형렬, 구할본, 박복기\*, 손명모\*\*  
전남대학교 전기공학과, 호원대학교 전기공학과\*, 대구공업대학 보석귀금속디자인과\*\*

### Electrochemical Properties of LiFePO<sub>4</sub> Cathode Materials by Hydrothermal Method

En-Mei Jin, Dea-gue Jun, Zhen-Ji Han, Hyoung-Ryoul Beak, Hal-Bon Gu, Bok-Kee Park\*, Myung-Mo Son\*\*  
Dept. of Eng., Chonnam National Univ., Dept. of Electrical Eng., Howon National Univ.\*, Daegu Technical College\*\*

**Abstract** : Olivine LiFePO<sub>4</sub> cathode materials were synthesized by hydrothermal reaction, and coated by carbon black. The powders were characterized by the X-ray diffraction. LiFePO<sub>4</sub>/Li cells were characterized electrochemically by charge/discharge experiments and ac impedance spectroscopy. The result showed the discharge capacity of LiFePO<sub>4</sub>/Li cell was 133 mAh/g at the first cycle, and 128 mAh/g at the 30th cycle, respectively.

**Key Words** : LiFePO<sub>4</sub>, Olivine, hydrothermal, Carbon coated.

#### 1. 서 론

휴대용 전자기기의 발달과 더불어 장시간의 고출력, 높은 에너지 밀도에 대한 요구가 증가되고 있다. 현재 리튬 이온 이차전지가 상용화되었고 이것을 비디오, 카메라, 휴대폰, 노트북 등의 휴대용기기의 전원으로 사용하고 있다[1]. 이미 상용화되어 있는 리튬 이온 2차전지의 정극 물질로는 LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>와 같은 층상 형 구조의 혼합물이 사용되어 왔으나 그의 고가와 친환경성이 떨어지므로 이들을 대체할 수 있는 물질이 개발되어 왔다. 그를 대체할 물질로 올리빈 구조인 LiFePO<sub>4</sub>는 경제성 및 환경적인 측면에서 새로운 양극소재로 대두되었다[2-3]. 본 연구에서는 수열법을 이용하여 LiFePO<sub>4</sub> 정극활물질을 제조하고 카본블랙을 첨가하여 정극활물질의 전기화학적 특성을 향상시키고자 하였다.

#### 2. 실험

본 연구에서 정극활물질 LiFePO<sub>4</sub>를 제조하기 위하여 LiOH·H<sub>2</sub>O(Aldrich Co. 99.95%), FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O(Aldrich Co. 99+%), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(Aldrich Co. 99.999+%), C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub> (Aldrich Co. 99+%)을 출발물질로 하여 제조하였다. 우선 LiOH·H<sub>2</sub>O(Aldrich Co.)를 증류수에 용해시켜 1M의 수용액을 제조하여 LiOH 용액에 3 : 1 : 1 : 0.2의 몰비에 따라 혼합하여 150℃에서 수열법을 진행하였다. 수열법을 진행한 400℃에서 열처리하여 정극활물질을 합성하였다. 열처리는 1h 동안 고 순도 질소 분위기에서 수행하였다. 충·방전시 사이클 특성을 향상시키기 위하여 카본블랙을 첨가하였다.

정극 제조에 사용된 정극 물질 분말의 결정구조, 불순물 함유정도를 파악하기 위하여 Righku사의 Dmax/1200 X-선 회절 분석기를 사용하였다. 이때 주사범위(=2θ)는 10°~80°였고, 주사속도는 5°/min이었다. X-선은 Ni-filter로 단색화 시킨 CuKα선이었다.

정극 제조는 정극활물질에 25wt%의 Sp-270을 첨가하였고

5wt%의 PVDF(polyvinylidene fluoride)를 결합제로 사용하여 NMP(N-methyl pyrrolidene) 용매에 녹여 균일하게 혼합하였다. 정극의 집전체로 사용된 Al foil의 단면에 정극활물질 slurry를 도포한 다음 1시간동안 90℃로 건조하였다. 건조된 정극을 회전 압착기로 압착하여 2×2cm<sup>2</sup>의 면적으로 slitting하여 24시간동안 110℃에서 진공 건조하여 제조하였다. LiFePO<sub>4</sub>를 정극활물질로 사용한 cell의 산화·환원 반응의 가역성을 알아보기 위하여 1M LiPF<sub>6</sub>/EC-DMC(1:1)의 전해액을 사용하여 LiFePO<sub>4</sub>/Li cell을 구성하였고, WonATech사의 WBCS3000 충·방전기를 사용하여 충·방전을 실행하였다. 전압 영역은 2.5~4.3V로 하고 전류밀도는 0.1mA/cm<sup>2</sup>로 하였다. LiFePO<sub>4</sub>/Li cell 조립은 glove box 내에서 진행하였다. 정극의 충·방전 시 cell 내부의 계면의 특성과 cell 저항을 측정하기 위하여 교류 임피던스를 측정하였다. 측정에 Zahner Electric의 IM6 Impedance measurement system 장비를 사용하였고, 진폭은 10mVrms로 하고, 주파수는 2MHz~10mHz로 변화시키면서 측정하였다.

#### 3. 결과 및 검토

그림 1은 수열합성하여 제조된 LiFePO<sub>4</sub> 정극 활물질의 결정구조를 분석하기 위하여 측정한 X-선 회절 분석 결과를 나타내고 있다. 이 결과는 분말에 대한 JCPDS card의 표준 X-선 회절 피크의 위치와 비교하여 LiFePO<sub>4</sub>와 LiFePO<sub>4</sub>/C 정극 활물질은 olivine 구조를 나타낸것을 확인하였다.

그림 2는 제조한 정극활물질을 정극으로, 금속 리튬을 음극으로 사용하였을 때 충·방전 시 방전용량을 나타내었다. 400℃에서 열처리 하지 않았을 경우, 그림으로부터 첫 사이클에서 75mAh/g의 방전용량 값을 나타내었고, 400℃에서 열처리 시 첫 사이클 방전용량이 149mAh/g의 높은 방전용량을 나타내었지만 사이클 진행함에 따라 용량감소가 심하다. 정극활물질의 전기화학적 특성 향상을 위하여 카본블랙을 5wt% 첨가 시 133mAh/g의 방전용량을 나타내었다.

카본블랙의 첨가량이 많을수록 용량이 다소 감소되었다.

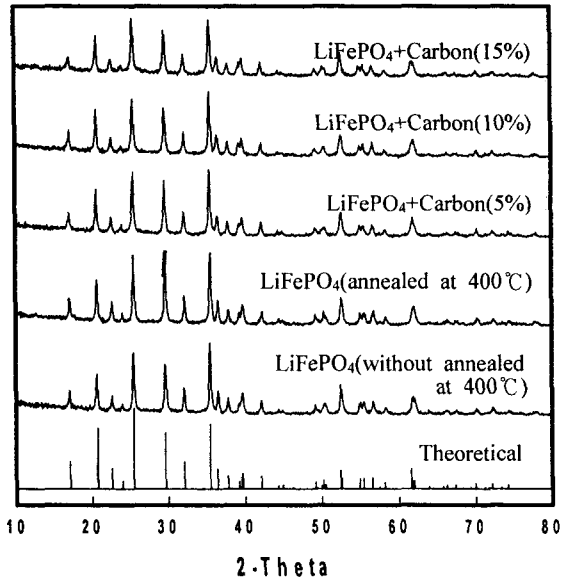


Fig.1. XRD patterns of LiFePO<sub>4</sub> materials.

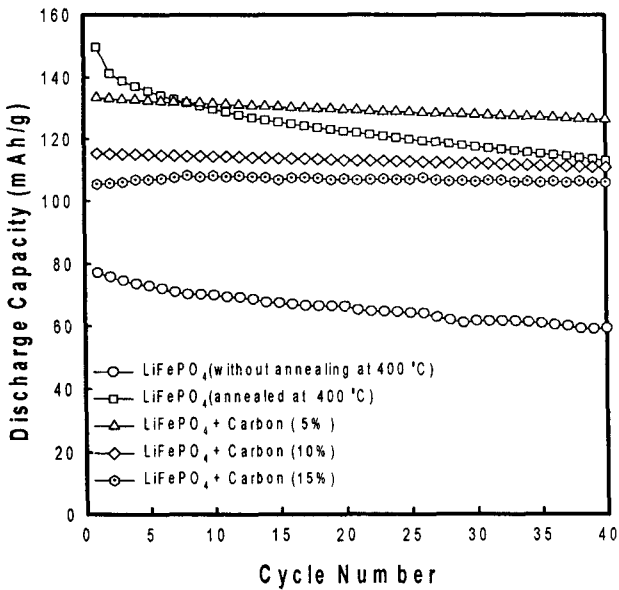


Fig.2. Discharge capacity of LiFePO<sub>4</sub>/Li cells.

그림 3은 카본블랙을 5wt% 첨가하여 열처리한 LiFePO<sub>4</sub>/C 정극활물질로 구성된 cell을 상온에서 충·방전 시 측정된 임피던스 스펙트럼이다. 정극 저항은 첫 사이클 방전 후에 정극 저항은 약 20Ω를 나타내었고, 5 사이클 후에는 정극 저항이 21Ω, 7 사이클 후에는 정극 저항이 22Ω 정도의 전기화학적으로 안정화되었음을 알 수 있었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 LiFePO<sub>4</sub> 정극 활물질을 수열합성하여 제조하였고, X-선 회절 분석의 결과 제조한 LiFePO<sub>4</sub> 정극 활

물질은 olivine구조를 나타내었다. 400℃에서 열처리 하지 않은 LiFePO<sub>4</sub>/Li cell의 방전용량은 75mAh/g의 낮은 값을 나타내었고, 400℃에서 열처리한 정극 활물질은 첫 사이클에 149mAh/g의 높은 방전용량을 나타내었지만 사이클 진행함에 따라 용량감소가 심하였다. 정극 활물질의 전기 화학적 특성을 향상시키기 위하여 카본블랙을 첨가하였는데 첨가량이 많아질수록 용량이 감소되었고, 카본블랙을 5wt%를 첨가하였을 경우, 첫 사이클에 133mAh/g의 방전 용량을 나타내었고, 사이클 진행함에 따라 용량감소가 거의 나타나지 않았다.

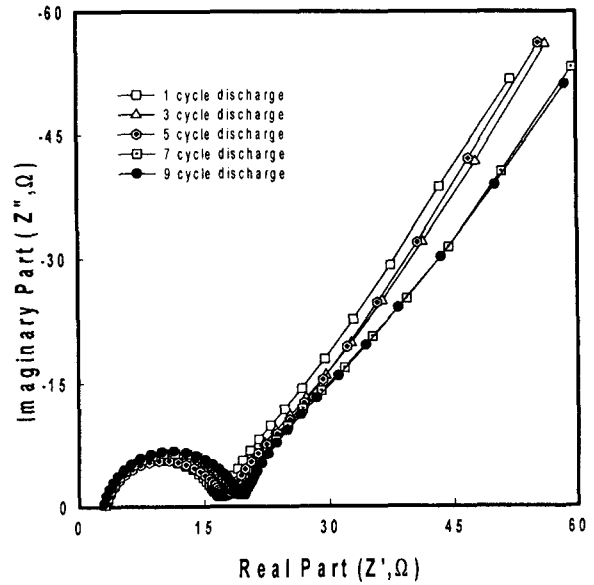


Fig. 3. AC Impedance spectra of LiFePO<sub>4</sub>-carbon(5%)/Li cell with cycling.

#### 감사의 글

본 연구는 전남대학교 고품질 전기전자 부품 및 시스템 연구센터의 연구비 지원에 의해 연구 되었습니다.

#### 참고 문헌

- [1]. 조영재, 김종욱, 구활분, "리튬리머 전지용 LiMnO<sub>2</sub>의 milling에 따른 충방전 특성", 한국전지학회 2001년도 학술 발표회 초록집, Vol.1, No.1, 2001.
- [2]. 전대규, 구활분, "리튬 폴리머 전지용 LiFe<sub>x</sub>Mn<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub> 정극활물질의 전기화학적 특성", 한국전기전자재료학회 하계학술대회 논문집, Vol.6, p424-425, 2005.
- [3]. Shigehisa Tajimi, Yosuke Ikeda, Kazuyoshi Uematsu, Kenji Toda, Mineo Sato, "Enhanced electrochemical performance of LiFePO<sub>4</sub> prepared by hydrothermal reaction." Solid State Ionics Vol. 175, 2004, p.287-290.