

## 리튬폴리머전지용 정극활물질 LiFePO<sub>4</sub>의 전기화학적 특성

### Electrochemical Properties of LiFePO<sub>4</sub> Cathode Materials for Lithium Polymer Batteries

공명철<sup>1</sup>, 김현수<sup>1,a</sup>, 구활본<sup>2</sup>  
(Mingzhe Kong<sup>1</sup>, Hyun-Soo Kim<sup>1,a</sup>, and Hal-Bon Gu<sup>2</sup>)

#### Abstract

LiFePO<sub>4</sub> has been received attention as a potential cathode material for the lithium secondary batteries. In our study, LiFePO<sub>4</sub> cathode active materials were synthesized by a solid-state reaction. It was modified by coating TiO<sub>2</sub> and carbon in order to enhance cyclic performance and electronic conductivity. TiO<sub>2</sub> and carbon coatings on LiFePO<sub>4</sub> materials enhanced the electronic conductivity and its charge/discharge capacity. For lithium polymer battery applications, LiFePO<sub>4</sub>/solid polymer electrolyte (SPE)/Li and LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>/SPE/Li cells were characterized by a cyclic voltammetry and charge/discharge cycling. The electrode with LiFePO<sub>4</sub>-carbon-TiO<sub>2</sub> in PVDF-PC-EC-LiClO<sub>4</sub> electrolyte showed promising capacity of above 100 mAh/g at 1C rate.

**Key Words** : Cathode, Coating, Polymer battery, LiFePO<sub>4</sub>, LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>

#### 1. 서 론

리튬폴리머전지는 리튬이온 전도성 고분자 전해질과 리튬이온의 intercalation/deintercalation이 가능한 가역적 정극과 부극으로 구성된 고체형 전지이다[1]. 고분자 전해질은 리튬이온 전도체와 정극과 부극의 격리막 역할을 동시에 수행한다. 리튬폴리머전지는 액체 전해질을 사용하지 않기 때문에 파손시 누액이 없고, 박막전지에서 적층에 따른 대용량화가 용이하다는 장점이 있다. 또한, 제조공정의 단순화가 가능하며 전지를 장착하는 전자기기의 공간에 맞게 자유롭게 만들 수 있다[2-5].

새로운 정극 소재로 주목되고 있는 올리빈(olivine) 구조의 LiFePO<sub>4</sub>는 가격이 저렴하고 환경

친화적이며, 열적 안정성이 우수한 장점을 가지고 있다. 또한 리튬금속에 대하여 3.5 V의 평탄한 전위와 170 mAh/g의 높은 이론용량을 갖고 있어서, LiCoO<sub>2</sub>의 대체물질로 연구개발이 활발히 진행되고 있다[6-8]. 그러나 LiFePO<sub>4</sub>는 전도성과 사이클 특성이 낮은 것이 단점이며, 이를 개선하기 위하여 가격이 저렴하고 비활성이며 전도성이 우수한 물질을 코팅하는 방법이 많은 관심을 끌고 있다[9].

본 연구에서는 저가의 정극재료인 LiFePO<sub>4</sub>의 문제점인 전기전도도를 향상시키기 위하여 TiO<sub>2</sub> 및 carbon을 혼합한 LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> 및 LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>-carbon 정극활물질을 고상반응법으로 합성하고 전기화학적 특성에 대하여 고찰하였다. 또한, 이를 적용한 리튬폴리머전지를 제작하여 전기화학적 특성에 대하여 평가하였다.

1. 한국전기연구원 전지연구그룹  
(경남 창원시 성주동 28-1)
  2. 전남대학교 전기공학과
- a. Corresponding Author : hskim@keri.re.kr

접수일자 : 2006. 1. 19  
1차 심사 : 2006. 4. 10  
심사완료 : 2006. 5. 14

#### 2. 실험

LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>와 LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>-carbon의 제조

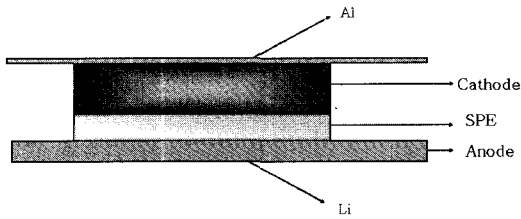


그림 1. 리튬폴리머전지의 구성.

Fig. 1. Design of lithium polymer battery.

를 위하여  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Aldrich Co.),  $\text{TiO}_2$  (Aldrich Co.),  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  및  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (Aldrich Co.)를 출발 물질로 사용하였다. 질량비에 따라 혼합한 후 carbon을 6 wt% 첨가하여 24시간동안 ball-milling 하고, 펠렛으로 만든 후 열처리하여 정극활물질을 합성 하였다. 열처리는 5 °C/min의 승온속도로 온도를 올린 후 600 °C에서 24 h 동안 고순도 질소 분위기에서 하였다.

전극 제조에 사용된  $\text{LiFePO}_4\text{-TiO}_2$ 와  $\text{LiFePO}_4\text{-TiO}_2\text{-carbon}$  분말의 결정성, 결정구조 및 불순물 함유 여부를 파악하기 위하여 Rigaku사의 Dmax/1200 X-선회절분석기를 사용하였다. 이 때 주사범위는 10° ~ 80°였고, 주사속도는 2°/min이었다. X-선은 Ni-filter로 단색화 시킨 CuK $\alpha$ 선이였다. 또한 Hitachi사의 주사전자현미경 (scanning electron microscope; SEM)을 사용하여 표면형상을 관찰하였다.

전극활물질에 15 wt% 및 30 wt%의 카본(sp-270)을 도전체로 첨가하였고 PVDF (polyvinylidene fluoride)를 결합제로 15 wt% 첨가하여 NMP (N-methyl-pyrrolidene) 용매에 녹여 균일하게 혼합하였다. 전극의 집전체로 사용된 Al foil의 단면에 정극활물질 슬러리를 도포한 다음 90 °C에서 1시간 동안 건조하였다. 건조된 정극을 회전 압착기로 압착하여 2 x 2 cm<sup>2</sup>의 면적으로 절단하여 24시간 동안 110 °C로 진공 건조하여 제조하였다.

리튬폴리머전지의 기본구성은 그림 1에 나타낸 바와 같이 정극, SPE 및 부극으로 적층되어 있다. 전극에 사용되는 부극은 금속리튬을 사용하고 전해질은 고체 고분자전해질 (SPE; solid polymer electrolyte)을 사용하였다. 고체 고분자전해질은 PEO(poly(ethylene oxide))에  $\text{LiClO}_4/\text{EC}:\text{PC}$  (1:1)를 혼합하고, PVDF을 25 wt% 첨가하여 제조하였다.

$\text{LiFePO}_4\text{-TiO}_2$ 와  $\text{LiFePO}_4\text{-TiO}_2\text{-carbon}$  정극활물질의 faradic 반응에 의한 산화·환원 반응의 가

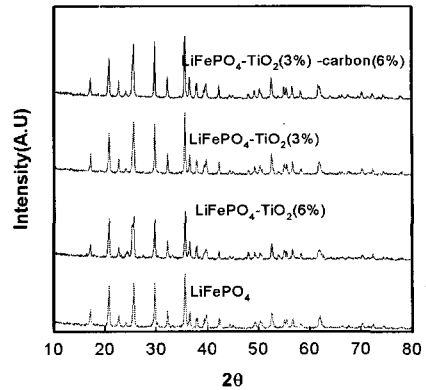


그림 2. 600 °C에서 24시간 열처리한  $\text{LiFePO}_4\text{-TiO}_2$ 와  $\text{LiFePO}_4\text{-TiO}_2\text{-carbon}$  정극 활물질의 X-선 회절패턴.

Fig. 2. X-ray patterns of  $\text{LiFePO}_4\text{-TiO}_2$  and  $\text{LiFePO}_4\text{-TiO}_2\text{-carbon}$  cathode material heat-treated at 600 °C for 24 h.

역성을 알아보기 위해 cyclic voltammetry를 실시하였다. 전압 영역은 2.0~4.6 V로 하였으며, 0.1 mV/sec의 주사속도로 하였다.

$\text{LiFePO}_4\text{-TiO}_2/\text{SPE}/\text{Li}$  및  $\text{LiFePO}_4\text{-TiO}_2\text{-carbon}/\text{SPE}/\text{Li}$  셀의 충방전 특성은 WBCS 3000 충방전기를 사용하여 평가하였다. 충방전 범위는 하한전압을 2.0 V로, 상한전압을 4.6 V (vs.  $\text{Li}/\text{Li}'$ )로 하였다.

$\text{LiFePO}_4\text{-TiO}_2/\text{SPE}/\text{Li}$ 과  $\text{LiFePO}_4\text{-TiO}_2\text{-carbon}/\text{SPE}/\text{Li}$  셀 내부의 계면 특성과 셀저항을 측정하기 위하여 교류 임피던스를 측정하였다. 측정에 사용된 장비는 Zahner Electric의 IM6 Impedance measurement system으로 진폭은 10 mV로 하고, 주파수는 2 MHz ~ 10 mHz로 변환시키면서 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

열처리하여 제조된 정극활물질의 결정구조를 분석하기 위하여 측정한 X-선회절분석 결과를 그림 2에서 나타내고 있다. 이 결과는 분말에 대한 JCPDS card의 표준 X-선 회절피크의  $\text{LiFePO}_4$  표준피크와 비교하여 일치하는 것을 확인하였다.  $\text{LiFePO}_4$  정극 활물질은 올리빈구조를 가지고 있으며[10,11], 구조의 형성 정도가 전기화학적 특성에 영향을 미치게 된다. 그림은 600 °C에서 열처리한 분말의 전체 피크가  $\text{LiFePO}_4$  구조와 일치함을 알 수 있었다.

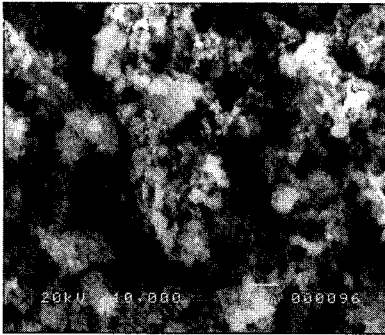


그림 3. LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>(3 %)-carbon(6 %)의 SEM 사진.

Fig. 3. SEM photograph of LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>(3 %)-carbon (6 %).

정극활물질의 표면 SEM 사진을 그림 3에 나타냈다. 그림에서 보듯이 LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>(3 %)-carbon(6 %)은 미세한 입자들이 클러스터를 형성하였으며 입자의 크기는 1 μm 이하가 주로 생성되었다.

그림 4는 열처리하여 얻어진 LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>(3 %)-carbon(6 %)을 사용하여 고분자 전해질 내에서 셀을 구성하고 2.0 V~4.6 V의 전압영역에서 0.1 mV/sec의 주사속도로 측정한 순환전압전류 특성을 나타낸 것이다. 충전에 해당하는 산화과정은 Li<sup>+</sup> 이온이 deintercalation되기 시작하여 3.6 V에서 산화피크가 나타났으며 방전에 해당하는 Li<sup>+</sup> 이온이 intercalation 과정인 LiFePO<sub>4</sub>의 환원과정에서는 3.3 V 영역에서 환원피크가 나타났다[12].

제조된 LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>/SPE/Li 셀을 0.1C의 전류율에서 충방전시 초기 방전곡선을 그림 5에 나타냈다. 그림에서 보듯이 6 wt% carbon과 3 wt% TiO<sub>2</sub>를 혼합하여 합성한 정극활물질의 초기 방전용량은 147 mAh/g이며, 정극활물질의 이용율은 86 %이었다. 충방전효율은 97 %로 높게 나타났다. 또한 carbon을 첨가하지 않고 TiO<sub>2</sub>만 첨가하여 열처리한 LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>의 방전전압의 평탄영역이 다소 낮게 나타났다.

그림 6은 LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>(3 %)-carbon(6 %) 활물질에 도전제를 30 wt% 혼합하여 제조한 LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>-carbon/SEP/Li 셀의 전류밀도에 따른 초기 방전용량을 나타낸 것이다. 6 wt% carbon과 3 wt% TiO<sub>2</sub>를 혼합하여 합성한 LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>-carbon 정극활물질을 0.12 C의 전류율로 충방전시

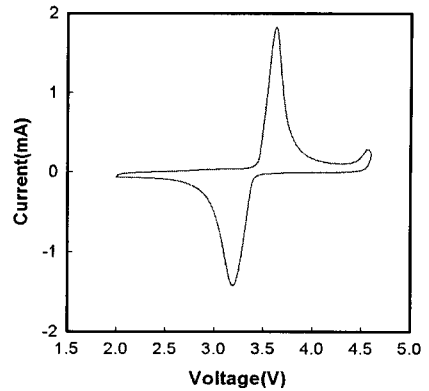


그림 4. LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>(3 %)-carbon(6 %)/SPE/Li 셀의 순환전압전류 특성.

Fig. 4. Cyclic voltammogram of LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>(3 %)-carbon(6 %)/SPE/Li cell.

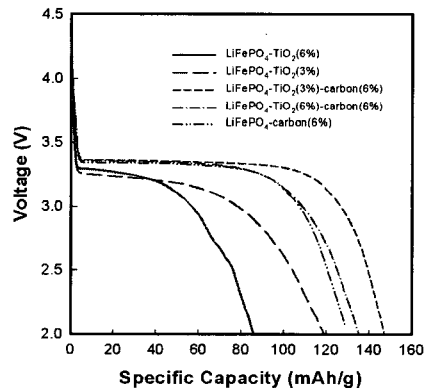


그림 5. 0.1 C에서의 LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>/SPE/Li 셀의 방전 특성.

Fig. 5. Discharge curves of LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>/SPE/Li cell at 0.1 C.

초기 방전용량은 170 mAh/g로 정극활물질의 이용율은 100 %이었고, 충방전효율도 99 %로 높게 나타났다. Pier Paolo Proisini 등은 carbon을 10 wt% 첨가하여 온도 80 °C, 저전류에서 초기방전용량이 170 mAh/g이었다고 보고하였다[13]. 또한 전류밀도가 증가함에 따라 LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>-carbon/SPE/Li 셀의 방전전압의 평탄영역이 낮아지는 경향을 보였다. LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>-carbon 전극은 1 C의 높은 전류율에서도 100 mAh/g 이상의 우수한 고율방전 특성을 나타냈다. 이러한 결과로서 carbon과 TiO<sub>2</sub>

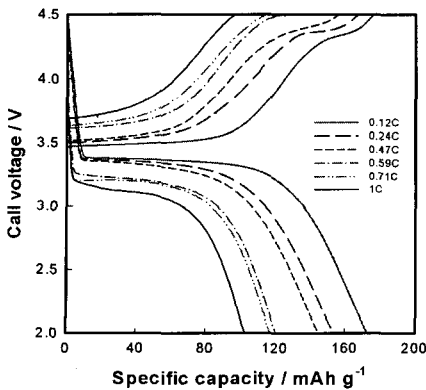


그림 6. 전류밀도에 따른 LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>(3 %)-carbon(6 %)/SPE/Li 셀의 충방전 특성.  
 Fig. 6. Charge/discharge curves of LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>(3 %)-carbon(6 %)/SPE/Li cells with various current densities.

를 첨가하여 열처리함으로써 LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>-carbon 정극활물질의 전기전도도가 향상되어 내부 저항이 줄어들고 충방전 특성이 개선됨을 알 수 있다. 이는 carbon 혹은 TiO<sub>2</sub>만 첨가하여 열처리한 LiFePO<sub>4</sub> 보다 높은 용량과 안정적인 충방전 사이클 특성을 나타내었다.

그림 7은 6 wt% carbon과 3 wt% TiO<sub>2</sub>를 첨가한 LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>-carbon/SPE/Li 셀의 상온 충방전시 측정된 임피던스 스펙트럼이다. LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>-carbon/SPE/Li 셀은 2 MHz에서 1 Hz까지의 고주파수 부분은 큰 반경을 갖는 반원과 1 Hz에서부터 10 mHz까지의 저주파수 영역에서는 경사를 보이는 직선이 존재하였다. 충방전을 하지 않은 초기 셀의 저항은 240 Ω이었으며, 첫 번째 방전후 셀의 저항은 60 Ω으로 감소하였지만 그 후부터는 점차적으로 증가하여 15번째 방전시 셀의 저항이 270 Ω으로 증가하였다. 고분자 전해질의 저항은 10 Ω에서 일정하였다. 이러한 내부저항 값은 LiFePO<sub>4</sub> 활물질에 비하여 LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>-carbon 활물질이 낮게 나타났다. 이는 LiFePO<sub>4</sub> 활물질에 carbon을 첨가함으로써 LiFePO<sub>4</sub>의 전기전도도가 향상되었기 때문으로 사료된다[14].

#### 4. 결론

본 연구에서는 다양한 혼합비에 따라 합성한 LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>와 LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>-carbon 정극활물질을 이용하여 LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>/SPE/Li과 LiFePO<sub>4</sub>-

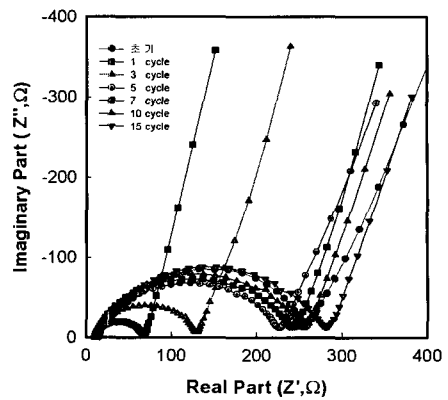


그림 7. 충방전 사이클에 따른 LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>(3 %)-carbon(6 %)/SPE/Li 셀의 임피던스 스펙트럼.  
 Fig. 7. Impedance spectra of LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>(3 %)-carbon(6 %)/SPE/Li cell with charge/discharge cycling.

TiO<sub>2</sub>-carbon/SPE/Li 셀을 구성하고 형태학 측정, 순환전압전류특성 및 충방전 특성 등의 전기화학적 특성을 연구한 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) X선 회절분석의 결과 600 °C의 열처리온도에서 24 h 동안 합성한 정극활물질은 올리빈구조를 나타냈다.
- 2) 합성한 LiFePO<sub>4</sub> 정극활물질은 3.6 V 영역에서 산화피크가 나타났으며 Li<sup>+</sup> 이온의 intercalation 과정인 환원과정에서는 3.3 V 영역에서 피크가 나타나는 우수한 가역성을 보였다.
- 3) 6 wt% carbon과 3 wt% TiO<sub>2</sub>를 첨가한 LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>-carbon/SPE/Li 셀의 충방전 특성과 전도도가 개선되어 높은 용량을 나타내었다.

#### 참고 문헌

- [1] M. Watanabe, S. Nagano, K. Sanui, and N. Ogata, "Ionic conductivity of network polymers from poly(ethylene oxide) containing lithium perchlorate", Polymer Journal, Vol. 18, No. 11, p. 809, 1986.
- [2] 김종욱, 문성인, 진봉수, 구할본, 윤문수, "이온전도성 Poly(ethylene oxide) 고분자전해질의 전도특성", 전기전자재료학회지, 8권, 4호, p. 412, 1995.

- [3] 김현수, 신정환, 나성환, 엄승욱, 문성인, 김상필, "PMMA IPN계 겔폴리머 전해질을 채용한 리튬이온폴리머전지의 전기화학적 특성", 전기전자재료학회논문지, 16권, 11호, p. 994, 2003.
- [4] 김현수, 김성일, 최관영, 문성인, 김상필, "리튬이온전지용 Urethane계 겔폴리머 전해질에 관한 연구", 전기전자재료학회논문지, 15권, 12호, p. 1033, 2002.
- [5] B. Kumar and J. D. Schafner, "An electrochemical study of PEO:LiBF<sub>4</sub> glass composite electrolytes", J. Power Source, Vol. 47, p. 63, 1994.
- [6] A. S. Andersson and J. O. Thomas, "The source of first-cycle capacity loss in LiFePO<sub>4</sub>", J. Power Source, Vol. 97-98, p. 498, 2001.
- [7] M. Higuchi, K. Katayama, Y. Azuma, M. Yukawa, and M. Suhara, "Synthesis LiFePO<sub>4</sub> cathode material by microwave processing", J. Power Source, Vol. 119-121, p. 258, 2003.
- [8] S. Yang, Y. Song, K. Ngala, P. Y. Zavalij, and M. S. Whittingham, "Performance of LiFePO<sub>4</sub> as lithium battery cathode and comparison with manganese and vanadium oxides", J. Power. Source, Vol. 119-121, p. 239, 2003.
- [9] K. S. Park, J. T. Son, H. T. Chung, S. J. Kim, C. H. Lee, K. T. Kang, and H. G. King, "Surface modification by silver coating for improving electrochemical properties of LiFePO<sub>4</sub>", Solid State Communications, Vol. 129, p. 311, 2004.
- [10] S. Franger, F. Le Cras, C. Bourbon, and H. Rouault, "Comparison between different LiFePO<sub>4</sub> synthesis routes and their influence on its physico-chemical properties", J. Power Sources, Vol. 119-121, p. 252, 2003.
- [11] S. L. Bewlay, K. Konstantinov, G. X. Wang, S. X. Dou, and H. K. Liu, "Conductivity improvements to spray-produce LiFePO<sub>4</sub> by addition of carbon source", Materials Letters, Vol. 58, p. 1788, 2004.
- [12] N. Ilchev, Y. Chen, S. Okada, and J. Yamaki, "LiFePO<sub>4</sub> storage at room and elevated temperatures", J. Power Sources, Vol. 119-121, p. 749, 2003.
- [13] P. Paolo Prosini, D. Zane, and M. Pasquali, "Improved electrochemical performance of a LiFePO<sub>4</sub>-based composite cathode", Electrochim. Acta, Vol. 46, p. 3517, 2001.
- [14] Z. Chen and J. R. Dahn, "Reducing carbon in LiFePO<sub>4</sub>/C composite electrodes to maximize specific energy, volumetric energy, and tap density", J. Electrochem. Soc., Vol. 149, p. A1184, 2002.