

## 수열법을 이용한 LiMnPO<sub>4</sub>의 충방전 특성

공명철, 구할본  
전남대학교 전기공학과

### Charge-discharge characteristics of LiMnPO<sub>4</sub> prepared by hydrothermal synthesis

Mingzhe Kong, Hal-Bon Gu

Dept. of Electrical, Chonnam National Univ.

**Abstract :** LiMnPO<sub>4</sub> particle were prepare by a hydrothermal reaction. The particles prepared by adding polyethylene glycol(PEG) and carbon to the starting reaction solution were fine crystalline in the range of 200-300nm. The discharge capacity of the sample as a lithium secondary battery was 25mAhg<sup>-1</sup> at 0.04mAcm<sup>-2</sup>, larger than that of the sample prepared by the hydrothermal method without PEG and carbon.

**Key Words :** Lithium battery, PEG, Hydrothermal reaction

#### 1. 서 론

리튬 이온 전지의 정극(양극) 활물질로는 LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 등이 사용되고 있고 높은 작동 전위 (above 4V vs. Li/Li+)을 갖고 있으며 충방전 용량은 150mAhg<sup>-1</sup> 이상으로 높게 나타났다. 정극 활물질은 반드시 열안정성이 우수하고 가격이 저렴하거나 환경 친화적 물질이어야 한다. 망간은 가격이 저렴하며 독성이 낮기 때문에 사람들의 관심을 끌고 있다. 또한 고온방법에 의한 제조는 입자들의 소결과 응집을 유발하여 이것이 입자들의 전기화학적 성능을 나쁘게 한다. 소결온도를 낮추거나 전도성 입자를 첨가하면 정극 활물질의 입자크기가 감소하여 소재의 용량이 개선되는 것으로 알려졌다. 그러나 LiFePO<sub>4</sub>인 경우 Fe<sup>3+</sup>의 불순물이 있으면 이러한 효과들이 없어지며, 이는 X-ray 분석으로도 항상 찾아지지 않는다. 따라서 수용액 계를 사용하는 저온에서 정극활물질을 합성하는 연구가 시작되었으며, 석출법, 졸-겔 공정 및 수열법이 포함되며 구성 원소들을 액상에서 혼합할 수 있으므로 미세한 입자와 높은 순도를 갖는 재료가 빠른 균일한 핵생성에 의해 만들어진다.

본 연구는 수열법을 사용하여 LiMnPO<sub>4</sub> 정극 활물질을 합성하고 전기화학적 특성 및 충방전 특성 등에 대하여 연구하였다.

#### 2. 실험

LiMnPO<sub>4</sub> 정극 활물질의 제조를 위하여 LiOH·H<sub>2</sub>O(Aldrich Co.), MnSO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O(Aldrich Co.), (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>(Aldrich Co.)를 출발 물질로 하여 제조하였다. LiOH·H<sub>2</sub>O를 증류수에 용해시켜 1M의 수용액을 얻은 후 얻어진 용액에 MnSO<sub>4</sub>·xH<sub>2</sub>O, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>분말을 Li:Mn:P=2:1:1 비율로 첨가한다. 또한 미세한 입자의 정극 활물질을 얻기 위해 PEG(polyethylene glycol: mean molecular weight of 380-420)를 첨가하였다. 용액을 혼합한

후 테플론 용기에 넣고 고압솥을 사용하여 170℃에서 5시간 동안 열처리하였다. 열처리하여 얻어진 용액을 실온에서 냉각한 후 침전된 물질을 필터를 이용하여 여과시켜 110℃에서 24시간 동안 건조기에서 건조하였다. 건조한 침전물의 도전성을 증가시키기 위해 carbon 15wt% 첨가하여 400℃에서 1시간 동안 고순도 질소 분위기에서 소결하였다.

정극 제조에 사용된 LiMnPO<sub>4</sub>분말을 결정성, 결정구조, 불순물 함유 정도를 파악하기 위하여 Rigaku사의 Dmax/1200 X-선 회절분석기를 사용하였다. 이때 주사 범위(2θ)는 10°-80°이었고, 주사속도는 5°/min이었다. X-선은 Ni-filter로 단색화 시킨 CuKα였다. 얻어진 분말의 형태학을 관찰하기 위하여 Transmission electro microscope(TEM)을 사용하였다.

정극 활물질에 15wt%의 SP-270을 도전제로 첨가하고 PVDF(Polyvinylidene fluoride)를 결합제로 15wt%첨가하여 NMP(N-methylpyrrolidene)용매에 녹여 균일하게 혼합하였다. 정극의 집전체로 사용된 Al foil의 단면에 정극활물질 slurry를 도포한 다음 1시간 동안 90℃로 건조하였다. 건조된 정극을 회전 압착기로 10μm두께로 압착하여 2\*2cm<sup>2</sup>의 면적으로 slitting하여 24시간 동안 110℃로 진공 건조하여 제조하였다.

LiMnPO<sub>4</sub>/Li cell의 충·방전 특성은 LiPF<sub>6</sub>/EC-DEC (1:1)로 사용하여 cell을 구성하고 WBC3000충방전기를 사용하여 충·방전 실험을 하였다. 충·방전 범위는 하한전압을 2.0V로 상한전압을 4.6V vs Li/Li<sup>+</sup>으로 하였다.

#### 3. 결과 및 검토

수열법으로 제조된 LiMnPO<sub>4</sub> 정극 활물질의 결정구조를 확인하기 위하여 X-선 회절 측정된 결과를 그림 1에서 나타내고 있다. 이결과는 분말에 대한 JCDs card의 표준 X-선 회절피크의 위치와 비교하여 일치하는 것을 확인하

었다.  $\text{LiMnPO}_4$  정극 활물질은 olivine 구조를 가지고 있으며, 구조의 형성 정도가 전기화학적 특성에 영향을 미치게 된다. 그림은 수열법으로 제조된 분말의 전체 피크가 고상법 제조에 의한  $\text{LiMnPO}_4$  구조와 일치함을 알 수 있었다.

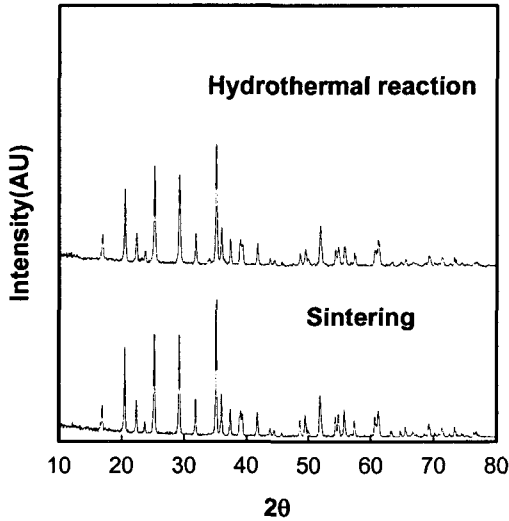


그림 1. 수열법에 의한  $\text{LiMnPO}_4$  정극 활물질 X-선 회절 패턴.

PEG와 carbon을 첨가하여 얻어진 정극 활물질의 표면 TEM 사진을 그림 2에서 나타냈다. 그림에서 보듯이 주로 200-300nm의 입자가 생성 되었으며  $\text{LiMnPO}_4$  결정체 주위에 비결정체인 carbon이 있음을 확인할 수 있었다.

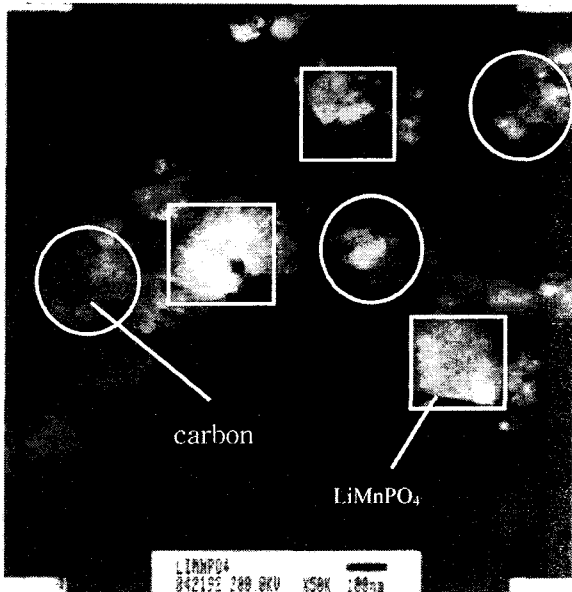


그림 2. 수열법에 의한  $\text{LiMnPO}_4$  정극 활물질의 TEM 사진.

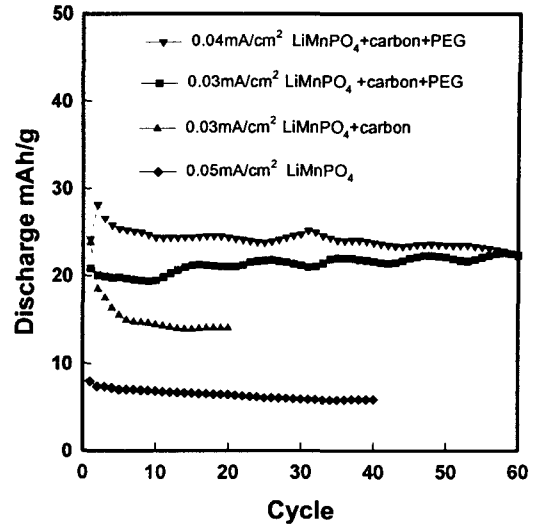


그림 3.  $\text{LiMnPO}_4/\text{Li}$  cell의 충·방전 특성.

수열법에 의해 제조된  $\text{LiMnPO}_4$  정극 활물질을  $\text{LiMnPO}_4/\text{Li}$  cell을 구성한 후 충·방전 곡선을 그림 3에서 나타냈다. 그림에서 보듯이 정극 활물질의 사이클 특성이 우수하였으며 또한 PEG와 carbon을 첨가하여 제조한  $\text{LiMnPO}_4/\text{Li}$  cell의 충·방전 용량이 PEG와 carbon을 첨가하지 않은 것에 비해 높게 나타났다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 수열법에 의해 제조된  $\text{LiMnPO}_4$  정극 활물질을 이용하여  $\text{LiMnPO}_4/\text{Li}$  cell을 구성하고 X-선 회절 측정 및 충·방전 특성을 연구한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 수열법에 의해 제조된  $\text{LiMnPO}_4$  분말은 olivine 구조를 가지고 있으며 전체 피크가 고상법에 의해 제조된  $\text{LiMnPO}_4$  구조와 일치함을 알 수 있었으며 입자의 크기는 200-300nm 이었다. 또한 첨가한 carbon은 TEM 사진으로부터 확인할 수 있었다.
2. PEG와 carbon을 첨가 하였을 때 충·방전 용량은 carbon 혹은 PEG를 첨가하지 않았을 때 보다 증가 하였다.

#### 감사의 글

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

#### 참고 문헌

[1]. Shigehisa Tajimi, Yosuke Ikeda, Kazuyoshi Uematsu, Kenji Toda and Min대 Sato, "Enhanced electrochemical performance of  $\text{LiFePO}_4$  prepared by hydrothermal reaction", Solid State Ionics, Vol. 175, p. 287-290, 2004.