

## 리튬 폴리머 전지용 $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ 정극활물질의 전기화학적 특성

전대규, 구할본  
전남대학교 전기공학과

### The electrochemical properties of $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ cathode materials for lithium polymer batteries

Dae-Kyoo Jun and Hal-Bon Gu

Dept. of Electrical Eng., Chonnam National Univ.

**Abstract :** The purpose of this study is to research and develop  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$  cathode for lithium polymer batteries.  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$  cathode active materials were prepared using a solid-state reaction by adding carbon black to the synthetic precursors. We investigated cyclic voltammetry and charge/discharge cycling of  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4/\text{SPE}/\text{Li}$  cells. The discharge capacity of  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$  was 126mAh/g and 110mAh/g at 1st and 10th cycle.

**Key Words :** Olivine, Cathode, Charge/Discharge, cyclic voltammetry

### 1. 서 론

최근에 리튬 폴리머 전지의 정극활물질로서 olivine 구조를 가지는  $\text{LiMPO}_4$  ( $M=\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ )의 연구가 활발해지고 있다.  $\text{LiMPO}_4$ 계로 구성된 정극 활물질은 좋은 가역성을 보이며, 높은 에너지밀도를 가지고 있어 리튬 폴리머 전지용 정극 활물질로서 우수한 전기화학적 특성이 기대되는 물질이다. 특히,  $\text{LiMnPO}_4$ 는 저가이며, 무공해 자원으로써 주목되고 있으나, 아직까지의 연구에서는 낮은 이온전도성과 에너지밀도를 보여 주고 있다. 이러한 문제점의 해결을 위해 전도성 물질을 첨가하거나, 전이금속이온을 첨가하는 방식이 제안되었다.[1-4]

본 연구에서는 리튬 폴리머 전지의 고에너지 밀도 및 저자간 정극 활물질의 개발을 위해 전이금속 산화물인  $\text{LiMnPO}_4$ 에 전도성 물질인 carbon-black과 전이금속이온 Fe를 첨가하고, 고상법으로 제조한  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$  composite 전극을 이용한 리튬 폴리머 전지 cell의 전기화학적 특성 및 충·방전 특성 등의 연구를 수행하였다.

### 2. 실험

$\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ 의 제조를 위하여  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ (Aldrich Co.),  $\text{MnCO}_3$ (Aldrich Co.),  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich Co.) 및  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Aldrich Co.)를 출발 물질로 하여 제조하였다. 질량비에 따라 혼합한 후 카본 블랙을 5 wt% 첨가하여 12h 동안 ballmilling하였다. 분말을 pellet으로 만든 후 열처리하여 정극 활물질을 제조하였다. 열처리는 600°C에서 승온 5°C/min의 속도로 24h 동안 고순도 질소 분위기에서 수행하였다.

전극 활물질 70wt%에 20wt%의 SP-270을 도전체로 첨가하였고 10wt%의 PVDF(polyvinylidene fluoride)를 결합제로 첨가하여 NMP(N-methyl pyrrolidene) 용매에 녹여 균일하게 혼합하였다. 전극의 집전체로 사용된 Al foil의 단면

에 정극 활물질 slurry를 도포한 다음 1시간동안 90°C로 건조하였다. 건조된 정극을 회전 압착기로 압착하여  $2 \times 2\text{cm}^2$ 의 면적으로 slitting하여 24시간동안 100°C로 진공 건조하여 제조하였다.

고분자 전해질은 polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene (PVDF, kynal 2801)과 PMMA를 PC, EC 및  $\text{LiClO}_4$  혼합용액인 PC-EC- $\text{LiClO}_4$ 에 첨가하여 12시간동안 혼합하였다. 이 혼합용액을 90°C에서 15분 정도 열처리하여 고분자 전해질 필름을 제조하였다. 본 실험은 아르곤 가스 분위기의 dry box 내에서 행하였다.

전극 제조에 사용된  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$  분말을 결정성, 결정 구조, 불순물 함유정도를 파악하기 위하여 Rigaku사의 Dmax/1200 X-선 회절 분석기를 사용하였다. 이 때 주사범위 ( $=2\theta$ )는  $10^\circ \sim 80^\circ$  였고, 주사 속도는  $2^\circ/\text{min}$ 이었다. X-선은 Ni-filter로 단색화시킨  $\text{CuK}\alpha$ 선이었다.

$\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$  정극 활물질의 faradic 반응에 의한 산화환원 반응의 가역성을 알아보기 위해 25PVDFLiClO<sub>4</sub>EC<sub>10</sub>PC<sub>10</sub> 고분자 전해질을 사용하여 cyclic voltammetry를 실시하였다. 전압 영역은 2.0~4.8V로 하였으며, 주사 속도는 0.2 mV/sec 였다.  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4/\text{SPE}/\text{Li}$  cell의 충방전 특성을 알아보기 위하여 WBCS3000 충방전기를 사용하여 충방전 실험을 실시하였다. 충·방전 범위는 하한전압을 2.0V로 하고 상한전압을 4.6V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ 하였으며, 전류밀도는 0.2mA/cm<sup>2</sup>로 인가하였다.

### 3. 결과 및 검토

그림 1은 혼합된  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$ 를 600°C에서 열처리한 후 X선 회절분석 결과를 나타냈다. 각각 JCPDS card의 표준 X-선 회절 피크의 위치와 비교하여 일치하는 것을 확인하였으며, 열처리하여 제조된 정극활물질은 olivine 구조를 가지고 있으며,  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 의 결정성이 가장 좋을 수 있었다.

그림 2는  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4/\text{SPE}/\text{Li}$  cell의 측정된 순환전압전류 특성을 나타낸 것이다.  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 의 충전에 해당하는 산화 과정은  $\text{Li}^+$  이온이 deintercalation되기 시작하여 3.7V에서 산화피크가 나타났으며 방전에 해당하는  $\text{Li}^+$  이온의 intercalation 과정인  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 의 환원 과정에서는 3.4V 영역에서 환원 피크가 나타났다.

그림 3은  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4/\text{SPE}/\text{Li}$  Cell의 충방전시 방전 용량을 나타낸 것이다. 상한 전압을 4.6V로 한 경우의  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ 는 초기와 10사이클에서 방전용량은 각각 1cycle, 10cycle에서 126mAh/g, 110mAh/g으로 안정적으로 나타났다. 그림 3에 삽입된 그림은  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{SPE}/\text{Li}$

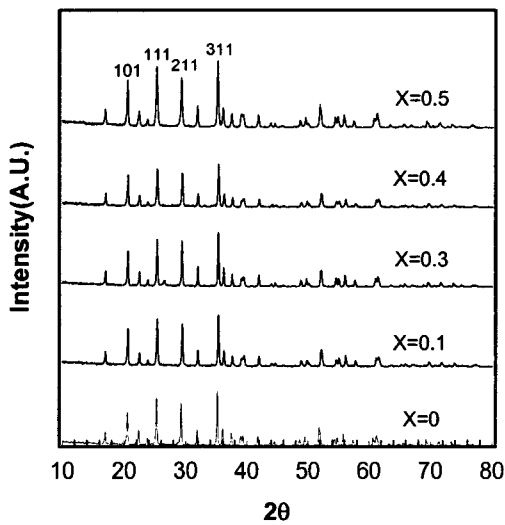


Fig. 1. XRD patterns of  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$  powders.

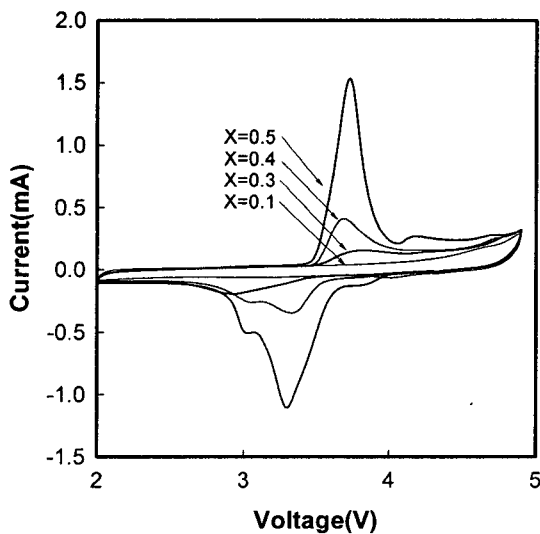


Fig. 2. Cyclic voltammogram of  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4/\text{Li}$  cells.

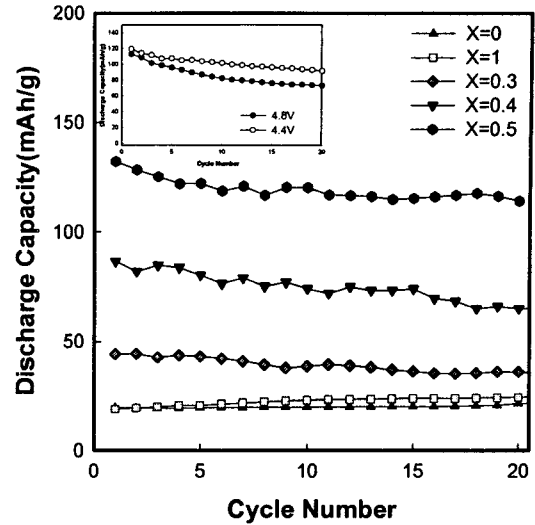


Fig. 3. Specific capacity of  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4/\text{Li}$  cells.

cell을 가지고 상한 전압을 각각 4.4V, 4.8V의 영역을 주었을 때의 방전용량을 나타내었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는  $\text{LiMnPO}_4$ 정극활물질의 전자전도성과 에너지밀도를 향상시키기 위하여 카본과 Fe를 첨가하여 실험한 결과, X-선 회절 분석의 결과  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4$  정극활물질은 olivine 구조를 가지고 있으며,  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{SPE}/\text{Li}$  cell은 3.7V영역에서 산화피크가 나타났으며,  $\text{Li}^+$  이온의 intercalation 과정인 3.4V영역에서 환원피크가 나타났다.  $\text{LiFe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{PO}_4/\text{SPE}/\text{Li}$  cell의 방전 용량은 Fe첨가에 따라 증가를 하였지만, 사이클에 따른 낮은 방전효율을 보였으며,  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{SPE}/\text{Li}$  cell은 상한 전압을 4.6V로 하였을 때 가장 안정적인 방전 특성을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

전남대학교 고품질 전기전자 부품 및 시스템 연구센터의 연구비 지원에 의해 연구되었음.

#### 참고 문헌

- [1] K. Phadhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* 144(1997) 1188.
- [2] H. Huang, S.C. Yin, L.F. Nazar, *Electrochem. Solid-State Lett.* 4(2001) A170.
- [3] Z. Chen, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 149(2002) A1184.
- [4] S.Y. Chung, J.T. Blokin, Y.M. Chiang, *Nat. Mater.* 1(2002) 123.