

## 리튬 폴리머 전지 $\text{LiFePO}_4$ 의 전기화학적 특성

공명철, 구할본\*

전남대학교 전기공학과

### Electrochemical Properties of $\text{LiFePO}_4$ Electrodes for Lithium Polymer Battery

Mingzhe Kong and Hal-Bon Gu\*

Dept. of Electrical Eng., Chonnam National Univ.

#### · Abstract

$\text{LiFePO}_4$  is a potential candidate for the cathode material of the lithium polymer batteries.  $\text{LiFePO}_4$  cathode active materials were synthesized by coating on the  $\text{LiFePO}_4$  was tried using  $\text{TiO}_2$  and carbon in order to increase cyclic performance and electronic conductivity. Highly dispersed on the particles enhances the electronic conductivity and increases the capacity. For lithium polymer battery applications,  $\text{LiFePO}_4/\text{SPE}/\text{Li}$  and  $\text{LiFePO}_4\text{-TiO}_2/\text{SPE}/\text{Li}$  cells were characterized electrochemically by cyclic voltammetry and charge/discharge cycling. The  $\text{LiFePO}_4\text{-carbon-TiO}_2$  cathode in PVDF-PC-EC- $\text{LiClO}_4$  electrolyte showed high capacity at high current density.

**Key Words** : Cathode; coating; polymer battery

#### 1. 서 론

새로운 양극 소재로 주목되고 있는 올리빈 구조의  $\text{LiFePO}_4$ 는 가격이 저렴하고 환경 친화적, 열안정성이 우수한 장점을 가지고 있다. 또한 리튬금속에 대하여 3.5V의 평탄한 전위와 170mAh/g의 높은 이론용량을 갖고 있어  $\text{LiCoO}_2$ 의 대체물질로 연구개발이 활발히 진행되고 있다[1-4].

리튬 폴리머 전지는 리튬 이온 전도성 고분자 전해질과 리튬 이온의 intercalation/deintercalation이 가능한 가역적 정극과 부극으로 구성된 고체형 전지이다[5-9]. 고분자 전해질은 리튬 이온 전도체와 정극과 부극의 separator 역할을 동시에 수행한다. 리튬 폴리머 전지는 액체 전해질을 사용하지 않기 때문에 파손시 누액이 없고, 박막전지에서 적용에 따른 대용량화가 용이하다는 장점이 있다. 또한, 제조공정의 단순화 및 전지 디자인을 장착하는 전자기기의 공간에 맞게 자유롭게 만들 수 있다

[10-13].

$\text{LiFePO}_4$ 는 전도성이 낮은 것이 단점 이었다.  $\text{LiFePO}_4$ 의 전도도와 사이클 특성을 증가시키기 위해 가격이 저렴하고 비활성 적이며 전도성이 우수한 물질을 coating하는 방법이 많은 관심을 끌어왔다[14-15].

본 연구는 리튬 폴리머 전지의 고에너지 밀도 및 저가인 정극을 개발하기 위하여  $\text{LiFePO}_4$ 와  $\text{LiFePO}_4\text{-TiO}_2$  전극 활물질을 고상 반응법으로 합성하고 전기화학적 특성, 충방전 특성 및 출력밀도 등에 대하여 연구하였다.

#### 2. 실험

$\text{LiFePO}_4$ 와  $\text{LiFePO}_4\text{-TiO}_2$ 의 제조를 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 하여 제조하였다. 질량비에 따라 혼합한 후 카본 블랙을 6wt% 첨가하여 24시간동안 ballmilling 하고,

pellet으로 만든 후 열처리하여 정극활물질을 합성하였다. 열처리는 600°C까지 승온 5°C/min의 속도로 24h 동안 고순도 질소 분위기에서 수행하였다.

전극 제조에 사용된  $\text{LiFePO}_4$ 와  $\text{LiFePO}_4\text{-TiO}_2$  분말을 결정성, 결정구조, 불순물 함유정도를 파악하기 위하여 Rigaku사의 Dmax/1200 X-선 회절 분석기를 사용하였다. 이 때 주사범위(2 $\theta$ )는 10°~80° 였고, 주사 속도는 2°/min이었다. X-선은 Ni-filter로 단색화 시킨 CuK $\alpha$ 선이였다. 또한 Hitachi사의 scanning electron microscope (SEM)을 사용하여 표면 조직을 관찰 하였다.

전극활물질에 15, 30wt%의 카본을 도전재로 첨가하였고 PVDF(Polyvinylidene fluoride)를 결합제로 15wt% 첨가하여 NMP(N-methylpyrrolidene) 용매에 녹여 균일하게 혼합하였다. 전극의 집전체로 사용된 Al foil의 단면에 정극활물질 slurry를 도포한 다음 1시간 동안 90°C로 건조하였다. 건조된 정극을 회전 압착기로 압착하여 2×2cm<sup>2</sup>의 면적으로 slitting하여 24시간동안 110°C로 진공 건조하여 제조 하였다.

$\text{LiFePO}_4$ 와  $\text{LiFePO}_4\text{-TiO}_2$  정극활물질의 faradic 반응에 의한 산화·환원 반응의 가역성을 알아보기 위해 25PVDF/LiClO<sub>4</sub>/EC<sub>10</sub>/PC<sub>10</sub> 고분자 전해질을 사용하여 cyclic voltammetry를 실시하였다. 전압 영역은 2.0~4.6V로 하였으며, 0.1mV/sec의 주사속도로 하였다.  $\text{LiFePO}_4\text{/SPE/Li}$ 과  $\text{LiFePO}_4\text{-TiO}_2\text{/SPE/Li}$  cell의 충방전 특성을 알아보기 위하여 WBCS3000 충방전기를 사용하여 충방전 실험을 실시하였다. 충방전 범위는 하한전압을 2.0V로 상한전압을 4.6V vs. Li/Li<sup>+</sup>으로 하였다.

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

### 3. 결과 및 고찰

열처리하여 제조된  $\text{LiFePO}_4\text{-TiO}_2$  정극 활물질의 결정구조를 분석하기 위하여 측정한 X-선 회절 분석 결과를 그림 1에서 나타내고 있다. 이 결과는 분말에 대한 JCDs card의 표준 X-선 회절피크의

위치와 비교하여 일치하는 것을 확인하였다.  $\text{LiFePO}_4$  정극 활물질은 olivine 구조를 가지고 있으며, 구조의 형성 정도가 전기화학적 특성에 영향을 미치게 된다. 그림은 600°C에서 열처리한 분말의 전체 피크가  $\text{LiFePO}_4$  구조와 일치함을 알 수 있었다.

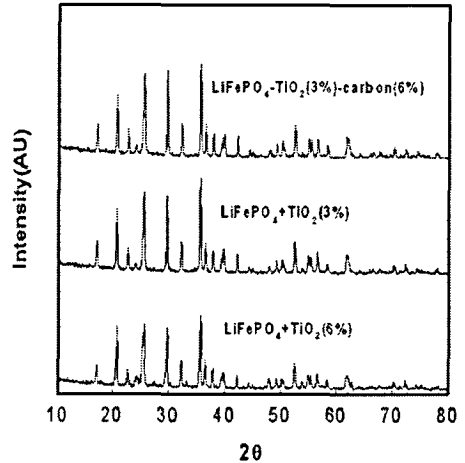


그림 1. 600°C에서  $\text{LiFePO}_4\text{+TiO}_2$ 와  $\text{LiFePO}_4\text{+carbon+TiO}_2$  정극 활물질의 X-선 회절패턴.

정극 활물질의 표면 SEM사진을 그림 2와 그림 3에서 나타냈다. 그림에서 보듯이  $\text{LiFePO}_4\text{-TiO}_2$ 는 미세한 입자들의 클러스터를 형성하였으며 입자의 크기는 1 $\mu\text{m}$  이하 입자가 주로 생성되었다.

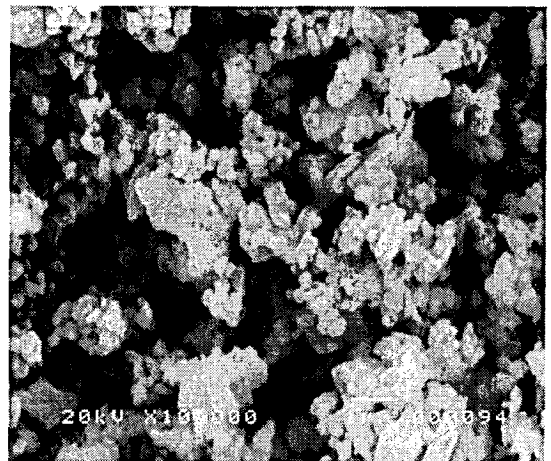


그림 2.  $\text{LiFePO}_4\text{+TiO}_2(3\%)$ 의 SEM 사진.

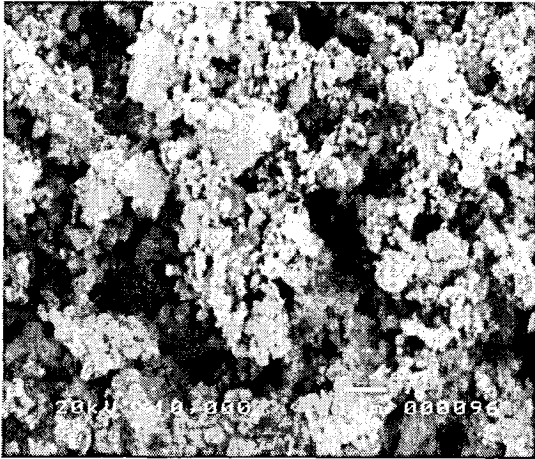


그림 3. LiFePO<sub>4</sub>+carbon(6%)+TiO<sub>2</sub>(3%)의 SEM 사진.

그림 4과 그림 5는 25PVDFLiClO<sub>4</sub>EC<sub>10</sub>PC<sub>10</sub>의 고분자 전해질에서 열처리하여 얻어진 LiFePO<sub>4</sub>와 LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>를 사용하여 LiFePO<sub>4</sub>/SPE/Li과 LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>/SPE/Li cell을 구성하고 2.0V~4.6V의 전압영역에서 0.1mV/sec의 주사속도로 측정된 순환전압전류 특성을 나타낸 것이다. 충전에 해당하는 산화 과정은 Li<sup>+</sup> 이온이 deintercalation 되기 시작하여 3.6V에서 산화피크가 나타났으며 방전에 해당하는 Li<sup>+</sup> 이온의 intercalation 과정인 LiFePO<sub>4</sub>의 환원 과정에서는 3.4V 영역에서 환원피크가 나타났다.

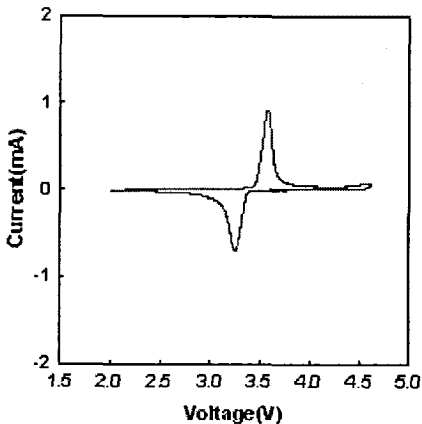


그림 4. LiFePO<sub>4</sub>/SPE/Li의 순환전류전위 특성.

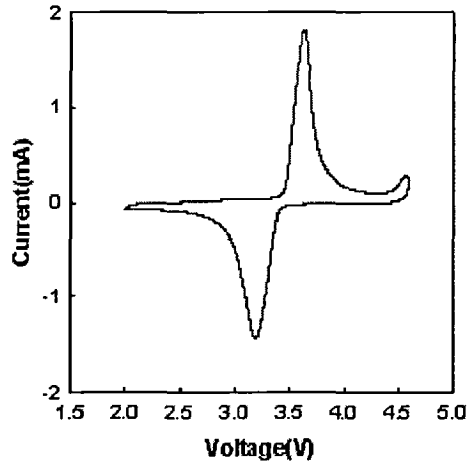


그림 5. LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>/SPE/Li의 순환전류전위 특성.

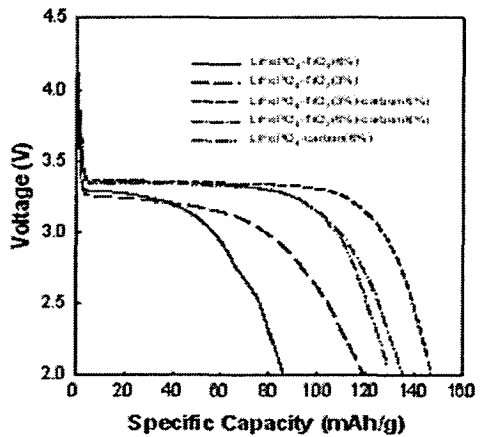


그림 6. LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>/SPE/Li cell의 방전 특성.

제조된 LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>/SPE/Li cell을 0.1C의 전류밀도에서 충방전시 초기 방전곡선을 그림 6에서 나타냈다. 그림에 보듯이 6wt%의 카본블랙과 3wt%의 TiO<sub>2</sub>를 혼합하여 합성한 LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>정극활물질의 초기 방전용량은 147mAh/g로 전극활물질의 이용율은 86%이었다. 충방전 효율은 97%로 높게 나타났다. 또한 카본블랙을 첨가하지 않고 TiO<sub>2</sub>만 첨가하여 열처리한 LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>의 방전 전압의 평탄 영역이 다소 낮게 나타났다.

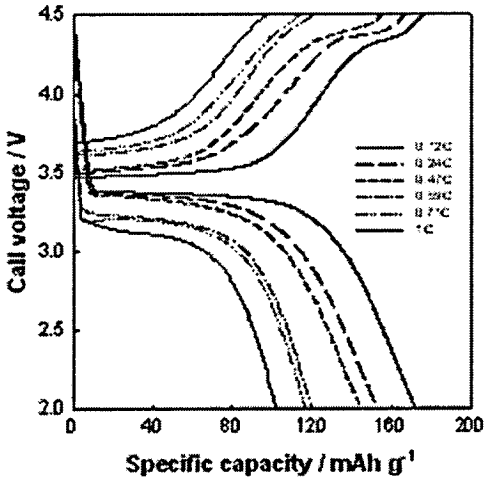


그림 7. 전류밀도에 따른 LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>/SPE/Li의 충·방전 특성

그림 7는 카본블랙 6wt%와 TiO<sub>2</sub>를 3wt% 첨가하여 열처리하여 얻어진 LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>에 도전제를 30wt% 혼합하여 제조한 LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>/SEP/Li cell의 전류밀도에 따른 초기 방전용량을 나타낸 것이다. 6wt%의 카본블랙과 3wt%의 TiO<sub>2</sub>를 혼합하여 합성한 LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> 정극활물질을 0.12C의 전류밀도로 충방전시 초기 방전용량은 170mAh/g로 정극활물질의 이용율은 100%이었다. 충방전 효율은 99%로 높게 나타났다. 또한 전류밀도가 증가함에 따라 LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>/SPE/Li cell의 방전 전압의 평탄 영역이 낮아지는 경향을 보였다. LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> 전극은 1C까지의 높은 전류밀도에서도 100mAh/g 이상의 우수한 고율방전 특성을 나타냈다. 이러한 결과로서 카본블랙과 TiO<sub>2</sub>를 첨가하여 열처리함으로써 LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> 정극활물질이 카본블랙 혹은 TiO<sub>2</sub>만 첨가하여 열처리한 LiFePO<sub>4</sub> 보다 높은 용량과 안정적인 충·방전 사이클 특성을 나타낸다는 것을 알 수 있다.

그림 8은 카본블랙 6wt%와 TiO<sub>2</sub>를 3wt% 첨가한 LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>/SPE/Li cell의 상온에서 충방전시 측정된 임피던스 스펙트럼이다. LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>/SPE/Li cell은 2MHz에서 1Hz까지 고주파부는 큰 반경을 갖는 반원과, 1Hz에서부터 10mHz까지의 저주파부 영역에서는 경사를 보이는 직선이 존재 하

였다. 충방전을 행하지 않은 초기 cell의 저항은 240Ω이었으며, 첫 번째 방전후 cell의 저항은 60Ω으로 감소하였지만 그 후 부터는 점차적으로 증가하여 15번째 방전시 cell의 저항이 270Ω으로 증가하였다. 고분자 전해질의 저항은 10Ω에서 일정하였다.

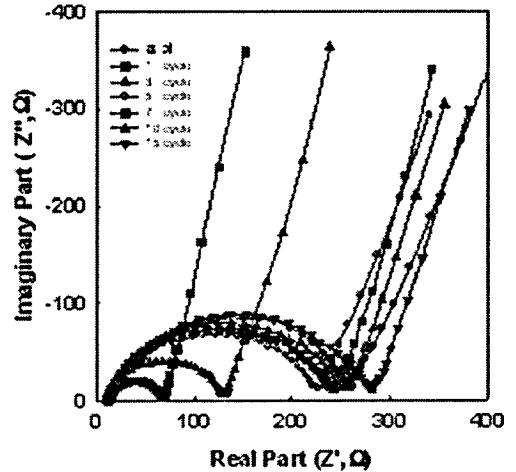


그림 8. 사이클에 따른 LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>/SPE/Li cell의 임피던스 스펙트럼.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 다양한 혼합비에 따라 합성한 LiFePO<sub>4</sub>와 LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> 정극활물질을 이용하여 LiFePO<sub>4</sub>/SPE/Li과 LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub>/SPE/Li cell을 구성하고 형태학 측정, 순환전압전류특성 및 충방전 특성 등의 전기화학적 특성을 연구한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. X선 회절분석의 결과 LiFePO<sub>4</sub> 정극 활물질은 olivine 구조를 가지고 있으며 600℃의 열처리 온도에서 24h 동안 합성하여 제조한 정극 활물질의 전체 피크가 LiFePO<sub>4</sub> 구조와 일치함을 알 수 있었다.
2. LiFePO<sub>4</sub>는 3.6V 영역에서 산화피크가 나타났으며 Li<sup>+</sup> 이온의 intercalation 과정인 LiFePO<sub>4</sub>의 환원 과정에서는 3.4V 영역에서 환원피크가 나타났다.
3. LiFePO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> 전극은 1C까지의 높은 전류밀도에서도 100mAh/g 이상의 우수한 고율방전 특성을 나타냈다. 이러한 결과로서 카본블랙과 TiO<sub>2</sub>

를 첨가하여 열처리함으로써  $\text{LiFePO}_4\text{-TiO}_2$  정극활물질이 카본블랙 혹은  $\text{TiO}_2$ 만 첨가하여 열처리한  $\text{LiFePO}_4$  보다 높은 용량과 안정적인 충방전 사이클 특성을 나타낸다는 것을 알 수 있었다.

### 감사의 글

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

### 참고 문헌

- [1] A. S. Andersson, J.O. Thomas, "The source of first-cycle capacity loss in  $\text{LiFePO}_4$ ", J. Power Source, Vol. 97-98, p. 498-502, 2001.
- [2] Masashi Higuchi, Keiichi Katayama, Yasuo Azuma, Megumi Yukawa, Manabu Suhara, "Synthesis  $\text{LiFePO}_4$  cathode material by microwave processing", J. Power Source, Vol. 119-121, p. 258-261, 2003.
- [3] S. L. Bewlay, K. Konstantinov, G. X. Wang, S. X. Dou and H. K. Liu, "Conductivity improvements to spray-produced  $\text{LiFePO}_4$  by addition of a carbon source", Materials Letters, Vol. 58, Issue 11, p. 1788-1791, 2004.
- [4] Shoufeng Yang, Yanning Song, Katana Ngala, Peter Y. Zavalij and M. Stanley Whittingham, "Perforance of  $\text{LiFePO}_4$  as lithium battery cathode and comparison with manganese and vanadium oxides", J. Power. Source, Vol. 119-121, p. 239-246, 2003.
- [5] M. Watanabe, S. Nagano, K. Sanui and Naoya Ogata, Polymer Journal, Vol. 18, No.11, p. 809-817, 1986.
- [6] Denis fauterx, Electrochemical Science and Technology, Vol. 135, No.9, p.2231, 1988.
- [7] G. Nagasubramanian, A. I. Atta and G. Halpert, J. Appl. Electrochem., Vol. 24, p. 298-302(1994).
- [8] K. M. Abraham and M. Alamgir, "Ambient Temperature Rechargeable Polymer-electrolyte Batteries", J. Power Source, Vol. 43-44, p. 195-208, 1993.
- [9] M. Alamgir and K. M. Abraham, J. Electrochem. Soc., Vol. 140, No.6, L96, 1993.
- [10] J. E. Weston and B. C. H. Steele, "Effects of Insert Fillers on the Mechanical and Electrochemical Properties of Li Salt-poly (ethyleneoxide) Polymer Electrolytes", Solid State Ionics, Vol. 7, p. 75-79, 1982.
- [11] F. Croce, S. Passerini and B. Scrosati, "Ambient Temperature Lithium Polymer Rocking-chair batteries", J. Electrochem. Soc., Vol. 141, p. 1405, 1994.
- [12] A. Hooper and J. M. North, "The Fabrication and Performance of All Solid State Polymer-based Rechargeable Li Cells", Solid State Ionics, Vol. 9-10, p. 1161-1166, 1983.
- [13] B. Kumar and J. D. Schaffer, "An Electrochemical Study of  $\text{PEO:LiBF}_4$  Glass Composite Electrolytes", J. Power Source, Vol. 47, p. 63-78, 1994.
- [14] 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  $\text{LiFePO}_4$ ", Solid State Communications, Vol. 129, p. 311-314, 2004.
- [15] S. L. Bewlay, K. Konstantinov, G. X. Wang, S. X. Dou, and H. K. Liu, "Conductivity improvements to spray-produce  $\text{LiFePO}_4$  by addition of a carbon source", Materials Letters, Vol. 58, p. 1788-1791, 2004.