

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

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

### The Advanced Research on Electrochemical Properties of LiFePO<sub>4</sub> Cathode Materials for Lithium Polymer Batteries.

Dae-Kyoo Jun, Jin En Mei, Han Zhen Ji, Hyung-Ryul Baek, Hal-Bon Gu and Bok-Kee Park\*  
Dept. of Electrical Eng., Chonnam National Univ., Dept. of Electrical Eng., Howon National Univ.\*

**Abstract :** The pure LiFePO<sub>4</sub>, carbon added LiFePO<sub>4</sub>(LiFePO<sub>4</sub>/C) and pyrene added LiFePO<sub>4</sub>(LiFePO<sub>4</sub>/P) are synthesized by using solid-state reaction. XRD patterns show no impurity phase in the three kinds of the cathode materials. The 10wt% pyrene added LiFePO<sub>4</sub> shows around 140mAh/g of discharge capacity at 3rd cycle compared to the pure LiFePO<sub>4</sub>. The carbon added LiFePO<sub>4</sub> shows 145mAh/g of discharge capacity at 3rd cycle and stable cycle-life compared to the others.

**Key Words :** Olivine, Cathode, Carbon, Pyrene, Charge/Discharge

### 1. 서 론

올리빈 구조의 LiFePO<sub>4</sub>는 리튬이온전지 및 리튬폴리머 전지의 정극활물질로서 기대되어 왔다. 다른 정극 활물질인 LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub> 및 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>와 비교하여 저가이며, 친환경적인 LiFePO<sub>4</sub>는 이론용량이 170mAh/g이며, 방전전위는 3.4V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)에서 평탄영역을 보이며, 우수한 사이클 안정성 및 좋은 가역적 특성 등을 보이고 있다. 그러나 아직까지의 연구에서는 낮은 이온전도성으로 인한 충분한 에너지밀도를 보여주지 못하고 있다. 이러한 문제점의 해결을 위해 결정의 미립자화 및 전도성 물질 또는 전이금속이온을 첨가하는 방식이 제안되었다.[1~4]

본 연구에서는 리튬폴리머전지의 정극활물질 LiFePO<sub>4</sub>의 전기화학적 특성 향상을 위하여, 전도성 물질인 카본과 열분해에 의한 카본생성물질인 피렌(C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>)을 출발물질에 첨가하여, 고상법으로 혼합한 후 열처리 한 각각의 정극활물질(LiFePO<sub>4</sub>, LiFePO<sub>4</sub>/C, LiFePO<sub>4</sub>/P)을 형태학 및 결정학적으로 비교하였으며, 제조한 LiFePO<sub>4</sub> composite 전극을 이용한 리튬폴리머전지 cell의 전기화학적 특성 및 충·방전 특성 등의 연구를 수행하였다.

### 2. 실험

LiFePO<sub>4</sub>의 제조를 위하여 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(Aldrich Co.), FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O(Aldrich Co.) 및 NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>(Aldrich Co.)를 출발 물질로 하여 제조하였다. 질량비에 따라 혼합한 후 카본 블랙(LiFePO<sub>4</sub>/C) 및 pyrene(LiFePO<sub>4</sub>/P)을 첨가하여 24h 동안 ballmilling하였다. 분말을 pellet으로 만든 후 열처리하여 전극 활물질을 제조하였다. 열처리는 650℃에서 승온 5℃/min의 속도로 24h 동안 고순도 질소 분위기에서 수행하였다.

전극 활물질 70wt%에 20wt%의 SP-270을 도전재로 첨가하였고 10wt%의 PVDF(polyvinylidene fluoride)를 결합제

로 첨가하여 NMP(N-methyl pyrrolidene) 용매에 녹여 균일하게 혼합하였다. 전극의 집전체로 사용된 Al foil의 단면에 정극 활물질 slurry를 도포한 다음 1시간동안 90℃로 건조하였다. 건조된 정극을 회전 압착기로 압착하여 2×2cm<sup>2</sup>의 면적으로 slitting하여 24시간동안 110℃로 진공 건조하여 제조하였다.

고분자 전해질은 polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene (PVDF, kynal 2801)과 PMMA를 PC, EC 및 LiClO<sub>4</sub> 혼합용액인 PC-EC-LiClO<sub>4</sub>에 첨가하여 12시간동안 혼합하였다. 이 혼합용액을 90℃에서 15분 정도 열처리하여 25PVDFLiClO<sub>4</sub>EC<sub>10</sub>PC<sub>10</sub> 고분자 전해질 필름을 제조하였다. 본 실험은 아르곤 가스 분위기의 dry box 내에서 행하였다.

전극 제조에 사용된 LiFePO<sub>4</sub> 분말을 결정성, 결정구조, 불순물 함유정도를 파악하기 위하여 Rigaku사의 Dmax/1200 X-선 회절 분석기를 사용하였다. 이 때 주사범위 (=2θ)는 10°~80° 였고, 주사 속도는 2°/min이었다. X-선은 Ni-filter로 단색화시킨 CuKα선이였다. 또한 형태학적특성은 TEM을 이용하여 분석되었다.

LiFePO<sub>4</sub>/SPE/Li cell의 충방전 특성을 알아보기 위하여 WBCS3000 충방전기를 사용하여 충방전 실험을 실시하였다. 충·방전 범위는 하한전압을 2.5V로 하고 상한전압을 4.0V vs. Li/Li<sup>+</sup>하였으며, 전류밀도는 0.1mA/cm<sup>2</sup>로 인가하였다.

### 3. 결과 및 검토

그림 1은 혼합된 LiFePO<sub>4</sub> 및 LiFePO<sub>4</sub>/C, LiFePO<sub>4</sub>/P를 650℃에서 열처리한 후 X-선 회절분석 결과를 나타냈다. 각각 JCPDS card의 표준 X-선 회절 피크의 위치와 비교하여 일치하는 것을 확인하였으며, 열처리하여 제조된 각각의 정극활물질은 olivine구조를 가지고 있으며, 카본 및 피렌첨가에 의한 불순물은 검출되지 않았다.

그림 2는 각각의 정극 활물질의 TEM사진을 나타내었다. LiFePO<sub>4</sub>/C에서 카본은 입자사이에 넓게 퍼져 있고, 입

자표면에 덮여 있는 반면에, LiFePO<sub>4</sub>/P는 입자표면에 cluster 형태로 둘러 쌓여 있음을 보였다.

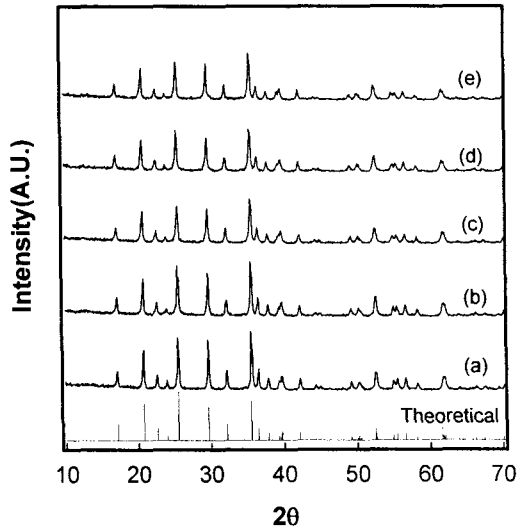


Fig. 1. XRD patterns of (a) LiFePO<sub>4</sub>, (b) carbon added 5wt%, (c) pyrene added 5wt%, (d) 10wt%, (e) 13wt%.

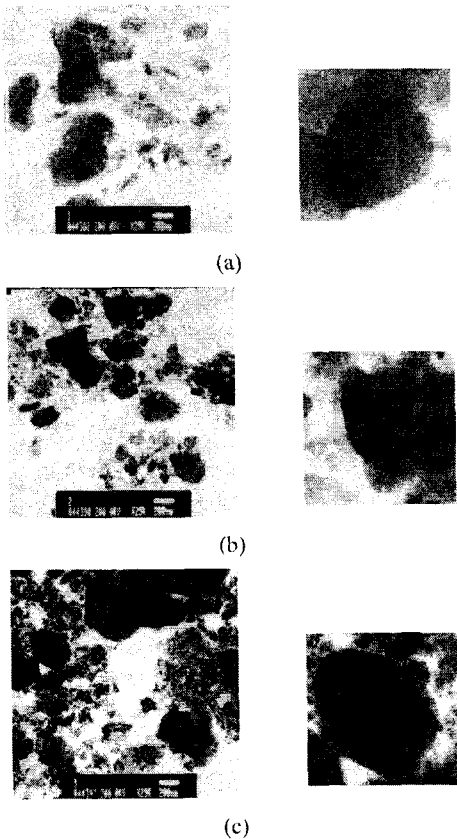


Fig. 2. TEM images of (a) LiFePO<sub>4</sub>, (b) carbon added LiFePO<sub>4</sub>, (c) pyrene added LiFePO<sub>4</sub>.

그림 3은 제조한 고분자 전해질 25PVDFLiClO<sub>4</sub>EC<sub>10</sub>PC<sub>10</sub>를 이용하여 구성된 LiFePO<sub>4</sub>/SPE/Li cell의 충·방전시 방전용

량을 나타낸 것이다. 순수 LiFePO<sub>4</sub>의 3사이클에서 방전용량은 125mAh/g이고, 피렌을 10wt% 첨가한 LiFePO<sub>4</sub>/P는 140mAh/g으로 증가하였다. 카본을 첨가한 LiFePO<sub>4</sub>/C의 경우는 145mAh/g으로 안정적인 사이클 특성을 보였다.

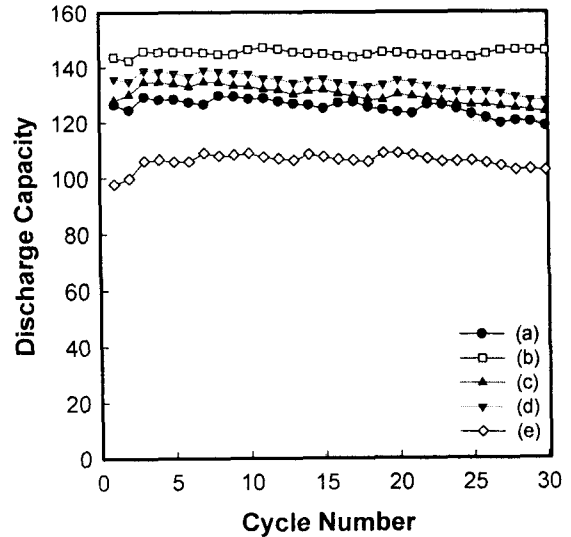


Fig. 3. Specific capacity of (a) LiFePO<sub>4</sub>, (b) carbon added 5wt%, (c) pyrene added 5wt%, (d) 10wt%, (e) 13wt%.

#### 4. 결론

전도성물질인 카본 및 피렌을 첨가한 경우 용량 향상을 확인 하였다. 피렌을 10wt% 첨가시 140mAh/g의 우수한 방전용량을 보였으나, 사이클 수명 특성이 양호하지 못함을 알 수 있었다. 카본 첨가한 LiFePO<sub>4</sub>/C의 경우에는 145mAh/g의 높은 방전용량을 나타냈고, 안정적인 충·방전 특성을 보였으며, 이는 카본 코팅의 형태학적인 특징으로 인한 전기화학적 특성임을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

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

#### 참고 문헌

- [1] K. Phadhi, K.S. Nanjundaswanmy J.B. Goodenough, J. Electrochem. Soc. 144(1997)1188.
- [2] S. J. Kwon, C. W. Kim, W. T. Jeong, K. S. Lee, J. Power Sources. 137(2004)93.
- [3] J. U. Kim, Y. J. Jo, G. C. Park, W. J. Jeong, H. B. Gu. J. Power Sources. 119-121(2004)686.
- [4] 공명철, 구활본, 한국전기전자재료학회, 춘계학술대회는문집, p5-9., 2005.