

## 탄소열환원법으로 제조한 $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 의 전기화학적특성

오송호, 최태일, 리광혁

현재 세계적으로 전기용품과 전자기구들이 광범히 리용되고있는데 이러한 제품들의 전원으로서는 리튬이온전지가 많이 리용된다.

$\text{LiFePO}_4$ 은 리론용량이  $170\text{mAh/g}$ 으로서 비교적 높으며 방전평탄성이 좋은것으로 하여 리튬이온전지의 양극재료로 전망이 크다. 그러나 이 재료는 전자전도성이 매우 낮은 결함이 있다.[1-3]

우리는 탄소열환원법으로  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 복합양극재료를 제조하고 그것의 전기화학적특성을 고찰하였다.

### 실험 방법

$\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 의 제조 분석순의  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 과  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ 을 일정한 량 혼합하고 여기에 탄소함량이 10질량% 되게 아세틸렌흑과 분산제로 적당한 량의 무수알콜을 넣는다. 행성식볼분쇄기로 6h동안 분쇄하고  $80^\circ\text{C}$ 에서 건조시킨 다음  $750^\circ\text{C}$ 의 불활성분위기에서 15h동안 유지하고 서서히 냉각시킨다. 다음 분쇄하여  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 양극재료를 제조하였다.

전극재료의 구조는 X선회절분석기(《Rigaku Miniflex》)로 해석하였다.

$\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 전극의 전기화학적특성평가방법 탄소열환원법으로 제조한  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 분말에 PTFE현탁액을 8질량% 되게 혼합하고 충분히 교반한 다음 증류수로 여러번 세척하여 유화제를 분리하고 분쇄한 후 건조로( $80^\circ\text{C}$ )에서 6h동안 건조시켰다. 이것을 전극형태에 절반정도로 깔고 그우에 두께가 0.03mm인 알루미늄그물(400메쉬)을 놓은 다음 나머지를 그우에 고르게 편다. 이것을 10MPa의 압력으로 성형하고  $280\sim 300^\circ\text{C}$ 에서 20h동안 진공 건조시켜 전극을 제조하였다.

$\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 전극의 전기화학적특성은 3전극체계로 평가하였다.

전해액으로 1mol/L  $\text{LiPF}_6(\text{EC}+\text{DEC})$ 유기전해액을, 비교전극 및 대극으로 금속리튬을 리용하였다. 충방전전류밀도는 0.2,  $2.0\text{mA}/\text{cm}^2$ , 충전 및 방전전압범위는  $2.5\sim 4.2\text{V}$ 이다.

### 실험결과 및 고찰

$\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 의 구조 탄소재료로 아세틸렌흑과 사카로즈를 리용할 때  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 의 XRD 도형은 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 두 시료의 회절봉우리위치와 세기는 유사하며  $\text{LiFePO}_4$ 표준봉우리와의 일치한다. 따라서 제조한  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 에는 불순물이 없으며 아세틸렌흑이나 사카로즈를 탄소원료로 리용하면 순수한 감람석형  $\text{LiFePO}_4$ 양극재료를 얻을수 있다.

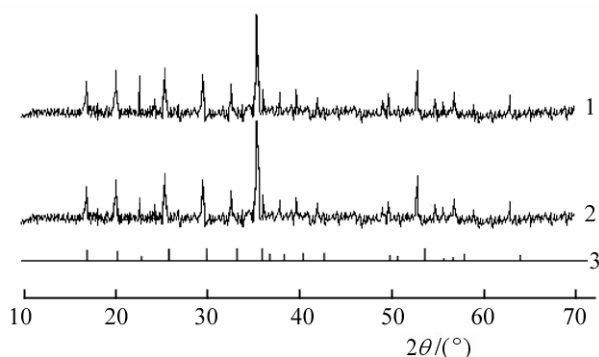
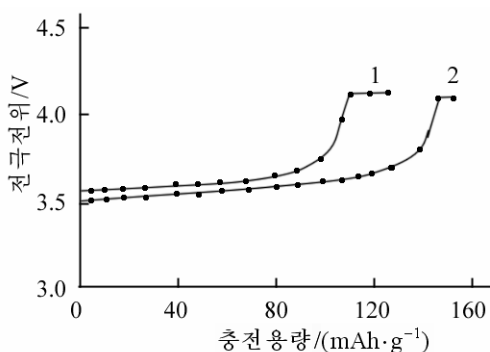
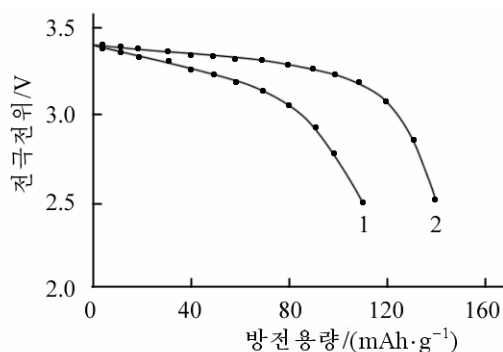


그림 1.  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 의 XRD도형  
1—아세틸렌흑, 2—사카로즈, 3—표준

전기전도성이 나쁘며 이 전극에서  $\text{LiFePO}_4$ 립자의 크기가 크고 비표면적이 작으며 전기화학반응이 진행됨에 따라 비표면적이 점차 줄어들어 전기저항이 커지므로 정전류상태를 유지할수 없기때문이다.



ㄱ)



ㄴ)

그림 2.  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 전극의 초기충전(ㄱ) 및 방전(ㄴ)곡선  
1—아세틸렌흑, 2—사카로즈

그림 2의 ㄴ)에서 보는바와 같이 방전평탄전위는 두 전극에서 모두 약 3.4V이고 첫 방전용량은 아세틸렌흑을 리용할 때 110mAh/g, 사카로즈를 리용할 때 140mAh/g이며 첫 충방전효율은 각각 82, 92%이다.

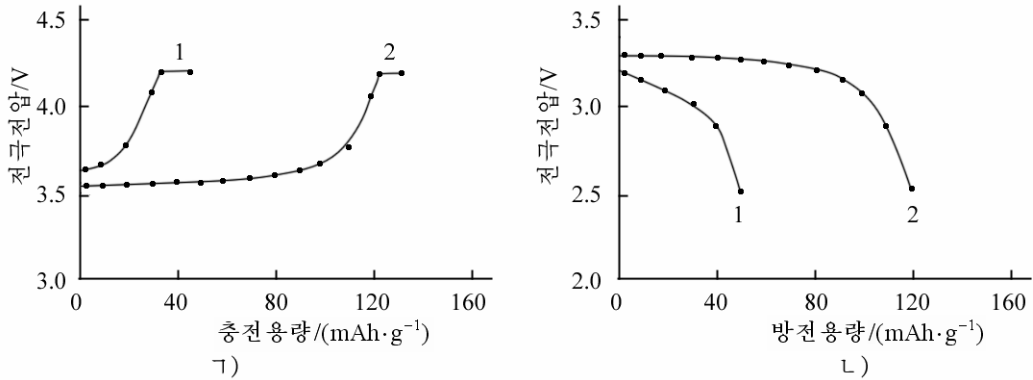
전류밀도가  $2.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 일 때  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 전극의 초기충전 및 방전곡선은 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 방전용량은 아세틸렌흑전극에서 47mAh/g이고 사카로즈전극에서 116mAh/g이다.

사카로즈를 리용한 전극에서는 충전 및 방전구간이 길며  $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 일 때보다 변화가 그리 크지 않다. 그러나 아세틸렌흑을 리용할 때에는 전극이 심하게 분극되며 충방전평탄구간이 짧다.

$\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 전극의 순환주기특성은 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 두 전극을 각이한 전류밀도에서 충전 및 방전시킨 다음  $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 100회까지 충방전시킬 때 방전용량유지율은 아세틸렌흑을 리용한 경우 82%, 사카로즈를 리용한 경우 98%이다.

그림 3.  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 전극의 초기충전(1) 및 방전(2)곡선

1-아세틸렌옥, 2-사카로즈

즉 사카로즈를 리용한 전극에서 보다 높은 방전용량을 나타내며 순환특성도 더 좋다. 또한 100회 순환후 방전용량은  $127\text{mAh/g}$ 으로부터  $125\text{mAh/g}$ 으로밖에 내려가지 않았다.

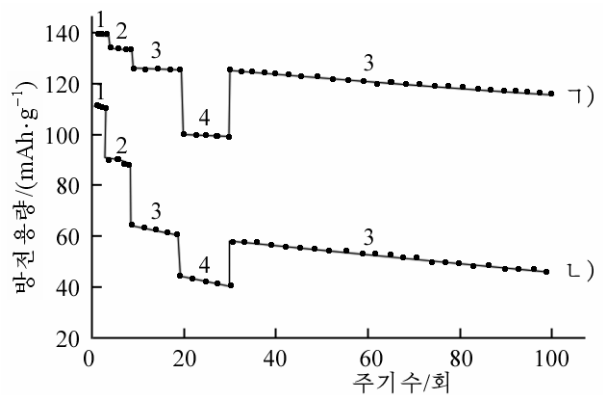
반대로 아세틸렌옥을 리용한 경우 전극의 방전용량은 비교적 빨리 감소하는데 그것은 전극에서  $\text{LiFePO}_4$ 립자의 크기가 크고 자체전도성이 나쁘며 한편 부하전류가 크면 충방전회수에 따라 립자 내부에서 활성물질들사이의 공간이 커지기때문이다.

사카로즈를 탄소원료로 리용하여 제조한  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 립자는 보다 미세하며 분해생성물인 탄소가  $\text{LiFePO}_4$ 립자들사이에 충전되어 활성물질립자들사이공간을 작게 하여 전극의 전기전도성을 증가시킨다. 이러한 미세구조가 생기는 원인은 사카로즈가 분해되기 전에 용융되며 분해될 때 기체가 발생하면서 팽창되기때문이다.

## 맺는 말

사카로즈와 아세틸렌옥을 탄소원료로 리용하여  $750^\circ\text{C}$ 에서 탄소열환원법으로 미세하고 순수한 감람석형구조의  $\text{LiFePO}_4$ 복합양극재료를 제조하였다.

사카로즈를 리용한  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 전극은 비용량이 클뿐아니라 순환특성도 좋다. 이 전극의 방전용량은  $0.2\text{mA/cm}^2$ 에서  $140\text{mAh/g}$ 이며  $0.5\text{mA/cm}^2$ 의 충방전조건에서 100회 순환후  $125\text{mAh/g}$ 이다.

그림 4.  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ 전극의 순환주기 특성

1) 사카로즈, 2) 아세틸렌옥

1-4는 전류밀도가 각각 0.2, 0.3, 0.5,  $2.0\text{mA/cm}^2$ 인 경우

## 참 고 문 헌

- [1] Qiang Wang; Journal of Power Sources, 196, 10176, 2011.
- [2] Hirok Matsui; Journal of Power Sources, 195, 6879, 2010.
- [3] 何雨石 等; 稀有金属材料与工程, 36, 9, 1644, 2007.

주체106(2017)년 6월 5일 원고접수

### **Electric Chemical Characteristics of $\text{LiFePO}_4$ manufactured by Carbon Heat Reducing Method**

*O Song Ho, Choe Thae Il and Ri Kwang Hyok*

We manufactured  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$  complex anode electrode with the pure peridot type structure at  $750^\circ\text{C}$  by carbon heat reducing method, using sucrose and acetylene black as the carbon material.

$\text{LiFePO}_4/\text{C}$  electrode using sucrose has the high specific capacitance and the good cyclic characteristics. The discharge capacity of this electrode is 140mAh/g in the current density condition of  $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$  and 125mAh/g after 100 cycles in the charge and discharge cycle condition of  $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ .

Key words: carbon heat reducing method,  $\text{LiFePO}_4/\text{C}$ , lithium ion battery