

LiH₂PO₄의 합성에 미치는 몇가지 인자들의 영향

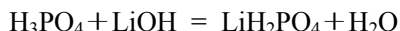
오송호, 안영철, 박창훈

리튬이온전지의 양극재료인 린산철리튬(LiFePO₄)을 합성하는 방법[1-3]에는 여러가지가 있는데 그중에서도 LiH₂PO₄을 리용한 합성방법이 가장 간단하면서도 쉬운 방법으로 알려져있다. 그러나 LiH₂PO₄의 합성방법에 대하여 구체적으로 밝힌 연구결과는 발표된것이 없다.

우리는 알칼리금속들로 이루어진 NaH₂PO₄, KH₂PO₄의 합성방법에 기초하여 LiH₂PO₄의 합성에 미치는 몇가지 인자들의 영향을 검토하고 그 합성방법을 확립하였다.

실험 방법

시료로는 LiOH(분석순), H₃PO₄(밀도 1.7g/cm³, 공업순), 류화수소수(자체합성)를 리용하였다. 반응식은 다음과 같다.



정제한 린산을 희석하여 반응기에 넣는다. 여기에 LiOH용액을 조절변을 통하여 천천히 첨가한다. 60℃정도로 가열하면서 자석교반기로 교반한다. 이때 pH를 4정도로 보장한다. 반응이 끝나면 90~100℃로 가열하면서 일정한 시간동안 교반한다. 다음 반응용액을 려과하고 증발농축한다. 결정이 많이 생기면 흡인려과하여 LiH₂PO₄을 분리한다. 이 조작을 여러번 반복한다. 흡인려과하여 분리한 LiH₂PO₄을 무수메틸알콜 또는 무수메틸알콜에 넣고 잘 저으면서 세척한 다음 흡인려과한다. 다음 50℃에서 건조시켜 흰색의 결정성가루를 얻는다.

합성한 LiH₂PO₄결정의 구조적특성은 분말X선회절분석기(《Rigaku Miniflex》)와 푸리에 변환적외선분광기(《FTIR-8101》)로 평가하였다.

실험결과 및 해석

생성물의 X선회절분석 생성물의 XRD도형은 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 생성물의 XRD도형으로부터 합성한 물질이 LiH₂PO₄이라는 것을 알수 있다.

생성물의 적외선흡수스펙트르 생성물의 적외선흡수스펙트르는 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 1 154cm⁻¹에서 P=O의 신축진동에 해당한 흡수띠가 나타났으며 P-OH의 신축진동에 해당한 흡수띠는 1 058, 944cm⁻¹에서 나타났다. 또한 885cm⁻¹에서 P-O-Li의 신축진동에 해당한 흡수띠가, 3 387cm⁻¹에서 OH의 신축진동에 해당한

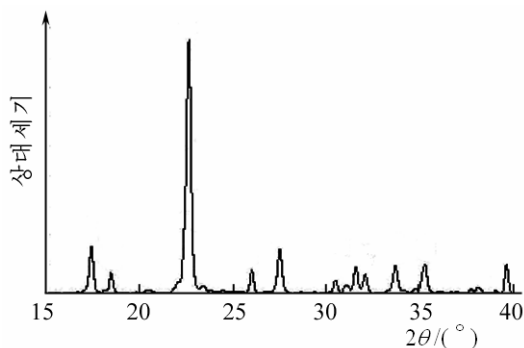


그림 1. 생성물의 XRD도형

흡수띠가 나타났다. 1 647cm⁻¹에서 OH의 변각진동에 해당하는 흡수띠가 나타났는데 이것은 LiH₂PO₄에 흡수되어있는 H₂O와 관련된다. 2 351cm⁻¹에서 CO₂과 관련되는 흡수띠가 나타났다. 적외선흡수스펙트르분석결과 합성한 물질이 LiH₂PO₄이라는것을 알수 있다.

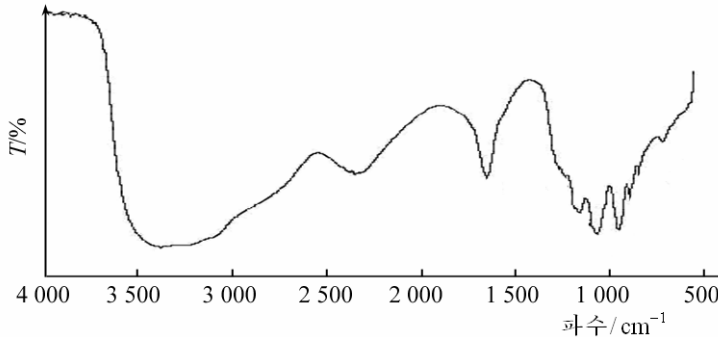


그림 2. 생성물의 적외선흡수스펙트르

LiH₂PO₄의 생성률에 미치는 pH의 영향 pH에 따르는 LiH₂PO₄의 생성률 및 H₃PO₄의 변화율변화는 그림 3과 같다.

여기서 LiH₂PO₄의 생성률은 LiOH용액을 넣어 LiH₂PO₄의 생성률이 최대로 되었을 때를 100%로 하였다. 한편 H₃PO₄의 변화율은 반응기안의 H₃PO₄이 전부 반응에 참가하였을 때를 100%로 하였다. 그러므로 미반응 H₃PO₄의 양으로 H₃PO₄의 변화율을 결정하였다. 미반응 H₃PO₄의 양은 일정한 시료를 분취하여 NaOH표준용액으로 중화정정하는 방법으로 결정하였다.

그림 3에서 보는바와 같이 반응용액의 pH가 1~5일 때 즉 산성구간에서는 LiOH 전부가 LiH₂PO₄으로 전환되며 6이상에서는

LiH₂PO₄의 생성률이 급격히 감소하였다. 한편 pH가 높아짐에 따라 H₃PO₄의 변화율은 증가하다가 5이상에서 100%에 도달하였다. 따라서 용액의 pH를 LiH₂PO₄의 생성률과 H₃PO₄의 변화율로부터 3.5~5정도로 하는것이 좋다.

LiH₂PO₄의 생성률에 미치는 교반조건의 영향 LiH₂PO₄의 생성률에 미치는 교반조건의 영향을 고찰하였다.(그림 4, 5) 이때 LiOH의 양을 4g으로 하였다.

그림 4에서 보는바와 같이 LiH₂PO₄의 생성률은 교반하였을 때와 교반하지 않았을 때 현저히 차이난다.

또한 그림 5에서 보는바와 같이 교반속도가 빨라짐에 따라 LiH₂PO₄의 생성률이 증가하다가 300r/min이상에서는 100%로서 최대로 되었다.

LiH₂PO₄의 생성률에 미치는 LiOH의 주입속도의 영향 LiH₂PO₄의 생성률에 미치는 LiOH의 주입속도의 영향은 그림 6과 같다.

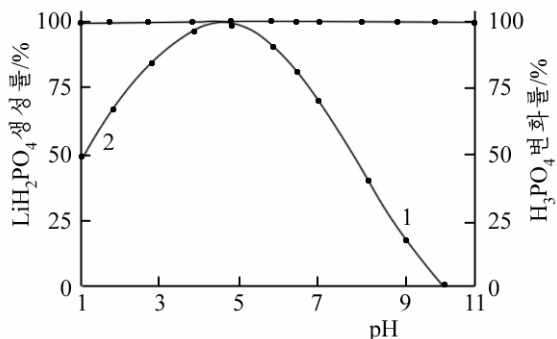


그림 3. pH에 따르는 LiH₂PO₄의 생성률(1) 및 H₃PO₄의 변화율(2)변화

반응기온도 60℃, 교반속도 300r/min,
LiOH주입속도 4g/min

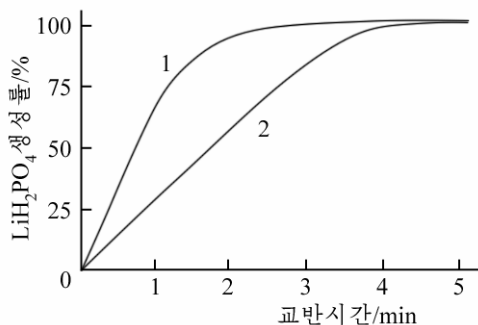


그림 4. LiH_2PO_4 의 생성률에 미치는 교반시간의 영향

1—교반했을 때, 2—교반하지 않았을 때
반응기 온도 60°C , 교반속도 300r/min , pH 5

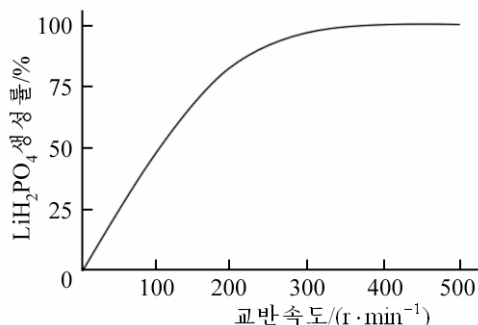


그림 5. LiH_2PO_4 의 생성률에 미치는 교반속도의 영향

반응기 온도 60°C , pH 5,
LiOH 용액의 주입속도 5g/min

그림 6에서 보는바와 같이 LiOH의 주입속도가 빨라지는데 따라 LiH_2PO_4 의 생성률은 증가하다가 5g/min 이상에서는 더 이상 증가하지 않았다. 이때 반응용액 속에는 과잉량의 LiOH가 포함되어 있다. 따라서 LiOH 용액의 주입속도를 5g/min 이상 증가시키지 말아야 하며 LiOH 용액의 주입속도를 4g/min 으로 하는 것이 좋다.

LiH_2PO_4 의 생성률에 미치는 온도의 영향 LiH_2PO_4 의 생성률에 미치는 온도의 영향은 그림 7과 같다.

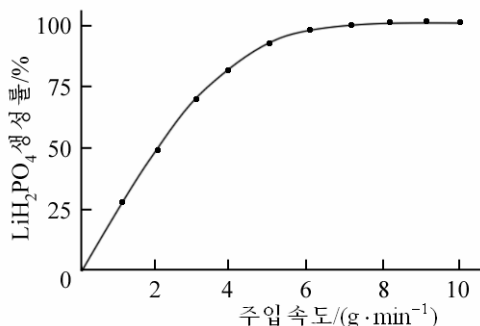


그림 6. LiH_2PO_4 의 생성률에 미치는 LiOH의 주입속도의 영향

반응기 온도 60°C , pH 5, 교반속도 300r/min

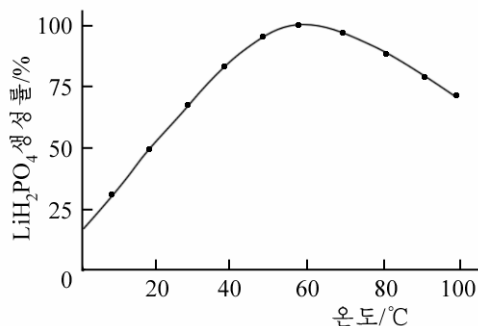


그림 7. LiH_2PO_4 의 생성률에 미치는 온도의 영향

LiOH 주입속도 4g/min , pH 3.5~5, 교반속도 300r/min

그림 7에서 보는바와 같이 온도가 높아짐에 따라 LiH_2PO_4 의 생성률도 증가하다가 $45\sim 65^\circ\text{C}$ 에서 최대가 되고 그 이상에서는 점차 감소하였다. 이것은 이 반응이 발열반응이기 때문에 반응기 온도를 너무 높이지 말아야 한다는 것을 보여준다. 따라서 반응기의 온도는 $45\sim 65^\circ\text{C}$ 정도로 보장하는 것이 적합하다.

맺는 말

리튬이온전지의 양극활성물질인 린산철리튬합성의 출발물질로 LiH_2PO_4 을 합성하고 LiH_2PO_4 의 생성률에 미치는 몇가지 인자들의 영향을 검토하였다.

합리적인 합성조건은 다음과 같다.

pH 3.5~5, LiOH의 주입속도 4g/min , 교반속도는 300r/min , 반응온도는 $45\sim 65^\circ\text{C}$

참 고 문 헌

- [1] Manuel Pfanzelt; Journal of Power Sources, 217, 459, 2012.
- [2] Shoping Wang; Journal of Power Sources, 233, 43, 2013.
- [3] 何雨石 等; 稀有金属材料与工程, 36, 9, 1644, 2007.

주체107(2018)년 10월 5일 원고접수

Effects of Some Factors on Synthesis of LiH₂PO₄

O Song Ho, An Yong Chol and Pak Chang Hun

We newly synthesized LiH₂PO₄ as the starting material of synthesis of LiFePO₄ which is one of anode active material of Li-ion battery and considered the effects of some factors on synthesis of LiH₂PO₄.

The reasonable conditions of synthesis are as follows : pH is 3.5~5, the casting rate of LiOH is 4g/min, the stirring rate is 300r/min and the reaction temperature is 45~65°C.

Key words : Li-ion battery, LiH₂PO₄, synthesis