

## 구연산염법을 이용한 $\text{LiFePO}_4$ 합성 및 전기화학특성에 관한 연구

김수민<sup>\*,\*\*</sup>, 김상훈<sup>\*\*\*</sup>, 김진호<sup>†</sup>, 김응수<sup>\*</sup>, 황해진<sup>\*\*</sup>, 조우석<sup>\*</sup>

\*한국세라믹기술원 이천분원, \*\*인하대학교 세라믹공학과, \*\*\*경상대학교 재료공학과

### Synthesis and Electrochemical Properties of $\text{LiFePO}_4$ by Citrate Process

SOOMIN KIM<sup>\*,\*\*</sup>, SANGHUN KIM<sup>\*\*\*</sup>, JINHO KIM<sup>†</sup>, UNGSOO KIM<sup>\*</sup>, HAEJIN HWANG<sup>\*\*</sup>, WOOSEOK CHO<sup>\*</sup>

*\*Korea Institute of Ceramic Engineering & Techology, Icheon 467-843, Korea*

*\*\*Department of Ceramic Engineering, In-ha Univ., Incheon 402-751, Korea*

*\*\*\*Department of Material Science Engineering, Gyeongsang National Univ., Jinju 660-701, Korea*

#### ABSTRACT

$\text{LiFePO}_4$  is a promising cathode material for secondary lithium batteries due to its high energy density, low cost and safety.  $\text{LiFePO}_4$  was synthesized by the citrate process under reductive, neutral, and oxidative, atmospheres and the crystal structure was analyzed by X-ray powder diffraction. The samples synthesized under  $\text{N}_2$  and  $\text{H}_2$  atmosphere showed a single phase of a olivine structure, where the samples synthesized under  $\text{O}_2$  atmosphere exhibited second phase of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . All the samples synthesized at 400, 600 and 800 $^\circ\text{C}$  under  $\text{N}_2$  atmosphere presented a single phase of olivine. Residual organic material was observed for the sample synthesized at 400 $^\circ\text{C}$ . There was nearly no intensity difference between the samples synthesized at 600 $^\circ\text{C}$  and 800 $^\circ\text{C}$ . The electrochemical characteristic of the  $\text{LiFePO}_4$  synthesized at 600 $^\circ\text{C}$  in the  $\text{N}_2$  atmosphere was analyzed. The result exhibited an high discharge capacity of 160 mAh/g at the first cycle, and 155-160 mAh/g after 45 cycles.

**KEY WORDS** : Citrate process(구연산염법), Lithium iron phosphate(리튬철인산염), Lithium ion battery (리튬이온전지), Cathode material(양극물질)

#### 1. 서 론

리튬이차전지는 부품·소재의 원천기술과 제조공정이 융합된 전기에너지 저장매체로 휴대폰, 노트북 PC 등 모바일 IT와 로봇, 하이브리드전기차

(HEV) 및 신재생에너지 저장 등 다양한 산업군으로 사용이 확산되고 있다. 현재 대표적으로 쓰이는 이차전지의 양극물질인  $\text{LiCoO}_2$ 는 Co의 제한적인 매장량으로 인해 사용 범위가 모바일 기기에 국한되어져 왔다. 이로 인해  $\text{LiCoO}_2$ 의 대체 양극활물질로  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiMnPO}_4$ 등의 연구가 활발히 진행되고 있다. 이 중  $\text{LiFePO}_4$ 는 Olivine 구조를 가지며

<sup>†</sup>Corresponding author : jino.kim@kicet.re.kr

[ 접수일 : 2011.9.30 수정일 : 2011.10.7 게재확정일 : 2011.10.21 ]

값이 싸고 매장량이 풍부한 Fe로 인해 대체 물질로서의 연구가 활발하게 진행되고 있다. LiFePO<sub>4</sub>는 3.4V의 전압과 170mAh/g의 높은 방전용량을 가지며 낮은 단가로 대용량 전지 제조가 가능하기 때문에 HV, HEV, EV 등의 전지로 적합하다.

일반적으로 LiFePO<sub>4</sub>는 고상법과 액상법으로 얻을 수 있다. 고상법은 고순도 물질을 얻을 수 있으나, 합성 단계가 여러 번 반복되기 때문에 합성 시간이 길어지고 입자 크기가 크게 성장하는 단점이 있다<sup>1)</sup>. 또한, 액상법에는 졸겔법, 수열합성법 등이 있는데 이러한 방법들은 분말의 미립자화가 가능하지만 여러 금속 성분의 혼합 분말에서 화학 양론적 조성을 유지하기는 다소간의 어려움이 따른다<sup>2,3)</sup>. 본 연구에서는 구연산을 이용한 구연산염법을 이용하여 LiFePO<sub>4</sub>를 합성하고자 한다. 구연산염법은 금속원소와의 결합을 기본으로 하며, 최종 산화물의 금속염을 함유하는 유기 용매로 출발하여 고분자 전구체를 통해 세라믹 분말을 제조하는 방법이다. 이 합성법은 물질을 용해시키는 액상법으로 다성분계 복합산화물을 얻을 수 있다. 물질의 용해가 용이하고 공정이 간단하여 소요 시간이 적고 저온에서도 합성이 가능하다는 장점을 가지고 있다<sup>4)</sup>. 본 연구에서는 이러한 구연산염법을 이용하여 열처리 온도 및 가스 분위기를 최적화하여 LiFePO<sub>4</sub>의 합성하고 전기화학적 특성에 대하여 고찰하였다. 또한, 이를 적용한 리튬이온전지를 제작하여 전기화학적 특성에 대하여 평가하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 구연산염법을 이용한 물질 합성

본 실험에서는 Ethylene glycol(HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, 99%+, SAMCHUN PURE CHEM), Citric acid (HOC(COOH)(CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>, 99.5%, DAEJUNG CHEM), Lithium Carbonate(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 99%, JUNSEI), Ammonium Phosphate((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 99%+, JUNSEI), Iron Chloride(FeCl<sub>2</sub>, 98%, DAEJUNG CHEM)가 사용되었다.

Ethylene glycol 4mol에 Citric acid 1mol을 90℃

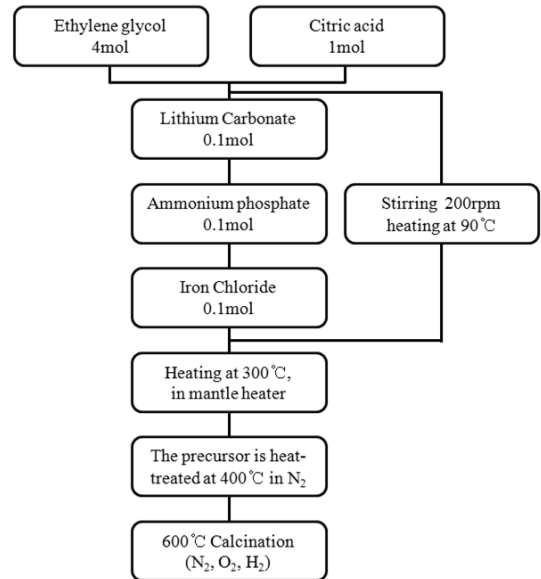


Fig. 1 LiFePO<sub>4</sub> synthesis procedure via the citrate process

에서 200rpm으로 1시간동안 교반하여 용해시킨 후, 용해 된 물질에 Lithium Carbonate 0.1mol과 Ammonium Phosphate 0.1mol을 각각 30분간 차례로 용해시켜 준다. 완전히 용해가 되면 Iron Chloride를 0.1mol 첨가한 후 30분 동안 반응시켜준다. 합성이 끝난 용액을 Heating Mantle로 300℃에서 2시간동안 가열하여 액체를 증발시켜 Black Powder로 만든다. Black Powder에 남은 유기물을 제거하기 위해 400℃에서 2시간동안 열처리를 한다. 이 때, 기존에 알려진 구연산염법과 달리 Fe의 산화를 억제하기 위하여 공정을 최적화 하여 질소 분위기에서 열처리를 진행하였다<sup>4,5)</sup>. 유기물이 제거 된 분말을 600℃에서 분위기(N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) 별로 5시간동안 하소시켰다. 이러한 실험 방법을 Fig. 1에 도식적으로 나타내었다.

### 2.2 LiFePO<sub>4</sub>의 전기 화학 측정 방법

구연산염법으로 합성 한 LiFePO<sub>4</sub>의 전기화학적 특성을 측정하기 위해 Coin cell을 제작하였다. NMP(N-Methyl pyrrolidone, Aldrich)용매에 활물질(LiFePO<sub>4</sub>)과 도전제(Acetylene black), 결합제(6%

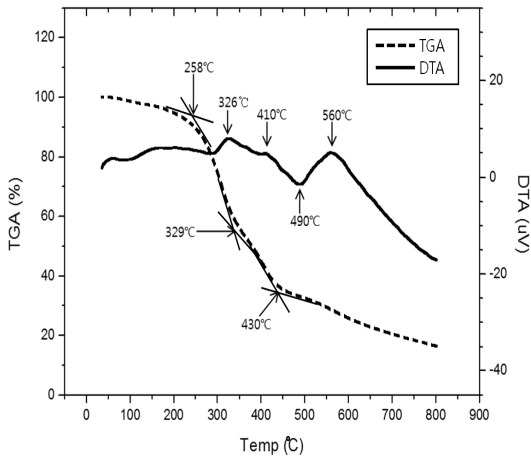


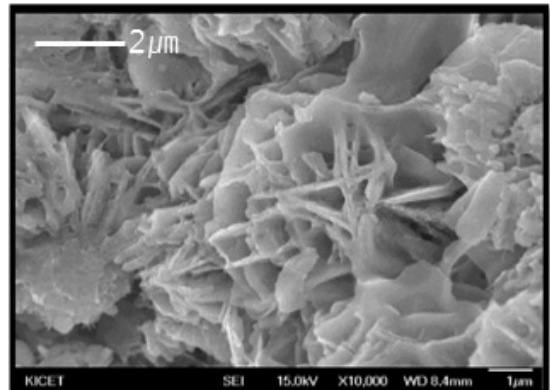
Fig. 2 TG-DSC curves for the LiFePO<sub>4</sub> precursor

polyvinylidene fluoride(PVDF))를 각각 75:15:10의 비율로 혼합하여 슬러리를 만들었다. Doctor Blade 를 이용하여 슬러리를 약 300 $\mu$ m의 두께로 Al foil에 도포하고 120 $^{\circ}$ C에서 2시간 동안 건조하여 NMP를 증발시켰다. 건조 된 극판을 200kPa의 압력으로 punching 하여 양극으로 사용하였다. 전해질은 LiPF<sub>6</sub>, EC(Ethylen Carbonate), DMC(Dimethyl Carbonate), DEC(Diethyl Carbo-nate)를 사용하였다. 음극은 Li metal을 사용하였다. 이렇게 제작한 셀을 이용하여 충·방전 실험을 실시하였다. 충·방전 실험은 1C rate를 150mAh/g으로 하고 2.5-4.3V 전위 범위에서 0.2C, 1C의 전류밀도로 충·방전 하였다.

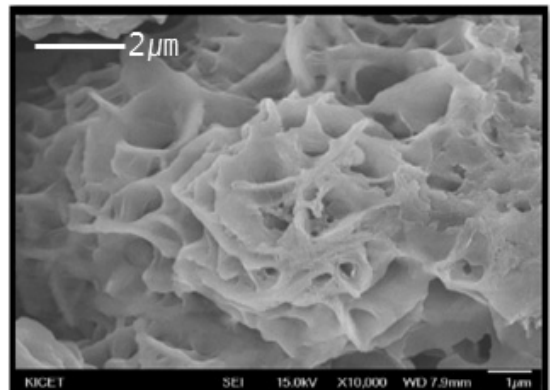
### 3. 결과 및 토의

#### 3.1 Black Powder의 열적 거동 분석

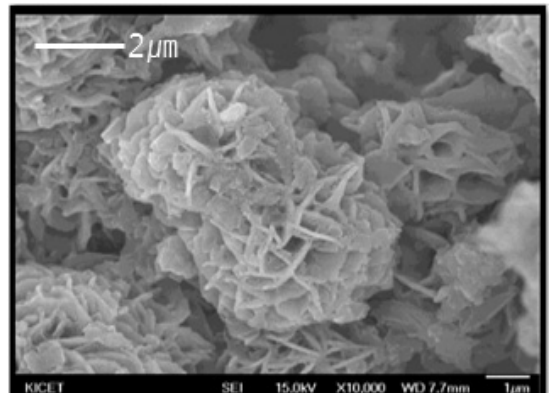
Fig. 2에서는 구연산염법을 이용한 물질의 용해 및 합성 과정이 끝난 후, 300 $^{\circ}$ C에서 2시간동안 가열하여 액체를 증발시켜 만들어진 Black Powder의 열적거동을 분석하였다. 기존 구연산염법을 이용하여 합성을 하였던 논문에 의하면 Black Powder에 남아있는 유기물을 제거하기 위한 열처리 온도 조건을 400 $^{\circ}$ C에서 진행한 것을 알 수 있다<sup>6)</sup>. 이를 바탕으로 Fig. 2의 DTA curve를 관찰해보면 326~



(a) O<sub>2</sub> atmosphere



(b) N<sub>2</sub> atmosphere



(c) H<sub>2</sub> atmosphere

Fig. 3 SEM micrograph of LiFePO<sub>4</sub> powders obtained by a citrate process at different gas atmospheres

490 $^{\circ}$ C 구간에서 발열 피크가 나타나는 것으로 보아 유기물이 연소 되고, 490 $^{\circ}$ C 부근까지 남아있는 유

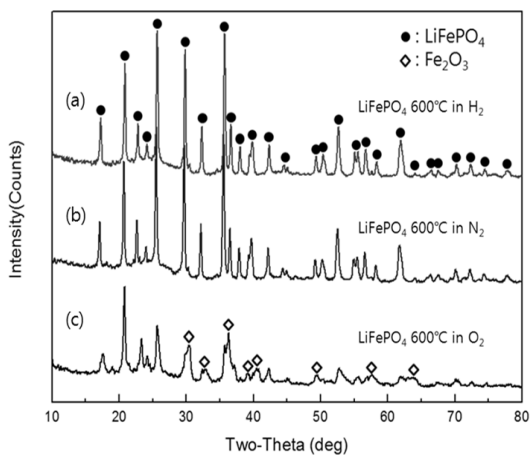


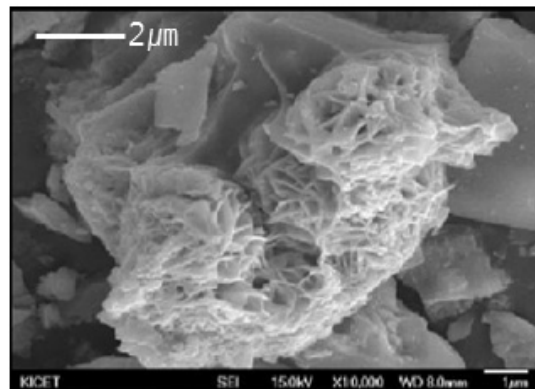
Fig. 4 XRD patterns of LiFePO<sub>4</sub> precursors heat-treated at 600°C for 5h under the gas atmospheres of (a)H<sub>2</sub>, (b)N<sub>2</sub> and (c)O<sub>2</sub>

기물이 증발 하는 것이라고 추측 할 수 있다. 또한, 560°C 부근에서도 발열 피크가 나타나는데 LiFePO<sub>4</sub>가 형성되는 온도임을 추측할 수 있다. TG curve를 관찰해보면 258~430°C 구간에서 열중량에 따른 무게감소가 일어나는 것을 확인할 수 있다. 이 구간에서 Ethylene glycol의 증발, Citric acid의 분해 및 유기물의 연소가 일어나기 때문임을 추측할 수 있다. 이러한 열분석 결과 및 기존 구연산염법을 바탕으로 Black Powder의 유기물 연소를 위해 400°C에서 열처리 후, 600°C에서 하소하는 실험 조건을 기본으로 하였다.

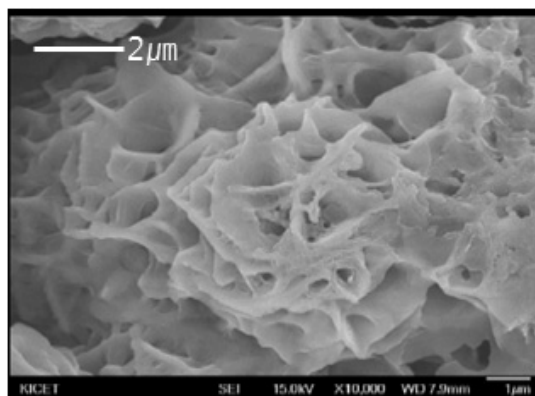
### 3.2 LiFePO<sub>4</sub>의 하소 조건 최적화

Black Powder를 질소 분위기로 400°C에서 2시간 동안 열처리하여 유기물이 제거 된 Precursor를 하소하는 실험을 진행 하였다. 이 때, 열처리 시 가스 분위기에 따른 LiFePO<sub>4</sub>를 비교하기 위하여 O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>의 세 가지 가스 조건에서 진행하였다.

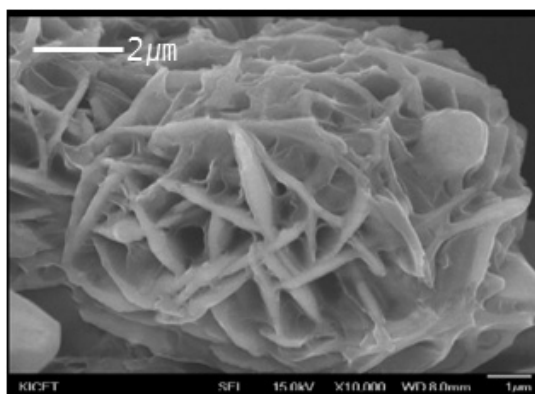
Fig. 3은 각각의 열처리 분위기에 따른 LiFePO<sub>4</sub>의 미세 구조 관찰 형상이다. 각 분위기에서 하소 처리 된 분말들의 미세구조를 관찰 결과, 모든 분위기에서 Floral 구조를 가지며 입도가 3~7μm 정도로 관찰 되는 것을 확인 할 수 있다. 합성 분말들의 형



(a) 400°C



(b) 600°C



(c) 800°C

Fig. 5 SEM micrograph of LiFePO<sub>4</sub> powders obtained by a Citrate process at different calcination temperature under N<sub>2</sub>

태와 크기에서는 분위기에 따른 큰 차이가 나타나지 않았다.

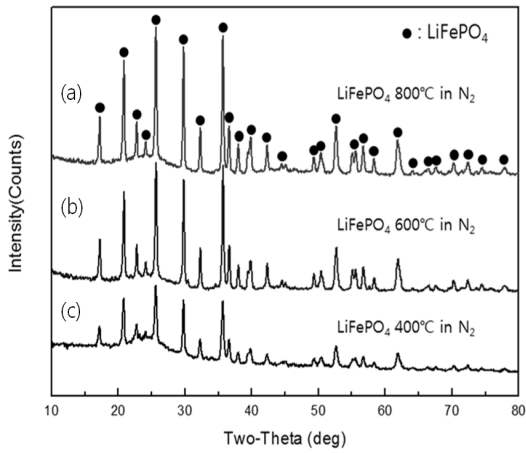


Fig. 6 XRD patterns of LiFePO<sub>4</sub> precursors heat-treated at calcination temperatures of (a)800°C, (b)600°C and 400°C in N<sub>2</sub>

미세 구조에서 큰 차이를 보이지 않은 분말들의 결정상을 분석하기 위하여 각각의 결정상을 Fig. 4에서 비교해보았다. Fig. 4의 열처리 분위기 변화에 따른 XRD patterns을 보면 수소와 질소 분위기에서는 LiFePO<sub>4</sub>의 단일상이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 반면, 산소 분위기에서는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 나타남으로써 2차상이 존재하는 것을 관찰할 수 있다. 기존 LiFePO<sub>4</sub>의 연구에 의하면 Fe는 산화가 잘 이루어지므로 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 형성되는 것을 알 수 있다<sup>5)</sup>. 이러한 결과로부터 Fe가 산소와 만나면 산화가 되기 때문에 O<sub>2</sub> 분위기에서 하소 처리를 했을 때, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 생성된다는 것을 확인할 수 있다. 즉, LiFePO<sub>4</sub>의 열처리 과정에서 산소가 아닌 비활성기체를 사용해야 한다는 것을 알 수 있다. 또한, 환원 분위기인 H<sub>2</sub>에서 하소 처리 시, 비활성 분위기인 N<sub>2</sub>와 결정상 및 결정강도에서 차이가 관찰되지 않았다.

### 3.3 비활성 분위기(N<sub>2</sub>)에서 LiFePO<sub>4</sub>의 온도 조건 최적화

3.2의 결과를 바탕으로 비활성 분위기(N<sub>2</sub>)에서 하소 온도의 최적화를 위한 하소 실험을 실시하였다. 질소 분위기에서 400, 600, 800°C의 세 가지 온도 조건으로 하소 처리한 분말의 미세 구조를 Fig.

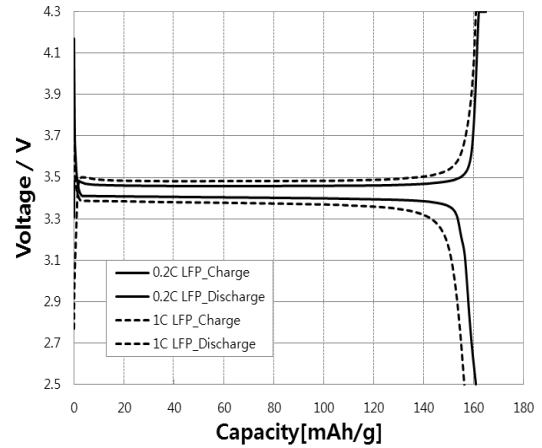


Fig. 7 Charge and discharge character of the cell calcined at 600°C in the N<sub>2</sub> atmosphere

5에서 관찰하였다. 온도별 하소 분말의 미세 구조를 관찰한 결과, 특별한 차이점은 확인되지 않았으며 모두 3~7 $\mu$ m의 균일한 Floral 구조를 가지고 있었다. 그러나 Fig. 5 (a)를 보면 400°C에서 하소할 경우 유기물이 완전히 제거되지 않아서 Floral 형태가 나타나지 않는 영역이 존재하는 것이 관찰되었다. 또한 Floral 형태가 전부 형성되지 않은 것을 확인할 수 있었다.

각 온도별 하소 분말의 결정상을 분석하기 위하여 XRD 분석 결과를 Fig. 6에서 나타내었다. Fig. 6의 XRD patterns 관찰 결과, 전부 LiFePO<sub>4</sub>의 단일상이 형성된 것을 볼 수 있었다. 또한, 하소 온도가 증가할수록 결정상의 결정강도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 그러나 600°C와 800°C의 결정강도에서 큰 차이가 없는 것을 확인할 수 있다. 그러므로 낮은 온도인 600°C가 하소 온도로서 가장 적합한 것을 알 수 있다.

구연산염법으로 합성한 LiFePO<sub>4</sub>의 전기화학적 특성을 알아보기 위하여 질소분위기에서 600°C로 하소 처리한 LiFePO<sub>4</sub>를 이용하여 Coin cell을 제작하였으며, 충·방전 실험을 진행한 결과를 Fig. 7에 도시하였다. 기존에 다른 방법을 이용하여 합성한 LiFePO<sub>4</sub>의 방전용량 측정 시, 고상법에서는 140mAh/g, 수열합성법에서는 150mAh/g의 용량이 측정되었고

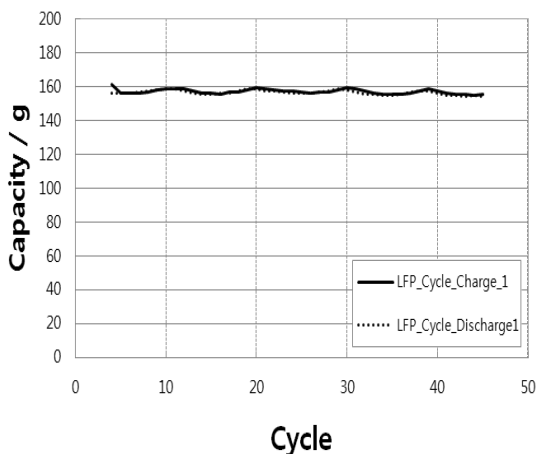


Fig. 8 Charge and discharge cycle characteristic of the cell calcined in 600°C in the N<sub>2</sub> atmosphere

30회 충·방전 사이클 후에는 약 30mAh/g의 용량이 감소하였다<sup>7,8)</sup>. 구연산염법을 이용한 LiFePO<sub>4</sub>를 1C와 0.2C의 전류율로 충·방전 테스트 시 전압은 3.4-3.5V, 방전용량은 160mAh/g로 측정되었다. 이것은 LiFePO<sub>4</sub>의 이론용량인 170mAh/g와 근접한 수치를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 같은 LiFePO<sub>4</sub> 분말을 이용한 셀의 충·방전 사이클 특성을 테스트 한 결과를 Fig. 8에 도시하였다. 1C의 전류율로 충·방전 테스트를 45회 실시 한 후에도 용량 감소가 거의 나타나지 않았다. LiFePO<sub>4</sub>의 이론용량인 170mAh/g과 비교 했을 때, 효율이 약 91~94%로 쿨롬 효율성이 우수함을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

구연산염법을 이용하여 리튬이온전지 양극활물질인 LiFePO<sub>4</sub>를 합성하였다. 합성 된 물질의 유기물을 열처리를 통해 제거 후 하소 분위기에 따른 LiFePO<sub>4</sub>를 관찰하였다. O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>의 각각의 분위기 하에서 하소 후 미세구조 관찰 시 큰 차이가 나타나지 않았다. 그러나 O<sub>2</sub> 분위기에서의 결정상 분석 결과, LiFePO<sub>4</sub> 외에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 상이 나타나는 것을 관찰하였다. LiFePO<sub>4</sub>의 하소 시, 비활성분위기에

서 이루어져야 단일상이 나타나는 것을 확인하였다.

하소 분위기를 N<sub>2</sub>로 고정 후, 400, 600, 800°C에서 하소한 후 미세구조 및 결정상을 관찰하였다. 미세구조에서는 거의 차이를 보이지 않았다. 반면, 결정상 분석 결과 하소 온도가 증가 시 결정화도가 높아지는 것을 관찰할 수 있었다. 그러나 600°C와 800°C의 결정화도에서는 차이가 거의 나타나지 않는 것을 확인함으로써 600°C가 하소 온도조건으로 가장 적합한 것을 확인하였다. 이러한 결과를 바탕으로 N<sub>2</sub> 분위기에서 600°C로 하소한 LiFePO<sub>4</sub>의 충·방전 테스트 결과 방전용량은 160mAh/g으로 이론용량과 근접한 수치가 나타나는 것을 확인하였다. 또한, 충·방전 사이클 테스트 결과 45회 동안 용량 감소가 일어나지 않는 것을 확인하였다.

#### 참 고 문 헌

- 1) 김훈욱, 윤순도, 이재천, 박혜령, 박찬기, 송명엽 “기계적 혼합과 고상법에 의해 합성한 LiNi<sub>1-y</sub>InyO<sub>2</sub>의 전기화학적 특성” 한국수소 및 신에너지학회 논문집 Vol. 17, No. 1, 2006, pp. 117-124.
- 2) S.Yang, P.Y.Zavalij and M.S.Whittiugham “Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate cathodes” Electrochemistry Commu -nication Vol. 3, 2001, pp. 505-508.
- 3) M.A.E.Sanchez, G.E.S.Brito, M.C.A.Fantini, G.F.Goya and J.R.Matos “Synthesis and characterization of LiFePO<sub>4</sub> prepared by sol-gel technique” Solid State Ionics Vol. 177, 2006, pp. 497-500.
- 4) 최광휘, 심광보 “착체중합법을 이용한 ITO 나노분말의 저온합성 및 소결거동” 한양대학교 대학원 세라믹공학과 공학석사학위논문, 2003.
- 5) 류필무, 오승모 “리튬 이차전지의 양극재료인 LiFePO<sub>4</sub>의 고온 특성에 관한 연구” 서울대학교 대학원 화학생물공학부 공학석사학위논문, 2006.

- 6) W.S.Cho and Etsuo Hamada “Synthesis of ultrafine  $\text{BaTiO}_3$  particles from polymeric precursor: their structure and surface property” *Journal of Alloys and Compounds* Vol. 266, 1998, pp. 118-122.
- 7) H.C.Kang, D.K.Jun, B.Jin, E.M.Jin, K.H.Park, H.B.Gu and K.W.Kim “Optimized solid-state synthesis of  $\text{LiFePO}_4$  cathode materials using ball-milling” *Journal of Power Sources*, Vol. 179, 2008, pp. 340-346.
- 8) Y.S.Jeon, E.M.Jin, B.Jin, D.K.Jun, Z.J.Han and H.B.Gu “Structural and electrochemical characterization of  $\text{LiFePO}_4$  synthesized by hydrothermal method” *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, Vol. 8, No. 1, 2007, pp. 41-45.