

전기방사법을 이용한 LiFePO_4 양극 활물질의 합성 및 전기화학적 특성

이승병 · 조승현 · 박선일 · 이완진 · 이윤성*

전남대학교 응용화학공학부, 기능성 나노 신화학소재 사업단

(2008년 9월 22일 접수 : 2008년 11월 4일 채택)

Synthesis and Electrochemical Properties of LiFePO_4 Cathode Material obtained by Electrospinning Method

Seung-Byung Lee, Seung-Hyun Cho, Sun-Il Park, Wan-Jin Lee, and Yun-Sung Lee*

Faculty of Applied Chemical Engineering, Center for Functional Nano Fine Chemicals,
Chonnam National University, 300 Yongbong-dong, Gwang-ju 500-757, Korea

(Received September 22, 2008 : Accepted November 4, 2008)

초 록

본 연구에서는 LiFePO_4 의 입자크기를 조절함으로써 우수한 전극특성을 나타낼 수 있도록 최적의 입자크기(50~100 nm)를 가지는 LiFePO_4 양극 활물질을 전기방사법을 이용하여 합성하였다. XRD 분석결과 FeP, Fe_2P 등의 불순물이 존재하지 않는 Pnma의 공간군을 가지는 잘 발달된 사방정 구조의 LiFePO_4 가 합성됨을 확인하였으며, SEM 분석을 통하여 시료의 입자형태 및 크기를 관찰하였다. 0.1 mA/cm²의 전류밀도와 2.8~4.0 V의 전위영역에서 충·방전 테스트 수행시 135 mAh/g의 초기 방전용량을 나타내었으며, 50 사이클 후에도 99.9% 이상의 용량 보존율을 보이는 우수한 사이클 특성을 나타내었다.

Abstract : LiFePO_4 material was synthesized by electrospinning method to obtain optimal particle size (50~100 nm) without carbon coating or ball milling. This material showed an orthorhombic structure with Pnma space group without any impurities, such as FeP or Fe_2P , in the XRD pattern. The particle morphology and particle shape were observed by SEM analysis. Li/LiFePO₄ cell showed a high initial discharge capacity of 135 mAh/g, at current density of 0.1 mA/cm² with a cut-off voltage of 2.8 to 4.0 V. This cell exhibited a perfect cycle performance over 99.9% cycle retention rate up to 50 cycles.

Keywords : LiFePO_4 , Electrospinning method, Cathode material, Lithium secondary battery.

1. 서 론

현재 리튬 2차 전지용 양극 활물질로 사용되고 있는 LiCoO_2 는 우수한 용량 및 사이클 특성에도 불구하고 높

은 원자재 가격, Co의 독성 등의 심각한 문제점을 가지고 있다. 이런 LiCoO_2 의 문제점을 극복하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있으며, Goodenough 그룹에 의해 제안된 올리빈계 LiFePO_4 는 저렴한 가격, Fe의 자원 풍부성, 환경 친화적인 측면에서 LiCoO_2 를 대체할만한 양극 활물질로 관심이 커지고 있다.¹⁾ 또한 LiFePO_4 는

*E-mail: leeys@chonnam.ac.kr

3.45 V의 전위에서 넓은 평탄영역을 나타내며, 170 mAh/g의 높은 이론 용량을 가지고 있다. 기존의 LiCoO₂, LiNiO₂ 및 LiMn₂O₄와 같은 양극 활물질 형태는 높은 온도에서 전이금속의 분해로 인해 산소가 전해액으로 용출되어 전지 특성이 떨어지는 큰 문제점을 가지고 있다.²⁻⁴⁾ 하지만 LiFePO₄는 P-O 사이의 강한 공유결합으로 인하여 매우 뛰어난 열적 안정성을 가지고 있어 산소용출에 대한 문제점이 적으며, 충분한 방전 과정에서 LiFePO₄는 결정격자의 재배열이 보다 적게 일어나므로 물질의 구조가 안정적인 것으로 보고되고 있다.¹⁾

하지만 LiFePO₄는 산소의 구조가 육방밀집 형태로 충전되어 강하게 결합하기 때문에 Li 이온의 이동이 원활하지 못하고 제한되어지며, 또한 낮은 전기전도도로 인해 전자의 흐름이 원활하지 못한 단점을 가지고 있다. LiFePO₄의 전기 전도도는 10⁻⁹~10⁻¹⁰ S/cm, 리튬 이온의 확산계수는 1.8 × 10⁻¹⁴ cm²/s 정도로 보고되고 있으며, 이 값은 다른 양극 재료에 비해 현저하게 낮은 값으로 리튬 2차 전지의 양극 활물질로 사용되기 위해서는 개선이 필요한 상황이다.⁵⁾ 따라서 이런 문제를 해결하기 위해서 고상법⁶⁾, 졸-겔법⁷⁾, 공침법⁸⁾ 등 다양한 합성법을 이용하여 입자크기를 조절함으로써 리튬의 확산속도를 조절하거나, 표면에 다른 전이금속이나 카본을 코팅하여 전기 전도도를 향상시키는 방향으로 진행되고 있다.^{9,13)} Wang 그룹에서는 전기 전도도를 향상시키기 위한 방법으로 Fe 자리에 Mg²⁺, Zr⁴⁺, Ti⁴⁺ 등을 도핑하여 LiFePO₄를 합성하였으며, 특히 Ti⁴⁺ 이온을 소량 도핑하였을 경우 C/8의 전류밀도에서 160 mAh/g이 넘는 높은 용량을 나타낸다고 보고하였다.¹⁴⁾ 또한 Choi와 Kumta 그룹에서는 졸-겔법을 이용하여 나노크기의 분말을 제조하였으며, 계면활성제로 라우릭산(Lauric acid)을 사용하여 입자표면에 카본을 코팅한 LiFePO₄/C 복합체를 합성하였다. LiFePO₄/C 복합체는 전류밀도 1 C에서 123 mAh/g, 0.1 C에서 157 mAh/g의 방전용량을 나타낸다고 보고하였다.¹⁵⁾ 하지만, 카본을 사용하는 경우에는 전지 제조시 탭밀도(tap-density)를 떨어뜨려 에너지 밀도를 저하시킬 수 있는 단점을 가지고 있다.

따라서, 본 연구에서는 LiFePO₄ 졸용액과 고분자 용액을 일정비율로 혼합한 용액을 전기 방사하여 나노섬유를 얻을 수 있는 전기방사법을 이용해 입자크기의 조절을 통한 리튬의 전도도 향상을 시도하였다. 또한, 카본코팅 처리를 하지 않음으로써 전지 탭밀도 향상을 통해 향상된 전지 성능을 가지는 LiFePO₄ 양극 활물질을 합성하고자 하였다. 기존의 전기방사에 주로 사용된 고분자는 폴리 비닐알콜(Polyvinylalcohol(PVA)) 이었으며, 특히 Shao 그룹에서는 이를 사용하여 100~150 nm의 LiCoO₂, LiMn₂O₄ 나노섬유를 성공적으로 제조하였다.^{16,17)} 하지만 본 연구에서는 합성시 농도 조절이 용이하며 소

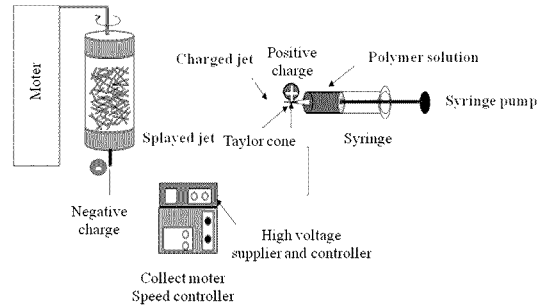


Fig. 1. Schematic drawing of the electrospinning process.

결공정시 쉽게 제거될 수 있는 장점을 가지는 폴리비닐 아세테이트(Polyvinylacetate(PVAc)) 고분자를 사용하였다. 이상과 같이 고상법과 전기방사법을 이용하여 동시에 LiFePO₄ 활물질을 합성하였으며 XRD, SEM 및 충·방전 테스트를 통해 각 물질의 구조 분석 및 전기화학적 특성을 고찰하였다.

2. 실험방법

LiFePO₄ 양극 활물질의 합성을 위해 고상법과 전기방사법을 사용하였다. 고상법의 경우 Li₂CO₃(Sigma-Aldrich, 미국), FeC₂O₄ · 2H₂O(Aldrich, 미국) 및 (NH₄)₂HPO₄ (Sigma-Aldrich, 미국)를 사용하였으며, 각각의 출발물질을 화학 양론비로 정량하여 30분간 혼합, 분쇄하여 Ar 분위기인 튜브형 소결로에서 400°C에서 3시간 동안 소결한 후, 다시 660°C에서 5시간 재소결하여 최종물질을 합성하였다. 전기방사법의 경우 LiCH₂COO(Aldrich, 미국), Fe(CH₂COO)₂(Aldrich, 미국), H₃PO₄(Sigma-Aldrich, 미국) 및 Adipic acid(Sigma-Aldrich, 미국)를 에탄올에 녹여 80°C에서 증발, 건조시켜 점성있는 졸용액을 제조하였다. 본 연구에서는 나노섬유 제조를 위한 고분자로 PVAc를 사용하였으며 PVAc 용액은 Tetrahydrofuran(THF)과 Dimethyl-formamide (DMF)를 무게비 2 : 3으로 혼합한 용매에 PVAc를 용해하여 10 wt.% PVAc 용액을 만들었으며, 이 용액을 무게비(PVAc : 졸용액 = 1 : 2~4)로 다양하게 혼합 후 24시간동안 교반하여 방사용액으로 사용하였다. 이렇게 제조된 용액을 전기방사장치(NT-PS-35 K, NTSEE Co., 한국)를 사용하여 최종 나노 섬유를 제조하였다. 전기방사에 사용된 전압은 20 kV이었으며, 양전하가 걸린 주사 바늘과 음전하가 걸린 집속장치와의 거리(tip-to-collector distance, TCD)는 18 cm였다. 방사용액을 담은 주사기는 유리로 제조된 10 mL 주사기를 사용하였으며 주사 바늘의 직경은 0.5 mm, 용액 공급 속도는 1 ml/h 그리고 집속장치의 회전속도는 300 rpm이었으며 실험장치는 Fig. 1에 자세하게 나타내었다. 이

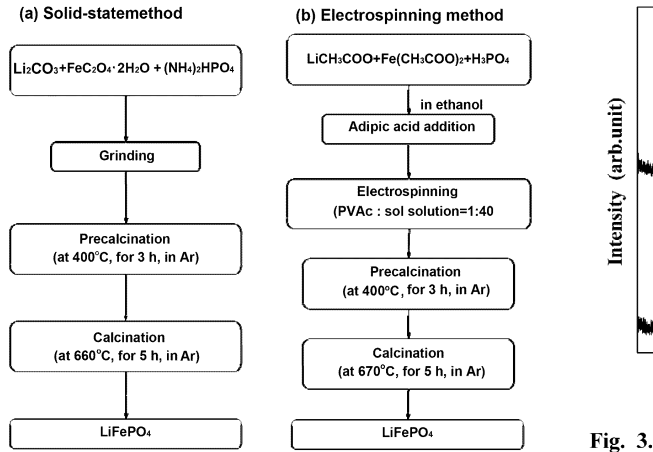


Fig. 2. Synthetic procedures of LiFePO_4 materials obtained by (a) solid-state and (b) electrospinning method.

렇게 얻어진 나노 섬유를 80°C에서 건조시킨 후 Ar 분위기인 튜브형 소결로에서 400°C로 3시간 동안 가소결 후, 670°C에서 5시간 동안 재소결하여 최종물질을 합성하였으며 이상의 과정은 Fig. 2에 나타내었다. 전기방사 방법으로 합성된 LiFePO_4 양극 활물질은 전기방사시 PVAc: 졸용액의 무게비가 1:4 일 때 최적의 합성조건을 나타내는 것으로 판단되어 이와 같은 조건으로

Fig. 3. (a) soli

Fig. LiFePO_4 듯이 그 졸용액 피크가 구조를

법을 이용한 시료의 입자 크기가 좀 더 작을 것으로 예상할 수 있었다.

Fig. 4는 고상법과 전기방사법으로 합성된 LiFePO_4 와 전기방사에 의해 제조된 나노섬유를 SEM 사진으로 나타낸 그림이다. SEM 분석을 통해 고상법으로 합성된 LiFePO_4 (Fig. 4(a))는 약 300 nm의 큰 입자결정과 큰 입자 사이에 분산된 약 100~200 nm의 작은 입자로 구성되어 있음을 확인하였으며, Fig. 4(b)는 전기방사법을 이용해 합성된 시료로 약 50~100 nm의 균일한 입자 분포를 가지며, 고상법에 비해 매우 작은 입자를 가짐을 확인할 수 있었다. 이러한 작은 입자 형태로 합성된 분말은 접촉 면적이 증가되고 입자간 리튬 이온의 이동이 용이하여 LiFePO_4 의 전기화학적 특성이 향상될 수 있을 것으로 예상할 수 있었다. 덧붙여, Fig. 4(c)는 전기방사에 의해 제조된 약 300~400 nm의 직경인 나노 섬유를 나타낸 SEM 사진으로 전기방사가 원활히 이루어 졌음을 알 수 있었다.

Fig. 5(a)에 고상법과 전기방사법으로 합성된 LiFePO_4 시료를 이용한 Li/LiFePO_4 셀의 초기 충·방전, 곡선을 나타내었으며, 전지의 충·방전, 실험은 2.8~4.0 V 범위에서 0.1 mA/cm²의 전류밀도를 인가하여 수행하였다. 두 셀의 충·방전 곡선은 3.45 V에서 일정한 전압 평탄영역을 갖는 Li/LiFePO_4 의 전형적인 전기화학적 거동을 보여주었으며, 또한 초기 충전용량에 비하여 방전용량이 낮은 비가역적 용량감소가 일어남을 확인할 수 있었다. 이는 Andersson 그룹에서 이미 보고하였듯이, 리튬 탈리시 입자 중심에 존재하는 LiFePO_4 는 주변 FePO_4 의 낮은 전기전도도로 인하여 리튬이 더 이상 빠져 나오지 못하여 전기화학적으로 고립되며, 리튬의 재삽입시 계면이동이

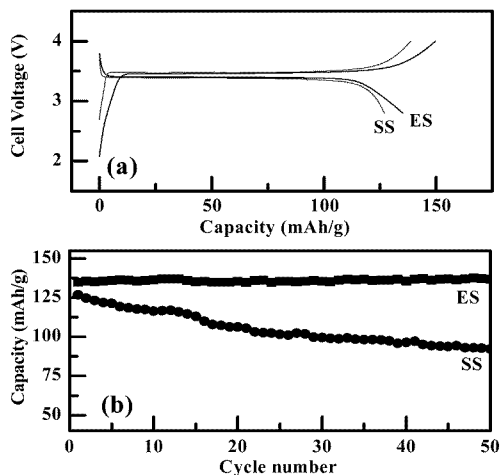


Fig. 5. The initial charge/discharge curves and cycle performances of Li/LiFePO_4 cells obtained by (a) solid-state and (SS) and (b) electrospinning (ES) method.

불활성 LiFePO_4 까지는 이동하지 못하게 되어 FePO_4 구역이 내부에 고립되기 때문에 초기 충전용량에 비하여 방전용량이 감소한 것으로 판단되었다.¹⁸⁾ 따라서 LiFePO_4 의 사이클 진행중에 발생하는 용량감소는 충·방전시 입자간 전기적 접촉이 파괴되어 생기는 용량감소와는 달리 입자의 모양, 크기 등 물리적인 변수가 전기화학적 특성에 큰 영향을 주는 것으로 판단 되었다. 고상법을 이용한 Li/LiFePO_4 셀의 초기 방전용량은 126 mAh/g을 보였으며, 전기방사법을 이용한 Li/LiFePO_4 셀의 경우 135 mAh/g의 다소 높은 초기 방전용량을 보였다. Fig. 5(b)는 각각의 셀에 대한 사이클 특성을 나타낸 것으로 고상법을 이용한 셀의 경우는 초기용량에서 지속적인 용량감소를 보이는 반면에 전기방사법을 이용한 셀은 용량이 지속적으로 유지되는 경향을 보였다. 고상법으로 합성된 시료를 이용한 셀의 경우 초기 방전용량 126 mAh/g에서 50 사이클 후에는 지속적인 용량감소로 92 mAh/g까지 떨어졌으나, 전기방사법을 이용한 셀의 경우는 초기 방전용량 135 mAh/g에서 50 사이클 후에는 136 mAh/g으로 매우 우수한 사이클 특성을 보였다. 이 결과는 Li/LiFePO_4 셀의 입자 크기가 약 100 nm 정도 일 때 가장 높은 방전용량을 보여준다는 기존의 보고와 비교해보면 전기방사법을 이용하여 제조된 LiFePO_4 시료는 50~100 nm의 적당한 입자크기를 가짐으로써 Li/LiFePO_4 셀의 전지특성을 향상시킨 주된 요인으로 판단하였다.³⁾

Fig. 6은 고상법과 전기방사법을 이용하여 합성한 LiFePO_4 전지의 고율 사이클 특성을 나타내었다. (1 C~5 C) 전기방사법을 이용한 Li/LiFePO_4 셀의 경우 1 C에서 109 mAh/g의 높은 방전용량을 보였으며, 고 전류밀도로 진행됨에 따라 방전용량이 감소됨을 확인하였다. 또한 다시 1 C로 전류밀도가 환원될 경우 105 mAh/g의

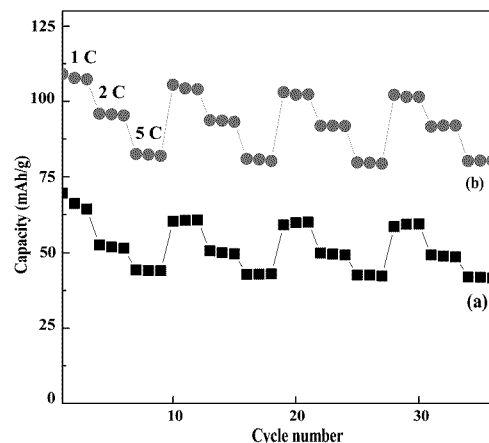


Fig. 6. The high rate performances of Li/LiFePO_4 cells obtained by (a) solid-state and (b) electrospinning method (1 C~5 C).

방전용량으로 96 %의 높은 가역성을 보였으며 계속되는 충·방전 테스트에서도 안정된 사이클 특성을 보였다. 반면에 고상법을 이용한 Li/LiFePO₄ 셀은 전기방사법을 이용한 것에 비해 다소 낮은 방전용량을 보였으며, 1 C에서는 69 mAh/g의 방전용량을 보였으며 다시 1 C로 환원될 경우 60 mAh/g의 방전용량으로 87%의 방전용량 유지율을 보였다. 이 결과 역시 Li/LiFePO₄ 셀의 경우, 충·방전에 적합한 입자크기 조절이 리튬의 확산속도 및 전기전도도를 향상시켜 보다 우수한 전지 특성을 나타내는 것으로 판단하였다.

4. 결 론

기존의 LiFePO₄ 분말의 전기화학적 성능 향상을 위해, 본 연구에서는 고상법과 전기방사법을 이용하여 LiFePO₄를 합성하였으며, 분말의 특성과 전기화학적 특성을 고찰하였다. 특히, 전기방사법에서는 나노섬유 제조를 위한 고분자로 PVAc를 사용하였고 SEM 분석을 통해 얻어진 나노섬유를 확인할 수 있었다. 합성된 두 LiFePO₄ 활물질은 불순물이 존재하지 않는 잘 발달된 사방정 구조를 보여주었다. 전기방사법으로 합성된 LiFePO₄ 셀은 135 mAh/g의 높은 초기 방전용량을 보였으며 50 사이클 후에도 99.9% 이상의 매우 우수한 가역성을 유지하였다. 반면, 고상법으로 얻은 LiFePO₄ 셀은 126 mAh/g의 초기 방전용량으로 50 사이클까지 지속적인 용량감소 현상을 보였다. 이는 전기방사법을 이용하여 얻어진 LiFePO₄는 약 100 nm 정도의 작은 입자 크기를 가지는 것이 전지특성을 향상시킬 수 있는 주된 요인이라 판단하였으며, 특히 합성시 카본코팅이나 불탈링을 하지 않고 입자크기 및 형태의 조절만으로 전지특성을 충분히 개선시킬 수 있음을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 2008년도 전남대학교 학술연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, 'Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries' *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 1188 (1997).
2. T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama, Y. Iwakoshi, and H. Komori, 'Comparative Study of LiCoO₂, LiNi_{1/2}Co_{1/2}O₂ and LiNiO₂ for 4 volt Secondary Lithium Cells' *Electrochim. Acta*, **38**, 1159 (1993).
3. K. Striebel, J. Shim, A. Sierra, H. Yang, X. Y. Song, R. Kostecki, and K. McCarthy, 'The Development of Low Cost LiFePO₄-based High Power Lithium-ion Batteries' *J. Power Sources*, **146**, 33 (2005).
4. N. Ravet, Y. Chouinard, J. F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier, and M. Armand, 'Electroactivity of Natural and Synthetic Triphylite' *J. Power Sources*, **97**, 503 (2001).
5. P. P. Prosini, M. Lisi, D. Zane, and M. Pasquali, 'Determination of the Chemical Diffusion Coefficient of Lithium in LiFePO₄' *Solid State Ionics*, **148**, 45 (2002).
6. A. S. Andersson, B. Kalska, and J. O. Thomas, 'Lithium Extraction / Insertion in LiFePO₄ : an X-ray Diffraction and Mössbauer Spectroscopy Study' *Solid-State Ionics*, **130**, 41 (2000).
7. M. Gaberscek, R. Dominko, M. Bele, M. Remskar, D. Hanzel, and J. Jamnik, 'PoRous, Carbon-decorated LiFePO₄ Prepared by Sol-gel Method Based on Citric Acid' *Solid-State Ionics*, **176**, 1801 (2005).
8. C. Delacourt, P. Poizot, S. Levasseur, and C. Masquelier, 'Size Effects on Carbon-Free LiFePO₄ Powders The Key to Superior Energy Density' *Electrochem. Solid-State Lett*, **9**, A352 (2006).
9. H. Huang, S.-C. Yin, and L. F. Nazar, 'Approaching Theoretical Capacity of LiFePO₄ at Room Temperature at High Rates' *Electrochem. Solid-State Lett*, **4**, A170 (2001).
10. S. Yang, Y. Song, P. Y. Zavalij, and M. S. Whittingham, 'Reactivity, Stability and Electrochemical Behavior of Lithium Iron Phosphates' *Electrochem. Commun*, **4**, 239 (2002).
11. F. Croce, A. D. Epifanio, J. Hassoun, A. Deptula, T. Olczac, and B. Scrosati, 'A Novel Concept for the Synthesis of an Improved LiFePO₄ Lithium Battery Cathode' *Electrochem. Solid-State Lett*, **5**, A47 (2002).
12. R. Dominko, J. M. Goupil, M. Bele, M. Gaberseck, M. Remskar, D. Hanzel, and J. Jamnik, 'Impact of the Carbon Coating Thickness on the Electrochemical Performance of LiFePO₄/C Composites' *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A607 (2005).
13. A. D. Spong, G. Vitins, and J. R. Owen, 'A Solution-Precursor Synthesis of Carbon-Coated LiFePO₄ for Li-Ion Cells' *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A2376 (2005).
14. G. X. Wang, S. Bewlay, J. Yao, J. H. Ahn, S. X. Dou, and H.K. Liu, 'Characterization of LiM_xFe_{1-x}PO₄ (M=Mg, Zr, Ti) Cathode Materials Prepared by the Sol-Gel Method' *Electrochem. Solid-State Lett*, **7**, A503 (2002).
15. D. Choi, and P. N. Kumta, 'Surfactant bAsed Sol-gel Approach To Nanostructured Lifepo₄ For High Rate Li-ion Batteries' *J. Power Sources*, **163**, 1064 (2007).
16. N. Yu, C. Shoa, Y. Liu, H. Guan, and X. Yang, 'Nanofibers of LiMn₂O₄ by electrospinning' *J. Colloid and Interface Science*, **285**, 163 (2005).
17. C. Shao, N. Yu, Y. Liu, and R. Mu, 'Preparation of LiCoO₂ Nanofibers by Electroning Technique' *J. Physics and Chemistry of Solids*, **67**, 1423 (2006).
18. A. S. Andersson and J. O. Thomas, 'The Source Of First-cycle Capacity Loss in LiFePO₄' *J. Power Sources*, **97**, 498 (2001).