

The Effect of Synthesis Conditions on the Electrochemical Properties of LiFePO_4 for Cathode Material of Secondary Lithium Ion Batteries

Do-Gyun Kim, Hyun-Min Park,* Yeon Uk Jeong, Joon-Hyung Lee, and Jeong-Joo Kim[†]

Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

*New Materials Evaluation Center, Korea Research Institute of Standard and Science, Daejeon 305-600, Korea

(Received November 29, 2005; Accepted February 1, 2006)

리튬 2차 전지용 양극활물질 LiFePO_4 의 합성 조건에 따른 전기화학적 특성

김도균 · 박현민* · 정연욱 · 이준형 · 김정주[†]

경북대학교 무기재료공학과

*한국표준과학연구원

(2005년 11월 29일 접수; 2006년 2월 1일 승인)

ABSTRACT

LiFePO_4 is one of the promising materials for cathode material of secondary lithium batteries due to its high energy density, low cost, environmental friendliness and safety. LiFePO_4 was synthesized by the solid-state reaction method at 500 – 800°C. The crystal structure of LiFePO_4 was analyzed by X-ray powder diffraction. The samples synthesized at 600 and 700°C showed a single phase of a olivine structure. The particle sizes were increased and the specific surface areas were decreased with heating temperatures. The electrochemical performance was investigated by coin cell test. The discharge capacities at 0.1C-rate were 118 mAh/g and 112 mAh/g at 600°C, 700°C, respectively. In an attempt to improve the electrical conductivity of cathode materials, LiFePO_4 /graphite composite was prepared with various graphite contents. The electrical conductivity and discharge capacity were increased with increasing the graphite contents in composite samples. The rate capabilities at high current densities were also improved.

Key words : Li-ion batteries, LiFePO_4 , Surface area, Electronic conductivity

1. 서 론

Li 이온 이차전지용 양극활물질 LiFePO_4 는 현재 상용화되고 있는 LiCoO_2 에 비해 가격이 저렴하고 환경친화적이고 안전성이 우수한 재료이다. Li 금속을 음극으로 사용했을 때 3.4 V의 방전전압을 가지며 방전용량이 170 mAh/g으로 LiCoO_2 의 방전용량 155 mAh/g보다 더 크고 결정구조적으로 안정하여 수명특성이 우수한 재료이다.¹⁾ 하지만 LiFePO_4 는 매우 낮은 전기전도도($\sim 10^{-9}$ S/cm)를 가지고 있고 LiFePO_4 와 FePO_4 의 리튬의 확산계수가 각각 1.8×10^{-14} , 2.2×10^{-16} cm²/s로 낮기 때문에 열악한 전기화학적 특성을 보인다.²⁾ Andersson *et al.*은 열악한 전기화학적 특성을 FePO_4 의 낮은 리튬확산계수와 낮은 전기전도도에 기인한다고 보고 하였다.³⁾

낮은 리튬확산계수는 입자 크기를 줄여 Li 이온이 확산할 수 있는 면적을 크게 하고 전기화학적으로 고립되는

LiFePO_4 나 FePO_4 의 양을 줄임으로써 해결할 수 있을 것이다. 그리고 낮은 전기전도도는 graphite와 같은 전도도가 높은 물질을 첨가함으로써 향상시킬 수 있다.

전도성 물질의 도입을 통해 전기 전도성을 높인 대표적인 경우로서, Ravet 등은 합성 시 설탕을 탄소원으로 첨가하여 탄소가 코팅된 LiFePO_4 를 제조하였는데,⁴⁾ 80°C에서의 충방전 시 거의 이론용량에 도달 한다는 것이 관찰 되었다. Nazar 등은 출발물질을 카본 젤과 혼합하여 입자크기를 나노 사이즈로 줄이고 탄소와 치밀한 접촉을 유지한 LiFePO_4 /C 복합체를 합성하였다.⁵⁾ 이렇게 합성된 LiFePO_4 /C 복합체의 경우 C/5의 전류밀도에서는 100회 이상 150 mAh/g의 용량을, 5C에서는 800사이클까지 120 mAh/g의 용량을 실온에서 나타내고 있다. 또 Pasquali⁶⁾ 등은 큰 비표면적을 갖는 carbon black을 LiFePO_4 와 혼합하여 합성했다.

본 실험에서는 LiFePO_4 단일상을 갖는 합성온도 범위를 알아보고 합성온도에 따른 입자크기 및 비표면적의 변화와 그에 따른 충방전 특성에 대하여 고찰하였다. 그리고 LiFePO_4 합성 시에 탄소원으로 nano-size의 graphite를 이용한 LiFePO_4 /graphite composite를 제조하여 graphite

[†]Corresponding author : Jeong-Joo Kim

E-mail : jjkim@knu.ac.kr

Tel : +82-53-950-5635 Fax : +82-53-950-5645

첨가량에 따른 전기전도도와 전기화학적 특성에 대하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

출발 원료로 Li_2CO_3 (99.997%, Aldrich), $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99.99%, Aldrich), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (99.999%, Aldrich)를 사용하여 고상반응법으로 LiFePO_4 를 합성하였다. 원료 분말의 혼합을 위해서 칭량된 원료 분말을 아세톤과 지르코니아 볼을 이용하여 24시간 동안 ball-milling하였다. 혼합한 원료 분말은 아세톤을 증발시킨 후 quartz tube furnace에서 350°C 에서 10시간 동안 열처리하였다. 열처리한 원료 분말은 재분쇄하여 2000 atm으로 cold isostatic press한 후 500°C , 600°C , 700°C , 800°C 에서 각각 열처리하였다. 열처리 시 승온 속도는 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하였고 각 온도에서 24시간 유지한 후 상온까지 로냉 하였다. Fe^{2+} 가 Fe^{3+} 로 산화되는 것을 방지하기 위하여 N_2 (99.999%) 분위기 내에서 열처리 하였다. $\text{LiFePO}_4/\text{graphite}$ composite의 제조를 위해서는 graphite를 제외한 혼합 원료 분말을 350°C 에서 10시간 동안 먼저 열처리한 후에 graphite를 첨가하여 700°C 에서 24시간 N_2 분위기 내에서 열처리 하였다. 첨가된 graphite의 양은 1–5 wt%이고, LiFePO_4 와의 균일한 혼합을 위해 ball-milling을 수행하였다.

이렇게 준비된 각각의 시료는 X-ray 회절 실험(Geigerflex, D/max-B, Rigaku; Cu $K\alpha$ radiation)을 통해 상 합성을 확인하였다. 그리고 각각의 반응인자에 따른 시료의 미세구조를 관찰하고 비표면적을 측정하기 위해서 SEM(AKASHI DS-130C)과 BET(nova 2000 & autosorb-1-c)를 사용하였다. $\text{LiFePO}_4/\text{graphite}$ composite의 전기전도도는 Van der Pauw method을 이용하여 측정하였다.

전기화학적 특성은 coin cell을 이용한 충방전 실험을 통해 고찰하였다. 활물질(LiFePO_4 or $\text{LiFePO}_4/\text{graphite}$ composite)과 도전제(Acetylene black), 결합제(6% polyvinylidene fluoride(PVDF))를 각각 75:15:10의 비율로 NMP(N-Methyl pyrrolidone)용매에 혼합하여 slurry를 만들었다. Doctor Blade를 사용하여 slurry를 약 $300\ \mu\text{m}$ 의 두께로 Al foil에 도포하고 120°C 로 건조하여 NMP를 증발시켰다. 건조한 극판은 직경 16 mm 크기의 원형으로 punching하여 양극으로 사용하였다. 전해질은 1.15 mole의 LiPF_6 를 conductive salt로 사용하고 EC(Ethylene Carbonate), DMC(Dimethyl Carbonate) 그리고 DEC(Diethyl Carbonate)를 각각 3:6:1의 비율로 섞어 사용하였고, 음극은 Li metal을 사용하였다. 이렇게 만들어진 양극, 음극 그리고 전해질을 2016 type coin cell을 사용하여 조립하였다. 충방전 실험은 1C-rate를 120 mAh/g으로 하고 4.0–2.0 V 전위 범위에서 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C, 2C-rate의 전류밀도로 충방전 하였다.

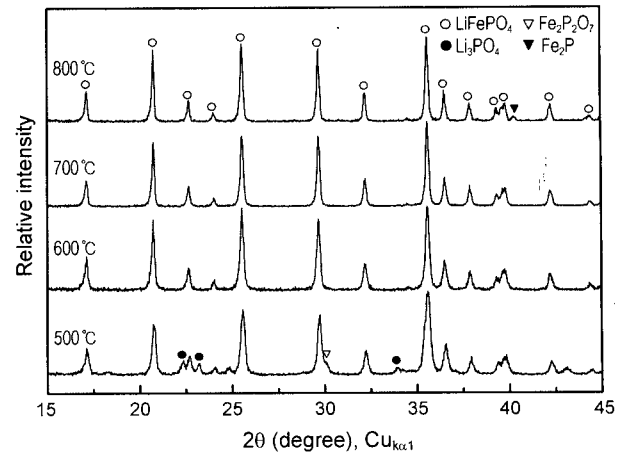


Fig. 1. XRD patterns of LiFePO_4 synthesized by solid-state reactions with various heating temperatures.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성온도에 따른 LiFePO_4 의 전기화학적 특성

합성온도에 따른 LiFePO_4 의 특성변화에 대해 알아보기 위하여 열처리 온도를 500°C , 600°C , 700°C , 800°C 로 변화시키며 24시간 동안 열처리하여 LiFePO_4 시료를 합성하였다. 합성된 시료의 XRD pattern을 Fig. 1에 나타내었다. 500°C 에서 열처리한 경우 Li_3PO_4 , $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 의 불순물이 나타났으며 intensity도 비교적 낮게 나타났다. 600°C 와 700°C 에서는 Olivine 구조의 LiFePO_4 단일상이 합성되었으며 고온으로 갈수록 intensity가 높아지고 결정성이 좋아진다는 사실을 알 수 있었다. 800°C 에서 합성한 시료의 경우 Fe_2P 상이 나타났는데, 이 상은 고온과 강한 환원분위기에서 carbothermal reduction 반응을 통해 생성되는 상으로 알려져 있다.⁷⁾

합성이 제대로 이루어지지 않은 500°C 의 경우를 제외한 시료에 대해서 BET를 이용한 시료의 비표면적 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었고 SEM을 이용한 미세구조 사

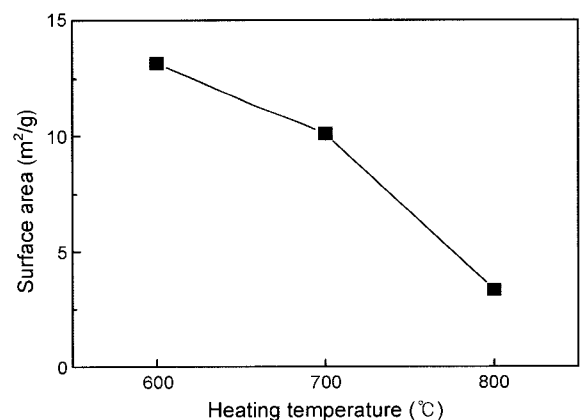


Fig. 2. Surface areas of LiFePO_4 synthesized by solid-state reactions with various heating temperatures.

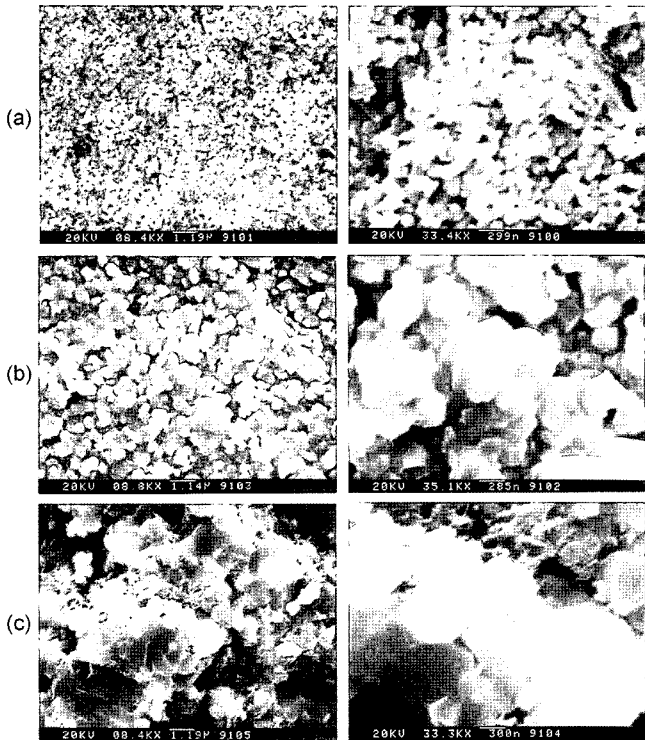


Fig. 3. SEM images of LiFePO₄ synthesized by solid-state reactions with various heating temperatures; (a) 600°C, (b) 700°C, and (c) 800°C.

진을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)에서 보듯이 600°C에서는 매우 미세한 입자들이 거의 구형의 형태로 존재하지만 온도가 증가함에 따라 Fig. 3(b), (c)에서처럼 입자크기가 증가하고 입자의 형상도 각진 모양으로 변화하였다. Fig. 2에 나타난 비표면적도 600°C에서 800°C로 온도가 증가함에 따라 13.14 m²/g에서 3.33 m²/g로 감소하였다.

온도에 따라 합성된 LiFePO₄의 전기화학적 특성을 알아보기 위하여 충방전 실험을 진행하였으며 그 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 600°C와 700°C에서 합성한 시료는 0.1C-rate에서 약 118 mAh/g와 112 mAh/g의 방전용량을 나타냈지만 800°C에서 합성한 시료는 약 80 mAh/g의 용량을 나타냈다. 합성온도가 증가할수록 방전용량이 감소함을 알 수 있다. 온도 증가에 따른 방전용량의 감소는 입자크기의 증가와 비표면적의 감소와 관련 있다고 생각된다.

3.2. LiFePO₄/Graphite Composite의 전기전도도 및 전기화학적 특성

LiFePO₄/graphite composite의 제조 시 첨가한 graphite의 양과 최종시료에서의 graphite의 함량을 Table 1에 나타내었다. 첨가된 graphite의 양보다 조금 많은 graphite를 함유하고 있었는데 이는 열처리 시 출발물질로부터 분해되지 않고 남은 잔류 carbon으로 판단된다. Graphite 함량에

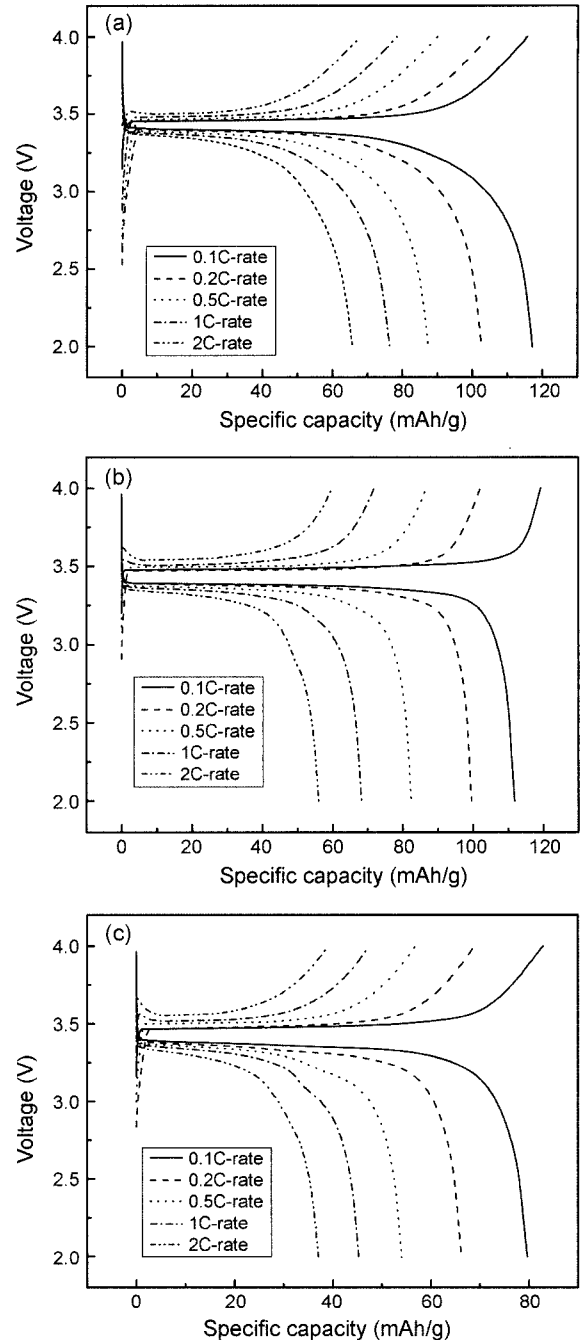


Fig. 4. Charge/discharge profiles of LiFePO₄ synthesized by solid-state reactions with various heating temperatures; (a) 600°C, (b) 700°C, and (c) 800°C.

Table 1. Carbon Contents in LiFePO₄/Graphite Composites

Addition (wt%C)	0	1	2	3	4	5
Last content (wt%C)	0.365	-	2.619	-	4.391	-

따라 합성된 시료의 XRD pattern을 Fig. 5에 나타내었고 SEM을 이용한 시료의 미세구조 사진을 Fig. 6에 나타내

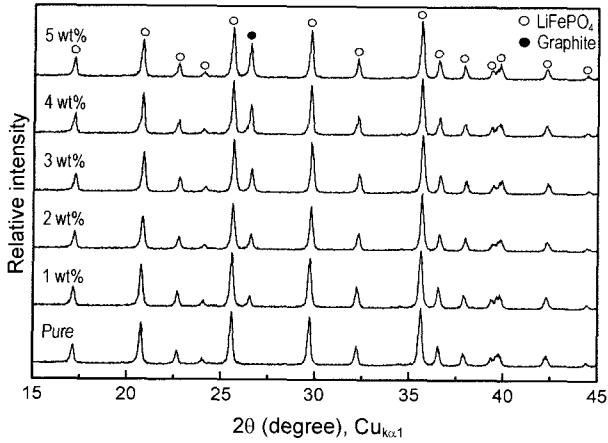


Fig. 5. XRD patterns of LiFePO₄/graphite composites with various graphite contents.

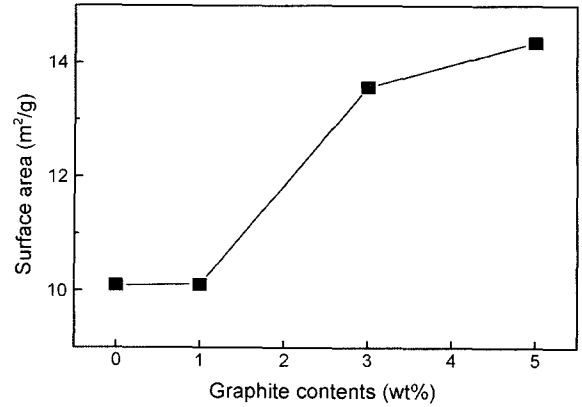


Fig. 7. Surface areas of LiFePO₄/graphite composites.

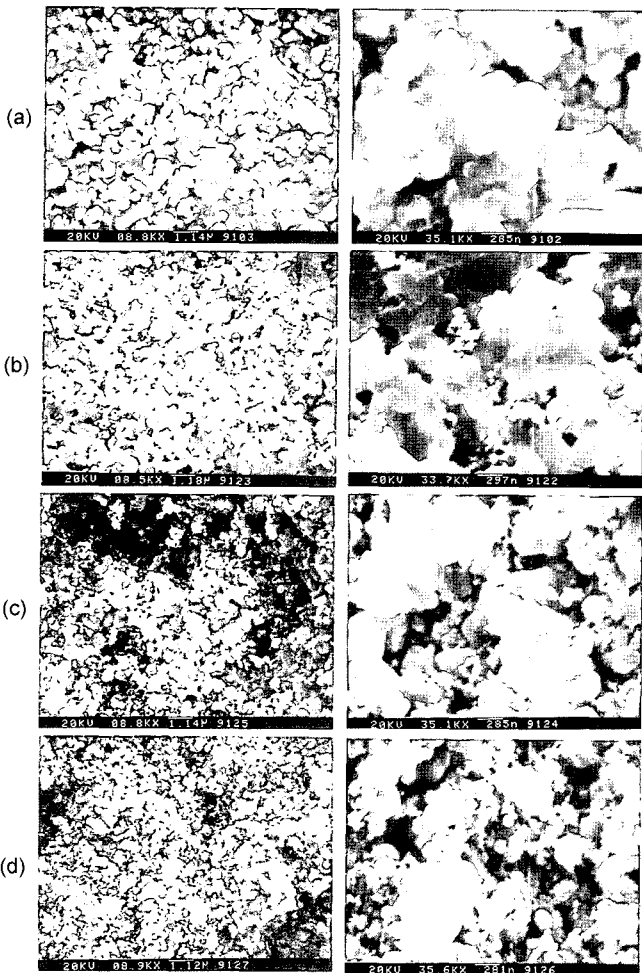


Fig. 6. SEM images of LiFePO₄/graphite composites; (a) pure LiFePO₄, (b) 1 wt% graphite, (c) 3 wt% graphite, and (d) 5 wt% graphite.

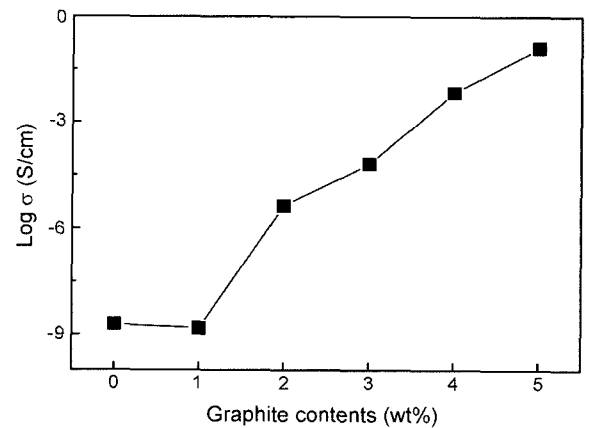


Fig. 8. Electrical conductivities of LiFePO₄/graphite composites.

었다. XRD pattern에서 graphite 이외의 다른 이차상은 나타나지 않았고 LiFePO₄의 단일상이 잘 합성된 것으로 판

단된다. 첨가된 graphite의 양에 따라 회절각 $2\theta = 27^\circ$ 부근의 graphite peak의 강도도 증가하였다. 그리고 sample의 여러 부분의 SEM 사진을 종합해 볼 때 graphite의 함량이 증가함에 따라 입자들의 크기가 다소 감소하는 것으로 관찰되었다. SEM 사진에서 작고 구형을 띤 graphite 입자들을 확인할 수 있으며 graphite의 함량이 늘어날수록 graphite 입자들이 LiFePO₄ 입자들과 균일하게 섞여 있음을 알 수 있다. Figs. 7과 8은 각 시료들의 비표면적 측정 결과와 전기전도도 측정 결과를 나타내고 있다. Graphite가 1 wt% 첨가되었을 때는 전기전도도와 비표면적의 변화가 거의 없었지만 2 wt% 이상 첨가된 경우 graphite의 함량이 증가하면서 비표면적과 전기전도도가 선형적으로 증가함을 알 수 있었다. 이러한 측정 결과에서도 graphite가 2 wt% 이상 함유된 시료의 경우 graphite와 LiFePO₄가 균일하게 혼합되어 있다는 사실을 확인할 수 있었다.

이들 시료에 대한 충방전 실험 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 충방전 실험에 사용된 시료는 graphite가 각각 0 wt% 3 wt%, 5 wt% 함유된 LiFePO₄이다. Graphite가 3 wt%와 5 wt%가 첨가된 경우 0.1C-rate에서 각각 150 mAh/g, 156 mAh/g의 방전용량을 나타내었으며, 2C-rate의 고율방전에

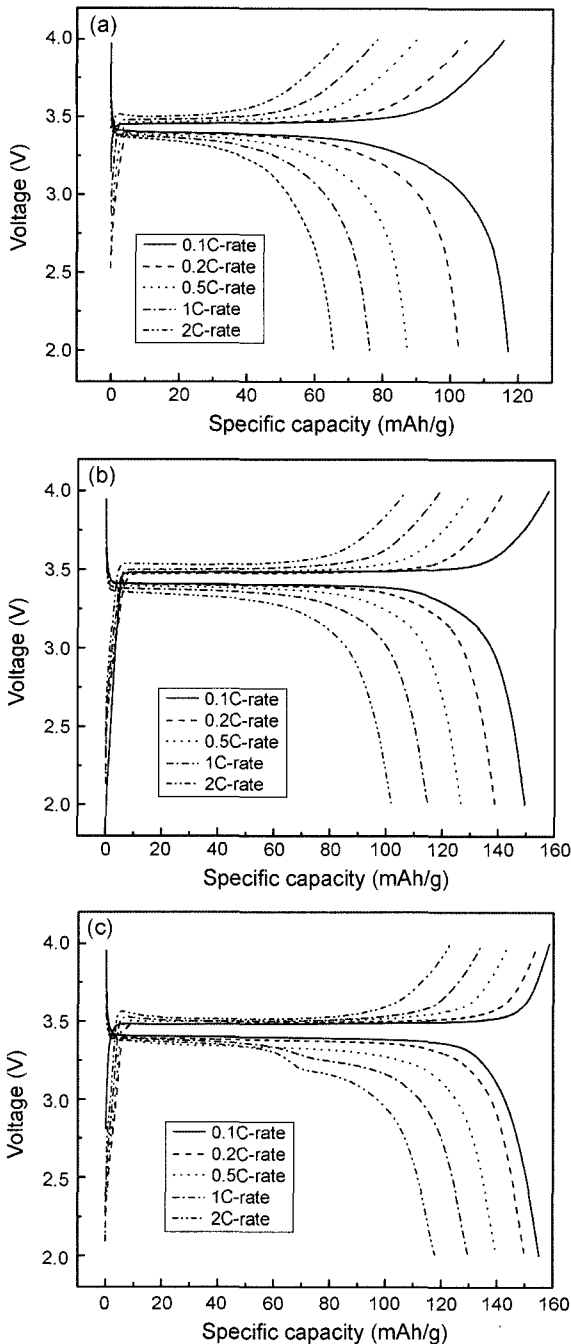


Fig. 9. Charge/discharge profiles of LiFePO₄/graphite composites; (a) pure LiFePO₄, (b) 3 wt% graphite, and (c) 5 wt% graphite.

서도 방전용량이 각각 102 mAh/g, 119 mAh/g로 graphite를 첨가하지 않은 LiFePO₄와 비교하여 용량 감소가 크지 않았다. 이는 graphite가 LiFePO₄ 입자들과 균일하게 혼합되어 소성 시 LiFePO₄의 입성장을 억제시킴으로써 미세한 입자들이 형성되었고, 균일하게 미세 분포된 graphite는 composite의 전기전도도 향상에 직접 기여하여, 전자와 Li 이온의 이동이 원활하게 이루어졌기 때문이라고 생각된다.

4. 결 론

합성온도를 600°C에서 800°C까지 변화시키며 LiFePO₄를 합성하였다. 열처리 온도가 증가함에 따라서 입자크기가 증가하였고 비표면적은 감소하였다. 열처리 온도에 따라서 시료의 총방전 용량은 감소하였다. 이는 열처리 온도 상승에 따른 비표면적 감소로 Li 이온이 확산할 수 있는 면적의 감소와 관련이 있다.

또 기존의 carbon gel이나 carbon black를 사용한 연구와는 달리 높은 전기전도도를 가지는 graphite를 LiFePO₄에 첨가하여 LiFePO₄/graphite composite을 제조하였다. Graphite가 LiFePO₄와 균일하게 혼합되면 전기전도도를 향상시키고 LiFePO₄의 입성장을 억제함으로써 비표면적을 증가시켰다. 충방전 실험에서도 graphite가 3 wt% 이상 첨가되었을 경우에는 방전용량이 증가하였고 전류밀도에 따른 용량감소도 크지 않았다. Carbon이나 graphite를 LiFePO₄와 함께 합성하거나 coation하는 방법들은 시료의 전기전도도를 높이거나 입자크기를 제어하는 측면에서 효과를 보이지만 밀도가 매우 낮고 전기화학적으로 불활성이기 때문에 체적 당 용량의 측면에서는 상당한 손실이 예상된다. 그러므로 최소한의 도전재를 사용하여 최대한의 성능증가를 얻을 수 있는 혼합 및 분산 방안뿐만 아니라 효율적인 코팅방법 등의 연구가 앞으로 진행되어야 할 것으로 생각된다.

REFERENCES

1. A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, "Phospho-Olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries," *J. Electrochemical Soc.*, **144** [4] 1188-94 (1997).
2. P. P. Prosini, M. Lisi, D. Zane, and M. Pasquali, "Determination of the Chemical Diffusion Coefficient of Lithium in LiFePO₄," *Solid State Ionics*, **148** [1-2] 45-51 (2002).
3. A. S. Andersson and J. O. Thomas, "The Source of First-cycle Capacity Loss in LiFePO₄," *J. Power Sources*, **97-98** 498-502 (2001).
4. N. Ravet, J. B. Goodenough, S. Besner, M. Simoneau, and P. Hovington, "Improved Iron Based Cathode Material," Abstract 127, *The Electrochemical Society Fall Meeting, Honolulu, Hawaii*, **99-2** 17-22 (1999)
5. H. Huang, S. C. Yin, and L. F. Nazar, "Approaching the Theoretical Capacity of LiFePO₄ at Room Temperature at High Rates," *Electrochemical and Solid-State Letters*, **4** [10] A170-72 (2001).
6. P. P. Prosini, D. Zane, and M. Pasquali, "Improved Electrochemical Performance of a LiFePO₄-Based Composite Cathode," *Electrochimica Acta*, **46** [23] 3517-23 (2001).
7. P. Herle, Subramanya, B. Ellis, N. Coombs, and L. F. Nazar, "Nano-Network Electronic Conduction in Iron and Nickel Olivine Phosphates," *Nature Materials*, **3** [3] 147-52 (2004).