

Effects of doping on the electrical conductivity and particle size in olivine type LiFePO_4 powders

Jin-Tao Bai^{***}, Jung-Soo Ha^{**} and Chang-Sam Kim^{*†}

^{*}Battery Research Center, Korea Institute of Science & Technology, Seoul 130-650, Korea

^{**}School of Materials Science & Technology, An-dong National University, Andong 760-749, Korea

(Received October 23, 2008)

(Accepted November 12, 2008)

Abstract To get a fine LiFePO_4 powder with high electrical conductivity, the influences of doping of aliovalent elements (Cr + B and Cr + Al) on electrical conductivity and of heat treatment conditions on particle size of the doped powders were studied. Two kinds of the doped powders $\text{LiFe}_{0.965}\text{Cr}_{0.03}\text{B}_{0.005}\text{PO}_4$ and $\text{LiFe}_{0.965}\text{Cr}_{0.03}\text{Al}_{0.005}\text{PO}_4$ were synthesized using mechanochemical milling and subsequent heat treatment at 675~750°C for 5~10 h. The doping enhanced grain growth and electrical conductivity. The electrical conductivity at 30°C was 1×10^{-8} S/cm in the doped with Cr and Al, and 5×10^{-10} S/cm in the undoped one.

Key words Lithium ion battery, Cathode, LiFePO_4 , Electrical conductivity, Doping

올리빈형 LiFePO_4 분말의 전기전도도와 입도 크기에 미치는 도핑의 영향

백진도^{***}, 하정수^{**}, 김창삼^{*†}

^{*}한국과학기술연구원, 이차전지연구센터, 서울, 130-650

^{**}안동대학교, 재료공학과, 안동, 760-749

(2008년 10월 23일 접수)

(2008년 11월 12일 심사완료)

요 약 전기전도성이 우수하면서 입자 크기가 작은 LiFePO_4 분말을 얻기 위해서, 이종원소(Cr + B 또는 Cr + Al) 도핑이 LiFePO_4 의 전기전도도에 미치는 영향과 열처리 조건이 입자 크기에 미치는 영향에 대해서 조사하였다. 조성이 $\text{LiFe}_{0.965}\text{Cr}_{0.03}\text{B}_{0.005}\text{PO}_4$ and $\text{LiFe}_{0.965}\text{Cr}_{0.03}\text{Al}_{0.005}\text{PO}_4$ 인 두 종류의 분말을 기계화학적 밀링법으로 혼합 후 675~759°C에서 5~10시간 열처리하여 합성하였다. 이종원소 도핑은 입자성장을 촉진하였고 전기전도도를 높이는 효과가 있었다. $\text{LiFe}_{0.965}\text{Cr}_{0.03}\text{Al}_{0.005}\text{PO}_4$ 의 전기전도도는 1×10^{-8} S/cm로 도핑하지 않은 것의 5×10^{-10} S/cm 보다 높았다.

1. 서 론

리튬이온이차전지에서 요구되는 특성은 용도에 따라서 차이가 있다. 휴대폰, 노트북PC 등과 같이 소형 기기에서는 이차전지도 소형이면서 고용량인 것이 요구되는 반면, 전동공구, 전기자전거, 전기자동차와 같이 중형 기기에 사용되는 이차전지는 고용량보다는 안정성, 내구성과 낮은 제조 원가가 요구된다. 고용량 이차전지의 양극활물질로 가장 일반적으로 사용되었던 것은 LiCoO_2 이었으나 최근 코발트 원료 가격의 급격한 상승으로 이보다 가격이 싼 알루미늄, 망간, 니켈 등이 들어가는 $\text{Li}(\text{NiMn})\text{O}_2$ 계, $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ 계, $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ 계, LiMn_2O_4 등의

양극활물질이 많이 사용되게 되었다. 한편 중대형 이차전지의 양극활물질 후보재료로는 $\text{Li}(\text{NiCoMn})_2$ 계, LiMn_2O_4 도 있지만 고온에서의 안정성이 특히 우수하고 구성원소의 원료비가 낮은 LiFePO_4 가 가장 유망한 후보재료로 많은 연구개발이 진행되고 있다[1-4]. LiFePO_4 가 고온에서 안정성이 높은 이유는 poly-anion(PO_4)⁻³ 사면체의 P-O가 강한 공유결합을 하고 있어, 리튬이 탈리된 FePO_4 상태에서도 구조가 잘 유지되기 때문이며, 이러한 특성은 이 물질의 충방전 사이클 특성이 좋은 이유이기도 하다. 그러나 이 poly-anion의 특성으로 인하여 LiFePO_4 의 전기전도도는 LiCoO_2 의 10^{-3} S/cm에 비하여 절연체 수준인 10^{-9} S/cm로 높아 양극활물질로 사용하기에는 전기전도도가 너무 낮은 것이 큰 단점이다[5]. 전지에서 양극에서의 전기저항을 낮추는 방법으로 양극활물질의 입자크기를 작게 하여 전자의 활물질 내 이동하는 거리를 짧게 하는 방법이 있다. 다른 방법은 양극활물질 자체의

[†]Corresponding author

Tel: +82-2-958-5483

Fax: +82-2-958-5479

E-mail: cskim@kist.re.kr

전기전도도를 높이는 방법으로, LiFePO₄의 경우는, 철 대신에 이중 원소를 치환하거나 도핑하면 활물질 자체의 전자전도성을 증가시킬 수 있는 것으로 알려져 있다 [2, 4].

본 실험에서는 철 대신에 전이금속인 크롬과 3가의 산화수를 가지는 보론과 알루미늄을 일부 첨가하여 첨가물의 종류와 열처리 온도 및 시간이 합성되는 분말의 크기에 미치는 영향을 조사하고, 이들 분말의 전기전도도를 측정하여 치환의 효과를 분석하였다.

2. 실험 방법

출발원료로는 Li₂CO₃(Aldrich), FeC₂O₄·2H₂O(Aldrich), (NH₄)₂HPO₄(Aldrich), Cr₂O₃(Aldrich) BPO₄·H₂O(Aldrich), Al(OC₂H₅)₃(Aldrich)를 사용하였고, 전기전도성을 높이기 위해서 첨가하는 도전제로는 초미립 탄소분말(Denka Black, Denka)을 사용하였다. 크롬과 보론이 각각 3 mol%와 0.5 mol% 철 대신 첨가된 분말(LiFe_{0.965}Cr_{0.03}B_{0.005}PO₄), 크롬과 알루미늄이 각각 3 mol%와 0.5 mol% 첨가된 분말(LiFe_{0.965}Cr_{0.03}Al_{0.005}PO₄), 그리고 아무것도 치환하지 않은 3종류의 분말(LiFePO₄)을 합성하였다. 각각의 조성에 맞게 출발원료와 최종적으로 얻어지는 양극활물질 분말의 3 wt%에 해당하는 탄소분말을 평량하여 지르코니아 용기에 넣고 지르코니아 볼을 사용하여 유성밀(Fritsch pulverisier 5)로 3시간 건식 혼합하였다. 이 때, 원료분말과 지르코니아 볼의 무게비는 1 : 20이고, 회전속도는 250 rpm 이었다. 혼합한 분말을 튜브로에서 철과 탄소의 산화를 방지하기 위해서 Ar/5 % H₂ 혼합가스를 흘려주면서 675~750°C에서 5~10시간 열처리하였다. 합성한 분말의 결정구조와 형상 및 미세구조를 XRD(D/Max-3A, Rigaku, Japan)와 SEM(S-4200, Hitachi, Japan)을 사용하여 분석하였다.

전기전도성을 측정하기 위한 분말은 탄소분말을 넣지 않고 탄소를 첨가한 경우와 같은 방법으로 유성밀하고 675°C에서 5시간 Ar/5 % H₂ 혼합가스를 흘려주면서 열처리하여 합성하였다. 합성한 일정량의 분말을 디스크형 백금 전극사이에 넣고 10⁵ Pa 정도의 약한 압력을 가하면서 진공 중에서 온도를 200°C까지 상승시킨 후 서서히 냉각하면서 분말의 저항을 고저항 측정기(6517A, Keithley, Germany)로 측정하였다. 저항 측정 후의 분말이 놓여진 디스크의 거리를 측정하여 다음 식으로 분말의 전기전도도(σ)를 얻었다.

$$\sigma = t/R \cdot S$$

여기서 t 는 디스크 사이의 거리, S 는 디스크 면적, 그리고 R 은 측정 저항이다.

3. 결과 및 고찰

올리빈계 양극활물질이 가지고 있는 문제점은 전자전도도가 낮은 것과 리튬이온의 이동도가 낮은 것이다. 활물질 자체의 전자전도도를 높이는 방법의 하나로 2가인 Fe 대신에 원자가가 높은 Ti를 치환하여 p-형 반도체를 증가시켰다는 결과가 알려져 있다[6]. 그러나 전이금속이 아닌 원소를 치환하면 산화환원반응에 참여하는 전이금속의 양이 줄어들어 삽입 탈리할 수 있는 리튬이온의 양이 감소하게 되며, 만약 치환되지 않고 전기전도성이 없는 산화물 상태로 활물질 표면에 남게 되면 활물질과 전해질 계면에서의 계면저항을 증가시키게 된다. 따라서 치환하는 이중원소의 양은 고용한계를 지나치지 않는 것이 바람직할 것이다. Fig. 1은 LiFePO₄의 철을 크롬과 보론으로 각각 3 mol%와 0.5 mol% 치환하였을 때 열처리 온도에 따른 XRD 패턴이다. 열처리 온도에 상관없이 합성된 분말은 2차상이 없는 양이온이 잘 배열된 올리빈 구조를 하고 있었다. Fig. 2는 LiFePO₄의 철을 크롬과 알루미늄으로 각각 3 mol%와 0.5 mol% 치환하였

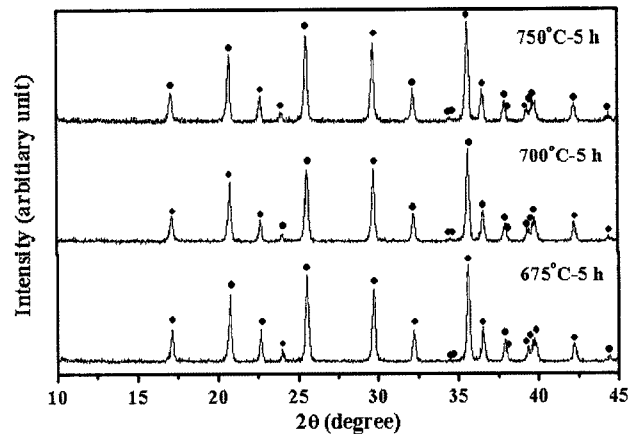


Fig. 1. XRD patterns of LiFe_{0.965}Cr_{0.03}B_{0.005}PO₄ powders heat treated at 675~750°C for 5 h.

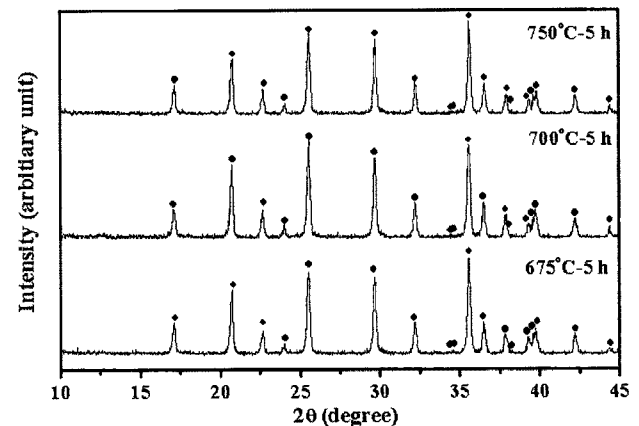
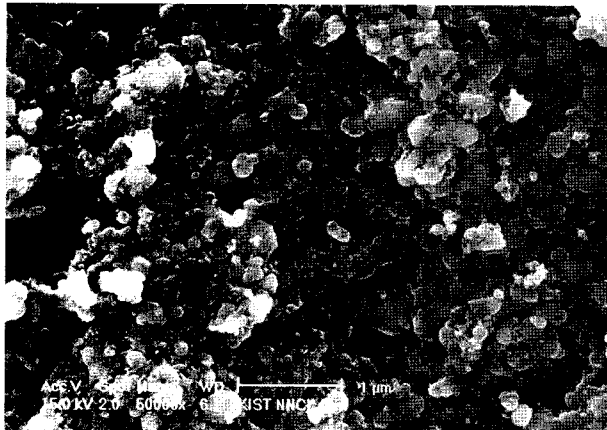
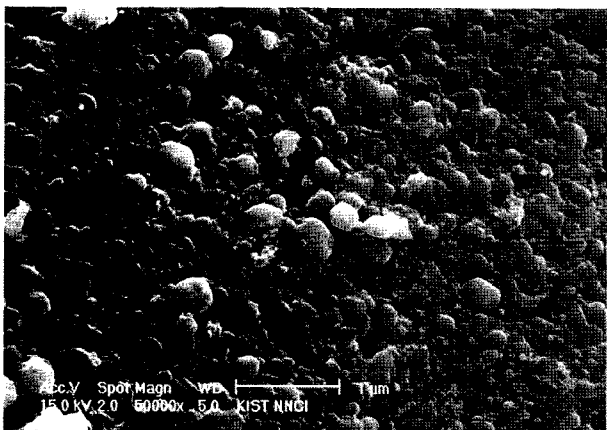


Fig. 2. XRD patterns of LiFe_{0.965}Cr_{0.03}Al_{0.005}PO₄ powders heat treated at 675~750°C for 5 h.

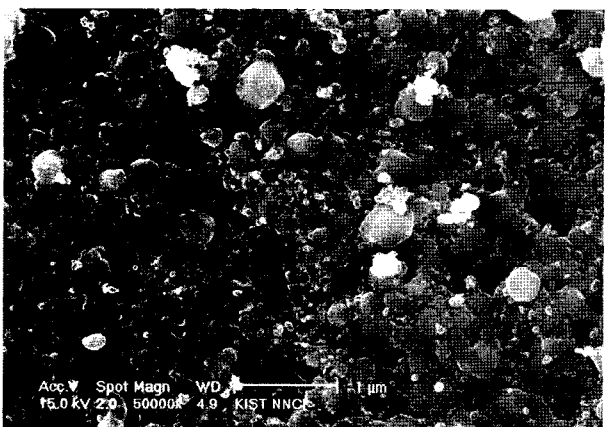
을 때 열처리 온도에 따른 XRD 패턴으로, 이 경우에도 열처리 온도에 상관없이 2차상이 없는 올리빈 구조의 분말이 합성된 것을 알 수 있었다. 각각의 XRD 패턴에서 상대강도가 5/100 이하인 약한 피크를 보면, 보론을 치환한 경우는 675°C에서 열처리한 분말에서 약한 피크가 가장 확실하게 나타났으며, 알루미늄을 치환한 경우는 700°C 열처리한 분말에서 약한 피크들이 가장 잘 나



(a)



(b)

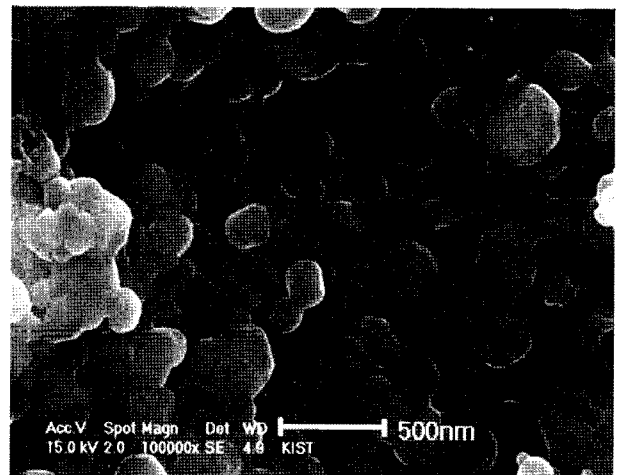


(c)

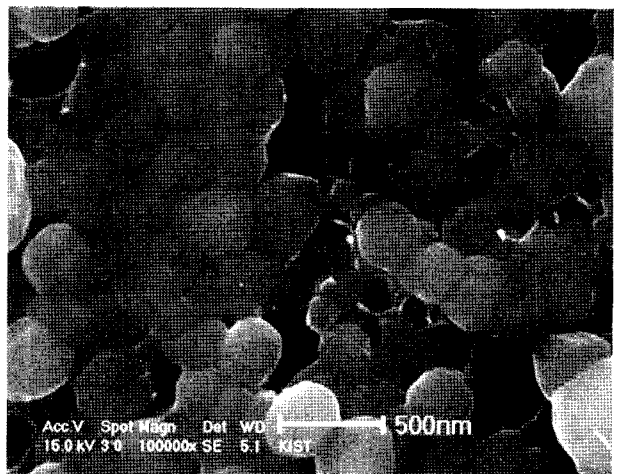
Fig. 3. SEM micrographs of $\text{LiFe}_{0.965}\text{Cr}_{0.03}\text{Al}_{0.005}\text{PO}_4$ powders heat treated at (a) 675°C, (b) 700°C and (c) 750°C for 5 h.

타났다. 이는 LiFePO_4 에서 크롬은 철과 잘 치환되어 10%를 치환한 경우에도 2차상이 생성되지 않는다는 Shin 등[7]의 결과와 잘 일치하는 결과이다.

앞에서도 언급하였지만 올리빈계 활물질의 단점은 전자전도성과 리튬이온의 이동도가 낮아 이차전지의 활물질로 사용할 때 전류밀도를 높게, 즉 충방전 속도를 빠르게 할 수 없다는 것이다. 전기전도도나 이온전도도가 낮은 물질을 전기화학적으로 이용할 경우 막인 경우는 두께를 얇게 하여, 분말인 경우는 입자크기를 작게 하여 전자나 이온이 이동하는 거리를 짧게 하여 효율을 높이는 것이 일반적이다. 작동온도가 700°C 이하인 중온형 고체산화물연료전지에서 YSZ 전해질의 두께를 200 μm 이하로 얇게 하여 산소이온의 이동거리를 짧게 하여 효율을 높이는 것이 전자의 대표적인 예이다[8]. 한편 올리빈계 분말을 이차전지의 양극활물질로 사용하는 경우는 입자크기를 수 백 나노미터 이하로 작게 하여 전자와 리튬이온의 이동거리를 짧게 한다[9]. 열처리 온도 및



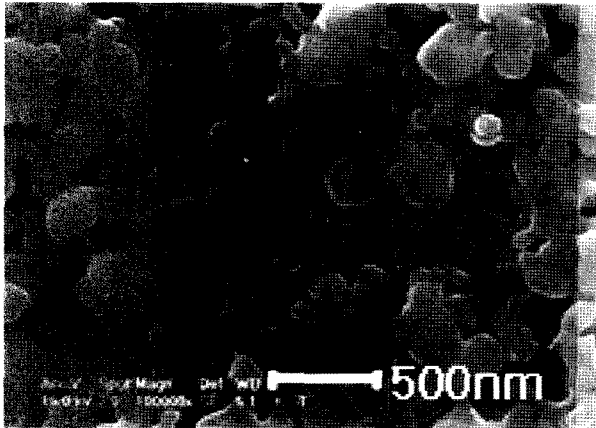
(a)



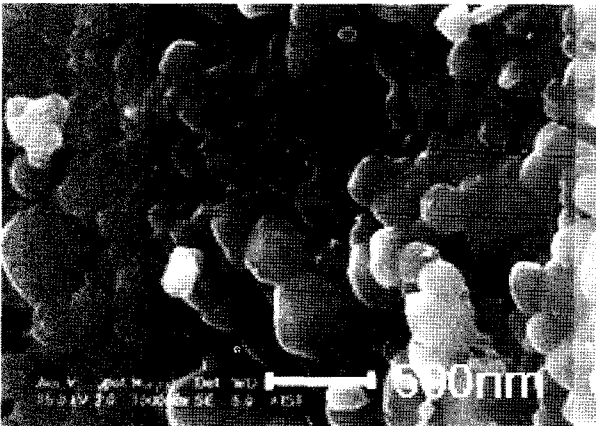
(b)

Fig. 4. SEM micrographs of $\text{LiFe}_{0.965}\text{Cr}_{0.03}\text{Al}_{0.005}\text{PO}_4$ powders heat treated at 675°C for (a) 5 h and (b) 10 h.

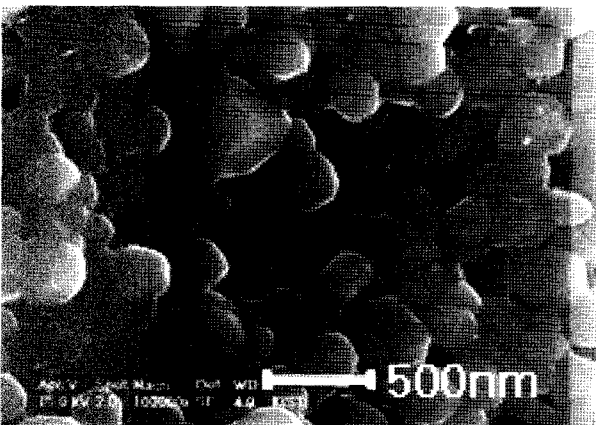
시간은 입자 크기와 밀접한 관계를 가지기 때문에 올리빈계 양극활물질 합성에 있어서 이들은 매우 중요한 인자이다. Fig. 3은 크롬과 알루미늄을 치환한 분말에서 열처리 시간은 일정하게 하고 열처리 온도를 675°C에서 750°C까지 변화시켰을 때 분말 형상을 관찰한 SEM 사진이다. 675°C 열처리 분말은 입경이 작고 크게 성장한



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. SEM micrographs of (a) LiFePO₄, (b) LiFe_{0.97}Cr_{0.03}PO₄ and (c) LiFe_{0.965}Cr_{0.03}B_{0.005}PO₄ powders heat treated at 675°C for 10 h.

입자가 없으나, 열처리 온도가 높아질수록 입자가 커지고 크게 성장한 입자들이 많아지면서 작은 입자와 큰 입자를 의도적으로 혼합한 것과 같은 넓은 입도분포를 나타내고 있다. Fig. 4는 탄소를 첨가하지 않고 크롬과 알루미늄을 치환한 분말에서 열처리 온도를 675°C로 고정하고 열처리 시간을 5시간과 10시간으로 하였을 때의 분말 형상을 보여주고 있다. 열처리 시간이 길어짐에 따라서 입자가 고르게 성장하고 있는 것을 관찰할 수 있다.

합성하는 분말의 입자 크기에 영향을 줄 수 있는 인자로 온도와 시간 외에 첨가되는 원소의 종류가 있다. 이것은 첨가되는 원소에 따라서 입자 표면과 내부에서 구성 원소의 확산계수가 변하기 때문이다. Fig. 5는 탄소를 첨가하지 않고 합성한 LiFePO₄ 분말과 이 분말에 크롬을 3 mol% 치환한 경우, 크롬 3 mol%와 보론 0.5 mol%를 치환한 분말의 사진으로 열처리는 모두 675°C에서 10시간 수행한 것이다. 아무 것도 치환하지 않은 분말보다는 크롬을 치환한 분말의 입경이 크며, 크롬만 치환한 분말보다는 크롬과 보론을 치환한 분말의 입자가 커졌음을 알 수 있다. 이러한 결과는 크롬과 알루미늄을 동시에 치환한 경우에도 같았으며, Fig. 6은 XRD 피크의 FWHM(Full Width at Half Maximum)을 측정하여 Scherrer식으로 계산한 합성분말의 평균입도 변화를 온도와 치환 종류에 따라 나타낸 것이다. 크롬과 보론이 치환된 경우가 크롬과 알루미늄이 치환된 경우보다 낮은 온도에서 입자 성장이 빠르게 일어났으며, 입자 성장은 675°C에서 700°C 사이의 25°C에서가 700°C에서 750°C 사이의 50°C에서 일어난 양보다 많이 일어났다. 이러한 결과에서 LiFePO₄ 분말에 크롬, 보론, 알루미늄을 치환할 경우 입성장 속도가 빨라지기 때문에 미세한 분말을

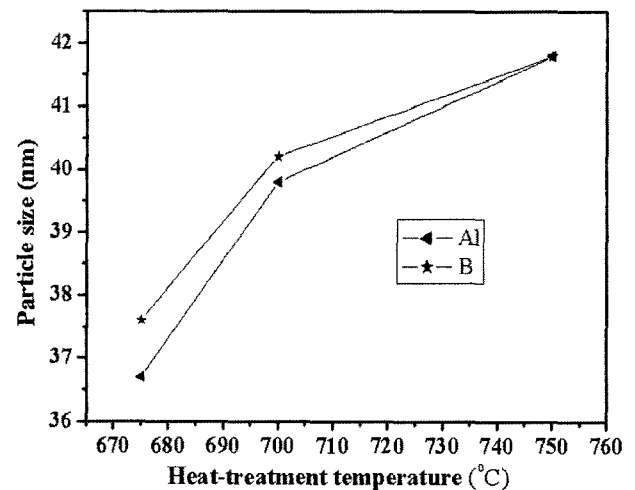


Fig. 6. Estimated particle sizes of LiFe_{0.965}Cr_{0.03}B_{0.005}PO₄ and LiFe_{0.965}Cr_{0.03}Al_{0.005}PO₄ powders at the heat treated temperatures using Scherrer equation ($t = 0.9 \cdot \lambda / (B \cos \theta)$); t = particle size, λ = wave length, B = FWHM (radian), θ = diffraction angle (degrees).

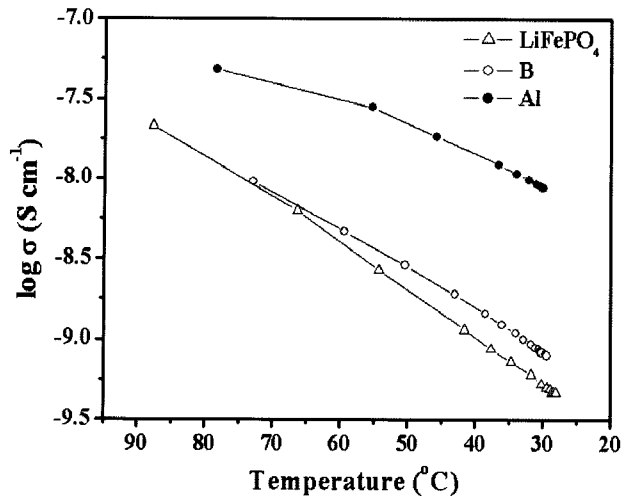


Fig. 7. Electrical conductivities of LiFePO_4 , $\text{LiFe}_{0.965}\text{Cr}_{0.03}\text{B}_{0.005}\text{PO}_4$ and $\text{LiFe}_{0.965}\text{Cr}_{0.03}\text{Al}_{0.005}\text{PO}_4$ powders heat treated at 675°C for 5 h.

언기 위해서는 치환하지 않았을 때보다 열처리 온도를 낮출 필요가 있는 것을 알았다. 또한 입자 성장은 700°C 이하에서 더 빠르게 일어나는 것을 알았다.

Fig. 7은 LiFePO_4 분말과 크롬, 보론, 알루미늄이 치환된 분말의 전기전도도를 온도를 변화시키면서 측정된 결과이다. 전기전도도에 미치는 분말에 흡착된 수분의 영향을 배제하기 위해서 시료를 진공 상태에서 200°C 까지 가열한 후 냉각시키면서 측정하였다. 치환하지 않은 LiFePO_4 의 30°C 에서의 전기전도도는 $5 \times 10^{-10} \text{ S/cm}$ 이었고, 크롬과 보론을 치환한 경우는 $8 \times 10^{-10} \text{ S/cm}$ 로 다소 높아졌으며, 크롬과 알루미늄을 치환한 경우는 $1 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 로 치환하지 않은 경우보다 10배 이상 증가하였다. 모든 분말의 전기전도도는 온도가 올라갈수록 증가하면서 그 차이가 적어졌으며, 크롬과 보론을 치환한 경우의 전기전도도는 70°C 부근에서 치환하지 않은 분말과 같아져 이 온도에서 사용되는 이차전지에서는 LiFePO_4 에 크롬과 보론을 첨가하여도 전기화학적 특성을 향상시킬 수 없을 것으로 예상되었다. 그러나 크롬과 알루미늄을 치환한 경우는 상온에서뿐만 아니라 온도가 80°C 로 높아져도 치환되지 않은 LiFePO_4 보다 높은 전기전도도를 유지하기 때문에 전기화학적 특성이 우수한 이차전지의 양극활물질로 사용될 수 있을 것으로 기대되었다.

4. 결론

LiFePO_4 의 철에 크롬 3 mol%와 보론 0.5 mol%, 크롬 3 mol%와 알루미늄 0.5 mol%를 각각 치환한 분말을 기계화학적 밀링 방법과 후 열처리 과정을 통하여 합성하면서, 열처리 온도와 시간, 치환 원소의 종류가 합성분말

의 결정성, 입도, 그리고 전기전도도에 미치는 영향을 조사하였다. 열처리 온도 $675\sim 750^\circ\text{C}$ 에서 합성한 분말은 모두 올리빈 구조의 단일상 이었다. 입자 크기는 열처리 온도가 높아지고 열처리 시간이 길어지면 커졌으며, 675°C 에서 700°C 사이에서 입자가 많이 성장하였다. 또한 LiFePO_4 의 입자 성장은 크롬이 치환된 경우가 치환되지 않은 경우보다 크게 일어났으며, 크롬과 보론이 치환된 경우는 크롬만 치환된 경우보다 더 크게 일어났다. 분말의 전기전도도는 크롬과 알루미늄을 치환한 경우 치환하지 않은 분말보다 상온에서는 10배 이상 증가하였으며, 이 분말은 이차전지의 양극활물질로 우수한 특성을 나타낼 것으로 예상되었다.

감사의 글

본 연구과제는 지식경제부의 성장동력기술개발사업의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] S.Y. Chung, J.T. Bloking and Y.M. Chiang, "Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes", *Nature Materials* 1[10] (2002) 123.
- [2] G.X. Wang, S.L. Bewlay, K. Konstantinov, H.K. Liu, S.X. Dou and J.H. Ahn, "Physical and electrochemical properties of doped lithium iron phosphate electrodes", *Electrochim. Acta* 50 (2004) 443.
- [3] J.F. Ni, H.H. Zhou, J.T. Chen and X.X. Zhang, "LiFePO₄ doped with ions prepared by co-precipitation method", *Materials Letters* 59 (2005) 2361.
- [4] D. Wang, H. Li, S. Shi, X. Huang and L. Chen, "Improving the rate performance of LiFePO₄ by Fe-site doping", *Electrochim. Acta* 50 (2005) 2955.
- [5] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy and J.B. Goodenough, "Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries", *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1188.
- [6] Z.P. Guo, S. Zhong, G.X. Wang, H.K. Liu and S.X. Dou, "Structure and electrochemical characteristics of $\text{LiMn}_{0.7}\text{M}_{0.3}\text{O}_2$ (M = Ti, V, Zn, Mo, Co, Mg, Cr)", *J. Alloys Compd.* 348 (2003) 231.
- [7] H.C. Shin, S.B. Park, H. Jang, K.Y. Chung, W.I. Cho, C.S. Kim and B.W. Cho, "Rate performance and structural change of Cr-doped LiFePO₄/C during cycling", *Electrochim. Acta* 53 (2008) 7946.
- [8] C. Brahim, A. Ringueda, E. Gourbaa, M. Cassira, A. Billardb and P. Briois, "Electrical properties of thin bilayered YSZ/GDC SOFC electrolyte elaborated by sputtering", *J. Power Sources* 156[1] (2006) 45.
- [9] N.H. Kwon, T. Drezen, I. Exnar, I. Teerlinck, M. Isono and M. Graetzel, "Enhanced electrochemical performance of mesoparticulate LiMnPO₄ for lithium ion batteries", *Electrochem. Solid-State Lett.* 9[6] (2006) A277.