

Electrical conductivity of olivine type $\text{LiFe}_{0.965}\text{Cr}_{0.03}\text{B}_{0.005}\text{PO}_4$ and $\text{LiFe}_{0.965}\text{Cr}_{0.03}\text{Al}_{0.005}\text{PO}_4$ powders

Chang-Sam Kim[†]

Battery Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received May 31, 2010)

(Revised June 7, 2010)

(Accepted June 11, 2010)

Abstract LiFePO_4 doped with Cr showed improved electrochemical properties as a cathode material of lithium-ion batteries compared to the undoped. The improvement was thought that the doping would raise the electronic conductivity of the compounds. The electrical conductivity of $\text{LiFe}_{0.965}\text{Cr}_{0.03}\text{B}_{0.005}\text{PO}_4$ and $\text{LiFe}_{0.965}\text{Cr}_{0.03}\text{Al}_{0.005}\text{PO}_4$ powder was measured in the temperature range from 30 to 80°C. The doped powders were synthesized via 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 of the $\text{LiFe}_{0.965}\text{Cr}_{0.03}\text{Al}_{0.005}\text{PO}_4$ powder at 30°C was 1×10^{-8} S/cm, which was higher two orders of magnitude than that of the undoped.

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

올리빈형 $\text{LiFe}_{0.965}\text{Cr}_{0.03}\text{B}_{0.005}\text{PO}_4$ and $\text{LiFe}_{0.965}\text{Cr}_{0.03}\text{Al}_{0.005}\text{PO}_4$ 분말의 전기전도도

김창삼[†]

한국과학기술연구원, 이차전지연구센터, 서울, 136-791

(2010년 5월 31일 접수)

(2010년 6월 7일 심사완료)

(2010년 6월 11일 게재확정)

요 약 크롬이 도핑된 LiFePO_4 분말이 도핑되지 않은 것보다 이차전지용 양극활물질로서 우수한 전기화학적 특성을 나타내었다. 이러한 향상은 도핑에 의해서 양극활물질의 전자전도도가 높아지기 때문인 것으로 생각되고 있다. 크롬과 또 하나의 전형원소가 도핑된 $\text{LiFe}_{0.965}\text{Cr}_{0.03}\text{B}_{0.005}\text{PO}_4$ 와 $\text{LiFe}_{0.965}\text{Cr}_{0.03}\text{Al}_{0.005}\text{PO}_4$ 의 전기전도도를 30에서 80°C 범위에서 측정하였다. 도핑된 분말은 유성밀에 의한 기계화학적 혼합을 한 후 675~750°C에서 5~10시간 열처리하여 합성하였다. 이러한 도핑은 분말의 전기전도도를 높이고 입자 성장을 촉진시켰다. 크롬과 알루미늄이 도핑된 $\text{LiFe}_{0.965}\text{Cr}_{0.03}\text{Al}_{0.005}\text{PO}_4$ 분말의 30°C에서의 전기전도도는 1×10^{-8} S/cm이었으며, 이 값은 도핑하지 않은 것보다 두 자릿수 높은 값 이었다.

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 양극 활물질로 가장 일반적으로 사용되었던 것은 LiCoO_2 이

었으나 코발트 원료는 매장량이 적고 생산지가 수개국으로 국한되어 있어 이차전지 수요가 증가함에 따라서 가격이 급격히 상승하였다. 따라서 알루미늄, 망간, 니켈 등과 같이 가격이 싼 원료를 사용하는 $\text{Li}(\text{NiMn})\text{O}_2$ 계, $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ 계, $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ 계, LiMn_2O_4 등의 양극 활물질이 개발되어 상용화되기 시작하였다. 한편 중대형 이차전지의 양극활물질 후보재료로 $\text{Li}(\text{NiCoMn})_2$ 계, LiMn_2O_4 도 고려되고 있지만, 고온에서의 안정성이 특히 우수하고 구성원소의 원료가 친환경적인 LiFePO_4 가 유망한 후보재료로 연구되고 있다[1-4]. LiFePO_4 가 고온에서 안정성이 높은 이유는 poly-anion $(\text{PO}_4)^{3-}$ 사면체의 P-O가 강한 공유결합을 하고 있어, 리튬이 탈리된 FePO_4 상태에서도 구조가 잘 유지되기 때문이며, 이러한 특성

[†]Corresponding author

Tel: +82-958-5483

Fax: +82-958-5479

E-mail: cskim@kist.re.kr

은 이 물질의 충방전 싸이클 특성이 좋은 이유이기도 하다. 그러나 이 poly-anion의 특성으로 인하여 LiFePO_4 의 전기전도도는 LiCoO_2 의 10^{-3} S/cm 에 비하여 절연체 수준인 10^{-9} S/cm 로 낮아서 양극활물질로 사용하기에는 전기전도도가 너무 낮은 것이 큰 단점이다[5]. 전지에서 양극에서의 전기저항을 낮추는 방법으로 양극활물질의 입자크기를 작게 하여 전자의 활물질 내 이동거리를 짧게 하는 방법이 있다. 다른 방법은 양극활물질 자체의 전기전도도를 높이는 방법으로, LiFePO_4 의 경우는, 철 대신에 이중 원소를 치환하거나 도핑하면 활물질 자체의 전자전도성을 증가시킬 수 있는 것으로 알려져 있다 [2, 4].

본 실험에서는 전이금속인 크롬과 3가의 산화수를 가지는 보론과 알루미늄을 철과 치환하여 열처리 온도 및 시간이 합성되는 분말의 크기에 미치는 영향을 조사하고, 이들 분말의 전기전도도를 측정하여 치환의 효과를 분석하였다.

2. 실험방법

출발원료로는 Li_2CO_3 (Aldrich), $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Aldrich), Cr_2O_3 (Aldrich), $\text{BPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich), $\text{Al}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ (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($\text{LiFe}_{0.965}\text{Cr}_{0.03}\text{B}_{0.005}\text{PO}_4$), 크롬과 알루미늄이 각각 3 mol%와 0.5 mol% 첨가된 분말($\text{LiFe}_{0.965}\text{Cr}_{0.03}\text{Al}_{0.005}\text{PO}_4$), 그리고 아무것도 치환하지 않은 3종류의 분말(LiFePO_4)을 합성하였다. 각각의 조성에 맞게 출발원료와 최종적으로 얻어지는 양극활물질 분말의 3 wt%에 해당하는 탄소분말을 평량하여 지르코니아 용기에 넣고 지르코니아 볼을 사용하여 유성밀(Fritsch pulveriser 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 $\text{Ar}/5\% \text{ H}_2$ 혼합가스를 흘려주면서 675~750°C에서 5~10시간 동안 열처리하였다. 합성한 분말의 결정구조와 형상 및 미세구조를 XRD(D/Max-3A, Rigaku, Japan)와 SEM(S-4200, Hitachi, Japan)을 사용하여 분석하였다.

탄소가 첨가된 분말로는 활물질 자체의 전기전도성을 측정할 수 없기 때문에 전기전도성을 측정하기 위한 분말은 탄소분말을 넣지 않고 기계화학적 혼합을 하고 675°C에서 5시간 $\text{Ar}/5\% \text{ H}_2$ 혼합가스를 흘려주면서 열처리하여 합성하였다. 합성한 일정량의 분말을 디스크형 백금 전극사이에 넣고 10^5 Pa 정도의 약한 압력을 가하

면서 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 원소를 치환하여 p-형 반도체를 증가시키는 방법이 알려져 있다[6]. 그러나 전이금속이 아닌 원소를 치환하면 산화환원반응에 참여하는 전이금속의 양이 줄어들어 삽입 탈리할 수 있는 리튬이온의 양이 감소하게 되며, 치환되지 않고 전기전도성이 없는 산화물 상태로 활물질 표면에 남게 되면 활물질의 전기전도도를 더욱 떨어뜨릴 수도 있다. 따라서 치환하는 이중원소의 양은 고용한계를 지나치지 않는 것이 바람직할 것이다. Fig. 1은 LiFePO_4 의 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 LiFePO_4 의 철을 크롬과 알루미늄으로 각각 3 mol%와 0.5 mol% 치환하였을 때 열처리 온도에 따른 XRD 패턴으로, 이 경우에도 열처리 온도에 상관없이 2차상이 없는 올리빈 구조의 분말이 합성된 것을

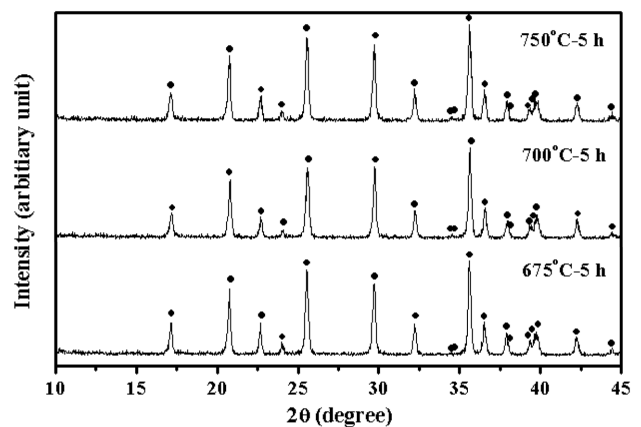


Fig. 1. XRD patterns of $\text{LiFe}_{0.965}\text{Cr}_{0.03}\text{B}_{0.005}\text{PO}_4$ powders heat treated at 675~750°C for 5 hours.

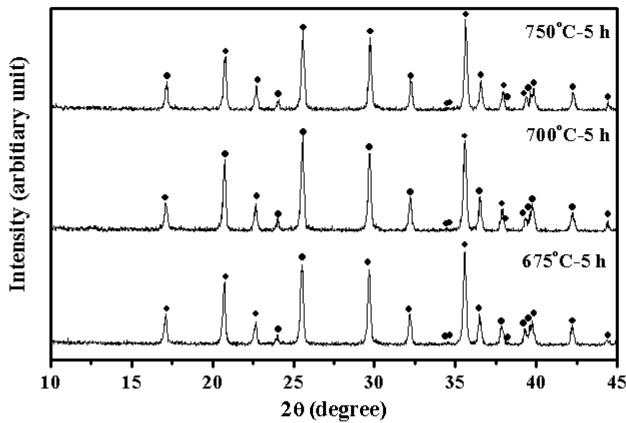
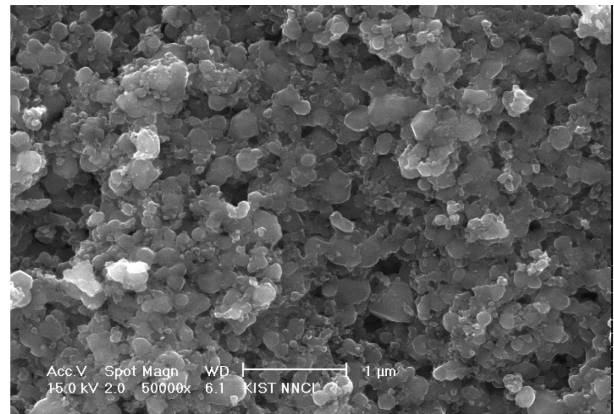


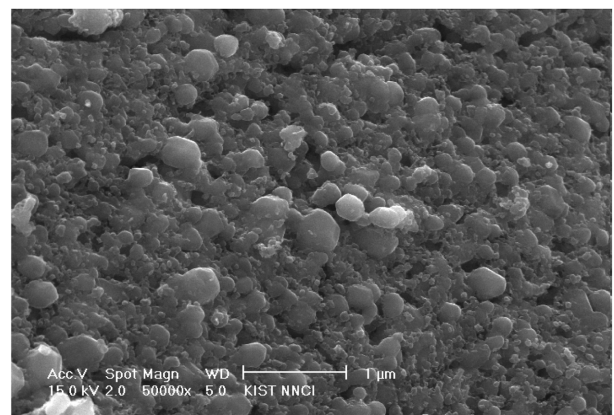
Fig. 2. XRD patterns of $\text{LiFe}_{0.965}\text{Cr}_{0.03}\text{Al}_{0.005}\text{PO}_4$ powders heat treated at 675~750°C for 5 hours.

알 수 있었다. 각각의 XRD 패턴에서 상대강도가 5/100 이하인 약한 피크를 보면, 보론을 치환한 경우는 675°C에서 열처리한 분말에서 약한 피크가 가장 확실하게 나타났다으며, 알루미늄을 치환한 경우는 700°C 열처리한 분말에서 약한 피크들이 가장 잘 나타났다. 이는 LiFePO_4 에서 크롬은 철과 잘 치환되어 10%를 치환한 경우에도 2차상이 생성되지 않는다는 Shin 등[7]의 결과와 잘 일치하는 결과이다.

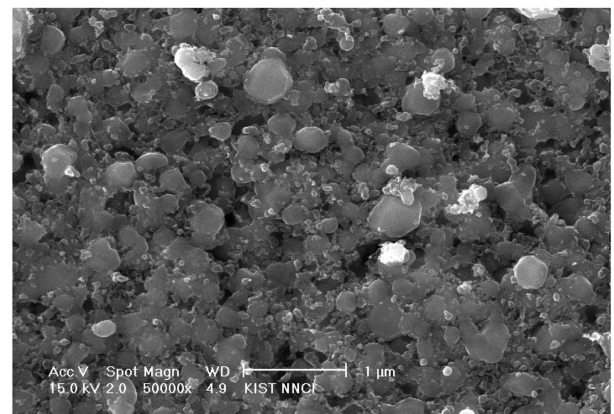
앞에서도 언급하였지만 올리빈계 활물질의 단점은 전자전도성과 리튬이온의 이동도가 낮아 이차전지의 활물질로 사용할 때 전류밀도를 높게, 즉 충방전 속도를 빠르게 할 수 없다는 것이다. 전기전도도나 이온전도도가 낮은 물질을 전기화학적으로 이용할 경우 막인 경우는 두께를 얇게 하여, 분말인 경우는 입자크기를 작게 하여 전자나 이온이 이동하는 거리를 짧게 하여 효율을 높이는 것이 일반적이다. 작동온도가 700°C 이하인 중온형 고체산화물연료전지에서 YSZ 전해질의 두께를 200 μm 이하로 얇게 하여 산소이온의 이동거리를 짧게 하여 효율을 높이는 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 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 675에서 750°C까지 변화시켰을 때 분말 형상을 관찰한 SEM 사진이다. 675°C 열처리 분말은 입경이 작고 크게 성장한 입자가 없으나, 열처리 온도가 높아질수록 입자가 커지고 크게 성장한 입자들이 많아지면서 작은 입자와 큰 입자를 의도적으로 혼합한 것과 같은 넓은 입도분포를 나타내고 있다. 한편 Fig. 4는 크롬과 알루미늄을 치환한 분말에서 열처리 온도를 675°C로 고정하고 열처리 시간



(a)



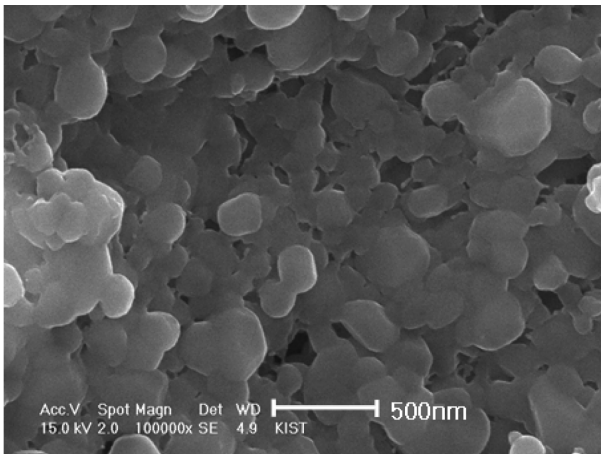
(b)



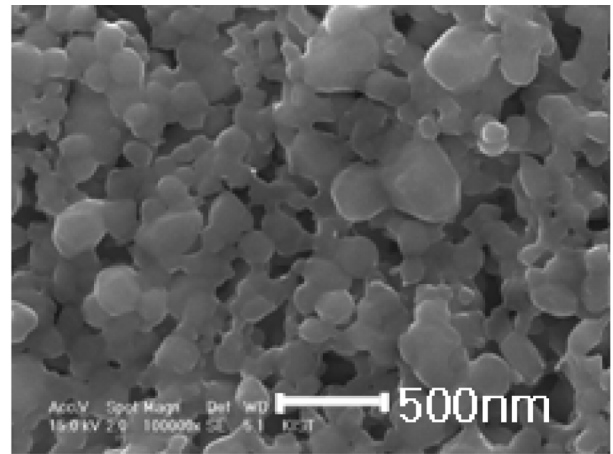
(c)

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 hours.

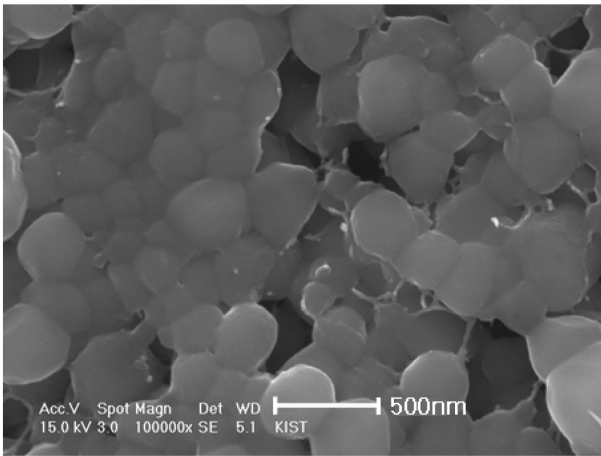
을 5시간과 10시간으로 하였을 때의 분말 형상을 보여주고 있다. 열처리 시간이 길어짐에 따라서 입자는 성장하고 있으나 열처리 온도를 높였을 때와 달리 모든 입자가 고르게 성장하고 있는 것을 관찰할 수 있다. 이들 결과에서 본 실험과 같은 방법으로 합성한 올리빈계 분말에서는, 열처리 온도를 높이면 바이모달 형태의 입도분포를 가지면서 입자가 성장하고, 열처리 시간을 길게 하였을 경우는 균일한 입도분포를 가지면서 입자가 성장하



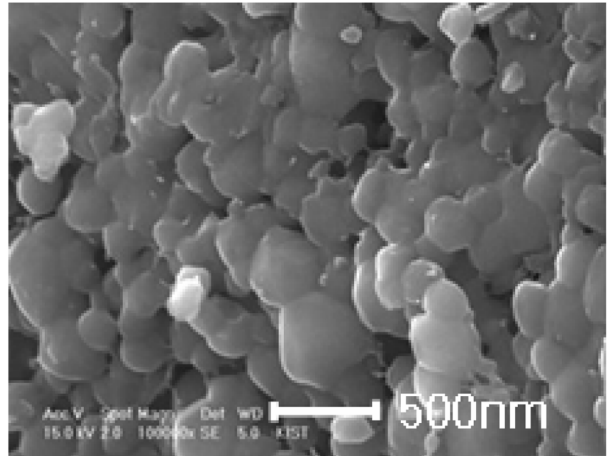
(a)



(a)



(b)

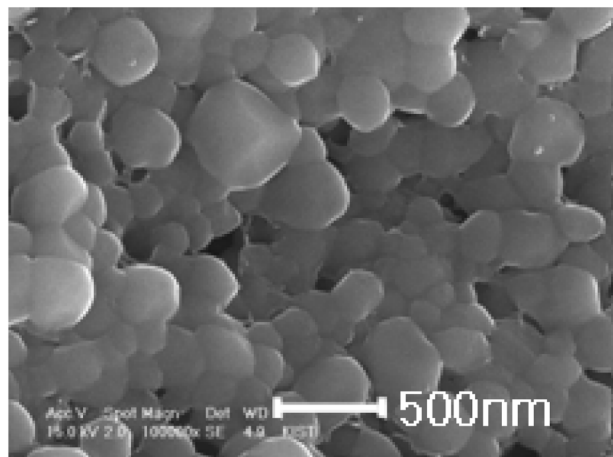


(b)

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 hours and (b) 10 hours.

는 것을 알았다.

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 LiFePO_4 분말과 이 분말에 크롬을 3 mol% 치환한 경우, 크롬 3 mol%와 보론 0.5 mol%를 치환하고 675°C 에서 10시간 같은 조건에서 열처리한 분말의 사진이다. 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,



(c)

Fig. 5. SEM micrographs of (a) LiFePO_4 , (b) $\text{LiFe}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{PO}_4$ and (c) $\text{LiFe}_{0.965}\text{Cr}_{0.03}\text{B}_{0.005}\text{PO}_4$ powders heat treated at 675°C for 10 hours.

입자 성장은 675°C 에서 700°C 사이의 25°C 에서가 700°C 에서 750°C 사이의 50°C 에서 일어난 양보다 많이 일어났다. 이러한 결과에서 LiFePO_4 분말에 크롬, 보론, 알

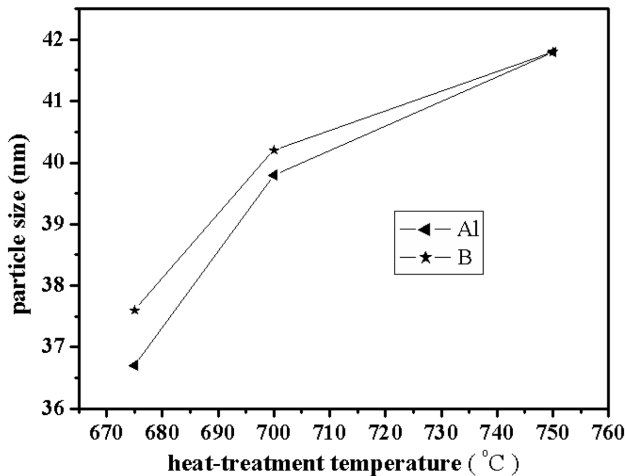


Fig. 6. Estimated particle sizes of $\text{LiFe}_{0.965}\text{Cr}_{0.03}\text{B}_{0.005}\text{PO}_4$ and $\text{LiFe}_{0.965}\text{Cr}_{0.03}\text{Al}_{0.005}\text{PO}_4$ powders heat treated at different temperatures using Scherrer equation.

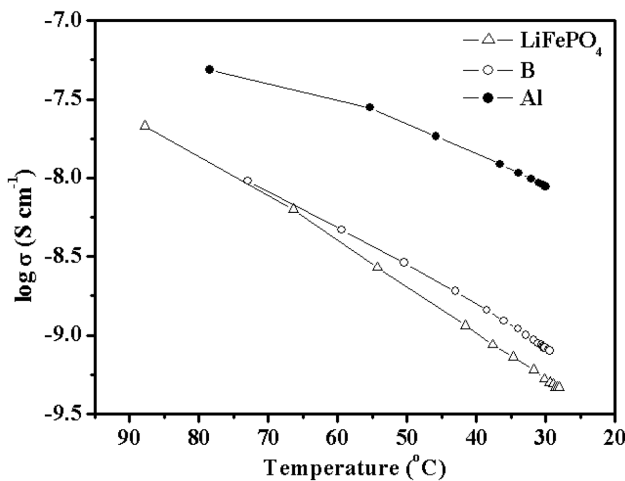


Fig. 7. Electrical conductivities of LiFePO_4 , $\text{LiFe}_{0.965}\text{Cr}_{0.03}\text{B}_{0.005}\text{PO}_4$ and $\text{LiFe}_{0.965}\text{Cr}_{0.03}\text{Al}_{0.005}\text{PO}_4$ powders heat treated at 675°C for 5 hours.

루미늄을 치환할 경우 입성장 속도가 빨라지기 때문에 미세한 분말을 얻기 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 두자릿수 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 상온에서 뿐만 아니라 온도가 80°C 로 높아져도 치환되지 않은 LiFePO_4 보다 높은 전기전도도를 유지하기 때문에 전기화학적 특성이 우수한 이차전지의 양극활물질로 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

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 합성분말의 결정성, 입도, 그리고 전기전도도에 미치는 영향을 조사하였다. 열처리 온도 $675\sim 750^\circ\text{C}$ 에서 합성한 분말은 모두 triphylite 구조를 가지는 단일상 이었다. 입자 크기는 열처리 온도가 높아지고 열처리 시간이 길어지면 커졌으며, 열처리 온도가 675°C 에서 700°C 사이에서 급격한 입자 크게 증가가 관찰되었다. 합성된 분말의 입도분포는 열처리 조건에 따라서 달랐으며, 열처리 온도가 높은 경우는 큰 입자와 작은 입자가 혼합되어 있는 형태의 입도분포를 가졌으며, 열처리 시간을 길게 한 경우는 균일한 입도분포를 가지면서 입자가 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 두 자릿수 증가하였으며, 이 분말은 이차전지의 양극활물질로 우수한 특성을 나타낼 것으로 예상된다.

감사의 글

본 연구과제는 한국과학기술연구원의 지원(2E21530)으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] S.Y. Chung, J.T. Bloking and Y.M. Chiang, "Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes", Nature 1 (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 Lett.* 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-olivine 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 LiMn_{0.7}M_{0.3}O₂ (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. Ringueta, 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 (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 (2006) A277.