

LiCoO₂와 LiCo_{1-x}Ni_xO₂ 고용체의 제조 및 양이온 혼합 현상

임창성, 안홍주*, 강승민, 하정수**, 고영신***

한서대학교 재료공학과, 서산, 356-820

*한양대학교 화학과, 서울, 133-791

**안동대학교 재료공학과, 안동, 760-749

***서울교육대학교 탄소화학연구소, 서울, 137-742

(1999년 9월 15일 접수)

Preparation and cation mixing phenomena of LiCoO₂ and LiCo_{1-x}Ni_xO₂ solid solutions

Chang Sung Lim, Hong Joo Ahn*, Seung Min Kang, Jung Soo Ha** and Young Shin Ko***

Department of Materials Science and Engineering, Hanseo University, Seosan 356-820, Korea

**Department of Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea*

***Department of Materials Science and Engineering, Andong National University, Andong 760-749, Korea*

****Institute of Carbon Chemistry, Seoul National University of Education, Seoul 137-742, Korea*

(Received September 15, 1999)

요 약 LiCoO₂와 고용체 화합물인 LiCo_{1-x}Ni_xO₂을 고상반응법을 이용하여 제조하여 XRD, SEM, 입도분석, ⁷Li NMR을 통하여 그 구조적 cation mixing 현상을 조사하였다. 고상반응법으로 합성한 LiCoO₂와 LiCo_{0.7}Ni_{0.3}O₂의 미세결정상은 hexagonal layered structure를 보여주었고 전반적인 입도는 니켈의 함량에 따라 증가되었다. 고용체에 있어서 Ni의 함량 분율(x)이 x = 0.3, 0.5, 0.7로 Ni의 양이 증가함에 따라 cation mixing 효과가 증가되었다. ⁷Li NMR의 peak frequency는 Ni의 함량이 증가함에 따라 high frequency로 shift되었고 line width는 Ni의 함량에 따라 넓어지는 양상을 보여주었다.

Abstract LiCoO₂ and LiCo_{1-x}Ni_xO₂ solid solutions were fabricated by the solid state reaction process. The structural cation mixing phenomena were investigated using XRD, SEM, particle size analysis and ⁷Li NMR. The synthesized LiCoO₂ and LiCo_{1-x}Ni_xO₂ microcrystallines showed the hexagonal layered structures. Mean particle sizes were increased with the increase of the amount of nickel in the solid solutions. The cation mixing effects were increased as increasing the fraction of nickel(x), x = 0.3, 0.5, 0.7. The peak frequency of ⁷Li NMR was shifted to the higher frequency and the line width increased as increasing the amount of nickel in the solid solutions.

1. 서 론

리튬 2차 전지의 일반적인 정극 활물질에는 리튬과 Co, Ni, Mn의 산화물인 LiCoO₂, LiNiO₂, LiMn₂O₄ 등이 사용되는데, LiCoO₂는 Ni, Mn 산화물에 비해 대량생산이 용이하고 성능의 신뢰성이 높아 현재까지 가장 많이 이용되고 있다. 탄소 부극과 조합하여 제조된 전지는 약 3.4~3.8 V의 방전 전압을 가진다[1]. 실제로 전지의 성능을 가늠할 수 있는 전기 용량은 정극 활물질 고유로 발휘되는 이론적 용량보다 훨씬 못 미치게 나타난다. 이는 리튬이온이 활물질의 층간에 삽입되거나 방출될 때 활물질 내의 전이금속의 산화수 변화로 인한 이온반경의 변화와 산화물

구조의 기본 골격인 산소 격자가 탄성한계를 초과하여 파괴됨으로써, 리튬이온의 삽입, 방출이 저하되기 때문이다.

LiCoO₂는 이론용량이 274 mAh/g으로 나타나지만, 실제 사용가능한 용량은 150 mAh/g 정도된다. 위에 제시한 3종 중에서는 가장 성능이 우수한 활물질로 평가되고 있는데, Co의 가격이 매우 비싼 단점이 있다. LiCoO₂의 결정구조는 α-NaFeO₂ 구조이며, space group은 R $\bar{3}m$ 이다. CoO₆ 팔면체가 2차원적으로 동일 평면상에 서로의 면을 공유하면서 배열되어 있고, CoO₆ 층 사이에 리튬이온이 존재하는 층상구조를 가진다[1-6]. LiNiO₂는 결정 구조가 LiCoO₂와 동일한 결정 구조를 가지며, 2.5~4.2 V에서 충방전시 약 150 mAh/g의 용량을 보이고, Co에 비해 가격이 저렴

한 이유로 이용되기도 하지만, 분말합성에 난점이 있고 충전상태의 열적 안정성이 매우 나쁜 단점이 있다. LiCoO_2 와 동일한 방법으로 제조된 LiNiO_2 는 구조결함과 양이온 mixing등에 의한 용량의 저하와 전극의 수명이 짧다고 알려져있다[1, 4, 8, 9]. LiMn_2O_4 는 스핀넬 구조를 가지고 있는데, 3차원적 channel 구조를 형성하고 있으며, 다른 정극 활물질 보다 가격이 싸고, 합성이 용이하다. 또한, 환경 문제 유발이 크지 않은 장점을 가지고 있고, 입방체 구조를 유지하여 부피변화가 생기는 Co와 Ni의 정극 활물질 보다 더 안정한 격자구조를 유지한다. 그러나, 3V 영역에서 사용시 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 의 비가 일정 값을 초과하게 되면, 입방체에서 정방체로 상전이(Jahn-Teller distortion)가 일어나 충전전지의 가역성이 떨어지게 된다[1-4]. 이 밖에 저온형 LiCoO_2 와 LiMnO_2 도 있는데, 이는 기존의 LiCoO_2 와 LiMn_2O_4 의 이질상으로서, 기존의 재료와는 특성이 전혀 달라서, 저온형 LiMnO_2 [3]는 비충상구조를 가지며, 충전전 특성이 좋지는 않아서 아직 연구, 개선할 점이 많고, 저온형 LiCoO_2 [5, 6]는 400°C에서 수 일간 열처리하여 합성시킨 것으로 3.7V에서 충전되고, 3.8V에서 방전된다.

최근 들어서는 상기와 같은 원재료의 경제성, 재료합성의 난점 등 원천적인 문제를 해결하기 위하여, LiCoO_2 와 LiNiO_2 의 두 산화물에 다양한 전이 금속을 도핑한 고용체 재료[8-12]가 연구되고 있다. 이들 고용체 재료는 $\text{LiMM}'\text{O}_2$ ($M, M' = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cr}, \text{V}, \text{Fe}$ 등)이 있는데, 가장 널리 알려진 것은 $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ [10, 12]로서 위의 문제들을 해결하기 위해 등장한 재료로 부각되고 있다. 이 재료도 역시 충상 구조를 가지고 있으며, 전기화학적 거동과 충전전지의 가역성도 우수하다고 알려져 있을 뿐 아니라, 열적 안정성이 LiNiO_2 에 비해 우수하고, 합성 조건도 어렵지는 않으나, cation mixing이라 불리는 disorder 현상이 나타나 전기화학적 성질에 영향을 미치게 된다. 따라서, 본 연구에서는 이러한 cation mixing 현상에 대하여 LiCoO_2 와 고용체 화합물인 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 을 고상반응법을 이용하여 제조하여 그 구조적인 영향을 비교 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 고상반응법에 의한 LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 정극 활물질의 출발원료로서 Li_2CO_3 , $\text{CoCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 분말을 사용하였다. LiCoO_2 정극 활물질을 합성하기 위한 원료로서는 Li_2CO_3 와 CoCO_3 분말을 사용하여 몰비 1:2로 하였으며, $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 정극 활물질의 조성은 니켈의 함량 분율(x)을 $x = 0.3, 0.5, 0.7$ 로 하였으며, 이는 Table 1에 나타낸 바와 같이 Co:Ni의 몰비를 7:3($x = 0.3$), 5:5($x = 0.5$), 3:7($x = 0.7$)로 하였다.

Table 1

Compositions and synthesis conditions of LiCoO_2 and $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7$).

Sample name	Mole ratio of Co and Ni	Synthesis conditions	
		Temp. (°C)	Time (h)
LiCoO_2	1:0	400	75
		600	12
		750	24
		850	24
$\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$	7:3	400	75
		600	12
		750	24
		850	24
$\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$	5:5	400	75
		600	12
		750	24
		850	24
$\text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$	3:7	400	75
		600	12
		750	24
		850	24

위와 같이 선택한 각각의 조성을 일정 몰비로 에탄올 중에서 ball milling하였으며, 혼합된 원료는 건조 오븐에서 약 100°C, 24시간 동안 건조하여, 성형을 하기 위한 미분말을 준비하였다. 건조된 분말의 반응성을 높이기 위하여 pellet 형태로 가압 성형하였다.

Table 1에 나타낸 바와 같이, 성형된 pellet은 400°C에서 75시간, 600°C에서 12시간 각각 하소하였고, 600°C에서 하소한 분말을 다시 분쇄한 후, 750°C와 850°C에서 각각 24시간 동안 열처리하였다. 열처리하여 합성된 분말을 XRD, SEM, 입도분석, ^7Li NMR을 통하여 그 구조적 cation mixing 현상을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

고상 반응법을 통하여 제조된 LiCoO_2 와 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$

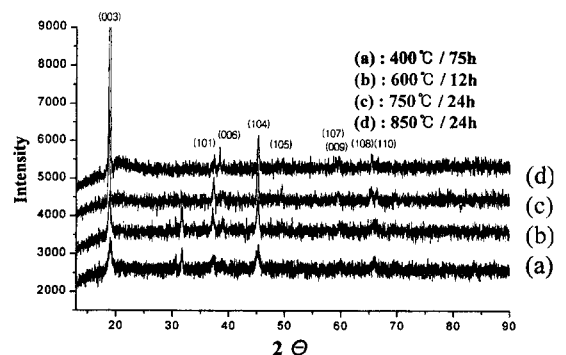


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of LiCoO_2 synthesized at various heat treatments.

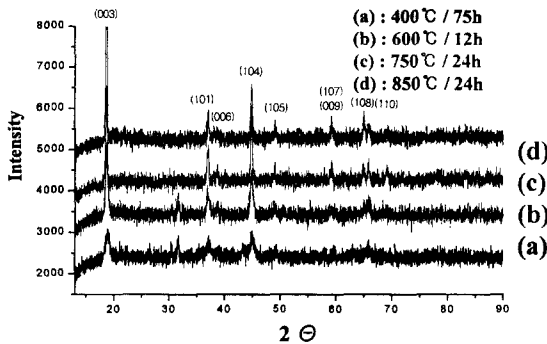


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of LiCo_{0.7}Ni_{0.3}O₂ synthesized at various heat treatments.

에 대하여 합성조건에 따른 구조를 분석하기 위해 X-선 회절분석을 행하였다. Fig. 1에 LiCoO₂에 대한 X-선 회절 pattern을 나타내었다. Fig. 1의 (a), (b), (c), (d)는 각각 400°C/75 h, 600°C/12 h, 750°C/24 h, 850°C/24 h의 조건에서 열처리하여 합성한 것에 대한 것으로, (a)와 (b)에서는 $2\theta = 32^\circ$ 부근에서 extra peak가 나타났는데 이는 2차상 또는 반응에 참여하지 않고 남아있는 원료로 사료되며, (c)와 (d)에서는 이러한 extra peak는 관찰되지 않아, LiCoO₂가 합성되었음을 확인할 수 있었다. Fig. 2는 LiCo_{1-x}Ni_xO₂ 고용체에 있어서 니켈의 함량 분율(x)을 $x = 0.3$ 으로 하여 합성한 LiCo_{0.7}Ni_{0.3}O₂에 대한 X-선 회절 pattern이며, (a), (b), (c), (d)는 각각 400°C/75 h, 600°C/12 h, 750°C/24 h, 850°C/24 h의 조건에서 합성된 분말에 대한 것으로, 600°C 이하의 저온에서 역시 extra peak가 관찰되었고, 750°C 이후에 LiCo_{0.7}Ni_{0.3}O₂의 고용체가 합성되었음을 알 수 있었다.

LiCo_{1-x}Ni_xO₂ 고용체에 있어서 cation mixing이라 불리는 disorder 현상은, 층방전 용량과 intercalation-deintercalation 반응에 대한 저항성 및 제조된 정극 활물질의

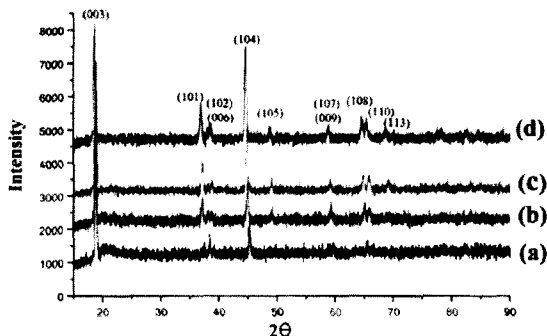


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of (a) LiCoO₂, (b) LiCo_{0.7}Ni_{0.3}O₂, (c) LiCo_{0.5}Ni_{0.5}O₂ and (d) LiCo_{0.3}Ni_{0.7}O₂ synthesized at 850°C/24 h.

Table 2

Integrated intensity ratio of I(003)/I(104) and I(006, 102)/I(101) for the compositions of LiCoO₂ and LiCo_{1-x}Ni_xO₂ ($x = 0.3, 0.5, 0.7$) synthesized at 850°C/24 h.

Compositions	I(003)/I(104) ratio	I(006, 102)/I(101) ratio
LiCoO ₂	4.20	1.06
LiCo _{0.7} Ni _{0.3} O ₂	2.52	0.64
LiCo _{0.5} Ni _{0.5} O ₂	1.34	0.60
LiCo _{0.3} Ni _{0.7} O ₂	1.32	0.59

전기화학적 성질에 나쁜 영향을 미치게 된다. Fig. 3에 850°C/24 h의 조건에서 합성된, LiCoO₂(a)와 LiCo_{1-x}Ni_xO₂ 고용체에 있어서 니켈의 함량 분율(x)을 $x = 0.3, 0.5, 0.7$ 으로 하여 합성한 LiCo_{0.7}Ni_{0.3}O₂(b), LiCo_{0.5}Ni_{0.5}O₂(c), LiCo_{0.3}Ni_{0.7}O₂(d)에 대한 X-선 회절 pattern을 나타내었다. Cation mixing 현상은 Fig. 3에서 보는 바와 같이 I(003)/I(104)나 I(006, 102)/I(101)와 같은 XRD pattern상의 intensity 비로 평가할 수 있다[13-15]. 즉, (104)peak에 대한 (003)peak의 integrated intensity비인 I(003)/I(104)의 값과 (101)peak에 대한 (006,102)peak의 비인 I(006, 102)/I(101)의 값이 클수록 cation mixing 현상이 적으며, 작을수록 커지게 된다. 이러한 disorder는 리튬 이온층에 존재하는 Ni 이온들이 전극의 전기화학적 반응성, 특히 리튬 이온의 확산에 큰 영향을 미치게 되기 때문에 야기된다. Fig. 3의 I(003)/I(104)와 I(006, 102)/I(101) integrated intensity ratio를 Table 2에 나타내었다. 따라서, Table 2에 나타난 바와 같이 LiCoO₂와 LiCo_{1-x}Ni_xO₂ 고용체에 있어서 Ni의 함량 분율(x), $x = 0.3, 0.5, 0.7$ 로 Ni의 양, x값이 증가함에 따라 I(003)/I(104)나 I(006, 102)/I(101)의 integrated intensity비가 작아짐을 알 수 있다. 따라서 Ni의 양, x값이 증가함에 따라 cation mixing 효과가 증가되어 LiCo_{1-x}Ni_xO₂ 고용체 전극의 전기화학적 성질에 좋지 않은 영향을 미치며, 반대로 Co의 양이 증가할수록 전기화학적 성질은 더욱 좋을 것으로 사료된다.

Fig. 4는 고상반응법으로 850°C에서 합성한 LiCoO₂와 LiCo_{0.7}Ni_{0.3}O₂에 미세구조를 나타내었다. 고상반응법으로 합성한 LiCoO₂와 LiCo_{0.7}Ni_{0.3}O₂의 미세 결정상은 층상구조로 합성된 활물질[3, 5]에 비하여 뚜렷한 hexagonal layered structure를 관찰할 수 있었다. LiCoO₂, LiCo_{1-x}Ni_xO₂에 대하여 열처리 온도에 따른 평균입도를 Table 3에 나타내었다. 850°C에서 합성한 LiCoO₂, LiCo_{0.7}Ni_{0.3}O₂, LiCo_{0.5}Ni_{0.5}O₂, LiCo_{0.3}Ni_{0.7}O₂의 평균 입도는 각각 41.9 μm, 42.0 μm, 56.8 μm, 70.8 μm로 니켈의 함량이 증가할수록 증가되는 양상을 관찰할 수 있었다.

850°C에서 합성한 LiCoO₂와 LiCo_{1-x}Ni_xO₂($x = 0.3, 0.5, 0.7$)에 대하여 Bruker pulsed spectrometer를 사용하여

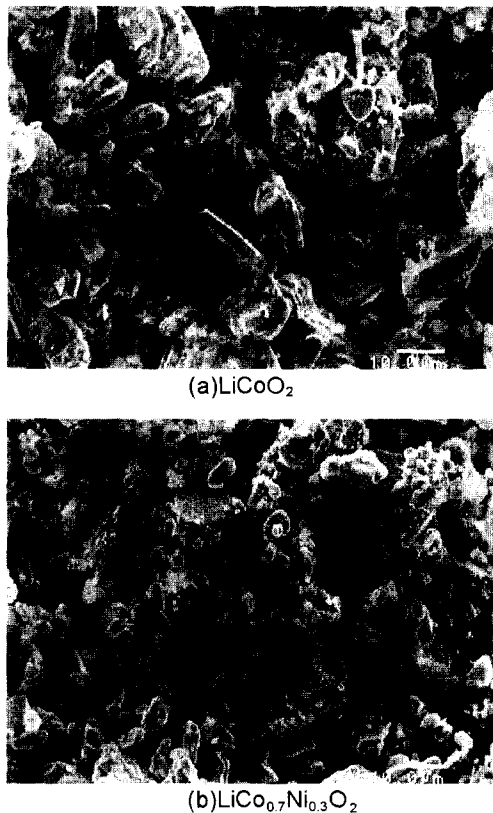


Fig. 4. Scanning electron micrographs of (a) LiCoO_2 and (b) $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ synthesized at $850^\circ\text{C}/24\text{ h}$.

Table 3
Mean particle size of LiCoO_2 and $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7$) depending on the synthesis condition.

Sample name	Synthesis conditions		Mean diameter (μm)
	Temp. ($^\circ\text{C}$)	Time (h)	
LiCoO_2	400	75	1.9
	600	12	4.4
	850	24	41.9
$\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$	400	75	2.7
	600	12	4.6
	850	24	42.0
$\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$	400	75	2.1
	600	12	4.5
	850	24	56.8
$\text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$	400	75	2.9
	600	12	4.5
	850	24	70.8

Static ^7Li NMR 분석을 행하였다. Table 4에 LiCoO_2 와 Ni의 몰 분율에 따른 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7$)의 peak position과 line width를 나타내었고, LiCoO_2 의 peak

Table 4

Static ^7Li NMR measurement of LiCoO_2 and $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7$) synthesized at $850^\circ\text{C}/24\text{ h}$.

Sample name	Peak-position/kHz	Line width (HWHM)/kHz
Metallic ^7Li	+41.5	2.2
LiCoO_2	+2.0	23
$\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$	+8.3	60
$\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$	+11.4	77
$\text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$	+15.1	138

position은 +2.0 kHz이고, line width는 23 kHz로 나타났음을 알 수 있다. 또한, 이러한 peak frequency는 Ni의 함량이 증가함에 따라 higher frequency로 shift될 수 있는데, 이는 Co와 Ni의 채워지지 않은 d-shell 전자로부터 야기된 charge carrier density가 증가되기 때문이다. 금속 Co와 Ni은 전이금속에 속하기 때문에 채워지지 않은 3d-shell과 가득 채워진 4s-shell($\text{Co}: [\text{Ar}]3d^74s^2$, $\text{Ni}: [\text{Ar}]3d^84s^2$)의 전자 배열 때문에 상온에서 ferromagnetism을 나타낸다. Ni 이온의 3d-shell 전자 밀도(~ 15)는 Co 이온(~ 10)에 비하여 50% 크다. 따라서, Co 이온 농도에 대한 상대적인 Ni 이온 농도가 증가함에 따라 peak frequency가 증가하는데, 그 이유는 local Zeeman field에 대한 Ni 이온의 영향이 Co 이온에 비해서 더 크기 때문이라고 사료된다.

또한, $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ ($x = 0.3, 0.5, 0.7$)의 line width는 Ni의 함량에 따라 LiCoO_2 인 경우 23 kHz, $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 는 60 kHz, $\text{LiCo}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 는 77 kHz, $\text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$ 는 138 kHz로 증가되는 양상을 보여준다. 고용체의 line width가 금속 Li와 LiCoO_2 의 line width 보다 급격하게 넓어지는 양상은 local magnetic order가 Co와 Ni의 치환으로 인하여 정적으로 불균일하게 되고, 이는 전자 spin의 방향이 random하게 되어 local field가 유한한 분포를 형성하기 때문이다. 이는 local Zeeman field에 대한 Ni 이온의 영향이 Co 이온에 비해서 더 커서 peak frequency가 증가하는 이유와 마찬가지로 유도된 spin의 효과가 line width를 확대시키기 때문이라고 설명될 수 있다.

4. 결 론

고상반응법으로 합성한 LiCoO_2 와 $\text{LiCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 의 미세 결정상은 뚜렷한 hexagonal layered structure를 보여주었으며, 전반적인 입도는 니켈의 함량이 증가할수록 증가되었다. $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ 고용체에 있어서 Ni의 함량 분율(x), $x = 0.3, 0.5, 0.7$ 로 Ni의 양, x값이 증가함에 따라 cation mixing 효과가 증가되었다. 고용체에 있어서 ^7Li NMR의

peak frequency는 Ni의 함량이 증가함에 따라 higher frequency로 shift되었고 이는 Co와 Ni의 채워지지 않은 d-shell 전자로부터 야기된 charge carrier density가 증가되기 때문이다. 또한, line width는 Ni의 함량에 따라 넓어지는 양상은 local magnetic order가 Co와 Ni의 치환으로 인하여 정적으로 불균일하게 되고, 전자 spin의 방향이 random하게 되어 local field가 유한한 분포를 형성하기 때문이다.

참 고 문 헌

- [1] R. Koksang, J. barker, H. Shi and M.Y. saidi, Solid State ionics 84 (1996) 1.
- [2] D. G. Fauteux, A. Massucco, J. Shi and C. Lampe-Oennerud, J. Appl. Electrochem. 27 (1997) 543.
- [3] P. Barboux, J.M. tarascon and F.K. Shokoohi, J. Solid State Chem. 94 (1991) 185.
- [4] Jiang Fan and P.S. Fedkiw, J. Power Source 72 (1998) 165.
- [5] I.H. Oh, S.A. Hong and Y.K. Sun, J. Mat. Sci. Lett. 32 (1997) 3177.
- [6] E. Rossen, J.N. reimers and J.R. Dahn, Solid State Ionics 62 (1993) 53.
- [7] E. Antolini, L. Giorgi and M. Carewska, J. Mat. Sci. 18 (1999) 325.
- [8] H. Arai, S. Okada, Y. Sakurai and J. Yamaki, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 3177.
- [9] E. Zhecheva and R. Stoyanova, Solid State Ionics 66 (1993) 143.
- [10] T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama, Y. Iwakoshi and H. Komori, Electrochimica Acta 38 (1993) 1159.
- [11] R.J. Gummow and M.M. Thackeray, J. Electrochem. Soc. 140 (1993) 3365.
- [12] A. Ueda and T. Ohzuku, Ibid. 141 (1994) 2010.
- [13] Y.M. Choi, S.I. Pyun and S.I. Moon, Solid State Ionics 89 (1996) 43.
- [14] J.R. Dahn, U. von Sacken and C.A. Michal, Ibid. 44 (1990) 87.
- [15] J. Morales, C. Perez-Vicente and J.L. Tirado, Mat. res. Bull. 25 (1990) 623.