

## Co 치환량에 따른 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ( $x = 0.0 \sim 1.0$ )의 결정구조 및 전기화학 특성

홍진규 · 오승모<sup>†</sup>

서울대학교 공과대학 응용화학부, 에너지 변환 · 저장 연구센터  
(2002년 8월 22일 접수: 2002년 9월 11일 채택)

## Crystal Structure and Electrochemical Performance of $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ( $x = 0.0 \sim 1.0$ ) According to Co Substitution

Jin K. Hong and Seung M. Oh<sup>†</sup>

School of Chemical Engineering and Research Center for Energy Conversion & Storage,  
Seoul National University, Seoul 151-744, Korea

(Received August 22, 2002: Accepted September 11, 2002)

### 초 록

$\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$ )을 구연산법을 이용하여 합성하고, Co 치환량에 따른 결정구조와 리튬 이차전지 양극특성을 조사하였다. X선 회절분석 결과로부터 Co 치환량에 무관하게 모든 조성에서 단일상의 고용체를 형성함을 알 수 있었다. 또한 Rietveld 구조정산을 통하여 고용체의 결정구조가 Co 치환량에 따라 크게 변화함을 확인하였다. 즉, Co 치환량이 적은 경우는 ( $x = 0 \sim 0.5$ )는 격자상수의 비가 작은 ( $c/a < 4.98$ ) 입방구조에 가까웠으며, Co 치환량이 큰 경우 ( $x > 0.7$ )는 격자상수의 비가 큰 ( $c/a \geq 4.98$ ) 층상구조를 보였다. 이와 같은 차이는 electrochemical voltage spectroscopy를 통하여 확인할 수 있었는데, 고용체를 형성하고 있는 Co 성분은 Co 치환량이 적은 경우는 3.7 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ), 그리고 치환량이 클 경우는 3.92 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ )에서 충전되는 현상을 보였다.

**Abstract:**  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.0 \sim 1.0$ ) powders were synthesized by citrate method, and their crystal structures and electrochemical performance as the cathode material in Li secondary batteries were analyzed. X-ray diffraction analysis revealed that all the samples carry a single phase regardless of the Co substitution. The results of Rietveld refinement suggested that the crystal structure of solid solutions varies according to the Co substitution. When the Co substitution is low ( $x = 0.3 \sim 0.5$ ), the solid solutions carry a cubic-like structure with a relatively small value in the ratio of lattice parameters ( $c/a$ ). The solid solutions made with a higher Co substitution ( $x = 0.7$ ), however, exhibit a layered structure with a higher  $c/a$  ratio. This difference was also observed in the electrochemical voltage spectroscopy (EVS) profiles, whereby the Co component in scarcely substituted materials shows a charging reaction at 3.7 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ), but in the heavily substituted ones at 3.92 V.

**Key words :** Li secondary batteries,  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ , Rietveld refinement, Solid solutions, Electrochemical voltage spectroscopy

### 1. 서 론

$\text{LiCoO}_2$ 를 양극재료로 사용한 리튬 이차전지가 상용화된 이후  $\text{LiCoO}_2$ 의 성능개선에 대한 연구가 활발하게 진행되어 왔고<sup>1,2)</sup>, 대체물질로  $\text{LiCoO}_2$ 와 같은 구조를 가지면서 저렴한  $\text{LiNiO}_2$ 에 대한 연구도 진행되어 왔다<sup>3-5)</sup>.  $\text{LiCoO}_2$ 에 대한 연구는 전구체, 합성온도, 조성 등의 조건을 변화시켜 용량과 충방전 성능을 향상시키고자 하는 연구에 집중되었다.  $\text{LiCoO}_2$ 는 합성온도에 따라서 두 가지 구조가 알려져 있다. LT(low-temperature)-

$\text{LiCoO}_2$ 와 HT (high-temperature)- $\text{LiCoO}_2$ 가 그것으로, LT- $\text{LiCoO}_2$ 는 스피넬형의 입방 구조를 가지나<sup>6-8)</sup> HT- $\text{LiCoO}_2$ 는 육방구조(층상구조)를 가지고 있다. LT- $\text{LiCoO}_2$ 는 6% 정도의 Co 이온이 Li 자리에 존재하며 산소이온이 이상적인 입방 밀집구조 (cubic close-packed oxygen array)를 형성하고 있다. 이때 이상적인 격자상수의 비( $c/a$ )는 4.90의 값을 가진다. LT- $\text{LiCoO}_2$ 는 HT- $\text{LiCoO}_2$ 와 전혀 다른 양극특성을 보인다. HT- $\text{LiCoO}_2$ 는 3.9~4.2 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) 범위에서 충전되며<sup>9)</sup>,  $c/a$  값도 리튬양에 따라 4.99~5.12 사이에서 변하지만, LT- $\text{LiCoO}_2$ 의 경우는 3.5~3.7 V의 범위에서 리튬의 삽입/탈리 반응이 일어난다<sup>6,8)</sup>,  $c/a$  값은 충방전 정도에 상관없이 4.90을 유지한다.

<sup>†</sup>E-mail: seungoh@plaza.snu.ac.kr

$\text{LiNiO}_2$ 는 가격이 저렴하고 방전용량이 커서 대체물질로 많은 연구가 되어왔지만 몇 가지 문제점이 있다. 일반적으로  $\text{LiMO}_2$  ( $M = \text{Ni, Co, Cr, V}$ )가 층상구조를 갖기 위해서는  $M$  이온의 크기가 중요한데, Co이온보다 상대적으로 큰 Ni이온은 Li이온과 크기가 비슷해서 층상구조를 형성하기 힘들다. 또한, 합성 시 고온에서  $\text{Ni}^{2+}$ 가  $\text{Ni}^{3+}$ 보다 안정하여 순수한  $\text{LiNiO}_2$ 가 합성되지 않고 Li 자리에 Ni이 일부 들어간  $[\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x]_{3b}[\text{Ni}]_{3a}[\text{O}_2]_{6c}$  (3a, 3b, 3c는 R3m 구조에서 Wyckoff position)인 결합구조를 가지는 물질이 합성된다. 또한 높은 전위(4.2 V 이상)까지 충전할 경우 상변화에 의해 사이클 특성이 떨어지며 초기 효율도 80% 정도로 작은 문제가 있다. 이러한 문제는 Ni 대신에 소량의 Co를 첨가함으로써 어느 정도 해결되고 있다<sup>10-14</sup>. 또한 다른 금속(Mn, Fe, Ti, Mg)을 치환한 경우에도 유사한 효과가 나타나고 있다<sup>15-17</sup>.

본 연구에서는 구연산법을 이용하여  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.0 \sim 1.0$ )를 합성하고, Co 치환량에 따른 결정구조의 변화와 전기화학적 성능을 비교하였다. 구조 분석을 위하여 X-선 회절 실험 결과에 대해 Rietveld 구조 정산법을 이용하였으며, electrochemical voltage spectroscopy (EVS) 실험과 충방전 실험을 수행하여 결정구조와 리튬 이온의 반응 전위 및 결정구조의 변화에 따른 충방전 특성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 합성 및 구조 분석

$\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.0, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0$ )분말은 구연산법을 이용하여 합성하였다.  $\text{LiNO}_3$  (Aldrich, 99.99%)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 99%),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  (Aldrich, 99%)를 증류수에 녹이고, citric acid (Aldrich, 99.5%)를 금속이온 몰수의 120% 몰 비로 넣어 혼합하여 완전히 녹인 다음, rotary evaporator에서 물을 제거하여 sol을 만들고 진공건조기 (70°C)에서 건조하여 gel을 만들었다. 이렇게 제조한 비정질 전구체를 분쇄한 후 700°C에서 10시간 동안 두 번 열처리하여  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  분말을 합성하였다. 단,  $\text{LiCoO}_2$ 의 경우는 열처리 온도를 800°C로 하였다.

합성된  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  분말의 결정구조를 확인하기 위하여 Rigaku사의  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ )를 타겟으로 사용하는 x-선 회절기를 사용하였다. 구조정산을 위하여 Rietveld 법<sup>18</sup>)을 사용하였으며, 이로부터 합성한 재료의 격자상수를 계산하였다. Rietveld 구조정산을 위하여 x-선 회절 데이터는  $0.02^\circ/2\theta$  간격으로 step scan 하였으며, 각 step당 5초간의 유지시간을 주었다. Rietveld 구조정산 과정에서 oxygen occupancy는 1로 고정하여 기준점으로 삼았다. Co가 치환되지 않은  $\text{LiNiO}_2$ 의 경우, Ni이 Li 자리에 들어가지 않은 모델에 대해 구조정산을 수행하면, Li에 대한 온도인자 값이 음(-)의 값을 가지게 되며, 이는 Li 자리에 구조정산에 사용한 모델보다 더 많은 전자가 존재하는 것을 의미한다<sup>19</sup>). 따라서, Ni이 Li 위치를 차지하는 disordering을 가정하고, 총 금속이온 수를 일정하게 고정하여 구조정산을 수행한 결과,  $\text{Li}_{0.95}\text{Ni}_{1.05}\text{O}_2$ 의 조성식을 가지며 비교적 구조정산이 잘 되었다. Co가 치환된 경우에 대해서는 순수  $\text{LiNiO}_2$ 와 같은 disordering이 일어나지 않는다고 가정하고<sup>20</sup>) 리튬과 전이금속(Ni, Co)양을 1로 고정하여 구조정산으로 수행하였다. 구조정산에 사용한 프로그램은 DBWS-9006PC이었다.

### 2.2. 전기화학 특성

$\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.0 \sim 1.0$ )를 양극 활물질로 사용하여 복합전

극을 제조하였다. 활물질, 도전재, 결합제(PTFE) (무게비 77:18:5)를 정량한 후, 2-propanol을 분산매로 사용하여 잘 섞은 후 paste를 만들고, 이것을 집전체인 stainless steel Exmet에 압착하고 120°C 진공건조기에서 12시간 이상 건조하였다.

상기 전극을 작동전극으로 하고 음극과 기준전극으로 리튬 foil을 사용한 비이커 형태의 3극셀을 구성하여 전기화학 성능을 조사하였다. 사용한 전해질은 1.0 M  $\text{LiClO}_4/\text{EC}$ , DEC (부피비 1:1) 이었다. 충방전 실험은 자체 제작한 충방전기를 이용하여 3.0~4.3 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) 범위에서  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  (C/4 rate)의 전류 밀도로 수행하였다. DOC(depth of charge)에 따른 구조변화를 측정하기 위하여,  $0.1 \text{ mA cm}^{-2}$  (C/40)의 정전류로 충전하였다. 일정시간 충전을 한 후 전류를 끊고 12시간 이상 방치하여 충분히 평형상태에 도달하도록 한 뒤, XRD 분석을 수행하였다. XRD 측정시에는 2 $\theta$  값 보정을 위하여 internal standard로 실리콘 분말을 넣어주었다. EVS 실험에서  $I_{\text{lim}}$ 값은  $1.3 \text{ mA g}^{-1}$ 로 고정하였고, voltage step은 10 mV로 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 구조분석

Fig. 1에 합성한  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.0 \sim 1.0$ ) 분말에 대한 XRD 패턴을 나타내었다. 모든 조성비에 대해서 불순물이 존재하지 않고 단일상을 형성하는 것을 확인할 수 있다. 모든 시료에 대해 Rietveld 구조정산을 수행하였으며, 그 예로  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 에 대한 실험값, 계산값, Bragg position, 실험값과 계산값의 차이를 Fig. 2에 제시하였다. 표 1에는 Rietveld 구조정산으로부터 구한 격자상수( $a$ ,  $c$ )와  $c/a$  값, 격자 내 산소 위치( $Z_{\text{ox}}$ ) 등을 나열하였다. Fig. 2에서 실험값과 계산값의 차이가 거

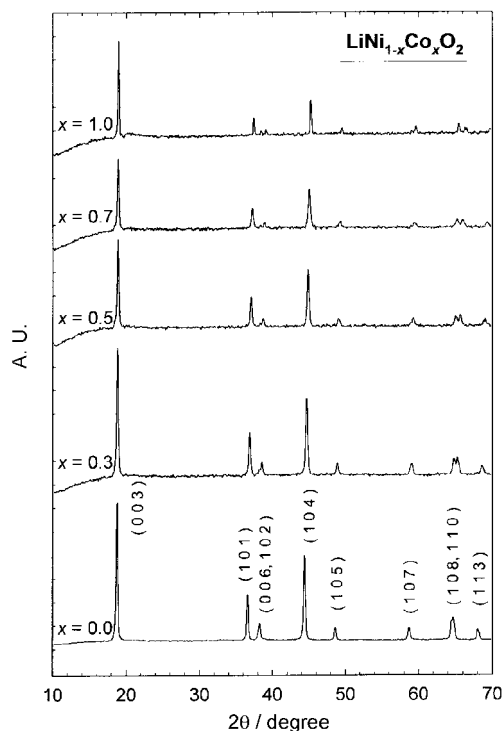


Fig. 1. X-ray diffraction (XRD) patterns of  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.0, 0.3, 0.5, 0.7$ , and  $1.0$ ). Note that all the samples show a single phase without discernible impurity phases.

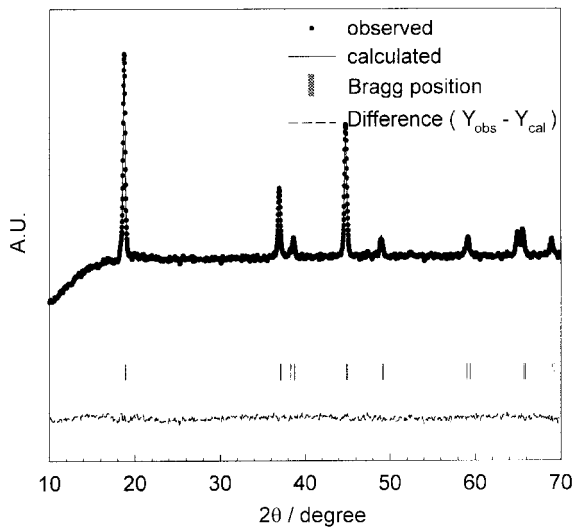


Fig. 2. The result of Rietveld refinement made for  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ . The observed and calculated XRD patterns, Bragg position and difference profile are represented. Note that the refinement was made with a high accuracy.

의 없는 것으로 보아 사용한 모델이 실제 구조와 잘 맞다고 판단된다.

Fig. 3에는 Co 치환량에 따른 격자상수( $a$ ,  $c$ )와  $c/a$  값의 변화를 제시하였다. 격자 상수  $a$ 와  $c$ 값의 변화를 보면 Co 치환량이 증가할수록 모두 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는  $\text{Co}^{3+}$  이온이  $\text{Ni}^{3+}$  이온보다 작기 때문으로 판단된다. 두 개의 결정이 단일상의 고용체를 형성할 때 격자 상수는 조성에 따라 선형적으로 변한다. Fig. 3(a)를 보면 격자상수  $a$ 와  $c$ 값이 Co 치환량에 따라 선형적으로 변하는 Vegard's rule<sup>21)</sup>을 따르고 있음을 볼 수 있다. 이는 Ni과 Co가 격자 내에 균일하게 분포하고 있으며  $\text{LiCoO}_2$ 와  $\text{LiNiO}_2$ 가 고용체(solid solution)를 형성하고 있음을 보여주는 결과이다.

$\text{LiNiO}_2$ 는  $\text{Ni}^{3+}$ 보다  $\text{Ni}^{2+}$ 가 안정하여 비양론적 화합물인  $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ 를 형성하게 되는데,  $z$  값이 증가할수록 육방 층상구조로부터 입방구조로 전이된다. 입방구조를 가질 경우 이론적으로 계산한  $c/a$  값은 4.90이다. Fig. 3(b)를 보면 Co 치환량이 적을 경우는  $c/a$  값이 4.90 근처로 입방구조에 가까운 반면, 치환량이 증가할수록  $c/a$  값이 4.90으로부터 크게 벗어나 층상구조에 가까워짐을 볼 수 있다.

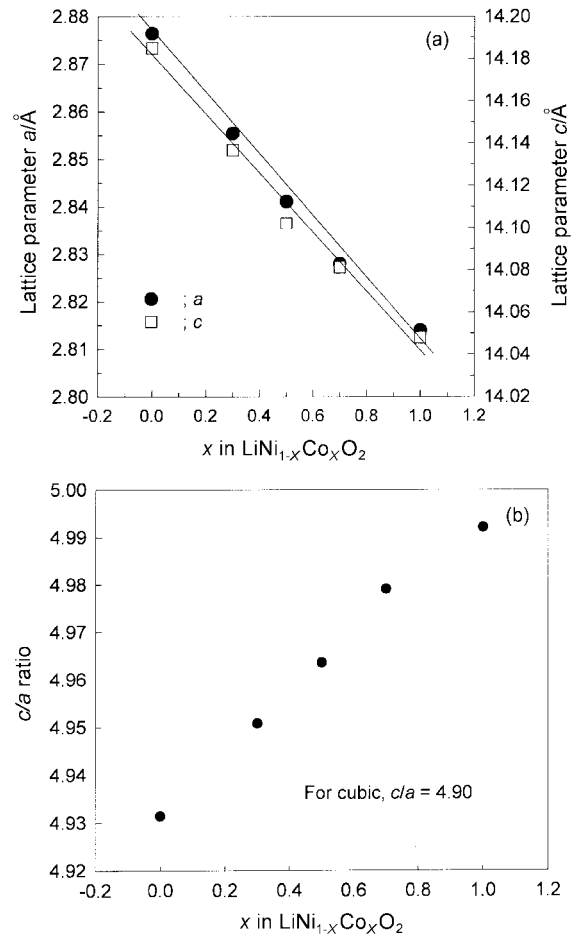


Fig. 3. Lattice parameters obtained from Rietveld refinement: (a) variation of lattice parameter  $a$  and  $c$ ; (b)  $c/a$  ratio according to the Co substitution. Note that the lattice parameters follow the Vegard's rule, indicative of a single phase formation in  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.0 \sim 1.0$ ).

### 3.2. 충방전 특성

표 1에 나열한 Co 치환량에 따른 초기 방전용량을 비교해 보면, Co 치환량이 증가할수록 초기 방전용량이 감소한다. 이는  $\text{LiCoO}_2$ 가  $\text{LiNiO}_2$ 보다 같은 전압 범위에서 양극 물질로 사용할 경우 실제 발현 용량이 적기 때문으로 판단된다. Fig. 4에는  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 를 양극 활물질로 사용한 만전지에서 충방전 실험

Table 1. Crystallographic parameters of  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.0 \sim 1.0$ ) that were obtained from Rietveld refinement of x-ray diffraction data and initial discharge capacity in  $\text{Li}/\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  cells.

$x$ in $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$ ratio	$Z_{\text{ox}}^b$	$R_{\text{wp}}^c$	Initial discharge capacity ( $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ )
0.0a	2.876	14.185	4.93	2.099	5.85	148
0.3	2.855	14.136	4.95	2.094	4.34	145
0.5	2.841	14.102	4.96	2.123	4.29	140
0.7	2.828	14.081	4.98	2.103	4.09	135
1.0	2.814	14.048	4.99	2.268	4.42	134

<sup>a</sup> $z$  value in  $[\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_z]_{3b}[\text{Ni}]_{3a}[\text{O}_2]_{6c}$  was 0.05.

<sup>b</sup>Ni 3a (0 0 0), Li 3b (0 0 0.5), O (0 0  $Z_{\text{ox}}$ ) atomic site in  $R\bar{3}m$ .

<sup>c</sup> $R_{\text{wp}}^2 = [\sum \omega(y_{\text{obs}} - y_{\text{cal}})^2] / [\sum \omega(y_{\text{obs}}^2)]$ , where the summations are over all data points,  $y_{\text{obs}}$  and  $y_{\text{cal}}$  are the observed and calculated count numbers for a data point,  $\omega = 1/y_{\text{obs}}$  is the corresponding weight.

을 한 결과를 나타내었다. Co가 치환되지 않은  $\text{LiNiO}_2$ 의 경우 충방전이 진행됨에 따라 빠르게 용량이 감소하는 것을 볼 수가 있다. 이것은 4.2 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) 근처에서 나타나는 상변이에 의한 현상으로 설명할 수 있다. 즉, 이 전위에서는 두 개의 육방구조가 공존하게 되는데 격자상수  $c$  값의 차이가 0.3 Å로 급격한 구조변화가 일어난다. 반면에 Co가 일부 치환된 경우는 충방전이 반복되더라도  $\text{LiNiO}_2$ 의 경우처럼 방전용량이 급격하게 감소하지 않고 유지되는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 5에  $\text{LiNiO}_2$ 와  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 의 충전곡선을 나타내었다. 리튬이온의 탈리반응이 일어나면서 구조변화를 겪게 되면, 2개의 상이 공존하므로 충전곡선에 plateau가 나타나게 된다.  $\text{LiNiO}_2$ 의 경우 결정구조가 여러 단계를 거치면서 리튬이온이 탈리되므로 여러 개의 plateau를 포함하는 전압곡선을 보이는 반면, Co가 치환된 경우는 결정구조의 변화 없이 단일상으로 리튬이온의 탈리가 진행되므로 plateau 없이 단순하게 변화됨을 볼 수 있다. Co가 치환된  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ 가 실제로 리튬이 탈리되면서 구조변화가 일어나지 않는 것을 확인하기 위하여 DOC

(depth of charge)에 따라 이 전극물질의 x-선 회절 분석을 수행하였다. Fig. 6을 보면 충전이 진행되면서 회절선의 위치는 변하지만 새로운 회절피크가 나타나거나 피크가 분리되지는 않는 것을 볼 수 있다.

$\text{LiNiO}_2$ 와  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 의 충방전 거동 차이를 다음과 같이 설명할 수 있다.  $\text{LiNiO}_2$ 의 경우 리튬이온의 삽입/탈리 반응이 여러 결정구조를 거치면서 진행되므로 부피변화에 따른 응력이 유발되어 충방전이 거듭됨에 따라 활물질 입자간 또는 활물질과 집전체와의 접촉이 원활하지 못하게 되어 분극현상이 증가하므로 방전용량이 지속적으로 감소한다. 그러나 Co가 치환된 경우는 단일상으로 리튬이온의 삽입/탈리가 진행되므로 부피변화의 정도가 상대적으로 적고, 따라서 분극의 정도도 적다.

### 3.3. 결정구조에 따른 충방전 특성

Fig. 7에는  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 의 EVS 충전곡선을 나타내었다.  $\text{LiNiO}_2$ 의 경우( $x=0.0$ )는 충전곡선에서 몇 개의 피크(3.56, 3.66,

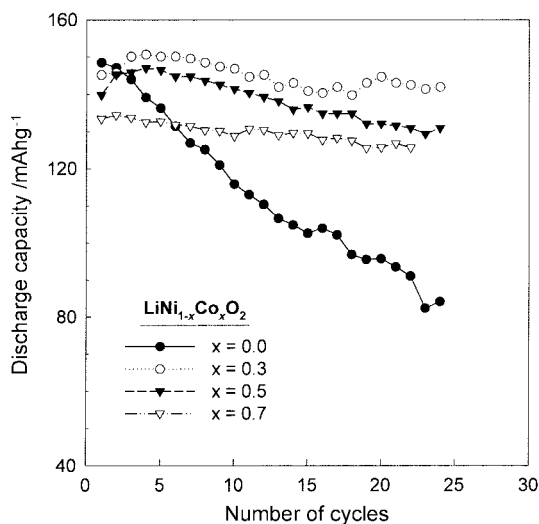


Fig. 4. Discharge capacity profiles of  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  composite electrodes. The used electrolyte was 1.0 M  $\text{LiClO}_4$  in EC:DEC (1:1 volume ratio) mixture and voltage range was 3.0–4.3 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ).

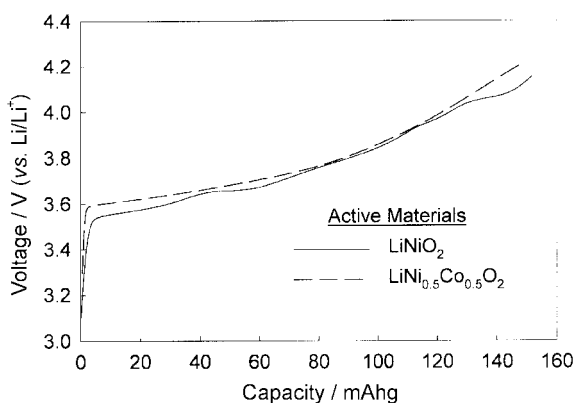


Fig. 5. Galvanostatic charging voltage profiles of  $\text{LiNiO}_2$  and  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  in the second cycle. The experimental conditions were the same as for Fig. 4. Note the presence of plateaus in  $\text{LiNiO}_2$ , but a monotonous change in  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ .

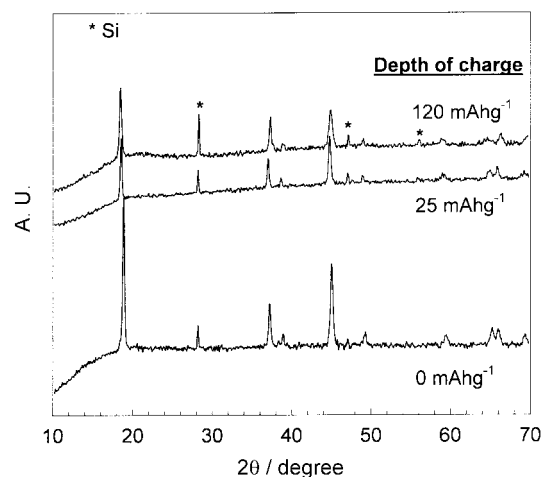


Fig. 6. XRD patterns of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$  electrodes taken with a variation in the depth of charge. Note the negligible change in the XRD profiles. Si was used as the internal standard.

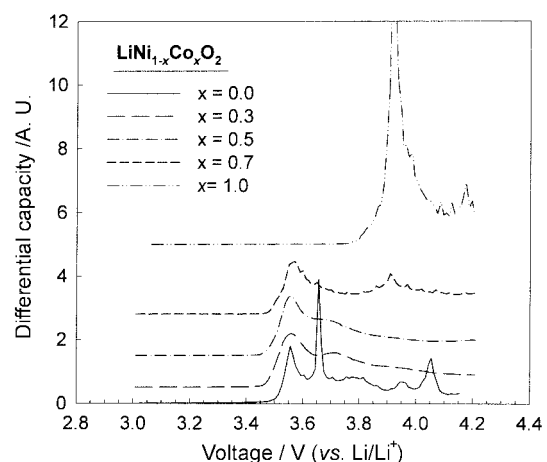


Fig. 7. EVS charging profiles of  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $x=0.0\sim1.0$ ) in the second cycle. Note the peaks appearing at 3.57, 3.7 and 3.92 V and their intensity variation with Co substitution.

4.06 V)가 나타나고 있는데, 이는 앞에서 언급한 것과 같이 층상-단사-층상구조로 구조 변화가 일어나고 있기 때문이다.  $\text{LiCoO}_2$ 의 경우( $x=1.0$ )는 3.92 V에서 충전반응이 일어나고 있음을 볼 수 있다. Co가 치환된 경우는 Co의 치환량에 따라 서로 다른 특성을 보인다. 즉, Co 함량이 30, 50% 경우는 3.57 V와 3.7 V에서 broad한 두 개의 피크가 보이지만, Co 함량이 70%인 경우는 3.7 V 피크는 거의 사라지고 대신 3.92 V에서 피크가 나타난다. Ni를 포함하는 모든 시료에서 3.57 V에서 피크가 관찰되므로 이는 Ni의 산화에 의한 피크라고 판단된다. 한편, Co 함량이 70%인 시료에서 나타나는 3.92 V 피크는  $\text{LiCoO}_2$ 의 EVS 곡선에서도 나타나는 것으로 보아 Co의 산화반응에 의한 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 7을 자세히 살펴보면 충전곡선은 Co 치환량에 따라 변화하고 있다. 즉, 3.7 V에서 나타나는 피크는 Co 함량이 증가할수록 감소하는 반면, 3.92 V 피크는 점차 증가한다. 여기서 흥미로운 사실은  $\text{LT-LiCoO}_2$ 가 3.7 V에서 충전되고,  $\text{HT-LiCoO}_2$ 는 3.92 V에서 충전된다는 것이다. 이로부터 Co 치환량에 따른 결정구조와 양극특성의 변화를 정리할 수 있다. 즉, Co 치환량이 적은 경우는 격자상수  $c/a$  값이 작고 결정구조면에서  $\text{LT-LiCoO}_2$ 와 유사하다. 고용체 중 Co 성분은 전기화학적으로도  $\text{LT-LiCoO}_2$ 와 같이 3.7 V에서 충전된다. Co 치환량이 큰 경우는  $\text{HT-LiCoO}_2$ 와 같은 층상구조를 가지며, Co 성분은  $\text{HT-LiCoO}_2$ 와 같이 3.92 V에서 충전된다. 고용체를 형성하고 있는 Ni과 Co 중에서 Co 성분은 층상구조가 발달하면서 충방전 전위가 3.7 V에서 3.92 V로 변화하지만, Ni 성분은 결정구조의 변화에도 불구하고 항상 3.57 V에서 충전되고 있다. 이에 대한 추후 연구가 필요하다.

#### 4. 결 론

$\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $x=0.0\sim 1.0$ )를 구연산법으로 합성하고, 리튬 이차전지의 양극재료 성능에 대해서 조사하였다. 그 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1)  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  ( $x=0.0\sim 1.0$ )는 격자 상수  $a$ 와  $c$ 값이 조성에 따라 비교적 선형적으로 변하는 것으로부터  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 의 고용체로 합성되는 것을 확인하였다. 격자상수는  $\text{Co}^{3+}$  이온이  $\text{Ni}^{3+}$  이온보다 작은 관계로 Co의 양이 증가할수록 줄어드는 경향을 보였다.

(2) 충방전 실험에서 Co 함량이 증가할수록 초기 방전용량은 감소하였으나,  $\text{LiNiO}_2$ 에 비해 용량 유지면에서 우수한 성능을 나타내었다. 이는  $\text{LiNiO}_2$ 가 여러 상변이를 겪으면서 리튬이온의 삽입/탈리가 진행되는 것과 달리  $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 는 단일상에서 진행되기 때문이다.

(3) Co 치환량이 적은 시료 ( $x=0.3\sim 0.5$ )는  $c/a$  값이 4.95-4.96로 입방구조와 가까우나, Co 치환량이 큰 경우( $x=0.7$ )는  $c/a > 4.98$ 로서 층상구조를 가졌다.

(4) EVS 충전실험에서 고용체 성분 중 Ni 성분은 3.57 V에서 충전되나 Co 성분은 3.7 V와 3.92 V에서 충전된다. Co 성분은 고용체의 결정구조가 입방에서 층상으로 변함에 따라 충전

전압이 3.7 V에서 3.92 V로 이동되었다. 이로부터 Co 치환량이 적은 경우 고용체는  $\text{LT-LiCoO}_2$ 와 유사한 결정구조를 가지며, Co 성분은  $\text{LT-LiCoO}_2$ 와 같은 전기화학적 특성을 가짐을 확인할 수 있다. 반면, Co 치환량이 큰 경우 고용체는  $\text{HT-LiCoO}_2$ 와 같은 층상구조를 가지며, Co 성분은  $\text{HT-LiCoO}_2$ 와 유사한 특성을 보임을 확인할 수 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 에너지 변환·저장 연구센터를 통한 한국과학재단의 지원으로 수행되었다.

#### 참고문헌

1. R. J. Gummow, M. M. Thackeray, W. Y. F. David, and S. Hull, *MRS Bull.*, **27**, 32 (1992).
2. Z. S. Peng, C. R. Wan, and C. Y. Yang, *J. Power Sources*, **72**, 215 (1998).
3. W. Li, J. N. Reimers, and J. R. Dahn, *Solid state Ionics*, **67**, 123 (1993).
4. T. Ohzuku, A. Ueda, and M. Nagayama, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1862 (1993).
5. K. Yamaura and M. Takano, *J. Solid State Chem.*, **127**, 109 (1996).
6. R. J. Gummow and M. M. Thackeray, *Solid State Ionics*, **53-56**, 681 (1992).
7. E. Rossen, J. N. Reimers, and J. R. Dahn, *Solid State Ionics*, **62**, 53 (1993).
8. R. J. Gummow, D. C. Liles, M. M. Thackeray, and W. I. F. David, *MRS Bull.*, **28**, 1177 (1993).
9. J. N. Reimers and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2091 (1992).
10. R. J. Gummow and M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 3365 (1993).
11. T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama, Y. Iwakoshi, and H. Komori, *Electrochim. Acta*, **38**, 1159 (1993).
12. A. Ueda and T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2010 (1994).
13. Y. Saadoun and C. Delmas, *J. Mater. Chem.*, **6**, 193 (1996).
14. R. Alcantara, P. Lavela, and J. L. Tirado, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 730 (1998).
15. X. Q. Yang, X. Sun, and J. McBreen, *Electrochem. Comm.*, **2**, 733 (2000).
16. L. G. Demourgues, C. Denage, and C. Delmas, *J. Power Sources*, **52**, 269 (1994).
17. M. Yoshio, Y. Todorov, K. Yamato, H. Noguchi, J. Itoh, M. Okada, and T. Mouri, *J. Power Sources*, **74**, 46 (1998).
18. R. A. Young "The Rietveld Method", Oxford University Press, New York, 1993.
19. A. Rougier, P. Gravereau, and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1168 (1996).
20. A. Rougier, I. Saadoun, P. Gravereau, P. Willmann, and C. Delmas, *Solid State Ionics*, **90**, 83 (1996).
21. A. Cox and M. J. L. Sangster, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **18**, L1123 (1985).