

Crystal Structures, Electrical Conductivities and Electrochemical Properties of $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($x = 0.03$) for Secondary Lithium Ion Batteries

Ho-Jin Kim, Uoo-Chang Chung,* Yeon Uk Jeong,[†] Joon-Hyung Lee, and Jeong-Joo Kim

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

*Industrial Liaison Innovation Cluster, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received June 23, 2005; Accepted August 8, 2005)

리튬 2차 전지용 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$ ($x=0.03$)의 결정구조, 전기전도도 및 전기화학적 특성

김호진 · 정우창* · 정연욱[†] · 이준형 · 김정주

경북대학교 무기재료공학과

*부산대학교 동남권 부품소재 산학협력혁신사업단

(2005년 6월 23일 접수; 2005년 8월 8일 승인)

ABSTRACT

LiCoO_2 is the most common cathode electrode materials in Lithium-ion batteries. $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ was synthesized by the solid-state reaction method. We investigated crystal structures, electrical conductivities and electrochemical properties. The crystal structure of $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ was analyzed by X-ray powder diffraction and Rietveld refinement. The material showed a single phase of a layered structure with the space group R-3m. The lattice parameter(a, c) of $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ was larger than that of LiCoO_2 . The electrical conductivity of sintered samples was measured by the Van der Pauw method. The electrical conductivities of LiCoO_2 and $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ were 2.11×10^{-4} S/cm and 2.41×10^{-1} S/cm at room temperature, respectively. On the basis of the Hall effect analysis, the increase in electrical conductivities of $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$, is believed due to the increased carrier concentrations, while the carrier mobility was almost invariant. The electrochemical performance was investigated by coin cell test. $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ showed improved cycling performance as compared with LiCoO_2 .

Key words : Lithium-cobalt-oxide, Mg doping, Structure, Cycling performance

1. 서 론

전자 및 모바일 산업의 발달로 전자기기가 소형화, 경량화, 휴대화 되면서 전력원으로 고성능, 고용량의 이차 전지에 대한 필요성이 높아지고 있다. 이러한 요건을 충족할 수 있는 전지가 리튬 이차 전지이다. 리튬 이차 전지는 기존의 Ni-Cd 전지나 Ni-MH 전지에 비해 높은 에너지 밀도와 좋은 수명 특성을 가지고 있다.^{1,2)} 그러나 리튬이차전지는 양극활물질에 따라 방전전위 및 에너지 밀도가 변하기 때문에 보다 고용량과 고효율의 리튬이차전지의 개발을 위해서는 양극활물질의 개발이 필수적이다.

현재 널리 쓰이고 있는 양극활물질은 LiCoO_2 이며 합성이 용이하고 높은 에너지 밀도와 좋은 수명 특성을 가진다.³⁾ 그러나 LiCoO_2 는 가격이 비싸고 독성을 가지는 단점이 있으며 높은 온도와 4.2 V 이상의 높은 전압에서 산

소의 이탈로 인한 결정구조의 안전성이 떨어진다.⁴⁾ 이런 구조적인 안전성은 활물질의 전기전도도와 더불어 충방전의 수명 특성에 영향을 준다.

LiCoO_2 의 개선을 위해서 표면 코팅, 도핑과 같은 여러 가지 방법들이 연구되고 있다. LiCoO_2 에 Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 등을 코팅하여 방전용량의 감소를 방지하는 연구와⁵⁻⁷⁾ LiCoO_2 에 Ni, Al, Mg를 도핑하여 수명 특성을 개선시킨 연구가 보고 된 바 있다.⁸⁻¹⁰⁾ 특히 Mg가 도핑된 LiCoO_2 는 전기전도도와 수명특성의 향상을 보였다. 전기전도도의 증가 원인은 Mg 도핑으로 인한 hole의 생성에 의한 것이며,¹⁰⁾ 수명특성의 향상은 충방전시 활물질의 결정구조적인 안정성에 의한 것으로 보고하고 있다.¹¹⁾

본 연구에서는 LiCoO_2 에 Mg를 도핑한 $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 를 합성하여 Hall Effect 분석과 결정구조 변화를 통해 전기전도도와 수명 특성의 원인을 고찰하였다.

2. 실험 방법

출발 원료로 일본의 고순도 화학연구소 제품의 Li_2CO_3

[†]Corresponding author : Yeon Uk Jeong

E-mail : jeong@knu.ac.kr

Tel : +82-53-950-7586 Fax : +82-53-950-5645

(99.99%), Co_3O_4 (99.9%)와 MgO (99.9%)를 사용하여 고상 반응법으로 $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 을 합성하였다. 고온에서 Li의 휘발을 고려하여 $\text{Li}/(\text{Co} + \text{Mg})$ 의 비율을 1.05로 조절하였다. 칭량된 원료 분말을 에틸알코올과 지르코니아 볼을 이용하여 24시간 동안 혼합하고 혼합한 원료 분말은 100°C 에서 24시간 동안 건조하였다. 건조한 분말을 800°C 에서 2시간 동안 공기중에서 열처리를 거쳐 분쇄한 후 다시 800°C 에서 12시간 동안 공기중에서 열처리하였다. 열처리한 분말은 $\text{CuK}\alpha$ 를 이용한 X-선 회절 분석과 Fullprof 프로그램을 이용한 Rietveld 분석을 통하여 결정구조를 분석하였다. 특히 격자상수와 원자간의 거리 및 각도에 대해 고찰하였다.

전기 전도도와 carrier 농도 및 이동도는 소결한 정사각형의 시편을 가지고 Van der Pauw Hall measurement을 이용하여 측정하였다. 측정장비는 ECOPIA사의 HALL EFFECT MEASUREMENT SYSTEM(HEM-2000)을 사용하였다. 정사각 시편의 한 변의 길이는 6.5 – 7.3 mm이었으며, 두께는 1.2 – 1.4 mm이었다. 모든 측정은 상온에서 실행하였다.

전기화학적 특성은 coin cell을 제작하여 충방전 거동을 고찰하였다. 활물질(LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$) : 도전제(acetylene black) : 바인더(PVDF)를 95 : 2 : 3의 비율로 NMP(n-Methyl-pyrrolidone)용매에 혼합하여 slurry를 만들었다. Dr. Blade를 이용하여 slurry를 Al foil에 coating하고 건조하여 양극으로 사용하였다. 음극으로는 리튬 금속을 사용하였고 전해액으로 1.15 mole LiPF_6 을 EC-DMC-DEC (3 : 6 : 1)용매에 용해시켜 사용하였다. 4.3 – 3.0 V 전위 범위에서 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C, 2C-rate의 전류밀도로 충방전을 하였고, 0.5C-rate의 전류밀도로 50사이클의 수명 실험을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 고상법에 의한 $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 의 합성 및 결정구조 관찰

합성된 $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 의 상을 X-ray powder diffraction을 이용하여 결정구조 분석을 수행하였다. Fig. 1은 Fullprof suite 프로그램을 이용하여 Rietveld 분석으로 LiCoO_2 와 $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 의 XRD pattern을 분석한 그림이다. 그림과 같이 R-3m의 층상구조를 가진 단일상의 pattern을 보인다. Rietveld refinement를 통해서 LiCoO_2 와 $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 의

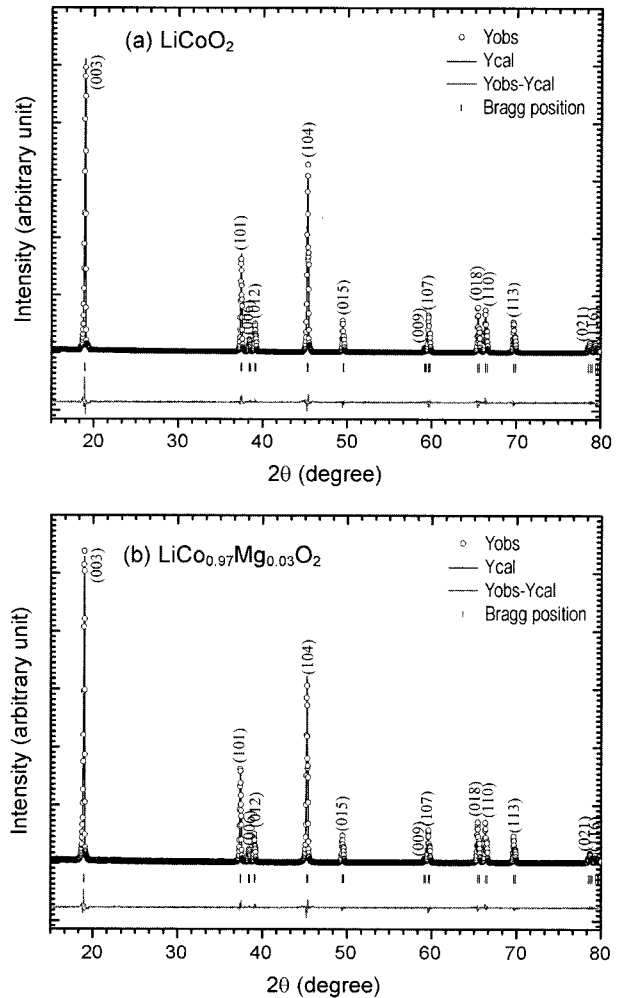


Fig. 1. XRD patterns of (a) LiCoO_2 and (b) $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ phases by Rietveld refinement.

격자상수, 산소원자의 위치를 구하였고, Table 1에 나타내었다. R_p 값과 Chi^2 값은 각각 10과 1.5^2 이하로서, Refinement의 결과를 신뢰할 수 있다. 격자상수 a, c는 모두 증가하는 경향을 보였다. Co^{3+} 자리에 Mg^{2+} 가 치환되면 Co^{3+} 가 Co^{4+} 로 변하면서 charge valance를 맞추게 된다. Delmas¹²⁾ 등에 따르면 Mg^{2+} 와 Co^{4+} 평균 원자반경이 Co^{3+} 의 원자반경보다 크기 때문에 격자상수가 증가한다고 보고하였다. ($r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.72 \text{ \AA}$, $r_{\text{Co}^{3+}} = 0.545 \text{ \AA}$, $r_{\text{Co}^{4+}} = 0.53 \text{ \AA}$).

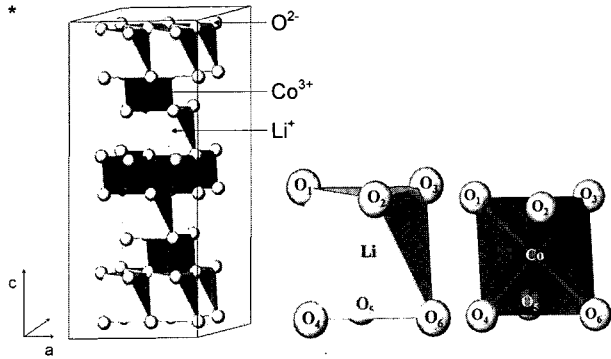
본 연구에서는 Mg doping에 따른 각 이온들의 거리 및 각을 조사하여 구체적인 결정구조의 변화에 대해 고찰하

Table 1. Hexagonal Cell Parameters and Oxygen z Position from Reitveld Refinement of LiCoO_2 and $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ Samples

Compound	$a_{\text{hex.}}$ (Å)	$c_{\text{hex.}}$ (Å)	c/a	Z_{oxygen}	R_p	Chi^2
LiCoO_2	2.81417	14.04346	4.990	0.23970	8.78	1.86
$\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$	2.81638	14.05293	4.990	0.23953	8.26	1.75

Table 2. The Calculated Cation-Anion Distances and Angles from Rietveld Refinement of LiCoO_2 and $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ Samples

Compound	Distance (Å)		Angle (°)	
	Li-O	Co-O	$\text{O}_1^* - \text{Li-O}_2 / \text{O}_1 - \text{Li-O}_4$	$\text{O}_1 - \text{Co-O}_2 / \text{O}_1 - \text{Co-O}_4$
LiCoO_2	2.0902	1.9214	84.63/95.37	94.16/85.84
$\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$	2.0932	1.9216	84.56/95.44	94.25/85.75



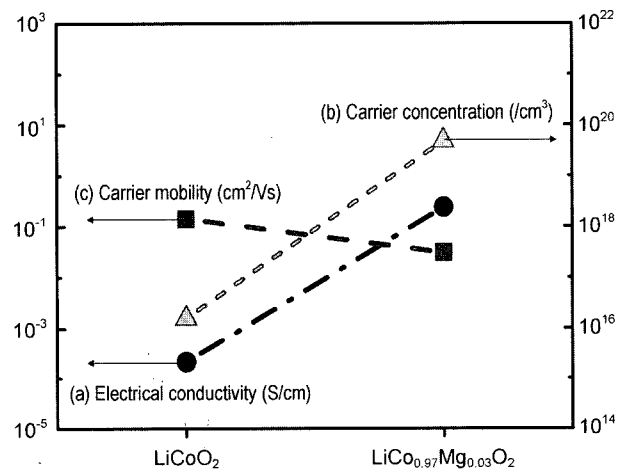
였다. Table 2는 음이온과 양이온 사이의 결합길기와 결합각을 나타낸 표이다. LiCoO_2 에 비해 $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 의 결합길이 Co-O와 Li-O 모두 증가하였으며 이는 앞서 언급한 Mg^{2+} 의 이온반경과 관계가 있다. O-Co-O의 결합각은 격자의 a축방향($\text{O}_1 - \text{Co-O}_2$)은 증가하였고, 격자의 c축방향($\text{O}_1 - \text{Co-O}_4$)는 감소하였다. O-Li-O의 경우는 O-Co-O와 반대로 a축방향($\text{O}_1 - \text{Li-O}_2$)은 감소하였고 격자의 c축방향($\text{O}_1 - \text{Li-O}_4$)은 증가하였다. 원자 위치를 토대로 층간 거리를 계산해 보면 CoO_2 slab의 거리는 Mg 도핑에 의해 2.0383 Å에서 2.0350 Å으로 감소하였고, Li이 삽입되어 있는 inter-slab의 층간거리는 2.6328 Å에서 2.6392 Å으로 증가하였다.

CoO_2 slab 거리의 감소는 Mg 도핑으로 인해 생성된 Co^{4+} 가 Co^{3+} 에 비해 산소와 더 강한 결합을 형성하였기 때문이고 CoO_2 slab의 강한 결합으로 Li이 삽입되어 있는 inter-slab의 층간거리는 증가되었다고 생각된다. 층간 거리의 증가는 Li의 탈삽입 거동에 영향을 줄 수 있다.

3.2. 전기전도도 특성

LiCoO_2 와 $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 의 소결체를 가지고 Van der Pauw method와 Hall Effect measurement를 이용하여 전기 전도도와 carrier concentration 및 carrier mobility를 측정하였다. Fig. 2(a)은 LiCoO_2 와 $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 의 전기전도도 그래프이다. LiCoO_2 의 전기전도도는 2.11×10^{-4} S/cm이었고 $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 의 전기전도도는 2.41×10^{-1} S/cm로 약 10^3 S/cm 증가하였다.

Mg 도핑에 의한 전기전도도의 증가 원인으로 Tukamoto¹⁰⁾ 등이 Mg 치환에 의한 Co의 산화수변화($2\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{Co}^{4+}$), 즉 hole의 생성 때문이라고 보고하였다. 같은 관점

**Fig. 2.** Electrical properties of LiCoO_2 and $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$; (a) electrical conductivities, (b) carrier concentrations, and (c) carrier mobilities.

에서 우리는 Hall Effect 분석을 통해 Fig. 2(b), (c)와 같이 carrier의 concentration과 mobility를 측정하였다. 측정 결과 carrier concentration은 전기 전도도와 같은 양상으로 약 $10^3/\text{cm}^3$ 증가하였고, carrier mobility는 큰 변화가 없었다. 이것으로 볼 때 전기전도도의 증가는 carrier concentration 증가와 관련 있다고 말할 수 있다.

3.3. 전기화학적 특성

전기화학적 거동을 살펴보기 위해 coin cell를 제작하여 충방전 실험과 수명 실험을 하였다. Fig. 3은 LiCoO_2 와 $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 의 전류밀도에 따른 충방전 profile이다. 4.3 - 3.0 V 전압 범위에서 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1.0C, 2.0C-

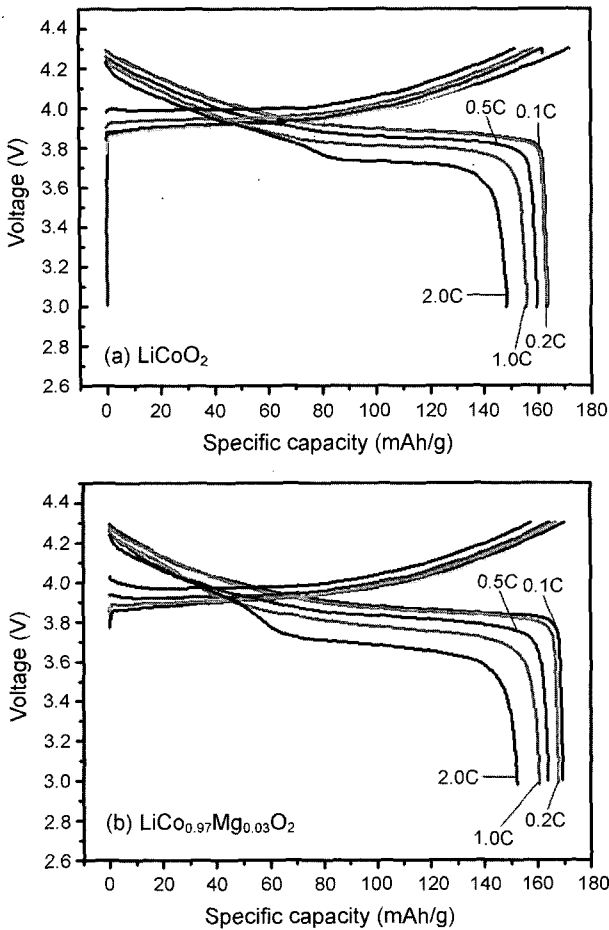


Fig. 3. Charge-discharge profiles of (a) LiCoO_2 and (b) $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$.

rate(1C-rate = 140 mAh)로 충방전 하였다. LiCoO_2 는 0.1C에서 163 mAh/g, 1.0C에서는 156 mAh/g이었으며, $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 는 0.1C에서 169 mAh/g, 1.0C에서는 161 mAh/g의 용량을 나타냈다. Mg^{2+} 치환에 의한 Co^{3+} 양의 감소로 우려했던 용량 감소는 나타나지 않았다. 그리고 Li 이온의 첫 번째 충방전에서의 효율을 보면 LiCoO_2 는 95%, $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 는 96%로 약간 증가하였다.

Fig. 4는 cell의 수명 실험 결과를 나타낸 것이다. 수명 실험은 0.5C-rate로 50사이클 동안 진행하였다. $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 는 LiCoO_2 에 용량 감소가 크지 않고 좋은 수명 특성을 나타냈다. 수명 특성의 향상은 Mg doping으로 인한 전기전도도의 증가와 결정구조의 변화 즉 층간 거리의 증가로 생각된다. 증가한 층간거리는 전기전도도의 증가와 함께 Li 이온의 가역적인 탈삽입에 유리한 것으로 관찰되었다.

4. 결 론

Li_2CO_3 , Co_3O_4 , MgO 를 출발원료로 사용하여 고상반응법으로 $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 를 합성하였다. X-ray powder

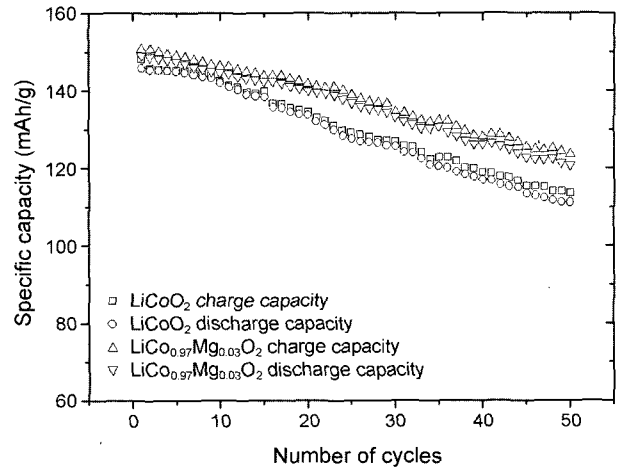


Fig. 4. Cycling performances of LiCoO_2 and $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ at 0.5C-rate (voltage range : 4.3 – 3.0 V).

diffraction과 Rietveld 분석을 통해서 R-3m의 층상구조 단일상을 확인하였다. Co와 Mg의 이온반경 차이로 인해 $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 는 LiCoO_2 보다 격자상수가 증가하였고, Co-O, Li-O 사이의 결합길도 증가하였다. O-Co-O의 결합각은 격자의 a축방향($\text{O}_1\text{-Co-O}_2$)은 증가하였고, 격자의 c축방향($\text{O}_1\text{-Co-O}_4$)는 감소하였다. O-Li-O의 경우는 O-Co-O와 반대로 a축방향($\text{O}_1\text{-Li-O}_2$)은 감소하였고 격자의 c축방향($\text{O}_1\text{-Li-O}_4$)은 증가하였다. 층간거리는 CoO_2 slab의 거리는 감소하였고, Li이 삽입되어 있는 inter-slab 거리는 증가하였다. Van der Pauw method와 Hall measurement를 이용하여 전기전도도와 carrier concentration 및 carrier mobility를 측정하였다. $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 의 전기전도도는 2.41×10^{-1} S/cm로 LiCoO_2 보다 약 10^3 S/cm 증가하였다. 이는 Mg 도핑에 의한 carrier concentration과 관계가 있다. 전기화학적 거동은 coin cell를 제작하여 충방전 실험으로 알아보았다. $\text{LiCo}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ 는 LiCoO_2 와 비교하여 용량 감소 없이 뛰어난 수명 특성을 나타냈다. 이는 전기전도도 증가와 함께 Li이 삽입되어 있는 inter-slab의 거리 증가가 Li 이온의 가역적인 탈삽입을 용이하게 하였기 때문이라고 생각된다.

감사의 글

이 논문은 2004년도 경북대학교 학술진흥연구비에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

1. M. Armand, "The History Polymer Electrolytes," *Solid State Ionics*, **69** [3-4] 309-19 (1994).
2. H. V. Venkatesetty, "Novel Superacid-Based Lithium Electrolytes for Lithium Ion and Lithium Polymer Rechargeable

- Batteries," *J. Power Sources*, **97-98** 671-73 (2001).
3. M. Yoshio, H. Tanaka, K. Tomonaga, and H. Noguchi, "Synthesis of LiCoO_2 form Cobalt-Organic Acid Complexes and Its Electrode Behaviour in a Lithium Secondary Battery," *J. Power Sources*, **40** [3] 347-53 (1992).
 4. S. T. Myung, N. Kumagai, S. Komaba, and H. T. Chung, "Effects of Al Doping on the Microstructure of LiCoO_2 Cathode Materials," *Solid State Ionics*, **139** [1-2] 47-56 (2001).
 5. Y. J. Kim, T. J. Kim, J. W. Shin, B. Park, and J. Cho, "The Effect of Al_2O_3 Coation on the Cycle Life Performance in Thin-Film LiCoO_2 Cathodes," *J. Electrochem. Soc.*, **149** A1337-A1341 (2002).
 6. Z. Wang, C. Wu, L. Liu, F. Wu, L. Chen, and X. Huang, "Electrochemical Evaluation and Structural Characterization of Commercial LiCoO_2 Surfaces Modified with MgO for Lithium-Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **149** A466-A471 (2002).
 7. Z. Chen and J. R. Dahn, "Effect of a ZrO_2 Coating on the Structure and Electrochemistry of Li_xCoO_2 When Cycled to 4.5 V," *Electrochem. Solid-State Lett.*, **5** [10] A213-A216 (2002).
 8. I. Saadoun and C. Delmas, "On the $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$," *J. Solid State Chem.*, **136** [1] 8-15 (1998).
 9. C. Julien, G. A. Nazir, and A. Rougier, "Electrochemical Performances of Layered $\text{LiM}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_2$ ($M = \text{Ni, Co}$; $M' = \text{Mg, Al, B}$) Oxides in Lithium Batteries," *Solid State Ionics*, **135** [1-4] 121-30 (2000).
 10. H. Tukamoto and A. R. West, "Electronic Conductivity of LiCoO_2 and Its Enhancement by Magnesium Doping," *J. Electrochem. Soc.*, **144** [9] 3164-68 (1997).
 11. H.-S. Kim, T.-K. Ko, B.-K. Na, W. I. Cho, and B. W. Chao, "Electrochemical Properties of $\text{LiM}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ [$M = \text{Mg, Zr}$] Prepared by Sol-Gel Process," *J. Power Sources*, **138** [1-2] 232-39 (2004).
 12. S. Levasseur, M. Menetrier, and C. Delmas, "On the Dual Effect of Mg Doping in LiCoO_2 and $\text{Li}_{1+\delta}\text{CoO}_2$: Structural, Electronic Properties, and Li MAS NMR Studies," *Chem. Mater.*, **14** 3584-90 (2002).