

# 리튬 2차전지용 $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ 정극의 충방전 특성

김철중<sup>o</sup>, 전대규, 이하니, 박영철, 김주승, 구활본

전남대학교 전기공학과

## The Charge/discharge Properties of $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ Cathode for Lithium Rechargeable Battery

C. J. Kim<sup>o</sup>, D. G. Chun, H. N. Lee, Y. C. Park, J. S. Kim, H. B. Gu

Department of Electrical Eng., Chonnam National Univ.

### Abstract

This study is to research  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$  cathode for lithium rechargeable battery. We investigated morphology and cell resistance, capacity and Ah efficiency of  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2/\text{Li}$  cells using  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$  prepared under air and  $\text{O}_2$  flow. The (003)/(104) intensity ratio was 1.4. The cell resistance was increased with increasing Li in  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ . The discharge capacity based on  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$  of 1st and 15th cycles was 135mAh/g and 108mAh/g, respectively. The  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$  prepared with hexan under  $\text{O}_2$  flow had a good properties.

### 1. 서 론

리튬 이차전지용 정극활물질로 공기중에서 안정한  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ 의 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>1)</sup>.  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ 는 높은 이온 용량과 에너지 밀도를 가지고 있다<sup>2)</sup>.  $\text{LiNiO}_2$ 는  $\text{LiCoO}_2$ 와 동일한 Hexagonal 구조를 가진다.  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ 는  $0.4 \leq x \leq 1$ 의 리튬의 intercalation/deintercalation 범위 하에서 가역적이며 3.5V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$  이상의 작동전압을 갖는다<sup>3)</sup>. 또한  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ 는  $\text{LiCoO}_2$ 에 비해 가격이 저렴하고 전압 평탄 영역이  $\text{LiCoO}_2$ 보다 다소 낮아 전해액에서 안정적으로 사용할 수가 있다. 그러나  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ 는 열처리에 따른 합성이 어렵다는 단점이 있으며  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$  구조내의 cation mixing 등으로 인한 용량 감소가 일어난다. (003)피크와 (104)피크비가 1.2 이상일때만

가역적이며 cation mixing이 최소화 된다는 보고가 있다.

본 연구에서는 고에너지밀도 리튬 이차전지의 개발을 위하여 열처리의 조건을 달리하여  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ 를 합성하여 도전재로 acetylene black을 혼합하고 결합제로 poly(vinylidene fluoride)를 첨가하여  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ 정극을 제조하고  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2/\text{Li}$  cell을 구성하여 충방전 특성을 조사하였다.

### 2. 실험

#### 2-1. $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ 정극의 제조

에너지 밀도가 높은 것으로 알려진  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$  분말은  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich Co)와  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  (Aldrich Co)의 혼합 열분해법에 의해 합성하였다. 먼저  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 의 혼합몰비는 1.1:1로 섞어 분말상태 및 hexan(Aldrich Co)을 용매로 사용하여 24h 동안 불일후 pellet으로 만들어  $\text{O}_2$  가스를 200ml/min 속도의 기류하에서 2°C/min의 승온속도로 700°C에서 5h 동안 열처리하여 제조하고 분쇄하여 분말 (325mesh)로 sieving하여  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ 를 제조하였다. 또한 hexan을 용매로 사용하여 만든 pellet을 공기중에서 12h동안 700°C로 열처리하여  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ 를 제조하였다. 정극활물질인  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ 와 도전재인 acetylen black(AB) 10wt%를 혼합하고 결합제인 poly(vinylidene fluoride)(PVDF)를 5wt% 첨가하여 지름이 5mm인 ball로써 균일하게 혼합하였다. 이 혼합물을 Al foil상에 casting하여  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$  정극을 제조하였

다. 제조한  $\text{LiNi}_{2-x}\text{O}_2$  정극 필름을  $2\text{cm} \times 2\text{cm}$  크기로 잘라  $1\text{ton}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 압착하여  $110^\circ\text{C}$ 에서 12h 동안 진공건조후 사용하였다.

### 2-2. 형태학 측정

$\text{LiNi}_{2-x}\text{O}_2$  정극의 형태학을 알아보기 위해 Philips의 PW-1830 X-ray 회절기를 사용하였다. X-ray는 Ni-filter로 단색화 시킨  $\text{CuK}\alpha$  선이었으며 이때 전압은 40kV, 주사속도는  $20^\circ/\text{min}$  이었다.

### 2-3. $\text{LiNi}_{2-x}\text{O}_2/\text{Li}$ Cell의 충방전 특성 측정

본 실험에서  $\text{LiNi}_{2-x}\text{O}_2$  필름을  $2 \times 2\text{cm}^2$ 의 크기로 잘라 정극으로 사용하였으며 부극으로 리튬 전극을 전해액으로 1M  $\text{LiPF}_6/\text{EC-DEC}$  를 사용하여  $\text{LiNi}_{2-x}\text{O}_2/\text{Li}$  cell을 구성하였다. 전류밀도를  $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 상한전압을 4.2V로 하한전압을 3.0V로 하여 상온에서 각각 충방전을 행하였다.  $\text{LiNi}_{2-x}\text{O}_2/\text{Li}$  cell의 충방전에 따른 cell 저항의 변화를 알아보기 위하여 state of charge(SOC)에 따라 AC 임피던스를 측정하였다. 임피던스 측정에 사용된 장비는 Zahner Elektrik의 IM6 Impedance measurement system 이다. 교류전압의 진폭은  $10\text{mVrms}$  였고 주파수는  $2\text{MHz} \sim 10\text{mHz}$  로 변화시켰다.

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서 열처리하여 합성한 3가지의  $\text{LiNi}_{2-x}\text{O}_2$  분말에 대한 X-ray 회절 pattern을 그림 1에 나타내었다. 측정 결과가 JCPDS card의 표준 X선 회절 피크 위치와 일치하고 있음을 확인하였다.  $\text{LiNi}_{2-x}\text{O}_2$ 에서 가장 intensity가 큰 주요 피크는 (003)과 (104)면에서 나타났으며 Ni층에 의한  $2\theta$  부근의 (003)피크가 잘 발달된 것은  $\text{LiNi}_{2-x}\text{O}_2$  내에 Ni층의 층상구조가 잘 형성되었음을 의미한다. 용매를 사용하지 않고 powder 상태로 불밀한후 pellet으로 열처리하여 합성한  $\text{LiNi}_{2-x}\text{O}_2$ 는 (003) 피크와 (104)피크의 intensity 비가 1.25 정도였으며 hexan을 용매로 사용하여 불밀한후 pellet으로 열처리한  $\text{LiNi}_{2-x}\text{O}_2$ 는 공기중에서 열처리한 경우 (003)/(104)가 1.12로 낮았다. 그러나  $\text{O}_2$  분위기하에서 열처리한 경우 1.4로 크게 나타났다.

그림 2는  $\text{LiNi}_{2-x}\text{O}_2/\text{Li}$  cell의 전기적 등가회로를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이  $\text{LiNi}_{2-x}\text{O}_2/\text{Li}$  cell의 임피던스 성분은 전해액 저항( $R_s$ ),

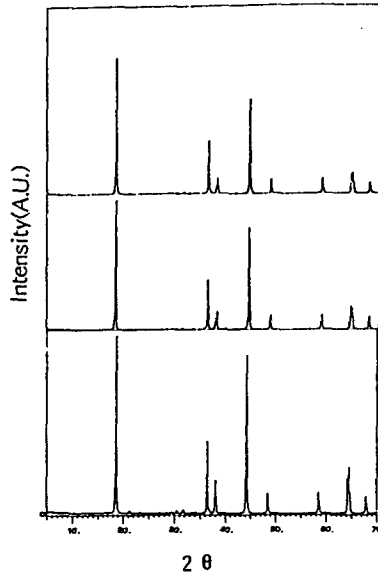


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of lithium nickel oxide.

$\text{LiNi}_{2-x}\text{O}_2$ 의 charge transfer 저항성분 ( $R_{ct}$ ), 전기 이중층 캐패시턴스( $C_{dl}$ ), 리튬 부극내 부동

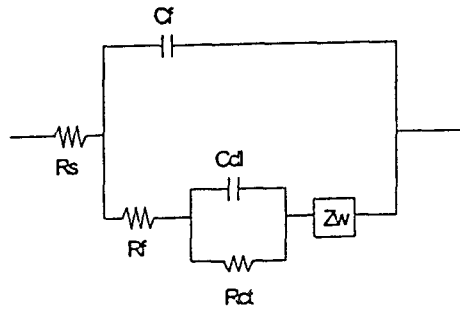


Fig. 2 Equivalent circuit of  $\text{LiNi}_{2-x}\text{O}_2/\text{Li}$  cell.

태층 저항( $R_t$ ), 부동태층 캐패시턴스( $C_t$ ) 및 리튬이온 확산에 따른 warburg 임피던스 성분( $Z_w$ )로 구성되어 있다.

그림 3은  $\text{LiNi}_{2-x}\text{O}_2$  cell의 충전 과정동안의 SOC에 따른 AC 임피던스를 측정한 결과이다. 임피던스 반응은 고주파영역( $26\text{kHz} \sim 1\text{Hz}$ )의 semicircle과 저주파 영역( $1\text{Hz} \sim 10\text{mHz}$ )의 경사를 갖는 직선으로 나타났다. 고주파 영역의

semicircle은  $\text{LiNi}_{2-x}\text{O}_2$  전극의 charge transfer 저항 성분과 리튬부극에서 발생하는 부동태층 저항성분의 합에 의한 저항 성분으로 판단되며 전해액의 저항은  $3\Omega$ 이었다. 초기 상태인 2.9V에서는 하나의 semicircle로 주파스 분산이 복합되어 나타났으나 충전 과정의 중간 단계인 3.86V에서는 semicircle이 두 개로 분리되어졌다. 13kHz에서 90Hz까지의 미소 semicircle은 부동태층의 저항 성분에 의한 것이며 90Hz에서 95mHz 영역의 큰 반경 semicircle은  $\text{LiNi}_{2-x}\text{O}_2$  전극의 charge

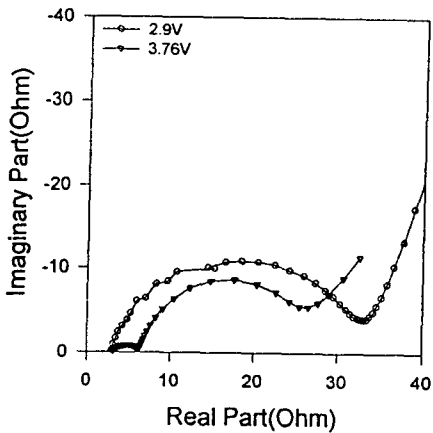


Fig. 3 Impedance plot of  $\text{LiNi}_{2-x}\text{O}_2/\text{Li}$  cell during first charging.

transfer 저항성분에 의한 것으로 생각되며 방전 시에도 미소 semicircle의 저항은 약간의 증가만 보였으나 큰 반경의 semicircle은 저항 변화가 크게 나타났다. 결국  $\text{LiNi}_{2-x}\text{O}_2$ 에 리튬이온이 deintercalation 될수록  $\text{LiNi}_{2-x}\text{O}_2$  전극 저항 성분이 감소함을 알 수가 있었다.

그림 4는 hexan을 용매로 사용하여 불밀하고  $\text{O}_2$  분위기하에서  $700^\circ\text{C}$ 로 열처리한  $\text{LiNi}_{2-x}\text{O}_2$ 를 사용한  $\text{LiNi}_{2-x}\text{O}_2/\text{Li}$  cell의 충방전시 SOC에 따른 cell 저항을 측정한 결과이다. 충전시 2.9V에서 3.86V까지는 cell 저항이 서서히 감소하는 경향을 보였으나 충전 말기인 4.15V에서는 cell 저항이 증가하는 현상을 나타냈다. 방전시에도 3.8V 부근에서 cell 저항이 감소하다가 그 이후 방전 말기까지 저항값이 증가하였다. 이로써 cell 저항이  $\text{LiNi}_{2-x}\text{O}_2/\text{Li}$  cell의 충방전시 전압 평탄영역에서는 다소 감소하는 반면에  $\text{LiNi}_{2-x}\text{O}_2$  격자내의 리튬 이온 농도가 높아질수록  $\text{LiNi}_{2-x}\text{O}_2$  전극의 저항이 증가한다는 것을 알 수가 있었다.

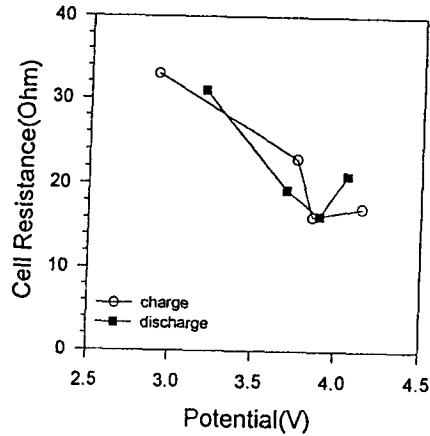


Fig. 4 The variation of cell resistance during charge/discharge cycling as a function of SOC at  $25^\circ\text{C}$ .

그림 5는 hexan을 사용하여 불밀하고 공기중에서  $700^\circ\text{C}$ 로 12h 동안 열처리한  $\text{LiNi}_{2-x}\text{O}_2/\text{Li}$  cell의 충방전에 따른 방전용량 및 효율을 나타낸 것이다. 1차 방전용량은  $\text{LiNi}_{2-x}\text{O}_2$  활물질당  $90\text{mAh/g}$ 이었으나 2차방전시에는 크게 감소하였으며 2번째 cycle에서 부터는 98% 이상의 Ah 효율

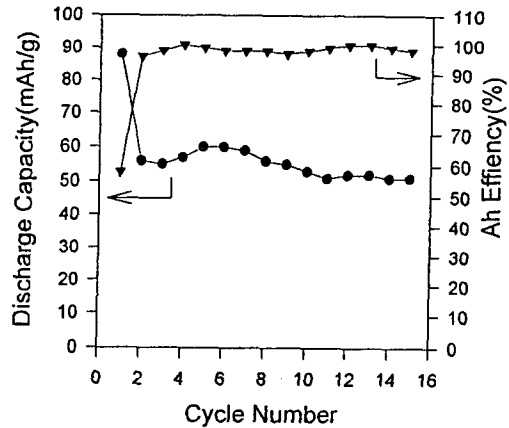


Fig. 5 Specific discharge capacity and Ah efficiency of  $\text{LiNi}_{2-x}\text{O}_2/\text{Li}$  cell using  $\text{LiNi}_{2-x}\text{O}_2$  prepared with hexan in air flow. - current density :  $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$

을 보였다. (003)/(104) intensity 비가 1.12 정도로 가장 낮게 나타났듯이 충방전 용량도 비교적 낮았다.

LiOH·H<sub>2</sub>O와 Ni(OH)<sub>2</sub>를 hexan을 사용한것과 분말상태로 불밀하여 O<sub>2</sub> 가스 분위기하에서 열처리한 Li<sub>2</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub>로 제조하여 구성된 Li<sub>2</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub>/Li cell을 0.1mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도 인가시 충방전 cycle에 따른 방전용량 및 Ah 효율을 그림 6에 나타내었다. 분말 상태로 불밀하여 제조한 Li<sub>2</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub>의 1차 초기 방전 용량은 Li<sub>2</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub> 활물질당 92mAh/g이었으며 충방전 횟수가 증가할수록 점차적으로 용량이 감소하다가 10번째 cycle에서 안정화 되었다. 반면에 hexan을 사용하

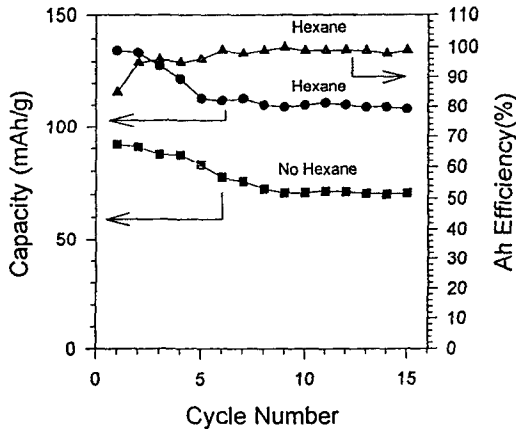


Fig. 6 Specific discharge capacity and Ah efficiency of Li<sub>2</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub>/Li cell using Li<sub>2</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub> prepared under O<sub>2</sub> flow. - current density : 0.1mA/cm<sup>2</sup>

여 O<sub>2</sub> 가스 분위기하에서 제조한 Li<sub>2</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub> 정극을 사용하여 구성된 Li<sub>2</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub>/Li cell의 초기 충방전 용량은 Li<sub>2</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub> 활물질당 158mAh/g으로 첫 번째 cycle의 충방전 효율은 85%정도로 낮았다. 그러나 두 번째 cycle에서 부터는 충방전 효율이 96% 이상으로 비교적 우수하였다. 충방전 횟수가 증가할수록 점차적으로 용량이 감소하다가 5 번째 cycle에서 부터 안정화 되었으며 15번째의 cycle의 방전용량은 108mAh/g이었다. 본 연구에서 제조한 Li<sub>2</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub>이 리튬 전지용으로 비교적 안정적인 정극활물질로 판단되며 용량 향상을 위한 제조공정의 최적화 연구가 필요하다고 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서 제조한 Li<sub>2</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub>/Li cell의 형태학,

충방전에 따른 임피던스 특성, 방전 용량 및 Ah 효율 등의 특성을 연구한 결과는 다음과 같다.

Hexan을 용매로 사용하여 불밀하고 O<sub>2</sub> 분위기 하에서 700°C로 열처리하여 Li<sub>2</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub>의 (003)피크와 (104)피크 intensity 비가 1.4 정도로 양호한 Li<sub>2</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub> 정극활물질을 제조 하였다.

cell 저항이 Li<sub>2</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub>/Li cell의 충방전시 전압 평탄영역에서는 다소 감소하는 반면에 Li<sub>2</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub> 격자내의 리튬 이온 농도가 높아질수록 Li<sub>2</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub> 정극의 저항이 증가하였다.

Li<sub>2</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub>/Li cell 의 두번째 cycle에서 부터는 충방전 효율이 96% 이상으로 비교적 우수하였으며 충방전 횟수가 증가할수록 점차적으로 용량이 감소하다가 5번째 cycle에서 부터 안정화 되었으며 15번째의 cycle의 방전용량은 108mAh/g이었다.

#### 참고문헌

1. W. Ebner, D. Fouchard, L. Xie, The LiNiO<sub>2</sub>/carbon lithium-ion battery, Solid State Ionics 69 (1994) 238-256.
2. M. Broussely, F. Pertont, et al , J. Power Sources, 43-44 (1993) 209-216.
3. W. Li, J. N. Reimers and J. R. Dahn, Solid State Ionics(1993)123-130.