

## LiOH와 Ni(OH)<sub>2</sub>의 열처리에 의해 제조된 Li<sub>x</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub>의 전기화학적 특성

임상훈<sup>o</sup>, 이정운, 윤상선, 손주일, 구활본

전남대학교 전기공학과

### The Electrochemical Properties of Li<sub>x</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub> prepared by Heat Treatment of LiOH and Ni(OH)<sub>2</sub>

S. H. Lim<sup>o</sup>, J. Y. Lee, S. S. Yoon, J. I. Son, H. B. Gu

Dept. of Electrical Eng., Chonnam National Univ.

#### Abstract

The purpose of this study is to research and develop Li<sub>x</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub> cathode for lithium rechargeable battery. We investigated XRD, cyclic voltammetry, AC impedance response and charge/discharge cycling of Li<sub>x</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub>/Li cells. The cell resistance was decreased much at initial charge process from 100% SOC to 0% SOC. The discharge capacity based on Li<sub>x</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub> of 1st and 15th cycles was 135mAh/g and 108mAh/g, respectively. The Li<sub>x</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub>/Li cell had a good properties.

#### 1. 서 론

리튬 이차전지용 정극활물질로 Li<sub>x</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub>의 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>1)</sup>. Li<sub>x</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub>는 높은 이온 용량과 에너지 밀도를 가지고 있다<sup>2)</sup>. LiNiO<sub>2</sub>는 LiCoO<sub>2</sub>와 동일한 Hexagonal 구조를 가진다. Li<sub>x</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub>는 0.4 ≤ x ≤ 1의 리튬의 intercalation/deintercalation 범위에서 가역적이며 3.5V vs Li/Li<sup>+</sup> 이상의 작동전압을 갖는다<sup>3)</sup>. 또한 Li<sub>x</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub>는 LiCoO<sub>2</sub>에 비해 가격이 저렴하고 전압 평탄 영역이 LiCoO<sub>2</sub>보다 다소 낮아 전해액에서 안정적으로 사용할 수가 있다. 그러나 Li<sub>x</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub>는 열처리에 따른 합성이 어렵다고 단점이 있다. (003)피크와 (104)피크비가 1.2 이상일때만 가역적이며 cation mixing이 최소화 된다는 보고가 있다.

본 연구에서는 고에너지밀도 리튬 이차전지의 개발을 위하여 열처리에 의해 Li<sub>x</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub>를 합성하여 도전재료 acetylene black을 혼합하고 결합제로 poly(vinylidene fluoride)를 첨가하여 Li<sub>x</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub>정극을 제조하고 Li<sub>x</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub>/Li cell을 구성하여 전기화학적 특성, 임피던스 특성 및 충방전 특성을 조사하였다.

#### 2. 실험

##### 2-1. Li<sub>x</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub>정극의 제조

에너지 밀도가 높은 것으로 알려진 Li<sub>x</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub>분말은 LiOH·H<sub>2</sub>O(Aldrich Co)와 Ni(OH)<sub>2</sub>(Aldrich Co)의 혼합 열분해법에 의해 합성하였다. 먼저 LiOH·H<sub>2</sub>O와 Ni(OH)<sub>2</sub>의 혼합물비는 1.1:1로 Hexan(Aldrich Co)을 용매로 사용하여 24h 동안 불말후 pellet으로 만들어 O<sub>2</sub> 가스를 200ml/min 속도의 기류하에서 2℃/min의 승온속도로 700℃에서 5h 동안 열처리하여 제조하고 분쇄하여 분말(325mesh)로 sieving하여 Li<sub>x</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub>를 제조하였다. 정극활물질인 Li<sub>x</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub>와 도전재인 acetylen black(AB) 10wt%를 혼합하고 결합제인 poly(vinylidene fluoride)(PVDF)를 5wt% 첨가하여 지름이 5mm인 ball로써 균일하게 혼합하였다. 이 혼합물을 Al foil 상에 casting하여 Li<sub>x</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub> 정극을 제조하였다. 제조한 Li<sub>x</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub> 정극 필름을 2cm×2cm 크기로 잘라 1ton/cm<sup>2</sup>의 압력으로 압착하여 110℃에서 12h 동안 진공건조후 사용하였다.

##### 2-2. 형태학 측정

Li<sub>x</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub> 정극의 형태학을 알아보기 위해 Philip사의 PW-1830 X-ray 회절기를 사용하였다. X-ray는 Ni-filter로 단색화 시킨 CuK $\alpha$ 선이었으며 이때 전압은 40kV, 주사속도는 20°/min 이었다.

##### 2-3. Cyclic Voltammetry 및 AC 임피던스 측정

제조된 Li<sub>x</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub>/Li cell의 전기화학적 특성을 알아보기 위하여 cyclic voltammetry를 3.0V~4.2V의 전압영역으로 scan rate를 1mV/sec로하여 행하였다. Li<sub>x</sub>Ni<sub>2-x</sub>O<sub>2</sub>/Li cell의 충방전에 따른 cell 저항의 변화를 알아보기 위하여 state of charge(SOC)에 따라 AC 임피던스를 측정하였다. 임피던스 측정애 사용된 장비는 Zahner Elektrik의 IM6 Impedance measurement system 이다. 교류전압의 진폭은 10mVrms 였고 주파수는 2MHz~10mHz 로 변화시켰다.

#### 2-4. $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2/\text{Li}$ Cell의 충방전 특성 실험

본 실험에서  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$  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  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2/\text{Li}$  cell을 구성하였다. 전류밀도를  $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 로 상한전압을 4.2V로 하한전압을 3.0V로 하여 상온에서 각각 충방전을 행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림1에 정극활물질로 사용한  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$  분말에 대한 X-ray 회절 pattern을 나타내었다. 이 결과를 JCPDS card의 표준 X선 회절 피크 위치와 일치하고 있음을 확인하였다.  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ 에서 가장 intensity가 큰 주요 피크는 (003)과 (104)면에서 나타났으며 Ni층에 의한  $20^\circ$  부근의 (003)피크가 잘 발달된 것은  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$  내에 Ni층의 층상구조가 잘 형성되었음을 의미한다. (003)피크와 (104)피크 intensity 비가 1.4정도로 본 연구에서 제조한  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$  정극활물질이 전기화학적 가역 용량이 클 것으로 기대된다.

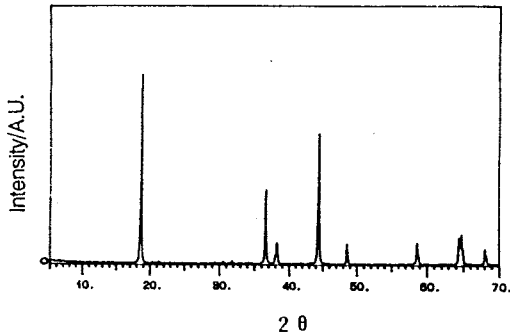


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of lithium nickel oxide.

$\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2/\text{Li}$  cell을 3.0V~4.2V의 전압범위에서 1mV/sec의 주사속도로 Cyclic Voltammetry (CV)를 행한 결과를 그림 2에 나타내었다. 그림에서 보듯이  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$  격자내에서 리튬이온이 deintercalation시 4.2V까지 급격한 경사를 보였다. 산화피크는 보이지 않았으며 4.0V까지 산화과정이었고 리튬이온이 intercalation되는 환원과정에서는 3.7V영역에서 환원 피크가 나타났다.

그림3은  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$  cell의 충전 과정동안의 SOC에 따른 AC 임피던스를 측정된 결과이다.  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2/\text{Li}$  cell의 AC 임피던스 성분은 전해액 저항( $R_s$ ),  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ 의 charge transfer 저항성분 ( $R_{ct}$ ), 전기 이중층 커패시턴스( $C_{dl}$ ), 리튬 부극내 부동태층 저항( $R_f$ ), 부동태층 커패시턴스( $C_f$ ) 및 리튬이온 확산에 따른 warburg 임피던스 성분( $Z_w$ )로 구성되어 있다. 초기 충전 전압인 2.9V에서 cell의 임피던스

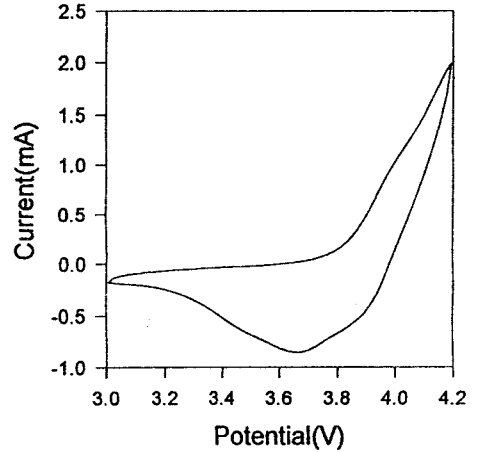


Fig. 2 Cyclic voltammogram of  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2/\text{Li}$  cell.  
- scan rate : 1mV/sec  
- voltage range : 4.2V ~ 3.0V

스 반응은 고주파영역(26kHz~1Hz)의 semicircle과 저주파영역(1Hz~10mHz)의 경사를 갖는 직선으로 나타났다. 고주파 영역의 semicircle은  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$  전극의 charge transfer 저항 성분과 리튬부극에서 발생하는 부동태층 저항성분의 합에 의한 저항 성분으로 판단되며 전해액의 저항은 3Ω이었다. 그러나 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  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$  전극의 charge transfer 저항성분에 의한 것으로 생각되며 방

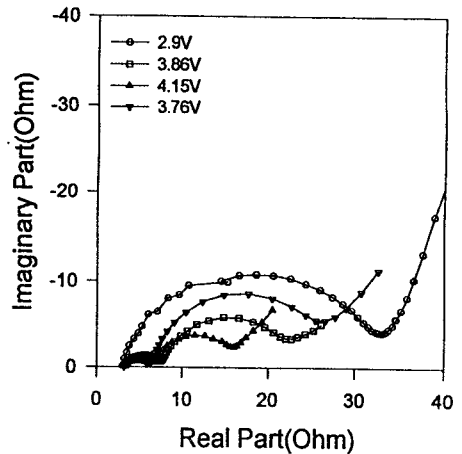


Fig. 3 Impedance plot of  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2/\text{Li}$  cell as a function of states of charge.

전시에도 미소 semicircle의 저항은 약간의 증가만 보였으나 큰 반경의 semicircle의 저항 변화가 크게 나타났다. 결국  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ 에 리튬이온이 deintercalation 될수록  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$  전극 저항 성분이 감소함을 알 수가 있었다.

그림4는  $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 충방전시 cycle에 따른 방전용량의 변화를 나타낸 것이다.  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2/\text{Li}$  cell의 초기 충전 용량은  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$  활물질당  $158\text{mAh}/\text{g}$ 으로 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 5번째 cycle에서 부터 안정화 되었으며 15번째의 cycle의 방전용량은  $108\text{mAh}/\text{g}$ 이었다. 이러한 용량감소는 충방전에 따른  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$  전극내 저항성분의 증가에 기인한 것으로 판단되며 본 연구에서 제조한  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ 이 리튬 전지용으로 비교적 안정적인 정극활물질로 판단되며 추후 용량 향상을 위한 최적화 연구가 필요하다고 생각된다.

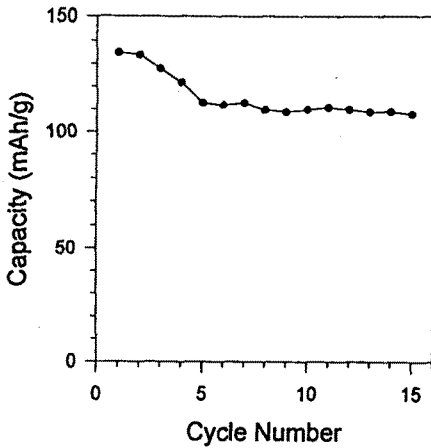


Fig. 4 Specific discharge capacity of  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2/\text{Li}$  cell.  
 - current density :  $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$   
 - voltage range : 4.2V ~ 3.0V

#### 4. 결 론

본 연구에서 제조한  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$  및  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2/\text{Li}$  cell의 전기화학적 특성, 임피던스 특성 및 충방전 특성을 연구한 결과는 다음과 같다.

- 1)  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ 의 (003)피크와 (104)피크 intensity 비가 1.4 정도로 양호한  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$  정극활물질을 제조 하였다.
- 2)  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$ 에 리튬이온이 deintercalation 될수록

$\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$  전극 저항 성분이 감소함을 알 수가 있었다.

- 3)  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2/\text{Li}$  cell의 두번째 cycle에서 부터는 충방전 효율이 96% 이상으로 비교적 우수하였으며 충방전 횟수가 증가할수록 점차적으로 용량이 감소하다가 5번째 cycle에서 부터 안정화 되었으며 15번째의 cycle의 방전용량은  $108\text{mAh}/\text{g}$ 이었다. 이러한 용량감소는 충방전에 따른  $\text{Li}_x\text{Ni}_{2-x}\text{O}_2$  전극내 저항성분의 증가에 기인한 것으로 판단된다.

#### 참고문헌

1. W. Ebner, D. Fouchard, L. Xie, The  $\text{LiNiO}_2/\text{carbon}$  lithium-ion battery, *Solid State Ionics* 69 (1994) 238-256.
2. M. Broussely, F. Perton, 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.