

LiNiO₂/Li cell의 전기화학적 특성

Electrochemical Properties of LiNiO₂/Li cell

| | |
|-----|-------------|
| 전대규 | 전남대학교 전기공학과 |
| 김철중 | 전남대학교 전기공학과 |
| 성창호 | 전남대학교 전기공학과 |
| 구할본 | 전남대학교 전기공학과 |

| | |
|-------------------------|--|
| D. G. Jhun ^o | Dept. of Electrical Eng., Chonnam National Univ. |
| C. J. KIM | Dept. of Electrical Eng., Chonnam National Univ. |
| C. H. Sung | Dept. of Electrical Eng., Chonnam National Univ. |
| H. B. Gu | Dept. of Electrical Eng., Chonnam National Univ. |

Abstract

The propose of this study is research and improvement of LiNiO₂ as cathode material for Lithium secondary batteries. LiNiO₂ is prepared by heating LiOH·H₂O and Ni(OH)₂ (mole ratio 1 : 1) on various heat condition. In the result of XRD mesurement, all LiNiO₂ prepared at this study showed hexagonal structure. In Cyclic Voltammety, LiNiO₂ is not conspicuous about oxidation peak but oxidation curve change steeply over 3.8V and reduction peak discover at 3.6V. In discharge capacities, specific capacity is higher O₂ than air when preliminary heated and 750°C than 700°C, 800°C when heated. Therefore, when preliminary heat at 650°C O₂ and heat at 750°C carried out, discharge property is the best.

1. 서 론

정보 통신 산업의 발달로 인한 개인 휴대 통신 기기의 사용의 증가는 고성능의 전지를 필요로 하게 되었다. 리튬 이차 전지는 에너지 밀도나, 출력 밀도, 동작 전압이 높은 특징으로 인하여 장시간 사용과 부피 감소를 기대 할수 있어 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 리튬 이차 전지용 정극 활물질로 LiNiO₂는 LiCoO₂보다 가격이 저렴하고 LiMn₂O₄ 보다 실제 용량이 높아 많은 연구가 진행되고 있다¹⁾. LiNiO₂는 LiCoO₂와 동일한 hexagonal 구조를 가지며, 3.5V vs Li/Li⁺ 이상의 작동 전압을 갖는다²⁾. 그러나 LiNiO₂는 열처리에 따른 합성이 어렵고, LiNiO₂구조내의 cation mixing등으로 인한용량 감소가 일어난다. (003) 피크와 (104) 피크비가 1.2이상일 때만 가역적이며 cation mixing이 최소화 된다는 보고가 있다.

본 연구에서는 LiNiO₂를 열처리 조건을 달리해서 LiNiO₂ 정극을 제조하고 LiNiO₂/Li cell을 구성하여 X선 회절 분석, 순환전위전류법, AC Impedance 및 충방전 특성을 통하여 전기화학적 특성을 알아 보았다.

2. 시료제조 및 실험방법

2-1. LiNiO₂의 제조

본 연구에서 사용한 Li_xNi_{2-x}O₂ 분말은 LiOH·H₂O(Aldrich Co.)와 Ni(OH)₂(Aldrich Co.)을 몰비 1 : 1로 에탄올중에서 24시간동안 불릴 후 열처리하여 제조하였다. 열처리 조건은 표 1에 나타내었다.

Table 1. Condition of heat treatment

| | preliminary heat | | | heat | | |
|--------------------|------------------|------|----------------|-------|------|----------------|
| | Temp. | Time | Atm. | Temp. | Time | Atm. |
| LiNiO ₂ | 650°C | 2h | Air | 700°C | 3h | O ₂ |
| | | | O ₂ | | | |
| | 650°C | 2h | O ₂ | 750°C | 3h | O ₂ |
| | 650°C | 2h | O ₂ | 800°C | 3h | O ₂ |

열처리하여 제조된 정극 활물질은 Quartz유발에서 분쇄하여 sieve(325mesh)로 44μm이하의 분말을 걸러내 제조하였다. 정극은 정극 활물질인 LiNiO₂와

도전재인 acetylene black(A.B) 10~15wt%를 혼합하고 결합제인 poly(vinylidene fluoride) [PVDF]를 5wt% 첨가하여 혼합하였다. 이 혼합물을 Al foil상에 도포하여 LiNiO₂ 정극을 제조하였다. 제조한 LiNiO₂ 정극을 2cm×2cm 크기로 잘라 7ton의 압력으로 압착하여 110℃에서 12시간 동안 진공 건조후 사용하였다.

2-2. 정극 활물질의 결정구조 분석

정극 제조에 사용된 각각의 LiNiO₂ 분말을 Rigaku사의 Dmax/1200 X-선 회절 분석기를 사용하여 결정 구조를 분석하였다. 주사범위(=2θ)는 5° ~ 70° 였고, 주사 속도는 10°/min이었다. X-선은 Ni-filter로 단색화시킨 CuKα₁(1.5405Å)선이었다.

2-3 LiNiO₂/Li cell의 충방전 특성 측정

LiNiO₂ 정극의 충방전 특성을 연구하기 위해 glove box내에 LiNiO₂/Li cell을 구성하였고, 전해액으로는 1M LiPF₆/EC-DEC를 사용하였다. 전류 밀도를 0.1mA/cm²로 상한 전압을 4.2V로 하한 전압을 3.0V로 하여 상온에서 각각 충방전을 행하였다.

2-4. 순환전위전류 특성 실험

LiNiO₂ 정극 활물질의 전기화학적 특성 연구를 위해 glove box내에 LiNiO₂/Li cell 구성한 대해 순환전위전류 특성 시험을 행하였다. 전압 영역은 4.2V ~ 3.0V vs Li/Li⁺였고, 주사 속도는 0.1mV/sec 였다.

2-5. AC Impedance 측정

LiNiO₂/Li cell의 저항을 알아보기 위하여 임피던스를 측정하였다. 임피던스 측정에 사용된 장비는 Zahner Elektrik의 IM6 Impedance measurement System이다. 교류 전압의 진폭은 10mV/rms였고 주파수는 2MHz~10MHz로 변화 시켰다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 정극 활물질의 결정구조 분석

본 연구에서 열처리하여 합성한 LiNiO₂ 분말에 대한 X-ray 회절 pattern을 그림 1에 나타내었다. X-선 회절 분석에 나타난 피크는 좌로부터 각각 (003), (101), (006), (012), (104), (015), (107), (018), (110)에 해당된다. XRD 결과에서 주요피크는 (003)과 (104) 피크로서 이 피크비가 1.2 이상일 때와 65° 부근의 (018)과 (110)피크의 분리가 뚜렷할 때 좋은 전기화학적 특성을 보이는 것으로 보고되고 있다^{3,4)}. 또한, Ni 층에 의한 20° 부근의 (003)피크가 잘 발달된 것은 LiNiO₂내의 Ni 층의 층상 구조가 형성이 잘 된 것으로 hexagonal 구조가 잘 발

달 되었음을 뜻한다. 650℃ O₂에서 예비 열처리 하고 750℃에서 열처리한 경우 (003)피크가 잘 발달되어 hexagonal 구조가 잘 형성 되었으며, (018)과 (110) 피크가 다른 것보다 뚜렷하며, I(003)/I(104) 피크비가 1.2이상으로 전기화학적 특성이 우수할 것으로 생각 된다.

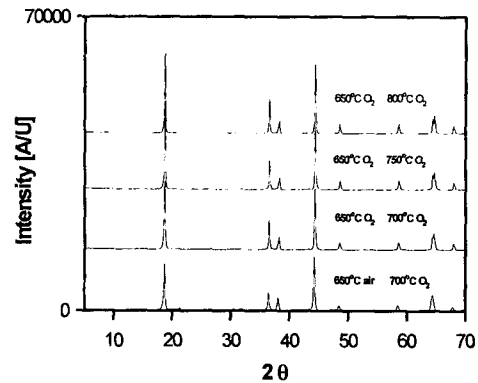


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of LiNiO₂ powder.

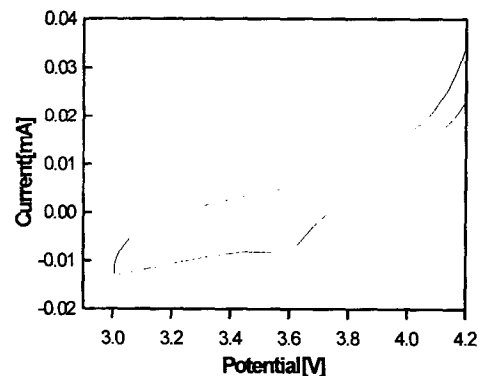


Fig. 2. Cyclic Voltammetry of LiNiO₂/Li cell.

3-2. 순환전위전류(Cyclic Voltammetry) 측정

그림 2는 LiNiO₂/Li cell의 Cyclic Voltamogram(C.V.)이다. C.V.는 전류를 인가하여 산화·환원 반응이 측정된 영역에서 가역적인가를 알아보기 위하여 측정하였다. 그림 2의 C.V. 그래프를 보면 정극 활물질 격자내에서 리튬 이온이 deintercalation되는 산화 반응 시에는 산화 피크가 보이지 않았으나 3.8V이상의 영역에서는 산화 곡선이 급격한 경사를 이루고 있다. 이는 4.2V의 전위 영역의 잘못된 설정으로 4.3V정도에서 산화피크가 형성될 것으로 생각된다. 리튬 이온이 intercalation되는 환원 반응 시 3.6V부근에서 환원 피크를 보이고 있다.

3-3. A.C impedance 측정

그림 3은 LiNiO₂/Li cell의 초기에 AC 임피던스를 측정된 결과이다. 임피던스 반응은 고주파 영역(26KHz~1Hz)의 semicircle과 저주파 영역(1Hz~10mHz)의 경사를 갖는 직선으로 나타났다. 고주파 영역의 semicircle은 LiNiO₂전극에서의 Li⁺이온의 전자 결합에 의해 생기는 Charge transfer 저항 성분과 리튬 부극에서 발생하는 부동태 피막에 의해 생기는 부동태층 저항 성분의 합에 의한 저항 성분으로 판단되며 두 성분의 합은 450Ω 정도로 나타났다. 경사를 갖는 직선은 전해질 확산에 따른 Warburg Impedance 성분으로 판단되며, 전해액의 저항은 2.5Ω 이었다.

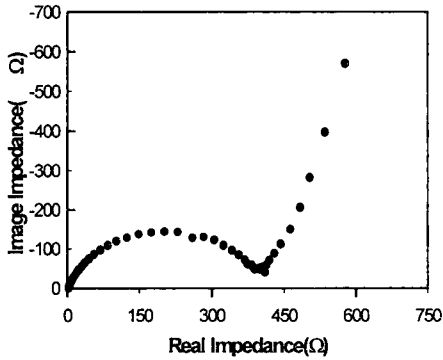


Fig. 3. Impedance plot of LiNiO₂/Li cell.

3-4. LiNiO₂/Li cell의 충방전 특성

그림 4는 650°C에서 2h동안 O₂와 공기분위기로 예비 열처리를 하고 700°C에서 3h동안 O₂분위기 열처리한 LiNiO₂를 정극으로 cell을 구성하여 정전류 0.1mA/cm² 인가시 cycle에 따른 각각의 방전 용량을 보이고 있다. O₂ 분위기로 열처리한 LiNiO₂를 보면 1cycle에서는 공기 분위기로 열처리한 경우와 같은 용량을 나타냈지만 3cycle까지 용량이 큰 증가를 보였다. 이는 불완전한 충상 구조가 충방전 과정에서 개선 되었기 때문이라고 생각 된다. 예비 열처리를 O₂ 분위기로 열처리 했을 경우 공기 중에서 열처리 했을 때 보다 더 좋은 방전용량을 보이며, 52mAh/g 정도에서 안정한 충방전 특성을 나타냈다.

그림 5는 650°C로 2h동안 O₂ 분위기로 예비 열처리 하고, O₂ 분위기에서 750°C, 800°C에서 3h동안 열처리 했을 경우 구성한 cell의 cycle에 따른 방전 용량을 보이고 있으며, 750°C에서 열처리한 전극은 700°C, 800°C에 열처리한 LiNiO₂ 정극보다 좋은 방전용량을 보이고 있다. 이는 X-선 회절 분석 결과에서 보았던 것과 일치하고 있다. 특히, 800°C와 750°C의 용량 차이가 거의 없지만 cycle에 따른 용량의 안정성이 750°C가 우세하였다. 750°C에서

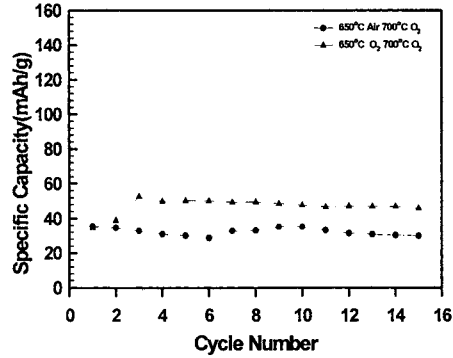


Fig. 4. Discharge capacity by atmosphere of preliminary heat.

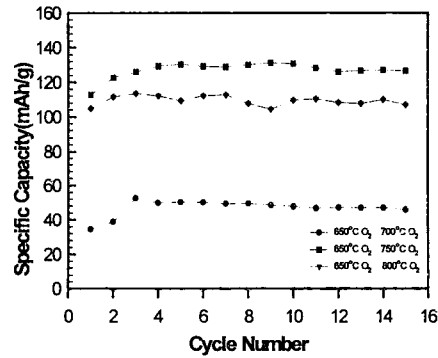


Fig. 5. Discharge capacity of LiNiO₂ by heat treatment temperature.

열처리한 LiNiO₂ 정극의 경우 1 cycle에서 방전 용량은 112mAh/g이고 9 cycle에서는 131mAh/g으로 안정화되고 있어 우수한 방전 특성을 보이고 있다. 본 연구에서 제조된 LiNiO₂는 리튬 이차전지용으로 비교적 양호한 정극 활물질로 판단되며 용량 향상을 위한 제조 공정의 더 많은 최적화 연구가 필요하다고 판단된다.

4. 결 론

LiNiO₂ 정극 활물질에 대한 XRD 분석 및 LiNiO₂/Li cell의 전기화학적 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 650°C O₂에서 예비열처리후 750°C에서 열처리한 LiNiO₂는 결정구조가 잘 형성 되었으며, 방전 용량이 131mAh/g 정도의 높게 나타나 리튬 이차전지용 정극물질로서 응용 가능성을 확인 하였다.

2. X-선 회절 분석 결과 650°C 2h동안 O₂ 분위기에서 예비 열처리하고, 750°C 3h동안 O₂ 분위기에서 열처리한 경우 I(003)/I(104) 피크비가 1.2이상으로 hexagonal 구조가 잘 형성되었다.
3. C.V. 측정시 산화피크는 보이지 않았지만 산화곡선이 3.8V이상에서 급격히 증가 하였으며, 환원 피크는 3.6V 부근에서 보이고 있다.
4. O₂ 분위기와 공기 분위기에서 예비 열처리를 행하였을때 충방전 특성을 비교한 결과, O₂ 분위기에서 예비 열처리하였을때 충방전 특성이 더 우수하였다. 이는 O₂ 분위기에서 hexagonal 구조가 잘 형성되기 때문으로 생각된다.
5. 열처리 온도에 따른 충방전 특성에서는 750°C에서 열처리하였을 때가 700°C 또는 800°C에서 열처리하였을 때보다 더 우수한 충방전 특성을 보였다. 이는 X-선 회절 분석 결과와 일치하였다.

본 연구는 전남대학교 국책 사업부 학생 학술 활동 연구비 지원에 의하여 수행되었음.

참고문헌

- 1). W. Ebner, et al., "The LiNiO₂/carbon lithium-ion battery," Solid State Ionics, 69, 238-256, 1994
- 2). M. Broussely, et al., J. Power Sources, 43-44, 209-216, 1993
- 3). R. Moshtev, et al., "Synthesis of LiNiO₂ in air atmosphere: X-ray diffraction characterization and electrochemical investigation," J. power Sources., Vol. 62, pp. 59-66, 1996
- 4). T. Ohzuku, et al., "Electrochemistry and Structural Chemistry of LiNiO₂($R\bar{3}m$) for 4 Volt Secondary Lithium Cells," J. Electrochem. Soc., Vol. 140, 7, pp. 1862 - 1870, 1993.