

## TiO<sub>2</sub>와 ZnO를 첨가한 LiNiO<sub>2</sub>의 전기화학적 특성

김훈옥, 송명엽<sup>†</sup>

전북대학교 신소재공학부 공학연구원공업기술연구소

## Electrochemical Properties of TiO<sub>2</sub> and ZnO-Added LiNiO<sub>2</sub>

HunUk Kim, MyoungYoup Song<sup>†</sup>

Division of Advanced Materials Engineering, The Research Center of Industrial Technology,  
Engineering Research Institute, Chonbuk National University, 664-14 1ga Deogjindong  
Deogjingu Jeonju, 561-756, Republic of Korea

### ABSTRACT

LiNiO<sub>2</sub> was mixed with TiO<sub>2</sub> or ZnO for the preparation of a cathode. The electrochemical properties of the cathode were investigated and the effects of the addition of TiO<sub>2</sub> or ZnO were discussed. The first discharge capacity decreased as the quantity of the added TiO<sub>2</sub> or ZnO increased. It is probably due to the decrease in the area of reaction interface according to the increase in the amount of the added oxide. When 2wt.% and 5wt.% of oxides are added, the discharge capacity increased as the number of cycles increased. It is considered that this results from the increase in the area of reaction interface because the oxide is detached from the LiNiO<sub>2</sub> with the increase in the number of cycles. The 1wt.% TiO<sub>2</sub> or ZnO-added LiNiO<sub>2</sub> had a larger first charge capacity than LiNiO<sub>2</sub>. This is considered to result from the deintercalation of Li ions in the Ni sites along with the Li ions in the Li sites.

**주요기술용어** : LiNiO<sub>2</sub>, Oxide addition(산화물첨가), Electrochemical properties(전기화학적 성질), First charge capacity(초기충전용량), Discharge capacity(방전용량)

### 1. 서 론

LiCoO<sub>2</sub><sup>1,2)</sup>, LiNiO<sub>2</sub><sup>3,4)</sup> 그리고 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>5,6)</sup>는 리튬 2차전지에서 양극물질로 연구되어져 왔다. LiCoO<sub>2</sub>는 합성이 쉬우며 우수한 사이클 특성 때

†

Corresponding author : songmy@chonbuk.ac.kr

문에 상업적으로 충전가능한 전지로서 가장 먼저 연구되었으나 Co의 가격이 비싸고 독성이 있다는 단점이 있다. LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 Mn의 가격이 Co나 Ni에 비해 싸며 합성이 쉽다는 장점이 있으나 사이클 성능이 좋지 않다는 단점이 있다. LiNiO<sub>2</sub>는 방전 용량이 크며 Co보다 가격이 저가이나 Li와 Ni의 크기의 유사성 때문에 실제로는 비화학양론 화합물인 Li<sub>1-y</sub>Ni<sub>1+y</sub>O<sub>2</sub>가 얻어지며<sup>7,8)</sup> 리튬면에 있는

Ni<sup>2+</sup>이온은 충전과 방전동안 Li<sup>+</sup>의 움직임을 방해한다<sup>9,10</sup>. 양극활물질의 방전용량이나 싸이클 성능, 또는 구조적 안정성을 개선하기 위해 전이금속층에 다양한 원소를 치환한 연구가 진행되었으며 치환이 아닌 양극물질의 표면을 개질하는 연구 역시 진행되었다. Choblet<sup>11</sup> 등은 LiCoO<sub>2</sub>에 TiO<sub>2</sub>를 2wt.% 첨가하여 LiCoO<sub>2</sub>의 표면을 개질하였을 때 가장 좋은 싸이클 성능과 방전시 상전이 전압이 변하는 것을 보여주었다. LiCoO<sub>2</sub>에 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>12</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>13,14</sup>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>15</sup>, MgO<sup>16,17</sup>, TiO<sub>2</sub><sup>15</sup> 그리고 ZrO<sub>2</sub><sup>15</sup> 등을 사용하여 표면을 개질한 결과가 보고되었다. 그러나, LiNiO<sub>2</sub>의 표면을 개질하였거나, 개질이 아닌 양극물질에 산화물을 첨가한 연구보고는 없었다. 본 연구에서는 고상법으로 합성한 LiNiO<sub>2</sub>에 TiO<sub>2</sub>와 ZnO를 첨가하여 전기화학적 특성을 연구하였다.

## 2. 실험 방법

고상법에 의한 LiNiO<sub>2</sub>합성의 최적조건을 조사하였는데, 산소분위기, 750℃에서 30시간동안 하소한 시료가 가장 우수한 전기화학적 특성을 나타내었다<sup>18</sup>. LiNiO<sub>2</sub>를 이 조건에서 합성하였다. 합성한 LiNiO<sub>2</sub>에 산화물을 첨가한 실험을 하기 위해 TiO<sub>2</sub>(Aldrich Co., 순도 99%) 혹은 ZnO(Aldrich Co., 순도 99%)를 사용하였으며 1, 2 그리고 5wt.%를 각각 첨가하였다. 첨가는 양극제작에 사용되는 물질들의 혼합 시 이루어졌으며 균일한 혼합을 위해 magnetic stirrer에서 약 24시간동안 혼합하였다. 전기화학적 특성을 측정하기 위해 전지는 coin type cell(2016 type)을 사용하였으며 전지조립은 Ar가스가 채워져 있는 건조상자에서 하였다. 양극은 합성한 양극산화물, 도전제로 acetylene black, 그리고 결합제(binder)로 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)를 용매로 한 PVDF(Polyvinylidene Fluoride)를 각각 85:10:5의 무게비율로 혼합하여 알루미늄 포일(Al foil)에 바른 후 80℃에서 약 24시간동안 건조시킨 후 사용하였다. 음극으로는 리튬 포일(Li foil)을 사용하였으며, 분리막(separator)

은 유리필터(glass-filter ; Whatman GF/F)를 사용하였다. 그리고 EC(ethylene carbonate)와 DEC(diethyl carbonate)가 1:1로 섞여있는 용매에 1M LiPF<sub>6</sub>를 녹인 전해질(삼성종합화학(주))을 사용하였다. 전기화학적 특성을 조사하기 위해 정전류 측정 시스템(galvanostatic measurement system)을 사용하였다. 정전류 측정 시스템을 이용한 전지의 충·방전 실험은 2.7~4.2V에서 19mA/g(0.1C-rate)으로 상온에서 측정하였다. 양극물질의 결정구조를 분석하기 위해 X-선 회절 분석기(XRD, Rigaku III/A type)를 사용하여 X-선 회절 패턴을 얻었다. 측정조건은 Cu-Kα선을 이용하였으며 측정범위는 10° ≤ 2θ ≤ 80°, 주사속도는 6°/min로 하였다. 양극물질의 입자형태 및 크기변화를 주사전자현미경(SEM, JEOL JSM-6400 type)으로 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 LiNiO<sub>2</sub>에 1, 2 그리고 5wt.%의 TiO<sub>2</sub>와 ZnO를 첨가한 양극을 2.7~4.2V에서 0.1C-rate로 충·방전 시 충·방전횟수에 따른 방

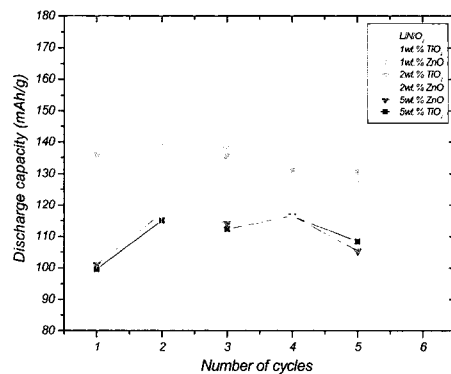


Fig. 1. Variations of discharge capacity at 0.1C-rate with the number of cycles for LiNiO<sub>2</sub> and LiNiO<sub>2</sub> in which 1, 2 and 5wt.% TiO<sub>2</sub> and ZnO are added.

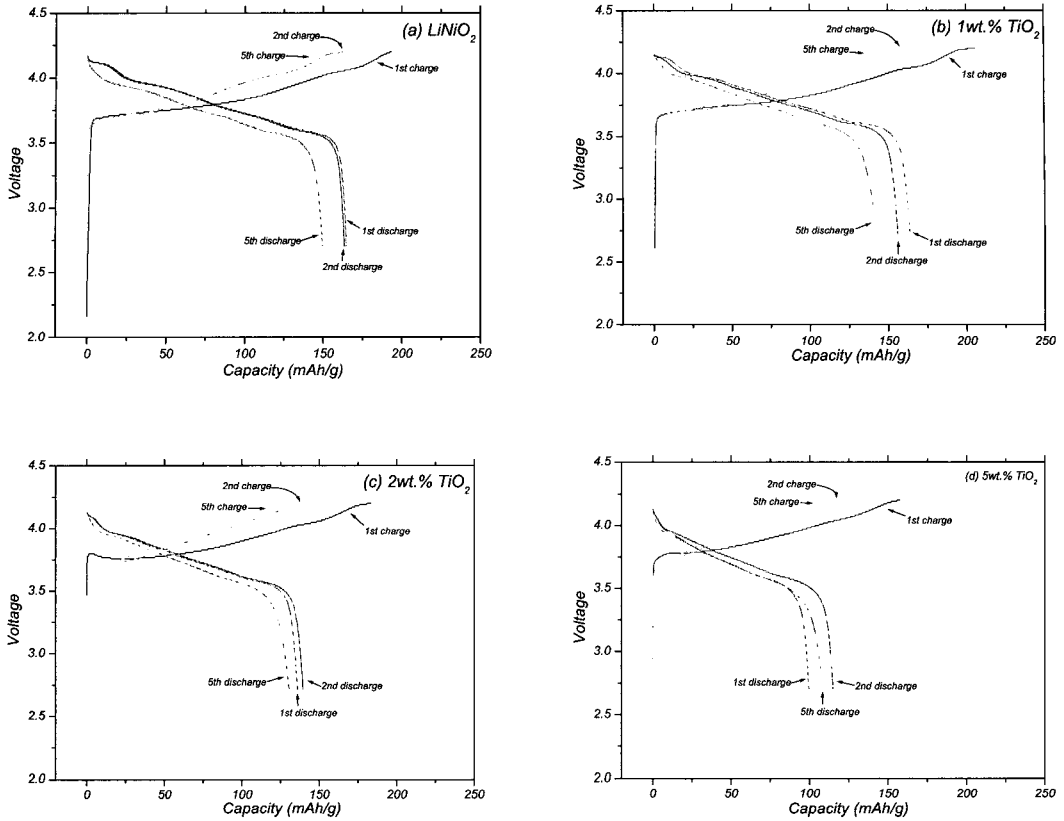


Fig. 2. Charge/discharge curves for the various number of cycles for (a) LiNiO<sub>2</sub>, (b) 1wt.%TiO<sub>2</sub>-added LiNiO<sub>2</sub>, (c) 2wt.%TiO<sub>2</sub>-added LiNiO<sub>2</sub> and (d) 5wt.%TiO<sub>2</sub>-added LiNiO<sub>2</sub>.

전용량 변화를 보여준다. TiO<sub>2</sub>와 ZnO의 첨가량이 증가함에 따라 초기방전용량이 감소하는 것이 관찰되었다. 그 이유는 산화물의 첨가량이 증가함에 따라 반응 계면의 면적이 감소되기 때문으로 판단된다. TiO<sub>2</sub>의 경우 1 그리고 2wt.%와 ZnO의 경우 1wt.%를 첨가한 경우 충·방전횟수가 증가함에 따라 용량감소가 일어나나 TiO<sub>2</sub>의 경우 5wt.%와 ZnO의 경우 2 그리고 5wt.%를 첨가한 경우 충·방전횟수가 증가함에 따라 용량이 상승하는 것이 관찰되었다. 이는 LiNiO<sub>2</sub>에 붙어있던 산화물이 사이클 수의 증가에 따라 떨어져 나가 반응계면의 면적이 증가하기 때문으로 생각된다.

Fig. 2와 3은 LiNiO<sub>2</sub>에 1, 2 그리고 5wt.%의 TiO<sub>2</sub>와 ZnO를 첨가한 양극의 1, 2 그리고 5번째

사이클의 전압대 용량변화를 보여준다. 모든 그림에서 첫 번째 충전용량과 두 번째 충전용량의 상당한 차이가 발견되었으며 첨가량이 증가함에 따라 초기충전용량의 감소가 관찰되었다. 또한 산화물이 첨가된 모든 경우에서 초기방전용량보다 초기충전용량이 상당히 높았다. 특히 1wt.%첨가된 시료의 경우 충전용량이 LiNiO<sub>2</sub>보다 상승하는 것이 관찰되었다. 이는 니켈 자리에 들어간 리튬이온이 첫 번째 충전 시 리튬자리에 있는 리튬이온과 함께 탈리되기 때문으로 생각된다.

Fig. 4의 (a)와 (b)는 TiO<sub>2</sub>와 ZnO가 1, 2 그리고 5wt.%첨가된 양극을 전지조립하여 5회 충·방전한 양극의 X-선 회절패턴을 보여준다. 모든 시료에서 R $\bar{3}m$  패턴을 보여주며 약 26.4°와 54.5°에서

TiO<sub>2</sub> 와 ZnO를 첨가한 LiNiO<sub>2</sub>의 전기화학적 특성

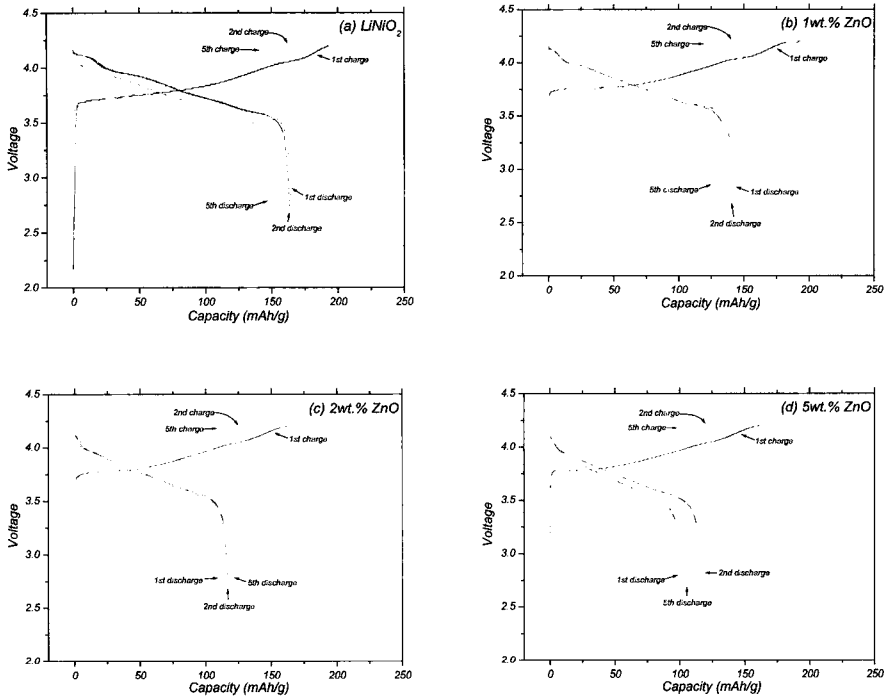


Fig. 3. Charge/discharge curves for the various number of cycles for (a)LiNiO<sub>2</sub>, (b)1wt.%ZnO-added LiNiO<sub>2</sub>, (c)2wt.%ZnO-added LiNiO<sub>2</sub> and (d)5wt.%ZnO-added LiNiO<sub>2</sub>.

acetylene black의 탄소가 그리고 약 38.5°, 44.7°, 65.1° 그리고 78.2°에서 알루미늄 포일의 알루미늄 피크가 관찰되었다. 또한 모든 시료에서 TiO<sub>2</sub>와 ZnO가 관찰되었으며 첨가량이 증가함에 따라 피크의 강도가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 그

러나, Ti의 경우 스피넬 구조인 Li<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>z</sub>계열이나 Zn의 경우 Li<sub>2</sub>ZnO<sub>2</sub>의 피크는 관찰되지 않았는데, 이는 TiO<sub>2</sub>와 ZnO는 충·방전 중 리튬과의 반응이 일어나지 않는 것으로 사료된다. TiO<sub>2</sub>의 경우 R $\bar{3}$ m의 주요 피크인 (003)과 (104)피크는

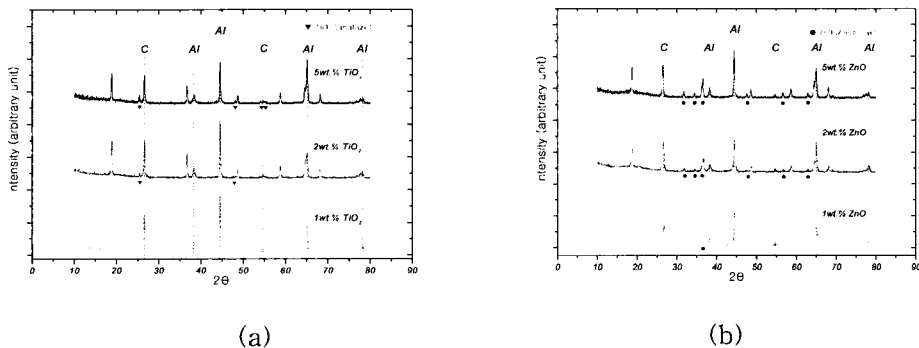


Fig. 4. XRD patterns of 1, 2 and 5wt.% (a)TiO<sub>2</sub> and (b)ZnO-added LiNiO<sub>2</sub> after 5th cycle.

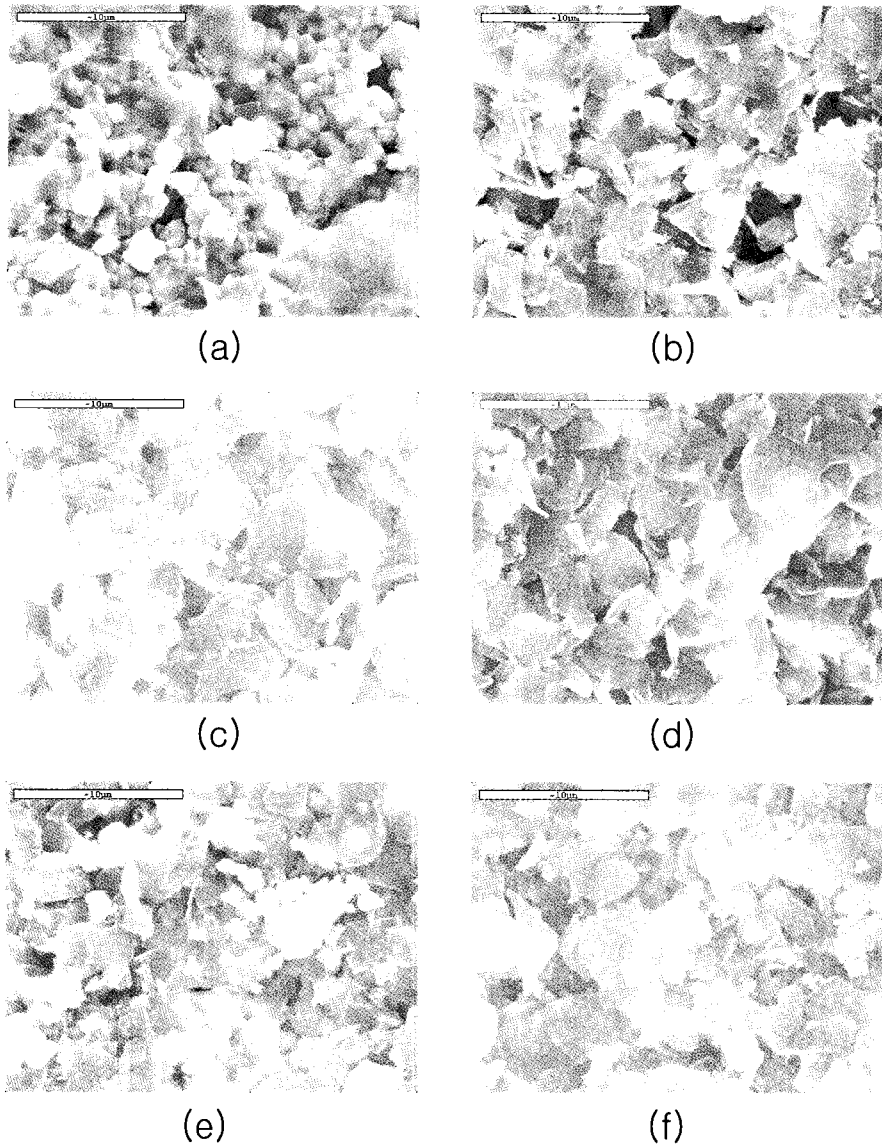


Fig. 5. SEM photographs of (a) and (b) 1wt.%TiO<sub>2</sub>-added LiNiO<sub>2</sub>, (c) and (d) 2wt.%TiO<sub>2</sub>-added LiNiO<sub>2</sub>, and (e) and (f) 5wt.%TiO<sub>2</sub>-added LiNiO<sub>2</sub>; (a), (c) and (e) before cycling, and (b), (d) and (f) after 5th cycle.

각각 약 18.8°와 44.5°에서 관찰되었으나, ZnO의 경우 첨가량이 감소할수록 (003) 피크가 넓어지며 (003)과 (104)피크가 움직이는 것이 관찰되었다.

Fig. 5와 6은 첨가량에 따른 TiO<sub>2</sub>와 ZnO의 충전전과 충전후의 주사전자현미경 사진이다. 모든

시료에서 관찰되는 각형의 결정립은 LiNiO<sub>2</sub>, 평면의 넓은 결정립은 acetylene black의 탄소 그리고 분말의 결정립은 TiO<sub>2</sub>와 ZnO로 분석되었다. 충전전과 비교 시 충전 후 시료의 변형으로 사료되는 입자는 관찰되지 않았다. Fig. 4와 Fig. 5 혹은 Fig. 6으로부터 TiO<sub>2</sub> 혹은 ZnO를 양극에 첨가 시

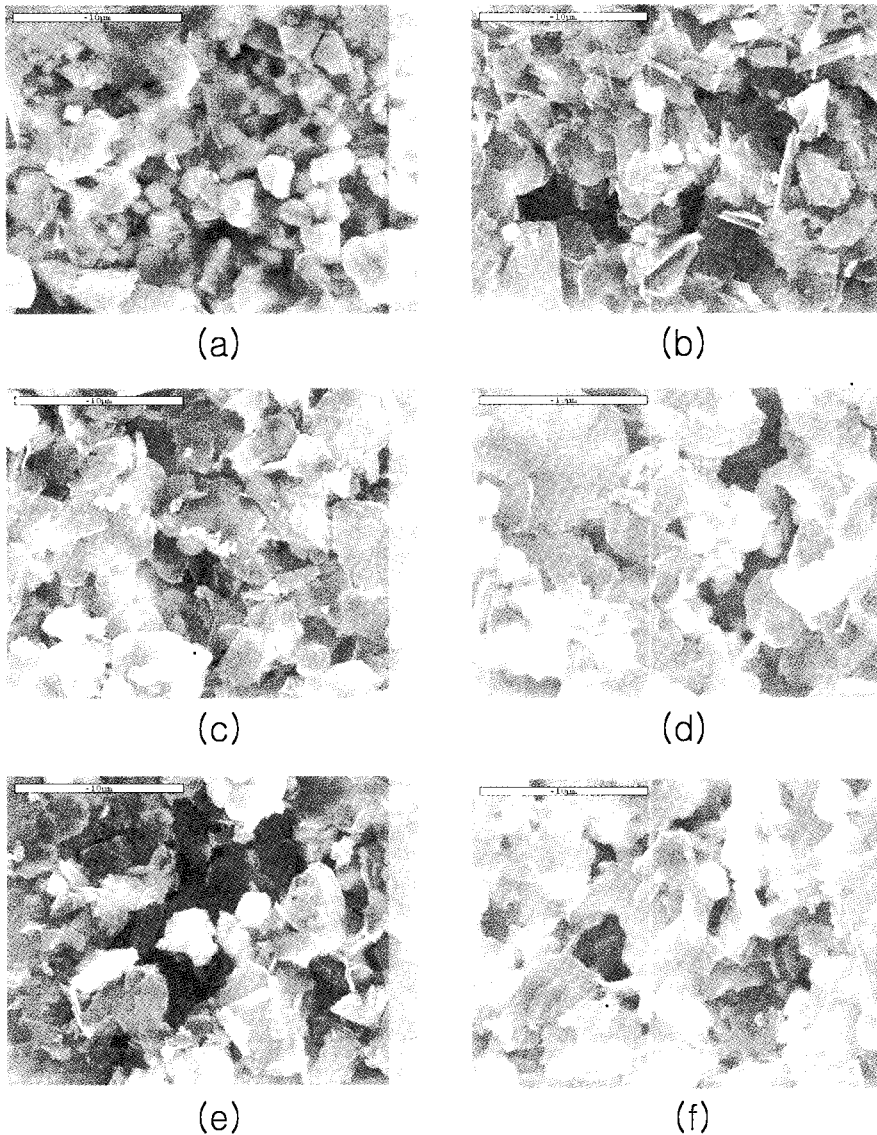


Fig. 6 SEM photographs of (a) and (b) 1wt.%ZnO-added LiNiO<sub>2</sub>, (c) and (d) 2wt.%ZnO-added LiNiO<sub>2</sub>, and (e) and (f) 5wt.%ZnO-added LiNiO<sub>2</sub>; (a), (c) and (e) before cycling, and (b), (d) and (f) after 5th cycle.

이들은 충·방전 중 리튬과의 반응이 일어나지 않으나 양극물질에 있는 리튬의 삽입과 탈리반응의 계면의 면적을 줄이는 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

LiNiO<sub>2</sub>에 TiO<sub>2</sub> 혹은 ZnO를 첨가하여 전기화학적 특성을 조사하였다. 산화물의 첨가량이 증가함에 따라 초기방전용량이 감소하였다. 그 이유는 산화물의 첨가량이 증가함에 따라 반응 계면의 면적이 감소되기 때문으로 판단된다. 산화물을 2wt.%, 5wt.%첨가 시 싸이클 수 증가에 따라 방

전용량의 증가가 관찰되었다. 이는  $\text{LiNiO}_2$ 에 붙어 있던 산화물이 싸이클 수의 증가에 따라 떨어져 나가 반응계면의 면적이 증가하기 때문으로 생각된다. 1wt.%첨가시  $\text{LiNiO}_2$ 보다 초기충전용량이 증가하는 것을 관찰되었는데, 이는 니켈 자리에 있는 리튬이온이 첫 번째 충전 시 리튬자리에 있는 리튬이온과 함께 탈리되기 때문으로 생각된다.

## 후 기

이 논문은 전북대학교부설공학연구원 공업기술 연구센터의 지원에 의해 이루어졌습니다.

## 참 고 문 헌

- 1) K. Ozawa : "Lithium-ion rechargeable batteries with  $\text{LiCoO}_2$  and carbon electrodes: the  $\text{LiCoO}_2/\text{C}$  system", *Solid State Ionics*, Vol. 69, 1994, p.p 212-221.
- 2) Z. S. Peng, C. R. Wan, C. Y. Jiang : "Synthesis by sol-gel process and characterization of  $\text{LiCoO}_2$  cathode materials", *J. Power Sources*, Vol. 72, 1998, p.p 215-220.
- 3) J. R. Dahn, U. von Sacken, M. W. Juskow, H. Al-Janaby : "Rechargeable  $\text{LiNiO}_2/\text{Carbon}$  Cells", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 138, 1991, 2207-2211
- 4) 권익현, 김훈욱, 송명엽 : "리튬 이차전지용  $\text{LiMn}_{1.92}\text{Co}_{0.08}\text{O}_4$ ,  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 의 합성과 그들의 혼합물의 전기화학적 특성", *한국수소 및 신에너지학회*, Vol. 15, No. 1, 2004, 3, p.p 62-71.
- 5) J. M. Tarascon, E. Wang, F. K. Shokoohi, W. R. McKinnon, S. Colson : "The Spinel Phase of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as a Cathode in Secondary Lithium Cells", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 138, 1991, 2859-2863.
- 6) M. Y. Song, D. S. Ahn : "Improvement in the cycling performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  by the substitution of Fe for Mn", *Solid State Ion.*, Vol. 112, 1998, p.p 245-248.
- 7) P. Barboux, J. M. Tarascon, F. K. Shokoohi : "The use of acetates as precursors for the low-temperature synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{LiCoO}_2$  intercalation compounds", *J. Solid State Chem.*, Vol. 94, 1991, p.p 185-196.
- 8) J. Morales, C. Perez-Vicente, J. L. Tirado : "Cation distribution and chemical deintercalation of  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ ", *Mater. Res. Bull.*, Vol. 25, 1990, p.p 623-630.
- 9) A. Rougier, I. Saadoun, P. Gravereau, P. Willmann and C. Delmas : "Effect of cobalt substitution on cationic distribution in  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  electrode materials", *Solid State Ion.*, Vol. 90, 1996, p.p 83-90.
- 10) B. J. Neudecker, R. A. Zuhr, B. S. Kwak, J. B. Bates, J. D. Robertson : "Lithium Manganese Nickel Oxides  $\text{Li}_x(\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-y})_{2-x}\text{O}_2$ . I. Synthesis and Characterization of Thin Films and Bulk Phases", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 145, 1998, p.p 4148-4159.
- 11) A. Choblet, H. C. Shiao, H. -p. Lin, M. Salomon, V. Manivannan : "Two-Phase  $\text{LiCoO}_2$  Oxides for Rechargeable Lithium Batteries", *Electrochem. Solid-State Lett.*, Vol. 4, No. 6, 2001, p.p A65-A67.
- 12) G. T. K. Fey, Y. Y. Lin, T. Prem Kumar : "Enhanced Cyclability and Thermal Stability of  $\text{LiCoO}_2$  Coated with Cobalt Oxides", *Surface & Coatings Technology*, in press (2004).
- 13) S. S. Oh, J. K. Lee, D. I. Byun, W. I. Cho, B. W. Cho : "Effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating on electrochemical performance of  $\text{LiCoO}_2$  as cathode materials for secondary lithium batteries", *J. Power Sources*, Vol. 132, 2004, p.p 249-255.
- 14) J. P. Cho, Y. J. Kim, B. W. Park : " $\text{LiCoO}_2$  Cathode Material That Does Not Show a Phase Transition from Hexagonal to

- Monoclinic Phase", J. Electrochem. Soc., Vol. 148, No. 10, 2001, p.p A1110-1115.
- 15) J. P. Cho, Y. J. Kim, T. J. Kim, B. W. Park : "Zero-Strain Intercalation Cathode for Rechargeable Li-Ion Cell", Angew. Chem. Int. Ed., Vol. 40, No. 18, 2001, p.p 3367-3369.
- 16) H. J. Kweon, S. J. Kim, D. G. Park : "Modification of Li<sub>x</sub>Ni<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub> by applying a surface coating of MgO", J. Power Sources, Vol. 88, 2000, p.p 255-261.
- 17) Z. Wang, C. Wu, L. Liu, F. Wu, L. Chen, X. Huang : "Electrochemical Evaluation and Structural Characterization of Commercial LiCoO<sub>2</sub> Surfaces Modified with MgO for Lithium-Ion Batteries", J. Electrochem. Soc., Vol. 149, No. 4, 2002, p.p A466-A471.
- 18) 김훈욱, 윤순도, 이재천, 박혜령, 송명엽 : "기계적 혼합과 고상법에 의한 LiNiO<sub>2</sub>의 합성과 전기화학적 특성연구", 한국세라믹 학회지, vol. 42, No.5, 2005, p.p 319-325.