

# 고용량 양극재료 개발을 위한 $\text{LiNi}_{1-y-z}(\text{M}_1)_y(\text{M}_2)_z\text{O}_2$ 의 합성과 전기화학적 특성

송명엽\*<sup>†</sup>

\*전북대학교 신소재공학부 공학연구원 나노소재공정연구센터

## Synthesis and Electrochemical Properties of $\text{LiNi}_{1-y-z}(\text{M}_1)_y(\text{M}_2)_z\text{O}_2$ for the Development of Cathode Materials with Large Capacity

MyoungYoup Song\*<sup>†</sup>

*\*Division of Advanced Materials Engineering, Nanomaterial Processing Research Center,  
Engineering Research Institute, Chonbuk National University,  
664-14 1-ga Deokjin-dong Deokjin-gu Jeonju-si Jeonbuk 561-756, Korea*

### ABSTRACT

$\text{LiNi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Ti}_{0.010}\text{O}_2$  and  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$  were synthesized with a combustion method by calcining in an  $\text{O}_2$  stream at  $750^\circ\text{C}$  for 36 h. The X-ray diffraction patterns of these synthesized samples showed  $\text{-NaFeO}_2$  structure of rhombohedral system(space group;  $R\bar{3}m$ ) with no evidence of impurities. Among these samples,  $\text{LiNi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$  exhibited comparatively high first discharge capacity and discharge capacity, and the best cycling performance.  $\text{LiNi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$  had the first discharge capacity of 165.2 mA h/g and a discharge capacity of 116.7 mA h/g at the 50th cycle at 0.1C rate. It showed the first discharge capacity of 141.0 mA h/g and a discharge capacity of 93.5 mA h/g at the 50th cycle at 0.5C rate.

**KEY WORDS** :  $\text{LiNi}_{1-y-z}(\text{M}_1)_y(\text{M}_2)_z\text{O}_2$ , C rate, combustion method(연소법), discharge capacity(방전 용량), cycling performance(싸이클 성능)

### 1. 서 론

산업이 고도화 되고 정보화 사회로 발전함에 따라 개인용 휴대 전자기기들의 소형화, 경량화 및 단순화 그리고 다기능화가 요구되고 있으며, 이러

한 요구 조건들을 충족시키기 위해서 매우 다양한 방면으로 연구들이 진행되고 있다. 그 중에서도 가장 큰 비중을 차지하고 있는 것이 전지의 개발이고 실제로 전지는 휴대용품의 무게 중에서 가장 큰 부분을 차지하고 있으므로 대용량, 고효율 및 긴 수명의 전지에 대한 수요가 계속 요구되고 있

<sup>†</sup>Corresponding author : songmy@chonbuk.ac.kr

어서 이러한 전지의 개발이 필수적이다

과거에 전지는 전자기기의 부속품에 지나지 않았으나, 기기의 고성능화, 경박단소화가 진전됨에 따라, 에너지원인 전지를 개발하는 것이 기기 설계의 중요한 점이 되고 있다. 따라서 최근에는 반도체 및 액정과 더불어 전자기기의 주요 기술의 하나가 되었다.

전지는 화학적 또는 물리적 에너지를 전기 에너지로 변환시키는 장치로서, 화학적 전지와 물리적 전지로 구분된다. 화학적 전지에는 1차 전지, 2차 전지 그리고 연료 전지가 있다. 1차 전지는 충전이 가능하지 않은 1회용 전지이고 2차 전지는 충전이 가능한 전지이다. 연료 전지란 외부에서 화학에너지를 공급하여 반응열로부터 전기를 생산하는 대형의 전지를 말한다. 물리적 전지에는 태양광에너지를 전기에너지로 전환시키는 태양전지와 열에너지를 전기에너지로 전환하는 원자력전지가 있다.

근년에 실용화되고 있는 소형 2차 전지는 니켈-카드뮴 전지와 니켈-카드뮴 전지의 개량형인 니켈-수소 전지, 그리고 근래에 가장 주목을 받고 있는 리튬 이온전지를 들 수 있는데, 일반적으로 리튬 이온전지는 지금까지 휴대용 기기에 사용되는 니켈-카드뮴 전지나 니켈-수소 전지에 비하여 가볍다는 것이 최대 장점이다. 리튬 이온전지의 사용은 니켈-카드뮴 전지 경우에 비하여 약 65%의 무게를 감소시킬 수 있으며 체적 당 에너지 밀도가 높고, 작동 전압도 높아서 전지 팩의 크기를 효과적으로 줄일 수 있다. 그러나 현재 가장 널리 쓰이고 있는 건전지와와의 호환성이 없고 빠른 충전이 어렵다는 것과 내부 impedance가 니켈-카드뮴 전지와 니켈-수소 전지에 비하여 약 10 배 정도 크기 때문에 방전 시 큰 전류를 방출할 수 없는 단점이 있다.

리튬 전지의 응용을 위해 리튬 이온이 층간 삽입 가능한 재료로 연구되어온 물질로는 금속 칼코겐 화합물( $\text{TiS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{NbSe}_3$ )과 전이금속 산화물( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) 등이 있다. 이들 중 리튬 이온전지의 양극재료로는 금속 칼코겐 화합물보다 비교적 작동 전압( $\sim 4$  V)이 높은  $\text{LiCoO}_2^{1-6)}$ ,  $\text{LiNiO}_2^{7-10)}$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4^{11-22)}$ 이 최

근에 활발히 연구되고 있다.

리튬 이온전지의 양극 활 물질인  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ ,  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  등이 탄소 음극과 조합하여 전지를 구성하였을 때 약 3.6~3.8 V의 방전전압을 보인다. 이와 같은 양극재료에서 리튬 이온의 가역적인 층간 삽입 및 방출 범위가 국한되어 있기 때문에 사용 가능한 용량은 이론용량에 훨씬 못 더친다. 즉  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 의 경우는  $x=0.0\sim 0.5$ ,  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 의 경우  $x=0.0\sim 0.7$ ,  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 의 경우  $x=0.0\sim 1.0$ 의 범위에서만 가역적인 전극반응이 가능하다. 이와 같은 가역 범위에 한계가 있는 이유는 리튬 이온의 층간 삽입 및 방출과 동시에 전이금속의 산화수가 변함에 따라 이온반경이 변하게 되는데, 이러한 전이 금속 이온 반경의 증가나 감소는 산화물의 뼈대를 이루고 있는 산소격자의 탄성한계 범위 내에서 변화할 때만 가역적인 전극반응이 가능하다. 즉, 이 탄성한계를 넘어서게 되면 산화물의 결정이 파괴되면서 새로운 안정한 상으로 전이된다. 이러한 충·방전에 따른 결정의 파괴는 금속 이온 자리의 격자결함에 기인하기도 하므로 격자결함이 없고 금속 이온들 간의 자리바꿈(cation mixing)이 없는 결정구조를 갖는 것도 중요한 사항이다.

전술한 바와 같이  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ 는 전극특성은 우수하나 원재료의 가격이 비싸고  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 는 재료의 합성에 어려움이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해  $\text{LiNiO}_2$ 의 Ni 대신에 한 종류( $\text{M}_1$ ) 또는 두 종류의 금속( $\text{M}_1$ ,  $\text{M}_2$ )을 치환하여  $\text{LiNi}_{1-y-z}(\text{M}_1)_y(\text{M}_2)_z\text{O}_2$ 를 합성하였다.

한편 지금까지의 많은 연구들은 Ni의 치환량의 범위가 0.0~0.9로 0부터 큰 값까지였는데, 여러 결과들의 검토 결과 치환원소가 Co 이외의 경우는 대략 0.025 보다 큰 경우 충·방전 용량이 급격히 감소하였다. 따라서 본 연구에서는 지금까지의 연구에서의 치환량 보다 훨씬 적은 치환량  $y+z=0.000\sim 0.010$  조성을 선택하였다.

여러 합성법 중에서 연소법은 제조공정이 간단하며, 입자의 크기가 미세하고 균일한 구형입자를 합성할 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 치환 원소로서 Al과 Ti을 선택하

여, 연소법에 의하여 적은 치환량의  $\text{LiNi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Ti}_{0.010}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$ 를 합성하고, 합성한 화합물의 전기화학적 특성을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

연소법에 의하여  $\text{LiNi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Ti}_{0.010}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$  조성의 시료를 합성하기 위하여, 출발 물질로서 질산염  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$ 과 그 반응열이 미세한 분말 생성에 도움이 되는 열을 공급해 주는 urea를 사용하였다. 이 시료들 합성 시 첨가한 과잉 리튬의 양( $\text{Li}_{1+y}\text{NiO}_2$  조성에서 y로 표시함)은,  $y=0.10$ 이었다. 각 시료의 조성에 따라 정량하고 urea와 nitrate의 물 비는 3.6이 되게 하여 액상의 시료(물+질산염+urea)를 교반기 내에서 균일하게 혼합하였다. 혼합한 액상의 시료를 공기 중  $400^\circ\text{C}$ 에서 30분 동안 전 처리하여 분말을 제조하였고, 산소 분위기  $750^\circ\text{C}$ 에서 36 h 동안 하소하였다. 하소 시 가열 속도와 냉각 속도는  $100^\circ\text{C}/\text{h}$  정도였다.

합성한 양극 산화물의 결정 구조 분석을 위해서 X-선 회절 패턴(pattern)은 X-선 회절기에서 Cu-K $\alpha$ 선을 사용하여 주사 속도  $4^\circ/\text{min}$ , 회절 각 범위  $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ 에서 얻었다. 주사 전자 현미경(SEM)을 사용하여 시료 입자의 형태 및 크기를 관찰하였다.

전기화학적 특성을 측정하기 위한 셀은 Ar가스가 채워져 있는 건조상자에서 제작하였다. 양극은 합성한 양극산화물, 도전재로 acetylene black, 그리고 결합제(binder)로 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)를 용매로 한 PVDF(Polyvinylidene Fluoride)를 각각 85%, 10%, 5%의 무게 비로 혼합한 후 알루미늄 포일(Al foil)에 도포하여 제작하였다. 음극으로는 리튬 포일(Li foil)을 사용하였으며, 분리막(separator)은 유리-필터(glass-filter Wattman GF/F)를 사용하였다. 그리고 전해질은 EC(ethylene carbonate)와 DEC(diethyl carbonate)가 부피 비로

1:1인 유기용매에 1M  $\text{LiPF}_6$ 가 녹아 있는 전해질을 사용하였다.

전기화학적 특성을 측정하기 위하여 정 전류 측정 시스템(galvanostatic measurement system)을 사용하였다. 정 전류 측정 시스템을 이용한 전지의 충·방전 실험은 상온에서 적당한 전류밀도로 전류를 흘려주면서 2.7 V~4.4 V의 전압 영역에서 측정하였다. 양극 산화물의 혼합물 조성에 따른 리튬의 삽입·추출 반응으로 인하여 나타나는 충·방전 곡선의 변화를 조사하고, 합성한 각 시편에 대해 충·방전 사이클 수에 따른 방전 용량의 변화를 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 합성한  $\text{LiNi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Ti}_{0.010}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$  시료의 X-선 회절 패턴(pattern)을 보여 준다. 이 시료들 합성 시 첨가한 과잉 리튬의 양( $\text{Li}_{1+y}\text{NiO}_2$  조성에서 y로 표시함)은,  $y=0.10$ 이었다. 모든 시료들이 rhombohedral system(space group;  $R\bar{3}m$ )의  $-\text{NaFeO}_2$  구조의 패턴을 보여주고 있으며, 불순물의 피크는 관찰되지 않는다.

Fig. 2는 과잉 리튬 양 $y=0.10$ 을 첨가해 합성한  $\text{LiNi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Ti}_{0.010}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$

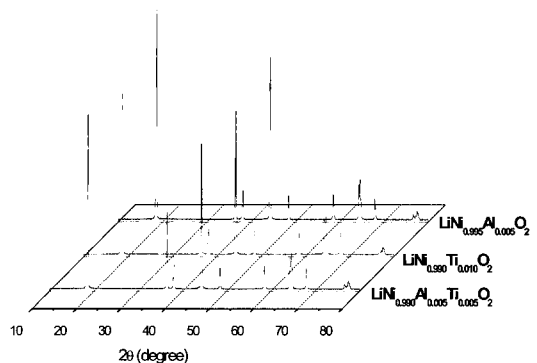


Fig. 1 XRD patterns of the synthesized  $\text{LiNi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Ti}_{0.010}\text{O}_2$  and  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$

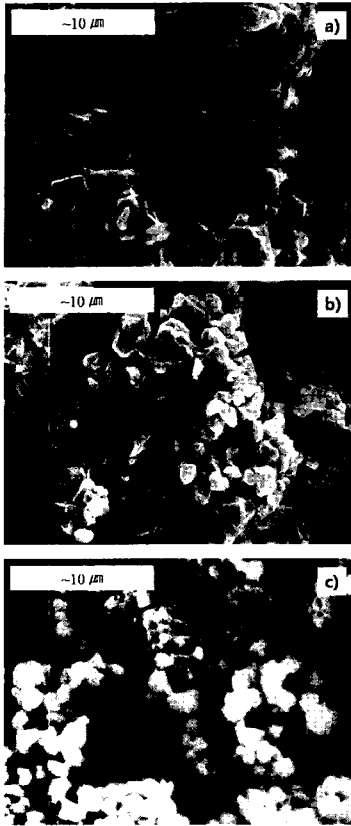


Fig. 2 SEM images of the synthesized a)  $\text{LiNi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ , b)  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Ti}_{0.010}\text{O}_2$  and c)  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$

$\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$  시료의 SEM 사진을 보여 준다.  $\text{LiNi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ 의 입자가 가장 크고  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Ti}_{0.010}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$ 의 순서로 입자의 크기가 줄어든다.  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Ti}_{0.010}\text{O}_2$ 와  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$ 의 입자들은 구형이고 입자의 크기가 비교적 균일하며, 특히  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$ 은 입자가 아주 미세하다.

Fig. 3은 과잉 리튬  $y=0.10$ 을 첨가하여 합성한  $\text{LiNi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ 시료에 대해 활물질:도전재:결합제 비율 85:10:5의 경우, 여러 C-rate에서 사이클 수  $n$ 에 따른, 전압 범위 2.7-4.4 V에서의 방전 용량의 변화를 보여 준다. 0.1C rate의 경우 가장 높은 초기 방전 용량(165.2 mA h/g)을 보이며, 0.5C rate, 0.2C rate의 순서로 초기 방전 용량이 줄어든다. 0.2C rate의 경우 가장 좋은 사이클 성능을 보이며

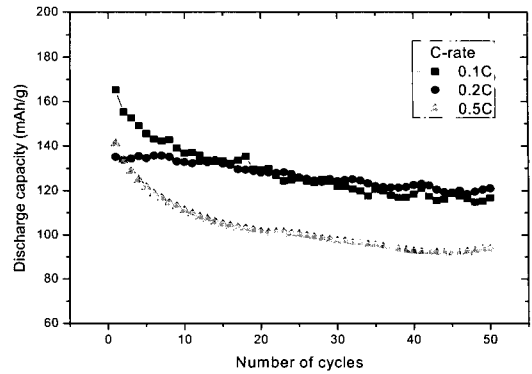


Fig. 3 Variation, with C-rate, discharge capacity vs. number of cycles curve for the  $\text{LiNi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$  cathode with the weight ratio of active material: acetylene black: binder=85:10:5 (voltage range 2.7-4.4V)

$n=1$ 에서의 방전 용량이 135 mA h/g이고  $n=50$ 에서의 방전 용량이 121.0 mA h/g이다. 0.1 C rate의 경우  $n=50$ 에서의 방전 용량이 116.7 mA h/g이다.

Fig. 4는 과잉 리튬  $y=0.10$ 을 첨가하여 합성한  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Ti}_{0.010}\text{O}_2$  시료에 대해 활물질:도전재:결합제 비율 85:10:5의 경우, 여러 C-rate에서 사이클 수  $n$ 에 따른, 전압 범위 2.7-4.4 V에서의 방전 용량의 변화를 보여 준다. 0.1 C rate의 경우 가장 높은 초기 방전 용량(168.0 mA h/g)을 보이고,  $n=50$ 에서의 방전 용량이 93.1 mA h/g이다. 0.2 C rate의

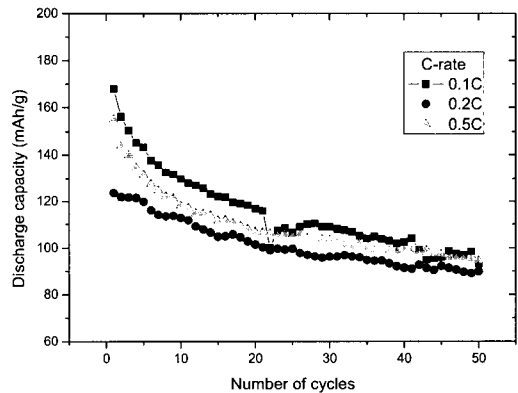


Fig. 4 Variation, with C-rate, discharge capacity vs. number of cycles curve for the  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Ti}_{0.010}\text{O}_2$  cathode with the weight ratio of active material:acetylene black:binder=85:10:5 (voltage range 2.7-4.4 V)

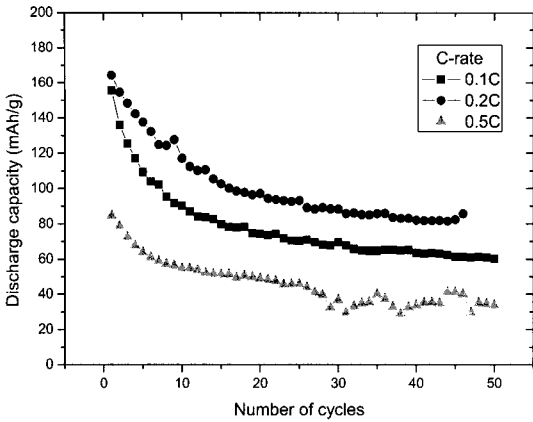


Fig. 5 Variation, with C-rate, discharge capacity vs. number of cycles curve for the  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$  cathode with the weight ratio of active material:acetylene black:binder=85:10:5(voltage range 2.7-4.4 V)

경우 사이클 성능이 가장 우수하게 나타나고, 초기 방전 용량과 n=50에서의 방전 용량이 각각 123.6, 89.9 mA h/g이다.

Fig. 5는 과잉 리튬 y=0.10을 첨가하여 합성한  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$  시료에 대해 활물질:도전재:결합제 비율 85:10:5의 경우, 여러C-rate에서 사이클 수 n에 따른, 전압 범위 2.7-4.4 V에서의 방전 용량의 변화를 보여 준다. 0.2 C rate의 경우 가장 높은 초기 방전 용량(164.4 mA h/g)을 보이며, 0.1 C rate, 0.5 C rate의 순서로 초기 방전 용량이 줄어든다. 0.2 C rate의 경우 n=46에서의 방전 용량이 85.8 mA h/g이다. 0.1 C rate의 경우, 초기 방전 용량과 n=50에서의 방전 용량이 각각 155.6, 60.1 mA h/g이다.

Fig. 6은 과잉 리튬 y=0.10을 첨가하여 합성한  $\text{LiNi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Ti}_{0.010}\text{O}_2$  and  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$  시료들에 대해 활물질:도전재:결합제 비율 85:10:5의 경우, 0.1C rate에서 사이클 수에 따른, 전압 범위 2.7-4.4 V에서의 방전 용량의 변화를 보여 준다.  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Ti}_{0.010}\text{O}_2$ 가 가장 높은 초기 방전 용량을 보이며,  $\text{LiNi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ 의 순서로 줄어든다. 사이클 성능은  $\text{LiNi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ 가 가장 우수하며 n=50에서의 방전 용량은 116.7 mA h/g이다. 그리고

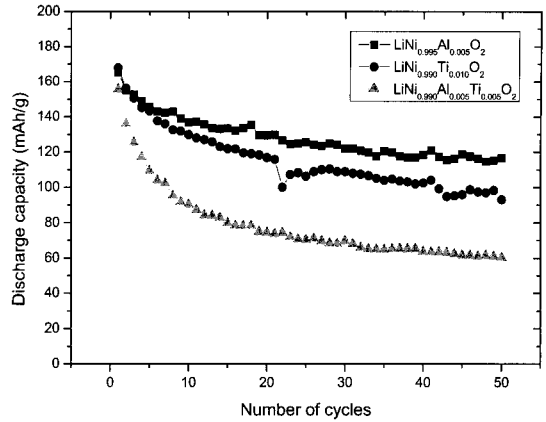


Fig. 6 Variation of the discharge capacity at 0.1C rate with the number of cycles for the samples  $\text{LiNi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Ti}_{0.010}\text{O}_2$  and  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$  synthesized with excess lithium amount y=0.10(voltage range 2.7-4.4 V, weight ratio of active material:acetylene black:binder=85:10:5)

$\text{LiNi}_{0.990}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$ 이 사이클 성능이 가장 나쁘다.

Fig. 7은 과잉 리튬 y=0.10을 첨가하여 합성한  $\text{LiNi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Ti}_{0.010}\text{O}_2$  and  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$  시료들에 대해 활물질:도전재:결합제 비율 85:10:5의 경우, 0.2 C rate에서 사이클 수 n에 따른, 전압 범위 2.7-4.4 V에서의 방전 용량의 변화를 보여 준다.  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$ 가 가장

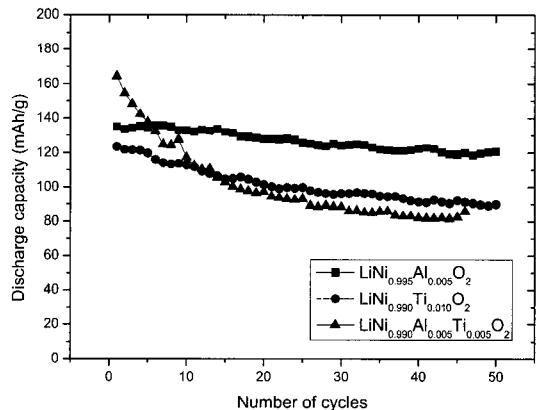


Fig. 7 Variation of the discharge capacity at 0.2C rate with the number of cycles for the samples  $\text{LiNi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Ti}_{0.010}\text{O}_2$  and  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$  synthesized with excess lithium amount y=0.10(voltage range 2.7-4.4 V, weight ratio of active material:acetylene black:binder=85:10:5)

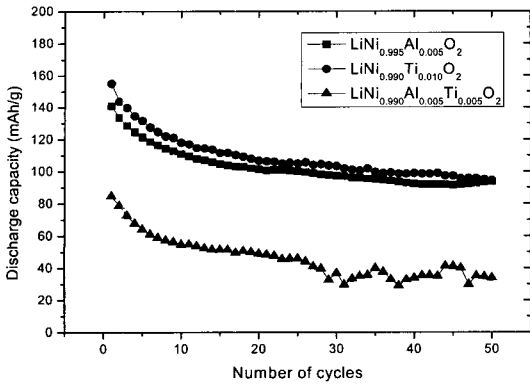


Fig. 8 Variation of the discharge capacity at 0.5C rate with the number of cycles for the samples  $\text{LiNi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Ti}_{0.010}\text{O}_2$  and  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$  synthesized with excess lithium amount  $y=0.10$  (voltage range 2.7-4.4 V, weight ratio of active material:acetylene black:binder=85:10:5)

높은 초기 방전 용량을 보이며,  $\text{LiNi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Ti}_{0.010}\text{O}_2$ 의 순서로 줄어든다. 사이클 성능은  $\text{LiNi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ 가 가장 우수하며  $n=50$ 에서의 방전 용량은 121.0 mA h/g이다. 그리고  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$ 이 사이클 성능이 가장 나쁘다.

Fig. 8은 과잉 리튬  $y=0.10$ 을 첨가하여 합성한  $\text{LiNi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Ti}_{0.010}\text{O}_2$  and  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$  시료들에 대해 활물질:도전재:결합제

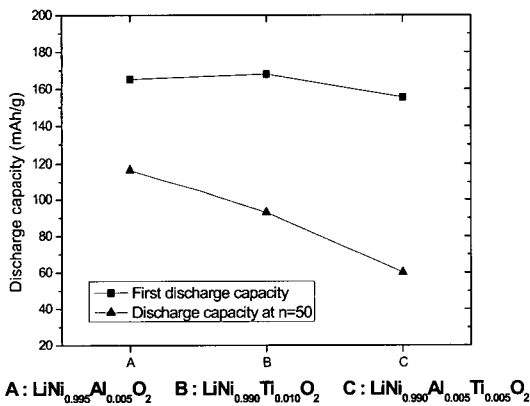


Fig. 9 Variation of the first discharge capacity and the discharge capacity ( $n=50$ ) at 0.1C rate with sample  $\text{LiNi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Ti}_{0.010}\text{O}_2$  and  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$  synthesized with excess lithium amount  $y=0.10$  (voltage range 2.7-4.4 V, weight ratio of active material:acetylene black:binder=85:10:5)

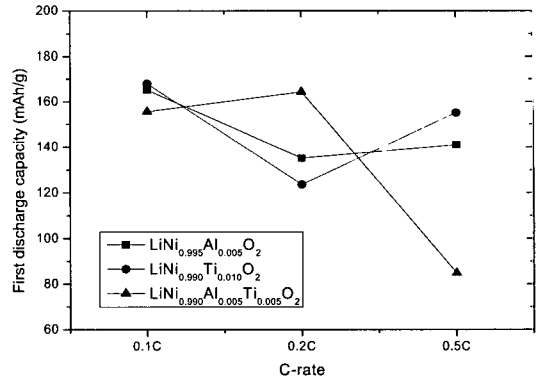


Fig. 10 Variation of the first discharge capacity with C-rate for the samples  $\text{LiNi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Ti}_{0.010}\text{O}_2$  and  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$  synthesized with excess lithium amount  $y=0.10$  (voltage range 2.7-4.4 V, weight ratio of active material:acetylene black:binder=85:10:5)

비율 85:10:5의 경우, 0.5 C rate에서 사이클 수에 따른, 전압 범위 2.7-4.4 V에서의 방전 용량의 변화를 보여 준다.  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Ti}_{0.010}\text{O}_2$ 가 가장 높은 초기 방전 용량을 보이며,  $\text{LiNi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$ 의 순서로 줄어든다. 사이클 성능은  $\text{LiNi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ 가 가장 우수하며  $n=50$ 에서의 방전 용량은 93.5 mA h/g이다. 그리고  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$ 이 사이클 성능이 가장 나쁘다.

Fig. 9는 과잉 리튬  $y=0.10$ 을 첨가하여 합성한  $\text{LiNi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Ti}_{0.010}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$  시료들에 따라 0.1 C rate, 전압 범위 2.7-4.4 V에서의 초기 방전 용량과  $n=50$ 에서의 방전 용량의 변화를 보여 준다. 초기 방전 용량은  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Ti}_{0.010}\text{O}_2$ 가 가장 높으며,  $\text{LiNi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$ 의 순서로 낮아진다.  $n=50$ 에서의 방전 용량은  $\text{LiNi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ 가 가장 높고,  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Ti}_{0.010}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$ 의 순서로 낮아진다. 이 결과는, 높은 초기 방전 용량을 가진 시료는 대체로 사이클 성능이 좋지 않음을 보여 준다.

Fig. 10은 과잉 리튬  $y=0.10$ 을 첨가하여 합성한  $\text{LiNi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Ti}_{0.010}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$  시료들에 대해, C-rate에 따른, 전압 범위 2.7-4.4 V에서의 초기 방전 용량의 변화를 보여 준다.

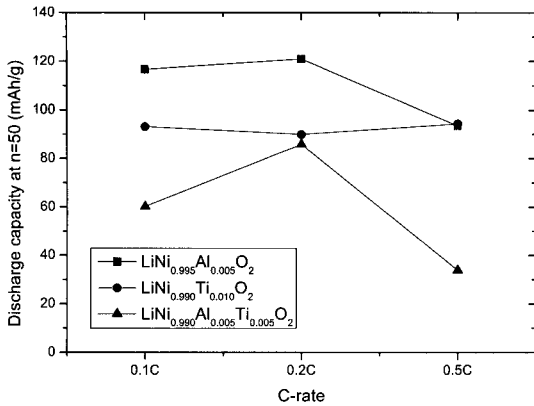


Fig. 11 Variation of the discharge capacity(n=50) with C-rate for the samples  $\text{LiNi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Ti}_{0.010}\text{O}_2$  and  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$  synthesized with excess lithium amount  $y=0.10$ (voltage range 2.7-4.4 V, weight ratio of active material: acetylene black: binder=85:10:5)

다.  $\text{LiNi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ 의 경우, C-rate의 증가에 따라 초기 방전 용량이 비교적 서서히 감소하며,  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$ 는 비교적 급격히 감소한다.

Fig. 11은 과잉 리튬  $y=0.10$ 을 첨가하여 합성한  $\text{LiNi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Ti}_{0.010}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$  시료들에 대해, C-rate에 따른, 전압 범위 2.7-4.4 V에서의  $n=50$ 에서의 방전 용량의 변화를 보여 준다.  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Ti}_{0.010}\text{O}_2$ 의 경우, C-rate가 증가하여도  $n=50$ 에서의 방전 용량은 거의 변하지 않는다.

Fig. 12는 첫 번째와 두 번째 충·방전 사이클에서  $\text{LiNi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Ti}_{0.010}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$  시료들에 대해서, Voltage vs.  $x$  in  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  곡선을 보여 준다.  $\text{LiNiO}_2$ 는 2.8~4.5 V 전압 영역에서 육방정(H1)에서 단사정(M)으로, 단사정(M)에서 육방정(H2)으로, 육방정(H2)에서 육방정(H3)으로의 상 전이가 발생되고, H3형태의 육방정으로 상 전이 시 격자상수  $c$ 가 갑자기 크게 수축하게 되고, 이로 인해 가역성이 크게 저하된다고 보고되었다. 상 전이 발생 시 Voltage vs.  $x$  곡선이 평탄한 영역을 보이는데, 이 시료들의 곡선들에서는 평탄한 영역이 뚜렷하지 않다. 첫 번째 방전 곡선에서  $\Delta x$ 가  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Ti}_{0.010}\text{O}_2$ 의 경우 가장 크며,  $\text{LiNi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$ 의 순서로

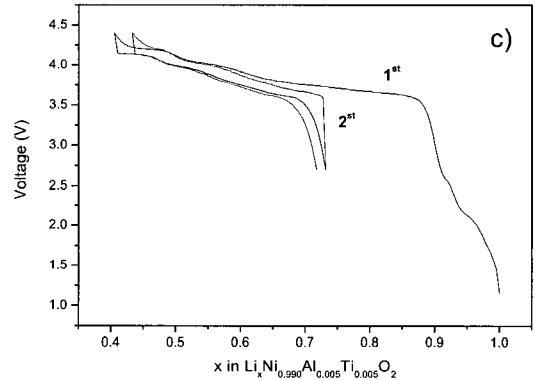
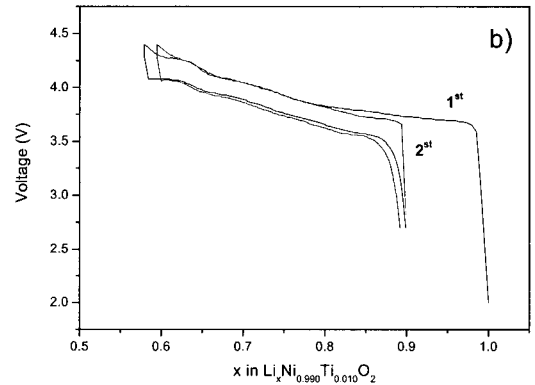
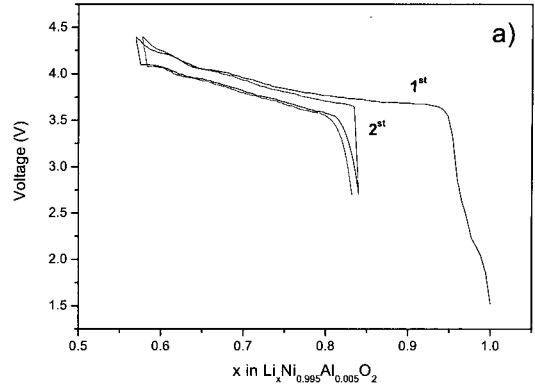


Fig. 12 The 1st and 2nd charge-discharge curves at 0.1 C rate of a)  $\text{LiNi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ , b)  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Ti}_{0.010}\text{O}_2$  and c)  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$

줄어든다. 여기서  $x$ 는  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ 에서의  $x$  값이다.

#### 4. 결 론

연소법에 의하여  $\text{LiNi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Ti}_{0.010}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$  조성의 시료를 합성하였다. urea와 nitrate의 몰 비가 3.6이 되게 하여 혼합한 액상의 시료를 공기 중 400°C에서 30분 동안 전 처리하여 분말을 제조하였고, 산소 분위기 750°C에서 36 h 동안 하소하였다.

합성한 세 시료의 X-선 회절 패턴(pattern)은 Rhombohedral system(space group:  $R\bar{3}m$ )의  $-\text{NaFeO}_2$  구조를 보여주었으며, 불순물의 피크는 관찰되지 않았다.

세 조성의 시료 중에서  $\text{LiNi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ 이 비교적 높은 초기 방전 용량과 방전 용량 그리고 가장 우수한 사이클 성능을 나타내었다.  $\text{LiNi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ 은 0.1 C rate의 전류 밀도에서 초기 방전 용량 165.2 mA h/g, 50번째 사이클에서 116.7 mA h/g 방전용량을 나타내었고, 0.5 C rate의 전류 밀도에서는 초기 방전 용량 141.0 mA h/g, 50번째 사이클에서 93.5 mA h/g의 방전용량을 나타내었다.

세 조성의 시료들에 대해, C-rate에 따른, 전압 범위 2.7-4.4 V에서의 초기 방전 용량의 변화를 조사하였는데,  $\text{LiNi}_{0.995}\text{Al}_{0.005}\text{O}_2$ 는, C-rate의 증가에 따라, 초기 방전 용량이 비교적 서서히 감소하였으며,  $\text{LiNi}_{0.990}\text{Al}_{0.005}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$ 는 비교적 급격히 감소하였다.

## 후 기

본 연구는 전북대학교 2005학년도 해외연구년 제 연구교수 지원에 의하여 수행되었습니다. 해외 연구 지원에 감사합니다.

## 참 고 문 헌

- 1) T. Ohzuku and A. Ueda, "Solid-State Redox Reactions of  $\text{LiCoO}_2(R\bar{3}m)$  for Four-Volt Secondary Lithium Cells", J. Electrochem. Soc., Vol. 141, 1991, pp. 2972-2977.
- 2) J. N. Reimer and J. R. Dahn, "Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of

- Lithium Intercalation in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ", J. Electrochem. Soc., Vol. 139, 1992, pp. 2091-2096.
- 3) M. Yoshio, H. Tanaka, K. Tominaga and H. Noguchi, "Synthesis of  $\text{LiCoO}_2$  from cobalt-organic acid complexes and its electrode behaviour in a lithium secondary battery", J. Power Sources, Vol. 40, 1992, pp. 347-453.
- 4) 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, pp. 212-221.
- 5) H. Rim, S. G. Kang, S. H. Chang and M. Y. Song, "A Study on the Synthesis and the Electrochemical Properties of  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  from  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NiCO}_3$  and  $\text{CoCO}_3$ ", J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 38, No. 6, 2001, pp. 515-521.
- 6) M. Y. Song, H. Rim, E. Y. Bang, S. G. Kang and S. H. Chang, "Synthesis of Cathode Materials  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  from Various Starting Materials and their Electrochemical Properties", J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 40, No. 6, 2003, pp. 507-512.
- 7) J. R. Dahn, U. von Sacken, M. R. Jukow, and H. Al-Janaby, "Rechargeable  $\text{LiNiO}_2/\text{Carbon}$  Cells", J. Electrochem Soc., Vol. 138, 1991, pp. 2207-2211.
- 8) J. M. Tarascon, D. Guyomard and G. L. Baker, "An update of the Li metal-free rechargeable battery based on  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  cathodes and carbon anodes", J. Power Sources, Vol. 44, 1993, pp. 689-700.
- 9) M. Y. Song and R. Lee, "Synthesis by sol-gel method and electrochemical properties of  $\text{LiNiO}_2$  cathode material for lithium secondary battery", J. Power Sources, Vol. 111, No. 1, 2002, pp. 97-103.
- 10) H. U. Kim, S. D. Youn, J. C. Lee, H. R. Park, C. G. Park and M. Y. Song,



- Electrochemical Properties of  $\text{LiNi}_{1-y}\text{In}_y\text{O}_2$  Synthesized by Milling and Solid-State Reaction Method, Transactions of the Korea Hydrogen and New Energy Society, Vol. 16, No. 4, 2005, pp. 385-392.
- 11) M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce, and J. B. Goodenough, "Lithium insertion into manganese spinels", Mat. Res. Bull., Vol. 18, 1983, pp. 461-472.
  - 12) M. M. Thackeray, P. J. Johnson, and L. A. de Picciotto, "Electrochemical extraction of lithium from  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ", Mat. Res. Bull., Vol. 19, 1984, pp. 179-187.
  - 13) A. Momchilov, V. Manev, and A. Nassalevska, "Rechargeable lithium battery with spinel-related  $\text{MnO}_2$  II. Optimization of the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  synthesis conditions", J. Power Sources, Vol. 41, 1993, pp. 305-314.
  - 14) T. Ohzuku, M. Kitagawa, and T. Hirai, "Electrochemistry of Manganese Dioxide in Lithium Nonaqueous Cell (III) X-Ray Diffractonal Study on the Reduction of Spinel-Related Manganese Dioxide", J. Electrochem. Soc., Vol. 137, 1990, pp. 769-774.
  - 15) G. Pistoia and G. Wang, "Aspects of the  $\text{Li}^+$  insertion into  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  for  $0 < x < 1$ ", Solid State Ionics, Vol. 66, 1993, pp. 135-142.
  - 16) A. Yamada, K. Miura, K. Hinokuma and M. Tanaka, "Synthesis and Structural Aspects of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as a Cathode for Rechargeable Lithium Batteries", J. Electrochem. Soc., Vol. 142, 1995, pp. 2149-2155.
  - 17) Y. Gao and J. R. Dahn, "Synthesis and Characterization of  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$  for Li-Ion Battery Applications", J. Electrochem. Soc., Vol. 143, 1996, pp. 100-113.
  - 18) Y. Xia and M. Yoshia, "An Investigation of Lithium Ion Insertion into Spinel Structure Li-Mn-O Compounds", J. Electrochem. Soc., Vol. 143, 1996, pp. 825-833.
  - 19) Z. Jiang, K. M. Abraham, "Preparation and Electrochemical Characterization of Micron-Sized Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ", J. Electrochem. Soc., Vol. 143, 1996, pp. 1591-1597.
  - 20) Dong. H. Jang, Young J. Shin and Seung M. Oh, "Dissolution of Spinel Oxides and Capacity Losses in 4 V  $\text{Li}/\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  Cells", J. Electrochem. Soc., Vol. 143, 1996, pp. 2204-2210.
  - 21) D. S. Ahn and M. Y. Song, "Variations of the Electrochemical Properties of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  with Synthesis Conditions", J. Electrochem. Soc., Vol. 147, No. 3, 2002, pp. 874-879.
  - 22) M. Y. Song, I. H. Kwon and M. S. Shon, "Electrochemical Properties of  $\text{LiNi}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  Prepared by the Solid-state Reaction", J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 40, No. 5, 2003, pp. 401-404.