

## 기계적 혼합과 고상법에 의한 $\text{LiNiO}_2$ 의 합성과 전기화학적 특성 연구

### Study on the Synthesis by Mechanical Grinding and Solid-State Reaction Method and the Electrochemical Properties of $\text{LiNiO}_2$

윤순도, 이재천, 박혜령, 송명엽  
 전남대학교 응용화학공학부, 전북대학교 신소재공학부

#### 초록

$\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 를 기계적으로 혼합하여 고상법으로  $\text{LiNiO}_2$ 를 합성하고, 합성한  $\text{LiNiO}_2$ 의 전기화학적 특성을 조사하였다. 기계적 혼합을 위해 SPEX mill을 사용하였으며, 1시간 동안 milling하여 공기 중  $450^\circ\text{C}$ 에서 5시간 동안 전처리한 후  $750^\circ\text{C}$ 에서 30시간 동안 산소를 흘려주면서 하소한 시료가 가장 좋은 전기화학적 특성을 나타내었다.

$2.7 \sim 4.15\text{V}$ 에서  $0.1\text{C}$ 로 충·방전시 초기방전용량은 그다지 높지 않았으나 ( $145.8\text{mAh/g}$ ) 좋은 사이클 성능을 나타내었으며,  $2.7 \sim 4.2\text{V}$ 에서  $0.1\text{C}$ 로 충·방전시 높은 초기방전용량( $164.7\text{mAh/g}$ )을 나타내었으나 사이클 성능은 그리 좋지 않았는데, 이는 충·방전시 육방구조( $\text{H}^2$ )에서 육방구조( $\text{H}^3$ )로의 상전이가 영향을 주는 것으로 사료된다.

초기방전용량과 방전용량은 cation mixing을 나타내는  $1003/1104$ 값보다 hexagonal ordering을 나타내는 R-factor에 더 의존하는 것으로 사료된다.

#### 1. 서론

$\text{LiNiO}_2$ [1,2],  $\text{LiCoO}_2$ [3,4],  $\text{LiMnO}_2$ [5,6] 그리고  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ [7,8]는 리튬이온 전지의 양극산화물로서 연구되어져 왔다.  $\text{LiCoO}_2$ 는 합성이 용이하며 상업적으로 널리 쓰이고 있으나 가격이 비싸고 코발트가 독성이 있으며,  $\text{LiMnO}_2$ 와  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는  $\text{LiCoO}_2$ 보다 가격이 싸고 환경친화적이나 사이클 성능이 나쁜 단점이 있다.  $\text{LiNiO}_2$ 는 보다 저가이며 높은 에너지 밀도를 가지고 있으나, 합성이 어려운 단점이 있다.  $\text{LiNiO}_2$ 의 다양한 합성법이 연구되어져 왔으나 SPEX mill로 기계적 혼합을 하여 합성한 결과는 보고된 바 없으며, 본 연구에서는 SPEX mill로 기계적 혼합한 후 고상법에 의해  $\text{LiNiO}_2$ 를 합성하고 그들의 전기화학적 특성을 조사하였다.

## 2. 실험방법

LiNiO<sub>2</sub>를 합성하기 위해 출발물질로는 LiOH·H<sub>2</sub>O(고순도화학(일본), 순도 99%)와 Ni(OH)<sub>2</sub>(고순도화학(일본), 순도 99.9%)를 사용하였다. 기계적 혼합을 위해 SPEX mill로 습식밀링을 하였다. milling은 30분 milling후 30분 휴지시간을 두었으며 다양한 시간 동안 milling하였다. 또한 시료와 볼의 무게비를 1:5로 jar에 넣었으며 볼의 지름은 5mm였다. 습식밀링을 위해 용매로서 아세톤을 사용하였으며 아세톤은 볼의 부피의 두 배를 첨가하였다. 습식밀링후 hot plate 위의 magnetic stirrer에서 약 48시간 동안 건조시켰으며 건조시킨 시료는 450℃에서 5시간 동안 전처리(preheating) 후 pellet을 만들어 다양한 시간과 온도에서 산소를 흘려주며 하소하였다.

전기화학적 특성을 측정하기 위해 cell은 Ar가스가 채워져 있는 건조상자에서 조립하였다. 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 혼합후 알루미늄 포일(Al foil)에 도포하여 제작하였다. 음극으로는 리튬 포일(Li foil)을 사용하였으며, 분리막(separator)은 유리필터(glass-filter ; Wattman GF/F)를 사용하였다. 그리고 전해질은 EC(ethylene carbonate)와 DEC(diethyl carbonate)가 부피비로 1:1인 유기용매에 1M LiPF<sub>6</sub>가 녹아있는 전해질을 사용하였다.

전기화학적 특성을 조사하기 위해 정전류 측정 시스템(galvanostatic measurement system)을 사용하였다. 정전류 측정 시스템을 이용한 전지의 충방전 실험은 상온에서 다양한 전류밀도와 다양한 충방전전압 범위에서 이루어졌다.

## 3. 결과 및 고찰

다양한 시간으로 밀링 후 750℃에서 30시간 동안 하소한 LiNiO<sub>2</sub>의 X-선 회절 pattern을 얻었다. X-선 회절 pattern으로부터 I<sub>003</sub>/I<sub>104</sub> 와 R-factor를 계산하였다. 또한 주사전자현미경 사진을 얻었는데, 이 결과들로부터 밀링시간 1시간이 최적의 밀링시간으로 판단되었다.

또한 1시간 밀링 후 여러 온도에서 30시간 동안 하소한 LiNiO<sub>2</sub>의 X-선 회절 pattern, I<sub>003</sub>/I<sub>104</sub>와 R-factor, 주사전자현미경 사진으로부터 750℃를 최적의 하소온도로 결정하였다.

1시간 밀링 후 750℃에서 다양한 하소 시간으로 하소한 LiNiO<sub>2</sub>의 X-선 회절 pattern, 그것으로부터 분석한 I<sub>003</sub>/I<sub>104</sub> 그리고 R-factor의 수치 그리고 주사전자현미경 사진으로부터 750℃에서 30시간 혹은 35시간이 최적의 하소시간으로 판단되었다. 750℃에서 최적의 하소시간은 충방전실험 결과를 토대로 결정하였다.

Fig. 1은 1시간 동안 밀링 후 750°C에서 30시간 동안 하소한  $\text{LiNiO}_2$ 를 1.0~4.8V의 전압영역에서 충·방전한  $-\frac{dx}{|dV|}$  vs. V의 곡선이다. 약 1/24C-rate(약 0.04C)로 충·방전시켰으며, 첫 번째 충전과정 중 나타나는 3.71V, 4.02V, 그리고 4.21V의 주요 산화피크는 각각 육방구조( $\text{H}_1$ )에서 단사정구조(M)로, 단사정구조(M)에서 육방구조( $\text{H}_2$ )로, 그리고 육방구조( $\text{H}_2$ )에서 육방구조( $\text{H}_3$ )로 전이하는 과정에서 나타나는 것으로 사료되며, 4.72V에서의 약한피크는 육방구조( $\text{H}_3$ )에서 육방구조( $\text{H}_4$ )로의 전위로 사료된다. 환원과정 중 나타나는 4.12V, 3.96V, 3.59V, 그리고 1.86V의 주요환원피크는 각각 육방구조( $\text{H}_4$ )에서 육방구조( $\text{H}_3$ )로, 육방구조( $\text{H}_3$ )에서 육방구조( $\text{H}_2$ )로, 육방구조( $\text{H}_2$ )에서 단사정(M)으로, 그리고 단사정(M)에서 육방구조( $\text{H}_1$ )로 전이하는 과정에서 나타나는 것으로 사료되며, 1.0V부근에서 피크가 상승하는데 이는 완전한  $\text{LiNiO}_2$ 로의 구조가 갖추어지면서 발생하는 저항상승으로 사료된다. 두 번째 충전 중 나타나는 3.67V, 4.02V, 그리고 4.20V와 방전 중 나타나는 4.09V, 3.95V, 그리고 3.58V는 첫 번째 충·방전 중 나타난 피크와 비교하였을 때 대개 전압이 약간 감소하였으며, 피크의 크기 역시 감소하였다. 그러나 4.68V와 1.86V는 첫 번째 충·방전 중 나타나는 피크보다 더 크게 나타났으며, 충전시 약 2.15V부근과 2.61V부근에 작은 피크가 관찰되는데, 이는 충·방전 과정동안 산화물의 구조가 어떤 다른 안정한 상태로의 전이가 이루어지는 것으로 사료된다. 위의 다른 안정한 상태로의 전이는 다섯 번째 충·방전에서 더욱 확연히 드러나는데, 2.14V, 2.60V, 그리고 4.68V는 더욱 피크의 크기가 커지나 3.69V, 4.05V, 4.22V는 피크의 크기가 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 방전시 기존에 보고되어진 주요환원피크(약 4.15V, 3.95V, 그리고 3.60V부근)는 관찰되지 않았으며 약 3.74V부근에서 넓은 피크가 관찰되었다. 또한 1.78V에서 단사정(M)에서 육방정( $\text{H}_1$ )으로 사료되는 피크가 더욱 커진 것을 관찰할 수 있었다.

Fig.2는 1시간 동안 밀링후 750°C에서 30시간 동안 하소한  $\text{LiNiO}_2$ 를 다양한 충·방전 전압영역과 다양한 C-rate로 충·방전 횟수에 따른 방전용량 변화곡선이다. 2.7~4.15V, 2.7~4.2V, 그리고 2.5~4.5V는 약 1/10C-rate로 충·방전이 이루어졌으며, 1.0~4.8V는 약 1/24C-rate(약 0.04C)로 충·방전이 이루어졌다. 2.7~4.15V로 충·방전한 경우 145.8mAh/g의 초기방전용량을 나타내었으며 20번째 사이클에서의 방전용량은 115.1mAh/g로 초기방전용량의 약 79.0%인 좋은 사이클 성능을 나타내었으며, 2.7~4.2V로 충·방전한 경우 164.7mAh/g로 높은 초기 방전용량을 나타내었으나 20번째 사이클에서의 방전용량은 101.3mAh/g로 초기방전용량의 약 61.5%인 열화된 특성을 보이는데, 이는 육방구조( $\text{H}_2$ )에서 육방구조( $\text{H}_3$ )로의 상전이가 영향을 미치는 것으로 사료된다. 2.5~4.5V로 충·방전한

경우 128.6mAh/g의 나쁜 초기방전용량을 나타내었으며 20번째 사이클에서의 방전용량은 42.0mAh/g로 초기방전용량의 32.7%인 나쁜 사이클 성능을 나타내는데, 이는 충전 중 육방구조(H<sub>3</sub>)로의 상전이가 완전히 일어난 상태에서의 방전이 주요원인으로 사료된다. 그러나 1.0~4.8V로 충·방전한 경우 매우 높은 초기방전용량(257.7mAh/g)과 사이클이 진행됨에 따라 용량이 상승하며(5번째 사이클에서 299.9mAh/g), 오히려 LiNiO<sub>2</sub>의 이론용량인 274mAh/g보다 높은 방전용량을 나타내는데, 이는 높은 전위차와 낮은 C-rate 그리고 충·방전과정중 산화물이 어떤 다른 상태로의 전이가 이루어지는 것으로 사료된다.

1시간 밀링 후 750℃에서 30시간과 35시간 동안 하소한 LiNiO<sub>2</sub>를 2.7~4.15V에서 0.1C-rate로 충·방전 횟수에 따른 방전용량 변화를 조사하였다. 30시간 동안 하소한 LiNiO<sub>2</sub>는 145.8mAh/g의 초기방전용량을 나타내었으며 20번째 사이클에서의 방전용량은 115.1mAh/g으로 초기방전용량의 약 79.0%인 좋은 사이클 성능을 나타내었다. 35시간 동안 하소한 LiNiO<sub>2</sub>는 125.8mAh/g의 초기방전용량을 나타내었으며 20번째 사이클에서의 방전용량은 100.1mAh/g로 초기방전용량의 79.6%를 나타내어 30시간 동안 열처리한 LiNiO<sub>2</sub>보다 사이클 성능은 거의 비슷하였으나 낮은 방전용량을 나타내었다. 이 결과로부터 초기방전용량과 방전용량은 cation mixing을 나타내는 I<sub>003</sub>/I<sub>104</sub>값보다 hexagonal ordering을 나타내는 R-factor에 더 의존하는 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

LiOH·H<sub>2</sub>O와 Ni(OH)<sub>2</sub>를 기계적으로 혼합하여 고상법에 의해 LiNiO<sub>2</sub>를 합성하였다. 기계적 혼합을 위해 SPEX mill을 사용하였으며, 1시간 동안 milling하여 공기 중 450℃에서 5시간 동안 전처리한 후 750℃에서 30시간 동안 산소를 흘려주면서 하소한 시료가 가장 좋은 전기화학적 특성을 나타내었다.

2.7~4.15V에서 0.1C로 충·방전시 초기방전용량은 그다지 높지 않았으나 (145.8mAh/g) 좋은 사이클 성능을 나타내었으며, 2.7~4.2V에서 0.1C로 충·방전시 높은 초기방전용량(164.7mAh/g)을 나타내었으나 사이클 성능은 그리 좋지 않았는데, 이는 충·방전시 육방구조(H<sub>2</sub>)에서 육방구조(H<sub>3</sub>)로의 상전이가 영향을 주는 것으로 사료된다.

초기방전용량과 방전용량은 cation mixing을 나타내는 I<sub>003</sub>/I<sub>104</sub>값보다 hexagonal ordering을 나타내는 R-factor에 더 의존하는 것으로 사료된다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(과제번호:103338001) 지원으로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사합니다.

## 참고문헌

1. J. R. Dahn, U. von Sacken, C. A. Michal, *Solid State Ionics*, 44 (1990) 87.
2. J. R. Dahn, U. von Sacken, M. W. Juzkow, H. Al-Janaby, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 2207.
3. K. Ozawa, *Solid State Ionics*, 69 (1994) 212.
4. R. Alcántara, P. Lavela, J. L. Tirado, R. Stoyanova, E. Zhecheva, *J. Solid St. Chem.*, 134 (1997) 265.
5. M. H. Rossouw, D. C. Liles, M. M. Thackeray, *J. Solid St. Chem.*, 104 (1993) 464.
6. M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 2558.
7. J. M. Tarascon, E. Wang, F. K. Shokoohi, W. R. Mckinnon, S. Colson, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 2859.
8. M. Y. Song, D. S. Ahn, *Solid State Ionics*, 112 (1998) 245.

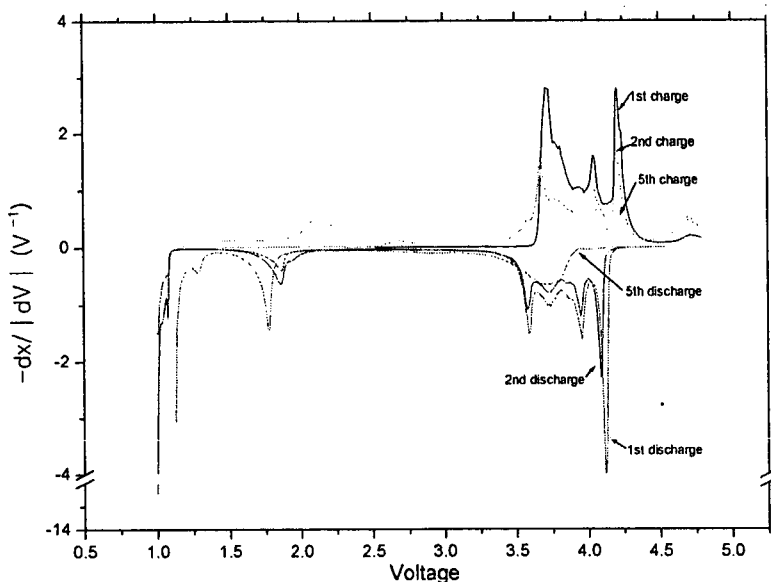


Fig. 1  $-dx/|dV|$  vs. voltage curves for 1st, 2nd and 5th cycles of  $\text{LiNiO}_2$  calcined at  $750^\circ\text{C}$  for 30h after milling for 1h.

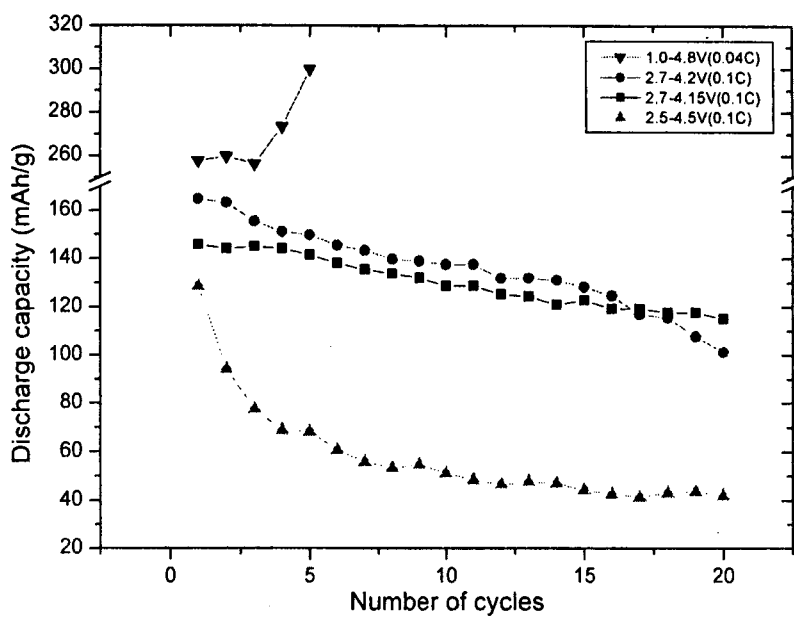


Fig. 2 Variations of discharge capacity with number of cycles for  $\text{LiNiO}_2$  calcined at  $750^\circ\text{C}$  for 30h in various voltage ranges at various C-rates.