

## 열처리 조건에 따른 LiNiO<sub>2</sub>의 합성과 충방전 특성

이하나<sup>o</sup>, 전대규, 최형기, 김경수, 구활분  
전남대학교 전기공학과

### The Synthesis and Charge/discharge Properties of LiNiO<sub>2</sub> according to heat treatment condition

H. N. Lee<sup>o</sup>, D. G. Chun, H. K. Choi, K. S. Kim, H. B. Gu  
Dept. of Electrical Eng. Chonnam National Univ.

**Abstract** - LiNiO<sub>2</sub> is prepared by heating LiOH·H<sub>2</sub>O and Ni(OH)<sub>2</sub> (mole ratio 1:1).

In this study, we investigated X-ray diffraction, and charge/discharge property heat treatment condition and conductive agent sort and volume of LiNiO<sub>2</sub> prepared at various temperature and time. All LiNiO<sub>2</sub> prepared at this study showed hexagonal structure. In charge/discharge capacities, heated at O<sub>2</sub> than air and 750°C than 700°C, specific capacity is higher. Therefore, when preliminary heat at 650°C O<sub>2</sub> and heat at 750°C carried out, charge/discharge property is best.

#### 1. 서 론

최근, 휴대용 기기의 사용이 늘어남에 따라 고성능의 전지를 필요로 하고 있다. 리튬 2차 전지는 기존 전지에 비해 에너지 밀도나 출력 밀도, 동작 전압이 더 높을 뿐만 아니라 환경 오염의 문제도 없어 연구가 활발히 이루어지고 있다. 리튬 2차 전지의 정극 활물질로는 LiCoO<sub>2</sub><sup>1)</sup>, LiNiO<sub>2</sub><sup>2)</sup> 등이 많이 사용되고 있으나 Co에 비하여 Ni의 가격이 싸고 충방전 용량이 더 많다는 잇점이 있어 LiNiO<sub>2</sub>에 대한 연구가 많이 되고 있다. LiNiO<sub>2</sub>는 0.4 ≤ x ≤ 1의 범위하에서 리튬 intercalation/deintercalation이 가역적이며 3.5V vs Li/Li<sup>+</sup> 이상의 작동 전압을 갖는다. 그러나, LiNiO<sub>2</sub>는 열처리에 따른 합성이 어렵고, LiNiO<sub>2</sub> 구조내의 cation mixing 등으로 인한 용량 감소가 일어난다. 이에 따라 최적의 열처리 조건과 도전재를 찾아야 한다.

본 연구에서는 고에너지밀도 리튬 2차전지용 LiNiO<sub>2</sub> 개발을 위해 열처리 조건과 도전재의 종류를 달리해서 LiNiO<sub>2</sub> 정극을 제조하고 LiNiO<sub>2</sub>/Li cell을

구성하여 X-선 회절 분석, 충방전 특성을 조사하였다.

#### 2. 실험

##### 2.1 LiNiO<sub>2</sub> 정극의 제조

본 연구에서 사용한 LiNiO<sub>2</sub> 분말은 LiOH·H<sub>2</sub>O(Aldrich Co.)와 Ni(OH)<sub>2</sub>(Aldrich Co.)을 몰비 1:1로 에탄올중에서 24h동안 불릴 후 열처리 하여 제조하였다. 열처리 조건은 표 1에 나타나고 있다.

Table 1. Condition of heat treatment.

	preliminary heat			heat		
	Temp.	Time	Atm.	Temp.	Time	Atm.
LiNiO <sub>2</sub>	650°C	2h	Air	700°C	3h	O <sub>2</sub>
			O <sub>2</sub>			
	650°C	2h	O <sub>2</sub>	750°C	3h	O <sub>2</sub>

열처리하여 제조된 정극 활물질은 Quartz유발에서 분쇄하여 sieve(325mesh)로 44μm이하의 분말을 걸러내 제조하였다. 정극은 정극 활물질인 LiNiO<sub>2</sub>와 도전재인 acetylene black(A.B) 10~15wt%를 혼합하고 결합제인 poly(vinylidene fluoride) [PVDF]를 5wt% 첨가하여 혼합하였다. 이 혼합물을 Al foil상에 casting하여 LiNiO<sub>2</sub> 정극을 제조하였다. 제조한 LiNiO<sub>2</sub> 정극을 2cm×2cm 크기로 잘라 7ton의 압력으로 압착하여 110°C에서 12h 동안 진공 건조후 사용하였다.

##### 2.2 정극 활물질의 결정구조 분석

정극 제조에 사용된 각각의 LiNiO<sub>2</sub> 분말을

Rigaku사의 Dmax/1200 X-선 회절 분석기를 사용하여 결정 구조를 분석하였다. 주사범위( $=2\theta$ )는  $5^\circ \sim 70^\circ$ 였고, 주사 속도는  $10^\circ/\text{min}$ 이었다. X-선은 Ni-filter로 단색화시킨  $\text{CuK}\alpha_1(1.5405)$  선이었다.

### 2.3 $\text{LiNiO}_2/\text{Li}$ cell의 충방전 특성 측정

$\text{LiNiO}_2$  정극의 충방전 특성을 연구하기 위해 glove box내에  $1\text{M LiPF}_6/\text{EC-DEC}$ 를 사용하여  $\text{LiNiO}_2/\text{Li}$  cell을 구성하였다. 전류 밀도를  $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 상한 전압을  $4.2\text{V}$ 로 하한 전압을  $3.0\text{V}$ 로 하여 상온에서 각각 충방전을 행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서 열처리하여 합성한 3가지의  $\text{LiNiO}_2$  분말에 대한 X-ray 회절 pattern을 그림 1에 나타내었다. XRD 결과에서, 중요한 피크는 (003)과 (104)피크로서 이 피크비가 1.2이상일 때 좋은 전기 화학적 특성을 보이는 것으로 보고되고 있다<sup>3)</sup>.  $650^\circ\text{C}$   $\text{O}_2$ 에서 예비 열처리를 하고  $750^\circ\text{C}$   $\text{O}_2$ 에서 열처리 한 경우, hexagonal 구조가 잘 형성되고  $I(003)/I(104)$ 피크비가 1.2 이상으로써 전기 화학적 특성이 우수할 것으로 생각된다.

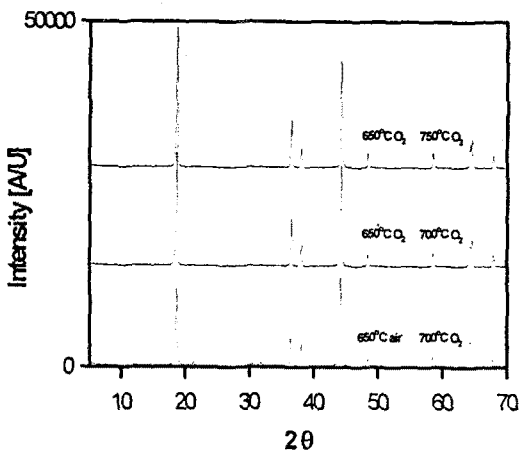


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of  $\text{LiNiO}_2$ .

그림2는  $650^\circ\text{C}$ 에서 2h동안  $\text{O}_2$ 와 공기분위기로 예비 열처리를 하고  $700^\circ\text{C}$ 에서 3h동안  $\text{O}_2$ 분위기 열처리한  $\text{LiNiO}_2$ 를 정극으로 cell을 구성하여 정 전류  $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$  인가시 cycle에 따른 각각의 방전 용량을 보이고 있다. 예비열처리를  $\text{O}_2$  분위기로 열처리 했을 경우 공기중에서 열처리 했을 때 보다 더 좋은 방전용량을 보이며,  $52\text{mAh}/\text{g}$ 정도에서 안

정한 충방전 특성을 나타냈다.

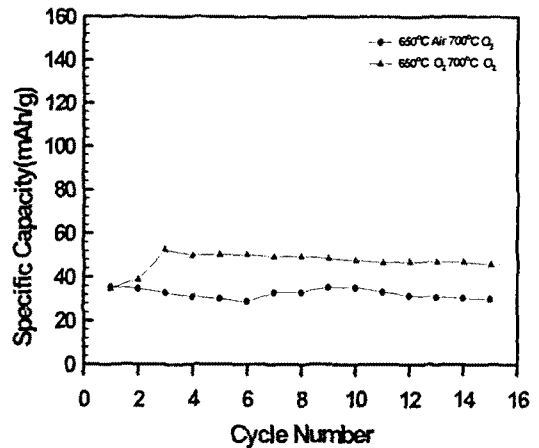


Fig. 2. Discharge capacity by atmosphere of preliminary heat

그림3은  $650^\circ\text{C}$ 로 2h동안  $\text{O}_2$  분위기로 예비 열처리 하고,  $\text{O}_2$  분위기에서  $750^\circ\text{C}$ 에서 3h동안 열처리 했을 경우 구성한 cell의 cycle에 따른 방전 용량을 보이고 있다.  $750^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 전극은  $700^\circ\text{C}$ 에 열처리한  $\text{LiNiO}_2$ 정극보다 좋은 방전용량을 보이고 있다. 이는 X-선 회절 분석 결과에서 보았던 것과 일치하고 있다. 1cycle에서 방전용량은  $112\text{mAh}/\text{g}$ 이고 9cycle에서는  $112\text{mAh}/\text{g}$ 으로 안정화 되고 있다.

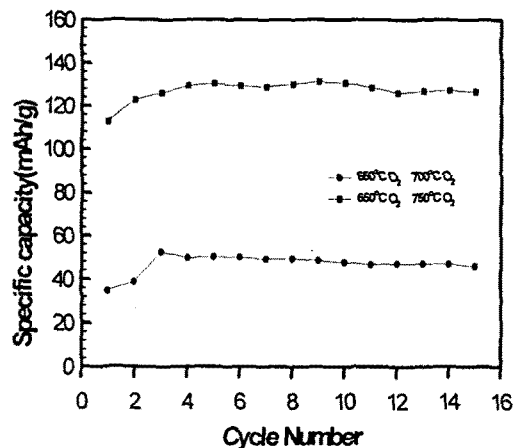


Fig. 3. Discharge capacity of  $\text{LiNiO}_2$  by heat treatment temperature

그림 4는  $\text{O}_2$  분위기에서  $650^\circ\text{C}$  2h동안 예비 열처리를 하고  $\text{O}_2$  분위기에서  $750^\circ\text{C}$  3h동안 열처리 한  $\text{LiNiO}_2$ 을 각각 KS-6 15wt%와 acetylene

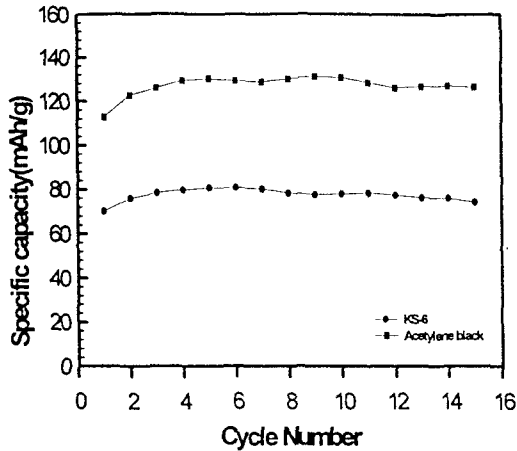


Fig. 4. Discharge capacity by conductive agent

black 15W%으로 혼합하여 cell을 구성한 정극의 방전 용량을 보이고 있다. acetylene black을 사용한  $\text{LiNiO}_2$  정극은 KS-6은 첨가한 정극보다 좋은 방전 용량을 보이고 있다. 따라서,  $\text{LiNiO}_2$ 정극 제조시에는 acetylene black이 더 적합한 것으로 생각 된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서 제조한  $\text{LiNiO}_2$  및  $\text{LiNiO}_2/\text{Li}$  cell의 결정 구조 분석 및 충방전 특성을 연구한 결과는 다음과 같다.

1. X-선 회절 분석 결과  $650^\circ\text{C}$  2h동안  $\text{O}_2$  분위기 에서 예비 열처리하고,  $750^\circ\text{C}$  3h동안  $\text{O}_2$  분위기 에서 열처리한 경우 hexagonal 구조가 잘 형성되 었고,  $I(003)/(104)$ 피크 비가 1.2이상으로서 전기화학적 특성이 우수할 것으로 예상 되었다.
2.  $\text{O}_2$  분위기와 공기 분위기에서 예비 열처리를 행하였을 때 충방전 특성을 비교한 결과,  $\text{O}_2$  분위기에서 예비 열처리하였을 때 충방전 특성이 더 우수하였다. 이는  $\text{O}_2$  분위기에서 hexagonal 구조가 잘 형성되기 때문으로 생각된다.
3. 열처리 온도에 따른 충방전 특성에서는  $750^\circ\text{C}$  에서 열처리하였을 때가  $700^\circ\text{C}$ 에서 열처리하였을 때보다 더 우수한 충방전 특성을 보였다. 이는 X-선 회절 분석 결과와 일치하였다. 또한, 도전 재는 acetylene black을 사용하였을 때가

KS-6보다 우수한 특성을 나타내었다.

#### [참 고 문 헌]

- [1] J. N. Reimers 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. 140, No. 10, pp. 2091 - 2096, 1993.
- [2] W. Li, J. N. Reimers and J.R. Dahn, "In Situ X-ray Diffraction and Electrochemical Studies of  $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ ", Solid State Ionics, Vol. 67, pp. 123 -130, 1993.
- [3] Tsutomu Ohzuku, Atsushi Uedo and Masatoshi Nagayama, "Electrochemistry and Structural Chemistry of  $\text{LiNiO}_2$  ( $R\bar{3}m$ ) for 4 Volt Secondary Lithium Cells", j. Electrochem. Soc., Vol. 140, No. 7, pp. 1862 - 1870, 1993.