

## 고용량 양극재료 개발을 위한 연소법에 의한 $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (M=Al, Zn and Ti)의 합성과 전기화학적 특성에 관한 연구

Study on the Synthesis by the Combustion Method and the Electrochemical Properties of  $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$  (M=Al, Zn and Ti) for the Development of Cathode Material with Large Discharge Capacity

권익현, 김훈옥, 송명엽

전북대학교 신소재공학부, 전북대학교부설공학연구원 신소재개발연구센터,  
전북 전주시 덕진구 덕진동 1가 664-14

### 초록

고용량  $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$  (M=Al, Zn and Ti,  $y=0.000, 0.005, 0.010, 0.025, 0.050$  and  $0.100$ ) 양극재료를 합성하기 위하여 연소법을 사용하였다. 합성한 시료들을 X-선 회절 분석, 미세구조관찰, 전자침미세분석(EPMA)을 하였다. battery 충·방전기를 사용하여 리튬의 삽입·추출 반응으로 인하여 나타나는 충·방전 곡선의 변화를 조사하였고, 합성한 각 시편에 대해 충·방전 사이클 수에 따른 방전용량의 변화를 조사하였다. XRD pattern 분석결과 모든 조성에서  $R\bar{3}m$  구조를 보여주었다. Ni 자리에 Al, Zn, Ti를 치환한 결과 방전용량은 감소하였으나 M=Al 시료는 사이클 특성이 증가하였다.

### 1. 서론

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 은 이론용량이 148 mAh/g이나 3.5~4.3V 사이에서 충·방전했을 때 실제 최대 용량은 100 mAh/g정도이다. 방전 용량은 코발트나 니켈 산화물보다는 낮지만 리튬이 추출 될 때의 전압은 4V 정도로 높고 다른 양극재료보다 가격이 싸며, 합성이 용이하고 환경문제를 감소시키는 장점이 있다[1].  $\text{LiCoO}_2$ 는 합성이 비교적 쉬운 것으로 알려져 있고 이미 상용화 되어 있으나, Co의 가격이 비싸고 독성을 가진다는 단점이 있다. 또한,  $\text{LiCoO}_2$ 는 이론용량이 274 mAh/g이지만 리튬 이온이 약 0.5  $\text{Li}^+$ /mol 이상 추출되었을 경우에는 구조적 제한 때문에 가역적인 리튬의 충전/추출된 양이 적어서 실제 최대 용량은 150 mAh/g 정도이다. 반면에  $\text{LiNiO}_2$ 는 합성 시에 Li와 Ni의 구조적 무질서화(disordering)로 인하여 이상적인 구조를 갖는 물질의 제조가 어려운 것으로 알려져 있다[2-7].

LiNiO<sub>2</sub>와 LiCoO<sub>2</sub>의 단점을 극복하기 위해서 이 두가지 산화물에 제2의 전이금속이온을 도핑(doping)한 고용체 재료인 LiMM'O<sub>2</sub> (M,M'=Co, Mn, Ni, Cr, V, Fe, W, Ta, Ti, Nb, ...)을 많은 사람들이 연구하고 있다.

본 연구에서는 고용량 양극재료를 합성하기 위하여 LiNi<sub>1-y</sub>M<sub>y</sub>O<sub>2</sub>(M=Al, Zn and Ti, 0.000≤y≤0.100)를 연소법(combustion method)으로 합성하여 그들의 전기화학적 특성을 조사하였다.

## 2. 실험

연소법에 의해 LiNi<sub>1-y</sub>M<sub>y</sub>O<sub>2</sub>(M=Al, Zn and Ti, y=0.000, 0.005, 0.010, 0.025, 0.050 and 0.100)를 합성하기 위하여, 출발 물질인 질산염과, 그 반응열이 미세한 분말 생성에 도움이 되는 열을 공급해주는 urea등을 각각의 조성에 따라 정량하여 교반기 내에서 균일하게 혼합하였다. 혼합된 액상의 시료를 400℃에서 전처리하여 분말을 생성시켰고, 750℃에서 36h 동안 하소하였다.

합성한 양극 산화물의 결정 구조 분석을 위해서 X-선 회절(XRD) 패턴(pattern)은 X-선 회절기에서 Cu-K<sub>α</sub>선을 사용하여 주사 속도 8°/min, 회절각범위 10°≤2θ≤80°에서 얻었다. 주사 전자 현미경(SEM)을 사용하여 시료 입자의 형태 및 크기를 관찰하였다. EPMA(Electron Probe Microanalysis, 전자빔 미세 분석)을 통하여 시료 내에 형성된 미세상을 분석하였다.

전기화학적 특성을 측정하기 위한 셀은 Ar가스가 채워져 있는 건조상자에서 제작하였다. 양극은 합성한 양극산화물, acetylene black, 그리고 NMP를 용매로 한 PVDF를 각각 85%, 10%, 5%의 무게비로 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 EC와 DEC가 부피비로 1:1인 유기용매에 1M LiPF<sub>6</sub>가 녹아 있는 전해질을 사용하였다.

전기화학적 특성을 조사하기 위하여 정전류 측정 시스템(galvanostatic measurement system)을 사용하여 상온에서 0.1C의 전류밀도로 전류를 흘려주면서 2.7-4.4V의 전압 영역에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

LiNi<sub>1.99</sub>M<sub>0.01</sub>O<sub>2</sub>(M=Al, Zn and Ti) 조성이 여러 조성 중에서 대체로 우수한 전기화학적 특성을 나타내었다.

Fig. 1은 연소법으로 합성한 LiNi<sub>1.99</sub>M<sub>0.01</sub>O<sub>2</sub>(M=Ni, Al, Zn and Ti)의 XRD pattern을 보여준다. M=Ni 시료는 R $\bar{3}$ m 구조를 보여주었다. Al, Zn 그리고 Ti가

치환된 경우에도  $R\bar{3}m$  구조를 보여주었으며 불순물은 관찰되지 않았다. 일반적인  $R\bar{3}m$  구조의 결정성 평가의 방법으로 사용되는 (006)/(102)와 (108)/(110) peak의 분리는  $M=Zn$ 을 제외한  $M=Ni, Al, Ti$  시료에서 확인되었다. 그리고 cation mixing의 정도는  $I_{003}/I_{104}$  값이 클수록 작다고 알려져 있는데  $M=Ni, Al, Zn, Ti$ 에서  $I_{003}/I_{104}$  값은 각각 1.18, 1.07, 1.11 그리고 0.97이었다.

Fig. 2는 연소법으로 합성한  $LiNi_{1.99}M_{0.01}O_2$  ( $M=Ni, Al, Zn$  and  $Ti$ )의 싸이클 수에 따른 방전용량의 변화를 보여준다. 초기방전용량은  $LiNiO_2$  시료가 189.3 mAh/g으로 가장 높았으며  $Ti, Zn$  그리고  $Al$ 을 치환한 순서로 각각 185.5, 176.1 그리고 162.1 mAh/g으로 감소하였다.  $LiNiO_2$  시료는 모든 싸이클 수에서 방전용량이 높았다.  $M=Ti$ 인 시료는  $Zn$  또는  $Al$ 을 치환한 경우보다 초기방전용량은 높았으나 싸이클 수 13번째부터는 다른 시료보다 방전용량이 작아져 싸이클 특성이 가장 나빴다.  $M=Al$  시료는 초기방전용량은 가장 낮았으나 싸이클 수 진행에 따른 방전용량 감소율이 다른 시료보다 작아서 싸이클 특성은 가장 우수하였다. 또한 결정성과 cation mixing의 평가에서  $M=Ni$ 을 제외한 경우에는 결정성이 나쁜  $Zn$ 와 cation mixing이 큰  $Ti$ 을 제외한  $Al$ 을 치환한 경우가 전기화학적 특성이 비교적 우수하다는 결론을 내릴 수 있다.

#### 4. 결론

고용량  $LiNi_{1-y}M_yO_2$  ( $M=Al, Zn$  and  $Ti, 0.000 \leq y \leq 0.100$ ) 양극재료를 합성하기 위하여 연소법을 사용하였다. 연소법에 의해서 미량 치환 합성된 시료들은 불순물이 관찰되지 않는  $R\bar{3}m$  구조였다.  $LiNi_{1.99}M_{0.01}O_2$  ( $M=Al, Zn$  and  $Ti$ ) 조성이 여러 조성 중에서 대체로 우수한 전기화학적 특성을 나타내었다. 초기방전용량은  $LiNiO_2$  조성이 189.3 mAh/g으로 가장 컸으며  $Ni$  대신에  $Al, Zn$  그리고  $Ti$ 를 치환한 경우에는 방전용량이 감소하였으나  $Al$ 을 치환한 경우에는 싸이클 특성이 개선되었다.

#### 감사의 글

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

#### 참고문헌

1. T. Ohzuku and A. Ueda, Solid State Ionics, 69, 201 (1994).
2. M.G.S.R. Thomas, W.I.F. David, J.B. Goodenough and P. Groves, Mat. Res. Bull., 20, 1137 (1985).

3. M. Broussely, F. Perton, J. Labat, R.J. Staniewicz and A. Romero, J.Power Sources, 43/44, 209 (1993).
4. M. Broussely, F. Perton, P. Biensan, J.M.Bodet, J. Labat, A. Lecerf, C. Delmas, A. Rougier and J.P. Pérès, J. Power sources, 54, 109 (1996).
5. T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama, Y. Iqakoshi and H. Komory, Electrochem. Acta, 38, 1159 (1993).
6. K. Brandt, Solid State Ionics, 69, 173, (1994).
7. B. Scrosati, J. Electrochem. Soc., 139, 2776 (1992).

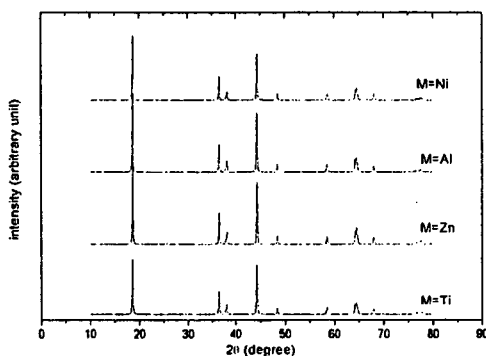


Fig. 1 XRD patterns of  $\text{LiNi}_{1.99}\text{M}_{0.01}\text{O}_2$  (M=Ni, Al, Zn and Ti).

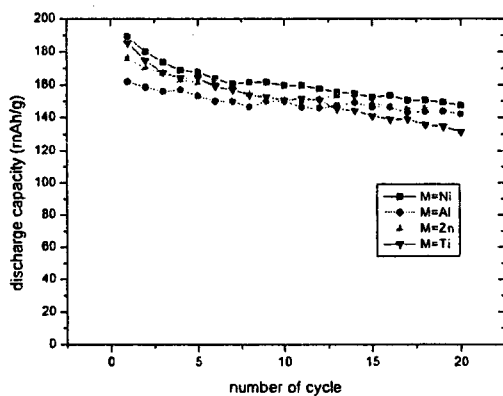


Fig. 2 Variations of discharge capacity with number of cycles for  $\text{LiNi}_{1.99}\text{M}_{0.01}\text{O}_2$  (M=Ni, Al, Zn and Ti).