

다황화암모늄에 의해 제조된 황화니켈을 이용한 리튬전지의 전기 화학적 특성 평가

유호석[†]

경운대학교 항공신소재공학과

Electrochemical Properties of Lithium Batteries with Nickel Sulfide by Ammonium Polysulfide

HO SUK RYU[†]

Deptment Advanced Aerospace Materials Engineering, Kyungwoon University, 730 Gangdong-ro, Sandong-myeon, Gumi 39160, Korea

[†]Corresponding author :
fangy@ikw.ac.kr

Received 8 November, 2021
Revised 13 December, 2021
Accepted 20 December, 2021

Abstract >> In the case of a metal sulfide electrode, it is used as an anode or cathode active material in a lithium battery. The reason is that the voltage exists between 0.8 and 2.0 V via lithium electrode and the discharge and charge capacity is high. In order to manufacture nickel sulfide for electrode, which are widely used, nano-nickel powder was sulfided using ammonium polysulfide, and single-phase NiS electrodes were manufactured through heat treatment. The prepared NiS electrode had a high initial capacity of 500 mAh/g or more, and was stabilized after 20 cycles to maintain a capacity of 400 mAh/g or more until 100 cycles.

Key words : Nickel sulfide(니켈 황화물), Ammonium polysulfide(다황화 암모늄), Lithium battery(리튬전지), Sulfide electrode(황화물 전극), Electrochemical property(전기 화학적 특성)

1. 서론

전기 자동차와 하이브리드 전기/플러그인 하이브리드 차량 등에 사용되는 전기 화학적 전원 요건을 충족하기 위해서는 기존의 리튬이온전지보다 더 높고 고성능을 가진 에너지 저장장치에 적합한 높은 에너지 밀도를 가진 전극의 개발이 필요하다. 또한, 리튬이온전지에 사용되는 양극활 물질인 코발트(Co)

등은 전이금속으로 값이 비싸고, 비친환경적이며, 에너지 밀도의 한계성을 가지고 있다. 그러므로 최근에는 코발트의 양을 줄이면서 니켈(Ni) 함량을 늘리는 방향으로 변화하고 있다¹⁾. 또 다른 방향으로서는 이론 용량이 크며, 자원이 풍부하여 가격이 낮다는 장점이 있는 전극 물질인 유황(S), 금속 황화물(MS)의 사용으로 접근하고 있다²⁾. 하지만 이들 전극 물질은 전압이 낮으며, 음극으로 사용하기에는 높고, 양극으로

사용하기에는 낮은 단점을 가지고 있으며, 유향 및 황화 전극의 실제 적용은 저속 성능 및 사이클 안정성에 의해 방해받고 있다.

그중 580-870 mAh/g의 높은 이론용량을 가지는 니켈 황화물(Ni_xS_y)은 높은 이론용량 때문에 리튬전지의 양극 활물질로 꾸준히 관심을 받고 있다³⁾. 하지만 활물질의 낮은 전기 전도도와 사이클에 따른 부피의 변화는 사이클 특성에 나쁜 영향을 미친다. 전극 물질의 나노화와 나노구조물의 경우 높은 표면 대 볼륨 비율, 바람직한 전기전도 특성, 이온 삽입/축소 및 기타 반응 시 볼륨 변화에 대한 높은 자유도 등의 장점을 제공하기 때문에 이러한 문제점을 해결할 수 있을 것이다. 기존에 이러한 연구를 위하여 볼 밀링^{4,6)}, 수열합성법^{7,9)}, 황화열처리^{10,11)} 등을 통하여 많은 연구가 진행되었으며, 이러한 방법들은 장시간의 제조공정과 정확한 조성의 활물질 제조가 어렵거나 복잡한 공정 등의 불편함을 가지고 있었다. 그러므로 나노 니켈 금속을 다황화암모늄을 이용하여 쉽게 황화 처리하여 나노 구조를 가지는 니켈 황화물을 제조하고 이를 이용하여 전기 화학적 특성을 평가하였다.

2. 실험

2.1 금속 황화물 제조

나노 니켈 분말(40-60 nm)을 다황화암모늄에 함침하고, 내부의 화학적 반응에 의하여 황화니켈 분말을 제조하였다. 제조되어진 물질은 세척을 한 후 완전하게 건조하여 분말을 얻었다. 건조 후 미반응 유향 등을 없애기 위해 400°C 온도로 가열하여 완전한 니켈 황화물이 생성될 수 있게 하였다.

2.2 금속 황화물의 분석

다황화 암모늄에 의하여 만들어진 니켈 황화물의 형상과 전기 화학적 평가를 위하여 주사 전자현미경(scanning electron microscope, SEM)과 X-선 회절 시

험기(X-ray diffractometer, XRD)를 이용하였다. 좀더 자세하게 제조되어진 물질의 크기와 형상을 확인하기 위하여 투과 전자현미경(transmission electron microscope, TEM)을 이용하여 명암상(image)과 구조에 대응하여 회절 되어 생긴 회절상(selected area diffraction pattern, SADP)을 관찰하였다.

2.3 금속 황화물 전극제조

제조되어진 니켈 황화물을 이용하여 전극을 제조하였다. 양극활 물질로는 제조된 나노사이즈 황화니켈을 사용하였으며, 도전재로는 아세틸렌 블랙, 결합재로는 폴리 비닐리덴 플ورا이드를 사용하였다. 양극활 물질과 도전제, 바인더는 수분과 불순물 제거를 위하여 전처리하였다. 전극에 사용된 물질의 무게 비율(wt%)은 활물질, 도전제, 바인더 순으로 70, 20, 10으로 하여 제조하였다. 혼합 슬러리를 제조하기 위해서는 바인더를 녹일 수 있는 용매인 N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP)을 이용하였으며, 균질한 혼합을 위하여 플레너터리 볼밀을 사용하였다. 제조된 슬러리는 알루미늄 집 전체 위에 고르게 도포하였다. 제조된 전극의 NMP 용매와 수분을 제거하기 위하여 제조 후 24시간 동안 60°C에서 건조되었다. 제조된 니켈 황화물 전극은 지름 1 cm의 원형의 형상으로 제조하였다.

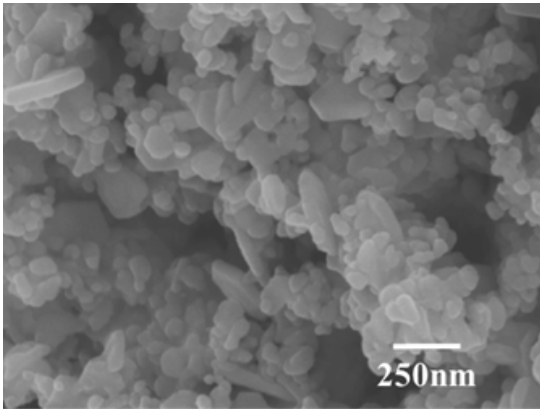
2.4 리튬/금속 황화물전지의 제조

전지의 구성은 음극으로는 리튬 금속을 사용하였으며 양극으로는 제조된 니켈 황화물 전극을 사용하였다. 전해질은 유기용액으로 tetra (ethylene glycol) dimethyl ether에 리튬염으로 1 M의 Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide를 용해해 제조하였다. 전지의 구성은 리튬/액체 전해질(분리막)/양극 순으로 적층하였다. 전기 화학적 실험을 위하여 코인셀을 이용하여 제조하여 평가하였다. 전해질의 제조와 전지 제조 과정은 아르곤 분위기의 글러브 박스 내에서 실시하였다. 조립된 전지는 전해질의 충분한

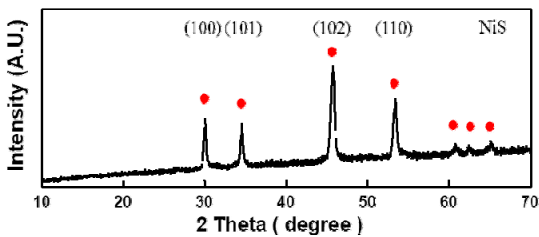
공급과 전지의 안정화를 위하여 3시간 이후에 전기 화학적 실험을 시행하였다.

2.5 리튬/금속 황화물전지의 평가와 분석

리튬/금속 황화물전지의 반응 전압영역과 충방전 거동을 관찰을 위하여 순환 전압전류법(cyclic voltammograms, CV)을 실시하였다. 전압 범위는 1 V에서 3 V로, 전압 변화속도는 0.1 mV/s로 하여 실시하였다. 리튬/금속 황화물전지의 배터리 특성(충-방전, 사이클 특성)은 정전류 충-방전에 의하여 평가되었다. 충-방전을 위하여 전류밀도는 생성된 전극 물질을 기준으로 하여 이론 용량 대비 0.2-1 C 사이의 전류를 변화시켰으며, 종지 전압은 충전 시 3 V, 방전 시 0.8 V로 하였다. 전기 화학적 평가는 25°C에서 실시하였다.



(a)



(b)

Fig. 1. (a) SEM image and (b) XRD result of prepared nano nickel sulfide

3. 결과 및 고찰

3.1 제조된 나노 니켈 황화물의 분석

3.1.1 SEM과 XRD

Fig. 1은 다황화암모늄에 의하여 만들어진 물질과 그 형상을 관찰하기 위한 SEM과 XRD 결과이다.

Fig. 1(a)의 SEM 이미지를 보면 60-250 nm의 입자들이 뭉쳐진 것을 관찰할 수 있다. 이러한 입자들의 모양은 원형과 타원형으로 관찰되었다. Fig. 1(b)의 XRD 결과에서는 다황화암모늄에 의한 유황이 관찰되지 않았으며, 반응하지 않은 니켈도 관찰되지 않았다. 이것은 400°C로 열처리 함에 따라 다황화암모늄에 의하여 생성될 수 있는 유황은 기화되거나 남아 있던 니켈 또는 니켈 황화물과 반응하여 없어졌다. 생성된 물질을 분석한 결과 NiS에 해당되는 피크가 관찰되었다. 이 결과는 이전에 Han 등⁶⁾이 필라멘트리 니켈을 사용하여 기계적인 볼밀링에 의해 제조된 니켈황화물(NiS)의 XRD 결과와 같이 나타났으며, 입자의 크기는 SEM 상에서는 비슷하게 나타났다.

SEM에 의해서 입자들이 뭉쳐있기 때문에 정확한 형상이나 입자의 크기를 측정하기 위하여 TEM을 이용하였다. 또한 전기 화학적 평가의 기준이 되는 생성된 물질을 정확하게 분석하기 위하여 SADP를 관찰하였다. Fig. 2는 제조된 니켈 황화물의 TEM 이미지와 SADP의 결과이다.

Fig. 2(a)의 TEM 이미지를 보면 50-150 nm의 입자들의 크기로 주로 나타내고 있다. 그러나 자세하게 살펴보면 실제로는 50-70 nm의 여러 입자가 뭉쳐

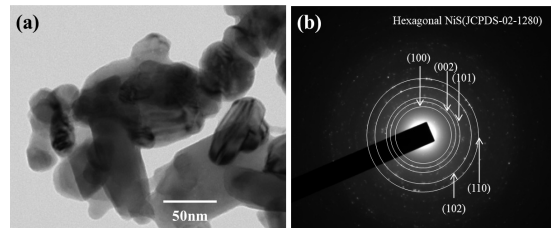


Fig. 2. (a) TEM image and (b) SADP result of prepared nano nickel sulfide

150 nm 이상의 입자처럼 나타나고 있음을 알 수 있다. 그러므로 황화처리 및 열처리를 통해 약 10-20 nm 정도 분말 입자의 크기가 증가된 것으로 보인다. Fig. 2(b)의 SADP의 결과를 보면 ring 패턴과 spot 패턴이 관찰되었으며 이를 분석한 결과 NiS가 생성된 것으로 관찰되었다. 그러므로 Li/NiS전지를 제조하였으며, NiS의 이론 용량인 580 mAh/g을 기준으로 하여 전기 화학적 평가 실험을 하였다.

3.2 제조된 나노 니켈 황화물의 전기 화학적 특성

3.2.1 순환전압전류법

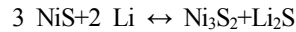
다황화암모늄을 이용하여 제조된 니켈 황화물 (NiS)를 양극활 물질로 사용하여 리튬/니켈 황화물전지의 충방전 거동을 알아보기 위하여 CV 실험을 하였다. Fig. 3은 1 V에서 3 V의 전압 범위 구간에서 전압 변화속도는 0.1 mV/s로 하여 실시한 CV 실험 결과이다.

Fig. 3에서 초기 방전에서 1.6 V와 1.25 V에서 환원 피크들(cathodic peaks)이 나타났으며, 충전 후에 다음 방전(두 번째 방전) 이후에는 전압이 약간 상승하여 1.7 V와 1.3 V에서 환원 피크가 관찰되었다.

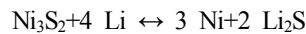
Han 등⁶⁾은 리튬/니켈 황화물전지의 방전거동에 관하여 다음과 같이 설명하였다.

방전 중에 1.7 V에서 발생하는 환원 피크는 다음

과 같은 반응이 일어난다.

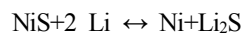


1.3 V에서 일어나는 방전 반응은 생성된 Ni₃S₂가 방전이 진행됨에 따라 음극에서 이동한 Li과 반응하여 다음과 같은 반응이 일어난다.



초기에 전압이 낮게 나타난 것은 전극과 전해질 사이의 계면 저항에 따른 전압 감소로 발생한다.

전체적인 방전 거동을 보면 다음과 같다.



충전 시 관찰되는 1.9, 2.2 V의 산화피크들(anodic peaks)은 각각 앞에서 일어난 방전 반응의 역반응이 일어나기 때문이다.

3.2.2 충 · 방전 곡선

다황화암모늄을 이용하여 제조된 니켈 황화물 (NiS)을 양극활 물질로 사용하여 리튬/니켈 황화물전지의 충방전 거동을 알아보았다. NiS 이론 용량인 580 mAh/g을 기준으로 하여 0.5 C-rate로 충방전 실험

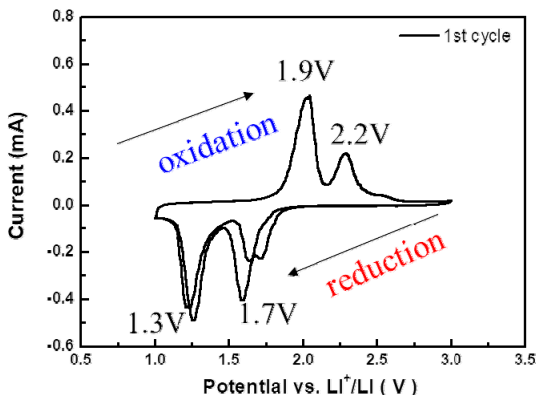


Fig. 3. Cyclic voltammetry of Li/NiS cell

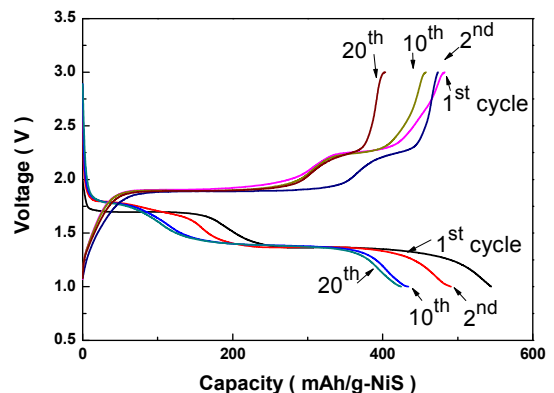


Fig. 4. Charge/discharge voltage profiles of Li/NiS cell at 0.5 C-rate

험을 하였다.

Fig. 4는 리튬/니켈 황화물전지의 충방전 거동을 나타내었다.

초기 방전 용량은 544 mAh/g을 나타내었으며, 초기 방전 곡선에서 보면 Fig. 3의 CV 곡선에서 나타나는 환원 피크와 같은 두 개의 전압 구간(1.7 V와 1.3 V)에서 평탄 구간이 나타나는 것 관찰하였다. 첫 번째 충전용량은 482 mAh/g을 나타내었으며, 방전과 같이 충전 시에도 CV 곡선의 피크와 같이 2개의 평탄 전압 구간(1.9 V와 2.2 V)이 나타나는 것을 관찰하였다.

사이클이 진행됨에 따라 용량이 감소되는 것을 관찰하였다. 두 번째 방전에서는 491 mAh/g, 10번째와 20번째에는 432, 424 mAh/g의 용량은 나타내었다. 그러므로 첫 방전에서 두 번째 방전에서는 용량의 감소가 약 9.7% 정도 감소하였으며, 2번째에서 10번째 방전까지는 용량의 감소도 10% 정도 발생하였으나 10번째 사이클 이후부터 20번째 사이클까지의 용량 감소는 1% 정도 감소하는 것을 관찰하였다. 즉 첫 번째 방전 이후에 급격하게 감소한 후 10번째 사이클 이후에는 안정화되는 것을 알 수 있다. 반대로 충전 시에는 두 번째 충전 용량은 473 mAh/g, 10번째와 20번째 충전용량의 경우 457, 403 mAh/g을 나타내었다. 충전의 경우 용량이 안정되는 것을 20사이클까지는 관찰되지 않았다.

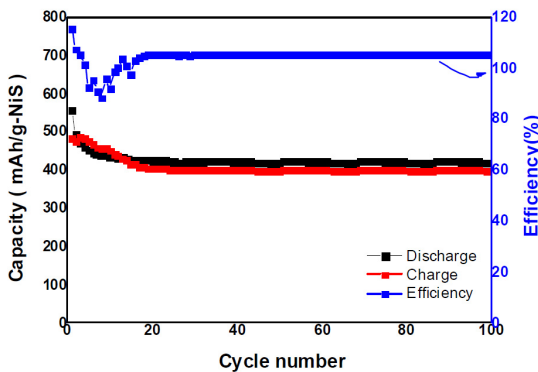


Fig. 5. Cycle life properties of Li/NiS cell at 0.5 C-rate

3.2.3 사이클 곡선

사이클 특성과 충방전 효율을 평가하기 위하여 0.5 C-rate로 100사이클까지 충방전 실험을 한 결과를 Fig 5에 나타내었다. 사이클의 진행에 따른 방전 용량의 변화를 보면 초기 사이클에서 급격하게 용량 감소를 나타내고 있으며 이후 점차 감소하여 10사이클 이후에는 그 감소량이 매우 줄어들며 이후 20사이클 이후에는 거의 감소가 나타나지 않는 것으로 관찰 되었다. 반면에 충전용량의 경우에는 초기부터 점차적으로 감소하여 20사이클 이후에는 용량의 변화가 일어나지 않는 것을 관찰하였다.

그 결과 효율을 보면 초기 20사이클 정도까지는 불안정하게 충방전 효율이 일어나다가 20사이클 이후에는 안정하게 충방전 효율이 나타나는 것으로 나타났다. 그 결과 20사이클 이후 안정된 용량의 경우 420 mAh/g으로 나타났다. 충전 시 초기 20사이클 정도까지는 용량이 감소하는 것을 관찰하였다.

기존의 연구 결과와 비교하여 보면 Han 등⁶⁾에 의해 제작되어진 메카니컬 볼밀링 법에 의하여 제작되어진 NiS 전극의 경우 상온에서 제작된 전기 화학적 특성과 유사하게 나타났으며, 볼밀링의 경우 12시간 동안 오래 해야 하는 단점이 있다.

Idris 등¹²⁾이 전자파에 의한 수열합성법을 이용하여 제조된 α -NiS- β -NiS의 경우와 비교해 보면 수열합성법으로 제조한 것은 짧은 시간 동안 합성은 가능하였으며, 초기 용량(580 mAh/g)은 높았지만 사이클 특성(320 mAh/g, 100사이클 후)은 낮게 나타났다.

다황화 암모늄을 이용한 리튬 전지용 니켈 황화물 양극물질(NiS)은 제조가 짧은 시간(4시간 이내)안에 제작이 가능할 뿐만 아니라 높은 초기용량과 우수한 사이클 특성이 나타났다.

4. 결론

짧은 시간 동안 니켈 황화물을 용이하게 제조하기 위하여 나노 니켈 분말을 다황화암모늄에 함침과 단일 조성을 위하여 열처리를 통하여 NiS 조성의 양극

활물질을 제조하였다. 이를 리튬전지용 양극활 물질로 활용하여 전기 화학적 성능을 평가한 결과 초기 용량은 544 mAh/g의 용량을 나타내었으며, 20사이클까지는 용량이 감소하였으며, 이 이후에는 안정이 되어 420 mAh/g의 용량을 100사이클까지 유지하는 우수한 전극 특성을 나타내었다.

후 기

이 연구는 2021년도 경운대학교 교내학술연구비 지원으로 연구되었습니다.

References

1. K. S. Lee, S. T. Myung, K. Amine, H. Yashiro, and Y. K. Sun, "Structural and electrochemical properties of layered Li [Ni_{1-2x}CoxMnx] O₂ (x = 0.1-0.3) positive electrode materials for Li-Ion batteries", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 154, No. 10, 2007, pp. A971-A977. Retrieved from <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2769831>.
2. K. Zhang, F. Chen, H. Pan, L. Wang, D. Wang, Y. Jiang, L. Wang, and Y. Qian, "Study on the effect of transition metal sulfide in lithium-sulfur battery", *Inorg. Chem. Front.*, Vol. 6, No. 2, 2019, pp. 477-481, doi: <https://doi.org/10.1039/C8QI01193A>.
3. J. Z. Wang, S. L. Chou, S. Y. Chew, J. Z. Sun, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, and H. K. Liu, "Nickel sulfide cathode in combination with an ionic liquid-based electrolyte for rechargeable lithium batteries", *Solid State Ionics*, Vol. 179, No. 40, 2008, pp. 2379-2382, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.09.007>.
4. S. C. Han, H. S. Kim, M. S. Song, P. S. Lee, J. Y. Lee, and H. J. Ahn, "Electrochemical properties of NiS as a cathode material for rechargeable lithium batteries prepared by mechanical alloying", *J. Alloys and Comp.*, Vol. 349, No.1-2, 2003, pp. 290-296, doi: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)00882-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)00882-4).
5. S. C. Han, H. S. Kim, M. S. Song, J. H. Kim, H. J. Ahn, and J. Y. Lee, "Nickel sulfide synthesized by ball milling as an attractive cathode material for rechargeable lithium batteries", *J. Alloys and Comp.*, Vol. 351, No. 1-2, 2003, pp. 273-278, doi: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(02\)01037-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(02)01037-X).
6. S. C. Han, H. S. Kim, M. S. Song, J. H. Kim, H. J. Ahn, and J. Y. Lee, "Charge-discharge mechanism of mechanically alloyed NiS used as a cathode in rechargeable lithium batteries", *J. Alloys and Comp.*, Vol. 361, No. 1-2, 2003, pp. 247-251, doi: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00380-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00380-3).
7. N. Mahmood, C. Zhang, and Y. Hou, "Nickel sulfide/nitrogen-doped graphene composites: phase-controlled synthesis and high performance anode materials for lithium ion batteries" *Small*, Vol. 9, No. 8, 2013, pp. 1321-1328, doi: <https://doi.org/10.1002/sml.201203032>.
8. D. Mondal, G. Villemure, and C. Song, "Synthesis, characterization, and evaluation of unsupported porous NiS sub-micrometer spheres as a cathode material for lithium batteries", *J. Applied Electrochem.*, Vol. 44, 2014, pp. 599-606, doi: <https://doi.org/10.1007/s10800-014-0658-2>.
9. T. S. Sonia, P. Anjali, S. Roshny, V. Lakshmi, R. Ranjusha, K. R. V. Subramanian, S. V. Nair, and A. Balakrishnan, "Nano/micro-hybrid NiS cathodes for lithium ion batteries", *Ceramics International*, Vol. 40, No. 6, 2014, pp. 8351-8356, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.041>.
10. S. Ni, X. Yang, and T. Li, "Fabrication of a porous NiS/Ni nanostructured electrode via a dry thermal sulfuration method and its application in a lithium ion battery", *J. Mater. Chem.*, Vol. 22, No. 6, 2012, pp. 2395-2397, doi: <https://doi.org/10.1039/C2JM15394G>.
11. G. B. Cho, S. M. Park, S. S. Jeong, K. W. Kim, and T. H. Nam, "Structural and electrochemical properties of thermal sulfurized Ni-Ti alloy for the integration electrode", *Materials Letters*, Vol. 60, No. 5, 2006, pp. 643-645, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.09.051>.
12. N. H. Idris, M. M. Rahman, S. L. Chou, J. Z. Wang, D. Wexler, and H. K. Liu, "Rapid synthesis of binary α -NiS- β -NiS by microwave autoclave for rechargeable lithium batteries", *Electrochimica Acta*, Vol. 8, 2011, pp. 456-462, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.09.066>.