

LiNiO₂의 합성 최적조건 확립 및 과량의 리튬함량과 Al 도핑이 전기화학적 특성에 미치는 영향

박기수 · 조명훈 · 박상호* · 선양국* · 이윤성** · 마사키 요시오** · 남기석†

전북대학교 공과대학 화학공학부
561-756 전주시 덕진구 덕진동 1가 664-14
*한양대학교 공업화학과
133-791 서울시 성동구 행당동 17
**사가대 학교 응용화학부
1 Honjo, Saga 840-8502, Japan
(2002년 5월 14일 접수, 2002년 11월 11일 채택)

Optimization of LiNiO₂ Synthetic Condition and Effect of Excess Lithium and Al Doping on Electrochemical Characteristics of the Lithium Nickel Oxides

Ki Soo Park, Myung Hun Cho, Sang Ho Park*, Yang Kook Sun*, Yun Sung Lee**,
Masaki Yoshio** and Kee Suk Nahm†

*School of Chemical Engineering and Technology, Chonbuk National University, 664-14, 1ga, Duckjin-dong,
Duckjin-gu, Jeonju 561-756, Korea*

**Department of Industrial Chemistry, College of Engineering, Hanyang University, 17 Haengdang-dong,
Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea*

***Department of Applied Chemistry, Saga University, 1 Honjo, Saga 840-8502, Japan*
(Received 14 May 2002; accepted 11 November 2002)

요 약

졸-겔법을 이용하여 LiNiO₂, Li_{1+x}NiO₂(x=0.00-0.05) 및 LiAl_yNi_{1-y}O₂(y=0.0-0.3)을 합성하였다. 우수한 전기화학적 성능을 보이는 LiNiO₂를 합성하기 위해 금속이온에 대한 아디프산의 몰비의 영향, 리튬의 함량, Al의 도핑의 영향을 실험하였다. 그 결과 합성된 LiNiO₂는 아디프산과 총 금속이온의 몰비가 1.0일 때 우수한 결정 특성을 나타내었다. 겔 전구체가 분해되는 동안 발생하는 기체를 분석한 결과 LiNiO₂의 결정성을 향상시키는데 산소가 매우 중요한 역할을 하는 것을 관찰하였다. 합성한 Li_{1+x}NiO₂는 모두 전형적인 층상구조를 나타내었으나 리튬함량이 증가하면 전기화학적 특성이 저하됨을 관찰할 수 있었다. Al을 도핑한 시료는 도핑되지 않은 LiNiO₂보다 초기용량은 낮지만 우수한 사이클 특성을 나타내었다. Al 도핑된 LiAl_yNi_{1-y}O₂는 고온에서도 전기화학적 특성이 우수함을 관찰할 수 있었다.

Abstract – LiNiO₂, Li_{1+x}NiO₂(x=0.00-0.05) and LiAl_yNi_{1-y}O₂(y=0.0-0.3) powders were synthesized using a sol-gel method. To synthesize LiNiO₂ with a good electrochemical performance, the experiments were carried out as function of the molar ratio of adipic acid to total metal ions, excess Li content, and Al doping. The synthesized LiNiO₂ powders showed a good crystal quality when the molar ratio of adipic acid to total metal ions was 1.0. The analysis of gas composition evolved during the decomposition of gel precursors revealed that oxygen played an important role in improving the crystal quality of LiNiO₂ powders. All the prepared Li_{1+x}NiO₂ powders had a typical LiNiO₂ layered structure, but the electrochemical performance was degraded with the increasing the lithium content. Al-doped LiAl_yNi_{1-y}O₂ powders were better than LiNiO₂ powders in cyclability though it showed a low initial discharge capacity. The Al doped LiAl_yNi_{1-y}O₂ powders presented a good electrochemical performance even at higher temperatures.

Key words: LiNiO₂, Excess Lithium, Al Doping, Sol-Gel

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: nahmks@kmoak.chonbuk.ac.kr

1. 서 론

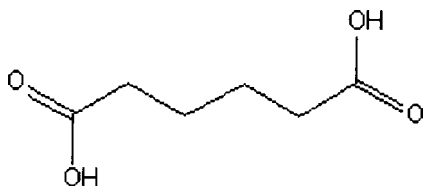
LiCoO₂와 LiNiO₂의 층상 리튬금속산화물은 리튬이차전지의 양극활물질로서 많은 관심을 끌고 있다[1-3]. LiNiO₂는 이론용량이 275 mAhg⁻¹로 높고 LiCoO₂보다 상대적으로 가격이 낮으며 친환경적이라는 이점 때문에 최근에 많은 연구가 진행되고 있다[4-6]. 그러나 LiNiO₂를 상용화하기 위해서는 여전히 해결해야 할 문제가 많이 있다. LiNiO₂의 실험적 방전용량은 이론용량에 비해 매우 낮은 약 140-150 mAhg⁻¹이다. 그 이유는 LiNiO₂ 합성시 양론비로의 합성이 난해함에 기인한다고 보고되고 있다[7]. LiNiO₂는 합성시 초기에 높은 온도에서 소결하는데 이때 낮은 증기압을 갖는 리튬이 휘발하여 LiNiO₂ 격자 구조 내에 리튬이 부족하게 되어 양론비로 합성이 되지 않아 $[\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_x]_{3b}[\text{Ni}_{1-x}]_{3a}[\text{O}_2]_{6c}$ 구조를 형성한다[3, 8]. 이러한 구조적 불안정성은 낮은 방전용량을 보일 뿐만 아니라 사이클이 진행됨에 따른 방전용량 감소를 가속화한다. 또 다른 문제는 리튬이온이 탈이 되는 동안 고 전위(>4.0 V vs. Li/Li)까지 충전을 하면 LiNiO₂이 상전이가 일어나서 NiO₂상이 형성된다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 고상법을 이용하여 초기 합성시 과량의 리튬을 첨가하여 초기에 부족한 양을 보충하기 위한 연구가 수행되어지고 있다[8-10]. 그러나 이 방법은 탈 이온 수를 이용하여 미 반응한 리튬의 제거하는 후처리 과정이 요구되고 있다. 졸-겔 방법은 리튬금속 산화물을 양론비로 합성하기 위하여 자주 이용되는 합성방법이다[11, 12]. 한편으로 LiNiO₂의 사이클 수명을 향상시키기 위하여 LiNiO₂ 구조내의 Ni를 다른 금속원자로 치환하여 $\text{LiM}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ (M=Al, Co, Ga, Mg, Ti...)를 제조하는 연구가 진행되고 있다[13-18]. 이러한 치환공정은 과 충전된 상태에서도 결정구조를 안정화하는 것으로 보고되고 있다.

본 논문에서는 LiNiO₂ 합성의 최적화를 위하여 졸-겔법을 이용하여 킬레이트제와 총 금속 이온의 몰비를 변화시켰고 과량의 리튬첨가 방법을 이용하여 양론비로의 LiNiO₂ 합성을 시도하였다. 또한 LiNiO₂의 방전용량 감소 정도를 줄이기 위하여 Al이 도핑된 $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ (y=0.1, 0.2, 0.3, 0.5)를 합성하였다. 합성된 시료의 구조적 특성과 전기화학적 특성은 상온과 고온(50 °C)에서 측정하였다.

2. 실험

2-1. 합성방법

$\text{Li}_{1+x}\text{NiO}_2$ (x=0.00, 0.01, 0.02)와 Al이 도핑된 $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ (y=0.0, 0.1, 0.3) 분말을 기준에 보고되어진 졸-겔법을 이용하여 합성하였다[10, 19]. $\text{Li}_{1+x}\text{NiO}_2$ 와 $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 를 합성하기 위한 출발 물질은 lithium acetate ($\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Kanto Chemical), aluminum nitrate($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Kanto Chemical) 그리고 nickel acetate($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Kanto Chemical)였다. 예를 들어 LiNiO₂의 경우에는 출발물질을 정확한 양론비로 정량하여 총 금속이온의 몰비가 Li:Ni=1:1이 되도록 하여 각각 400 ml의 증류수에 약 80-90 °C로 가열하면서 충분히 용해시켰다. 또한 킬레이트제(chelating agent)인 아디프산(adipic acid)을 총 금속이온에 대해 1:1이 되도록 정량하여 2l의 비이커에 있는 500ml의 증류수에 용해하였다. 이 때 킬레이트제에 대한 총 금속이온의 몰비의 최적화를 위해 두 물질의 몰비를 변화하면서 합성하였다. 용해된 킬레이트제를 80-90 °C로 가열시키면서 금속이온을 서서히 혼합하였다. 혼합된 용액은 아세트산(CH_3COOH)을 천천히 첨가시켜 pH를 2.5-3.5로 조절하였다. 이렇게 얻어진 혼합 용액을 청색



의 졸이 형성될 때까지 자석 교반기를 이용하여 약 10시간동안 가열하면서 교반한 후 졸에 존재하는 수분을 제거하기 위해 진공오븐에서 10시간 동안 더 건조시켜 겔을 얻었다. 이러한 겔의 합성 메커니즘은 다음과 같다.

위에 표현된 그림은 glycolic acid에 대한 구조식을 나타내었다. glycolic acid를 물에 녹일 경우 OH의 말단에서 H가 전이금속으로 치환되면서 겔이 형성된다. 이렇게 생성된 겔은 온도를 올림에 따라 탄소기가 사라지고 금속과 금속들이 서로 결합하여 원하는 구조인 LiNiO₂를 형성한다. 이렇게 제조된 겔 전구체에 포함되어 있는 유기 화합물을 제거하기 위해 1 °C min⁻¹의 승온속도로 450 °C까지 올린 후 10시간동안 공기 중에서 분해하였다. 이렇게 얻어진 분말을 관형로에서 산소를 흘리면서 10 °C min⁻¹의 승온속도로 750 °C에서 14시간동안 소결하였다.

2-2. 분석

합성된 시료의 정확한 조성비를 분석하기 위해 유도결합플라즈마(inductively coupled plasma, ICP)를 이용하였고 산소의 양은 질량분석기로 구하였다. 또한 양극활물질의 결정구조를 조사하기 위해 Cu-K α radiation을 이용한 X-선 회절 분석기(x-ray diffraction meter; XRD, Rigaku, 2 θ =10-80°, Step size=0.02)를 사용하였다. 시료가 합성되는 동안 수반되는 기체들의 영향성과 겔 전구체의 열적 영향성을 규명하기 위하여 4중 극자 질량분석기(quadrapole mass spectroscope, QMS, HAL2/511, HIDEN)와 열중량분석기(thermogravimetric analyzer, TGA) 및 시차열 분석기(differential thermal analysis, DTA)를 이용하였다. 4중 극자 질량분석기는 소성과정에서 겔 전구체가 분해되면서 발생하는 기체성분을 측정하기 위하여 이용되었고 이를 이용하여 LiNiO₂가 분해하는 동안 생성된 혼합 기체의 조성을 분석하였다. 4중 쌍극자 질량분석기는 상온과 10⁻⁵ torr에서 작동하였다. 이때 합성된 전구체 0.5 g을 관형반응기 중앙에 있는 시료 용기에 담아 실험하였다. 온도는 시료용기 바로 아래에 부착된 열전대를 이용하여 측정하였고 PID 온도조절기(proportional-integral-derivative controller)를 이용하여 5 °C min⁻¹의 속도로 온도를 증가하면서 QMS 측정을 하였다. 4중 쌍극자 질량분석기를 연결된 0.5 mm 직경의 석영모세관을 이용하여 반응기내의 기체를 채취하였다. 반응기와 QMS 시스템 사이의 압력차를 감소시키기 위하여 연결부에 2단 정밀 니들밸브를 사용하여 압력을 제어하였다. 분석하는 동안 반응기는 진공펌프를 이용하여 진공상태를 유지하였고 250 cm³ min⁻¹의 유량으로 반응기에 산소를 흘려주었다.

합성된 시료의 전기화학적 특성은 CR2032 coin-type cell을 제작하여 측정하였다. 이를 위해 Li metal/1M LiPF₆-EC/DMC/Li_{1+x}NiO₂(혹은 LiAl_yNi_{1-y}O₂)로 전지를 구성하였다. 양극은 활물질(20 mg), 도전제(13 mg), 결합제(teflon)를 정확히 정량한 후 물에 완전히 용해시킨 Teflon 결합제를 첨가하여 혼합하였다. 혼합된 재료를 집전체로 사용하기 위해 stainless steel(25 mm²)위에 300 kg cm⁻²의 압력으로 압착하여 제조한 후 진공오븐에서 200 °C로 5시간동안 건조하여 제조하였다. 음극과 기준전극으로는 99.999%의 lithium foil(Cyprus Foote Mineral Co.)을 사용하였고, 다공성 polypropylene 필름(Celgard 2,500)을 분리막으로, 전해질은 1 M LiPF₆-ethylene carbonate(EC)/dimethyl carbonate(DMC)(1:2 by volume)을 사용하였다. 전극은 아르곤이 충전된 glove box안에서 제작되었고, 전기화학 측정은 상온과 고온에서 실시하였다. 사이클에 따른 충·방전 실험은 전류 밀도가 0.4 mAcm⁻²(C/3)의 정전류 방식으로 실시하였다. 초기에 3.0-4.3 V(vs. Li/Li+)의 범위에서 충·방전을 반복하여 전기화학적 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 겔 전구체의 열분석

합성된 겔 전구체의 열적 특성을 관찰하기 위하여 겔 전구체를 총 금속 이온에 대한 아디프산의 몰비를 1.0으로 하여 합성한 후 합성된 시

료를 상온에서 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 의 승온속도로 가열하면서 TGA와 DTA를 측정하여 Fig. 1(a)에 나타내었다. 겔 전구체는 30-220과 220-390 및 390-500 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 무게감소가 관찰되었으며 약 500 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서는 더 이상의 변화는 보이지 않았다. 30-220 $^{\circ}\text{C}$ 의 구간에서의 무게감소는 수분의 증발에 의한 것이고 220-390 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위에서의 무게감소는 아디프산과 금속 acetate의 분해에 의해 발생하는 질량 감소에 기인한 것이다. 이 결과는 DTA상의 360 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서 나타난 발열 피크와도 잘 일치하고 있다. 이 온도구간에서 LiNiO_2 겔전구체는 40wt%의 질량 감소를 보였다. 390-500 $^{\circ}\text{C}$ 의 영역에서 보이는 질량감소는 잔존하는 유기물의 분해에 기인한 것으로 판단된다. 이러한 결과는 질량분석기를 이용하여 측정한 결과와 유사한 결과를 나타내고 있다.

3.2. 겔 전구체의 분해기체 분석

Fig. 1(b)는 4중 극자 질량분석기를 이용하여 온도에 따른 겔 전구체의 분해로 발생하는 기체의 분압을 측정하여 나타내었다. 전구체에 포함되어 있는 수분은 100 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 탈착되는 것을 관찰할 수 있었다. 합성을 위해 사용되었던 출발물질의 대부분은 400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 분해가 시작되었고 이것은 Fig. 1(a)의 TGA와 DTA 분석 결과와 잘 일치하였다. CO_2 와 H_2O 및 H_2 기체의 분압은 400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 크게 증가하였고, CO 의 분압은 CO_2 의 분압에 비해 매우 낮았다. 이렇게 생성된 가스는 출발물질과 킬레이트제의 분해로부터 발생하는 것으로 추정된다. 400 $^{\circ}\text{C}$ 로부터는 산소의 분압이 급속히 감소하였고, 400-700 $^{\circ}\text{C}$ 에서 산소의 분압이 낮은 수준으로 유지됨을 보였다. 또한 700 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서는 산소의 분압이 원래의 압력으로 회복되었다. 출발물질은 약 400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 CO_2 와 H_2O 로 분해가 시작되었는데 이는 산소의 존재 하에서 출발물질에 함유된

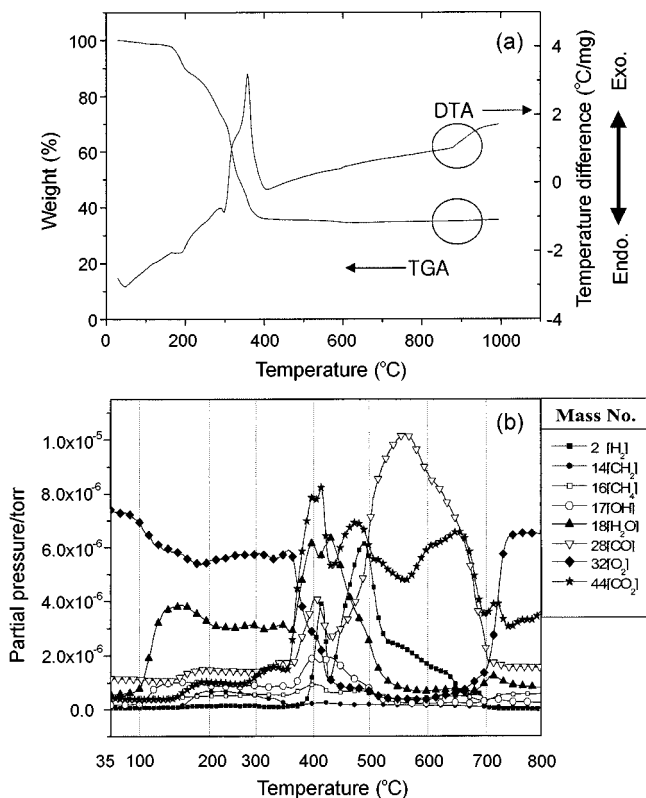


Fig. 1. (a) Thermalgravimetric and differential thermal analysis of the gel. The molar ratio of glycolic acid to the total metal ions was 1.0. (b) Plots of partial pressures of gaseous species evolved from LiNiO_2 gel precursor during calcination as a function of decomposition temperature.

탄화수소 물질이 산소로 산화되어 CO_2 와 H_2O 를 생성하는 것으로 추정된다. 결정화 공정에서 CO 와 CO_2 가 방출되는 것은 산소의 존재 하에서 표면에 흡착된 탄소의 산화에 기인하며 이러한 결과는 기존의 논문 [20-22]에서 보고한 바와 잘 일치하고 있다. 본 실험으로부터 결정화도를 향상하기 위해서는 최소한 온도를 700 $^{\circ}\text{C}$ 이상으로 올려야하고 LiNiO_2 의 합성에 산소가 매우 중요한 역할을 함을 알 수 있다.

3.3. 총 금속이온에 대한 아디프산의 몰비

LiNiO_2 의 구조적 차이와 형성기구에 대한 킬레이트제의 영향을 규명하기 위해 총 금속이온에 대한 킬레이트제의 몰비를 각각 0.5, 1.0, 1.5 및 2.0으로 조절하여 겔 전구체들을 합성하였다. Fig. 2는 산소분위기와 750 $^{\circ}\text{C}$ 에서 킬레이트제의 몰비에 따라 합성된 시료에 대한 XRD 패턴을 나타내고 있다. 합성된 시료의 XRD 패턴에서 (003)/(104) 피크의 강도비는 총 금속이온에 대한 킬레이트제의 몰비가 1.0일 때 1.67로 가장 높게 관찰되었다. 아디프산의 몰비가 1.0까지는 몰비가 증가할수록 결정성과 상대적 피크의 세기가 증가하였다. 그러나 더욱더 높은 몰비에서는 몰비가 1.0일 때 보다 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 합성반응에서 사용된 아디프산의 양에 따라 (003)/(104) 피크의 강도비가 다양하게 나타나는 것은 아디프산이 LiNiO_2 의 합성에 중요한 역할을 하는 것을 나타낸다. 아디프산은 킬레이트제로서의 기능뿐만 아니라 높은 온도를 수반하는 LiNiO_2 의 합성 반응을 가속화한다. 따라서 생성된 겔 전구체의 가교도와 반응열은 겔 전구체의 합성에 사용된 아디프산의 양이 증가할수록 증가한다. 가교된 겔 전구체는 양이온의 균일한 동일 상을 형성하고 소결하는 동안 불균일상을 형성하는 침전물의 생성을 억제하는 기능을 하며 이러한 기능은 LiNiO_2 의 결정성을 향상시킨다. 이것이 LiNiO_2 의 합성에 사용된 아디프산이 증가함에 따라 (003)/(104) 피크의 강도비를 증가시키는 원인으로 생각된다. 그러나 과량의 아디프산이 합성반응에 사용된다면 부정적인 효과를 발생할 것으로 생각된다. 과량의 아디프산은 짧은 시간동안 합성온도를 높은 온도로 상승시키고, 아디프산이 분해하는 동안 생성되는 유기구조체 기체가 증가하여 기상에서 산소의 분압이 급격히 감소시켜 결정성에 영향을 미치는 것으로 생각

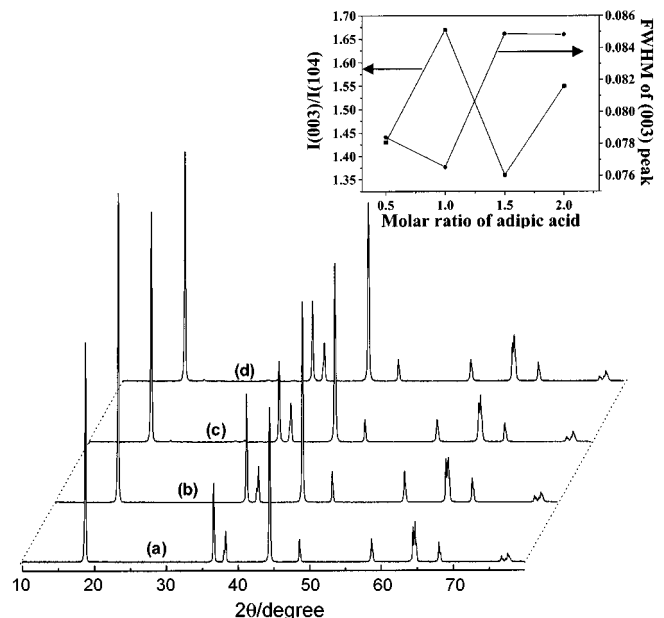


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of LiNiO_2 powders prepared at various molar ratios of adipic acid to total metal ions. (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 1.5, (d) 2.0. The gel precursors were calcined at 750 $^{\circ}\text{C}$ in O_2 . The upper inset showed the peak ratio of $I(003)/I(104)$ and FWHM of (003) peak as a function of molar ratio adipic acid.

된다. 이러한 증거는 아디프산의 몰비가 1.0이나 2.0일 때 (003)/(104) 피크의 강도비가 감소하는 것으로부터 알 수 있다. 이러한 결과는 초기에 LiNiO₂를 합성할 때 아디프산이 LiNiO₂의 결정구조 형성에 중요한 작용을 하는 것을 알 수 있다.

3.4. Li 과량의 Li_{1+x}NiO₂ 합성

합성 온도가 높으면 LiNiO₂에 함유된 Li이온이 높은 증기압으로 인하여 휘발하여 결정구조 형성시 구조적 결함을 유발하는 것으로 보고되어 있다[3, 20]. 이러한 현상은 LiNiO₂ 합성시 양론비로 합성을 어렵게 하여 결정구조의 결함을 유발한다. 또한 결정성의 저하는 전기화학적 특성을 저하한다. 최근의 연구 결과에 따르면 과량의 Li를 사용하여 합성한 전구체를 이용하여 LiNiO₂를 합성할 때 휘발된 Li를 보충하는데 효과적인 것으로 보고되고 있다[8, 21]. LiNiO₂의 초기 합성시 과량의 Li를 첨가(1.0, 1.01, 1.02, 1.03, 1.05)하면서 LiNiO₂를 양론비로 합성을 시도하고자 하였다. Fig. 3은 Li 함량에 따라 합성된 Li_{1+x}NiO₂의 XRD 패턴을 나타내었다. 합성된 모든 시료들은 공간군이 R $\bar{3}$ m인 전형적인 층상구조를 나타내었다. 그러나 (003)/(104) 피크의 강도비는 Li의 함량이 증가함에 따라 감소함을 관찰할 수 있었다. (003)/(104) 피크의 강도비는 Li의 함량이 1.0, 1.01, 1.02, 1.03, 1.05일 때 각각 1.5, 1.4, 1.38, 1.21, 1.14였다. 또한 x=0인 LiNiO₂의 XRD 패턴에서는 불순물과 관련된 피크는 나타나지 않았으나 Li의 함량이 1.01이상에서는 비교적 낮은 상대적 세기가 관찰되었으며 2 θ =22°와 30°에서 각각 LiOH와 Li₂CO₃에 관련된 불순물 피크가 관찰되었다. Fig. 3의 상단에 삽입된 그림은 Li함량에 따른 (003)/(104) 피크의 강도비를 나타내었다. Li의 함량이 증가됨에 따라 (003)/(104) 피크의 강도비는 감소하였다. 이러한 현상은 기존에 보고하고 있는 조성비에 따라 합성된 Li_{1+x}NiO₂(x=0.03, 0.05)의 결과와 유사하다[23]. (003) 피크는 층상 압입 구조(공간군: R $\bar{3}$ m)의 회절 패턴이고 (104) 피크는 층상 압입구조와 입방 압입구조(공간군: Fm3m)가 혼합된 회절 패턴을 나타낸다[24]. Ohzuku 등[25]은 합성된 시료의 (003) 피크와 (104) 피크의 세기비를 측정하여 결정성을 평가하

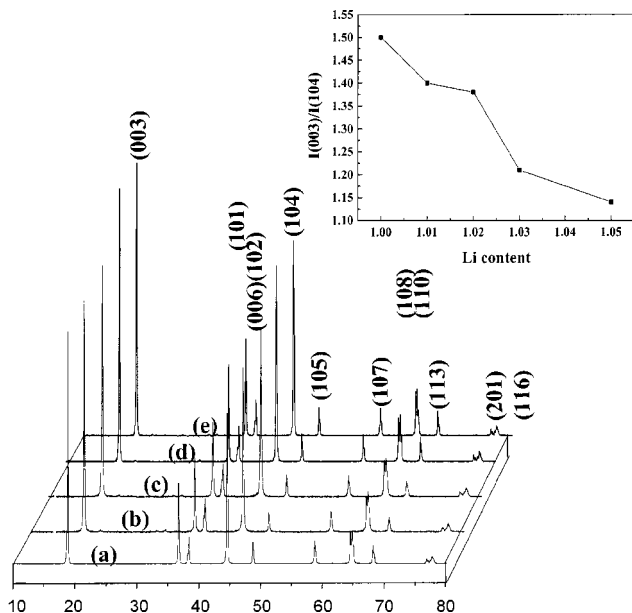


Fig. 3. X-ray diffraction patterns for Li_{1+x}NiO₂ powders prepared at various lithium contents. The gel precursors were calcined at 750 °C in O₂. (a) Li_{1.0}NiO₂, (b) Li_{1.01}NiO₂, and (c) Li_{1.02}NiO₂, (d) Li_{1.03}NiO₂, (e) Li_{1.05}NiO₂. The upper inset showed the peak ratio of I(003)/I(104) as a function of lithium content.

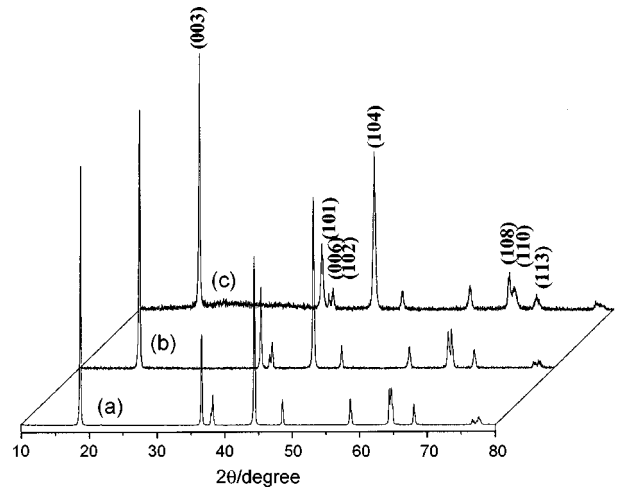


Fig. 4. X-ray diffraction patterns for LiAl_xNi_{1-y}O₂ powders prepared at various aluminum contents. The gel precursors were calcined at 750 °C in O₂. (a) Li_{1.0}NiO₂, (b) LiAl_{0.1}Ni_{0.9}O₂, and (c) LiAl_{0.3}Ni_{0.7}O₂. The upper inset showed the crystallite size as a function of aluminum content.

Table 1. Lithium content and lattice constants measured by ICP and Rietveld analysis, respectively

Normal composition	Lattice constants		Rexp	Rwp	Measured lithium content
	a(Å)	c(Å)			
Li _{1.00} NiO ₂	2.887	14.196	7.32	12.92	0.98
LiAl _{0.1} Ni _{0.9} O ₂	2.869	14.210	12.35	27.25	1.00
LiAl _{0.3} Ni _{0.7} O ₂	2.845	14.216	9.57	24.77	1.00

었다. 이들은 (003)/(104) 피크의 강도비의 감소는 Li자리에 Ni이 치환되어 입방 압입구조를 갖는 LiNiO₂를 형성하기 때문이라고 보고하였다. Fig. 2의 상단 우측에 삽입된 그림에서 (003)/(104) 피크의 강도비는 x의 값이 증가함에 따라 급격히 감소하였다. 따라서 과량의 Li 함량으로 합성된 시료들은 압입 입방구조가 증가하게 되어 전기화학적 특성이 저하될 것이라고 추정된다.

3.5. Al이 도핑된 LiAl_yNi_{1-y}O₂ 합성

LiNiO₂의 전기화학적 특성을 향상시키기 위하여 Ni 이온자리에 Al이온을 치환하였다. 양론비로 Al이 0.1과 0.2 및 0.3으로 합성된 시료의 실제 조성은 화학적 분석결과 각각 LiAl_{0.1}Ni_{0.9}O₂와 LiAl_{0.2}Ni_{0.8}O₂ 및 LiAl_{0.3}Ni_{0.7}O₂이었다. 따라서 졸-겔법으로 합성된 시료는 양론비로 정확히 합성이 되었음을 관찰할 수 있었다. Fig. 4는 LiAl_{0.1}Ni_{0.9}O₂와 LiAl_{0.3}Ni_{0.7}O₂의 XRD 패턴을 나타내고 있으며, 또한 치환된 시료와 비교를 위해 LiNiO₂의 XRD 패턴을 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 Al이 도핑된 시료들은 대부분 LiNiO₂ 구조와 매우 유사한 결과를 나타내었고 어떠한 불순물 피크도 관찰되지 않았다. 그러나 Al의 함량이 증가할수록(006) 피크가 낮은 회절각으로 이동하였고(110) 피크가 높은 회절각으로 이동하였다. 이러한 회절각의 이동으로 인하여 명확히 (006)(102) 피크와 (108)(110) 피크로 갈라짐이 발생하는 것을 관찰하였다. 더욱이 LiAl_yNi_{1-y}O₂에서 y가 증가할수록 (113) 피크의 폭이 넓어짐을 관찰할 수 있는데 이와 같은 현상은 기본구조인 LiNiO₂에서 미세한 응력을 생성하는 Ni 자리로 Al 이온이 치환되어 발생하기 때문이다[26]. LiAl_yNi_{1-y}O₂(y=0.1, 0.2, 0.3)의 격자상수 a와 c는 rietveld refinement에 의하여 계산하였고 화학적 조성과 함께 Table 1에 요약되었다. Table 1에서 Al의 함량이 증가할수록 a축은 감소하는 반면에 c축은 증가하는

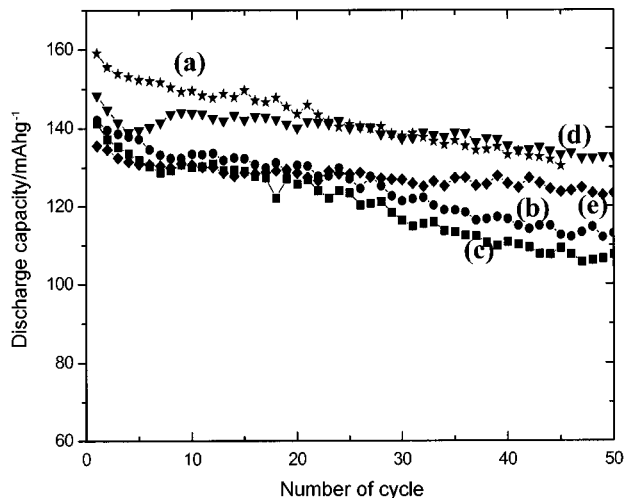


Fig. 5. Plots of specific discharge capacity vs. number of cycles for the Li/LiPF6-EC/DMC(vol. 1:2)/ $\text{Li}_{1+x}\text{NiO}_2$ (and $\text{LiAl}_x\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$) powders calcined at 750 °C in O_2 . Cycling was carried out galvanostatically at constant charge/discharge current density of 0.4 mAcm^{-2} between 3.0–4.3 V at room temperature: (a) $\text{Li}_{1.0}\text{NiO}_2$, (b) $\text{Li}_{1.01}\text{NiO}_2$, (c) $\text{Li}_{1.02}\text{NiO}_2$, (d) $\text{Li}_{1.0}\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_2$, and (e) $\text{Li}_{1.0}\text{Al}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$.

것을 관찰할 수 있었다. LiNiO_2 와 $\text{LiAl}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$ 의 격자상수 a는 각각 2.889 Å에서 2.885 Å으로 감소한 반면에 격자상수 c는 14.215 Å에서 14.215 Å으로 증가하였다. 이 때 격자상수에서 비등방성 변화는 층상구조의 전형적인 특징이다. 이에 대하여 Ohzuku 등[26]은 Al 이온에 의해 LiNiO_2 중에 존재하는 Ni 이온의 치환은 Li의 함량이 0.25가 될 때까지 a축은 짧게 c축은 길게 하는 결과를 이끌어낸다고 보고하였다.

3-6. 합성된 시료의 전기화학적 특성

Fig. 5는 졸-겔법으로 합성된 $\text{Li}_{1+x}\text{NiO}_2$ ($x=0-0.02$)와 $\text{LiAl}_x\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ ($y=0.1, 0.2, 0.3$)를 사용하여 제작된 Li/LiPF₆-EC/DMC/ $\text{Li}_{1+x}\text{NiO}_2$ ($\text{LiAl}_x\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$) 전지에 대해 사이클 수에 따라 상온에서 측정된 방전용량을 나타내었다. 이 전지는 0.4 mAcm^{-2} ($\text{C}/3$)의 정전류방식으로 3.0 V에서 4.3 V까지 측정되었다. LiNiO_2 와 $\text{Li}_{1.01}\text{NiO}_2$ 및 $\text{Li}_{1.02}\text{NiO}_2$ 의 초기 방전용량은 각각 160과 142 및 141 mAhg^{-1} 이었다. 또한 각각의 조성에 따라 비슷한 속도의 용량감소가 발생하여 50 사이클 후의 방전용량은 130과 112 및 107 mAhg^{-1} 이었다. Fig. 2에 삽입된 그림처럼 Li의 함량이 증가할수록 (003)/(104) 피크의 강도비가 감소함을 관찰할 수 있었다. 이러한 현상은 과량의 Li 함량으로 합성된 LiNiO_2 는 비록 합성된 모든 시료가 R3m으로 합성되었을 지라도 Li자리에 Ni가 치환되어 초기 방전용량감소를 일으키기 때문으로 사료된다. 또한 사이클이 진행됨에 따른 양이온 혼합으로 인해 구조적 전이를 유발할 수 있다. 따라서 과량의 Li로 합성된 LiNiO_2 에서 Li의 함량에 따라 구조에 많은 영향이 있음을 관찰할 수 있다. 또한 $\text{Li}_{1+x}\text{NiO}_2$ 에서 Li 함량의 증가는 Ni^{3+} 로부터 Ni^{2+} 로 산화수가 감소함을 의미하는데 이러한 현상은 Ni^{2+} 가 Ni^{3+} 보다 더욱 안정한 상이므로 LiNiO_2 가 전기화학적으로 불활성 상인 입방 암염구조를 갖게 한다[27]. 따라서 전기화학적으로 충·방전하는 동안 Li 이온의 이동을 방해하여 전지의 용량을 감소시킨다. Yamada 등[20]은 LiNiO_2 에서 Ni의 평균 산화수에 따른 초기 방전용량을 측정하였다. 그 결과 LiNiO_2 가 가장 결정성이 좋은 상태에서 Ni의 산화수와 일치하는 3.0일 때 가장 높은 초기 방전용량을 나타낸다고 보고하였다. 또한 Fig. 2에 보여지는 것과 같이 초기 방전용량감소는 LiOH 와 Li_2CO_3 같은 불순물이 형성되기 때문이라고 보고하고 있다. $\text{Li}_{1+x}\text{NiO}_2$ 의 용량감소는 Li 등이 보고한 것과 같이 충전하는 동안 Li 이온의 탈리에 의해 LiNiO_2 격자내의 NiO_2

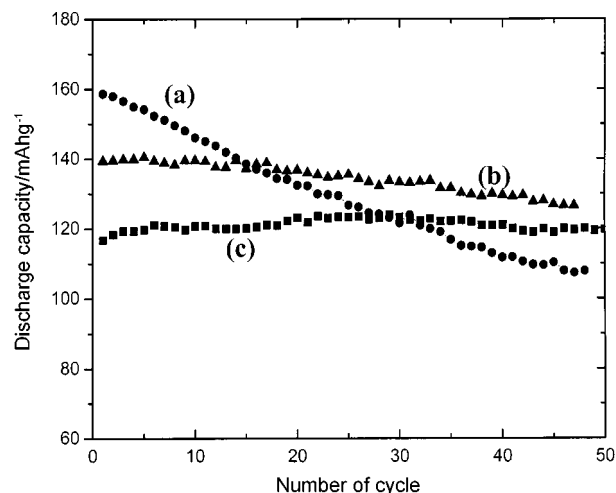


Fig. 6. Plots of specific discharge capacity vs. number of cycles for the Li/LiPF6-EC/DMC(vol.1:2)/ $\text{LiAl}_x\text{Ni}_y\text{O}_2$ powders calcined at 750 °C in O_2 . Cycling was carried out galvanostatically at constant charge/discharge current density of 0.4 mAcm^{-2} between 3.0–4.3 V at high temperature (50 °C). (a) $\text{Li}_{1.0}\text{NiO}_2$, (b) $\text{Li}_{1.0}\text{Al}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_2$, and (c) $\text{Li}_{1.0}\text{Al}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$.

층이 붕괴되기 때문이라고 보고하고 있다[28]. LiNiO_2 는 충전하는 동안 결정구조가 육면체에서 단사상으로 다시 2상의 육면체상으로 전이한 후 결국 단일상의 육면체상으로 전이하면 두 번째 육면체상은 c축이 수축하여 급속히 결정구조가 수축되는 두 지역에서 나타난다고 보고되고 있다. 이들은 이러한 현상이 LiNiO_2 결정 격자 내에서 NiO_2 층이 재결합하는 과정에서 일어난다고 제안하였다. 그리고 그와 같은 재결합은 비가역적인 구조적 전이의 원인이 될 수 있다고 보고하였다. $\text{LiAl}_x\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 에서 Al의 함량이 증가할수록 초기 방전용량은 감소하였다. Al 도핑된 시료의 경우 비록 초기방전용량이 도핑되지 않은 시료에 비해 낮은 지라도 방전용량 감소 억제 속도는 매우 향상되었다. LiAlO_2 와 LiNiO_2 는 등방 구조를 가지므로 LiNiO_2 에서 Ni자리에 Al 이온의 치환이 가능하다. LiNiO_2 의 과충전 상태에서는 Ni 이온들의 대부분은 불안정한 Ni^{4+} 로 존재한다. 이러한 상태는 Li 이온과 Ni 이온의 혼합에 의해 충·방전이 진행될 때 방전용량 감소를 유발한다. 그러나 Ni을 Al로 치환할 경우 삽입·탈리되는 Li 이온의 양이 제한되게 된다. 왜냐하면 Al 이온이 +3의 산화수로 존재하기 때문에 Ni^{4+} 가 전이하는 것을 억제할 수 있기 때문이다. 이러한 현상은 Al이 도핑된 $\text{LiAl}_x\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 의 초기 방전용량을 감소시킨다. 다른 연구자들은 $\text{LiAl}_x\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 의 초기 방전용량이 Al 함량이 증가함에 따라 급속히 감소하나 LiNiO_2 에 도핑된 Al은 LiNiO_2 구조의 안정성을 향상시킨다고 보고하였다[26, 30]. 그 이유는 Al-O의 결합 에너지가 512 kJmol^{-1} 로서 391.6 kJmol^{-1} 인 Ni-O의 결합에너지보다 높기 때문이다[31].

Fig. 6은 Li metal/1 M LiPF₆-EC/DMC/ $\text{LiAl}_x\text{Ni}_y\text{O}_2$ 전극에 대해 고온 (50 °C)에서 사이클 수에 따른 방전용량을 나타내었다. LiNiO_2 의 초기 방전용량은 160 mAhg^{-1} 이지만 방전용량 감소율은 상온에서 보다 높은 50 °C에서 더욱더 심하였다. 반면에 Al이 도핑된 $\text{LiAl}_x\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 전지는 낮은 초기 방전용량을 나타내지만 방전용량 감소율은 매우 작아 무시할 만했다. 즉 $\text{LiAl}_x\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 는 상온뿐만 아니라 고온에서 우수한 전기화학특성을 나타내는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 거동은 Fig. 7(a)와 (b)에 보여지는 것과 같이 50 °C에서 측정된 LiNiO_2 와 $\text{LiAl}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_2$ 에 대한 충·방전 곡선을 이용하여 명백히 설명된다. Fig. 7은 LiNiO_2 의 충·방전 곡선과 $\text{LiAl}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_2$ 의 충·방전 곡선이 많은 차이가 있음을 보여준다. 고온에서 LiNiO_2 의 충·방전 곡선은 전체적인 측정 전위구간에서 4개의 전위평탄영역을 가지고 있다. 이러한 경향은 충전하는 동안

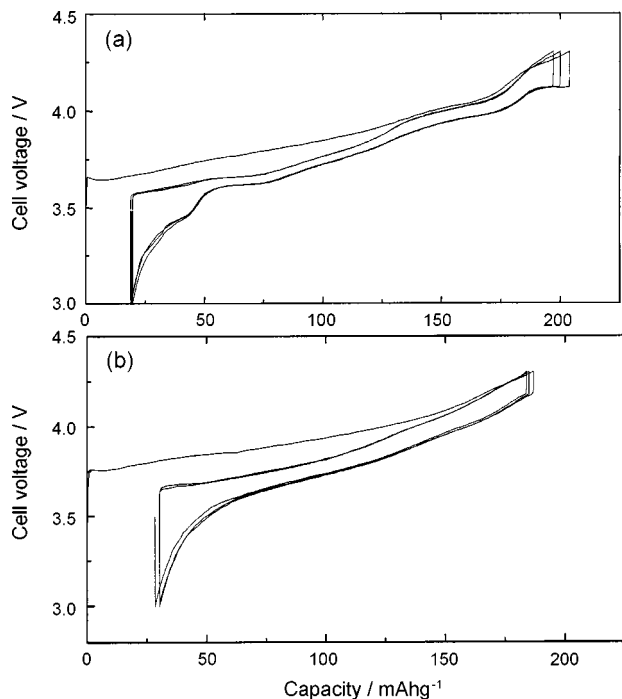


Fig. 7. Charge-discharge curves for (a) LiNiO_2 and $\text{LiAl}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_2$ measured at 50 °C.

발생하는 4단계로 발생하는 구조적 전이를 보고하는 문헌과 일치함을 알 수 있다. 4.0 V 근처에서 발생하는 전위평탄영역은 사이클이 진행함에 따라 방전용량이 감소하는데 이는 NiO_2 상이 형성되기 때문이다. 그러나 50 °C에서 측정된 $\text{LiAl}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_2$ 에서는 이 구간의 전위 평탄영역이 관찰되지 않았다. 과충전 전위구간에서 명백히 단조로운 곡선이 발생한 것으로 볼 때 Al이 도핑된 $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 는 상전이가 발생하지 않았고 단일상에서 Li 이온이 확산되었음을 확인할 수 있었다. Al이 도핑된 $\text{LiAl}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_2$ 는 LiNiO_2 의 구조적 안정성을 향상시키고 충·방전이 진행되는 동안 층상구조를 유지하게 하는 것을 관찰하였다. 이것이 고온에서 LiNiO_2 의 사이클 안정성보다 $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ ($y=0.1, 0.3$)의 사이클 안정성이 우수한 이유로 생각된다.

4. 결 론

충 금속이온에 대한 아디프산의 몰비에 따른 LiNiO_2 와 $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ ($x=0.00, 0.01, 0.03, 0.02, 0.05$) 및 Al 도핑된 $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ ($y=0.0, 0.1, 0.3$) 분말을 줄-겔법을 이용하여 합성하였다. TGA와 DTA 및 4중 극자 질량 분석기를 이용하여 분석해본 결과 소결하는 동안 모든 출발물질에 포함되어 있는 유기물은 500 °C 이하에서 분해되었다. 또한 높은 결정화도를 갖기 위한 최소한의 온도는 700 °C이고 LiNiO_2 의 합성에 산소가 매우 중요한 역할을 한다는 것을 관찰하였다. 최적의 LiNiO_2 를 형성하기 위한 충 금속이온에 대한 아디프산의 몰비는 1.0이었다. 과량의 리튬함량으로 합성된 모든 $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ 는 공간군이 $R\bar{3}m$ 인 전형적인 층상구조를 나타내었다. 그러나 Li의 함량이 증가함에 따라 (003)/(104) 피크의 강도비가 감소하여 전기화학적 특성이 저하됨을 관찰할 수 있었다. Al이 도핑된 $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 는 Al의 함량이 증가할수록 a축은 감소하는 반면에 c축은 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ 는 상온에서보다 고온에서 전기화학적 특성이 우수함을 관찰할 수 있었다. 비록 초기용량은 도핑되지 않은 LiNiO_2 보다 낮았지만 우수한 사이클 특성을 나타내었다.

참 사

본 논문은 2000년도 한국 학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었습니다(KRF-2000-E00079).

참고문헌

- Mizushima, K., Jones, P. C., Wiseman, P. J. and Goodenough, J. B., "Factors of Lithium Secondary Battery," *Mater. Res. Bull.*, **15**, 783(1980).
- Plichta, C., Salomon, M., Slane, S., Uchiyoma, M., Chua, B., Ebner, W. B. and Lin, H. W., "A Rechargeable $\text{Li/Li}_x\text{CoO}_2$ Cell," *J. Power Sources*, **21**, 25-31(1987).
- Dahn, J. R., Von Sacken, U. and Michel, C. A., "Structure and Electrochemistry of $\text{Li}_{1-y}\text{NiO}_2$ and a new Li_2NiO_2 phase with the $\text{Ni}(\text{OH})_2$ structure," *Solid State Ionics*, **44**, 87-97(1990).
- Delmas, C., "Design of Cathode Material for Lithium Battery," *Mater. Sci. Eng.*, **B3**, 97(1989).
- Wells, A. F., *Structural Inorganic Chemistry*, 5th ed., Oxford Science publications 577.
- Reimers, J. N., Li, W., Rossen, E. and Dahn, J. R., "Synthesis and Characteristics of LiNiO_2 ," *MRS Symp. Proc.*, **293**, 254(1980).
- Ohzuku, T., Komori, H., Nagayama, M., Sawai, K. and Hirai, T., "Electrochemical Characteristics of LiNiO_2 ," *Chem. Express*, **6**, 161(1991).
- Arai, H., Okada, S., Ohtsuka, H., Ichimura, M. and Yamaki, J., "Characterization and Cathode Performance of $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ Prepared with the Excess Lithium Method," *Solid State Ionics*, **80**, 261-269(1995).
- Arai, H., Okada, S., Sakurai, Y. and Yamaki, J., "Electrochemical and Thermal Behavior of $\text{LiNi}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Ti}$)," *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3117-3124(1997).
- Arai, H., Okada, S., Sakurai, Y. and Yamaki, J., "Thermal Behavior of $\text{Li}_{1-y}\text{NiO}_2$ and the Decomposition Mechanism," *Solid State Ionics*, **109**, 295-302(1998).
- Bach, S., Henry, M., Battier, N. and Livage, J., "Structural Change in $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ ($x=0.2$)," *J. Solid state chem.*, **88**, 325(1990).
- Yokokawa, H., Sakai, N., Kawada, T. and Dokiya, M., "Thermodynamic Stabilities of Perovskite Oxides for Electrodes and Other Electrochemical Materials," *Solid State Ionics*, **52**, 43-56 (1992).
- Ohzuku, T., Yanagawa, T., Kouguchi, M. and Ueda, A., "Innovative Insertion Material of $\text{LiAl}_{1/4}\text{Ni}_{3/4}\text{O}_2$ ($R\bar{3}m$) for Lithium-Ion(Shuttlecock) Batteries," *J. Power Sources*, **68**, 131-134(1997).
- Nitta, Y., Okamura, K., Haraguchi, K., Kobayashi, S. and Ohta, A., "Crystal Structure Study of $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$," *J. Power Sources*, **54**, 511-515(1995).
- Banov, B., Bourilkov J. and Mladenov, M., "Cobalt Stabilized Layered Lithium-Nickel Oxides, Cathodes in Lithium Rechargeable Cells," *J. Power Sources*, **54**, 268-270(1995).
- Nishida, Y., Nakane K. and Satoh, T., "Synthesis and Properties of Gallium-Doped LiNiO_2 as the Cathode Material for Lithium Secondary Batteries," *J. Power Sources*, **68**, 561-564(1997).
- Arai, H., Okada, S., Sakurai Y. and Yamaki, J., "Electrochemical and Thermal Behavior of $\text{LiNi}_{1-z}\text{M}_z\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Ti}$)," *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3117-3124(1997).
- Gao, Y., Yakovleva, M. V. and Ebner, W. B., "Novel $\text{LiNi}_{1-x}\text{Ti}_x/2\text{Mg}_x/\text{O}_2$ Compounds as Cathode Materials for Safer Lithium-Ion Batteries," *Electrochemical and Solid-state Letters*, **1**, 117-119(1998).
- Kwon, S. W., Hwang, S. T. and Park, S. B., "Rod-like Crystal Growth

- of β -LiAlO₂ by Sol-Gel Method and Hydrothermal Treatment,' *HWA-HAK KONGHAK*, **34**(3), 383-388(1996).
20. Yamada, S., Fujiwara, M. and Kanda, M., "Synthesis and Properties of LiNiO₂ as Cathode Material for Secondary Batteries," *J. Power Sources*, **54**, 209-213(1995).
 21. Wang, G. X., Zhong, S., Bradhurst, D. H., Dou, S. X. and Liu, H. K., "Synthesis and Characterization of LiNiO₂ Compounds as Cathodes for Rechargeable Lithium Batteries," *J. Power Sources*, **76**, 141-146(1998).
 22. Okada, M., Takahashi, K. and Mouri, T., "Synthesis and Electrochemical Characteristics of Li(Ni · M)O₂(M=Co, Mn) Cathode for Rechargeable Lithium Batteries," *J. Power Sources*, **68**, 545-548(1997).
 23. Lee, Y. S., Sun, Y. K., Nahm, K. S., "Synthesis and Characterization of LiNiO₂ Cathode Material Prepared by an Adipic Acid-Assisted Sol/Gel Method for Lithium Secondary Batteries," *Solid State Ionics*, **118**, 159-168(1999).
 24. Morales, J., Peres-Vicente, C. and Tirado, J. L., "LiNiO₂ as the cathode Material for Lithium Secondary Batteries," *Mat. Res. Bull.*, **25**, 623(1990).
 25. Ohzuku, T., Ueda, A. and Nagayama, M., "Electrochemistry and Structural Chemistry of LiNiO₂ ($R\bar{3}m$) for 4 Volt Secondary Lithium Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1862-1869(1993).
 26. Ohzuku, T., Ueda, A. and Kouguchi, M., "Synthesis and Characterization of LiAl_{1/4}Ni_{3/4}O₂($R\bar{3}m$) for Lithium-Ion(Shuttlecock) Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 4033-4039(1995).
 27. Kubo, K., Fujiwara, M., Yamada, S. and Arai, S., "Synthesis and Electrochemical Properties for LiNiO₂ Substituted by other Elements," *J. Power Sources*, **68**, 553-557(1997).
 28. Li, W., Reimers, J. N. and Dahn, J. R., "In Situ X-Ray Diffraction and Electrochemical Studies of Li_{1-x}NiO₂," *Solid State Ionics*, **67**, 123-130(1993).
 29. Lejus, A. M. and Collongues, R., *C. R.*, **254**, 2005(1962).
 30. Zhong, Q. and Sacken, U., "Crystal Structures and Electrochemical Properties of LiAl_yNi_{1-y}O₂ Solid Solution," *J. Power Sources*, **54**, 221-223(1995).
 31. Dean, J. A., *Langes Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill, Inc, 4th ed., 4.12-4.38(1992).