

졸-겔법을 이용한 초미세 LiCoO_2 분말 합성

선양국, 오인환*, 홍성안*
삼성화학중앙연구소, *한국과학기술연구원

Synthesis of ultrafine LiCoO_2 powders by the sol-gel method

Yank-Kook Sun, In-Hwan Oh*, and Seong-Ahn Hong*
Samsung Central Research Institute of Chemical Technology
*Division of Chemical Engineering, Korea Institute of Science and Technology

서론

충상구조를 갖는 LiMO_2 ($M=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{V}$) 는 높은 에너지 밀도를 갖는 리튬 이차전지의 정극 활물질로 많은 연구가 진행되어 왔다 [1-3]. 이 중에서 LiCoO_2 는 제조가 간단하기 때문에 다른 산화물보다 더 많은 연구가 진행되어 왔으며, 또한 최근에는 용융탄산염 연료전지의 대체 정극물질로 주목 받고 있다. LiCoO_2 분말을 얻는 가장 일반적인 방법은 각 성분의 수산화물 또는 탄산화물을 몰비로 혼합하여 하소 및 소결반응을 거친 고상법인데 [4], 이 방법의 단점은 균일한 상을 얻기 어렵고 5-10 μm 크기의 큰 분말입자와 넓은 입도 분포를 가지며 분말입자의 크기를 일정하게 제어하기 곤란하여 소결성이 떨어져 높은 소성온도와 긴 소성시간이 필요하다. 리튬전지가 높은 충방전 성능 및 신뢰성을 갖기 위해서는 정극 활물질 분말이 균일하고 좁은 입도분포를 갖고 또한 일정한 morphology를 갖는 것이 필요하다 [5]. 이를 위하여 습식법에 의한 분말제조가 이루어져 왔으며, 이중 졸-겔법은 균일하고 좁은 입도 분포를 가지며 높은 비표면적을 갖는 분말들을 낮은 온도와 짧은 시간에 제조할 수 있다. 본 연구에서는 초미세 LiCoO_2 분말을 졸-겔법으로 제조하여 물리화학적 특성을 고찰 하였다.

실험

Li, Co 질산염 및 polyacrylic acid 를 chelating agent를 사용하여 LiCoO_2 분말을 합성하였으며, 이 합성된 LiCoO_2 분말특성은 열분석, XRD, BET 및 SEM 으로 조사하였다.

결과 및 고찰

PAA 대 총금속몰비 1.5로 제조된 겔전구체의 300°C, 400°C, 550°C 및 600°C에서 1시간, 공기분위기하에서 열처리한 시편의 X-ray diffraction pattern을 Fig. 1에 나타내었다. 300°C에서 열처리한 경우, LiCoO_2 상 뿐만 아니라 약간의 불순물상이 관찰되었다. 400°C에서 소성한 시편은 거의 저온상의 LiCoO_2 가 생성되었다. 고온상을 갖는 LiCoO_2 는 550°C에서 생성되었으며, 600°C로 소성온도를 증가시키면 $2\theta = 38.4^\circ$ 와 59.5° 피크가 sharp하게 나타나는 고온상의 LiCoO_2 가 생성되었다. 이 결과는 900°C, 24시간 이상 소결해서 제조하는 고상반응법보다 본 연구방법으로 제조한 졸-겔법이 훨씬 낮은 소성온도와 시간이 걸린다는 것을 나타낸다. 이는 chelating agent로 PAA를 사용한 졸-겔법은 출발시료가 원자 크기로 균일하게 혼합되었고, 입자크기가 매우 작기 때문에 구조생성의 반응속도가 증가하여 소결성을 향상시켰기 때문이다.

PAA 대 총금속몰비 1.5로 제조된 겔전구체를 500°C, 550°C, 600°C 및 650°C의 소성온도에 따른 LiCoO_2 시료의 비표적 의존성을 Fig. 2에 나타내었다. 소성온도의 증가에 따라, 시료의 비표면적은 직선적으로 감소하였다. 본 연구방법으로 제조한 시료의 비표면적은 상업화 되어 팔리고 있는 Cyprus사 시편 ($0.21\text{m}^2/\text{g}$)보다 상당히 높았다. 예를 들어 550°C에서 소성한 고온상 시료의 비표면적은 약 $9.0\text{m}^2/\text{g}$ 으로 Cyprus의 그것보다 약 42배나 크다. 본 연구방법으로 제조한 졸-겔법은 고온 LiCoO_2 상 제조시 낮은 소성온도와 짧은 소성시간으로 높은 비표면적을 갖는 시료 제조가 가능하다.

겔전구체의 PAA 대 총금속몰비 변화에 따른 (이때 PAA 대 총금속몰비 = 0.5, 1.0, 1.5, 2.0) 시료의 XRD pattern을 Fig. 3에 나타내었다. 이때 각 겔전구체는 600°C, 1시간, 공기분위기하에서 소성하였다. 본 연구에서 실험한 시료는 PAA 대 총금속몰비 변화에 관계없이 HT- LiCoO_2 가 생성되었다. PAA 대 총금속몰비가 증가할수록 시료의 결정도는 증가하였다.

전술한 Fig. 3에 나타난 (a) ~ (d)의 각 분말을 이용하여, PAA 대 총금속몰비에 따른 비표면적 변화를 Fig. 4에 나타내었다. PAA 대 총금속몰비가 증가할수록 시료의 비표면적은 증가하였다. PAA 대 총금속몰비가 2일때의 비표면적은 $17.4\text{m}^2/\text{g}$ 이었으며, 이 값은 Cyprus사의 그것보다 83배였다. PAA양의 증가에 따라, 결정도와 비표면적이 증가하는 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. PAA는 chelating agent 뿐만 아니라 LiCoO_2 의 생성에 필요한

열을 공급한다. 겔전구체 제조시 더 많은 양의 PAA가 사용되면, cross-linked 겔전구체는 양이온의 mobility를 더 감소시키며, LiCoO_2 생성에 필요한 더 많은 반응열을 제공한다. 이는 PAA 양이 증가할수록 같은 소성온도에서 소성한 시료가 더 부풀어 오름을 관찰할 수 있다. 너무 많은 양의 PAA가 사용되면, PAA가 분해되는 동안 더 많은 양의 CO와 CO_2 가 발생되어 산소의 분압을 감소시켜 구조생성에 역효과를 일으킨다. 그 반면, PAA 양이 너무 적으면, 구조생성에 필요한 충분한 반응열을 제공하지 못한다. 본 연구명에서 실험한 PAA양은 이 범위에 들지 않아, 역효과를 관찰할 수 없었다.

PAA 대 총금속몰비 1.0 를 550°C 와 600°C 에서 소성한 시료의 SEM 사진을 Fig. 5에 나타내었다. 550°C 에서 소성한 시료의 표면은 입자 평균 크기 30 nm를 갖는 균일한 작은 입자로 구성되어 있었으며, 600°C 에서 열처리한 시료는 약간의 응집이 관찰되었으며 그 평균입경은 50 nm 였다. 초미세 분말과 큰 표면적을 갖는 이러한 분말은 리튬 2차전지와 용융탄산염 연료전지의 Cathode 물질의 전·자기, 전기화학적, 기계적 특성에 큰 영향을 미치는 중요한 요인이 될 것이다.

참고문헌

1. K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough, Mater. Res. Bull., 15, 783 (1980).
2. J. R. Dahn, U. V. Sacken, and C. A. Michel, Solid State Ionics, 4, 87 (1990).
3. C. Plichta, M. Salomon, S. Slane, M. Uchiyoma, B. Chua, W. B. Ebner, and H. W. Lin, J. of Power Sources, 21, 25 (1987)
4. J. N. Reimers and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc., 139, 2091 (1992).
5. N. Miyamoto and I. Tanabe, Denki Kagaku, 58, 663 (1990).

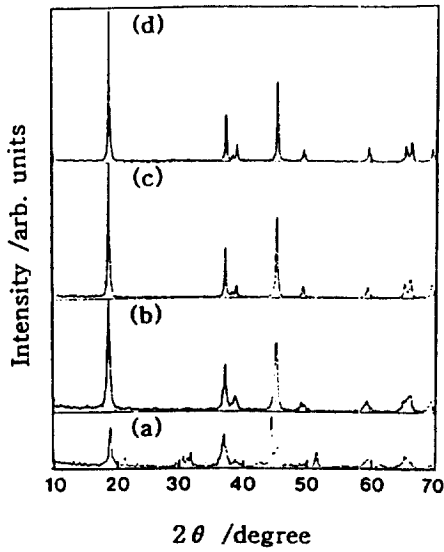


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of gel derived materials PAA/total metal molar ratio of 1.5 calcined at various temperatures : (a) 300°C, (b) 400°C, (c) 550°C, (d) 600°C.

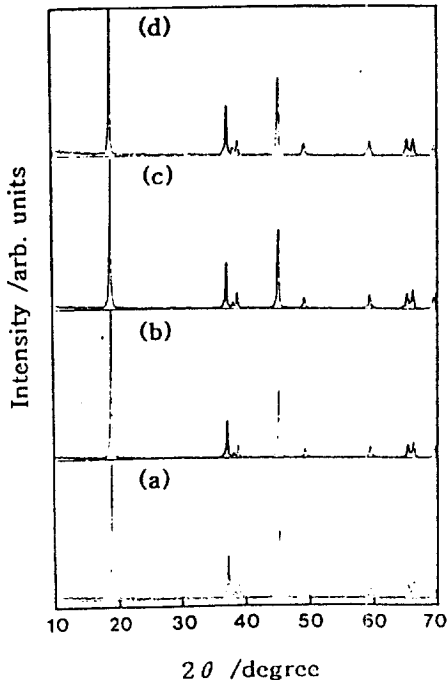


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of gel derived materials of various PAA/total metal molar ratio of 1.5 calcined at 600°C: (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 1.5, (d) 2.0

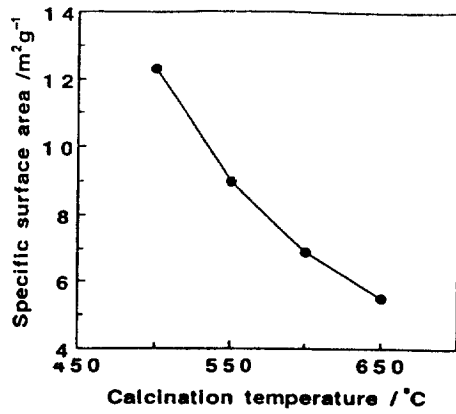


Fig. 2 Calcination temperature of specific surface area of LiCoO₂ preparing by PAA/total metal ions of 1.5.

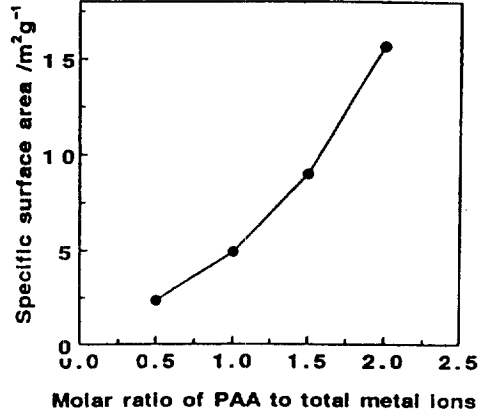


Fig. 4 PAA/total metal molar ratio dependence of specific surface area of HT-LiCoO₂ calcined at 600°C.

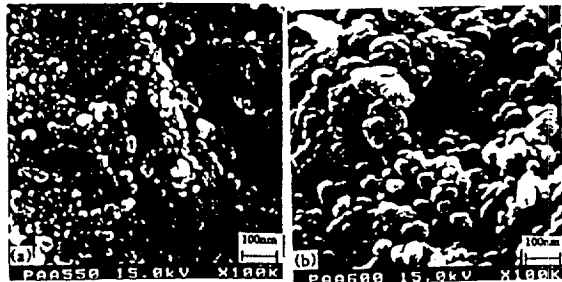


Fig. 5 Scanning electron micrographs of the powders calcined at (a) 550°C and (b) 600°C.