

## 초임계 수열합성법을 이용한 리튬니켈코발트옥사이드 ( $\text{LiNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_2$ ) 나노입자 합성에 관한 연구

오광석, 이은용, 이창하<sup>1</sup>, 임중성, 조원일, 이윤우\*  
 한국과학기술연구원 초임계 유체연구실, 연세대학교 화학공학과<sup>1</sup>  
 (ywlee@kist.re.kr\*)

### Preparation of ultra-fine lithium nickel cobalt oxide ( $\text{LiNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_2$ ) nano particles by hydrothermal synthesis in Supercritical Water

Kwang-Seok Oh, Eun-Yong Lee, Chang-Ha Lee<sup>1</sup>, Jong Sung Lim,  
 Won Il Cho, Youn-Woo Lee\*  
 Supercritical Fluid Research Lab., Korea Institute of Science and Technology,  
 Dept. of Chem. Eng., Yonsei University<sup>1</sup>.  
 (ywlee@kist.re.kr\*)

#### Introduction

개인용 컴퓨터, 캠코더, 휴대용 전화기 같은 개인 휴대 통신 기기에 사용되는 소형 2차 전지는 고 에너지 밀도화, 장수명화, 초소형화, 경량화, 안전성 확보, 환경친화성 보장 등의 조건이 점점 강화되고 있다. 현재 2차 전지는 음극재료나 양극재료에 따라 납축전지, 니켈/카드뮴 전지, 니켈/수소 전지, 리튬 2차전지 등이 있다. 특히 리튬 2차전지는 리튬의 낮은 산화환원 전위와 분자량으로 인해 에너지 밀도가 높고 작동 전압이 높을 뿐 아니라 우수한 보존 및 수명 특성을 보이는 등의 많은 장점을 지니고 있다. 최근 이러한 리튬 이온 2차 전지의 관심이 증대되면서 양극 물질에 대한 연구가 근래에 활발히 진행되고 있으며 그 중 Lithium cobalt oxide ( $\text{LiCoO}_2$ ), Lithium nickel oxide ( $\text{LiNiO}_2$ ), Lithium manganese oxide ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ), Lithium nickel cobalt oxide ( $\text{LiNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_2$ ) 등이 리튬이온 2차 전지용 양극 물질로 대두되고 있다. 특히  $\text{LiCoO}_2$ 는 이미 실용성이 입증 되어 상용화되었지만 Co의 가격이 비싸고 인체에 유해하다는 단점을 가지고 있다 [1-2]. 따라서  $\text{LiCoO}_2$ 를 대체할 수 있는 양극재료로써  $\text{LiNiO}_2$  와  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  등의 연구가 진행되고 있다. 그러나  $\text{LiNiO}_2$ 의 경우 열적 불안정성으로 인한 충방전 효율에 문제를 가지고 있기 때문에 이를 보완할 수 있는  $\text{LiNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_2$ 의 개발에 주력하고 있다.

일반적으로 금속산화물 제조 방법은 크게 고상법 (solid state method)와 sol-gel법 그리고 mechanical alloying (mechano-chemical synthesis) 등이 있으며 최근에 소개되고 있는 초임계수에 의한 수열합성법은 기존의 합성방법에 비하면 반응시간이 1분 이내로 짧고, calcination과 같은 열적 후처리가 필요 없는 등 시간과 에너지 면에서 매우 유리한 공정이라고 알려져 있다 [3].

본 연구에서는 초임계수 합성을 통하여 짧은 시간에 고순도의  $\text{LiNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_2$  fine particles를 연속적으로 생성하고, 제조된 입자의 크기 및 분포를 조사하여 경제적인 제조 공정의 가능성을 조사하는 데 있다.

#### Experimental

초임계 수열합성법을 이용한 lithium nickel cobalt oxide ( $\text{LiNi}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}_2$ ) 미세 입자 제조

에 이용된 실험장치는 Fig 1.에 나타내었다. 이 장치는 크게 시료주입부분 및 예열부분, 반응부분 그리고 입자 채취부분으로 구성되어있다. 본 연구에서  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 98+%),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, 98+%),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Yakure, 98+%)는 전구체로 사용되었으며 hydrogen peroxide (Junsei, 35%)는 산화제로 사용되었다. 증류수와  $\text{H}_2\text{O}_2$ 를 혼합한 용액은 고압펌프 (Diaphragm metering pump, PalsaFeeder Co. USA)를 이용해 반응기까지 이송하였고,  $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2)$  수용액과  $\text{LiOH}$  수용액은 각각의 고압펌프 (minipump, Milton Roy, USA)에 의해서 상온상태로 주입시켰다. 전체 시스템의 압력은 후방압력 조절기 (Back pressure regulator, 26-1721-24, Tescom Co)에 의해서 300 bar로 유지된다. 반응압력 및 반응 온도는 각각 300 bar, 400 °C로 유지시키면서 반응을 진행하였다. 반응기 다음에 연결된 열교환기를 이용하여 반응기에서 제조된 입자와 용액의 온도를 상온까지 하강시켰다. 합성된 입자는 금속필터 (Tee-type, 0.5  $\mu\text{m}$  element)를 이용하여 포집하였다.

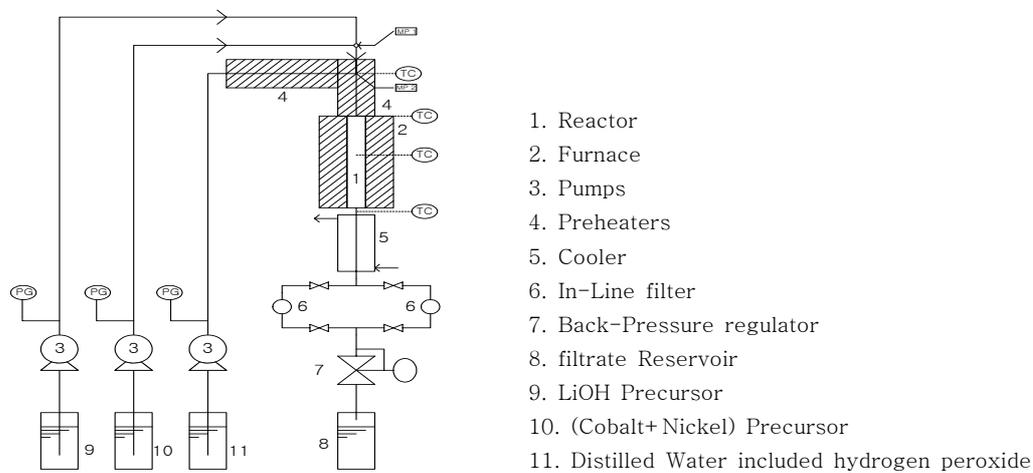


Figure 1. Supercritical water synthesis flow apparatus.

반응 압력 측정을 위하여 pressure gauge (MILLIPORE, max: 6000 psi)를 사용하였고 온도 측정을 위하여 inconel로 싸여진 K-TYPE thermocouple이 사용되었다. 이 반응기에서의 체류시간은 다음과 같이 계산되는데

$$\tau = \frac{V}{F \times \frac{\rho_{25^\circ\text{C}}}{\rho_{x^\circ\text{C}}}}$$

여기서 V는 반응기의 부피, F는 total flow rate,  $\rho_{x^\circ\text{C}}$ 는 x °C에서의 밀도를 나타낸다[4]. 이 반응기를 통하여 얻어진 입자의 모양과 크기는 전자현미경 (SEM)을 통하여 확인하였고 products의 crystal의 structure는 X-ray diffractionmetry (Cu K- $\alpha$ ) 을 이용하여 분석하였다.

## Results and discussion

Fig. 2는 본 연구에서 제조한 입자의 XRD 및 SEM images 이다. 반응온도 400 °C, 반응 압력 300 bar, 체류시간 1분이내의 조건에서 제조된 입자의 평균입자의 크기는 50 ~ 100 nm로 아주 미세하였다.

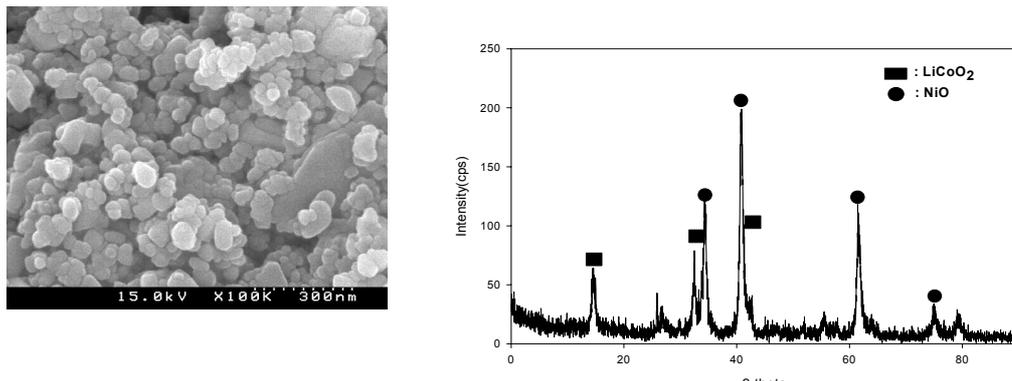


Figure 2. XRD and SEM images of nano-particles prepared.

XRD을 이용하여 분석한 결과 Fig 3.에서 볼 수 있듯이 LiCoO<sub>2</sub>와 NiO 입자가 주로 합성되었음을 알 수 있었다.

Fig. 3에서 보듯이 단일상의 LiCoO<sub>2</sub> 생성은 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>가 수화반응이 일어나는 도중 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 반응하여 Co<sup>+2</sup>가 Co<sup>+3</sup>으로 산화되어 Co(OH)<sub>3</sub>으로 되고 과량의 LiOH와 반응하여 물과 LiCoO<sub>2</sub>가 생성된다는 것을 알 수 있다. 즉 LiCoO<sub>2</sub>를 제조하기 위해서는 Co<sup>+2</sup>가 Co<sup>+3</sup>으로 산화되어야만 반응이 진행되는 것이다. 즉 Co의 경우에는 산화되어지는 경향이 비교적 온화한 조건에서도 이루어지기 때문에 손쉽게 LiCoO<sub>2</sub>를 얻을 수 있었다. 그 결과 Fig 3.에 XRD에 나타난 것처럼 CoO, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 없는 single phase의 LiCoO<sub>2</sub>를 얻을 수 있었다. 그러나 본 연구에서는 NiO와 LiCoO<sub>2</sub>만이 생성된 것으로 미루어 보아 Ni<sup>+2</sup>가 Ni<sup>+3</sup>으로 산화가 되지 않아 LiNi<sub>(1-x)</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 생성반응에 참여하지 못한 것으로 생각된다.

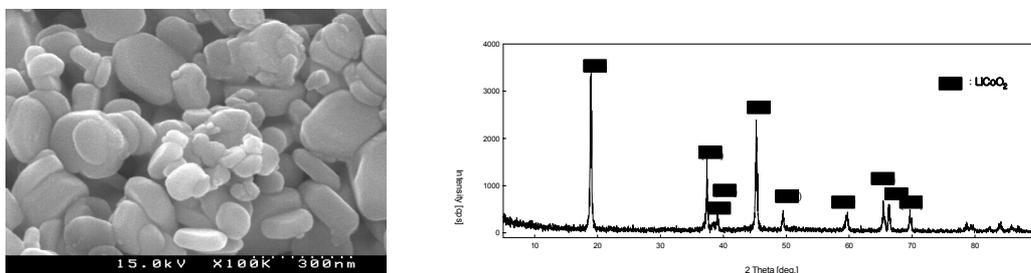
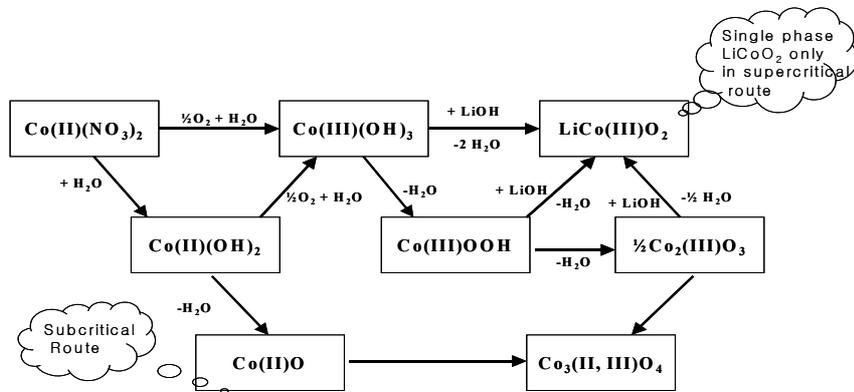


Figure 3. The chemical reaction formulas for synthesis, XRD and SEM images of LiCoO<sub>2</sub> nano-particles prepared

Fig 4.에서는 간단한 Lithium nickel oxide (LiNiO<sub>2</sub>)의 반응 메커니즘을 나타내었다. Ni(II)(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>가 수화반응으로 Ni(II)(OH)<sub>2</sub>로 되고 이것이 다시 탈수반응으로 NiO가 되는 반

응 및  $\text{Ni(II)(NO}_3)_2$ 가 산화제에 의해 산화되어  $\text{Ni(III)(OH)}_3$ 으로 되고 이것이  $\text{LiOH}$ 와 반응하면서 탈수 반응이 진행되어  $\text{LiNiO}_2$ 가 되는 반응경로를 보여준다. 본 연구 결과에서  $\text{LiNiO}_2$ 가 생성되지 않은 중요한 원인 중의 하나는 과량의  $\text{H}_2\text{O}_2$ 를 첨가했음에도 불구하고,  $\text{Ni}^{2+}$ 가  $\text{Ni}^{3+}$ 로 산화되기 쉽지 않기 때문으로 생각되어진다.

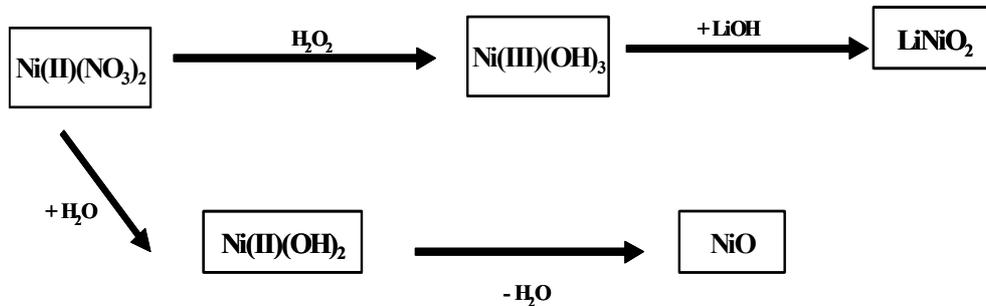


Figure 4. Reaction Route for synthesis of  $\text{LiNiO}_2$

### Conclusion

초임계 수(400 °C, 300 bar)에서 수열합성법을 이용하여 lithium nickel cobalt oxide 합성을 시도하였다. 그러나 Ni의 산화가 어려워 주로 NiO와  $\text{LiCoO}_2$ 이 생성되어지는 것을 볼 수 있었다. 이는 Co 보다는 Ni의 경우가 초임계수상태에서 산화가 되기 어려운 데에서 기인한다고 본다. 원하는 조성의 양극 산화물을 얻기 위해서 다양한 각도의 실험 방법이 수행되어야 할 것이다.

### Reference

1. P.N Kumta, D. Gallet, A.Waghray, G.E. Blomgren and M.P. Setter, "Synthesis of  $\text{LiCoO}_2$  powders for lithiumion batteries from precursors derived by rotary evaporation", J.Power Sour., 72, 91-98 (1998).
2. H. Arai, S. Okada, H. Ohtsuka, M. Ichimura, J. Yamaki, "Characterization and cathode performance of  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  prepared with the excess lithium method", Solid State Ion.,80, 261-269 (1995).
3. 이은용, 임종성, 김재덕 이운우, "초임계수에서의 수열합성법을 이용한 산화아연 미세입자 연속 제조", 화학공학의 이론과 응용, v.8 (1), 2029-32 (2002).
4. 이은용, 이창하, 임종성, 이운우,"초임계수에서 수열합성을 이용한 ZnO 미세 입자 연속 제조 및 mineralizer의 효과." ,화학공학의 이론과 응용, v. 8 no. 2, 5118-21 (2002).