

Synthesis and electrochemical properties of LiCoO_2 powders by urea hydrolysis

Yong Hee Jung, Kui Won Kang, Hun Cheong*, Ungyu Paik and Kwang Taek Hwang*[†]

Department of Ceramic Engineering, Graduate School in Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Whitewares & Structural Ceramics Division, KICET, Seoul 153-801, Korea

(Received September 21, 2004)

(Accepted November 3, 2004)

Abstract Lithium cobalt oxide (LiCoO_2) cathode powders for rechargeable battery have been successfully prepared using urea hydrolysis method. The obtained hydrolysis-derived precursors with different Li/Co molar ratio were calcined at various temperatures. Low temperature phase (LT- LiCoO_2) and high temperature phase (HT- LiCoO_2) were obtained after calcination at 500°C for 2 hr, and phase transformation from LT- LiCoO_2 to HT- LiCoO_2 was completely occurred over 700°C . The layered structure of LiCoO_2 was well developed with a rise in the calcination temperature. Charge-discharge test show that the lithium cobalt oxide with 1.2 molar ratio prepared at 800°C has an initial discharge capacity as high as 152 mAh/g, and the relatively stable cycling characteristic with 9.2 % of capacity fading was obtained after 40th charge-discharge test.

Key words Battery, Lithium cobalt oxide, Urea hydrolysis

우레아 가수분해법에 의한 리튬이차전지용 LiCoO_2 의 합성과 전기화학적 특성

정용희, 강귀원, 정훈*, 백운규, 황광택*[†]

한양대학교 일반대학원 세라믹공학과, 서울, 133-791

*요업기술원 도자·구조세라믹본부, 서울, 153-801

(2004년 9월 21일 접수)

(2004년 11월 3일 심사완료)

요약 우레아 가수분해법을 이용하여 리튬이차전지용 LiCoO_2 양극 분말을 합성하였다. Li/Co 몰 비가 다르고 가수분해에 의해 얻어진 전구체는 다양한 온도에서 열처리되었다. 저온상 LiCoO_2 (LT- LiCoO_2)와 고온상 LiCoO_2 (HT- LiCoO_2)는 500°C 에서 2시간 열처리 후 합성되었고, 저온상에서 고온상으로 상전이는 700°C 이상에서 완전히 일어났다. 열처리 온도가 증가함에 따라 LiCoO_2 의 층상구조가 잘 발달하였다. 충방전 실험결과 Li/Co의 몰비가 1.2이고 800°C 에서 열처리한 LiCoO_2 의 초기용량이 152 mAh/g으로 높았으며, 40회 충·방전 후에는 9.2%의 용량감소를 나타내는 상대적으로 안정한 충방전 특성을 나타내었다.

1. 서론

이차 전지 중 높은 전압과 높은 에너지 밀도를 가지는 리튬 이차전지는 현재 각종 휴대용 정보통신기기(노트북 PC, 휴대폰, PDA 등)와 전기, 전자제품(MP3, 디지털카메라, 캠코더 등)의 고성능, 경량화, 장기연속 사용을 실현시키는 가장 중요한 요소이며, 동 산업의 경쟁력을 좌우하는 핵심부품이다[1].

리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 전극에 대해 전위가 높고, 전기화학적용량이 높으며 비용량이 우수한 전이금속화합물인 LiCoO_2 가 주로 사용되는데 LiCoO_2/Li cell은 전지 전압이 4 V로 높고 이론에너지밀도도 1070 Wh/kg으로 높다[2]. LiCoO_2 는 cubic(LT- LiCoO_2)과 rhombohedral(HT- LiCoO_2)의 두 가지 결정상을 가진다[3]. 저온 결정상인 LT- LiCoO_2 는 spinel-like 구조(space group $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$)로 Co^{3+} 이온의 6%가 리튬자리인 octahedral (8a)자리에 존재하며, 층상구조와 스피넬의 중간상으로 충·방전 실험에서 HT- LiCoO_2 보다 낮은 방전용량을 나타낸다[4]. 고온 결정상인 HT- LiCoO_2 는 층상 구조(space group $\text{R}\bar{3}\text{m}$)를 가진다.

[†]Corresponding author

Tel: +82-2-3282-2464

Fax: +82-2-3282-2475

E-mail: kthwang@kicet.re.kr

현재 LiCoO_2 를 제조하는 방법에는 고상법, 액상법이 있으며 합성의 용이성과 가격의 저렴함 때문에 고상법이 가장 널리 활용되고 있다[5]. 산화물이나 탄화물 등을 사용하는 고상법은 낮은 반응성 때문에 불필요로 표면에너지를 증가시키거나, 900°C 이상의 높은 합성 온도에서 장시간 열처리에 의해 단일상의 HT- LiCoO_2 가 합성된다[5]. 액상법에는 졸겔(sol-gel)[6], 에멀전(emulsion)[7], 용융염(molten-salt)[8], 수열(hydrothermal)[2] 방법 등이 있다. 액상법에 비해 낮은 열처리온도와 짧은 유지시간이 장점이며, 입도 제어가 용이하고 나노 크기의 분말도 합성 가능하다.

본 연구에서 사용한 방법은 균일 침전법의 한 종류인 우레아 가수분해법으로 국부적인 침전을 피하기 위하여 적정한 화학반응에 의해 침전을 용액 내에서 균일하게 진행시키는 방법이다[9]. 용해도 한도까지 음이온종이 용액 내에 서서히 유입되기 때문에 침전물이 용액 내에서 동시에 그리고 균일하게 발생할 수 있는 장점이 있다. 균일침전에 의하여 얻어진 침전물은 저온에서 분해반응이 진행되고, 고효율인 양질의 세라믹 원료분말을 얻을 수 있다. 또 균일 침전법은 공존하는 불순물 원소의 공침을 일으키지 않고 침전생성이 이루어지므로 고순도 원료의 조제법으로 우수한 방법이다. 따라서 본 실험에서는 HT- LiCoO_2 단일상을 합성하고자 Li/Co 농도비와 열처리 온도를 변화시켰고, 합성된 분말을 이용하여 분체 특성 및 전기화학적 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1. LiCoO_2 분말의 제조 및 특성평가

출발원료로 lithium hydroxide($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 99% Showa), cobalt nitrates($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 97% Daejung), 우레아(H_2NCONH_2 , 99% Showa)를 사용하였으며, 조성은 Li_xCoO_2 로 Li의 양을 조절하여 x를 1, 1.1 그리고 1.2로 변화시켰다. 칭량된 원료를 알루미늄 도가니에 넣고 120°C 의 건조기에서 4시간 동안 반응시켜 전구체를 얻었다. 반응 후 얻어진 전구체는 전기로를 사용하여 800°C , 2시간 동안 공기분위기에서 열처리하였으며, 결정상을 확인하였다. Li/Co = 1.2일 때 미반응상이 존재하지 않았고 결정성이 가장 좋았으므로 Li/Co = 1.2의 전구체를 제조하여 열처리온도에 따른 결정상의 변화를 관찰하기 위해 500, 600, 700 그리고 800°C 에서 2시간 동안 열처리하였다.

전구체의 열적특성은 TG-DSC(TA Instruments, SDT Q600)를 사용하였으며, 1000°C 까지 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 조건으로 측정하였다. 합성 분말의 결정구조 분석을 위하여 X-선 회절분석기(Mac Science, M03XHF22)를 사용하였으며, 주사범위(2θ)는 10° 에서 70° 이고, 주사 속도는 $5^\circ/\text{min}$

이었다. 저온 및 고온상의 LiCoO_2 의 분석은 아르곤 이온 레이저($\lambda=514.5 \text{ nm}$)를 사용한 라만측정기(Renishaw 2000)를 사용하여 측정하였다.

2.2. 전극제조 및 셀 특성측정

얻어진 분말의 충·방전 시험을 위해 coin cell(CR 2032) 형태의 half cell을 제작하였으며, 양극은 몰비 Li/Co = 1.2이고 800°C 에서 2시간 동안 열처리한 LiCoO_2 분말을 사용하였고, 음극은 Li를 사용하였다.

양극은 LiCoO_2 85 wt%, 도전재(Super-P) 10 wt%와 유기용매인 NMP(n-methyl pyrrolidone)에 완전히 녹인 5 wt%의 결합제(PVDF)를 균일하게 혼합하여 슬러리를 제조 한 후, Al foil에 도포하여 110°C 건조기에서 충분히 건조하였고, 건조된 극판은 roll press에서 눌러 $60 \mu\text{m}$ 의 극판두께를 유지하였다. Separator는 celgard 2500, 전해액은 1 M의 LiPF_6 가 들어간 EC : EMC = 1 : 2를 사용하였고, coin cell 제조는 Ar 가스로 충전된 glove box내에서 시행하였다.

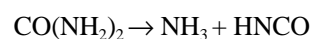
제조한 cell의 전기화학적 특성평가는 충방전 시험기(WBCS-3000, 원아텍)를 사용하여 정전류 인가법으로 측정하였고, 3~4.3 V의 전압범위에서 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1.0C 그리고 2.0C의 조건으로 전류를 바꿔가며 시험을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

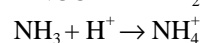
3.1. 우레아 가수분해

우레아 가수분해법은 요소가 물에 잘 녹은 후 가열에 의해 가수분해되고, 용액의 pH를 증가시켜 균일한 침전이 일어나게 된다. 이때 발생하는 가수분해는 70°C 이상에서 서서히 일어나다가 90°C 이상에서 빠르게 진행된다.

우레아의 분해과정을 살펴보면, 우레아는 가수분해로 암모니아와 HNCO로 분해된다[10].



산 또는 중성에서, HNCO는 NH_4^+ 와 CO_2 로 바뀌고, 암모니아는 수소를 얻어 NH_4^+ 로 변한다.



전체 계는 H^+ 를 잃고 OH^- 가 남아 pH가 증가한다. 이후 cobalt nitride는 남은 OH^- 와 반응하여 layered double hydroxides(LDHs)인 $\text{M}(\text{OH})_{2-x}(\text{NO}_3)_x \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (M = Co, Ni, Cu, Zn)를 생성한다[10].

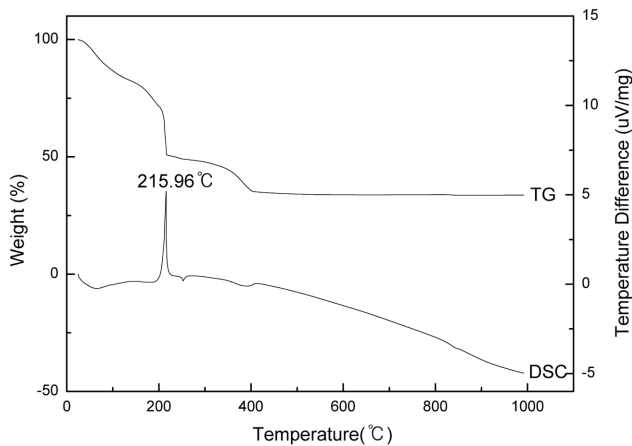


Fig. 1. TGA and DSC curves of the LiCoO₂ precursor prepared by the urea hydrolysis.

3.2. TG-DSC(열분석)

우레아 가수분해에 의해 준비된 LiCoO₂ 전구체의 열 분석 결과는 Fig. 1에 나타내었다. 승온속도는 열처리 승온속도와 같은 5°C/min이었다. 80~180°C 사이의 중량 감소는 흡착수가 증발하면서 나타났다. 210°C 부근의 발열피크는 Co(OH)_{2-x}(NO₃)_x·mH₂O가 산화되면서 Co₃O₄를 생성하기 때문이고, 이 때 무게감소는 N₂O, CO₂ 그리고 H₂O 등의 기체 발생에 기인한다. 250°C 부근의 흡열피크는 LiNO₃의 녹는점이고, 250~400°C 사이에서의 중량감소는 잔존하는 nitrate의 휘발이며, 400°C 부근의 약한 발열피크는 LiCoO₂의 형성에 의한 것이다.

3.2. LiCoO₂의 결정구조 분석

Li/Co의 몰 비를 변화시켜가며 800°C에서 2시간 동안 열처리한 LiCoO₂의 XRD회절 패턴은 Fig. 2에 나타내

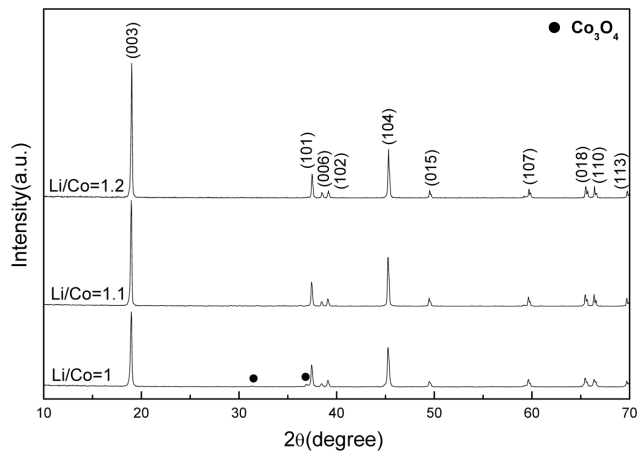


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of LiCoO₂ powders calcined at 800°C for 2 h with various Li/Co mole ratio.

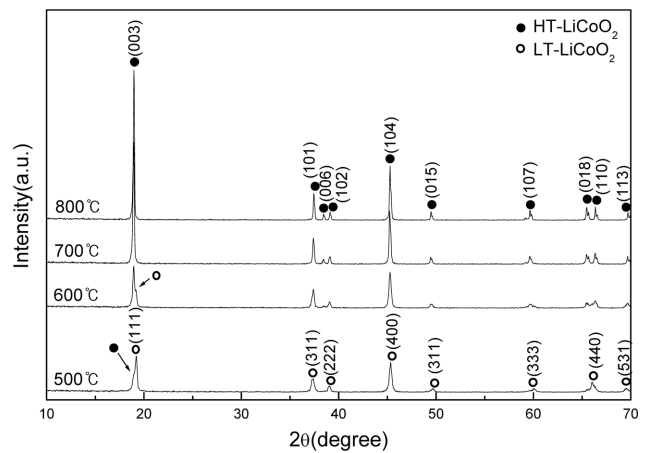


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of LiCoO₂(Li/Co = 1.2) powders calcined at various temperatures for 2 h.

었다. Li/Co의 몰비가 1일 때 미 반응 이차상인 Co₃O₄가 존재함을 확인 할 수 있었고, 과량의 Li이 첨가된 몰비 1.1, 1.2일 때 단일상의 LiCoO₂만이 존재함을 확인할 수 있었다.

Li/Co 비의 변화에 따라 안정된 상이 존재하는 범위, 즉 1.2로 고정하고 다양한 온도에서 열처리한 분말의 XRD를 측정하여 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 500°C 미만의 온도에서는 LiCoO₂가 합성되지 않고 Co₃O₄의 형태로 존재하다가 500°C에서부터 LiCoO₂가 합성되기 시작하여 LT-LiCoO₂와 HT-LiCoO₂ 두 상이 공존하였다. 온도가 올라감에 따라 LT-LiCoO₂는 감소하고 HT-LiCoO₂ 피크 강도가 증가하여 700°C 이상의 온도에서는 LT-LiCoO₂상이 사라지고 HT-LiCoO₂로 완전히 상전이한 것을 확인할 수 있었다. 이때 XRD의 회절패턴으로부터 I(003)/I(104)의 비는 열처리 온도가 700°C에서 800°C로 증가됨에 따라 2.31에서 2.76로 증가하였는

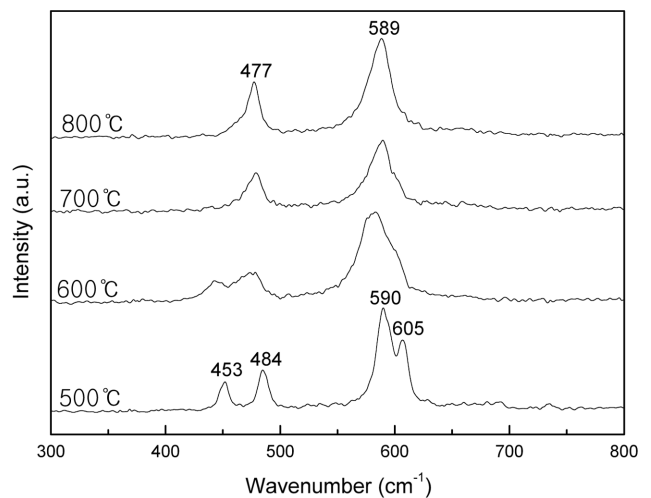


Fig. 4. Raman spectra of LiCoO₂(Li/Co = 1.2) powders calcined at various temperatures for 2 h.

데 이는 층상구조가 잘 발달되었음을 나타내며, 층상구조가 잘 발달한 양극분말은 우수한 전기화학적 특성을 가진다[4, 11].

앞의 XRD 회절 패턴 분석 결과(Fig. 2)로부터 I(003)/I(104)의 비가 가장 큰 시료, 즉 Li/Co 몰 비가 1.2인 시료를 다양한 온도에서 열처리한 분말의 라만 분석결과를 Fig. 4에 나타내었다. 500°C에서 열처리된 시료는 605, 590, 484 그리고 453 cm⁻¹의 네 개의 라만 밴드가 명확하게 나타나지만 온도가 증가하여 800°C에서는 589와 477 cm⁻¹의 두개의 강한 라만 밴드 만이 나타났다. 이때 605, 453 cm⁻¹가 LT-LiCoO₂ 상의 밴드이고 589, 477 cm⁻¹은 HT-LiCoO₂ 밴드이다[12]. 열처리 온도에 따른 XRD 분석 결과와 같이 라만에서도 온도가 증가함에 따라 LT-LiCoO₂가 사라지고 HT-LiCoO₂ 단일 상만이 합성되는 것을 확인하였다.

3.3. LiCoO₂의 전기 화학적 특성

Li/Co의 몰비가 1.2, 열처리 온도가 800°C에서 합성된 LiCoO₂를 양극 활물질로 사용하여 제조된 coin cell에서의 전압에 따른 방전 용량을 측정된 결과는 Fig. 5에 나타내었다. 3.0~4.3 V의 전위영역에서 0.2C의 전류밀도로 특성을 평가한 것으로, 초기 방전용량이 152 mAh/g으로서 상용 LiCoO₂와 비슷한 값을 얻었다. 40회 방전 이후에도 1회 방전과 비교하여 4.3~4 V 전위영역에서 전압 강하가 적었고, 3.8 V 부근에서 전압평탄화 구간이 안정되게 유지되었다. 또한 초기방전곡선의 방전 말단부에서 높은 potential을 유지하는 것을 확인 할 수 있다. 40회 방전용량이 138 mAh/g으로 초기 방전용량에 비해 9.2% 용량감소를 나타내었는데 이는 충방전에 따라 용량감소가 크지 않은 우수한 충방전 특성을 가지는 것으로 판단

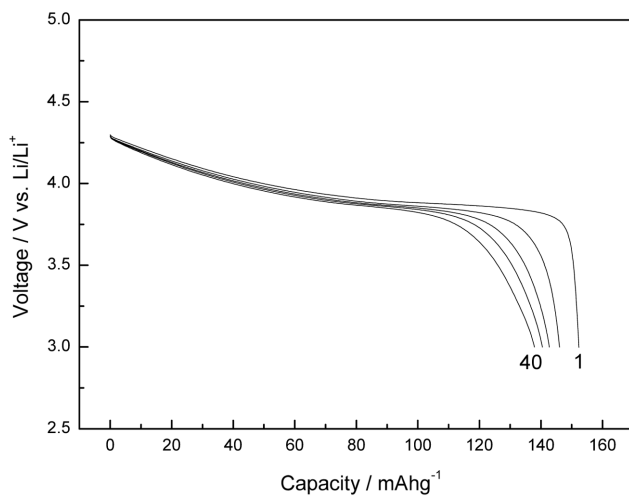


Fig. 5. Specific charge and discharge curves of the urea hydrolysis-derived LiCoO₂ powders calcined at 800°C for 2 hr.

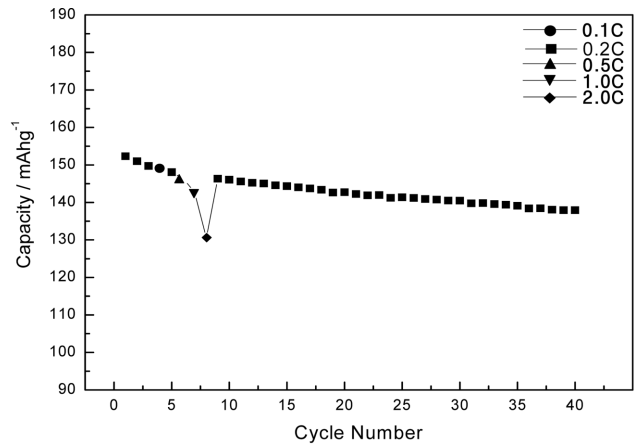


Fig. 6. Specific discharge capacity upon cycling for different discharge rates.

된다.

Li/Co의 몰 비가 1.2, 열처리온도 800°C에서 합성된 LiCoO₂의 양극 활물질을 사용하여 제조된 coin cell의 싸이클 특성은 Fig. 6에 나타내었다. 4회 0.1C, 6회 0.5C, 7회 1.0C 그리고 8회 2.0C이고 그 이외에는 0.2C로 측정되었다. 초기 1~3회 방전에서 용량감소가 크게 나타났지만, 이 후 9회 방전부터 40회까지는 완만한 방전 곡선을 보인다. 그리고 8회 2.0C 방전 이후 9회 0.2C 방전으로 돌아왔을 때 큰 용량의 변화가 없이 안정적인 방전을 하고 있는데 이는 전류밀도에 따른 가역성이 좋을 수 있다. Fig. 7은 Li/Co의 몰 비가 1.2이고 열처리 온도가 800°C에서 합성된 LiCoO₂의 C-rate 특성을 나타낸 것이다. 전류밀도가 커짐에 따라 방전용량은 줄어들었고 0.1C/2.0C의 방전용량비가 88%로 작게 나타났다.

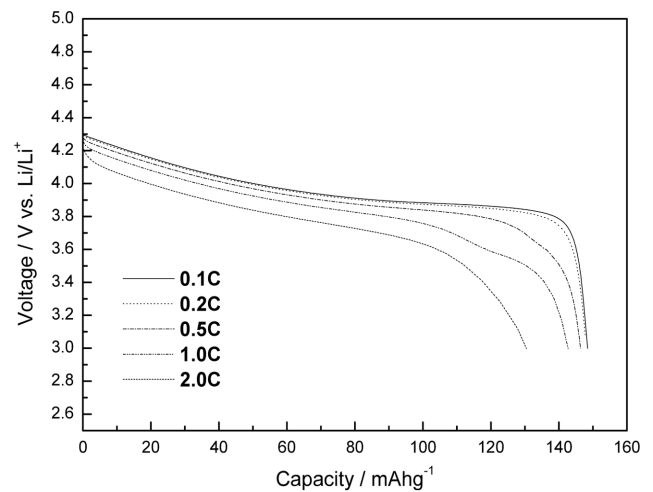


Fig. 7. Specific discharge curves of the urea hydrolysis-derived LiCoO₂ powders calcined at 800°C for 2 hr with different discharge rates.

4. 결 론

우레아를 이용한 가수분해반응으로 층상구조의 결정이 발달된 LiCoO₂를 합성할 수 있었으며, 층상구조의 발달 정도를 나타내는 I(003)/I(104)의 비가 2.76이었다. Li/Co 몰비가 1일때의 미 반응 물질인 Co₃O₄는 몰 비가 1.1 이상 일 때 사라졌고, 1.2일 때 가장 결정성이 좋은 LiCoO₂의 단일상만을 얻을 수 있었다. 열처리 온도에 따라 저온상이 고온상으로 전이하였으며, 700°C 이상에서 단일상의 HT-LiCoO₂ 분말을 얻을 수 있었다. Li/Co의 몰비가 1.2이고 800°C에서 열처리한 분말을 양극활물질로 사용한 충·방전 실험에서 초기용량 152 mAh/g의 높은 방전용량을 확인할 수 있었고, 40회 충·방전 후 용량감소는 9.2%로 우수한 충방전 특성을 나타내었다.

참 고 문 헌

- [1] Y.J. Oh and K.S. Yoo, "Electrical characteristics of Li(Mn_{1-δ}Nb_δ)₂O₄ cathode materials for Li-ion secondary batteries", J. Kor. Ceram. Soc. 35 (1998) 995.
- [2] A. Burukhin, O. Brylev, P. Hany and B.R. Churagulov, "Hydrothermal synthesis of LiCoO₂ for lithium rechargeable batteries", Solid State Ionics 151 (2002) 259.
- [3] E.I. Santiago, A.V.C. Andrade, C.O. Paiva-Santos and L.O.S. Bulhoes, "Structural and electrochemical properties of LiCoO₂ prepared by combustion synthesis", Solid State Ionics 158 (2003) 91.
- [4] S.G. Kang, S.Y. Kang, K.S. Ryu and S.H. Chang, "Electrochemical and structural properties of HT-LiCoO₂ and LT-LiCoO₂ prepared by the citrate sol-gel method", Solid State Ionics 120 (1999) 155.
- [5] E. Antolini, "LiCoO₂: formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties", Solid State Ionics 170 (2004) 159.
- [6] W.S. Yoon and K.B. Kim, "Synthesis of LiCoO₂ using acrylic acid and its electrochemical properties for Li secondary batteries", J. Power Sources 81 (1999) 517.
- [7] C.H. Lu and P.Y. Yeh, "Ultrafine lithium cobalt oxide powder derived from a water-in-oil emulsion process", J. Mater. Chem. 10 (2000) 599.
- [8] C.H. Han, Y.S. Hong, C.M. Park and K. Kim, "Synthesis and electrochemical properties of lithium cobalt oxides prepared by molten-salt synthesis using the eutectic mixture of LiCl-Li₂CO₃", J. Power Sources 92 (2001) 95.
- [9] Y.S. Ahn, M.H. Han and C.O. Kim, "Thermal decomposition and synthesis of yttrium iron garnet powder by homogeneous precipitation method", Kor. J. Mater. Res. 6 (1996) 275.
- [10] M. Rajamathi and P.V. Kamath, "Urea hydrolysis of cobalt(II) nitrate melts: synthesis of novel hydroxides and hydroxynitrates", Inter. J. Inorg. Mater. 3 (2001) 901.
- [11] C.H. Lu and P.Y. Yeh, "Microstructural development and electrochemical characteristics of lithium cobalt oxide powder prepared by the water-in-oil emulsion process", J. Euro. Ceram. Soc. 22 (2002) 673.
- [12] W. Huang and R.R. Frech, "Vibrational spectroscopic and electrochemical studies of the low and high temperature phases of LiCo_{1-x}M_xO₂ (M = Ni or Ti)", Solid State Ionics 86 (1996) 395.