

Synthesis and characterization of LiCoO₂ thin film by sol-gel process

Tae-Ho Roh, Seog-Joo Yon and Tae-Seog Ko[†]

Department of Gem and Precious Metal, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

(Received April 28, 2014)

(Revised May 19, 2014)

(Accepted May 30, 2014)

Abstract LiCoO₂ thin film has received diverse attention as cathodes material of thin-film micro-batteries. In this study, LiCoO₂ thin films were synthesized on Au substrates by sol-gel spin coating method and an annealing process. Their structures were studied using X-ray diffraction and Raman Spectroscopy. The particle morphologies of these thin films were observed by Scanning electron microscope. From the results of X-ray diffractometry and Raman Spectroscopy analyses, it was found that as-grown films had the structure of spinel (LT-LiCoO₂) and layered-Rock-salt (HT-LiCoO₂) at 550°C and 750°C respectively. The annealed films at 650°C were presumed to be the mixed state of these two types. Through the scanning electron microscope, It was estimated that the particle size in as-grown films at 750°C, were larger crystalline particle than in those at the other lower temperature and well distributed in the film.

Key words Sol-gel, LiCoO₂, Synthesis of thin film

Sol-gel법에 의한 LiCoO₂ 박막의 합성과 특성평가

노태호, 연석주, 고태석[†]

동신대학교 보석귀금속학과, 나주, 520-714

(2014년 4월 28일 접수)

(2014년 5월 19일 심사완료)

(2014년 5월 30일 게재확정)

요약 LiCoO₂는 박막 배터리의 양극재료로써 많은 관심을 받고 있다. 본 연구에서는 스핀 코터를 이용한 졸-겔 합성 공정과 열처리 과정에 의해서 Au 지지체 위에 LiCoO₂ 박막을 합성하였다. 합성된 박막의 구조는 X-선회절분석, 라만분광광도계를 이용하여 분석하였다. 박막의 입자 형태는 전자현미경에 의해 관찰하였다. X-선회절분석, 라만분광광도계의 결과로부터, 550°C와 750°C에서 합성된 박막은 스피넬구조와 층상 압염 형 구조를 가지는 박막으로 보이며, 650°C에서 합성된 박막은 층상 압염 형 구조와 스피넬 구조가 혼재되어져 있는 것으로 생각된다. 750°C에서 합성된 박막은 다른 낮은 온도에서 합성된 박막보다 큰 결정질의 균일한 분포의 입자를 가지는 것으로 확인되었다.

1. 서론

2차 전지는 반도체, 액정 디스플레이와 함께 정보통신 산업의 핵심 기술로서 휴대용 전자제품에서 첨단제품에 이르기까지 중요한 부품으로 자리 잡고 있으며, 특히 리튬 2차 전지는 높은 기전력(3~4V_{Li/Li+})과 높은 정전용량(3.80 Ah/g)을 가지고 있기 때문에 장시간 편리하게 사용할 수 있는 경제적인 전지로써 에너지 밀도가 높아 많은 관심을 받고 있다[1]. 리튬 금속은 산화환원전위(-3.03 V

vs NHE)가 가장 낮은 금속으로서 리튬을 부극 활물질로 이용하면 높은 기전력을 얻을 수 있고, 원자량과 밀도가 작아서 단위전기량당의 중량이 낮고 에너지밀도가 높아서 소형이면서 경량인 전지를 만들 수 있다.

리튬 2차 전지는 양극으로 전이금속 산화물, 전해질로는 유기용매, 그리고 음극으로는 리튬이나 탄소가 사용되어 구성된다. 리튬 2차전지에 사용되는 양극은 높은 에너지 밀도, 충·방전시의 가역성, 전해질에 대한 화학적 안정성 등의 조건을 만족하면서 리튬의 층간 삽입과 탈리 과정에 일어나는 모격자의 부피변화를 구조적으로 수용할 수 있어야 한다. 대표적인 리튬 2차전지의 양극 재료로는 LiCoO₂, LiNiO₂ 등의 층상구조 산화물과, LiMn₂O₄와 같은 스피넬 구조 등의 전이금속 산화물 등

[†]Corresponding author
Tel: +82-61-330-3184
Fax: +82-61-330-3109
E-mail: tskoh@dsu.ac.kr

이 있으며, 올리빈 구조를 갖는 LiFePO₄에 대한 관심도 높아지고 있다[2].

박막 전지는 디자인이 간단하고, 기체의 발생이 없으며, 내부저항이 적고, 좋은 충·방전 특성을 가진다는 장점이 있다[3]. 합성 방법으로는 electron beam evaporation, pulsed laser ablation, 스퍼터링, electrostatic spray deposition 등이 있으나 고가의 증착 장비가 필요하기 때문에 박막의 제조에 많은 비용이 든다는 어려움 외에 박막의 양적 조절이 어렵고 증착 시간이 길다는 단점 등이 있다[4-7].

이와 같은 단점들을 해결하기 위한 대안으로 졸-겔 법을 이용하는데 고순도의 균질한 조성의 다결정체를 얻을 수 있고, 화학기상 증착법이나 스퍼터링 법에 비해 효율적으로 결정체를 얻을 수 있다. 또한 비표면적이 중요한 결정의 합성에서 졸-겔법을 이용하므로써 다른 합성법에서 보다 높은 비표면적을 나타낸 연구결과도 있다[8]. 본 연구에서는 졸-겔법과 스프인코터를 이용하여 금속 지지체위의 전구체를 열처리하여 LiCoO₂ 박막을 합성하고 합성된 박막의 특성을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 합성

박막 제조에 사용되는 지지체로는 Au 지지체를 사용하였다. 0.1 mm 두께의 지지체는 10 × 10 mm의 크기로 잘라내어 알코올과 아세톤에서 초음파 세척기를 이용하여 각각 30분간 세척하고 80°C의 건조기에서 건조하여 사용하였다.

전구체 제조를 위한 출발원료로 금속 유기 화합물인 Lithium acetylacetonate(Aldrich), Cobalt(II) acetate tetrahydrate(Aldrich)와 촉매로써 Acetic acid(Aldrich), 지지체와 전구체용액의 젖음 특성이 박막의 형성에 영향을 주기 때문에 용매로써 Au 지지체와의 접촉각이 좋은 2-methoxyethanol을 사용하였다.

용매와 촉매가 3 : 1의 용액에 Li와 Co를 1 : 1의 비율로 첨가하여 전구체 용액을 제조하였고, 준비된 용액은 질소 분위기 하에서 24시간 동안 강하게 교반하였다.

Au 지지체를 스프인코터 위에 올리고 일정량의 용액(0.1 ml)을 적하하여 지지체 위에 2500 rpm으로 30초 동안 도포하였다. 용액이 도포된 지지체는 TG-DTA(Mac Science, DT-1000)의 결과로 얻어진 유기물과 불순물의 분해 온도인 360°C에서 5분 동안 열처리 하였다. 이런 과정은 최종 원하는 박막의 두께(약 0.1 μm)가 얻어질 때 까지 반복하였다.

제조된 전구체 박막은 알루미늄 도가니를 사용하여

550°C~750°C 범위의 튜브 로에서 열처리하였으며, 출발 물질인 코발트 염을 산화시키기 위해서 200 cc/min의 산소를 지속적으로 흘려주었다.

2.2. 특성평가

X-선 회절 분석(RigaKu, Co, 30 kV, 40 mA, CuKα)을 통하여 박막의 합성과 배향 여부를 확인하였다. X-선 회절실험은 유지시간 3 sec, 0.03° 간격으로 2θ = 10~65°의 범위에서 수행하였다.

각각의 열처리 조건에서 합성되어진 박막의 원자구조 분석(고온형 LiCoO₂, 저온형 LiCoO₂)을 위해 레이저 라만 분광광도계(LabRam hr800)를 이용하여 상온에서 400 cm⁻¹~800 cm⁻¹ 범위에서 수행하였다. 라만 분광광도계는 514.5 nm의 파장을 갖는 Ar 이온 레이저를 광원으로 사용하여 상온에서 Micromate를 이용한 후방산란 방식으로 측정하였고, 산란된 광은 이중분석기를 사용하여 분광한 후 GaAs 광증폭기를 이용하여 검출하였다.

각각의 열처리 조건에서 합성되어진 박막의 미세구조와 표면 형상을 측정하기 위해서 전자현미경(JEOL, Co. JAM-5200)을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

졸-겔 공정을 통한 제조된 박막전지의 특성은 건조 온도에 매우 의존적이어서 스프인 코팅한 후 건조 단계의 적정 온도의 선택은 박막의 표면 상태나 제조된 박막의 전기화학적 특성에 매우 중요한 영향을 미친다[9]. Fig. 1은 LiCoO₂ 전구체 분말의 열분석 결과로서 220°C에서 360°C까지의 급격한 중량 감소는 전구체 제조 과정에서 흡수된 수분과 lithium acetylacetonate와 cobalt(II) acetate

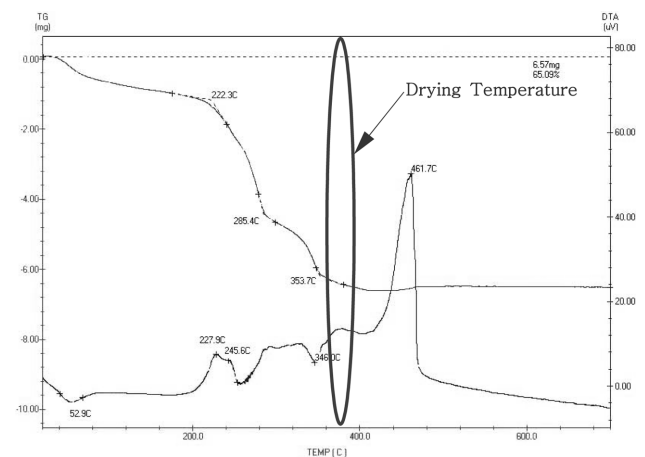


Fig. 1. TG-DTA curves of LiCoO₂ precursor powder aged at 80°C for 48 h.

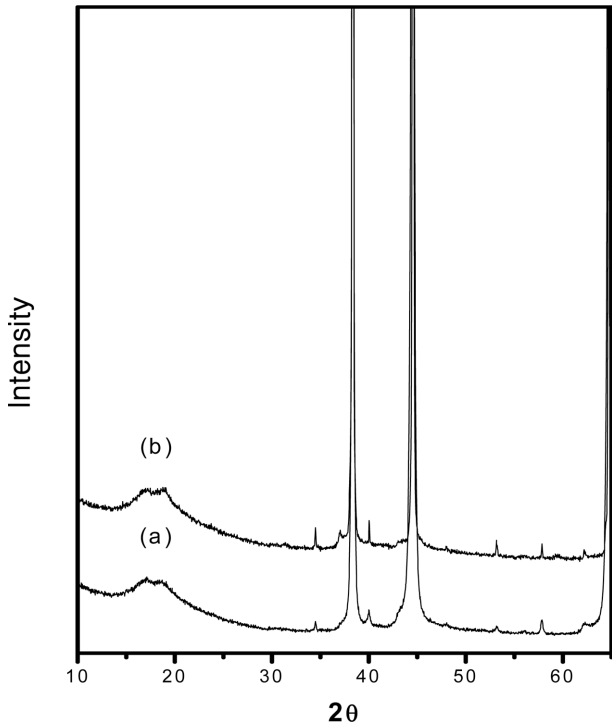


Fig. 2. XRD patterns of (a) Au substrate (b) LiCoO₂ precursor film dried at 360°C.

tetrahydrate, 촉매와 용매로 사용되어진 acetic acid, 2-methoxyetanol의 분해에 의한 중량 감소로 생각된다. 시차열분석 그림에서 460°C 부근의 발열 피크는 LiCoO₂

전구체 분말의 상전이로 생각되기 때문에 건조 온도는 LiCoO₂ 전구체 분말의 중량 감소가 가장 큰 360°C에서 LiCoO₂ 전구체 박막을 건조하였다[10].

Fig. 2는 열처리되기 전 360°C에서 건조된 Au 지지체 위의 LiCoO₂ 박막의 X-선 회절패턴이다. 지지체로 사용된 금의 X-선 회절 피크 외에 특별한 결정은 관찰되지 않았다. Fig. 3은 550°C부터 750°C 사이의 온도에서 열처리된 LiCoO₂ 박막의 X-선 회절패턴이다. 열처리 후의 박막은 LiCoO₂ 분말결정의 X-선 회절패턴과는 다르게 특정 배향을 갖는 일정 방향으로 결정이 성장되는 X-선 회절패턴을 보인다[10-13].

LiCoO₂ 박막은 X-선 회절패턴으로는 확실한 구조 분석이 어렵다. LiCoO₂ 박막은 고온형-LiCoO₂와 저온형-LiCoO₂로 구분되어지는데 고온형-LiCoO₂의 층상암염구조와 저온형-LiCoO₂의 스피넬 구조는 구조내에 Li 원자의 위치를 제외하고는 코발트와 산소 원자가 비슷한 구조를 가진다. 이 두 구조는 산소 원자에 의해서 둘러싸여진 팔면체와 사면체 위치를 가지며, Li 원자는 층상암염 구조에서는 팔면체 위치에 존재하고, 반면에 스피넬 구조에서는 합성 조건에 의존하여 팔면체 위치뿐만 아니라 사면체위치에도 존재한다[14]. 따라서 Li 원자의 원자 산란율이 X-선 회절분석에서는 거의 비슷하기 때문에 X-선 회절분석으로 정밀하게 그 구조를 분석하는 것은 용이하지 않다. 550°C에서 합성된 LiCoO₂ 박막은 저

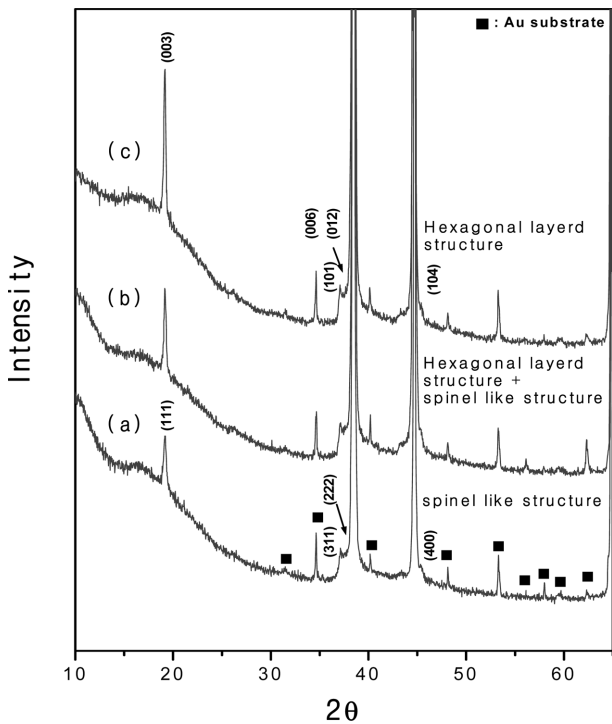


Fig. 3. XRD patterns of films annealed at various temperature at (a) 550°C, (b) 650°C and (c) 750°C for 10 min in O₂ atmosphere.

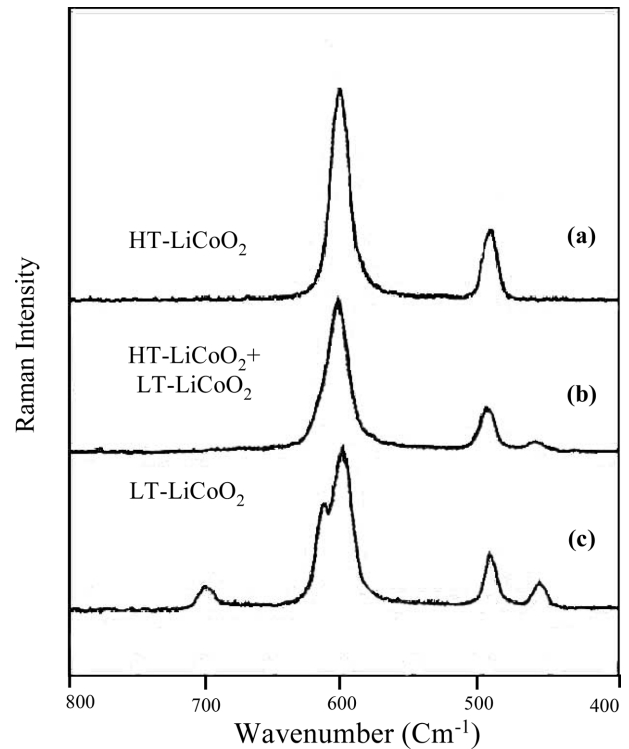


Fig. 4. Raman spectra of films annealed at various temperature (a) 750°C, (b) 650°C, (c) 550°C for 10 min in O₂ atmosphere.

온형의 스피넬 구조로 (111), (311), (222), (400) 면의 성장이 보이며, 750°C에서는 (003), (101), (006), (012), (104) 면이 성장한 고온형의 층상암염 구조만이 존재하는 것을 볼 수 있었다. 특히 (003)면으로 두드러진 성장을 보인다. 이것은 분말로 합성된 LiCoO₂와 달리 박막으로 성장시킬 경우 배향성을 갖는 결정성장이 이루어지는 것으로 생각된다. 650°C에서는 저온형의 스피넬 구조와 고온형의 층상암염구조가 함께 존재하는 것으로 생각된다.

소성 온도를 달리하여 합성된 LiCoO₂ 박막의 라만 스펙트럼을 Fig. 4에 보였다. 750°C에서 합성되어진 박막은 495 cm⁻¹과 601 cm⁻¹ 부근에 두 개의 강한 라만 피크는 층상 암염 구조의 R-3m 공간군에서 나타나는 전형적인 라만 피크이다. 550°C에서 합성된 박막에서는 460, 490, 601, 700 cm⁻¹에서 피크를 보이는데 스피넬 구조가 가지는 Fd3m 공간군에서 나타나는 라만 피크이며, 650°C에서는 750°C의 피크 외에 550°C에서 나타나는 460 cm⁻¹의 스피넬 구조에서 볼 수 있는 작은 피크가 보인다[15-17]. 650°C에서 합성된 박막은 완전한 층상암염 구조가 아니고 어느 정도의 스피넬 구조도 함께 섞여 있는 구조를 갖는 것으로 생각된다.

Fig. 5는 전기화학적 특성이 우수하다고 생각되는 고온형 층상 암염구조의 열처리시간에 따른 X-선 회절분석이다. 합성 시간이 증가함에 따라 결정성의 증가가 확인되며 특히 (003)면의 확연한 성장이 보인다. 따라서

금 지지체 위에서 LiCoO₂ 박막의 성장은 c축 배향으로 전기화학적 특성에 영향을 줄 것으로 생각된다.

2차 전지 정극재료용 물질은 활성 표면적이 클수록 초기 방전 용량이 크고 반복 충·방전 특성이 좋다. 비표면적이 큰 경우에 활성화 표면적의 증가에 의하여 리튬 이

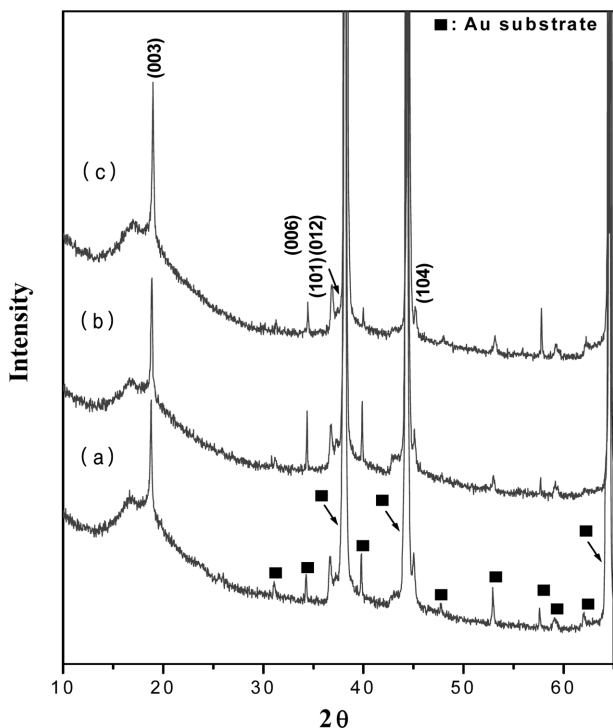


Fig. 5. XRD patterns of films annealed at 750°C for (a) 10 min, (b) 30 min and (c) 120 min in O₂ atmosphere.

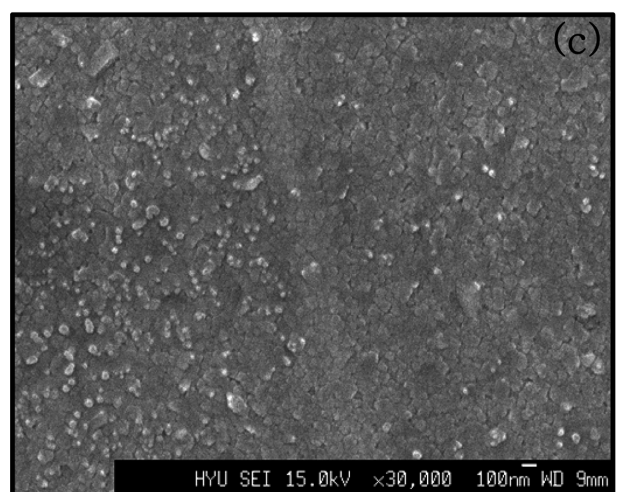
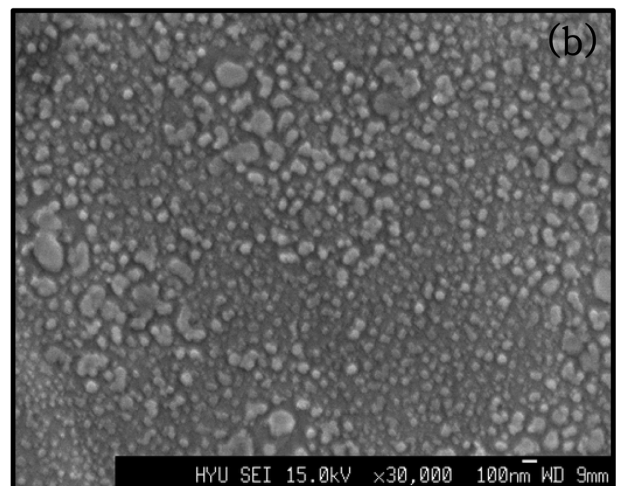
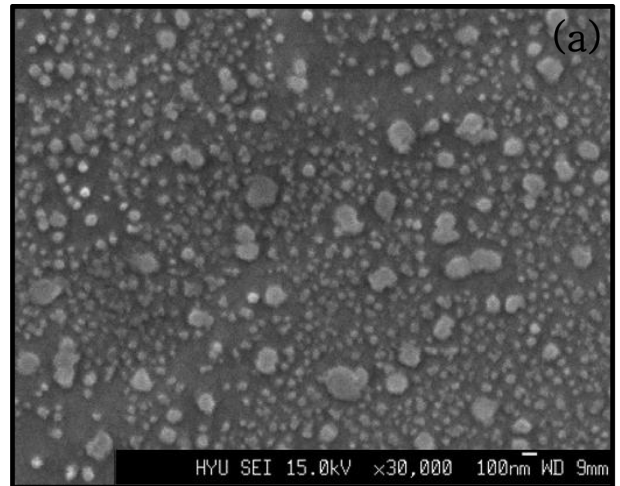


Fig. 6. SEM images of LiCoO₂ films annealed for 10 min at (a) 550°C, (b) 650°C and (c) 750°C in O₂ atmosphere.

온의 확산이 용이하게 일어나기 때문에 설명 할 수 있다. 또한 합성되어진 박막에 존재하는 기공은 활성화 표면적의 증가를 초래하나 액상의 전해질을 사용할 경우 좋은 충·방전 특성을 나타내지만 일반적으로 박막 전지의 경우 고체의 전해질을 사용하기 때문에 기공의 존재는 바람직하지 못하다[10]. Fig. 6은 합성 온도에 따른 LiCoO_2 박막의 전자현미경 사진이다. 550°C 의 온도에서 합성된 박막은 LiCoO_2 입자가 균일하게 분포되지 않았을 뿐만 아니라 입자의 크기도 균일하지 못하고 수백 이상으로 성장한 비정질로 보이는 입자와 함께 결정질로 생각되는 입자가 분포되어져 있는 것을 볼 수 있다. 650°C 에서는 비정질로 보이는 입자의 크기는 작아졌고 더불어 입자의 분포는 조금 더 균일해졌다. 750°C 에서 열처리된 박막은 결정크기가 수 십 나노미터의 크기를 보이며 결정의 크기도 균일함을 보였다.

4. 결 론

졸-겔법에 의해서 합성된 전구체를 스피너터를 이용하여 Au 지지체에 도포한 박막 합성공정을 이용하여 LiCoO_2 박막을 합성하였다.

X-선회절 분석을 통하여 저온형 LiCoO_2 박막과 고온형 LiCoO_2 박막의 확인이 다소 불분명하였으나 라만 분석을 통하여 저온형과 고온형을 확인하였다. 합성온도에 따라 550°C 에서 합성된 박막의 경우 스피넬 유사구조를 가지는 저온형(LT- LiCoO_2)의 LiCoO_2 박막이 합성되었고 750°C 에서는 층상 암염 형 구조를 가지는 고온형(HT- LiCoO_2)의 LiCoO_2 박막이 합성되었다. 650°C 에서는 고온 형의 구조에 저온 형의 구조가 일부 혼재되어있는 LiCoO_2 박막으로 생각되었다. 전자 현미경사진으로 부터 낮은 온도에서 열처리된 LiCoO_2 박막은 입자의 크기가 큰 비정질 형태의 입자 외에 입자 크기 분포도 균일하지 않았지만 높은 온도에서 열처리된 입자는 비정질로 보이는 입자는 관찰되지 않았으며 결정질입자로 보이는 크고 분포가 균일한 박막이 얻어져 우수한 전기 화학적 특성을 보일 것으로 생각된다.

References

- [1] S. Megahed and B. Scrodati, "Lithium-ion rechargeable batteries", J. Power Sources 51 (1994) 79.
- [2] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy and J.B. Goodenough, "Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries", J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 1188.
- [3] J.L. Souquet and M. Duclot, "Thin film lithium batteries", Solid State Ionics 148 (2002) 375.
- [4] C.L. Liao and K.Z. Fung, "Lithium cobalt oxide cathode film prepared by rf sputtering", J. Power Sources 128 (2004) 263.
- [5] Y.I. Jang, N.J. Dudney, D.A. Blom and L.F. Allard, "Electrochemical microscopic characterization of thin-film LiCoO_2 cathodes under high-voltage cycling condition", J. Power Sources 119 (2003) 295.
- [6] W.S. Kim, "Characteristics of LiCoO_2 thin film cathodes according to the annealing ambient for the post-annealing process", J. Power Sources 134 (2004) 103.
- [7] G.X. Wang, M.J. Lindsay, M. Ionescu, D.H. Bradhurst, S.X. Dou and H.K. Liu, "Physical and electrochemical characterization of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ thin-film electrodes deposited by laser ablation", J. Power Sources 97 (2001) 298.
- [8] B.Y. Kim, B.K. Shin, H.S. Lee and H.H. Chun, "Physico-chemical effects of cerium oxide on catalytic activity of $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ prepared by sol-gel method for $\text{NH}_3\text{-SCR}$ ", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 23 (2013) 320.
- [9] M.K. Kim, K.S. Park, D.S. Kim, J.T. Son and H.G. Kim, "Effects of drying temperature on the LiCoO_2 thin films fabricated by sol-gel method", J. Kor. Ceram. Society 38(9) (2001) 777.
- [10] M.K. Kim, H.T. Chung, Y.J. Park, J.G. Kim, J.T. Son, K.S. Park and H.G. Kim, "Fabrication of LiCoO_2 thin films by sol-gel method and characterisation as positive electrodes for Li/LiCoO₂ cells", J. Power Sources 99 (2001) 34.
- [11] M.K. Kim, K.S. Park, J.T. Son, J.G. Kim, H.T. Chung and H.G. Kim, "The electrochemical properties of thin-film LiCoO_2 cathode prepared by sol-gel process", Solid State Ionics 152 (2002) 267.
- [12] Y.H. Rho, K. Kanamura, M. Fujisaki, J.I. Hamagami, S.I. Suda and T. Umegaki, "Preparation of $\text{Li}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ and LiCoO_2 thin film electrodes from precursors obtained by sol-gel method", Solid State Ionics 151 (2002) 151.
- [13] G.T. Kim, S.H. Lee and B.O. Park, "Characterization and deposition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ film for thin solar cells via sol-gel method", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 22 (2012) 127.
- [14] E. Antolini, "LiCoO₂: formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties", Solid State Ionics 170 (2004) 159.
- [15] S.G. Kang, S.Y. Kang, K.S. Ryu and S.H. Chang, "Electrochemical and structural properties of HT- LiCoO_2 and LT- LiCoO_2 prepared by the citrate sol-gel method", Solid State Ionics 120 (1999) 155.
- [16] K. Kushida and K. Kuriyama, "Optical absorption related to Co-3d bands in sol-gel grown LiCoO_2 films", Solid State Comm. 118 (2001) 615.
- [17] F.X. Hart and J.B. Bates, "Lattice model calculation of the strain energy density and other properties of crystalline LiCoO_2 ", J. Appl. Phys. 83 (1998) 7560.