

Electrochemical characterization of LiCoO₂ thin film by sol-gel process for annealing temperature and time

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

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

(Received May 13, 2014)

(Revised June 9, 2014)

(Accepted June 13, 2014)

Abstract LiCoO₂ thin film have received attention as cathodes of thin-film microbatteries. In this study, LiCoO₂ thin films were synthesized on Au substrates by sol-gel spin coating method and electrochemical properties were investigated under annealing temperature and time. The phycochemical properties of LiCoO₂ thin film were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and atomic force microscopy. The electrochemical properties were characterized using galvanostatic charging/discharging cycling tests. From X-ray diffraction, as-grown films annealed at 550°C and 750°C are presumed to be spinel structure and a single phase of the layered-rock-salt, respectively. The RMS roughness and grain size of the films which annealed at 750°C has similar values for annealing time 10 and 30 min, while for annealing time 120 min surface roughness, grain size increase and pore appearance were observed. The first discharge capacity of LiCoO₂ thin films annealed at 750°C for 10, 30 and 120 min is about 54.5, 56.8 and 51.87 μAh/cm²μm, respectively. Corresponding capacity retention at 50th cycle is 97.25, 76.69, 77.19%.

Key words Sol-gel method, Thin film, Charge-discharge, Annealing time

졸-겔법에 의해 합성한 리튬 코발트 산화물의 열처리 온도와 시간에 따른 전기 화학적 특성

노태호, 연석주, 고태석[†]

동신대학교 보석귀금속학과, 나주, 520-714

(2014년 5월 13일 접수)

(2014년 6월 9일 심사완료)

(2014년 6월 13일 게재확정)

요 약 LiCoO₂는 박막전지의 양극재료로써 많은 관심을 받고 있는 물질이다. 본 연구에서는 졸-겔 스피닝공정과 열처리 과정을 거쳐 Au 금속 지지체 위에 LiCoO₂ 박막을 합성하였으며, 열처리 온도와 열처리 시간에 따른 LiCoO₂ 박막의 전기 화학적 성질을 고찰하였다. 합성된 박막의 물리화학적 성질은 X-선회절분석기(XRD), 전자현미경(SEM)과 원자간력현미경(AFM)에 의해 조사하였으며 전기화학적 특성분석을 위하여 galvanostatic법을 이용하여 충·방전 사이클 특성도 조사하였다. X-선 회절 결과로부터 550°C와 750°C 지지체 위에 성장된 박막은 각각 스피넬구조와 층상 압연구조를 갖는다. 750°C에서 10분과 30분 열처리한 시료의 RMS 조도와 입자의 크기는 큰 차이를 보이지 않았으나, 120분 열처리한 시료는 RMS 조도의 증가, 입자크기의 증가 그리고 세공이 관찰되었다. 750°C에서 10분, 30분, 120분 열처리한 LiCoO₂ 박막의 방전용량은 각각 54.5, 56.8, 51.8 μAh/cm²μm이고 50회의 충·방전 후의 방전용량 복원률은 97.25, 76.69, 77.19%이다.

1. 서 론

결정성 LiCoO₂는 높은 기전력과 높은 정전용량, 낮은 자체방전, 우수한 충·방전 수명을 가지고 있기 때문에

리튬 2차 전지의 양극물질로서 적용하는데 많은 관심을 갖는 물질이다[1, 2]. 리튬 2차 전지의 비약적인 발전과 미소 전자부품 산업이 발전함에 따라 CMOS-RAM, Implantable medical devices, 센서, MEMS, Miniature rf transmitters, Transdermal drug delivery systems과 같은 극소형의 소자가 연구 개발 되고 있다.

LiCoO₂는 열처리온도에 따라 두 가지 상태를 보이는데 이상적인 층상 이차원 구조인 α-NaFeO₂ 구조(R-3m

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

공간군)를 가지는 고온형(HT-LiCoO₂)과 Co³⁺ 이온의 약 6% 정도가 리튬 위치에 자리한 스피넬 유사구조(Fd3m 공간군)를 가지는 저온형(LT-LiCoO₂)이다. 두 가지 구조의 차이점은 리튬의 삽입-탈리 반복에 의한 격자상수 변화 뿐 만 아니라 전기 화학적인 거동에서도 차이가 보인다고 보고되고 있다[2, 3-5].

미소 전자 부품에 대단한 응용력을 갖는 박막 전지는 디자인이 간단하고, 기체의 발생이 없으며, 내부저항이 적고, 양호한 충·방전 특성을 가진다는 장점이 있다[6].

박막 합성과정에서 박막의 결정화도, 박막의 입자크기 및 크기분포와 출발물질, 합성방법 등이 리튬전지의 효율에 중요한 인자이다. 고체 반응을 통한 합성은 혼합과 반응성 때문에 높은 온도와 긴 반응시간을 요하며 분말의 입도의 증가와 더불어 부분적으로 구성원소의 증발을 초래한다. 이와 같은 단점들을 해결하기 위한 대안으로 졸-겔 법을 이용한다. 졸-겔 법을 이용하면 균질성이 향상되어 고순도의 균질한 조성의 다결정체를 얻을 수 있고 화학기상 증착법이나 스퍼터링 법에 비해 효율적으로 결정체를 얻을 수 있다[7, 8].

본 연구에서는 졸-겔 법을 이용하여 Au 지지체에 LiCoO₂ 박막을 합성하고 LiCoO₂ 박막의 충·방전 특성을 알아보기 위하여 조립되어진 전지에 정전류로 충·방전을 실시하였으며 열처리온도와 열처리시간에 따른 전지의 전기 화학적 특성에 대하여 고찰하였다.

2. 실험방법

박막 제조에 사용되는 지지체로는 Au(금)을 사용하였다. 전구체 제조를 위한 출발원료로 금속 유기 화합물인 Lithium acetylacetonate(Aldrich), Cobalt(II) acetate tetrahydrate(Aldrich)와 촉매로써 Acetic acid(Aldrich), 용매로써 Au지지체와의 접촉각이 우수한 2-methoxyetanol을 사용하였다.

Au 지지체에 전구체 용액은 스펀코터를 사용하여 도포하였으며 용액이 도포된 지지체는 TG-DTA(Mac Science, DT-1000)의 결과로부터 유기물과 불순물의 분해 온도인 360°C에서 5분 동안 열처리 하였다. 이와 같은 과정을 반복하여 약 0.1 μm 두께의 박막을 얻었다.

전구체 박막은 튜브로에서 알루미늄나 도가니를 사용하여 550°C~750°C 범위에서 열처리하였으며, 출발물질인 코발트 염을 산화시키기 위해서 200 cc/min의 산소를 흘려주었다.

박막의 결정성과 배향성은 X-선회절분석(RigaKu. Co, CuKα)을 이용하여 확인하였다. CuKα선을 이용하여 30 kV, 40 mA에서 유지시간 3 sec, 0.03° 간격으로 10~65°의 2θ 범위에서 측정하였다. 각각의 열처리 조건에서 합

성되어진 박막의 미세구조와 표면 형상을 보기 위해서 전자현미경(JEOL. Co. JAM-5200)과 원자간력현미경(AFM, PSIA SE100)을 사용하였다.

Au 지지체 위에 합성된 LiCoO₂ 박막을 양극으로 사용하였으며 박막 전지 구성을 위해 사용된 전해질은 1M의 LiPF₆가 용해된 ethylene carbonate용액과 diethyl carbonate를 1:1의 비율로 혼합한 용액을 사용하였다. 상대전극으로 금속 리튬 리본을 사용하여 전지를 구성하였으며 금속 리튬의 산화와 전해질의 수분에 의한 반응으로 오염되는 것을 막기 위해 건조 아르곤이 채워진 글로브 박스 내의 수분을 제거하였고 충·방전 측정을 포함한 모든 실험이 이와 같은 조건 하에서 행해졌다. LiCoO₂ 박막의 충·방전 특성을 알아보기 위하여 위에서 조립되어진 전지에 10 μAh/cm²μm의 전류를 인가하여 3.0~4.3 V/_{Li/Li+} 범위에서 정전류로 충·방전을 실시하였다. 또한 전류 밀도에 따른 충·방전 용량을 확인하고자 전류밀도(10, 5, 10, 30, 60, 100, 10 μAh/cm²μm)를 변화시켜 전기화학특성을 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

LiCoO₂ 박막은 고온형(HT-LiCoO₂)의 층상암염구조와 저온형(LT-LiCoO₂)의 스피넬 구조로 구분되는데 Li 원자의 위치를 제외하고는 구조 내에서 Co와 O원자가 같

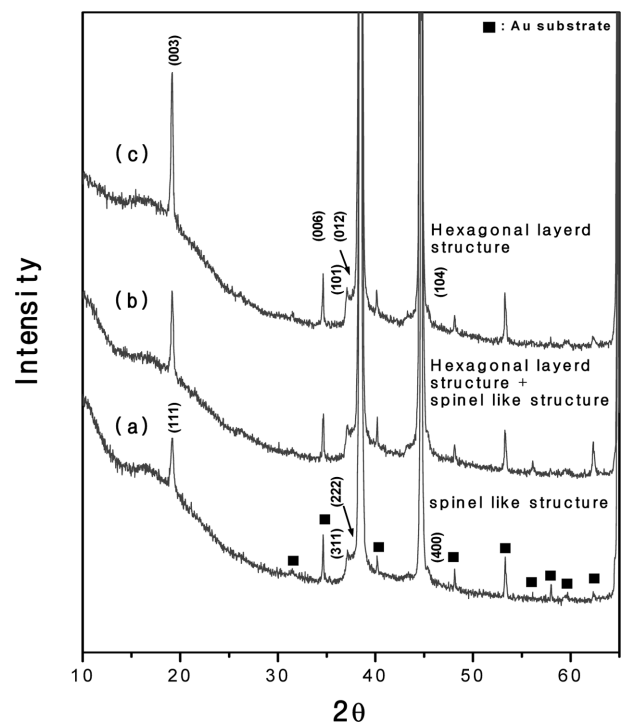


Fig. 1. XRD patterns of films annealed at (a) 550°C, (b) 650°C, (c) 750°C for 10 min in O₂ atmosphere [9].

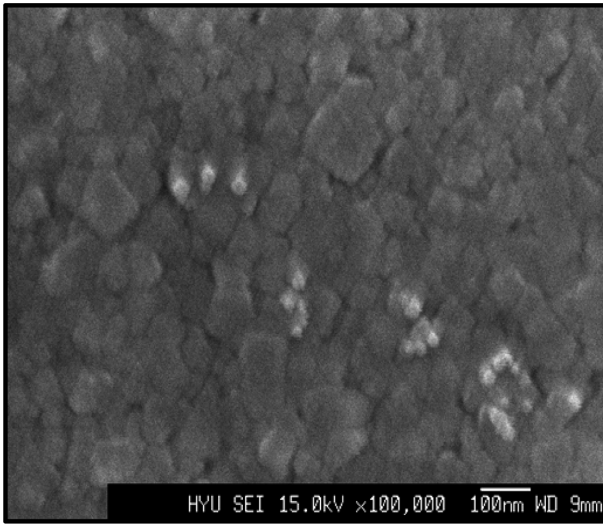


Fig. 2. SEM image of LiCoO₂ film annealed for 10min at 750°C in O₂ atmosphere [9].

은 구조를 가지기 때문에 정확한 구조의 확인은 제한이 따른다. 550°C, 650°C, 750°C의 온도에서 10분간 열처리된 LiCoO₂ 박막의 X-선 회절그림을 Fig. 1에 보였다. 550°C에서 열처리된 LiCoO₂ 박막은 (111)면과 미약한 (311), (222), (400)면을 갖는 스피넬 유사구조의 저온형의 LiCoO₂ 박막이며, 750°C에서는 (003)면 외에 미약한 (101), (006), (012), (104) 면이 성장한 층상암염 구조의 고온형의 LiCoO₂ 박막으로 보인다. 650°C에서 열처리된 LiCoO₂ 박막은 고온형과 저온형의 중간 또는 혼재된 형태로 판단되지만 열처리온도가 550°C에서 750°C로 증가함에 따라 결정성이 증가하는 것을 보인다.

550°C, 650°C에서 열처리된 시료는 열처리 전의 시료와 전자현미경사진에서 큰 차이를 보이지 않아 결정성이 좋은 750°C의 전자현미경 사진을 Fig. 2에 보였다. 비교적 입자크기가 균일한 100 nm 크기의 결정질이 확인된다.

550°C, 650°C, 750°C의 열처리온도에서 10분간 열처리된 박막시료의 초기 방전용량과 50회의 충·방전 과정 후의 방전용량을 Fig. 3에 나타내었다. 모든 시료에서 초기 충·방전에서 전형적인 3.9 V에서의 평탄면을 보인다. 750°C에서 열처리된 시료는 초기 방전용량이 가장 우수하고, 50회의 충·방전에서 초기 방전용량의 97%의 방전용량을 보였다. 저온형의 스피넬 구조로 판단되는 550°C에서 열처리된 시료는 초기 방전용량도 작고 초기 방전용량과 50회의 충·방전 과정 후의 방전용량은 초기 방전용량의 55%로 감소하였다. 결정화도가 낮은 저온형의 LiCoO₂는 리튬이온의 확산계수가 결정화도가 높은 고온형의 확산계수보다 낮아 방전용량이 낮은 것으로 보이며[10-12], 낮은 결정성과 더불어 리튬 이온이 충·방전 과정에서 삽입과 탈리를 반복하면서 스피넬과 같은 저온형의 LiCoO₂는 그 구조적인 불안전성에 의해 전기

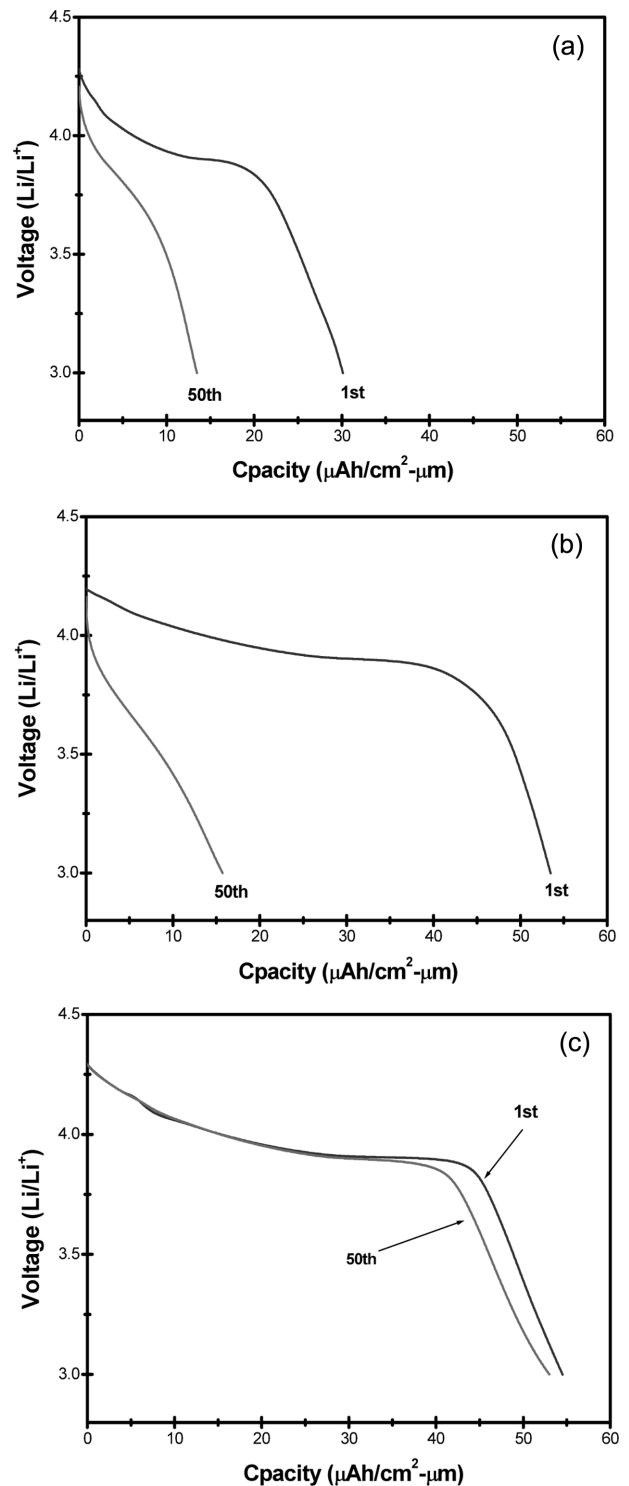


Fig. 3. 1st and 50th cycle discharge curves of films annealed at (a) 550°C, (b) 650°C, (c) 750°C for 10 min in O₂ atmosphere.

적 특성이 저하되는 것으로 보인다[13].

650°C에서 열처리된 시료의 초기 충·방전 용량은 750°C에서 결과와 비슷하였으나 50회의 충·방전 결과는 550°C에서의 결과와 유사하다. 50회의 방전용량은 초기 방전용량의 32%로 방전용량의 감소가 가장 크며, 충반

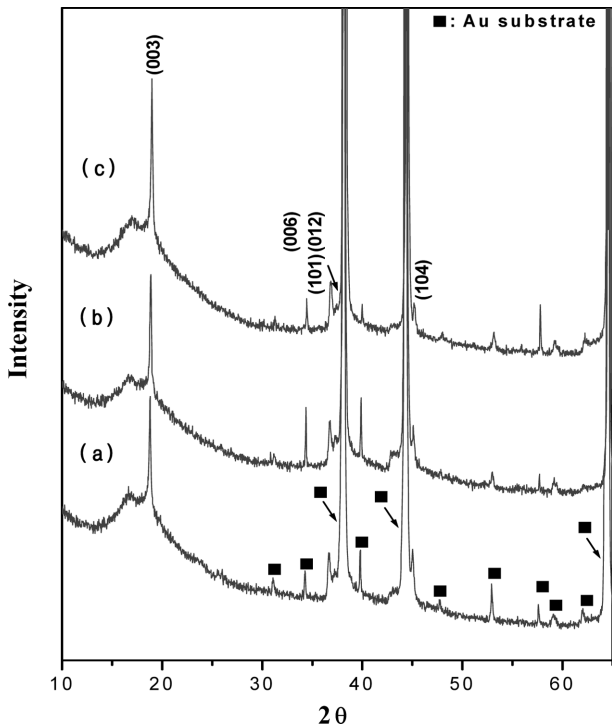


Fig. 4. XRD patterns of films annealed at 750°C for (a) 10 min, (b) 30 min, (c) 120 min in O₂ atmosphere [9].

전 횟수당 감소속도가 가장 크다. 650°C에서 열처리된 시료에 혼재되어 있는 고온형의 LiCoO₂가 충·방전 과정에서 인가된 전압에 의해서 저온형의 LiCoO₂로 전이되면서 충·방전 반복횟수가 증가함에 따라 방전용량이

감소되는 것으로 보인다. 산소 분위기에 열처리된 시료 표면에 산화리튬이 생성되고 충·방전 초기에 1 V 이상의 전압의 인가에서 산화리튬이 분해하여 방전용량이 감소한다는 결과도 있지만 반응기구에 대해서는 잘 알려져 있지 않다[14].

Fig. 4는 전기 화학적 특성이 가장 좋고 층상 압입 구조인 750°C에서 열처리한 박막시료의 열처리 시간 변화에 따른 X선 회절결과이다. 열처리시간이 10분에서 120분으로 증가하면 (003)면의 회절 강도가 증가하며 (003)면 방향의 c-축 배향성과 더불어 결정성이 증가한다. 열처리 시간 120분 이상에서는 회절강도가 큰 차이를 보이지는 않았다.

750°C에서 열처리 시간에 따른 박막입자의 원자간력현미경(AFM) 사진을 Fig. 5에 나타내었다. 열처리 시간에 증가함에 따라 c-축 방향으로 성장이 보이고 입자의 크기는 커지며 120분 열처리한 박막에서 입자들 사이에 세공이 나타난다. 원자간력현미경(AFM) 사진으로부터 얻은 LiCoO₂ 박막 표면의 근평균제곱 조도(RMS roughness)를 Fig. 6에 나타내었는데 열처리시간 10, 30분에서는 근평균제곱 조도가 110Å이하의 값을 보이지만 합성시간 60분 이상에서는 급격한 근평균제곱 조도의 급격한 증가를 보이며 조도의 편차도 증가하는 것을 보인다. Fig. 3의 x-선 회절 분석에서 열처리 시간이 길어지면 결정성이 증가한다. 결정성의 증가는 방전 용량을 증가시키는데 기여하지만 열처리시간의 증가는 박막 입자의 성장에 의한 근평균제곱 조도의 증가와 박막의 비표면적의 감소

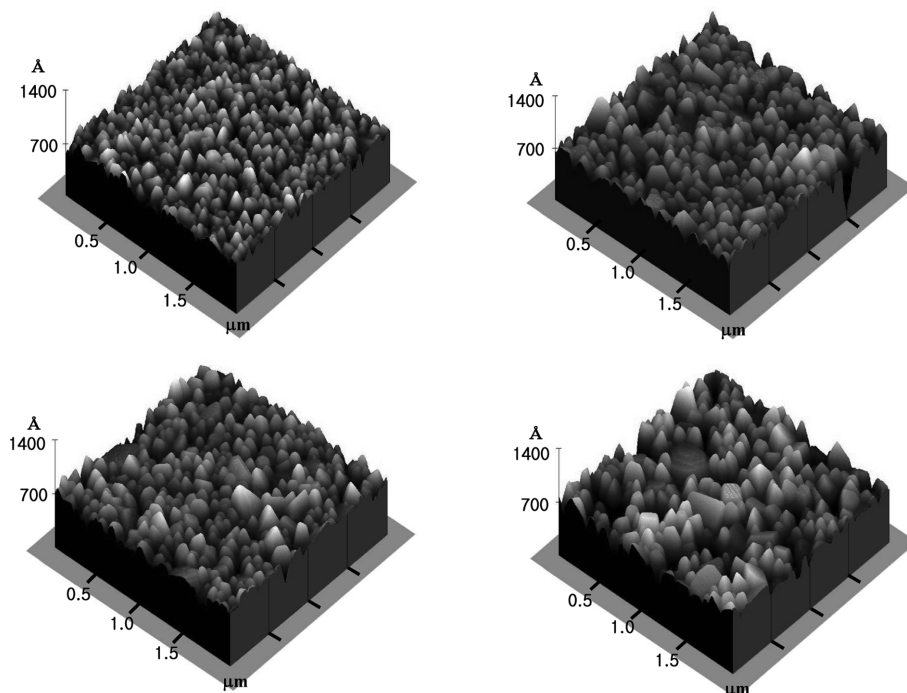


Fig. 5. AFM images of films annealed at 750°C for (a) 10 min, (b) 30 min, (c) 60 min, (d) 120 min in O₂ atmosphere.

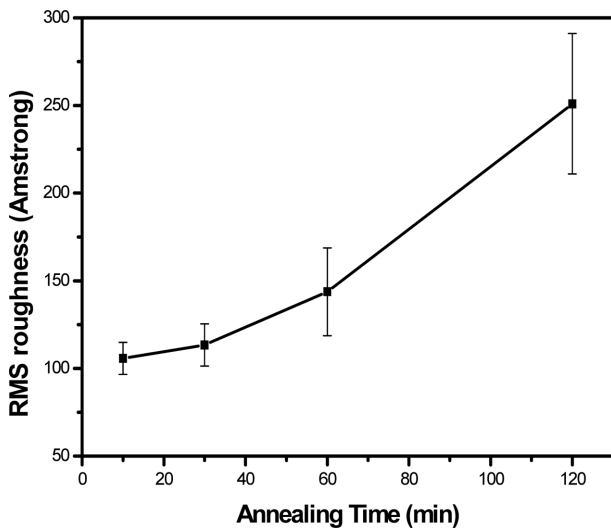


Fig. 6. RMS roughness of films annealed at 750°C for various time in O₂ atmosphere.

를 유발한다. LiCoO₂ 박막에서 리튬박막의 충·방전 과정에서 리튬이온의 확산은 격자 내에서의 확산, 박막입자간의 경계에서 확산, 표면확산 순으로 비중이 커지기 때문에 [15] 열처리시간의 증가는 박막의 결정성은 증가시키지만, 입자의 성장은 박막의 비표면적을 감소시키고 세공을 증가시켜 결정내의 확산보다 표면확산의 비중이 작아지게 되며 충·방전 과정에서 리튬이온 총괄확산을 작아지게 하여 방전용량을 감소시킨다.

Fig. 7은 위 실험에서 가장 우수한 전기 화학적 특성을 보인 열처리 온도 750°C에서 열처리 시간에 따른 LiCoO₂ 박막의 초기 방전용량과 50 사이클 후의 방전용량을 나타내었다. 초기 충·방전에서 방전용량은 열처리 시간 10분과 30분에서 큰 차이를 보이지 않았지만, 30분 열처리한 시료에서는 50회의 충·방전에서 초기방전용량의 약 76%로 감소하였다. 120분 열처리한 시료는 초기 방전용량 뿐만 아니라 50회의 충·방전에서도 30분 열처리한 시료보다 방전용량이 감소되는 것을 보인다. 또한 RMS 조도의 증가는 입자의 지지체로부터 박막두께를 증가시키게 되어 리튬의 확산 거리를 증가시켜 방전용량이 감소한다.

Table 1에 1회와 50회 충·방전 측정에서 열처리 시간을 달리한 박막의 방전용량과 방전용량 보존률을 나타내었다. 열처리 시간이 증가함에 따라 방전용량과 방전용량 보존률은 감소한다. 열처리시간이 10분, 30분, 120분으로 증가함에 따라 50회의 충·방전 후의 방전용량 보존율은 각각 97.3, 76.7, 77.2%로 열처리시간 10분이 가장 우수한 전기 화학적 특성을 보였다.

750°C에서 열처리 시간을 달리한 LiCoO₂ 박막전지의 충·방전 횟수에 대한 방전용량을 Fig. 8에 나타내었다. 열처리시간 10분의 LiCoO₂ 박막전지는 100회의 충·방

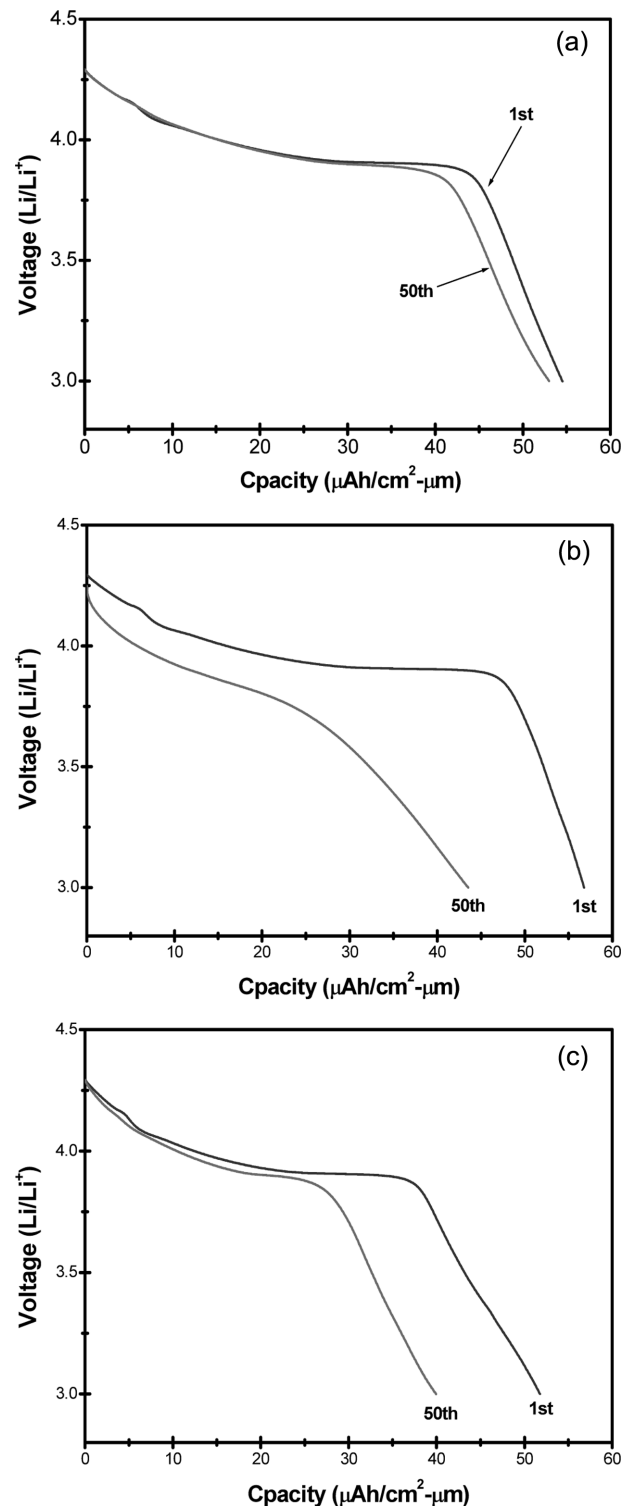


Fig. 7. 1st and 50th cycle discharge curves of films annealed at 750°C for (a) 10 min, (b) 30 min, (c) 120 min in O₂ atmosphere.

전 후의 방전용량의 감소가 거의 없이 일정하게 유지되었으나 합성시간 30, 120분의 LiCoO₂ 박막전지에서는 50회의 충·방전에 의해 약 23%의 용량 감소를 보였으며 반복횟수에 대한 방전용량 감소속도도 증가하였다.

Fig. 9는 충·방전 실험에서 가장 우수한 750°C에서

Table 1
Electrochemical properties of LiCoO₂ films annealed at 750°C for 10, 30, 120 min

	10 min	30 min	120 min
Discharge capacity of 1st cycle (μAh/cm ² μm)	54.5	56.8	51.8
Discharge capacity of 50th cycle (μAh/cm ² μm)	53.0	43.5	40.0
Capacity retention (%)	97.3	76.7	77.2

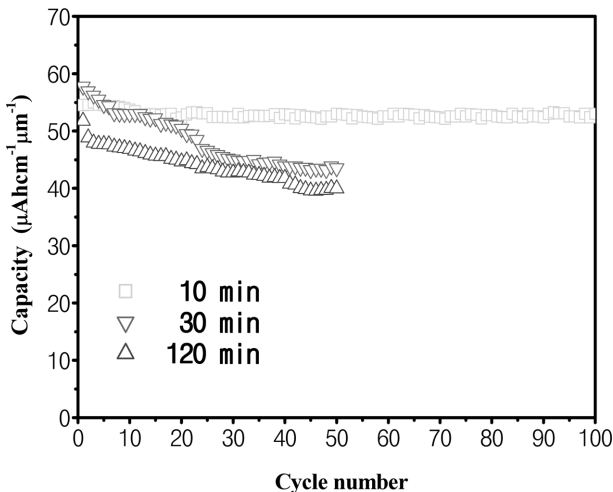


Fig. 8. Discharge capacity of LiCoO₂ film annealed at 750°C for 10, 30, 120 min as function of cycle number.

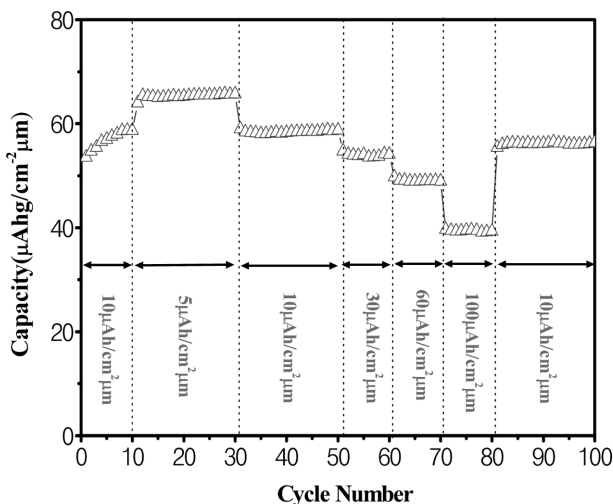


Fig. 9. Electrochemical performance of LiCoO₂ film annealed at 750°C for 10 min.

10분 열처리한 LiCoO₂ 박막의 충·방전 횟수를 변화시키면서 동시에 인가한 전류밀도 10, 5, 10, 30, 60, 100, 10 μAh/cm²μm의 변화에 대한 방전용량 변화를 보여준다. 인가된 전류밀도가 증가할수록 방전용량은 감소하였고, 전류밀도에 변화를 주어 반복된 충·방전 후에도 같은 전류 밀도에 같은 방전용량이 복원되는 것을 보임

로써 인가된 전류밀도 크기에 방전용량은 영향을 받지 않는 것으로 생각된다. 100회까지 거의 용량 감소 없이 안정된 충·방전 사이클을 보였으며 인가된 전류밀도의 크기에 충·방전에 따른 구조 변화는 미약하였고 750°C에서 10분 동안 합성된 박막이 매우 우수한 충·방전 특성을 보였다.

장시간의 열처리는 결정성을 증가시키지만 동시에 조도의 증가는 소결과 기공의 생성으로 인한 비표면적을 감소시키고 전극간의 거리를 멀리하여 충·방전 특성에 크게 영향을 주었다.

4. 결론

졸-겔법에 의해 합성한 전구체를 스펀코터를 이용하여 Au 지지체 위에 도포하고 열처리하여 LiCoO₂ 박막을 합성하였다.

합성온도에 따라 550°C에서 합성된 박막은 스피넬 구조와 유사한 구조를 가지는 저온형의 LiCoO₂ 박막이 합성되었고 750°C에서는 층상 암염 형 구조를 가지는 고온형의 LiCoO₂ 박막이 합성되었다. 650°C의 LiCoO₂ 박막은 고온형의 구조에 저온형의 구조가 일부 혼재되어있는 LiCoO₂ 박막으로 판단한다. 이런 구조들은 전기화학적 특성에 크게 영향을 주었으며, 열처리온도에 기인하는 LiCoO₂ 박막결정의 구조와 결정성 차이가 방전용량 변화에 중요한 변수이었다.

최적의 합성온도 750°C에서 열처리 시간을 달리하여 합성된 박막의 표면의 근 평균제곱 조도는 열처리 시간이 길어짐에 따라 증가를 보였다. 장시간의 열처리는 결정성은 증가하지만 입자의 성장, 세공의 증가, 전극간의 간격을 크게 함으로서 총괄 확산 계수를 감소시켜 리튬이온의 삽입/탈리 과정을 방해하여 전기화학적 특성을 저하시키는 원인이 되었다.

최적의 합성온도와 시간은 750°C에서 10분 동안 합성된 박막이었으며, 100회의 충·방전에서 약 3% 이하의 방전용량감소를 보이는 매우 우수한 전기화학적 특성을 보였다.

References

- [1] H.F. Gibbard, "High temperature, high pulse power lithium batteries", J. Power Sources 26 (1989) 81.
- [2] E. Antolini, "LiCoO₂: formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties", Solid State Ionics 170 (2004) 159.
- [3] O.A. Brylev, O.A. Shlyakhtin, T.L. Kulova, A.M. Skundin and Y.D. Tretyakov, "Influence of chemical prehistory on the phase formation and electrochemical

- performance of LiCoO₂ materials”, *Solid State Ionics* 156 (2003) 291.
- [4] 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.
- [5] S.M. Lala, L.A. Montoro, E.D. Donato and J.M. Rosolen, “Synthesis of LiCoO₂ by metallo-organic decomposition-MOD”, *J. Power Sources* 114 (2003) 127.
- [6] W.S. Kim, “Characteristics of LiCoO₂ thin film cathodes according to the annealing ambient for the post-annealing process”, *J. Power Sources* 134 (2004) 103.
- [7] S. Hirano and K. Kato, “Formation of LiNbO₃ films by hydrolysis of metal alkoxides”, *J. Non-Crystal. Solids* 100 (1988) 538.
- [8] B.Y. Kim, B.K. Shin, H.S. Lee and H.H. Chun, “Physico-chemical effects of cerium oxide on catalytic activity of CeO₂-TiO₂ prepared by sol-gel method for NH₃-SCR”, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 23 (2013) 320.
- [9] T.H. Roh, S.J. Yon and T.S. Ko, “Synthesis and characterization of LiCoO₂ thin film by sol-gel process”, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* 24 (2014) inpress.
- [10] Y.J. Park, J.G. Kim, M.K. Kim, H.T. Chung, W.S. Um, M.H. Kim and H.G. Kim, “Fabrication of LiMn₂O₄ thin films by sol-gel method for cathode materials of micro-battery”, *J. Power Sources* 76 (1998) 41.
- [11] K.H. Hwang, S.H. Lee and S.K. Joo, “Fabrication and characterization of an LiMn₂O₄ thin-film cathode for rechargeable lithium microbatteries”, *J. Power Sources* 54 (1995) 224.
- [12] L. Croquennec, P. Denlard, R. Biensan and M. Braoussely, “Electrochemical behavior of orthorhombic LiMnO₂: influence of the grain size and cationic disorder”, *Solid State Ionics* 89 (1996) 127.
- [13] B. Wang, J.B. Bates, F.X. Harts, B.C. Sales, R.A. Zuhr and J.D. Robertson, “Characterization of Thin-Film Rechargeable Lithium Batteries with Lithium Cobalt Oxide Cathodes”, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3203.
- [14] I.A. Courtney and J.R. Dahn, “Key factors controlling the reversibility of the reaction of lithium with SnO₂ and Sn₂BPO₆ glass”, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2943.
- [15] D.A. Porter and K.E. Eastering, “Phase transformation in metal and alloy”, 2nd ed. (Chapman & Hall, London, 1992) 98.