

Mechanochemical Process로 제조된 LiCoO₂의 전기화학적 특성

조병원 · 이종기 · 이재룡* · 김수진* · 이관영* · 나병기**†

KIST 이차전지연구센터
136-791 서울시 성북구 하월곡동 39-1
*고려대학교 화학생명공학과
136-701 서울시 성북구 안암동 5-1
**충북대학교 화학공학부
361-763 충북 청주시 흥덕구 성봉로 410
(2007년 10월 30일 접수, 2007년 11월 26일 채택)

Electrochemical Properties of LiCoO₂ Prepared by Mechanochemical Process

Byung-Won Cho, Joong Kee Lee, Jae-Ryong Lee*, Su-Jin Kim*, Kwan-Young Lee* and Byung-Ki Na***,†

Battery Research Center, KIST, 39-1 Hawolgok-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-791, Korea

*Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University, 5-1 Anam-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-701, Korea

**School of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 410 Sungbong-ro, Heungduk-gu, Chungbuk 361-763, Korea

(Received 30 October 2007; accepted 26 November 2007)

요 약

Mechanochemical process로 제조된 LiCoO₂ 전극의 경우에 4.3 V 이상의 전위영역에서 용량감소현상이 두드러지게 나타난 반면에, Zr을 피복한 LiCoO₂의 경우에는 4.5 V의 전위에서도 안정성을 유지하였다. 본 연구에서 제작한 Zr이 피복된 LiCoO₂ 전극은 3.0~4.5 V 구간에서 197 mAh/g의 용량을 나타내었으며, 50 사이클 후에 96%의 방전용량을 유지하므로 전지의 안정성을 확보하였다.

Abstract – Discharge capacity of LiCoO₂ in preparation by mechanochemical process decreased remarkably over 4.3V. However, Zr coating of LiCoO₂ showed very stable electrochemical properties up to 4.5V. Zr coating of LiCoO₂ in this experiment showed the discharge capacity of 197 mAh/g at 3.0-4.5V, and it maintained 96% of the initial discharge capacity after 50 cycle of charge/discharge.

Key words: Lithium Ion Battery, LiCoO₂, Mechanochemical Process, Zr Coating

1. 서 론

리튬이차전지에 사용되는 양극재료는 전해질에 대해 화학적으로 안정성을 가져야 하며 충·방전시 가역적인 특성이 좋아야 한다. 또한 높은 에너지 밀도를 가지면서도 충전과 방전시 부피의 변화가 크지 않아야 한다. 이와 같은 조건을 만족하는 것은 주로 전이금속 산화물이 해당되며 대표적인 것으로는 LiCoO₂, LiNiO₂, LiMnO₂, LiMn₂O₄, LiNi_xCo_xO₂ 등이 있으며, 이 중 합성이 용이하고 전위변화가 완만하며 전도성이 우수한 LiCoO₂가 리튬이차전지의 양극재료로 현재 주로 사용되고 있다.

여러 가지 양극 활물질 중에서 LiCoO₂가 가장 먼저 실용화된 이유로서는 가장 초반에 많은 연구가 이루어졌다는 점과 고용량, 고에너지 밀도, 고출력 밀도, 낮은 자가 방전량, 우수한 충·방전 가역

성 등의 특성, 물질제도가 용이하다는 점이다[1-4]. 가장 기초적인 분말제조법인 고상 반응법만으로도 우수한 특성의 양극 재료용 LiCoO₂를 제조할 수 있었으므로 현재 시판되는 1세대 리튬이온전지의 양극 재료로 선택됐다.

그러나 LiCoO₂는 Co의 매장량이 적기 때문에 재료의 가격이 높고 인체에 유해하며 고온에서 구조의 불안정성으로 격자 산소가 이탈하여 결정구조의 분해가 일어나는 등의 단점을 지니고 있다. 또한, 4.2 V 이상의 전위 영역에서는 충·방전시 anisotropic structural change(c축은 크게 변하는데 반하여 a축은 적게 변화)에 의해서 micro-crack과 비틀림 현상이 일어나 구조적인 붕괴가 발생하게 된다[5]. 따라서 4.3 V 이상의 전위에서의 전극 반응시 구조적 불안정성으로 인하여 사이클 수명이 현저하게 감소하게 된다. 구조적인 특성으로 설명되는 용량 감소 현상을 방지하고자 기존의 LiCoO₂에 dopant를 첨가하거나 표면개질을 통해 구조적인 안정성을 획득하기 위한 연구가 진행 되고 있다[6-13].

표면개질에 의한 전기성능의 향상을 위한 대표적인 사례를 살펴

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: nabk@chungbuk.ac.kr

‡ 이 논문은 KAIST 정인재 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

보면, LiCoO_2 분말에 Al_2O_3 [6], SnO_2 [7], MgO [8], ZrO_2 [9] 등의 물질을 피복하여 사용하였다. 각 물질마다의 약간의 특성 차이는 있으나 이러한 피복물질들이 표면에 solid-solution을 형성하여 충·방전 시 리튬의 탈삽입 통로를 제공하고, 상전이의 완충역할을 한다고 보고하고 있다. 구조적인 안정성을 획득하기 위해 연구되는 또 다른 방법으로는 양이온 doping이 있다. 지금까지 연구되어진 양이온 dopant로는 nickel[10], manganese[11], aluminum[12], boron[13] 등이 있다. 그러나 이러한 양이온 doping으로 인해 사이클 특성은 우수해졌으나 방전용량이 bare- LiCoO_2 에 비하여 감소되는 단점을 보였다. 최근의 논문에서는 양이온 zirconium을 피복하여 사이클 특성도 우수하고 방전용량도 우수하게 나타난 결과를 발표하였다. 이 논문에 따르면 사이클 특성과 방전용량이 우수한 이유를 20 nm 두께의 $\text{LiCo}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 의 보호 피막이 형성되어 상전이시에 hexagonal 구조에서 c값의 큰 상승폭을 팽창없이 구조를 유지하여 안정성과 용량 증가를 가져왔다고 보고하고 있다[9].

이에 본 연구에서는 우수한 분말 특성을 기대할 수 있는 mechanochemical process를 이용하여 리튬이온이차전지 양극활물질인 LiCoO_2 를 합성하고 LiCoO_2 의 용량감소와 사이클 특성을 개선하기 위해 Li^+ 와 이온 크기가 비슷한 양이온(Zr^{4+})을 피복하여 제조된 분말의 표면형상 및 전기화학적 특성을 분석하였다.

2. 실험

리튬이차전지의 양극 활물질인 LiCoO_2 를 MCP로 합성하기 위해 리튬의 출발물질로는 lithium hydroxide(LiOH , 98%), lithium carbonate(Li_2CO_3 , 99+%)의 두가지 종류를 사용하였고, 코발트의 출발물질로는 cobalt hydroxide($\text{Co}(\text{OH})_2$, 95%), cobalt oxide(Co_3O_4 , 99%)를 사용하였다.

Ball milling시 실험조건은 ball to powder weight ratio(BPR), milling machine의 회전속도, milling time, ball size, bowl의 재질 등이 있다. 각 bowl에 들어가는 파우더의 양은 30 g으로 하였으며, BPR은 10:1로 하여 실험을 하였다. Milling machine의 회전속도 300 rpm으로 회전시켰으며, milling time은 2시간 동안 교반하였다. Ball size는 10φ를 사용하였고, ball과 bowl은 zirconia 재질을 사용하였다.

이렇게 얻어진 분말을 공기 분위기하에서 600 °C 12 h로 1차 소성하였고, 다시 750~850 °C로 8 h 소성하여 결정성이 높은 순수 층상구조의 LiCoO_2 를 합성하였다. 합성된 LiCoO_2 는 zirconium acetate hydroxide(ZAH, $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_x\text{Zr}(\text{OH})_y$, $x+y=4$) 3 wt% 피복 용액에 담가 초음파분산기(model VCX-500; Sonic & materials)를 사용하여 LiCoO_2 의 표면의 불순물과 공기를 제거하였다. ZAH 피복 용액에 침지시킨 슬러리는 건조기에서 건조시켜 LiCoO_2 의 표면에 ZAH가 피복되도록 하였다. 이를 각각 500 °C 혹은 800 °C에서 6시간 소성하여 LiCoO_2 의 표면에 ZrO_2 피막을 형성시켰다.

SEM(HITACHI, S-4200, Japan)을 이용하여 합성한 활물질의 크기 및 표면형상을 관찰하였다. 순수 층상구조의 LiCoO_2 와 Mg, Zr이 doping된 $\text{LiM}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ 의 열처리 온도 및 피복 조건에 따른 입자의 크기 및 입자의 모양을 비교 분석하였다. 합성한 활물질의 결정화도를 확인하기 위하여 XRD(Rigaku, RINT/DMAS-2500)를 이용하여 회절 분석하였다. $2\theta=3^\circ\sim 80^\circ$ 범위에서 시행하였고, X-ray는 $\text{CuK}\alpha$ 선을 사용하여 0.02°의 주사 단계, 분당 10°의 주사 속도로 측정하였다.

MCP 공정으로 합성한 결정도가 높은 층상 구조를 얻기 위한 조건을 잡기 위해 전구체를 승온 온도 600 °C까지의 온도별 중량감소 곡선을 TGA(2050/2950, TA Instruments)로 분석하였다.

LiCoO_2 를 이차전지용 양극 활물질로 사용할 때 방전 시 리튬이온이 활물질내로 삽입됨과 동시에 전자도 이동해야 한다. 이러한 입자 내에서 전자의 이동속도는 비교적 빠르지만 입자간의 이동 속도는 느리므로 탄소재료와 같은 도전성입자(acetylene black)를 첨가하여 전자의 이동 속도를 크게 할 필요가 있다. 그리고 결합제로는 PVdF(polyvinylidene difluoride) [5wt% in NMP (1-methyl-2-pyrrolinone)]를 사용하였다. 제조된 활물질과 도전제와 결합제를 87:10:3의 무게비율로 섞고 적당량의 아세톤을 첨가하여 고속 교반기에서 5,000 rpm의 교반속도로 강하게 교반시켜서 혼합하였다. 이 용액을 Dr. blade법으로 Al foil에 캐스팅하고 회전압착기를 이용하여 약 100 μm내외의 두께로 만든 후 진공오븐에서 80 °C로 24시간 건조하여 사용하였다.

전지 조립은 습도가 0.3% 이하인 건조실에서 행하였다. 전지는 반전지(half cell)로 양극은 앞에서 준비 제조된 전극을 사용하였고, 분리막으로 PP(poly-propylene)를 사용하였다. 그리고 음극으로는 Li-metal(99.9%) foil을 Cu grid에 접합하여 제조하였다. 전해질로는 EC:EMC:DMC=1:1:1에 1M의 LiPF_6 염이 용해된 고순도 유기 전해질을 사용하였다.

제조된 활물질의 충·방전 특성을 얻기 위하여 Maccor 4000 충·방전 시험기를 사용하였다. 충·방전 시험은 정전류법을 사용하였고, 충·방전 전압범위는 3V~4.2V, 3V~4.3V, 3V~4.4V, 3V~4.5V로 하였고 각각 종료 후 15분의 rest time을 부가하여 전기화학적 평형에 이르게 하여 실험을 진행시켰다. C-rate는 rate capability를 확인할 수 있도록 충전율 C/2 조건 하에서 방전을 C/10, C/5, C/2, 1C, 2C, 3C로 변화시켜 충·방전 시험을 수행하는 것을 1사이클로 하여 총 10사이클을 진행하였으며, 이 때의 각각의 cell efficiency도 함께 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 양극 활물질 특성조사

MCP로 LiCoO_2 를 합성하기 위한 중간 과정에 전구체가 필요하며, 전구체의 열적거동은 LiCoO_2 를 얻기 위한 공정 조건 및 합성된 분말의 결정성, 입자사이즈, 격자상수, 비표면적 등 여러 특성을 결정하고, 결국 분말의 초기용량과 사이클 특성을 좌우하게 된다. 따라서 본 연구에서는 먼저 순수한 LiCoO_2 를 합성하는데 사용되는 전구체의 열적 거동을 TGA로 분석하였다.

Fig. 1은 lithium carbonate(99+%), cobalt oxide(99.95)를 혼합하여 ball mill에 넣고 mechanochemical process를 사용하여 준비된 LiCoO_2 전구체를 TGA 및 DSC를 이용하여 분석한 결과이다. 150 °C 근처에서 탈수반응에 의한 peak이 나타나고 있으며, 그보다 높은 온도에서는 무게 감소는 일어나지만 DCS의 peak은 없었다. 이는 기존 고상법과 비교할 때 열처리 과정을 서서히 진행함으로써 리튬과 코발트의 조성비가 균일한 활물질을 제조하는데 유리할 것으로 판단된다.

이와 같은 결과로부터 본 전구체를 이용하여 LiCoO_2 분말을 합성하기 위해선 최소한 600 °C 이상의 온도가 필요한 것을 추정할 수 있다. 기존의 활물질 제조 방법인 sol-gel 공정에서는 겔 전구체

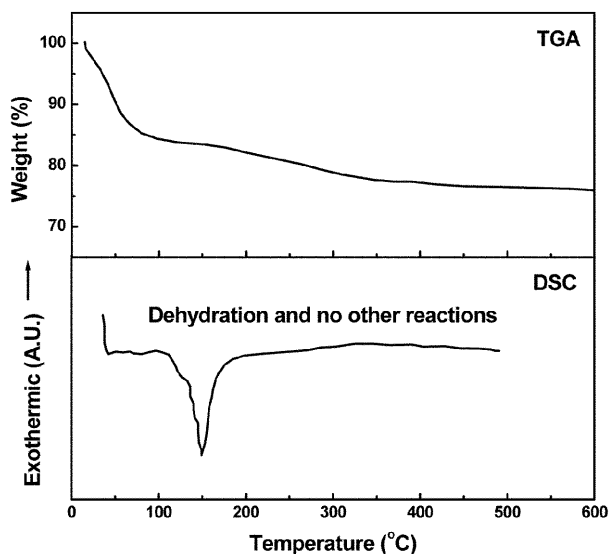


Fig. 1. TGA and DSC plot of LiCoO₂ precursor prepared by mechanochemical process for 6h in argon atmosphere.

의 부피가 유기물질이 분해되는 250 °C 전후에서 크게 감소하기 때문에 먼저 겔 전구체를 250 °C에서 1차 하소하여 유기물질이 분해된 분말을 얻은 후 이를 다시 600 °C 이상에서 열처리하고 있으나, 본 MCP를 이용했을 때는 이러한 열처리 단계를 줄이면서 균일한 입자를 얻을 수 있었다.

LiCoO₂의 경우 결정성이 발달하지 못할 경우 초기 용량이 증가하는 이점이 있지만 높은 전압과 긴 사이클 수명을 기대하기 어렵다는 단점이 있다. 특히 500 °C 이하에서 열처리 할 경우 낮은 온도에서도 층상 구조를 갖는 LiCoO₂를 얻을 수 있다는 장점이 있으나 결정성이 발달하지 못해 리튬이차전지의 양극재료로서 요구되는 높은 방전 전압과 수백회의 사이클 수명을 기대하기 어려울 것으로 사료된다.

Fig. 2는 리튬이 과량인 조건에서 MCP로 제작된 LiCoO₂의 XRD peak를 나타내고 있다. 리튬의 양은 0.9 mol, 0.95 mol, 1.00 mol, 1.05 mol, 1.10 mol로 변화시키고 열처리를 한 시료의 peak로부터

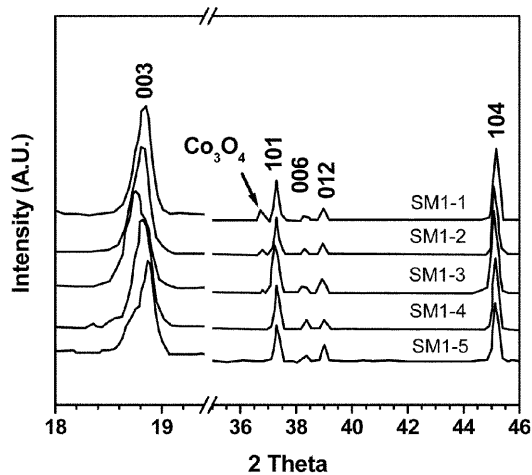
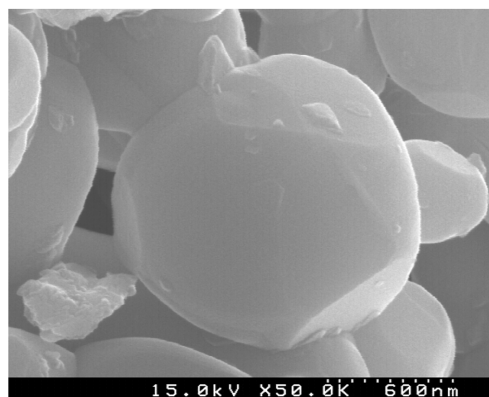
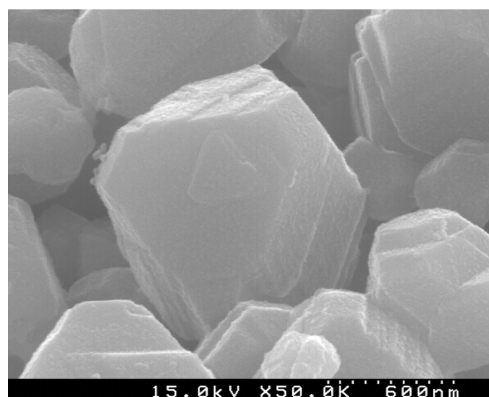


Fig. 2. XRD patterns of LiCoO₂ powders with Li contents of (a) 0.9 mol (SM1-1), (b) 0.95 mol (SM1-2), (c) 1.0 mol (SM1-3), (d) 1.05 mol (SM1-4), (e) 1.10 mol (SM1-5).



(a)



(b)

Fig. 3. SEM image of LiCoO₂ powders calcined at 800 °C; (a) synthesized by MCP, (b) coated with ZrO₂.

격자상수를 구함으로써 LiCoO₂의 JCPDS 값과 유사한 데이터를 얻을 수 있었다. 리튬의 양이 변환에 따라서 잔존하는 코발트의 양이 변하는 것을 확인할 수 있었다. 1.00 mol 미만에서는 코발트의 잔존 peak를 확인할 수 있었으나 1.00 mol 이상에서는 더 이상 코발트의 peak가 나타나지 않았다.

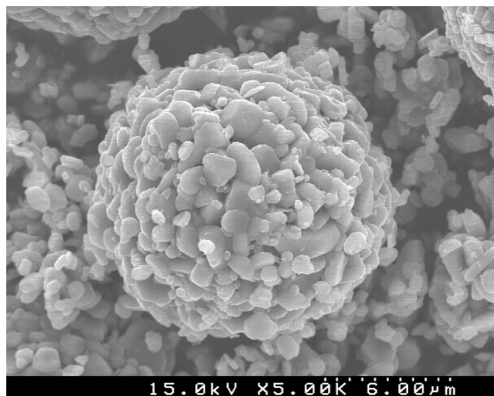
MCP는 고상법에서의 가장 큰 문제점인 장시간의 열처리와 이후 획득한 원료물질의 불균질성을 해결할 수 있는 장점이 있다. 또한 MCP법은 고상법과 함께 양극활물질의 제조 방법으로 사용되는 sol-gel 법의 문제점인 배치 프로세스에 따른 양극활물질의 재현성 문제, 고가의 시료를 사용하는 문제점 등을 해결 할 수 있는 방법이다.

Fig. 3에서는 MCP를 통해 만들어진 LiCoO₂ 활물질과 초음파 분산기를 통해 ZrO₂를 코팅한 활물질의 형태를 SEM 사진을 통하여 비교하였다. MCP로 제작된 입자는 완전한 구형입자는 아니었으나 불에 대한 밀링의 효과로 인해 입자의 비표면적이 늘어난 것을 확인할 수 있다. 입자 사이즈는 상용 LiCoO₂에 비해 1/3의 크기를 가지고 있는 양극활물질을 제조할 수 있었다.

일반적으로 LiCoO₂의 입자 크기는 전기화학적 특성과 밀접한 관계를 갖는다. 즉 입자크기가 작을 경우 충·방전이 일어날 때 리튬의 확산거리가 짧고 표면적이 크기 때문에 높은 초기용량과 우수한 고율특성을 기대할 수 있다. 그러나 높은 표면적 때문에 전해질과의 분해반응이 쉽게 일어나면서 사이클 특성이 열화 된다는 단점이 있다. 반면 입자크기가 클 경우 안정된 사이클 특성을 얻을 수 있는 반면 리튬 이온의 확산거리가 증가하여 전극의 반응속도가 느리고

낮은 초기 용량이 나타날 수 있다[14, 15]. 따라서 LiCoO_2 의 적정한 입자크기를 결정하기 위해선 두 가지 상충되는 요인을 고려해서 결정해야 된다.

합성온도 조건은 온도효과를 확연하게 구분하기 쉽도록 mechanochemical process가 아닌 단순 혼합방법에 의한 고상법으로 합성하였으며, 열처리 분위기는 공기분위기로 하여 각각 750 °C, 800 °C, 850 °C의 온도조건으로 양극활물질을 합성하였다. SEM image를 살펴보면 Fig. 4와 같이 나타났는데, 열처리의 온도가 증가함에 따라 입자의 성장성이 좋아지고 각 입자의 응집력이 커짐을 확인 할 수 있었다. 또한 입자의 형상을 자세히 관찰하기 위해 1,000 배의 확대 이미지를 찍어봤는데 전체적으로는 입자가 다소 불균일



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. SEM image of LiCoO_2 powders prepared by simple mixing and calcined at (a) 750 °C, (b) 800 °C, (c) 850 °C (X 5000).

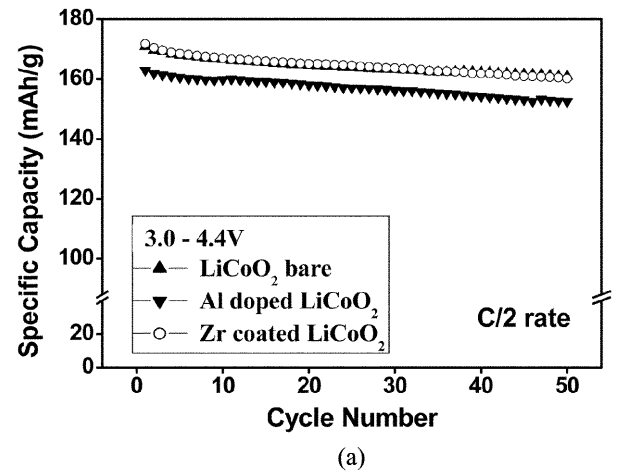
함을 알 수 있었다. 이는 고상법의 한계를 드러내는 단면으로서 입자간의 혼합이 원활히 이루어 지지 않았기 때문으로 사료된다. 본 실험 결과로 보면 결정성장이 충분히 이루어지고 입자간 간격과 입자분포도가 비교적 균일한 800 °C가 열처리 조건으로 적합한 것으로 사료된다. 이 결과를 바탕으로 하여 MCP법으로 800 °C 열처리 조건하에서 양극활물질을 합성한 결과 높은 결정성과 0.5~2 μm 크기를 갖는 균일한 분말을 얻을 수 있었다.

3-2. 전기화학적 특성조사

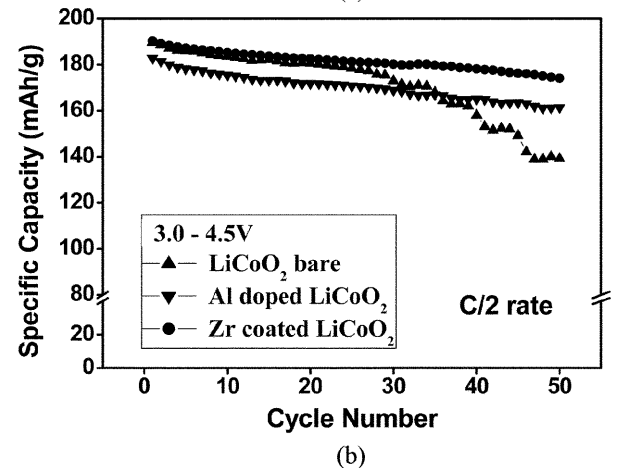
MCP의 최적조건에서 합성한 LiCoO_2 의 전기화학적 특성을 intercalation 전압에 따른 충·방전 용량 변화 및 사이클 횟수에 따른 용량 변화에 대하여 조사한 결과 Fig. 5 및 Fig. 6와 같이 나타났다. Fig. 5의 사이클에 따른 용량 변화를 보면 4.2~4.4 V까지의 단위방전량은 bare LiCoO_2 와 Zr이 피복된 LiCoO_2 와는 용량차이가 크게 나지 않았으나 4.5 V에서는 Zr이 피복된 LiCoO_2 가 전기화학적 성능이 우수함을 확인할 수 있었다.

이와 같은 결과를 다른 방법으로 합성한 여러 종류의 LiCoO_2 의 충·방전 거동과 비교할 때(Fig. 6) 본 연구에서 합성한 LiCoO_2 의 사이클에 따른 용량감소가 상대적으로 적다는 것을 알 수 있다. 따라서 MCP로 LiCoO_2 를 합성할 경우 다른 방법에 비해 높은 초기용량과 우수한 사이클 특성을 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다.

그러나, 비교적 우수한 사이클 특성에도 불구하고, 사이클 진행에



(a)



(b)

Fig. 5. Cycle performance of bare LiCoO_2 and ZrO_2 coated LiCoO_2 with voltage range of (a) 3.0~4.4 V and (b) 3.0~4.5 V.

따라 용량감소가 서서히 진행되었다. 일반적으로 층상구조에서 격자 내의 리튬이 추출될 경우 전지의 전압은 4.2 V 영역을 나타내게 되고 원래의 격자 내로 리튬이 삽입되면 3 V 영역을 나타내게 된다. 이때 4.1~4.2 V 전압에서 나타나는 평탄구간은 hexagonal 구조에서 monoclinic으로 상이 전이되는 구간이며, 높은 전압에서 나타나는 평탄구간은 격자상수가 다른 두 개의 상이 평형을 이루고 있는 구간이다. 이와 같은 전기화학적 특성은 층상구조를 갖는 LiCoO₂에서 나타나는 전형적인 충·방전 거동이며 이러한 상전이는 열역학적으로 안정한 상을 만들지만 20%의 부피팽창과 수축을 동반되기 때문에 양극재료 자체의 결정성을 떨어뜨리고, 또한 부피변화로 인해 전도체와의 접촉면적이 감소하면서 계면저항을 증가시켜 사이클 특성을 급격히 열화 시킨다. 한편 LiCoO₂가 충·방전 중에 전해질과의 접촉면에서 반응이 일어나면서 용해되어 사이클 특성이 크게 열화 되기도 한다.

따라서 MCP로 합성한 LiCoO₂의 경우 리튬 탈삽입, 즉 충·방전에 따른 구조열화가 크게 일어나지 않는다는 것을 보여주고 있다. 한편 이 같은 열화를 해결하기 위한 가장 일반적인 방법은 평균산화수가 3.5보다 큰 범위에서의 충·방전 층상구조를 갖는 양극 산화물에 다른 양이온을 도핑 하는 방법, 그리고 표면의 계면저항을 억제하기 위해 코팅을 하는 것이다.

Fig. 5에 충전전압이 4.4 V와 4.5 V일 경우에 사이클에 따른 LiCoO₂의 방전용량을 측정된 결과를 함께 나타내었는데, 용량열화를 해결할 수 있는 방법으로 Al 도핑인 경우와 ZrO₂ 코팅을 한 LiCoO₂에 대한 사이클 특성을 나타낸 것이다. 전압이 3.0~4.4 V인 경우에 3가지 시료에 대하여 용량감소가 거의 비슷하게 발생하는 것을 알 수 있었다. 하지만 전압을 증가시켜서 3.0~4.5 V 사이에서 충·방전을 하게 되면, LiCoO₂ 시료는 30회 충·방전 이후에 용량이 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. Al 도핑과 ZrO₂ 코팅을 한 시료의 경우에는 50회 충·방전까지 용량열화가 서서히 일어남을 알 수 있다. 이는 도핑과 코팅을 통하여 고전압에서는 안정적으로 리튬의 탈삽입이 일어날 수 있다는 것을 보여주는 것이다. 그러나 Al 도핑인 경우는 방전용량이 다소 저하되는 단점이 있었다. Al을 도핑하면 용량은 약간 저하되나 리튬확산계수가 증가하고 싸이클 안정성이 향상되는 연구결과가 보고되었다[16].

Fig. 6은 다양한 형태의 LiCoO₂에 대하여 사이클에 따른 방전용량을 도시한 것이다. 전압은 3.0~4.5 V 사이에서 충·방전 실험을 수행하였다. 상용 LiCoO₂(J05A)가 용량감소가 가장 심하게 나타났으

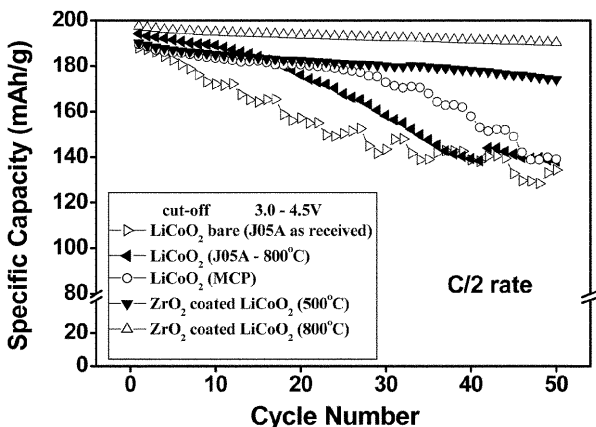


Fig. 6. Cycle performance of various LiCoO₂ and ZrO₂ coated LiCoO₂.

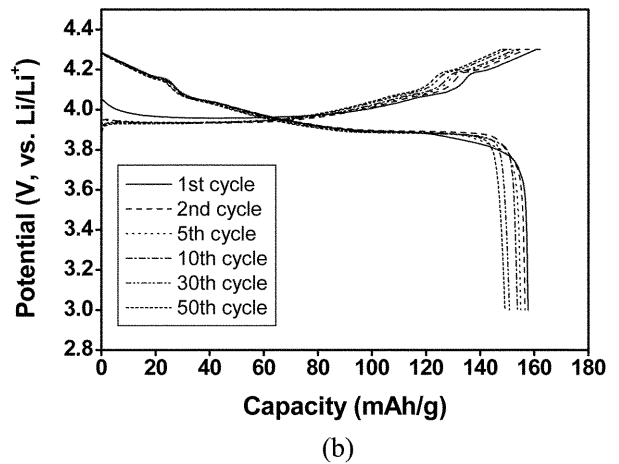
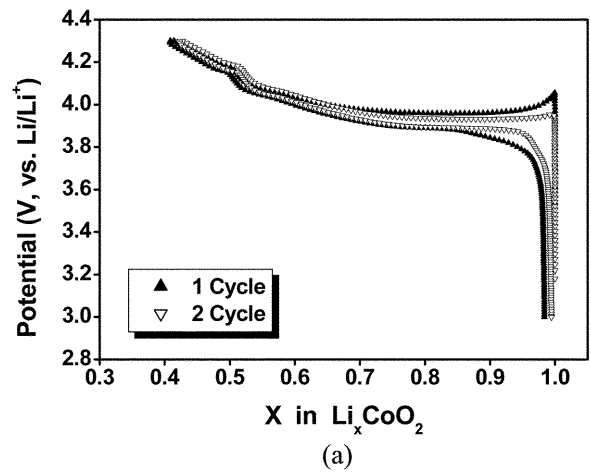


Fig. 7. Charge-discharge performance of ZrO₂ coated LiCoO₂ with voltage range of 3.0~4.3 V; (a) 1st and 2nd cycles, (b) 1st ~ 50th cycles.

며, MCP로 제조한 LiCoO₂도 용량감소가 나타났다. MCP로 제조한 LiCoO₂에 ZrO₂를 코팅하였을 경우에 용량감소가 현저히 줄어들었으며, 500 °C에서 열처리한 시료보다 800 °C에서 열처리한 시료에서 용량감소가 가장 적게 나타났으며, 방전용량도 가장 크게 나타났다. 초기방전용량은 3.0~4.5 V 구간에서 197 mAh/g의 용량을 나타내었으며, 50 사이클 후에 96%의 방전용량을 유지하므로 전지의 안정성이 확보되었음을 알 수 있었다.

Fig. 7은 ZrO₂가 피복된 LiCoO₂전극에 대하여 3.0~4.3 V 범위에서 충·방전 수행 시 나타나는 각 사이클에서의 충·방전곡선이다. 이 결과에서 보면 약 4.1 V와 4.2 V 구간에서 두 개의 평탄구간이 나타나는 것을 알 수 있다. 이때 낮은 전압에서 나타나는 평탄구간은 hexagonal 구조에서 monoclinic으로 상이 전이되는 구간이며, 높은 전압에서 나타나는 평탄구간은 격자상수가 다른 두 개의 상이 평형을 이루고 있는 구간이다. 이와 같은 전기화학적 특성은 층상 구조를 갖는 LiCoO₂에서 나타나는 전형적인 충·방전 거동이며, 앞선 XRD 결과에서 확인하였듯이, 본 연구에서 합성한 LiCoO₂가 잘 발달된 층상구조를 갖는다는 것을 시사하고 있다. 첫 사이클 곡선에서 나타나는 초기방전용량은 4.3 V 구간에서 158 mAh/g으로 나타나고 있다. 이 같은 우수한 결과는 앞의 분말특성 분석결과에서 알 수 있듯이 본 연구에서 MCP로 합성한 분말이 나노 크기의 작은 입자크기를 가지면서도 높은 결정성을 갖기 때문인 것으로 사료된다.

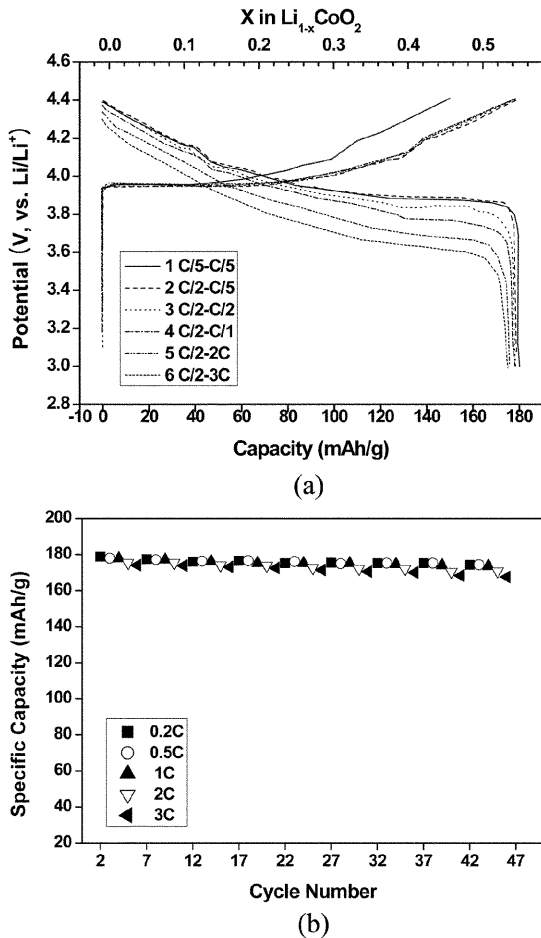


Fig. 8. Rate capability of ZrO₂ coated LiCoO₂ with voltage range of 3.0~4.4 V. (a) potential vs. capacity (1: C/5 Charge - C/5 Disch., 2: C/2 Charge - C/5 Disch., 3: C/2 Charge - C/2 Disch., 4: C/2 Charge - C/1 Disch., 5: C/2 Charge - 2C Disch., 6: C/2 Charge - 3C Disch.), and (b) specific capacity vs. cycle number.

한편 50 사이클이 진행된 곡선에서 보면 초기 사이클과 같게 두 개의 평탄구간이 그 모양을 그대로 유지하는 것을 볼 수 있다. 이것은 사이클이 진행되는 동안 LiCoO₂의 구조가 그대로 유지되고 있다는 것을 의미하는데, 일반적으로 LiCoO₂의 경우 리튬의 탈삽입 시 여러 가지 원인으로 인해 구조가 열화 될 경우 두개의 평탄구간의 모양이 유지되지 못하고 보다 광범위한 영역에서 리튬의 탈삽입이 일어난다.

LiCoO₂의 전기화학적 분석에 있어서 충·방전 속도에 따른 전극의 고율특성은 매우 중요하다. 실제적으로 셀의 거동을 살펴보기 위해서 half-cell을 가지고 충전은 동일하게 C/2로 방전조건을 C/5~3C 까지 변화시키면서 제조된 양극활물질의 충·방전 속도에 따른 고율특성을 확인하였다.

Fig. 8에서는 ZrO₂가 피복된 LiCoO₂전극에 대하여 3.0~4.4V의 전위구간에서 방전율에 따른 전극의 전기화학적 특성을 나타낸 것이다. (a)의 경우는 첫 번째 사이클에서 C/5 충전에 C/5 방전, 두 번째 사이클부터 충전조건을 C/2로 고정하고 방전율을 C/5, C/2, 1C, 2C, 3C로 변화시키면서 충·방전특성을 조사한 결과이다. (b)의 경우는 충전조건을 C/2로 고정하고 방전율을 C/5, C/2, 1C, 2C, 3C로 주기적으로 변화시켰을 때의 각각의 용량변화를 사이클수에 따라 나타

낸 것이다. 빠른 충·방전속도인 3C의 경우 1C보다 4%의 용량 감소가 존재하지만 사이클의 진행에 따른 용량변화가 적게 나타나 전기화학적 특성이 우수함을 확인할 수 있었다. (b)에서 나타내고 있는 고율안정성은 LiCoO₂의 표면을 ZrO₂로 피복함으로써 표면에서의 부반응을 억제하고 열적, 구조적 안정성을 향상시켰기 때문으로 사료되며 향후 in-situ 실험을 통하여 이를 확인하고자 한다.

4. 결 론

Mechanochemical process를 이용하여 0.5~2 μm 크기의 LiCoO₂를 합성하였고, Al의 doping과, Zr의 피복을 통해 양극 활물질 크기의 균일한 입도분포를 갖고 전기화학적으로 안정한 LiCoO₂를 제조하였다.

구조적 안정성을 확보하고자 초음파 분산 코팅법으로 LiCoO₂의 표면을 ZrO₂로 균일하게 코팅하여 충·방전거동을 확인해 본 결과 상전이 hexagonal 구조에서 monoclinic으로 변화되는 전형적인 현상과 사이클이 진행되어도 상전이 양상이 그대로 유지되는 것을 확인할 수 있었다. 특히 3.0~4.4 V 영역에서는 고율특성과 사이클특성이 우수하게 나타났는데 이는 LiCoO₂의 표면을 ZrO₂로 피복함으로써 표면에서의 부반응을 억제하고 열적, 구조적 안정성을 향상시켰기 때문으로 사료되며, 향후 이에 대한 in-situ 실험을 통하여 이를 확인하고자 한다.

참고문헌

- Mizushima, K., Jones, P. C., Wiseman, P. C. and Goodenough, J. B., "Li_xCoO₂ (0<x<1) : A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density," *Mater. Res. Bull.*, **15**(6), 783-789(1980).
- Nagaura, T. and Tozawa, K., "Lithium Ion Rechargeable Battery," *Prog. Batt. Solar Cells*, **9**, 209-217(1990).
- Antaya, M., Dahn, J. R., Preston, J. S., Rossen, E. and Reimers, J. N., "Preparation and Characterization of LiCoO₂ Thin Films by Laser Ablation Deposition," *J. Electrochem. Soc.*, **140**(3), 575-578(1993).
- Wang, B., Bates, J. B., Hart, F. X., Sales, B. C., Zuhr, R. A. and Robertson, J. D., "Characterization of Thin-Film Rechargeable Lithium Batteries with Lithium Cobalt Oxide Cathodes," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(10), 3203-3213(1996).
- Myung, S. T., Kumagai, N., Komaba, S. and Chung, H. T., "Effects of Al Doping on the Microstructure of LiCoO₂ Cathode Materials," *Solid State Ionics*, **139**, 47-56(2001).
- Kim, Y. J., Kim, T. J., Shin, J. W., Park, B. and Cho, J., "The Effect of Al₂O₃ Coating on the Cycle Life Performance in Thin-Film LiCoO₂ Cathodes," *J. Electrochem. Soc.*, **149**(10), A1337-A1341(2002).
- Cho, J., Kim, C. S. and Yoo, S. I., "Improvement of Structural Stability of LiCoO₂ Cathode during Electrochemical Cycling by Sol-Gel Coating of SnO₂," *Electrochem. and Solid-State Letters*, **3**(8), 362-365(2000).
- Wang, Z., Wu, C., Liu, L., Wu, F., Chen, L. and Huang, X., "Electrochemical Evaluation and Structural Characterization of Commercial LiCoO₂ Surfaces Modified with MgO for Lithium-Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **149**(4), A466-A471(2002).
- Chen, Z. and Dahn, J. R., "Effect of a ZrO₂ Coating on the Struc-

- ture and Electrochemistry of Li_xCoO₂ When Cycled to 4.5V' *Electrochem. and Solid-state letters*, **5**(10), A213-A216(2002).
10. Saadoune, I. and Delmas, C., "On the Li_xNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ System;" *J. Solid State Chem.*, **136**(1), 8-15(1998).
11. Stoyanova, R., Zhecheva, E. and Zarkova, L., "Effect of Mn-substitution for Co on the Crystal Structure and Acid Delithiation of LiMn_yCo_{1-y}O₂ Solid Solutions;" *Solid State Ionics*, **73**, 233-240(1994).
12. Jang, Y. I., Huang, B., Wang, H., Sadoway, D. R., Ceder, G., Chiang, Y. M., Liu, H. and Tamura, H., "LiAl_yCo_{1-y}O₂ (R3m) Intercalation Cathode for Rechargeable Lithium Batteries;" *J. Electrochem. Soc.*, **146**(3), 862-868(1999).
13. Alcantara, R., Lavela, P. and Tirado, J. L., "Structure and Electrochemical Properties of Boron-Doped LiCoO₂;" *J. Solid State Chem.*, **134**(2), 265-273(1997).
14. Guyomard, D. and Tarascon, J. M., "The Carbon/Li_{1+x}Mn₂O₄ System;" *Solid State Ionics*, **69**, 222-237(1994).
15. Tarascon, J. M. and Guyomard, D., "New Electrolyte Compositions Stable over the 0 to 5 V Voltage Range and Compatible with the Li_{1+x}Mn₂O₄/Carbon Li-ion Cells;" *Solid State Ionics*, **69**, 293-305(1994).
16. Castro-Garcia, S., Castro-Couceiro, A., Senaris-Rodriguez, M. A., Soulette, F. and Julien, C., "Influence of Aluminum Doping on the Properties of LiCoO₂ and LiNi_{0.5}Co_{0.5}O₂ Oxides;" *Solid State Ionics*, **156**, 15-26(2003).