

## 기계 화학법에 의해 제작된 나노 LiCoO<sub>2</sub> 양극 분말의 구조 및 전기화학적 특성

최선희 · 김주선 · 윤영수<sup>†\*</sup>  
한국과학기술연구원 나노재료연구센터  
\*건국대학교 신기술융합과  
(2003년 12월 23일 접수; 2004년 1월 7일 승인)

### Structural and Electrochemical Characterization of LiCoO<sub>2</sub> Nano Cathode Powder Fabricated by Mechanochemical Process

Sun Hee Choi, Joo Sun Kim, and Young Soo Yoon<sup>†\*</sup>

Nano-Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650, Korea

\*Department of Advanced Fusion Technology, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea

(Received December 23, 2003; Accepted January 7, 2004)

#### 초 록

기계 화학법에 의해서 70~300 nm 수준의 입도 분포를 갖는 LiCoO<sub>2</sub> 양극 분말을 제작하였다. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 의하여 코팅된 Li-Co 전구체는 약 800°C에서 고온상 LiCoO<sub>2</sub>로 결정화 되었으며, 이때 이 온도까지는 열분해 또는 서로 반응을 하지 않는 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 영향에 의하여 분말의 입성장이 억제되어 나노 크기에 접근하는 입자를 얻을 수 있었고, 상대적으로 큰 표면 에너지에 기인하여 입자의 모양이 구형에 가깝게 형성되어 졌다. 합성된 분말은 상용화 분말과 동일한 결정특성을 보였으나, 투과전자현미경의 회절패턴 분석결과, 층상 뿐 아니라 부분적으로 정방정의 LiCoO<sub>2</sub> 상을 갖는 것으로 나타났다. 이러한 정방정은 주로 입자 표면에 존재하게 되어 Li의 확산을 용이하지 않게 하므로, 합성된 LiCoO<sub>2</sub> 분말은 그 크기가 나노에 접근함에도 불구하고 전체 용량 및 rate 용량이 상용화 분말보다 더 낮은 값을 보였다. 이상의 결과로부터 뛰어난 고출력 및 고성능의 전지 제작을 위하여, 분말의 크기를 미세화하는 작업은 물론 입자 표면의 결정상이 잘 조절된 분말을 사용하는 것이 바람직함을 알 수 있다.

#### ABSTRACT

LiCoO<sub>2</sub> cathode powders with round particle shaped and nano grain sized of 70~300 nm were synthesized by a mechanochemical method. The surface of Li-Co precursor prepared by freeze drying method was modified by K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> coating and ball milling was used for the coating process. The precursor was crystallized to high temperature form of LiCoO<sub>2</sub> at 800°C and the grain growth was inhibited by the K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> coating effect. The K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> coating was not decomposed at 800°C and prevented the contact in the Li-Co precursor particles. The nano-sized LiCoO<sub>2</sub> powder had tetragonal phase and it affected the Li diffusion through the surface of particles. It means that the anode materials for high performance battery should be satisfied not only small particle size but phase control on the surface of particles. In this study, the powder characteristics and rate capabilities were compared with a commercial powder and the nano-sized LiCoO<sub>2</sub> powder fabricated by the mechanochemical method. And the crucial factor which affects on battery performance was also examined.

**Key words :** Mechanochemical method, Surface modification, Nano LiCoO<sub>2</sub> powder, Grain size, High power density, High discharge rate

#### 1. 서 론

LiCoO<sub>2</sub>는 아직까지 그것의 전기화학적 특성에 영향을 주는 많은 인자들이 충분히 연구되어지지 않았음에도 불구하고 현재 4V 급의 Li 계 이차 전지(Li 이온, Li 금속, Li 폴리머)에서 사용되고 있는 가장 대표적인 양극 물질

중의 하나이다. 어떠한 제조 공정을 이용하더라도 공통적인 사항은 전지로서 활용되어 질 때 높은 에너지 용량 및 낮은 효율 감소특성을 갖기 위하여 제작된 LiCoO<sub>2</sub>는 결정학적 규칙성(ordering)을 가져야 한다는 것이다. 과거에 대부분의 전지를 필요로 하는 기기들은 주로 아날로그 특성을 가지고 있었으며 이 때문에 전지의 전체적인 에너지 저장량이 중요하였다. 즉, 전지의 정적인 상태가 고려의 대상이 되었다. 그러나 최근 몇 년 간에 전지를 필요로 하는 대부분의 기기(주로 이동 전화기, 휴대용 컴퓨터)들이 디지털화 됨으로써 전지의 동적 특성이 매우 중요

<sup>†</sup>Corresponding author : Young Soo Yoon  
E-mail : ysyoon@konkuk.ac.kr  
Tel : +82-2-958-6789 Fax : +82-2-958-5529

한 것으로 인식되기 시작하였다. 즉, 에너지 용량 뿐 아니라 순간 출력 밀도와 같은 동특성이 중요하게 되었다. 이러한 특성은 LiCoO<sub>2</sub>의 결정학적 특성과 결정학적 형태와 매우 밀접한 관계를 가진다. 예를 들어 제작된 LiCoO<sub>2</sub> 분말의 크기는 전지의 충, 방전 중에 실제로 Li 이온이 이동하는 확산 거리와 확산 속도에 영향을 주게 된다. 그러나 아직까지 LiCoO<sub>2</sub> 분말의 크기와 그의 동 특성과 관계된 연구는 발표되고 있지 않다.<sup>1-5)</sup> 단순히 Li 이온의 확산이라는 관점에서 고려할 때 나노 수준의 아주 작은 크기를 갖는 분말의 전기화학적 특성은 우수할 것이라 예측할 수 있다. 그러나 서로 다른 분말의 크기를 갖는 LiCoO<sub>2</sub> 전기 화학적 특성을 단순히 Li 이온의 확산 거리의 함수만으로 비교하는 것은 바람직하지 않다. 즉, 그 크기가 서로 다른 분말의 경우 (예를 들어 마이크로 및 나노 수준) 그 분말의 크기 뿐 아니라 결정 및 결함 특성이 매우 다르기 때문이다. 결정 및 결함 특성은 LiCoO<sub>2</sub>의 충, 방전 특성에 매우 큰 영향을 주기 때문에 단순히 분말 크기의 비교로 전기화학적 특성의 비교는 어렵게 된다. 따라서 기존의 상용화 되어 있는 LiCoO<sub>2</sub> 분말과 직접 제작한 나노 크기 수준의 LiCoO<sub>2</sub> 분말을 제작하여 그 특성을 비교하는 것은 양극 LiCoO<sub>2</sub> 전극 소재 개발에 매우 중요한 정보를 제공할 것으로 판단된다. Oleg 등은 분말 합성 공정 중에 분말의 형성에 대한 체계적인 연구에 의하여 분말의 크기가 조절될 수 있다고 발표하였다.<sup>6,9)</sup> Oleg는 합성 중간 단계에서 분말의 응집 구조의 직접적인 표면 개질에 의해 후속 열처리 공정 중에서 결정립 성장을 조절할 수 있으며 최종적으로 다양한 크기의 산화물 분말이 제작이 가능함을 발표하였다. Tsuzuki는 최근에 반응물의 불밀링 중에 과량의 NaCl을 첨가함으로써 나노 분말의 감쌈 (인캡슐레이션) 효과를 가지게 하여 후속 열처리 중의 재결정화를 억제하는 기계화학적 방법을 발표하여 산화물 나노 분말의 크기가 효과적으로 제어될 수 있음을 보여주었다.<sup>10-12)</sup>

본 연구는 이상에서 제시된 두 가지의 방법을 복합적으로 활용하고 표면 개질재로는 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 이용한 기계화학 공정(Mechanochemical Process; MCP) 함으로써 고온형의 나노 LiCoO<sub>2</sub> 분말을 제작하고 그 구조적 특성과 전기화학적 특성을 상용화 분말(Sumitomo사)과 비교, 검토함으로써 분말크기에 따른 결정 및 결함특성이 LiCoO<sub>2</sub>의 전기화학적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험방법

LiCoO<sub>2</sub> 분말의 합성을 위한 Li-Co 아세테이트 전구체(Precursor)의 준비는 냉각 건조 방법을 택하였다. Li와 Co가 혼합된 용액을 만들기 위하여 Li 아세테이트(W=102)와 Co 아세테이트(W=249)를 1.2 대 1의 비율로 증류수에

혼합하였다. 아세테이트의 완전한 용해를 위하여 50°C의 온도에서 30분 이상 마그네틱 스테어링을 하였다. 액체 질소를 가지고 있는 냉각 건조기의 용기에 제작된 혼합 용액을 분무한 후 미리 -30°C로 냉각 시켜놓은 플라스크에 잔류 액체 질소와 함께 석출된 혼합 용액을 부었다. 이때 잔류 액체 질소가 적을 경우 석출된 혼합 용액이 다시 녹을 수 있으므로 초기 액체 질소의 설정에 유의하여야 한다. 냉각된 플라스크에서 충분히 액체 질소의 증발에 의해서 발생하는 기체 질소가 빠져나가도록 한 후 진공 펌프를 이용하여 진공 분위기를 만들어 주었다. 이때 진공도는 6×10<sup>-2</sup> torr를 유지하였다. 플라스크의 온도가 30°C인 경우에도 그 진공도가 6×10<sup>-2</sup> torr를 그대로 유지될 경우가 완전히 건조된 상태이다. 제작된 LiCoO<sub>2</sub> 분말의 Li-Co 아세테이트 전구체를 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 개질 물질과 혼합(전구체 대비 1/6의 무게비)하여 기계 화학적 혼합을 하였다. 수동식 혼합과 볼 혼합의 두 가지를 하였는데 유사한 분말 크기가 얻어진다. 수동식 혼합과 볼 혼합은 각각 20분과 12시간 수행되었다. 개질 물질과 혼합된 Li-Co 아세테이트 전구체는 분당 3°C의 승온 속도로 400°C까지 대기 중에서 가열된 후 6시간 유지되어 진다. 제작된 분말의 고온상(High temperature polymorph)을 얻기 위하여 대기 중에서 800°C의 온도로 12시간 유지되었다. 이러한 공정이 완료된 후 비활성 가용성 개질재를 제거하기 위하여 증류수에서 3번의 세척을 수행한 후 (3g의 혼합물 당 증류수 100 cc)원심 분리에 의하여 순수한 LiCoO<sub>2</sub> 분말을 얻었다. Fig. 1에 이상에서 설명한 공정의 개략도를 나타내었다.

제작된 LiCoO<sub>2</sub> 분말의 구조적 특성을 알기 위하여 분말용 X-Ray Diffraction (XRD)과 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy : SEM) 그리고 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy : TEM)을 이용하였다. 특히 제작된 분말의 입자 크기의 분포를 알아보기 위하여 원심력을 이용한 침전에 의해 입자 분포 조사(UPA 150 analyzer,

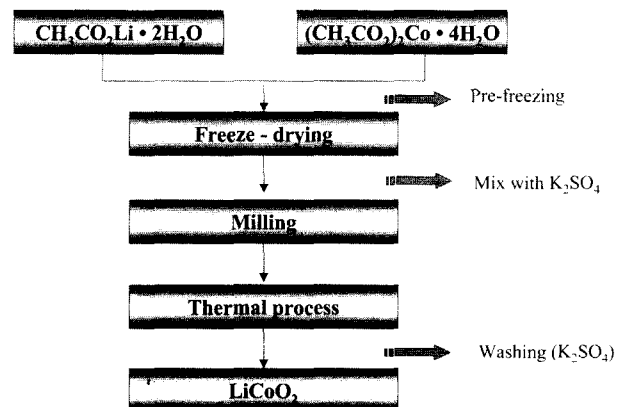


Fig. 1. Schematic diagram of processing for manufacture of K<sub>2</sub>O powder.

Microtec)도 수행하였다. 분석을 하기 전에 DARVAN-C를 첨가한 물에 분말을 넣고 ultrasonic 과정을 미리 수행하였다. 특성의 비교를 위하여 동일한 분석을 sumitomo사의 상용화 LiCoO<sub>2</sub>에 대해서도 수행하였다.

제작된 분말의 전기화학적 특성을 알기 위하여 다음의 공정에 의하여 단위 전지로 제작되었다. 제작된 LiCoO<sub>2</sub> 분말을 도전재 AB (Acethylene Black), 결합재 PVDF (polyvinylidene fluoride, 13%)를 각각 87 wt%, 7 wt%, 6 wt% 비율로 제조하였으며 NMP(1-methyl-2-pyrrolinone) 및 아세톤을 첨가하여 고속 교반기로 5000 rpm의 속도로 균일한 점도를 갖도록 혼합하였다. 이 때 점도는 겔보기 점도로써 약 10000~15000 cp 정도로 하였다. 이렇게 제작된 혼합물은 전류 집전체인 알루미늄 박판에 닥터 블레이드법을 이용하여 200 μm의 두께로 코팅되었다. 이후 80°C에서 1시간 건조된 후 3×4 cm<sup>2</sup>의 크기로 절단하고 100°C에서 롤링한 후 다시 건조 오븐에서 24시간 동안 건조를 수행하였다. 양극의 제조가 완료된 후 20 μm 두께의 PP (polypropylene) 분리막에 1M LiPF<sub>6</sub> 염이 용해되어 있는 EC : EMC : DMC = 1 : 1 : 1의 비를 갖는 액을 함침한 것을 전해막으로 사용하였다. 전해막 위에 carbon 음극을 밀착시키고 양극 및 음극 단자를 노출 시킨 상태에서 진공팩으로 밀봉하였다. 모든 공정은 습도가 0.3% 이하에서 수행되었다.

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서 제작된 LiCoO<sub>2</sub> 분말(이후 K-분말)의 조성을 알기 위하여 ICP 분석을 하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 조성의 특성을 알기 위하여 상용화된 분말의((주) Sumitomo 일본) 성분도 함께 나타내었다. K-분말의 경우 상용화 분말의 경우보다 불순물의 종류가 많이 있으며 Si, S, Ti, Cr, Sr 등은 상용화 분말에는 없는 원소를 가지고 있다. 특히 황의 경우는 표면 개질 재료 사용된 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 기인한 것으로 생각된다. 그러나 그 양은 ppm 수준으로 실제 거시적인 충-방전의 용량에는 큰

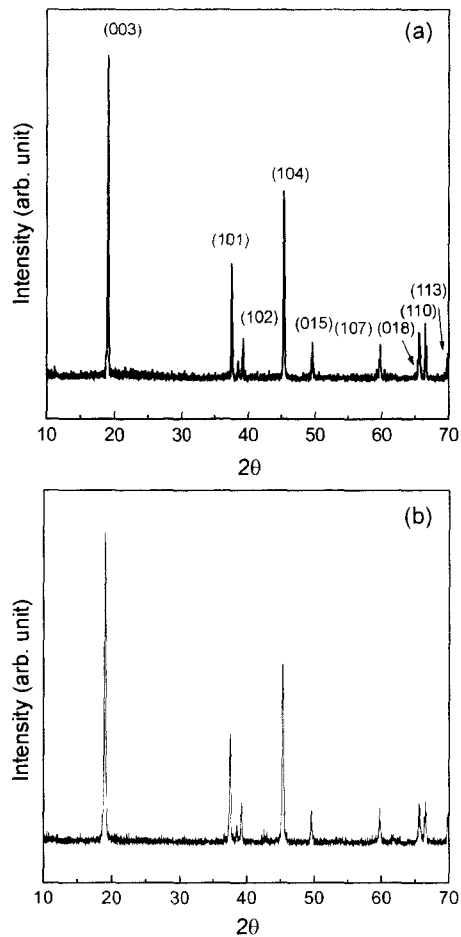


Fig. 2. XRD pattern of commercial powder and K-powder. (a) commercial and (b) K-powder

영향을 주지 않을 것으로 판단된다.

K-분말의 결정 특성을 알기 위한 800°C 열처리 후 XRD 패턴을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)는 현재 이차 전지의 제조에 사용되고 있는 상용화된 LiCoO<sub>2</sub> 분말의 XRD 패턴이며 Fig. 2(b)는 K-분말의 XRD 패턴이다. K-분말은 상용화 분말과 마찬가지로 전형적인 결정 특성을 나타내고 있다. 뿐만 아니라 2θ=18.6° 부근에서 아주 강한 (003)

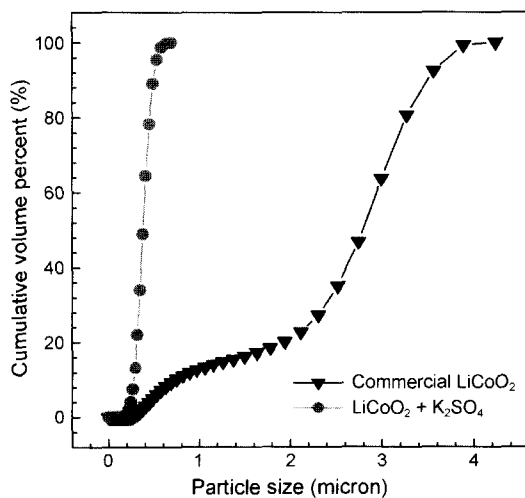
Table 1. Composition by ICP Analysis of Commercial Powder and K-powder

Element (wt% order)	Li	Co	Fe	Ni	Si	Mg	Mn	Cu	Ca	Sr	Cr
K-powder	6.45	60.1	>10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	>10 <sup>-3</sup>
Element (wt% order)	Bi	Pb	Al	Ba	S	Zr	Nb	Cl	Zn		
K-powder	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	>10 <sup>-3</sup>	>10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>		
Element (wt% order)	Li	Co	Fe	Ni	Si	Mg	Mn	Cu	Ca	Sr	Cr
Commercial	6.7	60.1	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	>10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-3</sup>	>10 <sup>-3</sup>
	Al	S									
	10 <sup>-3</sup>	>10 <sup>-2</sup>									

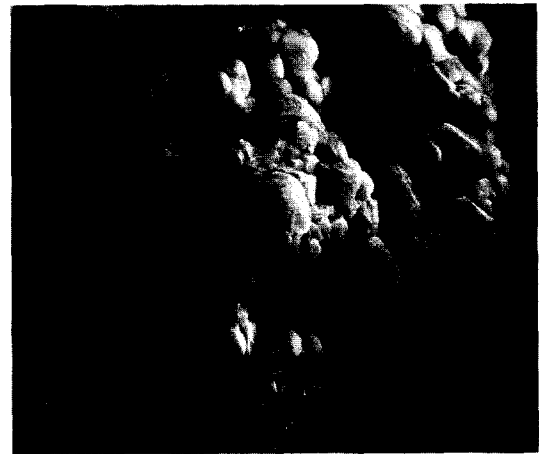
**Table 2.** Ratio of Relative Intensity by XRD of Commercial Powder and K-powder

	Relative intensity		
	(003)	(101)	(104)
Commercial powder	100	36	57
K-powder	100	37	58

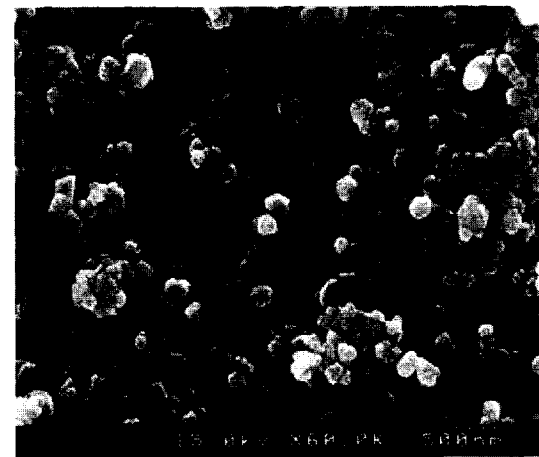
피크가 관찰되어 있는데 이는 제작된 LiCoO<sub>2</sub> 분말이 육방정의 기본 결정 구조를 갖는 층상 구조이며 전형적인 LiCoO<sub>2</sub>의 고온형(high-temperature polymorph)임을 보여주는 것이다. 저온형의 LiCoO<sub>2</sub>의 경우 (003) 피크가 2θ=18.8°에서 보인다. 이것은 본 연구에서 사용된 냉각 공정 방법으로 제작된 Li-Co 전구체를 기계적인 공정에 의해 감싸고 있는 표면 개질재 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>가 800°C에서의 열처리 중에 LiCoO<sub>2</sub> 결정 형성 특성에 영향을 주지 않음을 의미한다. 뿐만 아니라 Table 2에서 확인할 수 있듯이 결정 방향 간의 XRD 피크 크기의 상대적 비(peak intensity ratio) 또한 거의 비슷한 값을 보여주고 있다. 이는 제작된 분말을 구성하고 있는 결정 방향성 또한 상용화의 그것과 같다는 것을 의미한다. 즉, 분말을 구성하고 있는 입자의 크기가 입자의 상대적 결정성을 결정하지는 못함을 알 수 있다. K-분말의 입자크기 분포를 알아보기 위하여 입도분석을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 상용화 분말과 K-분말의 경우 각각 3~6 μm 및 0.07~0.3 μm의 값을 보여주고 있다. 즉, K-분말의 크기가 상용화의 그것보다 매우 작으므로 큰 비표면적에 의하여 표면에너지 또한 높은 값을 보이고 있다. 이는 Fig. 4에 나타낸 SEM 관찰에 의한 입자의 형상과도 잘 일치한다. 상용화 분말(Fig. 4(a))과 K-분말(Fig. 4(b))은 입자의 크기가 다를 뿐 아니라 입자의 형상에서도 차이를 보여주고 있다. 즉, 상용화 분말의 경우 매우 각진 형태의 입자 형태를 보여주고 있



**Fig. 3.** Particle size analysis of commercial powder and K-powder.



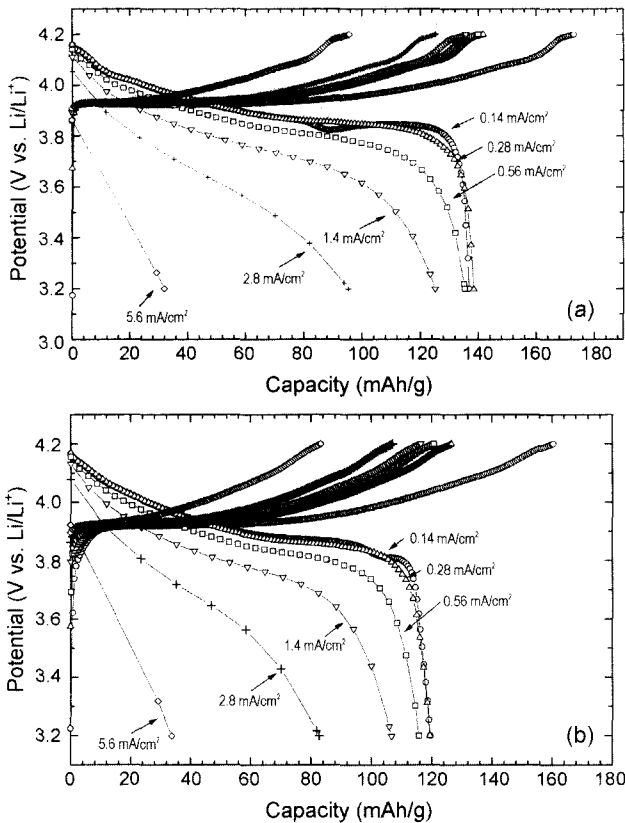
(a)



(b)

**Fig. 4.** SEM image of commercial powder and K-powder. (a) commercial and (b) K-powder

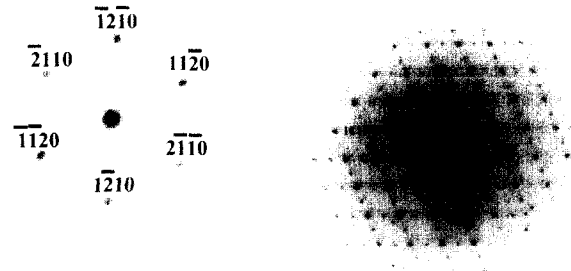
으나 K-분말의 경우 구형에 가까운 입자의 모양을 보여주고 있다. 일반적으로 동일 물질에서 결정화된 입자가 높은 표면 에너지를 가질 경우 그 입자는 구형의 형태를 가지므로써 표면 에너지를 최소화 하려는 경향을 갖는다. K-분말의 경우 열처리 과정 중에서 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 의해 표면이 감싸진 Li-Co 전구체 간의 실질적인 접촉이 없기 때문에 결정화 과정 중에서 입자 성장이 억제되었으며 또한 그 표면 에너지를 줄이기 위하여 단순히 고전적인 고상반응법을 이용한 상용화 분말과는 다르게 구형에 가까운 입자의 모양을 가지게 된 것으로 판단된다. 이는 입자의 크기 뿐만 아니라 입자 크기의 분포에도 영향을 주게 되어 Fig. 3과 같은 분포를 가지게 한다. 즉, 적절한 표면 개질재를 사용한 기계화학공정은 매우 일정한 입도를 갖는 LiCoO<sub>2</sub>의 제작이 가능함을 알 수 있다. 그러나 이와 같이 입자가 작아짐으로 인해서 분말을 구성하는 입자의 표면에서의 결정상의 변화가 발생할 수 있을 것으로 예상되며 이러한 결정상의 변화가 비록 XRD 상에서 검출되



**Fig. 5.** Discharge characteristics as function of discharge current of commercial powder and K-powder. (a) commercial and (b) K-powder

지 않더라도 (입자가 너무 작거나 또는 XRD 검출 한계 이하일 경우) 제작된 분말의 결정상은 부분적으로 정방정상을 갖는 것으로 뒤에서 보여지는 TEM 결과에서 나타났다. 이러한 결정 특성은 전기화학적 특성에 큰 영향을 줄 것으로 생각되며 이는 뒤에서 보여지는 Li의 충·방전 특성에 잘 나타나있다.

K-분말의 전기화학적 특성을 알기 위하여 충, 방전 실험을 수행하였다. 특히 다양한 수준의 방전 전류를 이용하여 방전 속도에 따른 특성의 비교 그 측정하였다. 6가지의 방전 전류에 따른 방전 특성을 Fig. 5에 나타내었다. Cut-off 전압 구간은 4.2–3.2 V로 하였으며 시편의 크기는 실험 방법에서 제시하였다. 비교를 위하여 상용화 LiCoO<sub>2</sub>의 분말(Fig. 5(a))도 동일 조건에서 측정하였다. 전체적인 방전 양상은 매우 유사하지만 K-분말(Fig. 5(b))의 경우 전 방전 전류에서 상용화 분말의 경우보다 더 낮은 값을 가지고 있다. 이는 K-분말이 단순히 용량이 작을 뿐 아니라 높은 방전 속도에서도 상용화 분말보다 낮은 특성을 가지고 있음을 의미한다. 이는 양극 분말 입자의 크기가 작아질 경우 입자 자체의 벌크 확산 뿐 아니라 입자와 입자 간의 계면 확산의 증가로 인한 전기화학 특성이 향상될 것이라는 예상에 아주 반대의 결과이다. 이는 LiCoO<sub>2</sub>



**Fig. 6.** TEM pattern of commercial powder and K-powder.

양극 분말의 충방전 특성에 나노 수준의 입자 크기가 오히려 나쁜 영향을 주고 있음을 의미한다. 앞에서 언급한 바와 같이 상용화 분말과 K-분말의 경우는 전형적인 고온형 LiCoO<sub>2</sub> 결정 특성을 보여주며 결정 방향의 상대적 XRD 강도 또한 동일하였다.

이것의 정확한 해석과 판단을 위해서는 보다 더 정밀한 실험(예를 들어 고 에너지 중성자 빔 산란)이 필요하겠지만 이와 같은 충방전 특성은 제작된 분말의 결정상 특성으로 해석할 수 있다. Fig. 6에 상용화 분말과 제작된 분말의 TEM 회절 패턴을 나타내었다. 상용화 분말의 경우 층상 구조의 LiCoO<sub>2</sub> 패턴만이 발견되는데 반해서 K-분말의 경우 일부 정방정 상(111)로 표시된 부분에서 발생하는 회절 패턴도 나타나 있다. 특히 이러한 정방정의 상은 입자의 표면에 주로 존재할 것으로 생각된다. 즉 상용화 분말과 마찬가지로 K-분말의 경우도 입자의 내부는 대부분이 층상 구조의 LiCoO<sub>2</sub>로 구성되어 질 것으로 생각되나 K-분말의 경우 상용화 분말의 경우보다 입자 크기가 매우 작아 상대적으로 입자의 부피에 대한 표면 에너지의 비가 높을 것으로 생각된다. 에너지 적으로 볼 때 이러한 높은 표면 에너지를 감소시키기 위하여 K-분말의 경우 SEM 사진에서 보여진 것처럼 구형으로 입자의 모양이 형성될 수 있으며 또한 입자의 내부와 다른 구조를 갖는 표면상을 형성할 수 있을 것으로 판단된다. 즉, 본 연구에서 제작된 K-분말의 경우는 입자의 표면에 입자 내부의 층상 구조와는 다른 결정상을 형성할 가능성이 매우 높을 것으로 판단되며 따라서 TEM 회절 패턴에서 나타난 정방정의 상은 입자의 표면에 존재할 것으로 생각된다. 정방정의 LiCoO<sub>2</sub>은 층상 구조의 LiCoO<sub>2</sub>를 여러 번 충방전 한 후 용량의 감소와 rate 특성이 감소한 후에 발견되는 결정상으로 이러한 결정상이 분말의 제작 초기 단계부터 입자의 표면에 존재한다면 여러 번 충방전을 수행한 분말의 특성을 보여줄 것으로 예상되며 이것은 Fig. 5에서 나타난 충방전 특성과 매우 잘 일치한다. 즉, 입자 표면에 정방정의 LiCoO<sub>2</sub>가 존재하는 경우 전체적인 용량의 감소는 물론 입자 표면을 통한 입자 내부로의 Li 이온의 확산이 어려울 것으로 생각된다. 이 때문에 입자 표면에 수직으로 Li 이온의 확산, 즉 Li 이온의 탈삽입이 상

용화 분말보다 더 어려울 것이라는 것을 쉽게 예측할 수 있다. Li 확산의 어려움은 최종적으로 용량의 감소 뿐 아니라 빠른 방전(높은 방전 전압) 속도에서 특성의 저하를 가져오게 되며 이는 Fig. 5에 나타난 방전 특성과 매우 잘 일치하고 있다. 그러므로 고출력 및 고용량의 전지 제작을 위한 LiCoO<sub>2</sub> 양극 분말의 제작 시 분말을 구성하는 입자의 크기를 작게 하여 전체 겉보기 확산을 증가시키는 것 뿐 아니라 분말의 표면의 결정상을 제어하여 할 것으로 판단된다. 그러나 비교적 둥근 형태의 입자로 구성된 K-분말의 경우 입자 표면에서 LiCoO<sub>2</sub> 격자결합의 끊어짐에 의한 결합의 수가 줄어들게 되어 많은 수의 층, 방전 후 상용화 분말의 경우보다 용량 감소가 더욱 작을 것으로 생각된다. 이에 대한 연구를 현재 수행 중에 있다.

#### 4. 결 론

K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 이용하여 Li-Co 전구체를 표면 개질한 후 기체 화학적 방법에 의하여 0.07~0.3 μm 입자 분포를 갖는 LiCoO<sub>2</sub> 양극 분말을 제작하였다. 표면 개질이 끝난 Li-Co 전구체를 800°C의 온도에서 열처리함으로써 LiCoO<sub>2</sub>의 고온상을 얻을 수 있었다. K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 분해 온도가 1000°C 이상으로 800°C에서의 열처리 과정 중에서 형성된 LiCoO<sub>2</sub> 입자 간의 접촉을 방지함으로써 입자의 성장이 억제되었다. 이 때문에 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 감싸진 Li-Co 전구체는 매우 작은 나노 결정립의 LiCoO<sub>2</sub> 결정으로 상전이가 가능하게 된 것으로 생각된다. 제작된 LiCoO<sub>2</sub> 분말은 나노 크기이면서 상용화 분말과는 다른 비교적 구형의 입자 형태를 가지고 있었다. 상용화 분말과 제작된 분말의 경우 모두 고온의 LiCoO<sub>2</sub> 상이었으나 제작된 분말의 경우 상용화 분말과는 다른 완전한 층상 구조가 아닌 일부 정방정 상이 존재하였다. 이는 입자가 작아지면서 입자 부피에 대한 표면에너지 부분의 기여가 커지기 때문으로 판단된다. 표면에 정방정의 LiCoO<sub>2</sub> 결정상이 존재하는 분말의 경우 입자 표면으로의 Li의 탈삽입 즉 확산이 용이하지 않기 때문에 방전 용량 및 출력 특성이 상용화 분말보다 낮게 나타났다. 그러므로 양극 소재의 입자 크기가 입자 표면의 결정상에 영향을 주지 않을 정도까지 작아진다면 입체의 기여에 의한 겉보기 확산 계수의 증가로 기존 상용화된 분말보다 특성이 우수한 양극 소재의 제작이 가능할 것으로 판단된다. 이상의 결과로부터 기체 화학적 공정법과 다양한 표면 개질제를 사용한다면 원하는 크기와 결정 특성 및 매우 균일한 입도를 갖는 LiCoO<sub>2</sub> 분말 제작이 가능할 것으로 생각된다. 뿐 만 아니라 이렇게 구조적으로 제어된 LiCoO<sub>2</sub> 전극 분말은 고출력의 벌크형 전지의 제작 뿐 아니라 후막 공정과 박막 공정을 접목한 고출력 슬림 전지의 제작에도 매우 효과적일 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 국가지정연구실사업(Monolithic 고출력 하이브리드 전지 개발)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. Y. M. Chiang, Y. I. Jang, H. Wang, B. Huang, D. R. Sadoway, and P. Ye, "Synthesis of LiCoO<sub>2</sub> by Decomposition and Intercalation of Hydroxides," *J. Electrochem. Soc.*, **145** 887-91 (1998).
2. H. Wang, Y. I. Jang, B. Huang, D. R. Sadoway, and Y. M. Chiang, "TEM Study of Electrochemical Cycling-induced Damage and Disorder in LiCoO<sub>2</sub> Cathodes for Rechargeable Lithium Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **146** 473-80 (1999).
3. B. Garcia, P. Barboux, F. Ribot, A. Kahn-Harari, L. Mazzerolles, and N. Baffier, "The Structure of Low Temperature Crystallized LiCoO<sub>2</sub>," *Solid State Ionics*, **80** 111-18 (1995).
4. C. H. Lu and P. Y. Yeh, "Surfactant Effects on the Microstructure and Electrochemical Properties of Emulsion-derived Lithium Cobalt Oxide Powders," *Mat. Sci. Eng. B*, **84** 243-47 (2001).
5. M. Mladenov, R. Stoyanova, E. Zhecheva, and S. Vassilev, "Effect of Mg Doping and MgO-surface Modification on the Cycling Stability of LiCoO<sub>2</sub> Electrodes," *Electrochem. Comm.*, **3** 410-16 (2001).
6. Y. D. Tretyakov, N. N. Oleinikov, and O. A. Shlyakhtin, "Cryochemical Technology of Advanced Materials," pp. 195-203, Chapman&Hall, London, 1997.
7. V. V. Ischenko, O. A. Shlyakhtin, A. L. Vinokurov, H. Altenburg, and N. N. Oleinikov, "Controllable Preparation of Bi-2223 Phase through Directed Modification of Precursors," *Phys. C*, **282-287** 855-56 (1997).
8. O. A. Shlyakhtin, A. L. Vinokurov, V. V. Ischenko, H. Altenburg, and N. N. Oleinikov, "Modification of Bi-2223 Precursors by Powder Engineering Methods," pp. 73-80 in High Temperature Superconductors II. Synthesis, Processing and Applications. Ed. by U. Balachandran and P. J. McGinn, TMS, 1997.
9. V. V. Ischenko, O. A. Shlyakhtin, N. N. Oleinikov, I. S. Sokolov, H. Altenburg, and Y. D. Tretyakov, "Grain Growth in Sintered Iron (III) Oxides," *Doklady Chemistry*, **356** 217-20 (1997).
10. T. Tsuzuki, E. Pirault, and P. G. McCormick, "Mechanochemical Synthesis of Gadolinium Oxide Nanoparticles," *Nanostructured Materials*, **11** 125-31 (1999).
11. J. Ding, T. Tsuzuki, and P. G. McCormick, "Ultrafine BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> Powder Synthesized by Mechanochemical Processing," *J. Magn. Magn. Mater.*, **177-181** 931-32 (1998).
12. Y. Shi, J. Ding, and H. Yin, "CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Prepared by the Mechanochemical Method," *J. Alloys Comp.*, **308** 290-95 (2000).