

기계적 밀링법에 의한  $ZrO_2$ 로 표면개질된  $LiCoO_2$  양극의 제조 및 전극성능에 관한 연구

**A Study on the Synthesis and Electrode Performance of the Surface-Modified  $LiCoO_2$  with  $ZrO_2$  by Mechanical Milling Method**

정운태·오시형·조원일·조병원

한국과학기술연구원(KIST) 나노환경연구센터

리튬 이차전지용 양극물질로 사용되는  $LiCoO_2$ 는 고에너지 밀도 및 안정한 사이클 특성 때문에 고가이며 독성이 있는 Co를 함유하고 있음에도 불구하고 1991년 상용화 된 이후 현재까지도 대부분의 리튬 이차전지에 채용되고 있다. 하지만 층상구조의  $LiCoO_2$ 는 고 전압(4.2V 이상)으로 충전시 monoclinic으로의 구조전이와 함께 전해액으로의 Co 용출이 발생하여 충방전 가역용량이 현저하게 저하되어 높은 이론용량 (274 mAh/g)에도 불구하고 실제 사용용량은 그 절반수준인 140 mAh/g에 머물고 있는 실정이다. 특히 4.5V의 고전압 충전시에는 전해액으로의 Co 용출이 가장 큰 용량감소의 원인으로 지적되고 있어, 이를 억제하기 위한 다양한 금속산화물( $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $MgO$  등)에 의한 활물질 코팅에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 하지만 현재까지 보고되고 있는 이러한 금속산화물의 코팅은 습식법에 기초를 두고 먼저 다양한 화합물을 이용한 코팅액의 제조 후 활물질을 첨가하여 교반하고 건조 및 세척과정을 거치는 다소 복잡하고 섬세한 제조공정을 거쳐야 한다.

따라서 본 연구에서는 보다 간편하고 대량생산이 가능한 양극활물질의 표면개질법 개발을 위해 고에너지 볼밀링을 이용한 금속산화물 코팅에 관한 연구를 행하였다. 다양한 밀링조건을 최적화하고 후열처리 조건에 따른 코팅분말의 전기화학적 사이클 특성을 조사하였다. cut-off 전압을 3.0에서 4.2~4.5V까지 조사한 결과 Fig. 1과 같이  $ZrO_2$ -modified 전극은 4.5V의 고전압 충전 시에도 안정한 사이클 특성을 나타내었다. 이는 고에너지 볼밀링에 의한 양극활물질의 표면개질이 가능함을 의미하며, 보다 간편하게 표면개질된 양극재료의 대량생산도 가능할 것이다.

**감사의 글**

본 연구는 과학기술부 21세기 프론티어 연구개발사업인 '나노소재기술개발사업단'의 지원(과제번호: 03K1501-01910)으로 수행 되었습니다.

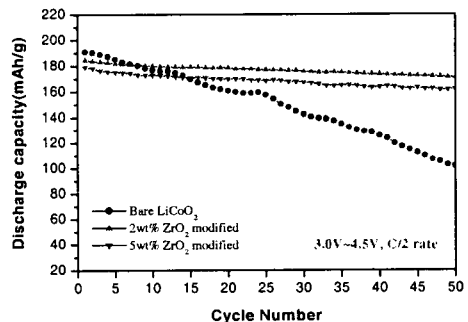


Fig. 2. Comparison of the electrochemical cycleability of bare and  $ZrO_2$ -modified  $LiCoO_2$  cathodes cycled between 3.0 and 4.5 V at C/2 rate.