

새로운 합성법에 의한 LiV_3O_8 의 초음파처리 특성

The Ultrasonic Treatment Characteristics of LiV_3O_8 by New Synthesis

박수길	충북대학교 공업화학과
김종진	충북대학교 공업화학과
손원근	충남대학교 고분자공학과
김상욱	서울시립대학교 화학공학과
류부형	동국대학교 안전공학과
이주성	한양대학교 공업화학과

Soo-Gil Park	Dept. of Ind. & Chemical Eng., Chungbkh University
Jong-Jin Kim	Dept. of Ind. & Chemical Eng., Chungbkh University
Won-Keun Son	Dept. of Polymer Eng., Chungnam University
Sang-Wook Kim	Dept. of Chemical Eng., The University of Seoul
Boo-Hyung Ryu	Dept. of Safety Eng., Dongguk University
Ju-Sung Lee	Dept. of Ind. & Chemical Eng., Hanyang University

Abstract

The layered trivanadate, LiV_3O_8 has been investigated as a cathode material for secondary lithium batteries. Early in its development, the preparation method of LiV_3O_8 strongly influenced its electrochemical properties, such as discharge capacity, rate capability and cycling efficiency. In the present experiment, a new synthesis route has been applied to obtain LiV_3O_8 . Instead of the conventional high temperature technique leading to the crystalline form, a solution technique producing the amorphous form has been used. This material, after dehydration, shows an electrochemical performance exceeding that of the crystalline one. The rationale for this behavior mainly lies in microscopic factors, *i.e.*, in the possibility for the unit cell of amorphous LiV_3O_8 to insert up to 9 Li^+ , instead of six for crystalline LiV_3O_8 . The ultrasonically treated products in water were characterized by XRD, TGA, DSC, and SEM. These measurements showed that the ultrasonic treatment process of crystalline LiV_3O_8 causes a decrease in crystallinity and considerable increases in specific surface area and interlayer spacing.

1. 서 론

리튬이차전지의 양극으로서 연구되고 있는 바나듐계 산화물 LiV_3O_8 은 20여년전 Besenhard와 Schollhorn이 최초로 합성하여 발견된 이래, 그 성능을 향상시키기 위해 꾸준한 연구가 이루어지고 있다. 초기에는 Li_2CO_3 와 V_2O_5 로 680℃의 고온에서 처리하여 결정성의 LiV_3O_8 을 합성하여 이

차전지의 양극활물질로서 사용되었으나, 최근에 LiOH 와 V_2O_5 로 상온에서의 합성법이 발견되어 무정형의 LiV_3O_8 을 얻게 되었다. 대체적으로 금속 산화물은 결정형보다 무정형이 전지에의 응용시 리튬이온의 이동성을 증가시키는 것으로 보고되고 있다. 최근의 연구동향으로는 G. Pistoia가 결정형 LiV_3O_8 의 입자크기를 작게하여 그 물성을 증가시켜 사이클수명을 향상시켰고, Nassau는

LiV₃O₈의 제조방법에 따라 방전용량, 충방전효능 등이 달라진다는 것을 확인하였다. 따라서 본 실험에서는 비교적 합성이 용이하고, 보다 우수한 성능을 가지는 새로운 합성법으로 상온에서 무정형 LiV₃O₈을 합성하였고, 또한 초음파처리를 하여 그 물리적, 구조적 변화를 관찰하여 LiV₃O₈의 초음파처리에 대한 특성을 확인하였다.

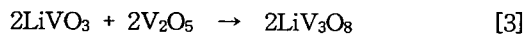
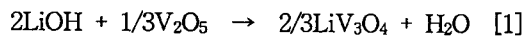
2. 실험

2.1 시약 및 기기

무정형 LiV₃O₈의 합성에 사용된 시약으로 LiOH(lithium hydroxide, MW 23.95, 99.9%)는 Junsei Chem. Co. 에서 구입하였고, V₂O₅ (vanadium oxide, MW 181.9, 99.9%)는 Sigma Co.에서 구입하여 정제없이 사용하였다. 또한 양극제조에 있어서 사용된 Graphite와 Poly ethyleneoxide(MW 5,000,000)는 Aldrich Co.에서 구입하였으며 기타 다른시약은 특급시약을 사용하였다. 초음파처리기는 Branson 2210 모델을 사용하여 60 Hz로 상온에서 초음파처리를 하였고, 합성물의 분석과 초음파처리에 따른 결정성을 확인하기 위한 XRD측정은 SCINTAG MODEL XDS 2000을 사용하였고, TGA는 Dupont 4.0B 2000, SEM은 Hithachi S-2500C를 사용하였다.

2.2 무정형 LiV₃O₈의 합성

2M의 LiOH 용액에 V₂O₅ 3M을 적절한 가열(60~80℃)하에 교반하면서 서서히 가해준다. 반응단계는 다음과 같다.



V₂O₅의 용해는 반응의 마지막 단계에서는 느려지고, 통상적으로 24~30hr에서 완전히 진행되고, V₂O₅의 노란색이 브론즈의 적갈색으로 변함에 의해 확인된다. 그리고 여과한 후, H₂O나 CH₃OH로 세척한 후 진공으로 건조하면 적갈색의 수용성 LiV₃O₈의 분말을 얻는다. 양극제조시 균일한 혼합을 위해 ball mill 으로 400mesh 정도의 입자로 갈아준다. 그림 1에 LiV₃O₈의 단위셀 구조를 나타

내었다. 이론적으로 octahedra에 가까운 1-2와 5-6자리의 거리는 약 1.7Å이고, 반면에 bipyramides에 가까운 3-4자리의 거리는 약 2.2Å이다. 이런 거리의 값은 tetrahedra와 octahedra Li⁺사이의 거리에 의해 결정된다. 그림에서 단위셀은 점선으로 구분되어 있고, 6개의 tetrahedral sites와 2개의 octahedral sites를 가지고 있다. 그림 2에는 수용성 LiV₃O₈의 합성에 대한 flow diagram을 나타내었다.

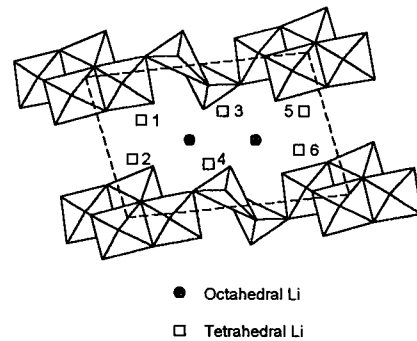


Fig. 1. Structure model of aqueous LiV₃O₈.

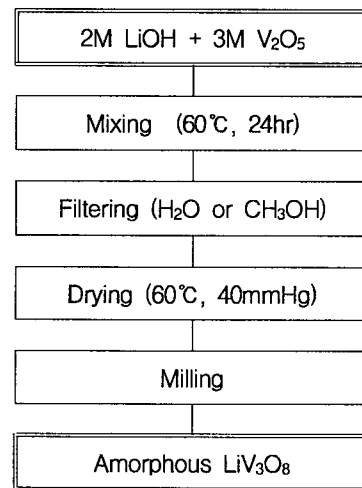


Fig. 2. Flow diagram of aqueous LiV₃O₈ synthesis.

2.3 LiV₃O₈의 초음파처리

초음파처리시간에 따른 각각의 물질에 대한 물리적 특성을 알아보기 위하여, 위에서 합성한 LiV₃O₈ 분말(5g)을 물 20ml에 용해하여 실온에서 4시간동안 교반 후 30분 간격으로 3시간까지 초음파처리를 하여 모두 7개의 샘플을 준비하고, 생성물을 여과하여 실온의 공기중에서 건조한다. 그 다음에 열처리온도를 250℃로 하여 각각의 샘플을 전기로에서 6시간동안 열처리한다.

3. 결과 및 고찰

3.1 초음파로 처리된 LiV₃O₈의 구조적 특성

이차리튬전지에서 양극물질의 성능은 비표면적, 밀도, 결정화도와 같은 물리적 특성에 의존한다. 우리도 알고 있듯이 전통적인 고온처리 LiV₃O₈는 680℃의 온도에서 액체상태로 존재하고 보통은 평온의 냉각방법을 사용하여 결정형으로 생산되어 왔다. 그러나 고결정 산화물의 전극특성은 이차리튬전지에 의한 양극 물질로써 상당히 약한 반면, 수중 초음파처리 결정 LiV₃O₈는 결정격자로서 물의 분자의 삼입의 원인이 되는 것으로 생각되어 층간격과 비표면적의 증가를 가져온다. LiV₃O₈의 XRD는 각각의 다른 시간 (0.5-3시간) 동안 초음파처리를 하고 실온에서 건조한 것을 그림 3에서 초기물질과 비교해 보았다. XRD 다이어그램은 처리과정동안 구조적으로 변화를 반영하고있다. 처리시간의 증가를 하면 면간격 d₁₀₀에 대응하는 (100)피크가 위치가 더 낮은 쪽으로 이동한다. 2시간동안 처리한 생성물과 초음파처리하지않은 초기물질과는 확실히 비교되어진다. 몇몇 다른 피크는 26, 30, 36에서 관찰되고 있다. 고압처리생성물의 것과 비교하여보면 LiV₃O₈의 (100) 피크의 고압처리에 의한 것은 처리온도의 차이에 따라 규정되어진다.

3.2 DSC 분석

그림 4에서는 초음파처리 LiV₃O₈의 TGA곡선은 느슨하게 연결된 물분자들이 쉽게 열을 받아 떨어지는 것을 보여주고,(100℃밑에서) 단단하게 결합된 물분자들이 130℃에서 떨어져나가는 것을 보여준다. 그러나 몇 물분자들은 강하게 LiV₃O₈구

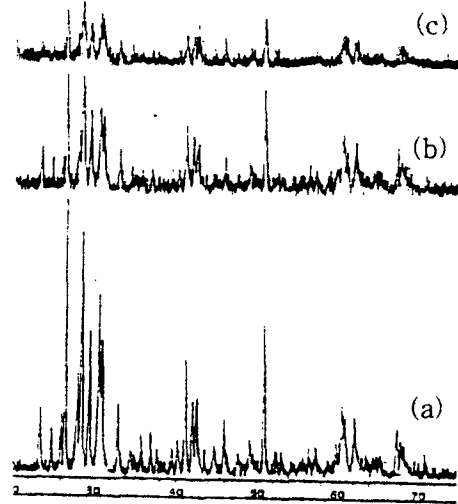


Fig. 3. XRD of LiV₃O₈ (a) unultrasonic treatment, (b) ultrasonic treatment 1hr, (c) 2hr.

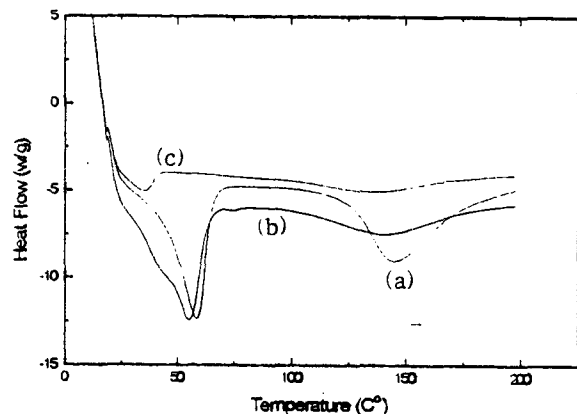


Fig. 4. DSC of LiV₃O₈ (a) unultrasonic treatment, (b) ultrasonic treatment 1hr, (c) 2hr.

조에서 여전히 남아있고, 그것은 300℃보다 위에서 표본을 가열하여 떨어뜨릴 수 있다. TGA분석은 또한 LiV₃O₈당 약 7개의 물분자가 초음파처리 후 원소 결정구조안에 삼입되어 있고, 그중 약 3분자가 130℃에서 떨어진다. 결정 LiV₃O₈ 안에서 물분자의 압력법의 삼입과

비교해보면 물분자가 삼입된 양과 물 이탈은도는 더 낮다. 압력처리법에는 LiV_3O_8 하나당 물 8분자가 있다. 250℃에서 6시간 열처리한 후 350℃에서 6시간동안 열처리를 한다. 그 결과 약 1.5%의 무게손실이 250-350℃로 열처리하는 동안 발생했다. 그것은 250℃생성물의 층간에 물의 약간 양이 존재함을 보여주는 것이다.

3.3 SEM 측정

초음파처리 한 것이 처리하지 않은 것보다 비표면적의 증가와 입자크기의 감소를 보여주기 위해서 양극셀을 제조한 후 각각의 필름의 표면을 SEM으로 관찰하여 그림 5에 나타내었다. 여기서 초음파처리하지 않은 필름보다 초음파처리한 필름이 더 입자가 작고 결정성이 떨어지는 것으로 관찰되었다. 이것은 XRD의 결과와 일치하는 것으로 초음파처리한 양극이 실제 전지에 응용되었을 경우, 리튬이온이 삼입/탈리가 가능한 비표면적의 증가를 가져와 그만큼 전지의 거동이 더 우수할 것으로 사료된다.

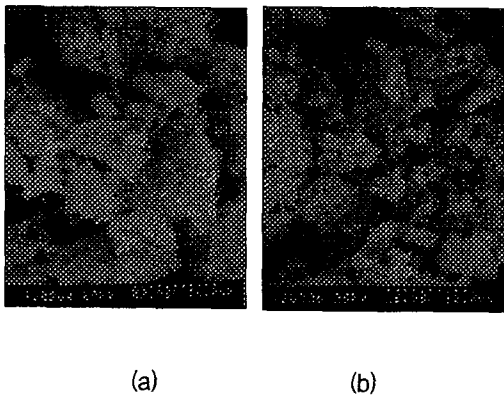


Fig. 5. SEM of LiV_3O_8

(a) aqueous, (b) ultrasonic treatment(2hr).

4. 결론

기존의 고온처리에 의한 결정성 LiV_3O_8 의 합성 대신 더 전기화학적 거동이 우수한 무정형 LiV_3O_8 을 합성하여 초음파처리하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. XRD분석결과 초음파처리한 LiV_3O_8 이 초기물질보다 결정성이 감소하여 리튬의 이동성을 증가시키리라고 생각된다.
2. DSC분석결과 초음파 처리시간이 증가함에 따라 LiV_3O_8 의 구조내에 물분자의 잔류가 확인되었다.
3. 전극을 제조하여 SEM을 측정한 결과 초음파처리한 LiV_3O_8 이 입자의 크기가 감소하여 비표면적이 향상되었다.

감사의글

본 연구는 정보통신 연구과제의 대학기초 연구 지원사업(과제번호:U96-156)에 의해 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. G. Pistoia, M. Pasquali, Y. Geronov, V. Manev, and R. V. Moshtev, J. Power Sources, 27, 35(1989)
2. G. Montesperelli, P. Nunziante, M. Pasquali, and G. Pistoia, Solid State Ionics, 37, 149(1990)
3. K. Takei, N. Terada, K. Ishihara, T. Iwahori, T. Tanaka, H. Mishima, and K. Takeuchi, Abstract 44, p. 70, The Electrochemical Society Extended Abstracts, Vol. 91-2, Pheonix, AZ, Oct. 13-17(1991)
4. L. A. de Picciotto, K. T. Adendorff, D. C. Liles, and M. M. Thackeray, Solid State Ionics, 62, 297(1993)
5. V. Manev, A. Momchilov, A. Nassalevska, G. Pistoia, and M. Pasquali, J. Power Sources, 54, 501(1995)
6. R. Koksang, U.S. Pat. 5, 334, 334(1994)
7. J. Barker and R. Koksang, Solid State Ionics, 78, 161(1995)
8. K. West, B. Zachau-Christiansen, S. Skaarup, Y. Saidi, and J. Barker, J. Electrochem. Soc., Vol. 143, No. 3, 820(1996)