

리튬이차전지용 바나듐계 복합양극의 특성

김종진 · 손원근* · 김재용** · 박수길†

충북대학교 공업화학과, *충남대학교 고분자공학과, **충북대학교 환경공학과
(1998년 10월 9일 접수 : 1998년 11월 27일 채택)

The Characteristics of Vanadium based Composite Cathode for Lithium Secondary Battery

Jong-Jin Kim, Won-Keun Son*, Jae-Yong Kim** and Soo-Gil Park†

Department of Industrial & Chemical Engineering, Chungbuk National University, Chungbuk 361-763, Korea

*Department of Polymer engineering, chungnam National University, Tae-Jeon 305-763, Korea

**Department of Environmental Engineering, Chunbuk National University

(Received October 9, 1998; Accepted November 27, 1998)

초 록

리튬이차전지용 양극물질로서 LiV_3O_8 의 새로운 합성방법이 그 전기화학적 거동을 향상시키는 것으로 제안되고 있다. LiV_3O_8 은 수용성 lithium trivanadate 겔의 탈수에 의해 잘 분산된 형태로 얻어진다. LiV_3O_8 의 초음파처리방법은 solutionmethod에 의해 만들어진 초기상태의 LiV_3O_8 과 비교된다. 수용액상에서 초음파처리된 물질은 XRD, TGA, SEM 등으로 물리적특성을 확인하였다. 이런 방법들은 수용성 LiV_3O_8 의 초음파처리공정이 결정성을 감소시키고, 비표면적과 공간용량을 향상시키는 것으로 나타났다. 특히 2시간 동안 초음파처리한 것은 높은 방전용량을 가지며, 대용량의 손실없이 충방전사이클이 이루어졌다. 따라서, 초음파처리된 LiV_3O_8 은 공간용량을 향상시킬뿐만 아니라 사이클거동 역시 향상되었다.

Abstract : A new treatment of LiV_3O_8 has been proposed for improving its electrochemical behavior as a cathode material for secondary lithium batteries. Lithium trivanadate, LiV_3O_8 , can be prepared in a finely dispersed form by dehydration of aqueous lithium trivanadate gels. The ultrasonic treatment method for LiV_3O_8 has been examined in comparison with LiV_3O_8 prepared by solutionmethod. The ultrasonically treated products in water were characterized by XRD (X-ray diffractometry), TGA (thermogravimetric analysis) and SEM (scanning electron microscopy). These measurements showed that the ultrasonic treatment process of aqueous LiV_3O_8 caused a decrease in crystallinity and considerable increased in specific surface area and interlayer spacing. The product, ultrasonically treated in water for 2 h, showed a high initial discharge capacity and was charge-discharge cycled without large capacity loss. The ultrasonic treated LiV_3O_8 can improve not only the specific capacity, but also the cycling behavior

Key words : Cathode material, Ultrasonic treatment, Crystallinity, Specific capacity

1. 서 론

리튬이차전지용 정극활물질로 이용되는 것으로는 LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2 등의 층간 구조를 가지는 산화물과 폴리아세틸렌, 폴리피롤, 폴리아닐린 등의 도전성 고분자, 그리고 V_2O_5 , V_3O_7 등의 금속산화물 등이 있다. 그중 바나듐계 산화물로서 리튬이차전지의 양극으로서 사용되는 LiV_3O_8 은 Besenhard와 Schollhorn이 1977년에 그 응용을 발표한 이래 꾸준히 개발되어 왔다.¹⁾ 그 후 Nassau와 Murphy에 의해 LiV_3O_8 은 제조방법에 의해 전기화학적특성, 즉 방전용량, 충방전효능 등에 지대한 영향을 끼친다는 것이 발견되었다.²⁾ 또한, G. Pistoia 등은 전통적인 고온처리 합성법으로 합성한 LiV_3O_8 의 입자크기를 1~3

μm 로 작게 하여 물성을 증가시켜, 셀 용량이 초기에 감소하는 경향은 있지만 고속 충방전에서 확실히 더 긴 사이클수명을 나타냄을 확인하였다.^{3,5)} 이론적으로 단위셀당 결정형 LiV_3O_8 에는 6개의 Li이온이 들어가는 반면에 무정형 LiV_3O_8 의 경우에는 9개의 Li이온이 삽입된다는 사실이 보고되고 있다.⁴⁾ 따라서, 무정형 LiV_3O_8 의 양극으로서의 사용은 다른 무정형 칼코겐화합물이나 산화물의 대체물질로서 주목을 받고 있고⁷⁾ 특히 바나듐계 산화물이나 V_2O_5 와 같은 물질은 무정형에서 더 우수한 전기적 거동을 나타내고 있다.⁸⁾ 본 실험에서는 기존의 Li_2CO_3 와 V_2O_5 의 혼합액에 고온처리에 의한 LiV_3O_8 를 제조하는 방법대신 LiOH 와 V_2O_5 로부터 수용성 LiV_3O_8 겔을 합성하였고, 각각의 시간대별로 초음파처리하여 합성물의 구조 및 물리 화학적 특성을 평가하였다. LiV_3O_8 를 초음파 처리하면 층간격과 비표면적이 증가하고, 또한 결정성이 낮아져 상대적으로 초음파처리

†E-mail: sgpark@trut.chungbuk.ac.kr

하지 않은 LiV_3O_8 보다 더 우수한 충방전 주기성능과 중간 리튬 이온의 분포를 증가시키고 리튬의 이동성을 증가시킨다는 점을 착안하여 수용성 LiV_3O_8 겔을 초음파처리하여 초음파처리하지 않은 LiV_3O_8 와 비교하였다.

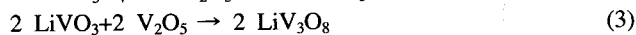
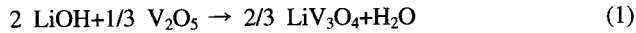
2. 실험

2.1. 시약 및 기기

합성에 사용된 시약으로 LiOH (lithium hydroxide, MW 23.95, 99.9%)는 Junsei Chem. Co.에서 구입하였고, V_2O_5 (vanadium oxide, FW 181.9, 99.9%)는 Sigma Co.에서 구입하여 사용하였다. 또한 양극제조에 있어서 사용된 Graphite와 Polyethyleneoxide (MW 5,000,000)는 Aldrich Co.에서 구입하였으며 기타 다른 시약은 특급시약을 사용하였다. 초음파처리기는 Branson 2210 모델을 사용하여 60 Hz로 상온에서 초음파처리를 하였고, 합성물의 분석과 초음파처리에 따른 결정성을 확인하기 위한 XRD(X-ray diffractometry)측정은 SCINTAG MODEL XDS 2000을 사용하였고, TGA(thermogravimetric analysis)는 Dupont 4.0B 2000, SEM(scanning electron microscopy)은 Hithachi S-2500C를 사용하였다.

2.2. 수용성 LiV_3O_8 의 합성

2몰의 LiOH 용액에 V_2O_5 3몰을 적절한 가열($60\sim 80^\circ\text{C}$)하에 교반하면서 서서히 가해준다. 반응단계는 다음과 같다.



V_2O_5 의 용해는 반응의 마지막 단계에서는 느려지고, 통상적으로 24~30시간에서 완전히 진행되고, V_2O_5 의 노란색이 브라운의 적갈색으로 변함에 의해 확인된다. 그리고 여과한 후, H_2O 나 CH_3OH 로 세척한 후 진공으로 건조하면 적갈색의 수용성 LiV_3O_8 의 분말을 얻는다. 양극제조시 균일한 혼합을 위해 ball mill로 미세한 입자($1 \mu\text{m}$)를 준비한다. Fig. 1에 LiV_3O_8 의 단위 셀 구조를 나타내었다. 이론적으로 octahedra에 가까운 1-2와 5-6자리의 거리는 약 1.7 \AA 이고, 반면에 bipyramides에 가까운 3-4자리의 거리는 약 2.2 \AA 이다. 이런 거리의 값은 tetrahedra와 octahedra Li⁺ 사이의 거리에 의해 결정된다. 그림에서 단위 셀은 점선으로 구분되어 있고, 6개의 tetrahedral sites와 2개의 octahedral sites를 가지고 있다. Fig. 2에는 수용성 LiV_3O_8 의 합성과 초음파처리공정에 대한 flow diagram을 나타내었다.

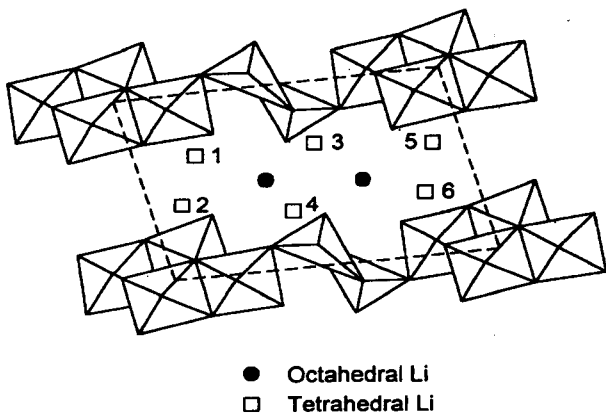


Fig. 1. Structure model of aqueous LiV_3O_8 .

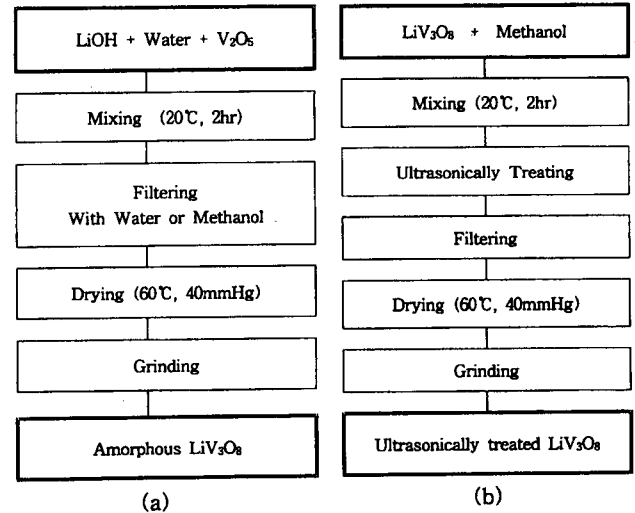


Fig. 2. Flow diagram of (a) amorphous LiV_3O_8 synthesis and (b) ultrasonic treatment of LiV_3O_8 .

2.3. LiV_3O_8 의 초음파처리

초음파처리시간에 따른 각각의 물질에 대한 물리적 특성을 알아보기 위하여, 위에서 합성한 LiV_3O_8 분말(5 g)을 물 20 ml에 용해하여 실온에서 4시간 동안 교반 후 30분 간격으로 3시간까지 초음파처리를 하여 모두 7개의 샘플을 준비하고, 생성물을 여과하여 실온의 공기중에서 건조한다. 그 다음에 열처리 온도를 250°C 로 하여 각각의 샘플을 전기로에서 6시간 동안 열처리한다.

2.4. 전극 및 셀의 제조

샘플을 25 wt% graphite와 5 wt% PEO(polyethylene oxide)와 균일하게 혼합한다. 혼합물을 유기용매(DMSO, NMP, MeOH)에 녹여 Al foil에 casting하여 전극을 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 의 면적으로 만든다. Casting된 Al foil을 10시간동안 70°C 로 건조시켜 복합양극을 완성하고, 음극은 리튬호일(두께 $50 \mu\text{m}$), 격리막은 폴리프로필렌 필름(두께 $25 \mu\text{m}$), 전해액은 1 M LiPF_6 EC/DEC(1:1)을 사용하여 글로브박스내에서 아르곤 분위기하에 셀을 조립한다. 충전시 전류는 2 mA/cm^2 , 방전시 전류는 3 mA/cm^2 로 하여 10 사이클까지 충방전하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 초음파로 처리된 LiV_3O_8 의 구조적 특성

리튬이차전지에서 양극물질의 성능은 비표면적, 밀도, 결정화도와 같은 물리적 특성에 의해 의존한다. 전통적인 고온처리 LiV_3O_8 는 680°C 의 온도에서 액체상태로 존재하고 보통은 평온의 냉각방법을 사용하여 결정형으로 생산되어 왔다. 그러나 고결정 산화물의 전극특성은 리튬이차전지에 의한 양극 물질로써 상당히 약한 반면, 수중 초음파처리 결정 LiV_3O_8 는 결정격자로서 물분자의 삽입의 원인이 되어지는 것으로 생각되어 충전격과 비표면적의 증가를 가져온다. LiV_3O_8 의 XRD 분석은 각각의 다른 시간(0.5~3시간) 동안 초음파처리를 하고 실온에서 건조한 것을 Fig. 3에서 초기물질과 비교해 보았다. XRD 패턴은 처리과정동안 구조적으로 변화를 반영하고 있다. 처리시간의 증가를 하면 면간격 d_{100} 에 대응하는 (100)피크가 위치가 더 낮은 쪽으로 이동한다. 2시간 동안 처리한 생성물과 초음파처리하지않은 초기물질과는 확실히 비교되어진다. 그림으로부터 또한 초음파처리 생성물의 (100)회절피크의 FWHM(full width

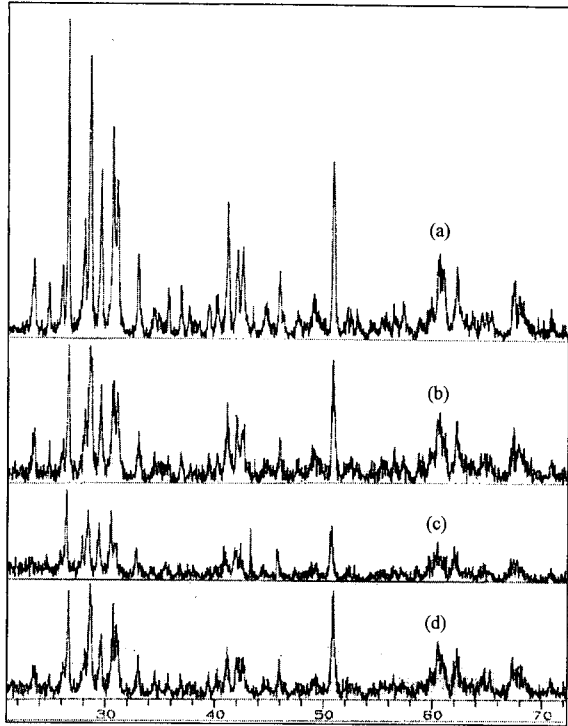


Fig. 3. XRD patterns of LiV_3O_8 (a) nonultrasonic treatment, (b) ultrasonic treatment 1h, (c) 2h, (d) 3hr.

of half maximum intensity)은 초기 물질보다 훨씬 더 커지는 것과 초음파처리 공정후에 결정성이 감소되는 것을 보여준다. 고압처리 생성물의 것과 비교하여 보면 LiV_3O_8 의 (100)피크의 고압처리에 의한 것은 처리온도의 차이에 따라 규정되어진 것이다.

3.2. TGA 및 DSC 분석

초음파 처리에 따른 열적 안정성을 TGA로 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보듯이 초음파 처리하지 않은 초기상태의 LiV_3O_8 은 400°C 까지 가열한 결과 약 15.5%의 중량감소를 보였고, 150°C 부근에서 물분자의 분해가 일어나는 변곡점이 나타나고, 300°C 부근에서 물질의 분해가 일어나는 변곡점이 나

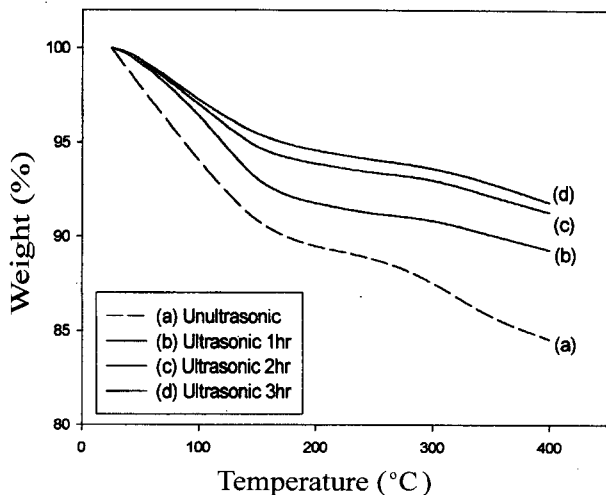


Fig. 4. TGA of LiV_3O_8 (a) nonultrasonic treatment, (b) ultrasonic treatment 1h, (c) 2h, (d) 3h.

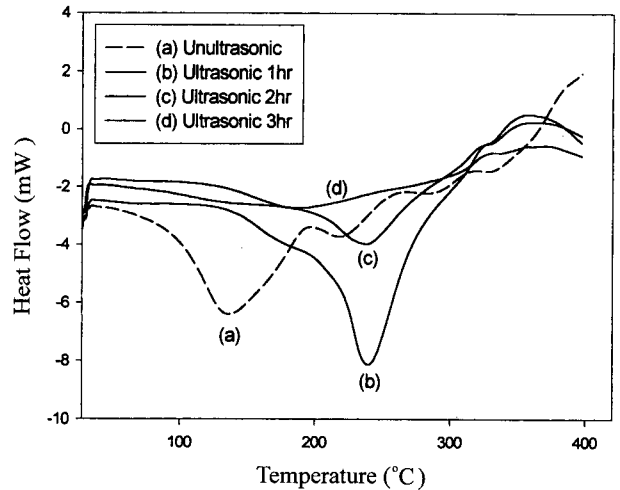


Fig. 5. DSC of LiV_3O_8 (a) nonultrasonic treatment, (b) ultrasonic treatment 1h, (c) 2hr, (d) 3hr.

타남을 알 수 있다. 반면에 초음파 처리된 LiV_3O_8 의 TGA는 초음파 처리를 함에 따라 중량감소가 줄어들었고, 초음파 처리 시간이 3시간일 경우는 8% 내외의 적은 중량감소만을 나타내었다. 이렇게 초음파처리를 함에 따라 적은 중량감소를 보이는 것은 초음파 처리 공정이 물질구조내의 열적 안정성을 향상시키는 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 5에서는 초음파 처리시간에 따른 LiV_3O_8 의 DSC곡선을 나타내었다. Fig. 5(a)는 초음파 처리를 하지 않은 초기상태로 약 130°C 부근에서 물분자의 증발이 나타나고 있다. 그러나 초음파 처리를 함에 따라 200°C 이상에서 물분자의 분해가 일어나는 피크가 나타나고 있으며, 초음파 처리시간이 증가함에 따라 물분자의 분해가 적어지는 것을 알 수 있다. 이는 초음파 처리시간이 증가함에 따라 LiV_3O_8 의 구조내에 물분자가 많이 잔류하고 있음을 의미한다. 이런 구조내의 물분자의 잔류는 리튬의 이동성을 향상시키고, 따라서 전지의 성능향상에 기여한다고 보고되고 있다.

3.3. SEM 관찰

이차전지의 성능 평가중 가장 중요하게 여기는 부분이 전지의 수명과 용량이다. 이런 수명과 용량을 향상시키기 위해 가장 중요한 부분은 이온 용량이 높은 활물질을 사용하는 것과, 활물질로 제조한 전극구조내의 리튬이온의 이동성을 향상시킬 수 있는 공간의 확보이다. 통상적으로 전극구조내의 공간확보를 위해서는 여러 가지 처리를 통한 층간간격을 리튬이 삽입/탈리할 수 있는 최소 간격으로 좁혀 상대적으로 공간면적을 넓히는 방법과 입자의 크기를 작게 하여 전극구조내의 비표면적을 크게 하여 리튬이온이 분포할 수 있는 공간을 넓히는 방법 등이 있다. 이에 초음파 처리공정이 전극구조내의 비표면적을 향상시키는 유효한 방법임을 입증하기 위해, 초음파처리 한 것이 처리하지 않은 것보다 비표면적의 증가와 입자크기의 감소를 확인하기 위해 복합양극을 제조한 후, 각각의 필름의 표면을 SEM으로 관찰하여 Fig. 12에 나타내었다. 여기서 초음파 처리하지 않은 필름은 평균 입자크기가 $10\ \mu\text{m}$ 내외인 반면에, 초음파 처리한 필름의 평균입자는 평균 $2\ \mu\text{m}$ 내외로, 입자가 더 작고 결정성이 떨어질 것으로 예측이 되었다. 그러므로, 초음파 처리한 양극이 실제 전지에 응용되었을 경우, 리튬이온이 삽입/탈리가 가능한 비표면적의 증가를 가져와 그만큼 전지의 충방전시 전기화학적 거동이 더 우수할 것으로 사료된다.

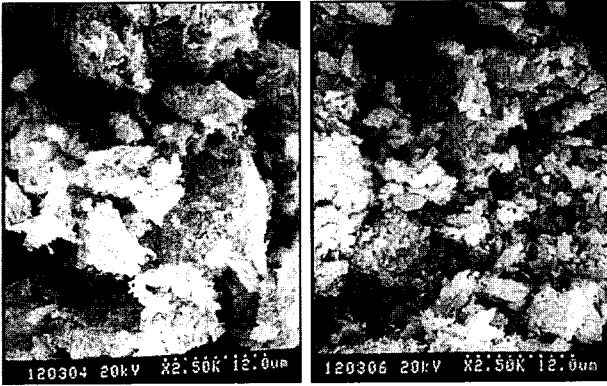


Fig. 6. SEM micrograph of LiV_3O_8 (a) nonultrasonic treatment and (b) ultrasonic treatment (2h).

3.4. 전기전도도 측정

Fig. 7에는 도전제인 그래파이트의 함량과 용매에 따른 복합 양극의 전기전도도를 나타내었다. 도전제가 5%일 때는 세 가지 용매에 대해 전도도가 모두 비슷하였으나, 도전제의 함량이 증가함에 따라 전기전도도 또한 비례적으로 증가하였으며, 용매에 대해서는 메탄올을 사용하였을 때가 전도도가 가장 우수하게 나타났는데, 그 이유는 LiV_3O_8 이 다른 용매보다 메탄올에 완벽한 용해성을 나타내는 것으로 사료된다. 도전제의 함량에 따른 개회로전압의 변화를 측정하여 Fig. 8에 나타내었다. 대체적으로 도전제의 함량이 증가함에 따라 개회로 전압이 적게나마 비례적으로 증가하였으며 용매에 대해서는 거의 차이가 없었으나 메탄올에서 약간 높은 전압이 측정되었다.

3.5. 충방전에 따른 임피던스 거동

위에서 제조한 복합양극에 음극은 리튬금속으로 전해액은 1 M LiPF_6 EC/DEC(1:1), 격리막은 폴리프로필렌 필름으로 하여 전지셀을 조립하여 충방전 측정을 하였다. 10 사이클까지 충방전 한 결과를 임피던스에 대해 도시하여 Fig. 15과 16에 나타내었다. 일반적으로 임피던스는 2단자의 회로망의 단자사이의 전압, 전류가 각각 복소수표시인 사인함수 $E=E_0\exp(j\omega t+\phi)$, $I=I_0\exp(j\omega t)$ 로써 표시될 때의 비 $Z=E/I=(E_0/I_0)\exp(-Z\exp j\phi)$ 또는 그 절댓값 $Z=E_0/I_0$ 을 가리키지만, 여기서는 직류회로의 저항과 같은 개념으로 사용되었다. 전체적으로 방전시의 임피던스가 충전시의 임피던스보다 더 높게 측정되었으며, 초음파 처리시간이

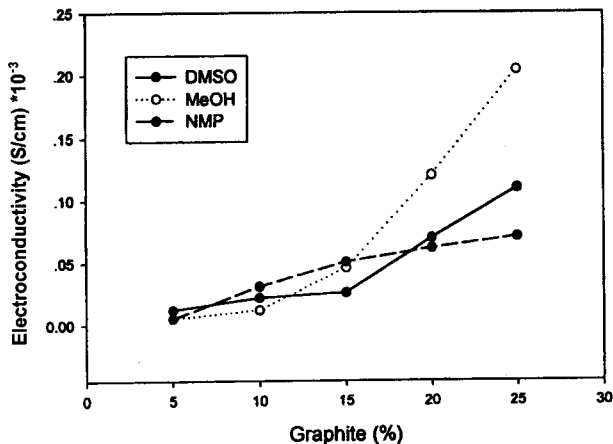


Fig. 7. Electrical conductivity measurement of LiV_3O_8 films with different solvent.

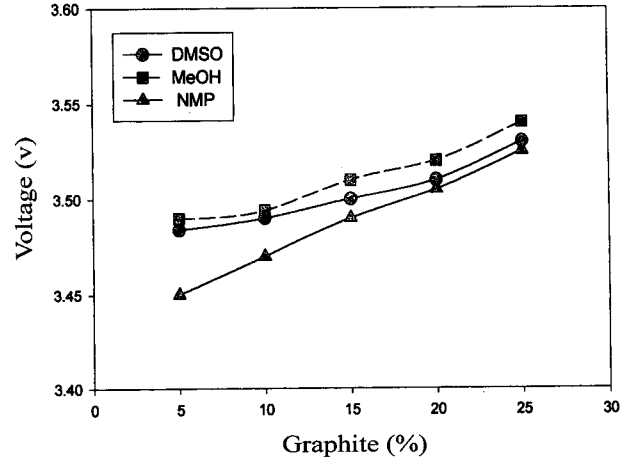


Fig. 8. OCV of LiV_3O_8 films with graphite contents.

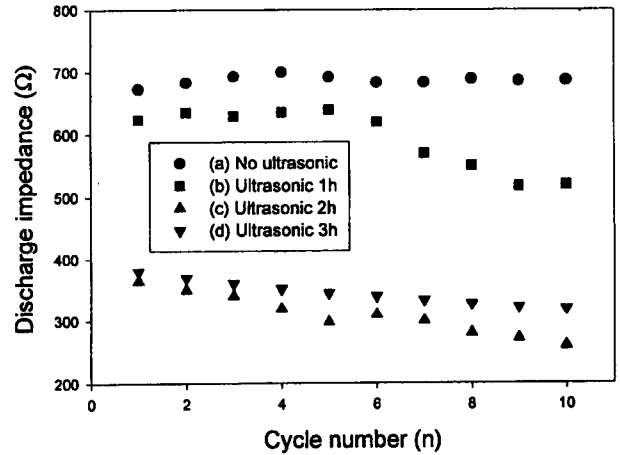


Fig. 9. Discharge impedance vs. cycle number for LiV_3O_8 cell.

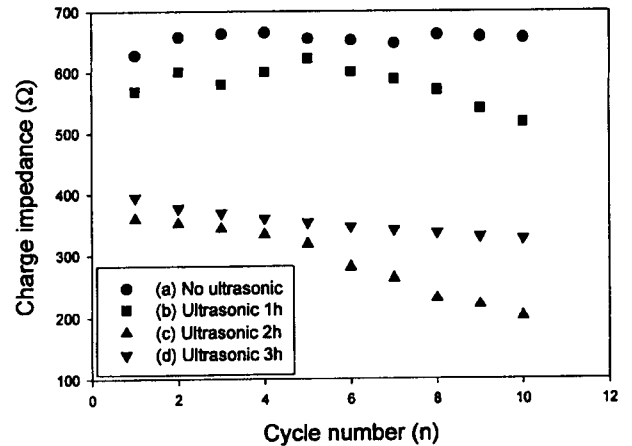


Fig. 10. Charge impedance vs. cycle number for LiV_3O_8 cell.

증가함에 따라 임피던스의 크기가 감소하다가 초음파 처리시간이 3시간일 때 다시 임피던스가 증가하는 것으로 확인되었다. 전지에서 충방전에 따른 임피던스의 크기의 감소는 저항의 감소와 더불어 용량과 사이클 수명의 향상으로 생각할 수 있다. 따라서 본 실험실에서 제작한 양극 활물질의 초음파 처리시간에 따른 $\text{LiV}_3\text{O}_8/1 \text{ M LiPF}_6 \text{ EC:DEC/Li}$ 이차전지의 경우, 10사이클까지 충방전 한 결과 임피던스가 가장 낮은 2시간일 경

우가 최적의 초음파 처리시간이라고 할 수 있으며, 이는 초음파 처리에 따른 양극 활물질 구조내의 결정성의 감소와 비표면적의 증가에 따라 리튬이온의 이동성의 증가된다는 결과와 일치하는 것으로, 초음파 처리공정이 리튬이차전지에 사용되는 양극물질로써 LiV_3O_8 의 전기화학적 거동을 향상시키는 유용한 방법이라고 할 수 있다.

4. 결 론

기존의 고온처리에 의한 결정성 LiV_3O_8 의 합성보다 전기화학적 거동이 우수한 수용성 LiV_3O_8 을 합성하여 초음파처리하였을 때 다음과 같은 결론을 얻었다.

XRD 분석결과 초음파처리한 LiV_3O_8 이 수용성 LiV_3O_8 보다 결정성이 감소하여 리튬이 이동할 수 있는 층간격을 넓혀 전도도의 증가가 예상된다.

전극을 제조하여 SEM 분석을 한 결과 초음파처리한 LiV_3O_8 이 입자의 크기가 감소하였음을 확인할 수 있었고, 이는 리튬의 삽입/탈리가 일어나는 양극의 층간격과 비표면적의 증가를 가져와 전지로서의 충방전 및 사이클거동이 더 우수하리라고 사료된다.

또한, 도전제의 함량이 증가함에 따라 전기전도도가 증가하였으며, 메탄올을 용매로 사용하였을 때 전도도가 $0.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 로 가장 우수하였다. 도전제의 함량이 증가함에 따라 개회로 전압 역시 미세하게 증가하였다.

충방전에 따른 임피던스 분석결과 초음파처리시간이 2시간 일 경우가 임피던스가 가장 낮아 2시간이 최적의 초음파처리

시간이었다.

참고문헌

1. J. O. Besenhard and R. Schollhorn, *J. Power Sources*, **1**, 267 (1976/1977)
2. K. Nassau and D. Murphy, *J. Non-Cryst. Solids*, **44**, 297 (1981)
3. S. Panero and G. Pistoia, *Electrochem. Soc.*, **130**, 1226 (1983)
4. K. West, B. Zachau-Christiansen, M. L. Ostergard and T. Jacobsen, *J. Power Sources*, **20**, 165 (1987)
5. B. Scrosati, F. Croce and G. Wang, *ibid.*, **24**, 287 (1988)
6. A. Hammouche, *Electrochim. Acta*, **33**, 1719 (1988)
7. G. Pistoia, M. Pasquali, Y. Geronov, V. Manev and R. V. Moshtev, *J. Power Sources*, **27**, 35 (1989)
8. G. Montesperelli, P. Nunziante, M. Pasquali and G. Pistoia, *Solid State Ionics*, **37**, 149 (1990)
9. K. Takei, N. Terada, T. Iwahori, T. Tanaka, H. Mishima and K. Takeuchi, Abstract 44, p. 70, The Electrochemical Society Extended Abstracts, Vol. 91-2, Phoenix, AZ, Oct. 13-17 (1991)
10. L. A. de Picciotto, K. T. Adendorff, D. C. Liles and M. M. Thackeray, *Solid State Ionics*, **62**, 297 (1993)
11. V. Manev, A. Momchilov, A. Nassalevska, G. Pistoia and M. Pasquali, *J. Power Sources*, **54**, 501 (1995)
12. R. Koksang, *U.S. Pat.* **5**, 334, 334 (1994)
13. J. Barker and R. Koksang, *Solid State Ionics*, **78**, 161 (1995)
14. K. West, B. Zachau-Christiansen, S. Skaarup, Y. Saidi and J. Barker, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, No. 3, 820 (1996)
15. Naoaki Kumagai and Aishui Yu, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 820 (1997)