

## 리튬이차전지용 바나듐계 양극의 제조 특성

### The Preparation Characteristics of Vanadium-based Cathode for Lithium Secondary Battery

박수길	충북대학교 공업화학과
김종진	충북대학교 공업화학과
N. Oyama	동경농공대 응용화학부
이주성	한양대학교 공업화학과

Soo-Gil Park	Dept. of Ind. & Chemical Eng., Chungbuk National University
Jong-Jin Kim	Dept. of Ind. & Chemical Eng., Chungbuk National University
N. Oyama	Dept. of Applied Chem., Tokyo Univ. of Agriculture and Technology
Ju-Sung Lee	Dept. of Ind. & Chemical Eng., Hanyang University

#### Abstract

Lithium insertion has been studied in a number of vanadium oxides with special regard to their application as the active materials in rechargeable lithium cells. Very high stoichiometric energy densities for lithium insertion are found for several of these materials. Some vanadium oxides, e.g.  $V_2O_5$  and  $V_6O_{13}$ , are now being used in commercially developed rechargeable Li batteries. Another material which is receiving remarkable attention for this kind of cells is  $LiV_3O_8$ . In variety of ternary lithium-vanadium oxides, the lithium content can be varied between certain limits without major changes in the vanadium oxygen lattice. In our works, the oxides which do not form these thermodynamically stable bronzes can still accommodate large amounts of lithium at ambient temperature, forming kinetically stable insertion compounds. These compounds owe their existence to the whereas lithium is easily introduced into these open structures. The oxides investigated are rather poor electronic conductors; the conductivity decrease with increase in the lithium content. Improvements in the electrode fabrication technique are needed to alleviate this problem.

#### 1. 서 론

최근 정보통신의 급격한 발달과 함께 휴대용 전자기기등의 수요가 증가함에 따라 그 전원으로 서 이차전지의 요구가 증대되고 있다. 그 중 특히 리튬 이차전지는 높은 에너지밀도와 출력밀도를 가지고, 작동전압이 높고, 우수한 충방전효율 등

많은 장점과 특히, 현재 많이 사용되고 있는 Ni-Cd전지의 단점인 중금속등의 환경문제를 일으키지 않기 때문에 전세계적으로 많은 연구가 진행되고 있다. 리튬이차전지의 정극활물질로 이용되는 것으로는  $LiMn_2O_4$ ,  $LiCoO_2$ ,  $LiNiO_2$ 등의 층간 구조를 가지는 산화물과 폴리아세틸렌, 폴리피롤, 폴리아닐린등의 전도성 고분자, 그리고

$V_2O_5$ ,  $V_3O_{13}$  등의 금속산화물등이 있다. 그 중 바나듐계 산화물로서 리튬이차전지의 양극으로서 사용되는  $LiV_3O_8$ 는 Besenhard와 Schollhorn이 1977년에 그 응용을 발표한 이래 꾸준히 개발되어 왔다. 본 연구에서는 리튬 이차전지의 정극활물질로서  $LiV_3O_8$ 을 합성한 다음 그 물성을 증가시키기 위하여 초음파처리를 하여 복합양극을 제조하였고, 초기물질인  $V_2O_5$  양극필름과 비교하여 확인하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 $LiV_3O_8$ 의 합성

초기물질  $V_2O_5$ (MW:181.9, 99.9%, Sigma Co.)를 기초로 하여  $LiOH$ (MW:23.95, 99.9%, Junsei Chem. Co.)용액과의 혼합으로  $LiV_3O_8$ 을 합성하였다. 2M의  $LiOH$ 에 3M의  $V_2O_5$ 를 서서히 가해주면서 교반을 한다. 반응을 촉진시키기 위해 적절한 가열(60~80°C)을 해준다. 두 용액은 혼합되면서 3단계로 반응이 진행된다. 1단계에서는  $LiV_3O_4$ 가 합성되면서 수분이 생성되고, 2단계에서  $LiV_3O_4$ 가 다시  $V_2O_5$ 와 반응하여  $LiVO_3$ 를 형성한다. 마지막 3단계에서  $LiVO_3$ 와  $V_2O_5$ 가 반응하여  $LiV_3O_8$ 을 합성하게 된다. 3단계가 속도 결정단계로서 이 때 반응속도가 느려지면서 용액의 색이 노란색에서 적갈색으로 변하면서 반응이 완전하게 이루어진다. 반응시간은 통상 24~30시간으로 합성이 확인되면, 여과한 후 미반응된  $V_2O_5$ 를 제거하기 위해 증류수나 메탄올로 수차례 세척하여 진공으로 건조시키면 적갈색의  $LiV_3O_8$  분말을 얻는다.

### 2.2 $LiV_3O_8$ 의 초음파처리

합성된  $LiV_3O_8$ 을 물성을 향상시키기 위해 30분 간격으로 상온에서 수중에서 초음파처리를 행하였다. 초음파처리기는 Branson 2210 (frequency; 60Hz)모델을 사용하였다. 초음파처리기는  $LiV_3O_8$ 분말(5g)을 적당한 물(20ml)에 용해시켜 충분한 시간동안 교반한 후, 각각의 시간대별로 초음파처리를 한 후 여과하여 실온에서 건조한 다음에 로내에서 6시간동안 250°C로 열처리하여 각각의 샘플을 준비한다.

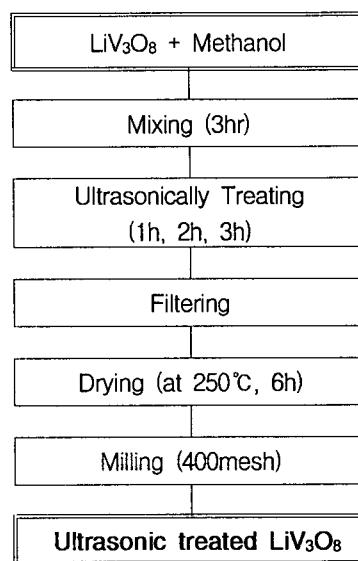


Fig. 1. Flow diagram of ultrasonic treatment for  $LiV_3O_8$ .

### 2.3 전극제조

위에서 준비된 각각의 샘플에 Graphite(25%)와 PEO(5%)를 혼합하여 유기용매(DMSO, NMP)에 각각 용해시켜 충분히 교반한 후 적당한 슬러리 상태가 되면, casting 방법으로 Al 호일위에  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  크기로 만든다. casting된 Al 전극을 10시간동안 70°C로 건조하여 전극을 준비한다. 전극은  $V_2O_5$ ,  $LiV_3O_8$ ,  $LiV_3O_8$ (초음파처리 1시간),  $LiV_3O_8$ (2시간),  $LiV_3O_8$ (3시간)의 5가지로 준비하였다.

### 2.4 전지의 조립

전지의 조립은 본 실험실에서 자체제작한 셀내에 양극은  $LiV_3O_8$ ,  $V_2O_5$ 에 Graphite를 혼합한 복합전극으로 하고, 음극은 금속 Li, 격리막은 Cellgard사의 Polypropylene재질을 사용하였다. 또한 사용된 전해액으로는 1M  $LiPF_6$  EC/DME (Merck Co.)를 구입하여 정제없이 사용하였다.

전극의 크기는 가로, 세로 1cm의 크기로 하였으며, 전극의 산화방지를 위하여 glove box 내에서 수행하였다.

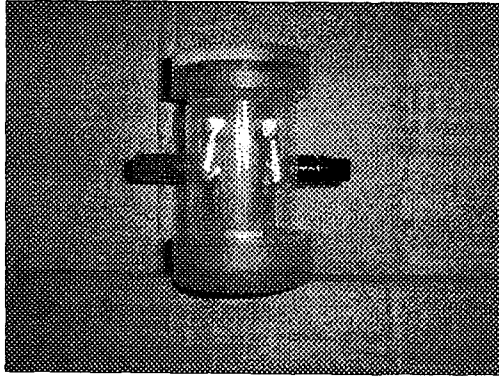


Fig. 2. Test cell of  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  Cathode.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 의 합성확인 및 XRD특성

$\text{LiV}_3\text{O}_8$ 의 합성여부를 확인하기 위해 XRD (X-ray diffractometry) 분석을 행하였다. XRD기기는 SCINTAG Model XDS 2000을 사용하였고,  $1^\circ/\text{min}$ 의 주사속도로 측정하였다. Fig. 3을 보면  $28^\circ$  부근과  $51^\circ$  부근에서  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 의 주요 피크를 확인할 수 있으며,  $42^\circ$  부근의 피크는  $\text{V}_2\text{O}_5$ 의 피크로서 미반응된  $\text{V}_2\text{O}_5$ 가 세척시 완전히 제거되지 않고 잔류하고 있다.

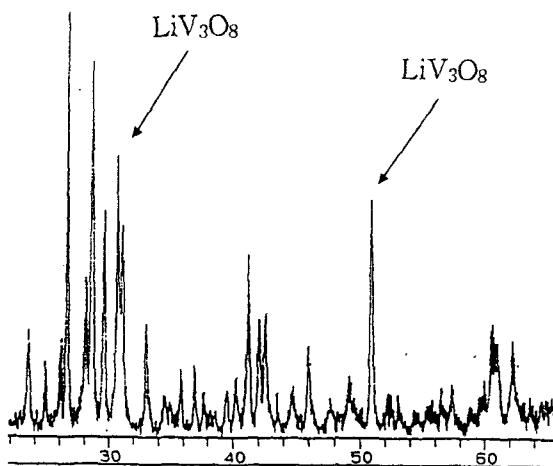


Fig. 3. XRD pattern of  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ .

그리고, 초음파 처리시간에 따른  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 의 결정성을 Fig. 4에 비교하였다. 그림에서 알수 있듯이 초음파 처리시간이 증가함에 따라 결정성이 상대적으로 현저하게 감소하는 것으로 나타나고 있다. 이는 초음파처리과정동안  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 구조내의 변화를 반영하는 것으로 결정성이 감소하여 무정형부분이 증가하는 것으로 생각할 수 있다. 이런 무정형부분의 증가는 전극내의 리튬의 이동성을 증가시키는 것으로 보고되고 있기 때문에 초음파처리된  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 을 전극으로 사용할 때 전지의 성능과 용량을 향상시킬수 있을 것으로 생각된다.

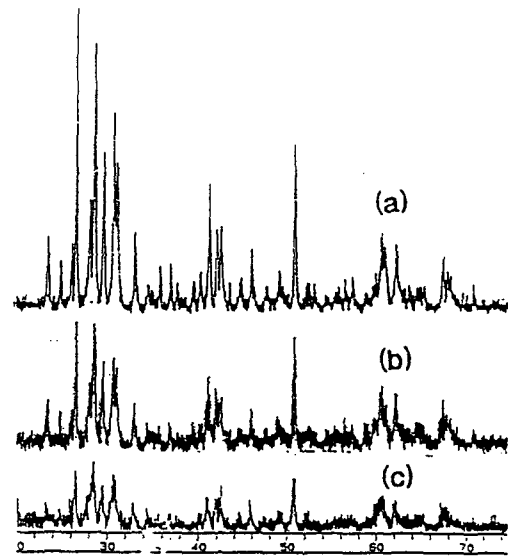


Fig. 4. XRD of ultrasonic treated  $\text{LiV}_3\text{O}_8$   
(a) untrasonic treatment, (b) 1hr, (c) 2hr

#### 3.2 초음파처리에 따른 열적 안정성 관찰

초음파처리시간에 따른  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 와  $\text{V}_2\text{O}_5$ 의 열적 안정성을 확인하기 위해 TGA 분석을 행하였다. Fig. 5에서 보듯이  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 의 TGA는 초음파 처리시간이 증가함에 따라 중량감소가 현저하게 줄어드는 것을 알수 있고( $12.81\% \rightarrow 3.27\%$ ), 이는 초음파처리가  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 의 열적 안정성 또한 향상시키는 것으로 생각할 수 있다. 반면에  $\text{V}_2\text{O}_5$ 는 초기물질의  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 보다는 열적 안정성이 우수하였으나 초음파처리물질보다는 중량감소가 큰 것( $3.73\%$ )을 알 수 있다.

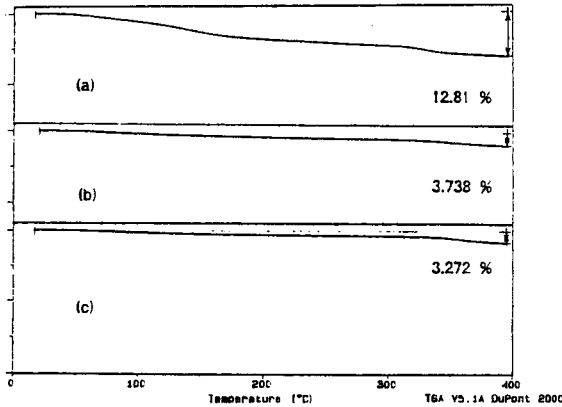


Fig. 5. TGA of ultrasonic treated  $\text{LiV}_3\text{O}_8$   
(a) unultrasonic, (b)  $\text{V}_2\text{O}_5$ , (c) 2hr.

### 3.4 Open circuit voltage

제조된 각각의 전극샘플에 대해 test cell을 조립하여 OCV를 측정하였다. OCV는 전지자체가 가지고 있는 양극과 음극의 산화환원의 전위차로 결정되므로 실제 전지에의 응용시 작동 전압을 결정하는 중요한 변수가 된다. DMSO와 NMP의 두가지 유기용매를 사용하여 전극을 제조하여 OCV를 측정할 결과 두가지 경우 큰 차이가 없는 것으로 보아 OCV는 용매에 대해서는 큰 영향을 받지 않는 것을 알수 있다. 또한 초음파 처리에 따른 OCV를 측정할 결과 OCV가 감소함을 알수 있다. 비록 초음파처리된 물질로 전지셀을 제작하였을 때 OCV가 감소하기는 하지만, 거의 미비하기 때문에 초음파처리공정이 가지는 결정성의 감소나 비표면적의 증가등으로 초음파처리공정이 물질의 전극성능을 향상시키는 유용한 방법이라고 할 수 있다.

### 4. 결론

리튬이차전지의 양극물질로서 바나듐계 산화물인  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 을 합성하여 초음파처리를 한 후, 전지셀을 조립하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 초음파처리 시간이 증가함에 따라  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 의 결정성이 감소하여, 무정형 부분이 증가하였다.
2. TGA로  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 의 열적안정성을 확인한 결과

초음파처리 시간이 증가함에 따라  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 의 중량감소가 줄어들어 열적안정성이 향상되었다.

3. Cell의 OCV를 확인한 결과 DMSO와 NMP의 두가지 유기용매에 대해서는 거의 차이가 없었으며, 초음파처리시간이 증가함에 따라 다소 OCV가 감소하였다.

### 감사의글

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

### 참고문헌

1. S. Panero, M. Pasquali, and G. Pistoia, *Electrochem. Soc.*, 130, 1226(1983)
2. K. West, B. Zachau-Christiansen, M. L. Ostergard, and T. Jacobsen, *J. Power Sources*, 20, 165(1987)
3. B. Scrosati, A. Selvaggi, F. Croce, and G. Wang, *ibid.*, 24, 287(1988)
4. A. Hammou and A. Hammouche, *Electrochim. Acta*, 33, 1719(1988)
5. G. Pistoia, M. Pasquali, Y. Geronov, V. Manev, and R. V. Moshtev, *J. Power Sources*, 27, 35(1989)
6. G. Montesperelli, P. Nunziante, M. Pasquali, and G. Pistoia, *Solid State Ionics*, 37, 149(1990)
7. K. West, B. Zachau-Christiansen, S. Skaarup, Y. Saidi, and J. Barker, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143, No. 3, 820(1996)
8. Naoaki Kumagai and Aishui Yu, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 144, No. 3, 820(1997)