

## LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/Li 이차전지의 복합양극의 조성에 따른 영향

### Effects of Cathode Composition for LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>/Li Secondary Battery

박수길	충북대학교 공업화학과
김종진	충북대학교 공업화학과
이흥기	우석대학교 화학공학과
엄재석	(주) 심텍
전세호	(주) 심텍

Soo-Gil Park	Dept. of Industrial Chemistry, Chungbuk University
Jong-Jin Kim	Dept. of Industrial Chemistry, Chungbuk University
Hong-Ki Lee	Dept. of Chemical Engineering, Woosuk University
Jae-Suk Um	Simmtech Co., Ltd.
Seo-Ho Jeun	Simmtech Co., Ltd.

#### Abstract

A new treatment of LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> has been proposed for improving its electrochemical behavior as a cathode material secondary lithium batteries. Early in its development, the preparation method of LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 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<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. 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. These measurements showed that the ultrasonic treatment process of crystalline LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> causes a decrease in crystallinity and considerable increases in specific surface area and interlayer spacing. So the ultrasonic method provides a convenient means for improving the electrochemical behavior of LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> as a cathode material for secondary lithium batteries.

#### 1. 서 론

최근 산업화·정보화의 발달로 인한 전자기기의 수요가 급증함에 따라 그 전원으로서 사용되는 이차전지에 대한 수요 또한 증가하고 있다. 휴대용 전자기기의 경량화, 소형화의 요구에 따라 전지 또한 경량화, 소형화, 고용량화를 실현하고 있는 리튬이차전지가 상용화되고 있는 이차전지 중에서 가장 활발하게 연구가 되고 있다. 리튬이차전지의 양극으로서의 도전성 고분자, 전이금속 산화물, 금속칼코겐 산화물등 여러 물질등이 연구

되고 있고, 본 실험에서 합성한 LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>은 가격이 저렴하고 상온에서 비교적 합성이 용이하며, 이론 용량이 높다는 장점을 가지고 있다. 초기에는 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>로 680℃의 고온에서 처리하여 결정성의 LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>을 합성하여 이차전지의 양극활물질로서 사용되었으나, 최근에 LiOH와 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>로 상온에서의 합성법이 발견되어 무정형의 LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>을 얻게 되었다. 대체적으로 금속산화물은 결정형보다 무정형이 전지에의 응용시 리튬이온의 이동성을 증가시키는 것으로 보고되고 있다. 최근의 연구동향으로는 G. Pistoia가 결정형 LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>의 일

자크기를 작게하여 그 물성을 증가시켜 사이클수명을 향상시켰고, Nassau는  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 의 제조방법에 따라 방전용량, 충방전효능 등이 달라진다는 것을 확인하였다. 따라서 본 실험에서는 비교적 합성이 용이하고, 보다 우수한 성능을 가지는 새로운 합성법으로 상온에서 무정형  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 을 합성하였고, 또한 초음파처리를 하여 그 물리적, 구조적 변화를 관찰하여  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 의 초음파처리에 대한 특성을 확인하였으며, 충방전을 통한 초음파처리시간에 따른 임피던스 및 용량의 변화를 측정하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시약 및 기기

수용성  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 의 합성에 사용된 시약으로  $\text{LiOH}$ (lithium hydroxide, MW 23.95, 99.9%)는 Junsei Chem. Co. 에서 구입하였고,  $\text{V}_2\text{O}_5$  (vanadium oxide, MW 181.9, 99.9%)는 Sigma Co.에서 구입하여 정제없이 사용하였다. 또한 양극제조에 있어서 바인더로 사용된 PVdF(Poly vinylidene fluoride, MW 534,000)와 도전제로 사용된 graphite는 Aldrich Co.에서 구입하였으며 기타 다른시약은 특급시약을 사용하였다. 초음파 처리기는 Branson 2210 모델을 사용하여 60 Hz로 상온에서 초음파처리를 하였다. 합성물의 분석과 초음파처리에 따른 결정성을 확인하기 위한 XRD측정은 SCINTAG MODEL XDS 2000을 사용하였고, 전기전도도 측정은 본 실험실에서 자체 제작한 four-point probe instrument를 사용하였으며, 충방전테스트는 HJ-202B charge-discharge unit (Hokuto Denko, Ltd.)을 사용하였다.

### 2.2 $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 의 합성 및 초음파처리

2M의  $\text{LiOH}$  용액에  $\text{V}_2\text{O}_5$  3M을 적절한 가열(60~80℃)하에 교반하면서 서서히 가해준다.  $\text{V}_2\text{O}_5$ 의 용해는 반응의 마지막 단계에서는 느려지고, 통상적으로 24~30hr에서 완전히 진행되고,  $\text{V}_2\text{O}_5$ 의 노란색이 브론즈의 적갈색으로 변함에 의해 확인된다. 그리고 여과한 후,  $\text{H}_2\text{O}$ 나  $\text{CH}_3\text{OH}$ 로 세척한 후 진공으로 건조하면 적갈색의 수용성  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 의 분말을 얻는다. 초음파처리시간에 따른 각각의 물질에 대한 물리적 특성을 알아보기 위하여, 위에서 합성한  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  분말(5g)을 물 20ml

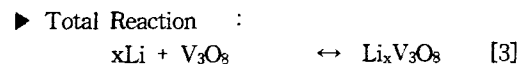
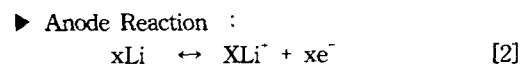
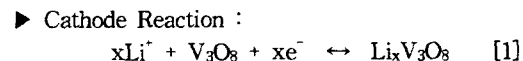
에 용해하여 실온에서 4시간동안 교반 후 30분 간격으로 3시간까지 초음파처리를 하여 모두 7개의 샘플을 준비하고, 생성물을 여과하여 실온의 공기중에서 건조한다. 그 다음에 열처리온도를 250℃로 하여 각각의 샘플을 전기로에서 6시간동안 열처리한다.

### 2.3 복합양극의 제조

위에서 준비한 각각의 시간대별로 초음파처리된  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  양극활물질을 70~95% (weight percent), 도전제인 Graphite를 5~25%로 변화시켜 혼합한 후 10% PVdF와 균일하게 혼합한다. 혼합물에 유기용매(NMP)를 서서히 가하면서 적절한 상태의 슬러리가 만들어지면, Al foil에 casting 한다. 두께는 50μm로 일정하게 유지하였으며, 상온에서 건조 후, 오븐에서 다시 70℃로 건조시킨다. 건조된 전극을 hot press(120~150℃)로 가열 압착하여 Al 호일과 분리시켜 1×1cm<sup>2</sup>의 크기로 절단하여 무게를 재어 전극에 함유된 양극활물질의 무게를 계산한다. 그리고, 다시 hot press를 이용하여 알루미늄 호일에 압착시켜 전극을 완성한다.

### 2.4 전지셀의 고안 및 조립

제조된 복합양극의 전기화학적 특성을 확인하기 위해 셀조립에 필요한 전지셀을 디자인하여 제작하였다. 우선 가로 5 cm, 세로 8 cm의 투명한 원통형 플라스틱을 준비한 후, 위아래를 나사식으로 패킹하고 원통의 양쪽에 전극을 만든다. 내부의 셀은 전해액과 전극, 격리막이 들어갈 수 있도록 원형의 테프론을 가로 1.2 cm, 세로 0.4 cm, 깊이 1.5 cm의 홈을 내어 만들었다. 자세한 내용은 그림 1에 나타내었다. 전지에 사용된 양극은  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ , 음극은 Lithium metal, 전해액은 1M  $\text{LiPF}_6$  EC/DEC, 격리막은 폴리프로필렌필름을 사용하였다. 각각의 전극 반응을 보면 다음과 같다.



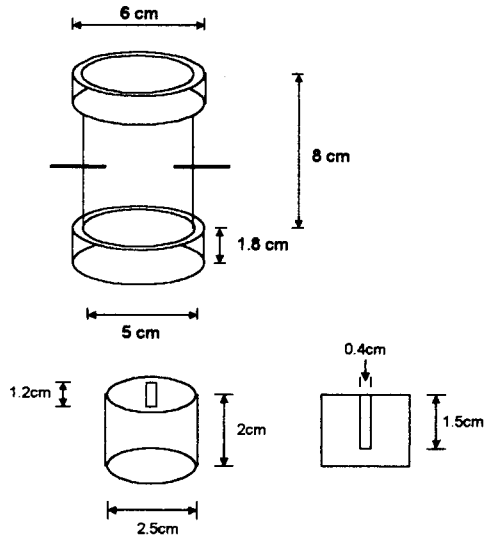


Fig. 1. Battery cell for Charge-discharge test.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 의 합성 확인

이차리튬전지에서 양극물질의 성능은 비표면적, 밀도, 결정화도와 같은 물리적 특성에 의존한다. 그림 2에 수용성  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 의 합성과정에서 초기상태의  $\text{V}_2\text{O}_5$ 와 합성된  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 의 XRD를 비교하여 나타내었다. (a)에서는 XRD는 여러 각에서  $\text{V}_2\text{O}_5$ 의 주요피크가 나타나고 있으나, (b)에서는  $\theta$ 가 27, 52에서  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 의 주요피크가 나타나고 있다. 특히, 초음파처리를 함에따라 결정성이 감소하여 물질 구조내에 리튬이온의 이동성을 증가시킬수 있는 층간구조를 가지게 된다.

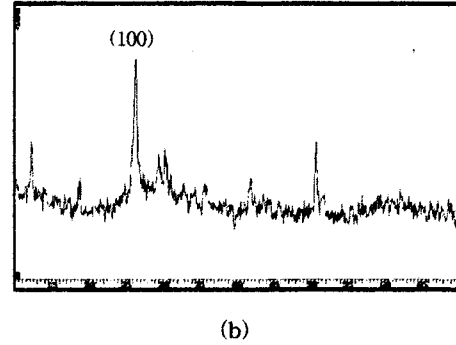
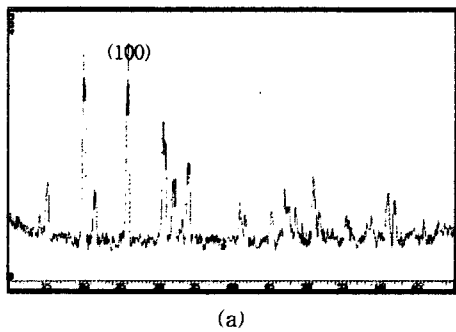


Fig. 2. XRD patterns of (a)  $\text{V}_2\text{O}_5$ , (b)  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ .

#### 3.2 전기전도도 측정

측정된 복합양극의 전기전도도를 도전체인 그라파이트의 함량과 용매에 대하여 그림 3에 나타내었다. 도전제가 5%일 때는 세 가지 용매(DMSO, NMP, MeOH)에 대해 전도도가 모두 비슷하였으나, 도전제의 함량이 증가함에 따라 전기전도도 또한 비례적으로 증가하였으며, 용매에 대해서는 메탄올을 사용하였을 때가 전도도가 가장 우수하게 나타났는데, 그 이유는  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 이 다른 용매보다 메탄올에 완벽한 용해성을 나타내는 것으로 사료된다. 또한, 도전제의 함량에 따른 개회로전압의 변화를 측정하였는데, 전체적으로 개회로 전압이 3.5V 내외로 측정되었으며, 대체적으로

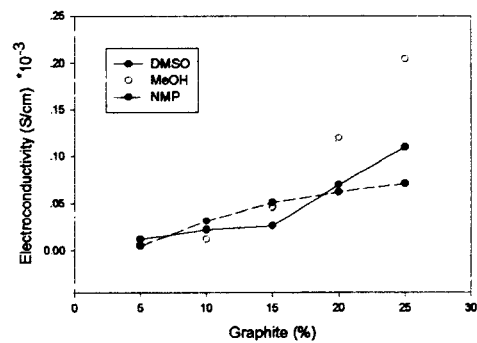


Fig. 3. Electroconductivity measurement of  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  films with different solvent.

도전제의 함량이 증가함에 따라 개회로 전압이 적게나마 비례적으로 증가하였으며 용매에 대해서는 거의 차이가 없었으나 메탄올에서 약간 높은 전압이 측정되었다.

### 3.3 임피던스 측정

위에서 제조한 복합양극에 음극은 리튬호일로 전해액은 1M LiPF<sub>6</sub> EC/DEC(1:1), 격리막은 폴리프로필렌 필름으로 하여 전지셀을 조립하여 충방전 측정을 하였다. 10사이클까지 충방전한 결과를 그림 4와 5에 나타내었다. 전체적으로 방전시의 임피던스가 충전시의 임피던스보다 더 높게 측정

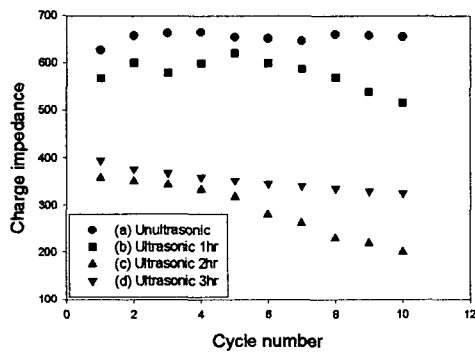


Fig. 4. Charge Impedance vs. cycle number for LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> cell.

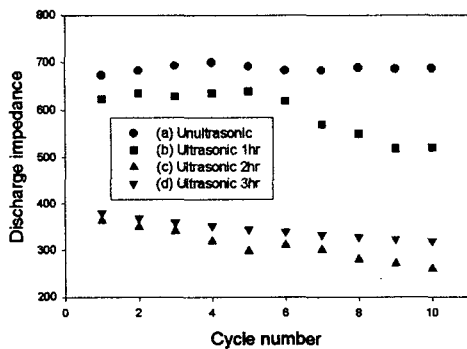


Fig. 5. Discharge Impedance vs. cycle number for LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> cell.

되었으며, 초음파처리시간이 증가함에 따라 임피던스의 크기가 감소하다가 초음파처리시간이 3시간일 때 다시 임피던스가 증가하는 것으로 확인되었다. 임피던스의 크기의 감소는 저항의 감소와 더불어 용량과 사이클 수명의 향상으로 생각할 수 있으므로 임피던스가 가장 낮은 2시간일 경우가 최적의 초음파처리시간이라고 할 수 있다.

### 4. 결론

기존의 고온처리에 의한 결정성 LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>의 함정보다 더 전기화학적 거동이 우수한 수용성 LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>을 합성하여 초음파처리 하였을 때 XRD 분석 결과 초음파 처리를 함에 따라 결정성이 감소하여 리튬이 이동할 수 있는 층간격이 넓어졌으며, 도전제의 함량이 증가함에 따라 또한 전도도가 증가하였다. 용매에 대해서는 메탄올이 가장 선택성이 우수하였으며, 전지의 OCV는 3.5V 내외이었다. 충방전에 따른 임피던스 결과 초음파처리시간이 2시간이었을 때가 가장 임피던스가 적게 측정되어 용량이 최대가 되는 시간으로 2시간이 최적의 초음파처리시간이었다.

본 연구는 산학연(과제번호: 충북대98-5) 및 학술진흥재단(No. 97-002-E00338)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. R. Koksang, U.S. Pat. 5, 334, 334(1994)
4. J. Barker and R. Koksang, Solid State Ionics, 78, 161(1995)
5. K. West, B. Zachau-Christiansen, S. Skaarup, Y. Saidi, and J. Barker, J. Electrochem. Soc., Vol. 143, No. 3, 820(1996)
6. L. A. de Picciotto, K. T. Adendorff, D. C. Liles, and M. M. Thackeray, Solid State Ionics, 62, 297(1997)