

전해질 첨가제가 리튬 바나듐 옥사이드 전극의 성능에 미치는 영향

이제남^{1*}

전자부품연구원 차세대전지연구센터

(2018년 7월 23일 접수 : 2018년 8월 12일 수정 : 2018년 8월 16일 채택)

Effect of Electrolyte Additive on the Electrochemical Characteristics of Lithium Vanadium Oxide Anode

Je-Nam Lee^{1*}

Advanced Batteries Research Center, Korea Electronics Technology Institute, Gyeonggi-do, 13509, Korea

(Received July 23, 2018 : Revised August 12, 2018 : Accepted August 16, 2018)

초 록

최근 휴대용 기기의 급속한 발전이 이뤄지고, 다양한 전자제품에서 높은 성능의 이차 전지가 요구됨에 따라 고에너지밀도 특성을 가능케 하는 전극 재료의 연구가 주목받고 있다. 음극의 경우, 기존에 사용하고 있는 흑연재료를 대체하기 위하여 실리콘, 주석 등의 소재와 전이금속 산화물을 새로운 음극재료로 사용하려고 한다. 리튬 바나듐 옥사이드는 리튬 전이금속 산화물 기반의 음극 소재로서 흑연 대비 1.5배의 부피당 용량을 나타낼 수 있다는 장점을 가지고 있으나, 낮은 전기전도도와 입자 파쇄현상으로 인하여 전해질의 분해가 가속화되어 성능이 열화되는 문제점을 가지고 있다. 본 연구에서는 이러한 문제를 개선시키기 위하여 전해질 첨가제를 도입하여 전극/전해질 계면의 개질에 따른 리튬 바나듐 옥사이드의 전기화학적 거동 특성을 보고자 하였다.

Abstract : The demand for LIBs with higher energy densities has increased continuously because the emergence of wider and more challenging applications including HEV and EV has become imperative. However, in the case of anode material, graphite is insufficient to meet this need. To meet such demand, several type of negative electrode materials like silicon, tin, SiO, and transition metal oxide have been investigated for the advanced lithium secondary batteries. Recently, lithium vanadium oxide, which has a layered structure, is assumed as one of the promising anode material as alternative of graphite. This material shows a high volumetric capacity, which is 1.5 times higher than that of graphite. However, relative low electrical conductivity and particle fracture, which results in the electrolyte decomposition and loss of electric contact between electrode, induce rapid capacity decay. In this report, we investigated the effect of electrolyte additive on the electrochemical characteristics of lithium vanadium oxide.

Keywords : Electrolyte, Additive, Anode, Lithium vanadium oxide

*E-mail: jnlee@keti.re.kr

1. 서 론

1990년대 리튬이차전지가 상업화가 된 이후로, 리튬이차전지는 가장 보편적으로 많이 사용하는 2차전지가 되었다. 그러나 이러한 리튬이차전지의 사용처가 중대형 기기 및 전기차에 이르기까지 급속도로 확대되고, 가장 많이 사용되고 있는 휴대용 기기가 급격하게 발전함에 따라서 고에너지밀도의 리튬이차전지 개발의 필요성이 대두되었다. 음극의 경우, 현재 흑연이 가장 보편적으로 사용되고 있지만, 용량 증대에 한계가 있다. 따라서 이를 대체하기 위한 음극재료에 대한 연구가 진행되고 있다.

리튬메탈 음극의 경우, 가장 가벼운 소재와 낮은 환원전위 (-3.045 V vs. SHE)를 가진다.^{1,2)} 또한, 무게당 부피당 용량도 3860 mAh/g, 2060 mAh/cm³로 높다. 그렇지만 리튬 덴드라이트 형성에 의한 안전성 문제와 전해질의 분해에 의한 성능열화가 문제로 남아있다.^{3,5)} 또 다른 음극 재료인 실리콘의 경우, 3580 mAh/g와 낮은 충/방전 전위 (0.2~0.3 V vs. Li/Li⁺)⁶⁻⁸⁾를 가지고 있다는 장점을 가지고 있어 주목받고 있는 음극소재이다. 그러나 리튬 삽입/탈리 과정에서 300%에 이르는 부피 팽창과 그로 인한 입자간의 전기적 접촉 문제로 인하여 만족할 만한 사이클 성능을 가져오지는 못하는 상황이다.⁹⁾

한편, 다양한 전이금속 산화물 소재 역시 1000 mAh/g 이상의 고용량을 낼 수 있어 음극소재로 많은 검토가 이루어지고 있다.¹⁰⁾ 그러나 낮은 전기전도도와 부피팽창으로 인하여 역시 성공적인 상업화에는 도달하지 못하고 있다.¹¹⁻¹²⁾

최근, 리튬 바나듐 옥사이드(LVO, L_{1.1}V_{0.9}O₂)는 종래의 흑연전극을 대체할 만한 후보로 소개되고 있다. 이 물질은 부피당 용량이 1064 mAh/cm³로 흑연보다는 약 1.5배 용량이 높으며, 구동 전압도 약 0.3 V vs. Li/Li⁺로 낮은 편이다.¹³⁾ 그러나 낮은 전기전도도 특성으로 인하여 전기화학적 성능이 충분치 못하다는 문제점을 가지고 있다.¹⁴⁾ 또한, 최근에는 리튬 삽입과 정에서 부피팽창으로 인한 입자 파쇄와 이로 인한 전기적 접촉 손실이 일어나며, 전해질의 분해로 인한 성능 열화가 동반된다는 보고가 있었다.¹⁵⁾

본 연구에서는 이러한 문제점을 개선시키기 위하여 전해질 첨가제를 도입함으로써, 리튬 바나듐 옥사이드의 계면 안정화 효과에 의한 사이클 개선 가능성을 타진하고자 하였다.

2. 실험

2.1 전극 및 전해질 제조

실험에 사용된 LVO는 통상적인 고상합성법으로 제

작되었으며 모간 코리아에서 제공받았다.¹⁶⁾ 전기화학적 평가를 진행하기 위하여, 90 wt% LVO와 5 wt% Poly(vinylidene fluoride) (PVdF, Aldrich, Mw = 536,000), 5 wt%의 Super-P (Timcal) 조성으로 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) 기반 슬러리를 제작하여 구리 호일에 슬러리를 코팅하였으며, 110도에서 2시간 건조하였다. 전해질은 1M LiPF₆ 염과 ethylene carbonate (EC), diethyl carbonate (DEC)가 1:1의 부피비로 혼합된 조성을 기본 조성으로 제작하였으며, 전해질 첨가제로는 fluoroethylene carbonate (FEC)를 사용하였다.

2.2 셀 제작 및 전기화학적 분석

LVO 전극의 전기화학적 특성을 보기 위하여 CR2032 coin type 의 형태로 전지를 조립하였다. 앞 절에서 기술한 LVO 전극을 작동전극(working electrode)으로 사용하였으며, 상대전극(counter electrode)으로는 리튬 금속을 사용하였다. 분리막으로는 Celgard 2400 소재를 사용하였다. 전해질의 경우, 앞서 언급한 전해질 조성에 3 wt%의 FEC를 첨가제로 사용하여 첨가제의 유/무 효과를 보고자 하였다.

전기화학적 특성평가 실험은 Toscat-3000U battery tester (Toyo System Co., Ltd., Japan)를 이용하여 0.005~2 V 범위에서 정전류(0.1 C)로 초기 충/방전 구동을 진행하였으며, 이 후 사이클 구동은 0.5 C-rate으로 CC/CV mode 충전, CC mode 방전과정을 진행하였다.

셀 저항을 측정하기 위하여 Solartron 1260 Frequency Response Analyzer를 이용하여 교류 임피던스를 측정하였으며, 주파수는 1 MHz~0.01 Hz, 진폭은 10 mV로 주었다. 추가적으로 전체 임피던스에서 각각의 전극의 저항의 영향을 분리해 내기 위하여, 3전극셀(HS-3E, Hoshen Corporation)을 이용하였다. 실험을 진행하기 위하여 LVO 전극을 작동전극을 사용하였으며, 상대전극과 기준전극(reference electrode)는 리튬 금속을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 첨가제 도입에 따른 순환전압 전류법 결과

첨가제가 음극에서 작용하기 위해서는 기본적으로 전해질의 분해가 일어나기 전에 첨가제 성분이 환원되어야 한다.¹⁷⁾ 따라서 개질된 표면 필름이 전해질의 추가 반응을 억제할 수 있어야 한다. 이러한 특성이 LVO 전극에서 효과적으로 작용하는지를 보기 위하여 코인셀을 사용하여 순환전류 전압법(Cyclic voltammetry, CV)를 진행하여 그 결과를 Fig. 1에 나

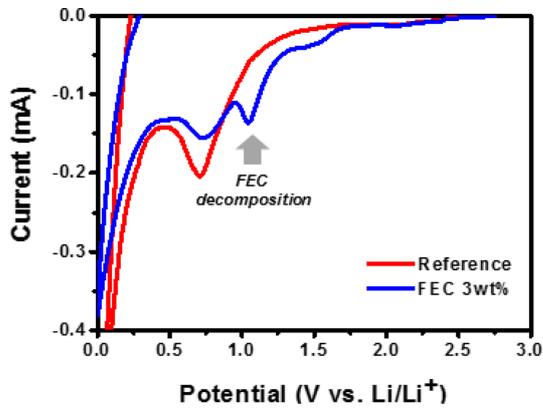


Fig. 1. Cathodic sweep voltammetry of $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2/\text{Li}$ unit cell with and without electrolyte additive.

타내었다. 전위의 범위는 개회로전압(open circuit voltage, OCV)에서 0.005 V 까지 주사속도는 0.05 mV/s로 측정하였다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이, FEC 첨가제가 포함되지 않은 경우에는 환원 주사과정에서 환원 피크가 약 0.7 V vs. Li/Li^+ 에서 관찰되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 전해질의 환원 반응에 의한 것으로 리튬 바나듐 옥사이드 전극 표면에 피막이 형성된 것임을 확인할 수 있다. 반면에, 3 wt% FEC가 포함된 전해질에서는 약 1.1 V vs. Li/Li^+ 에서 환원 피크가 발생한 것을 확인할 수 있는데, 이는 FEC의 분해 피크로 기존의 다른 전극 시스템에서의 결과와 동일함을 확인할 수 있다.¹⁸⁾ 마찬가지로, 0.7 V vs. Li/Li^+ 에서도 피크가 관찰되는 것을 확인할 수 있는데, 전해질 첨가제가 들어간 경우에는 그 피크값이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이를 바탕으로 FEC 전해질 첨가제가 포함된 경우, LVO 전극의 표면을 개질하여 전해질의 분해반응을 억제함을 확인할 수 있었다.

3.2 첨가제 도입에 따른 사이클 특성

Fig. 2에서는 전해질 첨가제 도입 유/무에 따른 초기 충방전 곡선을 보여준다. 기준 전해질이 들어간 셀에서는 초기 충방전 효율이 71.3%인데 반해, 3wt% FEC가 들어간 셀에서는 초기 충방전 효율이 69.4%로 나타났다. 첨가제가 들어간 경우, 방전용량은 증가하나 초기 효율이 다소 감소하는데, 이는 FEC의 분해에 의한 영향으로 여겨진다. 두 가지 경우 모두, 효율 특성이 좋지 않은데, 이는 활성 활물질의 감소, 상변화 등으로 인한 요인으로 판단된다. Fig. 3에서는 0.5 C 구동 조건에서의 사이클 구동 특성을 나타내었다. 50 사이클이 구동되는 동안, 기준 전해질로 구동한 셀에서는 53.8%의 초기 방전용량이 유지되었으나, 전해질

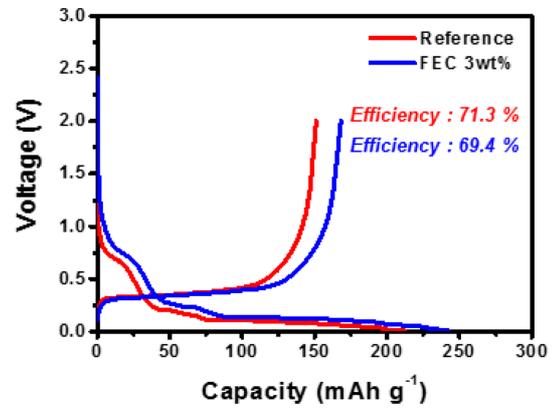


Fig. 2. Initial charge/discharge profile of $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ electrode.

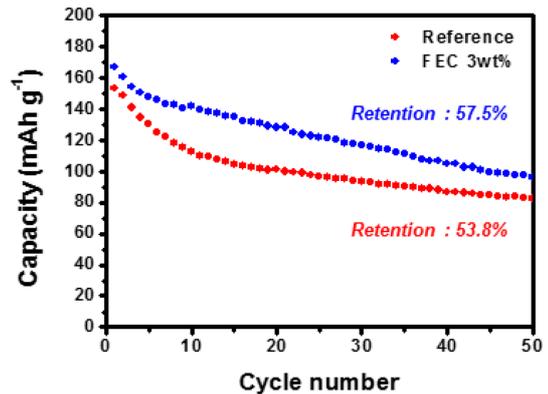


Fig. 3. Cycle performance of $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ electrode at room temperature.

첨가제가 들어간 경우에는 57.5%의 초기 방전용량이 유지됨으로 전해질 첨가제가 도입됨에 따라서 개선된 사이클 특성을 확인할 수 있었다.

전해질 첨가제 FEC가 LVO 전극에 미치는 영향을 좀 더 관찰하기 위하여 용량의 미분값(dQ/dV)를 Fig. 4에서 도식하였다. 각각 10번째, 30번째, 50번째 방전에서의 dQ/dV 를 도식한 결과, Fig. 4(a)에서 볼 수 있듯이, 기준 전해질을 사용한 경우 사이클 수에 관계없이 약 0.42 V vs. Li/Li^+ 에서 동일한 피크가 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 사이클 열화가 활물질의 입자파쇄 현상에 의해서 나타나는 것과 관련된 것으로 여겨진다. 반면, Fig. 4(b)와 같이 3 wt% FEC가 포함되는 경우, 약 0.4 V vs. Li/Li^+ 에서 나타는 피크가 점차 우측으로 이동하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 기준 전해질 대비 피크의 세기도 더 높게

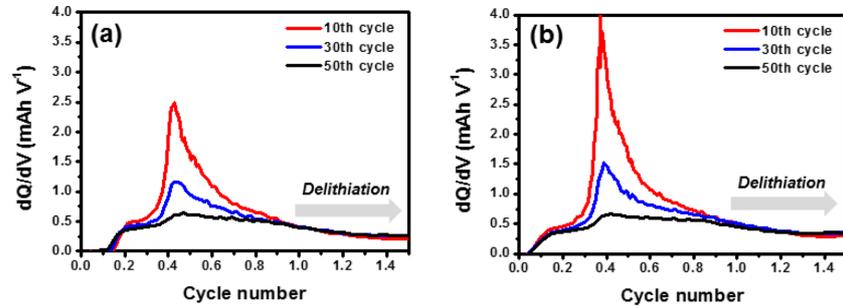


Fig. 4. Differential capacity/differential voltage (dQ/dV) plot of $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ electrode with (a)reference electrolyte (b)3wt% FEC.

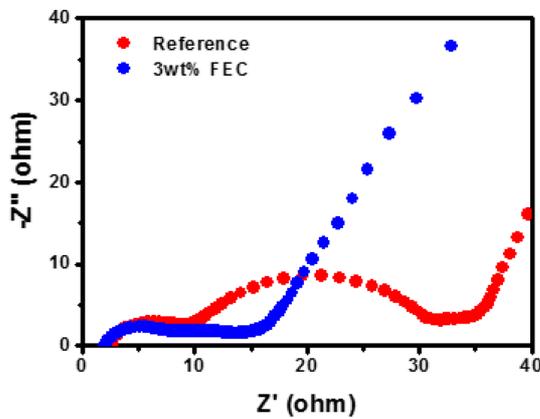


Fig. 5. Three electrode impedance behavior after cycling.

나타남을 확인할 수 있었다. 이는 FEC 첨가제가 LVO 전극의 계면 안정화 특성뿐만 아니라, 활물질 입자의 과쇄현상의 완화와 그로 인한 전해질의 분해 억제 효과도 있음을 의미한다.

마지막으로 3전극 셀을 이용한 LVO 전극의 AC 임피던스 측정결과를 Fig. 5에 나타내었다. 50사이클 구동 이후의 임피던스 측정 결과를 비교한 결과, 3 wt%의 FEC 첨가제를 사용한 경우의 임피던스가 감

소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 FEC 첨가제가 LVO 전극의 계면을 개질시켜 나타난 결과임을 확인할 수 있었다.

3.3 전해질 첨가제 도입에 따른 표면 물폴로지 특성 변화

FEC 첨가제 도입에 따른 LVO 전극의 계면 특성 변화를 관찰하기 위하여 X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) 분석을 실시하였다. 분석을 실시하기 이전에 샘플을 dimethyl carbonate (DMC)에 세척하여 전극 표면에 남아있는 전해질 염을 제거하였다. Fig. 6(a), (b)는 LVO 전극의 사이클 구동 후의 F1s, O1s 스펙트럼을 각각 나타낸 것이다. 각각의 스펙트럼은 C1s 스펙트럼의 284.5 eV를 기준점으로 잡고 교정하였다. Fig. 6(a)에서 볼 수 있듯이, F1s 스펙트럼에는 두 개의 피크가 관찰된다. 687 eV에서 관찰되는 피크는 poly(vinylidene fluoride) 바인더이며,¹⁹⁾ 약 685 eV에서 관찰되는 피크는 LiF 이다. 3 wt% FEC가 전해질에 포함된 경우, FEC의 분해산물이라 할 수 있는 LiF의 피크세기가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 Fig. 6(b)에서 볼 수 있듯이, O1s 스펙트럼에는 넓은 피크 밴드가 나타남을 확인할 수 있는데 이는 전해액의 분해에 의해 형성된 산소를 포함한 물질임을 확인할 수 있다.²⁰⁻²¹⁾ 여기에서는, FEC

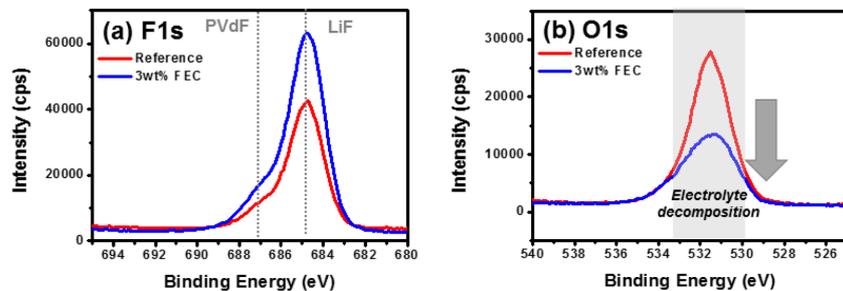


Fig. 6. XPS spectra of lithium vanadium oxide electrode after cycling (a) without additive (b) with 3wt% of FEC.

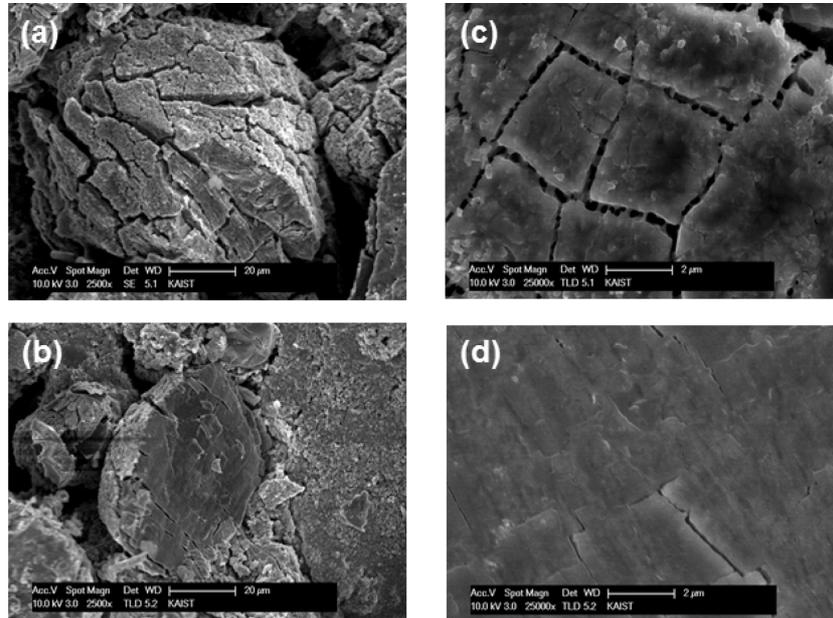


Fig. 7. Morphology of lithium vanadium oxide. (a) LVO with no electrolyte additive (b) LVO with 3wt% of FEC on the electrolyte ((c) significance of (a), (d) significance of (b)).

가 포함된 전해질을 사용한 전극에의 피크세기가 사용하지 않은 전극에 비하여 감소함을 확인할 수 있었다. 이를 통해 FEC가 LVO 표면에서 전해질의 분해를 억제함을 확인할 수 있었다.

이외에도, 사이클 구동후의 LVO 전극의 morphology 변화를 관찰하기 위하여, FE-SEM 측정을 실시하였다. Fig. 7(a),(c)에서 알 수 있듯이 첨가제가 포함하지 않은 전해질을 사용한 전극에서는 활물질 입자에서의 크랙이 많이 형성되어 있고 상대적으로 두꺼운 피막이 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 반면에, 3 wt% FEC가 포함된 전해질이 사용된 전극의 morphology의 경우, 상대적으로 활물질 입자의 크랙이 적고, 표면 상태도 비교적 안정적으로 유지되고 있음을 Fig. 7(b),(d)에서 확인할 수 있었다. 이러한 결과들을 미루어보아 FEC 첨가제가 LVO 전극의 표면을 개질하고 개질된 피막은 전해질의 분해와 활물질의 입자 파쇄를 완화시키는 데에 영향을 주는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

리튬 바나듐 옥사이드는 종래의 흑연전극을 대체할 만한 후보 음극재이나, 낮은 전기전도도 특성 및 부피 팽창으로 인한 입자 파쇄와 이로 인한 전기적 접촉 손실이 일어나며, 전해질의 분해로 인한 성능 열화가 동반된다는 문제점을 지니고 있다. 이러한 문제점을

개선시키기 위하여 본 연구에서는 FEC 전해질 첨가제를 도입함으로써, 리튬 바나듐 옥사이드의 계면 안정화 효과에 의한 사이클 개선 가능성을 타진하고자 하였으며, 3 wt%의 첨가제를 도입함에 따라 성능 특성이 개선됨을 확인하였다. 이는 첨가제의 분해 산물인 LiF 기반의 피막 성분이 전해질의 분해를 막고 활물질의 파쇄 완화에 기여할 수 있기 때문인 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 산업통상자원부의 WPM사업(사업번호 : 10037919)으로 지원받아 진행되었습니다.

참고문헌

1. J.M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, **414**, 359 (2001)
2. M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr and P. Novak, *Adv. Mater.*, **10**, 725 (1998)
3. D. Aurbach, Y. Gofer and J. Langzam, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3198 (1989)
4. L. Gireaud, S. Grugeon, S. Laruelle, B. Yrieix and J. M. Tarascon, *Electrochem. Commun.*, **8**, 1639 (2006)
5. K. Xu, *Chem. Rev.*, **10**, 4304 (2004)
6. C.J. wen, R.A. Huggins, *J. Solid State Chem.*, **37**, 271 (1981)
7. G.-B. Han, M.-H. Ryou, K.Y. Cho, Y. M. Lee, and J.-K.

- Park, *J. Power Sources*, **195**, 3709 (2010)
8. G.-B. Han, J.-N. Lee, J.W. Choi, and J.-K. Park, *Electrochim. Acta*, **56**, 8897 (2011)
 9. J.H. Ryu, J.W. Kim, Y. Sung, S.M. Oh., *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, A306(2004)
 10. Ji,L., Lin,Z., Alcoutlabi,M., Zhang,X., *Energy Environ. Sci.*, **4**, 2682 (2011)
 11. Cabana, J., Monconduit, L., Larcher, D., Palacin, M.R. *Adv. Mater.*, **22**, E170 (2010)
 12. Li, H., Huang, X., Chen, L. *Solid State Ionics*, **123**, 189 (1999)
 13. N.-S. Choi, J.-S. Kim, R.-Z. Yin, S.-S. Kim, *Mater. Chem. Phys.*, **116**, 603 (2009)
 14. S. Lee, H. Kim, T. Seong, *J. Alloys Compd.*, **509**, 3136(2011)
 15. J.H. Song, H.J. Park, K.J. Kim, Y.N. Jo, J.-S. Kim, Y.U. Jeong, Y.J. Kim, *J. Power Sources*, **195**, 6157 (2010)
 16. H.S. Kim, B.W. Cho, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **31**, 1267 (2010)
 17. H. Yoshitake, K. Abe, T. Kitakura, J.B. Gong, Y.S. Lee, H. Nakamura, and M. Yoshio, *Chem. Lett.*, **32**, 134 (2003)
 18. M.-H. Ryou, G.-B. Han, Y.M. Lee, J.-N. Lee, D.J. Lee, Y.O. Yoon, and J.-K. Park, *Electrochim. Acta*, **55**, 2073 (2010)
 19. S. Verdier, L. El. Ouatani, R. Dedryvere, F. Bonhomme, P. Biensan, and D. Gonbeau, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A1088 (2007)
 20. R. Dedryvere, H. Martinez, S. Leroy, D. Lemordant, F. Bonhomme, P. Biensan, and D. Gonbeau, *J. Power Sources*, **174**, 462 (2007)
 21. L. Daheron, R. Dedryvere, H. Martinez, M. Menetrier, C. Denage, C. Delmas, D. Gonbeau, *Chem. Mater.*, **20**, 583 (2008)