

리튬이온배터리의 수명 특성 향상을 위한 3D V₂O₅@carbon 나노복합 전극

이민규, 김기출*

목원대학교 대학원 지능정보융합학과

*e-mail: kckim30@mokwon.ac.kr

3D V₂O₅@carbon Nanocomposite Electrodes for Improvement Lifespan of Lithium-ion Battery

¹Department of Intelligent Information Convergence, Graduate School of Mokwon University

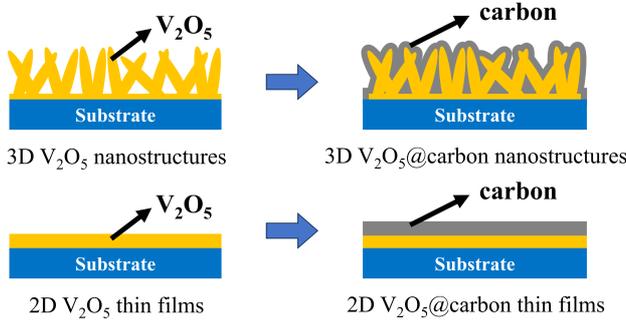
고성능 리튬이온배터리(LIB)는 단위질량당 에너지를 저장할 수 있는 특성인 비전기용량이 높아야하며, 충·방전을 반복해도 전기용량이 감소하지 않는 장수명 특성을 가져야한다. 차세대 LIB의 양극소재로 주목을 받고 있는 오산화 바나듐(V₂O₅)은 443 mAh/g의 높은 이론적 비전기용량을 가지고 있고, 지각에도 풍부한 원소이다. 하지만 낮은 전기전도도와 비가역적인 상전이 특성 등으로 인하여 수명 특성이 저하되는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 개선하기 위하여 본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여 유효 표면적이 넓은 3D V₂O₅ 나노구조물을 집전체 전극 위에 집적 성장시켰고, 수명특성을 향상시키기 위하여 탄소(carbon) 박막을 컨포멀 코팅(conformal coating)하였다. 제작된 3D V₂O₅@carbon 나노복합전극의 표면구조를 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM)으로 분석하였고, 이들의 결정학적 특성을 Raman Spectroscopy로 분석하였다. 3D V₂O₅@carbon 나노복합전극이 적용된 LIB는 높은 유효표면적에 의한 비전기용량의 증가와 carbon coating에 의한 수명특성의 향상이 기대된다.

1. 서론

바나듐 산화물(vanadium oxide)은 다양한 산화상태, 우수한 화학적 안정성, 높은 열적 특성, 탁월한 촉매 특성, 높은 이론적 전기용량, 저렴한 가격 등으로 인해 에너지 저장장치, 리튬이온배터리, 광촉매, 연료전지, 가스 센서 등의 많은 응용분야에서 주목을 받고 있는 소재이다[1-6]. 바나듐 옥사이드는 10개 이상의 다양한 결정상으로 존재할 수 있다. 그 중에서 오산화바나듐(Vanadium Pentoxide, 이하 V₂O₅)은 가장 안정적이며, 층상 구조를 갖고 있다[1, 4-6]. 단위 질량당 많은 전기에너지를 저장할 수 있는 고용량의 LIB를 개발하기 위하여 현재 층상구조의 NCM: Li(NiCoMn)O₂, NCA: Li(NiCoAl)O₂, 및 NCMA: Li(NiCoMnAl)O₂ 등의 양극소재가 개발되어 LIB에 적용되고 있다. 하지만 Co와 Ni는 채굴량이 한정되어 있는 고가의 금속소재이다. 따라서 지속적으로 수요가 증가하고 있는 LIB 제조의 공급망 문제를 고려하면, 지각에 매장량이 풍부한 전이금속 기반의 높은 전기용량이 가능한 양극소재의 개발이 필요한 상황이다[1, 6]. V₂O₅는 최대 약 443 mAh/g의

높은 이론적 전기용량을 가지고 있고, 지각에 풍부하기 때문에 고용량의 양극소재로 주목을 받고 있다[1, 6]. 특히, LIB의 전극 제작시 유효 표면적인 높은 3차원 나노구조물 형태로 제작하면 2차원 구조의 박막에 비해 높은 유효 표면적을 가질 수 있어 전기화학적 특성이 우수한 LIB의 제작이 가능하다[7, 8]. 그러나 V₂O₅는 낮은 전기전도도와 방전 시에 일어나는 비가역적인 상전이 등의 문제로 인하여 낮은 수명 특성을 가지고 있어, 장수명의 LIB를 개발하기 위해서는 수명 특성의 개선이 필요하다[9-11]. 대부분의 양극소재들은 낮은 전도성과 충·방전 동안의 빠른 용량 페이딩(fading)의 문제를 가지고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 방법으로는 도핑이나 표면 코팅 등이 있다[12-14]. 특히, 표면 코팅은 양극재의 열적, 구조적 안정성을 향상시킬 수 있는 효과적인 방법 중 하나이며, 입자에 새로운 물리적, 화학적 및 기계적 특성을 제공할 수 있는 방법 중 하나이다[12-14].

본 연구에서는 [그림 1]과 같이 RF 마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여 2차원 및 3차원 V₂O₅를 증착하고, 그 위에 탄소(carbon) 박막을 컨포멀 코팅(conformal coating)하여 높은 전기용량 특성과 우수한 수명 특성을 갖는 박막 형태의 3D V₂O₅@carbon 나노복합전극을 개발하였다.



[그림 1] RF 마그네트론 스퍼터링 공정을 이용하여 증착한 V₂O₅@carbon 나노복합전극 제작공정의 개념도

2. 실험방법

3차원 V₂O₅ 나노구조물과 2차원 V₂O₅ 박막 그리고 그 위에 균일한 두께로 코팅되는 carbon conformal coating 공정은 RF 마그네트론 스퍼터 시스템을 이용하여 증착하였다. V₂O₅ 증착에는 vanadium 타겟(지름 2인치, 순도 99.96 %, Kurt J. Lesker)을 이용하였고, carbon conformal coating에는 carbon 타겟(지름 3인치, 순도 99.999 %, Kurt J. Lesker)을 이용하였다. 아세톤, 에탄올, 탈이온수에서 SiO₂/Si 기판을 초음파 세척한 뒤, 질소 가스 gun으로 건조하였다. 증착 전, 초기 진공도는 터보 분자 펌프(turbo molecular pump)를 이용하여 9.0 x 10⁻⁷ Torr 이하로 유지하였고, 기판의 온도는 기판 아래에 위치한 기판 히터를 이용하여 조절하였다. 증착 공정에 사용된 고순도 아르곤 가스(Ar, 순도 99.999 %)와 고순도 산소 가스(O₂, 순도 99.999 %)가스는 질량 유량 제어기(mass flow controller)를 이용하여 흘려주었고, 공정 압력은 게이트 밸브(gate valve)로 조절하였다.

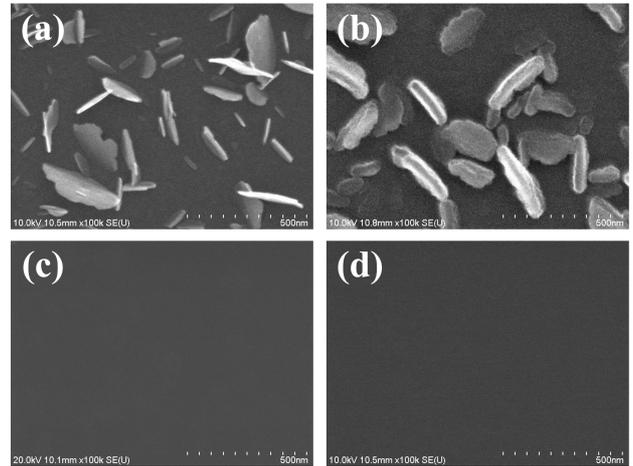
3차원 V₂O₅ 나노구조물은 증착 공정이 진행되는 동안 기판 히터를 사용하여 기판을 200 °C로 가열하면서, O₂ 분압 3 Vol%, 공정 압력 5 mTorr, RF 파워 200 W로 증착하였다. 2차원 V₂O₅ 박막은 기판을 가열하지 않고 실온(Room Temperature, 이하 RT)에서 O₂ 분압 3 Vol%, 공정 압력 3 mTorr, RF 파워 100 W로 증착하였다. 증착 후에 200 °C로 가열하여 열처리 공정을 진행하여 결정성을 제어하였다.

carbon conformal coating은 기판을 가열하지 않고 실온(RT)에서 아르곤 가스만 흘려주면서 공정 압력 3 mTorr, RF 파워 100 W로 증착하였다. 박막 증착 후, 다양한 조건으로 열처리하여 carbon 코팅의 막질을 제어하였다.

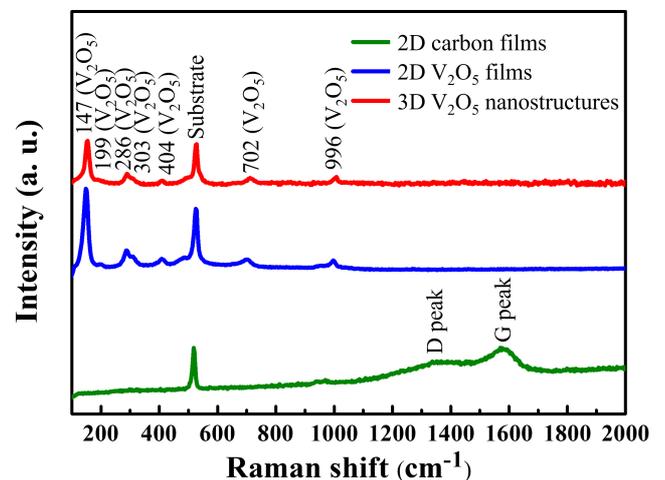
RF 마그네트론 스퍼터링 공정을 이용하여 증착한 3차원 V₂O₅ 나노구조물, 3차원 V₂O₅@carbon 나노구조물, 2차원 V₂O₅ 박막, 2차원 V₂O₅@carbon 박막의 표면 형상은 전계방출형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Microscope, 이하 FE-SEM)을 통해 관찰하였고, Raman spectroscopy 분석을 통해 결정학적 특성을 확인하였다.

3. 실험결과 및 고찰

스퍼터링 공정을 통해 증착된 3차원 V₂O₅ 나노구조물, 3차원 V₂O₅@carbon 나노구조물, 2차원 V₂O₅ 박막, 2차원 V₂O₅@carbon 박막의 표면을 FE-SEM으로 관찰하였고, 그 결과를 [그림 2]에 나타내었다. [그림 2]의 (a-d)는 각각 3차원 V₂O₅ 나노구조물, 3차원 V₂O₅@carbon 나노구조물, 2차원 V₂O₅ 박막, 2차원 V₂O₅@carbon 박막의 표면 FE-SEM 이미지이다. [그림 2]의 (a)를 통해 높은 유효 표면적을 갖는 3차원 V₂O₅ 나노구조물들이 기판에 수직한 방향으로 증착된 것을 확인할 수 있고, (b)를 통해 컨포멀 코팅한 carbon이 3차원 V₂O₅ 나노구조물들의 각각의 모양을 따라 증착된 것을 확인할 수 있다. (c, d)를 통해 매끈한 표면의 2D V₂O₅ 박막이 증착되었고, 컨포멀 코팅한 carbon도 매끈한 표면을 유지하며 박막의 형태를 유지하는 것을 확인할 수 있다.



[그림 2] 스퍼터링 공정을 이용하여 증착한 (a) 3D V₂O₅ 나노구조물, (b) 3D V₂O₅@carbon 나노복합전극, (c) 2D V₂O₅ 박막, (d) 2D V₂O₅@carbon 박막 표면의 FE-SEM 이미지



[그림 3] RF 마그네트론 스퍼터링 시스템으로 증착된 3D V₂O₅ 나노구조물(빨간색)과 2D V₂O₅ 박막(파란색), 2D carbon 박막(초록색)의 Raman 분석 결과

3차원 V_2O_5 나노구조물, 2차원 V_2O_5 박막, 2차원 carbon 박막의 결정상 확인을 위해 Raman spectroscopy 분석을 실시하였고, 그 결과를 [그림 3]에 나타내었다. Raman 분석 결과, 3차원 V_2O_5 나노구조물(빨간색)과 2차원 V_2O_5 박막(파란색) 모두 orthorhombic 구조를 갖는 α - V_2O_5 의 Raman 특성 peak 가 파수 147, 199, 286, 303, 404, 702, 996 cm^{-1} 에서 관찰된 것으로 보아 3차원 V_2O_5 나노구조물과 2차원 V_2O_5 박막 모두 α - V_2O_5 결정상으로 잘 증착된 것을 알 수 있다[15]. 2차원 carbon 박막(초록색)도 D peak, G peak이 관찰된 것으로 보아 carbon 박막이 잘 증착된 것을 알 수 있다[16].

4. 결론

본 연구에서는 높은 이론적 전기용량 및 층상 구조 등의 특징으로 인하여 리튬이온배터리의 양극소재로 많은 주목을 받고 있는 V_2O_5 를 스퍼터링 시스템을 이용하여 집진체 전극 기판 위에 2차원 박막 또는 3차원 나노구조로 증착하였다. 또한, 전극의 수명 특성 향상을 위하여 carbon 박막을 컨포멀 코팅하는 연구를 진행하였다. FE-SEM 분석결과, 3차원 V_2O_5 나노구조물과 2차원 V_2O_5 박막이 기판 위에 대면적으로 균일하게 증착되었다. 또한 carbon conformal coating도 2D 또는 3D V_2O_5 나노구조물의 형상을 따라가며 잘 증착된 것을 확인하였다. Raman spectroscopy 분석결과, 3차원 V_2O_5 나노구조물과 2차원 V_2O_5 박막은 모두 α - V_2O_5 결정상을 갖고 있는 것을 확인하였다. 또한, carbon conformal coating도 잘 코팅된 것을 확인하였다. 본 연구에서 제작된 3D V_2O_5 @carbon 나노복합체 전극을 LIB의 양극으로 적용하면 높은 유효 표면적 특성과 carbon conformal coating으로 인하여 높은 전기용량과 장수명 특성이 가능한 LIB의 제작이 가능할 것으로 기대된다.

Acknowledgement : 이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2022R1F1A1074745).

참고문헌

[1] Y. Y. Zhou et al., "Progress and perspective of vanadium based cathode materials for lithium ion batteries", *Tungsten*, Vol. 3, pp. 279-288, June, 2021.
 [2] D. Nunes et al., "Metal Oxide Nanostructures for Sensor Applications", *Semiconductor Science and Technology*, Vol. 34, No. 043001, March, 2019.
 [3] J. M. George et al., "Metal oxide nanoparticles in electrochemical sensing and biosensing: a review",

Microchimica Acta, Vol. 185, No. 358, July, 2018.
 [4] K. Schneider et al., " V_2O_5 Thin Films as Nitrogen Dioxide Sensors", *Sensors*, Vol. 18, No. 4177, November, 2018.
 [5] A. George et al., "Structural characteristics and gas sensing response of V_2O_5 nanorod thinfilms deposited by hot filament CVD", *Sensors and Actuators: B. Chemical*, Vol. 378, No. 133078, November, 2022.
 [6] Q. Liu et al., "Graphene-modified nanostructured vanadium pentoxide hybrids with extraordinary electrochemical performance for Li-ion batteries", *Nature Communications*, Vol. 6, No. 6127, January, 2015.
 [7] W. Pflöging, "A review of laser electrode processing for development and manufacturing of lithium-ion batteries", *Nanophotonics*, Vol. 7, Issue 3, December, 2017.
 [8] Y. Zargouni et al., "Electrolytic Manganese Dioxide Coatings on High Aspect Ratio Micro-Pillar Arrays for 3D Thin Film Lithium Ion Batteries", *Nanomaterials*, Vol. 7, No. 126, May, 2017.
 [9] Y. Wang et al., "Nanostructured Vanadium Oxide Electrodes for Enhanced Lithium-Ion Intercalation", *Advanced Functional Materials*, Vol. 16, pp. 1133-1144, April, 2006.
 [10] Jiexiong Wang et al., "Influences of Treatment Temperature and Water Content on Capacity and Rechargeability of V_2O_5 Xerogel Films", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 151, No. 1, pp. A1-A7, November, 2004.
 [11] R. Baddour-Hadjean et al., "Raman Microspectrometry Study of Electrochemical Lithium Intercalation into Sputtered Crystalline V_2O_5 Thin Films", *Chem. Mater.*, Vol. 20, pp. 1916-1923, February, 2008.
 [12] Peiyuan Guan et al., "Recent progress of surface coating on cathode materials for high-performance lithium-ion batteries", *Journal of Energy Chemistry*, Vol. 43, pp. 220-235, April, 2020.
 [13] Wuwei Yan et al., "A review on doping/coating of nickel-rich cathode materials for lithium-ion batteries", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 819, No. 153048, April, 2020.
 [14] M.K. Shobana, "Metal oxide coated cathode materials for Li ion batteries - A review", *Journal of Alloys and*

Compounds, Vol. 802, pp. 477-487, September, 2019.

- [15] P. Shvets et al., "A review of Raman spectroscopy of vanadium oxides", *Journal of Raman spectroscopy*, Vol. 50, pp. 1226-1244, May, 2019.
- [16] Chin-Chiuan Kuo et al., "Reactive High-Power Impulse Magnetron Sputtering of Chromium-Carbon Films", *Coatings*, Vol. 10, pp. No. 1269, December, 2020.