

고성능 리튬이온배터리용 Graphene@V₂O₅ 양극의 제조

이민규, 김기철*

목원대학교 대학원 지능정보융합학과

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

Fabrication of Graphene@V₂O₅ cathode electrode for advanced lithium-ion batteries

Department of Intelligent Information Convergence, Graduate School of Mokwon University

요약

오산화 바나듐(Vandium Pentoxide, 이하 V₂O₅)은 풍부한 자원과 높은 이론적 전기용량을 갖고 있어, 리튬이온배터리(lithium ion battery)의 양극 물질로서 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 V₂O₅는 낮은 리튬 이온 확산 계수와 낮은 전기 전도도 등 극복해야 할 문제들이 남아 있다. 본 연구에서는 V₂O₅의 낮은 전기 전도도 문제를 극복하기 위해 높은 전기 전도도를 갖고 있는 그래핀(graphene)을 복합화하여 Graphene/V₂O₅ 전극을 제작하고 전기화학적 특성평가를 하였다. 이를 위해 RF 마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여 증착한 V₂O₅ 박막의 표면 구조를 전계방출형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope)으로 분석하였고, Thermal CVD를 이용하여 성장시킨 Graphene의 품질 평가를 Raman Spectroscopy로 분석하였다.

1. 서론

화석연료의 사용 증가에 따른 온실가스 증가와 기후 변화가 가속화되고 있는 현재의 상황에서 친환경 에너지에 대한 연구와 에너지를 저장해 주는 장치의 개발에 대한 연구는 매우 중요하다. 리튬이온배터리(lithium ion battery)는 1991년 일본의 SONY에 의해 상용화된 이후, 스마트폰이나 태블릿 PC 등 소형화된 전자기기부터 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등 매우 다양한 분야에 쓰이고 있다. 현재 상용화된 리튬이온배터리는 LiCoO₂, LiMn₂O₄, LiFePO₄ 등을 양극 물질(cathode material)로 사용하고 있는데 이들의 이론적 전기용량은 각각 LiCoO₂(274 mAh/g), LiMn₂O₄(148 mAh/g), LiFePO₄(170 mAh/g)이다[1]. 상용 음극 물질(anode material)인 Graphite(374 mAh/g)와 비교하면 상대적으로 낮은 용량을 갖고 있기 때문에 고용량의 리튬이온배터리를 위해서는 고용량의 양극 물질 개발이 필요하다[2].

전이금속 산화물인 오산화 바나듐(Vandium Pentoxide, 이하 V₂O₅)은 저렴한 단가, 층상 구조, 광범위한 산화 상태(V²⁺, V³⁺, V⁴⁺, V⁵⁺)와 최대 441 mAh/g의 높은 이론적 전기용량 특성을 갖고 있어 리튬이온배터리의 양극 물질로 많은 주

목을 받아들인 물질 중 하나이다[3]. 그러나 방전 시에 일어나는 비가역적인 상 전이와 낮은 전기 전도도, 낮은 리튬 이온 확산 계수 등으로 인해 사이클링 안정성이 저하되는 문제가 있다[4-6]. 이러한 문제점을 극복하기 위해 최근에는 그래핀, 탄소 나노 튜브 등 탄소 기반의 복합 전극 재료를 개발하는 연구가 늘어나고 있다[7-11]. 특히, Sahuet 그룹에서는 V₂O₅ nanostrips(VOS)에 graphene nanoribbons(GNR)을 복합한 GNR@VOS 나노복합체를 chemical route로 합성하고 전기화학적 특성을 평가한 결과를 보고하였다[12]. 해당 그룹의 연구 결과, GNR@VOS 나노복합체는 우수한 사이클링 안정성을 갖는다는 것을 확인하였다. 이는 그래핀(Graphene)의 높은 비표면적, 우수한 전기 전도성 및 안정성으로 인한 효과로 보인다[7, 13]. 그러나 대부분의 연구에서 V₂O₅와 Graphene의 복합화는 Graphene Oxide(GO) 혹은 Reduced Graphene Oxide(rGO)를 적용한 chemical route로 합성한 결과이다.

본 연구에서는 높은 전기용량과 수명 특성을 갖는 박막 형태의 리튬이온배터리 양극 물질을 개발하기 위해 RF 마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여 V₂O₅를 증착하였고, Thermal CVD를 이용하여 Graphene을 성장시켜 RF 마그네트론 스퍼터링으로 증착된 V₂O₅ 양극 소재 위에 전사하여 Graphene@V₂O₅ 복합 양극을 제조하였다.

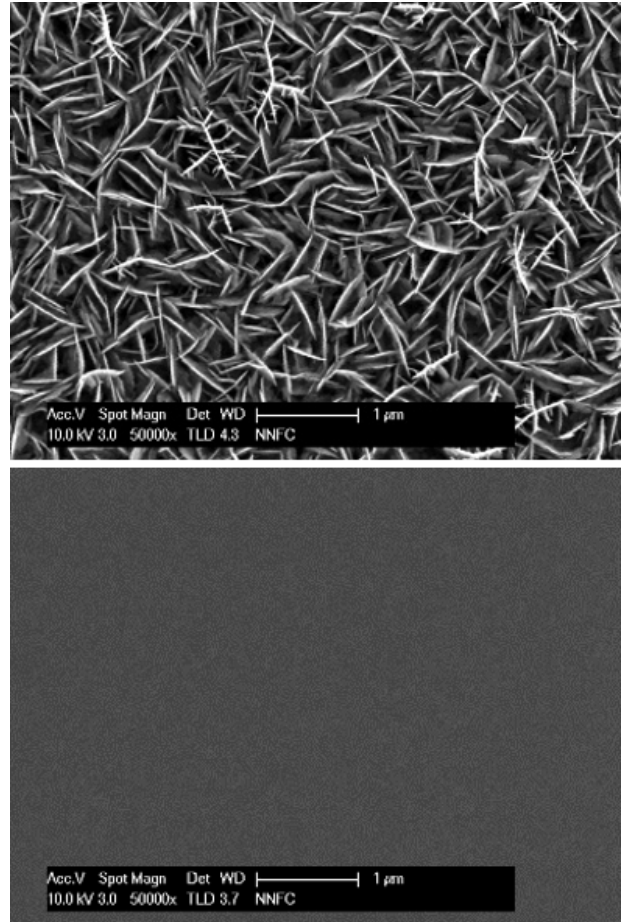
2. 실험방법

3D V_2O_5 나노구조물과 2D V_2O_5 박막은 RF 마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여 증착하였다. 스퍼터링 타겟은 바나듐(지름 2 inch, 순도 99.96 %, Kurt J. Lesker)을 사용하였고, 고순도 아르곤 가스(Ar, 99.999 %)와 고순도 산소 가스(O_2 , 99.995 %)를 사용하였다. 초기 진공도는 터보 분자펌프(turbo molecular pump)를 이용하여 5.0×10^{-7} Torr 이하로 유지하였고, 질량 유량 제어기(Mass Flow Controller, MFC)를 이용해 고순도 아르곤 가스와 고순도 산소 가스를 흘려주었다. 3D V_2O_5 나노구조물을 증착할 때에는 히터를 이용하여 기판 온도를 200 °C로 유지하였고, 산소 분압을 3.0 %로 유지하였다. 공정 압력은 게이트 밸브(gate valve)를 조절하여 5.0 mTorr로 제어하였고, 200 watt로 증착하였다. 2D V_2O_5 박막을 증착할 때에는 기판을 가열을 하지 않은 상태에서 산소 분압을 3.0 %로 유지하였다. 공정 압력은 게이트 밸브(gate valve)를 조절하여 3.0 mTorr로 제어하였고, 100 watt로 증착하였다. 증착을 완료한 후에 산소 분위기 하에서 기판을 200 °C로 가열하는 후열처리 공정을 통해 2D V_2O_5 박막으로 제어하였다. 증착한 3D V_2O_5 나노구조물과 2D V_2O_5 박막의 표면 구조 분석을 위해 전계방출형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, 이하 FE-SEM)으로 관찰하였다.

Graphene sheet는 Thermal CVD를 이용하여 Cu foil(두께 25 μ m) 위에 성장시켰다. 초기 진공도는 로터리 펌프(rotary pump)를 이용하여 10^{-4} Torr 이하의 진공도를 구현하였다. 이후에 질량 유량 제어기(Mass Flow Controller, MFC)를 이용해 수소 가스(H_2 , 순도 99.999 %) 10 SCCM(Standard Cubic Centimeters per Minute, 이하 SCCM)을 흘려주어 5.5×10^{-2} Torr을 유지하며 히터가 1000 °C에 도달할 때까지 가열하였다. 1000 °C에 도달한 이후 메탄 가스(CH_4 , 순도 99.999 %) 35 SCCM을 추가로 흘려주어 5.0×10^{-1} Torr이 되도록 하였고, 30분간 Graphene을 성장시켰다. Graphene 성장을 마친 후, 히터를 이동시켜 기판의 온도가 빠른 속도로 상온에 도달하도록 하였다. 성장시킨 Graphene은 SiO_2/Si 기판으로 전사하였고, 품질 평가를 위해 Raman spectroscopy 분석을 하였다.

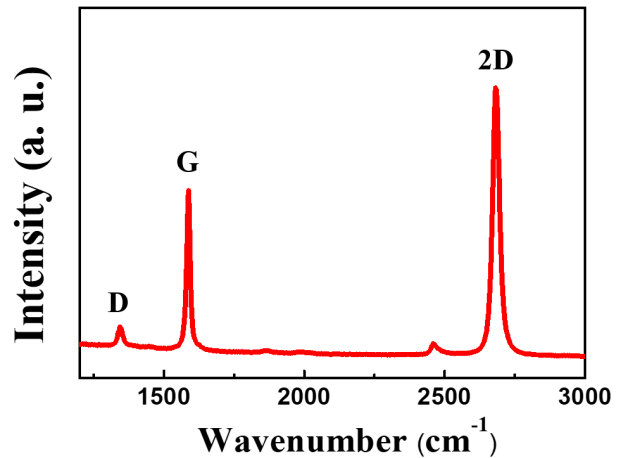
3. 실험결과 및 고찰

스퍼터링 시스템에서 증착된 3D V_2O_5 나노구조물과 2D V_2O_5 박막의 표면을 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM)으로 관찰하였고, 그 결과를 [그림 1]에 나타내었다. [그림 1]



[그림 1] RF 마그네트론 스퍼터링 시스템으로 증착된 (a) 3D V_2O_5 나노구조물과 (b) 2D V_2O_5 박막의 FE-SEM 이미지

의 (a)와 (b)는 각각 3D V_2O_5 나노구조물과 2D V_2O_5 박막이다. [그림 1]의 (a)를 통해 Stranski-Krastanov 성장모드로 성장된 3D V_2O_5 나노구조물들이 대면적으로 균일하게 성장되어 있는 것을 확인할 수 있고, (b)를 통해 Frank-van der Merwe 성장모드로 성장된 매끈한 표면의 2D V_2O_5 박막이 대면적으로 증착되어 있는 것을 확인할 수 있다[14].



[그림 2] Thermal CVD를 이용해 성장시킨 Graphene sheet의 Raman spectroscopy 분석 결과

Thermal CVD를 이용하여 성장시킨 Graphene sheet의 품질 평가를 위해 파수 1200 ~ 3000 cm^{-1} 범위에서 Raman spectroscopy 분석을 하였고, 그 결과를 [그림 2]에 나타내었다. Graphene의 고유 Raman peak인 G peak와 2D peak이 각각 파수 1588 cm^{-1} 와 2681 cm^{-1} 에서 관찰되었다. 두 peak의 비율인 I_{2D}/I_G 의 비를 통해 Graphene이 몇 층으로 성장되었는지 알 수 있다[15-17]. 성장시킨 Graphene의 I_{2D}/I_G 의 비는 1.46이었고, 이를 통해 성장시킨 Graphene은 단층으로 이루어진 Single-Layer-Graphene(SLG)인 것을 확인하였다. Graphene의 구조적 결함을 의미하는 고유 Raman peak인 D peak은 파수 1343 cm^{-1} 에서 관찰되었고, D peak이 매우 낮은 것으로 보아 성장시킨 Graphene은 표면에 구조적 결함이 적은 Single Layer Graphene(SLG)인 것으로 판단된다[15-17].

4. 결론

본 연구에서는 층상 구조와 높은 이론적 전기용량을 갖고 있어 리튬이온배터리의 양극 물질로 많은 연구가 이루어지고 있는 V_2O_5 를 RF 마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여 2D와 3D 구조로 증착하였고, 높은 비표면적과 우수한 전기 전도성을 갖는 그래핀(Graphene)을 Thermal CVD를 이용하여 성장시켰다. 스퍼터링 시스템을 이용해 증착한 V_2O_5 는 FE-SEM 분석을 통해 각각 2D V_2O_5 박막과 3D V_2O_5 나노구조물이 대면적으로 균일하게 증착된 것을 확인하였다. Thermal CVD를 이용해 성장시킨 Graphene은 Raman 분석을 통해 단층의 Graphene인 Single-Layer-Graphene(SLG)으로 성장된 것을 확인하였다. 우수한 전기용량을 나타내는 3D V_2O_5 나노구조물에 Graphene을 전사하여 Graphene/ V_2O_5 전극을 제작한다면, 높은 용량을 가지며 보다 높은 수명 특성을 갖는 전극의 제작이 가능할 것으로 기대된다.

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

참고문헌

[1] Yingchun Lyu et al., "An Overview on the Advances of LiCoO_2 Cathodes for Lithium-Ion Batteries", *Adv. Energy Mater.*, Vol. 11, #2000982, June, 2020.
 [2] 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.
 [3] Yuan Yue et al., "Micro- and Nano-Structured Vanadium Pentoxide (V_2O_5) for Electrodes of

Lithium-Ion Batteries", *Adv. Energy Mater.*, Vol. 7, #1602545, May, 2017.
 [4] Y. Wang et al., "Nanostructured Vanadium Oxide Electrodes for Enhanced Lithium-Ion Intercalation", *Advanced Functional Materials*, Vol. 16, pp. 1133-1144, April, 2006.
 [5] 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.
 [6] 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.
 [7] Zhangming Liu et al., "Graphene/ V_2O_5 hybrid electrode for an asymmetric supercapacitor with high energy density in an organic electrolyte", *Electrochimica Acta*, Vol. 287, pp. 149-157, October, 2018.
 [8] Dinesh J. Ahirrao et al., " V_2O_5 nanowires-graphene composite as an outstanding electrode material for high electrochemical performance and long-cycle-life supercapacitor", *Materials Research Bulletin*, Vol. 108, pp. 73-82, December, 2018.
 [9] A.I. Mtz-Enriquez et al., "Enhancing the voltage and discharge times of graphene supercapacitors depositing a CNT/ V_2O_5 layer on their electrodes", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 244, #122698, April, 2020.
 [10] Libao Chen et al., "Graphene-Based Composites as Cathode Materials for Lithium Ion Batteries", *Journal of Nanomaterials*, Vol. 2013, pp. 8, April, 2013.
 [11] Guodong Du et al., "Graphene- $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ xerogel composite cathodes for lithium ion batteries", *RSC Adv.*, Vol. 1, pp. 690-697, August, 2011.
 [12] Vikrant Sahu et al., "Graphene Nanoribbons @ Vanadium Oxide Nanostrips for Supercapacitive Energy Storage", *Electrochimica Acta*, Vol. 230, pp. 255-264, March, 2017.
 [13] Xiaoyi Cai et al., "Graphene and graphene-based composites as Li-ion battery electrode materials and their application in full cells", *J. Mater. Chem. A*, Vol. 5, pp. 15423-15446, June, 2017.
 [14] W.J. Lorenz et al., "2D and 3D thin film formation and growth mechanisms in metal electrocrystallization - an

- atomistic view by in situ STM", *Surface Science*, Vol. 335, pp. 32-43, March, 1995.
- [15] W. Xiong et al., "Rapid fabrication of graphene on dielectric substrates via solid-phase processes", *SPIE*. Vol. 9352, March, 2015.
- [16] Zeng Jian et al., "Irradiation effects of graphene and thin layer graphite induced by swift heavy ions", *Chin. Phys. B*, Vol. 24, June, 2015.
- [17] Xuesong Li et al., "Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils", *Science*, Vol. 324, pp. 1312-1314, May, 2009.