

## 결정화도에 따른 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 음극의 전기화학적 특성

구준환 · 박경진 · 류지현<sup>†</sup> · 오승모\*

서울대학교 화학생명공학부 에너지환경화학융합기술전공

<sup>†</sup>한국산업기술대학교 지식기술기반 에너지대학원

(2011년 11월 24일 접수 : 2011년 12월 27일 채택)

## Electrochemical Characteristics of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ Negative Electrode as a Function of Crystallinity

Jun Whan Ku, Kyungjin Park, Ji Heon Ryu<sup>†</sup> and Seung Mo Oh\*

Department of Chemical and Biological Engineering, and WCU program of C<sub>2</sub>E<sub>2</sub>, Seoul National University,  
599 Gwanangno, Gwanak-gu, Seoul 151-744, Korea

<sup>†</sup>Graduate School of Knowledge-Based Technology and Energy, Korea Polytechnic University,  
Siheung, Gyeonggi 429-793, Korea

(Received November 24, 2011 Accepted December 27, 2011)

### 초 록

열처리 온도를 600°C와 800°C로 다르게 하여 비정질 및 결정질구조의 탄소를 포함하는  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 분말을 각각 합성하였으며, 결정성에 따른 리튬 이차전지용 음극으로의 특성을 비교하였다. 결정질  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 은 추가반응에 의하여 리튬이 저장되기 때문에  $260 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 제한된 용량만을 지니고 있음에 비하여, 비정질  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 는 3개의 바나듐이 금속상태에 근접할 정도로 가역적으로 반응되어  $460 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 큰가역용량을 발현함을 확인하였다. 이는 비정질 구조에서 기인하는 특성으로 유연한 구조로 인한 새로운 리튬의 저장공간이 확보되는 것 때문이라 할 수 있다. 또한, 비정질  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 는 비정질 구조에 기인하는 선형적인 충방전 곡선을 지니고 있어 정확한 충전심도의 예측이 용이할 뿐만 아니라, 결함구조에서 유발된 리튬이온의 향상된 확산성으로 인하여 우수한 속도 특성도 나타내고 있다.

**Abstract :**  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{carbon}$  composite materials are synthesized from a sucrose-containing precursor. Amorphous  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  (a-LVP/C) and crystalline  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  (c-LVP/C) are obtained by calcining at 600°C and 800°C, respectively, and electrochemical performance as the negative electrode for lithium secondary batteries is compared for two samples. The a-LVP electrode shows much larger reversible capacity than c-LVP, which is ascribed to the spatial  $\text{Li}^+$  channels and flexible structure of amorphous material. In addition, this electrode shows an excellent rate capability, which can be accounted for by the facilitated  $\text{Li}^+$  diffusion through the defect sites. The sloping voltage profile is another advantageous feature for easy SOC (state of charge) estimation.

**Keywords:** Lithium ion batteries,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , Anode, Amorphous,  $\text{Li}^+$  diffusion

\*E-mail: seungoh@snu.ac.kr

## 1. 서 론

탄소계 재료가 리튬이온 이차전지용 음극으로 널리 사용되어 왔으나, 제한된 에너지 밀도로 인하여 새로운 재료에 대한 모색이 지속적으로 이루어지고 있다. 특히 전이금속 산화물이 리튬과의 반응을 통하여 음극으로 활용될 수 있음이 알려진 이후 많은 연구가 이루어지고 있다. 전이금속 산화물은 리튬이 삽입 또는 탈리 될 시에 구조내의 격자 사이의 빈 공간에서 Redox반응을 일으키는 추가반응(addition reaction)과, Poizot 등에 의해 보고된 바와 같이  $\text{Li}_2\text{O}$ 와 금속의 나노복합물을 형성하는 전환반응(conversion reaction)이 일어난다.<sup>1,3)</sup> 이처럼 추가반응과 전환반응의 두 가지 반응 타입으로 나뉘는 원인으로서는 전이금속과 산소 간의 결합력 차이 때문인 것으로 알려져 있다.<sup>4,5)</sup> 그 중에서 바나듐 산화물은 전환반응을 거치는 다른 전이금속 산화물과는 달리 추가 반응만을 사용하여 제한된 용량을 발현하는 것으로 알려져있다.<sup>2)</sup> 이러한 이유로는 전환반응이 발생하기 위해서는 활물질 내에 존재하는 전이금속과 산소와의 결합이 깨어지고 리튬이온과 산소와의 결합이 생성되어야 하는데, 바나듐과 산소 사이의 매우 강한 결합력으로 인해 리튬이 삽입되면서 이들간의 강한 결합을 깨기 위해 필요한 높은 활성화 에너지를 극복하지 못하기 때문인 것이다.<sup>4,6)</sup>

이와 같이 추가반응만 진행되어 제한된 용량을 발현하는 물질들의 가역 용량을 증대시키기 위해 아래와 같은 방법들을 고려할 수 있다. 첫 번째, 가장 일반적인 방법으로 재료를 나노크기를 갖는 물질로 만드는 것이다. 나노크기의 물질은 이온의 확산거리가 짧고, 넓은 비표면적을 통하여 반응이 발생될 수 있는 면적이 확장되므로 재료의 반응성이 크게 향상된다고 알려져 있다. 하지만, 나노크기를 가지는 활물질을 사용하는 경우에는 넓은 비표면적으로 인하여 전해질 분해가 증가하게 되어 비가역 용량이 증가할 뿐만 아니라 장기적인 수명에서도 불리해지는 문제점을 가지게 된다. 두 번째 방법으로는 재료의 구조를 비정질화 시키는 것이다. 비정질 구조를 갖는 전극 물질에 대한 보고는 이미 많이 되어 있으며 대표적인 예로 비정질 구조의 하드카본을 들 수 있다.<sup>7-10)</sup> 비정질 구조를 가지게 될 경우 결정질 구조에 비해 보다 넓은 리튬이온의 이동경로의 확보가 가능하게 되고, 리튬이 삽입되거나 탈리될 때 겪게 되는 구조적인 응력을 완충시킬 수 있기 때문에 상대적으로 많은 양의 리튬을 구조 내에 함유할 수 있게 된다. 또한 결정질 구조와는 달리 구조적 결함들을 가지고 있기 때문에, 이러한 결함들이 리튬이온의 저장 공간으로 사용될 수 있어서 용량의 증가를 기대할 수 있다.<sup>11)</sup> 마지막으로, 음이온을 산소에서 다중음이온(polyanion)으로 치환시키

는 것을 고려할 수 있다. 특히  $\text{PO}_4$ 와 같은 다중음이온은 금속-산소-인 결합에서 기인하는 유도 효과가 작용한다. 즉, 산소와 인 간의 강한 공유 결합이 작용하기 때문에 금속과 산소간의 결합을 더욱 약화시킬 수가 있어 금속이온의 redox반응을 위한 활성화 에너지를 감소 시키게 된다.<sup>12)</sup> 따라서 금속과의 음이온간의 결합이 약화되면서 활물질과 리튬의 반응성이 향상되어 추가적인 용량의 발현이 발생할 수 있을 것으로 기대된다.

바나듐이 5가의 산화수를 지니게 되면 반응전압이 높아져서 음극으로 활용함에 불리하기 때문에, 본 연구에서는 바나듐이 3가의 산화수를 지니면서 다중음이온과 결합된 바나듐 인산화물인  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (lithium vanadium phosphate, LVP)를 새로운 음극재료로서 연구하였다. LVP는 양극재료로써는 활용이 검토되고 있으나, 추가적인 리튬의 삽입이 발생하게 되는 음극재료로써의 연구는 아직 이루어진 바가 없다.<sup>13-15)</sup> 본 연구에서는 LVP의 합성온도를 조절하여 결정성이 다른 재료를 합성하였으며, 이를 리튬이온 이차전지의 음극재료로써 활용함에 있어서 전기화학적 특성 및 반응특성을 파악하고 이와 재료의 결정성과의 관계를 연구하였다.

## 2. 실험

활물질인  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (LVP)를 합성하기 위한 전구체로  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich),  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (Aldrich,  $\geq 98.5\%$ ),  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (Aldrich,  $99+\%$ )를 사용하였다. 또한, 바나듐을 3가로 환원시키기 위한 환원제 및 재료의 전기전도성을 높이기 위한 탄소의 전구체로서의 기능을 위해 sucrose (Aldrich)를 최종상인 LVP 대비하여 28 중량 %만큼 추가적으로 사용하였다. 각각의 전구체는 화학양론에 맞추어 혼합하였다.  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  분말을  $\text{LiOH}$  수용액에 첨가하여 투명한 용액이 될 때까지  $70^\circ\text{C}$ 에서 강하게 교반하였다. 그리고,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 와 sucrose를 탈염수에 녹인 용액을 준비하고 앞서 제조한 용액과 함께 혼합한 후에 후드에서 전구체 용액의 물이 거의 날아갈 때까지 교반을 한 후 다시 진공 오븐에서  $80^\circ\text{C}$ 로 완전히 건조시켰다. 건조된 전구체는 유발로 분쇄 후 이를 압착하여 펠렛으로 제조하여 알루미늄 보트에 넣고 아르곤 가스 분위기에서  $300^\circ\text{C}$ 까지 분당  $5^\circ\text{C}$ 로 상승시킨 후에, 6시간 동안 선열처리를 하였다.<sup>13)</sup> 선열처리된 펠렛을 유발로 분쇄시키고 다시 압착하여 펠렛을 만든 후에 아르곤 가스 분위기에서  $600^\circ\text{C}$  또는  $800^\circ\text{C}$ 까지 분당  $5^\circ\text{C}$ 로 상승시킨 후 12시간 동안 열처리를 하여 두 종류의 시료를 준비하였다. 탄소가 함유된 비정질의  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  (a-LVP/C)는  $600^\circ\text{C}$ 의 열처리를 통하여 얻을 수 있었으며, 탄소가 함유된 결정질의  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  (c-LVP/C)는  $800^\circ\text{C}$ 의 열처리를 통하여 합성하였다.

합성된 시료와 충방전이 진행된 후의 전극 분석을 위해 X선 회절분석 (X-ray diffraction, XRD)이 이용되었고 기기는 D8-Bruker with Cu-K $\alpha$  radiation을 이용하였다. 충방전중 전극의 구조 변이를 확인하기 위해 *ex-situ* XRD 실험을 수행하였다. 분석 시료 준비를 위해 충방전을 멈춘 후 비활성 분위기의 드라이박스 내에서 전지를 분해하여 전극을 분리한 뒤 분리된 전극을 dimethylcarbonate (DMC) 용매에 세척하여 여분의 전해질을 제거하였으며 이를 특수 제작된 셀을 사용하여 측정을 진행하였다. 제조된 시료의 형태와 입도를 분석하기 위해서 Field-emission scanning electron microscope (FE-SEM) 분석을 수행하였고 기기는 JEOL사의 JSM-6700F를 이용하였다. 충방전 메커니즘을 분석하기 위해서 X선 흡수 분광법 (X-ray absorption spectroscopy, XAS)을 사용하였고, 실험은 포항공대 방사광 가속기 센터의 3C1 XAFS I 빔라인에서 수행되었다. 분석은 120-170 mA, 2.5 GeV의 ring current하에서 진행되었고, Si(111) 결정을 monochromator로 사용하였는데 이 때 high order harmonics를 제거하기 위해서 80%의 세기로 detuning된 광원을 사용하였다. 디텍터는 N $_2$ 와 Ar이 3:7로 채워진 gas-filled ionization chamber를 이용하였고 데이터는 transmission mode로 수집되었다.

전기화학 테스트를 위하여 2032-type의 코인셀을 사용하여 2극 형태의 반쪽전지를 제작하였다. 상대전극으로는 리튬금속 호일(Cyprus Foote Mineral)을 사용하였으며, 분리막은 다공성의 polypropylene (PP) membrane을 천공하여 사용하였다. 전해질은 1.0 M의 LiPF $_6$ 를 ethylene carbonate (EC)와 dimethyl carbonate (DMC)가 1:2의 부피비로 섞여 있는 용액에 녹여서 사용하였다. 모든 셀은 아르곤 가스가 채워진 글러브 박스 (VAC Co. model HE-493/Mo-5)에서 제조하였다. 제조된 반쪽전지는 활물질의 무게에 대해 100 mA g $^{-1}$ 의 전류밀도를 사용하여 25°C 항온기에서 정전류충방전을 0.01-3.0 V (vs. Li/Li $^+$ )의 전압영역에서 수행하였다. 속도특성 실험을 위해서는 동일한 전압범위에서 전류밀도를 100, 200, 500, 1000, 2000, 5000 mA g $^{-1}$ 로 증가시키면서 진행을 하였으며, 모든 충방전 실험은 TOYO사의 충방전기(TOSCAT-3100)을 이용하였다. 본 논문에서는 충전(charge)은 lithiation에 해당하고 방전(discharge)는 de-lithiation에 해당한다.

### 3. 결과 및 고찰

열처리 온도를 다르게 하여 얻은 서로 다른 결정화도를 가진 LVP/C의 XRD 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 800°C에서 합성된경우는 결정이 발달된 단사정계의 c-LVP/C물질을 얻을 수 있게 된다. 이에 대한 XRD 패턴은 JCPDS no. 72-7074 기록과 일치하였으며 이를

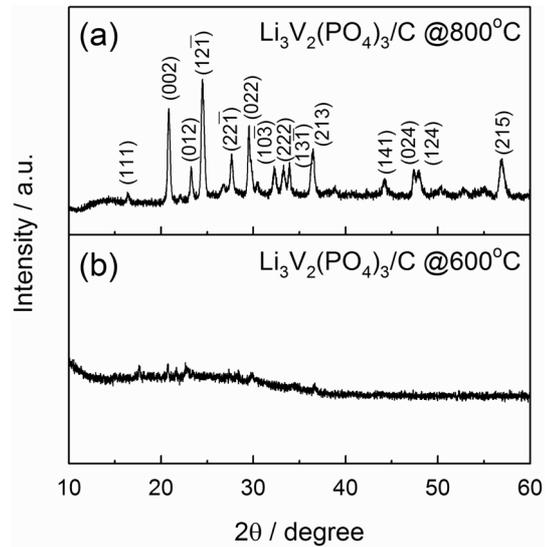


Fig. 1. The x-ray diffraction (XRD) patterns of  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  composites according to heat treatment temperature: (a); 800°C and (b); 600°C.

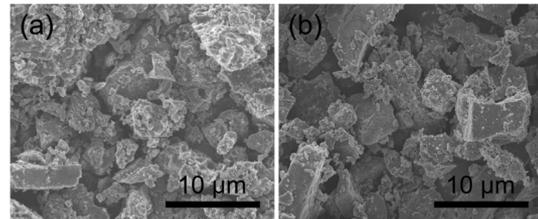
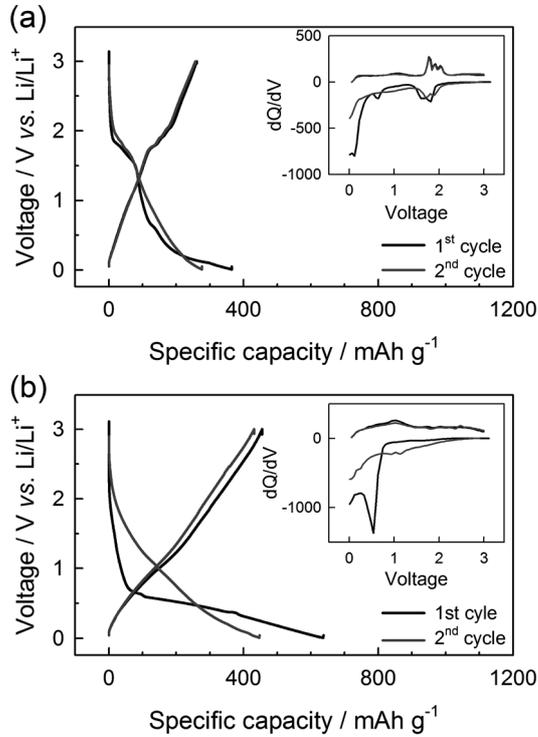


Fig. 2. FE-SEM images: (a); c-LVP/C and (b); a-LVP/C powder.

통해 합성된 물질이 높은 순도를 가지고 있음을 알 수 있다. 그러나 600°C에서 열처리한 a-LVP/C물질의 경우 거의 XRD의 피크가 나타나지 않았으므로 인해 비정질 구조를 가지고 있음을 확인하였다.

Fig. 2에서 나타낸 FE-SEM사진에서 볼 수 있듯이, c-LVP/C와 a-LVP/C의 이차입자 크기는 거의 유사하며, 두 샘플은 모두 불균일한 모양을 가진 수십 마이크로미터 크기에 이르는 입자들로 구성되어 있었다. 또한, 두 샘플은 합성온도가 다르기 때문에 남아있는 탄소의 양이 다르며, 이를 원소분석기를 통해 확인한 결과 c-LVP/C는 5.6%, a-LVP/C는 8.4%의 탄소가 포함되어 있는 것으로 나타났다.

결정화도가 다른 LVP/C와 리튬과의 반응성을 확인하기 위하여 각각 충방전 실험을 수행하였다. 매우 흥미롭게도, c-LVP/C와 a-LVP/C는 상당히 다른 전기화학적 거동을 보였으며 주목할만한 용량의 차이를 나타내었



**Fig. 3.** Voltage versus specific capacity profiles: (a); *c*-LVP/C/Li and (b); *a*-LVP/C/Li cell. The cells were cycled at  $100 \text{ mA g}^{-1}$  in the voltage range 0.01–3.0 V at  $25^\circ\text{C}$ . Insets show the differential capacity plot of *c*-LVP/C/Li and *a*-LVP/C/Li cell, respectively.

다(Fig. 3). *c*-LVP/C의 가역적인 방전 용량은 대략  $260 \text{ mAh g}^{-1}$ 이었으며, 이는 1몰의  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 가 1몰의 리튬이 반응하였을 경우 발현되는 용량인  $66 \text{ mAh g}^{-1}$ 과 비교한다면 대략 4몰에 가까운 리튬이 가역적으로 반응하였음을 알 수가 있다(Fig. 3a). *c*-LVP/C에서 발현한 용량은 전환반응이 일어나기 위해 필요한 리튬의 몰수인 6몰에 크게 미치지 못하기 때문에 전환반응이 아닌 추가반응이 일어났을 것이 예상할 수가 있다. 그리고 전극 재료가 전환반응을 거치는 중에 발생하는 상변이로 인하여 충방전 중 전압이 유지되는 전위평탄부가 발달하게 되는 2상반응(two-phase reaction)도 관찰되지 나타나지 않는 것을 통해 추가반응만이 진행된 것으로 판단되었다. 이와 관련된 분석은 뒤에서 좀 더 자세히 진행하도록 하겠다.

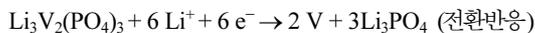
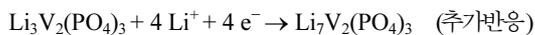


Fig. 3(a)의 삽도에서는 *c*-LVP/C의, 용량 차분 곡선을 나타내었다. *c*-LVP/C의 첫 번째 충전시에는 1.60 V와 1.75 V에서 두 개의 환원피크가 나타나며, 방전시에는 1.76 V, 1.90 V, 마지막으로 2.03 V에서 총 세 개의 산화피크가 나타나는 것을 확인할 수가 있다. 이 때, 충전 과정에서 2개만 나타나던 피크가 방전 과정에서는 3개가 나타나게 되는데, 이는 충전시 1.75 V 근방에서 나타나는 환원반응은 두 개의 반응이 속도론적 저항의 존재로 인하여 하나의 전위에서만 발생하는 것처럼 보이지만 방전시에 보다 안정된 구조가 형성이 되고 그로 인해 저항이 감소하여 두 개의 반응이 분리되어 나오기 때문이라고 설명할 수 있을 것이다. 두 번째 사이클에서의 곡선을 살펴봤을 때, 충전시 나타나는 환원 피크가 첫 번째 사이클에서의 그것보다 높은 전위에서 나타나고 방전시에는 거의 차이가 나지 않음을 통해 충전과정에서 더 큰 과전압이 형성된다는 것을 알 수 있고, 이를 통해서도 위의 현상을 설명할 수 있을 것이다.

*a*-LVP/C에서는 *c*-LVP/C와 비교하여 상당히 증가된 용량을 발현하고 있다(Fig. 3b). 대략 0.6 V 근방에서 시작하여 굉장히 긴 경사구간을 가지는 것을 확인할 수 있으며, 충전시에는 약  $640 \text{ mAh g}^{-1}$ , 방전시에는 약  $460 \text{ mAh g}^{-1}$  정도의 용량을 발현함을 알 수 있다. 발현된 용량은 LVP가 6.0몰의 리튬과 반응하는 전환반응으로 인하여 나타나는 이론용량( $395 \text{ mAh g}^{-1}$ )보다도 크다고 할 수 있다. 이는 LVP/C에는 sucrose가 탄화되면서 생성된 탄소가 함께 존재하고 있는 복합체이기 때문에, 탄소 역시도 리튬과 반응하여 추가적인 용량을 발현하기 때문에 생긴 결과로 볼 수 있다. Xing 그룹이 보고한 바에 의하면 sucrose로 제조한 탄소를 음극 활물질로 사용할 경우 탄화 조건에 따라 가역 용량이나 초기효율 등이 달라질 수 있으며,  $600^\circ\text{C}$ 의 탄화온도에서는 대략  $700 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 충전용량이 발현된다고 보고하였다.<sup>16)</sup> 본 실험에서의 *a*-LVP/C는 8.4%의 탄소를 가지고 있기 때문에 이를 계산에 적용한다면 대략  $60 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 용량이 추가적으로 발현될 수 있어 추가적인 방전용량에 대해 설명할 수 있을 것이다. Fig. 3(b)의 삽화에 *a*-LVP/C의 용량 차분 곡선을 나타내었는데, 이는 *c*-LVP/C의 경우와는 전혀 다른 형태를 보이고 있다. 첫 번째 사이클에서 *c*-LVP/C의 1.75–1.60 V에서 나타나는 환원피크는 *a*-LVP/C에서는 거의 보이지 않으며, 0.6 V 근방에서의 하나의 큰 환원 피크만 관찰되었다. 이와 같은 차이를 보이는 이유는 결정화도에 따른 구조적 차이 때문이라 여겨진다. 낮은 온도에서 합성되어 결정화를 이루지 못하고 비정질상으로 생성되어 결정질 구조에서 발달되어 있는 리튬의 저장공간이 제대로 확보되지 않아서 리튬은 결정질과는 다르게 새롭게 형성된 저장공간에 삽입이 이루어지게 되면서 반응 전위가 바뀌게 된 것이라고 판단된다. 그

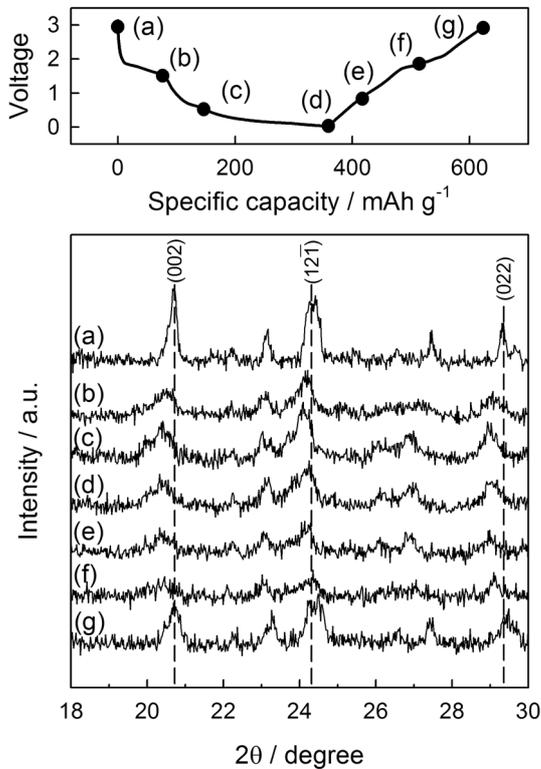


Fig. 4. XRD patterns of *c*-LVP/C electrodes with a variation in the state of charge (SOC). Voltage profile of *c*-LVP/C during charge: (a); pristine, (b); 1.7 V, (c); 0.4 V, (d); 0.01 V, and discharge: (e); 0.9 V, (f); 1.8 V, and (g); 3.0 V.

결과 0.6 V에서 대부분의 환원반응이 일어나게 되고, *c*-LVP/C에 비해 상당히 향상된 충전 용량을 보이게 된다. 하지만 두 번째 사이클부터는 충전 전압 곡선의 변화가 나타나게 되며 약 2.0 V 이상에서 시작하여 0.01 V까지 거의 일정한 경사를 유지한 형태를 보이게 된다. 이는 용량 차분 곡선에서도 쉽게 확인할 수 있으며, 첫 번째 사이클에서 활물질의 구조변형이 일어나면서 동시에 새로운 저장공간이 만들어지며 리튬의 삽입이 이루어져 발생한 결과라고 예측할 수 있다. 방전 과정에서는 모두 경사를 가진 선형적 곡선을 나타내는데 이는 전지의 충전심도(state of charge)를 정확하게 예측할 수 있는 장점이 될 것이다.

이어서, *c*-LVP/C의 반응 경로를 확인하기 위해 충전량에 따라 *ex-situ* XRD분석을 진행하였으며 이는 Fig. 4에 나타내었다. *c*-LVP/C를 충전함에 따라 구조분석을 한 결과 새로운 회절패턴이 생성되는 것은 확인할 수 없었다. 리튬이 결정구조 내에 삽입됨에 따라 대부분의 피크들이 저각으로 이동하게 되며 리튬이 탈리가 되면 다시 고

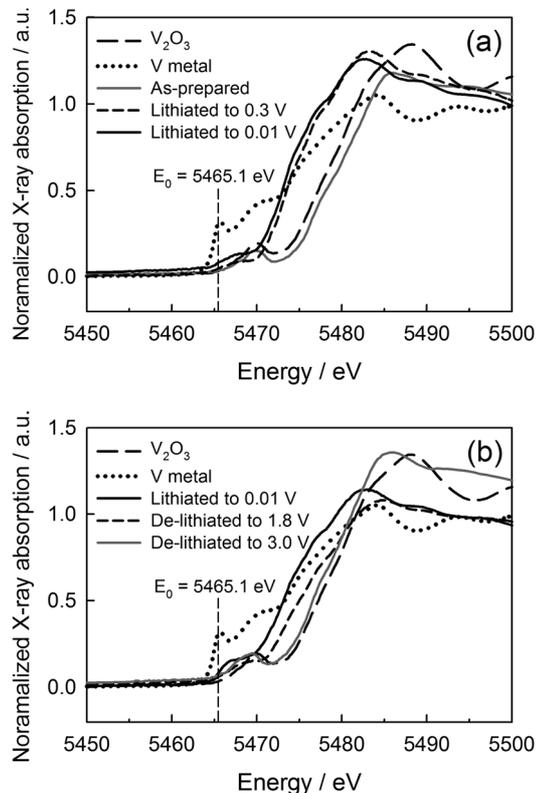


Fig. 5. V K-edge x-ray absorption spectroscopy data for *c*-LVP/C: (a); Normalized XANES spectra for lithiation and (b); de-lithiation process.

각으로 이동하는 것을 확인할 수 있다. 이는 삽입된 리튬으로 인하여 결정구조의 확장으로 면간거리(*d*-spacing)가 증가하였다가 방전과정 중에는 감소하기 때문이다. 이처럼 리튬 삽입시에 새로운 결정패턴이 생성되지도 않고 단지 피크의 이동만이 이루어지는 것을 통해 상을 유지한 상태에서 변화가 진행되는 것이라 추정할 수 있어, 단사정 결정상이 붕괴되지 않고 유지되고 있다는 것을 알 수 있다. 하지만 *a*-LVP/C는 XRD 회절 패턴이 발달하지 않기 때문에 XRD와 같은 결정학적 방법을 통해서도 충전량 메커니즘을 밝히는 데는 어려움이 있다.

X선 흡수 분광법(XAS)은 결정질상 물질과 비정질상 물질을 불문하고 시료 물질의 산화상태, 이웃 원자와의 화학 결합상태 등의 정보를 얻을 수 있기 때문에 비정질상의 분석에 매우 유용한 도구이다. 따라서, 충전량 메커니즘을 밝히기 위한 방법으로 *ex-situ* XAS 분석을 수행하여 *c*-LVP/C와 *a*-LVP/C의 첫 번째 사이클에 대한 분석을 수행하였고, 이에 대한 결과를 Fig. 5와 Fig. 6에 각각 나타내었다. Fig. 5(a)의 X선 흡수단근구조 (X-ray

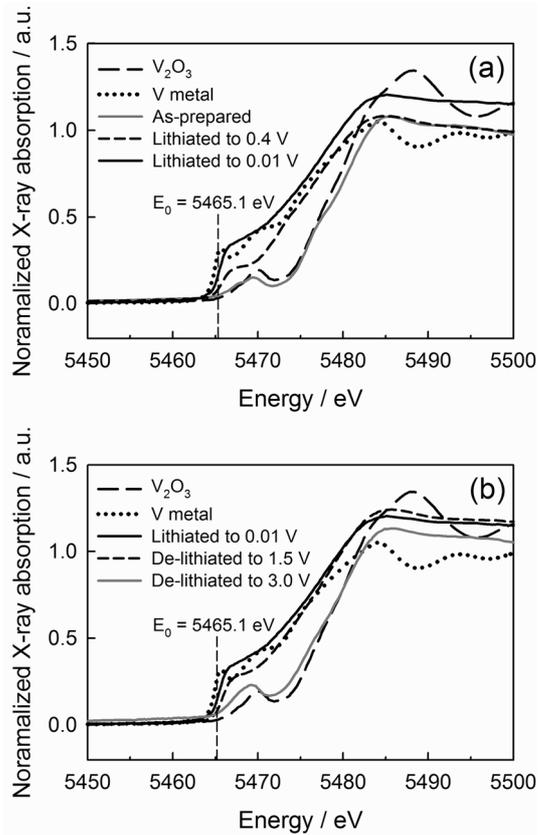


Fig. 6. V K-edge x-ray absorption spectroscopy data for *a*-LVP/C: (a); Normalized XANES spectra for lithiation and (b); de-lithiation process.

absorption near-edge structures, XANES) 스펙트럼에서 충전이 진행되지 않은 초기상태의 *c*-LVP/C의 경우, 기준물질인  $V_2O_3$ 의 스펙트럼에서의 V K-edge가 거의 유사하다는 것을 통해 3가의 산화수의 바나듐을 가지는 화합물임을 알 수 있다. 충전이 진행되면서 리튬이 삽입됨에 따라 흡수 K-edge는 점차 낮은 에너지 레벨로 이동하는 것을 확인할 수 있다. 이는 바나듐 주변의 charge가 줄어들게 되고 따라서 바나듐의 코어레벨에 있는 전자가 방출되는 흡수 에너지가 더 낮아지게 되므로 일어나는 현상으로 해석할 수 있다. 바나듐 금속의 스펙트럼은 검정색의 촘촘한 점선에 해당하는데,  $E_0$ 값에 비해 1 eV 높은 피크와 흡수 에너지의 경사도가 더 낮은 특징을 가지고 있다. *c*-LVP/C를 0.01 V까지 완충전한 결과 (회색 실선), 위의 설명한 금속의 특징이 전혀 나타나지 않음을 통해 금속상태까지 환원되지 않았음을 알 수 있었다. Fig. 5(b)에서는 *c*-LVP/C의 방전상태에 따른 XANES 스펙트럼을 나타내고 있으며, 방전함에 따라

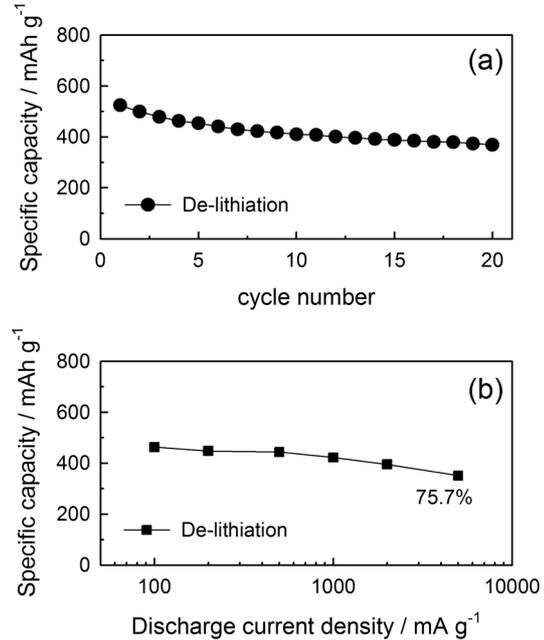


Fig. 7. (a); Cycle performance of *a*-LVP/C/Li cell. The cell was cycled at  $100 \text{ mA g}^{-1}$  in the voltage range of 0.01-3.0 V at  $25^\circ\text{C}$ . (b); Rate performance of *a*-LVP/C/Li cell. The de-lithiation current density was varied from 100 to  $5000 \text{ mA g}^{-1}$ , while the lithiation current density being fixed at  $100 \text{ mA g}^{-1}$ .

점차 흡수 에너지가 초기의 위치로 다시 돌아가는 것이 확인되었고 3.0 V까지 방전시킨 결과 산화수가 3가로 다시 회복되는 것을 확인하였다.

*a*-LVP/C의 충전 과정에서의 XANES 분석 결과를 Fig. 6(a)에 나타내었다. 이 물질 역시  $V_2O_3$ 의 스펙트럼과 거의 유사한 흡수 에너지를 가지고 있는 것을 통해 바나듐 3가의 화합물임을 알 수 있으며, 리튬이 삽입됨에 따라 흡수 에너지는 낮은 에너지 영역으로 이동을 하면서 흡수 edge의 기울기도 함께 완만해지는 것을 알 수 있다. 이는 바나듐 금속의 스펙트럼과 유사한 형태로 완전히 충전된 *a*-LVP/C는 거의 금속에 가까운 산화수를 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다. 구체적으로, 바나듐 3가 이상의 물질에서 구조 변형에 의해 나타나는  $E_0$ 값 대비 5 eV 부근의 pre-edge가 완충전한 상태에서는 전혀 나타나지 않고, 1 eV의 부근에서 나타나는 금속 바나듐의 고유한 피크와 매우 근접한 형태로 나타났다. 이는 *a*-LVP/C가 완충전 상태에서는 산화상태가 거의 금속성에 근접하고 있으며 이를 통하여 전환반응을 겪고 있거나 또는 전환반응과 매우 유사한 형태로 반응이 진행되고 있음을 파악할 수 있다.<sup>17)</sup> Fig. 6(b)에 나타낸 *a*-LVP/C의 방전 과정에서의 XANES 스펙트럼을 보게 되면

3.0 V로 방전시켜 리튬을 탈리시킨 결과에서 바나듐이 초기와 동일한 3가 산화수의 상태로 돌아가고 있어 이를 통하여 가역적으로 충방전반응이 진행되고 있음을 확인하였다.

a-LVP/C의 사이클 특성을 Fig. 7(a)에 나타내었다. 급격한 용량의 퇴화는 발생하지 않았으나 지속적인 용량의 감소가 발생하며 크게 우수하지는 않았다. 특히, 초기 사이클 동안에 많은 용량의 감소가 일어나고 있었다. a-LVP/C는 다소 낮은 온도인 600°C에서 합성이 이루어지기 때문에, 이 과정에서 sucrose가 충분히 탄화되지 못하고 이중원소를 포함하기 때문에 기대만큼 우수한 전기전도성을 나타내기 어렵다. 인산화물의 경우는 재료 자체가 매우 낮은 전기전도성을 지니고 있기 때문에 함께 사용된 탄소의 특성에 크게 의존할 수 밖에 없으므로 어느 정도의 사이클 감소를 유발하는 것으로 생각되며, 추후 합성방법의 개선을 통해 충분히 극복할 수 있을 것으로 기대한다. a-LVP/C에 대하여 방전전류의 크기를 다르게 하여 속도특성을 측정하였으며 이에 대한 결과는 Fig. 7(b)에 나타내었다. 비정질상의 물질은 결정구조가 조밀하지 않기 때문에 넓은 리튬이온의 채널을 가지고 있어서 리튬이온의 확산성이 우수하며 이로 인하여 우수한 속도특성을 나타낼 수 있다고 보고되었다.<sup>18)</sup> 따라서 비정질상인 a-LVP/C도 속도특성이 우수하여 대전류에서도 사용이 가능할 것으로 예상되었다. 여러 개의 전지를 준비하여 충전전류의 속도는 100 mA g<sup>-1</sup>로 충전시킨 후, 각각의 전지에 다른 크기의 전류로 방전을 진행하여 속도특성을 평가하였다. 방전전류의 크기를 100에서 5000 mA g<sup>-1</sup>까지 다르게 하여 속도특성을 측정할 결과를 살펴보면, 후연을 기준으로 할 때 13C 이상의 전류에 해당하는 5000 mA g<sup>-1</sup>의 대전류조건에서도 100 mA g<sup>-1</sup>의 전류에 대비하여 약 75.7%의 용량을 발현하고 있을 정도로 우수한 성능을 지니고 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 리튬이온 이차전지용 음극활물질로서 탄소가 함유된 Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>의 결정성에 따른 전기화학적 특성에 대하여 연구하였다. Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>는 결정상인 경우와 비정질상인 경우에 전혀 다른 특성을 나타내고 있으며 이를 정리하면 다음과 같다.

(i) 결정상의 Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>는 충방전 중에 결정구조를 유지하며 추가반응을 통하여 리튬의 가역적인 삽입/탈리를 통해 약 4개까지의 리튬과 반응하여 260 mAh g<sup>-1</sup>의 방전용량을 발현하였다.

(ii) 비정질상의 Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>는 충전과정에서 금속상태까지 바나듐이 환원되면서 약 6개의 리튬과 반응하여 460 mAh g<sup>-1</sup>의 큰 방전용량을 지니고 있다. 방전과정

에서는 바나듐이 다시 3가까지 산화되며 가역적으로 충방전 반응이 이루어졌다.

(iii) 비정질상의 Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>는 큰 가역용량과 뛰어난 속도특성을 지니고 있으며 충전심도의 예측도 용이하여, 리튬이온 이차전지용 음극재료로서 가능성을 보여주었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국연구재단을 통해 교육과학기술부의 '세계수준의 연구중심대학(WCU) 육성사업'의 지원을 받아 수행되었음 (R31-10013).

#### 참고문헌

1. T. Ohzuku, T. Kodama, and T. Hirai, 'Electrochemistry of anatase titanium-dioxide in lithium nonaqueous cells' *J. Power Sources*, **14**, 153 (1985).
2. B. Y. Liaw, I. D. Raistrick, and R. A. Huggins, 'Thermodynamic and structural consideration in lithium vanadium bronze structures' *Solid State Ionics*, **45**, 323 (1991).
3. P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, and J. M. Tarascon, 'Nano-sized transition metaloxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries' *Nature*, **407**, 496 (2000).
4. H. Li, P. Balaya, and J. Maier, 'Li-storage via heterogeneous reaction in selected binary metal fluorides and oxides' *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1878 (2003).
5. J. H. Ku, Y. S. Jung, K. T. Lee, C. H. Kim, and S. M. Oh, 'Thermoelectrochemically activated MoO<sub>2</sub> powder electrode for lithium secondary batteries' *J. Electrochem. Soc.*, **156**, A688 (2009).
6. Darent, B. deB. *National Standard Reference Data Series: National Bureau of Standards* No. 31 (Washington, 1970).
7. I. Mochida, C. Ku, S. Yoon, and Y. Korai, 'Anodic performance and mechanism of mesophase-pitch-derived carbons in lithium ion batteries' *J. Power Sources*, **75**, 214 (1998).
8. C. H. Park, S. Yoon, S. I. Lee, and S. M. Oh, 'Li<sup>+</sup> storage sites in non-graphitizable carbons prepared from methylnaphthalene-derived isotropic pitches' *Carbon*, **38**, 995 (2000).
9. I. Mochida, C. Ku, and Y. Korai, 'Anodic performance and insertion mechanism of hard carbons prepared from synthetic isotropic pitches' *Carbon*, **39**, 399 (2001).
10. G. T. K. Fey, D. C. Lee, Y. Y. Lin, and T.P. Kumar, 'High-capacity disordered carbons derived from peanut shells as lithium-intercalating anode materials' *Synthetic Metals*, **139**, 71 (2003).
11. K. E. Swider-Lyons, C. T. Love, and D. R. Rolison, 'Improved lithium capacity of defective V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> materials' *Solid State Ionics*, **152-153**, 99 (2002).
12. C. Masquelier, A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and

- J. B. Goodenough, 'New cathode materials for rechargeable batteries: The 3-D framework structures  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{XO}_4)_3$  ( $\text{X} = \text{P, As}$ )' *J. Solid State Chem.* **135**, 228 (1998).
13. A. Tang, X. Wang, and S. Yang, 'A novel method to synthesize  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$  composite and its electrochemical Li intercalation performances' *Mater. Lett.*, **62**, 1646 (2008).
  14. M. M. Ren, Z. Zhou, X.P. Gao, W. X. Peng, and J. P. Wei, 'Core-shell  $\text{LiV}(\text{PO})_4/\text{C}$  composites as cathode materials for lithium-ion batteries' *J. Phys. Chem. C*, **112**, 5689 (2008).
  15. C. Chang, J. Xiang, X. Shi, X. Han, L. Yuan, and J. Sun, 'Hydrothermal synthesis of carbon-coated lithium vanadium phosphate' *Electrochim. Acta*, **54**, 623 (2008).
  16. W. Xing, J. S. Xue, and J. R. Dahn, 'Optimizing pyrolysis of sugar carbons for use as anode materials in lithium-ion batteries' *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 346 (1996).
  17. A. V. Chadwick, S. L. P. Savin, S. Fiddy, r. Alcantara, D. F. Lisbona, P. Lavela, G. F. Ortiz, and J. L. Tirado, 'Formation and oxidation of nanosized metal particles by electrochemical reaction of Li and Na with  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$ : X-ray absorption spectroscopic study' *J. Phys. Chem. C*, **111**, 4636 (2007).
  18. H. Fang, M. Liu, D. Wang, T. Sun, D. Guan, F. Li, J. Zhou, T. Sham, and H. Cheng, 'Comparison of the rate capability of nanostructured amorphous and anatase  $\text{TiO}_2$  for lithium insertion using anodic  $\text{TiO}_2$  nanotube arrays', *Nanotechnology*, **20**, 225701 (2009).