

리튬이온 이차전지용 고용량 KVO_3 음극의 전기화학적 성능개선

김태훈¹ · 김경래¹ · 박환동¹ · 김해빈² · 류지현^{2*}

¹한국산업기술대학교 생명화학공학과

²한국산업기술대학교 지식기반기술·에너지대학원

(2019년 10월 4일 접수 : 2019년 10월 27일 수정 : 2019년 11월 13일 채택)

Improvement of Electrochemical Performance of KVO_3 as High Capacity Negative Electrode Material for Lithium-ion Batteries

Tae Hun Kim¹, Gyeong Rae Gim¹, Hwandong Park¹, Haebeen Kim², and Ji Heon Ryu^{2*}

¹Department of Chemical Engineering and Biotechnology, Korea Polytechnic University,
237 Sangdaehak-ro, Siheung-si, Gyeonggi-do, 15073, Korea

²Graduate School of Knowledge-Based Technology and Energy, Korea Polytechnic University,
237 Sangdaehak-ro, Siheung-si, Gyeonggi-do, 15073, Korea

(Received October 4, 2019 : Revised October 27, 2019 : Accepted November 13, 2019)

초 록

바나듐 산화물계 물질은 고용량의 구현이 가능하여 리튬이온 이차전지용 음극재료로 많은 연구가 진행되어 왔다. 본 연구에서는 새로운 음극물질로써 포타슘 메타바나데이트(KVO_3)를 합성하였으며, 이를 음극 활물질로서의 전기화학적 특성에 대하여 평가하였다. NH_4VO_3 와 KOH 수용액을 당량에 맞추어 혼합한 후에 이를 가열하여 암모니아를 제거하고 건조함으로써 KVO_3 분말을 손쉽게 합성할 수 있었다. 이렇게 얻어진 KVO_3 를 300 내지 500°C에서 8시간 동안 열처리하였다. 열처리 온도가 증가할수록 초기용량은 감소하였으나, 수명과 효율은 일부 개선되는 경향을 나타내었으나 큰 차이가 나타나지 않았다. 반면에 KVO_3 를 사용한 전지의 제조 시에 PVdF (polyvinylidene fluoride) 대신에 PAA (polyacrylic acid) 바인더를 사용한 경우 및 전해액 첨가제인 FEC (fluoroethylene carbonate) 를 적용하는 경우에 전기화학적 성능이 크게 개선되었다. 이 전지의 초기 가역용량과 쿨롱효율이 각각 1169 mAh/g과 76.3%로 개선되어 리튬이온 이차전지용 새로운 음극재료로 가능성을 기대할 수 있을 것이다.

Abstract : Vanadium oxide based materials have been studied as novel negative electrode materials in lithium-ion batteries (LIBs) because of their high specific capacity. In this study, potassium metavanadate (KVO_3) was synthesized and its electrochemical properties are evaluated as a negative electrode materials. The aqueous solution of NH_4VO_3 is mixed with a stoichiometric amount of KOH. The solution is boiled to remove NH_3 gas and dried to obtain a precipitate. The obtained KVO_3 powders are heat-treated at 300 and 500°C for 8 h in air. As the heat treatment temperature increases, the initial reversible capacity decreases, but the cycle performance and Coulombic efficiency are improved slightly. On the contrary, the electrochemical

*E-mail: ryujh@kpu.ac.kr

performances of the KVO_3 electrodes are greatly improved when a polyacrylic acid (PAA) as binder was used instead of polyvinylidene fluoride (PVDF) and a fluoroethylene carbonate (FEC) was used as electrolyte additive. The initial reversible capacity of the KVO_3 is 1169 mAh/g and the Coulombic efficiency is improved to 76.3% with moderate cycle performance. The KVO_3 has the potential as a novel high-capacity negative electrode materials.

Keywords : KVO_3 , High Capacity, Negative Electrode, Lithium-Ion Batteries

1. 서 론

리튬이온 이차전지는 높은 에너지 밀도와 긴 수명 특성으로 인해 다양한 분야에 적용되고 있다. 기존 휴대용 전자기기에서 나아가 전자동차(electric vehicle, EV) 및 전력저장용 에너지 저장장치(energy storage system, ESS) 등의 중대형 전지로 적용범위가 확장되었다. 특히 리튬이온 이차전지의 더욱 높은 에너지 밀도의 구현을 위하여, 1980년대 후반 최초의 상용 리튬이온 이차전지가 Sony Energytech 사에 의해 개발된 이래로 고용량의 새로운 활물질을 찾기 위한 연구가 계속되고 있다.¹⁻³⁾

기존 리튬이온 전지의 음극재로 사용되는 흑연은 우수한 안정성을 갖고 있으나 6개의 탄소 원자 당 1개의 리튬이온만 가역적으로 삽입 및 탈착할 수 있기 때문에 이론 용량이 372 mAh/g으로 제한되어 한계를 지니고 있다.^{4,5)} 이로 인하여 탄소계가 아닌 Si, Sn, Ge 등의 합금계 음극이 높은 용량으로 큰 주목을 받았으며 충방전 중의 큰 부피변화로 인하여 수명특성에서 문제가 지적되었으나, 활물질의 형상제어, 새로운 바인더의 적용, 전해액 첨가제 등의 방법을 통하여 이를 개선해 나아가고 있다.⁶⁻⁹⁾ 이 밖에도 산화물계 고용량 음극에 대한 연구가 진행되어 왔으며, 전이금속 산화물의 전환반응을 이용하여 고용량의 발현이 가능함이 보고되었다.^{10,11)} 특히 바나듐 계 산화물(vanadium-based oxide)은 산화수가 높은 바나듐의 특성상 흑연을 대체할 유망한 소재로 기대되어 왔다.^{12,13)} 그러나 바나듐 산화물인 V_2O_5 의 경우는 다른 전이금속 산화물과 다르게 전환반응이 쉽게 발생되지 않기 때문에, 높은 산화수를 가졌음에도 불구하고 삽입반응을 기반으로만 활용되어 그 용량이 충분히 발현되지 않으며, 알칼리 금속을 포함하는 $\text{Li}_{1-x}\text{VO}_2$ 와 LiV_3O_8 의 경우에도 마찬가지로 삽입반응만 발생되어 고용량 음극 활물질로의 활용에는 제약이 있었다.¹⁴⁻¹⁶⁾ 그러나, 비정질의 V_2O_5 를 합성하여 적용하거나 알칼리 금속을 포함하는 화합물 중에서 LiVO_3 (lithium metavanadate)를 음극으로 사용하는 경우에는 전환반응에 준하는 높은 용량을 발현이 가능한 것으로 알려져 있다.^{17,18)}

본 연구는 이러한 LiVO_3 에서 Li^+ 이온 대신 이온

반경이 더 큰 K^+ 이온을 적용한 KVO_3 를 합성하고, 이를 리튬이온 이차전지용 음극활물질로 적용하여 전기화학적 특성을 평가하였고 이의 성능을 개선할 수 있는 방안을 구현하고자 하였다. 본 연구에서는 KVO_3 합성을 위해 NH_4VO_3 및 KOH 수용액의 가열과 건조를 통한 간단한 방법을 제안하여 활용하였다.

2. 실험

KVO_3 합성을 위한 침전법을 활용한 공정에 대한 모식도를 Fig. 1에 나타내었다. 이 합성방법에는 NH_4VO_3 (Daejung, 99.0%) 및 KOH (Junsei, 85.0%)가 사용되었다. 증류수 40 ml에 약 0.145 mole의 NH_4VO_3 (17.12 g)와 KOH (9.56 g)를 상온에서 교반을 진행하며 100°C 까지 가열하였다. NH_4VO_3 는 상온에서 물에 잘 녹지 않았지만 KOH 용액과 만나게 되면 즉각 반응하여 옅은 노란색의 용액으로 변하였다. 10분간 계속 가열하여 NH_3 를 충분히 제거하였으며, 동시에 수분이 증발하면서 용액에서 흰색 고체가 침전되었다. 수분을 어느 정도 제거한 후에 이를 80°C 의 오븐에 18시간 동안 보관하여 수분을 완전히 제거하였다. 이를 KVO_ST 라 명명하였다. 이를 공기 중에서 300°C 와 500°C 에서 각각 8시간씩 처리한 시료를 준비하였으며, 열처리를 진행한 시료는 각각 KVO_300 과 KVO_500 이라 명명하였다. 각각의 최초의 침전된 시료인 KVO_ST 는 흰색의 분말이었으나, 열

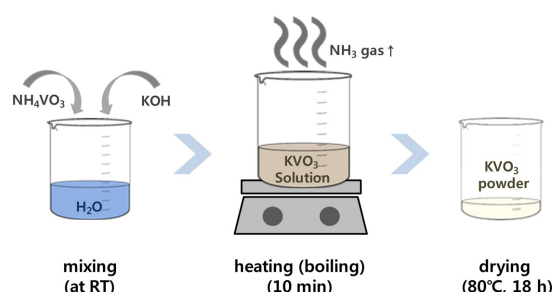


Fig. 1. Schematic diagram of the synthetic procedure for KVO_3 .

처리를 진행함에 따라 KVO_300은 매우 연한 갈색을 그리고 KVO_500은 옅은 주황색의 색을 나타내었다. 이를 Seron사의 AIS1800C 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)과 Bruker사의 D2 PHASER X-선 회절 분석기(X-ray diffraction, XRD)를 통하여 KVO₃의 표면형상 및 결정구조 분석을 수행하였다.

전기화학적 성능을 비교하기 위해 합성된 KVO₃를 사용하여 전극을 제조하였다. KVO₃ 활물질을 도전재인 카본블랙(Super-P)과 바인더인 PVdF (polyvinylidene fluoride) 또는 PAA (polyacrylic acid)를 70:15:15의 질량비로 NMP (N-methyl-2-pyrrolidone)와 혼합하여 슬러리를 제조한 후에 집전체인 Cu 포일 위에 베이커 바(baker blade)로 코팅하였다. 코팅된 상태의 전극을 120°C에서 15분간 건조한 후에 롤 프레스를 통해 압연하여 전극을 제작하였다.

전기화학적 성능 평가를 위해 Hohsen사의 2032 코인셀을 사용한 반쪽전지로 제작하였으며, 아르곤이 채워진 글러브 박스에서 제작하였다. 전극을 직경 11 mm로 절단하였으며, 전극의 로딩은 활물질인 KVO₃ 기준으로 평균 2.5(±0.3) mg/cm²이 코팅되었다. 편칭된 전극을 120°C 진공오븐에서 8시간 동안 건조하여 사용한 후에 글러브 박스에 넣은 후에 폴리프로필렌 분리막(Celgard, C2400), 반대전극인 리튬 금속과 함께 조립하였다. 이 때 전해액은 1 M LiPF₆를 EC (ethylene carbonate)와 EMC (ethyl methyl carbonate)가 3:7의 부피비로 혼합된 용매에 녹여서 사용하였으며, 여기에 5 wt%의 FEC (fluoroethylene carbonate)를 첨가한 전해액도 사용되었다.

코인셀은 내부가 25°C의 항온조에 보관한 상태에서 WonATech사의 WBCS 3000 충방전기에서 2.5 V ~ 0.0 V (vs. Li/Li⁺) 전압 범위에 대해 충방전을 진행하였다. 이 때 충전(lithiation)은 정전류/정전압(CC/CV) 조건으로 진행하였으며 0 V까지 100 mA/g의 정전류로 충전한 후에 0.0 V (vs. Li/Li⁺)에 도달하게 되면 1/10 수준인 10 mA/g까지 전류가 감소할 때까지 정전압을 유지하며 충전하였다. 방전(delithiation)은 100 mA/g의 정전류로 2.5 V (vs. Li/Li⁺)까지 진행하였으며, 각 단계마다 10분간의 휴지기를 두고 사이클을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

합성된 KVO₃ 분말들의 표면 및 형상분석을 위해 주사전자현미경을 이용해 측정한 3,000배와 10,000배의 사진을 Fig. 2에 각각 나타내었다. 열처리를 하지 않은 샘플과 열처리를 거친 샘플의 표면 및 형상은

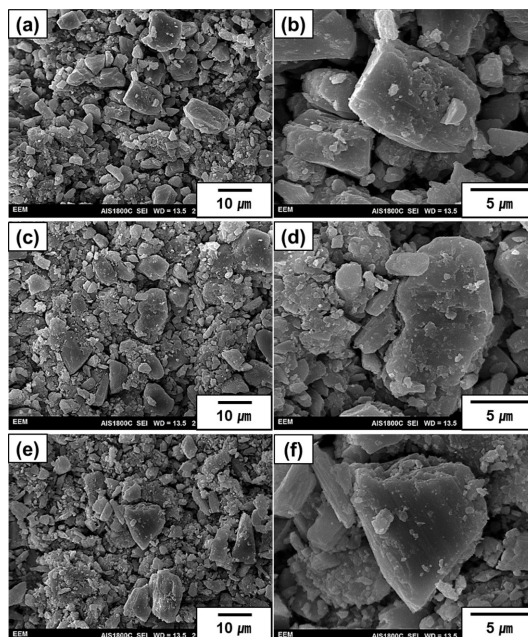


Fig. 2. SEM images of the synthesized KVO₃ powders: (a, b) the precipitated powders (KVO_ST) and the powders heat-treated at (c, d) 300°C for 8 h (KVO_300) and (e, f) 500°C for 8 h (KVO_500).

전체적으로 유사한 양상을 보였다. 열처리 여부와는 무관하게 입자 성장이 덜 진행된 것으로 보이는 수 μm 크기의 작은 입자와 10 μm 이상의 큰 입자들이 섞여 있는 형태의 비정형 입자들이 형성된 것이 관찰되었다. Fig. 3에는 합성한 물질의 결정구조의 분석을 위해 X-선 회절 분석기로 측정한 결과를 나타내었다. 열처리 전후의 분말이 모두 KVO₃의 결정구조를 지니고 있음을 확인하였다.(JCPDS 33-1052) 입자형상에 이어 결정구조에서도 거의 동일한 형태를 취하는 것으로 보아 열처리에 따라 바나듐의 산화수가 일부 변하여 분말의 색은 다소 변하였지만, 입자 자체는 거의 변화가 나타나지 않는 것을 알 수 있었다.

이를 이용하여 얻어진 반쪽전지를 제조하여 충방전을 진행하여 얻어진 충방전 결과에서의 첫 번째 및 세 번째 사이클의 전압곡선을 Fig. 4에 나타내었다. 이들은 거의 동등한 전압곡선의 형태를 나타내었다. 첫 사이클에서 KVO_ST, KVO_300, KVO_500은 각각 1597, 1674, 1548 mAh/g의 충전용량(lithiation capacity)이 나타났으며, 방전과정(delithiation)에서 나타나는 가역용량(reversible capacity)은 각각 729, 697, 667 mAh/g으로 큰 차이는 없는 유사한 값을 지니고 있었으나, 열처리 온도가 높아짐에 따라 가역용

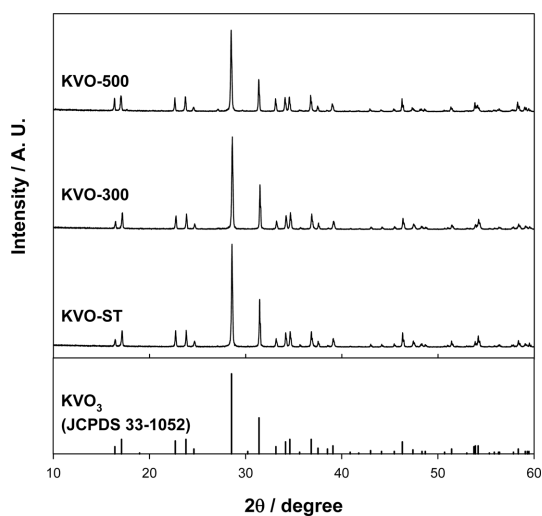


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the KVO_3 powders with heat-treatment temperature.

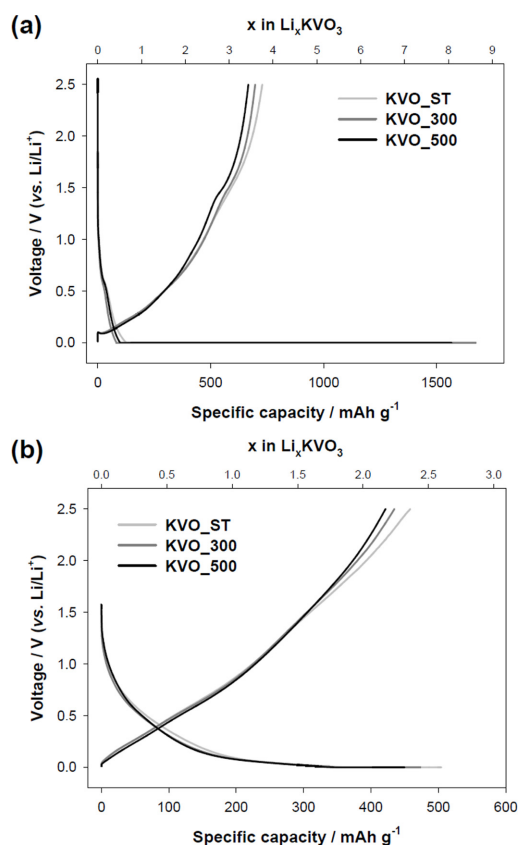


Fig. 4. Voltage profiles of the Li/KVO_3 half cells with heat-treatment temperature at (a) the 1st cycle and (b) the 3rd cycle.

량은 조금씩 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 세 번째 사이클의 방전에서도 일정한 기울기를 가지는 방전 전압곡선의 형태를 지니면서 각각 458, 434, 421 mAh/g 으로 첫 사이클과 같은 경향성을 보였다. 가역용량을 기준으로 저장된 Li^+ 이온의 양을 계산해보면, 이는 KVO_3 당 약 3.5개 정도의 Li^+ 이 가역적으로 저장된 것으로 계산해 볼 수 있다. 또한, KVO_3 전극의 첫 사이클에서의 비가역 용량이 크게 발생하여 첫 사이클의 쿨롱효율은 각각 45.6, 41.7, 43.1%로 매우 낮게 나타나고 있어 부반응이 발생이 심각한 것으로 판단되었다. 또한, 첫 충전과정에서 100 mA/g 의 정전류 구간에서는 충전되는 용량은 각각 128, 84, 100 mAh/g 으로 전체 충전용량의 5-8%에 불과할 정도로 대부분의 충전이 정전압 구간에서 발생하고 있으며 이는 전극의 분극이 매우 큰 것으로 예상할 수 있다. 초기에는 열처리되지 않은 KVO_3 가 조금이나마 큰 가역용량을 지닐 뿐 아니라 높은 쿨롱효율을 가지고 있을 뿐만 아니라 정전류 구간에서 충전량이 큰 장점을 지니고 있었다. Fig. 5는 이 셀들의 가역용량에 대

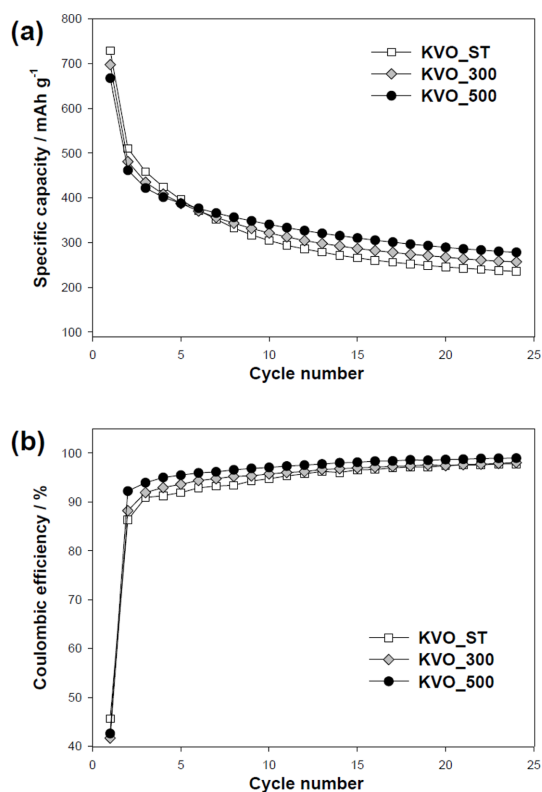


Fig. 5. (a) Cycle performances and (b) Coulombic efficiencies of the Li/KVO_3 half cells with heat-treatment temperature.

한 사이클 수명과 쿨롱효율을 도식한 결과이다. 사이클 수명은 초기에 급격한 용량감소를 가져올 뿐 아니라 이후에도 지속적으로 용량이 감소하였다. 사이클의 유지능력은 큰 차이는 아니지만 초기특성과는 반대로 열처리 온도가 높을 수록 안정된 결과를 얻을 수 있었다. 24번째 사이클을 기준으로 KVO_ST, KVO_300, KVO_500의 용량 유지율은 각각 32.3, 36.7, 41.7%로 KVO_500이 상대적으로 우수한 수명 특성을 보였으며, 쿨롱효율에서도 열처리 온도가 증가할 수록 높은 수치를 나타내었다.

KVO₃의 초기 가역용량은 대략 700 mAh/g으로 3.5 개의 전하가 KVO₃당 저장되는 것으로 판단되므로, V의 산화수가 +1.5 이하로는 내려가지 않는 것으로 예상되며, 금속 상의 V이 형성될 수 있는 전환반응 (conversion reaction)까지는 진행되지 않는 것으로 예상해 볼 수 있다. 초기용량 및 사이클 수명이 모두 기대에 미치지 못하는 결과를 얻게 되었으며, 이의 특성을 개선하기 위하여 리튬이온 이차전지에서의 분극을 해소하기 위한 방법을 시도하였으며, 극성 바인더인 PAA를 적용하는 것과, 피막저항을 개선할 수 있는 피막형성 첨가제인 FEC를 전해액에 투입하여 KVO₃가 가진 성능을 좀 더 효과적으로 구현할 수 있는 조건 하에서 전기화학 평가를 진행하였고 그 결과를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다.^{8,14,19,20)}

KVO_ST를 활물질로 적용하였으며, 바인더를 PVdF에서 PAA로 변경하여 전극을 제조하였다. 또한 PVdF와 PAA로 만들어진 각각의 전극에 대하여 전해액을 첨가제인 FEC가 사용되지 않은 것과 사용된 것을 구분하여 각각 전지를 제조하여 충방전을 진행하였다. 예상과 같이 PAA를 적용하거나 FEC를 적용한 경우에 모두 비가역 반응이 감소하면서 가역용량이 증가하였고 동시에 쿨롱효율도 크게 향상되었다. 특히 PAA와 FEC를 동시에 적용한 경우에 가장 우수한 특성을 나타내었다. 먼저 전해액의 변화없이 바인더를 PVdF에서 PAA로 변경하게 되면, 첫 사이클에서의 충전용량은 각각 1597과 1640 mAh/g으로 큰 차이가 나지는 않지만, 가역용량은 각각 729와 973 mAh/g으로 크게 증가하게 되면서 쿨롱효율이 45.6%에서 59.3%로 향상되는 결과를 얻을 수 있었다. PVdF를 사용한 전극을 사용한 경우에, 전해액 첨가제인 FEC를 적용하게 되면 첫 사이클에서의 충전용량은 각각 1597과 1585 mAh/g으로 거의 차이가 없으나, 가역용량은 각각 729와 989 mAh/g으로 크게 증가하게 되면서 쿨롱효율도 45.6%에서 62.4%로 PAA 적용한 경우보다도 더욱 향상되는 결과를 얻을 수 있었다. 이에 PAA와 FEC를 모두 적용하여 평가하게 되면 첫 사이클에서 충전용량이 1532 mAh/g으로 가장 작았음에도 방전용

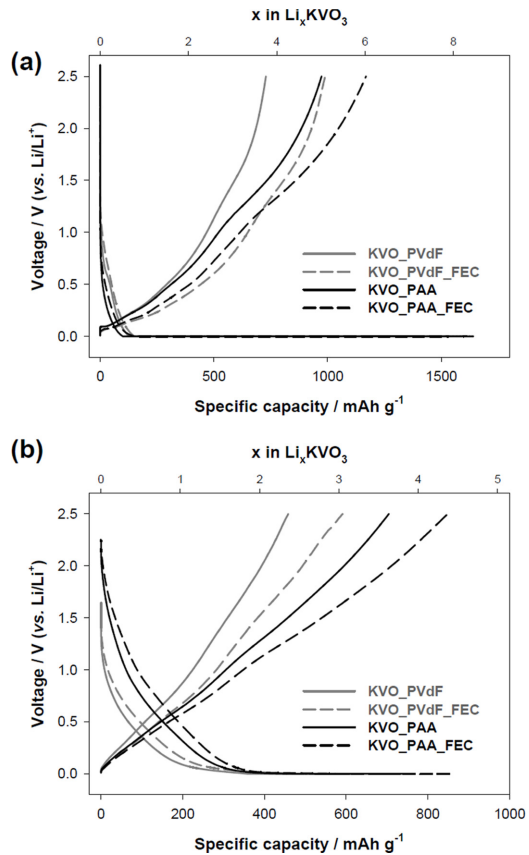


Fig. 6. Voltage profiles of the Li/KVO₃ half cells (KVO_ST) according to the type of binder and use of the FEC additives in the electrolyte: (a) the 1st cycle and (b) the 3rd cycle.

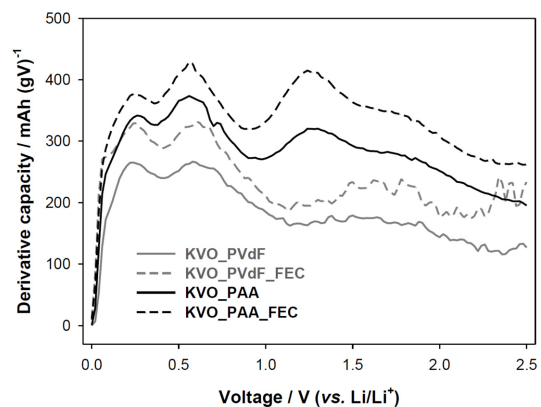


Fig. 7. Derivative capacity plots of the Li/KVO₃ half cells (KVO_ST) according to the type of binder and use of the FEC additives in the electrolyte at the 3rd discharge (delithiation).

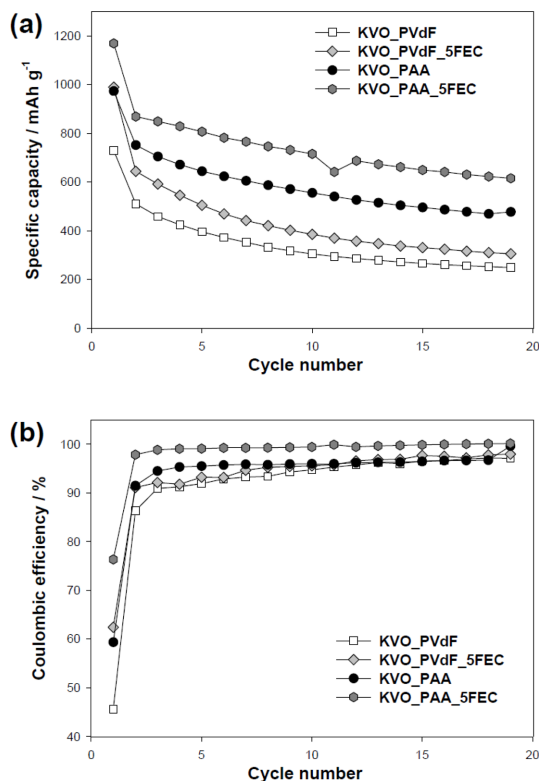


Fig. 8. (a) Cycle performances and (b) Coulombic efficiencies of the Li/KVO₃ half cells (KVO_ST) according to the type of binder and use of the FEC additives in the electrolyte.

량과 초기효율이 각각 1169 mAh/g와 76.3%로 가장 우수한 수치를 얻을 수 있었다. PAA 바인더에 FEC 전해액 첨가제를 모두 적용하는 경우에 부반응이 가장 감소함을 알 수 있으며 동시에 가역적인 저장특성도 가장 우수한 결과를 얻었다. 또한, 3번째 사이클에서의 가역용량도 458 mAh/g에서 849 mAh/g으로 크게 향상됨을 확인하였다. 이는 기존의 문헌에서 알려진 바와 같이 극성을 지닌 PAA 바인더가 전극반응의 저항을 감소시키고 FEC 전해액 첨가제가 효과적인 피막을 형성하기 때문인 것으로 예상할 수 있다.²⁰⁻²²⁾ 이를 통하여 KVO₃가 1169 mAh/g의 가역용량을 지니고 있으며, 이는 KVO₃가 5개 이상의 Li⁺이온을 저장할 수 있음을 나타내는 것이며, 이는 LiVO₃와 유사한 거동을 나타내는 것으로 판단되어 전환반응을 겪는 것으로 예상할 수 있다.¹⁷⁾ KVO₃가 전환반응을 겪는 경우의 이론용량인 971 mAh/g 보다 더 큰 용량이 발현되는 것은 전환반응을 거치는 음극에서는 자주 관찰되는 결

과에 해당된다.^{10,11,23,24)} Fig. 7에는 반응의 형태를 좀 더 확인하기 쉽도록 3번째 사이클에서의 방전에 대한 용량차분곡선(derivative capacity plot, dQ/dV)을 나타내었다. KVO₃는 PAA와 FEC를 적용함에 따라 전체 전압구간에서 전반적으로 용량이 향상되는 특성을 나타내었으며, 특히 PAA 바인더를 적용한 경우에는 PVdF 바인더를 사용한 경우보다 1.24 V에서의 반응이 확연히 관찰되었다. 이를 통하여 KVO₃는 전반적으로 유사한 기울기를 지니는 전압곡선의 형태를 취하면서 전체 전압구간에서 꾸준히 용량을 발현하고 있음과 동시에, 용량차분곡선에서 0.24, 0.56, 그리고 1.24 V에서 각각 완만한 피크가 발생하는 것을 통하여 수 차례의 상전이 과정을 포함하며 방전이 진행되는 것으로 파악되었다. Fig. 8에는 사이클 수명 및 쿨롱효율을 도시하였으며, 앞서 언급한 바와 같이 PAA와 FEC를 적용함에 따라 초기용량, 쿨롱효율, 사이클 특성이 모두 개선되는 것을 확인하였다. 특히, PAA와 FEC가 모두 적용된 KVO_PAA_5FEC의 19번째 가역용량(615 mAh/g)은 KVO_PVdF의 가역용량(248 mAh/g)과 비교했을 때 약 2.5배의 높은 용량을 나타내고 있다. 이를 통하여 KVO₃는 리튬이온 이차전지용 음극 활물질로써 사용하기에 아직은 충분한 사이클 특성을 나타내고 있지는 못하지만 매우 높은 가역용량을 지니고 있어 새로운 음극 활물질로 가능성을 검토해 볼 수 있을 것이다.

4. 결 론

NH₄VO₃ 및 KOH을 사용한 간단한 합성법을 통하여 KVO₃를 합성하였으며, 이를 리튬이온 이차전지용 고용량 음극으로의 적용하여 전기화학적 특성을 평가하였다.

열처리 과정을 사용하지 않고도 KVO₃를 성공적으로 합성할 수 있었으며, 열처리 전후의 특성에서는 입자의 구조 및 형상과 전기화학적 특성에서 큰 차이가 나타나지 않았으나, 열처리 온도가 증가할 수록 초기 용량은 감소하였지만 수명과 효율은 소폭 개선되는 경향을 나타내었다.

PAA 바인더와 FEC 첨가제를 적용함에 따라 가역 용량의 증가 및 부반응이 감소되는 결과를 얻을 수 있었으며, 1169 mAh/g의 높은 가역용량 및 76.3%의 우수한 초기효율을 나타내었다.

Acknowledgments

본 논문은 한국연구재단 이공분야 기초연구사업(NRF-2016R1D1A1B03936087) 및 2019년도 정부(과

과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 과학기술인력교류활성화지원사업 성과임 (NRF-2019H1D2A2013693)

References

1. H. Li, Z.X. Wang, L.Q. Chen, and X.J. Huang, 'Research on Advanced Materials for Li-ion Batteries', *Adv. Mater.*, **21**, 4593 (2009).
2. M. N. Obrovac and V. L. Chevrier, 'Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries', *Chem. Rev.*, **114**, 11444 (2014).
3. J. S. Kim, N. Umirov, H.-Y. Kim, S.-S. Kim, 'Fundamental Approach to Capacity Prediction of Si-Alloys as Anode Material for Li-ion Batteries', *J. Electrochem. Sci. Technol.*, **9**, 51 (2018).
4. M. Endo, C. Kim, K. Nishimura, T. Fujino, and K. Miyashita, 'Recent development of carbon materials for Li ion batteries', *Carbon*, **2000**, 38, 183 (1999).
5. J. M. Tarascon and M. Armand, 'Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries', *Nature*, **414**, 359 (2001).
6. X. Zuo, J. Zhu, P. Müller-Buschbaum, Y.-J. Cheng, 'Silicon based lithium-ion battery anodes: A chronicle perspective review', *Nano Energy*, **31**, 113 (2017).
7. J. Li, R. B. Lewis, and J. R. Dahn, 'Sodium Carboxymethyl Cellulose A Potential Binder for Si Negative Electrodes for Li-Ion Batteries', *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10**, A17 (2007).
8. Z. Karkar, D. Guyomard, L. Roue, and B. Lestriez, 'A comparative study of polyacrylic acid (PAA) and carboxymethyl cellulose (CMC) binders for Si-based electrodes', *Electrochim. Acta*, **258**, 453 (2017).
9. S.-M. Kim, B. Lee, J. G. Lee, J. B. Lee, J. H. Ryu, H.-T. Kim, Y. G. Kim, and S. M. Oh, 'Poly(phenanthrenequinone)-Poly(acrylic acid) Composite as a Conductive Polymer Binder for Submicrometer-Sized Silicon Negative Electrodes', *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **19**, 87 (2016).
10. P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, and J.-M. Tarascon, 'Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries', *Nature*, **407**, 496 (2000).
11. Y. Lu, L. Yu, and X. W. Lou, 'Nanostructured Conversion-type Anode Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries', *Chem*, **4**, 972 (2018).
12. S. Ni, J. Liu, D. Chao, and L. Mai, 'Vanadate-Based Materials for Li-Ion Batteries: The Search for Anodes for Practical Applications', *Adv. Mater.*, **9**, 14,1 (2019).
13. J. B. Lee, O. B. Chae, S. Chae, J. H. Ryu, and S. M. Oh, 'Amorphous Vanadium Titanates as a Negative Electrode for Lithium-ion Batteries', *J. Electrochem. Sci. Technol.*, **7**, 306 (2016).
14. J.-N. Lee, 'Effect of Electrolyte Additive on the Electrochemical Characteristics of Lithium Vanadium Oxide Anode', *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **21**, 55 (2018).
15. J. H. Song, H. J. Park, K. J. Kim, Y. N. Jo, J.-S. Kim, Y. U. Jeong, and Y. J. Kim, 'Electrochemical characteristics of lithium vanadate, $\text{Li}_{1+x}\text{VO}_2$, new anode materials for lithium ion batteries', *J. Power Sources*, **195**, 6157 (2010).
16. H. Li, X. Liu, T. Zhai, D. Li, and H. Zhou, ' Li_3VO_4 : A Promising Insertion Anode Material for Lithium-Ion Batteries', *Adv. Energy Mater.*, **3**, 428 (2013).
17. J. B. Lee, J. Moon, O. B. Chae, J. G. Lee, J. H. Ryu, M. Cho, K. Cho, and S. M. Oh, 'Unusual Conversion-type Lithiation in LiVO_3 Electrode for Lithium-Ion Batteries', *Chem. Mater.*, **28**, 5314 (2016).
18. O. B. Chae, J. Kim, I. Park, H. Jeong, J. H. Ku, J. H. Ryu, K. Kang, and S. M. Oh, 'Reversible Lithium Storage at Highly Populated Vacant Sites in an Amorphous Vanadium Pentoxide Electrode', *Chem. Mater.*, **26**, 5874 (2014).
19. A. Magasinski, B. Zdyrko, I. Kovalenko, B. Hertzberg, R. Burtovyy, C. F. Huebner, T. F. Fuller, I. Luzinov, and G. Yushin, 'Toward Efficient Binders for Li-Ion Battery Si-Based Anodes: Polyacrylic Acid', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 3004 (2010).
20. P. Parikh, M. Sina, A. Banerjee, X. Wang, M. S. D'Souza, J.-M. Doud, E. A. Wu, O. Y. Trieu, Y. Gong, Q. Zhou, K. Snyder, and Y. S. Meng, 'Role of Polyacrylic Acid (PAA) Binder on the Solid Electrolyte Interphase in Silicon Anodes', *Chem. Mater.*, **31**, 2535 (2019).
21. A. M. Haregewoin, A. S. Wotango, and B.-J. Hwang, 'Electrolyte additives for lithium ion battery electrodes: progress and perspectives', *Energy Environ. Sci.*, **9**, 1955 (2016).
22. H. Zhao, X. Yu, J. Li, B. Li, H. Shao, L. Li, and Y. Deng, 'Film-forming electrolyte additives for rechargeable lithium-ion batteries: progress and outlook', *J. Mater. Chem. A*, **7**, 8700 (2019).
23. A. Ponrouch, P.-L. Taberna, P. Simon, and M. R. Palacin, 'On the origin of the extra capacity at low potential in materials for Li batteries reacting through conversion reaction', *J. Power Sources*, **61**, 13 (2012).
24. Y.-Y. Hu, Z. Liu, K.-W. Nam, O. J. Borkiewicz, J. Cheng, X. Hua, M. T. Dunstan, X. Yu, K. M. Wiaderek, L.-S. Du, K. W. Chapman, P. J. Chupas, X.-Q. Yang, and C. P. Grey, 'Origin of additional capacities in metal oxide lithium-ion battery electrodes', *Nature Mater.*, **12**, 1130 (2013).