

Synthesis and characterization of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite cathode materials using direct co-precipitation method

Jeong-Hwan Song[†]

Department of Materials Science and Engineering, PaiChai University, Daejeon 35345, Korea

(Received September 22, 2023)

(Revised October 4, 2023)

(Accepted October 5, 2023)

Abstract $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite with single phase monoclinic structure for the cathode materials are successfully synthesized by direct co-precipitation method using $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ as the reducing agent and alginic acid as the carbon source, and their electrochemical properties were compared. The particles with approximately 1~2 μm size and the uniform spherical-like morphology of the narrow particle size distribution were obtained. In addition, the residual carbon can also improve the electrical conductivity. The $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite has improved initial specific discharge capacity and excellent cycle characteristics to maintain capacity stably than $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$. The results indicate that the reducing agent and carbon composite can affect the good crystallinity and electrochemical performance of the cathode materials.

Key words $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, Cathode material, Co-precipitation, $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$, Alginic acid

직접 공침법을 이용한 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 복합체 양극 활물질 합성 및 특성

송정환[†]

배재대학교 신소재공학과, 대전, 35345

(2023년 9월 22일 접수)

(2023년 10월 4일 심사완료)

(2023년 10월 5일 게재확정)

요약 출발원료인 바나듐 산화물을 이용한 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 를 제조하기 위해 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 를 환원제로 사용하였고 낮은 전기 전도성을 개선하기 위하여 알긴산을 탄소원으로 사용하여 직접 공침법을 통해 단사정계 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 복합체의 양극 활물질을 합성하여 전기화학 특성을 비교하였다. 구형에 가까운 형상으로 대략 1~2 μm 의 균일한 입자 크기와 좁은 입도분포를 가지는 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 를 얻을 수 있었다. 또한 제조한 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 복합체의 양극 활물질은 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 보다 초기 방전용량의 개선과 안정적으로 용량을 유지하는 사이클 특성이 우수하여 탄소 복합체 형성으로 인해 양극 활물질의 전기화학적 성능이 향상하는 것을 알 수 있었다.

1. 서론

리튬이온 이차전지는 높은 에너지 밀도로 인해 에너지 저장 장치인 휴대용 전자기기 및 하이브리드 전기자동차에 널리 사용되고 있다. 최근에는 대용량, 고효율형 리튬이온 이차전지에 대한 수요가 급증하면서 고성능의 양극 활물질에 대한 연구개발이 활발히 진행되고 있다[1-3].

상용화된 리튬이온 이차전지의 양극 활물질 중 대부분은 층상 구조의 LiCoO_2 및 LiMn_2O_4 가 이용되고 있다

[4-7]. 또 증가하는 요구 성능을 달성하기 위해 리튬 전이금속 인산염과 같은 다양한 종류의 양극 활물질 연구가 진행되고 있다. 우수한 구조적 안정성, 높은 이론적 용량 및 작동전압으로 인해 고성능 리튬이온 이차전지에서 상당히 주목받고 있다[8-10].

최근 리튬 전이금속 인산염중에서 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 는 허용 가능한 이온 이동도, 높은 이론적 용량, 높은 작동전압 및 열역학적으로 안정한 결정구조, 무독성으로 환경 친화적이며 우수한 사이클 성능으로 인해 차세대 양극 활물질로 기대되고 있다. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 는 열역학적으로 보다 안정한 단사정계 구조와 NASICON(나트륨 초이온 전도체) 유형의 결정구조로 알려진 능면체 구조의 두 가지 다른 상으

[†]Corresponding author
E-mail: song_jeonghwan@pcu.ac.kr

로 존재한다[10]. 특히 단사정계 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 양극 활물질은 결정구조상 3차원 리튬 이온 채널을 가지고 있어 보다 빠른 이온 이동이 가능하고 높은 작동전압에서 높은 이론 용량(197 mAh/g)을 가져 다양한 저장장치 응용분야의 요구사항에 기대되는 물질이다. 그러나 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 는 $[\text{VO}_6]$ 팔면체 배열인 V-O 결합의 분극으로 인해 낮은 전자 전도도($2.4 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$)를 초래하여 실제 적용에는 제한이 되고 있어 이런 문제를 극복하기 위해 바나듐 자리에 다양한 전이금속 이온의 도핑 및 카본 소스를 이용하여 전도성을 부여하는 여러 시도가 이루어지고 있다[2,11,12]. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 양극 활물질의 제조방법으로는 탄소열 환원 공정[13], 졸-겔 합성[2], 고상법[14], 초음파 분무열분해법[15], 수열합성법[16], 습식 배위법[17], 유리세라믹 공정[18] 등 다양한 합성법을 이용하여 비교적 높은 3.5~4.5 V의 작동전압과 대용량을 실현하고 있다.

본 연구는 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 환원제로 사용하여 바나듐 산화물을 V^{5+} 에서 V^{3+} 로의 환원시키고 모든 출발원료를 용액으로 제조한 후 직접 공침시키는 방법으로 단사정계 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 양극 활물질을 제조하고 열악한 전자 전도성을 개선하기 위해 다당류의 일종의 알긴산을 사용하여 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 복합체를 제조하여 특성을 비교한 결과이다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 양극 활물질을 합성하기 위해 출발원료로는 V_2O_5 (99 % Junsei), $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (98 % Junsei), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (99 % Junsei) 및 환원제로서 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (80 % sanchun)와 카본 소스로는 알긴산(alginic acid, $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)_n$, TCI)를 사용하였다. 화학양론비로 계산된 V_2O_5 를 50 ml의 증류수에 넣고 +3가의 바나듐을 얻기 위해 환원제 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 첨가하여 상온에서 교반하면서 용액을 만들었다. 50 ml의 증류수에 화학양론비로 계산된 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 를 용해한 수용액을 교반하면서 상기 용액에 천천히 첨가하였다. 그후, 50 ml의 증류수에 화학양론비로 계산된 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 용해한 수용액을 순차적으로 첨가하여 넣었다. 완전한 용해를 위해서 1시간 동안 상온에서 일정한 교반 속도로 교반하였다. 이후 80°C에서 2시간 동안 유지하면서 직접 공침시켰고 이 침전물을 100°C의 드라이 오븐에서 12시간 동안 건조하여 전구체 분말을 얻었다. 또한 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 복합체의 양극 활물질을 제조하기 위하여 카본 소스로 알긴산을 이용하여 상기와 같은 공정으로 진행하였다. 실험 공정의 단계를 줄이기 위해서 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 대비 10 wt%의 알긴산을 상기 전해 수용액에 함께 용해시켜 혼합하였으며 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 합성 및 카본 복합체 형성을 동시에 진행하였다. 얻어진 두 종류의 전구체 분말은 고순도의 질

소 분위기의 tube 전기로에서 분당 4°C의 승온 속도로 350°C에서 4시간 동안의 1차 열처리를 진행하여 얻은 분말을 분쇄한 후, tube 전기로의 고순도 질소 분위기하에서 분당 4°C의 승온 속도로 700, 800, 900°C의 온도에서 각각 8시간 동안 열처리하여 순수한 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 와 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 복합체의 양극 활물질을 제조하였다.

다양한 열처리 온도 조건에서 제조한 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 와 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 복합체의 결정 구조를 확인하기 위하여 X-ray Diffractometer(XRD, X'Pert Pro, Panalytical, Target: Cu-K α)을 사용하였다. 측정은 40 kV와 30 mA의 조건에서 분당 3°의 스캔속도로 10°~70°까지 측정하였다. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 복합체에서의 원소 존재 및 원자를 확인하기 위하여 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS, ESCA 2000, MultiLab)를 사용하였다. 또한 입자의 형상과 크기를 관찰하기 위하여 Field Emission-Scanning Electron Microscope(FE-SEM, S-4800, Hitachi, Japan)를 사용하였으며 Energy Dispersive X-ray Spectroscopy(EDS, OXFORD EDS 80)를 통해 합성된 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 복합체의 구성 원소를 확인하고 mapping을 통해 각 원소의 분포를 확인하였다. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 와 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 복합체 양극 활물질의 입자 분포도를 확인하기 위해서 Particle Size Analyzer(PSA, Zetasizer nano zs, Malvern)를 사용하였다.

합성된 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 와 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 복합체 양극 활물질의 전기화학적 특성을 분석하기 위해서 CR2032 코인형 셀을 제작하였다. 아르곤 분위기의 글로브 박스 안에서 셀 제작 및 조립을 진행하였다. 먼저, 양극 활물질, 도전재(Super P) 그리고 바인더(Polyvinylidene Fluoride, PVDF)를 80:10:10의 중량비(wt%)로 혼합하여 용매인 1-methyl-2-pyrrolidinone(NMP)에 섞어 슬러리를 제조한 후에 100 μm 의 두께로 집전체인 Al 호일(99%)에 코팅한 후에 120°C에서 4시간 동안 건조하였다. 전해질은 Ethylene Carbonate(EC)/Ethylene Methyl Carbonate(EMC)(3:7 in volume)와 5 wt% Fluoroethylene Carbonate(FEC)의 용매에 1 M의 LiPF_6 염이 용해된 유기 전해액을 사용하였다. 그리고 Polyethylene(PE)의 분리막을 사용하였으며 음극으로는 Li 금속 호일을 사용하여 반쪽 셀 전지를 제작하였다. 제작한 코인형 셀은 전기화학 특성을 측정하기 위하여 3.0~4.3 V의 작동전압 범위에서 0.2 C로 충방전기(PESC050.1, PNE solution)를 이용하여 초기 충방전 용량을 측정하였으며 또한 다양한 C-rate (0.2 C, 0.5 C, 1 C, 2 C, 5 C)에서 사이클 성능을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

합성된 전구체 분말에 있어서 대략 중량 감소가 끝나

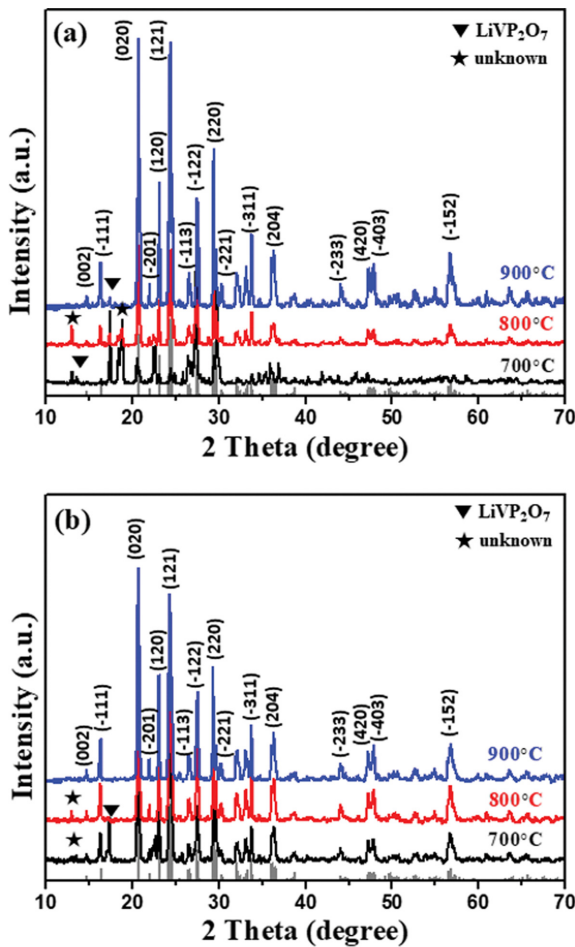
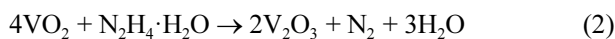
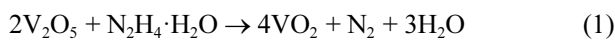


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (a) $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ and (b) $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite prepared by direct co-precipitation method.

는 온도인 350°C 를 1차 열처리 온도로 결정하였고 1차 열처리한 분말을 질소 분위기의 다양한 온도에서 열처리된 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 와 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 복합체의 결정화도와 결정구조를 확인하기 위하여 XRD 측정하였고 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. $700\sim 900^\circ\text{C}$ 의 모든 열처리 온도에서 얻어진 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 와 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 복합체는 $\text{P}2_1/n$ 의 공간군을 가지는 단사정계의 결정상의 XRD 패턴을 나타냈으며, ICSD no. 96962와 일치함을 확인하였다. 환원제인 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 에 의한 V_2O_5 의 환원반응 메커니즘은 아래 식과 같다[19]. 반응식에서 알 수 있듯이 환원제에 의해 V^{5+} 에서 V^{3+} 로 환원시켜 단일상 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 의 형성에 영향을 미치는 것을 알 수 있다.



하지만 순수한 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 는 모든 열처리 온도에서 또한 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 복합체는 700°C 와 800°C 의 열처리 온

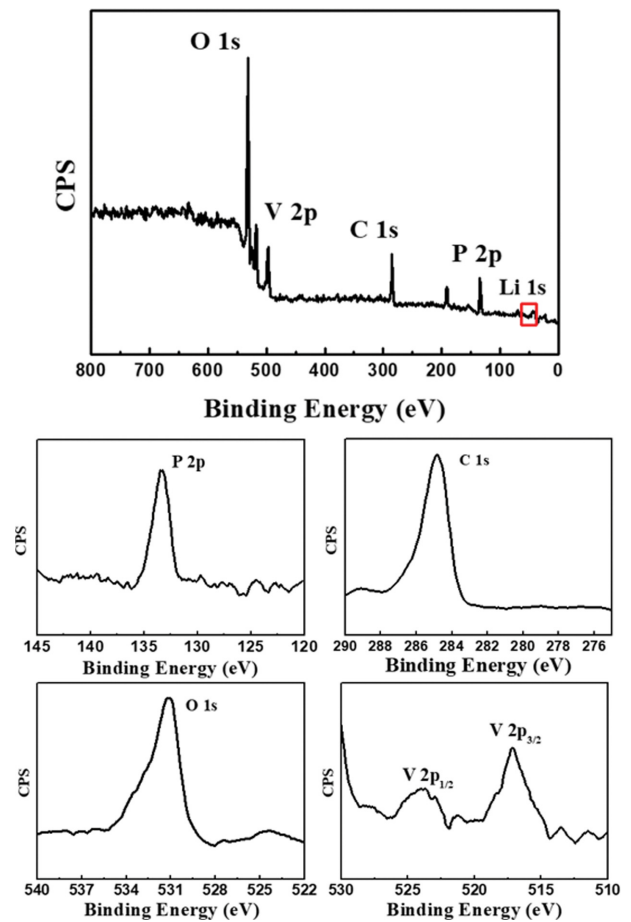


Fig. 2. XPS spectra of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite heat-treated at 900°C for 8 h.

도에서 약간의 LiVP_2O_7 에 해당하는 중간상과 미상의 결정상이 혼재하여 있는 것을 확인하였다. 열처리 온도가 증가함에 따라 피크의 강도가 강해짐을 확인할 수 있었으며 이는 양극 활물질의 결정화도가 좋아지는 것으로 사료된다. 900°C 열처리한 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 복합체에서만 중간상과 미상의 피크가 관찰되지 않았으며 순수한 단일상의 단사정 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 가 모두 형성한 것을 알 수 있었다. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 복합체에서의 탄소는 비정질이기 때문에 탄소에 관련한 XRD 피크는 나타나지 않은 것으로 사료된다.

900°C 에서 열처리한 단일상의 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 복합체에 대한 XPS 측정 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 133.6 eV 의 결합 에너지에서 $\text{P} 2p$ 의 피크, 531.3 eV 에서 $(\text{PO}_4)^{3-}$ 의 산소 원자에 기인하는 $\text{O} 1s$ 코어 준위의 단일 피크를 나타내고 있다. 그리고 환원제인 $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 에 의해 출발 원료인 V_2O_5 의 $+5$ 가 바나듐을 환원시킴으로 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 에서 V^{3+} 에 상응하는 $\text{V} 2p_{3/2}$ 의 517.7 eV 결합 에너지를 나타내는 것으로 확인할 수 있었다[13]. 또한 $\text{C} 1s$ 의 결합 에너지에 해당하는 284.9 eV 의 중심 피크는 알긴산이 분해되어 생성된 탄소에 의한 C-C 결합을 나타내고

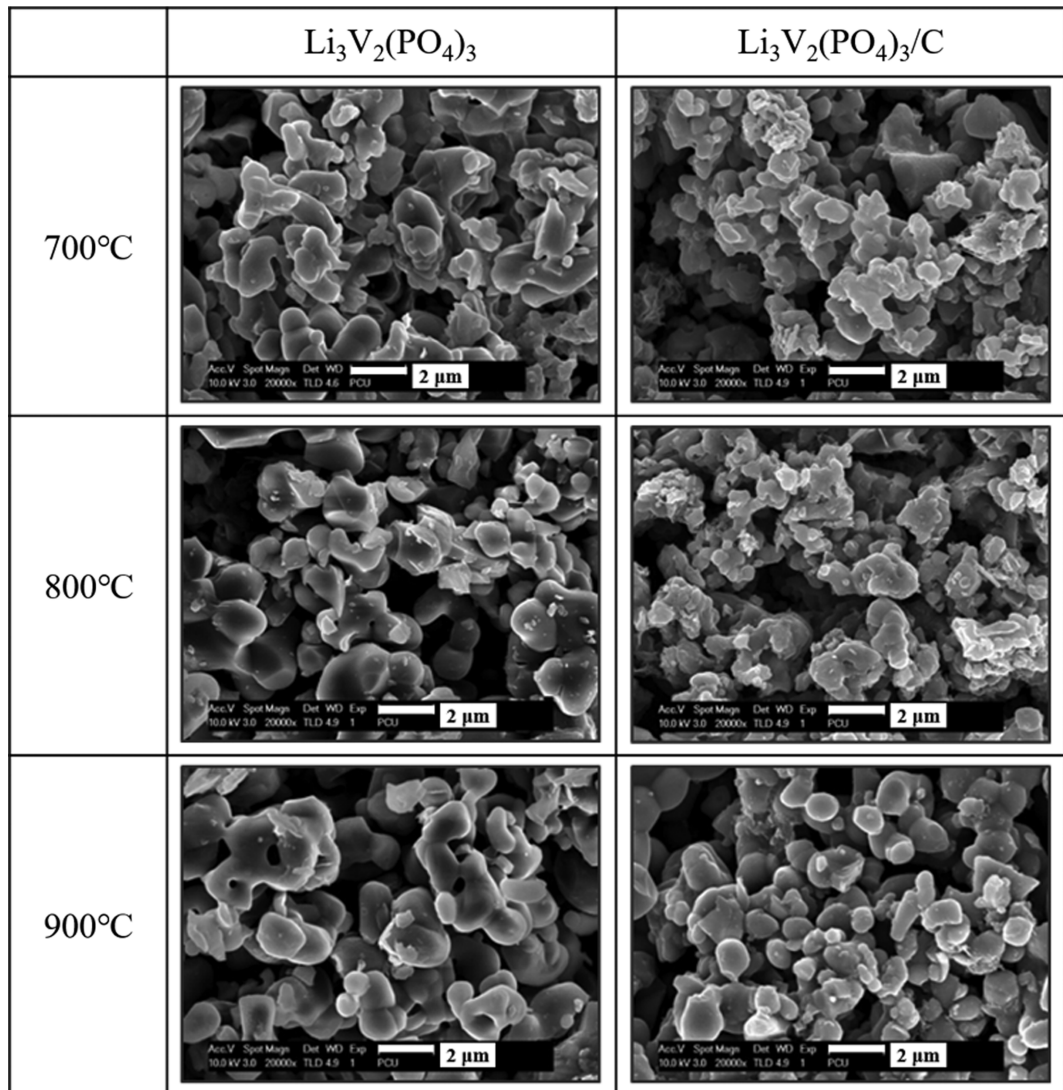


Fig. 3. FE-SEM images of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite heat-treated with various temperature for 8 h.

있는 것을 확인하여 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 복합체로 구성된 것을 알 수 있었다[20,21].

Figure 3은 각각의 온도에서 열처리된 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 와 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 복합체의 FE-SEM 이미지를 나타낸 것이다. 먼저, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 의 경우 열처리의 온도가 증가할수록 분말의 입자 간의 넥(neck) 형성에 따라 약 1~2 μm 에서 약 2~4 μm 의 입자 성장이 나타나며 균일하게 분산된 모습을 보이고 있다. 입자의 형상은 불규칙한 다각형의 분말이 응집한 상태에서 900°C에서는 점점 구형에 가까운 형상을 나타내는 것을 알 수 있었다. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 복합체의 경우, 낮은 열처리 온도에서는 약 1 μm 크기의 불규칙한 형상의 분말들이 응집되어 있다가 열처리 온도가 높아질수록 입자의 형상이 구형 형태로 가깝게 변하며 잘 분산된 약 1~2 μm 의 입자 크기를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 또한, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 복합체는 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 분말과 달리 열처리 온도가 증가하여도 입

자 성장이 일어나지 않는 것을 볼 수 있다. 이는 알긴산의 분해로 얻어진 탄소가 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 의 표면에 코팅이 되어 높은 온도에서도 입자 간의 넥(neck) 형성을 억제하는 역할을 하여 입자 성장이 일어나지 않는 것으로 사료된다. Figure 4는 900°C에서 열처리한 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 와 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 복합체에 대한 입도분석의 측정 결과를 나타낸 것이다. 상기 같은 조건에서 Fig. 3의 FE-SEM 이미지의 입자 크기 결과와 비슷한 경향을 나타내고 있다. 약 1~2 μm 의 균일한 입자 크기와 좁은 입도분포를 가지는 것을 확인하였다.

EDS를 이용하여 900°C에서 열처리한 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 복합체에 대한 입자 형상의 이미지와 각각의 구성 원소에 대해 mapping 하여 원소 구성 여부와 분포를 확인하였고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 입자 형상의 이미지에 따라 C, O, P, V의 각 원소가 균일하게 분포되어 있음을 확인할 수 있었다. 특히, C에 대한 mapping 결

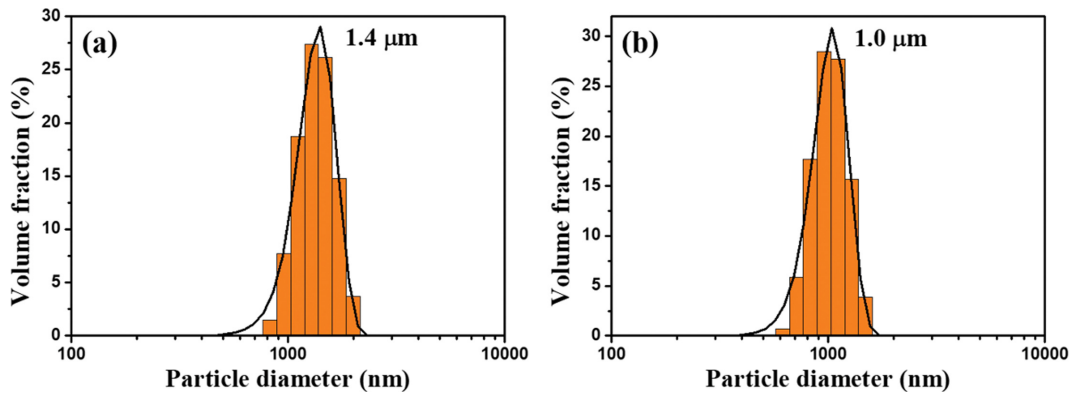


Fig. 4. Grain size distribution of (a) $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ and (b) $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite heat-treated at 900°C for 8 h.

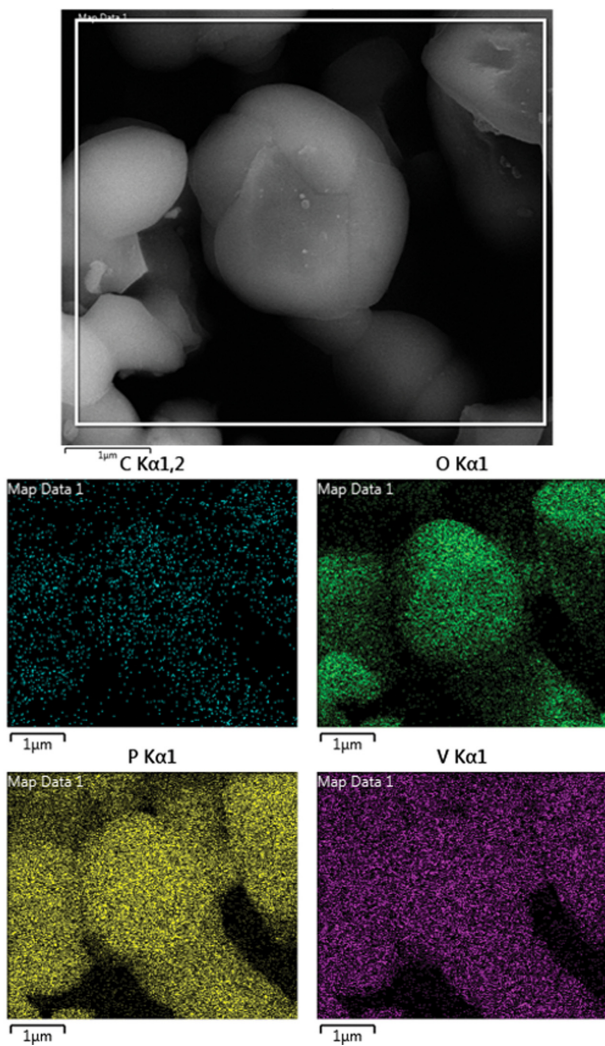


Fig. 5. The EDS results of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite heat-treated at 900°C for 8 h.

과는 알긴산이 분해하여 생성된 탄소가 입자 형상에 따라 전체적으로 분포되어 있는 것으로 보아 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 복합체에서의 탄소가 양극 활물질의 표면에 코팅되어 형성된 것으로 사료된다.

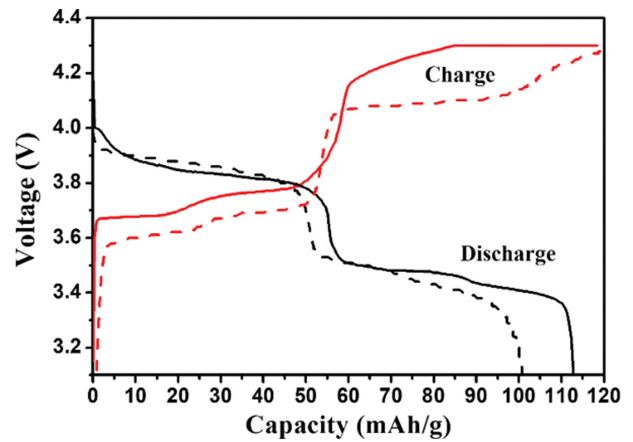


Fig. 6. Initial charge-discharge curves of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (dashed line) and $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite (solid line) at 0.2 C rate in the voltage range of 3.0–4.3 V.

900°C 에서 열처리하여 합성된 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 와 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 복합체의 양극 활물질에 대한 전기화학적 특성 분석을 위해 3.0~4.3 V 범위에서 0.2 C로 측정된 초기 충·방전 특성 결과를 Fig. 6에 나타내었다. $\text{Li}_{3-x}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 의 시스템에서 충·방전에 의한 리튬의 탈·삽입이 이루어지며, 3.0~4.3 V의 범위에서 2개의 Li 이온의 탈리가 일어나 두 번의 상변화가 일어난다. 전위값에 대한 3개의 평탄전위(plateau)를 가지며 충전 시 3.67, 3.76 그리고 4.25 V에서 각 $x = 0-0.5$, $x = 0.5-1$ 그리고 $x = 1-2$ 의 Li 이온의 탈리가 이루어지며 방전 시 3.42, 3.50 그리고 3.85 V에서 Li 이온의 삽입이 이루어지는 가역적 반응을 보였다[10]. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 는 이론적으로 4.8 V의 전압범위에서 3개의 리튬이 탈리되고 197 mAh/g의 이론용량을 나타내며 대략 4.2 V의 전압에서 2개의 리튬이 탈리되어 133 mAh/g의 이론용량을 나타내게 된다. Figure 6에서 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 는 101.5 mAh/g의 초기 방전 용량을 갖는 반면, 제조한 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 복합체 양극 활물질의 초기 방전용량은 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 양극 활물질의 이론용량인 133 mAh/g의 85.0%에 상당하는 113.0 mAh/g이며, 이는 전

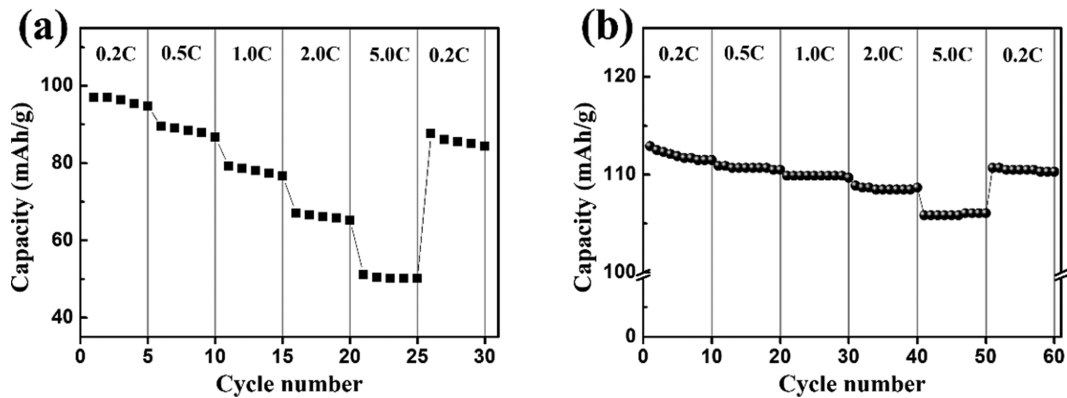


Fig. 7. Cycle performances of (a) $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ and (b) $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite heat-treated at 900°C for 8 h with various C-rate.

기전도도를 개선시킬 수 있는 알긴산의 분해로 얻어진 탄소 복합체 형성으로 인해 순수한 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 대비 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 복합체의 전기화학적 특성이 향상되었고 또한 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 의 표면에 코팅된 탄소의 영향으로 구형에 가까운 입자형상과 잘 분산된 균일한 입자크기로 제어되었기 때문에 사료된다. 방전곡선에서 평탄구간이 나타나는 전위가 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 복합체 양극 활물질에서 약간 높았다. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 는 상대적으로 낮은 전도성과 분극으로 낮은 방전용량을 가지며 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 복합체에서 방전전위가 상대적으로 높게 나오는 것은 탄소 복합체 영향으로 개선된 전기전도도와 Li 이온의 확산속도로 인해 전지 내부 저항이 낮고 출력이나 에너지 밀도 높다는 것을 의미하고 있다[22].

3.0~4.3 V 범위에서 0.2 C, 0.5 C, 1 C, 2 C, 5 C의 C-rate로 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 는 각 5회씩, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 복합체는 각 10회씩 측정하였고 다시 0.2 C의 처음 조건으로 되돌아가 반복하여 측정하였으며 이에 대한 사이클 특성 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Figure 7(a)의 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 는 초기 0.2 C일 때 평균 방전용량이 약 97.0 mAh/g로 확인된다. 하지만 0.5 C일 때의 평균 방전용량은 88.3 mAh/g, 1 C일 때 78.0 mAh/g, 2 C일 때 66.2 mAh/g, 5 C일 때의 평균 방전용량은 50.4 mAh/g으로 약 48%의 용량 감소가 일어났으며 마지막으로 0.2 C로 다시 돌아왔을 때의 평균 방전용량은 85.7 mAh/g으로 88%의 용량 유지율을 보여준다. Figure 7(b)의 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 복합체는 초기 0.2 C일 때 평균 방전용량이 약 112.0 mAh/g로 확인된다. 하지만 0.5 C일 때의 평균 방전용량은 110.7 mAh/g으로 약 1%의 용량 감소가 일어났고, 1 C일 때의 평균 방전용량은 109.9 mAh/g으로 약 2%, 2 C일 때의 평균 방전용량은 108.6 mAh/g으로 약 3%, 5 C일 때의 평균 방전용량은 106.0 mAh/g으로 5%의 용량 감소가 일어났다. 마지막으로 0.2 C로 다시 돌아왔을 때의 평균 방전용량은 110.5 mAh/g으로 98%의 용량 유지율을 보여준다. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 복합체의 용량은 이론용량에 비

해 비록 약간 낮은 용량을 보이고 있으나 C-rate가 증가해도 용량의 큰 감소 없이 안정적인 사이클 특성을 보여준다. 이 역시 탄소 복합체 형성으로 인해 양극 활물질의 전기화학적 성능이 향상됨을 보여준다.

4. 결 론

출발원료인 바나듐 산화물(V_2O_5)을 이용한 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 를 제조하기 위해 $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 환원제로 사용하였고 낮은 전기 전도성을 개선하기 위하여 알긴산($(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)_n$)를 탄소원으로 사용하여 직접 공침법을 통해 단사정계 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 복합체의 양극 활물질을 합성하였다. 제조한 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 는 구형에 가까운 형상으로 대략 1~2 μm 의 균일한 입자 크기와 좁은 입도분포를 가지는 것을 확인하였다. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 와 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 복합체의 양극 활물질에 대한 전기화학적 특성을 3.0~4.3 V 범위에서 비교하였다. 충·방전에 의한 리튬의 탈·삽입이 이루어지며, 2개의 Li 이온의 탈·삽입이 일어나 두 번의 상변화가 일어난다는 것을 알 수 있었다. $\text{Li}_{3-x}\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 복합체의 양극 활물질에서 전위값에 대한 3개의 산화/환원에 따른 평탄전위를 가지며 충전/방전 시 3.67/3.42, 3.76/3.50 그리고 4.25/3.85 V에서 각 $x=0-0.5$, $x=0.5-1$ 그리고 $x=1-2$ 의 Li 이온의 탈·삽입이 이루어지는 가역적 반응을 보였다. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 는 101.5 mAh/g, $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 복합체 양극 활물질은 113.0 mAh/g의 초기 방전용량을 가져 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 대비 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 복합체에서 11.3%의 용량 개선을 나타내었다. $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 와 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 복합체의 양극 활물질에 대한 사이클 특성의 비교 결과에서 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 는 C-rate가 증가할수록 급격한 용량 저하를 나타내는 반면에 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 복합체는 각 해당 사이클 내에서 거의 안정적으로 용량을 유지하는 것을 알 수 있었다. 또한 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ 복합체는 각 C-rate 조건에서 측정 후, 초기 조건으로 회복되어도 98%

의 용량 유지율을 보여 탄소 복합체 형성으로 인해 양극 활물질의 전기화학적 성능이 향상됨을 확인할 수 있었다.

References

- [1] H.-K. Song, K.T. Lee, M.G. Kim, L.F. Nazar and J.P. Cho, "Recent progress in nanostructured cathode materials for lithium secondary batteries", *Adv. Funct. Mater.* 20 (2010) 3818.
- [2] X. Cao, H. Wu, P. Ge, Y. Zhao, L. Zhu, F. Liu and J. Wang, "Synthesis of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composites as cathode materials for lithium ion batteries via a sol-gel method", *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 2997.
- [3] Y.I. Jo and B.K. Na, "Synthesis and electrochemical characteristics of carbon added $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ", *J. Korean Electrochem. Soc.* 15 (2012) 101.
- [4] D. Guyomard and J.M. Tarascon, "Li metal-free rechargeable $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{carbon}$ cells: Their understanding and optimization", *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 937.
- [5] C.D.W. Jones, E. Rossen and J.R. Dhan, "Structure and electrochemistry of $\text{Li}_x\text{Cr}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ ", *Solid State Ionics* 68 (1994) 65.
- [6] H.Y. Xu, S. Xie, N. Ding, B.L. Liu, Y. Shang and C.H. Chen, "Improvement of electrochemical properties of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel prepared by radiated polymer gel method", *Electrochim. Acta* 51 (2006) 4352.
- [7] K. Ozawa, "Lithium-ion rechargeable batteries with LiCoO_2 and carbon electrodes: the LiCoO_2/C system", *Solid State Ionics* 69 (1994) 212.
- [8] W.J. Zhang, "Structure and performance of LiFePO_4 cathode materials: A review", *J. Power Sources* 196 (2011) 2962.
- [9] Q. Ni, L. Zheng, Y. Bai, T. Liu, H. Ren, H. Xu, C. Wu and J. Lu, "An extremely fast charging $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode at a 4.8 V cutoff voltage for Li-ion batteries", *ACS Energy Lett.* 5 (2020) 1763.
- [10] X. Rui, Q. Yan, S.K. Maria and T.M. Lim, " $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ cathode materials for lithium-ion batteries: A review", *J. Power Sources* 258 (2014) 19.
- [11] S.H. Lee and S.S. Park, "Atomistic simulation study of monoclinic $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ as a cathode material for lithium ion battery: Structure, defect chemistry, lithium ion transport pathway, and dynamics", *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 25190.
- [12] Q. Wei, Y. Xu, Q. Li, S. Tan, W. Ren, Q. An and L. Mai, "Novel layered $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{rGO}\&\text{C}$ sheets as high-rate and long-life lithium ion battery cathodes", *Chem. Commun.* 52 (2016) 8730.
- [13] Z. Chen, C. Dai, G. Wu, M. Nelson, X. Hu, R. Zhang, J. Liu and J. Xia, "High performance $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ composite cathode material for lithium ion batteries studied in pilot scale test", *J. Electrochim. Acta* 55 (2010) 8595.
- [14] P. Fu, Y. Zhao, Y. Dong, X. An and G. Shen, "Synthesis of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ with high performance by optimized solid-state synthesis routine", *J. Power Sources* 162 (2006) 651.
- [15] Y.N. Ko, H.Y. Koo, J.H. Kim, J.H. Yi, Y.C. Kang and J.-H. Lee, "Characteristics of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ powders prepared by ultrasonic spray pyrolysis", *J. Power Sources* 196 (2011) 6682.
- [16] C. Sun, S. Rajasekhara, Y. Dong and J.B. Goodenough, "Hydrothermal synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ -based composites for lithium-ion batteries", *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3 (2011) 3772.
- [17] L. Wang, X. Jiang, X. Li, X. Pi, Y. Ren and F. Wu, "Rapid preparation and electrochemical behavior of carbon-coated $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ from wet coordination", *Electrochim. Acta* 55 (2010) 5057.
- [18] K. Nagamine, T. Honma and T. Komatsu, "A fast synthesis of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ crystals via glass-ceramic processing and their battery performance", *J. Power Sources* 196 (2011) 9618.
- [19] O. Karahan, A. Tufani, S. Unal, I.B. Misirlioglu, Y.Z. Menceloglu and K. Sendur, "Synthesis and morphological control of VO_2 nanostructures via a one-step hydrothermal method", *Nanomaterials* 11 (2021) 752.
- [20] C. Wang, Z. Guo, W. Shen, A. Zhang, Q. Xu, H. Liu and Y. Wang, "Application of sulfur-doped carbon coating on the surface of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ composites to facilitate Li-ion storage as cathode materials", *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 6064.
- [21] J.P. Soares, J.E. Santos, G.O. Chierice and E.T.G. Cavaleiro, "Thermal behavior of alginic acid and its sodium salt", *Ecl. Quím.* 29 (2004) 57.
- [22] S. Guo, Y. Bai, Z.F. Geng, F. Wu and C. Wu, "Facile synthesis of $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ cathode material for lithium-ion battery via freeze-drying", *J. Energy Chem.* 32 (2019) 159.