Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 15, No. 2, 2012, 101-108
http://dx.doi.org/10.5229/JKES.2012.15.2.101

탄소를 첨가한 $Li_3V_2(PO_4)_3$의 합성 및 전기화학적 특성

조영임 · 나병기*

충북대학교 화학공학과

(2012년 2월 9일 접수 : 2012년 5월 29일 채택)

Synthesis and Electrochemical Characteristics of Carbon added $Li_3V_2(PO_4)_3$

Yeong Im Jo and Byung-Ki Na*

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 12 Gaesin-dong, Heungduk-gu, Chungbuk 361-763, Korea

(Received February 9, 2012 : Accepted May 29, 2012)

초 록

본 연구에서는 탄소를 첨가하여 $Li_3V_2(PO_4)_3$의 낮은 전기전도도를 개선시켜서 고율 방전특성, 충·방전 사이클 특성을 향상시키는 것을 목적으로 하고 있다. 탄소 첨가제로는 글루코스와 CNT (carbon nano tube)를 사용하였으며, 탄소의 첨가 여부와 탄소 원료의 종류에 따라 합성된 $Li_3V_2(PO_4)_3$의 구조적 그리고 전기화학적 특성에 대해 연구를 하였다. $Li_3V_2(PO_4)_3$와 $Li_3V_2(PO_4)_3$/C 및 $Li_3V_2(PO_4)_3$/CNT의 합성방법으로는 고상법을 이용하였다. 합성된 물질을 수소 환원방법을 통하여 600, 700, 800, 900°C에서 소성해주었다. 합성된 물질로 양극 집전판을 제작하여 상대전극을 리튬메탈로 한 Coin 2032 cell을 만들어 전기화학적 특성분석을 진행하였다. 전지테스트는 정전류법을 이용하여 3.0~4.8 V까지 충·방전 실험을 하였다.

Abstract : The purpose of this study was to improve the conductivity of $Li_3V_2(PO_4)_3$ by adding carbon source so that the discharge rate and cyclic properties were improved. Glucose and CNT were added to $Li_3V_2(PO_4)_3$ and the structure and electrochemical properties were studied. $Li_3V_2(PO_4)_3$, $Li_3V_2(PO_4)_3$/C and $Li_3V_2(PO_4)_3$/CNT were synthesised by solid state reaction using hydrogen reduction method at 600, 700, 800, 900°C. The cathode materials were assembled to coin cell type 2032 with Lithium metal as a counter electrode. The coin cell was galvanostatically evaluated in the voltage range of 3.0~4.8 V.

Keywords : $Li_3V_2(PO_4)_3$, Solid state reaction, Carbon addition, Lithium ion battery

1. 서 론

노트북, 휴대폰, PDA등과 같은 휴대용 전자기기가 보편화 되면서 휴대용 전자기기의 에너지 저장매체에 대한 수요와 공급이 꾸준히 증가하고 있다. 휴대용 전자기기가 고기능화, 소형화, 경량화 되어감에 따라 에너지 저장매체도 고에너지밀도화, 장수명화, 초소형화, 경량화, 안전성 확보, 환경친화성 보장 등의 조건이 요구되고 있다. 이러한 요구에 잘 부합되는 에너지 저장매체로써 리튬이차전지가 주목받고 있다. 또한 친환경적 하이브리드 자동차 및 전기자동차에 대한 연구가 활발히 진행되면서 고용량 및 고안전성의 대형 이차전지에 대한 수요가 폭발적으로 증가하고 있다.

최근의 리튬이온이차전지는 핵심소재 및 원천기술

*E-mail: nabk@chungbuk.ac.kr

을 개발하는 것과 미래의 특수용도에 필요한 미래형 이차전지를 개발하는데 그 목적이 있다. 현재 사용되고 있는 $LiCoO_2$, 스핀넬 $LiMn_2O_4$ 그리고 그들을 치환한 유도체등이 있다. 이들 물질들은 합성이 비교적 간단하고 수명 및 열적 안정성 면에서 우수한 특성을 나타낸다. 하지만 이러한 물질들은 느린 충・방전률과 높은 비용, 독성 등의 문제점과 구성성분인 Co, Mn의 값이 비싸기 때문에 높은 비용 등의 문제가 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해서 새로운 양극물질에 대한 연구가 활발하게 진행 중에 있다.

$LiFePO_4$가 리튬 이온 전지의 양극 활물질로서 제안된 이래로 PO_4^{3-}를 기반으로 하는 전이금속 폴리 음이온재료, 예를 들어 $LiMnPO_4$, $LiCoPO_4$, $Li_2Mn(PO_4)_3$, $Li_3V_2(PO_4)_3$, $Li_2Fe_2(PO_4)_3$ 그리고 $LiVPO_4F$ 등과 리튬전이금속 인산염과 같은 물질에 관한 상당한 연구가 수행되어져 왔다.[1] 리튬전이금속 인산염은 안정한 구조와 리튬이온의 우수한 이동성, 비교적 높은 산화환원 전압, 높은 안전성 등의 우수한 특성으로 인해 많은 주목을 받아왔다. 한편, 활물질을 제조하는 방법으로 기계화학적 방법[2-4]과 졸겔법[5-7]등이 사용되고 있다. 기계화학적 방법의 가장 대표적인 방법인 볼밀링법은 볼과 원료물질 혹은 탄소물질간의 높은 기계적 마찰에너지를 이용하여 원료물질 사이의 화학반응을 유도하는 재료합성 및 표면개질 방법이다. 본 연구에서는 기계화학적 방법을 사용하여 시료를 제조하였다.

이중에 $Li_3V_2(PO_4)_3$는 매우 유망한 고전압 리튬이온 전지의 양극 활물질로 주목받고 있다. $Li_3V_2(PO_4)_3$ 결정은 사방정계 (NASICON)구조와 이보다 열역학적으로 더 안정한 α-$Li_3V_2(PO_4)_3$와 같은 단사정계의 두 가지 구조를 가진다. 이 단사정계 $Li_3V_2(PO_4)_3$에서 리튬이온은 3.0-4.3 V 사이에서 V^{3+}/V^{4+}의 redox couple을 기초로 가역적으로 삽입/탈리된다. 4.8 V까지 충전했을 때 모든 리튬이온들이 완전 탈리되고 이 때 $Li_3V_2(PO_4)_3$의 이론용량인 197 mAh/g에 상응하는 용량이 나온다.[8] 하지만 $Li_3V_2(PO_4)_3$는 낮은 전기 전도성을 가지고 있어 전기화학적 특성을 악화 시키고 특히 고율 충・방전에 불리한 단점을 가지고 있다. 따라서 이 낮은 전도성은 개선하기 위하여 도핑[9]과 코팅[10-13]에 관한 많은 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 $Li_3V_2(PO_4)_3$의 전기전도도를 향상시키기 위하여 글루코스를 사용하여 탄소를 첨가한 시료와 CNT (carbon nano tube)를 첨가한 시료를 제조하였으며, TGA XRD, SEM을 사용하여 시료를 분석하였다. 전기화학적인 특성을 측정하기 위하여 코인셀을 제조하였으며, 충방전기를 사용하여 사이클 특성을 측정하였다.

2. 실 험

전극 활물질 합성을 위한 출발물질은 LiH_2PO_4 (Aldrich, 98%)와 V_2O_5 (Aldrich)를 사용하였다. 용매로는 에탄올(Merck)을 사용하였다. 탄소 첨가된 $Li_3V_2(PO_4)_3$ 합성에 사용된 탄소 물질로 CNT CM-95 (일진소재산업)와 D-(+)-글루코스 (Aldrich)를 사용하였다.

본 연구에서는 기계화학적공정을 이용하여 고전압 양극소재인 $Li_3V_2(PO_4)_3$와 탄소첨가된 $Li_3V_2(PO_4)_3$를 합성하였다. LiH_2PO_4와 V_2O_5를 3:1의 몰비로 사용하였다. 글로코스와 CNT는 원료물질과의 몰비로 1:2를 유지하면서 실험을 수행하였다. 알루미나재질의 용기에 원료물질과 직경 10 mm의 알루미나 볼, 용매로 에탄올을 넣고 회전속도를 300 rpm으로 10시간동안 볼밀링을 하였으며, 시료와 볼의 비는 1:7로 하였다. 볼밀링이 끝난 후 70°C오븐에서 건조한 뒤 2번의 열처리를 통해서 최종 생성물인 $Li_3V_2(PO_4)_3$와 탄소첨가된 $Li_3V_2(PO_4)_3$를 제조하였다. 탄소의 원료로 글루코스를 사용한 시료를 $Li_3V_2(PO_4)_3$/C로 CNT를 사용한 시료를 $Li_3V_2(PO_4)_3$/CNT로 명명하였다.

1차 열처리는 승온속도 5°C/min로 공기분위기에서 350°C로 5시간동안 처리하였다. 이후 2차 열처리는 1차와 마찬가지로 승온속도 5°C/min로 20% H_2 를 함유한 공기 분위기에서 600, 700, 800, 900°C로 8시간동안 처리하였다. 합성된 물질을 전지테스트를 하기 위해 극판으로 제작하였다. 슬러리의 혼합비는 활물질 : 도전제 : 결합제의 비를 75 : 15 : 10 (wt%)로 하여 슬러리를 만든 뒤 알루미늄 포일에 도포하여 극판을 제조하였다. 만들어진 극판의 전기화학적 특성을 분석하기 위해서 전극을 CR2032 코인셀로 제작하였다. 상대전극으로는 구리메쉬에 접합시킨 리튬금속 리본(순도 99.9%)을 사용하였고, 분리막으로는 PP재질의 Cellgard 2500을 사용하였다. 전해질로는 테크노세미켐사의 EC와 DMC가 1:1의 부피비로 혼합되어 있는 용액에 1 M의 $LiPF_6$가 용해된 혼합액을 사용하였다. 제작된 전지의 충・방전 특성을 알아보기 위해서 Maccor series 4000을 이용하여 분석하였다.

각각 합성된 활물질을 CR2032로 만든 뒤 다공성의 분리막과 전극이 전해질에 충분히 젖어서 전기화학적 평형에 이르게 하기 위해서 24시간의 aging 시간을 주었다. 이 후 전지는 정전류법에 의해 3.0~4.8 V로 충・방전이 진행되었다. $Li_3V_2(PO_4)_3$의 이론용량인 197 mAh/g를 기준으로 하여 C-rate를 설정하여 실험을 하였다. 충・방전 테스트를 실시하고 5번째 사이클까지는 0.1 C로, 이후 다섯 번째 사이클은 0.5 C, 이후 20번째 사이클까지는 1 C, 마지막으로 이후 다섯

번째 사이클은 다시 0.1 C로 충·방전 실험을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

합성하여 건조한 $Li_3V_2(PO_4)_3$와 $Li_3V_2(PO_4)_3$/C 및 $Li_3V_2(PO_4)_3$/CNT의 초기열처리 조건을 설정하기 위해서 공기중에서 TGA 분석을 실시하여 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그래프를 보게 되면 $Li_3V_2(PO_4)_3$의 경우 100°C에서부터 질량변화가 시작하여 400°C 사이에서 질량변화가 일어났으며, 초기질량에 비해 75%정도의 질량이 남은 것을 확인할 수 있었다. $Li_3V_2(PO_4)_3$/C의 경우에도 100°C이전의 온도에서 급격한 변화를 보이고 200°C이후부터 500°C에서 서서히 변화를 보인다. 최종질량변화는 열처리 후 초기 질량 대비 85%정도를 나타냈다. $Li_3V_2(PO_4)_3$/CNT의 TGA 그래프를 보게 되면 200°C이전까지 초기대비 88%의 질량이 남아있었고, 약 500°C 근처에서 2차 질량감소를 보였다. 약 350°C까지에서 보인 질량변화는 미세하게 남아있는 에탄올의 증발과 유기물이 산화되어 대기 중으로 배출됨에 따른 질량변화로 생각된다. 질량 변화의 차이에서 $Li_3V_2(PO_4)_3$와 다르게 $Li_3V_2(PO_4)_3$/C와 $Li_3V_2(PO_4)_3$/CNT에서 단계를 나타내는 질량변화를 나타낸 것은 글루코스와 CNT의 영향으로 생각된다. 실제로 탄소 함량 분석을 통해서 초기 3.7%정도였던 탄소가 열처리 이후 0.75%로 급격히 감소한 것을 보아 산화분위기 하에서의 열처리를 통해서 글루코스에 포함된 탄소가 산화하여 이산화탄소로 변하면서 대기 중으로 방출된 것으로 생각된다. 또한 CNT를 첨가해준 경우 500°C에서의 질량변화는 첨가해준 CNT의 산화온도가 약 600°C인 것과 일치하는 내용이다. 그래프를 통해서 세가지 물질의 급격한 질량변화의 지점인 350°C를 초기 열처리 온도로 설정하였다. 남아있는 에탄올과 유기물을 제거해주기 위해서 350°C의 공기분위기에서 5시간동안 열처리를 해주었다.

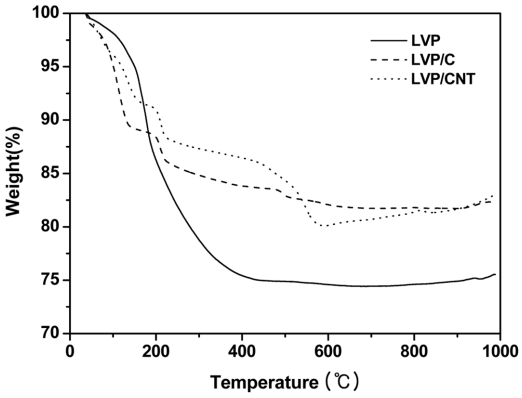

Fig. 1. TGA curves of $Li_3V_2(PO_4)_3$, $Li_3V_2(PO_4)_3$/C and $Li_3V_2(PO_4)_3$/CNT composites.

Fig. 2는 $Li_3V_2(PO_4)_3$ 물질의 열처리 온도변화에 따른 XRD 결과를 나타낸 그래프이다. 각각의 물질의 XRD 그래프를 보면 각각 2θ값이 20.6, 22.9, 24.2, 27.3, 29.3 부근에서 메인피크가 나타났다. 이는 문헌상의 $Li_3V_2(PO_4)_3$의 피크와 일치하는 결과를 나타내는 것이다. 이로써 무기결정구조 데이터에 따라서 각각의 물질들이 space group이 $P2_1/n$에 속하는 monoclinic 상의 $Li_3V_2(PO_4)_3$로 합성되었음을 확인 할 수 있었다. Fig. 3은 $Li_3V_2(PO_4)_3$/CNT의 XRD 그래프를 나타낸 것이다. $Li_3V_2(PO_4)_3$의 데이터와 거의 같은 패턴을 보

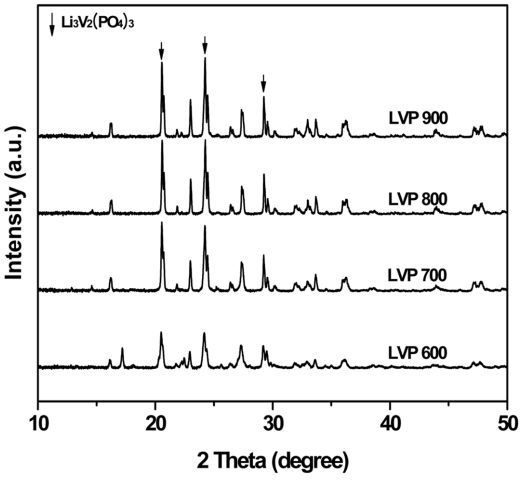

Fig. 2. XRD patters of $Li_3V_2(PO_4)_3$ heated at different temperatures.

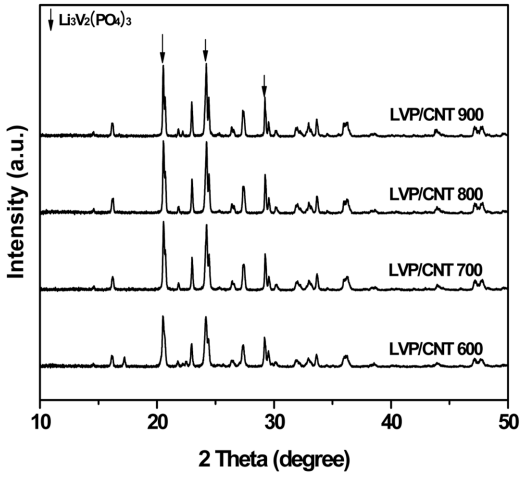

Fig. 3. XRD patters of $Li_3V_2(PO_4)_3$/CNT heated at different temperatures.

이고 있다. 두 그래프에서 600°C와 700°C 열처리 조건에서의 데이터가 변화가 있음을 알 수 있다. 이 온도 사이에서 $Li_3V_2(PO_4)_3$가 생성되는 것을 알 수 있다. 글루코스로 탄소를 첨가한 $Li_3V_2(PO_4)_3$/C 물질의 XRD 그래프는 $Li_3V_2(PO_4)_3$의 XRD 그래프와 차이가 거의 없으므로 본 논문에는 수록하지 않았다. XRD데이터만으로는 탄소물질을 첨가해준 $Li_3V_2(PO_4)_3$/C와 $Li_3V_2(PO_4)_3$/CNT의 탄소가 정보를 알 수 없어서 총 탄소 함량 분석을 의뢰하였다. $Li_3V_2(PO_4)_3$/C의 물질들의 탄소 함량은 열처리와 소성을 하지 않은 $Li_3V_2(PO_4)_3$/C의 경우 총 탄소 함량이 약 3.7%였고, $Li_3V_2(PO_4)_3$/C 600, 700, 800, 900의 경우 각각 0.75%로 열처리 온도 증가에 따른 탄소함량의 감소는 보이지 않았다. 또한 $Li_3V_2(PO_4)_3$/CNT의 물질의 경우 CNT가 고온에서도 안정한 특성을 지녔기 때문에 열처리에 따른 용량 감소가 없었다.

Fig. 4는 $Li_3V_2(PO_4)_3$의 표면상태 및 거시적인 입자크기를 알아보기 위해 SEM 분석을 한 사진이다. (a), (b), (c), (d)는 20%수소와 80%아르곤 조건 하에서 각각 600, 700, 800, 900°C에서 소성해준 물질의 SEM 사진이다. (a)사진을 보게 되면 소성후에 입자가 구형 형태로 변한 것을 확인할 수 있다. (b)사진을 보게 되면 (a)보다 더 동글동글한 형태를 볼 수 있다. 또한 입자들이 경계면이 녹아서 붙은 형상을 보이고 있다. (c)사진을 보게 되면 입자의 경계면이 (b)보다 더 녹아 붙어있으며 입자도 더 성장한 것을 알 수 있다. 경계면의 녹아 붙는 현상은 (d)에서 더 확연하게 확인할 수 있다. 또한 (d)에서는 표면을 자세히 보면 각이 진 모양의 결정을 확인 할 수 있는데 이는 온도 증가에 따른 결정화도의 증가로 생각된다. 이는 XRD그래프에서 온도가 증가할수록 피크의 크기가가 증가하는 것과 관련해서 생각할 수 있는데 XRD의 피크가 증가할수록 큰 결정이 형성되기 때문이다. 글루코스로 탄소를 첨가한 $Li_3V_2(PO_4)_3$/C 물질의 SEM 사진은 $Li_3V_2(PO_4)_3$ 의 SEM 사진과 차이가 거의 없으므로 본 논문에는 수록하지 않았다.

Fig. 5는 탄소물질로 CNT를 첨가해 준 $Li_3V_2(PO_4)_3$/CNT 물질들의 SEM 사진이다. (a)사진을 보면 아무것도 첨가해주지 않은 것과 비교했을 때 입자가 동그란 형태를 나타내는 것을 알 수 있다. 그리고 튜브형태의 CNT가 입자 표면에 얽혀있는 것을 확인할 수 있었다. 600°C에서 소성해준 (a)를 보게 되면 입자

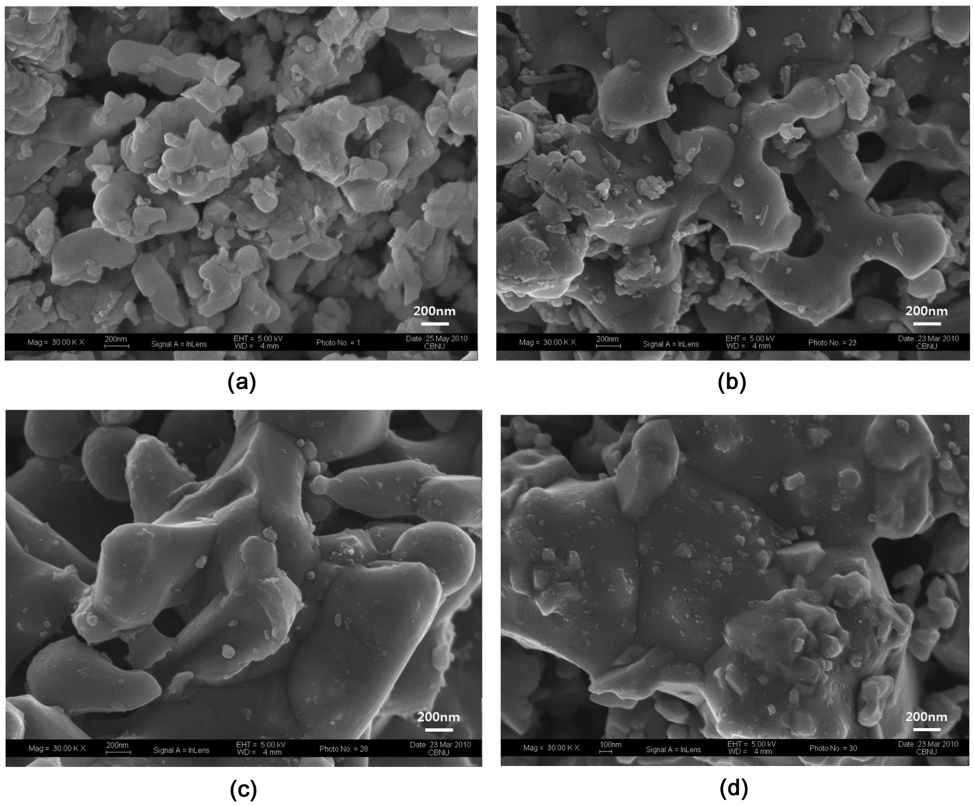

Fig. 4. SEM images of $Li_3V_2(PO_4)_3$ heated at : (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C, (d) 900°C.

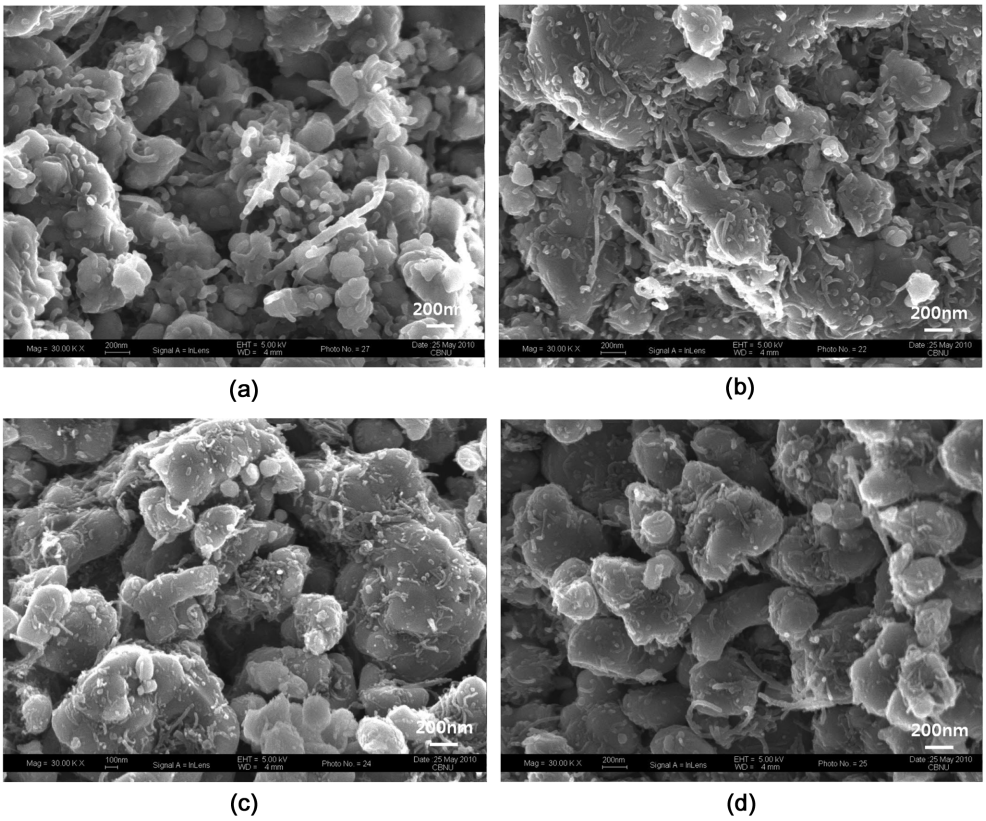

Fig. 5. SEM images of $Li_3V_2(PO_4)_3$/CNT heated at : (a) 600°C, (b) 700°C, (c) 800°C, (d) 900°C.

가 더 둥근 형태를 띄는 것을 알 수 있었다. 700°C에서 소성해준 (b)의 그림을 보면 CNT가 표면에 붙어 있는 것을 확인할 수 있고 입자크기가 성장한 것을 확인할 수 있다. 800°C에서 소성해준 (c)를 보면 입자가 더 성장한 것을 알 수 있고, 더 낮은 온도에서 소성해준 물질들과는 다르게 CNT가 표면에 더 밀착하여 붙어있는 형태를 보였다. 900°C에서 소성해준 (d) 역시 입자의 성장과 CNT가 더 입자에 밀착한 형태를 보였다.

모든 물질에서 소성온도가 증가함에 따라서 입자가 크기가 성장하는 것을 확인할 수 있었다. SEM사진을 비교해 보면 탄소를 첨가하지 않은 물질에서 보이지 않은 입자 표면의 작은 알갱이들이 붙어 있는 것을 확인 할 수 있는데 이는 탄소 입자가 $Li_3V_2(PO_4)_3$입자 표면에 코팅된 것으로 생각된다. 또한 CNT를 탄소물질로 첨가해준 물질의 SEM 사진을 보면 튜브형의 CNT 입자들이 붙어있는 것을 볼 수 있다. 탄소물질을 넣어준 물질은 넣어주지 않은 물질에 비해서 소성온도가 증가함에 따른 입자크기의 성장률이 더 낮은 것을 알 수 있었다. 이는 소성 중에 물질에 첨가된 탄소가 입자크기 성장을 억제하여 입자크기를 제어한다는 Wang et al.[10]의 연구결과와 일치하는 부분이다.

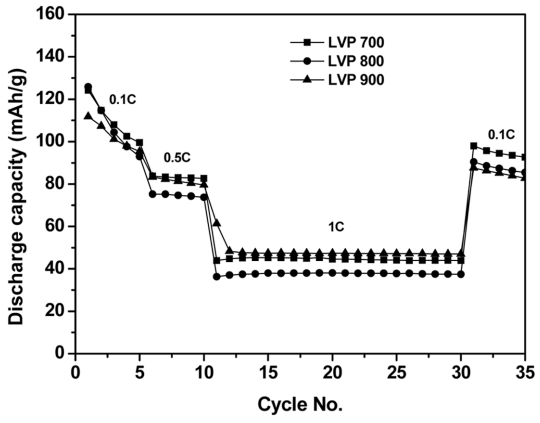

Fig. 6. Cycle performances of $Li_3V_2(PO_4)_3$ heated at different temperatures with different C-rate.

합성된 $Li_3V_2(PO_4)_3$와 탄소첨가된 $Li_3V_2(PO_4)_3$의 전

기화학적 특성에 대해 분석하기 위해 먼저 사이클 특성 분석을 하였다. 사이클 특성 분석은 충・방전전압 3.0~4.8 V에서 각각의 전류밀도 0.1 C에서 5사이클, 0.5C에서 5사이클, 1 C에서 20사이클, 0.1 C에서 5사이클로 총 35사이클을 실시하였다. Fig. 6은 $Li_3V_2(PO_4)_3$의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다. 700ºC 열처리한 시료의 그래프를 보게 되면 초기 0.1 C로 했을 때의 용량이 약 125 mAh/g 정도인 것을 확인 할 수 있었다. 하지만 충・방전률이 0.5 C일때는 90 mAh/g으로 약 28%의 용량감소가 일어났고, 1 C일때는 약 50 mAh/g으로 약 60%의 용량감소가 일어났다. 마지막으로 0.1 C의 했을 때100 mAh/g으로 80%의 용량을 유지하였다. 800ºC 열처리의 그래프를 보게 되면 0.1 C에서의 초기 용량은 127 mAh/g이었다. 하지만 충・방전률을 0.5 C로 했을 때 75 mAh/g으로 약 41%의 용량 감소를 보였고, 1 C로 했을 때 40 mAh/g으로 약 69%의 용량을 보였다. 마지막으로 0.1 C로 변화시켰을 때 용량은 약 90 mAh/g으로 약 70%의 용량을 유지하였다. 900ºC로 열처리한 $Li_3V_2(PO_4)_3$를 보게 되면 0.1 C로 충・방전 했을 때 초기 용량은 110 mAh/g이었다. 하지만 0.5 C로 행하였을 때 80 mAh/g으로 약 28%의 용량감소를 보였고, 1 C로 행하였을 때 50 mAh/g으로 55%의 용량감소를 보였다. 마지막으로 0.1 C로 했을 때 약 90 mAh/g로 81%의 용량을 유지함을 알 수 있었다. 각각의 물질은 C-rate가 증가하면서 급격한 용량감소를 보였다. 특히 1 C로 충・방전 해주었을 때 60%가 넘는 용량감소를 보였다. 하지만 C-rate를 일정하게 유지해 주었을 때는 용량유지가 잘 되는 것을 확인 할 수 있었다.

Fig. 7은 글루코스를 탄소물질로 이용해준 $Li_3V_2(PO_4)_3$의 사이클 특성을 나타낸 그래프이다. 600ºC 열처리의 그래프를 보면 0.1 C에서 충・방전했을 때 용량이 110 mAh/g를 보였다. 이후 0.5 C에서 행한 경우 75 mAh/g으로 초기 용량 대비 32%의 용량감소를 보였고, 1 C에서 행하였을 때는 45 mAh/g으로 약 59%의 용량감소를 보였다. 마지막으로 0.1 C로 충・방전했을 때는 80 mAh/g로 72%의 용량을 유지하였다. 700ºC 열처리에서는 0.1C에서 충・방전했을 때 용량이 140 mAh/g를 보였다. 이후 0.5 C에서 행한 경우 90 mAh/g으로 초기 용량 대비 36%의 용량감소를 보였고, 1 C에서 행하였을 때는 50 mAh/g으로 약 65%의 용량감소를 보였다. 마지막으로 0.1 C로 충・방전했을 때는 100 mAh/g로 71%의 용량을 유지하였다. 800ºC 열처리에서는 초기 0.1 C로 했을 때의 용량이 약 150 mAh/g 정도인 것을 확인 할 수 있었다. 하지만 충・방전률이 0.5 C일때는 110 mAh/g으로 약 27%의 용량감소가 일어났고, 1 C일때는 약 75 mAh/g으로 약 50%의 용량감소가 일어났다. 마지막으로 0.1 C의 충・방전률로 행해주었을 때 115 mAh/g으로 77%의 용량을 유지하였다. 900ºC 열처리에서는 0.1 C로 충・방전 했을 때 초기 용량은 120 mAh/g이었다. 하지만 0.5 C로 행하였을 때 75 mAh/g으로 약 38%의 용량감소를 보였고, 1 C로 행하였을 때 30 mAh/g으로 75%의 용량감소를 보였다. 마지막으로 0.1 C로 충・방전을 행하였을 때 약 90 mAh/g로 58%의 용량을 유지함을 알 수 있었다. 각 물질을 비교해보면 소성온도가 600ºC에서 800ºC까지 온도가 증가할수록 사이클 특성은 향상되었지만 900ºC에서는 용량이 급격히 감소하였다. 이는 SEM 사진상에서 온도가 증가함에 따라 입자가 크기가 성장하였는데 특히 900ºC에서 가장 많이 녹아내려서 뭉친 듯한 형상을 보였는데 이 때문으로 생각된다. 이 물질들 또한 C-rate가 증가함에 따라서 급격한 용량감소를 보였다.

Fig. 8은 CNT를 탄소 물질로 첨가해 준 $Li_3V_2(PO_4)_3$

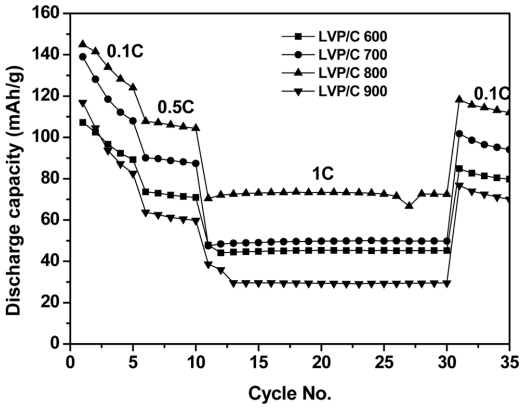

Fig. 7. Cycle performances of $Li_3V_2(PO_4)_3$/C heated at different temperatures with different C-rate.

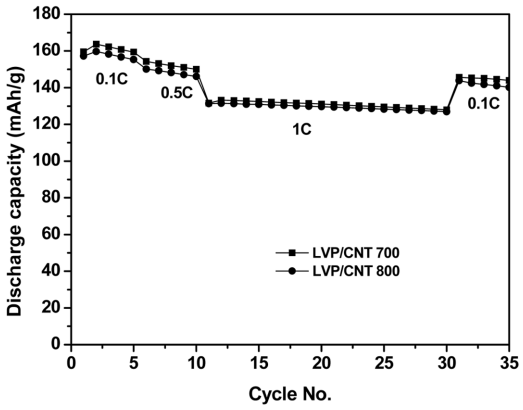

Fig. 8. Cycle performances of $Li_3V_2(PO_4)_3$/CNT heated at different temperatures with different C-rate.

사이클 특성을 나타낸 그래프이다. 700ºC 열처리의 그래프를 보면 초기 0.1 C로 했을 때의 용량이 약 160 mAh/g 정도인 것을 확인 할 수 있었다. 하지만 충・방전률이 0.5 C일때는 155 mAh/g으로 약 3%의 용량 감소가 일어났고, 1 C일때는 약 135 mAh/g으로 약 16%의 용량감소가 일어났다. 마지막으로 0.1 C의 충・방전률로 행해주었을 때 150 mAh/g으로 94%의 용량을 유지하였다. 800ºC 열처리에서는 초기 0.1 C로 했을 때의 용량이 약 155 mAh/g 정도인 것을 확인 할 수 있었다. 하지만 0.5 C일 때는 150 mAh/g으로 약 0.3%의 용량감소가 일어났고, 1 C일때는 약 130 mAh/g으로 약 18%의 용량감소가 일어났다. 마지막으로 0.1 C의 충・방전률로 행해주었을 때 145 mAh/g으로 94%의 용량을 유지하였다. 이 물질의 경우 C-rate에 따른 용량감소가 약 5 mAh/g으로 특성이 많이 개선됨을 보였다.

각각의 물질을 비교해 보면 Fig. 6과 Fig. 7은 C-rate가 증가함에 따라 용량이 급격하게 감소하였다. $Li_3V_2(PO_4)_3$의 낮은 전기전도도로 인한 고율 충・방전이 용의하지 못하는 단점과 일치하는 부분이다. 이를 개선해주기 위해 탄소코팅을 시도하였는데 탄소물질로 글루코스를 첨가해준 Fig. 7의 그래프를 보게 되면 가장 좋은 성능을 보인 $Li_3V_2(PO_4)_3$/C의 800ºC 열처리 조건에서 1 C에서는 첨가하지 않은 물질들에 비해서 약 40 mAh/g정도 용량이 증가하여 개선됨을 보였지만, 글루코스를 첨가로 인한 큰 개선은 보이지 않았다.

하지만 Fig. 8의 $Li_3V_2(PO_4)_3$/CNT의 경우 그래프를 보게 되면 사이클 특성이 크게 개선된 것을 확인 할 수 있다. 초기 용량도 CNT를 첨가하지 않았을 때에 비해서 약 20 mAh/g정도 향상된 것을 확인할 수 있고 특히 1 C의 고율 방전 시 평균 방전용량이 약 130 mAh/g 정도로 크게 개선된 것을 확인할 수 있다. 이는 전기전도도가 높은 CNT가 첨가됨에 따라 $Li_3V_2(PO_4)_3$의 전기전도도가 인해 개선되었고, CNT의 영향으로 입자크기도 제어되었기 때문으로 생각된다.

$Li_3V_2(PO_4)_3$는 이론적으로 3개의 리튬이 모두 탈리되면서 4.8 V의 전압을 나타내고 197 mAh/g의 이론용량을 나타내게 된다. 3.0-4.8 V까지 충・방전에 의해서 V^{3+}/V^{4+} 산화-환원커플 (redox-couple)을 기초로 3.0-4.3 V사이에서 2개의 리튬이온의 가역적인 삽입・탈리에 의한 반응에 따라서 3.6, 3.7, 4.1, 4.6 V에서 산화피크를 형성하고 유사하게 3.55, 3.7, 4.0 V에서 환원피크가 나타난다. 충・방전 곡선에서도 이 영역에서 평탄구간이 나타나게 된다.[11)]

Fig. 9는 $Li_3V_2(PO_4)_3$/CNT의 충・방전특성에 대해 나타낸 것이다. (a)는 700ºC에서 열처리한 시료이고 (b)는 800ºC에서 열처리한 시료이다. 각각의 물질에서 충전구간에서는 약 3.7, 4.1, 4.5 V의 영역에서 평탄구간이 나타났고, 방전구간에서는 약 3.7, 4.0 V구간에서 평탄구간이 나타났다. $Li_3V_2(PO_4)_3$/CNT는 C-rate가 증가함에 따른 용량감소율이 다른 물질과 비교했을 때 확연히 낮아짐을 이 그래프를 통해서도 다시 한 번 확인할 수 있었다. 여기에서도 C-rate가 증가함에 다른 평탄구간이 약해짐을 확인 할 수 있었는데 이는 앞의 물질들에 비해서는 평탄구간이 명확하게 나타난 편이었다.

충・방전특성곡선에서는 온도구간과 카본 첨가의 여부에 따른 용량의 변화만 있을 뿐 피크의 형태는 비슷한 형태를 나타내고 있다. 또한 초기 0.1 C로 충전 시 피크가 일정한 반응으로 나타나지 않고 많은 변화를 보이는 이유는 초기 전지테스트가 진행됨에 따라 전지의 안정화단계라고 생각된다. 이 그래프에서 C-rate의 변화에 따라서는 C-rate가 증가할수록 충분한 반응이 이루어지지 않게 때문에 각각의 평탄구간이 약해지는 결과를 보였으며 이에 따른 용량감소도

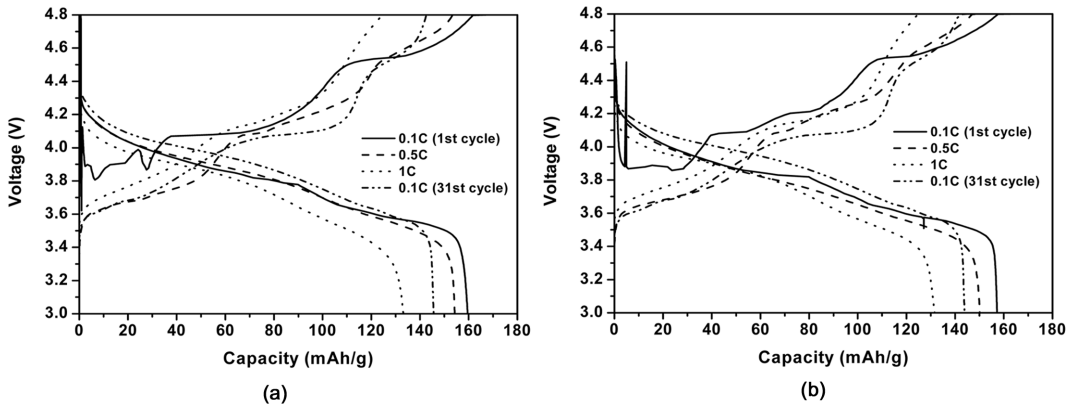

Fig. 9. Charge-discharge profiles of $Li_3V_2(PO_4)_3$/CNT heated at : (a) 700ºC, (b) 800ºC.

확인할 수 있다. 하지만 CNT를 첨가해준 경우에 보다 뚜렷한 평탄구간이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 CNT가 $Li_3V_2(PO_4)_3$의 전기전도성을 향상시켜주어 반응을 원활하게 해주었기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 낮은 전기전도성을 개선하기 위하여 전도도가 높은 탄소와 CNT를 첨가하여 $Li_3V_2(PO_4)_3$를 특성을 향상시키고자 하였다.

리튬이온이차전지의 양극 활물질인 $Li_3V_2(PO_4)_3$와 탄소 및 CNT가 첨가된 $Li_3V_2(PO_4)_3$를 얻기 위해서 기계적 화학방법을 이용하여 합성하였고, 합성된 물질은 1, 2차 열처리해주었다. XRD를 통해서 ICSD #92926의 $Li_3V_2(PO_4)_3$와 일치하는 그래프를 확인하였고, $P2_1/n$ space group에 속하는 monoclinic $Li_3V_2(PO_4)$가 합성되었음을 확인 할 수 있었다.

각각 만들어진 물질들의 SEM 사진을 통해서 2차열처리 온도가 증가함에 따라서 결정화도가 증가함을 알 수 있었다. 하지만 온도가 올라감에 따른 입자크기의 성장과 녹아내려서 뭉친 듯 한 현상도 증가함을 확인하였다. 또한 탄소와 CNT의 첨가에 의해서 온도 증가에 따른 입자크기의 성장과 뭉침 현상이 제어되는 것을 확인할 수 있었다.

셀 실험을 통해서 합성된 물질들의 전기화학적 특성을 확인할 수 있었다. 충・방전 곡선을 통해서 $Li_3V_2(PO_4)_3$가 C-rate의 증가에 함에 따라서 전지의 반응이 충분히 일어나지 않아서 3.6, 3.7, 4.09 V의 산화피크와 3.55, 3.7, 4.03 V의 환원피크에 따른 평탄구간이 약해지는 것을 확인 할 수 있었다 이로 인한 용량 감소도 확인할 수 있었다. 하지만 전도성을 높여주기 위해 탄소와 CNT를 첨가해준 물질에서는 평탄구간이 좀 더 확실하게 나타나는 것을 알 수 있었다. 이는 특히 CNT를 첨가해준 물질 쪽에서 더 명확하게 나타났다. 또한 사이클 특성 면에서도 초기 용량도 약 20 mAh/g 향상하였고 C-rate를 증가시켰을 때 이런 영향은 더 커졌다. 1 C에 서의 사이클 특성을 살펴보면 약 80 mAh/g의 용량증가가 나타났다. 이로써 CNT의 첨가인한 전기전도도의 향상으로 전지의 특성이 개선됨을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2011년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Y. Li, Z. Zhou, M. Ren, X. Gao and J. Yan, ‘Electrochemical performance of nanocrystalline $Li_3V_2(PO_4)_3$/carbon composite material synthesized by a novel sol-gel method’, *Electrochim. Acta*, **51**, 6498 (2006).
2. M. Y. Sadi, J. Barker, H. Huang, J. L. Swoyer and G. Adamson, ‘Performance characteristics of Lithium vanadium phosphate as a cathode material for lithium-ion batteries’, *J. Power Sources*, **119-121**, 226 (2003).
3. H. Huang, T. Faulkner, J. Barker, and M. Y. Sadi, ‘Lithium metal phosphates, power and automotive applications’, *J. Power Sources*, **189**, 748 (2009).
4. J. C. Zheng, X. H. Li, Z. X. Wang, H. J. Guo, Q. Y. Hu and W. J. Peng, ‘$Li_3V_2(PO_4)_3$ cathode material synthesized by chemical reduction and lithiation method’, *J. Power Sources*, **189**, 476 (2009).
5. X. J. Zhu, Y. X. Liu, L. M. Geng and L. B. Chen, ‘Synthesis and performance of lithium vanadium phosphate as cathode materials for lithium ion batteries by a sol-gel method’, *J. Power Sources*, **184**, 578 (2008).
6. Y. Li, Z. Zhou, X. Gao and J. Yan, ‘A promising sol-gel route based on citric acid to synthesize $Li_3V_2(PO_4)_3$/carbon composite materials for lithium ion batteries’, *Electrochim. Acta*, **52**, 4922 (2007).
7. P. Fu, Y. Zhao, X. An, Y. Dong and X. Hou, ‘Structure and electrochemical properties of nanocarbon-coated $Li_3V_2(PO_4)_3$ prepared by sol-gel method’, *Electrochim. Acta*, **52**, 5281 (2007).
8. C. Chang, J. Xiang, X. Shi, X. Han, L. Yuan and J. Sun, ‘Rheological phase reaction synthesis and electrochemical performance of $Li_3V_2(PO_4)_3$/carbon cathode for lithium ion batteries’, *Electrochim. Acta*, **53**, 2232 (2008).
9. M. Ren, Z. Zhou, Y. Li, X.P. Gao and J. Yan, ‘Preparation and electrochemical studies of Fe-doped $Li_3V_2(PO_4)_3$ cathode materials for lithium-ion batteries’, *J. Power Sources*, **162**, 1357 (2006).
10. L. Wang, X. Zhou and Y. Guo, ‘Synthesis and performance of carbon-coated $Li_3V_2(PO_4)_3$ cathode materials by a low temperatures solid-state reaction’, *J. Power Sources*, **195**, 2844 (2010).
11. X. H. Rui, C. Li, and C. H. Chen, ‘Synthesis and characterization of carbon-coated $Li_3V_2(PO_4)_3$ cathode materials with different carbon sources’, *Electrochem. Acta*, **54**, 3374 (2009).
12. P. Fu, Y. Zhao, Y. Dong, X. An and G. Shen, ‘Synthesis of $Li_3V_2(PO_4)_3$ with high performance by optimized solid-state synthesis routine’, *J. Power Sources*, **162**, 651 (2006).
13. Y. Li, Z. Zhou, M. M. Ren, X. Gao and J. Yan, ‘Improved electrochemical Li insertion performances of $Li_3V_2(PO_4)_3$/carbon composite materials prepared by a sol-gel route’, *Matt. Lett.*, **61**, 4562 (2007).