

우레아 및 포름산을 이용한 바나듐 산화물 나노소재의 합성 및 전기화학적 특성

박수진 · 이만호 · 박희구*[†]

경북대학교 공과대학 응용화학과, *계명대학교 공과대학 화학시스템공학과
(2009년 12월 30일 접수, 2010년 1월 22일 채택)

Vanadium Oxide Nanomaterials Prepared Using Urea and Formic Acid as Cathodes for Lithium Batteries

Su-Jin Park, Man-Ho Lee, and Heai-Ku Park*[†]

Department of Applied Chemistry, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea
*Department of Chemical System Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea
(Received December 30, 2009; Accepted January 22, 2010)

우레아와 포름산을 이용한 균일침전법으로 $(\text{NH}_4)_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ 및 V_2O_5 나노소재를 합성한 후 TGA, SEM, FT-IR, XRD, 선형 전압전류법 등을 이용하여 물성과 전기화학적 특성을 조사하였다. 평균 층간 거리는 우레아 첨가 유무에 따라 10.7 Å, 14.2 Å로 각각 나타났다. 또한 표면구조는 합성 시 우레아가 첨가된 소재는 나노로드, 포름산만 첨가된 시료는 나노쉬트 모양의 단위체가 형성되었다. 95 °C에서 우레아를 첨가하여 제조한 $(\text{NH}_4)_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ 나노소재의 전지용량은 평균 280 mAh/g 이상이었다.

$(\text{NH}_4)_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ nanorods and V_2O_5 nanosheets have been synthesized by the reaction of V_2O_5 gel via homogeneous precipitation process employing urea and formic acid. The electrochemical and chemical characteristics of these nanomaterials have been investigated using TGA, SEM, FT-IR, XRD, and LSV. The interlayer distance of $(\text{NH}_4)_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ was about 10.7 Å, and that of V_2O_5 synthesized by using formic acid was 14.2 Å. The surface morphology of $(\text{NH}_4)_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ and V_2O_5 showed features that looked like nanorods and nanosheets, respectively. Specific capacity of $(\text{NH}_4)_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ nanorods prepared at 95 °C was at least 280 mAh/g at 10 mA/g discharge rate.

Keywords: lithium battery cathode, ammonium vanadium oxides, vanadium oxides

1. 서 론

나노 소자 및 소재는[1-3] 그것이 가지는 나노수준의 크기 성질로 인하여 독특한 물리·화학적, 전기적 성질을 가지고 있어 전 산업분야에서 활발히 응용될 수 있다. 최근 전자산업, 이동통신, 정보통신 등 커뮤니케이션 산업의 급속한 발전과 함께 관련 전자기기의 경박 및 경량화 요구에 부응한 나노소재를 이용한 고성능, 고용량, 고밀도 에너지원의 개발에 대한 필요성이 증대되고 있다. 또한 기존 2차전지의 한계 및 환경오염 문제 등을 해결하기 위한 새로운 전지 개발이 요구되고 있다. 리튬 2차 전지는 이러한 요구를 만족시킬 수 있는 전지계로 지금까지 개발되고 사용되어 왔던 전지보다 높은 작동전압과 에너지 밀도를 가져 차세대 이동식 전원으로서 개발되어 주목받고 있다[4-6].

최초의 바나듐산화물 나노튜브는 탄소나노튜브를 이용하여 합성되었다[7]. 표면장력의 효과를 이용하여 탄소 나노튜브 표면에 V_2O_5 결정 층을 코팅한 다음 소성 과정을 통해 탄소 나노튜브를 제거하여 바나듐 산화물 나노튜브를 합성하였다. 또 다른 바나듐 산화물 나노소

재는 분자체 구조 유도체로서 긴 알킬 사슬을 가진 아민을 사용한 Soft-chemistry 합성법으로 스크롤형태를 얻을 수 있었다[8]. Li 그룹 [9]은 전극 물질로 사용하기 위해 바나듐 나노튜브를 합성하였으며, 전기화학적 성능에 영향을 미치는 인자들에 관한 연구를 진행하였다. 그들의 결과에 따르면 VO_x 나노튜브 물질의 형상, 구조, 전기화학적 특성이 후처리 온도와 열처리 가스 분위기에 의존한다는 결과를 보였다. 최적화된 후처리 조건(200 °C, 1 h, Ar flow)에서 가장 높은 성능의 재 형성 있는 전지용량을 보였으며, 튜브모양은 그대로 잘 유지됨을 알 수 있었다.

본 연구에서는 전기화학적 특성이 우수한 전극소재를 개발하기 위하여 V_2O_5 를 과산화수소수를 이용하여 V_2O_5 겔로 전환시킨 후, 이 겔에 포름산(formic acid)과 균일침전제인 우레아를 가하여 $(\text{NH}_4)_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ 및 V_2O_5 나노소재를 합성 하였다. 그리고 합성한 V_2O_5 나노소재의 전기화학적 특성 및 구조를 열분석, IR, X선 회절 패턴 등의 방법을 이용하여 조사하였다.

[†] 교신저자(e-mail: hkpark@kmu.ac.kr)

2. 실험

비교적 전극으로 제조하기 쉽고 저온에서 합성할 수 있는 방법인 저온 균일침전법으로 나노 바나듐산화물을 합성하였다. 졸-겔법을 이용해 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 겔을 먼저 합성하고, 포름산과 균일침전제인 우레아를 이용하여 겔을 나노소재로 전환시켰다.

오산화바나듐(V_2O_5) 겔은 여러 방법에 의해서 합성되어지는데, 그 대표적인 것이 양이온 교환에 의한 합성, peroxovanadic 중으로부터의 합성, 그리고 V_2O_5 분말의 분해에 의한 합성법이다[10].

본 실험에선 peroxovanadic 합성법을 이용하였다. 즉, 30% H_2O_2 100 mL와 H_2O 60 mL로 V_2O_5 2 g을 분해하여 V_2O_5 겔을 제조하였다. V_2O_5 겔을 나노 크기로 전환시키고 pH를 조절하기 위하여 98% 포름산 10 mL와 균일침전제인 우레아를 V_2O_5 겔과 3 : 1의 몰 비율로 첨가하여 24 h 동안 잘 혼합시켰다. 그리고 75 °C 또는 95 °C에서 7일 동안 환류시켜 나노소재로 전환시켰다. 또한 균일침전제의 영향을 비교하기 위하여 V_2O_5 겔에 포름산 10 mL만 가한 후 75 °C 또는 95 °C에서 7일 동안 환류시켜 V_2O_5 를 합성하였다.

합성된 V_2O_5 나노소재의 열적 특성을 조사하기 위해 TGA (Shimadzu, TGA50)와 DSC (Shimadzu, DSC50)를 이용하였다. 표면분석을 위하여 SEM (Hitachi, S-4200)을 이용하였고, 구조분석을 위해서 X-ray 회절분석기(PANalytical, X'pert PRO MRD)를 이용하였다. XRD 측정을 위한 시료는 V_2O_5 나노소재 시료를 각각 80 °C, 500 °C에서 건조시켜 사용하였고, SEM 측정을 위한 시료는 커버 유리 위에 시료를 대기 중에서 건조시킨 후 측정하였다. 또한 Perkin Elmer FT-IR spectrum GX spectrometer를 이용하여 시료의 분자 진동 특성을 조사하였다.

전기화학적 특성은 전통적인 3극셀을 사용하였다. 작업 전극으로 Ni 스폰지에 V_2O_5 나노소재를 침적 코팅하여 사용하였으며, 기준 및 보조전극으로는 Li 금속(Foote Mineral)을 사용하였다. 전해질로는 Merck사의 propylene carbonate와 ethylene carbonate를 1 : 1로 혼합한 용액에 1 M의 농도가 되도록 $LiClO_4$ 를 용해시킨 용액을 사용하였다. 모든 전기화학적 특성 분석 및 cell 조립은 Ar으로 채워진 글로버 박스(VAC)에서 조립하여 실험하였다. 선형전압전류법(LSV) 및 정전류 실험은 Solartron 1287 전기화학적 인터페이스를 사용하여 연구하였다.

3. 결과 및 고찰

합성된 바나듐산화물의 화학조성을 조사한 결과 우레아와 포름산을 같이 첨가한 시료의 화학식은 암모늄 이온이 소량 도핑된 $(NH_4)_{0.3}V_2O_5$ 으로, 포름산만 첨가한 시료는 V_2O_5 이었다. 우레아는 산성 환경(시료 용액의 최초 pH 1.6)에서 온도가 70 °C 이상 증가하면 서서히 분해되어 아래와 같이 반응하여 암모늄 이온을 균일하게 생성한다. 이때 생성된 암모늄 이온은 V_2O_5 층 사이의 물 및 hydronium 이온과 교환반응을 하게 되어 오산화바나듐 층 사이에 존재하게 된다[11,12]. 그러나 첨가된 포름산의 영향으로 반응용액의 최종 pH는 반응온도(75 °C, 95 °C)에 따라 2.2와 2.7 사이에 각각 머무르게 되어 $(NH_4)_{0.3}V_2O_5$ 가 최종적으로 얻어졌으며, 이에 따른 화학반응식은 아래와 같다.

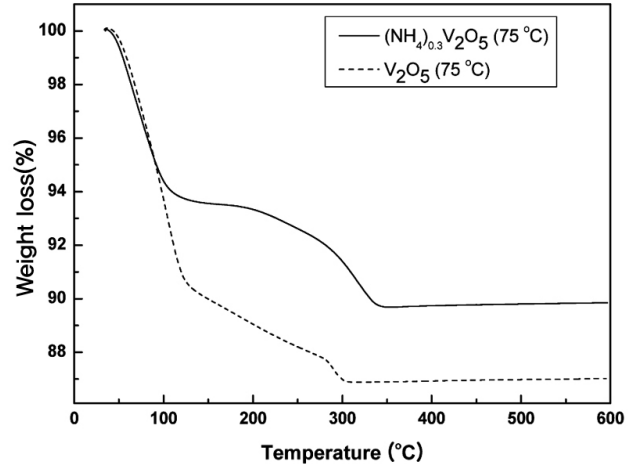
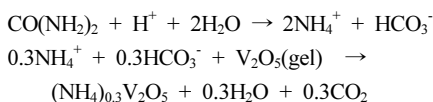
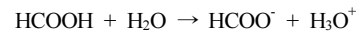


Figure 1. TGA curves of $(NH_4)_{0.3}V_2O_5 \cdot 0.8H_2O$ and $V_2O_5 \cdot 1.6H_2O$.



반면 포름산만 첨가한 시료는 시료 용액의 최초 pH가 1.6에서 출발하여 반응온도가 75 °C, 95 °C로 상승하여도 최종 pH는 각각 1.7, 2.2가 되어 V_2O_5 가 생성되었으며, 포름산의 영향으로 표면 성상이 많이 변하게 됨을 알 수 있었다.

V_2O_5 나노소재의 열적 특성을 조사하기 위하여 TGA와 DSC를 이용하였다. 상온에서부터 10 °C/min 속도로 600 °C까지 승온시켜 측정한 TGA 및 DSC 결과를 Figure 1과 Figure 2에 각각 나타내었다.

Figure 1의 TGA 결과에서 보는 바와 같이 V_2O_5 나노소재에 포함된 물이 2단계로 탈수되는 것을 알 수 있다. 암모늄 이온이 도핑된 V_2O_5 나노소재는 온도가 약 110 °C 근처에 이를 때까지 물리적으로 흡착된 H_2O 가 탈수되는 것을 볼 수 있었고, 110~340 °C에서 화학적으로 흡착된 H_2O 의 탈착과 암모늄 이온의 분해가 동시에 일어남을 알 수 있다. 우레아가 첨가 되지 않은 V_2O_5 나노소재는 약 125 °C 근처에 이를 때까지 물리적으로 흡착된 H_2O 가 탈수되는 것을 볼 수 있고, 125~300 °C에서 화학적으로 흡착된 H_2O 가 완전히 탈수됨을 알 수 있다. 이 결과를 바탕으로 하여 합성된 V_2O_5 나노소재 내에 포함된 H_2O 의 양을 계산한 결과 우레아를 첨가하여 75 °C에서 반응시킨 시료의 화학식은 $(NH_4)_{0.3}V_2O_5 \cdot 0.8H_2O$ 이며, 우레아가 첨가되지 않은 시료의 화학식은 $V_2O_5 \cdot 1.6H_2O$ 임을 알 수 있었다.

Figure 2의 DSC curve에서 우레아가 첨가된 V_2O_5 나노소재는 약 110 °C에서 물이 증발하는 흡열 과정을 확인할 수 있었고, 약 350 °C에 나타나는 발열과정은 암모늄 이온이 분해되어 결정성 orthorhombic V_2O_5 로 전환되기 때문에 나타난다. 우레아가 첨가 되지 않은 V_2O_5 나노소재에서는 약 110 °C 근처에 이를 때까지 물이 증발하면서 일어나는 흡열과정을 확인할 수 있었고, 약 310~325 °C 근처에서 단단히 결합된 물의 발열과정을 확인할 수 있었다. 350 °C 이상에서 일어나는 발열과정은 무정형의 V_2O_5 가 결정성의 orthorhombic 구조로 변화하는 과정과 상응하는 결과임을 알 수 있었다.

Figure 3에 바나듐산화물을 합성할 때 우레아 사용 유무에 따른 V_2O_5 나노소재의 표면 SEM micrograph를 각각 나타내었다. 우레아를 첨가한 나노소재는 나노로드의 형상을 볼 수 있으며, 나노로드의 폭은 약 72.0 nm이며 길이는 수 마이크로미터였다. 또한 우레아를 첨가하지 않고 포름산만 가하여 제조한 나노소재에서는 여러 층의 V_2O_5 가 판상(폭: 84.5 nm)으로 겹쳐서 존재하며, 세로축으로 길게 섬유를 형성하

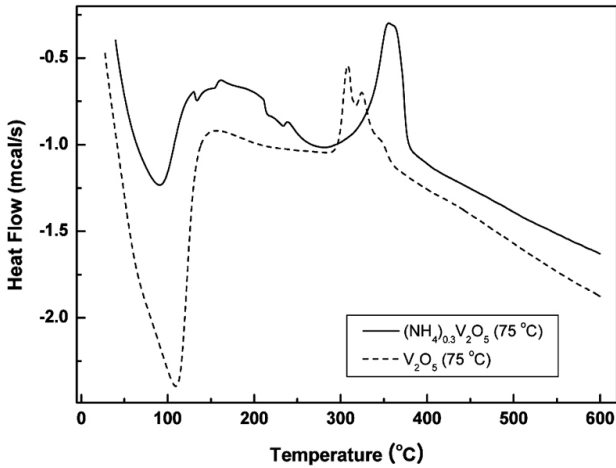


Figure 2. DSC curves of $(\text{NH}_4)_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ and $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$.

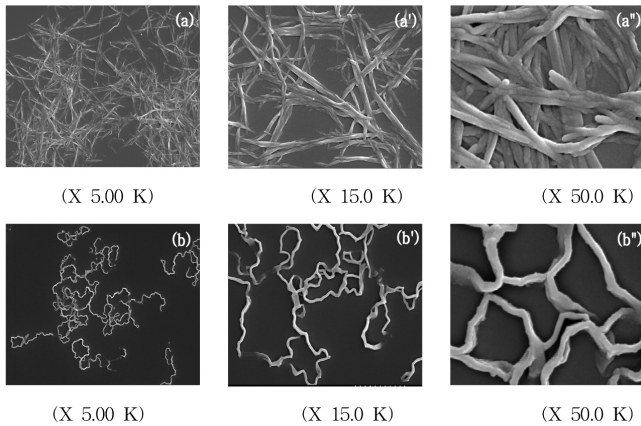


Figure 3. SEM micrographs of V_2O_5 nanomaterials (20 kV); (a), (a'), (a'') : $(\text{NH}_4)_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ (75 °C), (b), (b'), (b'') : V_2O_5 (75 °C).

고 있다. 합성할 때 우레아 및 포름산의 존재 유무에 따라 표면 형상이 매우 다르게 나타나므로 우레아 및 포름산의 첨가가 표면 형상의 변형에 중요한 역할을 하고 있음을 알 수 있다.

X-ray 회절분석기를 사용하여 V_2O_5 나노소재의 구조를 측정된 결과를 Figure 4에 나타내었으며, JCPDS 회절 파일을 이용하여 조사한 결과 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 와 일치하였다(JCPDS 40-1296). Figure 4에서 보는 바와 같이 75 °C에서 합성된 V_2O_5 나노소재는 규칙적인 층상구조를 확인할 수 있는 00 l ($l = 1, 2, 3, \dots$)의 띠만 관찰할 수 있었다[10]. V_2O_5 xerogel의 경우와는 달리 002 피크가 나타나며, SEM에서 이미 예견된 바와 같이 층상구조가 매우 잘 발달된 것을 알 수 있다. 우레아가 첨가하여 제조한 $(\text{NH}_4)_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ 의 001 피크의 2θ 값이 8.13° 이며 우레아를 첨가하지 않고 합성한 V_2O_5 나노소재의 001 피크는 6.21° 에 나타나므로, 우레아의 첨가 유무에 따라 가장 강한 피크인 (001)면의 2θ 의 값이 약간의 차이가 있음을 관찰할 수 있었다. Bragg's law를 이용하여 계산한 층간 거리는 $(\text{NH}_4)_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$ 의 경우 10.7 Å, $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$ 의 경우 14.2 Å이다. 이 결과는 TGA 분석에 의해 계산한 층간에 존재하는 물의 양과 잘 일치하는 것이다. 줄-겔법으로 제조한 V_2O_5 xerogel은 $(\text{V}_2\text{O}_{5.15})^{0.3}(\text{H}_3\text{O}^+)_{0.3}(\text{H}_2\text{O})_n$ 의 화학식을 가지며[8], 층 사이에 존재하는 암모늄 이온과 hydronium 이온의 역할이 유사할 경우 층 사이에 존재하는 물의 양에 의해 층간거리가 영향을 받

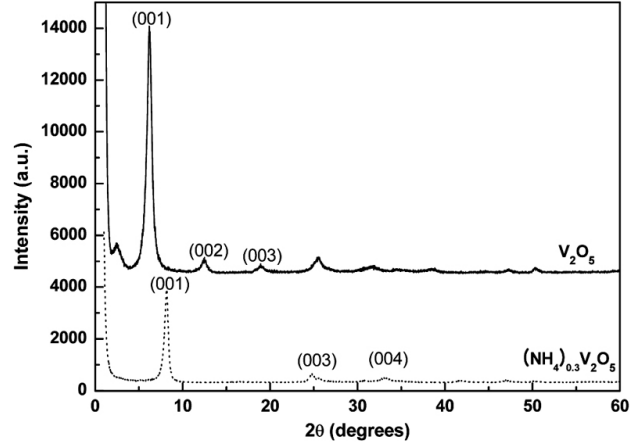


Figure 4. XRD patterns of V_2O_5 xerogel and $(\text{NH}_4)_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$.

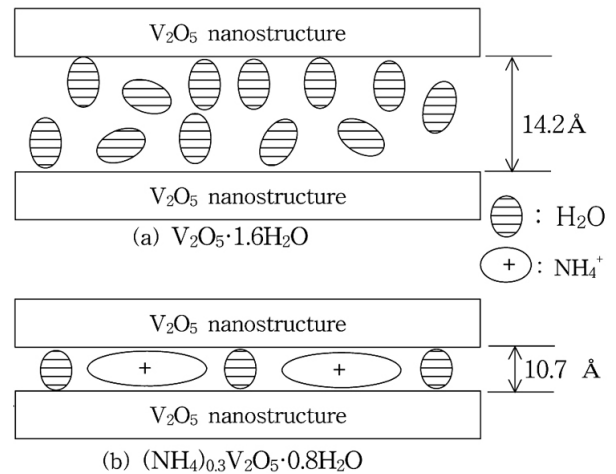


Figure 5. Schematic structures of vanadium oxide nanomaterials; (a) $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$, (b) $(\text{NH}_4)_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$.

므로 0.5몰의 물이 $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 1.6\text{H}_2\text{O}$ 층 사이에 더 많이 존재하므로 층간 거리가 크게 나타난 것으로 보인다. 이를 토대로 구성된 바나듐산화물의 구조를 Figure 5에 나타내었다.

Figure 6은 바나듐산화물 나노소재를 500 °C에서 3 h 동안 열처리하여 얻은 XRD pattern으로 JCPDS의 V_2O_5 회절 파일(72-0433)과 정확히 일치하며, 열처리에 의해 암모늄 이온은 분해되고, 층상 구조를 가지는 V_2O_5 나노소재의 결정화가 일어나 orthorhombic 구조로의 변화를 관찰할 수 있었다.

Figures 7, 8은 KBr pellet을 이용하여 얻은 80 °C와 500 °C에서 열처리한 V_2O_5 의 FT-IR 스펙트라이이다. Figure 7에서 1000 cm^{-1} 부근에서 V_2O_5 의 전형적인 특징 피크인 $\text{V}=\text{O}$ 의 대칭신축진동 피크가 나타났으며, 760과 520 cm^{-1} 부근에서 각각 $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ 의 비대칭신축진동과 $\text{V}-\text{O}$ 의 대칭신축진동에 의한 피크가 나타났다. 또한 3200 cm^{-1} 부근에서 암모늄 이온에 포함된 $\text{N}-\text{H}$ 의 신축진동에 의한 폭 넓은 띠가, 1400 cm^{-1} 부근에서 $\text{N}-\text{H}$ 의 굽힘진동에 의한 띠가 나타났다. 3400 과 1600 cm^{-1} 부근에서 V_2O_5 나노소재의 층간에 잡혀있는 H_2O 피크가 나타남을 알 수 있었다. 95 °C에서 제조한 우레아가 첨가된 V_2O_5 나노소재(nano- V_2O_5 +urea (95°C) : $(\text{NH}_4)_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$)에서는 1000 cm^{-1} 부근의 피크가 세분화된 것으로 보아 암모늄 이온의 존재로 인하여 바나듐

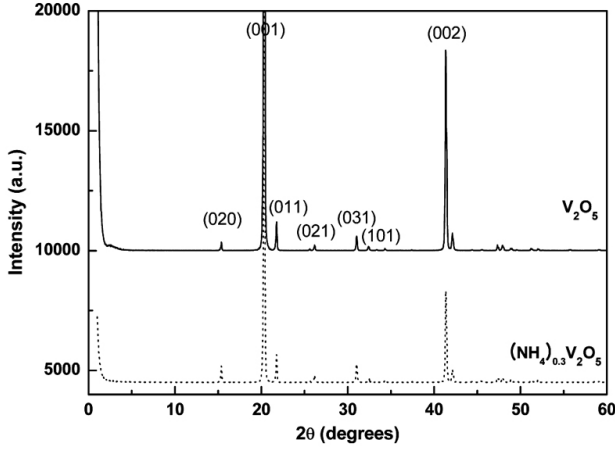


Figure 6. XRD patterns of $(\text{NH}_4)_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ and V_2O_5 heat treated at a temperature of $500\text{ }^\circ\text{C}$.

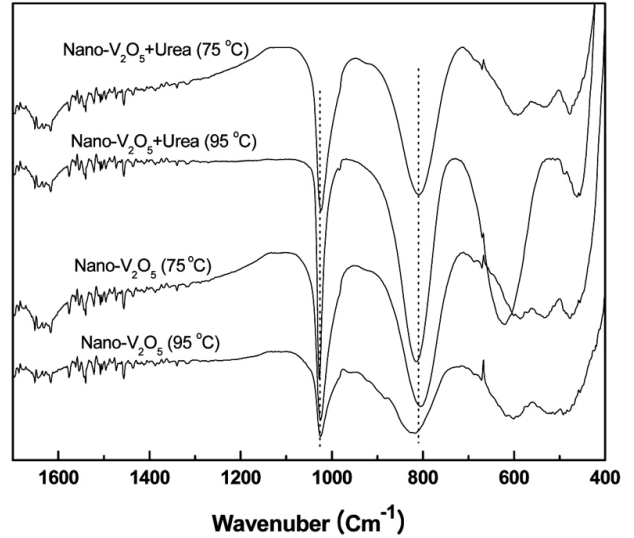


Figure 8. FT-IR spectra of the V_2O_5 nanomaterials heated at a temperature of $500\text{ }^\circ\text{C}$.

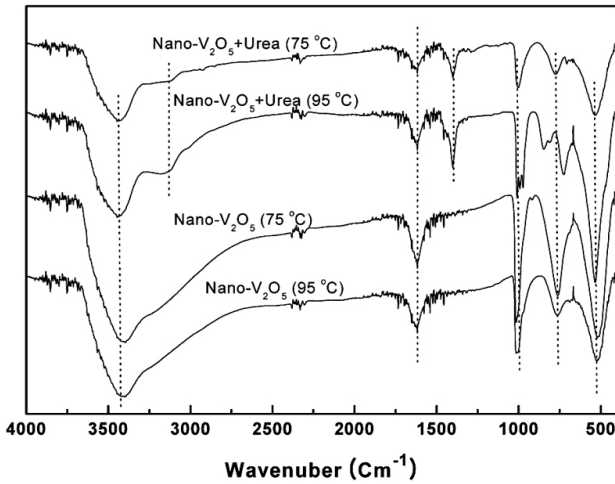


Figure 7. FT-IR spectra of the V_2O_5 nanomaterials dried at a temperature of $80\text{ }^\circ\text{C}$.

의 산화형태가 두 종류인 V^{4+} 및 V^{5+} 로 존재하기 때문인 것으로 보이며, 이 현상은 720 cm^{-1} 피크가 분리되어 나타나는 것과 같은 결과이다.

Figure 8은 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 시료의 IR자료로 온도가 상승함에 따라 내재된 암모늄 이온이 분해됨으로 인해 봉우리가 약간 단과장 쪽으로 이동한 1020 cm^{-1} 부근에서 $\text{V}=\text{O}$ 의 대칭신축진동 피크가 나타났으며, 800 과 600 cm^{-1} 부근에서 각각 $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ 의 비대칭신축진동과 $\text{V}-\text{O}$ 의 대칭신축진동에 의한 피크가 나타났다. 또한 1400 cm^{-1} 부근에서의 $\text{N}-\text{H}$ 굽힘진동에 의한 피크가 사라진 것으로 보아 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 의 열처리로 인하여 암모늄 이온이 완전히 분해되었음을 알 수 있었으며, 4종류의 시료 모두 전형적인 V_2O_5 의 스펙트라를 나타내고 있다[13].

V_2O_5 나노소재전극의 전기화학적 특성을 조사하기 위하여 $1.9\sim 3.9\text{ V}$ (vs. Li/Li^+)의 전위구간에서 합성법을 달리한 시료들을 0.1 mV/s 의 주사속도로 측정된 linear sweep voltammetry (LSV)를 비교하여 Figure 9에 각각 나타내었다. 전위가 변함에 따라 일어나는 전극에서의 Li^+ 이온의 충전 삽입·탈삽입 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

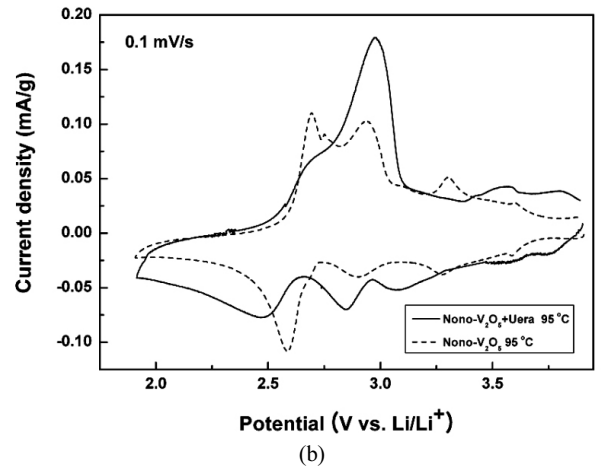
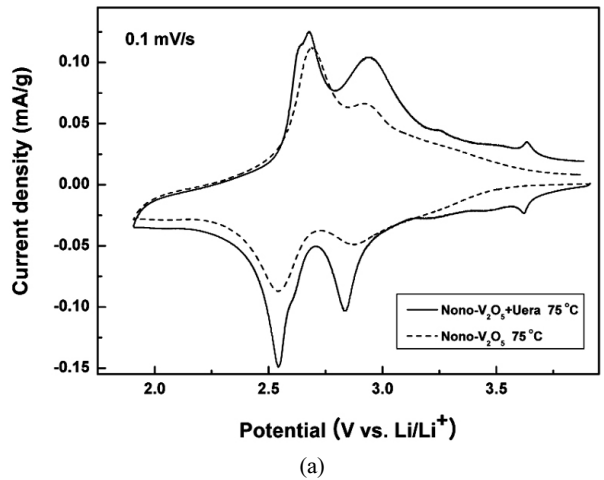
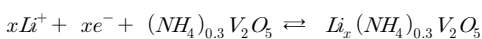


Figure 9. Linear sweep voltammograms of the vanadium oxide electrodes at sweep rate of 0.1 mV/s ; (a) $(\text{NH}_4)_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ ($75\text{ }^\circ\text{C}$) and V_2O_5 ($75\text{ }^\circ\text{C}$), (b) $(\text{NH}_4)_{0.3}\text{V}_2\text{O}_5$ ($95\text{ }^\circ\text{C}$) and V_2O_5 ($95\text{ }^\circ\text{C}$).

LSV에 의해 측정된 평균전압은 네 종류의 시료 모두 2.9 V 로 나타

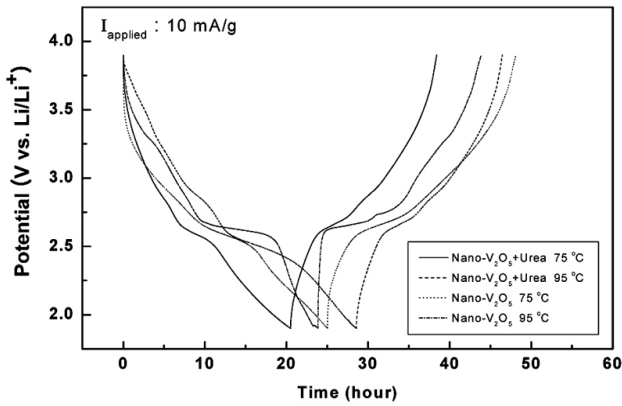


Figure 10. Discharge-charge curves of the nano vanadium oxide electrodes.

났다. Figure 9에서 보는 바와 같이 75 °C에서 합성한 나노소재의 산화·환원봉우리수가 95 °C에서 제조한 바나듐산화물의 산화·환원봉우리수보다 적은 것으로 보아 리튬이온이 삽입될 수 있는 자리가 적으며, 또한 전기 용량의 감소와도 비례한다. 반응 온도를 95 °C로 상승시켜 제조한 시료의 경우 3.5 V 이상의 전위에서 리튬 이온이 삽입될 수 있는 자리가 생성되며, 이는 전지전압의 상승에 순기능을 한다. 반면 같은 합성 온도조건에서 전지용량을 비교한 결과 우레아를 첨가하여 합성한 시료의 전지용량이 높게 나타났다. 95 °C에서 제조한 V₂O₅와 (NH₄)_{0.3}V₂O₅는 3.2 V 이상의 전위에서 산화·환원 봉우리가

관찰되며, 이러한 결과가 전지용량의 증가로 이어진 것으로 보인다. 그러나 쿨롱효율은 우레아를 첨가하지 않은 V₂O₅ 나노소재가 조금 우수하였다. 우레아를 첨가한 나노소재의 쿨롱 효율이 약간 낮게 나타난 것은 리튬삽입반응이 비가역적으로 일어나 부분적으로 삽입된 리튬이온의 탈삽입이 이루어지지 않았거나 리튬이온의 확산속도에 의해 영향을 받은 것으로 보인다.

합성한 V₂O₅ 나노소재를 10 mA/g, 50 mA/g, 100 mA/g의 전류를 셀에 인가하여 충·방전 특성을 조사하였다. 일반적으로 결정성 전극의 충·방전곡선은 리튬이온이 삽입될 수 있는 자리의 에너지 준위가 한정된 특정한 자리가 존재하므로 충·방전 곡선이 평탄한 면을 나타내는 반면에 V₂O₅ 나노소재는 그림에서 보는 바와 같이 시간변화에 따른 전위변화가 일정한 기울기를 가진 곡선을 나타낸다. 그러나 바나듐 산화물 내에 존재하는 Li⁺ 이온이 차지할 수 있는 다수의 다른 에너지 준위의 특정자리가 있을 경우, 충·방전 곡선의 기울기가 서로 달리 나타날 수 있다[14].

Figure 10에 10 mA/g의 전류를 인가하였을 때 얻은 충·방전 곡선을 나타내었다. 2.6 V 근처에서 나타나는 비교적 평탄한 방전곡선의 크기를 비교해 본 결과 우레아를 사용하지 않고 합성한 소재가 그렇지 않은 V₂O₅ 나노소재에 비해 무정형의 정도가 많음을 알 수 있다. 또한 충방전 효율도 비교적 우수하게 나타났다.

Figure 11에 방전율을 변화시키며 측정된 V₂O₅ 나노소재의 방전곡선을 각각 나타내었다. 인가전류가 증가함에 따라 전지용량이 감소하는 것은 전극자체의 확산계수가 유효단계인 층상화합물의 일반적인 특성으로 보이며, 전도도 등의 영향에서 기인되는 것이라 판단된다.

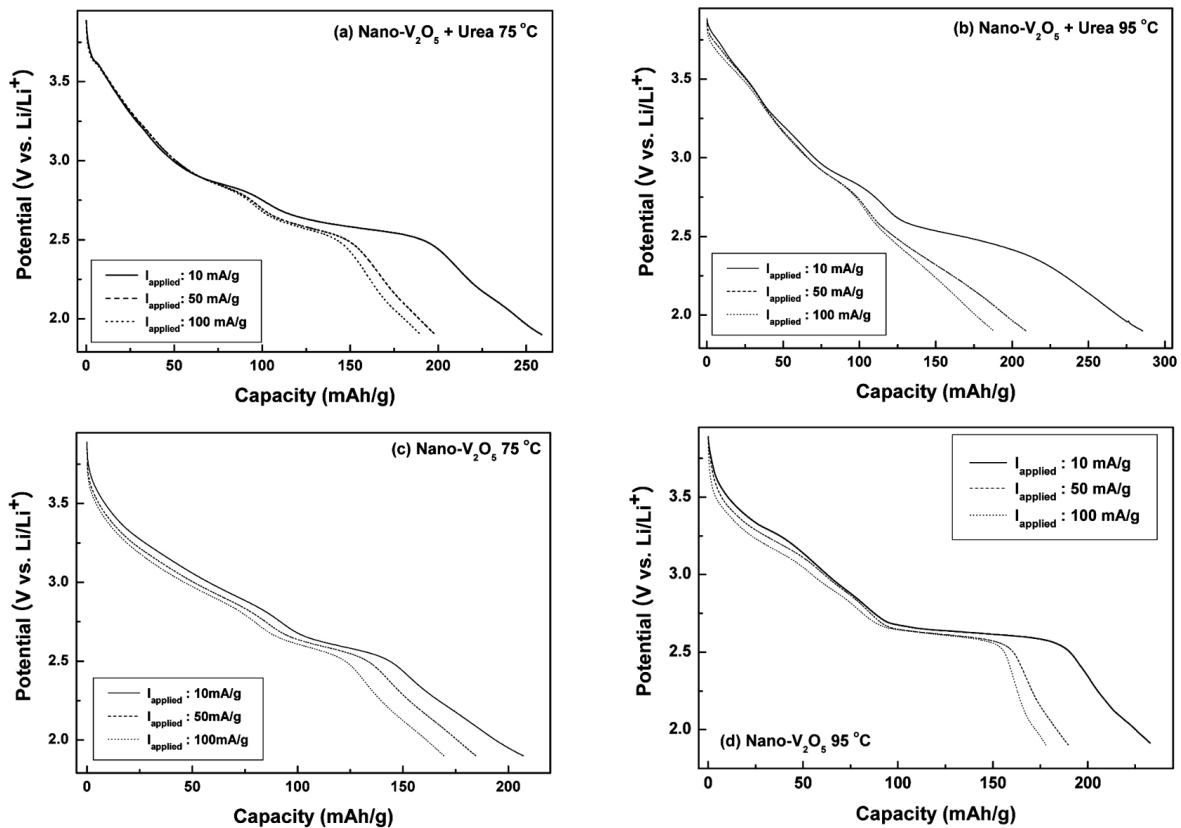


Figure 11. Discharge profiles of the nano vanadium oxide electrodes at different discharge rates; (a) (NH₄)_{0.3}V₂O₅ (75 °C), (b) (NH₄)_{0.3}V₂O₅ (95 °C), (c) V₂O₅ (75 °C), (d) V₂O₅ (95 °C).

우레아를 첨가하여 제조한 나노 V_2O_5 소재가 우수한 전지용량을 나타내며, 75 °C보다는 95 °C에서 제조한 소재의 성능이 더 우수하게 나타났다. Figure 11(d)의 2.6 V 부근에서 나타나는 평탄한 방전곡선의 넓이로 보아 거의 결정성에 가까운 정도의 구조가 형성된 것으로 판단할 수 있다. 이는 합성시 사용한 포름산에 의해 pH가 산성인 일정한 조건이 유지되면 적절한 온도조건에서 균일한 구조의 바나듐산화물이 형성될 수 있음을 보여준다.

4. 결 론

우레아와 포름산을 사용한 균일침전법을 이용하여 V_2O_5 나노소재 를 합성한 후 리튬 2차전지용 양극의 구조적인 분석과 전기화학적 특성을 연구하였다.

V_2O_5 나노소재는 층상구조를 가지며, 500 °C 이상에서 열처리 할 경우 orthorhombic 구조의 결정성 V_2O_5 로 전환된다. 평균 층간 거리는 우레아 첨가의 유무에 따라 10.7 Å, 14.2 Å로 각각 나타났다. 또한 표면구조는 시료 합성 시 우레아가 첨가된 나노소재에서는 나노로드 모양의 단위체가 서로 얽혀 성장하였으며, 우레아가 첨가되지 않은 나노소재에서는 얇은 판 모양의 단위체가 서로 쌓이며 성장하여 비등방성 나노쉬트를 형성하고 있다.

선형전압전류법 및 충방전 실험을 통하여 다수의 리튬이온이 층간 에 삽입될 수 있는 자리가 나노소재에 존재함을 알 수 있었고, 산화· 환원과정이 가역적임을 확인할 수 있었다. LSV 및 충방전 특성으로 부터 전지 용량이 방전율에 따라 반비례하는 것은 율속 단계가 Li^+ 이온의 확산과 관계있음을 알 수 있었다. V_2O_5 나노소재 합성 시 온도에 따른 전지용량의 차이가 조금씩 있으며 95 °C에서 합성한 시료가 더 좋은 전지성능을 보여 주었다. 특히 층간에 암모늄 이온이 존재할 때 전지용량이 증가하였다. 특히 95 °C에서 제조한 $(NH_4)_{0.3}V_2O_5$ 전극의 전지용량은 280 mAh/g 이상이었다.

참 고 문 헌

1. G. A. Ozin, *Adv. Mater.*, **4**, 612 (1992).
2. S. Iijima, *Nature*, **56**, 354 (1991).
3. A. K. Cheetham and P. S. H. Grubstein, *Mater. Today*, **6**, 16 (2003).
4. K. M. Abraham, *Electrochim. Acta*, **38**, 1233 (1993).
5. D. Guyomard and J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 937 (1992).
6. V. Manev, A. Momchilov, A. Nassalevska, and A. Kozawa, *J. Power Source*, **41**, 305 (1993).
7. P. M. Ajayan, O. Stephan, P. Redlich, and C. Colliex, *Nature*, **375**, 564 (1995).
8. K. S. Pillai, F. Krumeich, H. J. Muhr, M. Niederberger, and R. Nesper, *Solid State Ionics*, **185**, 141 (2001).
9. H. X. Li, K. F. Jiao, H. T. Yuan, M. Zhang, J. Guo, L. Q. Wang, M. Zhao, and Y. M. Wang, *Electrochem. Communications*, **8**, 1693 (2006).
10. C. J. Fontenot, J. W. Wiench, M. Pruski, and G. L. Schrader, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 11622 (2000).
11. W. H. R. Shaw and J. Bordeaux, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4729 (1955).
12. J. Subrt, V. Stengl, S. Bakardjieva, and L. Szatmary, *Powder Technology*, **169**, 33 (2006).
13. P. Liu, I. L. Moudrakovski, J. Liu, and A. Sayari, *Chem. Mater.*, **9**, 2513 (1997).
14. H.-K. Park, W. H. Smyrl, and M. D. Ward, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1068 (1995).