

고체 고분자 전해질을 사용한 V_6O_{13} Composite/Li Cell의 충방전 특성

김종욱^o, 유영한^{*}, 정인성, 박복기^{**}, 구활본, 문성인^{***}

전남대학교 전기공학과, *한영공업전문대학 전기과, **전북산업대 전기공학과,
***한국전기연구소 전기재료연구부 전지기술연구팀

Charge/ discharge Properties of V_6O_{13} Composite/Li Cell with Solid Polymer Electrolyte

J. U. Kim^o, Y. H. Yu^{*}, I. S. Jeong, B. K. Park^{**}, H. B. Gu, S. I. Moon^{***}

Dept. of Electrical Eng., Chonnam National Univ.

*Dept. of Electrical Eng., Han Young Technical College

**Dept. of Electrical Eng., Chonbuk sanup Univ.

***Battery Technology Team, Korea Electrotechnology Research Institute

Abstract

The purpose of this study is to research and develop V_6O_{13} composite cathode for lithium thin film battery. V_6O_{13} represents a class of cathode active material used in Li rechargeable batteries. In this study, we investigated cyclic voltammetry and charge/discharge characteristics of V_6O_{13} /SPE/Li cells.

Cyclic voltammogram of V_6O_{13} /SPE/Li cell at scan rate 1mV/sec showed reduction peaks of 2.25V and 2.4V and oxidation peaks of 2.4V and 2.2V. The discharge curve of V_6O_{13} /SPE/Li cell showed 4 potential plateaus. The discharge capacity was decreased in the beginning of charge/discharge cycling. After 8th cycling, the discharge capacity was stable. The discharge capacity of 1st cycle and 15th cycle was 290mAh/g and 147mAh/g at 25°C, respectively.

1. 서론

리튬 이차전지용 정극활물질로 바나듐 산화물계의 연구가 활발히 진행되고있다. 특히 바나듐 산화물계중 V_6O_{13} 은 우수한 전기화학적 특성과 높은 에너지 밀도를 가지고 있다. V_6O_{13} 은 1979년에 Murphy¹⁾등에 의해 처음 연구 되었으며 Abraham²⁾은 둘 또는 세 상의 전이가 방전시 형성됨을 보고 하였고 Koksang³⁾은 6개의 리튬이 가역적으로 반응함을 제시하였다.

이온전도성고분자는 1973년 B. E. Fenton⁴⁾이 처음으로 발견하였으며 1975년 영국의 P. V. Wright⁵⁾가 PEO고분자의 알카리금속염 복합체가 상온에서 이온전도도가

10^{-7} S/cm를 나타낸다는 것을 발표한 이후에 M. B. Armand⁶⁾등에 의해서 PEO based polymer electrolyte를 리튬전지에 이용하기 위한 전도도 및 전기화학적 특성 향상 연구가 수행되었다. 고체고분자전해질(Solide Polymer Electrolyte : SPE)은 고에너지밀도 전지 뿐만 아니라, 이온 센서, 태양전지, 전기변색장치 및 전기화학적 장치 등에도 응용될 수 있어 현재까지 많이 연구해 오고 있는 분야이다.

본 연구에서는 고체고분자전해질 리튬 이차전지의 개발을 위하여 고분자전해질로 poly(ethylene oxide)(PEO)에 리튬염(LiClO₄) 및 가소제(propylene carbonate ; PC, ethylene carbonate ; EC)등을 혼합하여 SPE를 제조하고 V_6O_{13} 에 도전제로 acetylene black(AB)을 혼합한 후에 SPE를 첨가하여 V_6O_{13} composite정극을 제조하고 V_6O_{13} /SPE/Li cell을 구성하여 전기화학적 특성 및 충방전 특성을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 고분자 전해질 필름의 제조

고분자 전해질은 PEO(Mw : 2,000,000 , Aldrich Co.)를 LiClO₄(Aldrich Co.)와 8 : 1의 몰비로 혼합하여 acetonitrile (Aldrich Co.)에 용해시킨후 propylene carbonate(PC, Aldrich Co.)와 ethylene carbonate(EC, Aldrich Co.)를 첨가하여 acetonitrile에 용해시키고 casting하여 12시간 동안 50°C로 진공건조하여 제조하였다. 본 실험은 아르곤 가스 분위기의 glove box내에서 행하였다.

2-2. V_6O_{13} 정극의 제조

에너지 밀도가 높은 것으로 알려진 V_6O_{13} 분말을

NH_4VO_3 (Aldrich Co.)의 열분해법에 의해 합성하였다. NH_4VO_3 를 초고순도 Ar 가스를 5 l/min 속도의 기류하에서 5°C/min 의 승온 속도로 150°C 까지 상승시킨후 2시간 유지시키고 500°C 에서 2시간, 그리고 550°C 에서 1시간 유지시킨 후 Ar 가스 분위기 하에서 서냉시켰다. V_6O_{13} 정극은 정극활물질인 V_6O_{13} 와 도전재인 acetylene black(A.B., Gulf oil Co.)을 균일하게 혼합한 다음 acetonitrile에 용해된 SPE를 $\text{V}_6\text{O}_{13} : \text{A.B.} : \text{SPE} = 50 : 40 : 10$ wt%로 지름이 5mm인 ball로써 균일하게 혼합하였다. 이 혼합물을 Al foil상에 casting하여 V_6O_{13} 정극을 제조하였다. 제조한 V_6O_{13} 정극 필름을 $2\text{cm} \times 2\text{cm}$ 의 크기로 잘라 5 ton/cm^3 의 압력으로 압착하여 사용하였다.

2-3. 형태학 측정

V_6O_{13} 정극의 형태학을 알아보기 위해 philip사의 PW-1830 X-ray회절기를 사용하였다. X-ray는 Ni-filter로 단색화 시킨 $\text{CuK}\alpha$ 선이었으며 이때 전압은 40KV, 주사속도는 $10^\circ/\text{min}$ 이었다.

2-4. Cyclic Voltammetry 및 충방전 특성 측정

제조된 $\text{V}_6\text{O}_{13}/\text{SPE}/\text{Li}$ cell의 전기화학적 특성을 알아보기 위하여 Cyclic Voltammetry를 1.8V~3.0V의 전압 영역으로 scan rate를 1 mV/sec로 하여 행하였다. $\text{V}_6\text{O}_{13}/\text{SPE}/\text{Li}$ cell을 상온에서 0.01mA/cm^2 및 0.02mA/cm^2 으로 60°C 에서 0.02mA/cm^2 의 전류밀도로 상한 전압을 3.0V로 하한 전압을 1.8V로 하여 충방전을 행하였다. 또한 하한 전압을 2.0V 및 2.2V로 하여 충방전을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. $\text{V}_6\text{O}_{13}/\text{SPE}/\text{Li}$ Cell의 순환전위 특성

$\text{V}_6\text{O}_{13}/\text{SPE}/\text{Li}$ cell을 1.8V~3.0V의 전압범위에서 1mV/sec의 주사속도로 3회까지 Cyclic Voltammetry(CV)를 행한 결과 그림 1에 나타내었다. $\text{V}_6\text{O}_{13}/\text{SPE}/\text{Li}$ Cell 구성시 개로 전압(open circuit voltage)은 2.89V 이었다. 그림에서 보듯이 V_6O_{13} 격자내로 리튬이온이 intercalation 될때 전류가 서서히 증가하며 2.4V 영역에서 환원피크가 나타났으며 2.2V 영역에서도 환원피크가 보였다. 3번째 cycle에서는 2.15V의 전압영역에서 환원피크가 크게 나타남을 알수가 있었다. 리튬이온의 deintercalation시는 2.25V와 2.4V 영역에서 산화피크가 나타났다. 이러한 현상들은 V_6O_{13} 에 리튬이온이 intercalation/ deintercalation시 여러단계의 전기화학적 반응을 보임을 알수가 있었다.

3-2. $\text{V}_6\text{O}_{13}/\text{SPE}/\text{Li}$ Cell의 충방전 Cycling 특성

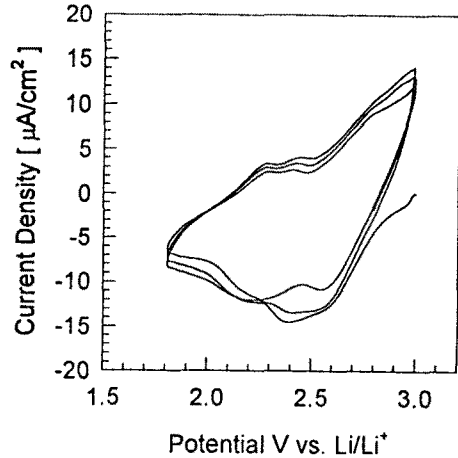


Fig. 1 Cyclic Voltammogram of $\text{V}_6\text{O}_{13}/\text{SPE}/\text{Li}$ Cell at 25°C .
Voltage range : 1.8V ~ 3.0V
Scan rate : 1mV/sec

V_6O_{13} 에 리튬이 intercalation된 $\text{Li}_x\text{V}_6\text{O}_{13}$ 의 이론적으로 가능한 충방전 범위는 $\Delta X = 6$ 이다. 그림 2는 $\text{V}_6\text{O}_{13}/\text{SPE}/\text{Li}$ cell을 25°C 에서 0.02mA/cm^2 의 전류밀도로 상한전압을 1.8V로 행한 충방전 중의 1번째 cycle의 시간에 따른 cell전압을 나타낸 것이다. 리튬이 V_6O_{13} 에 intercalation 될때에 4개의 평탄 영역이 나타났다. 이러한 평탄 영역의 존재로 V_6O_{13} 의 결정이 방전시 4단계의 상전이가 일어남을 알수가 있다. V_6O_{13} 활물질당 1차 방전 용량은 280mAh/g 이었으며 비용량에 대한 이용율은 88%이었다.

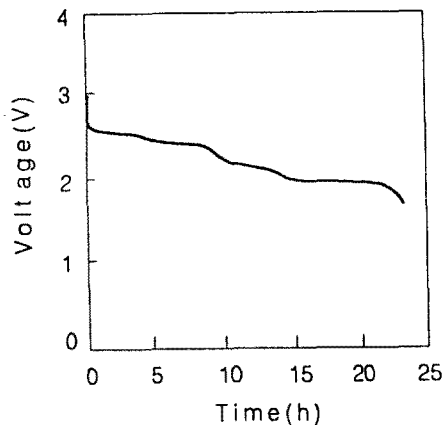


Fig. 2 Discharge curve of $\text{V}_6\text{O}_{13}/\text{SPE}/\text{Li}$ Cell at 25°C .
Current Density : 0.02mA/cm^2
Voltage range : 1.8V ~ 3.0V

V_6O_{13} 활물질의 방전동안의 결정화도를 알아보기 위하여

각각의 전압에서 XRD를 측정한 결과를 그림 3에 나타냈다. V_6O_{13} 에 리튬이 intercalation되는 양이 증가할수록 피크들의 크기가 줄어들었으며 비정질상들로 전이됨을 알수가 있었다. 이러한 상전이는 초기 충방전시 기억적 용량을 감소시킬것으로 판단된다.

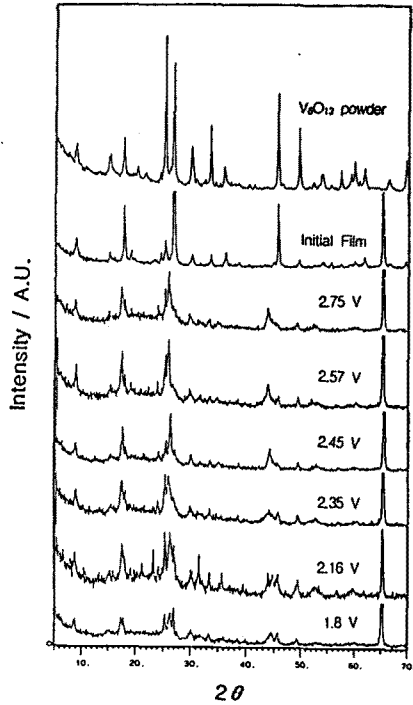


Fig. 3 X-ray diffractograms for the lithium intercalation of V_6O_{13} composite Cathode.

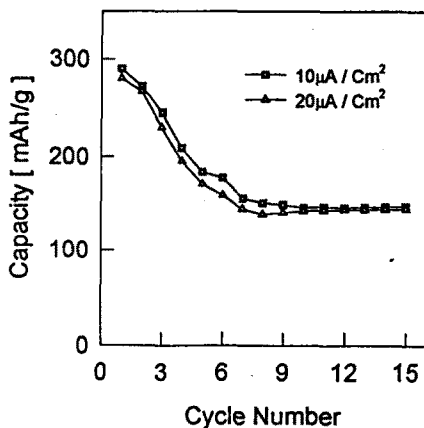


Fig. 4 Specific discharge capacity of V_6O_{13} /SPE/Li cells as a function of current density at 25°C.

그림 4는 상온에서 V_6O_{13} /SPE/Li cell을 $0.01\text{mA}/\text{cm}^2$ 및

$0.02\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 충방전한 결과이다. 충방전 횟수가 증가할수록 점차적으로 용량이 감소하다가 8번째 cycle 이후에서부터 안정화되었다. 전류밀도가 $0.01\text{mA}/\text{cm}^2$ 인 경우에 다소 용량이 증가하였으나 $0.02\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도와 유사한 경향을 보였다. $0.01\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 충방전시 첫번째 방전 용량은 $290\text{mAh}/\text{g}$ 이었으며 15번째 방전 용량은 $147\text{mAh}/\text{g}$ 으로 리튬 2차 전지용 정극활물질로 우수한 특성을 보였다. 충방전 효율도 95%이상이었다.

V_6O_{13} /SPE/Li cell의 전압 영역에 대한 충방전 특성을 그림 5에 나타내었다. 그림에서 보듯이 상한 전압을 3.0V로

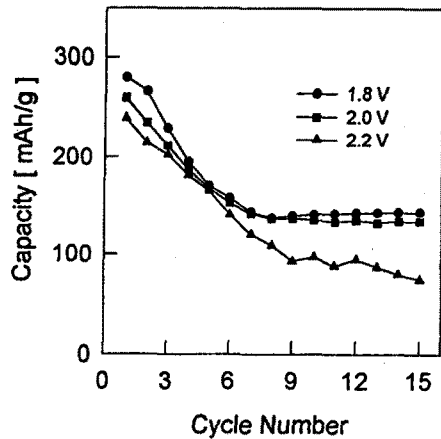


Fig. 5 Specific discharge capacity of V_6O_{13} /SPE/Li cells as a function of voltage range at 25°C.

고정하고 하한 전압을 1.8V, 2.0V 및 2.2V로 각각 충방전 하였을 경우 하한 전압이 1.8V 및 2.0V인 경우는 초기 충방전 cycling시 용량이 감소하다가 8번째 이후에 안정화되는 유사한 특성을 보였으며 비용량에 대한 이용률도 15번째 cycle에서 45% 및 43%이었다. 그러나 하한 전압을 2.2V로 하였을 경우 충방전 cycling시 첫번째 방전 용량이 $240\text{mAh}/\text{g}$ 이었으며 충방전 횟수가 증가할수록 방전 용량이 점차적으로 감소하는 현상을 보였다. 이는 그림 2의 방전 곡선에서 2.15V전압 영역에 나타난 평탄 영역을 포함하지 않는 cycling에 따른 용량 감소 및 cell 내부저항의 증가에 기인한 것으로 보인다. V_6O_{13} /SPE/Li cell의 충방전시 하한 전압을 1.8V~2.0V 영역이 적당하다고 판단된다.

그림 6은 V_6O_{13} /SPE/Li cell의 25°C 및 60°C에서의 충방전시 방전 용량의 변화를 나타낸 것이다. 60°C에서 $0.02\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 충방전시 첫번째 방전 용량은 $298\text{mAh}/\text{g}$ 으로 이론 용량의 94%이었다. 25°C에서의 충방전시보다 충방전 cycling에 따른 용량 감소가 작았으며 안정화 되어진 9번째 cycle의 방전 용량은 V_6O_{13} 활물질당 $220\text{mAh}/\text{g}$ 으로 70%의 이용률을 보였다. 또한 충방전 효율

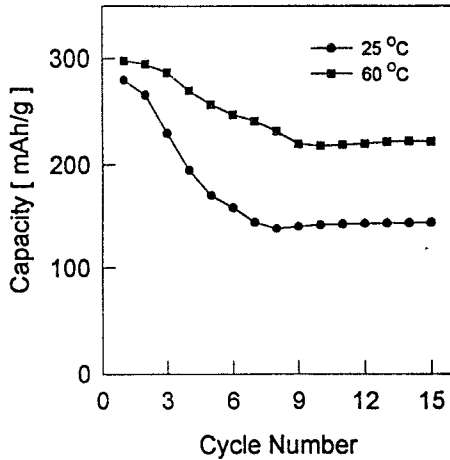


Fig. 6 Specific discharge capacity of V₆O₁₃/SPE/Li cells at 25°C and 60°C.
 Current Density : 0.02mA/cm²
 Voltage range : 1.8V ~ 3.0V

도 98%이상이었다. 온도가 증가함에 따라 V₆O₁₃/SPE/Li cell의 방전 용량이 증가한 것은 SPE 자체의 이온전도가 상승함에 따라 cell 내부저항이 감소하고 V₆O₁₃ composite와 SPE 계면 저항의 감소에 기인하며 V₆O₁₃/SPE/Li cell은 온도 의존성이 큰 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서 제조한 V₆O₁₃/SPE/Li cell의 순환 전위 특성 및 전류밀도, 전압 영역 및 온도에 따른 충방전 특성을 연구한 결과는 다음과 같다.

- 1) V₆O₁₃/SPE/Li cell을 주사속도 1mV/sec, 전위 영역 1.8V ~ 3.0V로 한 CV실험 결과 V₆O₁₃에 리튬 이온이 intercalation/deintercalation시 여러 단계의 전기화학 반응을 보였다.
- 2) V₆O₁₃/SPE/Li cell을 25°C에서 0.02mA/cm²의 전류밀도로 충방전시 1차 방전 용량은 V₆O₁₃ 활물질당 280mAh/g이었으며 용량에 대한 이용율은 88%이었다.
- 3) 60°C에서 0.02mA/cm²의 전류밀도로 충방전시 1차 방전 용량은 280mAh/g이었으며 비용량에 대한 이용율은 94%로 나타났다. 25°C에서의 충방전 cycling보다 용량 감소가 작았으며 안정화되었다. 이는 온도가 증가함에 따라 V₆O₁₃/SPE/Li cell의 방전 용량이 증가한 것은 SPE 자체의 이온전도가 상승함에 따라 cell 내부저항

이 감소하고 V₆O₁₃ composite와 SPE 계면 저항의 감소에 기인하며 V₆O₁₃/SPE/Li cell은 온도의존성이 큰 것으로 생각된다.

Reference

1. D.W.Murphy, P.A.Christian, F.J. Disalvo and J.N. Carides, J. Electrochem. Soc., 126 (1979) 497.
2. K.M. Abraham, J.L. Goldman and M.D. Dempsey, J. Electrochem. Soc., 128 (1981) 2493.
3. R. Koksang, I. Olsen, P.E. Tender, N. Knudsen, D. Fauteux, J. Appl. Electrochem., 21 (1991) 301.
4. B. E. Fenton, J. M. Parker and P. V. Wright, Polymer, 14 (1973) 589.
5. P. V. Wright, Brit. Polymer J., 7 (1975) 319.
6. M. B. Armand, J. M. Chabagno and M. J. Duclot, 2nd Int. Meeting on Solide Electrolytes, St. Andrew, Scotland, (1978) 20.