

# Li/V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 2차전지의 제조 및 특성

## Preparation and Characteristics of Li/V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> Secondary Battery

문성인\*, 오정의덕\*, 도철훈\*, 윤문수\*  
염덕형\*\*, 정복윤\*\*, 박천준\*\*, 윤성규\*\*

\* 한국전기연구소 전기재료연구부  
\*\* 서릉(주) 전지공장 전지개발부

S. I. Moon\*, O. E. D. Jeong\*, C. H. Doh\*, M. S. Yun\*  
D. H. Yum\*\*, M. Y. Chung\*\*, C. J. Park\*\*, S. K. Youn\*\*

\* Electrical Materials Div. Korea Electrotechnology Research Institute  
\*\* Battery R&D Div. Battery Plant, STC Coporation

### ABSTRACT

The purpose of this research is to develop the lithium secondary battery. This paper describes the preparation, electrochemical properties of nonstoichiometric(NS)-V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> and characteristics of Li/V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> secondary battery.

NS-V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> was prepared by thermal decomposition of NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> under Ar stream of 140ml/min~180ml/min flow rate. And then, this NS-V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> was used for cathode active material. Cathode sheet was prepared by compressing the composite of NS-V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, acetylene black(A.B) and teflon emulsion(T.E). Characteristics of the test cell are summarised as follows.

. Oxidation capacity of NS-V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> was about 20% less than its reduction capacity.

. A part of NS-V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> cathode active material showed irreversible reaction in early charge-discharge cycle. This phenomena seems to be caused by irreversible incorporation/discorporation of lithium cation to/from NS-V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> host.

. Discharge characteristics curve of Li/V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> cell showed 4 potential plateaus.

. Charge-discharge capacity was declined in the beginning of cycling and slowly increased in company with increasing of coulombic efficiency.

. Energy density per weight of V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> cathode material was as high as 522Wh/kg~765Wh/kg.

### 1. 서론

최근들어 handphone, video camera 및 computer 등의 각종 정밀 전자기기들의 소형화 및 고성능화에 따라 에너지밀도가 높은 고성능 2차전지가 요구되고 있다. 그러나 현재 사용중인 연축전지나 Ni/Cd 전지 등은 에너지밀도가 낮고 납이나 카드뮴 같은 중금속 공해물질을 사용하기 때문에 환경오염 문제를 지니고 있어 이를 대체할 수 있는 무공해 고성능 2차전지 개발이 절실하다. 약 30여년 전부터 Li전지의 중요성이 강조되어 정.부극활물질 및 전해질 연구를 계속한 결과 현재는 본격적인 개발단계에 왔다. 현재까지 도전성 고분자(polyaniline등)<sup>1)</sup>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2)</sup> 및 LiMO<sub>2</sub><sup>3)</sup>를 정극활물질로 사용한 Li 2차전지가 개발되어 시판중이며 이외에도 도전성 고분자<sup>4)</sup>, TiS<sub>2</sub><sup>5)</sup>, β-MoS<sub>2</sub><sup>6)</sup>, Li V<sub>3</sub>O<sub>8</sub><sup>7)</sup>, LiMO<sub>2</sub><sup>8)</sup> 및 Mo<sub>6</sub>S<sub>8</sub><sup>9)</sup> 등을 정극 활물질로 한 다양한 Li 2차전지가 개발중에 있다. Li 2차전지는 가볍고 에너지밀도가 높으며 자기 방전율이 적어 보존 특성이 우수하고 전압도 높기 때문에 정밀 전기.전자기기의 전원으로 사용은 물론이고 향후 대중화할 경우 전력저장용 및 전기자동차용 전지로도 활용이 기대된다.

본 연구에서는 고용량의 Li 2차전지를 개발하기 위하여 정극활물질로 NS-V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>을 합성하여 cathode sheet를 제조하고 Li 2차전지 test cell을 제작하여 전기화학적 특성과 충방전에 따른 cycling특성, 충방전 용량 및 coulomb 효율 등을 조사하였다.

### 2. 실험

### 2.1. NS-V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>의 제조

본 연구에서는 Li 2차전지의 정극활물질로 에너지 밀도가 높은 것으로 알려진 NS-V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>을 사용하였으며 NS-V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>은 NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>(ammonium vanadate)를 열분해하여 제조하였다. 10) NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 12g을 quartz tube에 넣은 다음 Ar gas(순도 99.995%) 기류(flow rate:140~180ml/min)하에서 열분해하였다. 열처리 조건은 그림 1에 나타낸 바와 같이 초기에는 40°C/min의 승온 속도로 500°C까지 올린 다음 1시간 유지시킨 후 계속하여 온도를 550°C까지 1시간만에 올린 다음 서냉시켰다. 제조된 시편을 꺼낼 때까지 Ar flow는 계속시켰다. 제조된 NS-V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>은 흑청색이었으며 8.8g으로 중량수율은 73.3%였다.

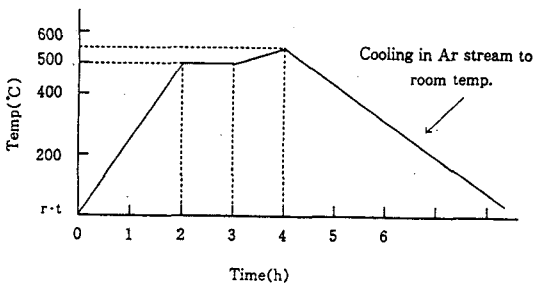


Fig. 1 Thermal decomposition condition of NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> under Ar stream.

### 2.2. NS-V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>의 분석

제조한 NS-V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>분말 및 cathode sheet상으로 제조한 NS-V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> sheet를 SEM으로 관찰하였다. 이때 가속전압은 20kV였으며 filament current는 2.5mA였다.

### 2.3. NS-V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 정극 Sheet의 제조

NS-V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 분말에 A.B(Denka black) 및 T.E(Dupont Co., Teflon 30J)를 혼합하여 sheet로 제조하였다. 먼저 NS-V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 8g과 A.B 1.5g을 mortar에서 균일하게 혼합한 다음 T.E 3ml을 첨가시켜 (V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> : A.B : T.E = 70.6 : 13.2 : 16.2 wt%) 5분간 더 혼합한 다음 twin roller를 이용하여 평균 두께 1.26mm의 sheet상으로 제조하고 200°C에서 진공건조시켰다.

### 2.4. Li/NS-V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> Secondary Battery의 제조

제조된 NS-V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>를 1cm<sup>2</sup>(1cm x 1cm) 크기로 잘라 집전극으로 사용될 Ni plate 위에 올려 놓고 Ni exmet을 spot welding 하여 정극으로 사용하였으며 부극은 Ni plate에 Ni exmet을 먼저 spot welding한 다음 1cm<sup>2</sup> 면적보다 다소 넓은 Li foil을 압착하여 사용하였으며 separator는 Celgard 2400을 사용하였다. 전해액은 1M LiClO<sub>4</sub>/PC, DMB를 사용하였다. 전지

제조에 사용된 정극의 사양을 cell의 예상용량과 함께 표 1에 나타내었으며 그림 2는 전지의 구성을 나타낸 것이다.

Table 1 Specification of NS-V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> and NS-V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> cathode sheet.

Spec. of sheet / Test cell No.	Thickness of cathode sheet (mm)	Weight of cathode sheet (g)	Density of cathode sheet (g/cm <sup>3</sup> )	Weight of NS-V <sub>6</sub> O <sub>13</sub> (g)	Estimated capacity / cell (mAh)	Remarks (Use)
A	1.35	0.182	1.348	0.145	45.4	for CV(Cyclic Voltammetry)
B	1.12	0.183	1.634	0.146	45.7	for Charge/Discharge
C	1.3	1.207	1.556	0.165	51.6	for Charge/Discharge
Ave.	1.26	0.191	1.514	0.152	47.5	

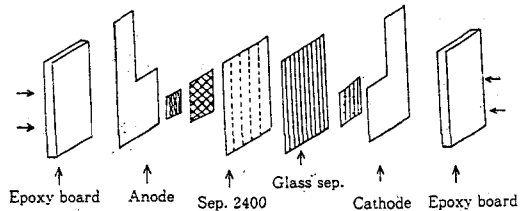


Fig. 2 Composition of Li/V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> unit cell.

### 2.5. Li/V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> Cell의 전기화학적 특성 및 충방전 특성 실험

Li/V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>전지에서의 NS-V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>의 전기화학적 특성은 표 1의 A cell을 이용하여 cyclic voltammetry (CV) 실험을 하였으며 순환 전위 영역은 3.1V~1.8V 주사속도는 2mV/min이었다.

한편 Li/V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 전지의 충방전 특성을 조사하기 위해 표 1의 B와 C cell을 각각 전압범위 3.1V~2.0V, 전류밀도 2mA/cm<sup>2</sup> 및 전압범위 3.1V~1.8V, 전류밀도 1mA/cm<sup>2</sup>의 정전류로 충방전 조건을 달리하여 실험하였으며 충전과 방전 사이는 1시간의 휴지 시간을 두었다.

## 3. 결과 및 고찰

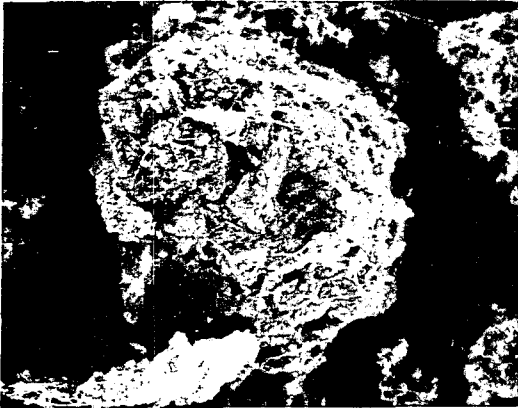
### 3.1. NS-V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>의 SEM 관찰

사진 1에 제조한 NS-V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>의 SEM 사진을 나타내었다. SEM 사진에서 보는 것과 같이 5~15μm 크기의 NS-V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 결정성 입자를 볼 수 있다.

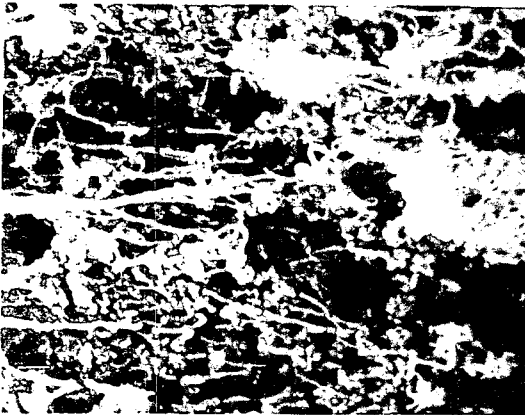


Photo. 1 SEM photograph of NS-V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> powder.  
Magnification ; 1000 x

사진 2는 본 연구에서 제조한 NS-V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>에 A.B 와  
과 T.E를 혼합시켜 제조한 정극 sheet의 SEM 사진이  
다. SEM 사진 (a)에서 NS-V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>의 큰 결정과 A.B가  
섞여있는 것을 볼 수 있으며 가는 fibril구조로 보



(a)



(b)

Photo. 2 SEM photographs of NS-V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> sheet.  
(a) magnification ; 1000 x  
(b) magnification ; 5000 x

이는부분이 binder역할을 하는 T.E이다. 사진 (b)에  
서는 T.E이 그물처럼 엉켜져 있는 구조를 보다 뚜렷  
하게 관찰할 수 있다. T.E가 정극 sheet내에서 끊어  
져 있는 것도 관찰되는 데 이와같은 현상은  
NS-V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 와 A.B을 혼합시킨 다음 T.E를 mortar속  
에서 혼합할 때 부분적으로 불균일하게 혼합되었던지  
twin roller에 의해 sheet상으로 성형될 때 정극 혼  
합물 반죽이 기계적인 stress를 받아 T.E의 fibril  
이 절단 된 것으로 보인다.

### 3.2. Li/V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> Cell의 전기화학적 특성

NS-V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>의 cyclic voltammogram(CV)을 그림 3에  
나타내었다. 제 1 cycle에서 Li이 intercalation  
(환원)됨에 따라 여러개의 peak가 나타나는 것으로  
상전이가 일어 남을 알 수 있다. 산화 용량은 환원  
용량에 비해 약 20%정도 적었으며 cycling을 반복함  
에 따라 산화.환원 용량은 감소하였다. 이로써  
NS-V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>의 초기방전에서는 Li의 intercalation 및  
deintercalation 반응 일부에 비가역적인 현상이 일  
어나고 있음을 알았다.

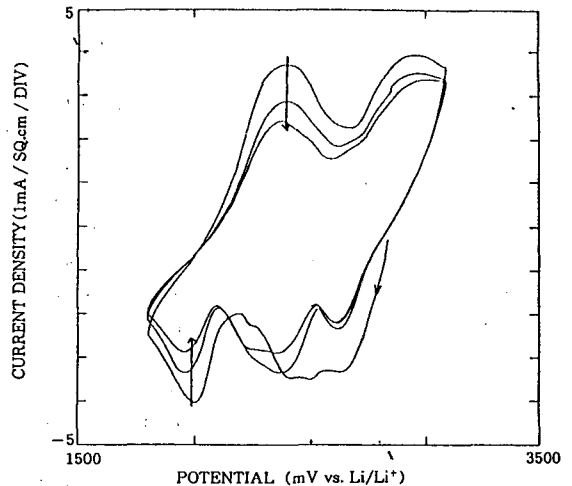


Fig. 3 Cyclic voltammogram of NS-V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> in 1M  
LiClO<sub>4</sub>/PC,DME at 25°C.  
( sweep rate ; 2mV/min, potential range ;  
1.8V~3.1V )

### 3.3. Li/V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> Cell의 충방전 특성

Li/LiClO<sub>4</sub>/PC+DME/NS-V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> cell을 각각 1mA/cm<sup>2</sup>  
의 전류밀도, 3.1V~1.8V의 전위범위에서 충방전 실  
험한 B cell 과 2mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도, 3.1V~2.0V의  
전위범위에서 충방전한 C cell의 결과를 그림 4와 5  
에 나타내었다. 방전과정의 4개의 전위 plateau의  
존재로 미루어 NS-V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>의 결정이 Li incorpora  
tion 에 3단계의 상전이가 일어나고 있음을 알  
수 있었다. 첫번째 충전에서는 방전용량이 약  
79%(C cell)~85%(B cell)정도 충전되어 NS-V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>의

초기 방전 일부가 비가역적임을 알 수 있었으며 이는 전술한 전기화학적 특성(cyclic voltammogram)과 동일하게 해석될 수 있는 것으로 초기 방전반응의 비가역성은 전류밀도와는 무관하게 Li이 NS-V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>에 삽입 및 탈리가 다소 비가역적인 것에 기인하는 것으로 보인다. B cell의 경우 초기 방전용량은 49.6mAh(115mWh)였으며, C cell의 경우 초기 방전용량은 36.7mAh (86.3mWh)였다. 실제로 정극활물질로 들어간 V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>의 증량당으로는 B cell이 264Ah/kg(778Wh/kg), C cell이 177Ah/kg(522Wh/kg)으로 이미 보고된 바 있는 이론에너지밀도 850Wh/kg에 비해서는 약 61-90%에 해당함을 알 수 있었다. 한편 1.8V까지 방전한 B cell은 방전 말기에 급격한 전압 강하가 나타나 방전 하한 전압으로서 그다지 적절하지 않음을 알 수 있었다. 그러나 2mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도로 방전시킨 C cell에 비해서 1mA/cm<sup>2</sup>의 낮은 전류밀도로 방전시킨 B cell을 2.0V까지의 초기방전시 용량만으로 비교해 볼 때 B cell은 239Ah/kg, C cell은 177Ah/kg으로 낮은 전류밀도로 방전했을 경우가 IR drop이 작은 관계로 방전용량이 더 큼을 알 수 있었다.

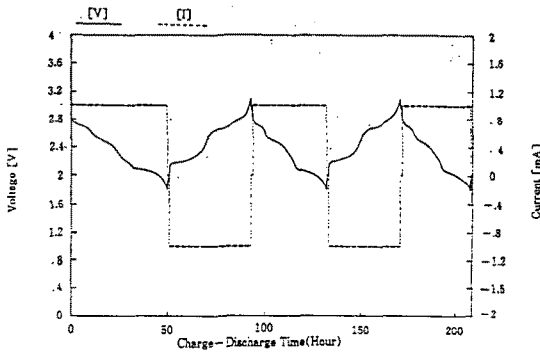


Fig. 4 Galvanostatic charge/discharge characteristics of B cell.  
( current density ; 1mA/cm<sup>2</sup>, potential range ; 1.8V~3.1V )

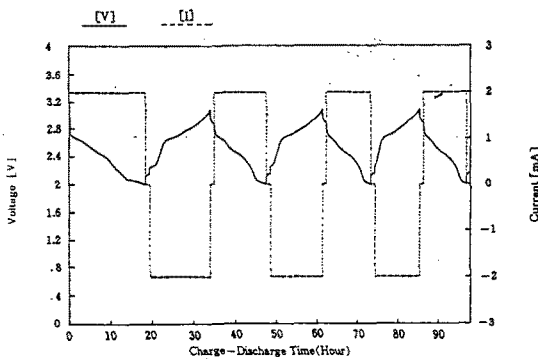


Fig. 5 Galvanostatic charge/discharge characteristics of C cell.  
( current density ; 2mA/cm<sup>2</sup>, potential range ; 2.0V~3.1V )

한편 충방전 cycling에 따른 C cell의 전기적 특성 변화중 최종 전압특성은 그림 6에, 용량변화는 그림 7에, coulomb효율(Ah eff.) 및 에너지효율(Wh eff.)은 그림 8에 각각 나타내었다. 그림 6에서 보는 바와 같이 충방전 cycling이 진행됨에 따라 방전후의 회복 전압은 6번째 cycling 이후 점차 커지며 그림 7에서 나타난 전지 용량은 초기 방전시 36.7mAh에서 감소하다가 충방전 cycling이 계속됨에 따라 10.3mAh까지 15번째 cycle 이후부터는 다소 증가하였다. 이같은 초기의 방전용량 감소는 충방전 cycling 진행에 따라 방전후의 회복전압이 점차 높아지는 데서 알 수 있는 바와 같이 (그림 6) 전지의 내부저항 증가와 관련 지을 수 있으며 15번째 cycle 이후의 용량 증가는 충전전압과 충전후 휴지전압 차이가 점차 좁혀지는 것과 관련이 있는 것으로 보인다. 그리고 전지의 coulomb효율은 충방전 cycling 진행에 따라 다소 불규칙적이긴 하지만 초기의 87.5%에서 100.6%까지 향상되었다.

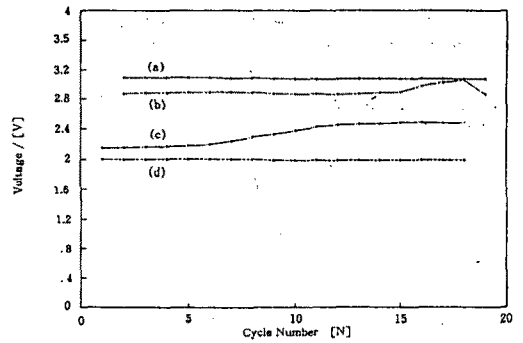


Fig. 6 Voltage characteristics of C cell during charge/discharge cycling.

(a) last charge voltage (b) last rest voltage after charging (c) last rest voltage after discharging (d) last discharge voltage

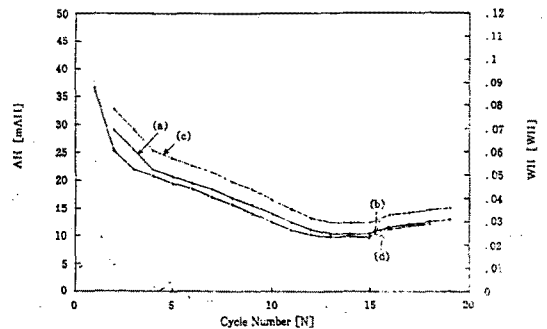


Fig. 7 Variation of the capacity of C cell during charge/discharge cycling.

(a) Charge AH (b) Discharge AH (c) Charge WH (d) Discharge WH

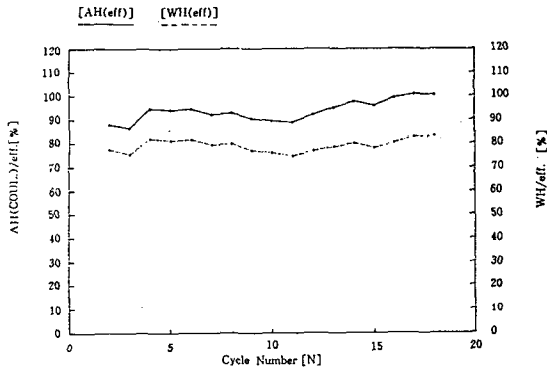


Fig. 8 Variation of the coulombic efficiency and energy efficiency of C cell during charge/discharge cycling.

#### 4. 결론

NS- $V_6O_{13}$ 를 제조한 후 이를 정극활물질로 사용하여 Li/LiClO<sub>4</sub>/PC+DME/ $V_6O_{13}$  cell을 제조한 다음 Li 2차전지 특성을 연구한 결과는 다음과 같다.

1) NS- $V_6O_{13}$ 의 CV 실험 및 Li/NS- $V_6O_{13}$  cell의 충방전 실험으로 초기에는 산화용량은 환원용량에 비해 약 20%정도 작은 결과를 통해 NS- $V_6O_{13}$ 의 초기 반응의 일부는 비가역적임을 알 수 있었다. 이는 Li이 NS- $V_6O_{13}$ 에의 삽입과 탈리가 비가역적인 데서 기인되는 것으로 해석된다.

2) 본 실험에서 제작한 Li/ 2차전지는 초기방전시에 에너지 밀도는  $V_6O_{13}$  단위 중량당 522~765Wh/kg으로 상당히 높았다.

3) 충방전 cycling이 계속됨에 따라 cell의 충방전용량은 점차 감소하다가 15번째 cycle 이후부터 다소 증가하는 것을 알았으며 전지의 coulomb효율은 초기의 87.5%에서 100.6%까지 향상되었다.

#### 참고 문헌

1. T. Matsunaga, H. Daifuku, T. Nakaijima, and T. Kawagoe, Polym. Advan. Tech., 1, 33, 1990
2. N. Koshiba, T. Ikehata, K. Takada, National Tech. Report., 37, 64, 1991
3. T. Nagaura, JEC Battery Newsletter., 2, 17, 1991
4. 문성인, 윤문수, 전기학회 논문지., Vol. 40, No.9 p. 883, 1991
5. K. West, et al., Electrochim. Acta., 28, 97, 1983
6. J. A. R. Stiles, New Mat. & New Process., 3, 89, 1985
7. G. Pistoia, et al., J. Electrochem. Soc., 130, 1225, 1883
8. J. R. Dahn, et al., J. ElectroChem. Soc., 138, 2207, 1991

9. J. A. R. Stiles, J. Power Sources, 26, 233, 1989

10. D. W. Murphy, et al., J. Electrochem. Soc., 126, 497, 1979