

## Li/V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 리튬 폴리머 전지의 성능

김형선 · 조병원 · 윤경석 · 전해수\*

한국과학기술연구원 화공부 · \*고려대학교 공과대학 화학공학과  
(1996년 1월 19일 접수, 1996년 2월 27일 채택)

### The Performance of Li/V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> Lithium Polymer Battery

Hyung-Sun Kim, Byung-Won Cho, Kyung-Suk Yun, and Hai-Soo Chun\*

Div. of Chem. Eng., KIST, Seoul 136-791, Korea

\*Dept. of Chem. Eng., Korea University Seoul 136-701, Korea

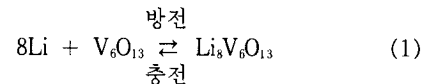
(Received January 19, 1996, Accepted February 27, 1996)

**요 약 :** Li/V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 전지의 성능과 poly(acrylonitrile)[PAN]계 폴리머 전해질의 전기화학적 성질을 조사 하였다. 폴리머 전해질의 이온 전도도는 상온에서  $2.3 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ 를 보였으며 리튬 전극과의 상용성도 우수하였다. 또한 4.3V(vs. Li<sup>+</sup>/Li)까지의 전기화학적 안정성이 있는 것으로 나타났다. Li/V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 전지 반응은 V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 전극과 폴리머 전해질간의 계면 저항이 지배적 이었다. V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>내의 리튬 이온의 확산 계수값은  $2.7 \times 10^{-9} \sim 4.2 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{sec}$ 로 나타났다. V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 활물질의 이용률은 C/8(50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )에서 95% 였으며 C/4(100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )에서는 82%로 각각 나타났다.

**Abstract:** The performance of Li/V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> cell and the electrochemical properties of polymer electrolyte based on poly(acrylonitrile)[PAN] was investigated. The ionic conductivity of polymer electrolyte showed  $2.3 \times 10^{-3} \text{S/cm}$  and the compatibility with lithium electrode was excellent. Also, it showed the electrochemical stability up to 4.3V(vs. Li<sup>+</sup>/Li). The cell reaction of Li/V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> was dominated by the interfacial resistance between V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> electrode and polymer electrolyte. The diffusion coefficient of lithium ion within V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> was  $2.7 \times 10^{-9} \sim 4.2 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{sec}$ . The utilization of V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> active material was 95% at C/8(50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) and 82% at C/4(100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), respectively.

#### 1. 서 론

리튬 2차전지에서 양극 활물질의 충방전 반응은 리튬 이온의 활물질 격자내에서 가역적인 반응에 의존하게 되는데 대표적인 바나듐 산화물계 활물질로는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 등을 들 수 있다. 이 중에서 V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 활물질은 다음과 같은 전지 반응에서 볼 수 있듯이 높은 화학 양론적인 에너지 밀도, 즉 단위 무게당 이론적인 에너지 밀도는 890Wh/kg 이며 단위 부피당 에너지 밀도는 1900Wh/dm<sup>3</sup>의 값을 갖고 있다.



1979년에 Murphy 등[1]에 의해 리튬 2차전지에 이용된 V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에 비교해서 유기용매에 용해되지 않고 더 낮은 전위에서 방전된다. 따라서 자체 방전을 상당히 낮으나 충방전하는 동안에 부피팽창으로 인한 방전용량의 감소가 단점이 되고 있다. LiV<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 전극에 대하여 가역적으로 충방전 될 수 있는 리튬의 수는 많은 논란의 여지가 있으나 일반적으로 6

개의 리튬이 가역적으로 반응하는 것으로 알려져 있다[2]. 구조적으로 V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>내에 삽입된 리튬은 perovskite 같은 공동(cavity)에 위치하게 되며 실질적으로 한 방향(010)으로 전달된다. 따라서 monoclinic 단위 셀에서 b 격자상수의 지속적인 증가가 일어난다. 삽입된 리튬 이온들과 V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 격자간의 상호작용으로 인해 단위전지의 부피팽창은 약 15%로 보고되고 있다[3]. 이것은 V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 활물질간의 전기적인 단절을 촉진시켜 전지의 성능이 감소되는 주요한 원인 중의 하나가 되고 있다.

West 등[4]은 Li/V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 전지의 사이클에 따른 방전용량의 감소를 줄이기 위해서는 개량된 복합양극의 제조기법을 강조하였고 Kocksbang 등[5]은 V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 복합양극과 폴리머 전해질간의 접촉불량으로 인한 계면에서의 저항 증가를 방전용량의 주 감소요인으로 해석하였다.

1978년에 Armand 등[6]에 의해 poly(ethylene oxide)와 리튬염의 착체로 구성된 폴리머 전해질이 처음으로 제시되었다. 그러나 이 전해질은 상온에서의 이온 전도도는 최대 10<sup>-4</sup>S/cm를 유지하나[7] 액체 전해질의 이온 전도도에 비하면 다소 미흡하다. 최근에는 제 3세대 폴리머 전해질로서 가소제를 첨가하여 상온 및 그 이하의 온도에서도 10<sup>-3</sup>S/cm 이상의 높은 이온 전도도를 갖는 젤 형태의 폴리머 전해질이 개발되고 있다. 쌍극자 모멘트를 갖는 poly(acrylonitrile)[PAN], poly(vinylidene fluoride)[PVdF], poly(methyl methacrylate)[PMMA] 등의 폴리머들을 이용한 전해질은 유기용매에 용해된 리튬염이 폴리머 matrix내에 존재하는 형태의 전해질로서 1975년에 Feuillade와 Perche[8]에 의해 처음으로 소개되었다. 이후 PAN계 폴리머 전해질은 Watanabe[9], Abraham 등[10]에 의해 상온에서 10<sup>-3</sup>S/cm 이상의 높은 이온 전도도를 갖는 형태로 발전되어 상온형 리튬 2차전지에 적용할 수 있게 되었다. 그러나 리튬 폴리머 전지는 폴리머 전해질 뿐만 아니라 이를 바탕으로 한 복합 양극의 개발이 전지의 성능을 좌우하는 중요한 변수로 작용하게 된다.

본 연구에서는 완전 고체형 리튬 2차전지의 실용화를 확립하기 위하여 1차적으로 PAN을 matrix로 하는 폴리머 전해질의 전기화학적 특성을 파악하고 V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>을 양극 활물질로 하는 복합 양극의 제조기법을 마련하여 Li/V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 리튬 폴리머 2차전지에 대한 전지 반응 및 충방전 특성을 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 폴리머 전해질의 제조

폴리머 전해질에 사용된 PAN (밀도 : 1.21g/cm<sup>3</sup>, Polyscience)은 비정질상이며 평균분자량은 150,000이다. LiPF<sub>6</sub>(순도 : 98%, Aldrich) 리튬염은 전처리 없이 이용하였다. 젤 형태의 폴리머 전해질을 제조하기 위하여 molecular sieve 5Å로 전처리된 ethylene carbonate(98%, Aldrich), propylene carbonate(99%, Aldrich)가 일정한 비율로 혼합된 가소제에 대하여 일정량의 PAN과 리튬염을 첨가하여 장시간 혼합하였다. 완전히 균일 혼합이 이루어진 후에 120°C까지 서서히 가열하여 녹인 다음, 이를 예열된 stainless steel(SS)판에 붓고 doctor blade를 이용하여 두께 100μm 내외의 폴리머 전해질을 제조하였다. 이상의 모든 실험은 수분이 없는 Ar 가스로 충전된 glove box(VAC, Model : 130-40.20., USA)안에서 실시하였다.

### 2.2. 복합 양극의 제조

V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 복합 양극을 제조하기 위하여 우선 (NH<sub>4</sub>)VO<sub>3</sub> (98%, Aldrich)를 열처리 하여 V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 활물질을 제조하였다. (NH<sub>4</sub>)VO<sub>3</sub> 일정량을 취하여 석영보트에 담고 이를 관형로에 넣은 다음 불활성 분위기를 조성하기 위하여 열처리 전에 미리 1시간 가량 Ar가스로 충전시킨다. 이같은 분위기에서 5°C/min의 느린 승온속도로 500°C까지 올린후 2시간 유지시키고 이 조건에서 다시 550°C까지 올린후 1시간 유지시켰다. 이같은 열처리 후에 Ar 분위기하에서 자연 냉각시키고 순도가 높고 비화학양론적 구조를 갖는 V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 활물질을 얻기위해 석영보트내의 가운데 부분을 시료로 취하여 V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 복합 양극의 활물질로 이용하였다. V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>을 활물질로 하는 복합 양극은 일정량의 도전재(Ketjen Black, Mitsubishi Chemical Co.)와 폴리머 전해질, 접착제[poly(tetrafluoroethylene), Mitsubishi]등을 에틸 알콜 용매에 분산시키고 고속으로 혼합하여 제조하였다. 균일하게 혼합된 용액에 대하여 용매를 증발시키고 Al foil상에 50μm의 두께를 갖는 전극을 제조하였다.

### 2.3. 실험 장치

Fig. 1은 폴리머 전해질들의 이온 전도도를 비롯한 전기화학적 특성을 파악하기 위한 2-전극 시스템 실험

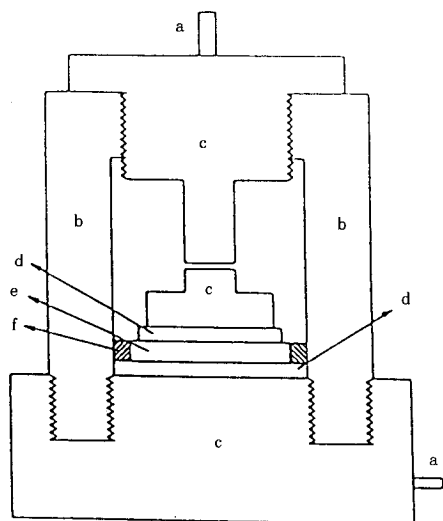


Fig. 1. Two-electrode experimental apparatus.

a : SS terminal    d : electrode  
 b : teflon body    e : polymer electrolyte  
 c : SS body        f : teflon ring

협장치이다. 실린더 형의 이 장치는 위쪽 부분과 아래쪽 부분은 SS 재질로 되어 있으며 가운데 실린더 부분은 전기적인 절연효과를 주기 위해 테프론 재질로 구성되어 있다. Fig. 2는 3-전극 실험장치를 나타낸 것으로써 전체적인 구성 및 재질은 2-전극 실험장치와 유사하나 기준 전극을 설치하기 위하여 실험장치 상단부분에 구멍을 추가로 내어 연결하여 사용하였다.

#### 2. 4. 전해질의 전기화학적 특성 측정

폴리머 전해질의 이온 전도도는 AC impedance 방법으로 측정하였다. AC impedance 측정은 SI 1286 Electrochemical Interface와 SI 1260 impedance/gain phase analyser (Schlumberger)을 이용하였다. 섭동전위는 10mV로 하였으며 주파수 범위는 65kHz ~ 0.1Hz로 설정하였다. 이온 전도도 측정에 사용된 전극은 리튬 전극을 이용하였다. -0.2V ~ 4.5V(vs. Li<sup>+</sup>/Li) 전위 구간에서 Fig. 2와 같은 3-전극 시스템으로 전기화학적 안정성 및 stainless steel(SS) 전극상에서 리튬의 전착-용해 과정을 순환 전위-전류 방법으로 측정하였다. 작업 전극으로는 SS 전극을 사용하였으며 기준 전극 및 상대 전극으로는 두께 125 μm의 리튬(순도 : 99.9%, Cyprus Foote Mineral) 박막 전극이 사용되었다. PAR 173 Potentiostat/

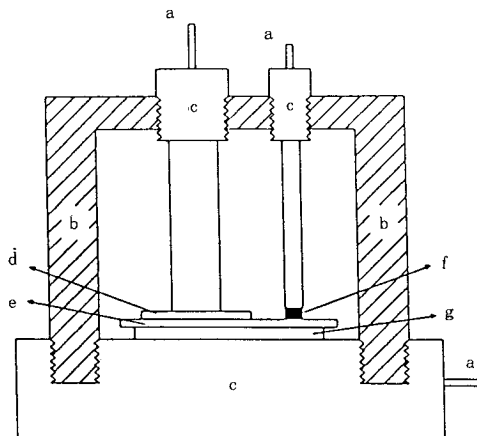


Fig. 2. Three-electrode experimental apparatus.

a : SS terminal        e : polymer electrolyte  
 b : teflon body        f : reference electrode  
 c : SS body            g : counter electrode  
 d : working electrode

Galvanostat와 PAR 175 Universal Programmer를 사용하여 5mV/sec의 주사속도로 전위를 변화시켰으며 기록은 X-Y recorder(type 3036, YEW)를 이용하였다.

#### 2. 5. 전지 반응 및 충방전 실험

3-전극 실험장치를 이용하여 작업 전극으로는 복합 양극, 상대 전극 및 기준 전극은 리튬 전극으로 구성된 Li/polymer electrolyte(PE)/V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 형태의 셀에 대하여 SI 1286 Electrochemical Interface로 분극실험을 실시하였다. 분극조건에 따른 전지반응을 AC impedance 법으로 측정하였다. 폴리머 전해질과 복합 양극간의 계면 특성을 조사하기 위하여 2-전극 시스템으로 V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>/PE/V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 형태의 셀을 조립하여 경시변화에 따른 계면 특성을 AC impedance법으로 측정하였다. 각각의 impedance 측정 조건은 앞에서와 동일하다. 리튬 폴리머 전지의 충방전 실험은 Fig. 2와 같은 장치를 이용하여 정전류 방법으로 실시하였다. 전지의 구성은 Fig. 3과 같다. 전위환계는 1.8V ~ 3.0V로 설정하였으며 이 전지가 충전된 상태로 조립되었기 때문에 첫 싸이클에서는 100% 활물질 이용하고 이후의 싸이클에서는 300mAh/g의 방전용량을 기준으로 충전시간 및 방전시간을 설정하였다.

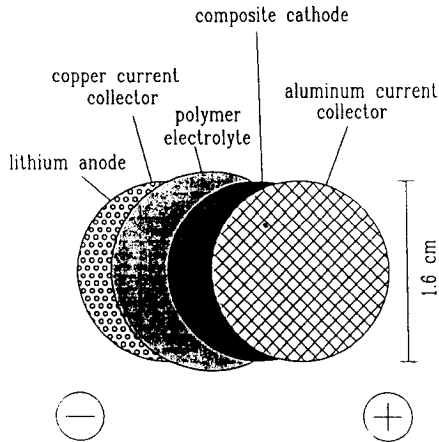


Fig. 3. Schematic diagram of the structure of lithium polymer cell.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3. 1. 이온 전도도 및 계면특성

Fig. 4는 리튬 전극을 이용하여 상온에서 경시변화에 따른 폴리머 전해질의 이온 전도도 및 계면 저항을 OCV(open circuit voltage) 상태에서 측정된 결과이다. 고주파 영역에서(65kHz)에서  $Z'$ 축과 만나는 점이 폴리머 전해질의 저항이며 반원의 크기는 리튬 전극과 폴리머 전해질간의 계면 저항을 나타내고 있는데 이온 전도도는 경시시간에 따라 변화가 없으나 계면 저항값은 계면에 형성된 피막의 상태에 의하여 변화를 나타내고 있다. 전해질의 이온 전도도를 셀 상수값( $0.005\text{cm}^{-1}$ )을 적용하여 계산한 결과,  $2.3 \times 10^{-3}\text{S/cm}$ 의 값을 보였으며 계면 저항은 초기에는 급격히 증가하나 2주 경과후에는  $240\Omega\text{cm}^2$ 의 안정된 값을 보였다. 이온 전도도가 경시시간에 따라 일정하게 유지되는 것은 EC, PC 등이  $240^\circ\text{C}$  이상의 높은 비등점을 갖고 또한 유전상수값이 커서[11] 폴리머 matrix내에 존재하는 액체 전해질이 증발되지 않고 전기화학적 성질을 유지하고 있기 때문이며 계면 저항의 안정화는 피막의 성장이 상대적으로 안정된 반면에 전극과 폴리머 전해질간의 접촉하고 있는 표면적은 더 크게 활성화 되어, 즉 porous 하게 되어 나타난 현상으로 사료된다. 2주후의 impedance 결과는 반원형의 형태에서 약간 벗어난 형태를 나타냄으로써 이같은 설명을 뒷받침 하고 있다.

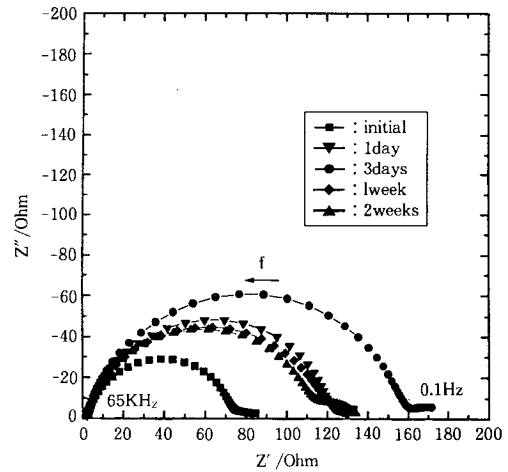


Fig. 4. AC impedance spectrum of Li/PE/Li cell with the passage of time at room temperature.

#### 3. 2. 전위-전류특성

리튬 폴리머 전지는 비교적 높은 전위에서 구동되는 관계로 인하여 이에 부응할 수 있는 전해질은 이와 같은 전위구간에서 열역학적으로 혹은 동력학적으로 안정해야 한다. 전해질을 구성하는 요소가 용매와 리튬염인 점을 감안하면 이들 성분에 대한 전기화학적 안정성은 폴리머 전해질의 안정성 여부와 직결된다고 할 수 있겠다. 이같은 특성을 알아보기 위하여 Li/PE/SS 구성된 셀에 대하여 순환 전위-전류법으로 실험한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 처음에 조립되었을 때 셀의 OCV는 약 3.0V로 측정되었다. OCV로부터 음(-)의 방향으로 -0.2V까지 주사한 다음 방향을 바꾸어 4.5V까지 주사한 결과, 약 1.5V 부근에서 잔류수분의 분해반응이 발생하는 것 이외에 0.8V에서 또 다른 반응이 발생되고 있음을 볼 수 있다. 이것은 SS 전극상에 리튬이 전착되기전에 SS 표면에서 피막을 형성하는 반응으로 추측된다. 피막을 형성시키는데 소모된 전하량은  $24\text{mC/cm}^2$ 으로 나타났다. Meitav 등[12]은 1M의  $\text{LiAlCl}_4\text{-SOCl}_2$  전해액에서 정전류 조건으로 실험한 결과, 적어도  $20\text{mC/cm}^2$ 의 전하량이 피막을 형성하는데 소모된 것으로 보고 하였다. SS 전극상에서 리튬의 용해과정은 전착과정에 비하여 나타난 전류는 작았다. 이것은 피막내에 전기적으로 고립되어 있는 리튬 금속이 용해되지 못했기 때문인데 실제로 이같은 리튬 금속이 전기적으로 연결될때에는 전류가 갑자기 증가하는 현상을 보

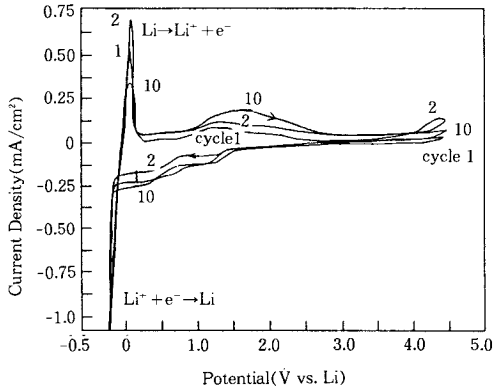


Fig. 5. Cyclic voltammogram of Li/PE/SS cell at room temperature (sweep rate : 5mV/sec, elect. rod area : 2cm<sup>2</sup>).

였다. 리튬의 전착-용해과정은 사이클이 진행됨에 따라 감소되고 있지만 그 과정 자체는 대단히 빠르고 가역적인 것으로 나타났다. 또한 4.5V까지 주사한 결과, 첫 사이클에서는 전해질의 분해반응이 나타나지 않았으며 2 사이클에서는 4.3V까지 감소하였으나 이후 사이클이 계속될수록 분해전위가 증가하여 10 사이클에서는 첫 사이클과 같이 4.5V 이상으로 안정함을 보였다. 일반적으로 EC, PC 등의 ester계 용매들은 ether계 용매에 비하여 높은 결합 에너지를 갖고 있어서 양극 산화에 대한 저항력이 크다. 리튬염에 따른 분해전위의 차이는 Ciemiec 등[13]에 의하면  $\text{LiClO}_4 > \text{LiBF}_4, \text{LiPF}_6 > \text{LiCF}_3\text{SO}_3 > \text{LiAlCl}_4$ 의 순으로 보고한 바 있으며 이는 PAN계 폴리머 전해질에서도  $\text{LiClO}_4$  리튬염을 갖는 전해질이 전기화학적으로 가장 큰 안정성을 갖는 것으로 나타났다[14]. Tarascon 등[15]은  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극에 대하여 같은 리튬일지라도 사용된 용매에 따라 분해전위는 달라지는 것으로 보고한 바 있다. 폴리머 전해질의 경우에 전기화학적 안정성은 리튬염의 격자 에너지 차이에 따라 1차적으로 결정되나 PAN과 리튬염과의 상호작용, 사용된 전극 종류와의 반응여부에 따라 분해전위는 상당히 영향을 받을 것으로 사료된다.

### 3. 3. 전지 반응

Fig. 6은 Li/PE/ $\text{V}_6\text{O}_{13}$  으로 구성된 전지의 순환 전위-전류 특성 곡선을 나타낸 것이다. 주사속도는 1mV/sec로 하였으며 전위 구간은 1.8V~3.0V로 하였다. 이전지는 초기에 조립되었을 때는 3V 내외의

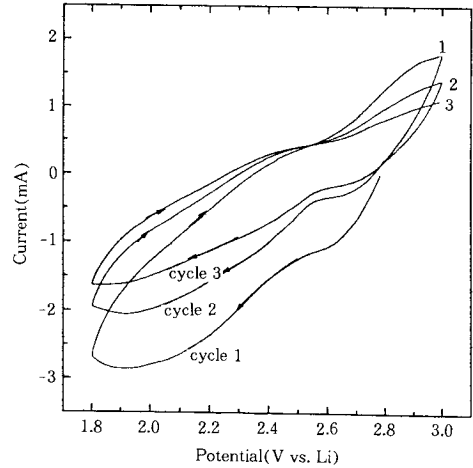


Fig. 6. Cyclic voltammogram of Li/PE/ $\text{V}_6\text{O}_{13}$  cell at room temperature (sweep rate : 1mV/sec, electrode area : 2cm<sup>2</sup>).

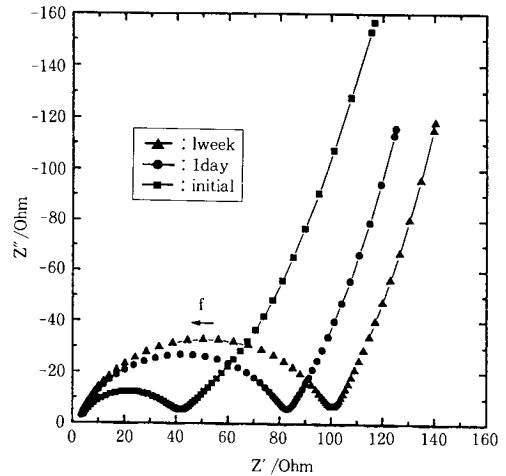


Fig. 7. AC impedance spectrum of  $\text{V}_6\text{O}_{13}/\text{PE}/\text{V}_6\text{O}_{13}$  cell with the passage of time at room temperature.

OCV를 나타내며 충전된 상태이다. 따라서 처음에 1.8V까지 방전한 다음, 다시 3V까지 충전하는 실험을 계속하였다. 방전하는 동안에 전형적인 tunnel 구조 내부로의 삽입 반응이 일어난 것을 볼 수 있다. 즉 단일 반응에 해당되는 분명한 변이점이 확실하게 나타나지 않고 반응의 연속성이 나타나고 있다. 폴리머 전해질의 높은 이온 전도도로 인하여 높은 전류를 나타내고 있으나 사이클이 계속됨에 따라 점차 감소 추

세를 보이고 있다. 이는 V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 전극과 폴리머 전해질 간의 계면 특성에 기인하는 것으로 사료된다. 이에 대한 자세한 특성을 살펴보기 위해 V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>/PE/V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 으로 구성된 셀에 대한 AC impedance spectrum을 Fig. 7에 나타내었다. 고주파 영역에서 나타나는 반원은 경시시간에 따라 증가하고 있는데 이는 폴리머 전해질과 V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 전극간에 형성된 피막이 계속 성장하고 있음을 나타내고 있다. Bruce 등[16]은 poly(ethylene oxide)<sub>20</sub>-LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>/V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 계면에서 형성된 피막은 폴리머 전해질과 V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 전극간의 반응에 의하여 형성된 것으로 보았다. 저주파 영역에서는 물질 전달 영향에 의한 Warburg impedance, Z<sub>w</sub>와 리튬에 대하여 blocking 전극인 V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 전극에 대한 constant phase element(cpe) impedance, Z<sub>cpe</sub>가 각각 나타나고 있다. 이들 값은 각기 다음과 같이 표시된다[17].

$$Z_w = A_w(1-j)\omega^{-1/2} \quad (2)$$

A<sub>w</sub> = Warburg prefactor

ω = angular frequency

$$Z_{cpe} = A_{cpe}\omega^{-m}[\cos(m\pi/2) - j\sin(m\pi/2)] \quad (3)$$

A<sub>cpe</sub> = cpe prefactor

m = cpe exponent

m = 1/2이면 Z<sub>cpe</sub>는 Z<sub>w</sub>가 된다. Nagasubramanian 등[18]은 Randles plot에서 ω<sup>-1/2</sup>에 대한 Z' 과 Z'' 값의 기울기가 다르게 나타나는 것은 표면조도, 리튬염의 양이온과 음이온의 이동도의 차, 불완전한 blocking 전극 등에 의하여 발생한다고 보고 하였으나 아직까지 m 값에 대한 명확한 설명은 확립되어 있지 못한 상태이다.

Fig. 8(a)는 3-전극 시스템으로 구성된 Li/PE/V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 전지의 방전에 따른 AC impedance 결과를 나타낸 것이다. 초기에 조립되었을 때, 즉 3.6V 에서 나타난 V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>/PE 간의 계면저항은 116Ωcm<sup>2</sup>이며 저주파 영역에서는 Z<sub>w</sub>와 Z<sub>cpe</sub> 나타나고 있는데 Z<sub>w</sub> vs. ω<sup>-1/2</sup>, Z<sub>cpe</sub> vs. ω<sup>-m</sup>의 관계로부터 각각의 prefactor를 구한 결과, A<sub>w</sub>는 35Ωsec<sup>-1/2</sup>이며 A<sub>cpe</sub>는 43.35Ωsec<sup>-m</sup>으로 나타났다. 이 전지를 계속 방전한 결과, Z<sub>cpe</sub>와 Z<sub>w</sub>는 나타나지 않고 계면저항은 계속 증가하여 전체 전지반응을 지배하고 있는 것으로 나타났다. 다시 3.01V까지 충전한 결과, Fig. 8(b)와 같이 저주파 영역에서 Z<sub>w</sub>가 나타나고 있으나 V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 전극과 폴리머 전해질의 계면에 형성된 피막의 특성으로 인해 finite

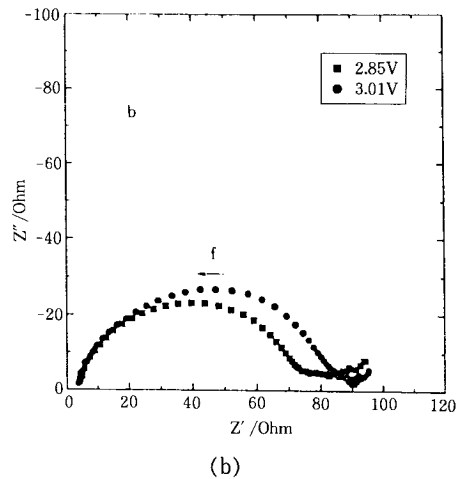
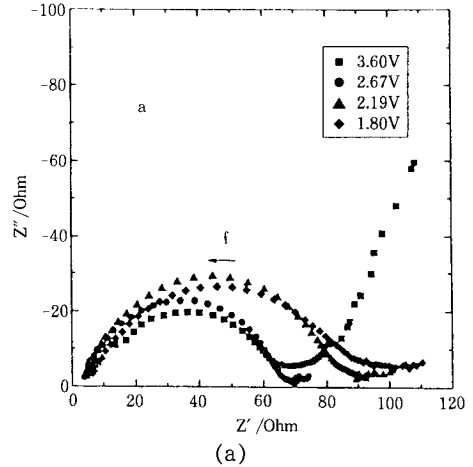


Fig. 8. AC impedance spectrum of Li/PE/V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> cell at various voltage (a : discharge process, b : charge process).

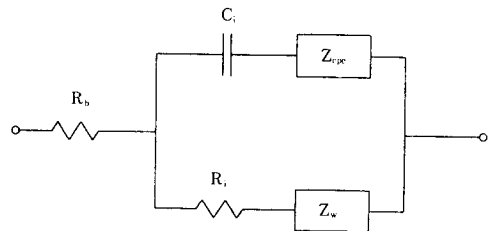


Fig. 9. The equivalent circuit for the whole Li/V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> cell.

-length diffusion 현상은 나타나지 않고 있으며 충전

Table 1. Electrochemical Parameters Obtained from AC Impedance Results at Charge-Discharge Process

process	parameter	Ri ( $\Omega\text{cm}^2$ )	Ci ( $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ )	$A_w$ ( $\Omega\text{sec}^{-1/2}$ )	$A_{cpc}$ ( $\Omega\text{sec}^{-m}$ )	m	$D_{Li}$ ( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )
discharge process							
	3.60V	116	0.67	35.00	43.35	0.7	$2.7 \times 10^{-9}$
	2.67V	121	0.81	—	—	—	—
	2.19V	157	0.98	—	—	—	—
charge process							
	2.85V	147	1.05	10.27	—	—	$3.1 \times 10^{-6}$
	3.01V	164	1.49	8.79	—	—	$4.2 \times 10^{-8}$

시에도 계면 저항이 역시 전지반응을 지배하고 있는 것으로 나타났다. Fig. 9에 전체 전지반응에 대한 등가회로를 나타냈으며 여기서  $R_b$ 는 폴리머 전해질의 저항이고  $R_i$ 와  $C_i$ 는 각각 계면에서의 저항과 capacitance이다. Table 1에 각각의 충방전 조건에 따라 측정된 전기화학적 변수들을 나타내었다.

또한 식(4)를 이용하여 Warburg prefactor와 농도와의 관계로부터 리튬 이온의 확산계수를 산출하는 것이 가능하다.

$$A_w = \frac{RT}{n^2 F^2 A} 2^{1/2} \left( \frac{1}{D_{Li}^{1/2} C_{Li}} \right) \quad (4)$$

여기서  $A$ 는 전극면적이며  $C_{Li}$ (mol/cm<sup>3</sup>)는  $V_6O_{13}$ 의 부피와  $V_6O_{13}$ 내의 리튬의 농도로부터  $\sim 10^{-5}$ mol/cm<sup>3</sup>로 계산된다.  $V_6O_{13}$ 내의 리튬 이온의 확산계수값은 Table 1에서 보는 바와 같이 충방전 중에 변하게 되는데 이는  $V_6O_{13}$  활물질의 결정구조가 변하기 때문이다. West 등[19]은  $V_6O_{13}$  단결정내에서 리튬이온의 확산계수는  $3 \times 10^{-9} \sim 9 \times 10^{-9}$ cm<sup>2</sup>/sec를 갖는 것으로 보고한 바 있으며 Jacobsen 등[20]은 PEO 폴리머 전해질에서 120°C에서 (010)결정면에서는  $3.5 \times 10^{-8}$ cm<sup>2</sup>/sec 이며 (001)면에서는  $4.9 \times 10^{-9}$ cm<sup>2</sup>/sec의 확산계수 값을 갖는 것으로 보고하였다.  $V_6O_{13}$  활물질은 층상구조를 갖는  $LiV_3O_8$ ,  $TiS_2$ 와 같은 활물질과는 달리 perovskite와 같은 공동체들이 서로 연결된 3차원 구조를 갖고 있다. 리튬 이온들이 이같은 공동체를 통과하여 확산 되면서 유용한 자리를 차지하게 되고 이것은 리튬 이온 층간 삽입반응 정도에 따라 확산계수 값을 변화시키게 된다.

### 3. 4. 충방전 특성

Fig. 10은  $Li/V_6O_{13}$  전지의 충방전 속도와 사이클 수에 따른 방전곡선을 나타낸 것이다. C/8(50 $\mu$ A/

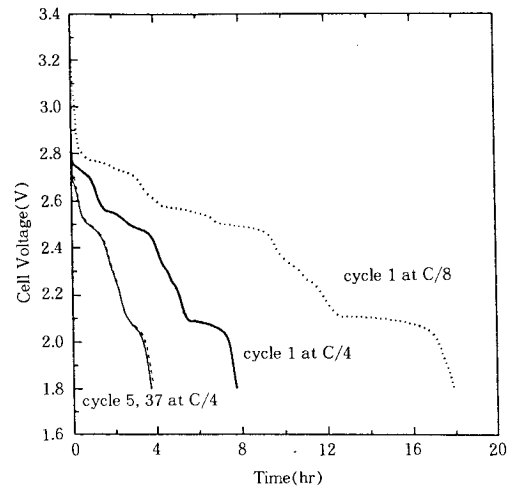


Fig. 10. Voltage profiles of  $Li/PE/V_6O_{13}$  cell with discharge rate at room temperature.

cm<sup>2</sup>)와 C/4(100 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>) 충방전 속도에서 첫 사이클의 방전용량은  $V_6O_{13}$  활물질을 기준으로 이론용량(8Li/V)에 가깝게 도달하였으며 이후의 사이클에서는 5.76Li/V의 방전용량에 해당되는 300mAh/g 용량으로 실험한 결과, Fig. 11에서 보는 바와 같이 각각의 충방전 속도에서 충방전 효율은 99% 이상으로 나타났다. 또한 각각의 충방전 속도에 따른 평탄 전위는 Fig. 10에서 보는 바와 같이 2.75V, 2.55V, 2.15V로 나타났다. 이같은 평탄 전위는  $V_6O_{13}$  격자내에 유용한 자리의 계속적인 채움을 반영하는 것으로 볼 수 있다. C/4 충방전 속도에서는 나타난 곡선은 5번째 사이클과 37번째의 사이클에서 그 모양이 크게 변하지 않았으나 2.15V에 해당되는 평탄전위에 대한 용량은 첫 사이클에 비하여 감소되는 경향을 보였다. 이것은  $V_6O_{13}$  활물질의 초기 상태 결정화도는

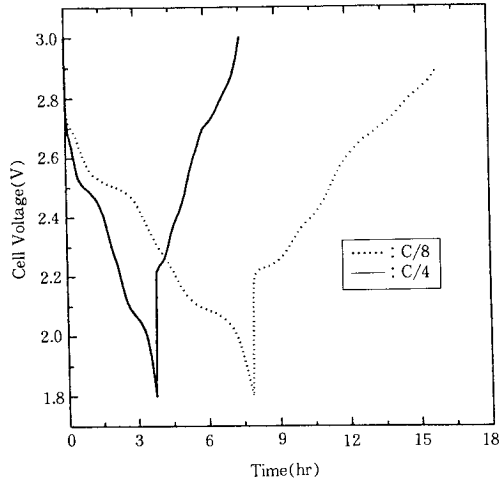


Fig. 11. Voltage profiles of Li/PE/V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> cell with discharge rate at 40th cycle.

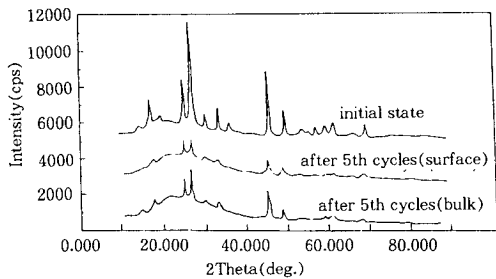


Fig. 12. X-Ray Difrraction patterns of composite V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> electrode before cycle test and after 5th cycle.

Fig. 12에서 보는 바와 같이 사이클이 진행함에 따라 많이 감소되어 이같은 특성이 충방전 곡선 형태에 반영되는 것으로 사료된다. Macklin 등[21]은 PEO를 사용한 V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 복합 양극에서 이와 유사한 현상을 보고한 바 있는데 초기 몇 사이클에서 V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 활물질은 완전히 비정질로 전이되고 PEO에 대한 결정화도만 관측되는 것으로 보고하였다. 본 실험에서는 PAN 폴리머 전해질이 비정질상을 갖는 관계로 인하여 V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>의 결정화도만 관찰되었으며 또한 사이클에 따른 방전용량의 감소변화가 크게 나타나지 않는 것으로 미루어 비정질상으로 전이된 V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 활물질의 가역성은 우수한 것으로 나타났다.

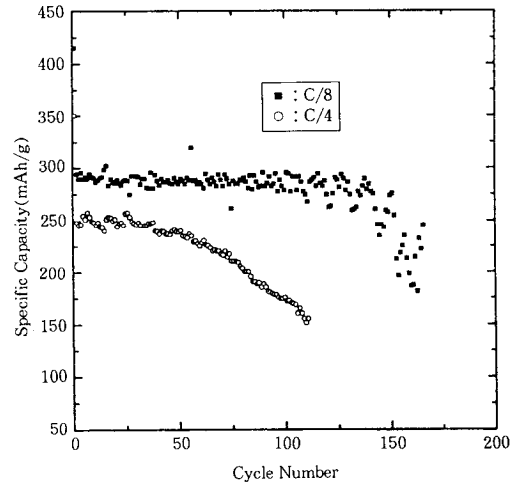


Fig. 13. Cycling performance of Li/V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> cell with charge/discharge rate.

Fig. 13은 충방전 속도에 따른 방전용량을 나타낸 것으로서 C/8의 충방전 속도에서는 설정된 방전 용량의 95% 이상의 이용률을 나타내고 있으나 C/4의 충방전 속도에서는 약 82% 정도의 이용률을 나타내고 있다. 또한 사이클수에 따라 방전 용량이 감소하고 있는데 이는 리튬 층간 삽입 반응의 정도가 감소된 것에 기인하기 보다는 오히려 복합 양극내의 형태학적인 변화로 인하여 V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>/PEO간의 계면 저항이 증가 되었기 때문인 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

PAN계 폴리머 전해질은 상온에서  $2.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 의 이온 전도도를 보였으며 이값은 경시시간에 따라 일정하게 유지되었다. 리튬과의 계면 저항은 초기에는 급격히 증가하나 2주 경과후에는  $240 \Omega \text{ cm}^2$ 으로 안정된 값을 보였다. 또한 4.3V(vs. Li<sup>+</sup>/Li) 까지 전기화학적 안정성을 나타냄으로써 리튬 폴리머 전지에 적용 가능한 것으로 나타났다.

Li/V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 전지 반응은 V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 전극과 폴리머 전해질의 계면 저항에 의하여 지배되는 것으로 나타났으며 충방전 조건에 따라 V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>내의 리튬 이온 확산계수는 다르게 나타났다. V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 활물질의 결정화도는 사이클이 진행됨에 따라 감소하였고 C/8 충방전 속도에서 이용률은 95%, C/4에서는 82%로 각각 나타났다.



## 참고 문헌

1. D. W. Murphy, P. A. Christian, F. J. DiSalvo, and J. N. Carides, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 497 (1979).
2. K. M. Abraham, J. L. Goldman and M. D. Dempsey, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 2493(1981).
3. B. C. H. Steele, G. E. Lagos, P. C. Spurdens, C. Forsythe, and A. D. Foord, *Solid State Ionics*, **9/10**, 391(1983).
4. K. West et al., *J. Power Sources*, **20**, 165(1987).
5. R. Kocksbang et al., *J. Applied Electrochemistry*, **21**, 301(1991).
6. M. B. Armand, J.M. Chabagno, and M. Duchot, "Second International Meeting on Solid Electrolyte", 20-22, St Aadrews, Scotland(1978).
7. H. S. Kim, B. W. Cho, K. S. Yun, and H. S. Chun, *This Journal*, submitted(1995, 12).
8. G. Feuillade and Ph. Perche, *J. Applied Electrochem.*, **15**, 63(1975).
9. M. Watanabe, M. Kanbe, K. Nagaoka, and I. Shinohara, *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, **21**, 939(1983).
10. K. M. Abraham, M. Alamgir, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1657(1990).
11. G. E. Blomgren, "Lithium Batteries", ed. J.P. Gabano, 1, 17, Academic Press, London(1983).
12. A. Meitav and E. Peled, *J. Electroanal. Chem.*, **134**, 49(1982).
13. K. T. Ciemiecki and J. J. Auburn, "Electrochemical Society Proceeding", **pv 84-1**, 363(1984).
14. H. S. Kim, B. W. Cho, K. S. Yun, and H. S. Chun, *J. KICChE*, submitted(1996, 1).
15. J. M. Tarascon and D. Guyomard, *Solid State Ionics*, **69**, 293(1994).
16. P. G. Bruce and F. Krok, *Electrochimica Acta*, **33**, 1669(1988).
17. S. R. Narayanan et al., *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1854(1993).
18. G. Nagasubramanian, A. I. Attia and G. Halpert, *J. Applied Electrochem.*, **24**, 298(1994).
19. K. West et al., *J. Power Sources*, **14**, 235(1985).
20. T. Jacobsen, K. West, B. Zachan-Christiansen, and S. Atlung, *Electrochim. Acta*, **30**, 1205 (1985).
21. W. J. Macklin, R. J. Neat, and S. S. Sandhu, *Electrochimica Acta*, **37**, 1715(1992).