

Li₂O-P₂O₅-V₂O₅ 유리의 결정화에 따른 전기 화학적 특성변화

Crystallization and Electrochemical properties of Li₂O-P₂O₅-V₂O₅ Glasses.

손명모, 이현수, 구할본*, 김상기*

(Myung-Mo Son, Heon-Su Lee, Hal-Bon Gu*, Sang-Ki Kim*)

Abstract

Vanadate glasses in the Li₂O-P₂O₅-V₂O₅ system containing 10mol% glass former, P₂O₅ were prepared by melting the batch in pt. crucible followed by quenching on the copper plate.

We found that Li₂O-P₂O₅-V₂O₅ glass-ceramics obtained from nucleation of glass showed significantly higher capacity and longer cycle life than conventionally made crystalline LiCoO₂, LiNiO₂ and LiV₃O₈.

In the present paper, We describe electro-chemical properties during crystallization process and find the best crystallization condition of Li₂O-P₂O₅-V₂O₅ glass as cathod material.

Li₂O-P₂O₅-V₂O₅ glass-ceramics shows superior rechargeable capacity of 220 mAh/g in the cycling between 2.0 and 3.9V.

Key Words(중요용어) : Li₂O-P₂O₅-V₂O₅ glass-ceramics, cathod material.

1. 서론¹⁾

근간에 노트형 pc, 소형 비디오 카메라, 휴대전화기 등 이동기기의 보급이 급성장하면서 개발 방향도 소형 경량화가 급격히 진행되고 있다.¹⁻⁴⁾

1990년도 이후 등장한 Li ion 이차 전지는 이와 같은 요구에 따른 신형 이차 전지로서 기대되고 있다. Li이온 이차 전지의 정극재료로는 천이 금속원소와 Li복합 산화물이, 부극재료로는 탄소재료가 일반적으로 사용된다. 각각 전기 화학적으로 Li ion의 삽입, 탈리가 가능한 재료를 사용하며, 전해액으로는 비수용매에 Li염을 용해한 용액이 사용되고 있다.⁵⁻⁸⁾ Li전지에 적용되는 각 재료 중에서도 정극재료는 전기량이나 cycle특성등의 기본 성능을 지배하기 때문에 최근에 그 개량이 끊임없이 연구되고 있다. 현재 주로 시판되고 있는 LiCoO₂는 성능이 한계이고 cost가 너무 비싸고 자원이 고갈된 상태이다. 따라서 차세대 정극재료의 등장이 시급한 상태이다. 최근에

Piccioletto, Manev⁵⁻⁹⁾등에 의하여 비정질에 가까운 재료들이 구조적으로 안정하고 cycle특성 및 충방전 용량이 우수한 것으로 판명되고 있다. 특히, 완전비정질의 LiV₃O₈는 확실히 높은 용량과 보다 좋은 rate capability 그리고 결정 LiV₃O₈ 보다 훨씬 긴 cycle특성을 나타낸다고 보고했다.⁷⁻¹¹⁾ 그리고, 유리 용융물 속에 silica와 Alumina와 같은 불활성 핵형성 center를 첨가 시키거나, 보다 효율적인 grinding 기술, 급냉기술에 의한 화학 양론적 조질을 포함한 LiV₃O₈의 성능을 개선하기 위한 여러 가지 제조 방법들이 고안되어 왔다.⁸⁻¹³⁾

본 연구에서는 LiV₃O₈계 비정질을 얻기위하여 Li₂O-V₂O₅계 고전도성 조성으로부터 glass former인 P₂O₅를 첨가시켜 Li₂O-P₂O₅-V₂O₅ 유리를 동판 press에 의한 준급냉법으로 쉽게 만들고 glass matrix로부터 일부 결정화시켜 화학적 안전성을 얻고 LiV₃O₈계 결정을 적절히 석출시켜 cycle특성과 충방전 용량이 우수한 정극재료를 개발했다.

개발된 Li₂O-P₂O₅-V₂O₅ 유리로부터 결정화에 따른 전기화학적 변화를 점검하고 전기 화학적 특성이 가장 우수한 결정화 영역을 찾았다.

대구공업대학 세라믹공학과
(E-mail : smm813@pyunji.taegutech.ac.kr)
*전남대학교 전기공학과

2. 실험방법

2.1 Li₂O-P₂O₅-V₂O₅ 유리의 제조

시판 특급시약 Li₂CO₃, H₃PO₄, V₂O₅를 Table 1과 같은 조성비로 배합하였다.

Table 1. Glass compositions of 시판 특급시약 .

oxide(mol%) sample	Li ₂ O	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅
S-1	20	10	70
S-2	30	10	60

Li₂O · V₂O₅ 유리의 실투를 방지하기 위하여 유리 형성산화물인 P₂O₅를 소량 첨가시켜 본 결과 완전 비정질의 Li₂O-P₂O₅-V₂O₅ 유리를 얻을 수 있었다. 용융물을 동판 프레스법으로 준급냉시켜 박판의 유리 시편을 얻어 130~150℃ 건조로에서 2시간동안 충분히 서냉시켜 열적 응력을 제거하였다. 열분석(DTA) 상에 나타난 결정화 주 peak부근 250℃에서 열처리하여 충방전 시험용 시료로 사용하였다. 수중에 침적시켜 용출시험을 해 본 결과 비정질 시편은 약간의 용출이 일어나나, 결정화 온도에서 2시간 이상 열처리 한 시편은 20시간 이상 침적시켜도 거의 용출되지 않아 내수성이 우수한 것으로 판명되었다.

2-2 X-선 회절분석

열처리시킨 시편의 결정상을 확인하기 위하여 일본 Rigaku사의 X-선 회절분석기를 사용하여 X-선 회절분석을 행하였다. 측정조건을 2θ=10~70° 였고, 주사속도는 2° /min이었다. X-선은 Ni-filter로 단색화시킨 Cu Kα (1.5405Å)선을 이용하였다.

2-3 열분석 실험

Li₂O-P₂O₅-V₂O₅ 유리분말에 대한 결정화 영역 및 열적 특성을 분석하기 위하여 일본 Rigaku사의 시차열분석기(DTA)로 측정하였다. 측정조건 DTA range ±50μV로 하고 승온속도를 10° /min로 하여 상온에서 700℃까지 측정하였다.

2-4 전극의 제조

결정화시킨 Li₂O-P₂O₅-V₂O₅ 유리 분말을 85wt.%, 전도제로 SP270을 10wt.%, 그리고 결합제로 5wt.%의 teflon을 유발에서 균일하게 혼합한 다음, 직경 1cm의 Ni-mesh에 500kgf/cm²의 압력으로 10분 동안 압착하여 제조하였다. 대향 전극은 Li금속을 사용하였으며, 대향 전극의 면적은 2.5cm × 2.5cm로 하여 전지 성능이 정극에 의해 결정되도록 하였다. 전해액으로는 propylene carbonate(pc) 용매에 1MLiClO₄ 전해질을 용해시킨 전해액을 사용하였다.

2-5 전기화학적 특성 실험

Li₂O-P₂O₅-V₂O₅ 결정화유리질 정극활물질의 전기화학적 특성 측정을 위해 아르곤 분위기의 glove box 내에서 구성한 Li₂O-P₂O₅-V₂O₅ glass / Li cell에 의해 2V~3.9V 범위에서 30μV/s로 순환전위 전류 특성 시험을 행하였고, 0.1mA/cm²의 전류 밀도로 충방전 특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 열분석 및 결정구조 분석

Fig. 1은 Li₂O-P₂O₅-V₂O₅ 유리의 열분석곡선을 나타내며, 첫 번째 250℃부근의 발열 peak이 LiV₃O₈ 결정 형성에 따른 peak로 사료된다. 320℃, 510℃부근의 발열 peak도 LiV_xO_y계 결정형성 및 성장으로 생각된다. 570℃, 610℃영역에서 결정의 용융으로 인한 흡열 peak가 나타나는 것으로 판단된다.

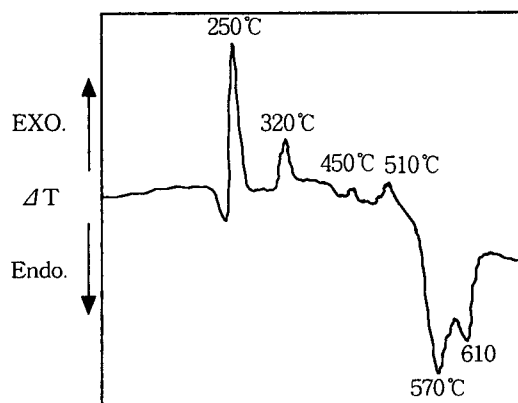


Fig. 1 DTAcurve of Li₂O-P₂O₅-V₂O₅ glass.

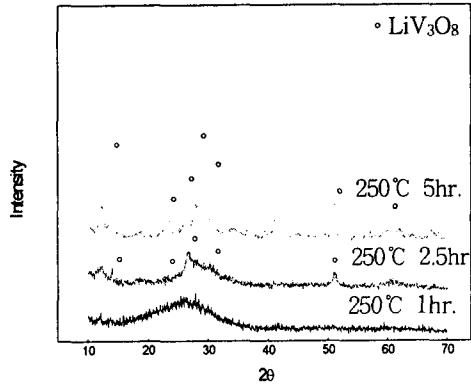


Fig. 2 XRD patterns of $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ glass heat-treated at various temperature.

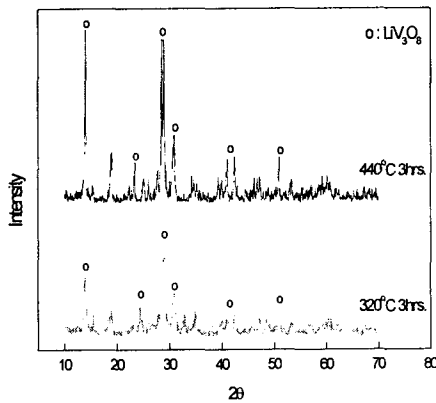


Fig. 3 XRD patterns of $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ glass-ceramics.

Fig. 2는 열분석상의 발열 peak부근에서 열처리한 시편들의 X-선 회절분석 결과이다. 250°C에서 1시간 열처리한 시편의 경우 거의 비정질 상태이나, 250°C에서 2시간 30분 결정화 열처리시킨 시편의 경우 glass matrix내에 미약한 LiV_3O_8 결정을 확인할 수 있었다. X-선 회절강도가 미미한 것으로 보아 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ glass matrix내에 미세한 결정핵 형성으로 생각할 수도 있다. 250°C에서 5시간 열처리시킨 경우 X-선 회절 peak의 강도가 약간 높아진 것으로 보아 결정핵이 결정 성장한 것으로 사료된다. 또한 Fig. 3과 같이 320°C에서 열처리시킨 시편의 경

우 LiV_3O_8 peak의 회절강도가 250°C, 2시간 30분 열처리시킨 시편보다 거의 수배 이상 증가한 것으로 보아 LiV_3O_8 결정이 크게 성장한 것으로 볼 수 있다. 마찬가지로 440°C부근에서 열처리한 경우도 X-선 회절 peak도 강도가 상당히 높은 것으로 보아 과대 결정성장으로 사료된다. 이런 현상을 나중에 전기화학적 특성에 악영향을 준다.

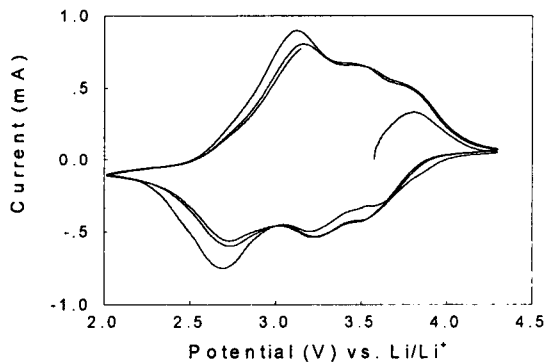
3.2 전기 화학실 특성 측정 결과

Fig. 4는 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ glass-ceramics/Li cell의 순환 전위 전류 곡선을 나타내고 있다. Fig. 4(a)는 250°C에서 2시간 반 동안 결정화시킨 S-2 시편의 순환 전위 전류 곡선으로 2.0~4.2V의 범위에서 각각 3개의 산화, 환원 peak가 보여지는데, 이 범위에서 순환 전위 전류 특성이 가역적임을 나타내고 있다. 따라서 산화, 환원 peak이 대칭적이며, cycle증가에 따른 peak의 위치도 거의 이동하지 않는 것으로 보아 안정된 반응 특성을 보이고 있다. 반면에, 320°C에 3시간 동안 결정화시킨 시편의 경우 Fig. 4(b)와 같이 0.8~3.9V의 범위에서 산화, 환원 peak이 나타나지만 산화 peak의 높이가 낮을 것으로 보아 전극량이 적고 cycle특성이 불안정하고, 산화, 환원 peak의 대칭성도 상당히 결여되어 있고 peak의 위치도 cycle이 진행하면서 약간씩 이동하고 있다. 이와 같은 특성은 충방전 용량이 cycle 진행 횟수에 따라, 상당히 감소 할 것으로 예상된다. 이상 결과는 충방전 시험 결과와 곧 비교되겠지만, Fig. 3에서와 같이 너무 과도한 결정성장의 LiV_3O_8 는 충방전 용량을 떨어뜨릴 것이라는 것을 예측할 수 있다.

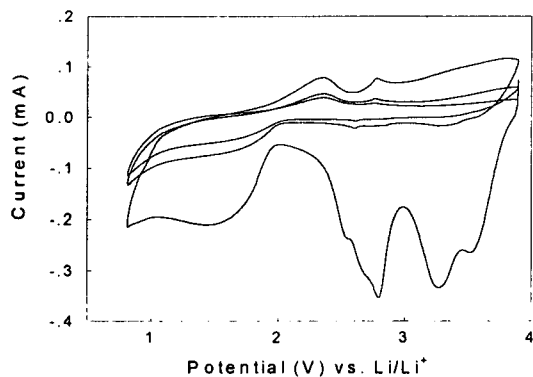
Fig. 5는 S-1과 S-2시편의 열처리 조건에 따른 충방전 용량을 비교한 그림으로 Fig. 2의 결과와 같이 결정핵이 형성된 250°C에서 2시간 30분 열처리한 시편의 경우 초기 충방전 용량은 200mAh/g이상이고, 특히, Li_2O 함량이 30mol%인 S-2시편의 경우 첫 결정화 영역인 250°C에서 2시간 30분 열처리한 경우 220mAh/g의 충방전 용량을 가지며 30cycle까지 10mAh/g정도의 미미한 감소를 가지나 40cycle이상은 거의 변화가 없었다. 그러나, Fig. 6의 시편들은 열처리 시간이 과도하거나 결정화 온도가 320°C, 440°C로 첫 결정화 peak 이후의 재 결정화 영역에서 열처리한 시편들의 경우 Fig. 3의 결과와 같이 과도한 결정성장으로 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ 의 glass matrix는 감소하고 반면에, LiV_3O_8 결정 성장이 증가하여 Li이온의 이동에 장애를 주기 때문에 cycle이 진행되면서 충방전 용량이 급격히 감소하고 있다. 특히, 320°C, 440°C에서 3시간 열처리한 경우 초기 용량의 거의

1/3까지 용량이 급격히 감소하고 있다는 것을 볼 수 있다. 그러나, 250°C에서 5시간 열처리한 S-1 시편의 경우 충방전 용량은 130~140mAh/g 정도이나 cycle이 증가해도 크게 감소는 일어나지 않았다.

상기와 같은 결과로부터 결정핵이 성장하는 초기 결정화 영역에서 2시간 정도 열처리했을 경우 glass matrix내 Li이온의 이동이 가장 용이하여 충방전 용량이 가장 높고 cycle특성은 안정하지만 초기 결정화 영역에서 열처리 시간을 5시간 이상 너무 장시간 결정화시키거나, 재결정화 영역(320°C, 440°C)에서 과도한 열처리는 과도한 결정성장으로 충방전 용량이 떨어지고 cycle특성도 좋지 않았다.



(a)



(b)

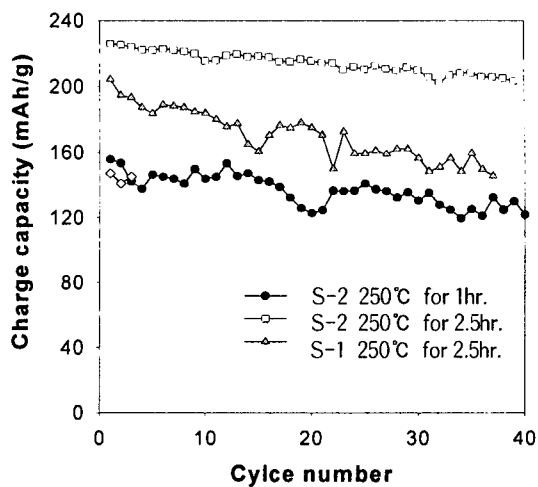
전압영역 : 3.9V~0.8V

scan rate : 0.1mV/S

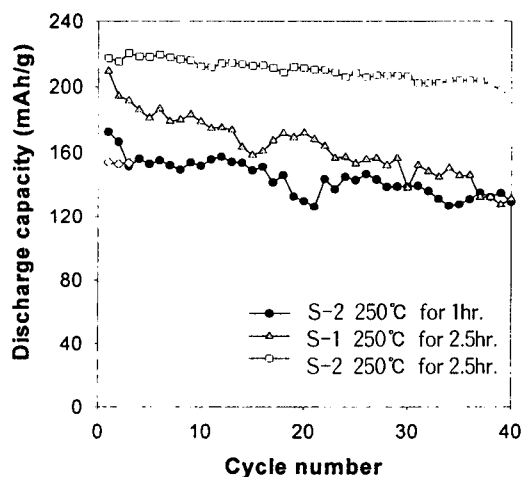
Fig. 4 Cyclic Voltammery of S-2

(a) heat-treatment at 250°C for 2.5hr

(b) heat-treatment at 320°C for 3hr



(a)



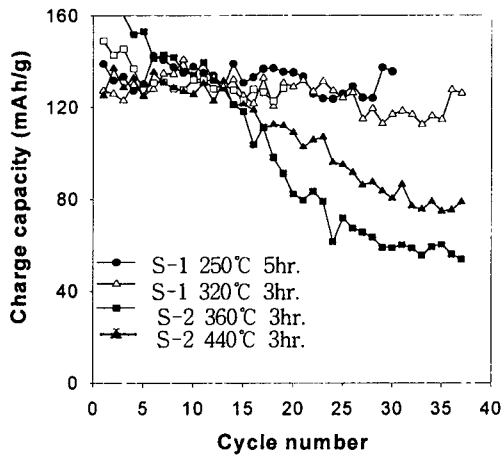
(b)

전압범위 : 2V~3.9V

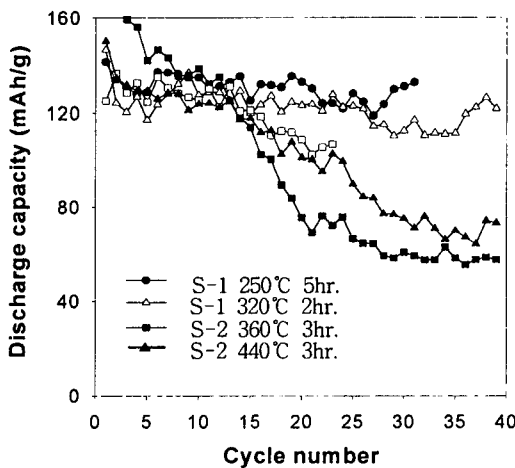
전류밀도 : 0.1mA/cm²

전해액 : 1M LiClO₄/PC

Fig. 5 Charge/discharge Capacity of Li₂O-P₂O₅-V₂O₅ glass-ceramic



(a)



(b)

Fig. 6 Charge/discharge capacity of S-1 and S-2 according to heat-treatment.

4. 결론

- 1) glass former로 P_2O_5 를 소량 첨가함으로써 안정한 $Li_2O-P_2O_5-V_2O_5$ 유리를 준급냉법으로 얻을 수 있었다.
- 2) glass matrix로부터 생성된 LiV_3O_8 결정상이 성장될수록 충방전 용량이 떨어지고 cycle 특성도 불안정하였다.
- 3) 결정화 초기단계인 $250^\circ C$ 부근에서 2시간 30분 정

도 열처리한 시편의 경우 충방전 용량이 가장 우수한 $200\sim 220mAh/g$ 정도의 값을 가졌으며 이 값은 $LiCoO_2$ 의 약 1.5배 이상의 값이다.

참고문헌

- [1] Y.Sakurai and j.Yamaki, J. Electrohem. Soc., 132(2) 512 (1985)
- [2] K.Nassau and D.W.Murphy, J. Non-cryst. Solids, 44, 297 (1981)
- [3] F.Bonino, et al, J. Electrochem. Soc., 135, 12 (1988)
- [4] G.T-K.Fey, W.Li and J.R.Dahn, J. Electrochem. Soc., 14, 2279 (1994)
- [5] G.Pistoia, M.Pasquali, et al, J. Electrochem. Soc., 132, 281 (1985)
- [6] B.Scrosalt, et al, J. Power Sources, 24, 287 (1988)
- [7] L.A.de Picciotto, et al, Solid State Ionics, 62, 297 (1993)
- [8] V.Manev, et al, J. Power Sources, 54, 501 (1995)
- [9] T.Miyazaki, U.S. pat., 5,013,620 (1991)
- [10] R.Koksbang, U.S. pat., 5,326,545 (1994)
- [11] J.Barker and R.Koksbang, Solid State Ionics, 78, 161 (1995)
- [12] S.R.S.Prabaharan, et al, J. Mater. Chem., 7(9), 1791 (1997)
- [13] K.West, B.Zachau-Christiansen, et al, J.Electrochem. Soc., 143(3), 820 (1996)