

## 정극재료용 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ 계 결정화 유리의 전기화학적 특성

### Electro-chemical properties of $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ Glass-ceramics for Cathode

#### Materials

손명모, 이현수, 구할본\*, 김윤선\*

( Myung-Mo Son, Heon-Soo Lee, Hal-Bon Gu\*, Yun-sun Kim\* )

#### Abstract

Vanadate glasses in the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$  system containing 10~20mol% glass former,  $\text{P}_2\text{O}_5$  were prepared by melting the batch in pt. crucible followed by quenching on the copper plate.

We found that  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$  glass-ceramics obtained from crystallization of glass showed significantly higher capacity and longer cycle life than  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$  glass.

In the present paper, We describe electro-chemical properties during crystallization process and find the best crystallization condition of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$  glass as cathod material.

$\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$  glass-ceramics shows superior rechargeable capacity of 220 mAh/g in the cycling between 2.0 and 3.9V.

**Key Words(중요용어) :**  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$  glass-ceramics, cathod material.

#### 1. 서론<sup>1)</sup>

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.<sup>1~5)</sup> 최근에 Picciotto, Manev<sup>5~9)</sup>등에 의하여 비정질에 가까운 재료들이 구조적으로 안정하고 cycle특성 및 충방전 용량이 우수한 것으로 판명되고 있다. 특히, 완전비정질의  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 는 확실히 높은 용량과 보다 좋은 rate capability 그리고 결정  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  보다 훨씬 긴 cycle특성을 나타낸다고 보고했다.<sup>7~11)</sup> 그리고, 유리 용융물 속에 silica와 Alumina와 같은 불활성 핵 형성 center를 첨가 시키거나, 보다 효율적인 grinding

기술, 급냉기술에 의한 화학 양론적 조절을 포함한  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 의 성능을 개선하기 위한 여러 가지 제조 방법들이 고안되어 왔다.<sup>8~13)</sup>

본 연구에서는  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 계 비정질을 얻기위하여  $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ 계 고전도성 조성으로부터 glass former인  $\text{P}_2\text{O}_5$ 를 첨가시켜  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$  유리를 동판 press에 의한 준급냉법으로 쉽게 만들고 glass matrix로부터 일부 결정화시켜 화학적 안전성을 얻고  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 계 결정을 적절히 석출시켜 cycle특성과 충방전 용량이 우수한 정극재료를 개발했다.

개발된  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$  유리로부터 결정화에 따른 전기화학적 변화를 점검하고 전기 화학적 특성이 가장 우수한 결정화 영역을 찾았다.

#### 2. 실험방법

##### 2.1 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ 유리의 제조

시판 특급시약  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ 를 Table 1과 같은 조성비로 배합하였다.

대구공업대학 세라믹공학과

( E-mail : smm813@pyunji.taegutech.ac.kr )

\*전남대학교 전기공학과

Table 1. Glass compositions of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$

oxide(mol.%) sample	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{V}_2\text{O}_5$
	S - 1	20	20
S - 2	25	10	65

$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  유리의 실투를 방지하기 위하여 유리 형성산화물인  $\text{P}_2\text{O}_5$ 를 소량 첨가시켜 본 결과 완전 비정질의  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$  유리를 얻을 수 있었다. 용융물을 동판 프레스법으로 준급냉시켜 박판의 유리시편을 얻어 130~150°C 건조로에서 2시간동안 충분히 서냉시켜 열적 응력을 제거하였다. 열분석(DTA)상에 나타난 결정화 peak부근에서 열처리하여 충방전 시험용 시료로 사용하였다. 수중에 침적시켜 용출시험을 해 본 결과 비정질 시편은 약간의 용출이 일어나나, 결정화 온도에서 2시간 이상 열처리한 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  $2\theta=10\sim70^\circ$  였고, 주사속도는  $2^\circ/\text{min}$ 이었다. X-선은 Ni-filter로 단색화시킨  $\text{Cu K}\alpha$  (1.5405Å)선을 이용하였다.

### 2-3 열분석 실험

$\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$  유리분말에 대한 결정화 영역 및 열적 특성을 분석하기 위하여 일본 Rigaku사의 시차 열분석기(DTA)로 측정하였다. 측정조건 DTA range  $\pm 50\mu\text{V}$ 로 하고 승온속도를  $10^\circ/\text{min}$ 로 하여 상에서 700°C까지 측정하였다.

### 2-4 전극의 제조

결정화시킨  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$  유리 분말을 85wt.%, 전도제로 SP270을 10wt.%, 그리고 결합제로 5wt.%의 teflon을 유발에서 균일하게 혼합한 다음, 직경 1cm의 Ni-mesh에  $500\text{kgf}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 10분 동안

압착하여 제조하였다. 대향 전극은 Li금속을 사용하였으며, 대향 전극의 면적은  $2.5\text{cm} \times 2.5\text{cm}$ 로 하여 전지 성능이 정극에 의해 결정되도록 하였다. 전해액으로는 propylene carbonate(pc) 용매에  $1\text{M LiClO}_4$  전해질을 용해시킨 전해액을 사용하였다.

### 2-5 전기화학적 특성 실험

$\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$  결정화유리질 정극활물질의 전기화학적 특성 측정을 위해 아르곤 분위기의 glove box내에서 구성한  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$  glass / Li cell에 의해 2V~3.9V 범위에서  $30\mu\text{V}/\text{s}$ 로 순환전위 전류 특성 시험을 행하였고,  $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도로 충방전 특성을 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1 열분석 및 결정구조 분석

Fig. 1은  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$  유리의 열분석곡선을 나타내며, S-1과 S-2의 236°C에서의 발열 peak는  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  결정 형성에 따른 peak로 사료된다. 323°C, 334°C에서 각각 나타나는 두번째 발열 peak는  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  결정 성장에 따른 peak이며, 562~590°C부근에서 결정의 용융으로 인한 흡열 peak가 나타나는 것으로 판단된다.

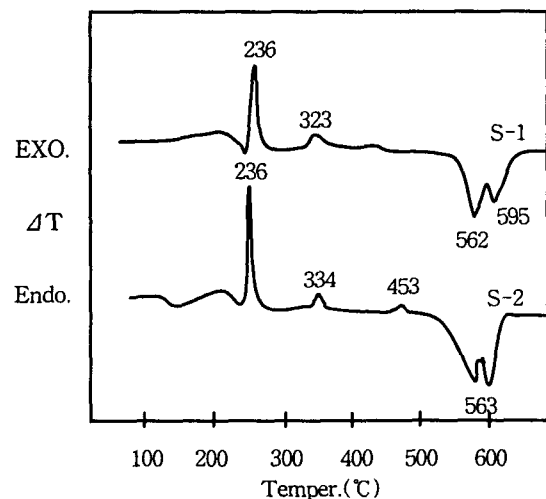


Fig. 1 DTA curve of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$  glass.

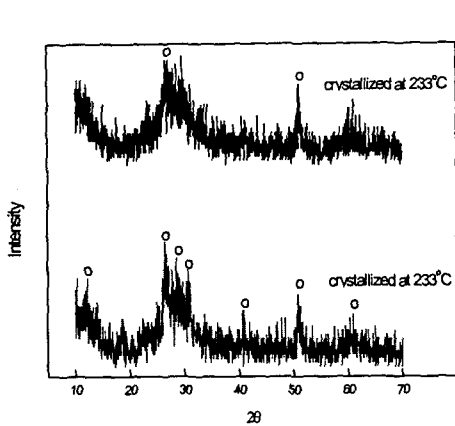


Fig. 2 XRD patterns of S-1 and S-2 glass heat-treated at 233°C.

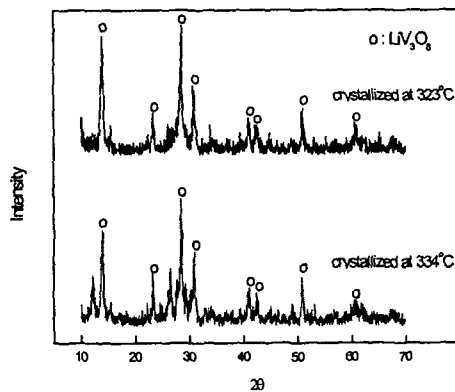
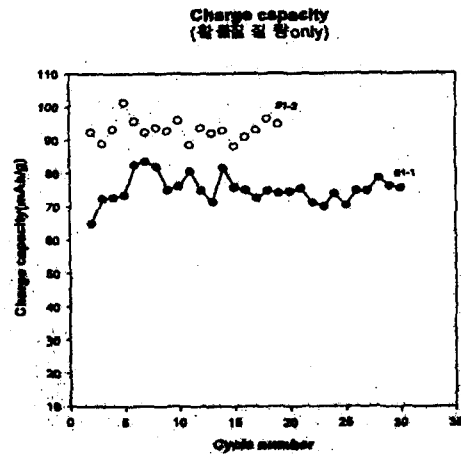
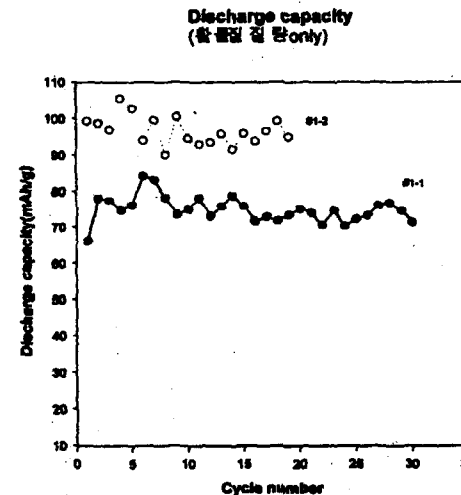


Fig. 3 XRD patterns of S-1 and S-2 glass-ceramics heat-treated at second exotherm peaks.



전압범위 : 0.01V~4.0V  
 전압 분해 : 2 ~ 3.5V  
 전극액 : 1M LiClO<sub>4</sub>/PC  
 Sample : Li<sub>2</sub>O/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 250°C, 3hr  
 S1-1, 1회 열 250°C/Total = 80.15(4wt%) = 0.08(1g) 0.001(1.000g)  
 S1-2, 2회 열 250°C/Total = 87.83(5.2(4wt%)) = 0.08(1g) 0.001(1.000g)  
 Measurement Sample, 10회 정격

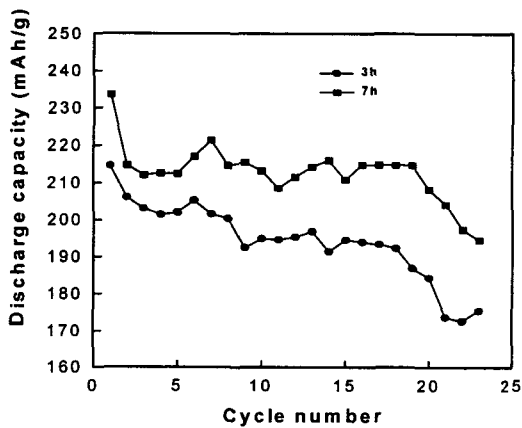
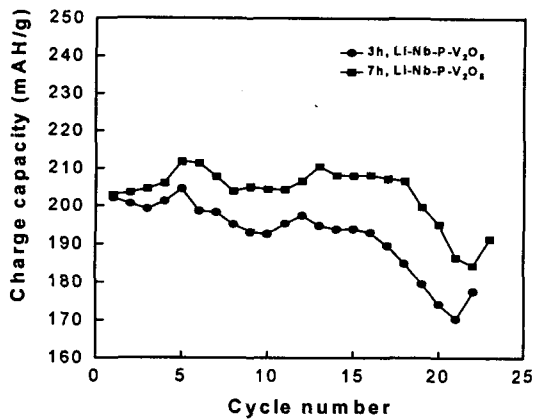
Fig. 4 charge/discharge capacity of Li<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Fig. 2는 열분석상의 발열 peak부근에서 열처리한 시편들의 X-선 회절분석 결과이다. 233°C에서 3시간 열처리한 시편으로 glass matrix내에 미약한 LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 결정을 확인할 수 있었다. X-선 회절강도가 미미한 것으로 보아 Li<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass matrix내에 미세한 결정핵 형성으로 생각할 수도 있다. Fig. 3의 경우 두 번째 발열 peak 부근에서 각각 3시간 이상 열처리시킨 시편들의 XRD결과로 LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>결정이 충분히 결정성장이 된 것으로 사료된다. 이는 나중에 설명되겠지만 보다 안정한 LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 결정을 가진 결정화 유리로 충방전 효율이 높을 것으로 사료된다.

### 3.2 전기 화학적 특성 측정 결과

Fig. 4는 Fig. 2의 X-선회절결과와 같이 결정화 초기단계인 결정핵이 형성된 것으로 생각되는 233°C에서 3시간정도 결정화열처리된 S-1과 S-2시편의 충방전 용량을 측정한 결과로 초기 충방전 용량은 100~150 mAh/g 정도의 미미한 감소를 지나 40 cycle 이상은 거의 변화가 없었다. 이것은 233°C에서

열처리된 시편은 glass matrix로부터 결정핵만 형성된 상태로 충방전 용량은 적지만 cycle의 안정성은 대체로 우수했다. 그러나 Fig. 3의 X-선회절 결과와 같이  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 결정이 충분히 성장되는  $323^\circ\text{C}$ 에서 3시간 이상 열처리시킨 경우 Fig. 5의 결과와 같이 초기에 210 mAh/g이상의 고용량을 가지고 20cycle까지는 대체로 10 mAh/g정도의 편차 범위에서 일정하나 20cycle이후에서는 불안정한 용량을 나타내고 있다.



- 초기 방전 후
- 전류밀도  $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ ,  $2\text{V} \sim 3.9\text{V}$  충방전
- 전해액 :  $1\text{M LiClO}_4/\text{PC}$
- $\text{Li-Nb-P-V}_2\text{O}_5$   $346^\circ\text{C}$  각각 3h, 7h

Fig. 5 Charge/discharge capacity of S-2 glass-ceramics at heat-treated at  $334^\circ\text{C}$ .

#### 4. 결론

- 1) glass former로  $\text{P}_2\text{O}_5$ 를 소량 첨가함으로 안정한  $\text{Li}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5$  유리를 준급냉법으로 얻을 수 있었다.
- 2) glass matrix로부터 생성된  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 의 미미한 결정핵의 생성은 충방전 용량의 cycle 특성에 크게 영향을 주지 못했다.
- 3) 결정성장 단계인  $320^\circ\text{C}$ 부근에서 열처리 결정화시켜 얻어진 결정화 유리의 경우 충방전 용량이  $200 \sim 220 \text{mAh/g}$  정도의 값을 가지나, 장기간에 걸쳐서는 아직 불안정하다..

#### 참고문헌

- [1] Y.Sakurai and j.Yamaki, J. Electrochem. 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)