

Bi₂O₃첨가에 따른 Li₂O-P₂O₅-V₂O₅ 결정화유리의 전기화학적 특성변화

Electrochemical properties of Li₂O-P₂O₅-V₂O₅ Glass-ceramics by Addition of Bi₂O₃

손명모, 구할본*

(Muong-Mo Son, Hal-Bon Gu)

Abstract

Instead of a solution process producing amorphous LiV₃O₈ form, we prepared Lithium vanadate glass by melting Li₂O-P₂O₅-V₂O₅ and Li₂O-P₂O₅-Bi₂O₃-V₂O₅ composition in pt. crucible and by quenching on the copper plate.

From the crystallization of Li₂O-P₂O₅-V₂O₅ and Li₂O-P₂O₅-Bi₂O₃-V₂O₅, we could obtain glass-ceramics having crystal phase, LiV₃O₈ from glass matrix.

The material heat-treated at lower-temperature, 250°C had less crystalline and lower capacity, But the material heat-treated at higher-temperature, 330°C had higher capacity and Li₂O-P₂O₅-V₂O₅ glass-ceramics had higher capacity than Li₂O-P₂O₅-Bi₂O₃-V₂O₅ glass-ceramics

Key Words: Li₂O-P₂O₅-V₂O₅-Glass, crystallization

1. 서 론

최근에 Picciotto, Manev³⁻⁴⁾ 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.³⁻⁷⁾ 그리고, 유리 용융물 속에 silica와 Alumina와 같은 불활성 핵 형성 center를 첨가 시키거나, 보다 효율적인 grinding기술, 급냉기술에 의한 화학 양론적 조절을 포함한 LiV₃O₈의 성능을

개선하기 위한 여러 가지 제조 방법들이 고안되어 왔다.⁶⁻¹⁰⁾ 그러나, 본 연구에 의하면 Li₂O-P₂O₅-V₂O₅ glass 내에 LiV₃O₈ 결정을 일부 석출시키면 보다 안정한 glass-ceramic의 구조를 얻을수 있으며 충방전 용량도 상당히 좋고, 우수한 cycling 특성을 얻을수 있었다.

Li₂O-V₂O₅ glass를 얻기위하여 glass former로 P₂O₅를 사용하여 안정한 Li₂O-P₂O₅-V₂O₅ 유리조성 영역을 찾고 결정화 시켜 glass matrix 내 일부 LiV₃O₈ 결정을 석출시켰다. 또한 Bi₂O₃를 첨가시켜 그 전기화학적 특성을 조사한 결과 오히려 Li₂O-P₂O₅-V₂O₅ 결정화유리 보다 낮은 충방전특성을 얻을수 있었다. 따라서, Bi₂O₃를 첨가한 조성과의 물리적 특성 변화를 조사하였다.

대구공업대학 세라믹신소재과
(E-mail : smm813@ttc.ac.kr)

* 전남대학교 전기공학과

2. 실험 방법

2.1 Li₂O-P₂O₅-V₂O₅ 계유리의 제조

시판 특급시약 Li₂CO₃, H₃PO₄, Bi₂O₃, V₂O₅를 Table 1과 같은 조성비로 배합하였다.

Table 1. Glass compositions of Li₂O-P₂O₅-V₂O₅

| oxide(mol.%) sample | Li ₂ O | P ₂ O ₅ | V ₂ O ₅ | Bi ₂ O ₃ |
|------------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| | S-1 | 30 | 8 | 62 |
| S-2 | 30 | 8 | 60 | 2 |

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 유리시편을 얻어 130~150°C 건조로에서 2시간동안 충분히 서냉시켜 열적 응력을 제거하였다. 열분석(DTA)상에 나타난 결정화 peak부근에서 열처리하여 충방전 시험용 시료로 사용하였다.

2.2 열분석 및 X-선 회절분석시험

Li₂O-P₂O₅-V₂O₅ 유리분말에 대한 결정화 영역 및 열적 특성을 분석하기 위하여 일본 Rigaku사의 시차열분석기(DTA)로 측정하였다. 측정조건 DTA range ±50 μV로 하고 승온속도를 10°/min로 하여 상온에서 700°C까지 측정하였다. 그리고 시편의 결정상을 확인하기 위하여 일본 Rigaku사의 X-선 회절분석기를 사용하여 X-선 회절 분석을 행하였다. 측정조건은 2θ=10~70° 였고, 주사속도는 2°/min이었다. X-선은 Ni-filter로 단색화시킨 Cu K α(1.5405Å)선을 이용하였다.

2.3 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. 전해액

으로는 propylene carbonate(pc) 용매에 1MLiClO₄ 전해질을 용해시킨 전해액을 사용하였다.

2.4 전기화학적 특성 실험

Li₂O-P₂O₅-V₂O₅ 결정화유리질 정극활물질의 전기화학적 특성 측정을 위해 아르곤 분위기의 글로브 박스 내에서 구성한 Li₂O-P₂O₅-V₂O₅ glass / Li cell에 의해 2V~3.9V 범위에서 30μV/s로 순환전위 전류 특성 시험을 행하였고, 충방전 실험은 2V~3.9V 범위에서 0.1mA/cm²의 전류 밀도로 수행하였다. 대향 전극 및 refence 전극은 리튬 금속을 사용하였으며, 리튬 금속의 면적은 2cm×4cm로 하여 일정한 조건을 만들어 주었다. 전해액으로는 1 Mol LiClO₄/PC를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 열분석 및 결정구조 분석

S-1과 S-2의 열분석에 의한 특성치 결과는 표 2와 같다.

표 2. 각 시편의 열분석 특성치

| 특성치 시편 | Ts | Tc1 | Tc2 | Tm |
|-----------|-----|-----|-----|-----|
| S-1 | 224 | 241 | 328 | 562 |
| S-2 | 230 | 242 | 331 | 565 |

표 2의 결과로부터 S-1과 S-2의 첫 결정화온도(TC1)를 240°C 그리고 두 번째 결정화 온도(TC2)를 330°C로 설정하였다.

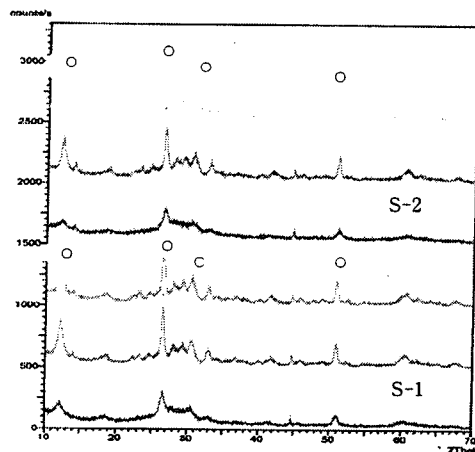


그림 1. 각 시편의 X-선 회절분석도

- S-2, 330°C for 5hr
- S-2, 330°C for 3hr
- S-2, 240°C for 3hr
- S-1, 330°C for 5hr
- S-1, 330°C for 3hr
- S-1, 240°C for 3hr

그림 1은 열분석상의 발열 피크부근에서 열처리한 시편의 X-선 회절분석 결과이다.

경우 유리질내의 미약한 $Li_xV_3O_8$ 결정을 확인할 수 있으나, LiV_3O_8 피크 위치에서는 약간 벗어나 있다. 그러나 240°C에서 5시간 열처리한 시편의 경우 LiV_3O_8 결정이 충분히 성장되었다. 또한 390°C에서 3시간 열처리 시킨 시편의 경우 LiV_3O_8 결정이 최대로 성장된다고 볼 수 있다.

상기의 X-선 회절상의 결과를 기초로 충방전 특성을 비교해 볼 것이다.

3.2 전기 화학적 특성 측정 결과

그림2는 $Li_2O-P_2O_5-V_2O_5$ 유리의 각 열처리 조건에서 cycle 회수에 따른 충방전 변화를 도시한 그림으로 그림 1의 결과와 같이 LiV_3O_8 결정이 성장할수록 전체적인 충방전효율이 높게 나타나고있다.

특히, 거의 비정질에 가까운 240°C에서 3시간 열처리시킨 경우 초기 방전효율이 190mAh/이였으나, 330°C에서 5시간 열처리시켜서 LiV_3O_8 결정이 균일하게 성장된 단계에서는 240mAh/g이라는 높은 효율을 나타내고 있다. 그리고 거의 20cycle 까지의 충방전 효율은 초기와 거의 변화가 없는 안정한 값을 유지하고있는 것으로 보아 $Li_2O-P_2O_5-V_2O_5$ 결정화 유리의 경우 비교적 안정한 전기적 특성을 갖고 있다고 볼 수 있다.

그림3은 Bi_2O_3 가 첨가된 $Li_2O-P_2O_5-Bi_2O_3-V_2O_5$ 유리의 각 열처리 조건에서 cycle회수에 따른 충방전 변화를 도시한 그림으로 그림1의 결과와 같이 LiV_3O_8 결정이 균일성장된 330°C에서 5시간 열처리한 시편의 가장높은 충방전 효율을 가지나 330°C에서 3시간 열처리한 시편과는 거의 효율면에서 차이가 나타나지 않고 있다. 이것은 Bi_2O_3 가 오히려 LiV_3O_8 결정성장에 장애요인이 되는 것이 아닌가 판단된다. 그림1의 X-선 회절에서 peak상의 거의 변화가 없고 충전효율역시 거의 같다고 볼 수 있다. 그리고 전반적으로 Bi_2O_3 가 첨가된 유리가 $Li_2O-P_2O_5-V_2O_5$ 유리보다 330°C에서 5시간 결정화 시킨 경우 충방전효율이 30~40mAh/g나 낮은값을 나타내고 있다. 이것은 $Li_2O-P_2O_5-V_2O_5$ 조성이 오히려 glass matrix로부터 LiV_3O_8 결정의

석출이 용이하고 충방전시 ion의 이동이 보다 용이한 것이 아닌가 사료된다. 그러나, 20cycle까지의 효율의 안정성은 거의 변화없이 안정하였다.

이는 LiV_3O_8 결정보다는 LiV_3O_8 비정질 유리가 가역성이 좋고 사이클에 따른 용량 감소가 적다는 Manev, West의 결과와 상반되어 보다 구조적 분석을 필요로 한다.

Li-P-V

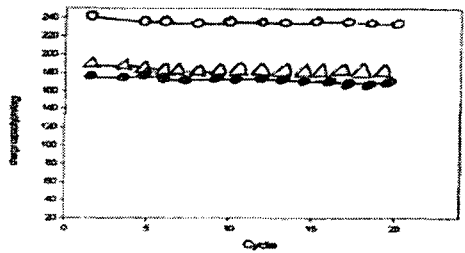
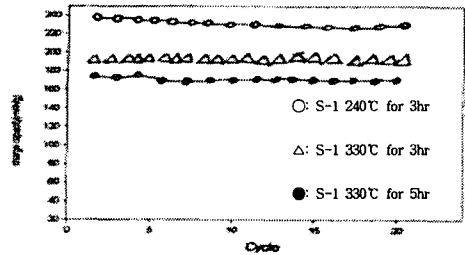


그림 2. $Li_2O-P_2O_5-V_2O_5$ 결정화 유리의 충방전 특성

Li-P-Bi-V₂O₅

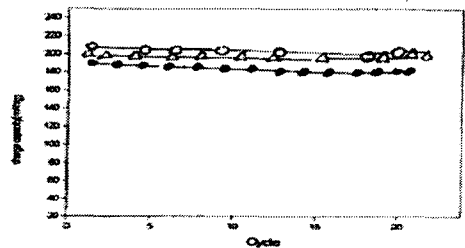
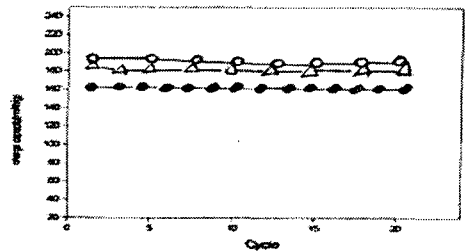


그림 3. $Li_2O-P_2O_5-Bi_2O_3-V_2O_5$ 충방전특성

4. 결 론

$\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ 계 결정화 유리질 정극활 물질에 대한 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5/\text{Licoll}$ 의 전기화학적 특성을 연구한 결과는 아래와 같다.

- 1) $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ 유리가 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ 유리보다 glass matrix로 부터의 LiV_3O_8 결정석출이 보다 용이하고 충방전 효율이 더 높았다.
- 2) 모든결정화 유리 시편은 20cycle까지의 충방전 효율의 감소가 거의 미미한 것으로 보아 cycle 특성이 비교적 일정한 편이다.
- 3) $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ 결정화 유리의 330℃, 5시간 열처리한 경우의 방전 효율은 240mAh/g의 높은 값을 가졌다.

참고 문헌

- [1] Y.Sakurai and j.Yamaki, "V₂O₅-P₂O₅ Glasses as Cathode for Lithium Secondary Battery" J. Electrochem. Soc., 132(2) 512~13 (1985)
- [2] 신웅선, 박인식, 김선재, 박성, "고효율 고체산화물 연료전지 개발을 위한 자발 착화 연소합성법과 고상 반응법에 의한 La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 양극 재료 제조 및 물성에 관한 연구", 전기전자재료학회지, 10(2), 141~149 (1997)
- [3] 정인성, 구할본, "용매로써 물을 사용한 Sol-Gel 법에 의해 제조된 LiMn₂O₄ 정극활물질의 전기화학적 특성", 전기전자재료학회지, 12(3), 229~235 (1999)
- [4] S.R.SPrabakaran, M.S.Michael, S.Radhakrishna and C.Julien, "Novel low-temperature synthesis and characterization of LiNiVO₄ for high-voltage Lithium batteries", J.Mater.Chem., 7(9), 1791 (1997)
- [5] R.Koksbang, "Method of Making Lithium Battery Electrode Compositions", U.S pat.,5,326,545(1994)
- [6] J.Barker and R.Koksbang, "Temperature dependency of electrochemical lithium insertion in V₆O₁₃", Solid State Ionics 78, 161~167 (1995)
- [7] G.Pistoia, M.Pasquali, M.Tocci, R.V.Moshtev and V.Maner, "Li/Li_{1+x}V₃O₈ Secondary Batteries :III. Further Characterization of the Cycling Behavior", J.Electrochem.Soc., 132(2), 281 (1985)