

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

Electrochemical Properties of $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ Glass-ceramics for Cathode Material

손명모*, 이현수*, 김종욱*** 김윤선**, 구할본**

(Myung-Mo Son*, Heon-Soo Lee*, Jong-Uk Kim***, Yun-Sun Kim**, Hal-Bon Gu**)

Abstract

Vanadate glasses containing 10~20mol% glass former, P_2O_5 were prepared by melting the batch in platinum crucible and quenching on the copper plate.

$\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ glass-ceramics having LiV_3O_8 were obtained by heat-treatment of its glass in crystallization temperature. The glass-ceramics showed significantly good capacity and long cycles life according to heating condition.

In this paper, we described electrochemical properties during crystallization process and found the best crystallization condition of $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ glasses as cathode material.

$\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ glass-ceramics heat-treated at 233°C for 3 hours showed good rechargeable capacity of 220 mAh/g in the cycling range between 2.0 and 3.9 V.

Key Words : Crystallization, $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ Glass-ceramics, Cathode material

1. 서론

Li이온 이차 전지의 정극재료로는 천이 금속원소와 Li복합 산화물이, 부극재료로는 탄소재료가 일반적으로 사용된다. 각각 전기 화학적으로 Li 이온의 삽입, 탈리가 가능한 재료를 사용하며, 전해액으로는 비수용매에 Li염을 용해한 용액이 사용되고 있다[1-5]. Li전지에 적용되는 각 재료 중에

서도 정극재료는 전기량이나 싸이클 특성등의 기본 성능을 지배하기 때문에 최근에 그 개량이 끊임없이 연구되고 있다. 현재 주로 시판되고 있는 LiCoO_2 는 성능에 한계가 있으며, 너무 비싸고 Co의 자원이 점차 고갈되고 있는 상태이다. 따라서 차세대 정극재료의 등장이 시급한 상태이다. 최근에 Pistoia, Manev[5-9]등에 의하여 비정질에 가까운 재료들이 구조적으로 안정하고 사이클 특성 및 충방전 용량이 우수한 것으로 판명되고 있다. 특히, 완전비정질의 LiV_3O_8 는 확실히 높은 용량과 보다 좋은 Rate capability 그리고 결정 LiV_3O_8 보다 훨씬 긴 사이클 특성을 나타낸다고 보고했다[7-11]. 그리고, 유리 용융물 속에 Silica와 Alumina와 같은 불활성 핵형성제를 첨가시키거나, 보다 효율적인 분쇄 기술, 급냉 기술에 의한 화학양론적 조절을 포함한 LiV_3O_8 의 성능을 개선하기 위한 여러 가지 제조 방법들이 고안되어 왔다

* : 대구공업대학 세라믹신소재과
(대구시 달서구 본동 831,
Fax : 053-622-2521
E-mail : smm813@ttc.ac.kr)

** : 전남대학교 전기공학과

*** : 전북대학교 전자정보사업단
2001년 2월 13일 접수, 2001년 3월 12일 1차심사완료
2001년 5월 24일 2차심사완료, 2001년 6월 14일 3차
심사완료

양론적 조절을 포함한 LiV_3O_8 의 성능을 개선하기 위한 여러 가지 제조 방법들이 고안되어 왔다 [8-15].

본 연구에서는 LiV_3O_8 계 비정질을 얻기 위하여 $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ 계 고전도성 조성으로부터 유리 형성 산화물인 P_2O_5 를 첨가시켜, 동판 프레스법에 의한 준급냉법으로 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ 유리를 만들고 유리질로부터 일부 결정화시켜 화학적 안정성을 얻고, LiV_3O_8 계 결정을 적절히 석출시켜 사이클 특성과 충방전 용량이 안정한 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 안정한 결정화 영역을 찾았다.

2. 실험 방법

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

시판 특급시약 Li_2CO_3 , H_3PO_4 , V_2O_5 를 표 1과 같은 조성비로 배합하였다.

표 1. $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ 유리 조성비.

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	Li_2O	P_2O_5	V_2O_5
S - 1	20	20	60
S - 2	25	10	65

$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ 유리의 실패를 방지하기 위하여 유리 형성산화물인 P_2O_5 를 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 $130\sim 150^\circ\text{C}$ 건조로에서 2시간동안 충분히 서냉시켜 열적 응력을 제거하였다. 열분석(DTA)상에 나타난 결정화 피크 부근에서 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 좋은 것으로 판명되었다.

2.2 X-선 회절분석

열처리시킨 시편의 결정상을 확인하기 위하여 일본 Rigaku사의 X-선 회절분석기를 사용하여 X-선 회절분석을 행하였다. 측정조건은 $2\theta=10\sim 70^\circ$ 였고, 주사속도는 $2^\circ/\text{min}$ 이었다. X-선은 Ni-filter로 단색화시킨 $\text{Cu K}\alpha$ (1.5405\AA)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 시차열분석기(DTA)로 측정하였다. 측정조건은 DTA range를 $\pm 50\mu\text{V}$ 로 하고 승온속도를 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하여 상온에서 700°C 까지 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 Li급속을 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 Mol. LiClO_4 전해질을 용해시킨 전해액을 사용하였다.

2.5 전기화학적 특성 실험

$\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ glass 정극 활물질의 전기 화학적 특성 연구를 위해 아르곤 분위기의 글로브 박스내에 구성된 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ glass/Li cell에 의해 $2\sim 3.9\text{V}$ 범위에서 $30\mu\text{V}/\text{s}$ 로 순환전위 전류 특성 시험을 행하였고, 충방전 실험은 $2\text{V}\sim 3.9\text{V}$ 범위에서 $0.1[\text{mA}/\text{cm}^2]$ 의 전류 밀도로 수행하였다. 대향 전극 및 reference 전극은 리튬 금속을 사용하였으며, 리튬 금속의 면적은 $2\text{cm} \times 4\text{cm}$ 로 하여 일정한 조건을 만들어 주었다. 전해액으로는 1 Mol LiClO_4/PC 를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 열분석 및 결정구조 분석

그림 1은 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ 유리의 열분석 곡선을 나타내며, S-1과 S-2의 236°C 에서의 발열 피크는 LiV_3O_8 결정 형성에 따른 피크로 사료된다. 32

3°C, 334°C에서 각각 나타나는 두 번째 발열 피크는 LiV_3O_8 결정 성장에 따른 피크이며, 562~590°C 부근에서 결정의 용융으로 인한 흡열 피크가 나타나는 것으로 판단된다.

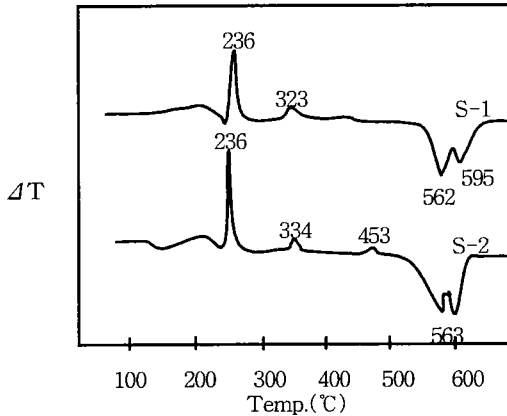


그림 1. $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ 유리의 열분석 곡선.
Fig. 1. DTA curve of $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ glasses.

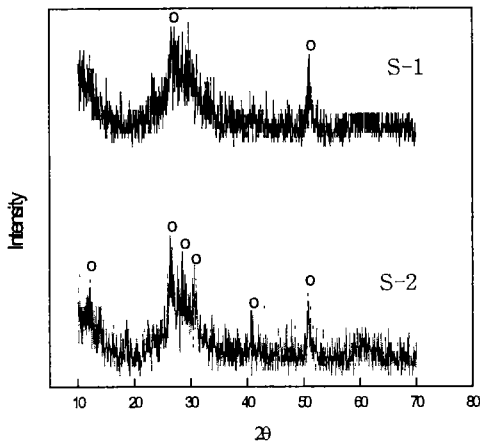


그림 2. 결정화 유리의 X-선 회절 분석 곡선.
Fig. 2. XRD patterns of S-1 and S-2 glass heat-treated at the first exothermic peak temperature.

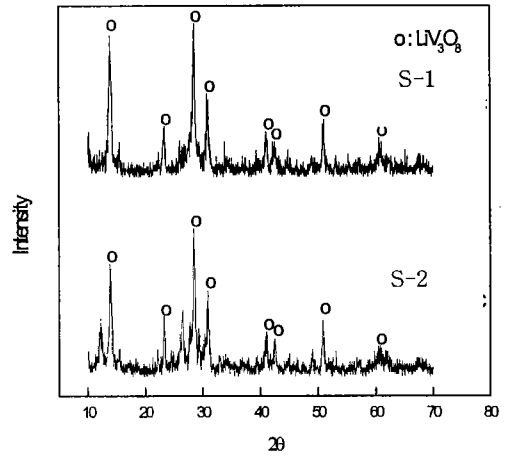


그림 3. S-1과 S-2시편의 X-선 회절 분석 곡선
Fig. 3. XRD patterns of S-1 and S-2 glass-ceramics heat-treated at second exothermic peak temperature.

그림 2는 열분석상의 발열 피크부근에서 열처리한 시편들의 X-선 회절분석 결과이다. 233°C에서 3시간 열처리한 시편으로 유리질 내에 미약한 $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ 결정을 확인할 수 있으나 사실상 그림 3의 LiV_3O_8 피크의 위치에서는 약간 벗어나 있다. 이는 유리로부터 결정성장이 충분히 일어날 때까지 층간 거리가 6.36Å에서 9.82Å으로 증가하면서 330~350°C의 열처리 영역에서 LiV_3O_8 결정으로 완전히 전이한다는 K. West등[8]의 결과나 X의 값이 0.2~0.8범위의 $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ 결정이 230~260°C의 저온에서 형성되면 거의 비정질 상태와 유사한 구조를 가진다는 Pistoia등[7]의 보고와 일치함을 알 수 있다. 또한 그림 2와 그림 3의 결과에서 보는 바와 같이 S-2시편이 S-1시편보다 결정도가 좋게 나타나고 있다. 이는 S-2시편의 조성이 S-1보다 Li_2O 와 V_2O_5 의 함량이 높으므로 $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ 결정 형성이 보다 용이하기 때문이라고 생각된다. 그림 3의 경우 각 시료의 두 번째 발열 피크 부근에서 각각 3시간 이상 열처리시킨 시편들의 X-선 회절 분석 결과로서 LiV_3O_8 결정이 충분히 성장이 된 것으로 사료된다.

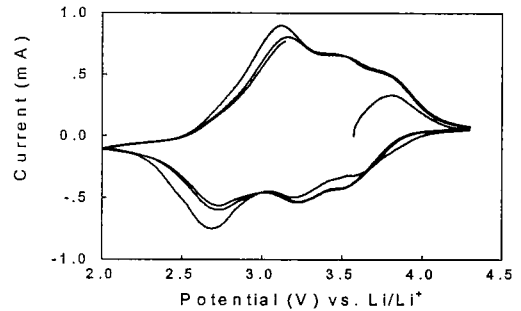
3.2 전기 화학적 특성 측정 결과

그림 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. 그림 4(a)는 233°C에서 3시간 동안 결정화시킨 S-2 시편의 순환 전위 전류 곡선으로 2.0~4.2 V의 범위에서 각각 3개의 산화, 환원 피크가 보여지는데, 이 범위에서 순환 전위 전류 특성이 가역적임을 나타내고 있다.

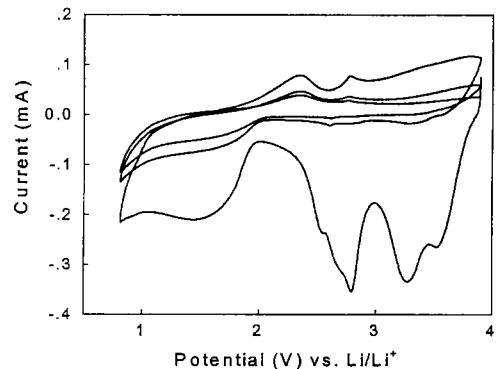
따라서 산화, 환원 피크가 대칭적이며, 사이클 증가에 따른 피크의 위치도 거의 이동하지 않는 것으로 보아 안정된 반응 특성을 보이고 있다. 반면에, 320°C에 3시간 동안 결정화시킨 시편의 경우 그림 4(b)와 같이 0.8~3.9 V의 범위에서 산화, 환원 피크가 나타나지만 산화 피크의 높이가 낮은 것으로 보아 전기량이 적고 사이클 특성이 불안정하고, 산화, 환원 피크의 대칭성도 상당히 결여되어 있고 피크의 위치도 사이클이 진행하면서 약간씩 이동하고 있다. 이와 같은 특성은 충방전 용량이 사이클 진행 횟수에 따라 상당히 감소할 것으로 예상된다. 그림 3에서와 같이 너무 과도한 결정 성장의 LiV_3O_8 는 충방전 용량을 떨어뜨릴 것이라는 것을 이상의 결과로부터 예측할 수 있다.

그림 5는 S-1과 S-2시편의 열처리 조건에 따른 충방전 용량을 비교한 그림으로 그림 2의 결과와 같이 결정화의 정도가 미미하고 오히려 유리질이 많은 233°C에서 3시간 열처리한 시편의 경우 초기 충방전 용량은 200[mAh/g]이상이고, 특히, Li_2O 함량이 25mol%인 S-2시편의 경우 첫 결정화 영역인 233°C에서 3시간 열처리한 경우 220[mAh/g]의 높은 충방전 용량을 가지며 30 사이클까지 10[mAh/g]정도의 미미한 감소를 가지나 40 사이클 이상은 거의 변화가 없었다. 그러나 그림 6의 시편들은 열처리 시간이 과도하거나 결정화 온도가 320°C, 440°C로 첫 결정화 피크 이후의 두 번째 및 세번째 결정화 영역에서 열처리한 시편들로 LiV_3O_8 결정의 과도한 성장으로 전체적으로 유리질이 감소하기 때문에 Li이온의 이동에 장애 요인이 되어 사이클이 반복되면서 충방전 특성이 나빠지는 것으로 생각할 수 있다. 이 결과는 Pistoia등 [7]이 보고한 바와 같이 팔면체와 삼면체의 단위포로 구성된 Bipyramid구조를 가지는 $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ 결정은 비정질에 가까울수록 총 내부의 Li 이온의 이동이 쉽기 때문에 전기화학적 특성이 우수하다는 결과와 일치한다. 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 충방

전 용량은 130~140[mAh/g] 정도이나 사이클이 증가해도 크게 감소는 일어나지 않았다.



(a)



(b)

전압영역 : 3.9V~0.8V

scan rate : 0.1mV/S

그림 4. S-2시편의 순환 전위 전류 특성.

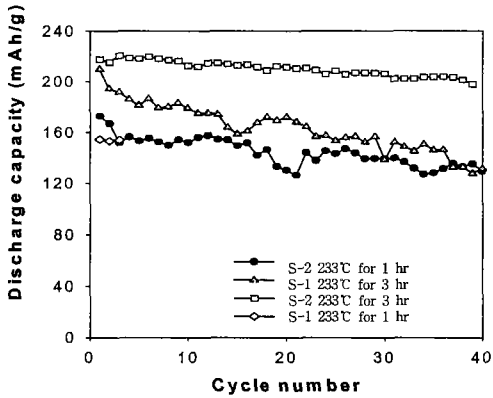
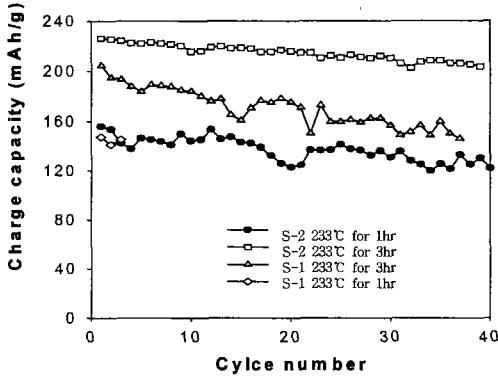
(a) 233°C에서 3시간 열처리

(b) 330°C에서 3시간 열처리

Fig. 4. Cyclic Voltammery of S-2.

(a) heat-treatment at 233°C for 3hr

(b) heat-treatment at 333°C for 3hr



전압범위 : 2V~3.9V
 전류밀도 : 0.1mA/cm²
 전해액 : 1M LiClO₄/PC

그림 5. Li₂O-P₂O₅-V₂O₅ 결정화 유리의 충방전 특성
 Fig. 5. Charge/discharge capacity of Li₂O-P₂O₅-V₂O₅ glass-ceramics

상기와 같은 결과로부터 결정핵이 성장하는 초기 결정화 영역에서 3시간 정도 열처리했을 경우 거의 비정질에 가깝기 때문에 유리질 내의 Li이온의 이동이 가장 용이하여 충방전 용량이 가장 높고 사이클 특성은 안정하지만 초기 결정화 영역에서

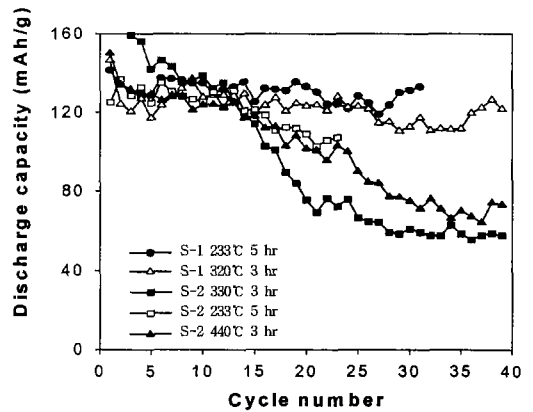
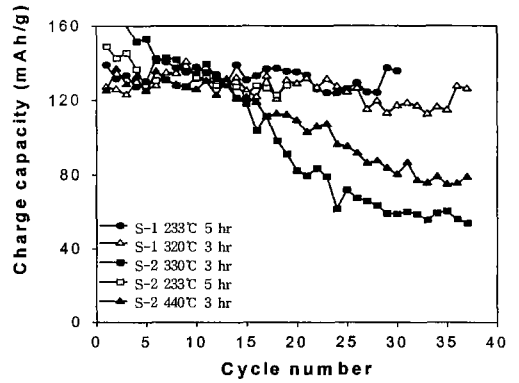


그림 6. 열처리 조건에 따른 S-1과 S-2시편의 충방전 특성

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

열처리 시간을 5시간 이상 너무 장시간 결정화시키거나, 두 번째 및 세 번째 결정화 영역(320°C, 440°C)에서 과도한 열처리는 과도한 결정성장으로 충방전 용량이 떨어지고 사이클 특성도 좋지 않았다. 이는 LiV₃O₈ 결정보다는 LiV₃O₈ 유리가 가역성이 좋고 사이클에 따른 용량 감소가 적다는 Manev, West등[7-9]의 결과와 유사하다.

4. 결 론

$\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ 결정화 유리질 정극활물질에 대한 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5/\text{Li}$ cell의 전기화학적 특성을 연구한 결과는 아래와 같다.

- 1) 유리형성산화물로 P_2O_5 를 첨가함으로써 안정한 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ 유리를 준급냉법으로 얻을 수 있었다.
- 2) 유리질로부터 생성된 미미한 $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ 결정상이 안정한 LiV_3O_8 상으로 성장될수록 충방전 용량이 보다 떨어지고 사이클 특성도 불안정하였다.
- 3) 결정화 초기 단계인 233°C 부근에서 3시간 정도 열처리한 시편의 경우 충방전 용량이 가장 우수한 $220 [\text{mAh/g}]$ 정도의 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 연소 합성법과 고상 반응법에 의한 La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 양극 재료 제조 및 물성에 관한 연구", 전기전자재료학회지, 10권 2호, pp.141-149, 1997.
- [3] 정인성, 구할분, "용매로써 물을 사용한 Sol-Gel법에 의해 제조된 LiMn₂O₄ 정극활물질의 전기화학적 특성", 전기전자재료학회지, 12권 3호, pp.229-235, 1999.
- [4] S. R. S. Prabaharan, M. S. Michael, S. Radhakrishna and C. Julien, "Novel low-temperature synthesis and characterization of LiNiVO₄ for high-voltage Li ion batteries", J. Mater. Chem., 7(9), 1791, 1997.
- [5] R. Koksang, "Method of Making Lithium Battery Electrode Compositions", U.S. pat., 5,326,545, 1994.
- [6] J. Barker and R. Koksang, "Temperature dependency of the discharge and charge characteristics 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 Mechanism of Li⁺ Insertion and of the Cycling Behavior", J. Electrochem. Soc., 132(2), 281 (1985)
- [8] K. West, B. Zachau-Christiansen, et al, "Comparison of LiV₃O₈ Cathode Materials Prepared by Different Methods", J. Electrochem. Soc., 143(3), 820, 1996.
- [9] K. Nakane, Y. Nishida, G. Nishikata, et. al., "Development of Cathode material for Lithium secondary batteries and high performance Li secondary batteries", 住友化学, No.1, 41-48, 1997.
- [10] 内田 隆, "次世代 Li二次電池における材料とその課題", 日本金屬學會會報, 36(1), 25-29 1997.
- [11] G. Pistoia, M. Pasquali, G. Wang and L. Li, "Li/Li_{1-x}V₃O₈ Secondary Batteries", J. Electrochem. Soc., 137(8), 2365-70, 1990.
- [12] 김종욱, 성창호, 구할분, 박복기, "고체전지용 Li_xV₃O₈ composite 정극의 전기화학적 특성", 전기전자재료학회지, 11권 9호, pp.733-738, 1998.
- [13] R. Koksang, "Method of preparing Lithium battery electrode compositions", U.S. Pat., 5,334,334, Aug. 2, 1994.
- [14] G. Pistoia, M. Pasquali and Y. Geronov, "Small Particle-size Lithium-Vanadium Oxide", J. Power Sources, 27, 35-43, 1989.
- [15] K. Takada and S. Kondo, "Solid State Rechargeable Li Batterir with Li ion Conductive Glass", Electro-ceramics, 26(129), 7-11, 1995.