

## 정극재료로서 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ 유리의 결정화와 충방전 특성

### Crystallization and charge-discharge properties of $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ -glass as Cathode material

손명모\*, 이현수\*, 송희웅, 구할본  
(Myeng-Mo Son\*, Heon-Su Lee, Hee-Woong Song, Hal-Bon Gu)

#### Abstract

Vanadate glass in the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$  system with 60mol%  $\text{V}_2\text{O}_5$  was prepared by melting the bath 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 nucleation of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$  glass showed significantly higher capacity and longer cycle life than conventionally made crystalline  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ . In the present paper, We describe the charge/discharge 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 cathode material. The Charge and discharge capacity of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$  glass was about 220mAh/g for the cell heat-treated at 250°C for 2.5hr.

**Key Words(중요용어)** :  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$  glass, charge, discharge, crystallization

#### 1. 서 론

Li이차전지용 정극 활물질의 연구에 대한 최근의 관심은 주로 결정성 전이 금속 산화물( $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiCrO}_2$ ,  $\text{LiVO}_2$  등)과 카르코겐 화합물에만 쏠점을 맞추고 있고 원료 cost 및 제조 단가가 너무 높다는 단점을 갖고 있다. 반면에,  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoS}_3$ ,  $\text{V}_2\text{S}_5$  와  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  등 비정질 재료에 대한 전기 화학적인 거동도 계속 연구되었지만 비정질 상태에서는  $\text{MoS}_2$ 를 제외하고는 성공적인 cycling 특성을 얻지 못했다. 그리고 또한  $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ 계 유리는 실험이 잘 일어나서 초급냉을 하지 않고는 유리를 만들기 힘들고 만들어져도 불안정하여 내화학적 및 내수성이 떨어진다는 결론으로 그후 10년 사이에 거의 연구되지 않았다.

최근에 Picciotto, Manev 등은 sol-gel 법으로 특별한 조성의  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  물질을 이용하여 좋은 cycling 특

성을 얻었다. 그 후 보다 효율적인 grinding 기술, 급냉 기술에 의한 비정질  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 의 성능을 개선하기 위한 여러 가지 제조 방법들이 고안되었다.

중요한 문제는 서냉을 시키면 비정질의  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 의 결정화가 심하여 Li이온의 이동이 힘들어 진다는 것이다. 그리고 Pistoia 등은 석출 기술로부터 얻어진 완전 비정질의  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 은 확실히 높은 충방전 용량과 보다 좋은 rate capability 그리고 결정성  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  보다 훨씬 긴 cycle 특성을 나타낸다고 보고했다.

따라서, 본 연구에서는 안정한 준급냉법으로 완전한 비정질의  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$  유리를 만들고 일부  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 계 결정을 glass로부터 석출시켜 고용량의 안정한 Cycle 특성을 갖는 정극재료를 개발하였다. 개발한  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ 계 유리의 결정화 과정에 따른 충방전 특성을 설명하고 최적 결정화 조건을 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

\* 대구공업대학 세라믹공업과  
전남대학교 전기공학과  
E-mail :

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.

Table 1. Batch Composition of Glass

	mol.%	wt.%
$\text{Li}_2\text{O}$	33	7.67
$\text{P}_2\text{O}_5$	7	7.70
$\text{V}_2\text{O}_5$	60	84.62

$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ 유리의 실투를 방지하기 위하여 유리형 성산화물인  $\text{P}_2\text{O}_5$ 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 유리 시편을 얻어 130~150°C 건조로에서 2시간동안 충분히 서냉시켜 열적응력을 제거하였다. 열분석(DTA)상에 나타난 결정화 주peak부근(250°C 근처)에서 2시간 이상 결정화 열처리시킨 후 미분쇄하여 증방전 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-선회절분석

열처리시킨 시편의 결정상을 확인하기 위하여 일본 Rigaku사의 X-선회절분석기를 사용하여 X-선회절분석을 행하였다. 측정조건은  $2\theta = 10 \sim 70^\circ$  였고, 주사속도는  $2^\circ / \text{min}$ 이었다.

X-선은 Ni-filter로 단색화시킨  $\text{Cu K}\alpha$  (1.5405Å) 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 시차열분석기(DTA)로 측정하였다. 측정조건은 DTA range를  $\pm 50 \mu\text{V}$ 로 하고 승온속도를  $10^\circ / \text{min}$ 로 하여 상온에서 700°C 까지 측정하였다.

### 2.4 전극의 제조

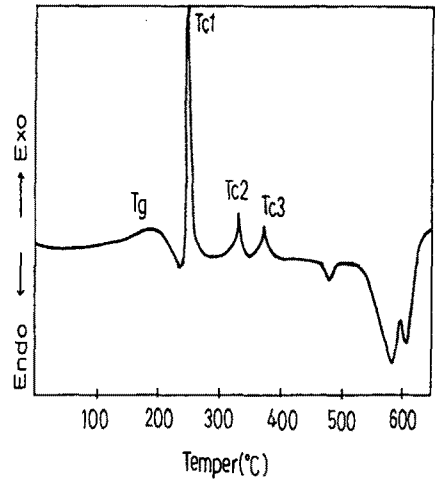


Fig. 1 DTA curve of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$  Glass

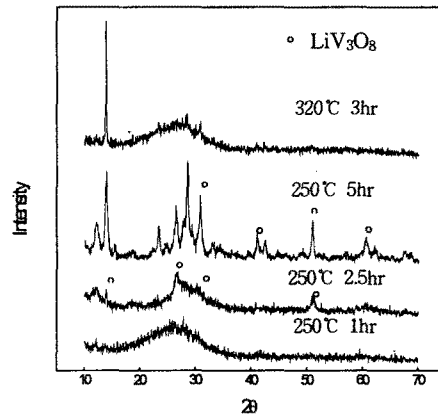


Fig. 2 XRD patterns of  $33\text{Li}_2\text{O} \cdot 7\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 60\text{V}_2\text{O}_5$  glass heat-treated at various temperature

전극 제조는  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$  glass 자체를 Ni mesh에  $500\text{kgf}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 10분동안 압착한 전극과  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$  glass를 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 10분동안 압착한 전극, 두가지 방법으로 제조하였다.

### 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, 첫 번째  $250^\circ\text{C}$  부근의 발열peak이  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  결정 형성에 따른 peak로 사료된다.  $320^\circ\text{C}$ ,  $510^\circ\text{C}$  부근의 발열peak도  $\text{LiV}_x\text{O}_y$ 계 결정형성 및 성장으로 생각된다.  $570^\circ\text{C}$ ,  $610^\circ\text{C}$  영역에서 결정의 용융으로 인한 흡열peak가 나타나는 것으로 판단된다.

Fig.2는 열분석상의 발열peak부근에서 열처리한 시편들의 X-선회절분석 결과이다. 열처리하지 않은 시편의 경우 거의 비정질 상태이나,  $250^\circ\text{C}$ 에서 2시간 30분 결정화 열처리시킨 시편의 경우 glass matrix내에 미약한  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  결정과 미지의 일부 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.  $250^\circ\text{C}$ 에서 5시간 열처리시킨 경우 X-선회절 peak의 강도가 약간 높아진 것으로 보아  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  결정핵이 약간 성장한 것으로 사료된다. 또한  $320^\circ\text{C}$ 에서 열처리시킨 시편의 경우  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  peak의 회절강도가  $250^\circ\text{C}$ , 2시간 반 열처리시킨 시편보다 거의 2배이상 증가한 것으로 보아  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  결정이 성장한 것으로 볼 수 있다. 이러한 열처리 조건상의 차이는  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$  glass 내부의 Li ion의 이동을 억제하기 때문에 충방전 용량의 감소를 유발시킬 것으로 예상되며 충방전 특성의 시험결과에서 설명될 것이다.

#### 4. 결론

1.  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$  유리로부터  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  결정상이  $250^\circ\text{C}$  부근에서 석출되었다.

2. glass matrix로부터 생성된  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  결정상이 성장될수록 충방전 용량이 떨어지고 cycle특성도 불안정하였다.

3. 결정화 초기단계인  $250^\circ\text{C}$  부근에서 2시간 정도 열처리한 시편의 경우 충방전 용량이 가장 우수한  $220\text{mAh/g}$  정도의 값을 가졌다.

#### 참고 문헌

- [1]. Y.Sakurai and J.Yamaki, J. Electrochem. Soc., Vol.132, No.2, pp.512, 1985.
- [2]. K.Nassau and D.W.Murphy, J. Non-cryst. Solids, Vol.44, pp.297, 1981.
- [3]. F.Bonino, et al, J. Electrochem. Soc., Vol.135, pp.12, 1988.
- [4]. G.T-K.Fey, W.Li and J.R.Dahn, J.Electrochem. Soc., Vol.14, pp.2279, 1994.
- [5]. G.Pistoia, M.Pasquali, et al, J. Electrochem. Soc., Vol.132, pp.281, 1985.
- [6]. B.Scrosalt, et al, J. Power Sources, Vol.24, pp.287, 1988.
- [7]. L.A.de Picciotto, et al, Solid State Ionics, Vol.62, pp.297, 1993.
- [8]. V.Manev, et al, J. Power Sources, Vol.54, pp.501.
- [9]. T.Miyazaki, et al, U.S. Pat., Vol.5, No.13, pp.620,1991.
- [10]. R.Koksbang, U.S. Pat., Vol.5, No.326, pp.545, 1994.
- [11]. J.Barker and R.Koksbang, Solid State Ionics, Vol.78, pp.161, 1995)[12]. S.R.S.Prabaharan, et al, J. Mater. Chem., Vol.7, No.9, pp.1791,1997
- [12]. K.West, B.Zachau-Christiansen, et al, J. Electrochem. Soc., Vol.143, No.3, pp.820, 1996.