

열처리 조건에 따른 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ 유리의 전기화학적 특성 변화

Electrochemical properties of $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ Glass by Heat-treatment

김윤선*, 손명모, 이현수, 구할본*

(Yun-Sun Kim, Muong-Mo Son, Heon-Soo Lee, Hal-Bon Gu)

Abstract

Instead of a solution technique producing amorphous LiV_3O_8 form, we prepared Lithium vanadate glass by melting $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ composition in pt. crucible and by quenching on the copper plate. From the crystallization of $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$, we could obtain crystal phase, LiV_3O_8 . The material heat-treated at lower-temperature, 250°C was less crystalline, but had higher capacity. In present paper, we describe electrochemical 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.

Key words : $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ -Glass, crystallization

1. 서론

층상의 LiV_3O_8 은 Li 2차전지의 정극재료용 V_6O_{13} 의 대체재료 관심의 대상이다. 이런재료의 intercalation 화학은 Besengard와 schollhoren¹⁻²⁾에 의하여 최초 연구되었으며, 수용성 전해질로부터 Cation들의 수화반응 뿐만 아니라 비수용성 전해질로부터 Li이온들을 삽입시킬수 있다는 것이 발견되었다.

최근에 Picciotto, Manev³⁻⁴⁾등에 의하여 비정질에 가까운 재료들이 구조적으로 안정하고 cycle특성 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 cycle특성을 나타낸다고 보고했다.³⁻⁷⁾ 그리고, 유리 용융물 속에 silica와 Alumina와 같은 불활성 핵형

성 center를 첨가 시키거나, 보다 효율적인 grinding 기술, 급냉기술에 의한 화학 양론적 조절을 포함한 LiV_3O_8 의 성능을 개선하기 위한 여러 가지 제조 방법들이 고안되어 왔다.⁶⁻¹⁰⁾

본 연구에서는 LiV_3O_8 계 비정질을 얻기 위하여 $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ 계 고전도성 조성으로부터 glass former인 P_2O_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 LiV_3O_8 계 결정을 적절히 석출시켜 cycle특성과 충방전 용량의 변화를 열처리조건(결정화조건)에 따라 비교조사를 하였다.

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 Li_2CO_3 , H_3PO_4 , V_2O_5 를 Table 1과 같은 조성비로 배합하였다.

1) 대구공업대학 세라믹신소재과
(E-mail : smm813@ttc.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.%)	Li_2O	P_2O_5	V_2O_5
sample			
S - 1	23	10	67

$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ 유리의 실투를 방지하기 위하여 유리 형성산화물인 P_2O_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.

2-2 X-선 회절분석

열처리시킨 시편의 결정상을 확인하기 위하여 일본 Rigaku사의 X-선 회절분석기를 사용하여 X-선 회절분석을 행하였다. 측정조건은 $2\theta=10\sim70^\circ$ 였고, 주사속도는 $2^\circ/\text{min}$ 이었다. X-선은 Ni-filter로 단색화시킨 $\text{Cu K}\alpha$ (1.5405Å)선을 이용하였다.

2-3 열분석 및 X-선 회절분석시험

$\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ 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 상온에서 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. 대항 전극은 Li금속을 사용하였으며, 대항 전극의 면적은 $2.5\text{cm} \times 2.5\text{cm}$ 로 하여 전지 성능이 정극에 의해 결정되도록 하였다. 전해액으로는 propylene carbonate(pc) 용매에 1M 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 글로브 박스 내에서 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, 충방전 실험은 2V~3.9V 범위에서 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도로 수행하였다. 대항 전극 및 refence 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

그림1은 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ 유리의 열분석곡선을 나타내며, 258°C에서의 발열 피크는 LiV_3O_8 결정 형성에 따른 피크로 사료된다. 397.32°C에서 나타나는 발열 피크는 LiV_3O_8 결정 성장에 따른 peak이며, 544.29°C부근에서 결정의 용융으로 인한 흡열 피크가 나타나고 있다.

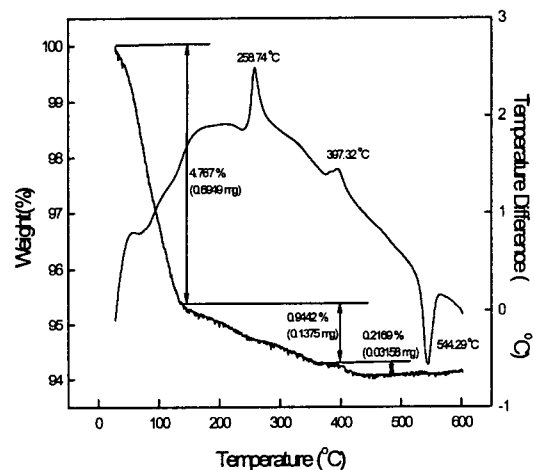


Fig.1 DTA curve of $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ glass

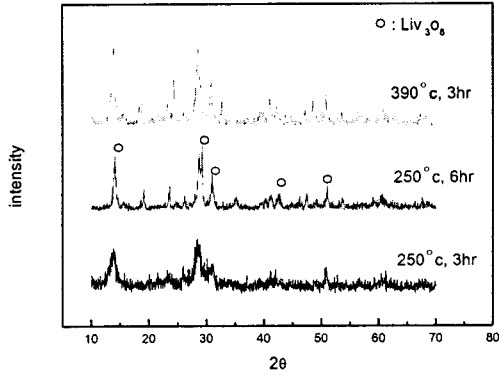


Fig.2 XRD patterns $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ glass

그림2는 열분석상의 발열 피크부근에서 열처리한 시편의 X-선 회절분석 결과이다. 250°C에 3시간 열처리한 시편의 경우 유리질내의 미약한 $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ 결정을 확인할 수 있으나, LiV_3O_8 피크 위치에서는 약간 벗어나 있다. 그러나 250°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

그림3은 열처리 조건에 따른 충방전 용량을 비교한 그림으로 그림 2의 결과와 같이 결정화의 정도가 미미하고 오히려 유리질이 많은 250°C에서 3시간 열처리한 시편의 경우 초기 충방전 용량은 150[mAh/g] 이고, 30cycle까지 거의 변화가 없다.

그러나, 비정질의 경우도 초기 충방전이 낮고 30cycle까지 계속 성장하나 불안정 하였다.

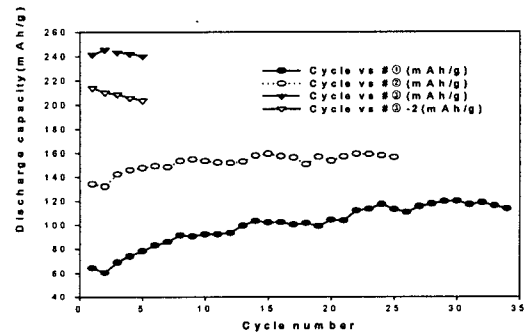
뿐만 아니라 Fig.3의 3과 같이 390°C에서 열처리한 경우 너무 과도한 결정성장으로 초기 용량은 높으나 cycle이 진행될수록 계속 떨어질 것으로 예상되며, Fig.4의 경우도 과도한 열처리로 불안정한 cycle 특성을 나타내고 있다. 그 결과를 table2에 요약했다.

결정화 초기단계인 250°C에서 3시간 열처리한 시편이 cycle 특성이 가장 안정하였다. 과도한 결정성장은 초기 용량은 높으나 cycle이 증가할수록 하락하는 불안정한 값을 가졌다.

상기와 같은 결과로부터 결정핵이 성장하는 초기 결

정화 영역에서 2시간 정도 열처리했을 경우 거의 비정질에 가깝기 때문에 유리질 내의 Li이온의 이동이 가장 용이하여 충방전 용량이 가장 높고 사이클 특성은 안정하지만 초기 결정화 영역에서 열처리 시간을 5시간 이상 너무 장시간 결정화시키거나, 두 번째 결정화 영역 397°C에서 과도한 열처리는 과도한 결정성장으로 충방전 용량이 떨어지고 사이클 특성도 좋지 않았다.

이는 LiV_3O_8 결정보다는 $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$ 유리가 가역성이 좋고 사이클에 따른 용량 감소가 적다는 Manev, West 등 [7-9]의 결과와 유사하다.

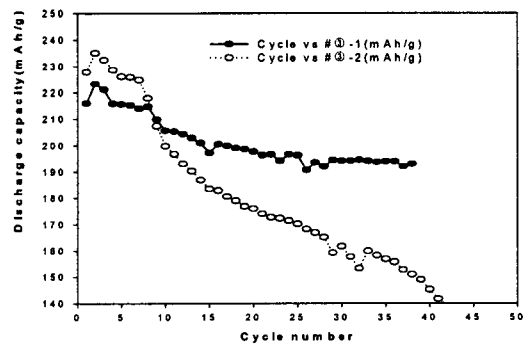


① : $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ glass

② : 250°C, 2hrs

③ : 390°C, 3hrs

Fig.3 Discharge capacity of $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ glass after heat-treatment,.



③ : 250°C, 5hrs

Fig.4 Discharge capacity of $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ glass-ceramics heat treated at 250°C for 5 hrs.

Table.2 Discharge capacity for heating condition

heating condition	Discharge capacity (mAh/g)		
	5cycle	15cycle	30cycle
non-heating	75	100	120
250℃, 2hr	150	160	160
250℃, 5hr	225	200	190
340℃, 3hr	242		

그러나, 30cycle까지의 안정성은 250℃에서 3시간 열처리한 시편이 160mAh/g에서 계속안정한 값을 유지하였다.

4. 결론

Li₂O-P₂O₅-V₂O₅ 결정화 유리질 정극활물질에 대한 Li₂O-P₂O₅-V₂O₅/Li cell의 전기화학적 특성을 연구한 결과는 아래와 같다.

- 1) 유리질로부터 P₂O₅를 소량 첨가함으로써 안정한 Li₂O-P₂O₅-V₂O₅ 유리를 준급냉법으로 얻을 수 있었다.
- 2) 유리질로부터 생성된 LiV₃O₈의 결정상이 안정한 LiV₃O₈상으로 성장될수록 초기 충방전 용량은 높으나 cycle 횟수가 증가할수록 값이 떨어지고 불안정하였다.
- 3) 결정화 초기 단계인 250℃부근에서 2시간 정도 열처리한 시편의 경우 충방전 용량이 안정하고 160[mAh/g]정도의 값을 가졌다.

참고문헌

[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, 구할분, "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 Li ion 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 Ionicsm 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 Characterixation of the Cycling Behavior", J.Electrochem.Soc., 132(2), 281 (1985)

[8] K. West, B. Zachau-Christiansen, et. al "Companison 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", 住友化學, NO.1, 41~48 (1997)