

리튬 이차전지의 정극 물질로서
 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ 유리의 충방전 특성

Charge/discharge Properties of $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ Glasses as a Cathode
Material for Lithium Rechargeable Battery

송희웅, 구할본, 손명모*, 이헌수*

(Hee-Woong Song, Hal-Bon Gu, Myung-Mo Shon*, Hun-Soo Lee*)

전남대학교 전기공학과, *대구공업대학 세라믹 공업과

Abstract

The importance of rechargeable lithium cells has been emphasized. So a large variety of materials has been discovered and evaluated for use as reversible cathodes and electrolytes. This paper examines the charge/discharge properties and the charge/discharge cycling life of $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5/\text{Li}$ cells. In addition, DTA tests were carried out on $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ glass. As a result, the best performance was achieved when $0.3\text{Li}_2\text{O}-0.1\text{P}_2\text{O}_5-0.6\text{V}_2\text{O}_5/\text{Li}$ cells was mixed with SP270. that is, discharge capacity of 240mAh/g have been achieved. In addition, this battery exhibited good cycling performance. Considering these results, we expected utilization of the $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ glass as a cathode material in a secondary battery.

Key words(중요용어) : AC impedance, Cathode active material, Charge/discharge property

1. 서 론

지난 20년 동안 Li 이차 전지의 중요성이 강조됨에 따라, 많은 가역적 전극 및 전해질로써 사용 가능한 재료들이 계속 개발되고 있다. 비 수용성 Li 이차 전지의 정극 재료로서 Li 이온과 intercalation이나 topochemical한 반응을 하는 재료들도 연구되고 있다.¹⁻⁴⁾

정극 활물질의 연구에 대한 최근의 관심은 주로 결정성 전이 금속 산화물³⁾(LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiCrO_2 , LiVO_2)과 카르코겐 화합물에게만 초점을 맞추고 있고 원료 및 제조 단가가 너무 높다는 단점을 갖고 있다. 반면에, 여러 개의 비정질 재료들에 대한 전기 화학적인 거동도 계속 보고되고 있다. 예를 들면 TiS_2 , MoS_2 , MoS_3 , V_2S_5 와 LiV_3O_8 등³⁻⁴⁾이다. 그러나, 비정질 상태에서는 MoS_2 를 제외하고는 성공적인 cycling 특성을 얻지 못했다. 그리고 또한

$\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ 계 유리는 실투가 잘 일어나서 초급방을 하지 않고 유리를 만들기 힘들고, 만들어져도 불안정하여 내화학적 및 내수성이 떨어진다.

본 연구에서는 일단 실투를 방지하기 위하여 P_2O_5 를 유리 형성 산화물로 첨가시켜 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ 계의 안정한 유리를 만들고 열처리 결정화시켜 glass matrix내에 전도성의 LiVO_2 계 결정을 석출시켜 내화학적이 우수한 결정화 유리 분말을 제조하였다. 얻어진 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ 계 결정화 유리 분말에 결합제인 teflon 분말과 전도제로 SP270을 첨가시켜 전극을 제조한 결과 200mAh/g 이상의 높은 충방전 용량을 얻을 수 있었다.

2. 시료제조 및 실험방법

2-1. $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ glass의 제조

시판 특급시약 Li_2CO_3 , NH_4PO_4 , V_2O_5 를 table 1과 같은 조성비로 배합하였다.

Table 1. Batch Composition of Glasses

Sample No.	Composition (mol%)		
	Li ₂ O	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅
S-1	30	10	60
S-2	15	20	65
S-3	15	25	60

여기서, P₂O₅는 유리 형성 산화물로 들어가고 LiVO₂, LiV₃O₈등의 선도성 결정을 고려하여 조성을 P₂O₅ 함량에 따라 나누어 선정하였다.

모두 용융시킨 결과 균일 유리질을 얻을 수 있었다. 유리 제조는 상기 조성으로 칭량 및 혼합한 후 약 10~20g을 백금 도가니에 담고 전기로에서 900~950°C, 1시간 용융시켰다. 용융물을 동판 press법으로 준 급냉시켜 박판의 유리 시편을 얻을 수 있었다. 얻어진 유리 시편은 130~150°C에서 2시간 동안 충분히 서냉시켜 열적응력을 제거시킨 후 열 분석 상에 나타난 결정화 주 peak 부근(230~250°C)에서 3시간 이상 결정화 열처리시킨 후 미분쇄하여 시료로 사용하였다. 수중에 침적시켜 용출 시험을 해본 결과 비정질 시편은 약간의 용출이 일어나나, 결정화시킨 시편은 20시간 이상 침적시켜도 거의 용출되지 않아 내수성이 우수한 것으로 판명되었다.

2-2. X 선 회절 분석

전극 제조에 사용된 결정화시킨 Li₂O-P₂O₅-V₂O₅ glass 분말을 일제 Rigaku사 X-선 회절 분석기를 사용하여 결정 상을 확인하였다. 측정 조건은 (2θ) 10~80°였고, 주사 속도는 2°/min이었다. X-선은 Ni filter로 난색화시킨 CuK α (1.05405Å)선을 이용하였다.

2-3. 열분석 실험

제조된 Li₂O-P₂O₅-V₂O₅ 유리 분말에 대한 결정화 영역 및 열적 특성을 분석하기 위하여 일제 Rigaku사의 시차 열분석기(DTA)로 분석 시험을 하였다. 측정 조건은 DTA range를 $\pm 25\mu V$ 로 하고 승온 속도를 10°C/min로 하여 상온에서 700°C까지 측정하였다. 열분석에서 얻은 첫 결정화 peak 온도 부근을 결정화에 따른 열처리 영역으로 보았다.

2-4. 전극의 제조

전극 제조는 Li₂O-P₂O₅-V₂O₅ glass 자체를 Ni

mesh에 500kgf/cm²의 압력으로 10분 동안 압착한 전극과 Li₂O-P₂O₅-V₂O₅ glass를 85wt%, 전도제로 SP270을 10wt%, 그리고 결합제로 5wt%의 teflon을 유발에서 균일하게 혼합한 다음, 직경 1cm의 Ni-mesh에 500kgf/cm²의 압력으로 10분 동안 압착한 전극, 두 가지 방법으로 제조하였다.

2-5. 전기화학적 특성 실험

Li₂O-P₂O₅-V₂O₅ glass 정극 활물질의 전기 화학적 특성 연구를 위해 아르곤 분위기의 glove box 내에 구성된 cell에 대해 AC impedance를 측정하였다. 측정에 사용된 장비는 Zahner Elektrik사의 IM6 Impedance measurement system이다. 교류 전압의 진폭은 10mV_{rms}였고 주파수는 2MHz~10mHz로 변화 시켰다. 충방전 실험은 2V~3.9V 범위에서 0.1mA/cm²의 전류 밀도로 수행하였다. counter 전극 및 reference 전극은 리튬 금속을 사용하였으며, 리튬 금속의 면적은 2cm x 4cm로 하여 일정한 조건을 만들어 주었다. 전해액으로는 1M LiClO₄/PC를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 결정구조 분석

DTA 측정을 해본 결과 250°C에서 보이는 큰 발열반응 피크는 결정화 peak로 생각된다. 328°C와 368°C에서 작은 발열반응 피크가 나타났고 578°C에서 흡열반응 피크가 나타났다. 578°C에서의 peak는 용융 온도이다.

3-2. 전기화학적 특성

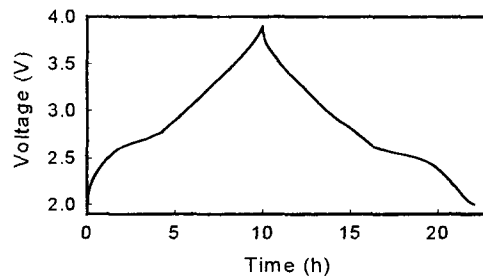


Fig. 1 Charge/discharge curves of 0.3Li₂O-0.1P₂O₅-0.6V₂O₅/Li cell.

그림 1은 0.3Li₂O-0.1P₂O₅-0.6V₂O₅/Li cell의 초기 충방전 곡선을 나타낸 것이다. 충전시 2.7V, 방전시

2.6V 부근에서 평탄 영역을 보였으며 1차 방전용량은 238mAh/g이었다.

그림 2부터 4는 충방전이 진행됨에 따른 AC impedance를 측정된 것이다. 임피던스 스펙트럼은 전해질 특성을 나타내는 고주파 영역의 반원과 전극 특성을 나타내는 저주파 영역의 경사진 직선으로 구성되었다. 그림 2는 $0.3\text{Li}_2\text{O}-0.1\text{P}_2\text{O}_5-0.6\text{V}_2\text{O}_5/\text{Li}$ cell의 임피던스 스펙트럼으로 14th cycle 방전이 끝난 이후 cell 저항은 140Ω 이었고 21th cycle 방전이 끝난 직후에는 118Ω 으로 감소하였다가 28th cycle 경우에는 170Ω , 35th cycle 경우는 220Ω 으로 크게 증가하였다. 그림 3은 $0.15\text{Li}_2\text{O}-0.2\text{P}_2\text{O}_5-0.65\text{V}_2\text{O}_5/\text{Li}$ cell의 임피던스 스펙트럼이다. 마찬가지로 cell 저항이 21th cycle 방전 직후 80Ω 으로 감소했다가 28th cycle에서 98Ω , 35th cycle에서 120Ω 으로 증가하였다. 그림 4는 $0.15\text{Li}_2\text{O}-0.25\text{P}_2\text{O}_5-0.6\text{V}_2\text{O}_5/\text{Li}$ cell의 경우로 14th cycle에서 134Ω , 21th cycle에서 115Ω , 28th cycle에서 135Ω , 그리고 35th cycle에서 175Ω 으로 증가하였다. 이러한 cell 저항의 증가는 시간 경과에 따른 부동태층의 저항 증가와 충방전시 생성되는 부반응물에 의한 저항 증가에 기인한다고 생각된다.

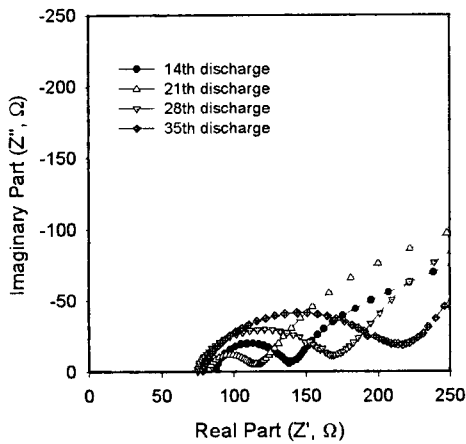


Fig 2 Impedance spectra of $0.3\text{Li}_2\text{O}-0.1\text{P}_2\text{O}_5-0.6\text{V}_2\text{O}_5/\text{Li}$ cell as a function of cycling.

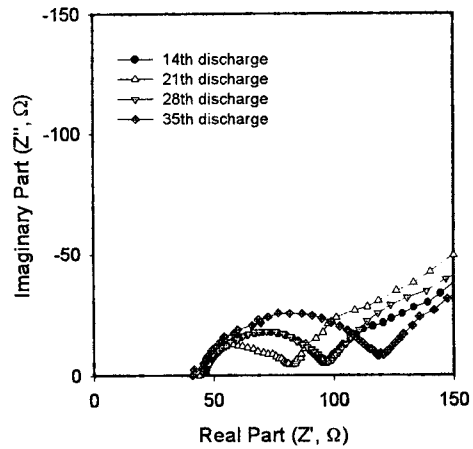


Fig 3 Impedance spectra of $0.15\text{Li}_2\text{O}-0.2\text{P}_2\text{O}_5-0.65\text{V}_2\text{O}_5/\text{Li}$ cell as a function of cycling.

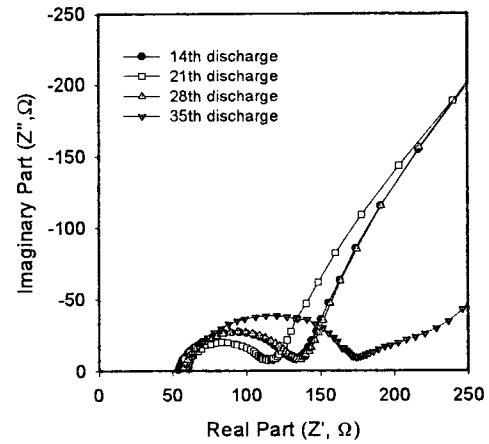


Fig 4 Impedance spectra of $0.15\text{Li}_2\text{O}-0.25\text{P}_2\text{O}_5-0.6\text{V}_2\text{O}_5/\text{Li}$ cell as a function of cycling.

그림 5와 6은 $1\text{M LiClO}_4/\text{PC}$ 를 전해액으로 사용하고 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ glass의 압착비를 $500\text{kgf}/\text{cm}^2$ 으로 하여 제조한 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5/\text{Li}$ cell의 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 전류 밀도로 충방전을 행한 충방전 용량을 나타낸 것이다.

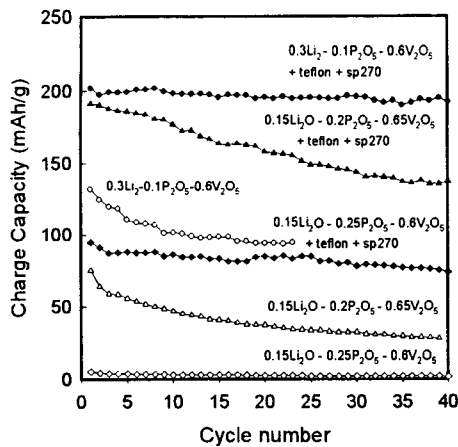


Fig. 5 Charge capacity of $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5/\text{Li}$ cell with 1M LiClO_4/PC .

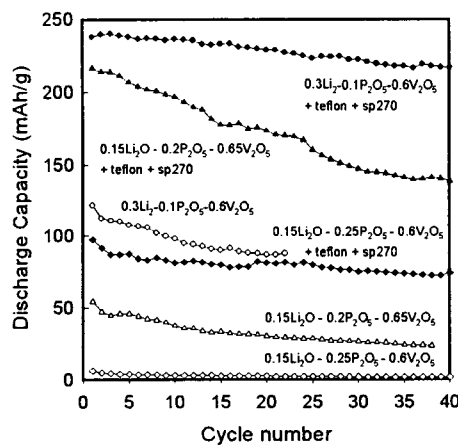


Fig. 6 Discharge capacity of $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5/\text{Li}$ cell with 1M LiClO_4/PC .

$0.3\text{Li}_2\text{O}-0.1\text{P}_2\text{O}_5-0.6\text{V}_2\text{O}_5$ glass의 방전 용량이 가장 높았고, 그 다음으로 $0.15\text{Li}_2\text{O}-0.2\text{P}_2\text{O}_5-0.65\text{V}_2\text{O}_5$, $0.15\text{Li}_2\text{O}-0.25\text{P}_2\text{O}_5-0.6\text{V}_2\text{O}_5$ 의 순으로 용량이 높았다. $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ 자체만으로 충방전 한 경우보다 SP270을 10wt% 첨가하여 전도도를 향상시켜 준 경우가 두 배 이상 용량이 증가하였다.

사이클 안정성은 $0.3\text{Li}_2\text{O}-0.1\text{P}_2\text{O}_5-0.6\text{V}_2\text{O}_5$ glass와 $0.15\text{Li}_2\text{O}-0.2\text{P}_2\text{O}_5-0.65\text{V}_2\text{O}_5$ glass의 경우에 상당히 안정된 경향을 보인 반면

$0.15\text{Li}_2\text{O}-0.25\text{P}_2\text{O}_5-0.6\text{V}_2\text{O}_5$ glass는 충방전이 진행될수록 용량이 상당히 감소되는 것을 볼 수 있다. 상기의 결과 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ 의 충방전 특성은 도전재를 첨가함에 따라 용량이 크게 증가함을 알 수 있었다.

4. 결 론

$\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$ 정극 활물질에 대한 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5/\text{Li}$ cell의 전기 화학적 특성을 연구한 결과 SP270을 첨가하여 전도도를 향상시킨 경우 충방전 용량이 크게 증가하였고, 사이클 안정성도 우수하였다. 조성비는 $0.3\text{Li}_2\text{O}-0.1\text{P}_2\text{O}_5-0.6\text{V}_2\text{O}_5$ 의 비율로 제조했을 경우가 가장 충방전 용량이 높았다.

참고문헌

1. K. West. et al. J. Electrochem. Soc., Vol. 143 (3), 820 (1966)
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. T. Miyajaki, et al, U. S. Pat. 5, 103, 620 (1991)
5. R. Koksang, U. S. Pat. 5, 326, 545 (1994)
6. Y. Sakurai and J. Yamaki, J. Electrochem.Soc. 132 (2) 512 (1985)
7. K. M. Abraham, J. Power Sources, 7, 1 (1988/2)
8. 内田隆, 日本金屬學會會報, 36 (1) 25 (1997)
9. T. Ohjuku, et al, Electrochim. Acta, 38, 1159 (1993)