

정극 재료용 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ 유리의 결정화 특성

Crystallization properties of $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ Glass for cathod material

손명모, 이현수, 구할본*, 정인성*

(Myung-Mo Son, Heon-Su Lee, Hal-Bon Hu*, In-Seong Jeong*)

Abstract

Vanadate glass in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ system containing 10mol% glass former, P_2O_5 and Bi_2O_3 was prepared by melting the batch in pt. crucible followed by quenching on the copper plate.

We found that $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ glass-ceramics obtained from nucleation of glass showed significantly higher capacity and longer cycle life than conventionally made crystalline LiV_3O_8 .

In the present paper, we describe the charge / discharge properties during crystallization process and find the best crystallization condition of $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ glass as cathod material.

Key words : $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ glass-ceramics, charge / discharge, crystallization.

1. 서 론

Li이차 전지용 정극활물질은 주로 결정성 전이 금속 산화물(LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiCrO_2 , LiVO_2 등)과 카르코겐 화합물에만 초점을 맞추고 있고 원료 cost 및 제조 단가가 너무 높다는 단점을 갖고 있다.

최근에 Picciotto, Manev 등은 Sol-gel법으로 특별히 조정된 LiV_3O_8 물질을 이용하여 좋은 cycling 특성을 얻었다. 그 후 보다 효율적인 grinding 기술, 급냉 기술에 의한 비정질 LiV_3O_8 의 성능을 개선하기 위한 여러 가지 제조 방법들이 고안되었다. 중요한 문제는 서냉을 시키면 비정질의 LiV_3O_8 의 결정화가 심하여 Li이온의 이동이 힘들어 진다는 것이다. 그리고 Pistoia 등은 석출 기술로부터 얻어진 완전 비정질의 LiV_3O_8 은 확실히 높은 충방전 용량과 보다 좋은 rate capability 그리고 결정성 LiV_3O_8 보다 훨씬 긴 cycle 특성을 나타낸다고 보고했다.

따라서, 본 연구에서는 $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ glass를 얻기 위하여 glass former로 작용하는 P_2O_5 와 Bi_2O_3 를 10mol% 첨가시킨 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ 조성을 충분히 용융시켜서 준급냉법으로 비정질의 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ 유리를 만들고 LiV_3O_8 계 결

정핵을 glass로부터 석출시켜 고용량의 안정한 cycle 특성을 갖는 정극재료를 개발하였다.

개발한 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ 계 유리의 결정화 과정에 따른 충방전 특성을 설명하고 최적 결정화 조건을 찾는다.

2. 실험방법

2-1 $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$ 유리의 제조

시판 특급시약 Li_2CO_3 , H_3PO_4 , Bi_2O_3 , V_2O_5 를 Table 1과 같은 조성비로 배합하였다.

Table 1. Batch Composition of Glass.

	mol. %	wt. %
Li_2O	24	4.9
P_2O_5	8	7.7
Bi_2O_3	2	6.3
V_2O_5	66	81.2

$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ 유리의 실투를 방지하기 위하여 유리 형성산화물인 P_2O_5 와 Bi_2O_3 를 소량 첨가시켜 본 결과

완전 비정질의 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ 유리를 얻을 수 있었다. 용융물을 둥판 프레스법으로 준급냉시켜 박판의 유리시편을 얻어 130~150°C 건조로에서 2 시간동안 충분히 서냉시켜 열적 응력을 제거하였다. 열분석(DTA)상에 나타난 결정화 주 peak부근(250°C근처)에서 2시간 이상 결정화 열처리시킨 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 우수한 것으로 판명되었다.

2-2 X-선 회절분석

열처리시킨 시편의 결정상을 확인하기 위하여 일본 Rigaku사의 X-선 회절분석기를 사용하여 X-선 회절분석을 행하였다. 측정조건을 $2\theta=10\sim70^\circ$ 였고, 주사속도는 $2^\circ/\text{min}$ 이었다.

X-선은 Ni-filter로 단색화시킨 $\text{Cu K}\alpha(1.5405\text{\AA})$ 선을 이용하였다.

2-3 열분석 실험

$\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ 유리분말에 대한 결정화 영역 및 열적 특성을 분석하기 위하여 일본 Rigaku사의 시차열분석기(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 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ 유리 분말을 85wt.%, 전도제로 SP270을 10wt.%, 그리고 결합제로 5wt.%의 teflon을 유발에서 균일하게 혼합한 다음, 직경 1cm의 Ni-mesh에 500kgf/cm²의 압력으로 10분 동안 압착하여 제조하였다. 대항 전극은 Li급속을 사용하였으며, 대항 전극의 면적은 2.5cm × 2.5cm로 하여 전지 성능이 정극에 의해 결정되도록 하였다. 전해액으로는 propylene carbonate(pc) 용매에 1MLiClO₄ 전해질 용해시킨 전해액을 사용하였다.

2-5 충방전 특성 실험

$\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ 결정화유리질 정극활물질의 충방전 특성 측정을 위해 아르곤 분위기의 glass box내에서 구성한 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ glass / Li cell에 의해 2V~3.9V 범위에서 0.1mA/cm²의 전류

밀도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 열분석 및 결정구조 분석

Fig. 1은 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ 유리의 열분석곡선 나타내며, 첫 번째 250°C부근의 발열 peak이 LiV_3O_8 결정 형성에 따른 peak로 사료된다. 320°C, 510°C부근의 발열 peak도 LiV_xO_y 계 결정형성 및 성장으로 생각된다. 570°C, 610°C영역에서 결정의 용융으로 인한 흡열 peak가 나타나는 것으로 판단된다.

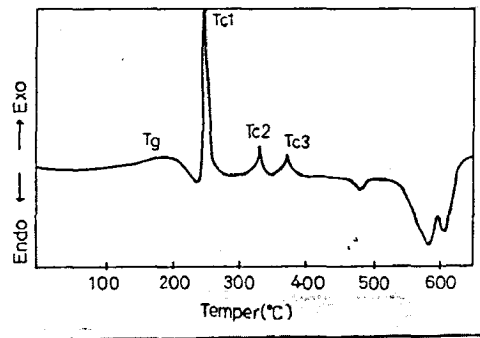


Fig. 1 DTAcurve of $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ glass

Fig. 2는 열분석상의 발열 peak부근에서 열처리한 시편들의 X-선 회절분석 결과이다. 열처리하지 않은 시편의 경우 거의 비정질 상태이나, 250°C에서 2시간 30분 결정화 열처리시킨 시편의 경우 glass matrix내에 미약한 LiV_3O_8 결정과 미지의 일부 결정을 확인할 수 있었다.

X-선 회절강도가 미미한 것으로 보아 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ glass matrix내에 미세한 결정핵 형성으로 생각할 수도 있다. 250°C에서 5시간 열처리시킨 경우 X-선 회절 peak의 강도가 약간 높아진 것으로 보아 결정핵이 결정 성장한 것으로 사료된다. 또한 Fig. 3과 같이 320°C에서 열처리시킨 시편의 경우 LiV_3O_8 peak의 회절강도가 250°C, 2시간 30분 열처리시킨 시편보다 거의 2배 이상 증가한 것으로 보아 LiV_3O_8 결정이 크게 성장한 것으로 볼 수 있다. Fig. 4는 Fig. 3의 결과를 SEM으로 재확인한 것이며, 250°C에서 2시간 열처리한 경우 거의 비정질 matrix내에 미미한 결정핵이 형성된 것

을 볼 수 있으며, 360°C에서 3시간 열처리 시킨 시편의 경우 Fig. 3에서 예상한 바와같이 결정성장이 완벽하게 일어난 것을 볼 수 있다. 이러한 열처리 조건상의 차이는 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ glass내부의 Li ion의 이동을 억제하기 때문에 충방전 용량의 감소를 유발시킬 것으로 예상되며 충방전 특성의 시험결과 설명될 것이다.

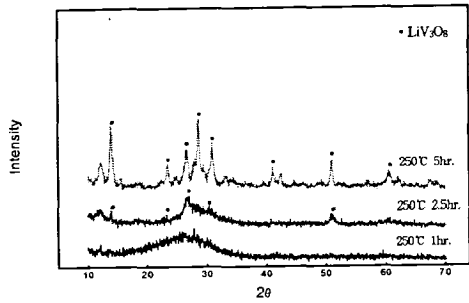


Fig. 2 XRD patterns of $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ glass heat-treated at various temperature.

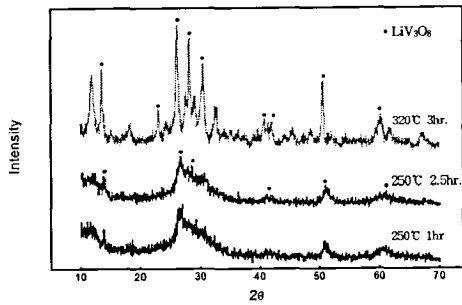
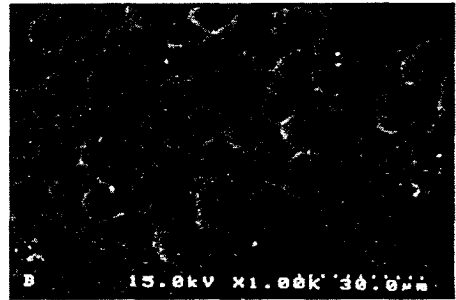


Fig. 3 XRD patterns of $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ glass heat-treated at various temperature.



(a)



(b)

Fig. 4 SEM micrograph of $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ glass ceramic.

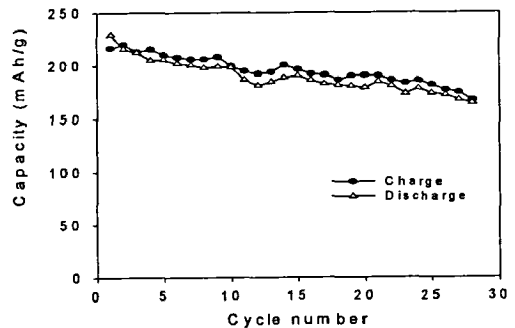
(a) heat-treated at 250°C for 2hr.
(b) heat-treated at 360°C for 3hr.

3-2 충방전 실험 결과

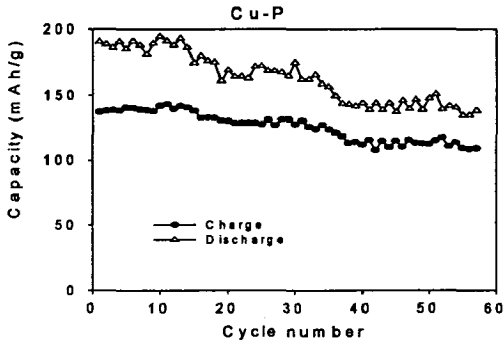
상기 조성의 정극활물질을 propylene carbonate 용매에 1M LiClO_4 전해질을 용해한 전해액을 이용하여 만든 전극을 2V~3.9V 전압 범위에서 충방전 실험을 한 결과를 Fig. 5에 도시했다.

250°C에서 2시간 30분 열처리하여 결정화시킨 시료의 경우 Fig. 5의 (a)와 같이 초기 충방전 횟수에서 약 210mAh/g의 높은 용량을 가졌으며, 30cycle 까지 용량은 크게 변화하지 않고 약 180~200mAh/g에서 안정한 값을 얻을 수 있다. 실제 30cycle 이상에서도 거의 180mAh/g로 일정하였다.

그러나 Fig. 5의 (b)와 같이 Fig. 1의 열분석량의 두 번째 방열 peak 부근인 320°C에서 3시간 열처리 결정화시킨 경우 과대한 결정 성장으로 구조내 변형을 초래하여 cycle이 증가함에 따라 크게 감소하고 있으며, 충전시의 전류치가 0.09mA이고, 방전시의 전류치가 0.11mA로 오차가 발생되었다.



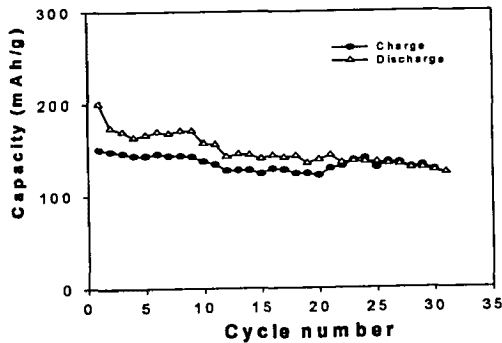
(a)



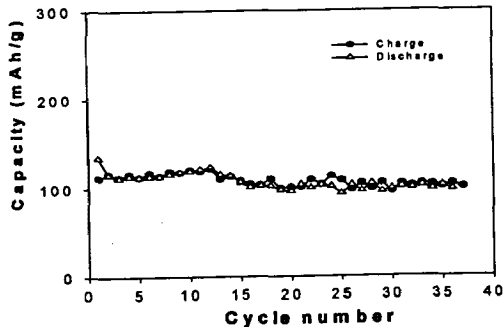
(b)

Fig. 5 Charge/discharge Capacity of $\text{Li}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ glass

(a) Sample heat-treated at 250°C for 2.5hr.
 (b) Sample heat-treated at 320°C for 3hr.



(a)



(b)

전류치 : 0.1mA
 전압범위 : 2V~3.9V
 전해액 : 1M LiClO_4/PC

Fig. 6 Charge / discharge Capacity of $\text{Li}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ glass

(a) Sample heat-treated at 250°C for 5hr.
 (b) Sample heat-treated at 360°C for 3hr.

또한 Fig. 6의 (a)의 경우와 같이 열분석상의 첫 번째 핵이 형성된 영역에서도 열처리 시간이 길어지면 역시 과대 결정성장으로 인하여 충방전 특성이 좋지 않고 용량도 Fig. 5의 (a)보다 훨씬 낮았다. Fig. 6의 (b)의 경우도 열분석상의 세 번째 발열 peak에서 3시간 열처리 결정화시킨 시편으로 앞의 Fig. 4의 (b)와 같이 너무 과대한 결정성장으로 결정 구조의 왜곡 현상이 심하여 충방전 용량이 가장 낮은 100mAh/g 정도의 값을 가졌다.

이와같은 현상은 picciotto, Manev 등이 설명한바와 같이 비정질로부터 LiV_3O_8 의 결정화가 심하면 Li이온의 이동이 힘들어지고 구조 내 stress로 인하여 충방전 용량이 cycle 특성이 떨어졌다는 실험결과와 일치했다.

따라서, 우리가 얻은 결론도 $\text{Li}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ 유리에 가까울수록 충방전 특성이 좋고 결정성장이 일어날수록 충방전 효율 및 cycle 특성이 나빠진다는 것을 알았다. 최적의 결정화 영역은 핵 형성 영역인 250°C 에서 2시간 30분 정도 열처리시킨 시편의 경우 가장 우수한 충방전 용량인 약 180~200mAh/g의 값을 가졌으며, 이 값은 기존 LiCoO_2 보다 약 1.5배의 값을 나타낸다.

4. 결론

- 1) glass former로 P_2O_5 와 Bi_2O_3 를 소량 첨가함으로써 안정한 $\text{Li}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ 유리를 준급 냉법으로 얻을 수 있었다.
- 2) glass matrix로부터 생성된 LiV_3O_8 결정상이 성장될수록 충방전 용량이 떨어지고 cycle 특성도 불안정하였다.
- 3) 결정화 초기단계인 250°C 부근에서 2시간 정도 열처리한 시편의 경우 충방전 용량이 가장 우수한 180~200mAh/g 정도의 값을 가졌다.

참고문헌

1. Y.Sakurai and j.Yamaki, J. Electrohem. Soc., 132(2) 512 (1985)
2. K.Nassau and D.W.Murphy, J. Non-cryst. Solids, 44, 297 (1981)
3. F.Bonino, ea al, J. Electrochem. Soc., 135, 12 (1988)

4. G.T-K.Fey, W.Li and J.R.Dahn, J. Electrochem. Soc., 14, 2279 (1994)
5. G.Pistoia, M.Pasquali, et al, J. Electrochem. Soc., 132, 281 (1985)
6. B.Scrosalt, et al, J. Power Sources, 24, 287 (1988)
7. L.A.de Picciotto, et al, Solid State Ionics, 62, 297 (1993)
8. V.Manev, et al, J. Power Sources, 54, 501 (1995)
9. T.Miyazaki, U.S. pat., 5,013,620 (1991)
10. R.Koksbang, U.S. pat., 5,326,545 (1994)
11. J.Barker and R.Koksbang, Solid State Ionics, 78, 161 (1995)
12. S.R.S.Prabaharan, et al, J. Mater. Chem., 7(9), 1791 (1997)
13. K.West, B.Zachau-Christiansen, et al, J. Electrochem. Soc., 143(3), 820 (1996)