

# Li<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 유리의 결정화와 전기화학적 특성 변화

## Electrochemical properties and crystallization of Li<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Glass

손명모\*, 이현수\*, 구활본\*\*, 김윤선\*

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

### Abstract

Li<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass containing glass former, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was prepared by melting the glass batch in pt. erucible followed by guenching on the copper plate.

We found that Li<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass-ceramics obtained from the crystallization of glass showed significantly higher capacity and longer cycle life than LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> made from powder synthesis. In this paper, we described crystallization process and LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> crystal growth in glass matrix by increasing temperature. The electrochemical properties were strongly affected by LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> crystal growth in matrix.

**Key words** : Li<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Glass, LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> crystal

### 1. 서 론<sup>1)</sup>

층상의 LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>은 Li 2차전지의 정극재료용 V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>의 대체재료 관심의 대상이다. 이런재료의 intercalation 화학은 Besengard 와 schollhoren<sup>1-2)</sup>에 의하여 최초 연구되었으며, 수용성 전해질로부터 Cation들의 수화반응 뿐만 아니라 비수용성 전해질로부터 Li이온들을 삽입시킬수 있다는 것이 발견되었다.

최근에 Picciotto, Manev<sup>3-4)</sup>등에 의하여 비정질에 가까운 재료들이 구조적으로 안정하고 cycle특성 및 충방전 용량이 우수한 것으로 판명되고 있다. 특히, 완전비정질의 LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>는 확실히 높은 용량과 보다 좋은 rate capability 그리고 결정 LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 보다 훨씬 긴 cycle특성을 나타낸다고 보고했다.<sup>3-7)</sup>

본 연구에서는 안정한 유리화 영역을 얻기 위하여 유리형성 산화물인 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가시키고, Li ion의 이동시 왜곡되는 구조적 안정에 도움을 주기 위하여 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가시켜 Li<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>유리조성을 선정하고 900~1000℃에서 용융시켜서 신속한 동판 준급냉법으로 비정질의 Li<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 유리를 얻었다. 얻어진 유리는 유리화 영역이 좁고 결정화가 잘 일어났다. 따라서, glass matrix로부터 일부 결정화시켜 화학적 안전성을 얻고 LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>계 결정을 적절히 석출시켜 cycle특성과 충방전 용량의 변화를 열처리조건(결정화조건)에 따라 비교조사를 하였다.

### 2. 실험 방법

#### 2.1 Li<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 유리의 제조

시판 특급시약 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 Table 1과 같은 조성비로 배합하였다.

Table1. Glass compositions of Li<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

\* : 대구공업대학 세라믹신소재과  
(E-mail : smm813@ttc.ac.kr)

\*\* : 전남대학교 전기공학과

$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  유리의 실패를 방지하기 위하여 유리

oxide(mol.%)	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	$\text{V}_2\text{O}_5$
sample				
S - 1	30	8	2	60

형성산화물인  $\text{P}_2\text{O}_5$ 를 소량 첨가시켜 본 결과 완전 비정질의  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$  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 열분석 및 X-선 회절분석시험

$\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$  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. 또한 열처리시킨 시편의 결정상 확인을 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.

### 2-3 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  $500\text{kgf}/\text{cm}^2$ 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  $\text{LiClO}_4$  전해질을 용해시킨 전해액을 사용하였다.

### 2-4 전기화학적 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 실험은 2V~3.9V 범위에서  $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도로 수행하였다. 대항 전극 및 reference 전극은 리튬 금속을 사용하였으며, 리튬 금속의 면적은 2cm

$\times 4\text{cm}$ 로 하여 일정한 조건을 만들어 주었다. 전해액으로는 1 Mol  $\text{LiClO}_4/\text{PC}$ 를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1 열분석 및 결정구조 분석

그림1은  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$  유리의 열분석곡선을 나타내며, 242.47°C에서의 발열 피크는  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  결정 형성에 따른 피크로 사료된다. 335.78°C에서 나타나는 발열 피크는  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  결정 성장에 따른 peak이며, 555.35°C부근에서 결정의 용융으로 인한 흡열 피크가 나타나고 있다.

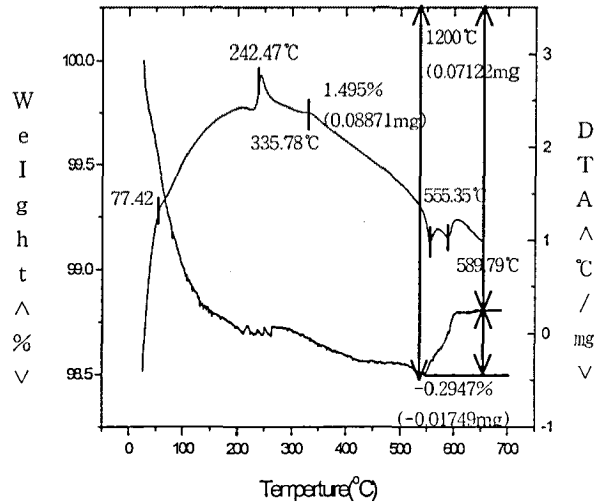


Fig.1 DTA curve of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$  glass

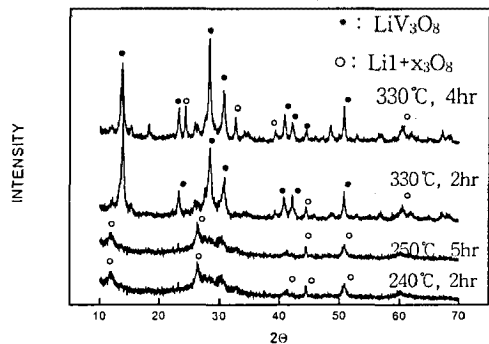


Fig.2 XRD patterns of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$  glass-ceramics

그림2는 열분석상의 발열 피크부근에서 열처리한 시편의 X-선 회절분석 결과이다.

240°C에 2시간 및 5시간 열처리한 시편의 경우 유리 질내의 미약한  $\text{Li}_x\text{V}_3\text{O}_8$  결정을 확인할 수 있으나,  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  피크 위치에서는 약간 벗어나 있다. 그러나 330°C에서 2시간 열처리한 시편의 경우  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  결정이 나타났다. 또한 330°C에서 4시간 열처리 시킨 시편의 경우  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  결정이 최대로 성장된다고 볼 수 있다.

이는 330°C, 2시간 이상의 결정화 열처리에 의하여 안정한  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  결정을 얻을 수 있었다.

### 3.2 전기 화학적 특성 측정 결과

그림3은  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$  유리의 cycle진행에 따른 충방전 용량을 나타낸 그림으로 80~100 [mAh/g]의 낮은 값을 가졌다. 이는  $\text{LiV}_3\text{O}_8$ 의 구조를 갖는 유리가 되지 못하고  $\text{P}_2\text{O}_5$ 와  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 가 구조내 전도성 ion의 이동에 장애가 되어 용량이 낮은 것으로 사료된다. 그러나, Fig.4의 경우 결정화 초기 온도인 240°C에서 5시간 열처리하여 일부  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  결정이 석출된 결정화유리의 경우 오히려, 155~165 [mAh/g]의 보다 높은 충방전 용량값을 가졌다. 그리고, 계속 열처리 온도가 증가하고 시간이 길어질수록  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  결정이 성장하기 때문에 Fig.5의 경우와 같이 용량값이 200 [mAh/g]의 아주 높은 값을 가졌다.

상기와 같은 결과는 본연구 이전의  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{V}_2\text{O}_5$  유리의 결정화에서 나타난 결과와 서로 상반되는 결과로 본 연구 결과에서는  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  결정이 glass matrix로부터 성장할수록 용량이 증가하고 구조적으로 보다 안정한 것으로 생각된다. 구조가 안정한 것은 온도증가에 따른 충방전으로 인한 왜곡현상이 소멸된다는 것으로 판단되며 이것은 첨가된 Bi ion이 결정의 왜곡 현상을 억제시키는 것이 아닌가 사료된다.

이에 대한 연구는 다음에 보다 더 세밀한 구조분석을 통하여 이루어질 것이다.

Table 2에 결정화 온도에 따른 충방전 용량의 변화를 표시했다. 330°C에서 4시간 열처리하여  $\text{LiV}_3\text{O}_8$  결정을 완전히 성장시킨 시편이 가장 높은 200 [mAh/g]의 값을 가졌다.

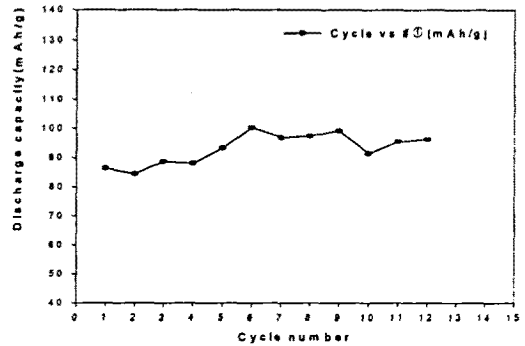


Fig.3 Discharge capacity of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$  glass

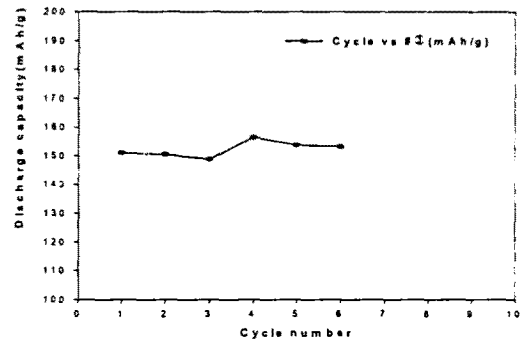


Fig.4 Discharge capacity of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$  glass-ceramics heat treated 240°C for 4hrs.

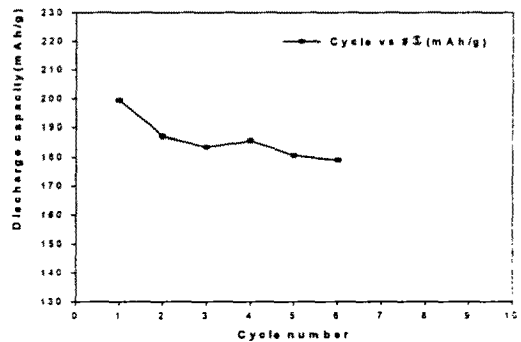


Fig.5 Discharge capacity of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$  glass-ceramics heat treated at 330°C for 4hrs.

Table.2 Discharge capacity for heating condition

heating condition	Discharge capacity (mAh/g)		
	5cycle	10cycle	15cycle
non-heating	80	100	100
240°C, 2hr	140	150	150
240°C, 5hr	150	155	160
330°C, 3hr	200	188	185
330°C, 4hr	230	210	210

#### 4. 결론

Li<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 결정화 유리질 정극활물질에 대한 Li<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Li cell의 전기화학적 특성을 연구한 결과는 아래와 같다.

- 1) 유리질로부터 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 소량 첨가함으로 안정한 Li<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 유리를 준급냉법으로 얻을 수 있었다.
- 2) 유리질로부터 생성된 LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>의 결정상이 안정한 LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>상으로 성장될수록 충방전 용량이 높았다. 이는 LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub> 구조내 Bi이온이 결정의 왜곡현상을 억제하는 것 같았다.
- 3) 결정화 성장 단계인 330°C 부근에서 4시간 정도 열처리한 시편의 경우 충방전 용량이 가장 안정하고 200[mAh/g] 정도의 값을 가졌다.

#### 참고문헌

- [1] Y.Sakurai and j.Yamaki. "V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Glasses as Cathode for Lithium Secondary Battery" J. Electrochem. Soc., 132(2) 512~13 (1985)
- [2] 정인성, 구할분, "용매로써 물을 사용한 Sol-Gel 법에 의해 제조된 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 정극활물질의 전기화학적 특성", 전기전자재료학회지, 12(3), 229~235 (1999)
- [3] S.R.SPrabakaran, M.S.Michael, S.Radhakrishna and C.Julien, "Novel low-temperature synthesis and characterization of LiNiVO<sub>4</sub> for high-voltage Li ion batteries", J.Mater.Chem., 7(9). 1791 (1997)
- [4] R.Koksbang, "Method of Making Lithium Battery Electrode Compositions", U.S pat.,

5,326,545(1994)

- [5] J.Barker and R.Koksbang, "Temperature dependency of electrochemical lithium insertion in V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>", Solid State Ionicsm 78, 161~167 (1995)
- [6] G.Pistoia, M.Pasquali, M.Tocci, R.V.Moshtev and V.Maner, "Li/Li<sub>1+x</sub>V<sub>3</sub>O<sub>8</sub> Secondary Batteries :III. Further Characterixation of the Cycling Behavior", J.Electrochem.Soc., 132(2), 281 (1985)