

졸-겔법에 의해 합성된 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 의 전기화학적 특성

이진식·이철태[†]

단국대학교 공과대학 화학공학과
(1998년 7월 20일 접수, 1999년 1월 16일 채택)

The Electrochemical Properties of $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ Synthesized by Sol-Gel Process

Jin-Sik Lee and Chul-Tae Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea
(Received July 20, 1998; accepted January 16, 1999)

요약: 초격자 구조의 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 를 lithium acetate (LA)와 titanium n-butoxide (TNB)의 혼합 용액을 이용한 졸겔법으로 합성하였다. 이때 얻어진 겔상은 TNB/LA 몰비 5/4에 AA/TNB의 몰비 0.125를 혼합한 clear sol 용액에 NH_4OH /TNB 몰비 0.35와 H_2O /TNH 몰비 3.5를 첨가하여 얻었으며, $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 는 xerogel을 600 °C에서 30시간 동안 열처리하여 제조하였다. 그리고 합성된 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 는 0.5~3.0 V의 전위 영역에서 0.15 mA/cm^2 의 전류 밀도로 $\text{Li}/1\text{M LiClO}_4(\text{in PC})/\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 를 구성하여 실험한 결과 174 mAh/g의 초기 용량을 나타냈으며, 25 cycle 동안 27.3%의 용량 감소를 나타냈다.

Abstract: The superstructured $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ was prepared by sol-gel process using a mixed solution of lithium acetate (LA) and titanium n-butoxide (TNB). The gel phase was obtained by adding ammonia water (NH_4OH /TNB mole ratio of 0.35) and water (H_2O /TNH mole ratio of 3.5) into the clear sol that was prepared after mixing TNB/LA mole ratio of 5/4 with AA/TNB mole ratio of 0.125. It was found that the most suitable $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ was obtained by heat treatment of xerogel at 600 °C for 30 hrs. The synthesized $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ showed an initial discharge capacity of 174 mAh/g and the capacity loss of about 27.3% during 25 cycles in $\text{Li}/1\text{M LiClO}_4(\text{in PC})/\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ at current density of 0.15 mA/cm^2 and the voltage range of 0.5~3.0 V.

Key words: Xerogel, $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$, Cathode Material

1. 서 론

최근 전자산업의 발달과 함께 휴대용 전자기기의 소형전원으로 사용하기 위한 경량성이며 고성능인 리튬이차전지의 개발에 대한 중요성이 부각되고 있다[1,2]. 특히 LiMn_2O_4 , LiCoO_2 나 LiNiO_2 등의 전이금속산화물을 이용한 정극과 탄소재료를 부극으로 사용한 리튬이온전지는 일본 등의 선진국에서 개발되고 있으며 일부는 실용화 단계에 이르고 있다[3,4]. 그러나 보다 효율적인 리튬이차전지의 개발을 위해서는 정극과 부극물질의 반복사용에 따른 안정성있는 전극물질의 개발이 선행되어야 하며, 이를 위해서는 리튬이차전지의 전극물질인 정극과 부극을 모두 세라믹 물질로 사용하는 것이 내식성과 반복사용에 따른 구조적인 안정성의 측면에서 볼 때 가장 효율적인 것이다. 그렇지만 최근까지 산화물계 정극물질에 대한 연구는 많이 이루어져 왔으나 부극재료에 대한 연구는 아직 미진한 상태다. 이는 부극물질의 경우 무엇보다도 낮은 전극 전위가 요구되고 리튬이온을 구조적으로 수용할 수 있어야 하기 때문에 이러한 조건을 충족할 수 있는 산화물계 재료를 선택하는 것이 매우 어렵기 때문으로 생각된다. 이러한 목적에 부합 가능성이 있는 산화물계 재료들 가운데 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 는 초격자 구조로 리튬이온이 구조로 삽입 또는 탈리될 때 solid matrix에 strain이 거의 가해지지 않는 zero-strain reaction으로 인해 우수한 충·방전 가역성을

가지고 있으며[5] 1.5 V의 낮은 방전전위를 나타내고 있으므로 산화물계 정극물질인 LiCoO_2 , LiNiO_2 또는 LiMn_2O_4 등의 정극물질과 함께 cell을 구성할 경우 Ni-Cd 전지 보다 약 3배의 에너지 밀도를 나타낼 수 있으므로 소형 전지로 적합할 것이다[6]. 이러한 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 의 리튬이차전지용 부극물질로서 활용하기 위한 연구는 일본에서 많이 이루어지고 있으나 보다 좋은 특성을 나타내기 위해서는 합성된 분말의 성질이 큰 변수로 좌우할 것이다. 그러나 기존의 연구에서는 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 를 합성하는 방법이 단지 소성법에만 국한되었을 뿐 다른 합성방법에 대한 연구는 전혀 이루어지지 않고 있다.

따라서 본 연구에서는 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 를 균일하고 미세한 분말의 합성이 가능한 졸-겔법으로 합성하여 분말 특성에 따른 전기화학적 특성을 고찰하여 리튬이차전지용 전극물질로서의 활용을 조사하고자 하였다.

2. 이론적 고찰

2.1. $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 의 결정 구조

스피넬 구조를 갖고 있는 화합물들 중 일부는 이온들의 규칙적인 배열에 의해 초격자 구조를 얻을 수 있으며, 이러한 초격자 상태는 구조적인 안정성 때문에 전극 활물질로서 활용하기 위한 연구가 이루어지고 있다[7]. Figure 1은 초격자 구조를 이루고 있는 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 의 결정구조를 나타낸 것이다. Figure 1에 나타난 것처럼 초격자 구조는 스피넬 구조인 AB_2O_4 에서 골격을 이루고 있는

[†] 주 저자 (e-mail: chult823@ns.dankook.ac.kr)

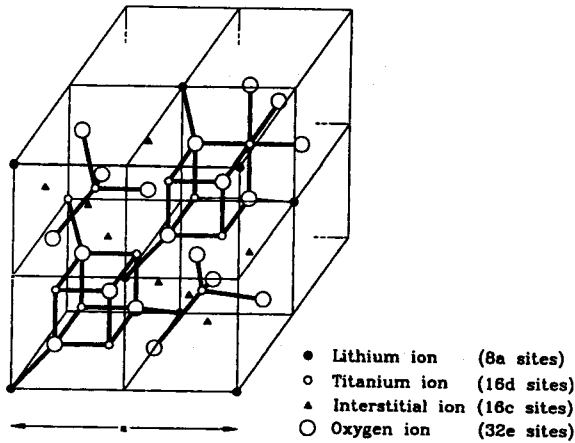
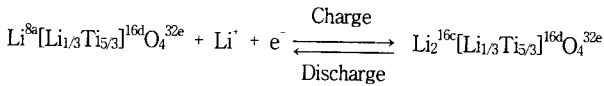


Figure 1. The defect spinel structure for $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ (Fd3m).

B 이온의 1/3이 A 이온으로 치환된 형태로 $\text{Li}^{8a}[\text{Li}_{1/3}\text{M}_{5/3}]^{16d}\text{O}_4^{32e}$ 로 배열한다[8]. 이 때 입방정계인 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 는 단위격자의 공간그룹이 Fd3m으로 32e site에 32개의 산소원자가 입방 밀집 구조로 배열되어 있으며, 스피넬 격자에서 리튬 이온의 일부가 octahedral site의 티타늄 이온을 치환한 형태를 갖는다. 그리고 스피넬 구조에서 tetrahedral site인 8a의 리튬 이온들이 Li-O로 결합됨으로 팽창에 의해 입방 밀집 구조로부터 조금 어긋나 있으며, 티타늄 이온들은 16d octahedral sites에 채워지고 <111> 방향을 따라 octahedral sites의 모서리들을 공유하는 구조를 갖는다. 또한 비어 있는 octahedral sites인 16c는 입방 단위 격자의 서로 엇갈리는 4분면을 나타내게 되며, Li-O의 결합으로 인한 팽창은 octahedral sites에서 결정장의 3성분을 감소시키고 전체적으로 입방정 대칭이 나타나기 때문에 매우 안정한 구조를 이루고 있으므로[9] 리튬이차전지의 전극물질로 효과적인 사용이 가능하다.

2.2. $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 의 충·방전 특성

초격자 구조의 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 에서 리튬이온이 탈·삽입되는 과정 중 리튬이온의 위치는 16c interstitial sites에 가역적으로 존재하기 때문에 구조적인 변형이 거의 일어나지 않는 구조적인 안정성으로 인해서 충·방전시 구조에 영향을 거의 미치지 않는 zero-strain reaction이 가능하며, 상대전극으로 리튬금속을 사용한 반쪽전지일 경우 충·방전 반응은 다음과 같다.



또한 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 는 세라믹 물질이므로 리튬이나 리튬-카본 전극이 사용된 리튬전지에 비해 충전하는 동안 안정성의 관점에서 볼 때 상당히 우수하며, cycle life가 매우 좋을 것으로 기대된다. 또한 환경오염문제와 memory effect가 없기 때문에 전극물질로 효과적인 사용이 가능할 것으로 사료된다.

3. 시료 및 실험방법

3.1. 시료

졸-겔법으로 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 를 합성하기 위한 티타늄원으로서 출발 원료인 titanium(IV) n-butoxide (이하 TNB로 표기)는 99% 순도의 Janssen제 시판용 1급 시약이며 리튬원으로서 lithium acetate

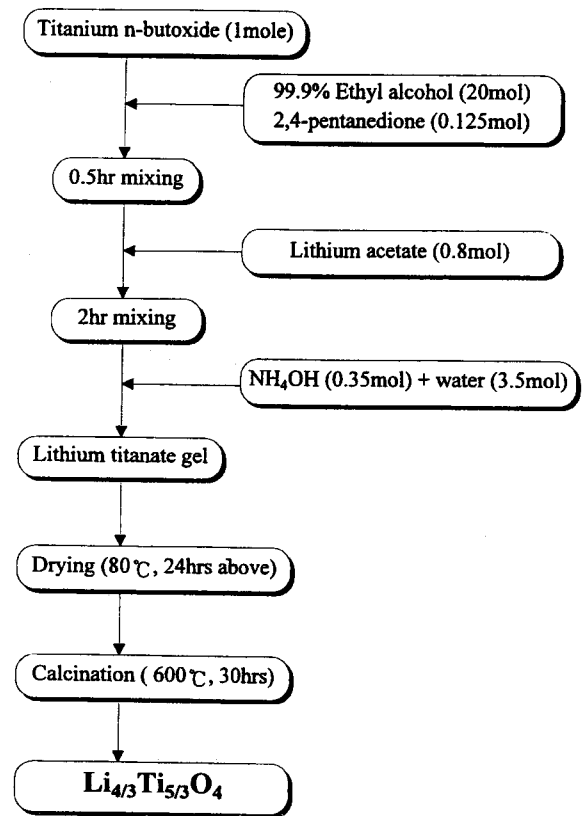


Figure 2. Flow chart for the synthesis of $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ by sol-gel process.

(이하 LA로 표기)는 98% 순도의 Kanto제 시판용 1급 시약이다. 또한 졸-겔법에 사용되는 용매인 에탄올은 95% 순도의 Duksan제 시판용 1급 시약을 증류하여 사용하였으며, 킬레이트제로 사용된 acetylacetone (이하 AA로 표기)은 99%의 Junsei제 1급 시약이며, 촉매로 사용된 암모니아수는 28%의 Duksan제 시약을 사용하였다.

3.2. 합성방법

Figure 2는 졸-겔법으로 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 를 합성하기 위한 합성 공정을 나타낸 것이다. 원료물질인 TNB와 에탄올을 Figure 3의 실험장치를 통해서 질소분위기 하에서 일정 물비로 혼합한 후 적당량의 AA를 첨가하여 clear sol을 제조한 후 에탄올에 일정물비로 용해시킨 LA를 dropping funnel을 통하여 서서히 첨가하였다. 이와 같이 제조된 혼합졸에 일정 물비의 암모니아수와 물을 첨가하여 xerogel을 합성하였다. 또한 합성된 xerogel을 건조기에서 80°C로 충분히 건조시킨 후 High temperature programming muffle furnace[Thermolyne F46248CM-75, U.S.A]를 이용하여 공기 분위기에서 소성 온도를 변화시키면서 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 의 합성에 적절한 소성 온도를 조사하였으며, 이 때 얻어진 생성물을 XRD [Rigaku제, Japan]를 통하여 확인하였다.

3.3. 전기화학적 특성실험

3.3.1. 전극의 제조

제조된 분말과 도전제로 사용된 KJ-Black, 그리고 결합제로 사용된 J6-PTFE (polytetrafluorethylene)를 각각 85:10:5의 비로 에탄올을 이용하여 습식으로 막사발에서 30분 이상 혼합한 후 잘 반죽하여 paste를 만들고 이를 rolling press를 이용하여 0.2~

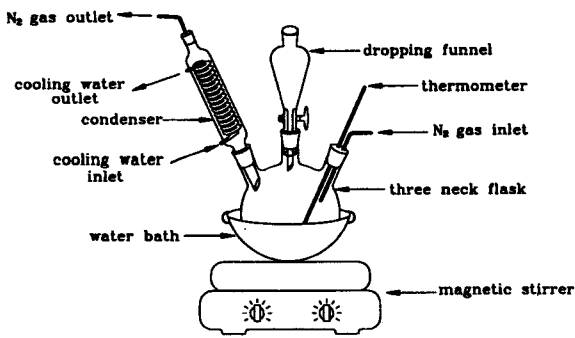


Figure 3. Experimental apparatus for preparation of $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ by sol-gel process.

0.3 mm의 두께로 압착한 후 진공 건조기에서 50 °C로 충분히 건조하였다. 건조된 판상의 활물질은 적당한 크기로 절단하여 전극으로 사용하였다.

3.3.2. Cell의 조립

충·방전실험을 위한 측정 cell은 SUS 304의 stainless steel과 Teflon을 사용하여 제작하였으며 이 때 부극은 앞서 제조한 paste를 사용하였고 current collector로는 Ni-mesh를 사용하였다. 그리고 기준 전극 및 상대전극으로 lithium metal (99.99%) foil를 사용하였으며 리튬 금속의 사용에 따른 dendrite의 형성으로 인한 단락 및 폭발의 위험을 방지하기 위해 separator로 cellgard 2500을 사용하여 제조된 활물질과의 접촉을 방지하였다. 그리고 전해질로는 유기 용매인 PC (propylene carbonate)에 1 mole의 LiClO_4 를 용해시켜서 만든 고순도 유기 전해질을 사용하였으며 cell의 조립은 glove box에서 진행하였다.

3.3.3. Cyclic Voltammogram의 측정

Cyclic Voltammogram은 Potentiostat/Galvanostat (EG&G model 273A)에 측정용 cell을 연결시켜 0.5 mV/sec의 scan rate로 0~3.0 V의 전위범위에서 측정하였다.

3.3.4. 충·방전 시험

측정 cell을 충·방전 시험기에 연결하여 0.5~3.0 V의 전위 범위에서 0.3 mA와 0.5 mA의 정전류를 인가하여 전위변화를 측정하였다.

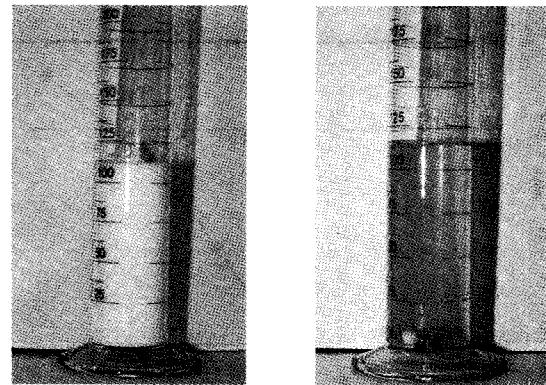
3.3.5. AC Impedance 측정

임피던스는 Solatron사의 1225 High Frequency FRA (Frequency Response Analysis)를 사용하여 측정하였으며, 그 data는 PC에 의해 M398 software program으로 처리하였으며, 이 때 측정 주파수 범위는 10 mHz~100 kHz였다.

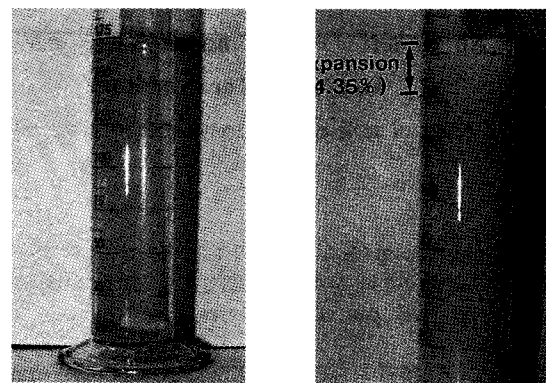
4. 결과 및 고찰

4.1. 졸겔법에 의한 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 의 합성

$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 를 졸-겔법으로 합성하기 위한 합성 조건을 결정하기 위해서 각각의 출발원료에 대한 열적 거동과 합성 변수를 조사하고 그 생성물을 XRD와 SEM, 그리고 입도 분석을 통하여 확인하였다.



(a) Titanium n-butoxide and Ethanol (Precipitation) (b) Addition of Acetylacetonate (Clear sol)

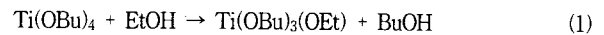


(c) Addition of Lithium acetate and Catalysts (Clear sol) (d) After 15 min (Gel)

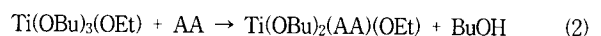
Figure 4. Photographs of the phases on each stage of sol-gel reaction.

4.1.1. 합성 반응

$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 를 졸-겔법으로 합성하기 위해서 리튬원으로 LA를 사용하고 티타늄 원으로 알콕사이드의 일종인 TNB를 사용하였으며, 이 때 사용된 금속알콕사이드가 공기 중의 수분이나 이산화탄소와 함께 급격한 반응을 일으키기 때문에 질소 분위기에서 실험을 진행하였다. TNB에 에탄올을 첨가할 경우 알콜화 반응에 의해서 용액의 변화를 나타낸 Figure 4의 (a)에 나타난 것처럼 precipitation 현상이 나타나서 백색침전이 일어나며, 이 때 얻어지는 반응식은 식 (1)과 같다.



그러나 졸-겔법으로 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 를 합성하기 위해서는 clear sol 상태로 겔화 반응이 진행되어야 하므로 clear sol 상태를 만들고 반응속도를 조절하기 위해서 AA를 첨가하였으며, 이 때 식 (2)와 같이 아세틸 아세톤화 반응이 일어남으로 Figure 4의 (b)에 나타난 것처럼 다시 clear sol이 얻어진 것으로 사료된다.



또한 여기에 일정 물의 LA를 에탄올에 용해한 용액을 TNB/LA의 물비 5/4가 되게 첨가하고 가수분해 반응과 중·축합 반응 측매로 일정량의 물과 일정 물의 암모니아수를 첨가하였으며, 이로 인해 Figure 4의 (c)에 나타난 것처럼 그 액량이 증가된 것을 볼

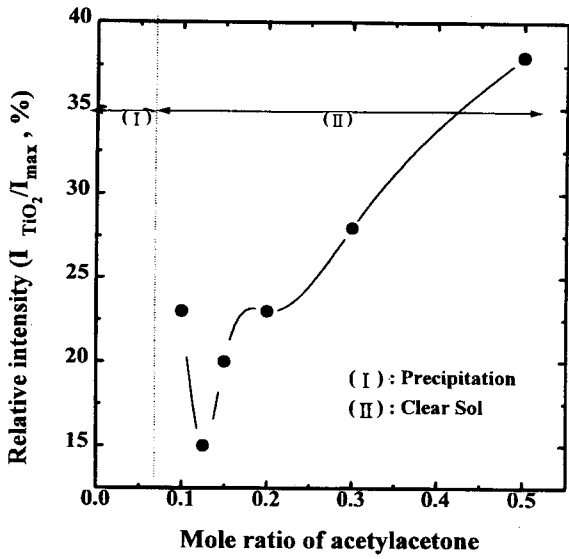
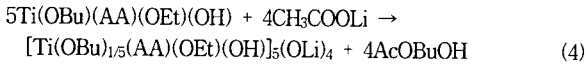
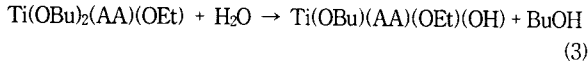


Figure 5. Effect of mole ratio of acetylaceton for the sol-gel process.

수 있다.

그리고 반응 촉매인 물과 암모니아수를 첨가할 경우 가수분해 반응과 중·축합 반응이 동시에 진행되었으며, 이 때 나타나는 반응식을 식 (3), (4)와 같이 나타낼 수 있다.



이 후 15분이 지나면 Figure 4의 (d)와 같이 겔화 반응의 진행으로 인한 4.35%의 부피팽창이 일어나면서 겔상이 얻어진다. 이상의 반응을 통하여 얻어진 wet gel 상을 건조기에서 80 °C로 충분히 건조하여 건조겔인 xerogel을 합성하였다. 이러한 졸-겔 반응을 통해서 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 를 합성하기 위한 최적조건을 결정하기 위해서 출발원료와 함께 첨가제로 첨가된 AA나 물 그리고 암모니아수를 조건별로 실험하여 그 조건을 결정하였다.

4.1.2. 아세틸 아세톤화 반응에 대한 AA의 첨가량에 따른 영향

Figure 5는 에탄올에 용해된 TNB에 AA를 첨가할 경우 그 첨가량에 따른 영향을 조사하기 위하여 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{TNB}$ 의 몰비를 0.1 그리고 $\text{H}_2\text{O}/\text{TNB}$ 의 몰비를 1.0으로 고정하고 AA의 첨가량을 변화시키면서 얻은 변화를 생성물의 X-선 회절분석으로부터 얻은 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 의 주 peak (1,1,1)와 불순상인 TiO_2 의 주 peak (1,0,1)에 대한 상대강도가 나타낸 것이다. 이 때 AA/TNB의 몰비를 0.1 이하로 첨가할 경우 precipitation으로 인한 백색 침전이 생겼으며, 0.1 이상으로 변화시키면서 그 변화를 살펴본 결과 AA/TNB의 몰비를 0.125로 첨가할 경우의 $I_{\text{TiO}_2}/I_{\text{max}}$ 가 15%로 가장 낮은 값을 나타냈으며, 이는 AA 첨가량이 증가할수록 그 값이 상대적으로 증가되는 것을 볼 수 있다. 이러한 원인은 AA/TNB의 몰비가 0.1 이하에서는 치환되지 않는 -OR가 많이 존재하게 되므로 가수분해가 쉽게 일어나서 침전이 일어나는 것으로 사료되며, AA/TNB의 몰비가 0.125 이상에서 $I_{\text{TiO}_2}/I_{\text{max}}$ 값이 상대적으로 증가하는 것은 일반적으로 알콕사이드가 dimer, trimer, tetramer 등으로 존재하므

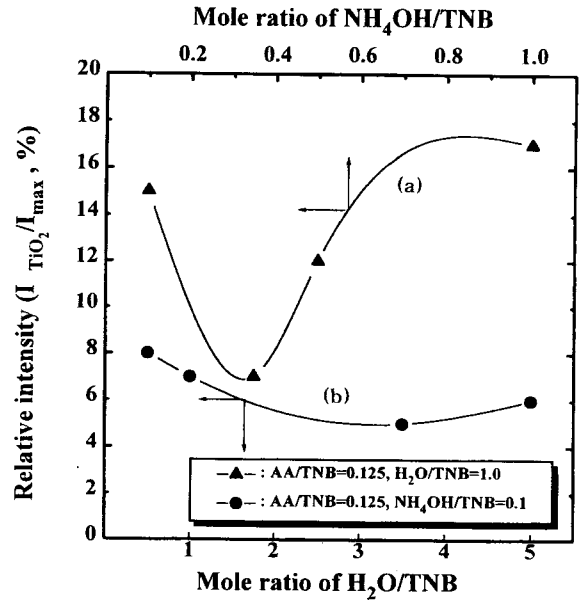


Figure 6. Effect of mole ratio of water and ammonia water for the sol-gel process.

로 alkyl group의 steric effect로 인해서 AA의 양이 많을 경우 alkyl group에서 tetramer의 증가로 인한 미반응 TiO_2 가 생성될 수 있기 때문에 사료된다. 따라서 AA/TNB의 몰비는 0.125가 가장 적합한 것으로 볼 수 있다.

4.1.3. 겔화 반응에 대한 물과 암모니아의 영향

졸-겔 반응은 액상반응으로 진행되므로 TNB와 LA가 반응하여 리튬티타네이트의 혼합물이 형성될 때 각각 반응속도의 차이가 생기게 되며, 이로 인해서 불순상이 생길 수 있다. 따라서 물과 암모니아를 이러한 반응속도를 조절하기 위해서 첨가하였으며, 이들의 최적조건의 첨가량을 결정하였다. Figure 6은 AA와 TNB의 몰비를 0.125로 고정하고 반응촉매로 사용된 물과 암모니아의 첨가량에 따른 영향을 조사한 결과로 (a)의 경우 $\text{H}_2\text{O}/\text{TNB}$ 의 몰비를 1.0으로 그리고 (b)의 경우는 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{TNB}$ 의 몰비를 0.1로 고정한 다음 각각의 첨가량에 따른 영향을 조사하였다. Figure 6의 (a)에 나타난 것처럼 AA/TNB의 몰비 0.125, 그리고 $\text{H}_2\text{O}/\text{TNB}$ 의 몰비 0.1로 놓고 암모니아수의 첨가량을 변화시키면서 그 첨가량에 따른 $I_{\text{TiO}_2}/I_{\text{max}}$ 값을 조사한 결과인 (b)를 볼 때 $\text{H}_2\text{O}/\text{TNB}$ 의 몰비가 3.5일 경우 TiO_2 의 상대강도가 5.5%로 가장 낮은 값을 나타낸 것을 볼 수 있다. 따라서 반응촉매로 첨가된 $\text{H}_2\text{O}/\text{TNB}$ 와 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{TNB}$ 의 몰비는 각각 3.5와 0.35가 가장 적절하였다. 이상의 조건에서 합성된 wet gel을 80 °C에서 충분히 건조하여 얻은 xerogel을 열처리하여 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 를 합성하고자 하였다.

4.1.4. Xerogel의 특성 분석

(i) 열분석

Figure 7은 이러한 xerogel의 열적 거동을 알아보기 위해서 0~1000 °C까지 아르곤 분위기 하에서 10 °C/min으로 승온하여 얻은 열분석 결과를 나타낸 것으로 200 °C 부근에서 1차 중량감소 곡선이 나타나고 315~400 °C에서 2차 중량감소 곡선이 나타나는 것을 볼 수 있다. 이러한 중량감소의 원인은 출발물질 중에 포함된 alcohol이나 acetate 계의 발생으로 인한 중량감소 곡선으로 사료되며, 이를 확인하기 위해서 xerogel을 여러 가지 온도로 열처리하

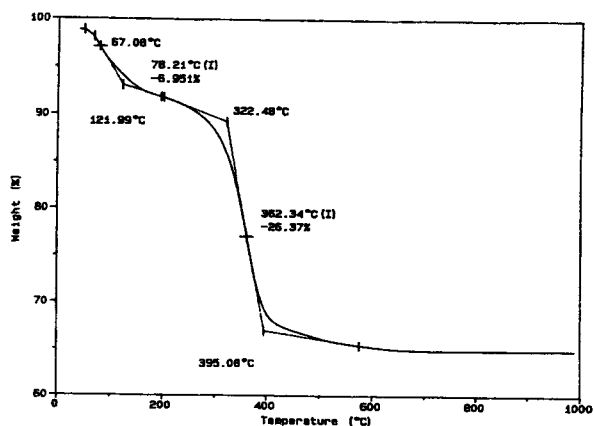


Figure 7. T.G.A. curve for the xerogel of lithium titanate obtained by the sol-gel process.

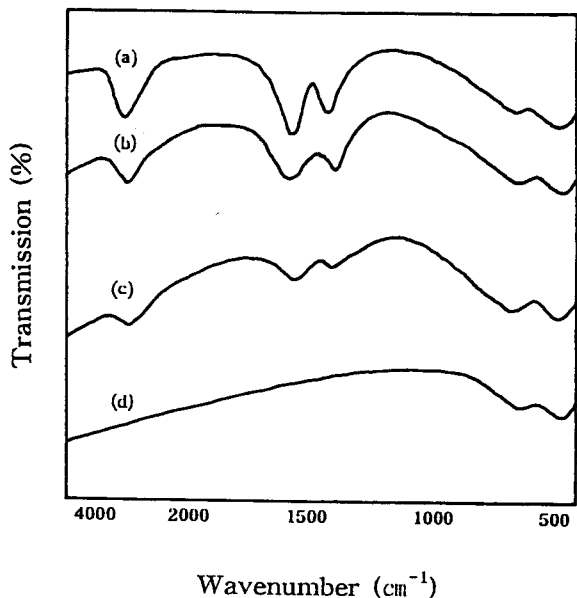


Figure 8. FT-IR spectra of products obtained by sol-gel process. [(a) xerogel; (b) 200 °C, 12 hrs; (c) 400 °C, 12 hrs, (d) 600 °C, 12 hrs].

여 얻은 생성물의 FT-IR 분석을 통해서 알아보았다.

(ii) FT-IR 분석

Figure 8의 FT-IR 분석 결과 열처리하지 않은 xerogel에서는 $3200\sim 3525\text{ cm}^{-1}$ 에서 물과 에탄올에 관련된 -OH의 신축 진동 peak가 나타났으며, $1630\sim 1680\text{ cm}^{-1}$ 에서는 AA와 acetic acid에 기인된 C=O와 COO-의 신축 진동 peak가 상대적으로 크게 나타났고 C-H의 굽힘 진동에 해당하는 peak가 $1370\sim 1470\text{ cm}^{-1}$ 에서 크게 나타났다. 이러한 C-H, C=O, COO-, O-H의 peak는 열처리 온도가 증가할수록 상대적으로 감소하고 600 °C에서는 약 600 과 500 cm^{-1} 에서 나타나는 Li_2O 와 TiO_2 의 특성 peak[10]만이 나타나는 것을 볼 수 있으며, 이는 앞서의 TGA 결과에서 600 °C 이상에서 더 이상의 중량감소 곡선이 나타나지 않는 것과 일치하는 결과다.

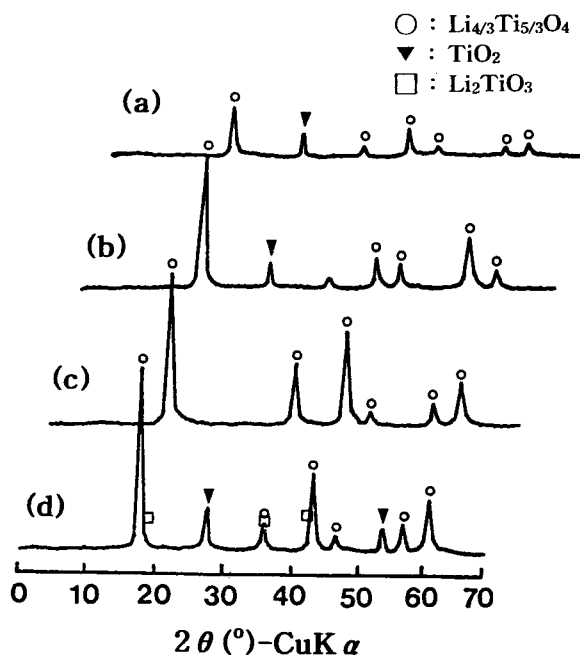


Figure 9. X-ray diffraction patterns for products obtained by heat treatment at the various temperature of xerogel. [(a) 400 °C, 30 hrs; (b) 500 °C, 30 hrs; (c) 600 °C, 30 hrs; (d) 700 °C, 30 hrs].

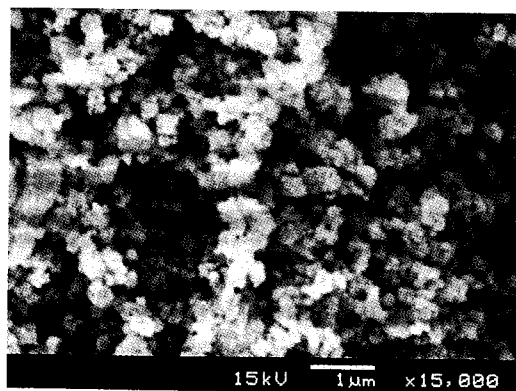


Figure 10. Scanning electron micrograph of $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ obtained by heat treatment of xerogel for 30 hrs.

(iii) X-선 회절 분석

Figure 9는 졸겔법으로 합성한 xerogel을 400~700 °C의 온도로 열처리하여 얻은 열처리상의 X-선 회절분석 결과다. Figure 9에 나타난 것처럼 400~500 °C에서는 2θ 가 27° 에서 anatase의 TiO_2 peak가 나타나지만 600 °C로 30시간 동안 열처리한 경우 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 만의 단독상이 나타나는 것을 볼 수 있다. 그리고 700 °C에서는 다시 TiO_2 상이 나타나는 것을 볼 수 있다.

따라서 졸-겔법으로 합성할 경우 열처리 온도와 시간은 600 °C, 30시간이 가장 적절하였다.

(iv) 입자 형태와 입도 분포

Figure 10은 이상의 조건으로 합성된 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 의 입자형태를 확인하기 위한 전자현미경 사진이다. Figure 10에 나타난 것처럼

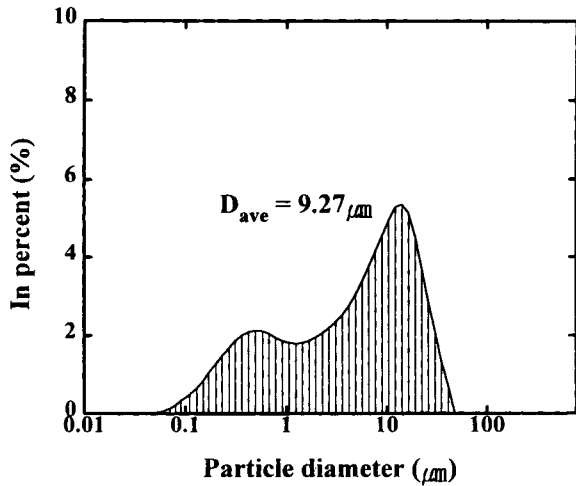


Figure 11. Particle size distribution of $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ obtained by heat treatment of xerogel for 30 hrs at 600 °C.

그 입자의 형태는 구형으로 약 0.2 μm 정도의 크기의 비교적 균일한 형태를 나타냈다. 그렇지만 리튬이차전지용 전극물질로 사용하기 위해서는 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 를 전극으로 성형해야 하며, 이때 사용된 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 분말은 졸-겔법으로 얻어진 xerogel을 열처리하여 얻은 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 를 사용하므로 열처리 과정 중에 입자간의 뭉침 현상에 의한 입도 변화가 전극의 전기화학적 특성에 영향을 미치므로 입도 분석을 통하여 그 입도를 조사하였다. Figure 11은 xerogel을 열처리하여 얻은 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 의 입도 분석 결과를 나타낸 것이다. Figure 11에 나타난 것처럼 분말의 평균 입도는 9.27 μm 이므로 앞서의 전자현미경에서 나타난 입자 자체의 크기보다 다소 큰 입도 분포를 나타내고 있다. 그렇지만 졸-겔법으로 합성함으로써 10 μm 보다 작고 균일한 입도 분포를 나타냈으므로 별도의 분쇄 공정이 필요하지 않을 것으로 사료되며, 이로 인해서 공정의 단순화를 가져올 수 있을 것이다. 이와 같이 합성된 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 를 리튬이차전지용 전극물질로 사용하기 위한 전기화학적 특성 실험을 하였다.

4.2. $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 전극의 전기화학적 특성

4.2.1. $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 전극의 Cyclic Voltammogram

졸-겔법에 의해 합성된 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 를 전극으로 성형하여 0.5 mV/sec의 scan rate로 0~3.0 V까지 CV를 측정하였으며, Figure 12는 그 결과를 나타낸 것이다. Figure 12에 나타난 것처럼 리튬이온이 삽입되면서 1.5~3.0 V에서 산화반응이 나타나고 있으며, 리튬이온의 탈리로 인한 환원반응이 0~1.5 V까지 일어나고 있는 것을 볼 수 있으므로 리튬이차전지의 전극물질로 사용할 때 충전시 발생하는 plateau는 약 1.5~3.0 V에서 나타나고 방전시 발생하는 plateau는 약 0.5~1.5 V에서 나타날 것으로 사료된다. 따라서 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 의 충·방전에 필요한 전위는 0.5~3.0 V가 적합할 것이다. 이러한 전기화학적 특성을 보다 자세히 알아보기 위해서 임피던스를 통해서 조사하였다.

4.2.2. $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 전극의 임피던스 특성

Figure 13은 졸-겔법으로 합성한 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 를 100 mHz~100 kHz까지 주파수를 변화시키면서 전위변화에 따른 변화를 측정된 임피던스 결과다. Cell을 처음 조립할 때 측정되는 OCV (open circuit voltage)인 3.0 V에서는 용액저항 (R_s)과 전해질과 전극의 계면에서 발생하는 계면저항 (R_{ir}), 그리고 구조내부로 리튬이온이

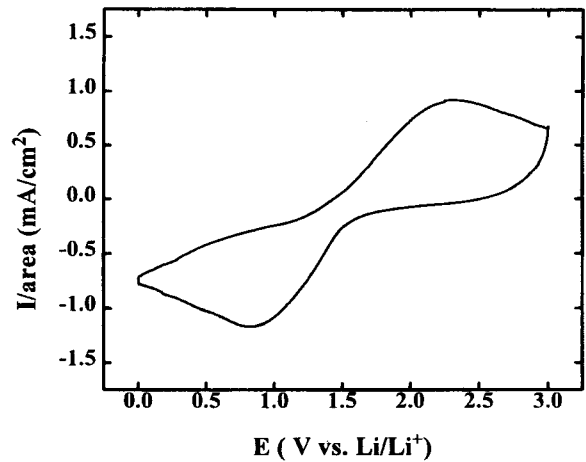


Figure 12. Cyclic voltammogram of $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ obtained by sol-gel process.

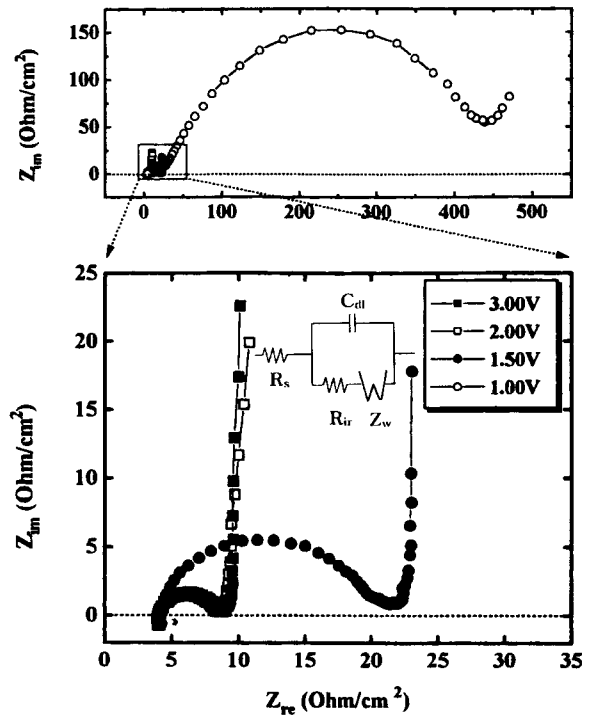


Figure 13. AC Impedance plot of $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ obtained by sol-gel process for the investigation of the effect of various potential. (Current density: 0.15 mA/cm², Potential range: 0.5~3.0 V_{Li/Li⁺}).

확산될 때 발생하는 확산저항인 Warburg 저항이 나타나고 있으며, 이 때 용액저항 (R_s)은 4 Ω/cm^2 이고 계면저항인 R_{ir} 는 5 Ω/cm^2 이다. 또한 전위가 2.0 V로 낮아질 경우 3.0 V의 경우와 비슷한 저항값을 나타냈다. 그러나 1.5 V에서는 계면저항이 88 Ω/cm^2 로 증가되었으며, 1.0 V에서는 470 Ω/cm^2 로 급격하게 계면저항이 증가되는 것을 알 수 있다. 이와 같이 1.0 V에서 계면저항이 크게 증가된 것은 초격자 구조 내부로 리튬이온이 삽입될 때 $\text{Li}_{4/3-x}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 에서 x가 1이상으로 삽입되면서 이온과 이온간의 반발력이 증가됨으로 인한 저항의 증가로 사료된다. 이러한 특성을 나타내는 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 전극을 실제 리튬이차전지로 사용할 때 나타나는 특성

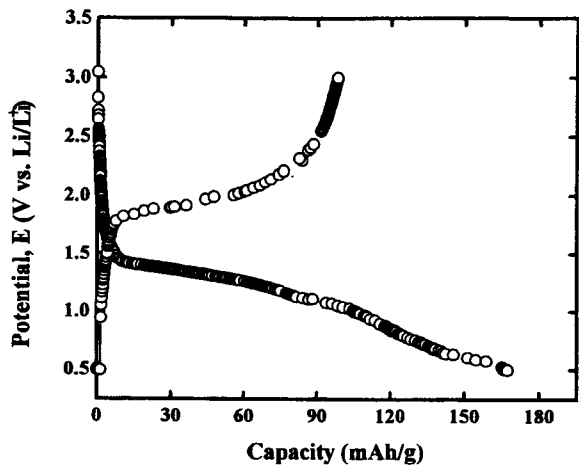


Figure 14. First charge and discharge curves of $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ electrode obtained by sol-gel process. (Current density: 0.15 mA/cm^2 , Potential range: $0.5\sim 3.0 \text{ V}_{\text{Li/Li}}$).

변화인 충·방전 실험을 통해서 살펴보았다.

4.2.3. $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 전극의 충·방전 특성

Figure 14는 $0.5\sim 3.0 \text{ V}$ 까지 0.15 mA/cm^2 의 전류밀도로 충·방전하여 얻은 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 전극의 첫 번째 충·방전 곡선을 나타낸 것이다. Figure 14에 나타난 것처럼 방전곡선의 plateau는 약 1.2 V 에서 나타나고 있으며, 충전곡선의 plateau는 약 1.8 V 에서 나타나고 있다. 또한 이 경우 방전용량은 174 mAh/g 으로 이론용량의 99.9%에 해당하는 높은 방전용량을 나타내고 있는 것을 볼 수 있다. 그리고 충·방전 횟수에 따른 용량변화를 조사한 Figure 15를 보면 25 cycle 동안 약 27.3%의 용량감소가 나타나는 것을 볼 수 있다. 그러나 10 cycle 이후에서는 거의 일정한 방전용량을 나타내고 있는 것을 볼 수 있다.

따라서 졸겔법으로 합성한 초격자 구조의 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 를 졸겔법으로 합성할 경우 이론용량의 99%에 달하는 높은 방전용량과 좋은 안정성을 나타냈으므로 리튬이차전지용 부극 물질로의 활용이 가능할 것이다.

5. 결 론

초격자 구조인 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 를 미세하고 균일한 입자의 합성이 용이한 졸겔법으로 합성하였으며, 이를 리튬이차전지의 전극 물질로 적용하여 전기화학적 특성을 조사하였다.

1) 졸겔법으로 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 를 합성하기 위한 합성 조건은 다음과 같다.

TNB/LA의 몰비를 5/4로하여 AA/TNB의 몰비 0.125, $\text{H}_2\text{O}/\text{TNH}$ 의 몰비 3.5, 그리고 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{TNB}$ 의 몰비 0.35의 조건으로 clear sol 상태의 용액을 겔화시키고 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 24시간 건조하여 xerogel를 만든 후 공기분위기에서 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 30시간 소성하여 합성하였다.

2) $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 의 전기화학적 특성

초기 방전용량은 174 mAh/g 으로 이론용량의 99.9%에 해당하는 높은 방전 용량을 나타냈으며, 25 cycle 동안 약 27.3%의 용량감소

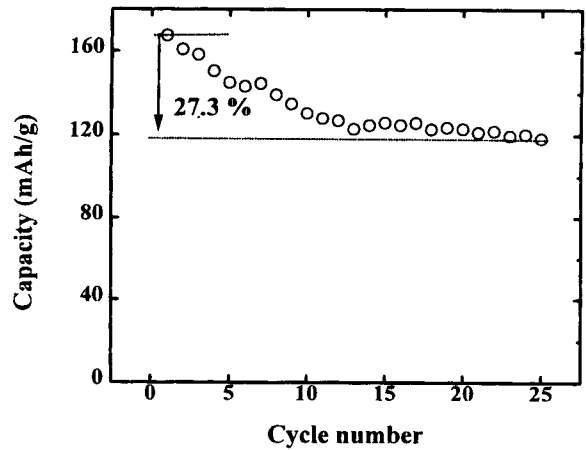


Figure 15. Discharge capacity of $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ electrode obtained by sol-gel process. (Current density: 0.15 mA/cm^2 , Potential range: $0.5\sim 3.0 \text{ V}_{\text{Li/Li}}$).

가 나타났으나 10 cycle 이후에서는 거의 일정한 방전용량을 나타냈다.

따라서 초격자 구조의 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 를 졸겔법으로 효과적으로 합성하였으며, 이의 전기화학적 특성을 조사한 결과 높은 방전용량과 안정성을 나타낸 것으로 볼 때 리튬이차전지용 부극물질로 효과적인 사용이 가능할 것이다.

감 사

본 연구는 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. I. Faul and J. Knight, *Chemistry & Industry*, December 18 (1989).
2. P. Ruetschi, *J. Power Sources*, **42**, 1(1993).
3. K. Miura, A. Yamada and M. Tanaka, *Electrochimica Acta*, **41**, 249(1996).
4. M. Terasaki, H. Yoshida, H. Tukamoto, M. Mizutani and M. Yamachi, *J. Electrochemical Soc., Jap.*, **12**, 1471(1993).
5. T. Ohzuku, A. Ueda, and N. Yamamoto, *J. Electrochem Soc.*, **142**, 1431(1995).
6. T. Ozuku, A. Ueda and M. Nagayama, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1862(1993).
7. Toshimi Takada and Etsuo Akiba, *J. Solid State Chem.*, **130**, 74(1997).
8. K. M. Abraham, *Electrochimica Acta*, **38**, 1233(1993).
9. D. C. Johnston, H. Prakash, W. H. Zachariasen and R. Viswanathan, *Mater. Res. Bull.*, **8**, 777(1973).
10. R. A. Nyquist and R. O. Kagel "Infrared Spectra of Inorganic Compounds", pp.99, Academic Press, New York (1995).