

Li₄Ti₅O₁₂에서 금속 산화물 치환에 따른 충방전 효과

강미라, 지미정, 배 현*, 김세기, 이미재, 최병현
요업기술원, 신세라믹주식회사*

The Charge/Discharge for Metal Oxides Substitution and Doping of Li₄Ti₅O₁₂

Mi Ra Kang, Mi jung Jee, Hyeon Bae*, ByungHyun Choi, Sei Ki Kim and Mi Jea Lee
Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Shinceramic Co. LTd.*

Abstract : 초고용량 캐패시터(Supercapacitor)는 이차전지와 더불어 차세대 전지로 분류되는 신형에너지 장치로서 충·방전 속도가 다르고 순간 전력공급이 가능하며 충·방전 수명이 반영구적으로 길고 고출력을 내기 때문에 이차 전지가 갖지 못하는 영역에서 동력에너지원으로 사용된다. 본 연구에서는 초고용량 캐패시터의 전극소재인 탄소계 재료를 대신하여 비탄소계 전극소재인 Li₄Ti₅O₁₂의 고상법 제조를 위한 Li/Ti의 최적 조성과 혼합 방법으로 Li-Ti 계에 Fe₂O₃, NiO, Nb₂O₅, Sb₂O₃ 그리고 ZnO와 같은 금속산화물로 치환시켜 합성된 Li-Ti계 금속산화물의 특성 및 충·방전 효과에 미치는 영향을 관찰하고자 하였다.

Key Words : Li-Ti, Capacitor, Transition elements, Substituted

1. 서 론

초고용량캐패시터(Supercapacitor)는 물리적인 흡탈착을 통해 충·방전 수행이 가능하고 백만 회에 달하는 반영구적인 수명을 가지는 전지로서 초단위로 충전 시간이 짧고, -20~70 °C에서 사용가능하다. 이차전지가 0~60 °C인데 비해 사용 가능한 온도범위가 넓고 소형화가 용이하다는 큰 장점을 가지고 있다. 이러한 이유로 초고용량캐패시터는 차세대 전지 중 급격한 시장 확대가 일어날 것으로 예상되는 주요부품으로 인식되고 있으며 현재의 시장은 메모리 백업, 파워백업 분야가 현재 형성되어 있다.

초고용량캐패시터의 기본 구조는 다공성 전극(Electrode), 전해질(Electrolyte), 집전체(Current Collector), 격리막(Separator)으로 이루어져 있으며, 단위 셀 전극의 양단에 수 볼트의 전압을 가해 전해액 내의 이온들이 전기장을 따라 이동하여 전극 표면에 흡착되어 발생하는 전기 화학적 메카니즘을 작동원리로 셀 구조 및 제조 공정은 이차전지와 유사하고 전류 및 전압 특성 곡선은 콘덴서와 유사하다. 고 에너지 밀도를 갖고 있는 리튬 2차 전지는 양·음극 모두 충·방전에 있어서 그 구조는 변하지 않고 리튬이온이 삽입/탈리 할 수 있는 재료를 이용한다. 리튬이온 전지의 양극재로는 LiCoO₂를 주로 사용해 왔고 LiNiO₂는 연구 중에 있으나 LiCoO₂의 경우 코발트가 전지 가격의 1/3을 차지하는 고가의 재료이고 LiNiO₂는 방전용량이 크지만 3가 니켈 이온의 전하 불균등(charge disproportionation) 현상으로 니켈 산화물에서 보이는 전도체-부도체 전이의 원인이[3] 되어 과전압이 크고, 제조 공정이 난해한 문제점을 가지고 있다.

초고용량캐패시터의 전극 재료로 사용 가능한 리튬이온 전지의 이러한 문제점을 보완하고자 Li-Ti계 산화물계 기초 연구가 진행 중으로 Li-Ti계 산화물은 구조의 안정성으로 전지의 성능과 수명을 향상시키는 데 도움을 주며 친환경적이라는 것 외에도 doping을 할 경우 cycle이 안정

적이라는 장점을 가지고 있다. 그러나 제조 단가가 높고 상전이가 어려운 단점이 있다.

본 연구에서는 Li₄Ti₅O₁₂의 양극활 물질을 고상법으로 제조하고 이와 더불어 제조 과정에 Fe₂O₃, NiO, Nb₂O₅, Sb₂O₃ 그리고 ZnO와 같은 금속산화물로 치환 및 Doping을 시도하여 충·방전 효과에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다.

2. 실험

2.1 금속산화물의 합성

본 실험을 위한 출발물질로는 99% 이상의 Li₂CO₃와 98.8%의 TiO₂를 사용하였다. 출발물질의 특성관찰을 통해 additives 및 dopants의 농도 및 조성을 설계하였다. 기본 조성으로는 화학정량의 Li:Ti=4:5 mole에서 Li의 휘발을 고려하여 Li₂CO₃의 양을 0.2 mole 추가하였다. 여기에 0.01, 1 그리고 5 mole%로 첨가물을 기본 조성과의 혼합 건조하여 합성하였으며 additives나 dopants의 첨가시료는 미량이므로 혼합을 균질하게 하기 위해 하소의 공정을 거친 후 숄러리화 하였다. 합성은 혼합된 시료를 이용하여 저온에서부터 합성온도인 고온까지 유지된 합성장치에 시료를 투입하여 서서히 통과시키는 연속방식으로 합성하였다.

2.2 Half cell 제작 및 충·방전 조건

합성된 시료는 그림 1에서 도시한 것과 같이 half cell을 제작하여 충방전 용량을 측정하였다. half cell은 3×3cm²의 크기이며 Li foil로 양극을 만들고 음극의 원료 배합은 전극활물질 : conductor : binder = 0.70 : 0.25 : 0.05로 하였다. 전해액은 1M LiPF₆의 전해질이 용해된 EC:EMC=1:2 혼합용액을 사용하였고 Tonen사의 분리막을 사용하였다. 제조된 cell에 1.0~3.0V까지 2.0mA의 균일한 속도의 전류로 충방전을 진행하였다.

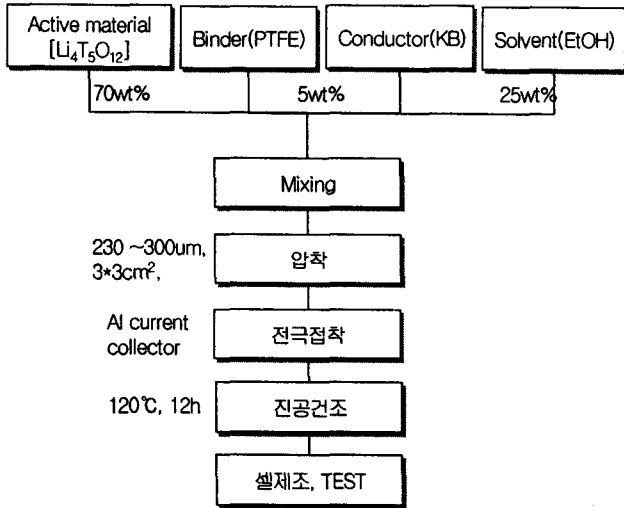


그림 1. Half cell 제작을 위한 Flow chart

3. 결과 및 고찰

3.1 치환 및 doping 된 합성 산화물의 물성평가

치환된 산화물은 기본 조성으로 합성한 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 와 비교분석 하였다.

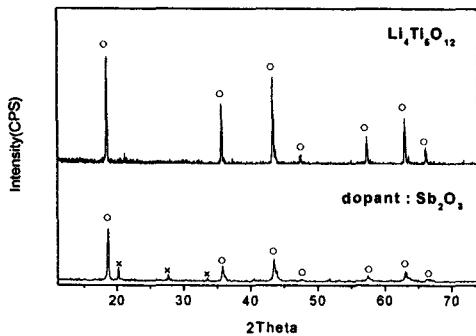


그림 2. 합성된 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 와 금속산화물로 doping된 합성물의 XRD pattern 관찰.

그림 2는 낮은 농도비로 치환된 Li-Ti 계 금속산화물의 XRD 회절 패턴이다. Sb_2O_3 의 극미량의 첨가에도 불구하고 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 결정상이 dopant 물질인 Sb_2O_3 의 역할로 상변화가 일어났음을 알 수 있었다[그림 2]. Sb_2O_3 를 제외한 나머지 금속 산화물은 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 패턴과 같았다.

첨가된 산화물의 치환 및 doping 효과를 살펴보기 위하여 ZnO 0.00005 mol로 doping도핑된 산화물의 총방전 용량 값의 경우 164.0 mAh/g으로 첨가물을 사용하지 않은 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 총방전 용량인 153.8 mAh/g보다 높은 값을 나타내었고 높은 농도비로 치환 혹은 doping 시킨 경우에도 다른 첨가물에 비해 Zn의 총방전 용량 값이 훨씬 높은 값을 나타내었다.

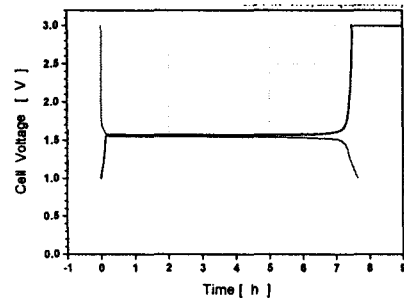


그림 3. ZnO 0.0005 mol을 첨가한 Li-Ti 계 산화물의 총방전 용량

농도비를 높여 갈수록 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 특성과 상이한 결과를 나타내고 있다. 또한 총방전 용량은 half cell을 제작하는 환경에 따라 값의 차이가 있다.

4. 결론

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 단일 결정상 전극 물질을 합성하기 위한 고상법의 최적조건은 출발물질의 혼합 시 과립화 혼합을 이용하고 6 시간 동안 950°C 에서 합성하는 것이다. 합성되어진 전극활물질의 총방전 용량은 153.8 mAh/g을 나타내었다. 이러한 조건으로 Li-Ti 계 미량의 금속산화물 치환에 의한 총방전 효과를 살펴보면 $\text{Zn} > \text{Ni} > \text{Fe} > \text{Nb}, \text{Sb}$ 순서로 용량 값이 큰 것으로 나타났다. 본 발표에서는 기초적인 실험 결과와 고찰로 첨가되는 산화물의 농도비 별 특성과 총방전 효과를 논의하고자 한다.

참고 문헌

- [1] Yasushi Idemoto, Tomotada Mochizuki, Koichi Ui, "Properties, Crystal Structure, and Performance of o- LiMnO_2 as Cathode Material for Li Secondary Batteries ", Journal of The Electrochemical Society, 135(2) p.41-4240, 2006.
- [2] Russian Journal of Applied Chemistry 2001, 74(3).
- [3] S. J. Kim, M. J. Martinez-Lope, M. T. Fernandez-Diaz, J. A. Alonso, I. Presniakov, G. Demazeau, "Evidence of Ni(III) Disproportionation in TiNiO_3 Perovskite Lattice through Neutron Powder Diffraction and Mossbauer Spectroscopy", Chem. Mater., 14(12), 4926 (2002)