

## 리튬이차전지 음극재용 나노입자 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 전기화학적 연구

오미현 · 김한주 · 김영재\* · 손원근\*\* · 임기조\*\*\* · 박수길†

충북대학교 공업화학과, \*새한에너지(주) 전지기술본부

\*\*충남대학교 신소재연구소, \*\*\*충북대학교 전기공학과

(2005년 11월 23일 접수 : 2006년 2월 15일 채택)

### Electrochemical Study of Nanoparticle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as Negative Electrode Material for Lithium Secondary Battery

Mi-Hyun Oh, Han-Joo Kim, Young-Jae Kim\*, Won-Keun Son\*\*, Kee-Joe Lim\*\*\*, and Soo-Gil Park†

Department of Industrial Chemical Engineering, Chungbuk National University

\*Division of Battery Technology, Saehan Energetech Co. Ltd.

\*\*Research Center of Advanced Material, Chungnam National University

\*\*\*Department of Electric Engineering, Chungbuk National University

(Received November 21, 2005 : Accepted February 15, 2006)

#### 초 록

리튬이온전지용 음극 활물질로 스핀넬 구조의 리튬 티탄산화물( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )이 졸-겔법과 HEBM법으로 제조되었다. 제조된  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 입자크기 및 결정구조를 확인하기 위하여 X-선 회절분석(XRD), 주사전자현미경(SEM) 및 평균입자분석(PSA)을 수행한 결과 100 nm의 균일한 크기의 입자를 확인하였다. 작업전극으로  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 사용하고 기준전극과 상대전극으로 lithium 호일을 사용하여 전기화학적인 삼상전극 셀을 구성하여 전기화학적 특성 평가를 한 결과 1.0~2.5 V의 전압 범위에서 고율 충·방전 성능과 0.2C에서 173 mAh/g의 용량 특성을 나타내었다.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 은 리튬의 삽입과 탈리가 일어나는 동안 구조적인 안정성을 보여주고 있다.

**Abstract:** Lithium titanium oxide ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) with spinel-framework structures as anode material for lithium-ion battery was prepared by sol-gel and high energy ball milling (HEBM) method. According to the X-ray diffraction (XRD), Particle Size Analyses(PSA) and scanning electron microscopy (SEM) analysis, uniformly distributed  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  particles with grain sizes of 100 nm were observed. Half cells, consisting of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as working electrode and lithium foil as both counter and reference electrodes showed the high performance of high rate discharge capacity and 173 mAh/g at 0.2C in the range of 1.0~2.5 V. Furthermore, the crystalline structure of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  didn't transform during the lithium intercalation and deintercalation process.

**Keywords:** Lithium Titanate, Lithium Secondary Battery, Anode, Power Battery

#### 1. 서 론

리튬 2차 전지는 휴대폰을 비롯하여 캠코더, 노트북 PC, 그리고 동영상 단말기에 이르는 휴대용 기기들의 성능을 좌우할 수 있는 중요한 부품으로 자리잡고 있다. 또한, 하이브리드 자동차와 전기자동차의 동력원으로서도 그 역할이 중요해질 것으로 보인다[1]. 산업화가 진행되면서 소형화 되는 휴대용 기기의 전원으로서의 요구에 부응하기 위해 고용량전지 개발을 목표로 연구가 진행되고 있다[2]. 이처럼 리튬 이차 전지의 발전은 대기중이나 수분에 불안정한 리튬 금속을 대신하여 리튬 이온의

삽입과 탈리가 가능한 탄소계 재료를 사용함으로써 가능하게 되었다. 리튬이온전지는 리튬 이온이 삽입된 탄소를 음극 전극재료로 사용하여왔으며, 용량 향상 및 에너지밀도를 높이기위해서 수많은 연구가 진행되고 있다[1,2].

리튬 2차 전지는 높은 효율과 안정성을 가지는 것이 가장 중요하다. 좋은 성능으로 평가되는 2차 전지는 낮은 내부저항을 가져야 하며, 내부저항은 효율 특성 그리고 수명특성에 밀접한 관계를 가지고 있다. 현재 리튬이온전지의 음극재료로써 사용되는 전극재질은 탄소재료이며 그중에서도 흑연질 재료가 주로 사용되고 있다. 이들은 고출력 특성 및 가역성 등이 우수하여 MCMB (mesocarbon microbeads) 같은 경우는 현재 대부분의 리튬이온전지에 많이 사용되고 있다. 그러나 리튬 이온의 삽입

†E-mail: sgpark@chungbuk.ac.kr

속도가 낮아 최근 리튬이온전지에서 요구하는 고출력 밀도를 충분히 만족시키지 못하고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해서 최근 금속 및 금속산화물을 첨가 및 복합 전극으로 사용하여 특성을 지향하고 있지만 첨가된 금속이나 금속 산화물이 용량을 발현하지 못하는 경우 에너지 밀도가 낮아져 또 다른 문제점을 낳고 있다[3].

따라서 본 연구에서는 현 사회가 요구하는 장수명과 고출력 밀도를 자랑하며 충·방전시 용량감소와 구조변화가 적은  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 졸-겔 방법을 통하여 제조하고 리튬이온전지의 음극물질로서 용량의 향상을 모색하고 전기화학적 특성을 살펴보았다.

## 2. 실험

### 2.1. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 제조

시작 물질로는 Titanium isopropoxide (JUNSEI, 98%, Japan)와 Lithium hydroxide (SIGMA-ALDRICH, 98%, USA)를 사용하였다.  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ 와 LiOH는 molar ratio(Ti/Li)를 1.25로 하여 분산시켜 제조하였다. LiOH는 2-methoxy ethanol (SIGMA-ALDRICH, 99.9%, USA) 60 mL에 80°C에서 용해시킨 후에 실온에서 냉각시킨 후 titanium isopropoxide와 혼합하였다. 우선적으로 진공 건조기에서 용매가 60~70% 증발하도록 건조시킨다. 그런 다음 110°C에서 혼합된 파우더를 건조시킨다. 후에 850°C, 5시간 동안 Air 분위기에서 소성하여  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 제조하여 후에 균일한 파티클을 형성하기 위해서 High energy ball milling (HEBM)을 하여 활물질을 제조하였다[4,5]. 이러한 제조 공정을 Fig. 1에 도식화 하였다. 제조된 물질은 X선 회절 분석기(XRD, SCINTAG DMS2000)를 통해서 결정구조를 확인한 후 광전자 분광기(XPS, ESCALAB 210)를 통해서 조성분석 및 화학적 결합상태에 대하여 알아보았다. 또한 주사전자현미경(SEM, Hitachi S-70)을 사용하여 입자의 표면을 관찰하였다.

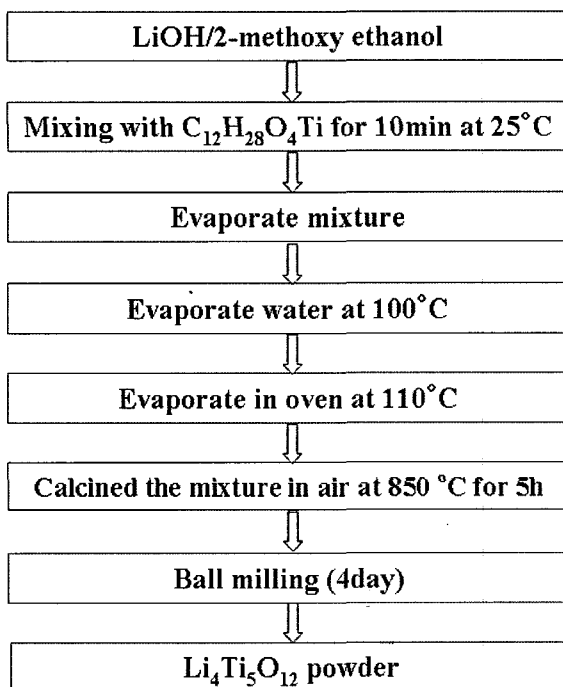


Fig. 1. Preparation of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  powder.

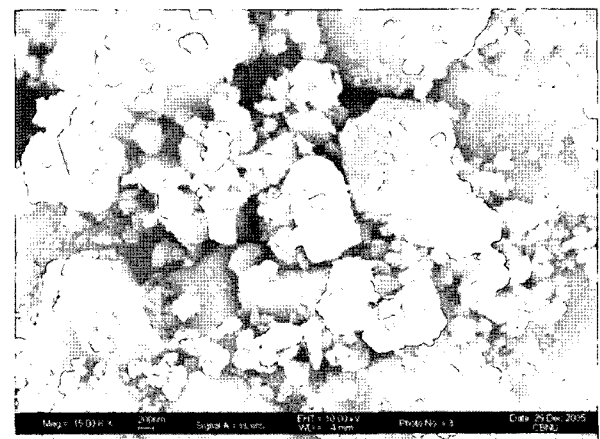
### 2.2. 전기화학적 특성 평가

제조된  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  전기화학적 측정은 반응면적  $1\text{ cm}^2$ 의 작업 전극을 제조하고 상대전극과 기준전극으로 lithium 금속을 사용하였다. 따라서 초기의 셀 구성은 Li metal/electrolyte/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 과 같이 구성하였고 액상 전해질은  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ 를 사용하였다. 작업전극은  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , carbon black과 PVDF binder를 NMP에 용해시킨 후에 교반하여 제조하였고 집전체로는 Cu foil을 사용하여 진공오븐 85°C에서 24시간 동안 건조하여 완성하였다. CV (Cyclic Voltammetry)와 potentiostatic current (HZ-3000, KOKUTO DENKO Co.)를 측정하여 전기화학적 특성을 평가하였고 충·방전 평가는 WBCS 3000 (Won-A Tech. Co.)을 사용하여 수행하였다. Cut-off 전압 1.0~2.5 V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ 의 조건을 주었고 주사속도는 50 mV/s로 하여서 평가하였다. 모든 전기화학적 실험은 아르곤 가스가 충전된 실온의 glove box에서 수행하였다.

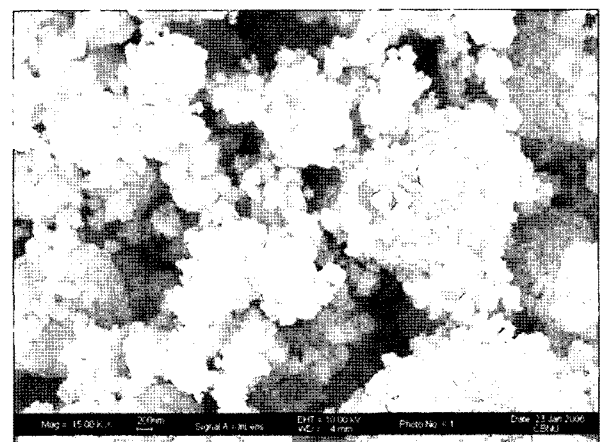
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 HEBM 수행

제조된  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 HEBM을 수행하기 전과 후의 입자 크기 및 형상을 관찰하기 위해서 SEM images를 수행하였다.(Fig. 2) 활물질의 입자 크기, 결정도 및 형상은 리튬 이온의 삽입과 탈

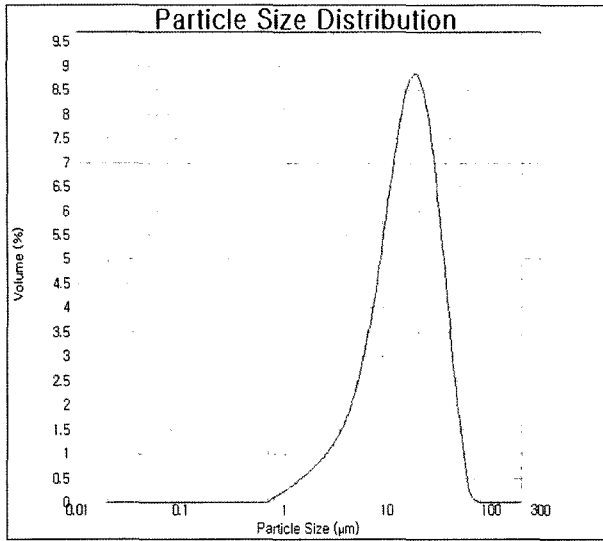


(a)

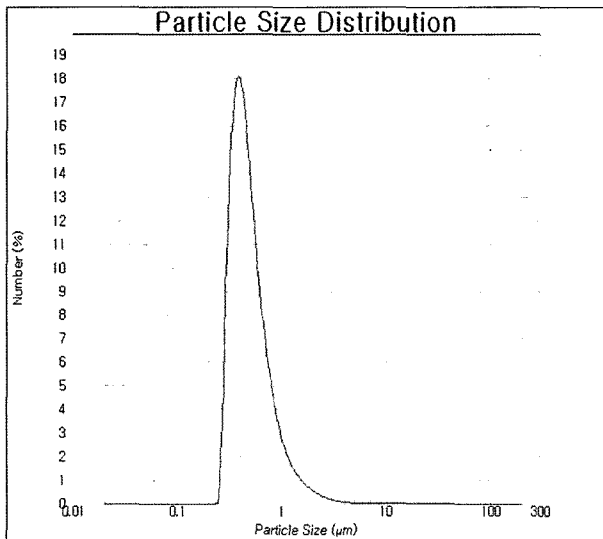


(b)

Fig. 2. SEM images of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  particle. (a) before HEBM, (b) after HEBM



(a)



(b)

Fig. 3. Synthesis of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  particle. (a) before HEBM, (b) after HEBM

리에 영향을 주는 중요한 특성이다. 따라서 제조된  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 불균일한 입자크기를 제어하기 위하여 HEBM을 수행하였다. HEBM을 수행하기 전에는 미세 입자와 큰 입자들이 혼합구조로 이루어져있으며  $\mu\text{m}$  단위의 입자들이 관찰되었다. HEBM 수행 후에는 입자들이 균일하게 파쇄되어 미세 입자들이 고루 분포되어 있음을 확인할 수 있다. 또한 입자의 크기가 HEBM을 수행하기 이전보다 현저히 줄어들어 nm까지의 입도분포를 얻을 수 있었다.

입도분포를 확인하기 위해서 PSA (Particle Size Analyses)를 수행하였다. 그 결과를 Fig. 3에 나타내었으며, laser diffraction-scattering 방법을 통해서 HEBM를 수행하기 전과 후의 평균 입자 크기를 비교해 보았다. HEBM를 수행하기 전의  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 평균입자크기는 약 17.8  $\mu\text{m}$ 를 나타내었으며 HEBM을 수행한 후  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 평균입자크기를 알아보았을 때 0.45  $\mu\text{m}$ 의

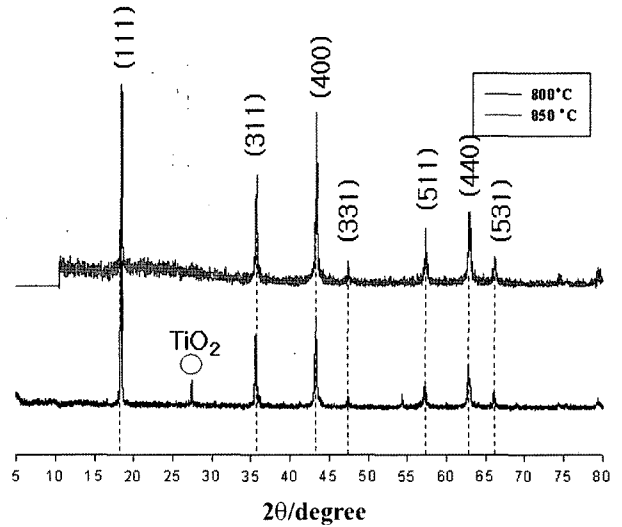


Fig. 4. X-ray diffraction of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  particle.

크기를 확인할 수 있었다. SEM 사진에서도 확인 하였듯이 HEBM 수행 후의 분말이 미세입자로 존재하고 좁은 범위에서 평균입자 크기를 보임으로서 균일한 입자들로 구성되어 있음을 알 수 있다.

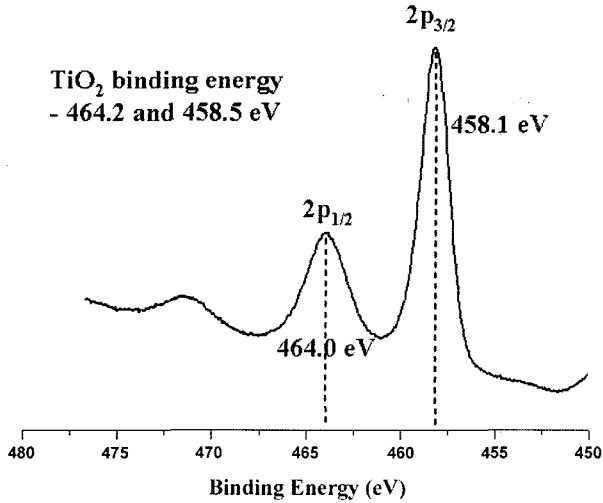
### 3.2 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 구조적 분석

Fig. 4는 제조된  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 결정구조를 확인해 보기 위하여 800, 850°C에서 각각 5시간 동안 열처리한 XRD 분석 자료이다. Fig. 4에서 보이는 바와 같이 800°C에서는 rutile 상의  $\text{TiO}_2$  피크와 불순물 피크가 관찰된 것으로 보아 완전한 스피넬 구조가 이루어지지 않았다고 할 수 있다. 반면에 850°C에서 5시간 동안 열처리를 수행한 것은 발달된 순수한  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 피크만을 확인할 수 있었다. 이는 열처리 중 입자가 성장하면서 결정화가 일어나 보다 잘 발달된 스피넬 구조가 형성되었기 때문이다[6].  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 나노구조의 거리는 Fig. 4에서 관측된 주요 피크의 넓이로부터 계산되며 Scherrer 식을 사용하였다.

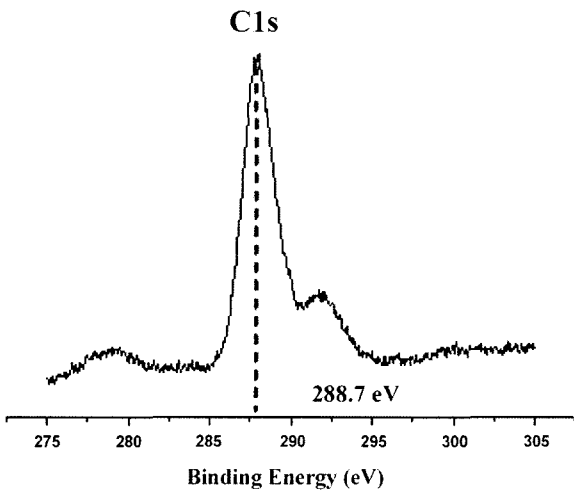
$$D_{hkl} = \frac{\beta\lambda}{B\cos\theta}$$

$D_{hkl}$ 은 보통의 회절 면의 방향을 따라서 영역의 회절이라 분명히 말할 수 있는 직선의 거리인데  $\lambda$ 는 X-ray 파장(1.5418 Å)이고  $\beta$ 는 일정한 결정형태(0.89),  $\theta$ 는 피크의 반사각 그리고  $B$ 는 라디안 피크의 FWHM이다. Fig. 4의 XRD 피크로부터 계산된  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  나노 결정의 거리는 각각 98 nm(111), 102 nm(311), 105 nm(400), 136 nm(440)이다.

Fig. 5에서는 제조된  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 화학결합상태를 알아보기 위하여 XPS분석을 통해 binding energy 값을 확인해 본 결과  $\text{TiO}_2$ 가 가지는 eV값과 유사함을 알 수 있었다[7]. 측정된 C1s가 288.7 eV를 갖기 때문에 C1s의 고유한 eV값이 284이므로 4.7 eV를 보정한 후 Ti 2p의 바인딩 에너지 값은 각각  $2p_{1/2}$ 가 464 eV,  $2p_{3/2}$ 가 485.1 eV의 값을 얻을 수 있었다. 이 값은  $\text{TiO}_2$ 가 가지는 464.2 eV와 458.5 eV와 유사하여 Ti가 최고 +4가를 갖는 것을 확인할 수 있었으며  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  형태의 안정된 구조를 확인했다.



(a)



(b)

Fig. 5. X-ray photoelectron spectroscopy core level spectrum of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> particle.

3.3 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>의 전기화학적 특성

본 실험에서는 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>의 전기화학적 거동을 순환 전압 전류 측정(cyclic voltammogram) 및 방전 특성(discharge test)등을 통해서 나타냈다. Fig. 6은 도전제의 함량에 따른 전기화학적 거동을 살펴보기 위해서 비율을 달리하여 제조한 전극을 전압 범위 0.0~4.0 V의 범위에서 주사속도를 50 mV/s로 하여 CV를 수행했다. 그림에서 보는 바와 같이 0.6~0.8 V 영역에서 환원피크가 관찰되었으며 2.6~3.0 V 영역에서 산화피크가 관찰되면서 기존에 보고된 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>보다 고전압에서 리튬 이온의 삽입과 탈리가 가능하게 되었다. 또한 본 연구에서는 기존의 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>보다 전압범위를 넓히기 위해서 전해질에 보조 첨가제를 넣어 실행하였다. 그 결과 구동 전압이 0.0~3.0 V에서 0.0~4.0 V로 향상된 것을 확인했다. 산화와 환원 반응의 피크가 비교적 뚜렷하게 나타남으로 인해서 내부 저항이 적게 발생하고 좋은 전기화학적 특성을 낼 수 있음을 확인했다.

Fig. 7은 단위방전량을 보여주고 있다. 조건을 각각 0.2C,

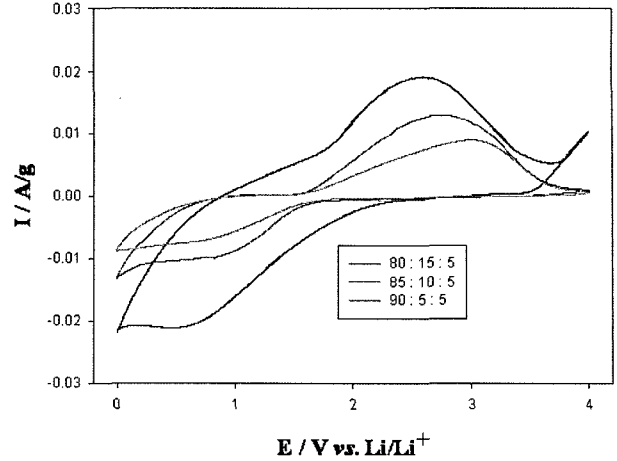


Fig. 6. Cyclic voltammogram of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> electrode.

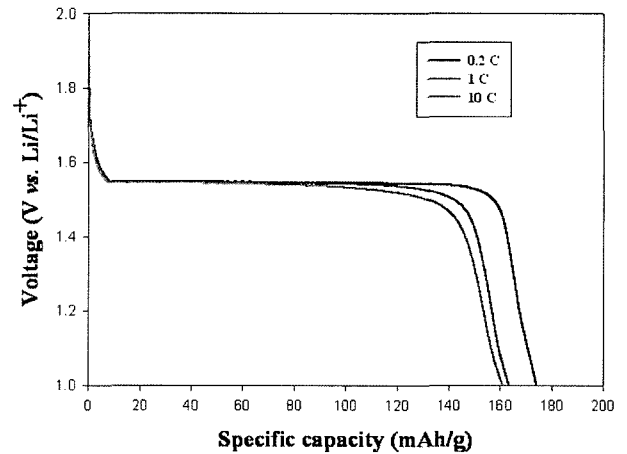


Fig. 7. Constant current discharge of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> electrode.

1C, 10C로 C-rate를 달리하여서 정전류 방전을 통한 단위방전량을 알아본 결과 C-rate가 증가함에도 용량 손실이 10% 이내라는 우수한 연구결과를 도출 할 수 있다. 탄소재인 음극물질 MCMB는 고율 방전을 하면 용량이 급격히 감소하는 것을 보이지만 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>는 0.2C, 1C, 10C로 C-rate를 달리하여 방전을 시켜주어도 일정하고 적은 용량 손실을 보여준다. 또한, 0.2C에서 얻어진 단위방전량은 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>의 우수한 결정성과 균일한 미세입자를 갖는 특성으로 인해서 기존에 155 mAh/g으로 보고된 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>보다 약 15%가 더 증가한 173 mAh/g의 우수한 용량을 확인할 수 있다.

4. 결 론

새로운 졸-겔 방법을 통해서 순수한 상을 가지고 화학량적으로 좋은 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>를 제조했다. 제조된 분말은 HEBM을 수행하여 0.45 μm의 나노 사이즈의 평균 입자를 얻을 수 있다. HEBM을 수행한 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>는 우수한 사이클 능력과 173 mAh/g의 용량을 나타냈다. 0.2C를 기준으로 방전용량을 알아본 결과 10C에서 86%의 방전용량을 얻을 수 있다. 나노 결정을 갖는

물질은 좋은 전기화학적 특성을 보여주며, 스피넬 구조와 우수한 결정성을 갖는  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 는 음극 물질로서 기대될 것이다.

### 감사의 글

이 논문은 2005년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었습니다.

### 참고문헌

1. H. J. Kim, J. E. Park, W. K. Son, H. K. Lee, S. G. Park and J. S. Lee, "The electrochemical property studies on polyacenic semiconductor anode material", *J. the Korean Electrochemical Society*, **2**(3), 134 (1999).
2. K. Zaghbi, M. Armand, and M. Gauthier, "Electrochemistry of Anodes in Solid-State Li-Ion Polymer Batteries", *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3135 (1998).
3. T. Ohzuku, A. Ueda, and N. Yamamoto, "Zero-Strain Insertion Material of  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]_4$  for Rechargeable Lithium Cells", *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1431 (1995).
4. Novel Synthesis Method and Electrochemical characteristics of Lithium Titanium Oxide as Anode Material for Lithium Secondary Battery; *KIEE International Transactions on Electrophysics and Applications*, **5C**(3), 119-123 (2005).
5. A. guerfi, S. Seigny, and K. Zaghbi, "Nano-particle  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  spinel as electrode for electrochemical generators", *J. Power Sour.*, **119-121**, 88-94 (2003).
6. S. I. Pyun, S. W. Kim, and H. C. Shin, "Lithium transport through  $\text{Li}_{1+\delta}[\text{Ti}_{2-y}\text{Li}_y]\text{O}_4$  ( $y=0; 1/3$ ) electrodes by analysing current transients upon large potential steps", *J. Power Sour.*, **81-82**, 248 (1999).
7. Y. H. Rho and K. Kanamura, " $\text{Li}^+$  ion diffusion in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  thin film electrode prepared by PVP sol-gel method", *J. Solid State Chemistry*, **177**, 2094-2100 (2004).