

**Sol-Gel 방법을 이용한 리튬이차전지용  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 제조 및 특성**

오미현·김한주·김규식·김영재·손원근·임기조·박수길

충북대학교 공업화학과, \*새한에너지테크, \*\*충남대학교, \*\*\*충북대학교 전기공학과

**Preparation and Characterization of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  using Sol-Gel Method for Lithium Secondary Battery**

Mi-Hyun Oh, Han-Joo Kim, Gyu-Sik Kim, Young-Jae Kim, Won-Keun Son, Kee-Joe Lim, Soo-Gil Park  
Chungbuk Nat'l University, \*Saehan Energetech Co. Ltd. \*\*Chungnam Nat'l University

**Abstract** - Lithium titanium oxide as anode material for energy storage prepared by novel synthesis method.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  based spinel-framework structures are of great interest material for lithium-ion batteries. We describe here  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  a zero-strain insertion material was prepared by novel sol-gel method and by high energy ball milling (HEBM) of precursor to from nanocrystalline phases. According to the X-ray diffraction and scanning electron microscopy analysis, uniformly distributed  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  particles with grain sizes of 100nm were synthesized. Lithium cells, consisting of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode and lithium cathode showed the 173 mAh/g in the range of 1.0 ~ 3.0 V. Furthermore, the crystalline structure of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  didn't transfer during the lithium intercalation and deintercalation process.

60mL에 80℃에서 용해 시킨 후에 실온에서 냉각시킨 후 titanium isopropoxide와 혼합하였다. 우선적으로 진공 건조기에서 용매가 70% 증발하도록 건조시킨다. 그런 다음 110℃에서 혼합된 파우더를 건조시킨다. 후에 850℃에서 Air 분위기에서 소성하여  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 제조하여 후에 homogeneous한 파티클을 형성하기 위해서 High energy ball milling(HEBM)을 하여 활물질을 제조하였다. 이러한 제조공정을 Fig. 1에 도식화 하였다. 제조된 물질은 X-ray diffractometer(XRD)와 scanning electron microscopy (SEM-Hitachi S-70)을 사용하여 구조 및 표면을 관찰하였다. 이를 이용하여 각 단계의 입자사이즈 및 구조를 확인하였다.

**1. 서 론**

최근 휴대용 전자기기 및 통신의 발달에 따라서 전력 원으로 고성능 전지에 대한 요구가 높아져 에너지 밀도가 높은 고성능 2차전지의 개발이 요구되고 있으며, 세계적으로 이를 위한 연구가 진행되어지고 있다. 2차전지는 높은 효율과 안정성을 가지는 것이 가장 중요하다. 좋은 성능으로 평가되는 2차 전지는 낮은 내부저항을 가져야 하며, 내부저항은 효율 특성과 수명특성에 밀접한 관계를 가지고 있다. 현재 리튬 2차전지의 음극재료로써 사용되는 전극재질은 탄소재료이며 그중에서도 흑연질 재료가 주로 사용되고 있다. 이들은 고출력 특성 및 가역성 등이 우수하여 MCMB(mesocarbon microbeads) 같은 경우는 현재 대부분의 리튬 2차전지에 많이 사용되고 있다. 그러나  $\text{Li}^+$  이온의 삽입속도가 낮아 최근 리튬 이차전지에서 요구하는 고출력 밀도를 충분히 만족시키지 못하고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해서 최근 금속 및 금속산화물을 첨가 및 복합 전극으로 사용하여 특성을 향상시키는 연구가 활발히 진행되어지고 있지만 첨가된 금속이나 금속 산화물이 용량을 발현하지 못하는 경우 에너지 밀도가 낮아져 또 다른 문제점을 낳고 있다.

따라서, 본 연구에서는 새로운 방법으로 제조된  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  를 음극활물질로 이용하여 내부저항으로 인하여 과전압의 발생이 일어나 분극이 증가하는 것을 방지하고자 하다. 분극의 증가는 용량의 감소를 가져오게 되는데 이를 해결하여 용량의 향상을 모색하고자 하였다.

**2. 실험**

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

시작 물질로 titanium isopropoxide 와 LiOH는 상업적으로 사용되는 물질로 사용하였으며 순도는 각각, 99와 99.5%이다.  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$  와 LiOH (molar ratio Ti/Li of 1.25)는 분산시켜 제조하였다. LiOH는 2-methoxy ethanol

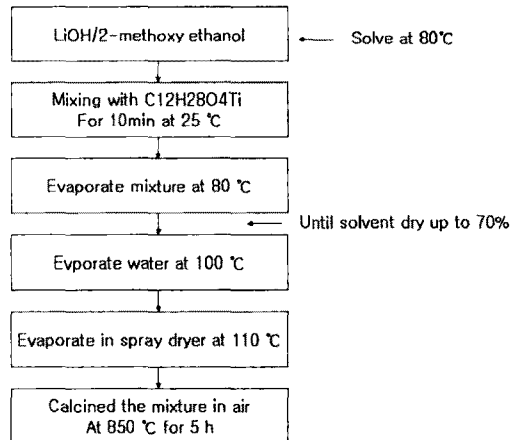


Fig. 1. Synthesis of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  particle.

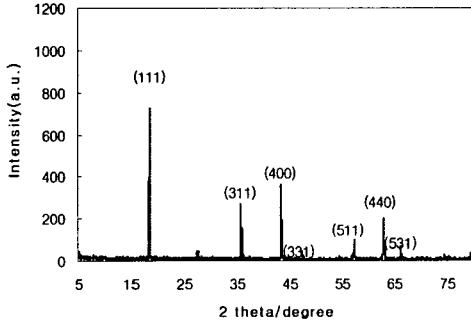
**2.2 전기화학적 특성 평가**

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  $\text{LiClO}_4/\text{PC}$ ,  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ 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℃에서 24시간 동안 건조하여 완성하였다. CV(Cyclic Voltammetry)와 potentiostatic current 를 (HZ-3000, KOKUTO DENKO Co.) 측정하여 전기화학적 특성을 평가하였고 충방전 평가는 WBCS 3000(Won-A Tech. Co.)을 사용하여 수행하였다. Cut-off 전압 1.0 과 3.0V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ 의 조건을 주었고 주사속도는 10 mV/s, 전압범위는 1.0 ~ 3.0V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ 에서 평가하였다. 모든 전기화학적 실험은 argon이 충전된 실온의 glove box에서 수행하였다.

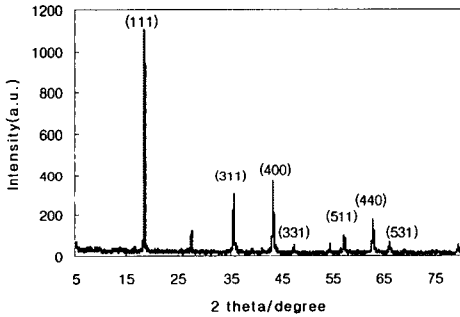
### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 구조적 분석

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 결정구조를 확인하고자 XRD(X-ray diffraction) 패턴을 수행하였다. Fig. 2에 나타난 바와 같이  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 는 스피넬 구조를 가지고 있음을 확인할 수 있었고 HEBM을 수행한  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 와 HEBM을 수행하지 않은  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 비교해 보았을 때 결정구조에는 아무런 변화가 일어나지 않았으며, HEBM 이후에는 intensity의 증가로 입자가 작아졌음을 확인하였다.



(a) before HEBM

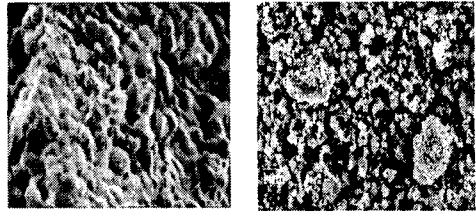


(b) after HEBM

Fig. 2. XRD patterns of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  particle.

제조된  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 HEBM을 수행하기 전과 후의 표면 관찰을 확인하기 위해서 SEM images를 수행했다(Fig. 3). HEBM을 수행하기 전에는 하나의 덩어리를 형성하면서  $\mu\text{m}$  단위의 입자를 형성한 것들이 HEBM후에는 입자들이 균일하게 파쇄되어 고루 분포되어 있음을 확인할 수 있었다. XRD의 결과와 마찬가지로 SEM images를 통해서 좋은 나노구조의 형태를 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

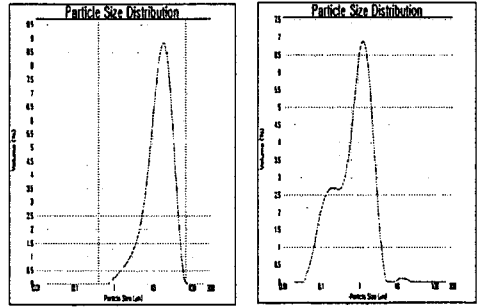
입도분포를 확인하기 위해서 PSA를 수행하였다. 그 결과를 Fig.4에 나타내었으며, laser diffraction-scattering 방법을 통해서 HEBM를 수행하기 전과 후의 평균 입자 크기를 비교해 보았다. HEBM를 수행하기 전의  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 평균입자크기는 약  $17.8\mu\text{m}$  이었고 HEBM을 수행한 후  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 평균입자크기를 알아보았을 때  $1.1\mu\text{m}$ 의 크기를 얻을 수 있었다. HEBM을 수행했을 경우 입자의 크기가 약 18배나 줄어들었음을 알 수 있었다.



(a) before HEBM

(b) after HEBM

Fig. 3. SEM images of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  particle



(a) before HEBM

(b) after HEBM

Fig. 4. Size distribution of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  particle.

#### 3.2 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 전기화학적 특성

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 전기화학적 거동은 cyclic voltammetry 및 charge-discharge test등을 사용해서 Fig. 5에 나타내었다. 전위 범위 0.0 ~ 3V의 범위에서 주사속도를  $10\text{mV/s}$  ~  $1000\text{mV/s}$ 로 하여서 수행하였다. 이 결과로부터 산화 피크는 2.3V 근처에서 나타났으며 환원 피크는 1.4V 주위에서 나타나기 시작했다. Fig. 5는 주사속도를 각각 달리하여 전압에 따른 산화·환원 반응을 살펴본 것이다. 피크가 순차적으로 증가하면서 형태가 파괴되지 않는 것이 확인되었다. 이 결과로부터 내부 저항이 적게 발생함을 알 수 있었고 산화와 환원 반응의 피크가 비교적 뚜렷하게 나타남으로 인해서 좋은 전기화학적 거동을 낼 수 있음을 확인했다. 또한 Fig. 6에서 보이는 바와 같이 조건을 각각 0.2, 1, 10C로 C-rate를 달리하여서 정전류 방전을 통한 단위방전량을 알아본 결과 C-rate가 증가함에 도 용량 손실이 10%이내라는 우수한 연구결과를 도출할 수 있었다. 또한, 0.2C에서 얻어진 단위방전량은  $173\text{mAh/g}$ 으로 기존에 보고 되었던  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 보다 약 20%가 더 증가한 우수한 용량을 갖고 있음을 확인할 수 있었다.

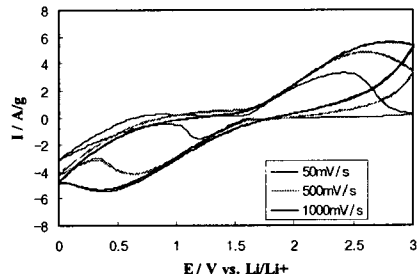


Fig. 5. cyclic voltammogram of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Electrode (0.0V ~ 3.0V at a scan rate of  $50\text{mV/s}$  ~  $1000\text{mV/s}$ )

## 감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구 결과 및 유비쿼터스 바이오 정보연구센터의 기술지원으로 수행되었습니다.

## [참고 문헌]

- [1] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, "Zero-Strain Insertion Material of  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]_0$  for Rechargeable Lithium Cells", *J. Electrochem. Soc.* Vol. 142, pp. 1431, 1995.
- [2] K. Zaghbi, M. Armand, M. Gauthier, "Electrochemistry of Anodes in Solid-State Li-Ion Polymer Batteries", *J. Electrochem. Soc.* Vol. 145, pp. 3135, 1998.
- [3] Y.H. Rho and K. Kanamura, "Li<sup>+</sup> 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*, Vol. 177, pp. 2094-2100, 2004.
- [4] S.I. Pyun, S.W. Kim, H.C. Shin, "Lithium transport through  $\text{Li}_{1+y}[\text{Ti}_{2y}\text{Li}_y]\text{O}_4$  ( $y=0; 1/3$ ) electrodes by analysing current transients upon large potential steps", *J. Power Sour.* Vol. 81-82, pp. 248, 1999.
- [5] A. guerfi, S. Seigny, K. Zaghbi, "Nano-particle  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  spinel as electrode for electrochemical generators", *J. Power Sour.* Vol. 119-121, pp. 88-94, 2003.
- [6] 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*, Vol. 2, No. 3, pp. 134, 1999.
- [7] H.J. Kim, J.S. Hong, W.K. Son, S.G. Park and N. Oyama, "Effect of  $\text{ZnCl}_2$  ion formation of carbonized phenol resin anode", *J. the Korean Electrochemical Society*, Vol. 3, No. 2, pp. 85, 2000.
- [8] K. Zaghbi, M. Simoneau, M. Armand, M. Gauthier, "Electrochemical study of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  as negative electrode for Li-ion polymer rechargeable batteries", *J. Power Sour.* Vol. 81-82, pp. 300, 1999.

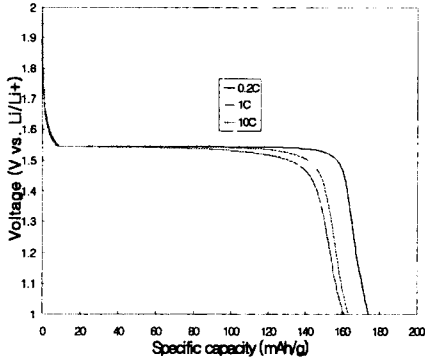


Fig. 6. constant current discharge of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Electrode (0.0V ~ 3.0V at a scan rate of 10mV/s ~ 1000mV/s)

Fig. 7에서는 보다 넓은 전위 범위에서 cyclic voltammogram을 사용하여 전해질에 따른  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 전기화학적 특성을 알아보았다. 전해질을 각각  $\text{LiClO}_4/\text{PC}$ ,  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DE}$ 를 사용하였으며 전압범위는 0.0 ~ 4.0V로 주사속도는 50mV/s로 같게 하여 비교해 보았다. 그 결과  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DE}$ 를 전해질로 사용했을 때가 더 안정적이고 산화, 환원 피크의 더 확대된 피크를 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다. 즉, 기존의  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 단점인 3V 급을 4V 급으로 향상시킨 수 있는 가능성을 확인하였다.

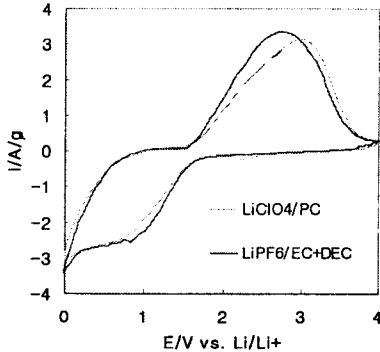


Fig. 7. Electrochemical characteristic of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  by  $\text{LiClO}_4/\text{PC}$  and  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DE}$  electrolyte. (voltage 0.0 ~ 4.0V and scan rate 50mV/s)

## 4. 결 론

새로운 졸-겔 방법을 통해서 순수한 상을 가지고 화학적으로 좋은  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 제조했다. 제조된 분말은 HEBM을 수행하여 1.098 $\mu\text{m}$ 의 나노 사이즈의 평균 입자를 얻을 수 있었다. HEBM을 수행한  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 는 우수한 사이클 능력과 173mAh/g의 용량을 나타냈다. 0.2C를 기준으로 방전용량을 알아본 결과 10C에서 86%의 방전용량을 얻을 수 있었다. 나노결정을 갖는 물질은 좋은 전기화학적 특성을 보여주며, 나노 크기의 구조와 좋은 결정을 갖는  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 는 좋은 음극 물질로서 기대될 것이다.