

## 리튬전지용 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 음극전극의 전기화학적 특성

오미현, 김한주, 김영재\*, 손원근\*\*, 임기조\*\*\*, 박수길  
 충북대학교, 새한에너지(주)\*, 충남대학교\*\*, 충북대학교 전기공학과\*\*\*

### Electrochemistry Characteristics of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anode Electrode for Li-ion Battery

Mi-Hyun Oh, Han-Joo 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\*\*, Chungbuk 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 form 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.

**Key Words :**  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , Li-ion battery

#### 1. 서 론

2차전지는 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 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 향상시키고 있지만 첨가된 금속이나 금속산화물이 용량을 발현하지 못하는 경우 에너지 밀도가 낮아져 또 다른 문제점을 낳고 있다.

따라서 본 연구에서는 현 사회가 요구하는 장수명과 고출력 밀도를 자랑하며 충·방전 용량감소와 구조변화가 적은  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 새로운 방법을 통하여 제조하고 리튬 2차전지의 음극물질로서 용량의 향상을 모색하고 전기화학적 특성을 살펴보았다.

#### 2. 실험

시작 물질로 titanium isopropoxide 와  $\text{LiOH}$ 는 상업적으로 사용되는 물질로 사용하였으며 순도는 각각, 99와 99.5%이다.  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$  와  $\text{LiOH}$  (molar ratio Ti/Li of 1.25)는 분산시켜 제조하였다.  $\text{LiOH}$ 는 2-methoxy ethanol 60mL에 80°C에서 용해 시킨 후에 실온에서 냉각시킨 후 titanium isopropoxide와 혼합하였다. 우선적으로 진공 건조기에서 용매가 70% 증발하도록 건조시킨다. 그런 다음

110°C에서 혼합된 파우더를 건조시킨다. 후에 850°C에서 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 활물질 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.

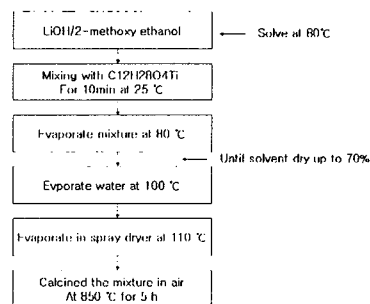


Fig. 1. Synthesis of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  particle.

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 진공으로 85°C에서 24시간 동안 건조하여 완성하였다. CV(Cyclic Voltammetry)와 potentiostatic current 를 (HZ-3000, KOKUTO DENKO Co.) 측정하여 전기화학적 특

성을 평가하였고 충방전 평가는 WBCS 3000(Won-A Tech. Co.)을 사용하여 수행하였다. Cut-off 전압 1.0 과 3.0V vs Li/Li<sup>+</sup>의 조건을 주었고 주사속도는 10 mV/s, 전압범위는 1.0 ~ 3.0V vs. Li/Li<sup>+</sup>에서 평가하였다. 모든 전기화학적 실험은 argon이 충전된 실온의 glove box에서 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>의 결정구조를 확인하고자 XRD(X-ray diffraction) 패턴을 수행하였다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>는 스피넬 구조를 가지고 있음을 확인할 수 있었고 HEBM을 수행한 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>와 HEBM을 수행하지 않은 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>를 비교해 보았을 때 결정구조에는 아무런 변화가 일어나지 않았으며, HEBM 이후에는 intensity의 증가로 입자가 작아졌음을 확인하였다.

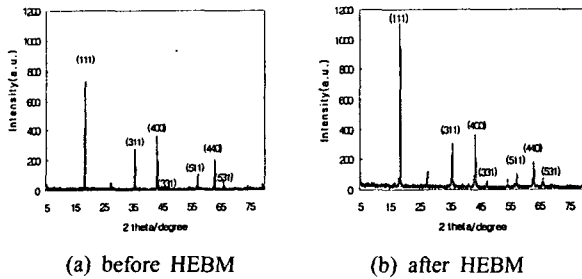


Fig. 2. XRD patterns of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> particle.

제조된 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>의 HEBM을 수행하기 전과 후의 표면관찰을 확인하기 위해서 SEM images를 수행했다(Fig. 3). HEBM을 수행하기 전에는 하나의 덩어리를 형성하면서 um 단위의 입자를 형성한 것들이 HEBM후에는 입자들이 균일하게 파쇄되어 고루 분포되어 있음을 확인할 수 있었다.

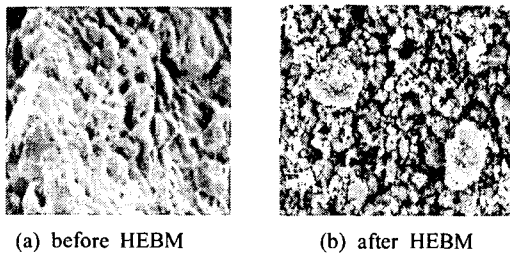


Fig. 3. SEM images of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> particle

입도분포를 확인하기 위해서 PSA를 수행하였다. 그 결과를 Fig.4에 나타내었으며, laser diffraction-scattering 방법을 통해서 HEBM을 수행하기 전과 후의 평균 입자 크기를 비교해 보았다. HEBM을 수행하기 전의 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>의 평균입자크기는 약 17.8μm 이었고 HEBM을 수행한 후 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>의 평균입자크기를 알아보았을 때 1.1μm의 크기를 얻을 수 있었다. HEBM을 수행했을 경우 입자의 크기가 약 18배나 줄어들었음을 알 수 있었다. Fig. 5에서 보이는 바와 같이 조건을 각각 0.2, 1, 10C로 C-rate를 달리 하여서 정전류 방전을 통한 단위 방전량을 알아본 결과 C-rate가 증가함에도 용량 손실이 10%이내라는 우수한

연구결과를 도출할 수 있었다.

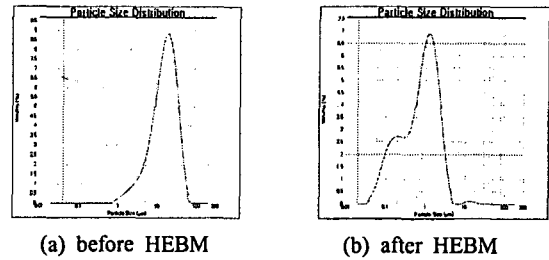


Fig. 4. Size distribution of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> particle.

또한, 0.2C에서 얻어진 단위방전량은 173mAh/g으로 기존에 보고 되었던 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>보다 약 20%가 더 증가한 우수한 용량을 갖고 있음을 확인할 수 있었다.

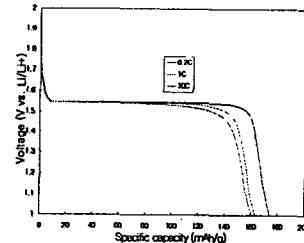


Fig. 6. constant current discharge of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Electrode - 0.0 ~ 3.0V at a scan rate of 10 ~ 1000mV/s

### 4. 결론

새로운 졸-겔 방법을 통해서 순수한 상을 가지고 화학적으로 좋은 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>를 제조했다. 제조된 분말은 HEBM을 수행하여 약 1.098μm의 나노 사이즈의 평균 입자를 얻을 수 있었다. HEBM을 수행한 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>는 우수한 사이클 능력과 173mAh/g의 용량을 나타냈다. 0.2C를 기준으로 방전 용량을 알아본 결과 10C에서 86%의 방전용량을 얻을 수 있었다. 나노결정을 갖는 물질은 우수한 전기화학적 특성을 보여주며, 나노 크기의 구조와 결정을 갖는 Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>는 고용량의 음극 물질로서 기대될 것이다.

### 감사의 글

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

### 참고 문헌

- [1] H.J. Kim, J.S. Hong, W.K. Son, S.G. Park and N. Oyama, "Effect of ZnCl<sub>2</sub> on formation of carbonized phenol resin anode", J. the Korean Electrochemical Society, Vol. 3, No. 2, pp. 85, 2000.
- [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.