

## 합성 열처리온도 변화가 Potassium Tetratitanate의 리튬 이온 치환거동에 미치는 영향

이재만 · 윤순길 · 이상훈\* · 이재도\*  
충남대학교 재료공학과. \*한국화학연구소  
(2000년 6월 9일 접수)

### The Effect of Synthetic Heat-treatment Temperatures on the Substitution Behavior of Lithium Ions in Potassium Tetratitanate

Jae-Man Lee, Soon-Gil Yoon, Sang-Hoon Rhee\* and Jae-Do Lee\*

Dept. of Materials Engineering, Chungnam National Univ., Daejeon, 305-764, Korea

\*Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon, 305-600, Korea

(Received June 9, 2000)

#### 초 록

사티탄산칼륨을 리튬이온 전지의 양극재료로써 사용하고자 할 때 사티탄산칼륨의 합성 열처리 온도가 리튬이온 치환량에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 사티탄산칼륨은  $K_2O$ 와  $TiO_2$ 의 몰 비를 1 : 3.91로 칭량하여 950°C, 1000°C, 1050°C에서 각각 합성하였다. 그 후, 사티탄산칼륨의  $(Ti_4O_9)^{2-}$  층간에 존재하는  $K^+$  이온을  $H^+$  이온으로 치환하고 이것을 다시  $Li^+$  이온으로 치환하였다. 사티탄산칼륨의 합성 열처리 온도가 증가할수록 사티탄산칼륨의  $(Ti_4O_9)^{2-}$  층간의 거리가 감소했고 사티탄산칼륨의 길이가 증가했다. 950°C에서 열처리된 사티탄산칼륨의 리튬이온 치환량이 가장 많았다. 이는 상대적으로 낮은 합성 열처리 온도에서 사티탄산칼륨의  $(Ti_4O_9)^{2-}$  층간의 거리가 넓어져 리튬이온의 층간 이동이 쉬워졌고, 고온에서 열처리되어 길이가 긴 사티탄산칼륨에 비해 저온에서 열처리된 사티탄산칼륨은 길이가 짧아져 리튬이온이  $(Ti_4O_9)^{2-}$  층간으로 이동해 가는 거리가 짧아졌으며 아울러 짧은 사티탄산칼륨의 개수가 동일한 무게 당인 사티탄산칼륨의 개수보다 많으므로 리튬이온의 치환량이 많아진다고 사료된다.

#### ABSTRACT

Putting potassium tetratitanate to use as a cathode material for a rechargeable lithium ion battery, it was investigated that the effect of synthetic heat-treatment temperature of potassium tetratitanate on the amount of the substituted lithium ion. Potassium tetratitanate was synthesized at the temperature of 950°C, 1000°C and 1050°C under the reactant mole ratios of  $TiO_2/K_2O$  is 3.91, respectively. After that,  $K^+$  ion situated at the spacing of adjacent  $(Ti_4O_9)^{2-}$  sheets from potassium tetratitanate was exchanged with  $H^+$  ion then it was substituted with  $Li^+$  ion. The higher the synthetic heat-treatment temperature of potassium tetratitanate went the narrower became the  $(Ti_4O_9)^{2-}$  interlayer space of potassium tetratitanate and the longer became the length of potassium tetratitanate. The amount of substituted lithium ions of potassium tetratitanate heat-treated in 950°C was most abundant. As the  $(Ti_4O_9)^{2-}$  interlayer space of potassium tetratitanate swelled in relatively low synthetic heat-treatment temperature, the migration of lithium ion in interlayer space was eased. In comparison with long potassium tetratitanate heat-treated in high temperature, as the potassium tetratitanate heat-treated in low temperature became shorter the migrating distance of lithium ion into interlayer space got shortened. In addition, on account of the number of short potassium tetratitanate whisker per the same weight much abundant than the number of long potassium tetratitanate whisker per the same weight, the substituted lithium ion amount was abundant.

**Key words :** Potassium tetratitanate, Lithium ion substitution, Rechargeable lithium ion battery, Cathode material

#### 1. 서 론

$K_2O \cdot nTiO_2$ 의 일반식을 갖는 티탄산칼륨은  $n$ 이 2, 4, 6, 8 등인 유도물로 존재하는데 이중  $n=4$ 인 사티탄산칼륨( $K_2Ti_4O_9$ )은  $TiO_6$  팔면체가 모서리나 꼭지점으로 연결되어  $(Ti_4O_9)^{2-}$  층의 음이온 골격층을 형성하고 이들 층 사이에  $K^+$  이온이 존재하는 층상 결정구조를 갖는다. 이 구조에서

칼륨이온은  $(Ti_4O_9)^{2-}$  층으로부터 이동하기가 쉽기 때문에 사티탄산칼륨은 내열, 단열, 내화학성 등의 안정성이 약한 반면,<sup>1)</sup> 칼륨이온이  $(Ti_4O_9)^{2-}$  층상 구조로부터 쉽게 용출되는 성질 때문에 알칼리 및 알칼리토류 금속의 티타네이트 유도체의 제조가 가능하다.<sup>2)</sup>

한편, 금속원소 중에서 리튬원소는 가장 낮은 환원전위(-3.045 V vs. SHE), 작은 원자량, 높은 에너지 밀도 등

휴대용 전기제품의 이차 전지용 전극재료로서의 이상적인 요건을 갖추고 있는데, 이 특성을 이차 전지에 활용하여 오늘날 이동통신기의 전원으로 널리 사용되고 있다.

리튬 이차 전지에 사용되는 전극 재료는 충·방전시 가역성을 나타내야 오랜 수명을 유지할 수 있는데 이 가역성을 저하시키는 주요 원인은 전극 재료의 부피 변화에 기인한 전극의 퇴화현상이다. 따라서 리튬이온의 삽입과 적출과정에서 리튬이차전지의 수명을 늘이기 위해 부피변화가 없는 전극 재료가 필요하다.

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 가 리튬 티타네이트 전극재료 실험의 주류를 이루고 있으며<sup>3)</sup> Koshiba와 공동연구자들은 소성법(calcination method)을 사용하여 합성한  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 방전특성 실험에서 1.5 V 가량의 평균 plateau voltage를 보고한바 있다. 이 전압은 스피넬 산화물 구조인  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 에 비해 낮은 방전전압을 갖지만  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 부극(negative electrode)물질로서의 가능성을 시사하여준다. 아울러  $\text{LiCoO}_2$ 를 정극(positive electrode),  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 부극으로 사용한 충·방전 실험에서 2.1 ~ 2.5 V의 plateau voltage와 16.4 mAh의 방전 용량을 얻었으며 Colbow와 공동연구자들은  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 가 정극으로서 좋은 가역성과 방전용량을 나타냄을 보고했다.<sup>4)</sup> Ohzuku와 공동연구자들은  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 가 zero-strain insertion material이며  $\text{Li}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  cell의 전기·화학적 충·방전 주기 실험결과  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 가 정극(positive electrode)물질로서 유망함을 보고했다.<sup>5)</sup>

결함스피넬산화물구조(defect spinel oxide structure)인  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 와는 달리 층상구조를 갖는 리튬티타네이트에 대한 충·방전 용량 및 가역성에 대한 연구의 예를 들어보면 사티탄산칼륨의 양이온 교환성을 이용하여 host-guest reaction으로 제조된  $\text{Li}_x\text{Ti}_4\text{O}_9$ 의 충·방전 실험이 있는데, 잘 알려진 것처럼  $\text{Li}_x\text{Ti}_4\text{O}_9$ 는 휘스커 형태로서 안정한  $[\text{Ti}_4\text{O}_9]^{2-}$  층을 갖는 다층구조 물질이고 각각의 층 사이에  $\text{Li}^+$  이온이 위치한다. 이 같은 다층구조는 임의의 금속 이온의 삽입과 적출을 촉진하며 이 티타네이트 물질은 리튬 양이온에 대한 선택성이 높고 비교적 쉽게 리튬이온의 삽입과 적출이 가능하다.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 Defect spinel oxides 구조와 티타네이트 유도체의 층상구조를 3차원적으로 비교해보면 층상구조가 리튬이온에 대한 삽입과 적출 용량이 훨씬 크다. 이것은 층상구조인 티타네이트유도체를 리튬 2차 전지의 활성 물질로써 적용 가능성을 시사해준다. 층상구조를 하고있는 티타네이트 유도체의 금속이온과 리튬이온을 치환하여 제조된  $\text{Li}_x\text{Ti}_4\text{O}_9$ 의 충·방전 용량 비교 연구에서 세 종류의 리튬 티타네이트,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_x\text{Ti}_4\text{O}_9$ ,  $\text{LiHTi}_4\text{O}_9$  중  $\text{Li}_x\text{Ti}_4\text{O}_9$ 의 충·방전 용량이 가장 큰 것으로 보고된바 있다.<sup>6)</sup>

본 연구에서는 층상구조의 사티탄산칼륨의 이온 교환성을 이용하여 사티탄산칼륨을 리튬이온 전지의 양극재로 사용하고자 할 때, 사티탄산칼륨이 존재하는 상태도상의 영역에서 리튬이온의 치환량을 극대화할 수 있는 사티탄산칼륨의 제

조조건을 찾고자 사티탄산칼륨의 합성 열처리 온도가 사티탄산칼륨의 리튬이온 치환량에 어떤 영향을 미치는지 조사하였다.

## 2. 실험방법

사티탄산칼륨의 합성 원료로는  $\text{TiO}_2$  (ANATASE KA-100, 한국티타늄)와  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (99.5%, SHOWA CHEMICALS INC.)를 사용했고, 분말 혼합용 용매는 에탄올 (99.8%, MERCK)을 사용하였다.  $\text{K}_2\text{O}$ 는  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 를 800°C로 하소하여 제조하였다. 사티탄산칼륨의 합성 열처리온도에서 열손실되는  $\text{K}_2\text{O}$ 는 반응물의 조성을 사티탄산칼륨의 조성영역으로부터 벗어나게 하므로 사티탄산칼륨을 최대량 얻기 위해 이 손실량을 감안하여  $\text{K}_2\text{O}$ 에 대한  $\text{TiO}_2$ 의 몰 비를 3.91로 칭량하여 에탄올을 첨가한 후 불밀을 사용하여 혼합하였다. 이 슬러리를 건조시켜 이축 방향으로 가압하여 펠릿형태를 만들었다. 압축된 펠릿을 백금 도가니에 넣은 후 5°C/min로 가열하여 950°C, 1000°C, 1050°C에서 4시간동안 유지한 후 4°C/h로 900°C까지 서서히 냉각한 다음 상온으로 급랭하였다.

각각의 온도에서 합성된 휘스커들은 탈 이온수에 넣고 끓여 미반응 상을 제거하였고 이를 건조후 다시 0.075 M의 HCl 수용액에 넣어 칼륨이온을 수소이온으로 치환하였다. 그 후 이를 2 g 취하여 magnetic bar가 든 50 ml용 삼각 플라스크속에 2 M의 LiOH 수용액 40 ml와 함께 넣고 밀봉한 다음 60°C로 유지되는 증탕용기 속에서 magnetic bar로 교반하면서 일주일간 리튬이온을 치환하였다. 여과 과정 중에 리튬이온이 치환된 휘스커를 탈이온수로 세척하여 반응하지 않거나 표면에 남은 리튬이온을 제거하였다. XRD (D/MAX-III B, Rigaku, Tokyo, Jpan)를 사용하여 이온치환 과정에서 연속적으로 변하는 사티탄산칼륨의 (200)면의 면간 거리변화를 측정하였다. AA(2380, Perkin-Elmer)를 사용하여 각각의 합성 열처리 온도에 따라 휘스커가 나타내는 리튬이온 치환량을 측정하였다. 또한 BET(ASAP2400(N<sub>2</sub>), Micromeritics, USA)로써 합성온도에 따라 서로 다르게 나타나는 비표면적을 측정하였고 휘스커에 치환된 리튬이온량과의 연관성을 비교하였다. SEM(XL308, Philips Electronic Optics b.v., Eindhoven, Netherlands)으로 합성된 휘스커와 이온 교환된 휘스커의 미세구조를 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은  $\text{K}_2\text{O}$ 와  $\text{TiO}_2$ 의 몰 비를 1 : 3.91로 배합하여 5°C/min로 가열하여 950°C, 1000°C, 1050°C에서 4시간 유지한 후 4°C/h로 900°C까지 서냉한 다음 공기중에서 급랭하여 얻어진 사티탄산칼륨( $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ )의 XRD 패턴들이다.  $\text{K}_2\text{O}-\text{TiO}_2$  상태도 상에서 공정반응을 거치는 액상의 양은 열처리 온도가 높아질수록 많아지는데, 액상은 초기 형성 후 공기

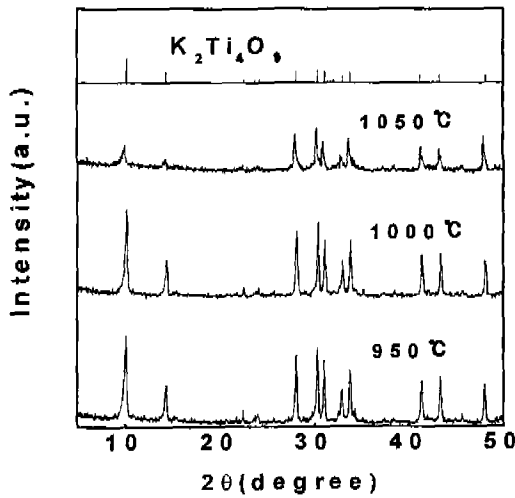


Fig. 1. XRD patterns of  $K_2Ti_4O_9$  whisker heat-treated at  $950^\circ C \sim 1050^\circ C$  for 4 h.

중의 급랭과정 중에 이티탄산칼륨( $K_2Ti_2O_5$ )이 존재하는 온도영역을 거치며  $K_2Ti_2O_5$ 상을 형성할 가능성이 속도론적으로 존재하지만, 이 XRD 패턴으로부터 사티탄산칼륨이 형성된 것을 알 수 있다. 각각의 XRD 패턴을 보면 공정반응을 거치지 않고 포정반응에 의해 형성되는 사티탄산칼륨의 10도 부근의 2θ가 나타내는 회절강도가 작아지고 회절 각의 폭이 넓어진 것은 이 peak이 나타내는 (200)면의 양이 줄고 47도 부근의 (403)면의 양이 많아졌기 때문이라 생각된다.

Fig. 2는 각각의 온도에서 합성된 휘스커의 미세구조 사진이다.  $950^\circ C$ 에서 열처리된 (a)휘스커의 길이는 대략  $22 \mu m$ , 직경은 대략  $0.3 \sim 1.3 \mu m$ 이고,  $1000^\circ C$ 에서 열처리된 (b)의 길이는 대략  $23 \mu m$ 로 전체적인 길이는 (a)와 비슷하나 직경은 대략  $0.56 \sim 2.2 \mu m$ 로 (a)보다 약간 커졌으며 길이가 대략  $30 \mu m$  이상이 되는 휘스커가 발생하였다.  $1050^\circ C$ 에서 열처리된 (c)의 직경은 대략  $1.0 \sim 2.0 \mu m$ 로 (b)와 비슷한 크기이나 길이는 대략  $30 \sim 33 \mu m$ 로 (b)보다 길어졌으며  $77 \mu m$  이상의 휘스커가 관찰되었다. 이처럼 휘스커의 길이가 열처리 온도에 따라 길어지는 것은 열처리 온도가 높아짐에 따라 액상의 양이 많아지고 아울러 냉각에 소요되는 시간이 길어지기 때문에 입성장 시간이 길어졌기 때문으로 생각된다.

Fig. 3은 각각의 온도에서 합성된 사티탄산칼륨의 (200)면의 2θ 값을 정확히 측정하기 위해 step scanning 방법으로 측정된 XRD 패턴이다. 휘스커의 합성온도가 상승할수록 (200)면의 면간 거리가 좁아졌다.

Fig. 4는 탈 이온수로 끓인 휘스커의  $(Ti_4O_9)^{2-}$  층간에 존재하는  $K^+$  이온을  $H^+$  이온으로 치환한 휘스커의 XRD 패턴이며, 합성한 열처리온도에 무관하게 휘스커의  $K^+$  이온과 HCl 수용액의  $H^+$  이온이 모두 치환되어  $H_2Ti_4O_9 \cdot 0.25H_2O$

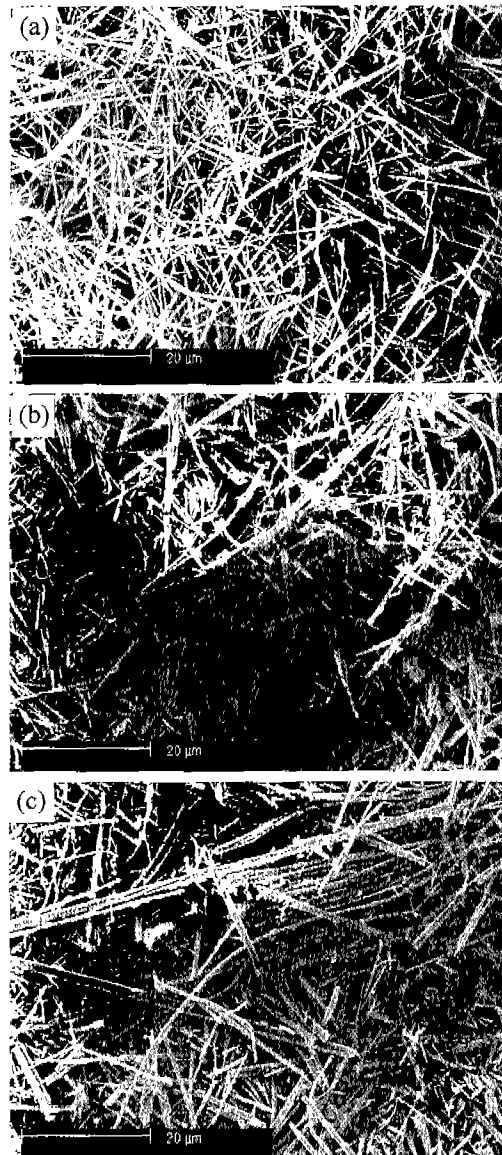


Fig. 2. Microstructures of  $K_2Ti_4O_9$  whisker synthesized at (a)  $950^\circ C$ , (b)  $1000^\circ C$  and (c)  $1050^\circ C$  for 4 h.

상이 형성되었다. 여기서 950-H5, 1000-H5, 1050-H5는 각각  $950^\circ C$ ,  $1000^\circ C$ ,  $1050^\circ C$ 의 온도에서 열처리 합성하여 수소이온을 치환한 휘스커를 의미한다.

Fig. 5는 수소 치환한 휘스커의 (200)면의 2θ 값을 step scanning 방법으로 측정한 결과인데, 950-H5, 1000-H5, 1050-H5의 (200)면간의 거리는 각각  $8.02 \text{ \AA}$ ,  $7.99 \text{ \AA}$ ,  $7.98 \text{ \AA}$ 이고 이 값과 Fig. 3의  $950^\circ C$ ,  $1000^\circ C$ ,  $1050^\circ C$ 에 해당하는 (200)면간 거리  $8.8501 \text{ \AA}$ ,  $8.7862 \text{ \AA}$ ,  $8.7705 \text{ \AA}$ 과의 차이를 구해보면  $-0.8296 \text{ \AA}$ ,  $-0.7966 \text{ \AA}$ ,  $-0.7884 \text{ \AA}$ 씩 좁아졌지만 열처리 온도가 상승함에 따른 면간거리 감소경향은 계속 유지됨을 알 수 있다.

Fig. 6은 수소 치환한 휘스커의 미세구조이며 Fig. 2의 휘스커 미세구조와 비교했을 때 길이와 직경이 많이 감소하였

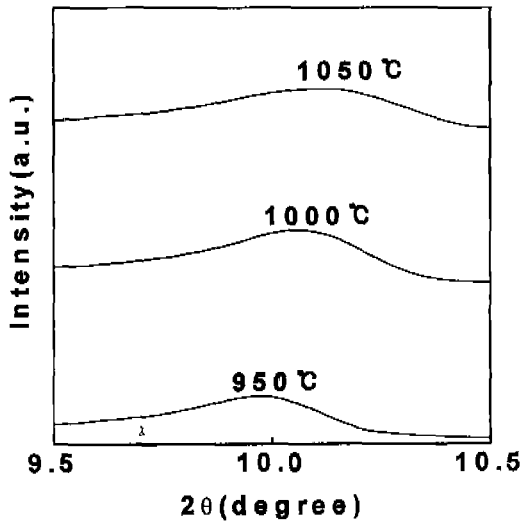


Fig. 3. The step-scanned XRD patterns of d200-spacing heat-treated at different heat-treatment temperature for 4 h.

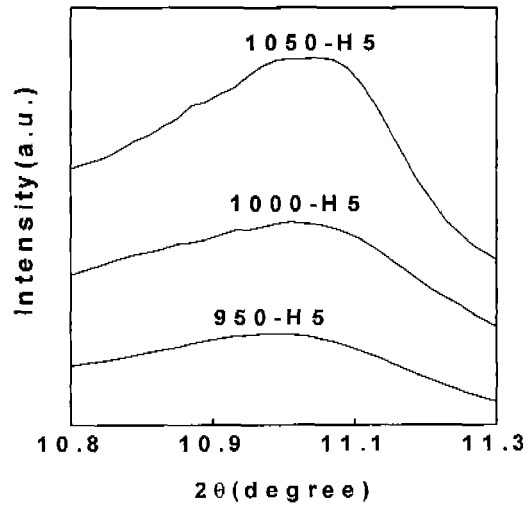


Fig. 5. The step-scanned XRD patterns of d200-spacing of  $H_2Ti_4O_9 \cdot 0.25H_2O$  whisker.

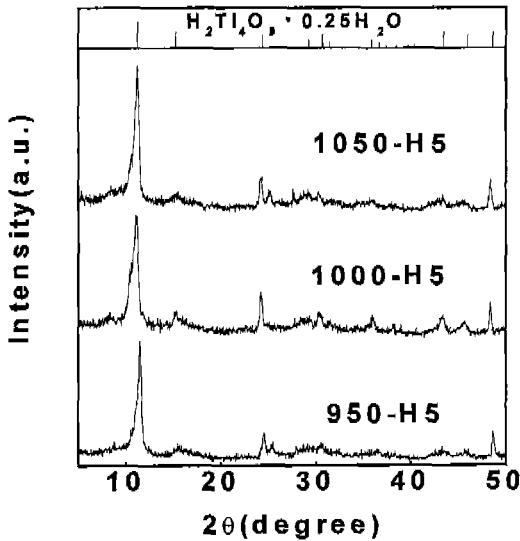


Fig. 4. XRD patterns of  $K_2Ti_4O_9$  whisker intercalated with hydrogen ion.

다. 휘스커의 대략의 길이 및 직경은 (a), (b), (c)순서로 각각 2.2~11.1  $\mu m$ , 2.2~17.8  $\mu m$ , 4.4~33.0  $\mu m$  및 0.2~1.1  $\mu m$ , 0.6~2.2  $\mu m$ , 1.0~4.4  $\mu m$ 이다.

Fig. 7은  $H_2Ti_4O_9 \cdot 0.25H_2O$ 의 수소이온과 리튬이온을 치환한 휘스커의 XRD 패턴이다. 여기서 950-Li<sup>+</sup>, 1000-Li<sup>+</sup>, 1050-Li<sup>+</sup>는 각각 리튬이온이 치환된 휘스커가 950°C, 1000°C, 1050°C에서 열처리 합성됐다는 것을 의미한다. 분석 결과 JCPDS index와 정확하게 일치하는 단일의 상은 없었고  $H_2Ti_4O_9 \cdot 0.25H_2O$ ,  $LiHTi_4O_9 \cdot 0.5H_2O$ ,  $Li_{0.77}H_{1.23}(Ti_3O_7) \cdot 0.3H_2O$  상들이 공존하는 것으로 판단된다. 리튬이온 치환 후 휘스커의 2θ 값이 10도 근처인 (200)면의 XRD 패턴 변화를 살펴보면 1050-Li<sup>+</sup>는 리튬이온이 교환되기 전의  $H_2$

$Ti_4O_9 \cdot 0.25H_2O$ 상이 주요한 패턴 일치를 이루고  $LiHTi_4O_9 \cdot 0.5H_2O$ 상과  $Li_{0.77}H_{1.23}(Ti_3O_7) \cdot 0.3H_2O$ 상의 패턴이 일부 일치되었다. 1000-Li<sup>+</sup>는  $H_2Ti_4O_9 \cdot 0.25H_2O$ 상의 회절강도가 1000-Li<sup>+</sup>에 비해 감소하였고  $Li_{0.77}H_{1.23}(Ti_3O_7) \cdot 0.3H_2O$ 상의 회절강도가 1050-Li<sup>+</sup>의 회절강도보다 커졌으며, 950-Li<sup>+</sup>는  $LiHTi_4O_9 \cdot 0.5H_2O$ 상의 회절강도가 가장 크며 27도, 30도 부근의 2θ 값에서  $Li_{0.77}H_{1.23}(Ti_3O_7) \cdot 0.3H_2O$ 상의 회절강도가 증가했다.

Fig. 7의 XRD 분석 결과로부터  $H_2Ti_4O_9 \cdot 0.25H_2O$ 상의  $(Ti_4O_9)^{2-}$  층간 수소이온과 리튬이온의 치환된 정도를 살펴 보면, 1050-Li<sup>+</sup>는  $H_2Ti_4O_9 \cdot 0.25H_2O$ 상의 패턴이 가장 많이 일치하므로 리튬이온이 치환되지 않은 상이 가장 많이 존재한다고 할 수 있고  $Li_{0.77}H_{1.23}(Ti_3O_7) \cdot 0.3H_2O$ 상은 두 번째,  $LiHTi_4O_9 \cdot 0.5H_2O$ 상은 세 번째의 패턴의 일치를 보인다. 1000-Li<sup>+</sup>는 10도 근처의 2θ 값에서  $H_2Ti_4O_9 \cdot 0.25H_2O$ 상의 peak이 1050-Li<sup>+</sup>의 peak에 비해 상대적으로 많이 완만해졌고  $Li_{0.77}H_{1.23}(Ti_3O_7) \cdot 0.3H_2O$ 상과  $LiHTi_4O_9 \cdot 0.5H_2O$ 상의 peak은 1050-Li<sup>+</sup>의 peak에 비해 높아졌다. 950-Li<sup>+</sup>는  $Li_{0.77}H_{1.23}(Ti_3O_7) \cdot 0.3H_2O$ 상의 pattern이 전반적인 2θ 영역에서 가장 많이 일치하고 있으며 10도 근처의 2θ 값에서  $LiHTi_4O_9 \cdot 0.5H_2O$ 상의 peak이 1050-Li<sup>+</sup>, 1000-Li<sup>+</sup>의 peak에 비해 회절강도가 강해졌다.

$H_2Ti_4O_9 \cdot 0.25H_2O$ 상의  $H_2$  자리에 리튬이온이 치환되므로  $Li_2/H_2$ 의 비율을 고려하면  $LiHTi_4O_9 \cdot 0.5H_2O$ 상과  $Li_{0.77}H_{1.23}(Ti_3O_7) \cdot 0.3H_2O$ 상의 최대 리튬이온 치환율은 각각 50%, 38.5%이다. 이 사실을 고려하여 Fig. 7의 XRD 패턴의 리튬이온 치환율을 분석하면 950-Li<sup>+</sup>가 가장 많은 리튬이온의 치환율을 나타내며 1000-Li<sup>+</sup>, 1050-Li<sup>+</sup>가 그 다음순서로 리튬이온 치환율을 보인다.

Fig. 8은 리튬이온으로 치환된 휘스커의 (200)면의 2θ 변

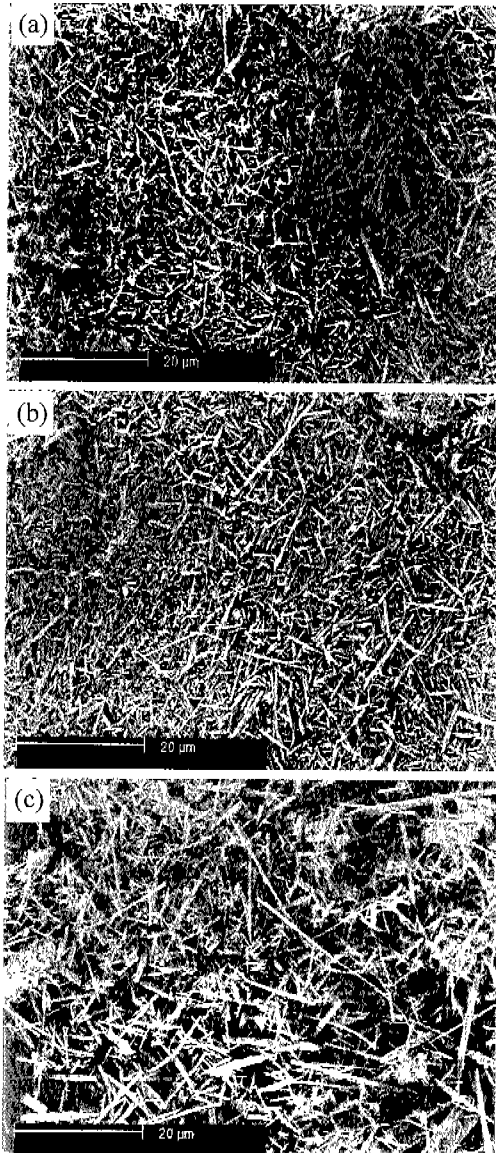


Fig. 6. Microstructures of hydrogen ion intercalated whisker synthesized at (a) 950°C, (b) 1000°C and (c) 1050°C.

화를 step scanning한 것이다. Fig. 8은 Fig. 7의 리튬이온 치환량 분석을 다음과 같이 명확히 뒷받침해준다. Fig. 7에서 리튬이온의 치환이 가장 적게된 1050-Li<sup>+</sup>의 11.3도 부근의 2θ 값에서 보여지는 H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> · 0.25H<sub>2</sub>O상의 (200)면의 peak은 리튬이온의 치환량이 점차 증가하는 1000-Li<sup>+</sup> 및 950-Li<sup>+</sup>에선 관찰되지 않는 반면, 1000-Li<sup>+</sup> 및 950-Li<sup>+</sup>의 10도 부근의 2θ 값에선 LiHTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> · 0.5H<sub>2</sub>O상의 (200)면의 peak이 강해졌다. 이 peak들의 면간 거리의 값은 950-Li<sup>+</sup>, 1000-Li<sup>+</sup>, 1050-Li<sup>+</sup> 순서로 각각 8.94 Å, 8.92 Å, 7.85 Å이고 950-Li<sup>+</sup>와 1000-Li<sup>+</sup>의 (200)면간 거리가 1050-Li<sup>+</sup>의 (200)면 간의 거리에 비해 큰 것을 알 수 있다.

Fig. 7에서 여러 상들이 리튬이온이 치환된 휘스커에 공존하는 것을 알 수 있는데 이중에서 XRD 패턴과 비교적

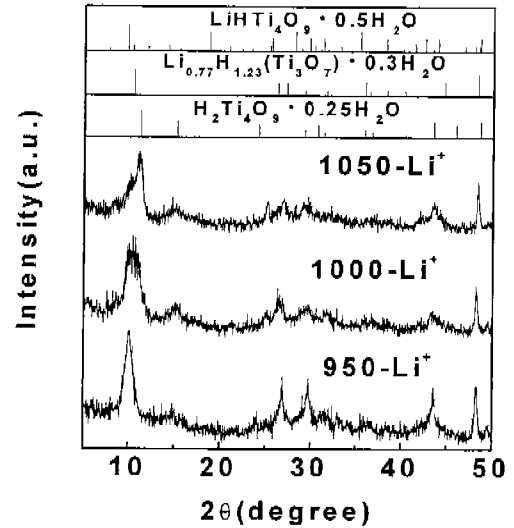


Fig. 7. XRD patterns of H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> · 0.25H<sub>2</sub>O whisker intercalated with lithium ion.

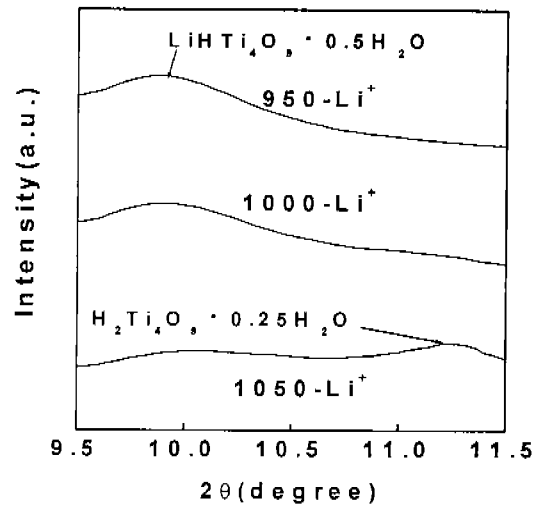


Fig. 8. The step-scanned XRD patterns of d<sub>200</sub>-spacing of H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> · 0.25H<sub>2</sub>O whisker intercalated with lithium ion.

많은 패턴 일치성을 보이는 LiHTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> · 0.5H<sub>2</sub>O, Li<sub>0.77</sub>H<sub>1.23</sub>(Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>) · 0.3H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> · 0.25H<sub>2</sub>O상들의 (200)면간 거리를 살펴보면 각각 8.97 Å, 8.39 Å, 7.86 Å이다. 단상으로 존재할 때의 이 상들의 (200)면간 거리 값과 리튬이온 치환 처리된 휘스커의 (200)면간 거리 값을 비교할 때 950-Li<sup>+</sup> 및 1000-Li<sup>+</sup>의 (200)면간 거리가 LiHTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> · 0.5H<sub>2</sub>O상의 (200)면간 거리 값으로 근접하는 것을 보면 LiHTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> · 0.5H<sub>2</sub>O상이 다른 상들에 비해 상대적으로 다량 존재함을 알 수 있고 1050-Li<sup>+</sup>의 (200)면간 거리는 H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> · 0.25H<sub>2</sub>O상의 (200)면간 거리 값으로 접근하는 것으로 보아 H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub> · 0.25H<sub>2</sub>O상이 다량 있음을 알 수 있다.

Fig. 9는 리튬이온이 치환된 휘스커 0.1 g을 진한황산 3 ml에 넣고 가열하여 완전히 용해시킨 다음 100 ml 수용액

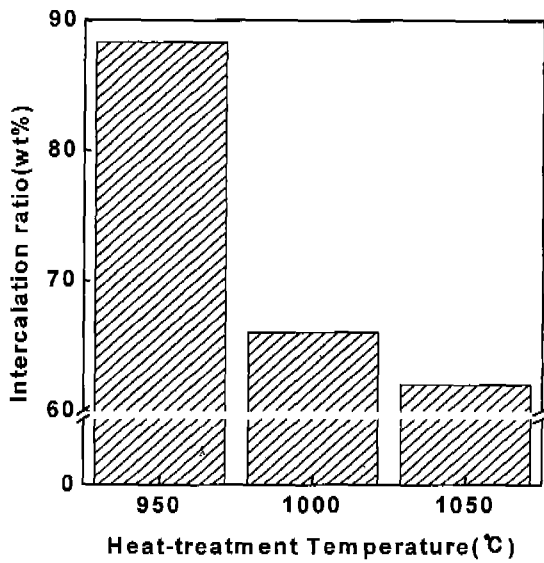


Fig. 9. The variations of lithium ion amount intercalated in  $H_2Ti_4O_9 \cdot 0.25H_2O$  whisker.

으로 회석하여 Atomic Absorption Spectrophotometer로 리튬이온의 양을 측정하여 결과로서 950- $Li^+$ , 1000- $Li^+$ , 1050- $Li^+$  시편의 경우 각각 88%, 66%, 63%씩 리튬이온이 치환되었고 이는 Fig. 7과 Fig. 8의 사진 분석결과와 잘 일치한다.

Fig. 10은 리튬이온이 치환된 휘스커의 미세구조로서 휘스커의 대략의 길이 및 직경은 (a), (b), (c)의 순서로 각각 1.1~10  $\mu m$ , 1.7~13.3  $\mu m$ , 3.3~16.7  $\mu m$  및 0.1~1.1  $\mu m$ , 0.2~1.1  $\mu m$ , 0.2~3.9  $\mu m$ 이다.

리튬이온이 치환된 휘스커에 존재하는 상들 중에서 50%의 최대 리튬이온 치환율을 갖는  $LiHTi_4O_9 \cdot 0.5H_2O$ 상은 Fig. 7의 XRD pattern에서 단독으로 존재하지 않기 때문에 AA분석결과가 말해주는 리튬이온 치환량은 이온이 치환되어 들어갈 수 있는  $(Ti_4O_9)^{2-}$ 의 층간거리에 의해서만 생긴 결과라기보다는 또 다른 변수가 작용한 것을 짐작할 수 있다. 따라서 리튬이온 치환에 증대한 영향을 미칠 것으로 기대되는  $H_2Ti_4O_9 \cdot 0.25H_2O$ 상의 비표면적 양을 측정하여 도식화한 것이 Fig. 11이다. 측정 결과 950-H5, 1000-H5, 1050-H5에서 각각 16.26  $m^2/g$ , 11.52  $m^2/g$ , 9.91  $m^2/g$ 을 나타낸다. 이 값은 합성된 휘스커의 동일한 무게를 기준으로 측정한 것이고 열처리온도가 950°C에서 1050°C로 높아갈수록 비표면적이 감소하는데 이는 휘스커의 길이가 고온으로 갈수록 길어지기 때문으로 생각된다. 또한 이 값은 전술된 리튬이온의 치환량이 고온으로 갈수록 감소하는 경향과 잘 일치한다.

이상의 결과들로부터 휘스커의 합성 열처리온도 이력에 따라 비표면적 및 (200)면간의 거리가 리튬이온의 치환량에 미치는 영향을 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 12에서 보는 바와 같이 950°C에서 1000°C구간(A구간)에서 열처리 합성한 휘스커의 (200)면간 거리의 변화는 거의 일정한 기울기를

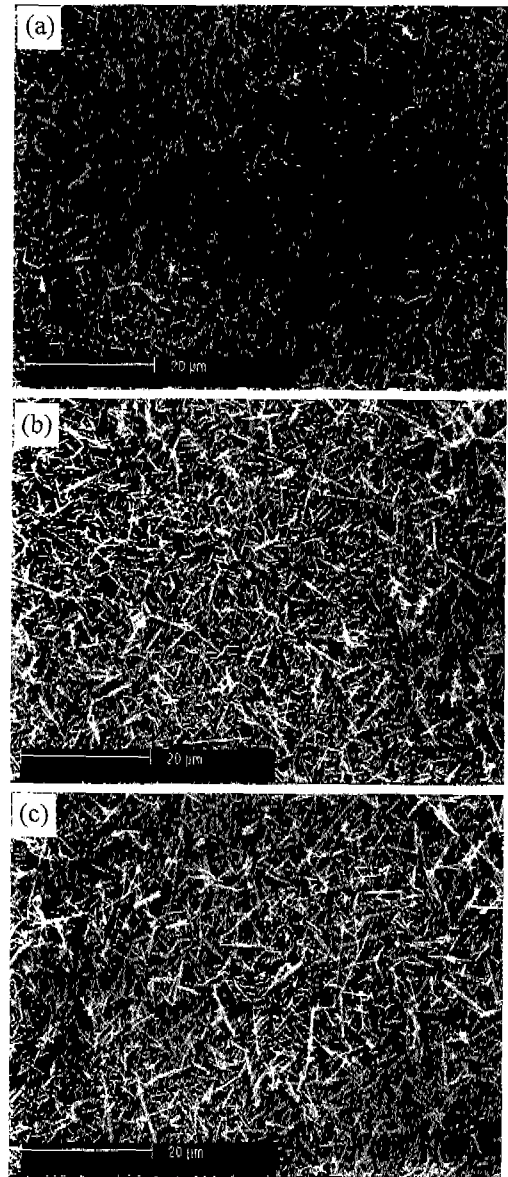


Fig. 10. Microstructures of lithium intercalated whisker heat-treated at (a) 950°C, (b) 1000°C and (c) 1050°C.

보이고 있는 반면 비표면적은 급한 기울기를 보이는데, 이 결과를 리튬이온 치환량과 연계하면 이 구간에서 비표면적이 리튬이온의 치환에 상대적으로 우세한 작용을 하고 있음을 알 수 있다. 1000°C에서 1050°C 구간에서는 A구간에 비해 비표면적은 완만한 기울기를 보이며 변하고 있고, (200)면간 거리는 급한 기울기로 변하고 있지만 이 구간에서 리튬이온 치환 양이 완만하게 변하는 것을 볼 때 이 구간 역시 비표면적이 리튬이온 치환량에 우세하게 작용하고 있음을 알 수 있다.

휘스커의 합성 열처리 온도가 높아질수록 이온이 치환될 수 있는 자리인  $(Ti_4O_9)^{2-}$  층간의 거리가 감소했고 휘스커의 길이는 증가했다. 따라서, 리튬이온의 치환량은 합성 열처리

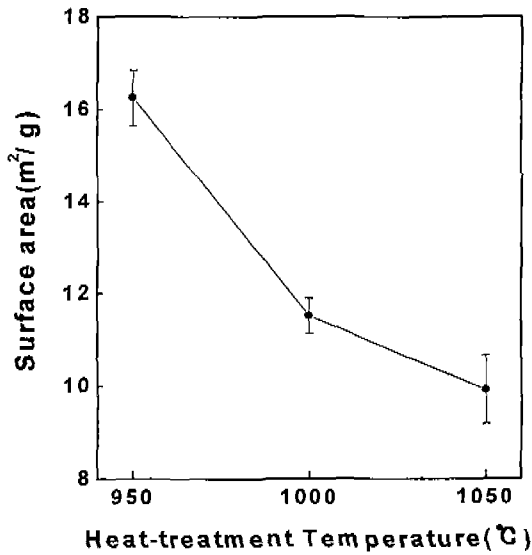


Fig. 11. The variations of surface area of  $H_2Ti_4O_9 \cdot 0.25H_2O$  whisker as a function of the heat-treatment temperature.

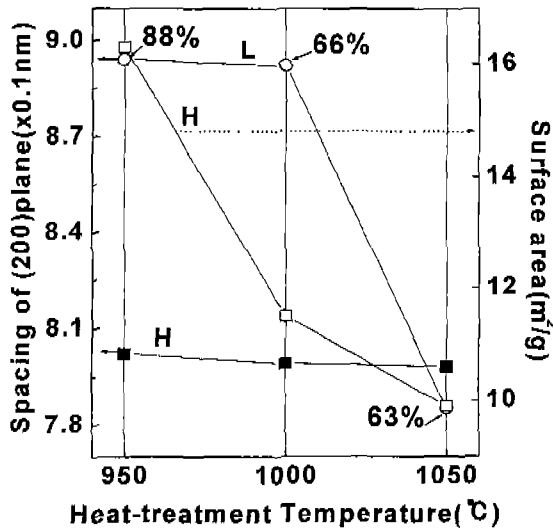


Fig. 12. The variations of (200) plane spacing and surface area of whisker hydrogen ion and lithium ion intercalated with respect to heat-treatment temperature. L and H indicate the whisker lithium ion intercalated and hydrogen ion intercalated, respectively. The 88%, 66% and 63% indicate the ratio of lithium ion intercalated into the whisker which is heat-treated at 950°C, 1000°C and 1050°C, respectively.

온도가 증가할수록 감소하였는데, 이것은 첫째, 휘스커의  $(Ti_4O_9)^{2-}$  층간의 거리가 감소함에 따라 리튬이온이 치환될 공간이 좁아지면서 리튬이온의 치환량이 적어지기 때문이고 둘째, 휘스커가 길어지면서 긴 휘스커의  $(Ti_4O_9)^{2-}$  층간으로

리튬이온이 치환되어 들어가는 것이 힘들어지기 때문에 리튬이온의 치환량이 감소하기 때문이며 셋째, BET분석 결과 단위 무게당 휘스커의 개수는 고온 열처리의 긴 휘스커보다 저온 열처리의 짧은 휘스커가 상대적으로 많기 때문에 리튬이온 치환매체의 양이 합성 열처리 온도가 높아짐에 따라 감소하기 때문이다.

#### 4. 결 론

층상구조인 사티탄산칼륨의 이온교환성을 이용하여 사티탄산칼륨을 리튬이차전지의 양극물질로 사용하고자 할 때, 사티탄산칼륨이 존재하는 상태도상의 영역에서 리튬이온의 치환량을 극대화할 수 있는 사티탄산칼륨의 제조조건을 찾고자 사티탄산칼륨의 합성열처리온도가 리튬이온의 치환량에 미치는 영향을 조사하였다. 리튬이온이 치환되어 들어가는  $(Ti_4O_9)^{2-}$  층의 층간거리는 합성열처리온도가 증가할수록 감소했고 합성된 휘스커의 길이는 합성열처리온도가 증가할수록 증가했으며 리튬이온의 치환량은 사티탄산칼륨의 합성열처리온도가 높아질수록 감소하였다.  $K_2O$ 에 대한  $TiO_2$ 의 몰 비가 3.91인 조성으로 합성된 사티탄산칼륨의 경우 950°C에서 합성된 것이 가장 많은 리튬이온 치환량을 보였다.

#### REFERENCES

1. Y. Fujiki, Y. Komatsu and T. Sasaki, "Properties and Applications of Potassium Titanates with Layered Structure," (in Jpn.), *Ceramics*, **19**(2), 126-133 (1984).
2. 이철태, 이진식, 김현중, "소성법에 의한 4티탄산칼륨 장섬유의 합성 및 상전이," *공업화학회지*, **7**(3), 580-587 (1996).
3. 김성우, "Current Transient 방법을 이용한 다공성  $Li_{1+x}[Ti_{2-y}Li_y]O_4$  ( $y=0;1/3$ ) 전극에서의 전기 화학적 리튬 Intercalation 과 Deintercalation 에 대한 연구," *한국과학기술원 논문집*, **MMS963104**, 1-63 (1997).
4. K. M. Colbow, J. R. Dahn and R. R. Haering, "Structure and Electrochemistry of the Spinel Oxides  $LiTi_2O_4$  and  $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$ ," *J. Power Sources*, **26**, 397-402 (1989).
5. C. T. Lee and J. S. Lee, "Electrochemical Characteristics According to the Insertion Behavior of Lithium Ion into Layered Lithium Titanate Whisker," *J. Ind. and Eng. Chem.*, **4**(4), 285-289 (1998).
6. T. Ohzuku, A. Ueda and N. Yamamoto, "Zero-Strain Insertion Material of  $Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O_4$  for Rechargeable Lithium Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **142**(5), 1431-1435 (1995).
7. H. Izawa, S. Kikkawa and M. Kizumi, "Ion Exchange and Dehydration of Layered Titanates,  $Na_2Ti_3O_7$  and  $K_2Ti_4O_9$ ," *J. Phys. Chem.*, **86**, 5023-5026 (1982).