CLEAN TECHNOLOGY, Vol. 14, No. 3, September 2008, pp. 171~175

스피넬형 $Li_4Ti_5O_{12}$ 음극물질의 Al^{3+} 첨가에 의한 전기화학적 성능 변화

정충훈, 이의경, 방종민, 이봉희, 조병원†, 나병기*

충북대학교 화학공학부
361-763 충북 청주시 흥덕구 개신동 12

†한국과학기술연구원 이차전지연구센터
136-791 서울 성북구 하월곡동 39-1

(2008년 7월 11일 접수; 2008년 9월 17일 수정본 접수; 2008년 9월 18일 채택)

Effect of Al^{3+} Dopant on the Electrochemical Characteristics of Spinel-type $Li_4Ti_5O_{12}$

Choong-Hoon Jeong, Eui-Kyung Lee, Jong-Min Bang, Bong-Hee Lee, Byung-Won Cho,† and Byung-Ki Na*

School of Chemical Engineering, Chungbuk National University
12 Gaesin-dong, Heungduk-gu, Chungbuk 361-763, Korea

†Battery Research Center, Korea Institute of Science and Technology
39-1 Hawolgok-dong, Seongbuk-gu, Seoul 136-791, Korea

(Received for review July 11, 2008; Revision received September 17, 200 ; Accepted September 18, 2008)

요 약

본 연구에서는 첨가물이 전기화학적 성능에 미치는 효과를 알아보기 위해 실험변수로서 첨가물 Al^{3+}를 사용하였다. Zero-strain 삽입 혼합물로 알려진 $Li_4Ti_5O_{12}$에 Al^{3+}가 첨가된 $Li_{3.95}Al_{0.15}Ti_{4.9}O_{12}$를 high energy ball milling (HEBM)을 사용하여 고상반응으로 제조한 후에, 800, 900, 1000℃에서 열처리하여 시료를 제조하였다. 합성물질의 구조적 특성과 입자의 표면분석을 하기 위해 XRD (X-ray diffraction)와 SEM (scanning electron microscopy)을 사용하였으며, 이때의 입자의 분포는 대략 0.2~0.6 μm 정도로 측정되었다. 충/방전 실험은 1.0 ~ 3.0 V에서 하였으며, 가역용량, 사이클 안정성, 평탄 전압 등을 알아보았다. $Li_{3.95}Al_{0.15}Ti_{4.9}O_{12}$의 충방전 용량은 138 mAh/g이었다.

주제어 : 리튬이온전지, 음극 활물질, $Li_4Ti_5O_{12}$, Al^{3+}첨가물

Abstract : The effect of the addition of Al^{3+} dopant on the electrochemical characteristics of $Li_4Ti_5O_{12}$ was investigated. $Li_4Ti_5O_{12}$ is known as a zero-strain material, and $Li_{3.95}Al_{0.15}Ti_{4.9}O_{12}$ has been manufactured by solid-state reaction with high energy ball milling (HEBM). The samples were heated at 800, 900 and 1000℃ in electric furnace. The structural and surface structures were measured by XRD (X-ray diffraction) and SEM (scanning electron microscopy). Cut-off voltage of charge/discharge cycles was 1.0~3.0 V to investigate reversible capacity, cycle stability and plateau voltage. The reversible capacity of $Li_{3.95}Al_{0.15}Ti_{4.9}O_{12}$ was 138 mAh/g.

Key words : Lithium ion battery, Anode material, $Li_4Ti_5O_{12}$, Al^{3+} dopant

* To whom correspondence should be addressed.
e-mail : nabk@chungbuk.ac.kr

1. 서 론

리튬이온 2차전지는 점차 고용량화, 고출력화, 소형화가 되면서 다양한 휴대용 장비의 전원으로써 급속하게 인기를 얻어오고 있다. 예를 들면 휴대폰, 디지털 카메라, 노트북 등에 사용되고 있다. 또한, 미래형 자동차 분야의 용도에 가장 최적의 특성을 가지고 있다[1-5]. 그리하여 최근 니켈/카드뮴(Ni/Cd) 전지, 니켈 수소화물(Ni/MH)전지, 리튬이온전지 및 리튬폴리머전지와 같은 2차 전지들이 많이 연구되고 있다. 리튬이온 2차 전지에 사용되는 전극재료는 에너지밀도와 출력밀도가 높아야 한다. 따라서 전극재료는 높은 전위와 낮은 등가 부게라는 특성을 갖고 있어야 한다. 또한 높은 이온 전도도, 전자 전도도, 산화-환원 반응의 가역성, 적정온도 내에서의 열적, 화학적 안정성 등도 갖고 있어야 한다. 그리고 경제적으로 저렴하고 쉽게 구입할 수 있어야 하며 독성이 없고 가공하기 쉬워야 한다[6]. 리튬이온전지의 음극물질의 에너지밀도가 증가하면 전지의 크기가 작아져서 폐기물의 발생을 줄일 수 있으므로, 환경 오염을 줄일 수 있다. 리튬이온 2차전지에서 초고용량의 전지가 구현되기 위해서는 근본적으로 양극과 음극 활물질이 개선되어야 한다. 이런 측면에서 양극과 음극 활물질의 용량(mAh/g)이 크거나, 양극과 음극의 가용 전압대가 높아야 한다.

음극재료로는 현재 탄소계 물질이 널리 사용되고 있으며, 상업적으로 주로 양극으로는 $LiCoO_2$ 음극으로는 흑연이 사용되고 있다. 이러한 탄소계 음극 활물질은 구조적으로 리튬이온이 탄소 층 사이로 가역적인 삽입과 탈리가 일어나는 반응 메커니즘을 갖고 있기 때문에 우수한 사이클 특성과 안정성을 갖는다[7, 8]. 그러나 탄소계 흑연의 경우에 첫 번째 충/방전시 낮은 전위에서 비가역 반응으로 작용하는 SEI (Solid Electrolyte Interface)가 생기게 되고, 충전과정 중에 음극에서 생성되는 LiC_6의 높은 반응성의 원인으로 하는 안전성에 대한 문제점 등이 발생하게 된다[8, 9]. 이러한 탄소계 음극 활물질의 단점을 보완하기 위해 대체 음극 활물질로써 구조적으로 안정한 스피넬구조의 $Li_4Ti_5O_{12}$에 대한 연구가 진행되고 있다[4, 10, 11]. 본 연구에서는 가역용량과 사이클 안정성을 향상시켜 준다고 보고된 Al^{3+}를 첨가물로 하여 고상반응을 통하여 $Li_{3.95}Al_{0.15}Ti_{4.9}O_{12}$를 제조하였으며, 첨가물에 따른 $Li_4Ti_5O_{12}$ 음극 활물질 특성의 변화를 관찰하였다.

2. 실 험

$Li_{3.95}M_{0.15}Ti_{4.9}O_{12}$ (M = Al)를 합성하기 위한 전구체로써 Li_2CO_3, TiO_2 (rutile 형태), Al_2O_3을 사용하였다. Figure 1과 같은 실험순서를 기준으로 하여 실험을 진행하였다. 3가지 화합물을 화학양론적인 양에 근거하여 준비한 후, 볼과 시료의 비율은 질량비로 5:1로 하였으며, 회전수를 300rpm으로 18시간 동안 볼밀로 분쇄하며 균일하게 섞어주었다. 볼밀링한 시료를 온도에 따른 물질의 무게 변화를 알아보기 위하여 TGA (Thermogravimetric Analyzer, TA Instruments)를 이용하여 분석하였다. 공기분위기에서 5℃/min의 승온 속도로 전기로에서 12시간 열처리를 하였으며, 열처리 온도를 800, 900, 1000℃로 변화시켜 주었다. 열처리를 마친 시료에서 균일한 입자를 얻기 위해 몰타르로 분쇄한 후 체로 입자를 분리하였다.

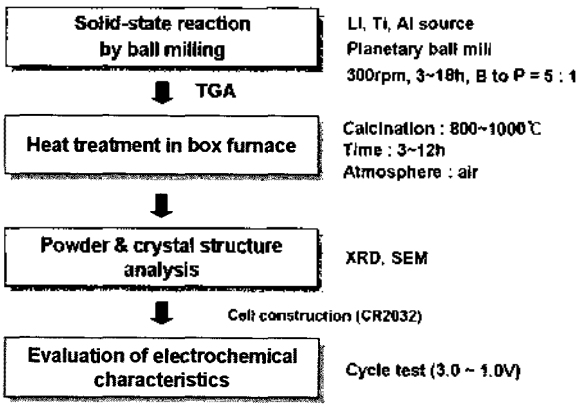

Figure 1. Manufacture of coin cell with $Li_{3.95}Al_{0.15}Ti_{4.9}O_{12}$.

위 과정에서 얻은 시료의 온도에 따른 결정의 형상 및 합성정도를 알아보기 위해 FE-SEM (Field Emission-Scanning Electron Microscopy, LEO 1530FE)을 이용하여 표면분석을 하였다. 또한 합성물질의 구조분석을 하기 위해 XRD (X-ray Diffraction, Bruker D-5005)를 측정하였다.

전기화학적 특성을 측정하기 위한 음극제조를 위하여, 활물질로 $Li_{3.95}Al_{0.15}Ti_{4.9}O_{12}$를 87%, 활물질의 전도성을 향상시키기 위한 도전제로 AB (Acetylene Black) 8%, PVDF (Polyvinylidene Fluoride) [8% in NMP (1-methyl-2-pyrrolinone)]를 결합제로 5% 사용하였다. 또한 점도를 조절하기 위해 소량의 NMP가 첨가 되었다. 즉, 활물질, 도전제와 결합제를 각각 87:8:5 (wt.%)로 혼합시킨 후, 소량의 NMP와 함께 고속 교반기에서 30분 동안 5000rpm의 속도로 혼합 시켰다. 이 과정에서 얻어진 슬러리를 집전체의 역할을 하는 Cu-foil 위에 250 μm의 Dr. Blade를 이용하여 필름형태로 도포하였다.

필름형태의 음극 활물질을 100℃ 건조기에서 3시간 건조 후에 에너지 밀도를 높이기 위해서 120℃로 열간 압연을 하여 전극 두께가 50~80 μm가 되도록 압착하였다. 압착된 전극은 100℃ 진공건조기에서 하루 동안 건조하였다. 건조 과정이 끝난 전극은 천공기를 사용하여 직경 16 mm의 원형으로 만들었다.

상대전극으로는 Li-metal을 사용하였으며, 리튬과 공기 중 수분과의 반응으로 인한 발화 위험성을 고려하여, argon 기체가 채워진 glove box에서 coin-type의 CR2032로 전지 조립을 행하였다. 분리막으로 PP (Polypropylene) 분리막을 사용하였고, 전해질로는 1M $LiPF_6$ 염이 용해된 EC (Ethyl Carbonate), EMC (Ethyl Methyl Carbonate), DMC (Dimethyl Carbonate)가 1:1:1(volumetric ratio)로 구성되어 있는 혼합액을 사용하였다.

제작된 전지의 충·방전 특성인 전지의 사이클 특성, 초기 충·방전용량 그리고 충·방전 효율 등을 조사하기 위하여 충·방전 테스트 장비(Maccor series 4000)에 실험용 전지를 연결하여 실험을 수행하였다. 충·방전 실험은 정전류법(Galvanostatic

Method)을 사용하였고, 초기에 12시간의 정지시간을 부가하여 전기 화학적 평형에 이르게 하였다. 이후 cut-off voltage는 1.0~3.0 V로 하였고, $Li_4Ti_5O_{12}$의 이론용량 175 mAh/g을 기준으로 하여 C-rate를 설정하여 실험을 실시하였다. 이 값은 이론용량이며, 실제로 전지를 구성하였을 경우 이보다 작은 값을 갖는다.

3. 실험결과 및 고찰

Figure 2에서 SEM 사진을 비교해 볼 때, 합성정도와 결정형상은 800℃에서 열처리한 것이 시료의 크기가 가장 균일하였으며, 각각의 온도조건에서의 시료 크기의 분포범위는 대략 0.2~0.6 μm정도이다. 열처리 온도별 시료의 입자 모양을 비교해 보면, 열처리를 하지 않은 Figure 2(a)는 불균일한 입자 분포를 보여주며 900~1000℃에서는 800℃에 비해 비교적 입자가 커졌음을 알 수 있다. 특히 1000℃에서 보여주듯이 온도가 높을수록 입자 사이에 응집이 일어나는 것을 알 수 있으며, 이를 통하여 열처리 온도조건에 의해서 전극물질의 구조적 안정성이 영향을 받음을 알 수 있었다.

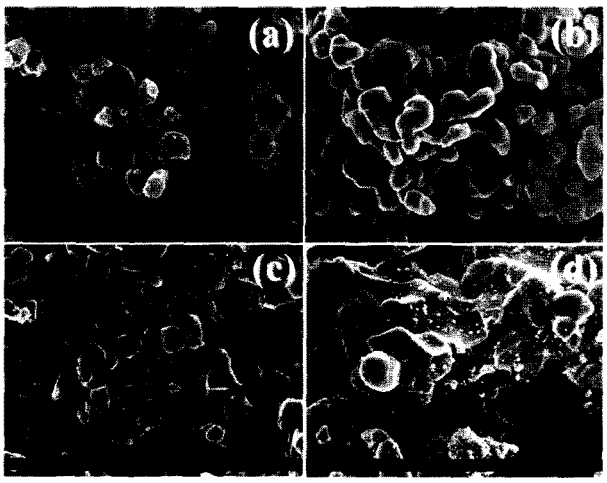

Figure 2. SEM images of $Li_{3.95}Al_{0.15}Ti_{4.9}O_{12}$: (a) no heat treatment, (b) 800℃, (c) 900℃, and (d) 1000℃.

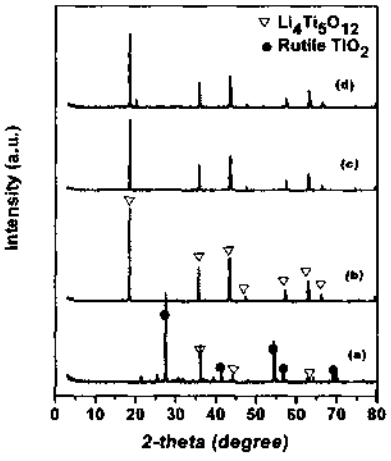

Figure 3. XRD patterns of $Li_{3.95}Al_{0.15}Ti_{4.9}O_{12}$ at different heat treatment temperatures of (a) no heat treatment, (b) 800℃, (c) 900℃, and (d) 1000℃.

합성온도에 따른 시료의 구조적인 변화에 대해 알아보기 위해 0.6°/min의 주사속도로 2θ = 3~80° 범위에서 XRD (X-ray diffraction)를 측정하였다. Figure 3에서는 열처리온도를 800, 900, 1000℃로 달리한 $Li_{3.95}Al_{0.15}Ti_{4.9}O_{12}$의 peak pattern을 보여주고 있다.

이를 통해서 700℃이하의 낮은 온도와 6시간 이하의 짧은 시간에 열처리가 이루어질 경우, 정상적인 합성이 이루어지지 않아 TiO_2가 잔존하게 된다. 즉, 전극으로서의 충분한 역할을 할 수 없게 됨을 의미한다. 실험조건으로 설정한 800℃이상의 높은 온도와 12시간 동안의 열처리 결과에서는 TiO_2의 peak

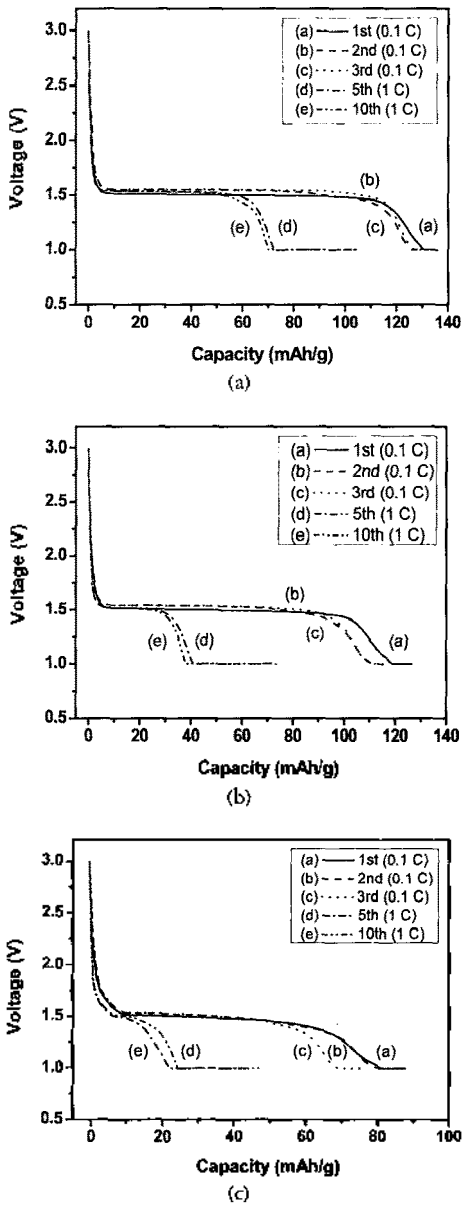

Figure 4. Discharge curves of $Li_{3.95}Al_{0.15}Ti_{4.9}O_{12}$ after calcining at (a) 800℃, (b) 900℃, and (c) 1000℃.

이 발견되지 않았으므로, 전극으로서의 역할을 수행할 수 있음을 알 수 있었다. 고온에서 열처리 된 $Li_{3.95}Al_{0.15}Ti_{4.9}O_{12}$의 XRD peak은 2θ값이 27.4, 36.1, 54.3°에서 나타났다. Al의 첨가량을 0.15로 고정하여 실험을 수행하였으며, 미량의 Al첨가에 따른 XRD peak은 $Li_4Ti_5O_{12}$와 같았다. Zhao et al.[12]은 첨가되는 Al^{3+}양에 따른 $Li_4Ti_5O_{12}$의 구조와 전기화학적 특성의 변화를 800℃에서 2시간 동안 열처리하여 하면서 관찰하였다. Al의 양이 증가됨에 따라 XRD peak의 세기가 감소하며, 이는 일부 격자 변형이 발생하며, Al의 첨가양이 증가됨에 따라 $Li_4Ti_5O_{12}$의 결정 안정성에 있어 좋지 못한 영향을 준다고 설명하고 있다.

각각의 합성 온도에 따라 제조된 $Li_{3.95}Al_{0.15}Ti_{4.9}O_{12}$전극을 정전류법(Galvanostatic method)으로 전기화학적 실험을 실시하였다. 정전류법은 실제 전지를 구성하였을 때, 전지 활물질의 성능을 가장 정확하게 평가할 수 있고 리튬 이차 전지의 경우에서 사용되는 재료의 반응 특성에 따른 결과를 나타낸다. 이때, 첫 번째부터 네 번째 cycle까지는 C/10으로 하고, 다섯 번째 cycle부터는 1 C로 충·방전 실험을 실시하였다. Figure 4(a)에는 800℃에서 열처리를 진행한 전극의 방전용량 그래프가 나타나 있다. C/10에서의 초기 3 cycle까지는 거의 비슷한 방전용량을 보여주지만, 1 C에서의 5 cycle부터는 방전용량의 감소가 일어났음을 보여주고 있다. C-rate는 용량을 1시간 만에 모두 방출할 때 흐르는 전류로 정의되며, C/10란 10시간동안 방전하여 자기 용량을 다 소진하는 전류값을 인가하였을 때를 말한다. 또한 약 1.5 V영역 대에서 일정한 방전 전압을 보이고 있다. 참고문헌에서의 이론용량은 175 mAh/g인데, 본 연구결과인 Figure 4(a)의 138 mAh/g와는 약간의 차이를 보였다[13]. 이러한 차이는 향후 여러 실험 변수들을 최적화하여 극복할 예정이다.

Figure 4(b)는 900℃ 합성 전극의 방전용량을 보이는데 Figure 4(a)의 결과와 비교해 보았을 때 다섯 번째 cycle에서의 현저한 용량 감소율을 보였다. Figure 4(c)는 1000℃ 합성 전극의 방전용량을 나타내고 있다. 이 결과에서는 첫 번째 cycle에서부터 용량이 약 90 mAh/g으로 매우 낮은 결과를 나타내고 있다. 이후에도 많은 용량 감소율을 보이고 있으며 1.5 V 영역에서의 일정한 방전 전압 유지율도 낮은 결과가 나타났다. 이와 같은 결과를 통하여 열처리 온도가 높아짐에 따라 방전용량 감소가 일어남을 알 수 있는데, Figure 2의 SEM images에서 나타났듯이 열처리 온도가 높아짐에 따라 응집 현상이 발생하여 입자가 크기가 증가하였기 때문으로 해석할 수 있다. 결정격자의 크기와 단위체적의 변화가 리튬이온의 이동에 장애요소로 작용하여 이와 같은 결과를 낳은 것으로 생각된다.

Figure 5에서는 각각의 온도별 사이클 특성을 나타내고 있다. 충전과 방전은 1.0~3.0 V 구간에서 반복 실험하였으며, 1~5 cycle에서는 안정된 리튬이온의 삽입·탈리를 위해 C/10 rate로, 이후 cycle에서는 1C로 하여 사이클 특성 실험을 진행하였다. 사이클이 진행되는 동안 모든 전극들은 용량 감소를 보이는데, 그 중 800℃ 열처리 온도조건에서의 전극이 가장 좋은 사이클특성을 보여 주었다.

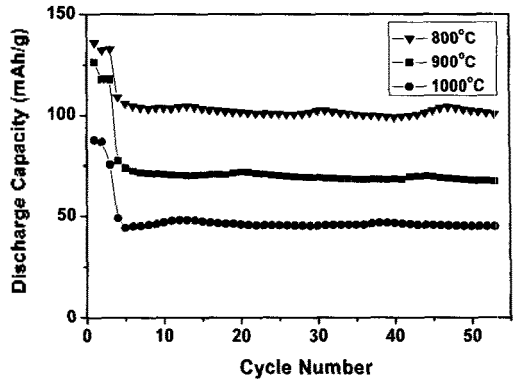

Figure 5. Cycle performance plot of $Li_{3.95}Al_{0.15}Ti_{4.9}O_{12}$ after calcination at different temperatures.

4. 결 론

스피넬 형태의 $Li_{3.95}Al_{0.15}Ti_{4.9}O_{12}$는 $Li_4Ti_5O_{12}$의 특성을 향상시키기 위해 dopant Al^{3+}를 혼합하여 solid-state reaction method와 high energy ball milling (HEBM)을 통해 제조하였다.

실험결과로서 1.5 V 영역에서의 평탄전위값을 보였으며, $Li_4Ti_5O_{12}$의 이론용량 175 mAh/g에 비해 다소 낮은 138 mAh/g 용량을 보여주었으며, 사이클 특성에서도 전극재료로서의 특성 개선의 향상을 보여주지 못하였다. SEM 통해서 열처리 온도가 증가됨에 따라 활물질 입자의 크기가 증가하는 것을 확인하였고, 온도별 실험조건 중 800℃ 에서 가장 우수한 전극으로서의 특성을 보여 주었다.

지금까지의 특성비교를 통해 본 연구의 $Li_{3.95}Al_{0.15}Ti_{4.9}O_{12}$ 물질이 전극재료로서 우수한 성능을 발휘하기 위해서는 본질적으로 전구체의 종류, 크기 및 혼합비율, 열처리 온도조건 등의 개선이 필요하다고 생각된다.

감 사

본 논문은 한국에너지자원기술기획평가원과 한국과학기술연구원의 기관고유사업에서 지원된 연구비로 연구가 수행되었음에 감사드립니다.

참고문헌

1. Majima, M., Ujiie, S., Yagasaki, E., Koyama, K., and Inazawa, S., "Development of Long Life Lithium Ion Battery for Power Storage," *J. Power Sources*, **101**(1), 53-59 (2001).
2. Huang, S. H., Wen, Z. Y., Zhu, X. J., and Gu, Z. H., "Preparation and Electrochemical Performance of Ag Doped $Li_4Ti_5O_{12}$," *Electrochem. Commun.*, **6**(11) 1093-1097 (2003).
3. Ohzuku, T., Ueda, A., Yamamoto, N., and Iwakoshi, Y., "Factor Affecting the Capacity Retention of Lithium-ion Cells," *J. Power Sources*, **54**, 99-102 (1995).

4. Scharner, S., Weppner, W., and Beurmann, P. S., "Evidence of Two-Phase Formation upon Lithium Insertion into the $Li_{1.33}Ti_{1.67}O_4$ Spinel," *J. Electrochem. Soc.*, **146**(3), 857 (1999).
5. Huang, S. H., Wen, Z. Y., Zhu, X. J., and Yang, X., "Research on $Li_4Ti_5O_{12}/Cu_xO$ Composite Anode Materials for Lithium-Ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **152**(7), A1301-A1305 (2005).
6. NaKahara, K., Nakajima, R., Matsushima, T., and Majima, H., "Preparation of Particulate $Li_4Ti_5O_{12}$ Having Excellent Characteristics As an Electrode Active Material for Power Storage Cells," *J. Power Sources*, **117**(1-2), 131-136 (2003).
7. Hasegawa, K., and Arakawa, Y., "Safety Study of Electrolyte Solutions for Lithium Batteries by Accelerating-rate Calorimetry," *J. Power Sources*, **44**, 523-529 (1993).
8. Belharouak, I., and Amine, K., "$Li_2MTi_6O_{14}$ (M=Sr, Ba): New Anodes for Lithium-ion Batteries," *Electrochem. Commun.*, **5**(6), 435-438 (2003).
9. Ohzuku, T., Ueda, A., and Yamamoto, N., "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).
10. Ferg, E., Gummow, R. J., de Kock, A., and Thackeray, M. M., "Spinel Anodes for Lithium-ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **141**(11), L147-L150 (1994).
11. Huang, S. H., Wen, Z. Y., Zhu, X. J., and Lin, Z. X., "Preparation and Electrochemical Performance of Spinel-Type Compounds $Li_4Al_yTi_{5-y}O_{12}$ (y = 0, 0.10, 0.15, 0.25)," *J. Electrochem. Soc.*, **152**(1), A186-A190 (2005).
12. Zhao, H., Li, Y., Lin, J., Tian, Z., and Qiu, W., "Structural and Electrochemical Characteristics of $Li_{4-x}Al_xTi_5O_{12}$ As Anode Material for Lithium Ion Batteries," *Electrochimica Acta*, In Press, Accepted Manuscript, Available online 23 May 2008.
13. Huang, S., Wen, Z., Zhu, X., and Lin, Z., "Effects of Dopant on the Electrochemical Performance of $Li_4Ti_5O_{12}$ As Electrode Material for Lithium Ion Batteries," *J. Power Sources*, **165**, 408-412 (2007).