

Preparation of Spherical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and the Effect of Y and Nb Doping on the Electrochemical Properties as Anode Material for Lithium Secondary Batteries

Mi-Jung Ji[†], Yong-Jin Kwon, Eun-Kyung Kim, Tae-Jin Park, Sung-Hun Jung, and Byung-Hyun Choi

Electronic Materials Laboratory, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Seoul 153-801, Korea

(Received October 26, 2012; Revised November 12, 2012; Accepted November 15, 2012)

리튬이온이차전지용 구형 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 음극 합성 및 Y와 Nb 도핑에 따른 전기화학적 특성

지미정[†] · 권용진 · 김은경 · 박태진 · 정성현 · 최병현

한국세라믹기술원 전자소재팀

(2012년 10월 26일 접수 ; 2012년 11월 12일 수정 ; 2012년 11월 15일 채택)

ABSTRACT

Yttrium (Y) and niobium (Nb) doped spherical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ were synthesized to improve the energy density and electrochemical properties of anode material. The synthesized crystal was $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, the particle size was less than $1\ \mu\text{m}$ and the morphology was spherical and well dispersed. The Y and Nb optimal doping amounts were 1 mol% and 0.5 mol%, respectively. The initial capacity of the dopant dis charge and charge capacity were respectively 149mAh/g and 143 mAh/g and were significantly improved compared to the undoped condition at 129 mAh/g. Also, the capacity retention of 0.2 C/5 C was 74% for each was improved to 94% and 89%. It was consequently found that Y and Nb doping into the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ matrix reduces the polarization and resistance of the solid electrolyte interface (SEI) layer during the electrochemical reaction.

Key words : Spherical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Doping, Li-ion battery

1. 서 론

H(EV)용 차세대 리튬이온 이차전지는 고용량, 고출력 이면서 안정성이 우수해야하고, 저가이어야한다.¹⁾

현재 널리 사용되고 있는 음극소재로는 카본이 주로 쓰이고 있는데, 카본은 작동 전위가 낮아, Li와의 반응시 안전이 문제가 발생할 수 있으며 또한 용량이 낮아서 금속 산화물 등과 혼합 사용함으로써 용량과 안정성 문제점을 해결하고 있다.²⁻⁴⁾ 그러나 HEV에 사용하기에는 카본계는 고출력과 안정성의 문제점이 있어, 이를 대체코자하는 연구가 집중되고 있는데 그것이 Li-Ti계이다.

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (이하 LTO)는 1.5 V의 높은 작동 전압을 가지며, 리튬이온이 삽입/탈리 시 부피변화가 거의 없어 구조적으로 안정하여, rate와 cycle 특성이 우수하고 저가이기 때문에 H(EV)용 리튬이온이차전지 음극으로 각광을 받고 있다.⁵⁾ 그러나 LTO는 낮은 전기전도도로도 고속 충·방전

이 어렵고, 부피 당 출력 밀도가 낮은 단점이 있어 이를 보완하기 위해 많은 연구들이 진행되고 있다.⁶⁻¹²⁾ LTO의 특성향상을 위한 방법으로는 고밀도화나 Li의 이동속도를 증가시키는 방법으로 제작하기 위해 입자의 형상을 변화시킨 경우로서 구형화 하거나 유동학적 상 반응(rheological phase reaction)으로 modifier하거나 분산제를 첨가해 잘분산시키거나 합성시 complex나 용매를 변화시킨 연구 등을 행한바 있다.¹¹⁻¹⁶⁾ 한편 또 다른 방법으로는 LTO nano particle, nanowire, tube를 합성하여 전극과 전해질간의 접촉면적을 증가시킴으로써 Li 이온의 확산을 쉽게 하여 특성을 향상시켰다고 보고하였다.^{8,10,17,18)} 또한 LTO의 전기전도도를 향상시키기 위해 Li^{+} 자리에 2가나 Ti^{4+} 자리에 3가나 4가를 도핑하여 특성을 향상시킨 연구 등도 보고한바있다.^{6,19-22)} 특히 본 저자는 Li^{+} 자리에 Sr^{2+} 과 Ba^{2+} 를 도핑 함으로써 Li/Li^{+} 전위를 저준위쪽으로 이동하고 임피던스 저항을 낮게 한다는 것을 보고한바 있다.²⁰⁾ 그러나 앞선 고밀도를 갖는 연구들이나 도핑한 경우 연구들에서는 고가의 출발원료를 사용하여, 복잡한 방법으로 구형화한 전구체를 합성하거나, 구형화하게 되었다 하더라도 입자크기가 수 μm 대로 크거나 응집현상이 심한 경

[†]Corresponding author : Mi-Jung Ji

E-mail : philipa@kicet.re.kr

Tel : +82-2-3282-2444 Fax : +82-2-3282-2460

우들이 대다수였다.^{6,8,11,13,21,23)}

따라서 본 연구에서는 고밀도이면서 저가로 LTO를 제조하기 위해 TiCl₄를 출발원료를 하여 분산제를 첨가를 하면서 단순 침전시켜 잘 분산된 구형화 전구체를 제조한 후 LiOH · 2H₂O와 혼합한 다음 열처리하였다. 또한 LTO의 전기화학적 특성향상을 위하여 LTO에 Y와 Nb를 도핑하였다. 위 방법으로 제조한 잘 분산된 구형화된 LTO와 Nb와 Y를 도핑한 LTO에 대해 전기화학적특성이 어떻게 변화되는가를 검토하였다.

2. 실험방법

구상 LTO는 전보에 보고한 것 처럼 TiCl₄ 이용하여 Ti-전구체를 합성한 후 600°C에서 열처리하여 anatase TiO₂ 상 분말을 얻은 다음 LiOH와 혼합하여 850°C에서 열처리하여 합성하였다.¹¹⁾ 이 때 Ti-전구체는 TiCl₄와 증류수를 혼합하여 0.05 M의 TiOCl₄ 용액이 되게끔 칭량한 후 분산제로 HPC(Hydroxy propyl cellulose)를, 용매로는 1-propanol을 사용하여 50°C에서 반응시켜 합성하였다.

Yttrium과 Niobium이 도핑된 LTO는 Ti-전구체를 합성하는 과정에서 TiCl₄의 칭량과 함께 YCl₃·6H₂O와 NbCl₅를 Ti mol 대비 0.5~2%만큼 첨가하여 위와 동일한 방법으로 Y와 Nb가 도핑된 LTO를 합성하였다.

합성된 분말의 결정상, 형상, 입자크기 및 분포, 분산정도를 XRD(Rigaku, D/MAX2200, Japan)와 SEM(JEOL, JSM-6380, Japan)을 통해 관찰하였다.

합성된 LTO와 Y 또는 Nb가 도핑된 LTO 리튬이차전지의 전기화학적 특성은 LTO를 전극 활물질로 하여, 바인더(PVDF)와 도전재(Super-P)를 80:10:10(wt%) 비율로 혼합한 후 NMP를 사용하여 슬러리로 만들었다. 슬러리를 Al foil 위에 sheet화 하여 제조한 전극을 작업전극으로 하고 리튬 호일을 기준 및 상대전극으로 사용하여 CR2032 코인셀을 제작하였다. 이때, 분리막은 Monolayer polypropylene (Celgard, 2400, USA)을 사용하였다. 리튬이차전

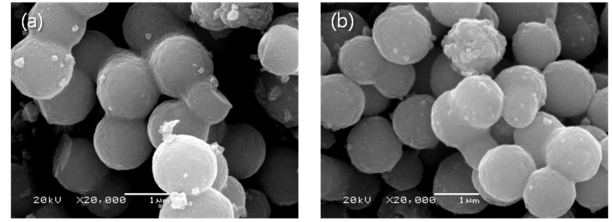


Fig. 1. SEM images of synthesized Li₄Ti_{5-x}Y_xO₁₂ sphere-like particles: (a) non-doping and (b) 2 mol% doping.

지 전기화학적 특성은 정전류법, EIS 및 C-V를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 TiCl₄와 YCl₃ · 6H₂O 이용 각각 Ti 전구체 및 Y가 도핑된 Ti 전구체를 합성한 후, 전구체와 LiOH를 혼합, 열처리하여 합성한 LTO의 입자 형상을 SEM으로 관찰하여 나타낸 사진이다. Y 농도에 관계 없이 분말은 1 μm 이하의 균일한 입자 분포를 갖고, 구상의 형상으로 잘 분산되어 있음이 관찰되었다. Y 도핑 양에 따른 입자 크기는 크게 변화되지 않았다.

합성된 Li₄Ti_{5-x}Y(or Nb)_xO₁₂(0.5,1,2 mol%)에 대한 XRD 패턴을 Fig. 2에 나타내었다. Y 도핑 양이 1 mol%까지는 cubic spinel 구조를 가진 LTO 이었으나 Y 도핑 양이 2 mol% 경우 제 2상인 Li₂TiO₃ 결정 피크가 미미하게 관찰되었다. 또한 0.5 mol% Nb 도핑의 경우도 2상 생성이 확인되었다.

한편 도핑된 Y에 의한 각 피크들의 강도(intensity) 값은 도핑 농도 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 Y와 Nb 도핑에 따라 제 2상의 생성이나 결정성이 감소하지 않은 범위 안에서 도핑하는 것이 필요하다.

한편 (1 1 1) 면의 피크 위치를 확대한 Fig. 2의 (b)를 보면, Y 도핑에 의해 피크가 저각도 쪽으로 이동하는 것이 확인되었다. 그 이유는 Y와 Ti 이온의 반경 차이에 의한 것이다. Y³⁺의 이온 반경 0.1019 nm는 Ti⁴⁺의 이온반경

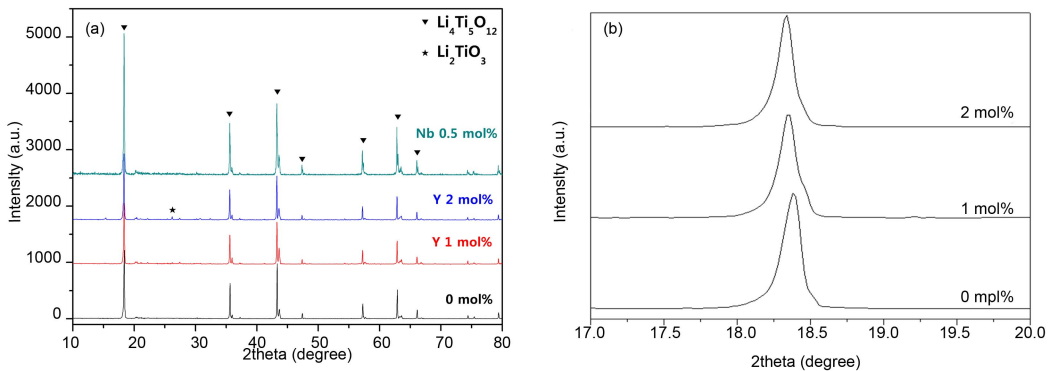


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of synthesized Li₄Ti_{5-x}Y(or Nb)_xO₁₂ (a) 1, 2 mol% Y doping and 0.5 mol% Nb doping Li₄Ti₅O₁₂ (b) extended (1 1 1) peaks.

Table 1. Lattice Parameters Obtained Through the Rietveld Refinement of Synthesized $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Y}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.005, 0.01$ mol) Samples

Amount of Y Doping (mol%)	α (Å)
0	8.3538
1	8.3642
2	8.3728

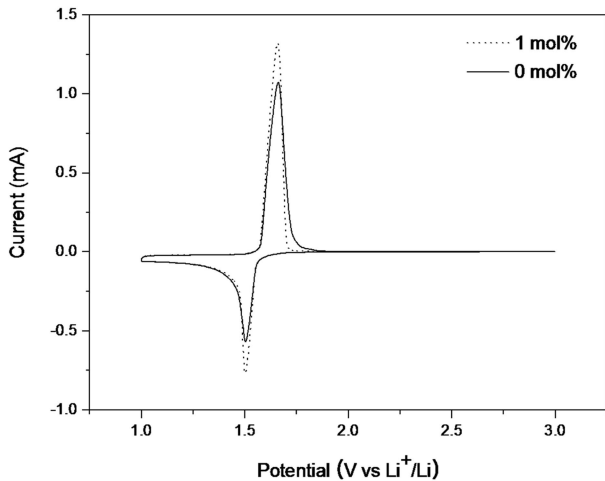


Fig. 3. CV curves of synthesized $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Y}_x\text{O}_{12}$ (0, 1 mol%) samples at a scan rate of 0.2 mV/s.

0.080 nm 보다 크기 때문에 Y 도핑 농도 증가에 따라 Table 1에서 처럼 격자 상수도 점차 증가하는 것으로 나타났다.

Fig. 3은 C-V curve를 측정하여 나타낸 것이다. C-V 곡선에서는 산화 환원 반응, 즉 리튬의 삽입/탈리 반응을 뜻하는 두 개의 피크가 있는데, 두 피크의 세기가 클수록, 해당 전위에서 전기화학반응에 따른 생성전류가 크다는 것을 의미한다. 또한 두 피크 사이의 간격이 좁을수록 충·방전시 발생하는 분극 현상이 적은 것을 의미한다. Fig. 3의 C-V 곡선을 보면 Y의 도핑에 따라 두 피크지점의 간격이 좁아지고 피크의 세기가 커지는 것을 볼 수 있어, Y의 도핑이 LTO 물질 내 전도성 향상에 기여하여 리튬의 활물질에서의 반응 속도를 향상 시킬 것으로 판단된다.

Y와 Nb 도핑 농도 변화에 따라 제조된 LTO 샘플들을 활

물질로 하여 충·방전 특성 측정한 후 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 1.0~3.0 cut-off Voltage 하에서 0.2~5 C까지의 고율특성을 측정하였다. Fig. 4의 (a)는 도핑이 되지 않은 LTO의 충방전 곡선으로 0.2 C에서 1.5 V의 전형적인 고 유평탄전압이 나타났으며, 초기 방전용량은 129 mAh/g을 보였다. 0.2 C 대비 5 C의 용량유지율은 74%로 나타났다.

한편 Fig. 4의 (b)는 1 mol%의 Y와 0.5 mol% Nb를 도핑한 LTO의 충방전 곡선으로 각각 0.2 C 일때의 초기 방전 용량 147 mAh/g과 143 mAh/g로 도핑 하지 않은 LTO에 비해 15% 가량 상승하였다. 또한 0.2 C 대비 5 C에서의 용량 유지율 역시 각각 94%와 89%를 나타내었는데 이는 Y와 Nb 도핑에 의해 출력 특성이 향상됨을 나타내었다. 이는 Y나 Nb 도핑으로 인해 격자상수가 약간씩 증가를 하면서 리튬이온의 이동을 수월하게 해주었기 때문이다.²⁴⁾

Fig. 5는 impedance로 측정하여 Heareacted(at 850°C for 6 h)를 나타낸 것이다. Nyquist plot에서는 용액 저항 (solution resistance)인 R_s , 활물질과 전해질의 계면에서 형성되는 SEI층의 저항 R_f 및 charge transfer 할 때 나타나는 저항 R_{ct} 로 나타낼 수 있다. Curve의 형태를 보면 Y의 도핑 유무에 의해 R_s 값은 크게 변화되지 않았고 R_{ct} 값도 미미하게 변화되었으나, R_f 값은 큰 폭으로 감소되는 것을 알 수 있었다. 이는 Y의 도핑에 따라 Ti^{3+} 와 Ti^{4+} 가 같이 존재하게되어 전기전도도 특성이 향상되어 활물질과 전해질 접촉 계면인 SEI층 형성의 억제 또는 SEI층 두께의 감소 효과가 나타난것이라고 사료된다.⁶⁾

4. 결 론

TiCl_4 를 출발 원료로 하여 Ti 전구체를 제조한 후, 이 전구체와 LiOH를 함께 혼합한 후, 열처리하여 구형의 LTO를 합성하고 전기적 특성을 향상시키고자 전구체 제조시 Y와 Nb를 도핑 하였다. 그 결과 (1) 입자크기가 균 일한 1 μm 이하의 형상을 갖는 LTO 입자가 합성되었다. (2) Y와 Nb를 도핑 한 경우가 도핑 안한것과 비교하여 방전용량은 0.2 C 에서 129 mAh/g, 147 mAh/g, 143 mAh/g으로 나타났고, 0.2 C/5C 용량 유지율은 LTO가 74%에서, Y와 Nb가 도핑된 LTO가 각각, 92%, 87%로 향상되었다. (3) 이

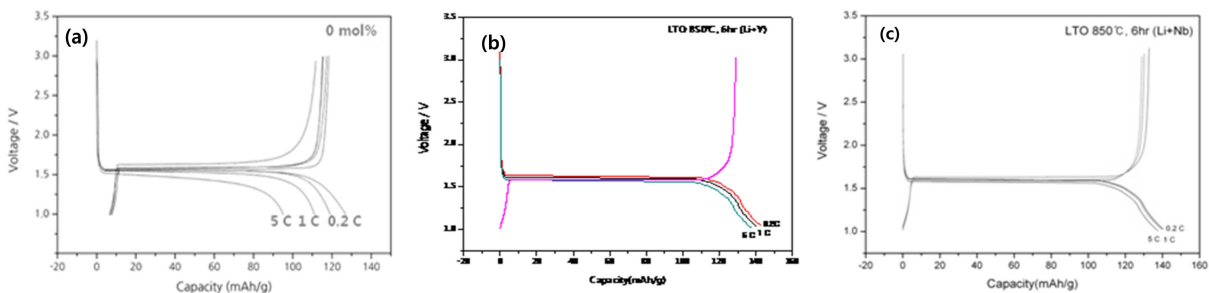


Fig. 4. Rate capabilities of the prepared (a) 0 mol% $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, (b) 1 mol% Y-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, and (c) 0.5 mol% Nb doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ samples at 0.2 to 5 C-rate.

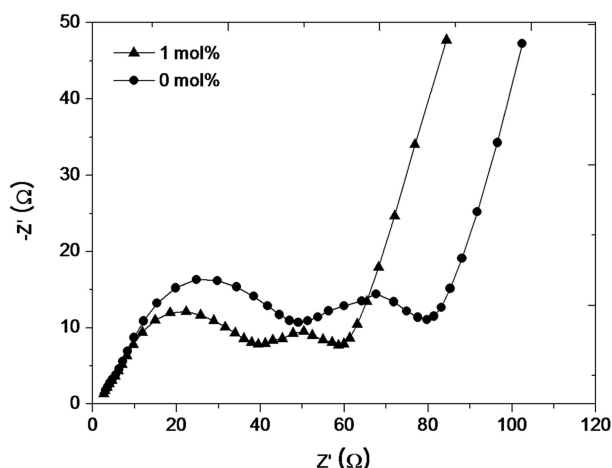


Fig. 5. EIS spectra of the synthesized $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Y}_x\text{O}_{12}$ (0, 1 mol%) samples at 1.5 V.

때 Y^{3+} 와 Nb^{5+} 도핑 최적 양은 Ti 전구체 대비 Y와 Nb 각각 1 mol%, 0.5 mol%일 때 였다. (4) Y와 Nb 도핑에 따른 분극 현상의 감소와 SEI층 저항 감소는 C-V 특성으로 확인 되었다.

REFERENCES

- Z. Yang, D. Choi, S. Kerisit, K.M. Rosso, D. Wang, J. Zhang, G. Graff, and J. Liu, "Nanostructures and Lithium Electrochemical Reactivity of Lithium Titanites and Titanium Oxides: A Review," *J. Power Sources*, **192** [2] 588-98 (2009).
- K. Hasegawa and Y. Arakawa, "Safety Study of Electrolyte Solutions for Lithium Batteries by Accelerating-rate Calorimetry," *J. Power Sources*, **44** [1-3] 523-29 (1993).
- I. Belharouak and K. Amine, " $\text{Li}_2\text{MTi}_6\text{O}_{14}$ (M = Sr, Ba): New Anodes for Lithium-ion Batteries," *Electrochem. Commun.*, **5** [6] 435-38 (2003).
- Panero S, Satolli D, Salomon M, and Scrosati B, "A New Type of Lithium-ion Cell based on the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_2\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Mn}_{3.2}\text{O}_8$ High-voltage, Electrode Combination," *Electrochem. Commun.*, **2** [11] 810-13 (2000).
- K. Nakahara, R. Nakajima, T. Matsuchima, and H. Majima, "Preparation of Particulate $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Having Excellent Characteristics as an Electrode Active Material for Power Storage Cells," *J. Power Sources*, **117** [1-2] 131-36 (2003).
- H. Zhao, Y. Li, Z. Zhu, J. Lin, Z. Tian, and R. Wang, "Structural and Electrochemical Characteristics of $\text{Li}_4\text{xAl}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as Anode Material for Lithium-ion Batteries," *Electrochem. Acta*, **53** [24] 7079-83 (2008).
- J. Shu, "RETRACTED: Li-Ti-O Compounds and Carbon-coated Li-Ti-O Compounds as Anode Materials for Lithium Ion Batteries," *Electrochem. Acta*, **54** [10] 2869-76 (2009).
- C. Shen, X. Zhang, Y. Zhou, and H. Li, "Preparation and Characterization of Nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by Sol-gel Method," *Materials Chemistry and Physics*, **78** [2] 437-41 (2002).
- Y. Tang, L. Yang, S. Fang, and Z. Qiu, " $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Hollow Microspheres Assembled by Nanosheets as an Anode Material for High-rate Lithium Ion Batteries," *Electrochem. Acta*, **54** [26] 6244-49 (2009).
- J. Kim and J. Cho, "Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Nanowires for High-Rate Li-Ion Intercalation Electrode," *Electrochem. Solid-State Letters*, **10** [3] A81-A84 (2007).
- B. H. Choi, M. J. Ji, Y. J. Kwon, E. K. Kim, and S. Nahm, "Electrochemical Properties of Lithium Secondary Battery and the Synthesis of Spherical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Powder by Using TiCl_4 As a Starting Material," *Kor. J. Mater. Res.*, **20** [12] 669-75 (2010).
- J. Gao, C. Jiang, J. Ying, and C. Wan, "Preparation and Characterization of High-density Spherical $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anode Material for Lithium Secondary Batteries," *J. Power Sources*, **155** [2] 364-67 (2006).
- S. H. Ju and Y. C. Kang, "Effects of Preparation Conditions on the Electrochemical and Morphological Characteristics of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Powders Prepared by Spray Pyrolysis," *J. Power Sources*, **189** [1] 185-90 (2009).
- S.Y. Yin, L.Song, X.Y.Wang, M.F.Zhang, K.L.Zhang, and Y.X.Zhang, "Synthesis of Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anode Material by a Modified Rheological Phase Reaction," *Electrochem. Acta*, **54** [24] 5629-33 (2009).
- Y. Hao, Q. Lai, J. Lu, D. Liu, and X. Ji, "Influence of Various Complex Agents on Electrochemical Property of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anode Material," *J. Alloy Compounds*, **439** [1-2] 330-36 (2007).
- Y. Hao, Q. Lai, Y. Chen, J. Lu, and X. Ji, "In Situ Deposition Method Preparation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - SnO_2 Composite Materials for Lithium Ion Batteries," *J. Alloys Compounds*, **462** [1-2] 404 (2008).
- E. K. Kim, B. H. Choi, M. J. Ji, Y. J. Kwon, H. Seo, Y. J. Kim, and K. B. Kim, "Synthesis and Electrochemical Characteristics of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Nanofibers by Hydrothermal Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **47** [6] 627-32 (2010).
- J.L. Allen, T.R. Jow, and J. Wolfenstine, "Low Temperature Performance of Nanophase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$," *J. Power Sources*, **159** [2] 1340-45 (2006).
- B. H. Choi, D. J. Lee, M. J. Ji, Y. J. Kwon, and S. T. park, "Study of the Electrochemical Properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Doped with Ba and Sr Anodes for Lithium-Ion Secondary Batteries," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **47** [6] 638-42 (2010).
- J. W. Lee, J. I. Kim, K. C. Roh, S. M. Park, M. J. Ji, and B. H. Choi, "Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Performance of Array of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Nanoparticles," *Appl. Chem.*, **13** [2] 213-16 (2009).
- J. Gao, J. Ying, C. Jiang, and C. Wan, "Preparation and Characterization of Spherical La-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anode Material for Lithium Ion Batteries," *Ionics*, **15** 597-601 (2009).
- Z. Zhong, "Synthesis of Mo^{4+} Substituted Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{Mo}_x\text{O}_{12}$," *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10** [12] A267-A269 (2007).
- S. Huang, Z. Wen, X. Zhu, and Z. Gu, "Preparation and Electrochemical Performance of Ag Doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$," *Electrochem. Commun.*, **6** [11] 1093-97 (2004).
- B. Tian, H. Xiang, L. Zhang, and H. Wang, "Effect of Nb-doping on Electrochemical Stability of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Discharged to 0 V," *J. Solid State Electrochem.*, **16** [1] 205-11 (2012).