

5 차세대 리튬 이온 전지 음극 소재 리튬 티타늄 산화물(microsphere $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 연구 현황

글_ 박인수 선임연구원, 류태공 책임연구원, 홍혜진 선임연구원, 김지웅 선임연구원 | 한국지질자원연구원

1. 서론

리튬 이온 전지(lithium-ion batteries, LIBs)는 높은 작동 전압, 높은 에너지 밀도, 낮은 자가 방전 및 메모리 효과가 없기 때문에 노트북, 이동 전화, 태블릿 및 디지털 카메라에 폭넓게 사용된다. 더구나 최근 환경에 대한 관심과 규제 증가로 대기오염물질 발생이 없는 전기 자동차(EVs) 및 하이브리드 전기자동차(HEVs) 등 대용량 리튬 이온 전지에 대한 시장이 매우 커질 것으로 예상된다. 하지만 현재 리튬 이온 전지는 전기자동차에 적용하기에 낮은 전력 밀도, 짧은 사이클 수명 등 안전성이 떨어진다는 단점이 있다. 따라서 EV/HEV 시장을 공략하기 위해 높은 전력밀도와 우수한 사이클 안정성이 요구되는 저렴한 리튬 이온 전지의 개발이 시급한 실정이다. 최근에 spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) 소재는 고전력 리튬 이온 전지의 음극 소재로 적용이 가능하여 주목을 받고 있다 [1].

이는 현재 일반적으로 사용되는 카본 음극소재와 다르게 LTO는 높은 작동 전압 (1.55~1.56 V vs. Li/Li^+)을 가지기 때문에 전해질의 환원 반응이 억제되고 리튬 금속(덴드라이트)이 증착 되지 않아서 안전하다. 특히, 리튬 이온의 intercalation/de-intercalation 반응 중에 삼차원적인 구조(그림 1)가 유지되고 부피 변화가 0.1% 이하로 우수한 사이클 특성을 나타낸다. 하지만 이러한 우수한 안정성 이면에 LTO는 전자 및 리튬 이온에 대한 낮은 전도성 때문에 출력 특성이 저조하다. 이를 극복하기 위해 최근 나노 사이즈의 LTO 소재 개발에 대한 많은 연구가 이루어지고 있는데 LTO 나노 입자에서는 리튬 이온 확산 거리가 짧아져서 빠른 리튬 확산이 가능하여 충/방전 속도 특성이 개선되기 때문이다.

일반적으로 LTO는 Ti과 Li 원료 물질을 균일하게 혼합한 다음에 고온 하소 온도(800~1,000 °C)에서 고상 합성(solid-state synthesis)에 의

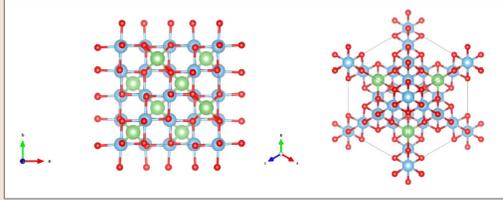


그림 1 ▶ spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 결정 구조 (red: oxygen, blue: titanium, green: lithium).

해서 제조한다. 이 방법에서는 고온 열처리로 인해 LTO 결정크기가 크고 불균일하게 성장하여 분말들이 뭉쳐지므로 전기화학적 특성이 크게 제한을 받는다. 따라서 현재 나노 LTO 소재를 제조하는데 습식 합성(solution-based synthesis)이 폭넓게 이용되고 있다. 하지만 이러한 나노사이즈 LTO소재(나노분말, 나노선, 나노 튜브 등) 또한 넓은 비표면적에 의해 tap density가 낮아지며, 낮은 결정성으로 인해 first cycle coulombic efficiency (FCCE) 가 낮아지고, 나노 사이즈 LTO가 전극표면으로 분리되어 분리막의 fouling을 유발하거나, 반대전극으로 도달하여 용량감소를 일으키는 등의 문제를 일으킨다.

이러한 단점을 개선하기 위해 최근 나노사이즈의 LTO로 구성된 다공성(mesoporous) microsphere (MS) 형태의 LTO 소재가 활발히 연구되고 있다. 다공성 MS 입자들은 개개의 나노 LTO 입자들로 구성되어 나노 사이즈 LTO의 우수한 충·방전 특성을 유지하며, 구형의 microsphere가 적층 시 발생하는 기공으로 확보된 공간에 의해서 충·방전 시 발생하는 부피 변화가 완화되며, 구형의 형태적 특성에 의해 큰 tap density를 갖는다. 또한 습식 공정을 이

용하면 낮은 하소 온도 조건에서 LTO 제조가 가능하여 LTO 미세 분말의 뭉쳐짐이 최소화되고 입자 결정성이 개선되어 FCCE가 향상된다. 물리적으로 튼튼한 다공성 구조물은 입자의 뭉쳐짐(aggregation)을 방지하고 마지막으로 이러한 다공성 구형은 리튬 이온의 빠른 이동에 적합한 기공 크기를 제공할 수 있다. 따라서 이러한 나노 소재는 실제적인 적용성을 갖는 이상적인 음극 소재가 될 수 있다. 하지만 상기의 바람직한 구조적인 특징들과 전기화학적 성능을 갖는 다공성 LTO MS를 균일한 크기로 경제적인 방법을 이용하여 제조하는 것은 매우 도전적인 과제이며, 이를 실현하기 위해 다양한 제조 방법에 대한 연구가 진행되고 있다. 본고에서는 최근 LTO MS 제조 연구 동향을 건식 및 습식 공정으로 나누어 살펴보고자 한다. 또한 본 연구진에서 수행하고 있는 국내산 타이타늄 광으로부터 LTO MS 음극 소재 개발 연구에 대해 간략히 소개하고자 한다.

2. 건식 공정 (solid-state synthesis)

일반적인 건식 공정에 의한 LTO는 TiO_2 와 Li_2CO_3 또는 LiOH 를 균일하게 혼합한 이후에 $800\sim 1,000^\circ\text{C}$ 의 고온에서 12~24 시간의 하소 공정을 통해서 제조된다. 하지만 이러한 건식 공정을 통해 제조된 LTO는 입자의 크기가 마이크로 범위를 보이며 형태 제어가 어렵다. 따라

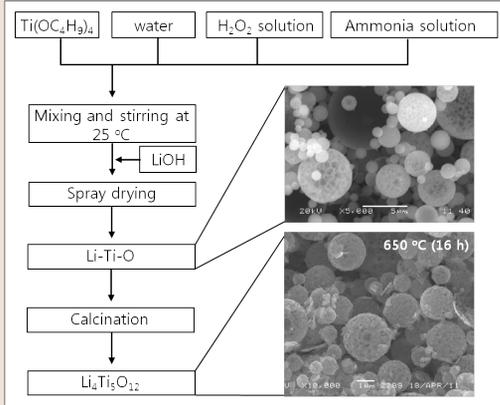


그림 2 ▶ spray drying 공정에 의한 LTO MS 제조 (Wu et al., 2012).

서 최근에 spray pyrolysis 및 spray drying 방법에 대한 연구가 진행중인데 이러한 방법은 비교적 용이하고 효율적이어서 대량 생산에 쉽게 이용될 수 있다. Wu et al.은 spray drying 방법에서 $Ti(OC_4H_9)_4$, $LiOH \cdot H_2O$, ammonia를 이용하였으며 또한 H_2O_2 를 coordination agent로 이용하여 구형의 LTO 제조하고 전기화학적 특성을 평가하였다 (그림 2) [2]. 제조된 LTO 분말은 100 nm 정도의 나노 입자로 구성된 1~5 μm 크기의 구형 형태를 나타내었으며 650, 700, 750, 800 $^\circ C$ 에서 열처리 이후에도 MS 형태를 유지 하였으며 다소 낮은 소성 온도인 650 $^\circ C$ 에서 열처리된 LTO는 가장 우수한 전기화학적 특성을 나타내었는데 초기 방전 용량은 167.5 $mAh g^{-1}$ (at 1C)를 나타내었으며 100 사이클 이후에 초기 방전 용량의 99.6% (at 1C)을 유지하였다.

Jia et al.은 Li_2CO_3 와 anatase TiO_2 를 원료 물질로 활용하고 double sintering strategy를 통하여 LTO MS 제조하였다 [3]. 일반적인 spray drying method는 원료가 혼합된 용액을 spray drying 한 후 800~1,000 $^\circ C$ 하소 공정을 통하여

제조하는데 이때 구형의 내부로부터 빠져 나오는 CO_2 가스는 MS내에 추가적인 기공을 형성하여 내부 구조가 느슨하게 되면서 낮은 tap density (0.5~0.8 $g cm^{-3}$)를 나타낸다. 하지만 균일하게 혼합된 리튬 및 타이타늄 소스를 800 $^\circ C$ 에서 하소하여 CO_2 가스를 먼저 빼내고 다시 볼밀링을 이용하여 균일한 슬러리 제조 후 spray drying 방법을 이용하여 마이크로 크기의 sphere를 만든 다음에 다시 800~900 $^\circ C$ 에서 하소하였다. 850 $^\circ C$ 에서 소성된 LTO 소재는 10 μm 크기를 나타내었으며 tap density 1.2 $g cm^{-3}$ 로 높은 값을 보여주었으며 방전 용량 158.5 $mAh g^{-1}$ (at 1C)를 나타내었으며 400 사이클 이후에 98.35%의 용량이 유지됨을 나타내었다. 하지만 spray drying method을 이용하게 되면 공정 중에 온도 제어가 어렵기 때문에 고순도의 원료 물질을 사용해야 한다.

3. 습식 공정 (solution-based synthesis)

수열 합성법(hydrothermal)이나 용매열 합성법(solvothermal synthesis)과 같은 습식공정은 다양한 형태의 나노 물질 합성 및 제어가 비교적 용이하기 때문에 LTO MS 제조에 많이 이용되어 왔다. Lin et al.은 submicrospheres를 갖는 TiO_2 와 $LiOH$ 를 원료 물질로 이용하고 180 $^\circ C$ 16시간 동안 solvothermal 방법을 통하여 MS를 제조한 후에 낮은 소성온도에서 LTO MS

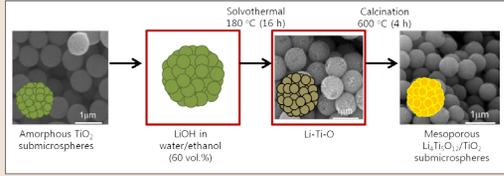


그림 3 ▶ solvothermal 공정에 의한 LTO MS 제조 (Lin et al., 2014).

를 제조하고 특성평가를 수행하였다 (그림 3) [4]. 용매로 water-ethanol (60 vol%)를 이용하고 600°C에서 소성된 LTO 소재는 20~100 nm 크기의 결정으로 구성된 600 nm 크기의 구형 입자를 나타내었으며 비표면적은 $15.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 기공 크기는 4.5 nm이고 1.62 g cm^{-3} 의 높은 tap density를 나타내었다. 그리고 제조된 LTO 소재들은 0.5C 조건에서 높은 FCCE 93.5%를 보였고 높은 충전 용량 179 mAh g^{-1} 이라는 이론 용량(175 mAh g^{-1})을 넘는 성능을 나타내었다. 10C 조건에서 109 mAh g^{-1} 정도의 충전 용량을 나타내었는데 100 사이클 이후에 97.8%를 나타내었다.

Shen et al.은 template를 사용하지 않고 간단한 hydrothermal 방법을 이용하여 one-step으로 LTO MS를 제조하고 전기화학적 특성을 보고하였다 [5]. Anatase TiO_2 와 LiOH를 이용하고 180°C에서 24시간 hydrothermal 처리를 하고 500~700°C 소성 온도에서 2시간 동안 열처리하여 제조하였다. 합성된 LTO sphere 샘플은 2C 조건에서 156.8 mAh g^{-1} 의 방전 용량을 나타내었으며 200 사이클 이후 95.2% 용량을 보여주었다. 일반적인 건식 및 습식 공정에서는 고온 소성(800~1,000°C) 및 장시간의 처리 시간(12~24h)이 요구되므로 Chou et al.은 마이크로웨이브 장치 활용 및 microwave post-

annealing process를 이용하여 1시간 이내에 nanoflake로 구성된 microsphere를 제조하였다 [6]. LiOH, H_2O_2 및 titanium isopropoxide를 이용하여 용액을 제조한 다음 150°C에서 15 min 마이크로웨이브 처리하였고 세척 이후에 공기 중에서 20분간 microwave heating을 수행하였다. 제조된 LTO는 XRD 결과 40 nm의 결정 크기를 보여주었으며 500~800 nm 크기의 구형 형태를 나타내었으며 구형 표면에는 넓이와 길이가 100 nm 정도이고 두께가 10 nm 정도 되는 nanoflake로 구성되었다. 전기화학적 성능은 4C 조건에서 200 사이클 동안 130 mAh g^{-1} 의 우수한 용량을 나타내었다. 이러한 습식 공정은 순도 및 형태 제어가 용이하기 때문에 우수한 전기화학적 특성을 보이지만 공정 비용이 높으며 대량 생산이 어렵다는 단점을 가지고 있다.

4. 국내산 타이타늄 광으로부터 LTO 전지소재 합성 연구

타이타늄 금속 및 타이타늄을 기반으로 한 세라믹 소재는 우수한 특성으로 인하여 구조 소재로부터 의료, 첨단전자소재에 이르기까지 그 용도가 다양하여 미래성장동력자원으로 분류되어 지속적인 연구개발을 요하는 대표적인 희유금속이다. 현재 국내에는 하동, 연천 지역에서 저급 함철타이타늄광이 생산되고 있으나 낮은 품위 때문에 대부분 철강 제련로의 노

벽보호재 등 저가소재로 사용되고 있으며, 고품위가 요구되는 산업원료는 전량 수입에 의존하는 상황이다. 이에 한국지질자원연구원 광물자원연구본부에서는 타이타늄 자원의 원활하고 안정적인 공급을 위하여 하동, 연천지역에서 채광되고 있는 저급 함철타이타늄 광석 정광을 제조하는 연구와 이를 고순도화하여 고부가가치 산업원료소재화를 연구하고 있으며, 일환으로 LTO MS 음극소재개발 연구가 진행 중이다 (그림 4). 상기의 국내산 함철타이타늄 (일메나이트, FeTiO_3) 정광의 낮은 품위 특성상 Fe를 포함하는 다양한 불순물 (Mg, Ca, Al, Mn 등)이 원료 내에 함유되어 있으며, 이러한 원료를 활용하여 LTO 음극소재를 만드는 것은 기존의 고순도 타이타늄 산화물로부터 LTO를 합성하는 연구와 달리 불순물 제어연구가 필수적이며, 기존 공정과 차별화된 LTO 제조 방법의 개발이 필요하다. 이에 본 연구진은 건/습식 혼합공정을 활용하여 불순물제어를 포함한 고성능 LTO MS를 개발 하고 있다. 또한 상기의 불순물이 LTO 전지소재에 미치는 구조적, 기계적, 전기적, 그리고 운동역학적 특성을 컴퓨터 시뮬레이션을 이용하여 병행적으로 연구하여 국내산 타이타늄 광으로부터 제조한 LTO의 고성능화 연구도 진행 중이다.

본 연구를 통하여 국내산 타이타늄 자원을 활용한 한국형 LTO 합성 기술을 확보함으로써 수입절감 효과를 이룰 수 있을 뿐 아니라 안정적인 LTO계 전지소재 원료 확보 및 경제성이 확보된 고신뢰성 LTO계 전지소재제조 공정을 개발할 수 있을 것으로 기대하고 있다.

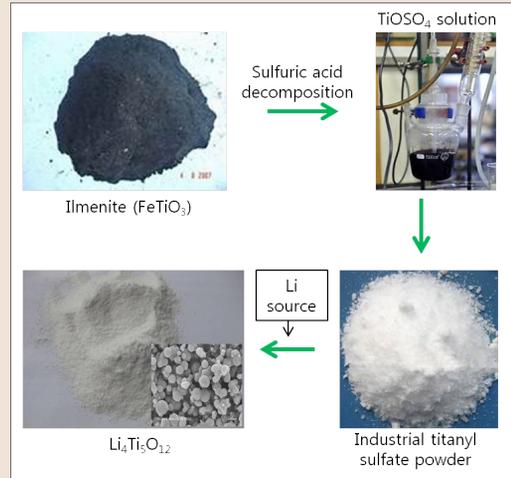


그림 4 ▶ 저급 함철타이타늄 (일메나이트, FeTiO_3) 제련 산물을 활용한 LTO 음극소재 개발 연구.

5. 맺음말

LTO 음극 소재가 폭넓게 산업적으로 활용되기 위해서는 경제성 확보, 높은 tap density 및 높은 성능을 확보해야 하기 때문에 앞으로의 연구 방향은 고성능 LTO microsphere 제조하기 위해 용이하고 대량 생산에 적합한 합성 공정 개발, 저렴한 원료 물질을 활용하는 기술 및 카본을 비롯한 복합체를 통한 성능 향상화가 될 것 예측된다. 향후 LTO 음극소재의 확장성을 고려하여 볼 때 안정적인 핵심원료 수급과 경제성이 확보된 고신뢰성 신공정 개발 연구에 대한 연구수요가 증가할 것으로 판단되며 국가적 차원의 R&D 클러스터 조성 및 인프라 구축이 필요할 것으로 판단된다. 🌐

참/고/문/헌

- [1] B. Zhao, R. Ran, M. Liu, and Z. Shao, A comprehensive review of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based electrodes for lithium-ion batteries: The latest advancements and future perspectives, *Materials Science and Engineering*, R 98, 1-71 (2015).
- [2] F. Wu, Z. Wang, X. Li, H. Guo, P. Yue, X. Xiong, Z. He, and Q. Zhang, Characterization of spherical-shaped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ prepared by spray drying, *Electrochimica Acta*, 78, 331-339 (2012).
- [3] Z. Jia, Q. Zhou, X. Li, Y. Fu, H. Ming, and J. Zheng, Effect of rigidity of porous structure on electrochemical behavior of pristine $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ microspheres, *Electrochimica Acta*, 156, 216-222 (2015).
- [4] C. Lin, X. Fan, Y. Xin, F. Cheng, M. O. Lai, H. Zhou, and L. Lu, Monodispersed mesoporous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ submicrospheres as anode materials for lithium-ion batteries: morphology and electrochemical performances, *Nanoscale*, 6, 6651-6660 (2014).
- [5] L. Shen, C. Yuan, H. Luo, X. Zhang, K. Xu, and Y. Xia, Facile synthesis of hierarchically porous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ microspheres for high rate lithium ion batteries, *J. Mater. Chem.*, 20, 6998-7004 (2010).
- [6] S. L. Chou, J. Z. Wang, H. K. Liu, and S. X. Dou, Rapid synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ microspheres as anode materials and its binder effect for lithium-ion battery, *J. Phys. Chem. C*, 115, 16220-16227 (2011).

저/자/약/력

	성명	박인수
	학력	2000년 전남대학교 무기재료공학과 학사 2003년 광주과학기술원 신소재공학과 석사 2007년 서울대학교 화학생물공학부 박사
	경력	(현) 한국지질자원연구원 선임연구원
	성명	류태공
	학력	2002년 충남대학교 공업화학학과 학사 2004년 충남대학교 공업화학학과 석사 2008년 University of Utah, Metallurgical Engineering, 박사
	경력	(현) 한국지질자원연구원 책임연구원
	성명	홍혜진
	학력	2006년 한양대학교 화학공학과 학사 2008년 KAIST 생명화학공학과 석사 2012년 KAIST 생명화학공학과 박사
	경력	(현) 한국지질자원연구원 선임연구원
	성명	김지웅
	학력	2005년 서울대학교 재료공학부 학사 2011년 서울대학교 재료공학부 박사 (통합)
	경력	(현) 한국지질자원연구원 선임연구원