TiCl₄를 출발원료로한 구형 Li₄Ti₅O₁₂ 분말합성 및 리튬이차 전지특성

최병현*[†] · 지미정* · 권용진*^{***} · 김은경* · 남산**

*한국세라믹기술원, 광 · 전자세라믹본부, **고려대학교, 신소재공학과

Electrochemical Properties of Lithium Secondary Battery and the Synthesis of Spherical Li₄Ti₅O₁₂ Powder by Using TiCl₄ As a Starting Material

Byung-Hyun Choi*[†], Mi-Jung Ji*, Yong-Jin Kwon*^{***}, Eun-Kyung Kim* and Sahn Nahm**

*Optic & Electronic Materials center, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, 103 Fashion Danji-gil, Geumcheon-gu, Seoul 153-801, Korea

**Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Anam-Dong 5-1, Seoul 136-701, Korea

(2010년 11월 22일 접수 : 2010년 11월 29일 최종수정 : 2010년 12월 2일 채택)

Abstract One of the greatest challenges for our society is providing powerful electrochemical energy conversion and storage devices. Rechargeable lithium-ion batteries and fuel cells are among the most promising candidates in terms of energy and power density. As the starting material, TiCl₄-YCl₃ solution and dispersing agent (HCP) were mixed and synthesized using ammonia as the precipitation agent, in order to prepare the nano size Y doped spherical TiO₂ precursor. Then, the Li₄Ti₅O₁₂ was synthesized using solid state reaction method through the stoichiometric mixture of Y doped spherical TiO₂ precursor and LiOH. The Ti mole increased the concentration of the spherical particle size due to the addition of HPC with a similar particle size distribution in a well in which Li₄Ti₅O₁₂ spherical particles could be obtained. The optimal synthesis conditions and the molar ratio of the Ti 0.05 mol reaction at 50°C for 30 minutes and at 850°C for 6 hours heat treatment time were optimized. Li₄Ti₅O₁₂ was prepared by the above conditions as a working electrode after generating the Coin cell; then, electrochemical properties were evaluated when the voltage range of 1.5V was flat, the initial capacity was 141 mAh/g, and cycle retention rate was 86%; also, redox reactions between 1.5 and 1.7V, which arose from the insertion and deintercalation of 0.005 mole of Y doping is not a case of doping because the C-rate characteristics were significantly better.

Key words lithium ion battery, anode material, spherical Li₄Ti₅O₁₂, TiCl₄, yttria doping.

1. 서 론

리튬이온전지는 HEV, PHEV, EV등 수송수단과 풍력, 태양광의 전력 평판화, 전기그리드의 신뢰성과 유효성을 개선할 수 있는 가장 유망한 에너지 저장기술이다.¹⁾

최근 대용량 에너지 저장을 위해서는 소재의 고용량화, 고출력화가 이루어져야 하고 가용 전압대도 높아야 하며, power 안정성, 사이클주기 등의 특성도 향상되어야 한다.

그런데 현재 사용되고 있는 음극소재로는 흑연등 탄소계 물질이 사용되고 있는데 탄소는 구조적으로 리튬이온이 가역적인 삽입과 탈리가 일어나기 때문에 우수한 사이클 특성을 갖으나 표면에 SEI층을 형성하여 안전성에

대한 문제점이 발생하게 된다.^{2,3)}

Yufang tang등은 흑연이 음극물질로 현재 널리 사용되고 있으나 안정성이 향상되지 못하면 HEV에 사용하기는 어렵다고 보고한바 있다.⁴⁾

탄소계 소재의 단점을 보완하기 위한 음극으로 구조적으로 1.5 V에서 안정한 작동전압을 가지며 흑연보다 더 우수한 리튬이온이동성과 충전, 방전과정에서 격자부터의 작게 변화되기 때문에 안정성에 있어 Li₄Ti₅O₁₂가 좋은 대체 소재의 하나로 알려져 있어 합성방법 연구가 활발히 진행되고 있다.

Spinel oxide Li₄Ti₅O₁₂합성은 통상적으로 TiO₂와 LiCO₃ 또는 LiOH를 800~1000°C에서 고상반응으로 합성하는데 nano crystalline 크기로 합성했을 때는 불규칙한 형태이고, 입자크기가 크며, 입자크기 분포는 범위가 넓으며 비 화학양론적으로 합성되는 것이 대부분이며 sol-gel합성은

[†]Corresponding author
E-Mail : bhchoi@kicet.re.kr (B. -H. Choi)

nano crystalline을 합성하는데는 우수하나 고가의 유기금속 전구체를 사용해야되기 때문에 대량생산은 어려울 수 있다.⁵⁾

또한 Hun-Gi Jung등은 $TiCl_4$ 를 출발원료로 하여 가수분해 속도와 pH 조절을 위해 Urea를 첨가하여 autoclave에서 hydrothermal 방법에 따라 sub-microspheres의 mesoporous anatase상인 TiO_2 합성하여 높은 충방전과 용량유지율을 얻었다.⁶⁾

한편 $Li_4Ti_5O_{12}$ 의 rate-capability 특성을 향상시키고자 하는 연구들이 많이 진행되고 있다. 특성 향상중 전자 전도도나 리튬이온 전도도를 향상 시키는 연구로는 나노 크기의 $Li_4Ti_5O_{12}$ 합성, 다공성 또는 고분산을 갖는 소재를 합성하거나 Li, Ti, O 자리에 V^{5+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Mg^{2+} , F 등을 doping하는 것들이 있다.^{7,8)}

Jiang등은 잘분산된 nano $Li_4Ti_5O_{12}$ 분말은 응집된 분말에 비해 비표면적이 커서 전극-전해질질의 접촉면적을 증가시켜 용량이 증가됨과 동시에 음,양극이 균일하게 혼합되어 특성을 향상시키는 결과를 가져온다고 보고하였다. 다공성이 높은 전극물질은 전극과 전해질간의 계면에서 낮은 전류밀도를 높게 해줄수 있으며, 큰 활성면을 갖는 전극물질의 사용은 단위 면적당 높은 전기화학적 반응을 이끌어 줄 수 있다. 즉 기공이 2~5 nm인 다공성 전극물질은 큰 표면영역의 전자와 이온이 옮겨지는것에 대한 통로를 줄이고 우수한 전력밀도에 따른 확산속도를 향상시킬수 있다고 보고하고 있다.⁹⁾

또한 $Li_{4-x}Mg_xTi_5O_{12}$ 나 $Li_4Ti_{5-x}Al_xO_{12}$ 를 doping 하므로 전자전도도가 향상됨으로써 lattice structure, phase stability 및 rate-capability가 향상된다고 보고하였다.¹⁰⁾

그러나 위에서 제시한 고상의 $Li_4Ti_5O_{12}$ 합성방법은 저가의 원료를 사용하나 입자의 조세와 불균일로 전지특성이 낮고, 액상 합성방법인 수열법이나 공침법으로 합성할 소재의 경우 분말과 전지특성은 우수하나 원료가 고가이거나 공정이 복잡한 단점이 있다.

따라서 본 연구에서는 리튬이차전지의 음극으로서 저가이면서 고밀도, 고출력특성을 갖게끔 입자형상이 구형

이고, 입자크기는 나노에서 submicro로 균일하며, 입자는 잘분산되어있고 Y가 doping된 $Li_4Ti_5O_{12}$ 를 합성코자 하였다. 그래서 저가의 $TiCl_4$ 를 출발원료로 하여 분산제로 HPC (Hydroxypropyl Cellulose)를 첨가하여 Ti-전구체를 합성하고, 합성된 Ti-전구체와 LiOH를 혼합 후 열처리하여 $Li_4Ti_5O_{12}$ 를 합성하고자 하였고, $Li_4Ti_5O_{12}$ 합성조건에 따른 입자형상, 결정상, 입자크기 및 분산도의 입자특성과 합성물의 충방전, cycle, C-V, C-rate등의 이차전지로서의 특성에 대해 고찰하였다.

2. 실험 방법

$Li_4Ti_5O_{12}$ 를 합성하기에 앞서 Ti-전구체를 합성하기 위해 $TiCl_4$ 에 증류수를 혼합하여 $TiCl_4$ 의 농도는 1 mole, YCl_3 농도는 0.005 mol이 되게끔 희석하였다. 희석한 1 mol/l의 $TiOCl_2$ 수용액중 Ti의 농도가 0.05과 0.1 mol/l이 되게끔 칭량한후 분산제로 HPC (Hydroxy propyl cellulose)를, 용매로는 1-propanol을 사용하여 10°C에서 6시간동안 혼합한 후 온도를 30~90°C로 승온시켜 10~300분동안 반응시켜 합성하였다. 이 합성과정에서 얻은 합성물을 에탄올로 세척 및 건조 하여 600°C에서 열처리하여 TiO_2 분말을 얻었다. TiO_2 분말을 다시 LiOH와 화학 양론비로 혼합하여 850°C에서 열처리함으로써 $Li_4Ti_5O_{12}$ 를 합성하였다.

합성된 분말의 결정상, morphology, 입자크기 및 분포, 분산정도를 알아보기 위해 XRD (DMAX 2500PC, Rigaku), SEM (Scanning Electron Microscopy, JEOL)을 관찰하였다.

합성된 $Li_4Ti_5O_{12}$ 를 이용 리튬이차전지의 음극특성을 확인하기 위하여 $Li_4Ti_5O_{12}$ 를 전극활물질로 하여 활물질:바인더(PVDF):도전재(Super-P)를 8:1:1로 섞은 슬러리를 만들었다. 슬러리를 Al호일 위에 sheet화 하여 전극을 제조하였다. 제조한 전극을 작업전극으로 하고 리튬 호일을 기준 및 상대전극으로 사용하여 코인셀을 제작하였다. 이때, 분리막은 Celgard 2400을 사용하였다.

리튬이차전지로서 특성은 정전류법으로 Cut-off 전압은

Fig. 1. Morphology of Ti-precursor synthesized with Ti-concentration (60 minutes reaction at 50°C, heat treatment : 600°C) (a) 0.05 mol and (b) 0.1 mol.

0.5~3.0V로 설정한 후 0.2C~5C의 충방전 및 C-rate특성을 측정하였다. 또한 C-V, cycle특성도 함께 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Ti mol 농도 영향

Fig. 1은 HPC 무첨가시 Ti 농도에 따라 합성한 Ti전구체를 600°C에서 열처리 한 후 morphology를 관찰하여 나타낸 것이다. HPC가 첨가되지 않은 경우 Ti농도가 0.1 mol이나 0.05 mol 모두 약간의 agglomeration이 있는 구형의 morphology를 나타내었다. 입자크기는 0.05 mol인 경우 약 1~1.5 μm였는데 이는 0.1 mol보다 1/3~1/5 수준이었고, 입자크기분포는 0.05 mol이 0.1 mol보다 균일하고 크게 나타났다.

전구체를 열처리 하였을 때 TiO₂의 완전한 결정상이 생성되었는가 확인하고 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Ti 농도가 0.1 mol과 0.05 mol일 때 주결정상은 모두 TiO₂였

고 0.05 mol은 제2상이 검출되지 않았으나 0.1 mol인 경우는 27° 부근에 제2상이 생성되었다. 따라서 본 연구에서는 Ti농도를 0.05 mol로 계속해서 실험하였다.

3.2 HPC 첨가영향

Fig. 3은 TiCl₄를 이용 TiO₂전구체를 합성할 때 분산제인 HPC를 첨가하여 50°C에서 60분간 반응하여 합성한 후 600°C에서 열처리한 morphology를 관찰하여 나타낸 것이다. HPC를 첨가하지 않은 경우보다 첨가한 경우가 완전한 구형으로 잘 분산되어 있고 입자크기도 작았으며, 입자크기분포도 균일함을 알 수 있었다.

HPC를 첨가하여 합성한 Ti전구체와 LiOH를 혼합 후 850°C에서 열처리한 합성물의 결정상을 분석하여 Fig. 4에 나타내었다. HPC를 첨가한 경우는 제2상의 생성이 없었으며 첨가하지 않은 경우 20°부근에 제2상 즉 완전하게 Li₄Ti₅O₁₂로 합성되지 못한 LiTiO₃상이 생성되었다. 이는 Fig. 2의 제2상 Ti전구체를 600°C에서 열처리한 경우 TiO₂ 생성과 관련이 있을것이라 사료된다.

3.3 반응온도 및 시간의 영향

Ti전구체를 합성하기 위하여 30~90°C로 범위에서 반응온도에 따른 입자의 morphology가 어떻게 변화하는지를 확인하기 위해 입자형상을 관찰하고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 반응온도가 30, 70 및 90°C로 상승할수록 입자크기는 Image Analyser로 분석한 결과 각각 0.93, 0.69 및 0.58(μm) 크기로 작아지는 경향을 나타내고 있었다.

한편 Fig. 6은 반응온도를 50°C로 고정하고 반응유지 시간에 따라 TiO₂ precursor의 morphology가 어떻게 변화되는가를 관찰한 결과이다. 반응 유지시간이 30분이상 길어짐에 따라 입자크기는 작아졌고, 분산성은 유지시간이 180분일 때 까지는 크게 변화되지 않았으나 그 이상이 되면 분산성이 매우 양호하였다.

즉 반응시간이 30분 미만일 때는 입자크기가 크고 불균일하면서 완전한 구형을 형성하지 못하였으나 30분이상

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Ti-precursor synthesized with Ti-concentration. a) 0.05 mol, heat treatment 600°C, b) 0.1 mol, heat treatment 600°C.

Fig. 3. Morphology of Ti-precursor synthesized with addition of HPC (60 minutes reaction at 50°C, heat treatment : 600°C) (a) no HPC addition and (b) HPC addition.

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of Ti-precursor synthesized with addition of HPC (heat treatment : 850°C) (a) no HPC addition and (b) HPC addition.

Fig. 5. Morphology of the Ti precursor synthesized with reaction temperature (a) 30°C, (b) 70°C and (c) 90°C (Ti concentration : 0.05mol, Reaction duration time : 60min).

Fig. 6. Morphology of the Ti precursor synthesized with reaction time (a) 10min., (b) 30min., (c) 180min and (d) 300min. (Ti concentration : 0.05mol, Reaction temperature : 50°C).

180분이하인 경우는 완전한 구형으로 균일하였으나 약간 agglomeration이 존재하였다. 그러나 반응시간이 300분인 경우 입자의 형상이 구형으로 뚜렷하고 잘 분산되어 있

으며 입자크기 분포도 매우 좁은 범위에 걸쳐 분포되어 있었다. 한편 Fig. 6의 반응시간에 따른 입자크기는 시간이 10, 30, 180 및 300(분)의 경우 Image Analyser로 분

석한 결과 각각 1.26, 0.7, 0.65 및 0.59(μ m)로 작아지는 것을 관찰할 수 있었다.

Fig. 7은 TiO₂ precursor 합성할 때 반응시간에 따라 합성한 후 LiOH를 첨가하여 850°C에서 열처리하여 합성물의 결정상의 변화를 분석하기 위한 X-선 회절분석 pattern을 나타낸 것이다. 반응시간이 30분인 경우는 Li₄Ti₅O₁₂ 결정상만 나타났으나 반응시간이 길어짐에 따라 LiTiO₃ 상이 나타났다. 이는 Li와 Ti가 Li₄Ti₅O₁₂보다 생성속도가 빨라 또는 비정질로 미반응상태에서 먼저 반응하여 나타난 것으로 판단된다.

50°C에서 30분 반응시킨 후 600°C로 열처리한 TiO₂ 전구체를 LiOH와 혼합하여 850°C에서 열처리한 후 morphology를 관찰한 것을 Fig. 8에 나타내었다. 합성 조건에 따라 합성한 TiO₂전구체의 morphology와 큰 차이는 없는 것으로 나타났으며 전반적으로 잘분산된 구형의 800~1000 nm 입자크기를 갖는 것으로 관찰되었다. 위와같은 Li₄Ti₅O₁₂ 합성물은 리튬이차전지 활물질로 고밀도화 하기에 적합할 것으로 사료된다.

Fig. 9는 TiO₂ precursor를 합성할 때 0.005 mol Y를 doping한 후 850°C에서 열처리한 합성물의 X-선 회절분석 pattern과 morphology를 관찰한 결과를 나타낸 것이

Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the Li₄Ti₅O₁₂ synthesized with reaction time (Reaction temperature : 50°C, Heat treatment at 850°C for 6hrs). a) 30min, b) 180 min and c) 300 min.

Fig. 8. Morphology of the Li₄Ti₅O₁₂ synthesized by using Ti-precursor (reaction time & temperature : 30min, 50°C).

다. Y를 doping하지 않았을때와 비교하여 형상은 그대로 있으나 입자크기가 상당히 성장한 것으로 관찰되었는데 이는 doping된 Y의 역할보다는 반응조건의 차이에서 오는 결과라 사료된다. 결정상의 Intensity는 낮아졌고 morphology는 크게 변화된 것이 없음을 알 수 있다.

Fig. 10은 위에서 합성한 Li₄Ti₅O₁₂ 및 Y가 doping된 Li₄Ti₅O₁₂의 합성물에 대해 전기화학적 셀을 제작하여 충방전실험한 결과를 나타낸것이다. Li₄Ti₅O₁₂의 전형적인 전압 평탄면 구간은 1.5V이고 0.2C에서 초기용량은 141mAh/g 정도로 나타났다. 또한 0.2C 대비 5C에서의 출력의 경우 충전시에는 0.5C의 동일한 C-rate를 사용하였으며 방전시에는 0.2C, 1C 및 5C의 C-rate로 측정되었고 이때 효율은 약 74%로 나타났다. 0.2C대비 5C의 C-rate가 상승함에 따라 출력은 감소하였으며, 사이클특성은 전류밀도를 0.1mA/cm²로 측정하였으며 횟수가 증가함에 따라 용량 감소가 일어남이 확인되었다. 합성 전극의 산화·환원 구간은 Cycle Voltammograms는 10 mVmin⁻¹의 스캔비율로 측정되었으며 약 1.5V와 1.7V에서 리튬의 삽입과 탈리에 의한 산화·환원 피크가 나타났는데 이는 전형적인 Li₄Ti₅O₁₂ peak와 동일하였다.¹¹⁾

Fig. 9. a)XRD pattern and b) morphology of 0.005mol Y doped Li₄Ti₅O₁₂ synthesized at 850°C for 6hrs.

Fig. 10. Electrochemical Characteristics of the Y doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (a) C-rate, (b) C-V, (c) Charge-Discharge, (d) Cycle property and (e) C-rate property.

Fig. 10의 (e)의 0.2C 대비 5C의 출력특성을 나타낸 그림에서 C-rate에 따른 용량값은 0.2C일 때 142 mAh/g, 1C일 때 140 mAh/g, 5C일 때 137 mAh/g로 나타났으며, Doping된 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 C-rate특성을 doping이 안된 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 와 비교해 보면 doping이 안된 경우 0.2C에서 5C까지 C-rate가 74%인데비해 doping된 경우는 94%로 상승하였다. 이는 Ti자리에 Y가 doping되면서 전도도 특성이 향상된 것으로 사료된다.

4. 결 론

TiCl_4 를 사용하여 Ti전구체를 합성하고 합성한 TiO_2 에 LiOH를 첨가하여 850°C에서 6시간 열처리하여 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 합성 할 때 아래와 같은 결론을 얻었다. Ti mole 농도가 증가함에 따라 구형의 입자크기는 커졌으며 HPC첨가는 잘분산되고 입자크기가 비슷한 구형의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 입자를 합성할 수 있었다. 합성조건은 Ti의 mole수가 0.05 mol일 때 50°C에서 30분 반응하고 850°C에서 6시간 열처리 하였을 때가 최적이었다. 위의 조건으로 합성 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 활물질질을 음극으로 이용하여 Coin cell을 제작한 후 전기

화학적 특성을 평가한 결과 전압평탄구간은 1.5 V였고, 초기용량은 141 mAh/g이었고 cycle 유지율은 86%이었으며 산화환원은 각각 1.5와 1.7 V에서 삽입과 탈리가 일어났고 0.005 mole Y로 doping한 경우가 doping하지 않은 경우보다 C-rate특성이 크게 우수하였다.

감사의 글

본 연구는 2010년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No.2008EEL11P0730102009).

참 고 문 헌

1. Z. Yang, D. Choi, S. Kerisit, K. M. Rosso, D. Wang, J. Zhang, G. Graff and J. Liu, J. Power Sourc., **192**, 588 (2009).
2. R. Mohan, K. -K. Koo, C. Stregre and A. S. Myerson, Ind. Eng. Chem. Res., **40**, 6111 (2001).
3. I. Belharouak and K. Amine, Electrochem. Comm., **5**, 435 (2003).

4. Y. Tang, L. Yang, S. Fang and Z. Qiu, *Electrochim. Acta*, **54**, 6244 (2009).
5. T. Ohzuku, A. Ueda and N. Yamamota, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1431 (1995).
6. H. -G. Jung, S. W. Oh, J. Ce, N. Jayaprakash and Y. -K. Sun , *Electrochem. Comm.*, **11**, 756 (2009).
7. Y. -G. Guo, J. -S. Hu and L. -J. Wan, *Adv. Mater.*, **20**, 2878 (2008).
8. S. B. Schougaard, J. Bréger, M. Jiang, C. P. Grey and John B. Goodenough, *Adv. Mater.*, **18**, 905 (2006).
9. Y. -G. Guo, Y. -S. Hu, W. Sigle and J. Maier, *Adv. Mater.*, **19**, 2087 (2007).
10. C. -H. Jeong, E. -K. Lee, J. -M. Bang, B. -H. Lee, B. -W. Cho and B. -K. Na, *Clean Technol.*, **14**(3), 171~175(2008) (in Korean).
11. Y. -J. Hao, Q. -Y. Lai, D. -Q. Liu, Z. -U. Xu, X. -Y. Ji, *Mater. Chem. Phys.*, **94**, 382 (2005).