

졸-겔법으로 합성한 Cr 첨가 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 전기화학적 특성

김선아 · 조우람 · 정구현 · 조병원[†] · 나병기*

충북대학교 화학공학과, [†]KIST 이차전지센터

(2011년 1월 7일 접수: 2011년 1월 28일 채택)

Electrochemical Characteristics of Cr Added $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Prepared by Sol-gel Method

Sun-Ah Kim, Woo-Ram Cho, Koo-Hyun Jeong, Byung-Won Cho[†], and Byung-Ki Na*

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

[†]Battery Research Center, KIST, Sungbuk-ku, Seoul 136-791, Korea

(Received January 7, 2011 : Accepted January 28, 2011)

초 록

Cr을 첨가한 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 전기화학적 특성을 고찰하였다. 산화물에 금속원자가 치환될 경우에 결정구조가 변화되며, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 전기화학적 특성이 변화하게 된다. 졸-겔법을 이용하여 $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0 \sim 0.2$)를 제조하였으며, 전기로에서 800~850°C로 공기중에서 12시간 동안 열처리하였다. 시료의 물리적인 특성은 TG-DTA, XRD, SEM, FT-IR을 사용하여 측정하였으며, 전기화학적 특성은 0.01~2.0 V의 범위에서 배터리충방전기를 사용하여 측정하였다. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 는 1C에서 169.9 mAh/g의 용량을 나타내었으며, 0.1C로 변화되었을 경우에 초기용량의 97.5%를 나타내었다. $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{12}$ 시료는 1C에서 193.8 mAh/g의 용량을 보였으며, 0.1C에서는 초기용량의 98.8%를 나타내었다.

Abstract : The electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ added with Cr was tested. The addition or substitution of atoms to $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ are expected to modify the crystal structure, and therefore to change the electrochemical performances of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. After the spinel structure $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0 \sim 0.2$) were obtained via sol-gel method, the gel was heated in a muffle furnace at 800~850°C for 12 h in air. The physical properties of the samples were characterized by TG-DTA, XRD, SEM, FT-IR, and the electrochemical properties were tested with battery cycler at 0.01~2.0 V range. The $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ exhibited 169.9 mAh/g at 1C and capacity recovery was 97.5% of the initial capacity at 0.1C. $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{12}$ (Cr 1% added) showed best performance of 193.8 mAh/g at 1C and the capacity recovery was increased to 98.8% of the initial capacity at 0.1C.

Keywords : Lithium ion battery, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Sol-gel method, Cr addition

1. 서 론

최근 리튬이차전지 시장에 대한 관심이 급증하면서 산업 전반에 걸쳐 많은 소재산업의 발달이 이뤄지고 있

다. 4대 구성요소인 양극 및 음극 물질, 전해질, 분리막 사업은 전지의 성능을 좌우하는 역할을 하기에 활발하게 이루어지고 있는 분야이다. 특히 이 중 음극은 국산화 비율이 1%로 매우 취약한 편이며 현재 상용되고 있는 탄소계 물질의 안정성 문제로 전지의 충전 및 방전에 따른 부피변화가 적어 Zero-stain material로 알려진

*E-mail: nabk@chungbuk.ac.kr

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 가 전기자동차용 음극 물질로 부상하고 있다.

전지의 특성을 향상시키기 위하여 활물질에 코팅을 하거나 첨가제를 혼합한다. 음극 소재에 화학적으로 안정한 물질이 코팅되거나 첨가되면, 충·방전, cycle 수명에 뚜렷한 개선이 이루어진다. 리튬 이차전지의 충전시 리튬 이온이 탈리되면서 격자구조의 변형과 상변화를 수반하는데, 높은 충전전위에서는 활물질의 에너지가 높아서 금속의 용출이 심각하게 발생한다. 음극 소재를 코팅처리하면, 코팅물질에 의해 코팅 막 아래 혹은 그 주변의 표면에너지가 변화시켜 전이금속의 용출을 막아 결국 용량 감소를 직접적으로 막을 뿐만 아니라, 용출된 전이금속이 표면에 두꺼운 피막을 형성해 저항으로 작용하는 것을 원천적으로 막는 장점이 있다. 또한 첨가제의 특성을 알아보면, Mg^{2+} 이온의 첨가는 전기 전도도를 향상시킬 수 있다고 보고되어 있고, Al^{3+} 인 경우에는 가역용량과 사이클 안정성을 향상시킨다고 보고되었다.¹⁾

본 연구에서는 충·방전에 따른 체적변화가 매우 적고 수명 특성이 매우 우수한 전극 재료 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 리튬 이차전지의 음극 물질로 사용하기 위한 전기화학적 개선연구를 추진하였다. 여러 전기화학적 개선 방법 중 하나인 첨가제에 따른 특성 향상을 이루고자 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 에 다른 금속 원소를 첨가해 전기 전도성 및 사이클 안정성을 실험하였다. 실험에서는 첨가제로는 Cr을 선택하여 고상 반응법과 졸-겔법을 이용해 기존의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 물질에 첨가하였다. 문헌에 의하면 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 리튬 이온의 확산 계수는 중성자 방사선 사진술(neutron radiography)에 의해 측정된 결과 $10^{-6}\text{cm}^2/\text{s}$ ²⁾ 또는 전기화학적 방법에 의해 $2 \times 10^{-8}\text{cm}^2/\text{s}$ ³⁾로 보고되었다.

본 연구에서는 졸-겔법을 이용하여 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 합성하였다. 졸-겔법은 졸 → 겔 → 세라믹스의 과정을 거치는 공정으로 여기서 졸이란 일반적으로 1~1000 nm 정도의 입자들로 이뤄져 인력이나 중력의 작용이 무시할 정도로 작아 반데르 발스 인력이나 표면전하가 주로 작용하여 침전이 발생하지 않고 분산된 콜로이드 서스펜션을 말한다. 이렇게 형성된 졸은 가수분해반응과 축합반응을 거쳐서 겔로 전이된다. 졸과는 달리 유동성이 상실된 겔을 열처리하여 일반적인 세라믹스를 만든다. 졸-겔법을 이용한 물질 제조는 혼합물의 조성이 균일한 물질을 만들 수 있고, 조성과 미세 구조를 조절하여 원하는 형태로 얻을 수 있는 장점이 있다.

리튬의 삽입·탈리 (충전·방전)에 따라 기인되는 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 전기화학적 이론 용량은 175 mAh/g이며 1.55 V(Li/Li+)에서 평탄구간을 형성한다.^{4,7)} 하지만, 0.75 V 이하에서 추가적인 평탄구간이 형성된다. 본 연구에서는 0.01~2.0 V 구간에서의 용량을 측정하였으며, 낮은 전도성을 갖는 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 전도성을 향상하고자 Cr을 첨가해 물질을 합성하였고 물리적인 분석과 전기화학적인 분석을 시행하였다.

2. 실험

시료의 합성을 위한 전구체로 Aldrich사의 Lithium nitrate (LiNO_3 ; 99+%), Tetrabutyl orthotitanate (TBOT, $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$; 99+%), Chromium(III) nitrate nonahydrate ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; 99+%), 에탄올, HCl, 증류수를 사용하였고, 졸-겔법을 이용한 제조 순서는 Fig. 1과 같다. $\text{Li}_4\text{Ti}_4.9\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{12}$ 를 제조할 경우의 화학양론적 조성은 LiNO_3 4.1몰, TBOT 4.9몰, Cr 0.1몰이었다. 열처리 과정에서 Li이 약간 증발하므로 과량으로 사용하였다. 합성된 겔을 상온에서 상온에서 몇 일간 에이징 시킨 후에 80~100°C의 강제순환식 오븐에서 몇 일 동안의 건조 과정으로 반응에 사용된 에탄올의 증발을 유도하였다. 건조된 겔의 열처리를 위해 전기로를 사용하였으며 공기 분위기에서 열처리를 진행하였다. 이 때 열처리 과정은 분말에 온도를 가하여 출발물질을 합성 시키는 단순한 과정으로 생각하기 쉬우나 열처리 온도, 시간, 구간 rest time 설정 등에 따라 다양한 결과 값을 나타내는 매우 중요한 과정이라 볼 수 있으며, 열처리의 목적은 리튬 이온의 원활한 삽입/탈리가 가능하도록 혼합물질의 합성과 구조적 특성의 변화를 주기 위한 것이다.

실험에서의 열처리는 2단계로 진행되었으며 1차 열처리는 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 합성하기 위한 전단계로 시작물질에 사용된 유기물질의 제거에 가장 큰 목적이 있다. 실제로 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 열처리하는 과정에서 시작물질 사이에 다른 유기물질이 있다면 결정 형성시 비효율적인 리튬의 삽입/탈리가 일어날 수 있다. 따라서 본 연구에서는 TG-DTA 분석 결과를 토대로 500°C에서 6시간의 1차 열처리를 하였다.

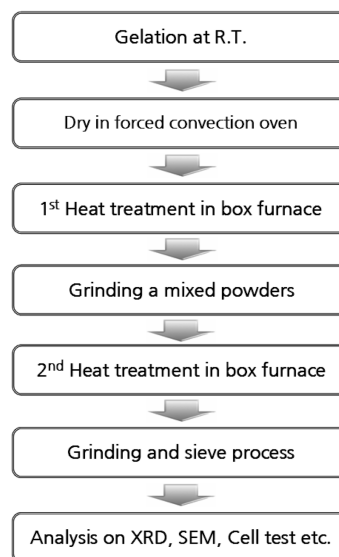


Fig. 1. Preparation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ composite.

1차 열처리를 마친 시료는 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 합성하기 위해 공기 분위기에서 12시간 동안 열처리 하였다. 2차 소성의 온도는 스피넬 타입의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 가 가장 효율적으로 결정을 이루는 온도구간인 800~850°C에서 진행하였다. 열처리의 목적은 리튬 이온의 원활한 리튬 삽입/탈리를 위한 혼합물질의 합성과 구조적 특성의 변화를 주기 위한 것이다. 열처리시 승온 속도와 열처리 시간에 따라 물질의 특성에 중요한 영향을 미칠 수 있으므로 승온 속도를 3°C/min으로 하였으며, 고정된 온도에서 12시간 열처리하였다.

본 실험에서는 얻어진 최종 물질을 음극재로 사용해 활물질, 도전재, 바인더를 87 : 8 : 5 (Active material : Conductor : Binder)의 무게비로 슬러리를 만들어 구리 집전체에 닥터블레이드를 이용해 두께가 약 250 μm 가 되도록 고르게 도포하였다. 도전재로 AB (Acetylene Black) 8%, PVDF (Polyvinylidene Fluoride) [in NMP (N-methyl pyrrolidinone)]를 결합제로 5% 사용하였으며 점도조절을 위해 약간의 NMP가 첨가되었다. 도포된 집전체는 강제 순환식 오븐에서 약 1시간 동안 건조시킨 후 전극내부의 전도성을 향상시키기 위해 압연기 (roll-pressor)를 통해 전극의 두께가 80%가 되도록 압착하였다. 압착된 전극은 100°C 진공건조기에서 하루 동안 건조하였으며 건조 과정이 끝난 전극은 천공기를 사용하여 직경 16 mm의 원형으로 만들었다.

전지 조립은 리튬 금속과 공기 중 수분과의 반응으로 인한 발화 위험성을 고려하여, 알곤기체가 채워진 글러브박스 또는 상대 습도가 항상 0.3% 미만으로 유지되는 드라이룸에서 진행하였다. 전지는 코인 타입의 CR2032로 제작을 하였으며, 상대 전극으로는 Cu mesh에 접합시킨 리튬 금속 (99.9%) 박막을 사용하였다. 분리막으로는 PP (Poly-Propylene, Cellguard 2500) 분리막을 사용하였고, 전해질로는 1 M LiPF_6 염이 용해된 ethylene carbonate (EC), dimethyl carbonate (DMC)가 1 : 1의 부피비로 구성되어 있는 혼합액을 사용하였다.

합성된 시료를 사용해 TG-DTA, XRD, SEM, FT-IR의 특성 평가를 시행하였다. 제작된 CR2032 전지는 Maccor사의 Series 4000을 이용해 합성된 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 전극의 성능 평가를 위한 사이클 특성, 초기 충·방전 용량 및 회복률 등을 살펴보았다. Cut-off voltage는 0.01 V~2.0 V에서 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

졸-겔법을 통해 합성된 전구체를 열처리하기 전에 온도에 따른 물질의 무게감소 측정을 목적으로 열중량 분석(TGA)을 실시하였다. 또한 기존의 합성 방법으로 많이 사용하는 고상법과 비교하였다. 결과를 Fig. 2에 나타내었는데 기존의 고상법으로 합성된 시료의 무게감소(a)가

약 800°C까지 18%로 측정되었던 반면 졸-겔법으로 합성한 시료의 무게감소(b)는 약 50%로 약 600°C 이후의 무게감소율의 변화는 거의 없었다. 또한 전체적인 감소율은 고상법과 비교해 대략 3배 정도로 확인되었다. (b) 그래프에서 약 100°C까지는 11%의 무게 감소율을 나타내었는데, 이는 겔을 구현하기 위해 사용되었던 시료내 에탄올과 물의 증발로 발생된 것이라 추측된다.

합성에 따른 시료의 구조적인 변화를 살펴보기 위하여 $2\theta = 10\sim 70^\circ$ 의 범위에서 XRD를 측정하였다. Fig. 3는 첨가된 Cr의 조성변화에 따른 시료의 XRD 결과로 500°C에서 1차 소성 후 2차로 800~850°C에서 모두 동일하게 열처리하였다. 하단에 비교 대조군으로 $\text{Li}_{1.333}\text{Ti}_{1.667}\text{O}_4$ JCDPS 72-0426을 나타내었다.

결과를 살펴보면 합성된 시료는 18.2, 35.4, 43.1, 57.1, 62.7° 부근에서 피크가 관찰되었고 이를 참고 문헌과 비교해 본다면 기존의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 에 상응하는 결과다. 또한 Cr 첨가 조성에 대해 해석한다면 결정 구조의 변형이

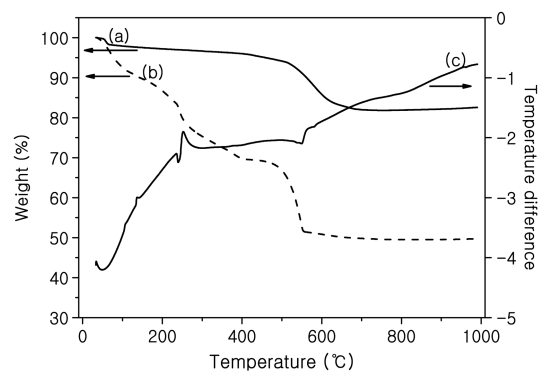


Fig. 2. TGA curves of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ composite. (a) solid state method, (b) sol-gel method and (c) DTA curve of sol-gel method.

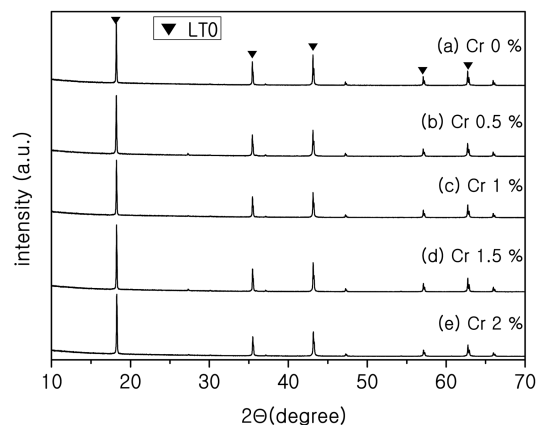


Fig. 3. XRD patterns of $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0\sim 0.2$). (a) $x = 0.05$, (b) $x = 0.1$, (c) $x = 0.15$ and (d) $x = 0.2$.

없으며 첨가되는 양이 증가하더라도 변하지 않았다.

줄-겔법으로 합성된 시료를 일정 온도에서 열처리 한 뒤 분쇄과정을 거쳐 각 시료의 입자 표면을 살펴보았다. 이 과정에서 분쇄에 따른 영향력을 최소화하기 위해 모두 일정한 시간으로 분쇄과정을 수행하였다.

Fig. 4의 (a)는 Cr이 첨가되지 않은 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 결정성 및 표면특성을 알아보기 위해 측정된 FE-SEM 사진이다. 사진으로부터 대략적인 입자의 크기를 살펴보면 약 $0.1\sim 0.3\ \mu\text{m}$ 정도이며 상대적으로 작은 크기의 입자가 응집되어 큰 입자를 형성하고 있음을 알 수 있다. 비교적 균일한 입자가 고르게 분포됨을 확인할 수 있으며 이는 전극으로 구현시 구조적인 안정성과 연관성이 있기에 활물질 제조에 있어 중요한 부분으로 작용한다.

$\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ ($x=0.05\sim 0.2$) 시료의 Cr 첨가량에 따른 결정형상을 알아보기 위해 측정된 FE-SEM을 (b), (c), (d), (e)에 나타내었다. Fig. 4의 (b)는 0.5%의 Cr이 첨가된 $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Cr}_{0.05}\text{O}_{12}$ 로 도핑 source를 첨가하지 않은 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 보다 전체적으로 불균일한 입자 분포가 눈에 띈다. (c)는 1%의 Cr이 사용된 $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{12}$ 의 입자표면 형상이다. 크기를 살펴보면 $0.1\sim 0.4\ \mu\text{m}$ 이며 입자의 크기 분포가 다양한 것으로 확인된다. 1.5%의 Cr이 첨가된 시료의 입자 표면 사진인 (d)는 앞서 나타낸 다른 시료와 비슷한 경향성으로 입자 표면이 다소 불규칙하며 크기 또한 균일하지 않다. Fig. 4의 (e)는 가장 많은 2%의 Cr이 첨가된 시

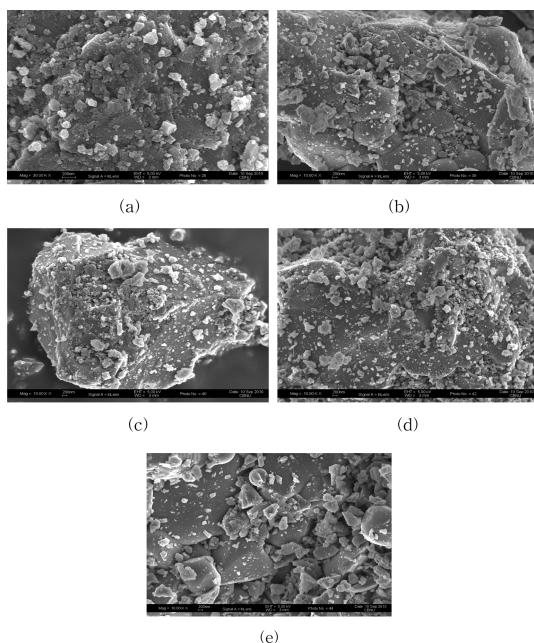


Fig. 4. SEM images of Cr doped samples. ($\times 10000$) : (a) No doped, (b) Cr 0.5%, (c) Cr 1%, (d) Cr 1.5% and (e) Cr 2% doped.

료의 사진으로 입자의 크기는 대략 $0.2\sim 0.5\ \mu\text{m}$ 정도이며 다른 시료와 비교해 전체적인 입자의 크기가 증가함을 살펴볼 수 있었다.

결과적으로 Cr 첨가에 따라 전체적인 입자의 균일성 및 결정성 저하와 입자 크기의 증가와 결정성의 편차가 증가된 결과를 얻었다.

합성된 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 와 1%의 Cr이 첨가된 $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{12}$ 의 FT-IR spectra를 Fig. 5에 나타내었다. 일반적으로 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 경우에는 $600\ \text{cm}^{-1}$ 와 $400\ \text{cm}^{-1}$ 의 영역대에서 흡수 peak가 관측되는 것으로 보고되고 있다. Prosini *et al.*⁸⁾에서는 각각 $649\ \text{cm}^{-1}$ 와 $465\ \text{cm}^{-1}$ 의 두 흡수 band가 관측되었고, Raja *et al.*⁹⁾에서는 $652\ \text{cm}^{-1}$ 와 $462\ \text{cm}^{-1}$ 의 흡수 band가 관측되었다.

줄-겔법으로 합성된 시료를 토대로 전기화학적 특성을 분석하였다. Fig. 6은 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 사이클 특성으로 C rate 변화에 따른 용량을 나타내었다. 충·방전, 구간을 $0.01\sim 2.0\ \text{V}$ 로 설정해 테스트를 진행한 결과 초기 5 cycle 동안의 0.1C에서 평균 약 $200\ \text{mAh/g}$ 의 용량을 나타내었고 1C에서는 $169\ \text{mAh/g}$ 의 용량을 나타내어 0.1C에서 1C로 변화함에 따라 감소하는 폭은 15.5%로 계산되었다. 0.1C에서 1C로 변화시켰다가 다시 0.1C로 변경할 경우에 용량은 97.5%가 회복되었다.

Fig. 6은 Cr을 첨가한 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 사이클에 따른 용량 특성을 나타낸 그래프로 첨가제로 사용한 Cr은 그 조성비를 Ti 대비 1~4%로 설정하고 $0.01\sim 2.0\ \text{V}$ 의 종지전압 구간에서 충·방전, 실험을 진행하였다. 결과를 살펴보면 가장 우수한 특성을 나타내는 것은 Cr이 1% 첨가된 시료로 초기 5 cycle의 평균 용량은 $216.6\ \text{mAh/g}$ 이었고 각 C rate별 실험을 거쳐 다시 0.1C로 실험하였을 때는 평균 용량이 $214.1\ \text{mAh/g}$ 으로 측정되어 용량회복률은 98.8%로 계산되었다. 또한 0.1C에서 1C로 변화함에 따라 감소하는 용량의 크기는 10.5%로 역시 우수한 특성을 나타내었다. Cr을 첨

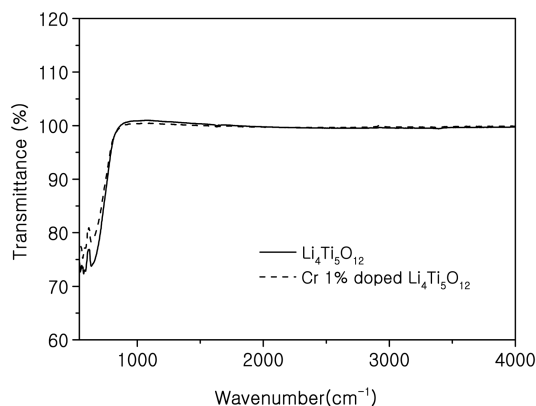


Fig. 5. FT-IR spectra of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (solid) and $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{12}$ (dash).

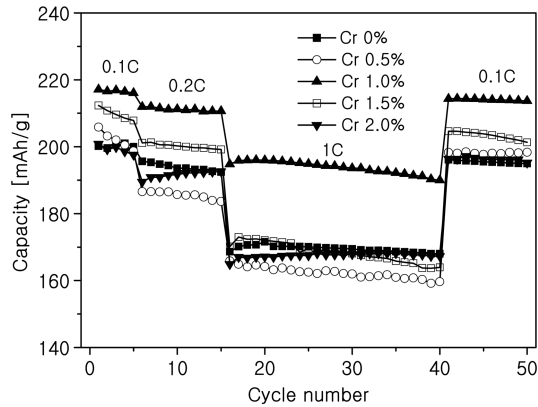


Fig. 6. Cycle performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.5-2$).

가한 시료의 용량이 증가하는 이유는 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 전도성이 증가하였기 때문으로 판단된다. 이를 증명하기 위해서는 합성된 시료의 전도성을 측정하는 실험이 필요하다. 하지만 분말의 전도성을 측정하는 것은 쉽지 않다. 분말을 압축하여 시편을 제조할 경우에 측정된 전도성은 입자와 입자 사이의 접촉면에 의한 전도성이다. 따라서 시료 고유의 전도성을 측정하는 것은 새로운 측정 방법이 필요하며, 이에 관한 연구는 향후 매우 중요한 주제 중의 하나이다.

0.01~2.0 V에서 충·방전한 전지의 용량에 대한 전압 그래프를 Fig. 7에 명시하였다. 그래프를 살펴보면 Cr을 첨가했음에도 방전 시 일반적으로 나타나는 약 1.5 V에서 평탄구간을 형성하는 것을 확인할 수 있으며(Fig. 8와 Fig. 9) 첨가량의 증가에도 평탄구간의 변화 없이 1.5 V의 평탄구간을 잘 유지하는 것을 볼 수 있다. 부가적으로 0.75 V 부근에서 또 다른 평탄구간을 나타내는데 이는 합성된 음극활물질을 사용해 전극으로 구현하는 Casting 과정에서 전기전도도를 향상시키기 위해 사용했던 AB (Acethylene black)와 반응으로 기인되며 기존의 Yao *et al.*¹⁰⁾과 Ge *et al.*¹¹⁾에서도 같은 결과를 보였다.

본 실험에서는 얻어진 최종 물질을 음극재로 활물질, 도전재, 바인더를 87:8:5 (Active material: Conductor: Binder)의 무게비로 슬러리를 만들어 전극으로 구현하였다. 실험결과에서 0.75 V~0.6 V의 AB에 의한 제 2의 평탄구간 형성과 AB에 의한 리튬이온의 전도성의 향상에 따른 영향력을 평가하고자 87:8:5의 무게비를 91:4:5로 변경하여 사용된 AB의 양을 반으로 감소시켰다. 실험에 사용된 Cut-off voltage는 0.01~2.0 V로 동일하며 마찬가지로 정전류법을 사용해 충·방전 실험하였다.

Fig. 9는 활물질과 도전재의 비율을 변화시키면서 제작된 전지의 수명 특성 그래프로 AB의 함량이 감소한 전지의 용량이 전체적으로 감소한 것을 확인할 수 있다. AB의 무게비가 전극 전체의 8 wt.%에서 4 wt.%로 감

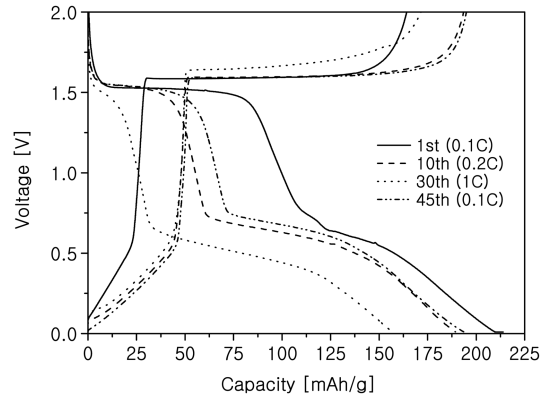


Fig. 7. Charge-discharge curves of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

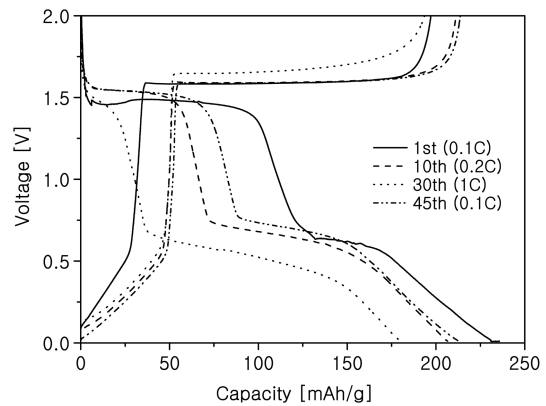


Fig. 8. Charge-discharge curves of $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{12}$.

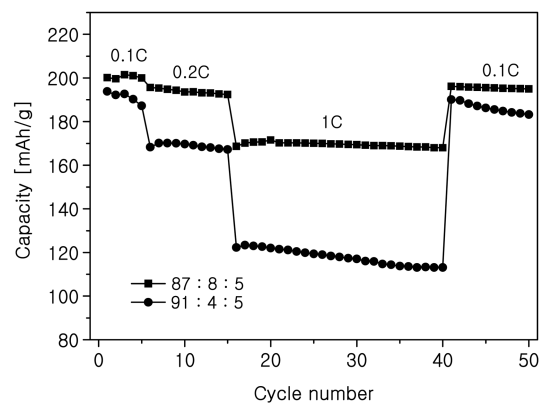


Fig. 9. Cycle performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ with different casting ratio (an active material: AB: PVDF).

소함에 따라 약 10 mAh/g의 용량감소가 나타났으며 1C로 실험하였을 경우 그 변화폭이 증가하여 25 mAh/g의 감소를 보였다. Cut-off 구간을 0.01 V로 변화함에 따라 수반되는 AB와의 반응으로 전체적인 용량은 다소 향상

된다는 경향성을 읽을 수 있었다.

활물질과 도전체의 비율의 변화에 따른 전지의 충·방전 곡선은 Fig. 7과 비슷한 결과를 나타내었다. 살펴보면 1.5 V에서 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 평탄구간을 형성하고 있으며 0.75~0.6 V에서 추가적인 평탄구간 모습도 확인 할 수 있다. 또한 0.6 V 이하의 곡선이 다소 짧아짐을 볼 수 있는데 이는 앞서 설명한 바와 같이 많은 리튬 이온이 AB 내로 삽입됨에 따라 수반되는 용량 증가 현상과 관련지을 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 충·방전에 따른 체적변화가 매우 적고 수명 특성이 매우 우수한 전극 재료 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 리튬 이차전지의 음극 물질로 사용하기 위한 전기화학적 개선연구를 추진하고자 하였다. 구체적으로는 여러 전기화학적 개선 방법 중 하나인 첨가제에 따른 특성 향상을 이루고자 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 에 다른 이종 원소 source, Cr을 첨가해 전기전도성 및 용량 증가와 사이클 안정성을 꾀하려 했다.

물리적인 분석방법인 TGA 결과를 토대로 기존에 일반적인 합성방법인 고상법과 비교해 대략 3배정도 무게감소율이 증가하였고, XRD를 결과에서는 spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 이 잘 합성된 것으로 확인하였다. 또한 SEM 사진을 보았을 때 Cr을 첨가하지 않은 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 는 평균 입자 크기가 0.1~0.3 μm 으로 균일한 분산을 보였으나 Cr 첨가에 따라 그 입자 크기가 증가해 0.2~0.5 μm 와 비균질한 분산을 나타냈다.

전기화학적 실험을 통해 Cr 첨가 유무에 따라 결론내릴 수 있겠다. 첨가되는 이종 원소 source인 Cr의 사용으로 용량면에서는 다소 감소·증가 현상을 모두 보였으며 1%의 Cr이 사용된 $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_{12}$ 의 시료가 가장 우수한 특성을 나타내었다. 또한 초기 5 cycle 까지 0.1C의 실험을 41 cycle부터 0.1C로 되돌림에 따라 출력되는 용량을 비교해 보면 초기 용량의 97.5%에 달하던 것이 Cr 첨가에 따라 대부분 98% 이상의 용량 회복률 향상을 보였다.

초기 실험 목적 중 하나였던 전기전도성 향상을 꾀하고자 실행하였던 C rate 변화 실험에서는 0.1C에서 1C로 변화함에 따라 15.5%의 용량 감소율은 1%의 Cr이 첨가된 경우 10.5%의 용량 감소로 가장 작은 감소폭을 나타내었으나 다른 조성으로 첨가된 시료의 경우 오히려 감소폭은 증가하였다.

충·방전 곡선 그래프에서는 리튬의 삽입으로 생기는 1.5 V에서의 평탄구간을 확인하였고 추가적으로 0.75 V~0.6V의 평탄구간이 확인되었다. 이는 전극으로 구현하는 과정에서 전도성 향상의 목적으로 사용되었던 AB에 의한 리튬이온의 이동성 향상으로 추측되며 이로 인해 일부 용량의 증가가 유발된 것으로 판단한다.

지금까지의 살펴본 연구 실험으로 졸-겔법을 사용한 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 물질은 비교적 양호한 상태로 합성되었으나 첨가제 사용에 따른 입자 크기의 제어와 균일성 및 분산성 개선이 요구되며 전기화학적 실험을 진행하는 중저전압의 설정도 음극 소재로 우수한 특성을 나타내기 위한 중요한 고려사항이라 사료된다.

감사의 글

이 논문은 2010년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. Huang, Z. Wen, X. Zhu, and Z. Lin, "Effects of dopant on the electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as electrode material for lithium ion batteries," *J. Power Sources*, **165**, 408 (2007).
2. S. Takai, M. Kamata, S. Fujine, K. Yoneda, K. Kanda, and T. Esaka, "Diffusion coefficient measurement of lithium ion in sintered $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ by means of neutron radiography," *Solid State Ionics*, **123**, 165 (1999).
3. K. Zaghib, M. Simoneau, M. Armand, and M. Gauthier, "Electrochemical study of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as negative electrode for Li-ion polymer rechargeable batteries," *J. Power Sources*, **300**, 81 (1999).
4. S. S. Kim, "Recent Developments in Anode materials for Li Secondary Batteries," *J. Korean Electrochem. Soc.*, **11**(3), 211 (2008).
5. T. Ohzuku, A. Ueda, and N. Yamamoto, "Zero-strain Insertion Material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for Rechargeable Lithium Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **142**(5), 1431 (1995).
6. T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, and Y. Iwakoshi, "Factor affecting the capacity retention of lithium-ion cells," *J. Power Sources*, **54**, 99 (1995).
7. S. Takai, M. Kamata, S. Fujine, K. Yoneda, K. Kanda, and T. Esaka, "Diffusion coefficient measurement of lithium ion in sintered $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ by means of neutron radiography," *Solid State Ionics*, **123**, 165 (1999).
8. P. P. Prosini, R. Mancini, L. Petrucci, V. Contini, and P. Villano, " $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode in all-solid-state, plastic, lithium-ion batteries for low-power applications," *Solid State Ionics*, **14**, 185 (2001).
9. M. W. Raja, S. Mahanty, M. Kundu, and R. N. Basu, "Synthesis of nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by a novel aqueous combustion technique," *J. Alloy. Compd.*, **468**, 258 (2009).
10. X. L. Yao, S. Xie, H. Q. Nian, and C. H. Chen, "Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as a reversible material down to 0 V," *J. Alloy. Compd.*, **465**, 375 (2008).
11. H. Ge, N. Li, D. Li, C. Dai, and D. Wang, "Electrochemical characteristics of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ discharged to 0.01 V," *Electrochem. Commun.*, **10**, 719 (2008).