

도판트 프리커서의 용해도 차이에 의한 Cr-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 전기화학적 특성 변화

윤수원 · 송한나 · 김용태*

부산대학교 기계공학부 에너지시스템전공

(2014년 11월 14일 접수 : 2015년 2월 1일 수정 : 2015년 2월 1일 채택)

Electrochemical Characteristic Change of Cr-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ due to Different Water Solubility of Dopant Precursors

Su-Won Yun, Hannah Song, and Yong-Tae Kim*

School of Mechanical Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received November 14, 2014 : Revised February 1, 2015 : Accepted February 1, 2015)

초 록

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 는 우수한 안정성으로 자동차용 리튬 이온 이차전지의 음극 활물질로서 각광 받고 있다. 그러나 넓은 밴드갭에 기인한 절연체 특성으로 고율 충/방전을 가능하게 하기 위해서는 전자 전도도의 개선이 필수적이다. 본 연구에서는 Cr 도핑을 통해 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 전자 전도도 개선을 목표로 하였으며, wet-mixing법을 통한 물질 합성시 도판트인 Cr 프리커서의 용해도 차이에 의한 Cr-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 전기화학적 특성 변화를 고찰하고자 하였다. 시료의 물리적 특성은 ICP, XRD, SEM, EXAFS를 통하여 확인하였고 1.0V~3.0V (vs. Li/Li^+) 하에서 충/방전 특성을 조사하였다. 프리커서의 용해도는 합성된 물질의 상(phase) 및 모폴로지에 큰 영향을 미쳤으며, 가장 용해도가 높은 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 프리커서로부터 합성된 경우 Bare $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 와 비교하여 약 2배 개선된 고율 충/방전 특성(130 mAh/g @ 10 C)을 확인하였다.

Abstract : $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) have attracted much attention of researchers in the field of energy storage, because of their excellent stability for electric vehicle application. A main drawback of LTO is however their insulating nature due to the wide bandgap, which should be addressed to enhance the battery performance. In this study, we investigated the effect of water solubility of dopant precursor on the electrochemical characteristics of conducting LTO prepared by doping with Cr^{3+} ions with the well-known wet-mixing method. The solubility of dopant precursor directly affected the morphology and the phase of doped LTO, and therefore their battery performance. In the case of employing the most soluble dopant precursor, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, the doped LTO demonstrated a markedly enhanced discharge capacity at high C-rate (130 mAh/g @ 10C), which is about 2 times higher value than that of bare LTO.

Keywords : $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), anode materials, doping, precursor solubility, Cr

1. 서 론

리튬이차전지는 카메라, 휴대전화, 노트북과 같은 소

형 전자기기의 에너지원으로서 널리 사용되고 있다. 최근에는 전기자동차 및 에너지 저장장치 등의 중대형 시스템으로 리튬이차전지의 적용이 확대됨에 따라 에너지 밀도 및 출력 특성의 개선이 필수적인 상황이다.¹⁻²⁾ 리튬이차전지에 대한 연구개발은 크게 양극

*E-mail: yongtae@pusan.ac.kr

(cathode) 및 음극(anode) 재료, 전해질(electrolyte), 분리막(membrane)에 관한 연구로 나눌 수 있다. 양극재료로는 주로 LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2 등의 리튬전이금속 산화물을 사용하고 있으며, 음극재료로는 우수한 사이클 특성을 나타내는 저가의 탄소계의 재료가 주로 사용되고 있으나³⁻⁴⁾ 탄소계 음극 활물질은 리튬 메탈의 전위와 비슷한 낮은 전위로 인해 덴드라이트를 형성하고 전해질과 호환이 어려우며 열전 안정성이 낮은 문제가 있다. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 는 스피넬 구조로써 3채널로 리튬 이온이 삽입되며, 충/방전 시 체적 변화가 거의 없는 구조적 안정성으로 사이클 특성이 우수하고, SEI층을 형성하지 않는다는 장점을 가지고 있다. 하지만 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 는 2 eV 이상의 넓은 밴드갭으로 반도체적 성질을 가지고 있기 때문에 전기전도도가 낮아 고율 충/방전 용량이 낮은 단점이 있다.⁵⁻⁶⁾ 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위하여 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 입자 사이즈를 감소시킴으로써 전도 패스를 감소시키는 방법⁷⁾, 전도성 있는 물질을 코팅하는 방법⁸⁾, 다양한 금속 양이온들을 도핑하는 방법⁹⁻¹²⁾ 등이 제시되어 왔다. 이 중에서 가장 본질적인(intrinsic) 전도도 개선방법은 물질의 전자구조 자체에 변화를 유도하는 도핑 방법이라고 할 수 있으며, 나노 입자화나 전도성 물질 코팅 등은 상대적으로 비본질적인(extrinsic) 방법으로 볼 수 있다.

본 연구에서는 LTO의 출력 특성을 향상시키기 위해 팔면체 자리 안정화 에너지(Octahedral Site Stabilization Energy, OSSE)가 높은 Cr^{3+} 를 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 에 도핑 하여 도핑안정성 및 전자전도성 개선을 시도하였다. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 에 Cr을 도핑하여 전지 성능을 개선한 연구는 많이 보고 되었는데, 합성 방법으로 고상법,¹³⁻¹⁴⁾ Wet-mixing법,¹⁵⁾ Sol-Gel법,¹⁶⁻¹⁷⁾ 수열합성법¹⁸⁻¹⁹⁾ 등이 사용되어왔다. 기존 연구 결과를 비교해보면 동일한 화학식을 갖는 경우에도 합성 방법이나 프리커서 종류에 따라 전지 성능의 차이가 큰 것을 확인할 수 있는데, 이는 합성 방법에 따른 물질의 상(phase) 및 모폴로지 등의 차이에 의한 것으로 예상된다.²⁰⁻²⁴⁾ 따라서 본 연구에서는 균일한 혼합이 가능하여 물질 도핑에 적합하다고 알려져 있는 wet-mixing 법으로 Cr-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 합성시 프리커서의 용해도 차이에 따른 전기화학적 특성 변화를 고찰하여 최적의 합성 조건을 확립하고자 하였다.

2. 실험방법

$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, USA)를 증류수에 녹이고 TiO_2 (Aldrich, Canada)와 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, USA), $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich,

USA), $\text{CrF}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, USA)를 첨가하여, 350 RPM으로 교반 한 후 물을 증발시켰다. 진공 오븐에서 건조시킨 파우더를 800°C 에서 12시간동안 열처리하여 $\text{Li}_{4-x/3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.25$)를 합성하였다. 건조된 파우더의 열처리를 위해 전기로를 사용하였으며 공기 분위기에서 열처리를 진행하였다. 온도는 스피넬 타입의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 가 가장 효율적으로 결정을 이루는 온도구간인 800°C 에서 진행하였다.²⁵⁾ 열처리시 승온 속도와 열처리 시간에 따라 물질의 특성에 중요한 영향을 미칠 수 있으므로 승온 속도를 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 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 Cu 집전체에 닥터블레이드를 이용해 도포하였다. 도전재로는 AB (Acetylene Black) 8%, 결합제로는 PVDF (Polyvinylidene Fluoride) [in NMP (N-methyl pyrrolidone)] 5%를 사용하였으며 점도조절을 위해 약간의 NMP가 첨가되었다. 도포된 집전체는 오븐에서 약 24 시간 동안 건조하였다. 전지 조립은 Ar가스가 채워진 상대습도가 0.3% 미만인 글러브박스에서 실시하였다. 전지는 CR2032 코인 타입으로 제작하였으며, 상대 전극으로는 Cu mesh에 접합시킨 리튬금속(99.9%)을 사용하였다. 분리막으로는 PP(Poly-Propylene, Cellguard 2500)를 사용하였고, 전해질로는 1 M LiPF_6 염이 용해된 ethylene carbonate (EC), dimethyl carbonate (DMC)가 1 : 1의 부피비로 구성되어 있는 혼합액을 사용하였다. 합성된 시료는 ICP, XRD, SEM, EXAFS의 특성평가를 진행하였다. 합성된 $\text{Li}_{4-x/3}\text{Ti}_5\text{O}_{12}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.25$)전극의 성능평가를 위해 battery cyclor(WBCS3000S, WonATech)를 이용하였으며 Cut-off voltage는 1 V ~ 3 V에서 순환전류법 및 정전류법으로 특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 wet-mixing 법으로 Cr-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 합성할 경우 물질의 상(phase) 및 모폴로지에 영향을 미치는 주요한 인자로 Cr 프리커서의 용해도에 주목하였다. 용해도는 ICP를 통해 측정하였다. Fig. 1에 용매(물) 1 L에 용해된 Cr 이온의 질량을 나타내었다. $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 는 용매 1 L에 Cr 이온이 84754.65 mg 용해되어 용해도가 가장 높았으며, CrCl_3 의 경우 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 의 약 1/2인 49264.42 mg의 Cr 이온이 용해되었다. 반면 CrF_3 의 경우는 1212.86 mg으로 대부분 용해되지 않고 CrF_3 의 형태로 남아있는 모습을 확인할 수 있었다.

Fig. 2는 액상법으로 합성된 시료의 입자 사이즈 및 모폴로지를 확인하기 위한 FE-SEM 이미지이다. (a), (b)는 각각 도핑하지 않은 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 와 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 를 프리커서로 사용하여 Cr을 도핑한 $\text{Li}_{4-x/3}\text{Ti}_{5-2x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.25$)의 모폴로지이다. 대략적인 입자 크기는 약 300 nm ~ 600 nm 정도로 비교적 균일한 입자가 고르게 분포됨을 확인할 수 있었다. (c), (d)는 CrCl_3 , CrF_3 를 Cr 프리커서로 합성한 $\text{Li}_{4-x/3}\text{Ti}_{5-2x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.25$)로서 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 를 이용하여 합성된 $\text{Li}_{4-x/3}\text{Ti}_{5-2x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.25$)에 비하여 입자사이즈가 크게 형성된 모습을 나타냈다. 용해도가 높을수록 입자 사이즈가 감소하는 경향을 보였다. 이러한 모폴로지는 전극 제작 시 구조적 안정성과 직결되기 때문에 활물질 합성에 있어 중요한 부분으로 고려되는데 모든 샘플에서 비교적 고른 입자사이즈를 나타내어 성능에 미치는 모폴로지 효과는 무시할 만한 수준으로 판단된다.

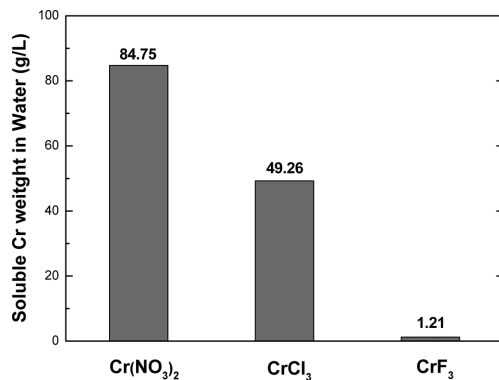


Fig. 1. Solubility of Cr precursor in Water.

Cr프리커서의 변화에 따른 시료의 구조적인 변화를 살펴보기 위하여 $2\theta = 10 \sim 70^\circ$ 의 범위에서 XRD를 측정하였다. Fig. 3 (a)는 첨가된 Cr의 프리커서 변화에 따른 시료의 XRD 결과이다. $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 와 CrCl_3 를 프리커서로 합성한 $\text{Li}_{4-x/3}\text{Ti}_{5-2x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.25$)은 18.4° , 35.6° , 43.3° , 57.3° , 62.8° 에서 각각 스피넬 구조의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (1 1 1), (3 1 1), (4 0 0), (3 3 3), (4 4 0)을 나타내어 단일 상으로 존재하는 것을 확인하였다. 반면 CrF_3 를 프리커서로 사용한 경우에는 rutile상의 TiO_2 peak이 관찰되었는데 이는 CrF_3 의 경우 물에 용해되지 않아서 모든 Cr 이온이 스피넬 구조에 들어

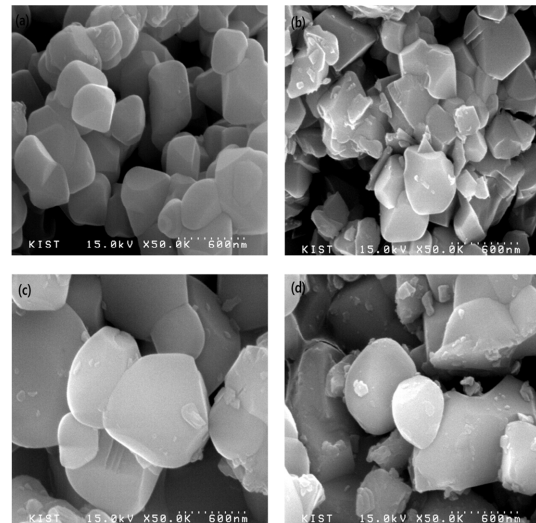


Fig. 2. SEM image of synthesized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0, x = 0.25$) (a) bare, (b) $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, (c) CrCl_3 , (d) CrF_3 .

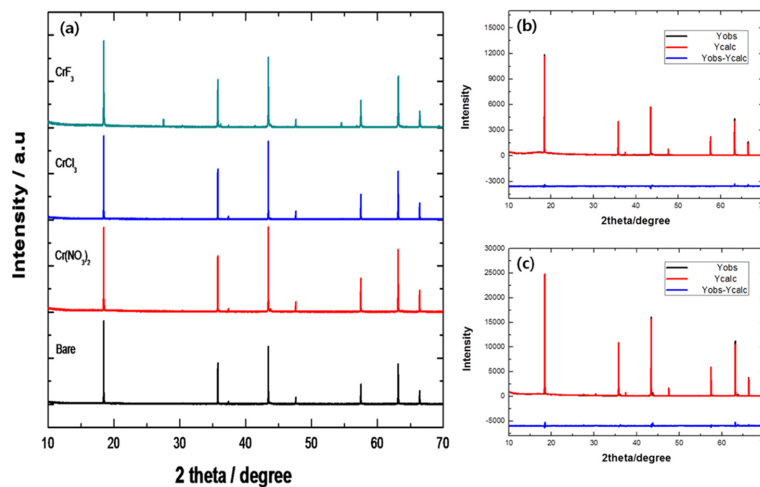


Fig. 3. (a) XRD pattern of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.25$), obtained by Reitveld refinement (b) Bare, (c) $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$.

가지 못하여 단일상을 형성하지 못한 것으로 판단된다. Fig. 3 (b),(c), Table 1은 도핑하지 않은 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 와 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$ 를 프리커서로 사용하여 Cr을 도핑한 $\text{Li}_{4-x/3}\text{Ti}_{5-2x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.25$) 샘플의 격자구조 분석을 위하여 Rietveld refinement를 수행한 결과이다. Cr 도핑된 $\text{Li}_{4-x/3}\text{Ti}_{5-2x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.25$) 샘플의 oxygen fractional coefficient가 Bare 샘플의 비해 0.265에서 0.263으로 감소하여 스피넬의 이상적인 위치인 0.25에 점차 가까워지는 모습을 보였다. 이는 Cr이 도핑되면서 산소이온이 새로운 위치로 움직여 왜곡된 산소의 격자구조가 정렬되는 것을 의미하는데, 일반적으로 이종금속을 도핑할 시에 구조적 disorder가 증가하는 것으로 알려진 것과는 상반되게 Cr의 도핑으로 구조의 disorder가 감소하는 이례적인 현상이 발견되었다. 이러한 결과는 충전 과정에서 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} \rightarrow \text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 로 환원 시에 일어나는 구조적 변화와 비슷한 모습이다. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 환원 시에 스피넬 구조에서 rock salt구조로 상전이가 발생하는데, 산소이온이 스피넬의 이상적인 산소 위치로 움직여 왜곡된 산소의 격자구조가 정렬되는 것으로 알려져 있다.²⁶⁾ 또 lattice parameter도 감소하였는데 이는 octahedral 구조에서 이온반경이 0.62 Å인 Cr^{3+} 가 0.61 Å인 두 개의 Ti^{4+} 와 0.76 Å인 하나의 Li^+ 을 대체하기 때문에 평균 이온 반경이 감소함에 따른 것으로 확인되었다.²⁷⁾

Cr 도핑에 의한 미세한 구조변화를 살펴보기 위해 high-flux 싱크로트론 빔을 이용해 EXAFS 분석을 진행하였다. Fig. 5와 Table 2에 각각 Ti K-edge EXAFS 데이터와 FEFF code²⁸⁾를 통해 fitting하여 얻은 구조 정보를 나타냈다. 두 개의 큰 peak가 약 1.5

와 2.5 Å에서 나타나는데, 각각 1NN Ti-O, Ti-Ti 결합을 의미하는데 Cr 도핑된 샘플의 경우 두 peak의 intensity가 증가하는 모습을 보였다. EXAFS intensity의 증가는 나노 스케일의 입자 크기 증가에 의한 coordination number의 증가, 혹은 구조적 disorder를 나타내는 debye-waller factor의 감소에 의한 것으로, 본 결과에서는 입자 크기가 수백 나노미터 이상이어서 coordination number의 변화는 미미하기 때문에 Cr 도핑을 통해 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 구조적 disorder의 감소한

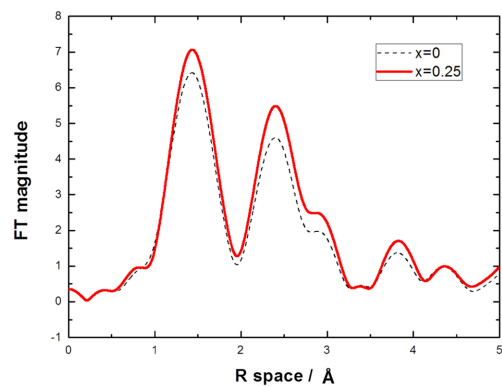


Fig. 4. Fourier transformed EXAFS spectra of Ti K-edge of $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ [$x = 0, 0.25$ (synthesized with $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$)].

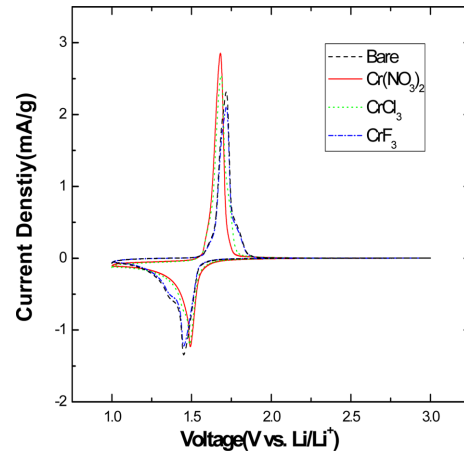


Fig. 5. CV curves of $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.25$) at 0.5 mV/s.

Table 1. Structural parameters $\text{Li}_{4-x/3}\text{Ti}_{5-2x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ [$x = 0, 0.25$ (synthesized with $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$)] obtained by Rietveld refinement

$\text{Li}_{4-x/3}\text{Ti}_{5-2x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$	$x = 0$	$x = 0.25$ (synthesized with $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$)
Lattice parameter/Å	8.358(0)	8.356(0)
Oxygen parameter/Å	0.265(0)	0.263(0)
Cal. Stoich	$\text{Li}_3[\text{LiTi}_5]\text{O}_{12}$	$\text{Li}_3[\text{Li}_{0.92}\text{Ti}_{4.83}\text{Cr}_{0.25}]\text{O}_{12}$
$R_{\text{wp}}/\%$	10.7	11.0
GOF	1.3	1.5

Table 2. Fine structure parameters obtained by curve fitting of Ti K-edge EXAFS spectra of $\text{Li}_{4-x/3}\text{Ti}_{5-2x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ [$x = 0, 0.25$ (synthesized with $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$)]

$\text{Li}_{4-x/3}\text{Ti}_{5-2x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$	Ti-O/Å			Ti-M/Å		
	CN	R/Å	$\sigma^2/\text{\AA}^2$	CN	R/Å	$\sigma^2/\text{\AA}^2$
$x = 0$	6	1.96	0.0178(3)	5	2.96	0.0142(8)
$x = 0.25$ (synthesized with $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$)	6	1.97	0.0162(1)	5	2.96	0.0127(2)

것으로 해석 할 수 있다. Fitting 결과를 심도있게 분석한 결과 Cr을 도핑함에 따라 Ti-O결합 길이가 증가하였고 Ti-Ti 결합 길이는 감소하는 모습을 보였다. Table 2에서 볼 수 있듯이 Ti-O 결합길이는 격자구조 내의 산소가 스피넬의 이상적인 위치로 이동함에 따라 Ti로부터 멀어짐으로써 증가한 것으로 보이며, Ti-Ti 결합길이는 격자상수의 감소에 의해 감소한 것으로 예상된다. 일반적으로 격자의 disorder가 감소함에 따라 Li 이온의 삽입/탈리가 촉진된다고 알려져 있다. Table 3은 GITT 기법을 이용하여 Li 이온의 확산도와 HMS를 이용하여 전기전도도를 측정된 결과이다. $\text{Li}_{4-x/3}\text{Ti}_{5-2x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0.25$)의 Li 이온 확산도는 Bare 샘플과 비교하여 약 30배 높은 결과를 나타냈고 전기 전도도 또한 향상된 모습을 보였다. 따라서 Cr 이온이 도핑되는 경우 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 구조적 disorder가 감소함에 따라 Li 이온의 확산도가 증가하게 되어 특히 높은 C-rate에서의 충/방전 과정에서 성능향상을 가져온 것으로 생각된다.

다양한 Cr 프리커서를 이용하여 합성된 $\text{Li}_{4-x/3}\text{Ti}_{5-2x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.25$) 전극의 전지성능을 분석하기 위해 순환전류법(Cyclic voltmetry) 및 정전류법(Galvanostatic method)으로 전기화학 실험을 실시하였다. Fig. 5의 CV 곡선에서는 산화환원반응, 즉, 리튬의 삽입/탈리 반응을 뜻하는 두 개의 peak이 있는데, 두 peak의 세기가 클수록, 해당전위에서 전기화학 반응에 따른 생성전류가 크다는 것을 의미한다. 또한 두 peak 사이의 간격이 좁을수록 충/방전시 발생하는 분극현상이 적은 것을 의미한다.²⁹⁾ CV 곡선을 보면 Cr 프리커서에 따라 두 peak 지점의 간격과 peak의 세기가 달라지는 것을 볼 수 있는데, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 가 두 peak지점의 간격이 가장 좁고 세기가 가장 크게 나타났다.

Fig. 6는 각각의 프리커서로 제조된 전극을 1.0~3.0 cut-off Voltage 하에서 정전류법 실험을 진행한 결과를 나타냈다. 이전 연구에서 Cr 이온의 도핑양이 $x = 0.25$ 보다 많아 지면 격자가 과도하게 압축이 될 뿐만 아니라 전기화학적 산화/환원반응의 유일한 반응물인 Ti^{4+} 의 감소로 인하여 Li 이온의 확산도가 감소하기 시작

하고 전지 성능의 저하로 이어짐이 확인되었다.¹²⁾ Fig. 6(a)는 0.5C에서의 충/방전 그래프를 나타낸다. 모든 샘플에서 1.5 V 부근에서의 평탄구간을 보여주고 있는데, 이는 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 two-phase reaction에 의한 것으로 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 를 프리커서로 이용하여 제조된 전극의 충/방전 그래프의 전압 차이가 가장 작은 것을 알 수 있다. 이는 입자 사이즈가 적어 리튬 이온 확산도가 증가함에 따라 분극현상이 감소한 것으로 보인다.

Fig. 6(b)에는 0.5C, 1C, 5C, 10C의 C-rate로 10cycle씩 충/방전 실험을 실시한 방전용량 그래프를 나타내었다. $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 를 프리커서로부터 제조된 전극이 0.5C에서 170 mAh/g, 10C에서는 130 mAh/g로 가장 우수한 성능을 나타냈으며 Bare $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 와 비교하여 약 2배 높은 용량을 나타냈다. 이와 더불어 C-rate 증가에 따른 용량 감소폭 또한 가장 작은 것으로 나타났다. 반면 CrCl_3 을 이용하여 제작된 전극은 낮은 C-rate에서는 Bare $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 와 비슷한 성능을 나타내었으나 높은 C-rate에서는 더 우수한 성능을 보였고, CrF_3 를 이용하여 제작된 전극은 가장 낮은 용량과 더불어 감소폭 또한 가장 큰 것으로 나타났다. 따라서 Fig. 1에서 확인되었던 용해도의 차이가 최종적으

Table 3. Li-ion diffusion coefficient and electronic conductivity of $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-2x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ [$x = 0, 0.25$ (synthesized with $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$)]

$\text{Li}_{4-x/3}\text{Ti}_{5-2x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$	Li ion diffusion coefficient ($\text{Log } D_{\text{Li}^+}/\text{cm}^2\text{s}^{-1}$)	Conductivity(Scm^{-1})
$x = 0$	2.11×10^{-13}	No detected
$x = 0.25$ (synthesized with $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$)	8.47×10^{-8}	9.73×10^{-7}

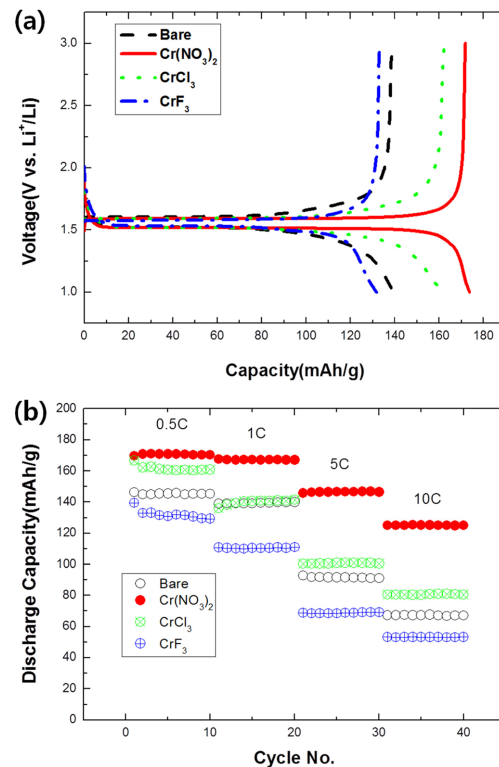


Fig. 6. (a) Charge and discharge Curves at 0.5 C (1st cycle) and (b) Rate capability of $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0.25$).

로 전지성능에 직접적으로 영향을 미침을 확인할 수 있었다. 이는 프리커서의 용해도가 낮은 경우 TiO_2 가 Cr이온과 균일하게 반응하지 못하여 단일상의 스피넬 구조를 형성하지 못하고 여분의 TiO_2 가 존재하게 되는데 이로 인하여 원하는 단일상의 물질을 합성하기 어렵다. 반면 프리커서의 용해도가 높을수록 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 와 균일한 화합물을 형성하여 단일상의 스피넬 구조형성과 더불어 높은 전자전도도 개선특성을 얻을 수 있기 때문에 성능이 크게 개선됨을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구는 Cr 프리커서의 용해도가 최종적으로 Cr-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 전지 성능에 미치는 영향을 파악하기 위하여 다양한 Cr 프리커서를 이용한 $\text{Li}_{4-x/3}\text{Ti}_{5-2x}\text{Cr}_x\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.25$)의 합성과 전지 특성 평가를 실시하였다. 용해도가 가장 높은 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 로 합성한 전극의 경우 10C에서 145 mAh/g으로 가장 높은 용량을 보였으며 C-rate에 따른 감소폭도 가장 작은 것으로 나타났다. 반면 용해도가 가장 낮은 CrF_3 로 합성한 전극의 경우 10C에서 Bare $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 보다도 오히려 낮은 용량을 보여 주었으며 C-rate에 따른 용량 감소폭도 가장 큰 것으로 나타났다. XRD 측정 결과 용해도가 높을수록 스피넬 구조 단일상으로 매우 균일하게 도핑되기 때문에 bare 전극 대비 크게 개선된 성능을 확인할 수 있었다. 따라서 전자전도도 개선을 위해 이중원소가 도핑된 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 합성시 도판트 프리커서의 용해도는 매우 중요하게 고려되어야 할 인자이며, 이를 바탕으로 적절한 프리커서의 선정을 통해 전지 특성을 크게 개선시킬 수 있다는 점을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)의 지원으로 수행되었음.

References

1. R. Marom, S. F. Amalraj, N. Leifer, D. Jacob, and D. Aurbach, 'A review of advanced and practical lithium battery materials', *J. of Mater. Chem.*, **21**, 9938 (2011).
2. V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, and D. Aurbach, 'Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review', *Energy & Environmental Science*, **4**, 9, 3243 (2011).
3. E. Hosono, T. Kudo, I. Honma, H. Matsuda, and H. Zhou, 'Synthesis of single crystalline spinel LiMn_2O_4 nanowires for a lithium ion battery with high power density', *Nano lett.*, **9**, 1045 (2009).
4. T. Ohzuku, and Y. Makimura, 'Layered Lithium Insertion Material of $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$: A Possible Alternative to LiCoO_2 for Advanced Lithium-Ion Batteries', *Chemistry Lett.*, **8**, 744 (2001).
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. of the Electrochem. Soc.*, **142**, 1431 (1995).
6. W. Lu, I. Belharouak, J. Liu, and K. Amine, 'Electrochemical and Thermal Investigation of $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ Spinel', *J. of The Electrochem. Soc.*, **154**, A114 (2007).
7. A. Prakash, P. Manikandan, K. Ramesha, M. Sathiy, J. Tarascon, and A. Shukla, 'Solution-combustion synthesized nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as high-rate performance Li-ion battery anode', *Chemistry of Materials*, **22**, 2857 (2010).
8. L. Zhao, Y. S. Hu, H. Li, Z. Wang, and L. Chen, 'Porous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Coated with N-Doped Carbon from Ionic Liquids for Lilon Batteries', *Advanced Materials*, **23**, 1385 (2011).
9. Y. J. Hao, Q.-Y. Lai, J. Z. Lu, and X. Y. Ji, 'Effects of dopant on the electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode materials', *Ionics*, **13**, 369 (2007).
10. S. Ji, J. Zhang, W. Wang, Y. Huang, Z. Feng, Z. Zhang, and Z. Tang, 'Preparation and effects of Mg-doping on the electrochemical properties of spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material for lithium ion battery', *Materials chemistry and physics*, **123**, 510 (2010).
11. D. Capsoni, M. Bini, V. Massarotti, P. Mustarelli, S. Ferrari, G. Chiodelli, M. C. Mozzati, and P. Galinetto, 'Cr and Ni doping of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: cation distribution and functional properties', *The Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 19664 (2009).
12. H. Song, S. W. Yun, H. H. Chun, M. G. Kim, K. Y. Chung, H. S. Kim, B. W. Cho, and Y. T. Kim, 'Anomalous decrease in structural disorder due to charge redistribution in Cr-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ negative-electrode materials for high-rate Li-ion batteries', *Energy & Environmental Science*, **5**, 9903 (2012).
13. K. Zaghib, M. Armand, and M. Gauthier, 'Electrochemistry of Anodes in Solid-State Li-Ion Polymer Batteries', *J. of the Electrochem. Soc.*, **145**, 3135 (1998).
14. 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*, **144**, 185 (2001).
15. J. B. Kim, D. J. Kim, K. Y. Chung, D. Byun, and B. W. Cho, 'Research on carbon-coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ material for lithium ion batteries', *Physica Scripta*, 2010, 014026 (2010).
16. Y. Hao, Q.-Y. Lai, D. Liu, Z.-U. Xu, and X. Ji, 'Synthesis by citric acid sol-gel method and electrochemical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium-ion battery', *Mat. Chem. and Phys.*, **94**, 382, (2005).
17. C.-M. Shen, X.-G. Zhang, Y.-K. Zhou, and H.-L. Li,

- 'Preparation and characterization of nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ by sol-gel method', *Mat. chem. and phys.*, **78**, 437 (2003).
18. Y. Li, G. Pan, J. Liu, and X. Gao, 'Preparation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanorods as anode materials for lithium-ion batteries', *J. of the Electrochem. Soc.*, **156**, A495 (2009).
 19. Prakash, P. Manikandan, K. Ramesha, M. Sathiya, J. Tarascon, and A. Shukla, 'Solution-combustion synthesized nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as high-rate performance Li-ion battery anode', *Chem. of Mat.*, **22**, 2857 (2010).
 20. D. Jugović, and D. Uskoković, 'A review of recent developments in the synthesis procedures of lithium iron phosphate powders', *J. of Power Sources*, **190**, 538 (2009).
 21. M. M. Doeff, Y. Hu, F. McLarnon, and R. Kostecki, 'Effect of surface carbon structure on the electrochemical performance of LiFePO_4 ', *Electrochemical and solid-state lett.*, **6**, A207 (2003).
 22. H. Y. Xu, H. Wang, Z. Q. Song, Y. W. Wang, H. Yan, and M. Yoshimura, 'Novel chemical method for synthesis of LiV_3O_8 nanorods as cathode materials for lithium ion batteries', *Electrochimica Acta*, **49**, 349 (2004).
 23. V. Murugan, T. Muraliganth, and A. Manthiram, 'Comparison of microwave assisted solvothermal and hydrothermal syntheses of LiFePO_4/C nanocomposite cathodes for lithium ion batteries', *The J. of Phys. Chem. C*, **112**, 14665 (2008).
 24. Ahn, S. H. Oh, J. H. Kim, B. W. Cho, and H. S. Kim, 'The effect of vanadium precursors on the electrochemical performance of $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ as an anode material for Li-ion batteries', *J. of Electroceramics*, **32**, 390 (2014).
 25. M. Kalbè, M. Zúkalov & L. Kavan, 'Phase-pure nanocrystalline $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for a lithium-ion battery', *J. of Solid State Electrochem.*, **8**, 2 (2003).
 26. 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. of the Electrochem. Soc.*, **142**, 1431 (1995).
 27. R. T. Shannon and C. Prewitt, 'Revised values of effective ionic radii', *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chem.*, **26**, 1046 (1970).
 28. J. J. Rehr, R. C. Albers, 'Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure', *Reviews of Modern Phys.*, **72**, 621 (2000).
 29. 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. of Power Sources*, **81**, 300 (1999).