

초고압 합성기를 이용한 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 나노입자 제조 및 물성 분석

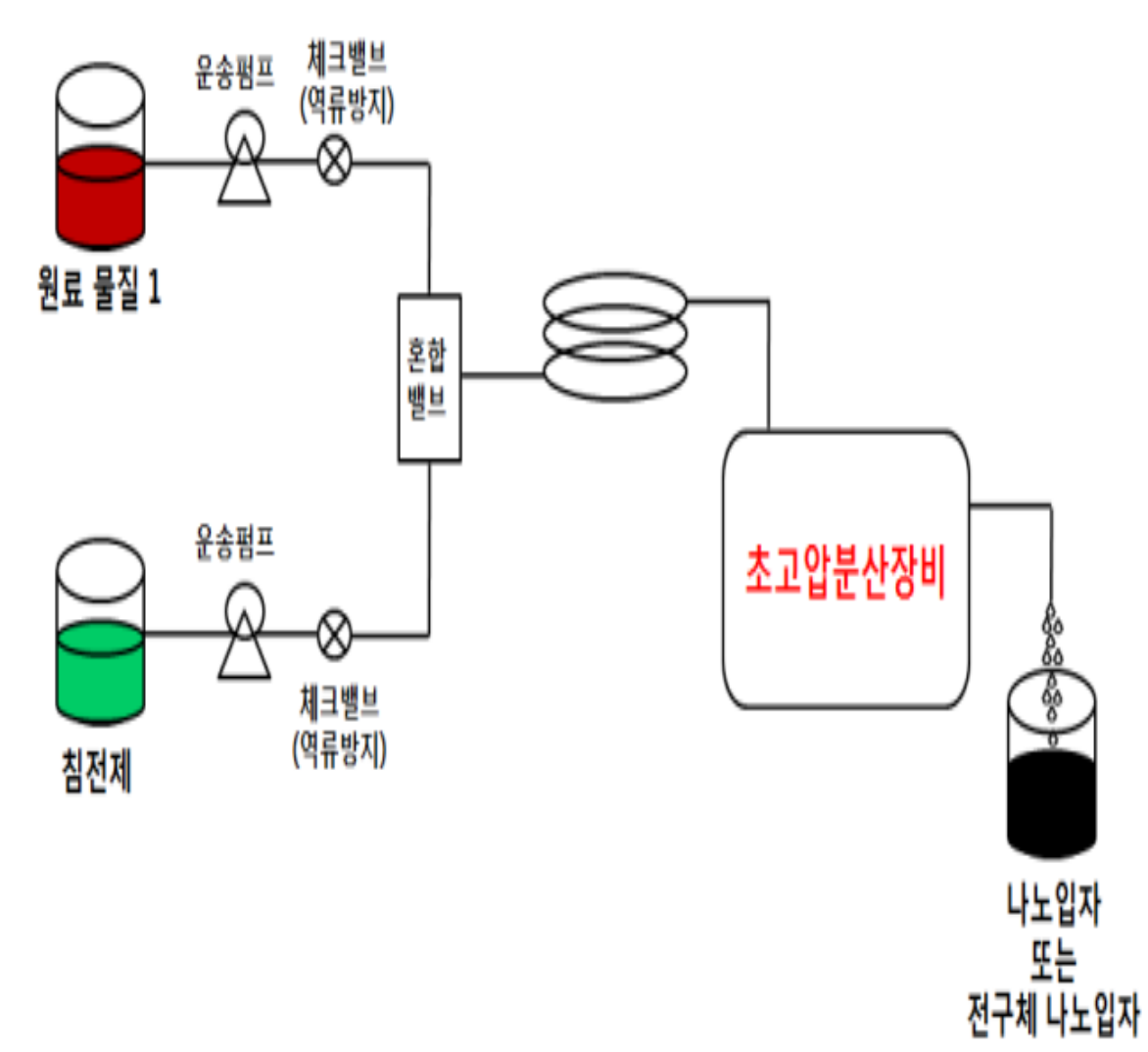
조완택, 지성화, 박종범, 노종호, 유보견, 김현효
 (주) 일신오토클레이브
 (jowt@suflex.com)

1. Introduction

- 리튬 이차전지의 음극활 물질은 주로 흑연계가 사용되어 왔으나, 충/방전 시 낮은 전압에서 비가역 반응으로 작용하는 SEI (Solid Electrolyte Interface)가 생기게 되고, 리튬이온의 느린 흡장 속도가 문제가 되고 있다. 또한, 중대형 이차전지 응용을 위하여 충전 속도를 높이면 리튬이온이 흑연 층상 구조 안으로 안착되는 것이 아니라 리튬 금속 형태로 석출되어 전지의 안전성을 크게 위협함에 따라 비흑연계 신규 소재개발이 필요하다.
- 이차전지의 안전성 향상을 위해 음극활 물질로 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)가 검토되고 있다. LTO는 저가이며, 스피넬 구조로 3차원적 Li 확산경로를 가져 고입출력 특성을 보이고, 높은 반응 전위(~1.5V)를 가지므로 SEI가 분해되면서 생기는 발열반응을 피할 수 있고, 충방전에 따른 부피 변화가 없는 결정학적 특성으로 안전성이 높고 장수명의 특징이 있다.
- 초고압 균질기를 이용할 경우, 기존의 공동 침전 방법보다 공정시간을 획기적으로 단축하고, 높은 에너지에 의해 핵생성 속도를 가속화시킴에 따라 금속산화물 음극 소재의 입자 크기 감소 및 균질화 효과를 나타내며, 이로 인한 전극의 가역용량, 출력 및 사이클링 특성 향상을 기대 할 수 있다.
- 본 연구에서는 초고압 균질기를 이용해 리튬 이차전지의 음극활 물질인 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)를 제조하는 실험을 진행하였다. 실험은 Li와 Ti의 최적 함량을 알아보기 위해 Li 몰비를 변화시켰고, 소성온도에 따른 입자 사이즈를 알아 보았다.

2. Experimental

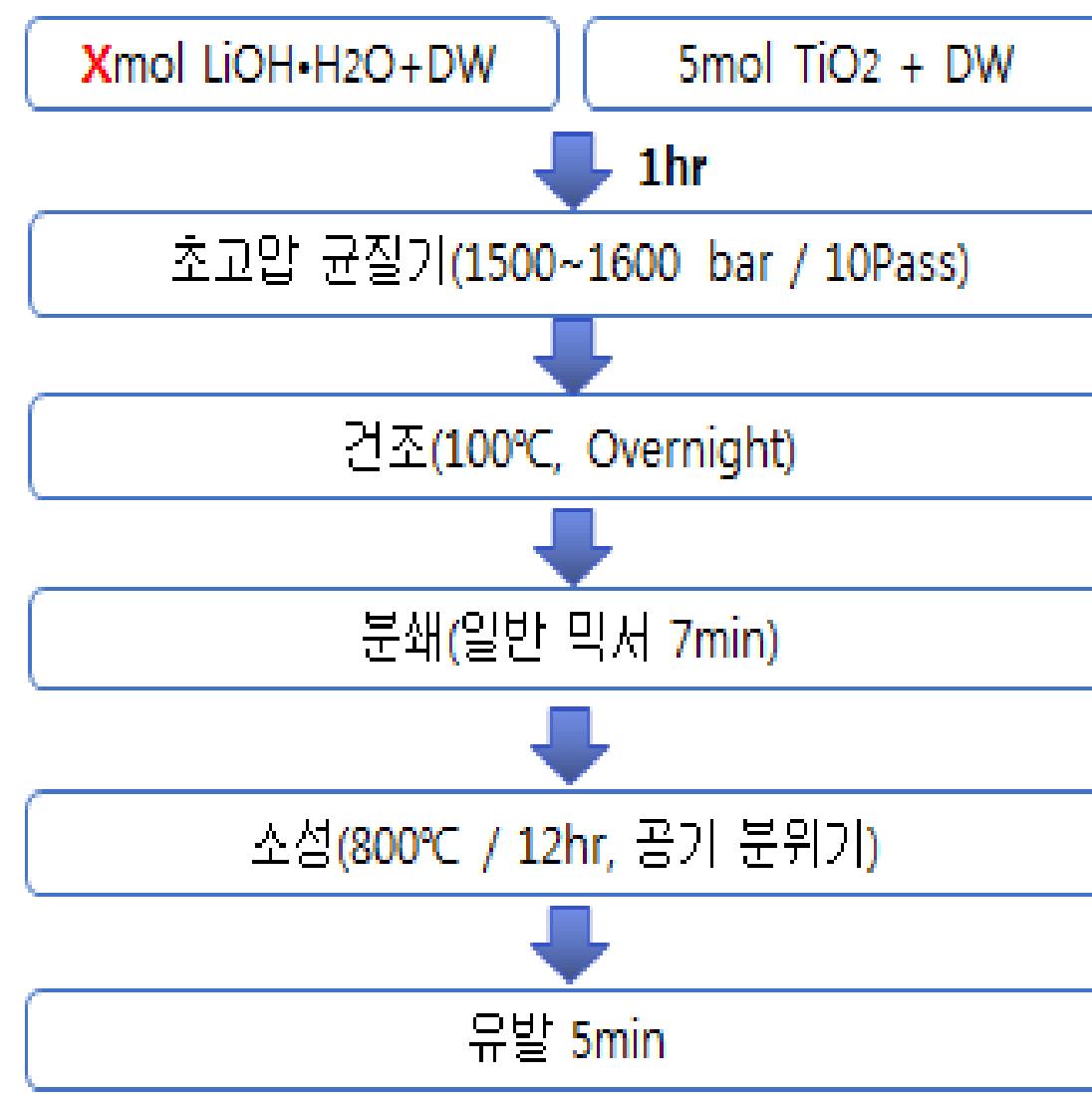
초고압균질기를 이용한 나노입자 제조 시스템



실험 조건 및 분석

- 실험 조건**
- 시료 : $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$
 - Li 몰비 : 4~9, Ti 몰비 : 5 (고정)
 - 고형분 함량 : 10%
 - 균질기 압력 : 1000bar, 1500bar
 - 건조 온도 및 시간 : 100 °C, 24시간
 - 소성 온도 및 시간 : 800 °C, 12시간
- 분석**
- XRD 분석
 - SEM 분석

LTO 제조 실험 절차



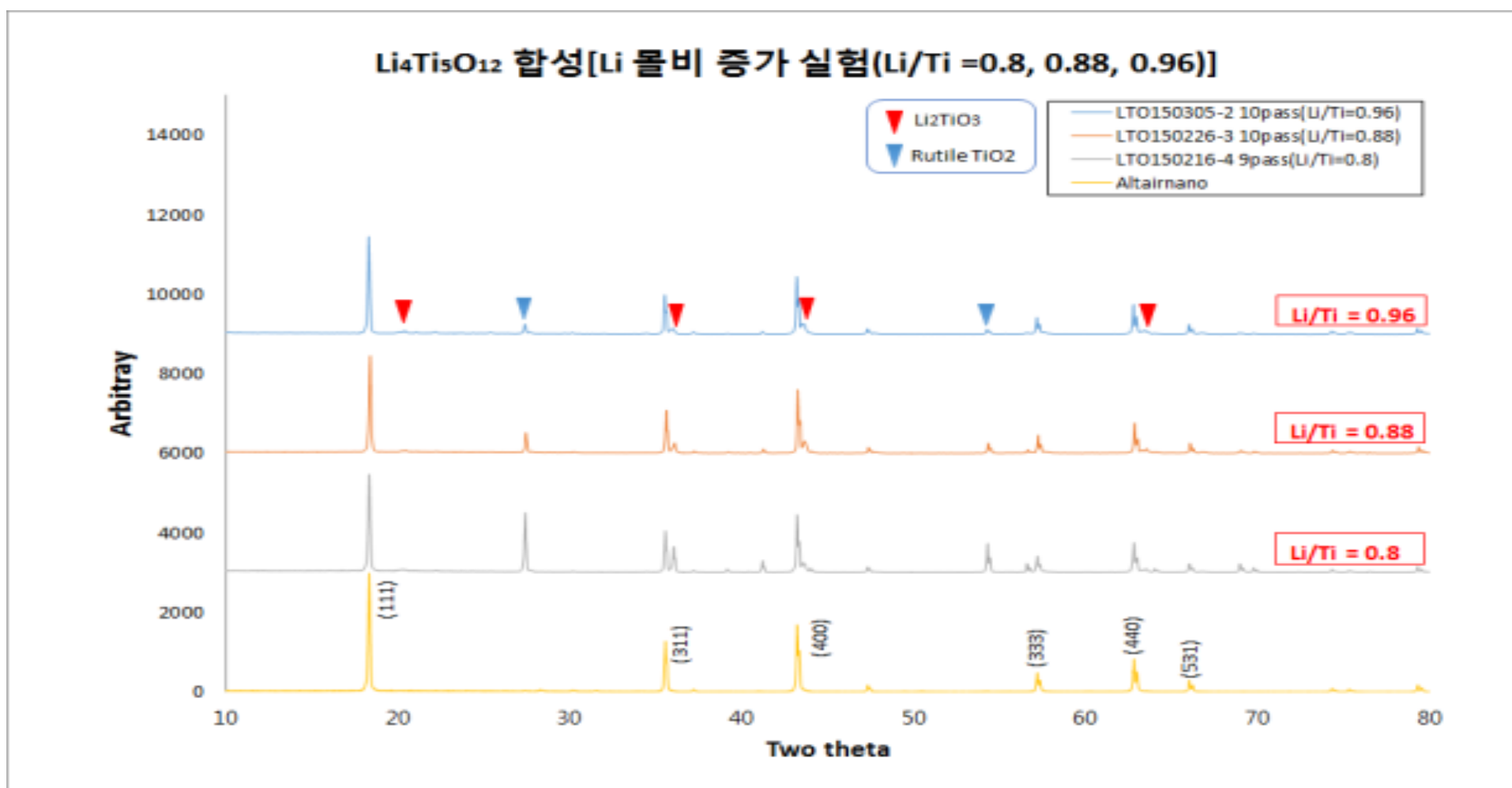
실험 장치(pilot & plant scale)



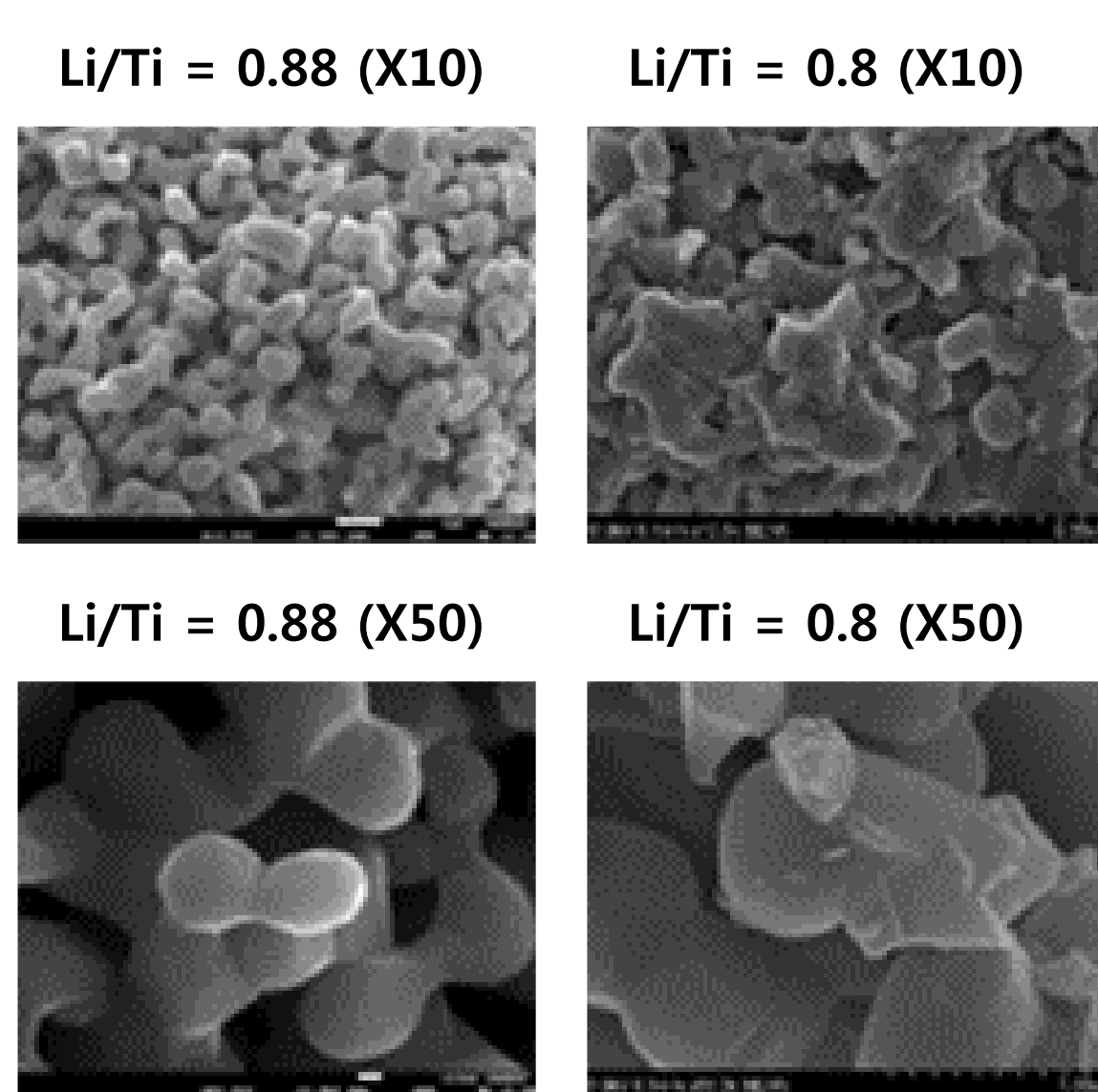
3. Results & Discussion

Li/Ti 몰비에 따른 1차 실험

XRD 분석

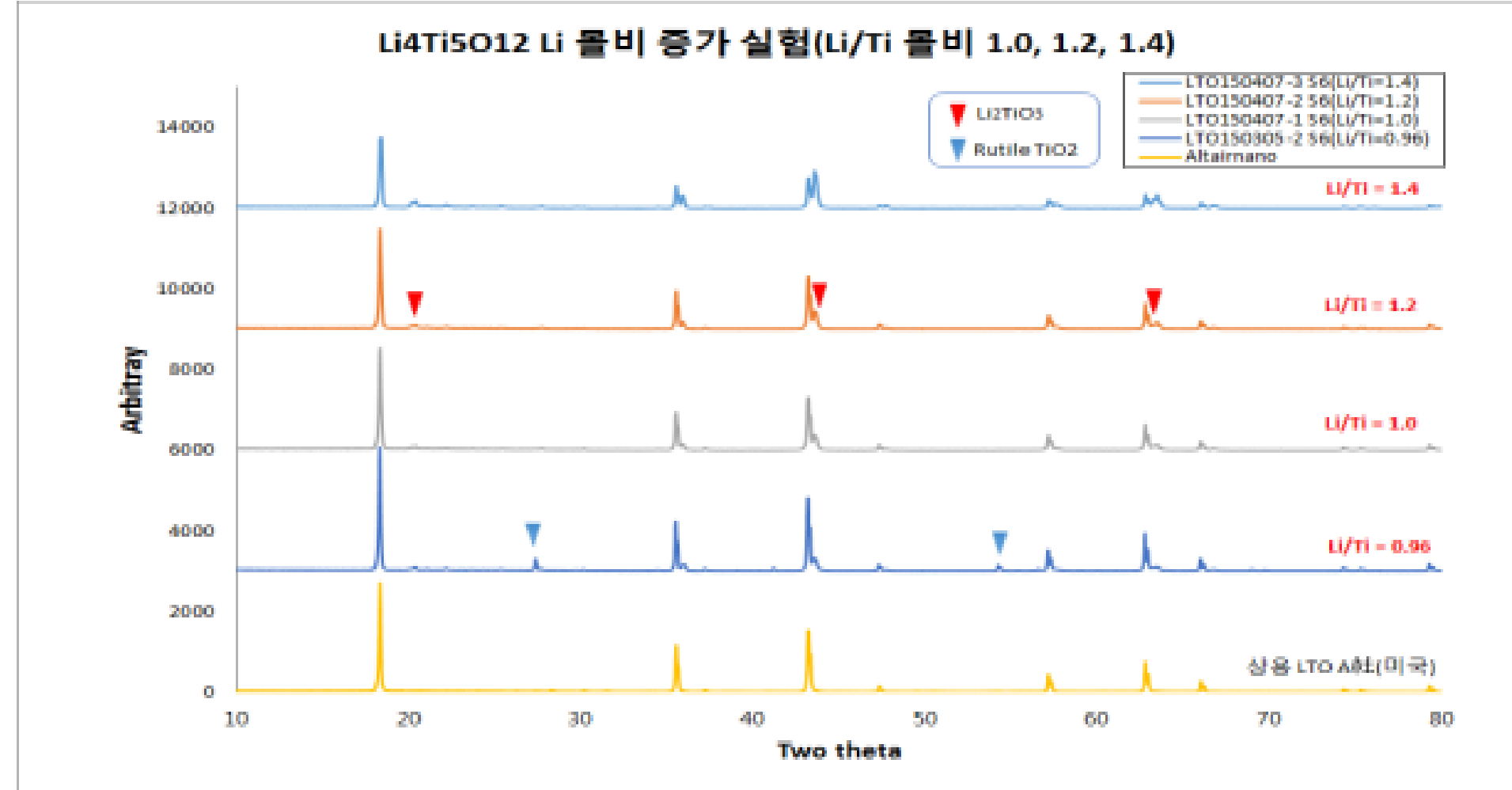


SEM 분석

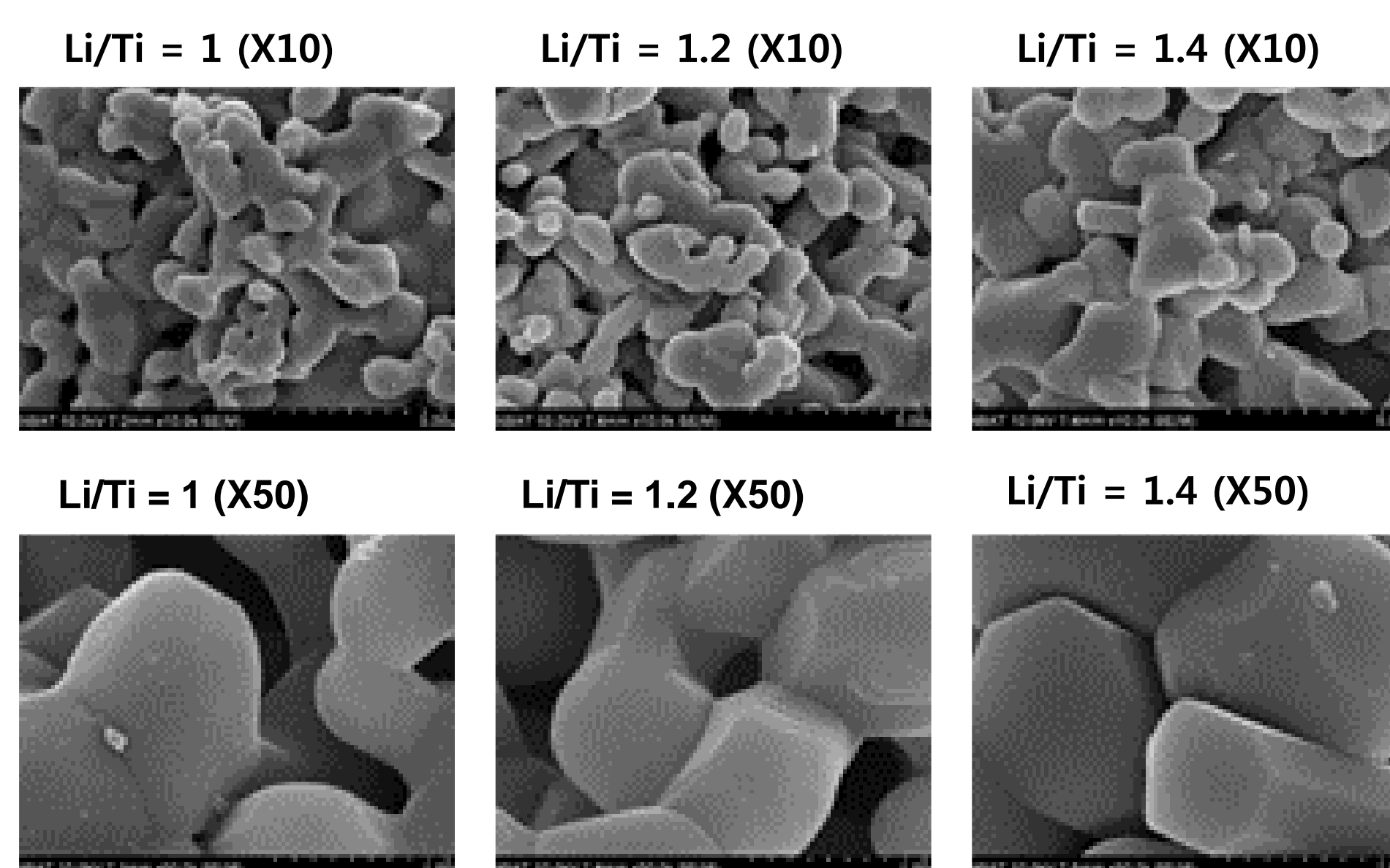


Li/Ti 몰비에 따른 2차 실험

XRD 분석

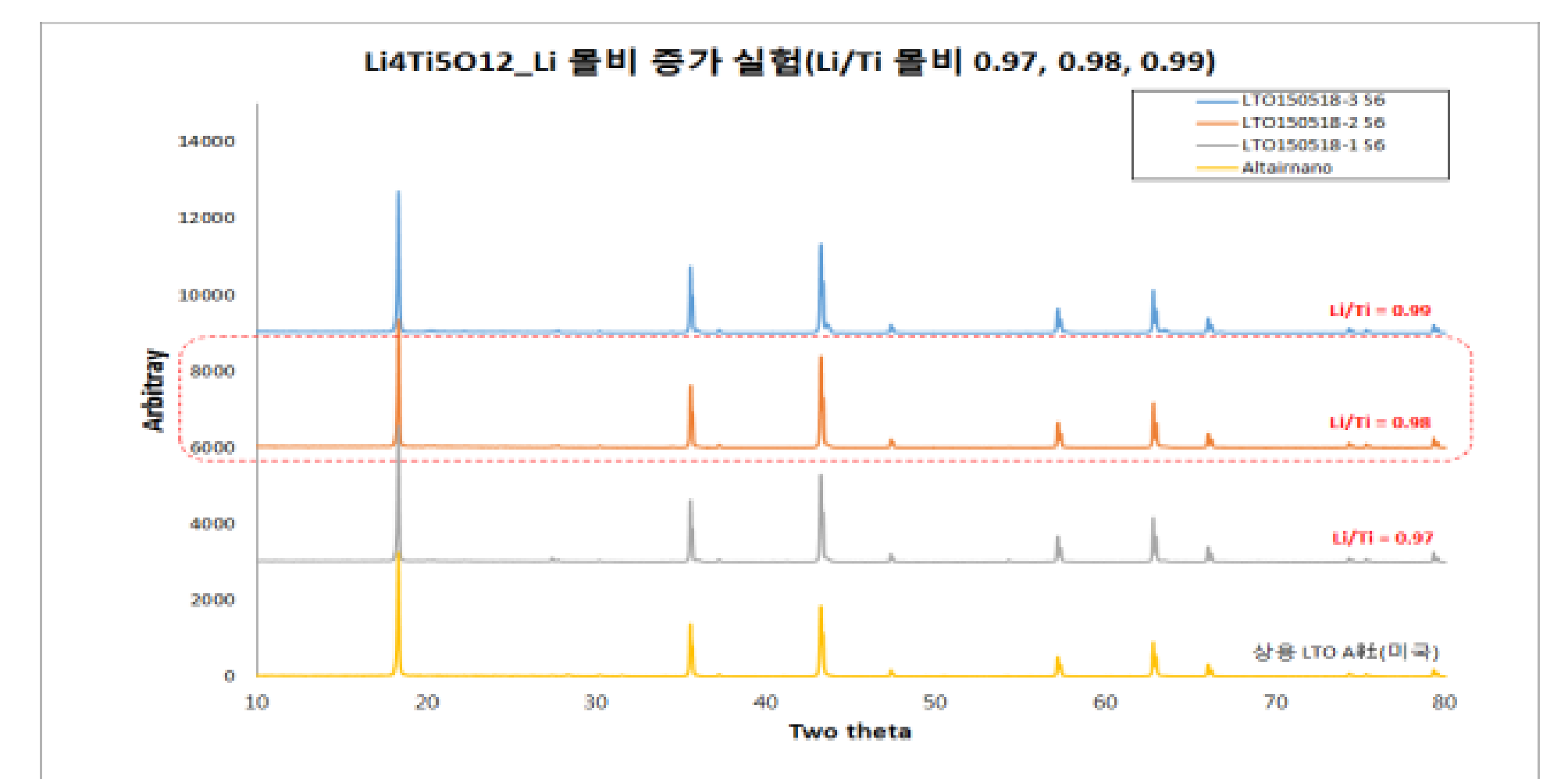


SEM 분석



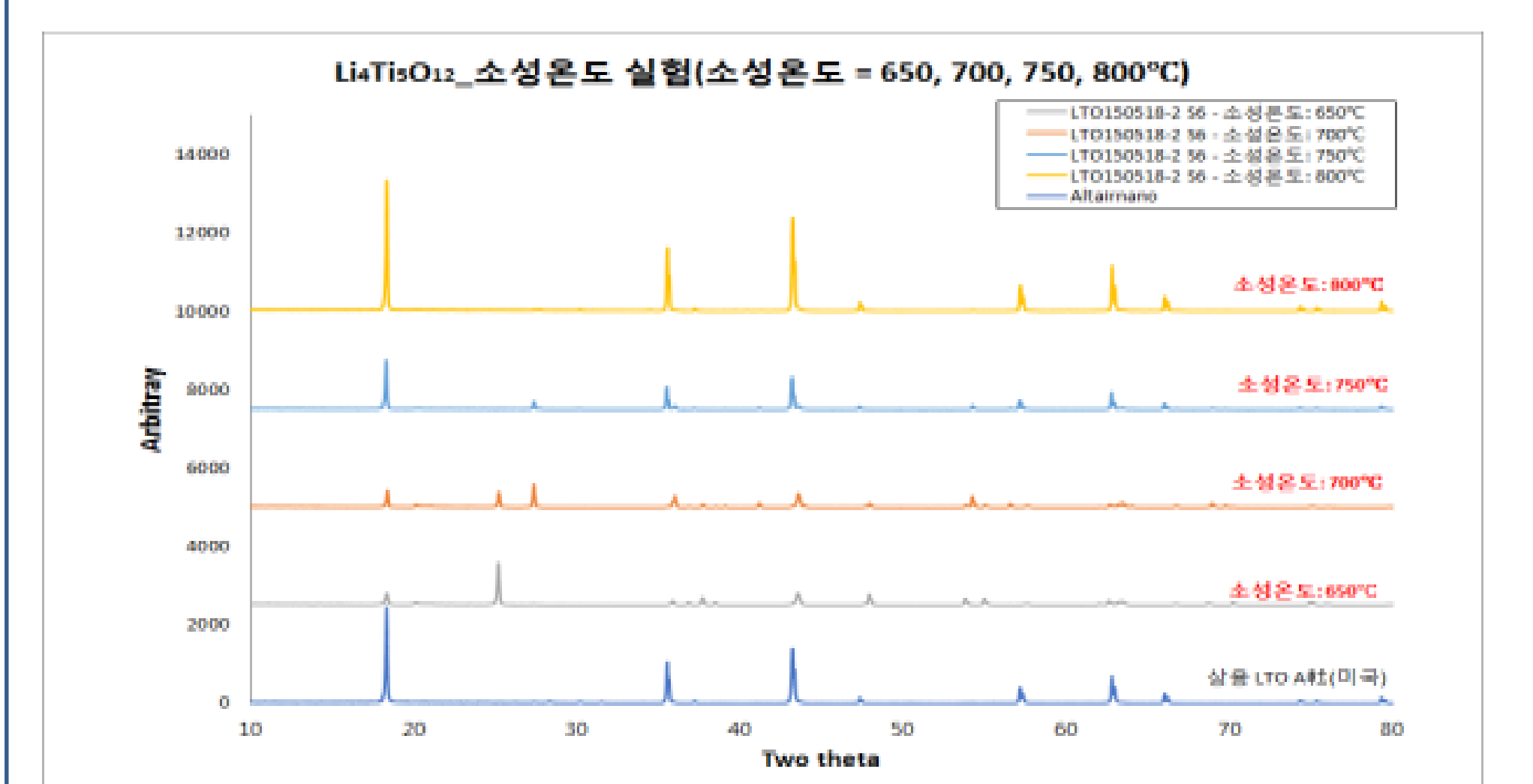
Li/Ti 몰비에 따른 3차 실험

XRD 분석

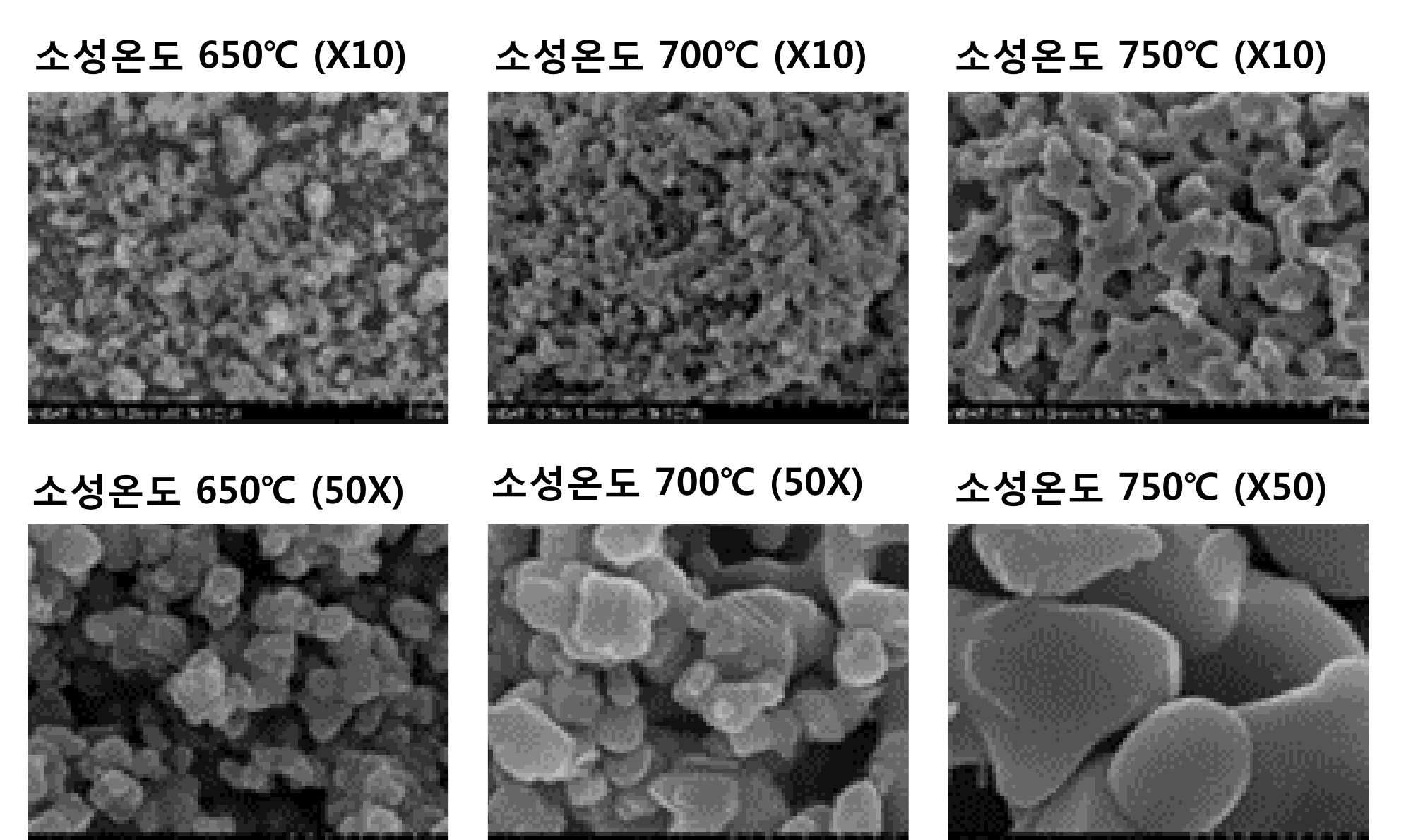


소성온도에 따른 실험

XRD 분석



SEM 분석



4. Conclusion

- ❖ XRD 분석 결과, Li 몰비 증가에 따라 Rutile 상의 TiO_2 와 충/방전 시 비활성 물질인 Li_2TiO_3 의 결정 Intensity가 감소하는 현상 확인하였다.
- Li 몰비 4.8~5 mol(과량비 1mol) 사이 일 때 Rutile 상의 TiO_2 intensity는 없어짐을 확인하였다.
- ❖ 충/방전 시 비활성 물질인 Li_2TiO_3 는 Li 몰비가 5에서 7로 증가 시 2θ값 20, 43, 64에서 Li_2TiO_3 의 intensity가 증가되는 현상 관찰하였다.
- ❖ 초고압 합성기의 습식법에 적절한 Li 몰비는 4.8~5 mol로 판단되며, 이상의 범위 내에 Li 몰비 Fine tuning 실험을 통해 최적화 실험 진행하였다.
- ❖ Li 몰비 Fine Tuning 실험 XRD 분석 결과, Li 몰비 4.9에서 Pure 한 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 제조할 수 있음을 검증하였으며, 소성 온도의 경우, 750°C 이하에서는 LTO 제조가 불가능함을 검증하였으며, 소성 온도 증가에 따라 입자가 성장함을 확인하였다.