

초고압 합성법으로 제조한 리튬이온전지 음극활물질 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 전기화학적 특성

지성화^{1,2} · 조완택¹ · 김현효¹ · 김효진^{2†}

¹(주)일신오토클레이브, ²충남대학교 공과대학 신소재공학과

Electrochemical Performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Particles Manufactured Using High Pressure Synthesis Process for Lithium Ion Battery

Sung Hwa Ji^{1,2}, Wan Taek Jo¹, Hyun Hyo Kim¹ and Hyojin Kim^{2†}

¹Department of Research & Development, ILSHINAUTOCLAVE Co., Daejeon 34026, Republic of Korea

²Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea

(Received February 1, 2018 : Revised May 23, 2018 : Accepted May 24, 2018)

Abstract Using a high pressure homonizer, we report on the electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) particles manufactured as anode active material for lithium ion battery. High-pressure synthesis processing is performed under conditions in which the mole fraction of Li/Ti is 0.9, the synthesis pressure is 2,000 bar and the numbers of passings-through are 5, 7 and 10. The observed X-ray diffraction patterns show that pure LTO is manufactured when the number of passings-through is 10. It is found from scanning electron microscopy analysis that the average size of synthesized particles decreases as the number of passings-through increases. LiCoO_2 -based active cathode materials are used to fabricate several coin half/full cells and their battery characteristics such as lifetime, rate capability and charge transfer resistance are then estimated, revealing quite good electrochemical performance of the LTO particles as an effective anode active material for lithium secondary batteries.

Key words lithium ion battery, anode active material, metal oxide, high pressure homogenizer, continuous manufacturing system.

1. 서 론

리튬이온 이차전지는 일회용의 일차전지와 달리 재사용이 가능한 전지이며, 기존의 이차전지에 비해 높은 출력과 우수한 충방전 성능을 나타내기 때문에 주로 휴대폰, 노트북 등의 모바일 정보통신 기기의 전원에 사용된다. 최근에는 전기자동차(EV)와 하이브리드 전기자동차(HEV) 같은 차량 및 전동 장치 등에 필요한 환경 친화적 에너지원으로서 중대형 리튬이온전지가 많은 주목을 받고 있는데, 중대형 전지는 소형 전지와 달리 높은 에너지 밀도와 용량이 요구된다.¹⁾ 리튬이온전지의 음극

활물질은 인조흑연계, 천연흑연계, 저결정성 탄소계 및 금속계로 구분된다. 지금까지는 탄소계 물질인 흑연계가 주로 사용되었는데, 구조적으로 리튬이온이 탄소층 사이로 가역적인 삽입과 탈리가 일어나는 반응 메커니즘을 갖추고 있기 때문에 우수한 순환주기 특성을 나타낸다. 흑연계의 이론 용량(Li_1C_6 기준)은 372 mAh/g으로 현재 사용 중인 흑연 소재들은 95%에 가까운 용량 이용률을 나타내기 때문에 더 이상의 용량 증가를 기대하기 어렵다. 그리고 탄소계 음극활물질은 초기 충방전 과정(활성화 과정)에서 음극활물질의 표면에 고체 전해질 계면(solid electrolyte interface: SEI) 층(layer)이 형성되는데,

[†]Corresponding author

E-Mail : hyojkim@cnu.ac.kr (H. Kim, CNU)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

그것으로 인해 초기 비가역 반응이 유발되어 리튬 이온의 흡착 속도가 느려지는 단점과 더불어 지속적인 충방전 과정에서 SEI 층의 붕괴 및 재생 과정에서 전해액이 고갈되어 전지 용량이 감소하는 문제점을 가지고 있다.²⁻⁴⁾ 이런 단점을 보완하기 위해 신규 고용량 음극재료로 금속 및 금속 합금 Si(4,212 mAh/g), Sn(990 mAh/g), Ge(1,624 mAh/g)계의 연구가 진행되고 있으나, 리튬 이온 출입에 의한 결정 격자의 팽창 및 수축에서 유발되는 큰 부피 변화로 인해 전극이 파괴되는 문제점이 나타난다.

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (이하 LTO)는 기존 탄소계나 금속계와 달리 안전성 향상을 위해 검토되고 있다. LTO는 가격이 저렴하고, 스피넬 구조를 가짐으로써 3차원적으로 Li 이온의 확산 경로를 가지며, 높은 입출력 특성을 보인다. 또한 SEI 층을 형성하지 않는 비교적 높은 반응 전위(-1.5 V)를 가지므로 SEI 층이 분해되면서 생기는 발열 반응을 피할 수 있고, 충방전에 따른 부피 변화가 없는 결정학적 특성을 나타낸다. 그러므로 LTO는 긴 수명과 높은 입출력을 요구하는 중대형 전지의 음극 소재로 적극적으로 검토되고 있는 상황이다.⁵⁾ 사실상 LTO는 여러 장점들을 갖추고 있지만, 낮은 전도성이나 방전 속도 특성의 문제점도 있다. 이런 문제점들을 해결하기 위해 원자기가 다른 금속 이온 또는 전도성 소재를 첨가하거나 환원 분위기에서 열처리하는 등의 공정 개선이 시도되고 있다.⁶⁻¹²⁾ 이런 음극활물질로서 LTO의 합성에서 중요한 것은 균일한 나노 크기로 제조하는 것인데, 이것은 전기 전도성 및 전하 이동성을 향상시킨다.^{13,14)}

기존의 음극활물질 제조법으로는 물리적 방법으로 고상합성법과 볼-밀법이 있고, 화학적 방법으로 졸-겔법, 공동침전법 그리고 수열합성법이 있다. 물리적 방법은 대량 생산이 용이하지만, 입자 크기를 줄이는 데 있어서 한계가 있고 크기 분포도 불균일하다. 화학적 방법의 경우에는 입자 크기 분포를 균일하게 할 수 있으나, 대량 생산에 어려움을 가지고 있다. 이런 상황에서 매우 높은 압력을 이용하는 초고압 합성법을 활용하면 침전제를 첨가하지 않은 상태에서 균일한 나노 크기 입자를 대량으로 제조할 수 있다.

본 논문에서는 위에서 언급한 음극활물질인 LTO 소재를 초고압 합성법을 이용하여 균일한 나노 입자 형태로 제조하였다. XRD와 SEM 분석을 통해 제조된 LTO 나노 입자의 결정상 및 구조적 특성을 확인한 다음에 코인 형태의 반쪽/완전 전지를 제작하여 전기화학적 특성을 체계적으로 조사하였다. 여기서 우리는 초고압 합성법을 이용하여 제조된 LTO 나노 입자가 꽤 좋은 전기화학적 성능을 나타내는 리튬이온전지의 음극활물질용 소재로서 유망하다는 점을 제시할 것이다.

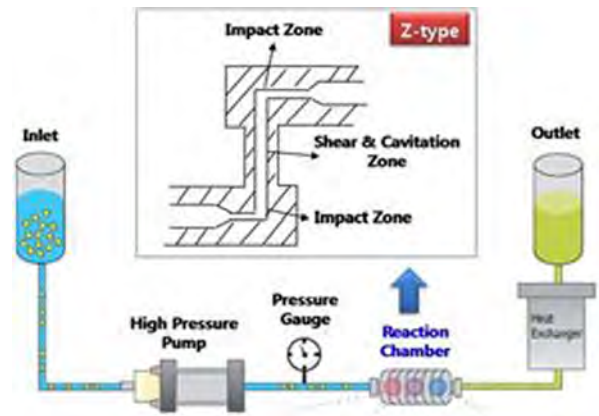


Fig. 1. Schematic diagram of the ultra-high pressure homogenizer with reaction chamber.

2. 실험 방법

본 연구에서 LTO 나노 입자의 합성은 소형 초고압 균질기를 사용하여 이루어졌는데, 여기서 고압 균질기의 모식도를 Fig. 1에 나타내었으며 초고압 합성은 내경 75 μm 의 Z형 미세 구멍을 통과시킴으로써 달성되었다. 출발 원료로서는 대정화금(Daejung Chemical)에서 구입한 수산화리튬 수용액($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, 98%)과 시그마 알드리치(Sigma-Aldrich)에서 구입한 이산화티타늄(TiO_2 , 98%)을 사용하였다. 음극활물질 나노입자 합성 과정 중에 분산제나 산화제는 전혀 사용하지 않았다.

LTO 나노 입자는 다음과 같은 절차를 거쳐 합성되었다. 먼저 4.5몰의 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 5몰의 TiO_2 를 10%의 비율로 혼합한 수용액을 1분 동안 교반함으로써 현탁액을 얻었다. 이렇게 얻어진 현탁액은 초고압 균질기를 이용하여 2,000 bar의 고압에서 균질화 과정을 거쳤는데, 미세 구멍의 통과 횟수를 5, 7, 10회로 변경하여 합성하였다. 합성된 시료를 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 12시간 동안 오븐에서 건조시킨 다음에 일반 믹서를 사용하여 7분 동안 분쇄한 후 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 12시간 동안 소성하여 음극활물질을 얻었다.

제조된 음극활물질 나노입자의 결정 구조를 확인하기 위해 X-선 회절기(XRD, X-pert PRO MPD)를 사용하여 얻어진 XRD 패턴을 분석하였고, 입자 크기 및 미세구조는 주사전자현미경(SEM, JSM-7000F)을 이용하여 얻어진 영상을 분석하였다. 음극활물질로서의 전기화학적 특성 평가를 위해 코인형 반쪽 전지(half-cell)를 제작하여 충방전 특성, 율 특성(rate capability) 및 임피던스 특성 등을 분석하였다. 덧붙여, 몇 가지 상이한 양극활물질을 적용하여 제작된 코인형 완전 전지(full-cell)를 사용하여 충방전 특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

초고압 균질기의 미세 구멍 통과 횟수를 5, 7, 10회로 변화시키면서 2,000 bar의 압력 하에서 초고압 균질화 과정을 거쳐 합성된 시료들(각각 P2000T05, P2000T07, P2000T10으로 표기)에 대해 상온에서 측정된 XRD 패턴들을 Fig. 2에 제시하였다. 여기서 비교를 위해 상용 음극활물질 LTO에 대한 XRD 패턴도 추가하여 제시하였다. Fig. 2에서 확인할 수 있듯이, 2,000 bar의 압력 하에서 미세 구멍 통과 횟수가 증가함에 따라 비활성 물질 Li_2TiO_3 결정상의 상대 세기가 감소하는 경향을 나타내며, 마침내 통과 횟수가 10회에 이르게 되면 Li_2TiO_3 결정상에서 비롯되는 회절선이 전혀 관찰되지 않아서 순수한 LTO 시료가 합성되었다는 것을 알 수 있다. 따라서 초고압 통과 횟수를 증가시키는 것이 LTO 반응성을 향상시킨다는 점을 확인할 수 있다.

Fig. 3은 2,000 bar의 압력 하에서 초고압 통과 횟수를 5, 7, 10회로 변화시키면서 합성된 LTO 나노 입자들에 대한 SEM 영상을 보여준다. Fig. 3에서 분명히 관찰할 수 있듯이, 초고압 균질화 과정을 거쳐 합성된 LTO 나노입자는 크기가 거의 균일한 구체 모양을 가지며 초고압 통과 횟수가 증가함에 따라 입자 크기가 감소하게 된다. 관측된 SEM 영상으로부터 추산된 LTO 나노입자의 크기는 5, 7 그리고 10회의 초고압 통과 횟수에 대해 각각 488, 438 그리고 404 nm인 것으로 추산되었다.

음극활물질로서 합성된 LTO 나노입자의 전지 특성을 평가하기 위해 Table 1에 제시된 조건으로 제작된 코인형 반쪽 전지를 활용하였다. 2,000 bar의 압력 하에서 초고압 통과 횟수를 5, 7, 10회로 변화시키면서 합성된 LTO 나노입자들에 대해 측정된 1C 충방전 사이클 30회의 충전 및 방전 곡선들을 Fig. 4에 나타내었으며, 0.1C 초기 충방전 및 1C 사이클 30회의 전지 특성에 대한 분석 결과를 Table 2에 정리하였다. 초기 효율은 P2000T10 시료가 가장 높지만 방전 용량이 가장 작고, 수명 특성은 P2000T05 시료와 P2000T07 시료가 각각 88.8%와 86.0%로 10회 통과한 시료보다 우수한 것으로 관측되

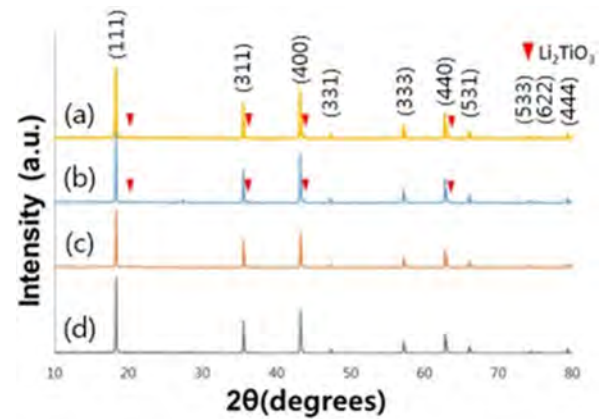


Fig. 2. XRD patterns of the LTO nanoparticles synthesized by high pressure homogenization method under a pressure of 2,000 bar with the number of passing through of (a) 5(P2000T05), (b) 7 (P2000T07) and (c) 10(P2000T10) with reference to (d) a commercial LTO.

Table 1. Evaluation condition of cell properties of LTO nanoparticles.

Article	Content	Remark
Cell type	CR2016	Half-cell
Cathode	Li metal	
Electrolyte	EC:EMC = 3:7 1 M LiPF_6	
Separator	20 μm PE	
Voltage range	1.0~3.0 V	

었다. 또한 P2000T05 시료의 경우 초기 용량이 147.8 mAh/g으로 가장 높았을 뿐 아니라 30회 이후의 용량 유지율도 가장 좋은 결과를 얻었다. P2000T10 시료의 경우에 초기 용량이 매우 낮고 수명 특성이 좋지 않다는 점이 확인되었다.

Fig. 5는 2,000 bar의 압력 하에서 초고압 통과 횟수를 5, 7, 10회로 변화시키면서 합성된 LTO 나노입자들에 대해 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C, 2C 그리고 10C의 충방전율로 측정된 충전 및 방전 곡선들을 나타낸다. 여기서 0.1C 대비 10C의 방전 용량으로 추산된 LTO 나노입자들의 율

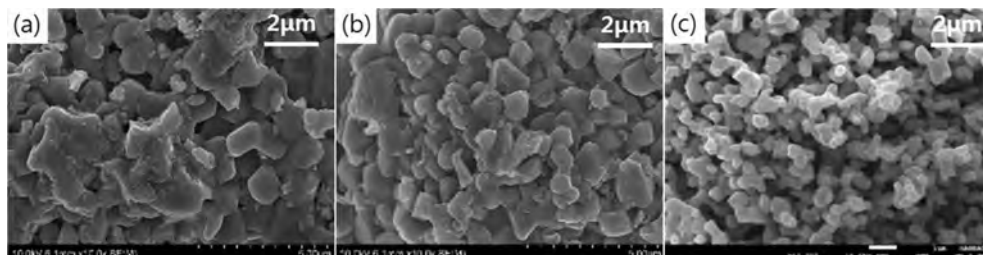


Fig. 3. SEM images of the LTO nanoparticles synthesized under a pressure of 2,000 bar with the number of passing through of (a) 5, (b) 7 and (c) 10.

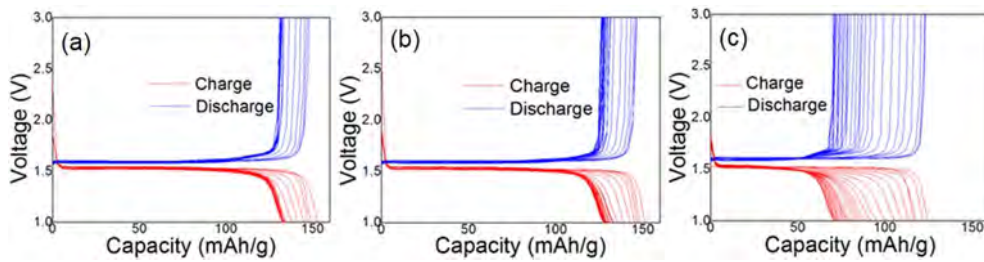


Fig. 4. Charge-discharge curves at 1C rate and 30 times cycles for the LTO nanoparticles synthesized under a pressure of 2,000 bar with the number of passing through of (a) 5, (b) 7 and (c) 10.

Table 2. Evaluated cell performance of LTO particles synthesized under a pressure of 2,000 bar with the number of passing through of 5(P2000T05), 7(P2000T07) and 10(P2000T10).

Item	Unit	P2000T05	P2000T07	P2000T10
1 st charge capacity (0.1C)	mAh/g	152.7	151.3	123.6
1 st discharge capacity (0.1C)	mAh/g	147.7	146.5	122.7
1 st efficiency	%	96.7	96.8	99.2
Cycle retention (30 cycles)	%	88.8	86.0	58.4

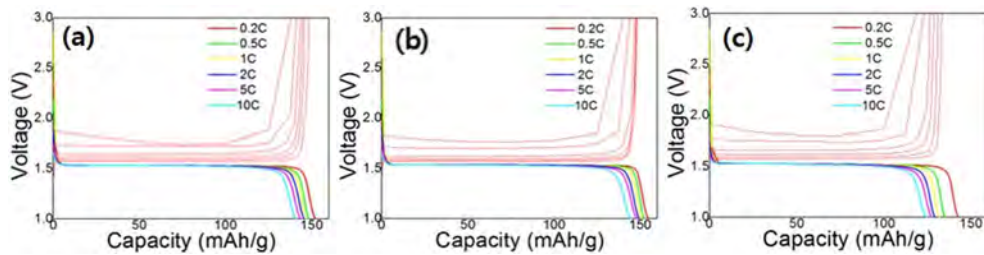


Fig. 5. Charge-discharge curves at several rates for the LTO nanoparticles synthesized under a pressure of 2,000 bar with the number of passing through of (a) 5, (b) 7 and (c) 10.

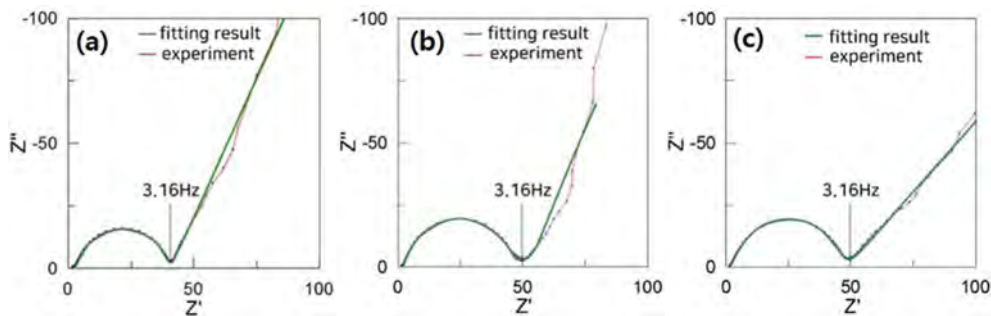


Fig. 6. Impedance spectra of the LTO nanoparticles synthesized under a pressure of 2,000 bar with the number of passing through of (a) 5, (b) 7 and (c) 10.

특성은 통과 횟수 5, 7, 10회의 시편들에 대해 각각 93.3 %, 95.4 %, 89.1 %의 값을 갖게 된다. 따라서 율 특성 평가의 결과도 수명 평가의 결과와 마찬가지로 5회 시편과 7회 시편이 좋은 결과를 나타낸다

Fig. 6은 초고압 통과 횟수를 5, 7, 10회로 변화시키면서 합성된 LTO 나노입자들에 대해 전기화학 임피던스

분광법(EIS) 실험을 통해 얻어진 나이퀴스트 선도(Nyquist plot)를 나타낸다. 관측된 데이터는, Fig. 7에 나타난 바와 같이, 세 가지의 저항 성분, 즉 전해질과 전극의 오믹 저항 R_s , 고체 전해질 계면(SEI) 박막의 저항 R_{SEI} 그리고 전하 이동 저항 R_{ct} 로 구성되는 등가 회로를 사용하여 분석되었는데(Fig. 6의 맞춤 결과 참조), 결

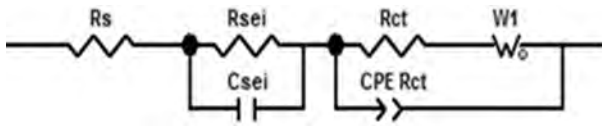


Fig. 7. The fitting equivalent circuit for analyzing the impedance curves of the synthesized LTO nanoparticles.

Table 3. Parameters of the equivalent circuits for the impedance spectra of LTO particles synthesized under a pressure of 2,000 bar with the number of passing through of 5(P2000T05), 7(P2000T07) and 10(P2000T10).

Sample	P2000T05	P2000T07	P2000T10
R_s	1.66	1.57	1.50
R_{SEI}	1.29	0.81	0.84
R_{ct}	37.45	40.69	45.37

과적으로 얻어진 저항값들을 Table 3에 나열하였다. 전반적인 EIS 특성은 통과 횟수 5회의 시료로 제작된 전지가 가장 우수한 것으로 평가되지만, 전하 이동 저항 R_{ct} 의 경우에는 용량 수명 및 율 특성이 가장 열등한 통과 횟수 10회의 시료로 제작된 전지가 가장 높은 값을 나타내고 통과 횟수 5회의 시료로 제작된 전지가 가장 낮은 값을 나타내는 것으로 추산되었다.

다른 한편으로, 전반적으로 전기화학적 특성이 우수한 것으로 확인된 P2000T07 LTO 시료를 음극활물질로 선택한 다음에 양극활물질을 LiCoO_2 (LCO), $\text{LCO}+\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ (LNCO), $\text{LCO}+\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (LMO)로 바꾸어가면서 코인형 완전 전지를 제작하여 얻어진 충전 및 방전 곡선들을 Fig. 8에 제시하였으며 분석 결과를 Table 4에 정리하여 나타내었다. LCO+LNCO를 양극활물질로 사용한 경우를 제외하고 초기 충전 용량에는 큰 손실이 없다는 점을 확인하였는데, 특히 LCO+LNCO 시편의 경우 충전 초기에 전압 저하가 발생하였다. 그리고 LCO-LTO 전지 3개에 대해서 유지율을 측정하였는데, 150회 충전 전 과정을 기준으로 3개의 전지 모두 96%가 넘는 높은 유지율을 나타내었다.

4. 결 론

초고압 균질기의 미세 구멍 통과 횟수를 5, 7, 10회로 변화시키면서 2,000 bar의 압력 하에서 초고압 균질화

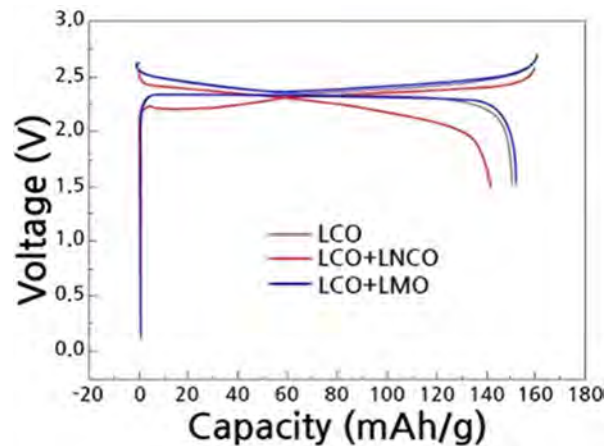


Fig. 8. Charge-discharge curves for the LCO-LTO, (LCO+LNCO)-LTO and (LCO+LMO)-LTO cells.

과정을 거쳐 음극활물질 LTO 나노입자를 합성한 후에 입자 크기 및 구조와 전기화학적 특성을 X-선 회절법, SEM 분석 그리고 전지 제작을 통해서 체계적으로 조사하였다. X-선 회절 측정 및 SEM 분석 결과로부터 LTO 음극활물질의 고압 균질화 합성 과정 중 통과 횟수가 증가함에 따라 비활성 물질인 Li_2TiO_3 상의 회절선 세기가 감소하고 10회 통과 시에는 관찰되지 않았으며 LTO 나노입자의 크기가 작아진다는 점을 알 수 있었다. 수명 특성과 율 특성은 통과 횟수가 5 및 7회의 LTO 시편에 대해서 가장 좋은 평가 결과를 얻었다. 그런데 전하이동 저항 분석 결과는 통과 횟수 10회의 LTO 시편이 가장 좋은 것으로 밝혀졌다. 전반적으로 음극활물질로서의 전기화학적 특성이 가장 우수한 것으로 판명된 통과 횟수 7회의 LTO 나노입자를 음극활물질로 선택하여 코인형 완전 전지를 제작한 다음에 리튬이온전지의 응용 가능성을 조사하였다. 결과적으로 고압 균질화 과정을 거쳐 합성된 LTO 나노입자가 나타내는 우수한 전기화학적 특성은 리튬이온전지 음극활물질로서의 적절성을 예증한다. 덧붙여, 고압 균질화 과정의 간단하고 연속적이며 빠른 절차 덕분에 LTO 나노입자의 대량 생산이 가능할 것이다.

Acknowledgement

This work was supported by Korean Small Business

Table 4. Evaluated cell performance of LCO-LTO, (LCO+LNCO)-LTO and (LCO+LMO)-LTO cells.

Item	Unit	LCO	LCO+LNCO	LCO+LMO
1 st charge capacity (0.1C)	mAh/g	159.4	160.4	150.3
1 st discharge capacity (0.1C)	mAh/g	150.4	141.6	152.4
1 st efficiency	%	94.1	88.3	95.4

Innovation Research Program(Supporting Promotion for Market Creation, S2230173).

Reference

1. T. Yuan, R. Cai, K. Wang, R. Ran, S. Liu, and Z. Shao, *Ceram. Int.*, **35**, 1757 (2009).
2. S. C. Hong, H. P. Hong, B. W. Cho, and B. K. Na, *Korean J. Chem. Eng.*, **27**, 91 (2010).
3. S. H. Kim, H. Park, S. H. Jee, and H. S. Ahn, *Korean J. Chem. Eng.*, **26**, 485 (2009).
4. R. J. Yi and G. D. Jenq, *J. Power Sources*, **198**, 294 (2012).
5. S. Huang, Z. Wen, X. Zhu, and Z. Lin, *J. Power Sources*, **165**, 408 (2007).
6. X. L. Yao, S. Xie, H. Q. Nian, and C. H. Chen, *J. Alloys Compd.*, **465**, 375 (2008).
7. L. Xing, Q. Meizhen, H. Yongjian, and Y. Zuolong, *Electrochim. Acta*, **55**, 2978 (2010).
8. N. Kiyoshi, N. Ryosuke, M. Tomoko, and M. Hiroshi, *J. Power Sources*, **117**, 131 (2003).
9. N. Zhu, W. Liu, M. Q. Xue, Z. A. Xie, D. Zhao, M. N. Zhang, J. T. Chen, and T. B. Cao, *Electrochim. Acta*, **55**, 5813 (2010).
10. P. Guo, H. H. Song, and X. H. Chen, *Electrochem. Commun.*, **11**, 1320 (2009).
11. S. H. Huang, Z. Y. Wen, X. J. Zhu, and Z. X. Lin, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A186 (2005).
12. S. Huang, Z. Wen, J. Zhang, Z. Gu, and X. Xu, *Solid State Ionics*, **177**, 851 (2006).
13. H. Yu, X. Zhang, A. F. Jalbout, X. Yan, X. Pan, and H. Xie, *Electrochim. Acta*, **53**, 4200 (2008).
14. G. Wang, J. Xu, M. Wen, R. Cai, R. Ran, and Z. Shao, *Solid State Ionics*, **179**, 946 (2008).
15. K. Burapapadh, H. Takeuchi, and P. Srimornsak, *Adv. Mater. Res.*, **506**, 286 (2012).