

## 초대용량전기화학콘덴샤음극재료용 리탄산리리움의 합성과 그 전기화학적성능

김은혁, 전민용, 이성균

스피넬구조의 리탄산리리움인  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)은 리론용량이 175mAh/g, 리리움삽입/탈리 전위가 1.55V(vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ), 순환수명이 수만회이상으로서 최근  $\text{Li}^+$ 삽입/탈리반응을 리용하는 초대용량전기화학콘덴샤의 음극재료로 주목되고있다.[5-7]

LTO의 제조방법으로는 고상법[1]과 졸-겔법[2]이 널리 알려져있다. 최근에는 수열법에 의한 LTO제조방법이 발표[3, 4]되었지만 유기용매를 리용하지 않는 수열법에 의한 LTO 제조방법은 발표된것이 없다.

우리는 유기용매를 리용하지 않고 수열법에 의하여 LTO를 합성하고 합성한 LTO의 전기화학적성능을 검토하였다.

### 실험 방법

LTO합성 LTO는 수열법으로 합성하였다.

시료로는 수산화리리움1수화물( $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , 분석순)과 테트라프로필렌티탄산에스테르( $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ , TPT, 분석순)를 리용하였다.

Li와 Ti의 물질량비는 4 : 1로 하였다. 0.92g의  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 를 50mL의 증류수에 풀고 여기에 2.5mL의 과산화수소를 첨가한 다음 자석교반하면서 TPT를 적하하였다. 다음 용기를 밀폐시키고 20min동안 교반하여 얻은 매우 연한핑크색의 용액을 테프론안불임한 불수강재질로 된 100mL들이 수열반응기에 넣고 150°C에서 9h동안 수열반응시켰다.

반응후 반응기를 방온도까지 자연랭각시키고 침전물을 3배의 증류수로 세척 및 흡인려과한 다음 80°C에서 5h동안 건조시켰다.

건조된 흰색분말을 질소기체의 흐름속에서 4h동안 열처리하였다. 열처리온도는 각각 600, 700, 800°C로 하였는데 이 LTO들을 LTO-600, LTO-700, LTO-800으로 표시하였다.

LTO의 구조 및 형태분석 합성한 LTO의 구조는 X선회절분석기(《SmartLab》)로, 입자형태와 크기는 주사전자현미경(《JSM-6610A》)으로 분석하였다.

LTO전극제조 및 전기화학적성능측정 전극활성물질(LTO : 아세틸렌흑(AB) : 폴리불화비닐리덴(PVDF)=80 : 10 : 10)을 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)용매에 균일하게 혼합하여 반죽물을 얻고 이것을 알루미늄집전체에 풀고루 바른 다음 건조, 압착, 절단하여 직경이 16mm인 LTO전극을 만들었다.

활성재료의 두께는 약 50 $\mu\text{m}$ 이며 단위 $\text{cm}^2$ 당 전극의 질량은 3.5mg이다.

LTO전극은 습기를 제거하기 위하여 150°C에서 8h동안 진공건조시켰다.

Ar분위기가 보장된 건조함에서 작업전극과 대극으로 LTO전극과 금속Li박편(직경 16mm)을, 격판으로는 3겹폴리고분자미세다공성막(《Celgard 2400》)을, 전해액으로는 《LB302》(1mol/L  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{DEC}$ , EC : DMC : DEC=1 : 1 : 1)를 리용하여 전지를 조립하였다.

전지의 충방전실험은 방온도와 0.5C의 정전류조건에서 충전은 3V까지, 방전은 1V까지 진행하였다.

## 실험결과 및 해석

열처리온도에 따르는 LTO의 XRD도형과 SEM사진은 그림 1, 2와 같다.

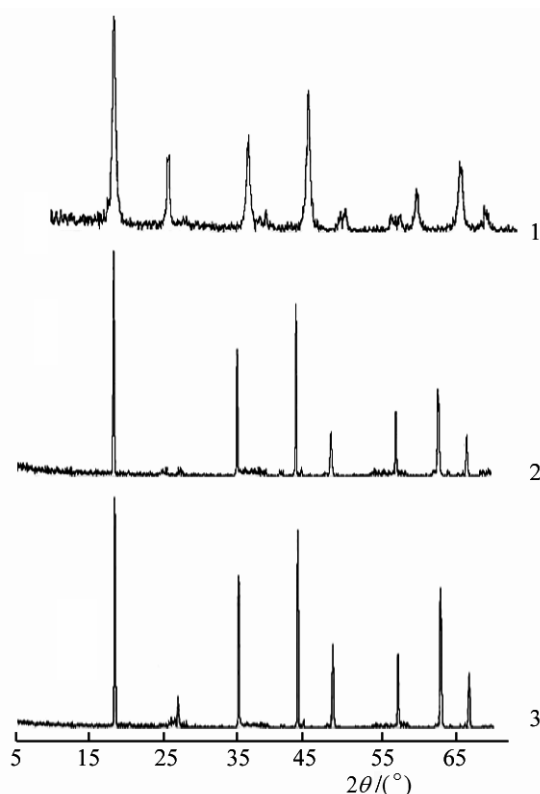


그림 1. LTO의 XRD도형

1-3은 온도가 각각 600, 700, 800°C인 경우

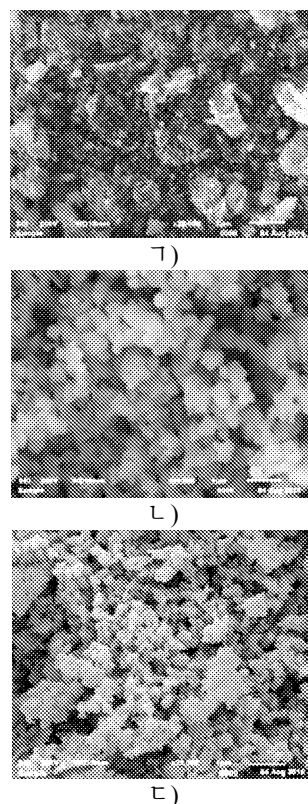


그림 2. LTO의 SEM사진

1)-3)는 온도가 각각 600, 700, 800°C인 경우

그림 1에서 보는바와 같이 LTO들은 모두 스피넬구조[3]의 LTO들이다.

LTO-600의 결정상은 LTO-700과 LTO-800에 비하여 발달하지 못하였으며 아나타즈상  $\text{TiO}_2$ ( $2\theta$  25.3, 37.3, 54.3°)이 포함되어있다. LTO-700은 순수한 스피넬상LTO이며 LTO-800은 LTO-700보다 회절봉우리가 더 예리하고 세기도 더 크지만 루틸상 $\text{TiO}_2$ ( $2\theta$  27.4°)이 포함되어있다.

분석결과로부터 수열합성한 LTO의 열처리온도가 높아짐에 따라 결정화도는 더 높아 지지만 루틸상 $\text{TiO}_2$ 이 생긴다는것을 알수 있다.

그림 2에서 보는바와 같이 LTO-600은 립자형태가 각형이고 크기는 수 $\mu\text{m}$ 정도이며 LTO 전구체가 남아있는것으로 하여 어두운 구역들이 많이 존재한다. LTO-700은 구형이며 립

자크기는 150~200nm이다. LTO-800 역시 구형이지만 일부 립자들이 응집되어 립자크기는 LTO-700에 비하여 더 커졌다.

XRD와 SEM분석결과로부터 수열합성에서 LTO전구체의 합리적인 열처리온도는 700°C라는것을 알수 있다.

LTO의 립도가 작을수록  $\text{Li}^+$ 삽입/탈리반응에 유리[4]하므로 LTO-700을 선택하여 전기화학적성능을 측정하였다.

0.5C에서 측정한 LTO-700의 충방전곡선은 그림 3과 같다.

그림 3으로부터 LTO의 방전용량을 계산하면 172.7mAh/g으로서 리론용량에 거의 도달한다.

0.5C에서의 충방전주기에 따르는 용량변화를 측정한 결과는 그림 4와 같다.

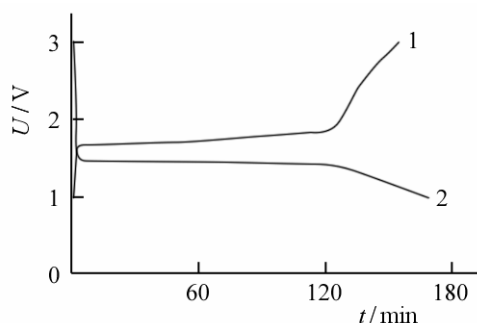


그림 3. LTO-700의 충방전곡선  
1—충전곡선, 2—방전곡선

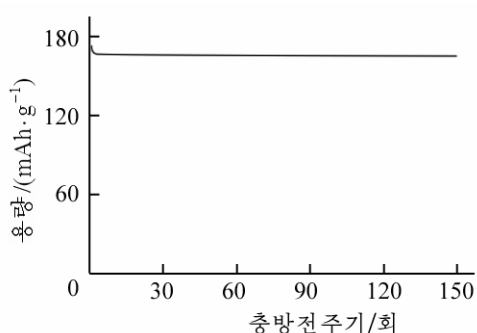


그림 4. 충방전주기에 따르는 용량변화

그림 4에서 보는바와 같이 0.5C에서 150회 충방전한 후에도 초기용량의 95.5%를 보존한다.

## 맺 는 말

수열법으로 합성한 LTO는 스핀넬구조를 가지며 합리적인 열처리온도는 700°C이다.

합성한 LTO는 0.5C에서 172.7mAh/g의 초기방전용량을 가지며 150회 충방전후에도 초기용량의 95.5%를 보존한다.

## 참 고 문 헌

- [1] T. Ohzuku et al.; J. Electrochem. Soc., **142**, 5, 1431, 1995.
- [2] P. Porsini et al.; Solid State Ionics, **144**, 185, 2001.
- [3] W. Fang et al.; Solid State Ionics, **244**, 52, 2013.
- [4] Ting-Feng Yi et al.; Ceramics International, **40**, 9853, 2014.
- [5] Aurelien Du Pasquier et al.; Journal of Power Sources, **115**, 171, 2003.
- [6] Elina Pohjalainen et al.; Journal of Power Sources, **279**, 481, 2015.
- [7] Sonia Dsoke et al.; Journal of Power Sources, **282**, 385, 2015.

## **Preparation of Lithium Titanate as Anode Material of Super-Capacitor and Its Electrochemical Performance**

*Kim Un Hyok, Jon Min Ung and Ri Song Gyun*

LTO synthesized by using hydrothermal method has spinel structure and reasonable heat treating temperature is 700°C.

It exhibits the initial discharge capacity of 172.7mAh/g at 0.5C and after 150 cycles of charge-discharge, retains 95.5% of its initial capacity.

Key words: lithium titanate,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , LTO, anode material, super-capacitor