Synthesis and Electrochemical Characteristics of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Nanofibers by Hydrothermal Method

Eun-Kyung Kim^{*,***}, Byung-Hyun Choi^{*}, Mi-Jung Jee^{*}, Yong-Jin Kwon^{*},
Han Seo^{*}, Young-Jun Kim^{**}, and Kwang-Bum Kim^{***}

^{*}Electronic Materials Laboratory, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

^{**}Advanced Batteries Research Center, Korea Electronics Technology Institute, Seongnam 463-070, Korea

^{***}Materials Science & Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received November 17, 2010; Revised November 22, 2010; Accepted November 23, 2010)

수열법에 의한 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Nanofibers 합성 및 전기화학적 특성에 관한 연구

김은경^{*,***} · 최병현^{*} · 지미정^{*} · 권용진^{*} · 서 한^{*} · 김영준^{**} · 김광범^{***}

^{*}한국세라믹기술원 광·전자세라믹본부

^{**}전자부품연구원 차세대전지연구센터

^{***}연세대학교 신소재공학과

(2010년 11월 17일 접수 ; 2010년 11월 22일 수정 ; 2010년 11월 23일 승인)

ABSTRACT

In this paper the effect of the structure, particle size, morphology of nanofibers and nanoparticles for the electrochemical characteristics of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ was investigated. The $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ synthesized in hydrothermal treatment from a NaOH treatment on TiO_2 by ion exchange processing with HCl solutions. After the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanofibers synthesized in hydrothermal treatment of $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. The hydrogen titanate precursor prepared by ion exchange processing with 0.1~0.3M HCl solutions and the final products calcined at 350°C~400°C. The $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanofibers showed well reversibility during the insertion and extraction of Li, good cycle performance, high capacity and low electrochemical reaction resistance than nanoparticles. also c-rate exhibited a discharge capacity of 172 mAh/g at 0.2C and 115mAh/g at 5C, which is the 77%, 67% of that obtained in the process charged, discharged at 0.2C.

Key words : $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Nanofibers, Hydrothermal

1. 서 론

리튬이온이차전지는 휴대용 소형 전자기기 응용, 하이브리드 자동차, 전기자동차의 전원, 풍력, 태양광 전력 저장 및 전기그리드의 신뢰성과 유효성 개선 등의 응용에 사용 될 수 있는 가장 유망한 에너지 저장기술이다.¹⁾

특히 최근 이슈가 되고 있는 수송용 에너지 저장 분야에선 Ni-MH전지가 주로 사용되고 있으나, Ni-MH전지는 경량화가 어렵고 높은 출력 밀도를 갖기 어렵기 때문에 높은 용량 및 출력 밀도를 갖는 리튬이온이차전지로서의 대체를 위한 연구가 진행되고 있다.²⁾

기존의 리튬이온이차전지에서는 흑연계(graphite) 물질을 음극재로, LiCoO_2 , LiMn_2O_4 등을 양극재로 사용 하고

있다. 하지만 흑연을 음극재로 사용시 충방전 비가역반응으로 인한 SEI(solid electrolyte interface)층 형성으로 안정성이 떨어지고, 용량 및 출력저하가 생겨 그 응용이 제한적이다. 이러한 문제를 해결하기 위한 연구로 Yufeng tang, 등은 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 이차전지의 음극으로 사용한 연구 결과를 발표하였고, 그 결과 zero-strain 리튬삽입으로서 리튬이온 이동성과 충전, 방전과정에서 격자부터의 작은 변화로 구조상 안정성이 있고, 1.5 V의 안정한 작동전압을 낸다는 것을 보고하였다.³⁾

이러한 방법 이외에 cubic spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 다양한 입자크기, 분포 및 형태 조절을 통한 충전용량과 싸이클 특성 개선에 관한 시도가 이루어 졌다. Jiang, 이 발표한 연구 결과에선 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 나노입자의 큰 비 표면적으로 인한 전극/전해질 접촉면적의 증가는 Li^+ 수송거리가 감소되므로서 Li-intercalation 특성이 개선된다고 보고하였다.⁴⁾ 그런데 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 금속산화물을 흑연과 복합하여 사용하게

[†]Corresponding author : Byung-Hyun Choi

E-mail : bhchoi@kicet.re.kr

Tel : +82-2-3282-2441 Fax : +82-2-3282-2460

되면 기존 흑연계 소재 대비 뛰어난 안전성과 저온 특성 및 작은 부피를 만족할 수 있을 거라 생각하여 많은 연구들을 진행하고 있으나 현재까지 흑연과 혼합하여 사용한 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 금속산화물이 용량을 제대로 발휘하지 못해 에너지 밀도가 낮은 문제점이 있다.⁵⁾

위의 문제점을 해결하고자 Junrong Li. 등은 다양한 hydrogen titanate precursor를 이용하여 수열 이온교환 과정을 통해 1차원 나노구조 spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanotube 및 nanowires를 합성하르로서 높은 비표면적을 갖게 되어 보다 가역성이 우수하며, 리튬 삽입과정동안 heterogeneous 충전 이동상수와 리튬이온 확산계수에서 전기화학적 충전 이동운동이 강하게 나타났다고 보고하였으나 합성조건에 따른 나노형상에 대해서는 언급된바 없다.⁶⁾ 또한 sol-gel 합성은 nano crystalline을 합성하는데는 우수하나 비싼 유기금속 전구체를 사용해야되기 때문에 대량생산이 어려울수 있어 130~150°C 저온에서 합성이 가능한 수열 법으로 합성을 행하였다.

따라서 본 연구에서는 기존의 금속산화물 중에 전위가 1.5 V로 낮은 상태에서 안정한 작동전압을 가지는 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 선정하여 nanofibers를 130~150°C 저온에서 수열합성을 통해 합성 하였을 때 수열합성 조건에 따른 hydrogen titanate와 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 결정구조, 입자크기, 형태가 어떻게 변화 되는가와 합성된 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanofibers 등 전기화학적 특성에 대해 연구하였다.

2. 실험방법

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ fibers는 전보에서 언급한바와 같이 TiO_2 , NaOH 및 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 사용하여 합성하였다.⁷⁾

Hydrogen titanate fiber precursor는 130°C에서 36시간 수열 이온교환 과정을 통해 합성하였다.

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ fibers는 Hydrogen titanate fiber precursor에 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 넣고 교반 시킨 뒤, 130°C에서 36시간 동안 유지 하여 합성하였다. 합성 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ fiber는 350, 400, 500°C에서 시간을 변화시키면서 결정상 유무 및 입자형상을 관찰하였다.

리튬이온이차전지에서의 음극 특성은 합성된 최종 fiber

Fig. 1. Pattern of specimens prepared from hydrothermal NaOH treatment on TiO_2 at 130°C followed by washing with different HCl mole to pH value.

를 활물질로 사용하여 활물질 : PVDF : Super-P를 8:1:1로 혼합한 뒤, 알루미늄 호일에 casting한 후, coin cell을 제작하여 0.5~3 V까지 cut-off로 설정하고, c-rate를 0.2~5C 범위에서 충, 방전 실험을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 TiO_2 에 NaOH를 혼합하여 130°C에서 36시간 수열합성 한 후 hydrogen titanate precursor로 이온교환 하기 위하여 0.1 M, 0.3 M 및 0.7 M의 HCl을 첨가하고, 시간이 경과함에 따라 hydrogen titanate precursor로 어떻게 변화 하는가를 검토하기 위해 pH 변화를 확인하여 나타 낸 것이다. HCl 첨가 후 시간이 경과함에 따라 Na^+ 과 H^+ 이온교환이 이루어져 pH는 계속적으로 증가되었다. 더욱 자세히 언급하면 0.1 M과 0.3 M의 HCl의 경우 aging 시간이 7시간까지는 어느 정도 pH가 상승하다가 그 이상에서는 0.1 M의 경우는 증가하지 않았으며 0.3 M의 경우는 완만하게 24시간까지 계속적으로 증가하였고, 0.7 M의 경우는 3시간 까지는 급격히 상승하다가 그 이상 시간이 경과해도 pH는 완만한 상승을 나타내었다. 이는 HCl의 양이 많이 첨가되면 초기에 Na^+ 과 H^+ 가 이온교환이 빨리 이루어지나 HCl 양이 적으면 서서히 반응이 일어남을 알 수 있다.

한편 TiO_2 에 NaOH를 혼합하여 130°C에서 36시간 수열

Fig. 2. SEM images of specimens prepared from hydrothermal NaOH treatment on TiO_2 at 130°C followed by washing with different HCl mole to pH values of (a) 0.1M HCl (b) 0.3M HCl (c) 0.7M HCl.

Fig. 3. XRD pattern of specimens prepared from hydrothermal NaOH treatment on TiO_2 at 130°C followed by washing with HCl to pH values: (a) before washing with HCl pH=12, (b) pH=4, (c) pH=4.2, (d) pH=4.4, and (e) after washing with DI water & ethanol pH=4.4.

합성 한 후 Hydrogen titanate precursor로 이온교환 하기 위하여 0.1 M, 0.3 M 및 0.7 M의 HCl을 첨가 하였을 때 시간에 따른 pH별 aging 미세구조를 관찰하여 Fig. 2에 나타내었다. 0.1 M과 0.3 M의 HCl을 첨가한 경우는 fiber 형상을 관찰할 수 있었으나 0.7 M의 HCl로 이온교환 시 fiber가 아닌 입자형태로 관찰되었다. 0.1 M HCl로 이온교환 한 경우가 가장 우수한 mesoporus nanofibers 형상을 나타내었다.

Fig. 3은 TiO_2 에 10M-NaOH를 첨가한 후 130°C 에서 36 시간 수열합성 한 precursor를 0.1M HCl로 이온교환을 행한 후 pH 변화에 따른 결정상을 X-선 회절분석기로 분석한 pattern을 나타낸 것이다. 10M-NaOH를 첨가하여 수열합성 한 (a)의 경우는 전형적인 $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 결정을 나타내었고, pH가 상승할수록 $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 결정은 그대로 이나 Na^+ 이온과 H^+ 이온의 이온 교환이 활발히 진행되어 반응생성물인 NaCl의 Intensity가 점점 강하게 나타났다.⁸⁾ 그러나 증류수와 에탄올로 세척하면 NaCl이 모두 제거되고 hydrogen titanate precursor만 존재하였다.

$\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 HCl로 이온교환한 후 pH에 따른 $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 미세구조를 관찰하고 그 결과를 Fig. 4에 나타낸 것이다. 약 산성에서 nanofibers 형상이, 중성에서는 입자형상이 관찰되었다. 이러한 결과는 이온교환 과정 동안 pH에 따라 hydrogen titanate particles / nanotubes / nanowires / nanofibers로 변화될 수 있음을 나타낸 것이다.

따라서 수열에 의한 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanofibers의 합성은 Na^+ 의 이온반지름은 $0.97 \text{ \AA}$ 로 Ti^{4+} 의 반지름 $0.68 \text{ \AA}$ 보다 매우 크기 때문에 sodium titanate nanotubes는 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 와 같은 spinel 구조안에 직접적으로 변형 시키는것이 어렵고

Fig. 4. SEM images of specimens prepared from hydrothermal NaOH treatment on TiO_2 at 130°C followed by washing with HCl to pH values of (a) pH=4 and (b) pH=6.4.

Fig. 5. XRD pattern of after Synthesized from $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$: (a) before heat treatment, (b) after heat treatment at 350°C 2 h, (c) 350°C 10h, (d) 400°C 2h, (e) 400°C 4h, and (f) 500°C 2h.

hydrogen titanate nanotubes/nanowires precursors로부터 이온교환 과정에 의해 spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanotubes/nanowires가 합성될 수 있다.⁶⁾

Fig. 5는 $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 에 LiOH를 첨가하여 수열합성한 후 350, 400 및 500°C 에서 열처리를 행한 후 결정상을 분석하고 그 결과를 나타낸 것이다. 열처리온도와 시간이 증가함에 따라 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 결정피크가 점점 뚜렷하게 나타났다. 350°C 에서 10시간 열처리 한 경우 결정성이 우수한 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 피크가 나타났으나 350°C 에서 2시간과 400°C 에서 2시간 열처리한 경우는 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 결정화가 높지 않고 Intensity는 broad하게 나타났다. 그러나 400°C 에서 4시간과 500°C 에서 2시간의 경우는 결정성은 우수하나 400°C 에서는 미미하게 500°C 에서는 확연하게 TiO_2 결정이 생성되었다.

400°C 이상에서 TiO_2 생성은 precursor를 합성하는 과정에서 Cl과 Na^+ 이온을 완벽하게 제거하지 않아 Li^+ 삽입이 모두 이루어지지 않았거나 온도가 고온으로 상승함에 따라 비정형으로 존재한 TiO_2 상이 결정형으로 전이를 일으켜 생성되는 것으로 사료된다. 따라서 $350^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 에

Fig. 6. FT-IR spectra of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanofibers.

Fig. 7. SEM & TEM & FE-SEM image of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ after heat treatment at (a) SEM: 350°C 10 h, (b) TEM: 350°C 10 h, (c) SEM: 400°C 2 h, (d) FE-SEM: 400°C 2 h, (e) SEM: 500°C 2 h, and (f) TEM: 500°C 2 h.

서 장시간 열처리를 하면 결정성이 우수한 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ fiber를 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

앞에서 언급했듯이 hydrogen titanate precursor를 이용하여 1,2차 수열법으로 합성한 물질이 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 인지를 확인하고자 FT-IR을 이용하여, 분석을 행하고 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 3460 cm^{-1} 부근의 흡수피크는 OH^- group의 존재와 관련이 있으며, 1600 cm^{-1} 부근은 CO_2 vibration, $1500\text{ cm}^{-1}\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ 는 CH_3^{2-} vibration에 기인한 것이다.⁹⁾ 650 cm^{-1} 와 480 cm^{-1} 은 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 흡수밴드로 이는 M.W. Raja가 연구 보고한 FT-IR pattern과 일치 하였다.¹⁰⁾

따라서 XRD 분석과 FT-IR에 의하여 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 가 합성되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 합성코자 2차수열을 완료한 후 열처리 온도 및 유지시간에 따라 관찰하여 나타난 것이다. Fig. 5의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 결정이 생성되는 조건중에서 400°C에서 2시간 열처리한 경우에서 nanofibers 형상을 관찰할 수 있었다. 그외의 온도나 유지시간에서는 nanofibers를 관찰할 수가 없었다. Fig. 2와 비교해 보면 lithium titanate nanofibers는 hydrogen titanate precursor nanofibers의 형상과 유사하게 유지된 것을 알 수 있었다. 이는 수열 이온 교환 과정 동안 hydrogen titanate precursor로부터 Li^+ 이온교환이 잘 이루어진 것을 나타낸다.⁶⁾ 400°C 낮은 온도에서 열처리를 하면 1D nano structures의 결정화가 잘 이루어지나, 500°C로 열처리 온도를 높인 결과 nanofibers가 응집되면서 형상이 깨지는 것이 관찰되었다. 따라서 350°C의 저온에서 장시간 열처리를 하면 입자들이 응집되고 열처리 온도가 높으면 nanofibers 형상이 깨지는 것으로 관찰되었다.

한편 리튬이온차전지의 음극으로서 Spinel nanofibers와 nanoparticles $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 Li 삽입, 탈리 과정을 알아보기 위해 전기화학적 특성을 측정하고 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다.

(a)와 (b)의 CV에서 한 개의 산화, 환원 피크가 관찰되었다. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanofibers인 (a)에서 1.5~1.6 V에서 리튬이 삽입되는 환원피크(방전)가, 1.7~1.8 V에서 산화피크(충전)가 관찰 되었다. Nanoparticles인 (b)에서는 1.4 V에서 환원피크가 1.8~1.9 V에서 산화피크가 관찰되었는데 환원, 산화 피크는 입자형태와 미세구조에 따라 전압범위가 다

Fig. 8. Cyclic voltammogram of (a) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanofibers (b) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanoparticles (c) impedance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanofibers & nanoparticles.

Fig. 9. Discharge / charge of (a) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanofibers (b) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanoparticles cycle performance of (c) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanofibers & nanoparticles.

르게 나타나는 본 연구결과와 일치하였다.¹¹⁾ Yan-jing Hao의 연구결과에 의하면 Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 방전 피크는 1.5 V에서 충전은 1.7 V에서 이루어지며, 3D Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 리튬 삽입 피크는 1.54 V, 탈리 피크는 1.58 V에서 일어난다고 알려져 있으며, H Ge의 보고에 의하면 anatase TiO_2 의 충방전은 1.75~1.95 V에서 이루어지고, Ti^{4+} 이온과 Ti^{3+} 이온의 충 방전피크는 1.45 V, 1.75 V로 알려져 있다.¹²⁻¹⁴⁾ 본 연구에서는 1.5 V에서 환원 피크가 발생되는 것으로 보아 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} + 3\text{Li}^+ + 3\text{e}^- \leftrightarrow \text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ E=1.5 V 반응이 진행된 Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 로 되어 있는 것이 확인되었고, $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 에서 Li이 탈리되는 과정을 1.7 V에서 확인 되었다. Nanofibers와 nanoparticles의 임피던스 결과를 보면 nanofibers가 훨씬 더 내부저항이 적게 나타나고 있다. 따라서 위의 결과를 종합해보면 nanoparticles보다 nanofibers에서 비교적 산화 환원 반응의 피크가 뚜렷하게 나타났고, 입자끼리 밀접하게 연결되어 Li^+ 의 확산거리를 짧게 만들어 주므로서 확산속도가 향상되었고 또한 높은 비표면적은 낮은 전류밀도와 방전 과정동안 낮은 전기화학적 반응저항을 만들어주었다.¹⁵⁾

Fig. 9는 수열합성한 후 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanofibers와 particles에 대해 c-rate 특성과 cycle 성능을 측정하여 나타낸 것이다. 방전전압이 감소함에 따라 방전용량이 증가하였고, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 방전 curve는 열처리 조건에 따라 다르게 나타났다. 리튬이 삽입되는 1.5~1.6 V 영역에서 일정한 방전 전압이 나타났으며, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanofibers는 0.2 C에서 약 172 mAh/g의 용량값($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 이론상의 용량 175 mAh/g)을 5 C에서 약 115 mAh/g의 용량값을 나타내었고, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ particles는 0.2 C에서 약 200 mAh/g의 용량값을 5 C에서 약 96 mAh/g의 용량값을 나타내었다.¹²⁾ 사이클 0.2 C에서 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 이론적 용량값을 초과한 이유는 잔존되어 있던 TiO_2 의 불순물 때문이라 사료된다.¹⁶⁾ 입자의 비표면적이 작으면 리튬 확산 속도가 낮아지고 용량이 감소하게 되는 것이 확인 되었다.

Cycle 측정은 1~5 cycle에서는 리튬이온의 안정된 삽입과 탈리를 위해서 0.2 C rate로 시작하였고, 이후 1, 2, 3, 5 C로 사이클 특성을 측정해본 결과 사이클이 반복되면

서 용량값이 감소되었는데 이는 음극과 전해질 사이에서 충전 이동 반응이 막히고, 표면 보호막 필름이 성장하였기 때문이라 사료된다.¹¹⁾ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanofibers는 5 C에서 0.2 C 대비 충전과 방전 유지율이 각각 약 77%, 67%를 나타 내었고, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanoparticles는 약 69%, 48%를 나타 내었다. 따라서 nanoparticles 보다 nanofibers가 리튬이온 확산이 쉽게 일어나 전기화학적 활동을 강하게 하였고, 사이클 특성도 우수하였다.

4. 결 론

Nano 크기를 갖는 hydrogen titanate precursor($\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$)를 이용하여 lithium titanate($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) nanofibers를 합성하였으며 이때 얻은 결론은 아래와 같다.

(1) Hydrogen titanate nanofibers는 TiO_2 와 NaOH 를 이용해서 약 알칼리성에서 수열합성후 0.1 M HCl을 첨가하여 이온교환 시켜 합성하였다. HCl을 첨가하여 이온교환 시 0.1 M과 0.3 M은 fiber상이었으나 0.7 M HCl은 입자형상을 나타내었다. 이온교환이 점점 증가함에 따라 pH는 증가하였다.

(2) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanofibers는 hydrogen titanate와 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 130°C에서 36시간 수열 합성후 열처리함으로써 얻을 수 있었다. nanofibers는 350°C, 400°C에서 열처리하므로써 생성되었으나 350°C에서 단시간 동안이거나 400°C 이상에서 장시간 유지 하였을 경우는 미미한 TiO_2 결정과 함께 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 결정성이 입자로 생성되었다. 650 cm^{-1} 와 480 cm^{-1} 에서의 흡수 band는 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ vibration을 나타내었다.

(3) 합성된 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanofibers는 산화, 환원 피크가 뚜렷하였고 용량 및 cycle 특성도 우수하였으며 분극저항도 작았다. c-rate특성은 0.2 C에서 약 172 mAh/g, 5 C에서 115 mAh/g 용량 값을 나타내었고, 충,방전 유지율은 77%와 67%였다.

Acknowledgment

본 연구는 2010년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지

지 기술평가원 (KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다. (No.2008EEL11P0730102009)

REFERENCES

1. Zhenguo Yang, "Nanostructures and Lithium Electrochemical Reactivity of Lithium Titanites and Titanium Oxides: A Review," *J. Power Sources*, **192** [2] 588-98 (2009).
2. J.-K. Park, "Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries," p. 456, Hongnung Publusing Company, Seoul. 2001.
3. Y. Tang, L. Yang, S. Fang, and Z. Qiu, "Li₄Ti₅O₁₂ Hollow Microspheres Assembled by Nanosheets as an Anode Material for High-rate Lithium Ion Batteries," *Electrochimica Acta*, **54** [26] 6244-49 (2009).
4. Chunhai Jiang, "Effect of Particle Dispersion on High Rate Performance of Nano-sized Li₄Ti₅O₁₂ Anode," *Electrochimica Acta*, **52** [23] 6470-75 (2007).
5. M.-H. Oh, H.-J. Kim, and Y.-J. kim, "Electrochemical Study of Nanoparticle Li₄Ti₅O₁₂ as Negative Electrode Material for Lithium Secondary Battery (in Korean)," *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **9** [1] 1-5 (2006).
6. J. Li, Z. Tang, and Z. Zhang, "Controllable Formation and Electrochemical Properties of One-dimensional Nanostructured Spinel Li₄Ti₅O₁₂," *Electrochem. Commun.*, **7** [9] 894-99 (2005).
7. J.-W. Lee, J.-I. Kim, K.-C. Ro, S.-M. Park, M.-J. Ji, and B.-H. Choi, "Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Performances of Array of Li₄Ti₅O₁₂ Nanoparticle (in Korean)," *Appl. Chem.*, **13** [2] 213-16 (2009).
8. C.-C. Tsai and H. Teng, "Structural Features of Nanotubes Synthesized from NaOH Treatment on TiO₂ with Different Post-Treatments," *Chem. Mater.*, **18** [2] 367-73 (2006).
9. Jose' A. Toledo-Antonio, "Low-Temperature FTIR Study of CO Adsorption on Titania Nanotubes," *J. Phys. Chem. C*, **111** [29] 10799-805 (2007).
10. M.W. Raja, S. Mahanty, M. Kundu, and R.N. Basu, "Synthesis of Nanocrystalline Li₄Ti₅O₁₂ by a Novel Aqueous Combustion Technique," *J. Alloys Compounds*, **468** [1-2] 258-62 (2009).
11. H. Yang, "Microwave Solid-state Synthesis of Spinel Li₄Ti₅O₁₂ Nanocrystallites as Anode Material for Lithium-ion Batteries," *Solid State Ionics*, **178** [29-30] 1590-94 (2007).
12. Y.-J. Hao, Q.-Y. Lai, D.-Q. Liu, Z.-U. Xu, and X.-Y. Ji, "Synthesis by Citric Acid Sol-gel Method and Electrochemical Properties of Li₄Ti₅O₁₂ Anode Material for Lithium-ion Battery," *Mater. Chem. Phys.*, **94** [2-3] 382-87 (2005).
13. H.W. Lu, W. Zeng, Y.S. Li, and Z.W. Fu, "Fabrication and Electrochemical Properties of Three-dimensional Net Architectures of Anatase TiO₂ and Spinel Li₄Ti₅O₁₂ Nanofibers," *J. Power Sources*, **164** [2] 874-79 (2007).
14. H. Ge, N. Li, D. Li, C. Dai, and D. Wang, "Electrochemical Characteristics of Spinel Li₄Ti₅O₁₂ Discharged to 0.01 V," *Electrochem. Commun.*, **10** [5] 719-22 (2008).
15. J. Huang and Z. Jiang, "The Preparation and Characterization of Li₄Ti₅O₁₂/carbon Nano-tubes for Lithium Ion Battery," *Electrochimica Acta*, **53** [26] 7756-59 (2008).
16. T. Yuan, R. Cai, K. Wang, R. Ran, S. Liu, and Z. Shao, "Combustion Synthesis of High-performance Li₄Ti₅O₁₂ for Secondary Li-ion Battery," *Ceram. Int.*, **35** [5] 1757-68 (2009).