

<div data-bbox="256 1285 518 1391" data-label="Text"> <p>주 의 (편집순서 8)</p> </div> <div data-bbox="296 1442 459 1585" data-label="Text"> <p>↑ (15 포인트 고딕계열)</p> </div> <div data-bbox="347 1621 411 1727" data-label="Text"> <p>↑ 6cm ↓</p> </div>	<div data-bbox="576 271 608 479" data-label="Text"> <p>1 2 E N 0 3</p> </div> <div data-bbox="576 551 608 689" data-label="Text"> <p>고 기 능 성</p> </div> <div data-bbox="576 759 608 898" data-label="Text"> <p>이 차 전 지</p> </div> <div data-bbox="576 934 608 1285" data-label="Text"> <p>음 극 재 료 요 소 기 술 개 발</p> </div> <div data-bbox="576 1321 608 1563" data-label="Text"> <p>교 육 과 학 기 술 부</p> </div> <div data-bbox="563 1637 627 1742" data-label="Text"> <p>↑ 3cm ↓</p> </div>	<div data-bbox="1283 304 1417 338" data-label="Text"> <p>12-EN-03</p> </div> <div data-bbox="1142 304 1206 371" data-label="Text"> <p>↑ 5cm</p> </div> <div data-bbox="1161 412 1182 445" data-label="Text"> <p>↓</p> </div> <div data-bbox="783 515 1310 620" data-label="Section-Header"> <p>나노기술 기반융합연구 결과보고서</p> </div> <div data-bbox="753 790 1342 889" data-label="Text"> <p>고기능성 이차전지 음극재료 요소기술 개발</p> </div> <div data-bbox="699 927 1398 1030" data-label="Text"> <p>Advanced anode material development for Lithium ion batteries</p> </div> <div data-bbox="842 1227 1246 1279" data-label="Text"> <p>대구경북과학기술원</p> </div> <div data-bbox="1206 1420 1270 1453" data-label="Text"> <p>9cm</p> </div> <div data-bbox="820 1559 1270 1610" data-label="Text"> <p>교 육 과 학 기 술 부</p> </div> <div data-bbox="967 1727 1031 1832" data-label="Text"> <p>↓ 4cm ↑</p> </div>
--	--	--

제 출 문

교육과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 “에너지연구사업 ”과제 (세부과제 “고기능성 이차전지 음극재료
요소기술 개발 ”) 의 보고서로 제출합니다.

2012. 12. 31.

연구 책임자 : 김 재 현

연구 원 : 백 성 호

” : Khan Piroz

” : 박 정 수

” : 이 현 정

” : 박 진 우

보고서 초록

과제관리번호	12-EN-03	해당단계 연구기간	2012.1.1~ 2012.12.31	단계 구분	(2차년도) / (3차년도)
연구사업명	중 사업명	대구경북과학기술원			
	세부사업명	기관고유사업			
연구과제명	과제명	나노기술 기반융합연구			
	세부과제명	고기능성 이차전지 음극재료 요소기술 개발			
연구책임자	김재현	해당단계 참여연구원수	총 : 6명 내부 : 2명 외부 : 4명	해당단계 연구비	정부: 261,499천원 기업: 천원 계: 261,499천원
연구기관명 및 소속부서명	에너지연구부		참여기업명		
국제공동연구	상대국명 :		상대국연구기관명 :		
위탁연구	연구기관명 : 경기대학교		연구책임자 : 박용준		
요약(연구결과를 중심으로 개조식 500자 이내)					보고서 면수
<p>○ 고기능성 (고용량, 고안정성, 고출력) 리튬이차전지 구현을 위한 음극재료 요소기술 개발</p> <p>1. 스피넬계 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$(LTO)의 제조 및 도핑을 통한 음극 활물질 특성 향상</p> <ul style="list-style-type: none"> - 단일상 또는 이중원소 첨가된 LTO 분말 제조 최적 공정 확보 - Al이 첨가된 LTO의 단일상 입자 확보 및 전기적 특성 분석 - Al과 Ni가 첨가된 LTO 단일상 입자 확보 및 전기적 특성 분석 - ALD를 이용한 AZO 코팅에 따른 전기적 특성 분석 <p>2. 금속 촉매 식각법(Metal-assisted chemical etching) 또는 전기화학적 식각법 (Electrochemical etching) 으로 제조된 3차원 구조의 실리콘 음극 재료 제조 및 전기화학적 특성분석</p> <ul style="list-style-type: none"> - 실리콘 마이크로 및 나노와이어를 이용한 음극활물질 제조 및 전기화학적 특성분석 - 실리콘 기판 방향 및 도전재 비율에 따른 음극활물질 특성 분석 - 전해질 및 바인더 종류에 따른 음극활물질 특성 분석 - 실리콘 박리를 통한 음극활물질 제조 및 특성 분석 					93페이지
색인어 (각 5개 이상)	한글	리튬이온배터리, 실리콘 나노와이어, 리튬타이타늄산화물, 전기화학적 에칭, 음극재			
	영어	Lithium-ion battery, Silicon nanowire, LTO, Electrochemical etching, anode material			

요 약 문

I. 제 목

고기능성 이차전지 음극재료 요소기술 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

- 리튬이차전지의 시장이 기존 소형 휴대형 전자기기 위주에서 대용량화, 고성능화하는 추세에 따라 리튬이차전지를 이용한 하이브리드 자동차, 플러그인 하이브리드 자동차, 궁극적으로는 전기자동차 시장이 형성, 확대될 것으로 전망되며 이에 적용 시 리튬이차전지 시장은 비약적으로 발전할 것으로 예상됨
- 중대형 리튬이차전지 시장에서 주도적인 위치를 확보하기 위해서는 우선적으로 최근 신규 시장이 확대되고 있는 플러그인 하이브리드자동차(PHEV), 가까운 미래에 실용화 될 것으로 예상되는 전기자동차, 그리고 신재생에너지 및 발전소와 관련된 다양한 분야의 고용량의 에너지 저장장치를 구현하는데 핵심 부품인 차세대 고용량의 리튬이온 배터리의 핵심 요소기술(특히, 음극재료)의 확보 및 개발이 시급함

III. 연구개발의 내용 및 범위

- 표면처리 및 조성조절을 통한 전이금속 산화물계 음극재료 개발
- 차세대 이차전지 음극재료 개발을 위한 3차원 실리콘 기반의 재료 연구 및 미세구조 분석

IV. 연구개발결과

- 스피넬계 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)의 제조 및 도핑을 통한 음극 활물질 특성 향상
 - 단일상 또는 이중원소 첨가된 LTO 분말 제조 최적 공정 확보
 - Al이 첨가된 LTO의 단일상 입자 확보 및 전기적 특성 분석
 - Al과 Ni가 첨가된 LTO 단일상 입자 확보 및 전기적 특성 분석
 - ALD를 이용한 AZO 코팅에 따른 전기적 특성 분석
- 금속 촉매 식각법(Metal-assisted chemical etching) 또는 전기화학적 식각법(Electrochemical etching) 으로 제조된 3차원 구조의 실리콘 음극 재료 제조 및 전기화학적 특성분석
 - 실리콘 마이크로 및 나노와이어를 이용한 음극활물질 제조 및 전기화학적 특성분석

- 실리콘 기판 방향 및 도전재 비율에 따른 음극활물질 특성 분석
- 전해질 및 바인더 종류에 따른 음극활물질 특성 분석
- 실리콘 박리를 통한 음극활물질 제조 및 특성 분석

V. 연구개발결과의 활용계획

- 실리콘을 1차원 와이어 구조 형태로 가공하여 리튬이차전지의 음극재료로 사용할 경우 단결정 실리콘보다 Li 삽입 시 발생하는 부피 변화율을 감소시킬 수 있어 분쇄 및 박리를 최소화함으로써 충·방전 반복에 따른 전하량이 급속히 감소되는 경향을 극복하며 리튬이차전지의 문제점인 안정성을 증대하기 위한 방법으로 음극을 양극 재료와 같이 리튬 intercalation/deintercalation 물질, 즉 LTO를 사용하여 고기능성 리튬이차전지 구현
- 이러한 음극 소재의 개발이 이루어질 경우, 고용량, 고안정성, 급속충전식 리튬이차전지 구현이 가능하므로 PHEV와 같은 높은 연비의 자동차 개발이 가능하며 이산화탄소 및 유해가스 배출량을 획기적으로 감소시켜 환경 친화적인 자동차의 개발이 가능하며, 화석 연료의 해외의존도를 경감시켜 경제적인 경쟁력을 증대
- 안정성과 제반 요구 성능이 유사한 로봇용 전지, 전력저장용(산업용 및 UPS 전원용)전지, 공구용 전지, 하이브리드 및 순수 전기자동차용 전지 등으로 응용이 가능하며, 장기적으로는 소형에도 접목이 가능

S U M M A R Y

(영 문 요약 문)

In recent years, silicon (Si) has been studied as a new type of anode materials for lithium-ion batteries (LIBs) to replace carbonaceous materials. Large amount of Li could be incorporated into Si leading to an anode capacity of 4,200mAh/g, about 11 times larger than for graphite anodes. However, bulk Si anode exhibits a high specific capacity at initial stages, the cycle performance is likely to decay rapidly by pulverization with increasing cycle numbers. More recently, various nanostructured Si anodes have been shown to exhibit excellent performance due to their resistance to fracture and pulverization during volume expansion. To date, one of the most popular methods is vapor-liquid-solid (VLS). With this technique, Si nanowires were adhered to the current collector and additional conducting additives or binder was not required. However, the VLS method for growing Si nanowires thus far is limited in that it is difficult to synthesize large quantities of nanowire material on the substrate and they generally need high temperature and high vacuum.

In this work, we attempted to make a Si nanowire-based electrode using electrochemical and metal-assisted chemical etching method to take advantage of its simple, large-scale, and low-cost. Vertically aligned Si nanowires were fabricated by a mixture of hydrofluoric acid (HF) and an oxidant (H_2O_2) with silver nanoparticles as a catalyst. Before redox reaction, a thick aluminum layer with a thickness of 2 micrometer was deposited on the backside of the wafer to act as a current collector and etch stop material. Also, electrochemical performances were improved by conformal surface coating (carbon, etc.) on Si nanowire templates. The direct fabrication of arrayed or incorporated architectures on the substrate enables fast charge transport, thereby allowing every individual nanostructure to participate in the electrochemical reaction.

Also, Lithium titanate spinel ($Li_4Ti_5O_{12}$, LTO) is receiving consideration as an anode material for lithium ion battery because of its merit as zero-strain and its stable insertion potential, and long cycle life. However, the major downside of LTO is its low electronic conductivity. To overcome this problem, many studies have been conducted by adding dopants to the LTO powder.

In this study, $Li_{4-a}A_aTi_5-bB_bO_{12-c}C_c$ was synthesized by ball milling and calcination methods. Various kinds of doping sources (Ni, Zr, Br, Ag, Zn, Mn, Fe, Co) were added to $Li_4Ti_5O_{12}$ and treated at different temperatures. The addition of doping elements to $Li_4Ti_5O_{12}$ is expected to modify the crystal structure, and therefore to change the electrochemical performances of $Li_4Ti_5O_{12}$.

The structural and morphological properties were measured by XRD(X-ray diffraction) and SEM(scanning electron microscopy). The product is found to consist of single-crystalline nanoparticles with spinel phase and uniform particle sizes in the range of 0.5-2 μm . Electrochemical performances of LTO and doped LTO are under investigation.

C O N T E N T S

Chapter 1. Introduction	1
Section 1. Purpose and need of research	1
Section 2. Scope of research	6
Chapter 2. Trends of Research	11
Section 1. Trends of domestic research	11
Section 2. Trends of overseas research	14
Chapter 3. Executions and Results	20
Section 1. Development of transition metal oxides for anode material	20
Section 2. Development of advanced anode material	61
Chapter 4. Achievements and Contributions	80
Section 1. Achievements of Research	80
Section 2. Contributions for related research fields	83
Chapter 5. Application of Research	84
Chapter 6. Information about research from overseas	85
Chapter 7. Reference	92

목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요	1
제 1 절 연구개발과제의 목적 및 필요성	1
제 2 절 연구범위	6
제 2 장 국내외 기술개발 현황	11
제 1 절 국내기술 현황	11
제 2 절 해외기술 현황	14
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	20
제 1 절 전이금속 산화물계 음극 재료 개발	20
제 2 절 차세대 이차전지 음극 재료 개발	61
제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	80
제 1 절 연도별 연구목표 및 달성도	80
제 2 절 관련분야 기술의 기여도	83
제 5 장 연구개발결과의 활용계획	84
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	85
제 7 장 참고문헌	92

그 립 목 차

(그림 1-1-1) 전세계 xEV 비중 전망 및 리튬이온이차전지 채용 비중 전망	3
(그림 1-1-2) 리튬이차전지 작동원리 및 모식도	3
(그림 1-1-3) 전기자동차용 전지개발을 위한 NEDO의 로드맵	4
(그림 2-1-1) 리튬이차전지 음극재료 연구추진 절차	8
(그림 2-1-2) 리튬이차전지 추진 체계	9
(그림 3-1-1) 실험 절차(상) 및 이종원소 종류(하)	21
(그림 3-1-2) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 결정 구조(좌) 및 음극재의 특성 비교도(우)	21
(그림 3-1-3) 코인셀 제작 방법	23
(그림 3-1-4) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 XRD측정	24
(그림 3-1-5) 제조된 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 XRD측정	24
(그림 3-1-6) 제조된 제조된 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 불밀 속도와 시간에 따른 XRD측정	26
(그림 3-1-7) 제조된 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 SEM측정	26
(그림 3-1-8) 상용 LTO와 제조된 LTO의 방전 그래프	28
(그림 3-1-9) 전구체에 따른 방전 그래프	33
(그림 3-1-10) Al이 포함된 물질($\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-2x/3}\text{O}_{12}$)의 XRD측정	36
(그림 3-1-11) Al이 포함된 물질($\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-2x/3}\text{O}_{12}$)를 850 °C 열처리 후 SEM측정 (a) x =0, (b) x=0.01, (c) x= 0.05, (d) x=0.1, (e) x=0.15, and (f) x=0.2.	37
(그림 3-1-12) Al이 포함된 물질($\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-2x/3}\text{O}_{12}$, X=0.1)를 온도에 따른 열처리 후 SEM측정, (a)750°C, (b) 850 °C, and (c) 950 °C.	38
(그림 3-1-13) Al이 첨가 된 LATO($\text{Li}_{4-a/3}\text{Al}_a\text{Ti}_{5-2a/3}\text{O}_{12}$)의 방전 그래프	39
(그림 3-1-14) Al이 포함된 물질($\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-2x/3}\text{O}_{12}$ 에서 X=0.01)의 방전 그래프 ·	35
(그림 3-1-15) Al이 포함된 물질($\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-2x/3}\text{O}_{12}$ 에서 X=0.05)의 방전 그래프 ·	41
(그림 3-1-16) Al이 포함된 물질($\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-2x/3}\text{O}_{12}$ 에서 X=0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2))의 1 C-rate, 30 cycle 후 유지율	42
(그림 3-1-17) Al과 Ni 포함된 물질($\text{Li}_{4-2x/3}\text{Al}_x\text{Ni}_x\text{Ti}_{5-4x/3}\text{O}_{12}$)의 XRD측정	45
(그림 3-1-18) Al과 Ni이 포함된 물질($\text{Li}_{4-2x/3}\text{Al}_x\text{Ni}_x\text{Ti}_{5-4x/3}\text{O}_{12}$)을 850 °C 열처리 후 SEM측정. (a) x =0, (b) x=0.01, (c) x= 0.05, (d) x=0.1, (e) x=0.15, and (f) x=0.2.	46
(그림 3-1-19) Al이 포함된 물질($\text{Li}_{4-2x/3}\text{Al}_x\text{Ni}_x\text{Ti}_{5-4x/3}\text{O}_{12}$)의 온도에 따른 열처리 후 SEM측정, (A) $\text{Li}_{4-2x/3}\text{Al}_x\text{Ni}_x\text{Ti}_{5-4x/3}\text{O}_{12}$ (X=0) at 850 °C, (B) $\text{Li}_{4-2x/3}\text{Al}_x\text{Ni}_x\text{Ti}_{5-4x/3}\text{O}_{12}$ (X=0.01) at 850 °C, (C) $\text{Li}_{4-2x/3}\text{Al}_x\text{Ni}_x\text{Ti}_{5-4x/3}\text{O}_{12}$ (X=0.01) at 950 °C.	46
(그림 3-1-20) Al과 Ni가 첨가 된 LANTO($\text{Li}_{4-2x/3}\text{Al}_x\text{Ni}_x\text{Ti}_{5-4x/3}\text{O}_{12}$)의 방전 그래프	47
(그림 3-1-21) Al과 Ni가 첨가 된 LANTO($\text{Li}_{4-2x/3}\text{Al}_x\text{Ni}_x\text{Ti}_{5-4x/3}\text{O}_{12}$)의 방전 그래프	49
(그림 3-1-22) Al과 Zr가 첨가 된 LATZO($\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-5x/3}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$)의 방전 그래프	52
(그림 3-1-23) Al과 Mn이 첨가 된 LATMO($\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-5x/3}\text{Mn}_x\text{O}_{12}$)의 방전 그래	

프	54
(그림 3-1-24) 순수 LTO에 전극 위에 AZO 코팅 두께에 따른 방전 그래프	57
(그림 3-1-25) Al이 첨가 된 LATO($\text{Li}_{4-a/3}\text{Al}_a\text{Ti}_{5-2a/3}\text{O}_{12}$)의 AZO코팅 후 방전 그래프	59
(그림 3-1-26) Al이 포함된 물질($\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-2x/3}\text{O}_{12}$ 에서 $X=0.01$)의 AZO코팅 후 1 C-rate, 30 cycle 방전 그래프	59
(그림 3-2-1) 전기화학적 에칭 개념도(좌) 및 에칭 반응 메커니즘(우)	61
(그림 3-2-2) 금속촉매 화학 반응식(좌) 및 에칭법 개념도(우)	62
(그림 3-2-3) 격자 무늬 마스크 패턴을 이용하여 선택적으로 마스크링 후 KOH 에칭 에 의해 형성된 initial pit	63
(그림 3-2-4) 2step 실리콘 나노와이어 어레이 제작 순서	63
(그림 3-2-5) 2032타입 코인셀 제작 순서	65
(그림 3-2-6) 전기화학적 에칭법을 통해 형성된 p-Si 마이크로 와이어 구조체: (a) 단면도 (Inset: 마이크로 와이어 확대이미지), (b)평면도 (Inset: 마이크로 와이어 확 대이미지)	66
(그림 3-2-7) 금속 촉매 에칭법을 통해 형성된 p-Si 나노와이어 구조체: (a) 단면도 (b)평면도	66
(그림 3-2-8) 실리콘 음극활물질을 리튬이차전지에 이용한 방전그래프: 실리콘마이 크로와이어(좌), 실리콘나노와이어(우)	67
(그림 3-2-9) 실리콘 나노와이어 음극활물질 제조 모식도	68
(그림 3-2-10) 금속 촉매 에칭법을 통해 형성된 각 결정 방향별 실리콘 나노와이어 SEM이미지 (a) <100> 방향 (b) <110> 방향 (c) <111> 방향 (d) 기판에서 분리된 나노와이어 어레이	68
(그림 3-2-11) (a) 실리콘 기판 및 실리콘나노와이어 XRD 이미지 (b) 실리콘나노 와이어 TEM 이미지 및 SAED패턴	69
(그림 3-2-12) 기판 방향에 따른 충방전 곡선 그래프(at 0.1C, 0.5C)	70
(그림 3-2-13) 전기화학적 에칭 개념도(좌) 및 에칭 반응 메커니즘(우)	70
(그림 3-2-14) <110>방향을 갖는 실리콘나노와이어를 이용한 음극활물질과 도전재 와의 비율에 따른 사이클 특성(at 0.5C)	71
(그림 3-2-14) <110>방향을 갖는 실리콘나노와이어를 이용한 음극활물질과 도전재 와의 비율에 따른 사이클 특성(at 0.5C)	71
(그림 3-2-15) <110>방향을 갖는 실리콘나노와이어를 이용한 음극활물질과 도전재 와의 비율에 따른 사이클 전후 이미지	72
(그림 3-2-16) <110>방향을 갖는 실리콘나노와이어를 이용한 음극활물질과 도전재 와의 비율에 따른 임피던스 특성	72
(그림 3-2-17) <110>방향을 갖는 실리콘나노와이어를 이용한 음극활물질과 전해질 첨가제 종류에 따른 사이클 특성	73
(그림 3-2-18) <110>방향을 갖는 실리콘나노와이어를 이용한 음극활물질과 바인	

더 종류에 따른 사이클 특성	74
(그림 3-2-19) 실리콘 박리를 통한 실리콘 음극활물질 제조 모식도	75
(그림 3-2-20) 실리콘 박리를 통해 얻은 실리콘막 (a:평면도,b:단면도) 및 금속촉매 에칭을 통해 형성된 실리콘 나노와이어 (c:평면도,d:단면도)	77
(그림 3-2-21) 박리된 실리콘 음극활물질을 이용한 충방전곡선: 실리콘 박막 (좌), 실리콘 나노와이어 (우)	77
(그림 3-2-22) 박리된 실리콘 음극활물질을 이용한 사이클 특성 (좌), 임피던스 특 성 (우)	78

표 목 차

<표 1-2-1> 연구원 편성표	10
<표 2-1-1> 국내 이차전지 연구개발 현황	11
<표 2-1-2> 주요 양극 활물질의 주요 특성 비교	12
<표 2-1-3> 주요 음극활물질의 주요 특성 비교	13
<표 2-1-4> LTO 음극화물질 연구그룹 및 연구개발 수준	16
<표 2-1-5> 실리콘 음극활물질 성능 지표 및 연구개발 수준	18

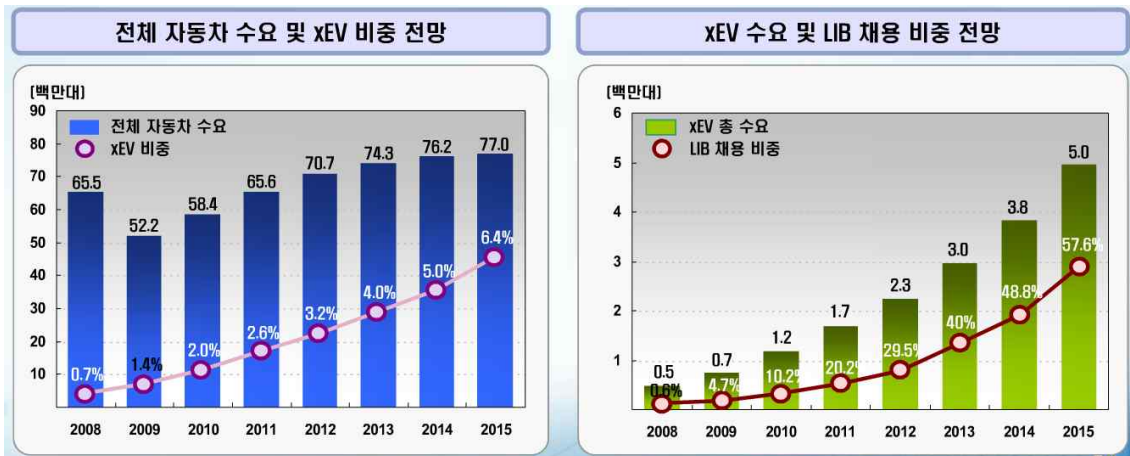
제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구개발과제의 목적 및 필요성

- ▶ 최근 구조적 수급 불균형에 기인한 고유가, 온난화 방지 노력, 에너지 산업의 시장 경쟁 체제로의 전환 등의 원인으로 세계 각국은 지속 가능한 에너지 시스템 구축을 국가적 과제로 설정하고 있다. 이에 대한 해결방안으로 새로운 개념의 에너지원을 개발하여 화석 에너지가 지닌 문제를 해결할 신에너지 기술들이 부각되고 있는데 이 중 차세대 이차전지산업의 수요가 지속적으로 증가하고 있다.
- ▶ 선진국들은 이미 약 10년 전부터 리튬이차전지기술을 국가 전략적 기반기술로 인식하고, 중장기적인 연구개발 지원책을 마련하여 국가적 차원의 기술우위 확보 노력을 아래와 같이 진행해오고 있다.
 - 일본 : 경제·산업성 “New Sunshine Project” 고성능 리튬이차전지 기술개발
 - 미국 : 에너지성(DOE) “PNGV Program” 전지자동차와 Mobile IT기기용 이차전지 기술개발
 - 유럽 : “JULIE Program” 리튬이온, 리튬이온폴리머 전지개발, 전기자동차용 전지개발
- ▶ 우리나라의 경우도 정부가 주도하여 에너지 효율 향상 기술개발사업, 전력산업 연구개발 사업, 신재생에너지 기술개발 사업, 자원 기술개발 사업, 온실가스 처리 기술개발 사업 등 에너지 관련 5대 기술 개발 사업을 추진하여 대외적 에너지 환경변화에 대처하고 있다.
- ▶ 특히, 정부는 환경문제에 대응하기 위한 기후변화협약(‘93. 12) 및 교토의정서(‘02. 11) 발효에 따라 이를 해결하기 위한 수단으로 이차전지를 녹색기술과 첨단 융합산업의 Key Technology로 규정하고, 대통령이 직접 천명한 저탄소 녹색성장(2008년 8.15 경축사), 그리고 대통령이 참석하는 녹색성장위원회에서 발표된 2010 녹색 성장 액션플랜(‘10. 02), 이차전지 경쟁력 강화방안(‘10. 07) 등을 통해 이차전지 연구개발에 대한 정부의 확고한 의지 및 필요성을 제기하였다.
 - 고효율 2차 전지 보급에 따른 2015년 에너지 절감 잠재량은 48만TOE, 온실가스 감소량은 약 2.6만톤/년으로 추정
- ▶ 이차전지는 전력 소비효율성 제고를 위한 핵심 인프라로써 전기는 미사용 시 방전이 불가피하나, “이차전지(에너지저장장치)” 활용 시 방전에 의한 에너지낭비를 해소할 수 있어 전력수요 증가에 따른 최대 부하관리 및 운용효율 향상의 필요성 증대, 발전 설비 증설 한계를 극복하고 전력 공급의 안정성을 제공할 수 있

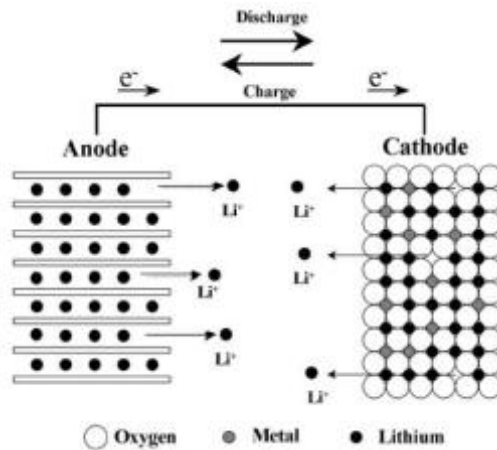
으므로 전력 소비효율성의 획기적 제고 및 공간적, 시간적인 제약을 받는 태양광, 풍력, 조력 등 신재생에너지 확산에도 기여한다.

- ▶ 이러한 이차전지의 중요성에 비해 국내에서는 별다른 첨단산업으로 인식되지 못하고 있었으나, 선진 외국의 이차전지 개발 추세에 맞추어 리튬이온전지의 국산화가 대기업 중심으로 이루어져 세계시장 점유율을 높여가고 있다.
- ▶ 그러나, 소재와 장비에 대한 해외 의존도가 과도하게 높으며, 중국을 비롯한 후발 주자들의 추격이 가파르게 진행되고 있기 때문에 새로운 전지 시스템 개발을 위한 원천기술의 개발이 매우 시급한 실정이다.
- ▶ 리튬이차전지의 시장이 기존 소형 휴대형 전자기기 위주에서 대용량화, 고성능화하는 추세에 따라 리튬이차전지를 이용한 하이브리드 자동차(HEV), 플러그인 하이브리드 자동차(PHEV), 궁극적으로는 전기자동차(EV) 시장이 형성, 확대될 것으로 전망되며 이에 적용 시 리튬이차전지 시장은 비약적으로 발전할 것으로 예상된다.
- ▶ 일본 NEDO에 따르면 리튬이온배터리의 한계 에너지밀도는 최대 250Wh/kg이 될 것으로 예상되며, 보통 전기자동차가 대략 배터리의 에너지밀도 1Wh/kg당 1km를 주행한다고 가정하면 최대 250km를 주행할 수 있다고 추정되지만 내연기관 동등 수준의 성능은 1회 연료 충전 시 최소 500km 이상을 주행할 수 있는 수준을 의미하므로 궁극적으로 전기자동차에 적용하기 위한 배터리는 기존 리튬이온배터리의 에너지밀도를 증가하는 고용량의 배터리가 개발되어야 하는 상황이다.
- ▶ 따라서 향후 우리나라가 자동차 세계 시장에서 주도적 위치를 확보하기 위해서는 우선적으로 최근 신규 시장이 확대되고 있는 플러그인 하이브리드자동차(PHEV), 가까운 미래에 실용화 될 것으로 예상되는 전기자동차, 그리고 신재생에너지 및 발전소와 관련된 다양한 분야의 고용량의 에너지 저장장치를 구현하는데 핵심 부품인 차세대 고용량의 **리튬이온 배터리의 핵심 요소기술(특히, 음극재료)의 확보 및 개발**이 시급하다. 더욱이, 이차전지 소재의 실질국산화율은 20% 미만이며 특히 음극소재는 1% 미만이므로, 상용화된 흑연보다 고용량의 음극재료의 개발도 필요하며 저장수명 및 사이클링 특성과 안정성이 우수한 고기능성 음극재료의 개발도 절실하다.



(그림 1-1-1) 전세계 xEV 비중 전망 및 리튬이온이차전지 채용 비중 전망

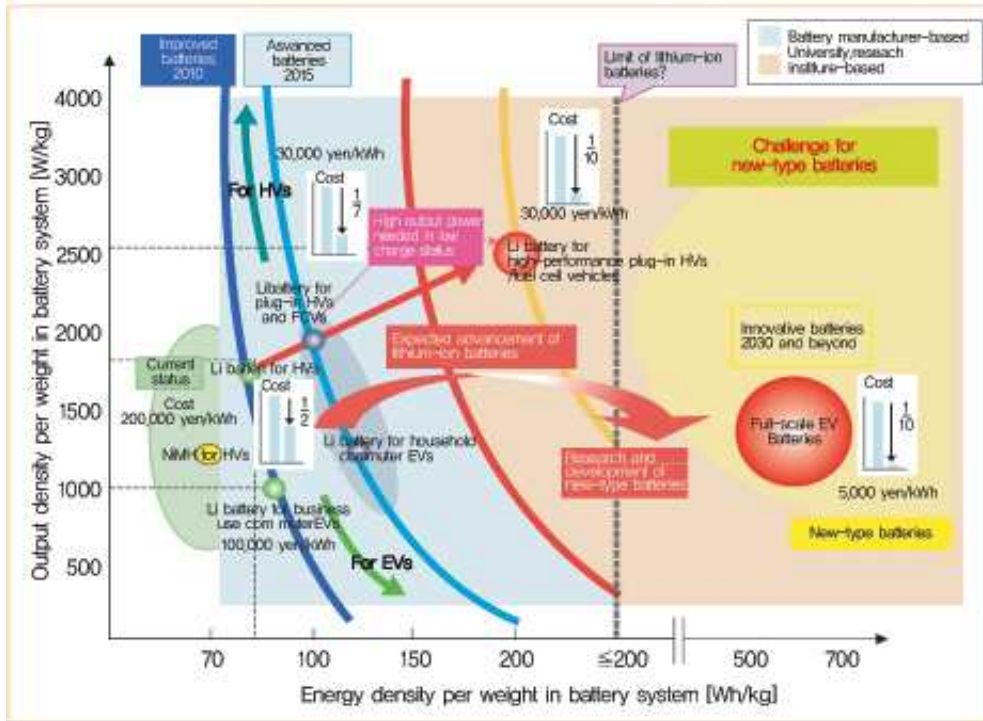
- ▶ 이차전지 기술은 전기화학 반응을 이용하여 에너지를 전기로 저장하는 것으로 전기에너지를 화학에너지로 저장하고 다시 전기에너지로 이용할 수 있도록 이온의 충전과 방전을 반복적으로 하는 화학전지를 일컫는다.



(그림 1-1-2) 리튬이차전지 작동원리 및 모식도

- ▶ 이러한 이차전지 음극활물질이 가져야 할 요건은 1) 리튬 금속의 표준전극 전위에 근접한 전위 2) 부피당, 무게당 높은 에너지 밀도 3) 뛰어난 사이클 안정성 (높은 쿨롱 효율) 4) 고속 충·방전(rate capability) 5) 안정성을 갖추어야 한다. 위와 같은 특성을 만족하는 대표적인 음극활물질로는 흑연을 비롯한 탄소계 재료가 사용되고 있으나, 고용량 전지를 구현하기 위해 흑연보다 높은 용량을 갖

는 음극재료를 개발하기 위한 연구가 활발히 진행 중이다.



(그림 1-1-3) 전기자동차용 전지개발을 위한 NEDO의 로드맵

- ▶ 그 중 실리콘계 재료는 중량당 이론용량이 4,200 mAh/g으로서 흑연의 370 mAh/g 보다 10 배 이상의 높은 용량을 가지므로 플러그 인 하이브리드 전기자동차(PHEV)를 비롯한 고용량 전지용 음극활물질의 대표적인 후보재료로 꼽히고 있다 [1-3]. 하지만, 충전과정에서 발생하는 실리콘 입자의 부피팽창과 그로 인한 활물질간의 전도성 감소, 고체전해질 계면 형성 등 전지성능을 저하시키는 비가역적 반응을 초래하여 많은 문제점으로 인해 아직까지 상용화 수준에는 미치지 못한다. 위와 같은 문제점을 해결하고자, 실리콘과 흑연과의 혼합화, 실리콘 입자 표면에 전도성과 부피팽창 개선을 위한 도금 또는 코팅화, 실리콘과 각종 금속과의 합금화 등의 방법이 제안되고 있다 [4-6]. 해외 선진 연구그룹에서는 실리콘과 흑연과의 혼합화 방법으로, 흑연입자와 실리콘 입자 또는 리튬분말을 혼합하여 음극을 제조하는 방법, 범용 실리콘 분말을 질소 분위기에서 미분화하여 실리콘 미립자와 흑연을 혼합하는 방법 등이 보고되고 있다 [7,8]. 본 연구에서는 기존의 2차원적인 리튬이온 이동경로를 지닌 μm 급 음극소재를 대체할 수 있는 3차원 구조의 (3차원적 리튬이온경로를 지닌) nm급 음극소재의 개발을 통한 요소기술을 확보하고자 한다.
- ▶ 또 다른 음극재료 중 하나로 스피넬 결정구조를 갖는 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)가 주목을

받고 있으며 이론용량은 175 mAh/g이며, 전압은 1.55 V(Li/Li⁺)로서 매우 평탄한 potential plateau를 나타낸다. LTO의 장점은 충·방전 시 결정구조를 유지하는 특성, 즉 리튬이 결정구조 속으로 흡수될 때 재료의 부피가 거의 변하지 않기 때문에 구조적으로 안정성이 매우 뛰어나다. 이러한 구조적 안정성으로 인해 전해액과 부반응이 적어 수명 특성이 기존 흑연계 보다 우수하다. 또한 나노입자로 제조가 가능하므로 재료 내에서 리튬이온의 확산거리 단축 및 3차원 이동이 가능하여 확산속도가 빠르므로 고출력 특성 구현에 유리한 점이 있다. 하지만 낮은 이론 용량 및 에너지 밀도, 높은 반응전압, 그리고 나노 입자 사용 시 낮은 전극 밀도로 인한 단점이 있다. 이와 같은 한계를 극복하고 장수명, 안정성, 저장성이 우수한 음극 재료의 개발을 위하여 다양한 원재료를 바탕으로 LTO의 분말 입자크기 및 입도 분포를 조절, 전구체에 따른 불순물 제어 기술을 확보하여 원하는 특성을 구현하고자 한다.

제 2 절 연구 범위

1. 연구개발 내용 및 범위

단계	구분	연도	연구개발의 목표	연구개발의 내용	연구범위
1 단계	1 차년도	2011	<ul style="list-style-type: none"> ○ 전이금속 산화물계 음극 재료 개발 ○ 실리콘계 음극 재료 개발 	<ul style="list-style-type: none"> ■ 스피넬계 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$(LTO)의 제조 및 음극 활물질 특성 향상 <ul style="list-style-type: none"> ○ 전구체에 따른 LTO 합성 및 불순물 제어 기술 ○ LTO 분말 입자크기, 분말 입도 분포 제어 기술 ○ 이중원소가 첨가된 LTO 제조 ■ 귀금속 촉매 식각법 또는 전기화학적 식각법으로 제조된 3차원 실리콘 나노구조를 이용한 음극 재료 제조 및 표면처리 <ul style="list-style-type: none"> ○ 다양한 지름을 가지는 p형 실리콘 나노구조체 제조 ○ 실리콘 나노구조체 상에 카본 코팅 ○ 실리콘 나노구조체 표면에 금속산화물 코팅 ○ 실리콘 나노구조체와 카본나노와이어 혼합체 제조 ○ 확보된 재료의 미세구조 및 조성 분석 ○ 전기화학분석 장비 셋업 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 순도 높은 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$의 제조기술 및 이중원소 치환기술 ○ p형 실리콘 나노구조체를 이용하여 전기화학적 충방전 시 부피 팽창의 완화와 SEI(Solid Electrolyte Interface)의 제어 및 전기전도도 제어를 위한 표면처리
	2 차년도	2012	<ul style="list-style-type: none"> ○ 전이금속 산화물계 음극 재료 개발 ○ 실리콘계 음극 	<ul style="list-style-type: none"> ■ 전이금속 산화물계 음극재료 제조 및 전기화학 특성 평가 <ul style="list-style-type: none"> ○ 다양한 첨가제에 따른 LTO의 전기화학 특성 평가 ○ 이중원소가 첨가된 LTO 제 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 다양한 전이금속 산화물의 합성조건 및 표면처리

		<p>재료 개발</p>	<p>조 및 전기화학 특성 평가</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 나노입자 형태의 전이금속산화물 제조 및 복합체 합성 ○ 전이금속 산화물 표면 전도성 향상 기술 ○ 미세구조 및 전기화학적 특성 평가 <p>■ 나노기반 실리콘 소재의 전기화학적 특성 연구 개발</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 지름과 형상에 따른 실리콘 나노구조체 재료의 전기화학적 특성 평가 ○ 장기 충방전 사이클링 확보를 위한 다양한 바인더의 활용 및 전기화학적 특성 변화 연구 ○ 표면 처리를 통한 실리콘 표면 전도성 향상 기술개발 ○ 미세구조 및 전기화학적 특성 평가 	<p>에 따른 전기화학적 특성 평가</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 나노기반 실리콘 소재합성 기술 확보 및 전극 재료용 전기화학적 특성 평가
3차년도	2013	<ul style="list-style-type: none"> ○ 전이금속 산화물계 음극 재료 개발 ○ 실리콘계 음극 재료 개발 	<p>■ 전이금속 산화물계 음극재료 최적화 및 전기화학 특성 평가</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 복합체 합성 기술, 표면코팅 기술 등의 최적화를 통한 용량/수명/출력 향상 기술 개발 [용량: 160 mAh/g, 500 사이클(1C)] - 단일상 전이금속 산화물 <p>■ 나노기반 실리콘 전극 소재의 전기화학적 특성 최적화</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 표면처리 기술 개발을 통한 출력 특성향상 및 안전성 확보 ○ 최적 바인더를 이용한 전극 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 전이금속 산화물 최적화 및 실리콘 나노구조체의 음극 전극 특성의 최적화

				제조 공정 개발을 통한 전극 소재 특성 향상 [용량: 1,000 mAh/g, 100 사이 클(0.5C)]	
--	--	--	--	---	--

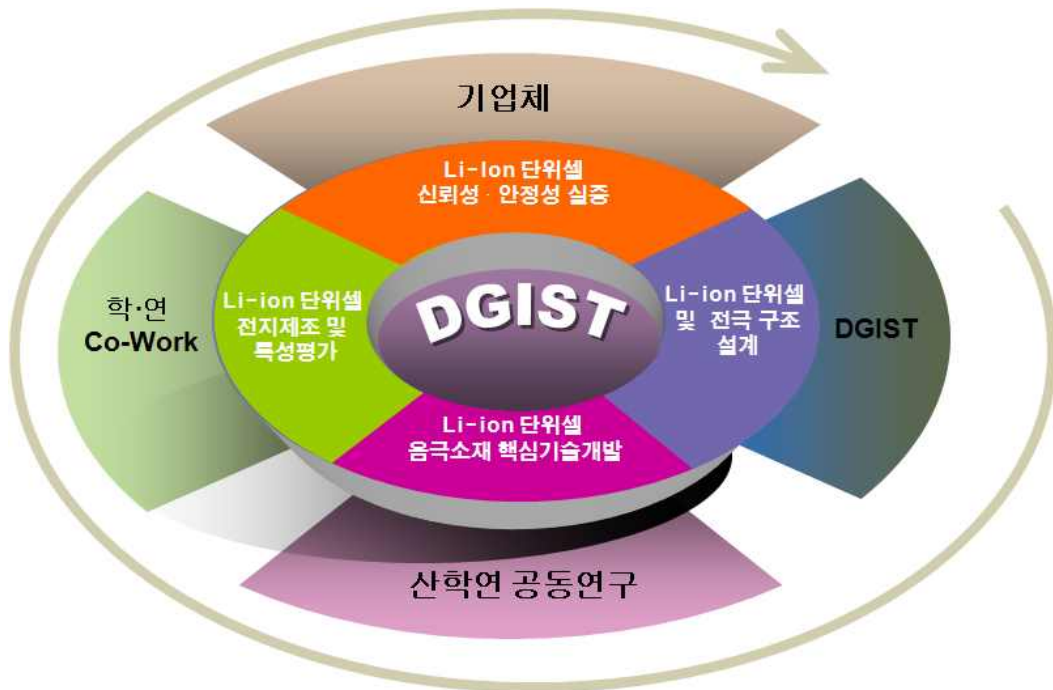
2. 연구개발 추진 체계



(그림 2-1-1) 리튬이차전지 음극재료 연구추진 절차

- ▶ 실리콘 기반 수직형 나노구조체 형성은 전기화학적 에칭법 및 귀금속 촉매 에칭법을 이용하여 음극재료 및 전이금속 산화물 음극재료 개발은 본 연구팀에서 주도적으로 진행한다.
- ▶ 기존의 2차원적인 리튬이온 이동경로를 지닌 μm 급 양극 및 음극소재를 대체할 수 있는 3차원 구조의 (3차원적 리튬이온경로를 지닌) nm급 양극 및 음극소재 설계기술을 확보한다.

- ▶ 전력 에너지저장, 전기자동차 등 중대형 응용분야에 필수적으로 필요한 중대형 리튬이차전지의 고기능성(고용량·고안정성·고출력)을 확보함으로써 신규 시장 창출 및 시장 주도권 확보를 위한 핵심 요소 기술을 확보한다.
- ▶ 학·연 공동연구를 통한 전기화학적 특성 평가 (충·방전 테스트)
- ▶ 향후 본 기술이 적용된 제품 개발에 대비하여 신뢰성·안전성 테스트는 기업체와 연계하여 실시한다.



(그림 2-1-2) 리튬이차전지 추진 체계

<표 1-2-1> 연구원 편성표

과제책임자

직 급 별 참여연구원	
책임급	1명
선임급	2명
원급	3명
기타	명
계	6명

소속기관별 참여연구원	
출연(연)	6명
국공립(연)	명
대학	명
산업계	명
기타	명
계	6명

전이금속 산화물계를 이용한
음극개발 및 셀특성평가

김재현

DGIST

직 급 별 참여연구원	
책임급	1명
선임급	1명
원급	1명
기타	명
계	3명

소속기관별 참여연구원	
출연(연)	3명
국공립(연)	명
대학	명
산업계	명
기타	명
계	3명

3차원 구조를 갖는 실리콘
음극소재 제작 및 셀특성평가

백성호

DGIST

직 급 별 참여연구원	
책임급	명
선임급	1명
원급	2명
기타	명
계	3명

소속기관별 참여연구원	
출연(연)	3명
국공립(연)	명
대학	명
산업계	명
기타	명
계	3명

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 국내기술 현황

- ▶ 스피넬계 LTO는 리튬의 충·방전 시 구조적 안정성을 가지는 좋은 음극재료이지만 전기전도성이 떨어지는 단점이 있고 이를 극복하기 위한 다양한 연구가 진행되어 왔다. LTO의 연구는 LG화학, 삼성 SDI 등 대기업을 비롯하여 공주대, 영남대, 한양대, 세종대 등 많은 대학에서 용량 및 전기전도성을 향상시켜서 좋은 레이트 특성을 확보하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.
- ▶ 국내 대표적인 연구그룹으로 UNIST 조재필 교수를 필두로 실리콘계 음극활물질에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있으며 이 연구그룹에서는 고순도 실리콘 나노튜브 합성으로 인한 탄소대비 용량을 50% 증가시켰으며 금속촉매 에칭법을 통해 실리콘 나노와이어 구조의 음극활물질을 대량생산할 수 있는 방법을 제시하였다. 최근에는 실리콘을 음극재료로 사용 시 발생하는 부피팽창을 해결하기 위해 Hollow한 구조를 이용하여 공극(void)을 인위적으로 형성시킴으로써 리튬이온의 삽입과 탈리 시 부피팽창을 완화시키는 것을 확인하였다.
- ▶ 또한 서울대 유웅렬 교수 연구 그룹은 전기방사법을 이용하여 실리콘 음극재료와 PAN 폴리머를 교반하여 core-shell구조의 fiber를 제작한 후 열처리를 통해 폴리머를 제거하여 부피팽창을 완화할 수 있는 구조를 제작하였다. 그리고 KAIST 최장욱 교수 연구그룹은 실리콘 내 리튬 이온 삽입 시 일어나는 부피팽창을 전자투과현미경을 통해 in-situ법으로 측정하였으며, 상대적으로 공간이 큰 <110> 방향으로 리튬이온의 삽입이 일어나는 것을 실험 및 시뮬레이션을 통해 증명하였다.

<표 2-1-1> 국내 이차전지 연구개발 현황

핵심기술명	기관명	주요 연구 활동	보유기술의 spec
양극 소재 기술	(주)엘앤에프 유미코아	표면개질 양극 산화물소재	표면개질 양극 소재
음극 소재 기술	소디프신소재 카보닉스	천연흑연계 전극재료 인조흑연계 전극재료	흑연계 전극재료 기술
전해질 기술	제일모직 테크노세미캡	유기전해액 조성물 전해액 첨가제 류	전해액 조성 설계 기술
집전체/탭 기술	일진금속	금속박 집전체	금속박 집전체
양극활물질	유미코어	LCO 제조기술	

기술			
양극활물질 기술	대정화금	NiMnCo계 양극기술	
양극활물질 기술	KERI	NiMnCo, Fe계 양극	
음극활물질 기술	소디프	흑연계 음극소재	
전해액 기술	제일모직	전해액 조성 기술	
격리막 기술	SKC	격리막 습식제조 기술	
양극 소재 기술	(주)엘앤에프 유미코어	표면개질 양극 산화물소재	표면개질 양극 소재
음극 소재 기술	소디프신소재 카보닉스	천연흑연계 전극재료 인조흑연계 전극재료	흑연계 전극재료 기술
전해질 기술	제일모직 테크노세미캠	유기전해액 조성물 전해액 첨가제 류	전해액 조성 설계 기술
진전체/탭 기술	일진금속	금속박 집전체	금속박 집전체
양극활물질 기술	유미코어	LCO 제조기술	
양극활물질 기술	대정화금	NiMnCo계 양극기술	
양극활물질 기술	KERI	NiMnCo, Fe계 양극	
음극활물질 기술	소디프	흑연계 음극소재	
전해액 기술	제일모직	전해액 조성 기술	
격리막 기술	SKC	격리막 습식제조 기술	

<표 2-1-2> 주요 양극 활물질의 주요 특성 비교

양극 재료	이론용량 (mAh/g)	상용용량* (mAh/g)	평균전위 (V vs. Li/Li ⁺)	진 밀도 (g/cc)
LiCoO ₂	274	~150	3.9	5.1
LiNiO ₂	275	215	3.7	4.7
LiMn ₂ O ₄	148	~130	4.0	4.2
LiFePO ₄	170	~160	3.4	3.6

○ 국내 양극 활물질 연구

a. 한양대학교 선양국 교수

- 안전성을 크게 향상시키면서 높은 용량을 유지하는 양극재료 개발
- 니켈계 양극재료의 높은 용량과 니켈코발트망간계 양극재료의 높은 안전성 구현

b. 한국과학기술원 김도경 교수

- 충·방전특성, 고온 안정성 향상
 - 리튬망간계 스피넬형 양극물질을 나노막대 구조로 대량 합성
 - 높은 전류밀도 조건에서도 충방전 특성이 크게 개선
- o 국외 양극 활물질 연구
- a. 3M (2007)
- 니켈, 망간, 코발트로 구성된 혼합금속 적층 산화물 양극소재
 - 리튬이온전지용 니켈, 망간, 코발트를 함유한 양극소재에 관한 라이선스 계약 체결로 많은 특허 로열티 수입을 얻고 있음.
- b. Argonne 국립연구소 (2007)
- 새로운 물질인 층 구조를 가지는 나노 결정질로 구성된 막을 양극으로 사용
 - 활동성이 우수한 물질은 충전 용량을 늘리고 활동성이 적은 물질은 내구성을 높이는 방법으로 적층구조 형성
 - 리튬이차전의 두 배 이상인 250mAh/g 이상의 충전용량
 - 망간이 풍부한 구조로써 코발트나 니켈 기반의 기존의 전지에 비해 낮은 가격이 장점
- c. JFE 미네랄 (2004)
- 리튬이온 이차전지의 방전용량을 종래의 20%정도 높일 수 있는 양극재료 개발
 - 평균전압이 기존의 LiCO_3 보다 0.1V~0.2V 정도 낮아지며, 과충전시 온도 상승과 발화, 폭발 등이 일어나기 쉬움.
 - 이러한 문제해결로 LiBiO_2 에 소량의 Ba, Sr을 혼합하는 방법과 소성 방법으로 개선
- d. 동경공업대학 (2010)
- LiMnPO_4 의 나노입자와 카본 나노복합재료 개발
 - 리튬이온의 도전성이 매우 낮은 결점을 나노입자화와 카본과의 복합화 또는 미량의 Mg 도핑법으로 해결
 - 안정한 구조를 가지며 고온에서 산소가 탈리되지 않음
- e. 일본 산업기술종합연구소 (2009)
- 재생이 용이한 리튬-구리 이차전지
 - 충방전 용량밀도는 843mAh/g으로 리튬이온전지에 비해 크게 증가
 - 100사이클 후 용량감소가 나타나지 않음

<표 2-1-3> 주요 음극활물질의 주요 특성 비교

양극 재료	이론용량 (mAh/g)	유효용량* (mAh/g)	평균전위 (V vs. Li/Li^+)	진 밀도 (g/cc)
리튬 금속	3800	-	0.0	0.535
흑연	372	~360	~0.1	2.2

코크스	-	~170	~0.15	<2.2
실리콘	4200	~1000	~0.16	2.36
주석	790	~700	~0.4	7.30

*유효용량: (전위셀계 등을 고려한) 전지에서 실제로 유용하다고 판단되는 용량

o 국내 음극 활물질 연구

a. 울산과학기술대학교 조재필 교수

- 고순도 실리콘 나노튜브 합성으로 인한 탄소대비 50%용량증가
- 다공성 구조의 실리콘을 이용한 음극활물질 제작

b. 서울대학교 오승모 교수

- 음극소재의 신물질 연구
- 음극소재의 특성, 공정 연구
- 배터리, 커패시터의 기본특성 연구

c. 한양대학교 선양국 교수

- 나노구조의 TiO₂ 음극재료연구
- Modified 된 나노 Li₄Ti₅O₁₂ 음극재료 연구
- TiO₂ 코팅 된 Graphite 음극 연구

d. 연세대학교 김광범 교수

- 나노복합 음극소재 연구
- Graphene 음극소재 및 응용분야 연구
- 하이브리드 커패시터 셀 기술

e. 한국과학기술대학교 강기석 교수

- Graphene 음극소재 연구
- 고용량, 고효율 음극소재 연구
- 연료전지, 태양전지등의 연구도 병행

제 2 절 해외기술 현황

1. 전이금속 산화물계 음극 재료 개발

- ▶ 국외 연구 중에서 중국 베이징(北京)에 위치한 ‘중국과학원’ 산하 ‘물리연구소’/ 베이징 응집물질물리 국가 실험실(설립 준비 중에 있음)’의 ‘청정 에너지 실험실’ 소속 조우량(趙亮) 박사와 후용성(胡勇勝) 연구원 연구팀은 일중 질소 원소를 포함한 이온 액체를 이용하여 균일하고 얇은 층(1~2 nm)의 질소 원소를 포함한 동시에 탄소를 포함하여 코팅한 LTO 음극 재료 기술을 개발하는데 성공하여 이슈가 되고 있음. 코팅을 통해 특성을 개변시킨 후의 LTO 음극 재료는 우수한 순환성(반(半) 전지 순환이 2,000회에 달하였을 때 용량(Capacity) 유지율은 83%

에 도달함)과 배율(倍率) 특성(10C(6분 충·방전) 배율 하에서의 용량 유지율은 80%에 달하고 용량은 129 mAh/g 수준에 달함)을 나타내는 것으로 나타났다.

- ▶ 중국 South China University의 Haihui Wang 교수연구팀은 lithium acetate (CH_3COOLi), tetrabutyltitanate($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$) 그리고 niobium hydroxide ($\text{Nb}(\text{OH})_5$) 이들 세 가지 물질을 sol-gel method와 고온의 sintering을 통해 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 에 Niobium doping을 연구하였다. 그들의 연구 내용을 보면 0.5C-rate에서의 discharge capacity가 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 가 167.9 mAh/g인 반면 $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ 는 178.8 mAh/g로 이는 spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (175 mAh/g)의 이론 용량보다 높은 수치이다. 100 cycle 동안 용량 유지 율은 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (79.0%) 비해 $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{12}$ 는 96.5%로 상당히 증가하였다고 밝혔다 [9].
- ▶ 중국 National TsingHua University의 Jenq-Gong Duh 교수 연구팀은 Ruthenium doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 연구하였다. LiCl , RuCl_3 , oxalic acid, TiCl_4 물질을 solid-state 방법을 이용하여 $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.99}\text{Ru}_{0.01}\text{O}_{12}$ 의 optimal 조성비로 합성시켜 이들의 특성을 조사하였다. 그 결과 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 가 112 mAh/g (at 1C)에서 43 mAh/g (at 20C)로 떨어지는 반면 $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.99}\text{Ru}_{0.01}\text{O}_{12}$ 는 141 mAh/g (at 1C)에서 106 mAh/g (at 20C)로 75% rate-capacity 율을 나타내며 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (38%) 비해 증가하였다. 이는 Ru doping에 의한 electrode polarization 감소를 의미한다. 더불어 cycle 특성도 좋아졌음을 밝혔다 [10].
- ▶ 중국 Central South University의 ZHANG Xin-Long 연구팀은 TiO_2 (anatase structure), $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 그리고 MoO_3 을 사용하여 solid-state method를 통해 $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{12}$ 조성비로 합성하였다. 비록 $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{12}$ 의 discharge capacity는 161.7 mAh/g(at 0.1 C)로 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (154.7 mAh/g at 0.1 C)보다 낮았지만 30C에서는 $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{12}$ 가 94.24 mAh/g로 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (48.33mAh/g)보다 높았다. 이는 rate capability가 향상되었음을 의미하고 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 는 100cycle(at 1 C)동안 20.15%의 capacity loss가 일어난 반면 $\text{Li}_4\text{Ti}_{4.95}\text{Mo}_{0.05}\text{O}_{12}$ 는 오직 5.8% loss만 발생하여 cycle 특성이 향상되었음을 알 수 있었다 [11].
- ▶ 중국 Tsinghua University의 Biao Zhang 연구팀은 Li_2CO_3 , TiO_2 (rutile), $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 raw materials로 이용하여 Zn-doped lithium titanates를 합성하였다. 실험 방식은 ballmilling과 고온의 sintering을 이용한 solid-state reaction으로써 $\text{Li}_{4-x}\text{Zn}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($x=0, 0.25, 0.5, 1$)로 조성비에 변화를 주었다. 그 결과 0.5C에서 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 discharge capacity(180 mAh/g)가 $\text{Li}_{3.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (130 mAh/g)보다 높긴 하지만 C-rate가 높아질수록 capacity loss

가 상당히 크게 일어남을 알 수 있다 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} = 74 \text{ mAh/g}$, $\text{Li}_{3.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_5\text{O}_{12} = 109 \text{ mAh/g}$ at 4 C). 이에 더불어 Zn-doped lithium titanate가 cycle 특성이 우수하다는 것을 알 수 있다 [12].

- ▶ 중국 Xinjiang University의 Yanling Qi 등은 Br doped lithium titanates를 연구하였다. $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiBr}\cdot\text{H}_2\text{O}$, TiO_2 세 가지 물질들을 고온 solid state reaction 통해 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{Br}_x$ ($x = 0, 0.05, 0.1, 0.2$ and 0.3) compounds를 합성하였다. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 안으로 doping된 Br원소는 lattice constant를 증가시키고 이는 Li^+ 이온의 insertion 과 extraction을 향상시킨다. 그리하여 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.8}\text{Br}_{0.2}$ 가 172 mAh/g (at 0.5 C)로 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (125 mAh/g at 0.5 C)보다 크고 50cycle 동안에도 172 mAh/g 정도를 유지하고 있기 때문에 상당히 cycle 특성이 우수하다는 것을 알 수 있다 [13].

<표 2-1-4> LTO 음극활물질 연구그룹 및 연구개발 수준

연구그룹	도핑 물질	장점	용량
Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences	Al ($\text{Li}_{3.95}\text{Al}_{0.15}\text{Ti}_{4.9}\text{O}_{12}$)	1) Increase capacity and cycling stability 2) The lower electrode polarization	199.7mAh/g
Institute of Applied Chemistry, Xinjiang University	Br ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{11.8}\text{Br}_{0.2}$)	Increase capacity and cycling stability	172mAh/g
Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences	Zr ($\text{Li}_4\text{Ti}_{4.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_{12}$)	1) good rate capability 2) A stable cycle life	164mAh/g
School of Physics and Nuclear Energy Engineering, Beihang University	Mg ($\text{Li}_{3.89}\text{Mg}_{0.11}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)	Increase the discharge capacity effectively	149mAh.g
Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences	Al, F ($\text{Li}_{4.15}\text{Al}_{0.15}\text{Ti}_{4.85}\text{O}_{12}$ is the best)	Only Al doping is the best	172mAh/g
Advanced Materials Institute, Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University	Zn ($\text{Li}_{3.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)	1) good rate capability 2) A stable cycle life	128mAh/g

2. 차세대 이차전지 음극 재료 개발

- ▶ 국외 연구그룹으로는 실리콘 나노와이어 구조를 리튬이차전지 음극으로 활용한 스탠포드 대학교의 Yi Cui 교수가 가장 앞서고 있으며, core-shell구조, 실리콘 나노와이어 복합체 등 실리콘 나노와이어 음극활물질의 양산을 위한 다양한 연구가 활발히 진행되고 있다 [14-16]. 그리고 Georgia Institute of Technology 대학의 Gleb Yushin 교수는 실리콘 나노와이어를 다양한 물질과 혼합하여 복합체를 형성하여 우수한 특성을 갖는 음극활물질을 개발하고 있으며, 저렴하고 간단한 방법으로 대량생산하는 것을 목적으로 하고 있다 [17]. 그 외 carbon, copper, surface modification을 통해 실리콘 나노와이어 구조의 음극활물질의 전기전도도 및 용량, 사이클 특성을 개선하는 연구가 중국 칭화대 Jing Zhu 교수, xiamen 대학 Yong Yang 교수 등에 의해 활발히 진행되고 있다 [18,19].

- ▶ 실리콘 음극활물질 제조는 크게 두가지로 나뉘는데, 극판 위에 음극활물질을 직접 성장시키는 Bottom-up방식과 음극활물질을 슬러리 형태로 도전재, 바인더와 혼합하여 극판 위에 도포하는 Top-down방식으로 나뉜다.

- ▶ 조지아 공대 Kohl 교수 연구그룹은 스테인리스 스틸 극판위에 VLS법을 이용하여 직접 성장시키고 전해질을 변화하여 사이클 특성을 크게 개선하였다. 그리고 프랑스 에꼴 폴리텍 대학교에서는 실리콘을 기판위에 직접 성장시킬 때 실리콘 나노와이어의 지름 변화에 따라 rate capability가 개선됨을 확인하였으며 최적화된 지름은 65nm이하에서 나타났다. 극판 위에 실리콘 나노와이어를 직접 성장시키는 경우 리튬의 삽입과 탈리 시, 부피팽창을 억제하는 효과를 얻을 수 있으며 도전재나 바인더가 별도로 필요하지 않는 장점이 있다.
 - V. Chakrapani, F. Rusli, M. A. Filler, P. A. Kohl, "Silicon nanowire anode:Improved battery life with capacity-limited cycling", J. Power Sources Vol. 205, pp.433-438 (2012)
 - A. Gohier, b. Laik, J.-P. Pereira-Ramos, C. S. Cojocar, P. Tran-Van, "Influence of the diameter distribution on the rate capability of silicon nanowires for lithium-ion batteries", Vol 203, pp. 135-139 (2012)
- ▶ 반면, 슬러리 코팅 방식을 이용할 경우 부피팽창에 따른 용량 감소 및 사이클 특성 저하인데, 이러한 문제를 해결하기 위해 인위적으로 공극을 형성시키는 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 스탠포드 공대 Yi Cui 교수는 SiO₂ 와 실리콘 파티클을 섞은 후 표면에 카본 코팅을 한 후 이후 SiO₂를 제거하여 부피팽창을 완화할 수 있는 공간을 형성하였다. 그 결과, 사이클 특성 및 용량이 현저하게 증가함을 알 수 있다.
 - H. Wu, G. Zheng, N. Liu, T. J. Carney, Y. Yang, Y. Cui, "Engineering empty

space between Si nanoparticles for lithium-ion battery anodes” Nano Lett. Vol. 12, pp. 904-909 (2012)

▶ 국외 음극 활물질 연구

a. Georgia institute of Technology (2010)

- Silicon-Carbon 나노합성 물질의 고성능 음극 구조
- 심플하고 저가격의 제작 기술

b. Hitachi Chemical (2006)

- 카본음극재료의 형상 변형 음극소재
- 안정성, 장수명, 고성능 전극

c. Sandia 국립연구소 (2003)

- 실리콘과 흑연을 성분으로 하는 새로운 유형의 음극 물질 개발
- 흑연보다 장수명, 작은 크기의 전지 생산이 가능하며 저장용량이 2배 증가되었음.
- 상업적으로 사용되고 있는 흑연 음극 특성 보다 400% 개선 가능

d. Sony (2008)

- 실리콘계 전극을 사용하여 리튬이온이차전지의 용량 10배 향상
- 탄소소재 이론적 용량 값은 370mAh/g인데 반해 실리콘계 실제 측정값은 3500mAh/g
- 실리콘계의 고질적인 문제인 사이클 특성을 진공 증착법으로 개선
- 실리콘 증착 조건은 100nm/s~450nm/s인 것으로 보고됨.
- 100사이클 이후 용량 보존율이 90% 확보

e. 스텐포드 대학 (2010)

- 실리콘 나노와이어를 사용하여 리튬을 미세한 나노와이어에 저장
- 리튬을 저장한 상태에서 부피가 4배 증가하지만 사이클 특성에는 영향을 주지 않음

<표 2-1-5> 실리콘 음극활물질 성능 지표 및 연구개발 수준

핵심 기술/제품 성능지표	단위	현재수준	국내최고수준 (기업/기관명)	세계최고수준 (보유국, 기업/기관명)
1 초기효율	%	70	LG화학, 삼성SDI	Stanford
2 초기충전용량	mAh/g	1500	LG화학, 삼성SDI	Stanford
3 수명(100회, half & full cell)	%	80	LG화학, 삼성SDI	Max Plank
4 집착력	g/cm	N/A	LG화학	조지아텍

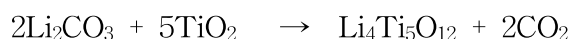
5	기계적 강도 (바인더)	MPa	50	LG화학	Dalhousie Univ.
6	소재가격	US\$	N/A	LG화학, 삼성SDI	Nanoamor

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

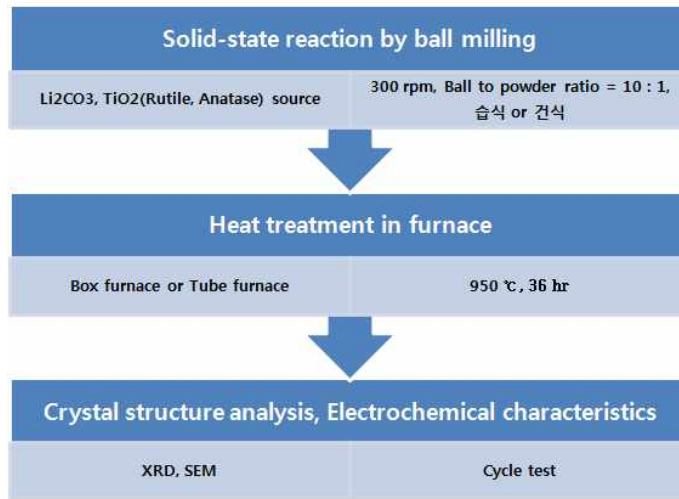
제 1 절 전이금속 산화물계 음극 재료 개발

1. 이론적 배경

- ▶ 본 연구에서는 이중원소 합성을 통해 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 전기화학적 성능 향상에 목적을 두어 음극소재 요소기술을 확보하고자 하였다. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 합성 방법으로는 주로 고상반응법, 졸-겔 방법 등이 이용되고 있으며 이 중 고상반응법이 더 많이 이용되고 있다. 현재까지 두개 이상 이중원소를 포함한 LTO 합성을 발표한 그룹은 거의 없으며 2005년 Shahua Huang 등이 발표한 논문에서는 Al^{3+} 와 F^- 를 함께 도핑 하였지만 전기화학적 성능은 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 보다 현저히 낮았다 [20].
- ▶ 이중원소를 첨가를 통해 본래에 가지고 있는 LTO의 전기전도도, 가역용량, 사이클의 안정성을 향상을 목적으로 하였으며 첨가되는 이중원소의 선택은 여러 가지 측면에서 고려하였다.
- ▶ 음극물질의 경우 충 방전 시 많은 리튬이온을 수용하여야 하며 반복되는 사이클 동안 구조적인 변화가 없어야 한다. 이에 적합한 물질로 LTO 연구가 활발히 진행 중이다.
- ▶ 본 연구에서는 고상반응법을 이용하여 연구하였으며 합성을 하기 위하여 불밀을 사용하였다. 이는 균일한 교반과 입자의 분쇄로 인하여 합성이 잘 이뤄지기 때문이다. 영남대학교 윤당혁 교수는 고속에너지를 가지는 불밀 일수록 입자의 크기가 작아지며 순수 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 합성이 잘 이뤄진다고 하였다 [21].
- ▶ Li_2CO_3 , TiO_2 의 반응식은 아래와 같다.

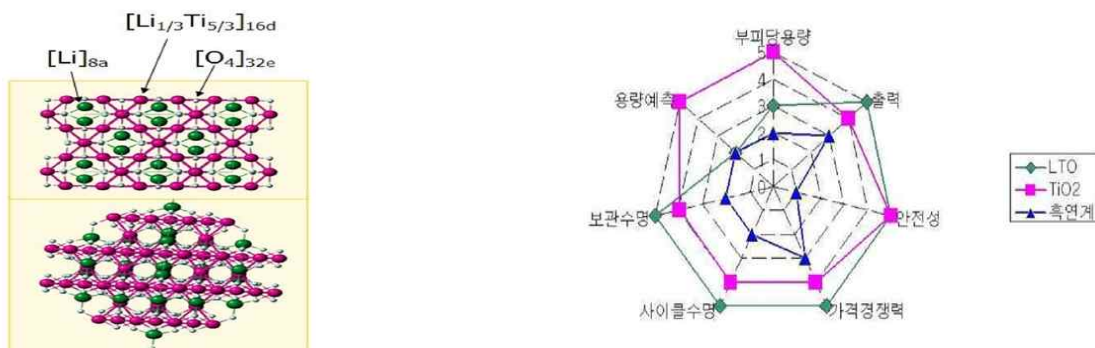


- ▶ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 생성을 위해서는 Li_2CO_3 , TiO_2 가 2 : 5 mol의 비율로 잘 섞어 주어야 하며 높은 열처리로 인하여 Li의 증발이 있기 때문에 Li_2CO_3 를 추가로 3 wt% 첨가하여 실험하였다.



화학식	명칭	순도 [%]	분자량 [g/mol]
NiO	Nickel oxide		74.69
ZrO(NO ₃) ₃ ·H ₂ O	Zirconium dinitrate oxide hydrate	99.9	231.23
LiBr·H ₂ O	Lithium bromide monohydrate	95	104.86
MgO	Magnesium oxide	99	40.30
AgNO ₃	Silver nitrate	99.9	169.89
Zn(NO ₃) ₂ ·xH ₂ O	Zinc nitrate hydrate(metals basis)	99.999	189.4
MnN ₂ O ₆ ·xH ₂ O	Manganese(II) nitrate hydrate	98	178.95
Fe ₂ O ₃	Iron(III) oxide	95	159.69
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Cobalt(II) nitrate hexahydrate	97	291.03

(그림 3-1-1) 실험 절차(상) 및 이종원소 종류(하)



(그림 3-1-2) Li₄Ti₅O₁₂ 결정 구조(좌) 및 음극재의 특성비교도(우)

2. 순수한 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 전이금속 산화물계 음극 재료 개발

가. 실험 방법

(1) LTO 합성

- ▶ 시료의 합성을 위한 전구체로는 JUNSEI사의 Lithium carbonate(Li_2CO_3 , 99%), Titanium oxide(TiO_2 , 99%, Rutile)를 사용하였으며 용매로는 AVANTOR사의 ACETON($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$)를 사용하였다. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 제조할 경우의 화학양론적 조성은 Li_2CO_3 2 mol + α , TiO_2 5 mol을 사용하였다. 이때 Li_2CO_3 를 추가 시켜 주는 이유는 열처리과정에서 Li가 증발하기 때문이다.
- ▶ 회전수를 100 rpm, 볼밀 시간을 36 hr, 습식과 건식 방법으로 비교해 보았다. 습식의 경우 합성된 겔을 100 °C의 진공 오븐에서 하루 정도 아세톤의 증발을 유도하였다.
- ▶ 건조된 파우더를 공기 분위기에서 2 °C/min의 승온 속도로 온도를 올리면서 Tube Furnace 또는 Box Furnace에서 750, 850, 950 °C에서 36 시간 열처리 하였다. 일반적으로 열처리 시 승온 속도와 열처리 시간은 합성될 물질의 특성에 중요한 영향을 미칠 수도 있다.
- ▶ 열처리를 마친 시료는 Box Furnace 또는 Tube Furnace에서 그대로 천천히 냉각을 시켰으며 균일한 입자를 얻기 위해 몰타르로 분쇄한 후 보관하였다. 합성된 시료의 구조적인 변화를 알아보기 위하여 XRD를 측정하였다. 0.6 °/min의 주사속도로 $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ 범위에서 측정하였다.
- ▶ 합성된 시료의 크기 및 결정형상을 알아보기 위하여 SEM을 측정하였다.

(2) 전극제조를 위한 슬러리 제조

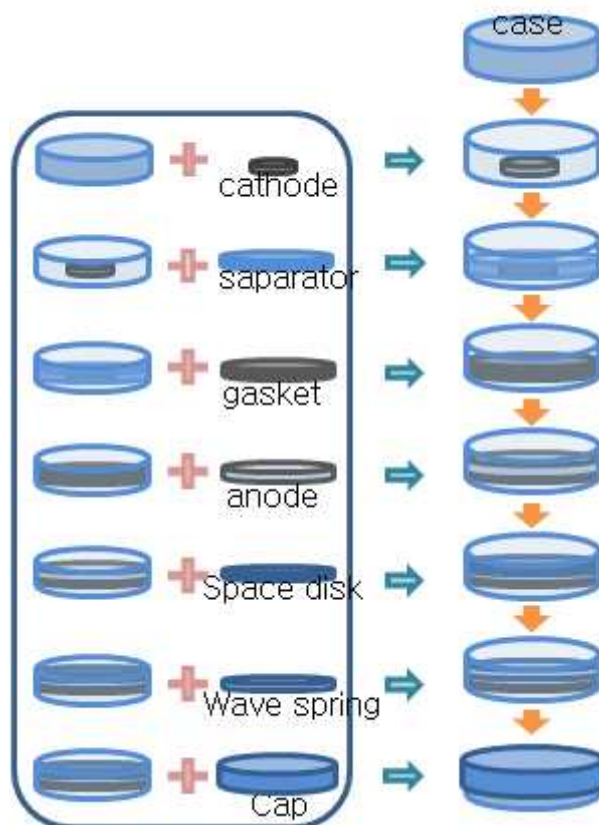
- ▶ 제조된 활물질과 도전재(Super P), 결합재(Poly vinylidene fluoride(PVDF)), 용매(N-methyl-2-pyrrolidone(NMP))를 조성을 바꾸어 가며 섞어주었다.
- ▶ 회전수를 100 rpm, 볼밀 시간을 26 hr의 볼밀 후 알루미늄 호일에 골고루 뿌려

주었다.

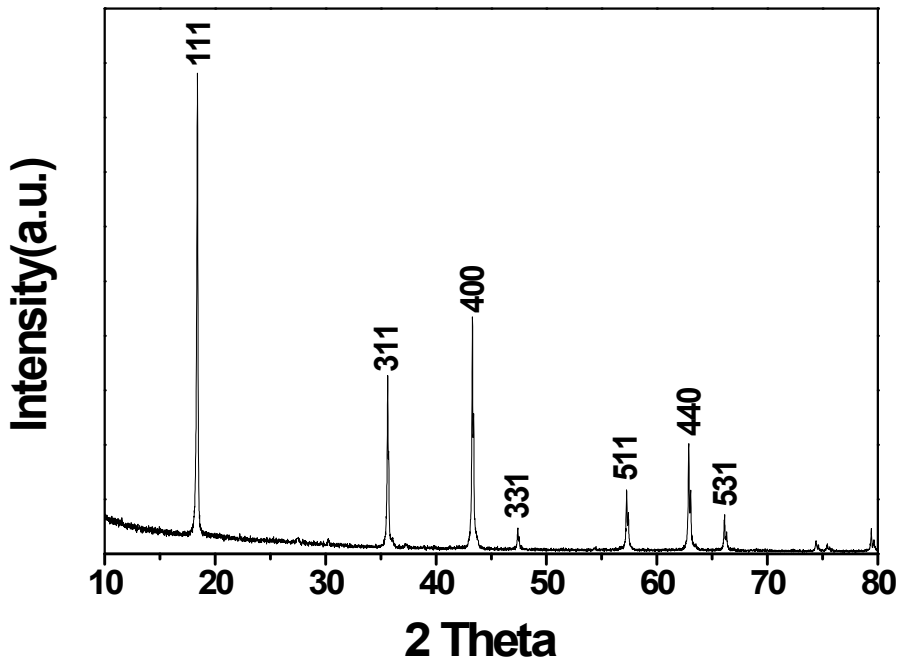
- ▶ Dr.blade를 이용하여 원하고자 하는 두께 조절 후 코팅을 한 후 110 °C의 진공 오븐에서 12 hr 정도 용매인 NMP 증발을 유도 하였다.

(3) 전극제조 및 코인셀 제작

- ▶ 건조 된 전극을 전극용 펀치를 이용하여 $\varnothing 14$ mm 크기로 펀치 후 110 °C의 진공 오븐에서 12 hr 정도 수분 증발을 유도 하였다.
- ▶ 아르곤 분위기의 글로브 박스에서 코인셀을 제작하였다.
- ▶ 코인셀 제작 후 전기적인 특성을 보기 위하여 충·방전 테스트를 하였다.



(그림 3-1-3) 코인셀 제작 방법



(그림 3-1-4) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 XRD 측정

나. 실험 결과 및 분석

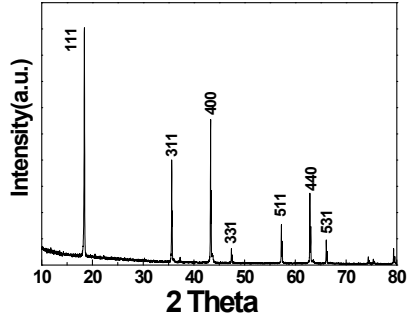
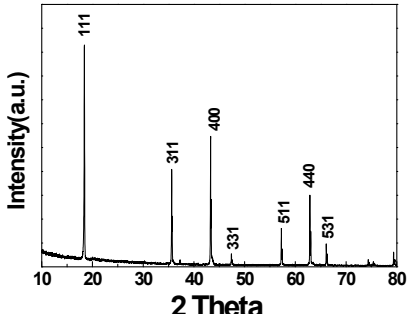

(1) TiO_2 의 Anatase와 Rutile의 XRD 비교

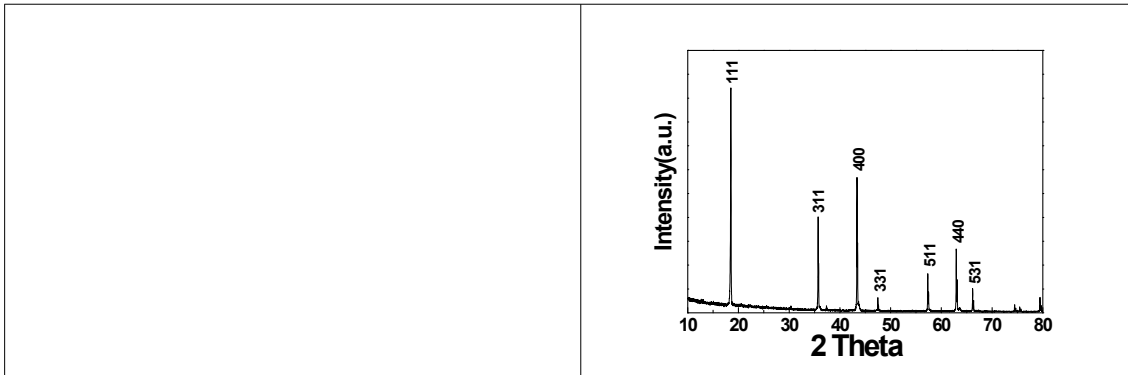
조건	XRD 측정, TiO_2 (Rutile)	XRD 측정, TiO_2 (Anatase)
볼밀 속도 : 300 rpm 볼밀 시간 : 36 hr BPR=10:1, 습식 열처리 온도 : 950 °C 열처리 시간 : 36 hr		

(그림 3-1-5) 제조된 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 XRD 측정

▶ TiO_2 의 종류에 따라 XRD측정 차이를 보았다. Rutile타입과 Anatase타입을 가지고 실험한 샘플을 XRD측정한 결과 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 상이 둘 다 잘 형성된 것을 알 수 있었다. Tao Yuan 등이 발표한 논문에서 Anatase 타입의 TiO_2 가 rutile-type TiO_2 보다 Li확산 효율이 높기 때문에 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 형성에 있어서 더 유리하다고 하지만 Chang - Hoon Hong 등이 발표한 논문에서는 Rutile TiO_2 가 높은 순도의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 얻는데 있어서 더욱 유리하다고 한다. 이는 고온에서 Anatase타입의 TiO_2 는 Rutile 타입의 TiO_2 로 phase 변형하기가 쉽기 때문이다. 이는 우리의 실험조건에서 하소온도가 950°C 이기 때문에 Rutile 타입의 TiO_2 를 원료물질로 합성하는 것이 더 적합한 것으로 판단된다 [22].

(2) 불밀 속도와 시간에 따른 차이에 따른 XRD 비교

조건	XRD측정
불밀 속도 : 200 rpm, 불밀 시간 : 24 hr 열처리 온도 : 950°C , 열처리 시간 : 36 hr BPR=10:1, TiO_2 (Rutile)	
불밀 속도 : 300 rpm, 불밀 시간 : 24 hr 열처리 온도 : 950°C , 열처리 시간 : 36 hr BPR=10:1, TiO_2 (Rutile)	
불밀 속도 : 300 rpm, 불밀 시간 : 36 hr 열처리 온도 : 950°C , 열처리 시간 : 36 hr BPR=10:1, TiO_2 (Rutile)	



(그림 3-1-6) 제조된 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 불밀 속도와 시간에 따른 XRD 측정

- ▶ 불밀 속도와 시간에 따른 실험 결과 불밀의 속도는 빠를수록 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 결정도가 높게 나타나며 불밀 시간 또한 많이 할수록 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 결정도가 높게 나타났다. 이는 강한 교반이 원료물질의 혼합을 원활하게 하여 열처리 시 단일상의 형성을 용이하게 했기 때문이라고 고려된다.

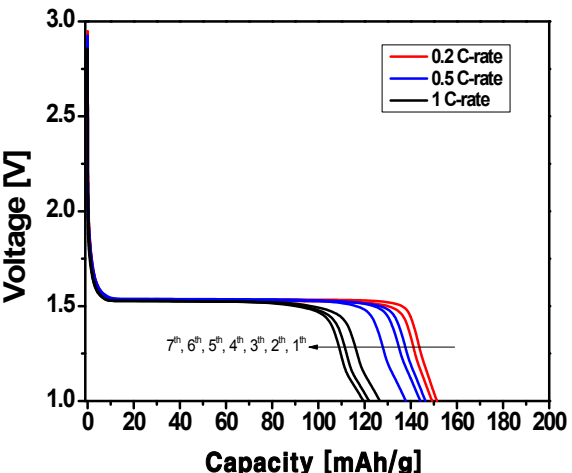
(3) 순수 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 SEM 측정

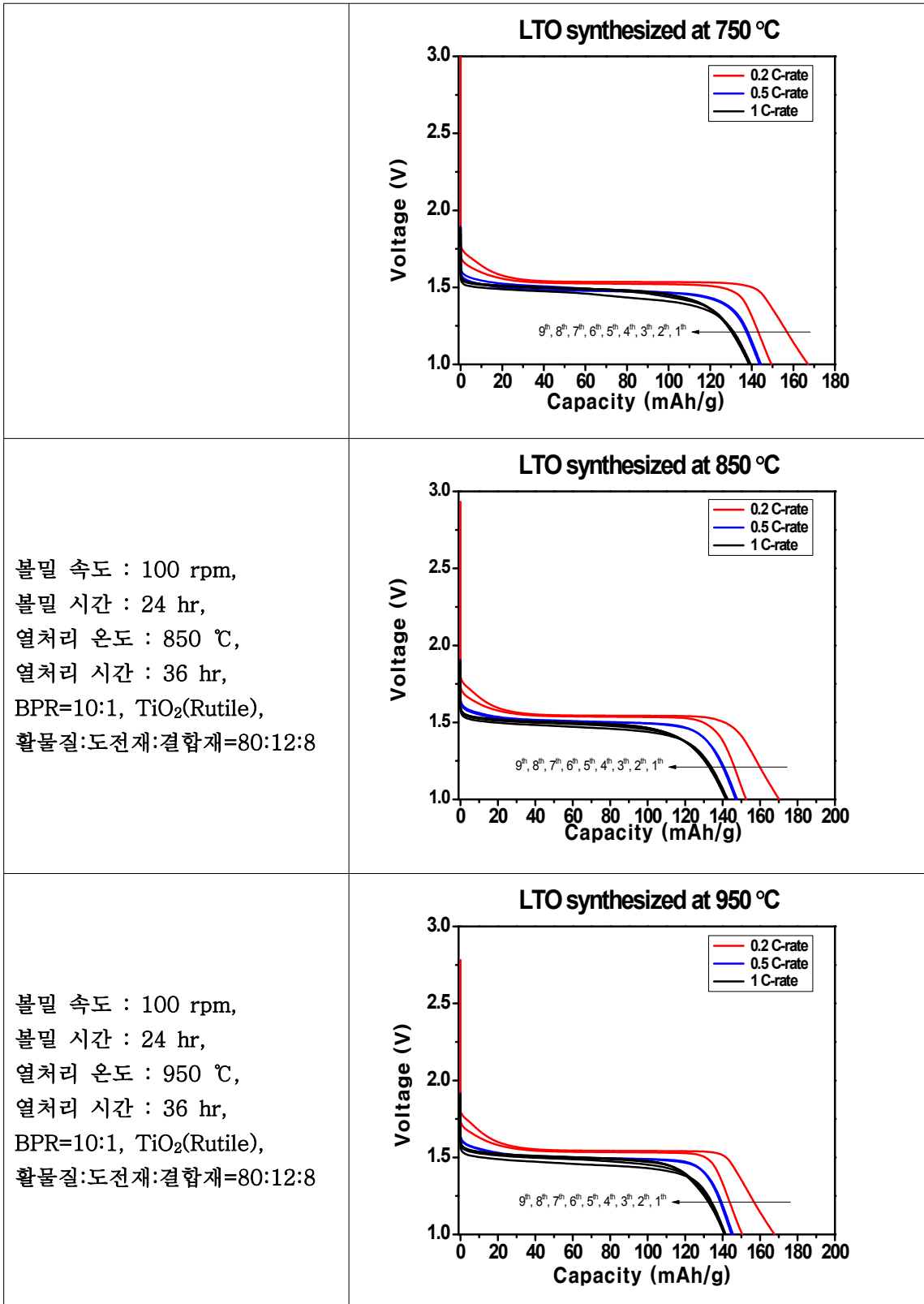
조건	TiO_2 (Rutile)	TiO_2 (Antase)
불밀 속도 : 300 rpm 불밀 시간 : 24 hr BPR=10:1, 습식 열처리 온도 : 900 °C 열처리 시간 : 36 hr		
불밀 속도 : 300 rpm 불밀 시간 : 24 hr BPR=10:1, 습식 열처리 온도 : 950 °C 열처리 시간 : 36 hr		

(그림 3-1-7) 제조된 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 SEM 측정

- ▶ 열처리 온도를 900℃, 950℃로 변화 시켜 그 결과를 SEM을 촬영해 보았다. 나머지 합성조건은 아래와 같이 동일하게 하였다. 볼밀속도 300 rpm, 볼밀시간 36 시간, 열처리 시간 36 시간, BPR=10:1이다. 형성된 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 입자의 크기는 0.7 - 2 μm 정도의 크기를 가지고 있는 것을 확인 할 수 있다. TiO_2 의 종류를 다르게 했지만 최종 입자의 사이즈는 비슷하게 나왔다.
- ▶ 열처리 온도에 따라 입자의 크기가 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 이는 온도가 높을수록 응집현상이 일어나기 때문이다. 전극재료와 전해질의 접촉면적을 늘이고 원활한 전기화학적 반응을 유도하기 위해서는 최적의 입자 크기가 있으며 열처리 온도를 통하여 이를 조정할 수 있다는 것을 보여준다.
- ▶ 또한, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 경우 비교적 균일한 입자가 고르게 분포하고 있음을 알 수 있는데 이는 전극으로 구현 시 구조적인 안정성과 연관이 있기 때문에 활물질 제조에 있어서 중요한 부분이다.

(4) 순수 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 충·방전실험

조건	방전그래프
<p>상용화 된 LTO(제조 : 중국) 활물질:도전재:결합재=80:12:8</p>	
<p>볼밀 속도 : 100 rpm, 볼밀 시간 : 24 hr, 열처리 온도 : 750 ℃, 열처리 시간 : 36 hr, BPR=10:1, TiO_2(Rutile), 활물질:도전재:결합재=80:12:8</p>	



(그림 3-1-8) 상용 LTO와 제조된 LTO의 방전 그래프

▶ LTO 열처리 온도 750 °C, 850 °C, 950 °C에 대한 충·방전 테스트를 해 보았다.

합성 합성조건은 아래와 같이 동일하게 하였다. 볼밀속도 100 rpm, 볼밀시간 36 시간, 열처리 시간 36 시간, BPR=10:1이다. 슬러리 조건은 활물질 : 도전재 (Super P) : 결합재(PVDF) = 80 : 12 : 8 조성으로 볼밀속도 100 rpm, 볼밀시간 24 시간 후 알루미늄 호일 위에 코팅을 하였다. 이때, 첫 번째부터 두 번째까지는 0.2 C-rate로 충·방전 실험을 하고, 세 번째부터 네 번째까지는 0.5 C-rate로 충·방전 실험을 한 후 다섯 번째부터는 1 C-rate로 충·방전 실험을 실시하였다. 1 C-rate 기준으로 750 °C, 850 °C, 950 °C에서 용량 값은 139.57 mAh/g, 142.77 mAh/g, 141.70 mAh/g의 용량을 나타내었다. 순수 LTO는 750 °C, 850 °C, 950 °C의 열처리를 하더라도 1 C-rate에서는 비슷한 용량을 나타낸다. 이는 순수 LTO는 온도에 관련하여 영향을 크게 받지 않는 것으로 판단된다.

실험결과로서 1.5 V 영역에서의 평탄전위값을 나타내고 있으며 실제 LTO의 이론용량인 175 mAh/g보다는 낮은 용량을 나타낸다. 하지만 상용화 되고 있는 LTO를 구입 후 충·방전 한 것과 비교를 해 보았을 때 1 C-rate 기준으로 약 20 mAh/g 이상 용량이 높다는 것을 확인 할 수 있다.

3. 이종원소가 도핑된 LTO의 합성 및 전기적 특성

가. 실험 방법

(1) 이종원소가 도핑된 LTO 합성

- ▶ 시료의 합성을 위한 전구체로는 JUNSEI사의 Lithium carbonate(Li_2CO_3 , 99%), Titanium oxide(TiO_2 , 99%, Rutile)를 사용하였으며 용매로는 AVANTOR사의 ACETON($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$)를 사용하였다. 이종원소로 사용된 물질은 아래 표로 정리하였다. $\text{Li}_{4-a}\text{A}_a\text{Ti}_{5-b}\text{B}_b\text{O}_{12-c}\text{C}_c$ 를 제조할 경우의 화학양론적 조성은 각각의 이종원소에 따라 계산해 주었으며 Li_2CO_3 의 경우 3 wt% 추가 시켜 주었다.
- ▶ 회전수를 100 rpm, 볼밀 시간을 36 hr, BPR=10:1, 습식 방법으로 실험하였다. 습식의 경우 합성된 겔을 100 °C의 진공 오븐에서 하루 정도 아세톤의 증발을 유도하였다. 건조된 파우더를 Tube Furnace 또는 Box Furnace를 이용하여 공기 분위기에서 2 °C/min, 5 °C/min의 승온 속도로 온도를 올려서 750 °C, 850 °C, 950 °C에서 36 시간 열처리 하였다. 열처리를 마친 시료는 Tube Furnace 또는 Box Furnace 내에서 그대로 천천히 냉각을 시켰으며 균일한 입자를 얻기 위해 몰타르로 분쇄한 후 보관하였다.

(2) 전극제조를 위한 슬러리 제조

- ▶ 제조된 활물질과 도전재(Super P), 결합재(Poly vinylidene fluoride(PVDF)), 용매(N-methyl-2-pyrrolidone(NMP))를 조성을 바꾸어 가며 섞어주었다.
- ▶ 회전수를 100 rpm, 불밀 시간을 26 hr의 불밀 후 알루미늄 호일에 골고루 뿌려 주었다.
- ▶ Dr.blade를 이용하여 원하고자 하는 두께 조절 후 코팅을 한 후 110 °C의 진공 오븐에서 12 hr 정도 용매인 NMP 증발을 유도 하였다.

(3) 전극제조 및 코인셀 제작

- ▶ 건조된 전극을 전극용 펀치를 이용하여 $\varnothing 14$ mm 크기로 펀치 후 110 °C의 진공 오븐에서 12 hr 정도 수분 증발을 유도 하였다.
- ▶ 아르곤 분위기의 글로브 박스에서 코인셀을 제작하였다.
- ▶ 코인셀 제작 후 전기적인 특성을 보기 위하여 충·방전 테스트를 하였다.

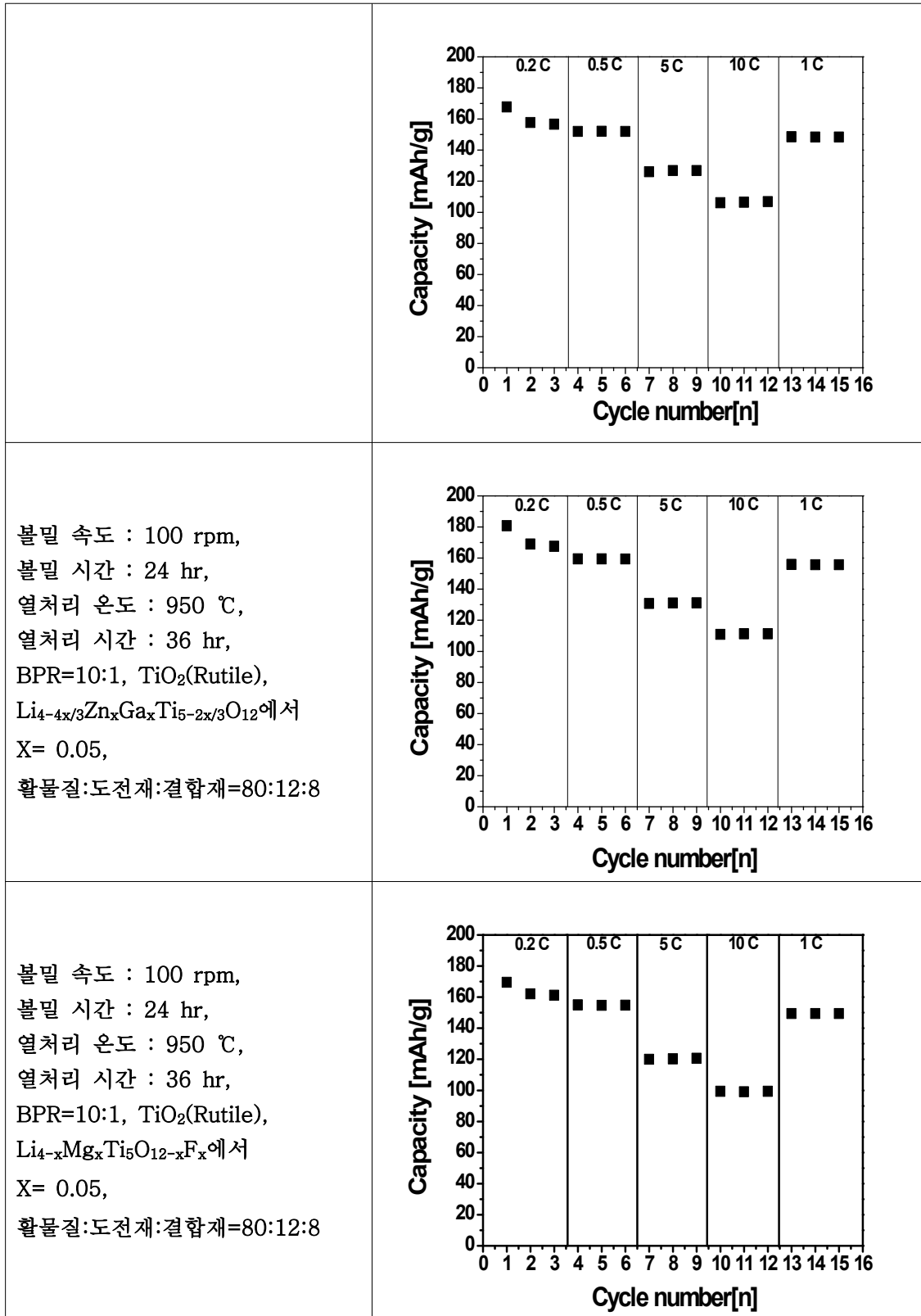
나. 실험 결과 및 분석

(1) 전구체에 따른 충·방전 실험

조건	방전그래프
불밀 속도 : 100 rpm, 불밀 시간 : 24 hr, 열처리 온도 : 950 °C, 열처리 시간 : 36 hr, BPR=10:1, TiO ₂ (Rutile), Li _{4-x/3} Al _x Ti _{5-2x/3} O ₁₂ 에서 X=0.05, 활물질:도전재:결합재=80:12:8	

<p> 불밀 속도 : 100 rpm, 불밀 시간 : 24 hr, 열처리 온도 : 950 ℃, 열처리 시간 : 36 hr, BPR=10:1, TiO₂(Rutile), Li_{4-2x/3}Al_xNi_xTi_{5-4x/3}O₁₂에서 X=0.05, 활물질:도전재:결합재=80:12:8 </p>	
<p> 불밀 속도 : 100 rpm, 불밀 시간 : 24 hr, 열처리 온도 : 950 ℃, 열처리 시간 : 36 hr, BPR=10:1, TiO₂(Rutile), Li_{4-x/3}Al_xTi_{5-5x/3}Zr_xO₁₂에서 X=0.05, 활물질:도전재:결합재=80:12:8 </p>	
<p> 불밀 속도 : 100 rpm, 불밀 시간 : 24 hr, 열처리 온도 : 950 ℃, </p>	

<p>열처리 시간 : 36 hr, BPR=10:1, TiO₂(Rutile), Li₄Ti_{5-x}Zr_xO_{12-x}Br_x에서 X=0.05, 활물질:도전재:결합재=80:12:8</p>	<table border="1"> <caption>Estimated Capacity Data for Li₄Ti_{5-x}Zr_xO_{12-x}Br_x (X=0.05)</caption> <thead> <tr> <th>Cycle</th> <th>Rate</th> <th>Capacity [mAh/g]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td>0.2C</td><td>165</td></tr> <tr><td>2</td><td>0.2C</td><td>155</td></tr> <tr><td>3</td><td>0.2C</td><td>155</td></tr> <tr><td>4</td><td>0.5C</td><td>150</td></tr> <tr><td>5</td><td>0.5C</td><td>150</td></tr> <tr><td>6</td><td>0.5C</td><td>150</td></tr> <tr><td>7</td><td>5C</td><td>115</td></tr> <tr><td>8</td><td>5C</td><td>115</td></tr> <tr><td>9</td><td>5C</td><td>115</td></tr> <tr><td>10</td><td>10C</td><td>95</td></tr> <tr><td>11</td><td>10C</td><td>95</td></tr> <tr><td>12</td><td>10C</td><td>95</td></tr> <tr><td>13</td><td>1C</td><td>145</td></tr> <tr><td>14</td><td>1C</td><td>145</td></tr> <tr><td>15</td><td>1C</td><td>145</td></tr> </tbody> </table>	Cycle	Rate	Capacity [mAh/g]	1	0.2C	165	2	0.2C	155	3	0.2C	155	4	0.5C	150	5	0.5C	150	6	0.5C	150	7	5C	115	8	5C	115	9	5C	115	10	10C	95	11	10C	95	12	10C	95	13	1C	145	14	1C	145	15	1C	145
Cycle	Rate	Capacity [mAh/g]																																															
1	0.2C	165																																															
2	0.2C	155																																															
3	0.2C	155																																															
4	0.5C	150																																															
5	0.5C	150																																															
6	0.5C	150																																															
7	5C	115																																															
8	5C	115																																															
9	5C	115																																															
10	10C	95																																															
11	10C	95																																															
12	10C	95																																															
13	1C	145																																															
14	1C	145																																															
15	1C	145																																															
<p>볼밀 속도 : 100 rpm, 볼밀 시간 : 24 hr, 열처리 온도 : 950 ℃, 열처리 시간 : 36 hr, BPR=10:1, TiO₂(Rutile), Ag_xLi₄Ti_{5-x}Zr_xO₁₂에서 X=0.05, 활물질:도전재:결합재=80:12:8</p>	<table border="1"> <caption>Estimated Capacity Data for Ag_xLi₄Ti_{5-x}Zr_xO₁₂ (X=0.05)</caption> <thead> <tr> <th>Cycle</th> <th>Rate</th> <th>Capacity [mAh/g]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td>0.2C</td><td>170</td></tr> <tr><td>2</td><td>0.2C</td><td>160</td></tr> <tr><td>3</td><td>0.2C</td><td>160</td></tr> <tr><td>4</td><td>0.5C</td><td>155</td></tr> <tr><td>5</td><td>0.5C</td><td>155</td></tr> <tr><td>6</td><td>0.5C</td><td>155</td></tr> <tr><td>7</td><td>5C</td><td>110</td></tr> <tr><td>8</td><td>5C</td><td>110</td></tr> <tr><td>9</td><td>5C</td><td>110</td></tr> <tr><td>10</td><td>10C</td><td>5</td></tr> <tr><td>11</td><td>10C</td><td>5</td></tr> <tr><td>12</td><td>10C</td><td>5</td></tr> <tr><td>13</td><td>1C</td><td>145</td></tr> <tr><td>14</td><td>1C</td><td>145</td></tr> <tr><td>15</td><td>1C</td><td>145</td></tr> </tbody> </table>	Cycle	Rate	Capacity [mAh/g]	1	0.2C	170	2	0.2C	160	3	0.2C	160	4	0.5C	155	5	0.5C	155	6	0.5C	155	7	5C	110	8	5C	110	9	5C	110	10	10C	5	11	10C	5	12	10C	5	13	1C	145	14	1C	145	15	1C	145
Cycle	Rate	Capacity [mAh/g]																																															
1	0.2C	170																																															
2	0.2C	160																																															
3	0.2C	160																																															
4	0.5C	155																																															
5	0.5C	155																																															
6	0.5C	155																																															
7	5C	110																																															
8	5C	110																																															
9	5C	110																																															
10	10C	5																																															
11	10C	5																																															
12	10C	5																																															
13	1C	145																																															
14	1C	145																																															
15	1C	145																																															
<p>볼밀 속도 : 100 rpm, 볼밀 시간 : 24 hr, 열처리 온도 : 950 ℃, 열처리 시간 : 36 hr, BPR=10:1, TiO₂(Rutile), Li₄Ti_{5-2x}Zr_xMn_xO₁₂에서 X=0.05, 활물질:도전재:결합재=80:12:8</p>	<table border="1"> <caption>Estimated Capacity Data for Li₄Ti_{5-2x}Zr_xMn_xO₁₂ (X=0.05)</caption> <thead> <tr> <th>Cycle</th> <th>Rate</th> <th>Capacity [mAh/g]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td>0.2C</td><td>165</td></tr> <tr><td>2</td><td>0.2C</td><td>155</td></tr> <tr><td>3</td><td>0.2C</td><td>155</td></tr> <tr><td>4</td><td>0.5C</td><td>150</td></tr> <tr><td>5</td><td>0.5C</td><td>150</td></tr> <tr><td>6</td><td>0.5C</td><td>150</td></tr> <tr><td>7</td><td>5C</td><td>115</td></tr> <tr><td>8</td><td>5C</td><td>115</td></tr> <tr><td>9</td><td>5C</td><td>115</td></tr> <tr><td>10</td><td>10C</td><td>5</td></tr> <tr><td>11</td><td>10C</td><td>5</td></tr> <tr><td>12</td><td>10C</td><td>5</td></tr> <tr><td>13</td><td>1C</td><td>145</td></tr> <tr><td>14</td><td>1C</td><td>145</td></tr> <tr><td>15</td><td>1C</td><td>145</td></tr> </tbody> </table>	Cycle	Rate	Capacity [mAh/g]	1	0.2C	165	2	0.2C	155	3	0.2C	155	4	0.5C	150	5	0.5C	150	6	0.5C	150	7	5C	115	8	5C	115	9	5C	115	10	10C	5	11	10C	5	12	10C	5	13	1C	145	14	1C	145	15	1C	145
Cycle	Rate	Capacity [mAh/g]																																															
1	0.2C	165																																															
2	0.2C	155																																															
3	0.2C	155																																															
4	0.5C	150																																															
5	0.5C	150																																															
6	0.5C	150																																															
7	5C	115																																															
8	5C	115																																															
9	5C	115																																															
10	10C	5																																															
11	10C	5																																															
12	10C	5																																															
13	1C	145																																															
14	1C	145																																															
15	1C	145																																															



(그림 3-1-9) 전구체에 따른 방전 그래프

- ▶ 위와 같이 LTO에 다른 전구체를 도핑하여 각각의 충·방전 테스트를 하였다. 이는 각각의 전구체 중 어떤 물질이 가장 우수한 전기적 특성을 나타내는지 확인하기 위해서 이다.
- ▶ $\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-2x/3}\text{O}_{12}$ ($X=0.05$)에 열처리 온도 950 °C, $\text{Li}_{4-2x/3}\text{Al}_x\text{Ni}_x\text{Ti}_{5-4x/3}\text{O}_{12}$ ($X=0.05$)에 열처리 온도 950 °C, $\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-5x/3}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$ ($X=0.05$)에 열처리 온도 950 °C, $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12-x}\text{Br}_x$ ($X=0.05$)에 열처리 온도 950 °C, $\text{Ag}_x\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$ ($X=0.05$)에 열처리 온도 950 °C, $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-2x}\text{Zr}_x\text{Mn}_x\text{O}_{12}$ ($X=0.05$)에 열처리 온도 950 °C, $\text{Li}_{4-4x/3}\text{Zn}_x\text{Ga}_x\text{Ti}_{5-2x/3}\text{O}_{12}$ ($X=0.05$)에 열처리 온도 950 °C, $\text{Li}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12-x}\text{F}_x$ ($X=0.05$)에 열처리 온도 950 °C를 한 뒤 첫 번째부터 세 번째까지는 0.2 C-rate로 충·방전 실험을 하고, 네 번째부터 여섯 번째까지는 0.5 C-rate로 일곱 번째부터 아홉 번째까지는 5 C-rate로 열 번째부터 열두 번째까지는 10 C-rate, 열 세 번째부터는 1 C-rate로 충·방전 실험을 실시하였다.
- ▶ 1 C-rate를 기준으로 보았을 때 순수 LTO(142.77 mAh/g) 보다 증가한 물질을 기준으로 조성 및 열처리 온도 등을 변화 시켜가며 전극의 특성을 알아보기로 하였다.

4. Al(Aluminium)이 첨가 된 LATO

가. 실험 방법

(1) Al(Aluminium)이 첨가 된 LATO 합성

- ▶ 시료의 합성을 위한 전구체로는 JUNSEI사의 Lithium carbonate(Li_2CO_3 , 99%), Titanium oxide(TiO_2 , 99%, Rutile)를 사용하였으며 용매로는 AVANTOR사의 ACETON($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$)를 사용하였다. 이중원소로 사용된 물질은 아래 표로 정리하였다. $\text{Li}_{4-a}\text{A}_a\text{Ti}_{5-b}\text{B}_b\text{O}_{12-c}\text{C}_c$ 를 제조할 경우의 화학양론적 조성은 각각의 이중원소에 따라 계산해 주었으며 Li_2CO_3 의 경우 3 wt% 추가 시켜 주었다.
- ▶ 회전수를 100 rpm, 불밀 시간을 36 hr, BPR=10:1, 습식 방법으로 실험하였다. 습식의 경우 합성된 겔을 100 °C의 진공 오븐에서 하루 정도 아세톤의 증발을 유도하였다. 건조된 파우더를 Tube Furnace 또는 Box Furnace를 이용하여 공기 분위기에서 2 °C/min, 5 °C/min의 승온 속도로 온도를 올려서 750 °C, 850°C,

950 °C에서 36 시간 열처리 하였다. 열처리를 마친 시료는 Tube Furnace 또는 Box Furnace 내에서 그대로 천천히 냉각을 시켰으며 균일한 입자를 얻기 위해 몰타르로 분쇄한 후 보관하였다.

(2) 전극제조를 위한 슬러리 제조

- ▶ 제조 된 활물질과 도전재(Super P), 결합재(Poly vinylidene fluoride(PVDF)), 용매(N-methyl-2-pyrrolidone(NMP))를 조성을 바꾸어 가며 섞어주었다.
- ▶ 회전수를 100 rpm, 불밀 시간을 26 hr의 불밀 후 알루미늄 호일에 골고루 뿌려 주었다.
- ▶ Dr.blade를 이용하여 원하고자 하는 두께 조절 후 코팅을 한 후 110 °C의 진공 오븐에서 12 hr 정도 용매인 NMP 증발을 유도 하였다.

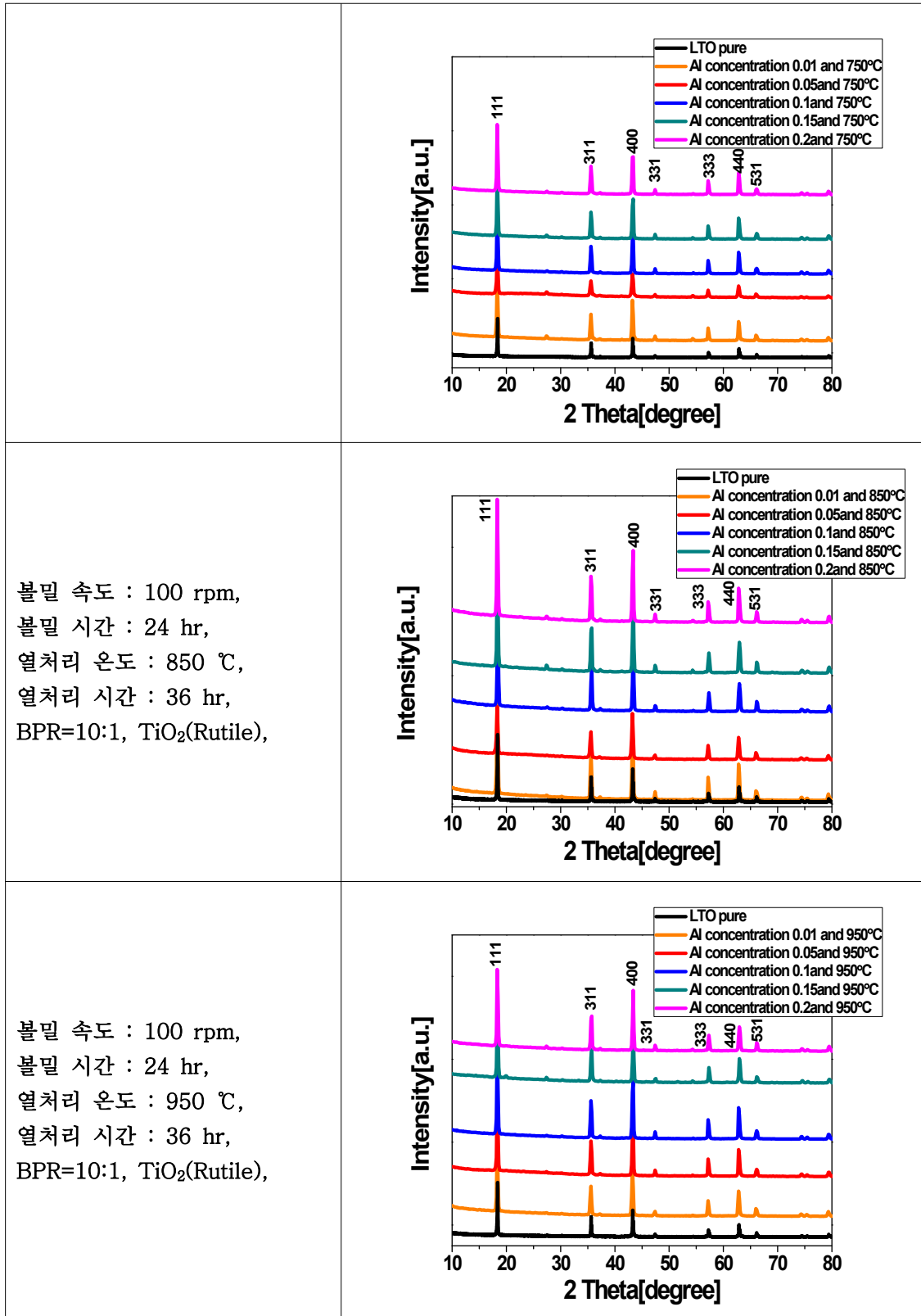
(3) 전극제조 및 코인셀 제작

- ▶ 건조 된 전극을 전극용 펀치를 이용하여 Ø14 mm 크기로 펀치 후 110 °C의 진공 오븐에서 12 hr 정도 수분 증발을 유도 하였다.
- ▶ 아르곤 분위기의 글로브 박스에서 코인셀을 제작하였다.
- ▶ 코인셀 제작 후 전기적인 특성을 보기 위하여 충·방전 테스트를 하였다.

나. 실험 결과 및 분석

(1) Al이 첨가 된 LATO(Li_{4-x/3}Al_xTi_{5-2x/3}O₁₂)의 XRD 분석

조건	XRD측정
불밀 속도 : 100 rpm, 불밀 시간 : 24 hr, 열처리 온도 : 750 °C, 열처리 시간 : 36 hr, BPR=10:1, TiO ₂ (Rutile),	

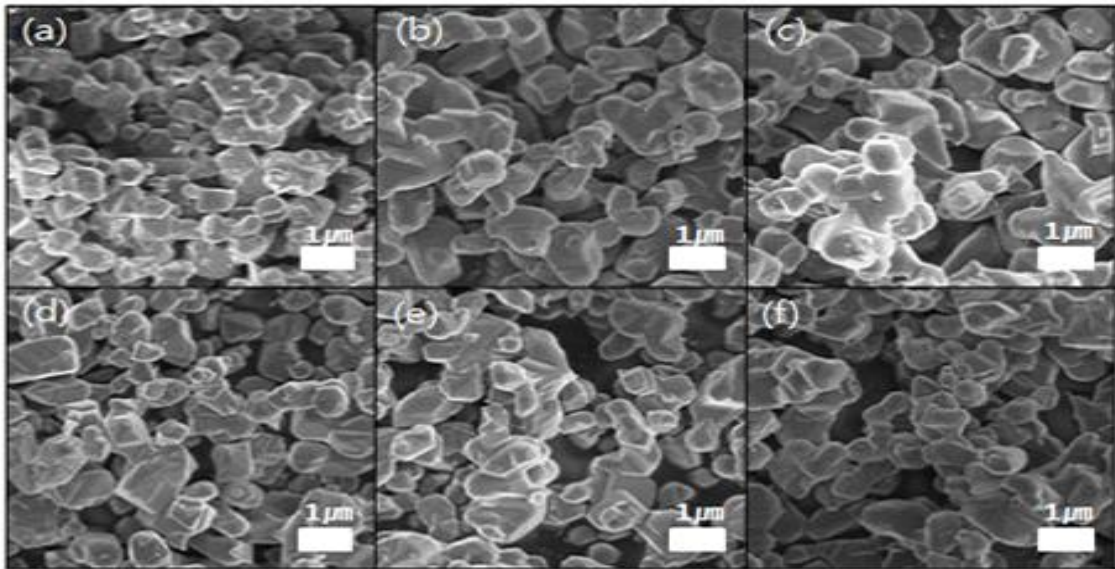


(그림 3-1-10) Al이 포함된 물질($\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-2x/3}\text{O}_{12}$)의 XRD 측정

▶ 위와 같이 Al이 첨가 된 LATO를 합성하여 XRD를 측정하였다. 위 표에서는

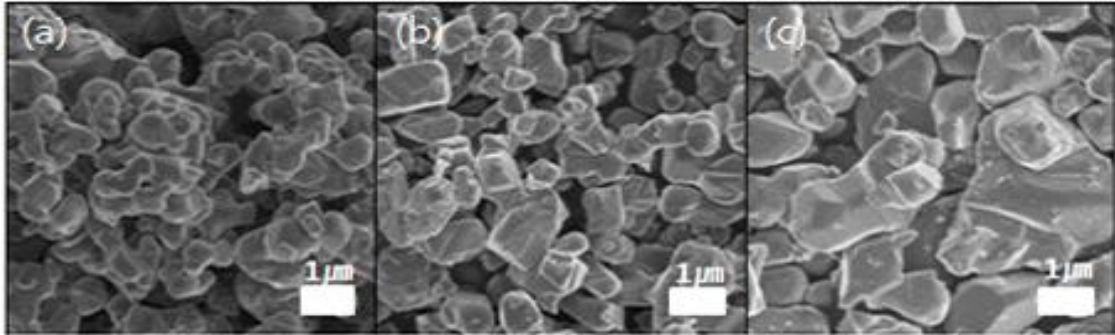
$\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-2x/3}\text{O}_{12}$ ($X=0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 일 때 XRD 측정 결과를 나타낸 것이다. 단일상의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 피크가 모두 나타나지만 이종원소에 의하여 조금씩 이동되거나 새로운 피크가 형성되었다. 하지만 순수 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 와 $\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-2x/3}\text{O}_{12}$ ($X=0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$)의 합성에 따른 차이는 XRD를 통하여 확인하기 어려웠다.

(2) Al이 첨가 된 LATO($\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-2x/3}\text{O}_{12}$)의 SEM 분석



(그림 3-1-11) Al이 포함된 물질($\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-2x/3}\text{O}_{12}$)를 850 °C 열처리 후 SEM 측정
(a) $x=0$, (b) $x=0.01$, (c) $x=0.05$, (d) $x=0.1$, (e) $x=0.15$, and (f) $x=0.2$.

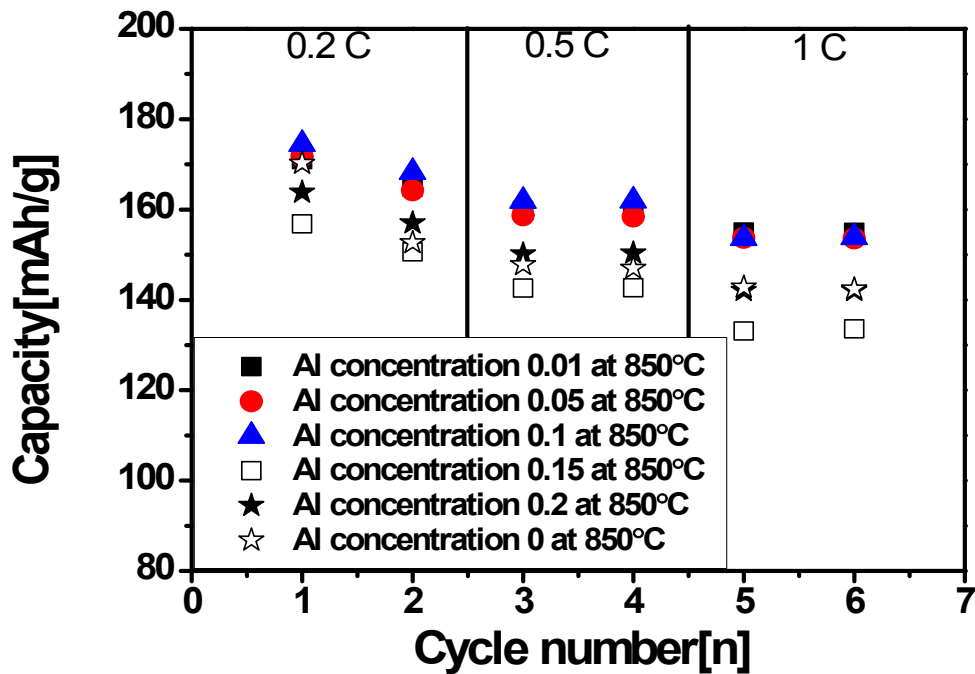
- ▶ 위와 같이 Al이 첨가 된 LATO를 합성하여 SEM을 측정하였다. 위 그림에서는 $\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-2x/3}\text{O}_{12}$ ($X=0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 일 때 850 °C로 열처리 한 후 SEM 측정 결과를 나타낸 것이다. 제조된 LATO의 크기는 0.6-1.2 μm 정도의 크기로 형성되었다.

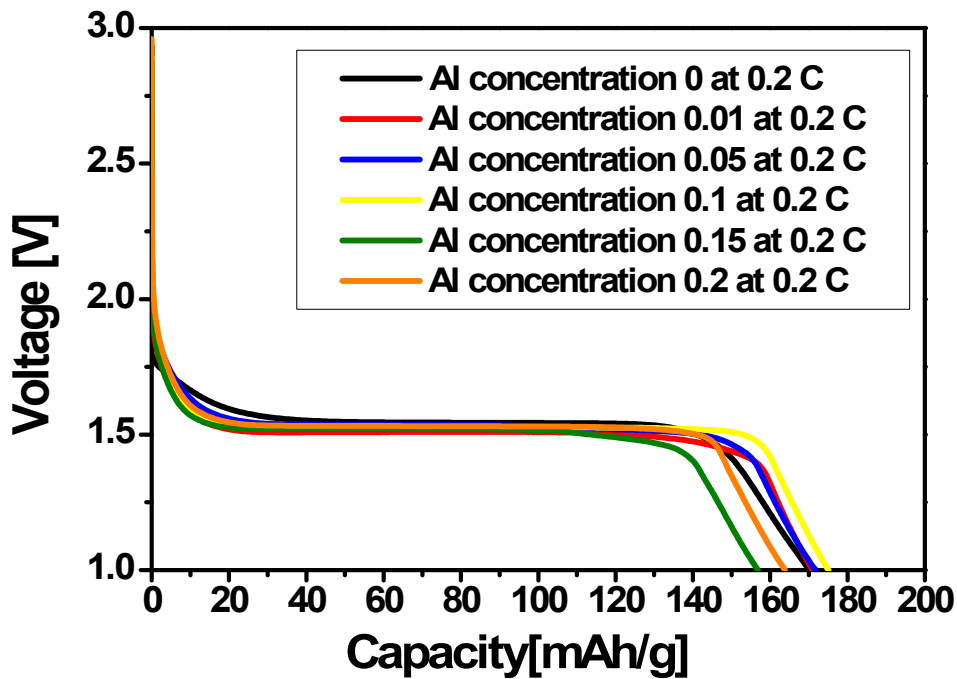


(그림 3-1-12) Al이 포함된 물질($\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-2x/3}\text{O}_{12}$, $X=0.1$)를 온도에 따른 열처리 후 SEM측정, (a)750°C, (b) 850 °C, and (c) 950 °C.

▶ 위와 같이 Al이 첨가 된 LATO를 합성하여 SEM을 측정하였다. 위 그림에서는 $\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-2x/3}\text{O}_{12}$ ($X=0.1$) 일 때 750, 850, 950 °C로 열처리 한 후 SEM 측정결과를 나타 낸 것이다. 열처리 온도가 높을수록 LATO입자는 커지는 것을 볼 수 있다.

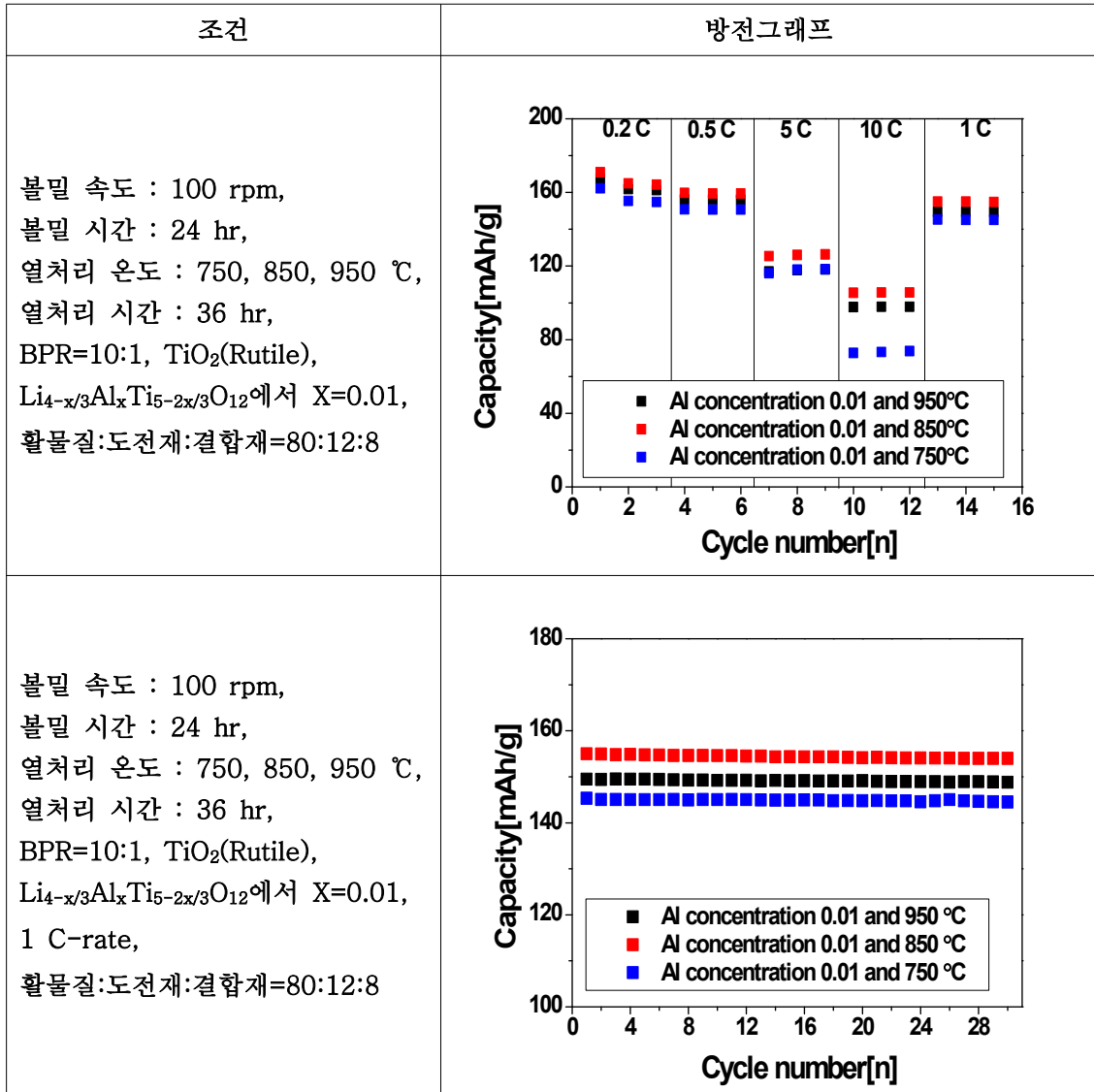
(3) Al이 첨가 된 LATO($\text{Li}_{4-a/3}\text{Al}_a\text{Ti}_{5-2a/3}\text{O}_{12}$)의 충·방전 실험





(그림 3-1-13) Al이 첨가 된 LATO($\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-2x/3}\text{O}_{12}$)의 방전 그래프

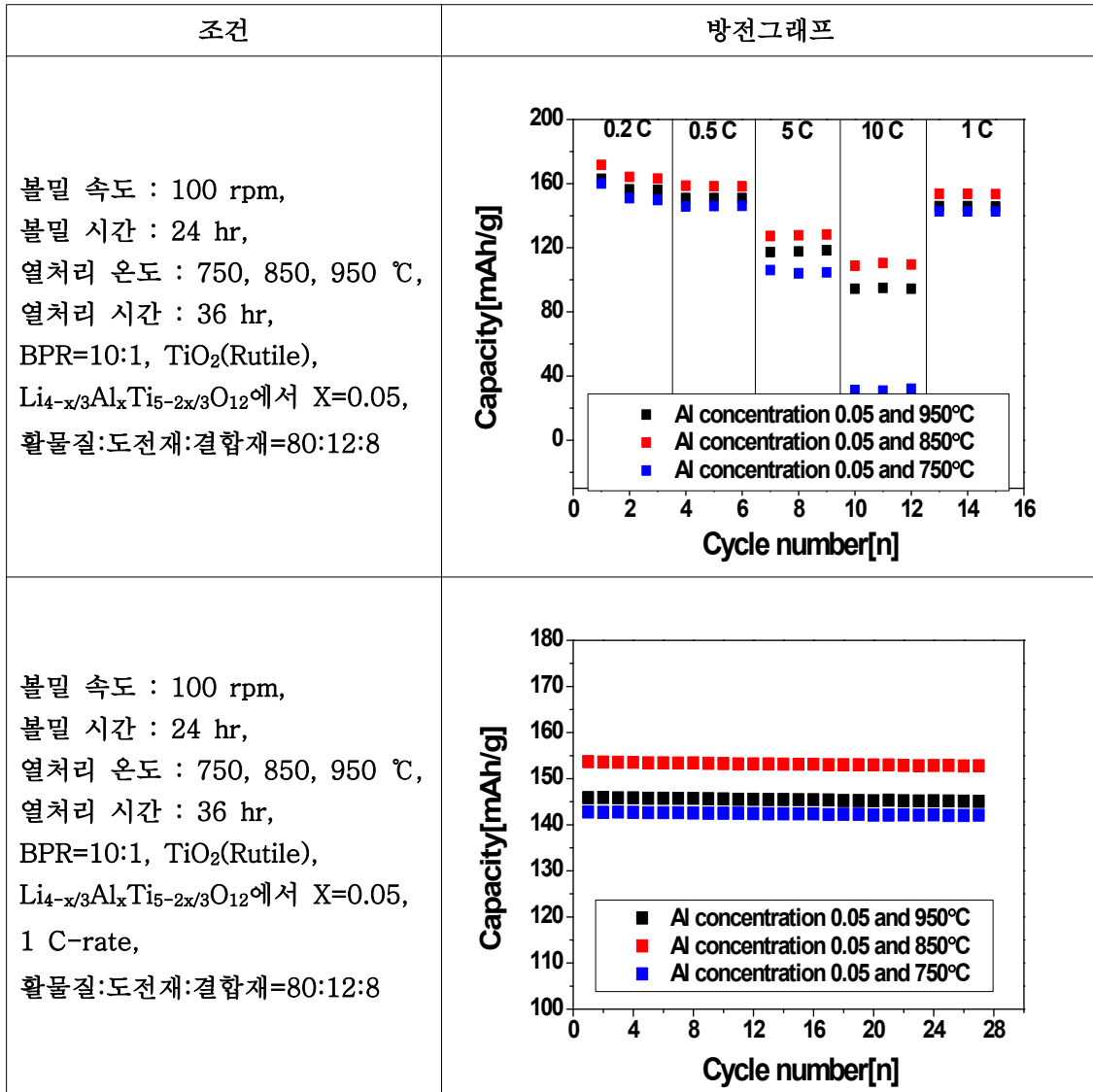
- ▶ 위와 같이 Al이 첨가 된 LATO($\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-2x/3}\text{O}_{12}$)에서 $X=0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2$)를 합성하여 충·방전 테스트를 하였다. 850 °C로 열처리 하여 조성에 따른 용량값을 확인 하였다. 합성 합성조건은 아래와 같이 동일하게 하였다. 볼밀속도 100 rpm, 볼밀시간 36 시간, 열처리 시간 36 시간, BPR=10:1이다. 슬러리 조건은 활물질 : 도전재(Super P) : 결합재(PVDF) = 80 : 12 : 8 조성으로 볼밀속도 100 rpm, 볼밀시간 24 시간 후 알루미늄 호일 위에 코팅을 하였다. 이때, 첫 번째부터 두 번째까지는 0.2 C-rate로 충·방전 실험을 하고, 세 번째부터 네 번째까지는 0.5 C-rate로 충·방전 실험을 한 후 다섯 번째부터는 1 C-rate로 충·방전 실험을 실시하였다. 1 C-rate 기준으로 LATO($\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-2x/3}\text{O}_{12}$)에서 $X=0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2$)에서 용량 값은 142 mAh/g, 154 mAh/g, 153 mAh/g, 153 mAh/g, 133 mAh/g, 142 mAh/g의 용량을 나타내었다. 제조 된 순수 LTO의 142.77 mAh/g(at 1 C-rate)보다 약 9 %증가한 154.82 mAh/g 의 용량을 얻을 수 있었으며 1.5 V 영역에서의 평탄전위값을 나타내고 있다. LATO($\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-2x/3}\text{O}_{12}$)에서 $X<0.1$) 일 경우 순수 LTO보다 용량 증가가 일어나는 것을 확인 할 수 있다.



(그림 3-1-14) Al이 포함된 물질(Li_{4-x/3}Al_xTi_{5-2x/3}O₁₂에서 X=0.01)의 방전 그래프

▶ 위와 같이 Al이 첨가 된 LATO(Li_{4-x/3}Al_xTi_{5-2x/3}O₁₂에서 X=0.01)를 합성하여 충
 • 방전 테스트를 하였다. 750, 850, 950 °C 세가지의 열처리 온도에 따른 용량값
 은 순수 LTO에 비해 차이가 있음을 확인 할 수 있었다. Al이 첨가 된
 LATO(Li_{4-x/3}Al_xTi_{5-2x/3}O₁₂에서 X=0.01)의 경우 850 °C로 열처리 할 경우 우수한
 전극으로서의 특성을 보여주고 있다. 이는 Al이 첨가 됨에 따라 LATO는 온도
 의 영향을 받게 되는 것을 의미한다. 제조 된 순수 LTO의 142.77 mAh/g(at 1
 C-rate)보다 약 9 %증가한 154.82 mAh/g 의 용량을 얻을 수 있었으며 1.5 V
 영역에서의 평탄전위값을 나타내고 있다. 또한 1 C-rate, 30 cycle 후 유지율은
 100.64 %를 가진다. 100 %이상 나올 수 있는 이유는 충 • 방전 실험이 진행 됨

에 따라 Li^+ 의 이동이 안전하게 삽입·탈리가 일어나기 때문이다.



(그림 3-1-15) Al이 포함된 물질($\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-2x/3}\text{O}_{12}$ 에서 $X=0.05$)의 방전 그래프

- ▶ 위와 같이 Al이 첨가 된 LATO($\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-2x/3}\text{O}_{12}$ 에서 $X=0.05$)를 합성하여 충·방전 테스트를 하였다. 750, 850, 950 °C 세 가지의 열처리 온도에 따른 용량 값은 순수 LTO에 비해 차이가 있음을 확인 할 수 있다. LATO($\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-2x/3}\text{O}_{12}$ 에서 $X=0.01$)와 같이 850 °C로 열처리 할 경우 가장 좋은 전극으로서의 특성을 보여주고 있다. 또한 1 C-rate, 30 cycle 후 유지율은 99.5 %이상 이다.

	750 °C	850 °C	950 °C
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	96.7 %	97.4 %	96.2 %
$\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-2x/3}\text{O}_{12}$ (x=0.01)	99.4 %	99.3 %	99.5 %
$\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-2x/3}\text{O}_{12}$ (x=0.05)	99.3 %	99.3 %	99.3 %
$\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-2x/3}\text{O}_{12}$ (x=0.1)	99.2 %	99.3 %	99.2 %
$\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-2x/3}\text{O}_{12}$ (x=0.15)	98.6 %	99.1 %	99.2 %
$\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-2x/3}\text{O}_{12}$ (x=0.2)	99.1 %	98.8 %	99.2 %

(그림 3-1-16) Al이 포함된 물질($\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-2x/3}\text{O}_{12}$ 에서 X=0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2))의 1 C-rate, 30 cycle 후 유지율

- ▶ 위와 같이 Al이 첨가 된 LATO($\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-2x/3}\text{O}_{12}$ 에서 X=0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2)를 합성하여 1 C-rate에서 충·방전 테스트를 하여 유지율을 계산해 보았다. 750, 850, 950 °C 세 가지의 열처리 온도에 따른 유지율은 순수 LTO보다 높은 99 %이상의 값을 보이고 있다. 이는 순수 LTO보다 Al이 첨가 됨에 따라 좋은 성능을 나타낸다 할 수 있다.

4. Al(Aluminium)과 Ni(Nickel)이 첨가 된 LANTO

가. 실험 방법

(1) Al(Aluminium)과 Ni(Nickel)이 첨가 된 LANTO 합성

- ▶ 시료의 합성을 위한 전구체로는 JUNSEI사의 Lithium carbonate(Li_2CO_3 , 99%), Titanium oxide(TiO_2 , 99%, Rutile)를 사용하였으며 용매로는 AVANTOR사의 ACETON($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$)를 사용하였다. 이중원소로 사용된 물질은 아래 표로 정리하였다. $\text{Li}_{4-a}\text{A}_a\text{Ti}_{5-b}\text{B}_b\text{O}_{12-c}\text{C}_c$ 를 제조할 경우의 화학양론적 조성은 각각의 이중원소에 따라 계산해 주었으며 Li_2CO_3 의 경우 3 wt% 추가 시켜 주었다.
- ▶ 회전수를 100 rpm, 불밀 시간을 36 hr, BPR=10:1, 습식 방법으로 실험하였다. 습식의 경우 합성된 겔을 100 °C의 진공 오븐에서 하루 정도 아세톤의 증발을 유도하였다. 건조된 파우더를 Tube Furnace 또는 Box Furnace를 이용하여 공기 분위기에서 2 °C/min, 5 °C/min의 승온 속도로 온도를 올려서 750 °C, 850 °C, 950 °C에서 36 시간 열처리 하였다. 열처리를 마친 시료는 Tube Furnace 또는 Box Furnace 내에서 그대로 천천히 냉각을 시켰으며 균일한 입자를 얻기 위해 몰타르로 분쇄한 후 보관하였다.

(2) 전극제조를 위한 슬러리 제조

- ▶ 제조 된 활물질과 도전재(Super P), 결합재(Poly vinylidene fluoride(PVDF)), 용매(N-methyl-2-pyrrolidone(NMP))를 조성을 바꾸어 가며 섞어주었다.
- ▶ 회전수를 100 rpm, 불밀 시간을 26 hr의 불밀 후 알루미늄 호일에 골고루 뿌려 주었다.
- ▶ Dr.blade를 이용하여 원하고자 하는 두께 조절 후 코팅을 한 후 110 °C의 진공 오븐에서 12 hr 정도 용매인 NMP 증발을 유도 하였다.

(3) 전극제조 및 코인셀 제작

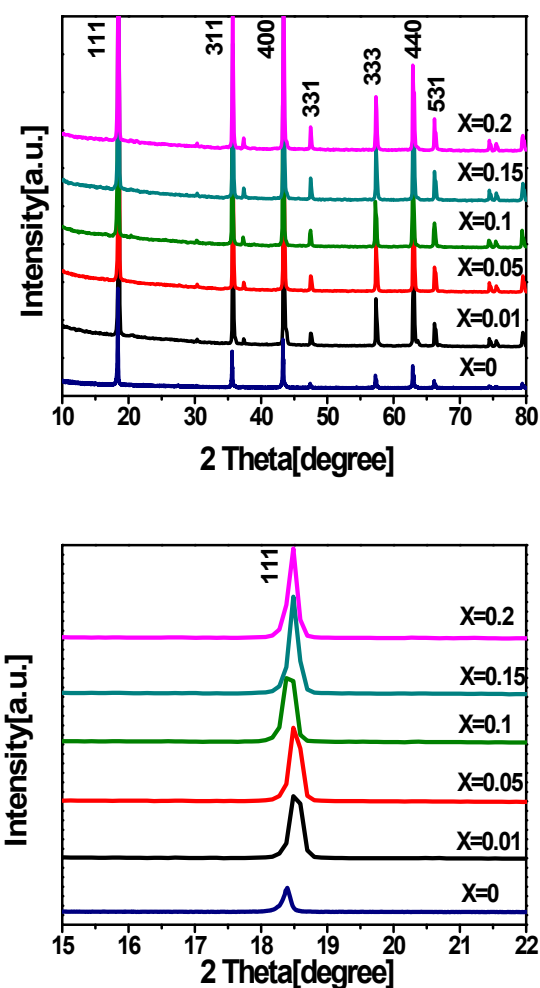
- ▶ 건조 된 전극을 전극용 펀치를 이용하여 $\varnothing 14$ mm 크기로 펀치 후 110 °C의 진

공 오븐에서 12 hr 정도 수분 증발을 유도 하였다.

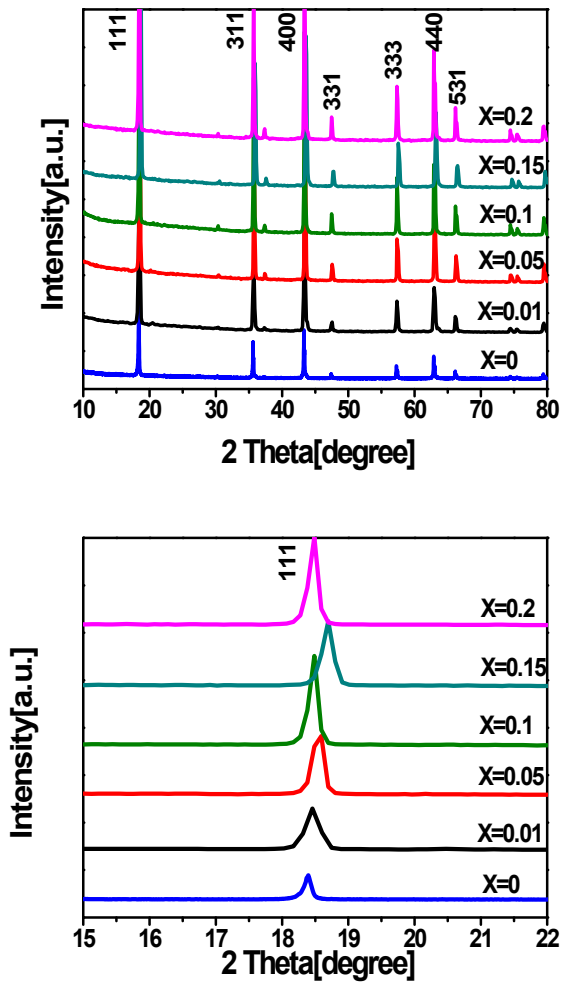
- ▶ 아르곤 분위기의 글로브 박스에서 코인셀을 제작하였다.
- ▶ 코인셀 제작 후 전기적인 특성을 보기 위하여 충·방전 테스트를 하였다.

나. 실험 결과 및 분석

(1) Al과Ni가 첨가 된 LANTO($\text{Li}_{4-2x/3}\text{Al}_x\text{Ni}_x\text{Ti}_{5-4x/3}\text{O}_{12}$)의 XRD 분석

조건	XRD측정
<p> 불밀 속도 : 100 rpm, 불밀 시간 : 24 hr, 열처리 온도 : 850 ℃, 열처리 시간 : 36 hr, BPR=10:1, TiO_2(Rutile) </p>	 <p>The figure displays two XRD patterns for LANTO with varying Al and Ni content (X=0 to 0.2). The top plot shows the full range from 10 to 80 degrees 2-theta, with peaks labeled at 111, 311, 400, 331, 333, 440, and 531. The bottom plot is a zoomed-in view of the 111 peak region from 15 to 22 degrees 2-theta.</p>
<p> 불밀 속도 : 100 rpm, 불밀 시간 : 24 hr, </p>	

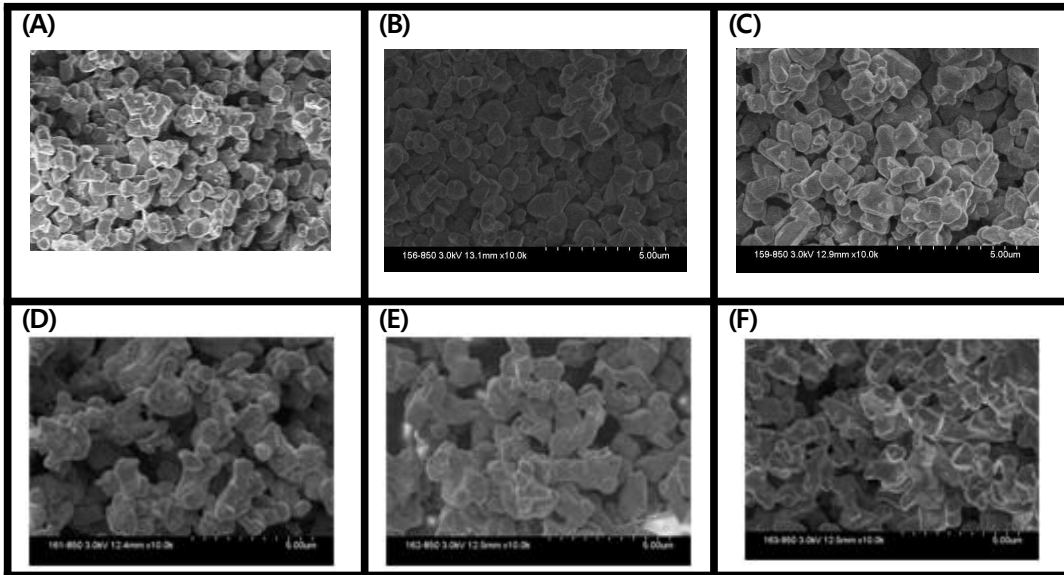
열처리 온도 : 950 ℃,
 열처리 시간 : 36 hr,
 BPR=10:1, TiO₂(Rutile)



(그림 3-1-17) Al과 Ni 포함된 물질(Li_{4-2x/3}Al_xNi_xTi_{5-4x/3}O₁₂)의 XRD측정

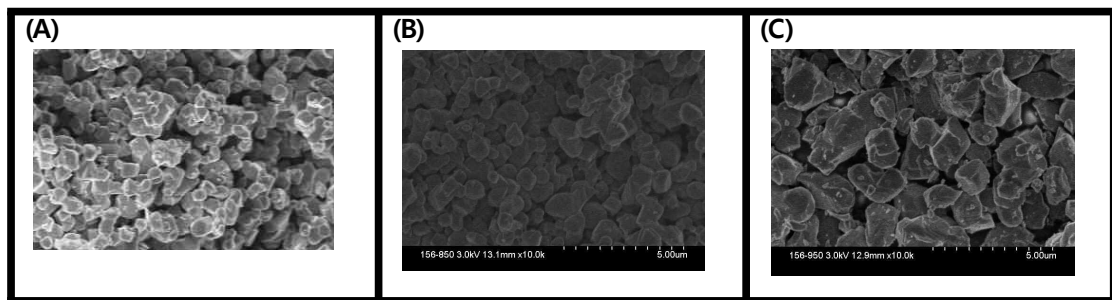
- ▶ 위와 같이 Al과 Ni가 첨가 된 LANTO를 합성하여 XRD를 측정하였다. Al만 첨가 된 XRD와 같이 합성에 따른 차이는 크게 보기는 힘들었으나 LTO 단일 상에서의 111에서는 피크의 이동이 있는 것으로 보인다. 큰 차이점이 없는 이유는 소량의 이중원소만 첨가되었기 때문이며 111에서 피크가 이동이 된 것은 LTO 격자에 Al과 Ni가 도핑이 되었기 때문이다.

(2) Al과Ni가 첨가 된 LANTO($\text{Li}_{4-2x/3}\text{Al}_x\text{Ni}_x\text{Ti}_{5-4x/3}\text{O}_{12}$)의 SEM 분석



(그림 3-1-18) Al과 Ni이 포함된 물질($\text{Li}_{4-2x/3}\text{Al}_x\text{Ni}_x\text{Ti}_{5-4x/3}\text{O}_{12}$)을 850 °C 열처리 후 SEM측정. (a) $x = 0$, (b) $x=0.01$, (c) $x= 0.05$, (d) $x=0.1$, (e) $x=0.15$, and (f) $x=0.2$.

- ▶ 위와 같이 Al과 Ni가 첨가 된 LANTO를 합성하여 SEM을 측정하였다. 위 그림에서는 $\text{Li}_{4-2x/3}\text{Al}_x\text{Ni}_x\text{Ti}_{5-4x/3}\text{O}_{12}$ ($X=0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$) 일 때 850 °C로 열처리 한 후 SEM 측정결과를 나타 낸 것이다. 제조 된 LANTO의 크기는 0.6-1.2 μm 정도의 크기로 형성 되었다.

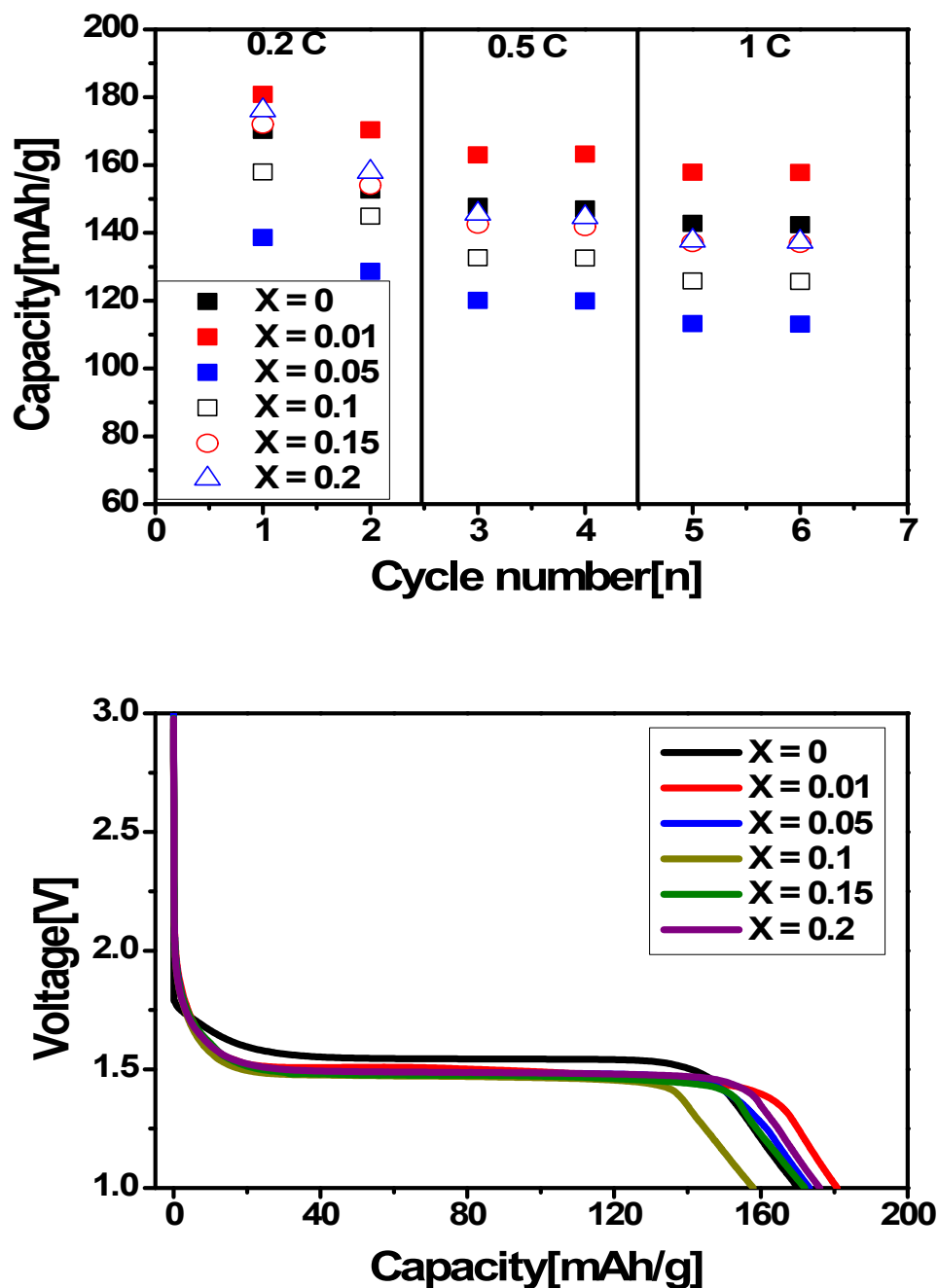


(그림 3-1-19) Al이 포함된 물질($\text{Li}_{4-2x/3}\text{Al}_x\text{Ni}_x\text{Ti}_{5-4x/3}\text{O}_{12}$)의 온도에 따른 열처리 후 SEM측정, (A) $\text{Li}_{4-2x/3}\text{Al}_x\text{Ni}_x\text{Ti}_{5-4x/3}\text{O}_{12}$ ($X=0$) at 850 °C, (B) $\text{Li}_{4-2x/3}\text{Al}_x\text{Ni}_x\text{Ti}_{5-4x/3}\text{O}_{12}$ ($X=0.01$) at 850 °C, (C) $\text{Li}_{4-2x/3}\text{Al}_x\text{Ni}_x\text{Ti}_{5-4x/3}\text{O}_{12}$ ($X=0.01$) at 950 °C.

- ▶ 위와 같이 Al과 Ni 첨가 된 LANTO를 합성하여 SEM을 측정하였다. 위 그림에서는 $\text{Li}_{4-2x/3}\text{Al}_x\text{Ni}_x\text{Ti}_{5-4x/3}\text{O}_{12}$ ($X=0.01$) 일 때 850, 950 °C로 열처리 한 후 SEM 측

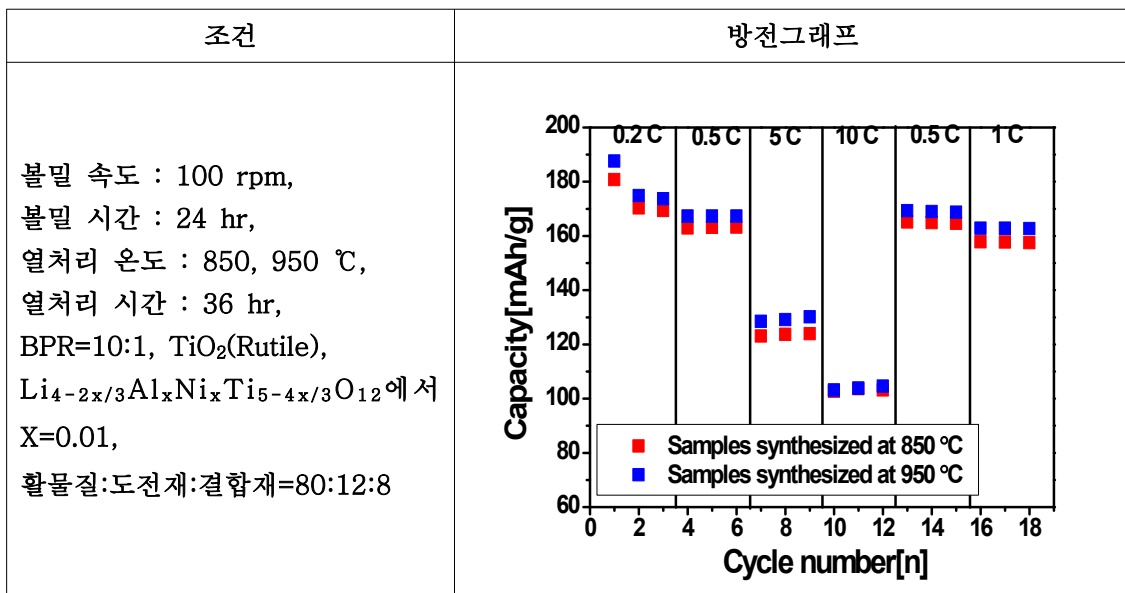
정 결과를 나타 낸 것이다. 열처리 온도가 높을수록 LANTO입자는 커지는 것을 볼 수 있다.

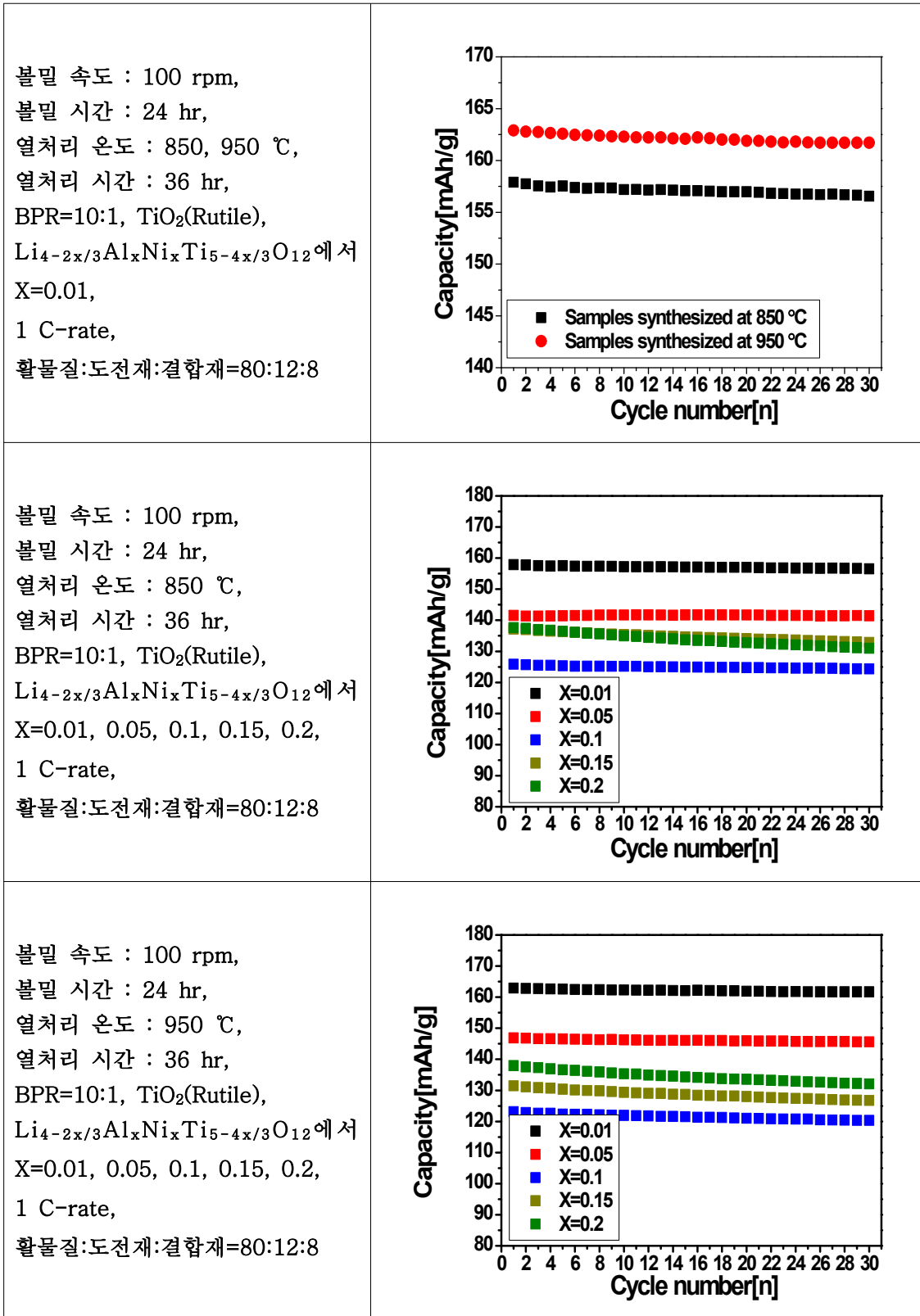
(3) Al과Ni가 첨가 된 LANTO($\text{Li}_{4-2x/3}\text{Al}_x\text{Ni}_x\text{Ti}_{5-4x/3}\text{O}_{12}$)의 충·방전 실험



(그림 3-1-20) Al과 Ni가 첨가 된 LANTO($\text{Li}_{4-2x/3}\text{Al}_x\text{Ni}_x\text{Ti}_{5-4x/3}\text{O}_{12}$)의 방전 그래프

▶ 위와 같이 Al과 Ni가 첨가 된 LANTO($\text{Li}_{4-2x/3}\text{Al}_x\text{Ni}_x\text{Ti}_{5-4x/3}\text{O}_{12}$)에서 X=0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2를 합성하여 충·방전 테스트를 하였다. 850 °C로 열처리 하여 조성에 따른 용량값을 확인 하였다. 합성 합성조건은 아래와 같이 동일하게 하였다. 불밀속도 100 rpm, 불밀시간 36 시간, 열처리 시간 36 시간, BPR=10:1이다. 슬러리 조건은 활물질 : 도전재(Super P) : 결합재(PVDF) = 80 : 12 : 8 조성으로 불밀속도 100 rpm, 불밀시간 24 시간 후 알루미늄 호일 위에 코팅을 하였다. 이때, 첫 번째부터 두 번째까지는 0.2 C-rate로 충·방전 실험을 하고, 세 번째부터 네 번째까지는 0.5 C-rate로 충·방전 실험을 한 후 다섯 번째부터는 1 C-rate로 충·방전 실험을 실시하였다. 1 C-rate 기준으로 LATO($\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-2x/3}\text{O}_{12}$)에서 X=0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2에서 용량 값은 142 mAh/g, 157 mAh/g, 113 mAh/g, 125 mAh/g, 137 mAh/g, 137 mAh/g의 용량을 나타내었다. 제조 된 순수 LTO의 142.77 mAh/g(at 1 C-rate)보다 약 11 % 증가한 157.89 mAh/g 의 용량을 얻을 수 있었으며 1.5 V 영역에서의 평탄전위 값을 나타내고 있다. LANTO($\text{Li}_{4-2x/3}\text{Al}_x\text{Ni}_x\text{Ti}_{5-4x/3}\text{O}_{12}$)에서 X<0.01) 일 경우 순수 LTO보다 용량 증가가 일어나는 것을 확인 할 수 있다.





(그림 3-1-21) Al과 Ni가 첨가 된 LANTO(Li_{4-2x/3}Al_xNi_xTi_{5-4x/3}O₁₂)의 방전 그래프

▶ 위와 같이 Al과 Ni가 첨가 된 LANTO(Li_{4-2x/3}Al_xNi_xTi_{5-4x/3}O₁₂)에서 X=0, 0.01,

0.05, 0.1, 0.2를 합성하여 충·방전 테스트를 하였다. 850, 950 °C 두 가지의 열처리 온도에 따른 용량값은 순수 LTO에 비해 차이가 있음을 확인 할 수 있었다. Al과 Ni가 첨가 된 LANTO($\text{Li}_{4-2x/3}\text{Al}_x\text{Ni}_x\text{Ti}_{5-4x/3}\text{O}_{12}$ 에서 $X=0.01$)의 경우 950 °C로 열처리 할 경우 우수한 전극으로서의 특성을 보여주고 있다. 이는 Al과 Ni가 첨가 됨에 따라 LANTO는 온도와 조성의 영향을 받게 되는 것을 의미한다. 제조 된 순수 LTO의 142.77 mAh/g(at 1 C-rate)보다 약 11 %증가한 162.91 mAh/g 의 용량을 얻을 수 있었으며 1.5 V 영역에서의 평탄전위값을 나타내고 있다. 또한 1 C-rate, 30 cycle 후 유지율 또한 99 %이상을 가진다.

5. Al(Aluminium)과 Zr(Zirconium)이 첨가 된 LATZO

가. 실험 방법

(1) Al(Aluminium)과 Zr(Zirconium)이 첨가 된 LATZO 합성

▶ 시료의 합성을 위한 전구체로는 JUNSEI사의 Lithium carbonate(Li_2CO_3 , 99%), Titanium oxide(TiO_2 , 99%, Rutile)를 사용하였으며 용매로는 AVANTOR사의 ACETON($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$)를 사용하였다. 이중원소로 사용된 물질은 아래 표로 정리하였다. $\text{Li}_{4-a}\text{A}_a\text{Ti}_{5-b}\text{B}_b\text{O}_{12-c}\text{C}_c$ 를 제조할 경우의 화학양론적 조성은 각각의 이중원소에 따라 계산해 주었으며 Li_2CO_3 의 경우 3 wt% 추가 시켜 주었다.

▶ 회전수를 100 rpm, 볼밀 시간을 36 hr, BPR=10:1, 습식 방법으로 실험하였다. 습식의 경우 합성된 겔을 100 °C의 진공 오븐에서 하루 정도 아세톤의 증발을 유도하였다. 건조된 파우더를 Tube Furnace 또는 Box Furnace를 이용하여 공기 분위기에서 2 °C/min, 5 °C/min의 승온 속도로 온도를 올려서 750 °C, 850°C, 950 °C에서 36 시간 열처리 하였다. 열처리를 마친 시료는 Tube Furnace 또는 Box Furnace 내에서 그대로 천천히 냉각을 시켰으며 균일한 입자를 얻기 위해 몰타르로 분쇄한 후 보관하였다.

(2) 전극제조를 위한 슬러리 제조

▶ 제조 된 활물질과 도전재(Super P), 결합재(Poly vinylidene fluoride(PVDF)), 용매(N-methyl-2-pyrrolidone(NMP))를 조성을 바꾸어 가며 섞어주었다.

- ▶ 회전수를 100 rpm, 불밀 시간을 26 hr의 불밀 후 알루미늄 호일에 골고루 뿌려 주었다.
- ▶ Dr.blade를 이용하여 원하고자 하는 두께 조절 후 코팅을 한 후 110 °C의 진공 오븐에서 12 hr 정도 용매인 NMP 증발을 유도 하였다.

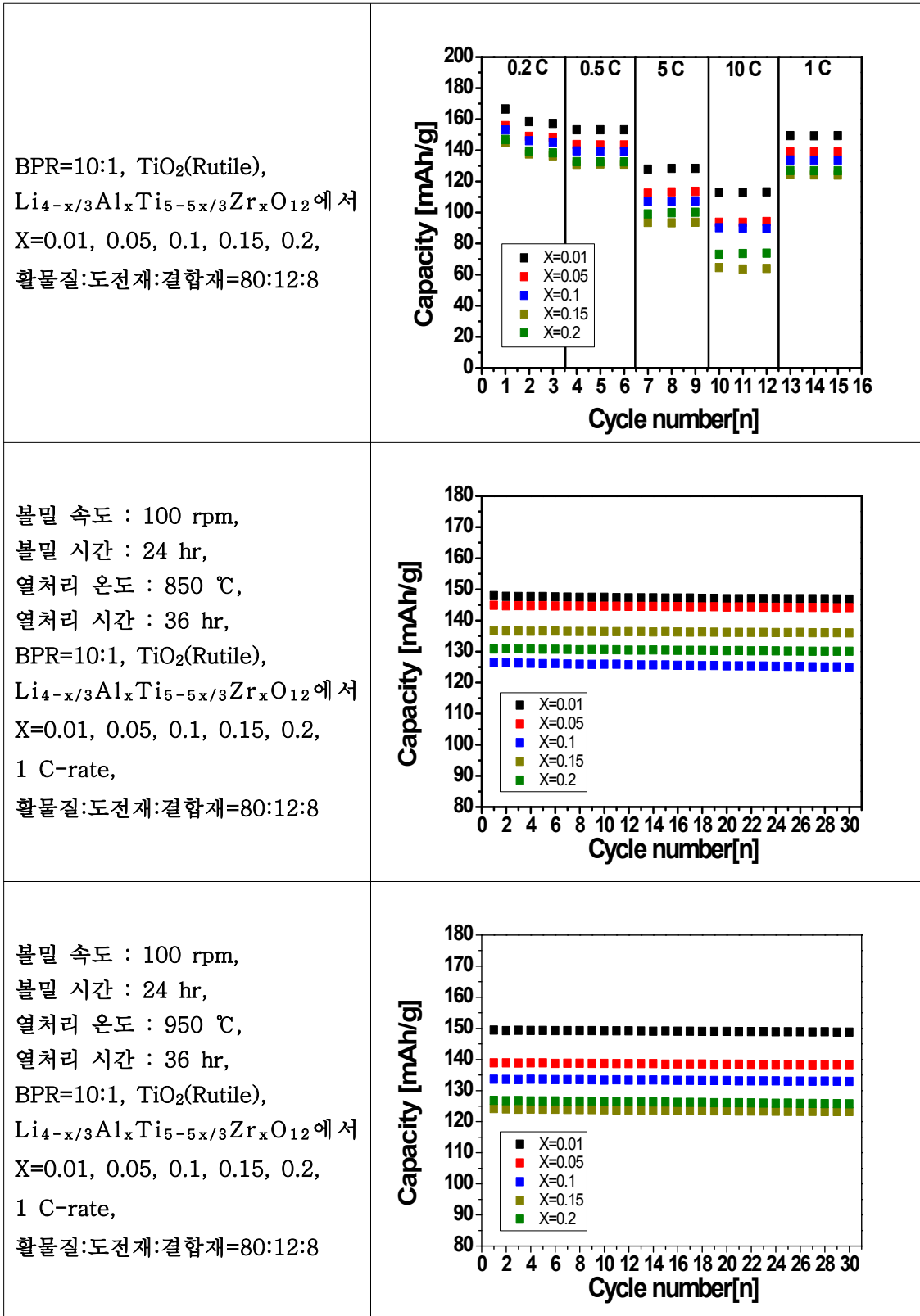
(3) 전극제조 및 코인셀 제작

- ▶ 건조 된 전극을 전극용 펀치를 이용하여 $\varnothing 14$ mm 크기로 펀치 후 110 °C의 진공 오븐에서 12 hr 정도 수분 증발을 유도 하였다.
- ▶ 아르곤 분위기의 글로브 박스에서 코인셀을 제작하였다.
- ▶ 코인셀 제작 후 전기적인 특성을 보기 위하여 충·방전 테스트를 하였다.

나. 실험 결과 및 분석

(1) Al과 Zr가 첨가 된 LATZO($\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-5x/3}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$)의 충·방전 실험

조건	방전그래프
불밀 속도 : 100 rpm, 불밀 시간 : 24 hr, 열처리 온도 : 850 °C, 열처리 시간 : 36 hr, BPR=10:1, $\text{TiO}_2(\text{Rutile})$, $\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-5x/3}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$ 에서 $X=0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$, 활물질:도전재:결합재=80:12:8	<p>방전그래프는 Capacity [mAh/g] (Y축, 0-200)와 Cycle number [n] (X축, 0-16)를 보여줍니다. 그래프는 충전/방전 사이클을 나타내며, 각 사이클마다 5가지 X 값 (0.01, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2)에 대한 데이터를 제공합니다. 충전은 0.2C, 0.5C, 5C, 10C, 1C로 표시된 구간에서 이루어지며, 방전은 그 다음 구간에서 이루어집니다. X=0.01은 가장 높은 용량을 나타내며, X=0.2는 가장 낮은 용량을 나타냅니다. 또한, 충전/방전 속도가 증가할수록 용량이 감소하는 경향을 관찰할 수 있습니다.</p>
불밀 속도 : 100 rpm, 불밀 시간 : 24 hr, 열처리 온도 : 950 °C, 열처리 시간 : 36 hr,	



(그림 3-1-22) Al과 Zr가 첨가 된 LATZO($\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-5x/3}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$)의 방전 그래프

▶ 위와 같이 Al과 Zr이 첨가 된 LATZO($\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-5x/3}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$)에서 $X=0, 0.01,$

0.05, 0.1, 0.2를 합성하여 충·방전 테스트를 하였다. 850, 950 °C 두 가지의 열처리 온도에 따른 용량값은 순수 LTO에 비해 차이가 있음을 확인 할 수 있었다. Al과 Zr이 LATZO($\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-5x/3}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$, $X=0.01$)의 경우 950 °C로 열처리할 경우 우수한 전극으로서의 특성을 보여주고 있다. 이는 Al과 Zr이 첨가 됨에 따라 LATZO는 온도와 조성의 영향을 받게 되는 것을 의미한다. 제조된 순수 LTO의 142.77 mAh/g(at 1 C-rate)보다 약 4 %증가한 149.39 mAh/g 의 용량을 얻을 수 있었으며, 1 C-rate, 30 cycle 후 유지율 또한 99 %이상을 가진다.

6. Al(Aluminium)과 Mn(Manganese)이 첨가 된 LATMO

가. 실험 방법

(1) Al(Aluminium)과 Mn(Manganese)이 첨가 된 LATMO 합성

- ▶ 시료의 합성을 위한 전구체로는 JUNSEI사의 Lithium carbonate(Li_2CO_3 , 99%), Titanium oxide(TiO_2 , 99%, Rutile)를 사용하였으며 용매로는 AVANTOR사의 ACETON($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$)를 사용하였다. 이중원소로 사용된 물질은 아래 표로 정리하였다. $\text{Li}_{4-a}\text{A}_a\text{Ti}_{5-b}\text{B}_b\text{O}_{12-c}\text{C}_c$ 를 제조할 경우의 화학양론적 조성은 각각의 이중원소에 따라 계산해 주었으며 Li_2CO_3 의 경우 3 wt% 추가 시켜 주었다.
- ▶ 회전수를 100 rpm, 볼밀 시간을 36 hr, BPR=10:1, 습식 방법으로 실험하였다. 습식의 경우 합성된 겔을 100 °C의 진공 오븐에서 하루 정도 아세톤의 증발을 유도하였다. 건조된 파우더를 Tube Furnace 또는 Box Furnace를 이용하여 공기 분위기에서 2 °C/min, 5 °C/min의 승온 속도로 온도를 올려서 750 °C, 850°C, 950 °C에서 36 시간 열처리 하였다. 열처리를 마친 시료는 Tube Furnace 또는 Box Furnace 내에서 그대로 천천히 냉각을 시켰으며 균일한 입자를 얻기 위해 몰타르로 분쇄한 후 보관하였다.

(2) 전극제조를 위한 슬러리 제조

- ▶ 제조된 활물질과 도전재(Super P), 결합재(Poly vinylidene fluoride(PVDF)), 용매(N-methyl-2-pyrrolidone(NMP))를 조성을 바꾸어 가며 섞어주었다.
- ▶ 회전수를 100 rpm, 볼밀 시간을 26 hr의 볼밀 후 알루미늄 호일에 골고루 뿌려

주었다.

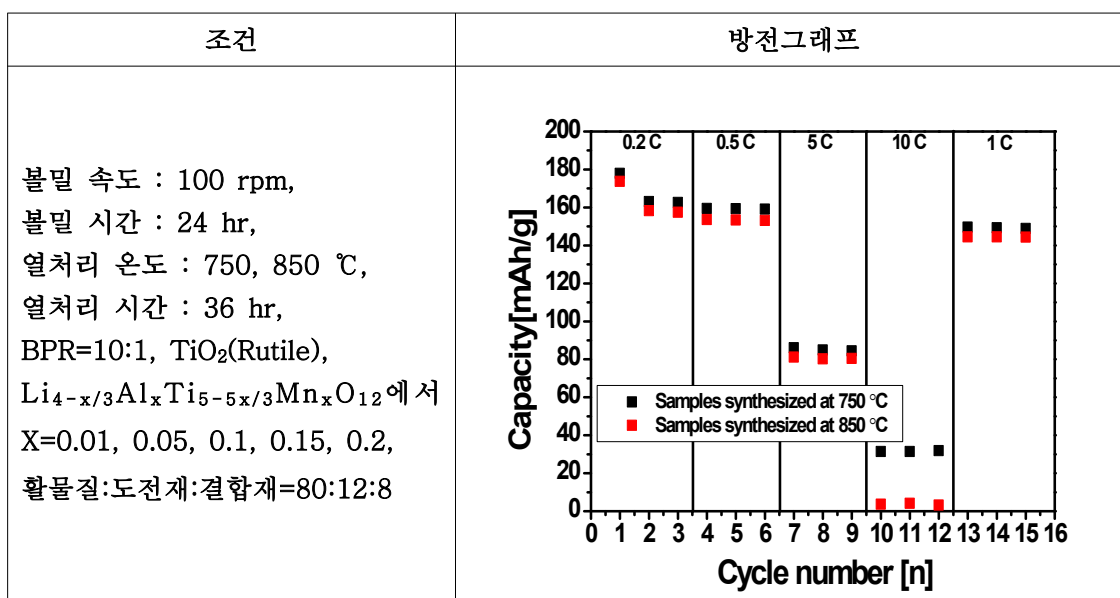
- ▶ Dr.blade를 이용하여 원하고자 하는 두께 조절 후 코팅을 한 후 110 °C의 진공 오븐에서 12 hr 정도 용매인 NMP 증발을 유도 하였다.

(3) 전극제조 및 코인셀 제작

- ▶ 건조 된 전극을 전극용 펀치를 이용하여 Ø14 mm 크기로 펀치 후 110 °C의 진공 오븐에서 12 hr 정도 수분 증발을 유도 하였다.
- ▶ 아르곤 분위기의 글로브 박스에서 코인셀을 제작하였다.
- ▶ 코인셀 제작 후 전기적인 특성을 보기 위하여 충·방전 테스트를 하였다.

나. 실험 결과 및 분석

(1) Al과 Mn이 첨가 된 LATMO(Li_{4-x/3}Al_xTi_{5-5x/3}Mn_xO₁₂)의 충·방전실험



(그림 3-1-23) Al과 Mn이 첨가 된 LATMO(Li_{4-x/3}Al_xTi_{5-5x/3}Mn_xO₁₂)의 방전 그래프

- ▶ 위와 같이 Li_{4-x/3}Al_xTi_{5-5x/3}Mn_xO₁₂(X=0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.2)에 열처리 온도 750,

950 °C, $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12-x}\text{Br}_x$ ($X=0.05$)에 열처리 온도 950 °C, $\text{Ag}_x\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Zr}_x\text{O}_{12}$ ($X=0.05$)에 열처리 온도 950 °C, $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-2x}\text{Zr}_x\text{Mn}_x\text{O}_{12}$ ($X=0.05$)에 열처리 온도 950 °C, $\text{Li}_{4-4x/3}\text{Zn}_x\text{Ga}_x\text{Ti}_{5-2x/3}\text{O}_{12}$ ($X=0.05$)에 열처리 온도 950 °C에서의 충·방전 테스트를 하였다. 1 C-rate를 기준으로 보았을 때 순수 LTO(142.77 mAh/g)보다 용량이 증가 하였다.

- ▶ 위 전구체를 사용하였을 경우 우수한 특성을 나타내고 있다. 우수한 성능을 발휘하기 위해서는 전구체의 종류, 크기, 혼합비, 열처리 온도등이 고려사항이라 사료 된다.

7. AZO 코팅에 따른 충·방전 실험

가. 실험 방법

(1) 시료의 합성

- ▶ 시료의 합성을 위한 전구체로는 JUNSEI사의 Lithium carbonate(Li_2CO_3 , 99%), Titanium oxide(TiO_2 , 99%, Rutile)를 사용하였으며 용매로는 AVANTOR사의 ACETON($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$)를 사용하였다. 이종원소로 사용된 물질은 아래 표로 정리하였다. $\text{Li}_{4-a}\text{A}_a\text{Ti}_{5-b}\text{B}_b\text{O}_{12-c}\text{C}_c$ 를 제조할 경우의 화학양론적 조성은 각각의 이종원소에 따라 계산해 주었으며 Li_2CO_3 의 경우 3 wt% 추가 시켜 주었다.
- ▶ 회전수를 100 rpm, 볼밀 시간을 36 hr, BPR=10:1, 습식 방법으로 실험하였다. 습식의 경우 합성된 겔을 100 °C의 진공 오븐에서 하루 정도 아세톤의 증발을 유도하였다. 건조된 파우더를 Tube Furnace 또는 Box Furnace를 이용하여 공기 분위기에서 2 °C/min, 5 °C/min의 승온 속도로 온도를 올려서 750 °C, 850 °C, 950 °C에서 36 시간 열처리 하였다. 열처리를 마친 시료는 Tube Furnace 또는 Box Furnace 내에서 그대로 천천히 냉각을 시켰으며 균일한 입자를 얻기 위해 몰타르로 분쇄한 후 보관하였다.

(2) 전극제조를 위한 슬러리 제조

- ▶ 제조된 활물질과 도전재(Super P), 결합재(Poly vinylidene fluoride(PVDF)), 용매(N-methyl-2-pyrrolidone(NMP))를 조성을 바꾸어 가며 섞어주었다.

- ▶ 회전수를 100 rpm, 볼밀 시간을 26 hr의 볼밀 후 알루미늄 호일에 골고루 뿌려 주었다.
- ▶ Dr.blade를 이용하여 원하고자 하는 두께 조절 후 코팅을 한 후 110 °C의 진공 오븐에서 12 hr 정도 용매인 NMP 증발을 유도 하였다.

(3) ALD장비를 이용한 AZO코팅

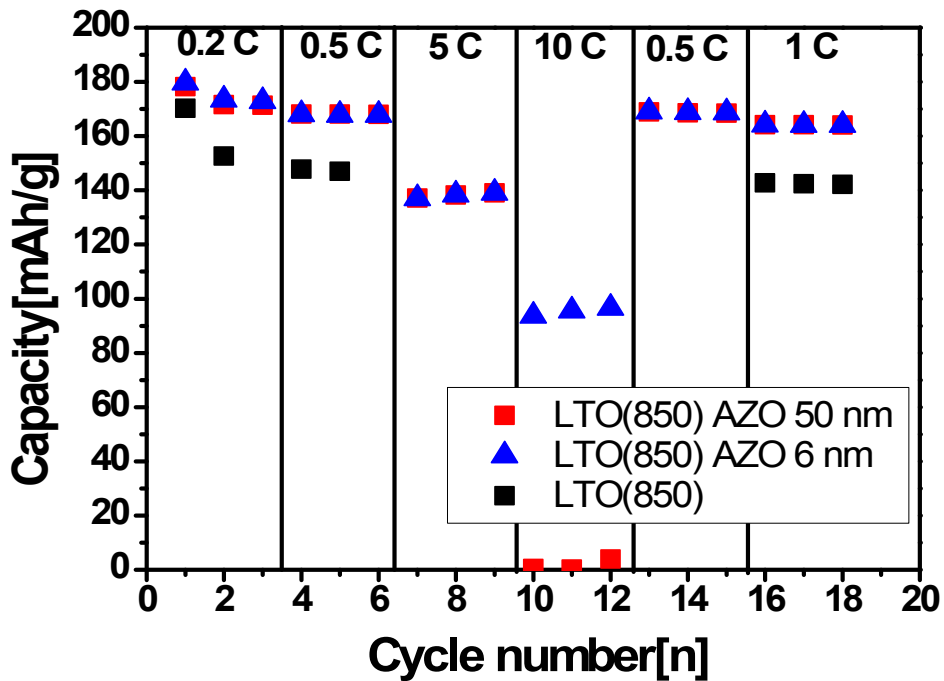
- ▶ Al과 Zn 소스를 이용하여 220 °C에서 50 nm 두께로 코팅 하였다.

(4) 전극제조 및 코인셀 제작

- ▶ 건조 된 전극을 전극용 펀치를 이용하여 $\varnothing 14$ mm 크기로 펀치 후 110 °C의 진공 오븐에서 12 hr 정도 수분 증발을 유도 하였다.
- ▶ 아르곤 분위기의 글로브 박스에서 코인셀을 제작하였다.
- ▶ 코인셀 제작 후 전기적인 특성을 보기 위하여 충·방전 테스트를 하였다.

나. 실험 결과 및 분석

(1) 순수 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 AZO코팅 후 충·방전실험



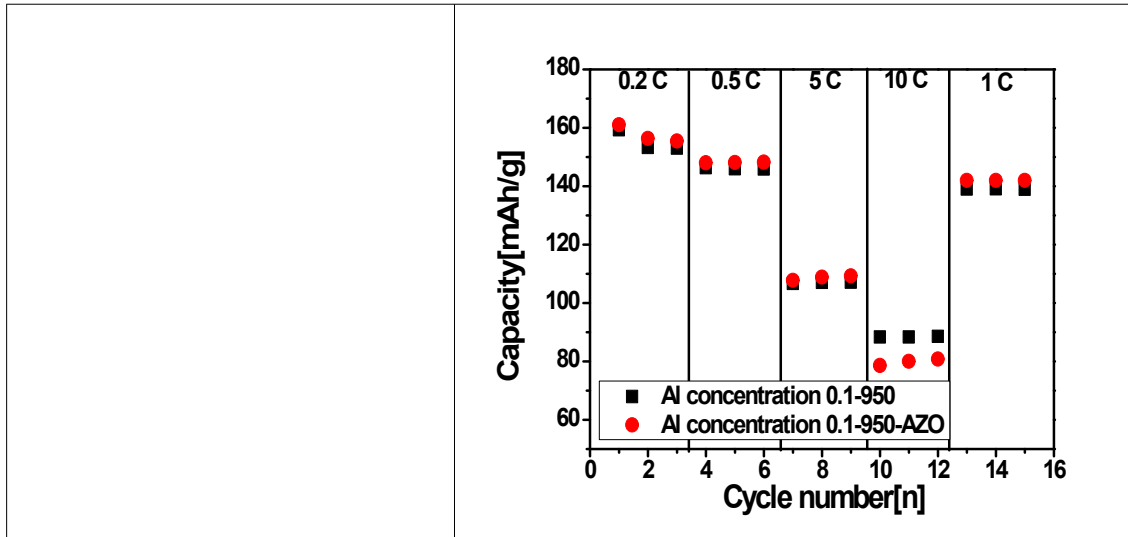
(그림 3-1-24) 순수 LTO에 전극 위에 AZO 코팅 두께에 따른 방전 그래프

- ▶ LTO 열처리 온도 850 °C로 열처리 한 후 AZO 코팅 두께에 관하여 충·방전 테스트를 해 보았다. 합성 합성조건은 아래와 같이 동일하게 하였다. 볼밀속도 100 rpm, 볼밀시간 36 시간, 열처리 시간 36 시간, BPR=10:1이다. 슬러리 조건은 활물질 : 도전재(Super P) : 결합재(PVDF) = 80 : 12 : 8 조성으로 볼밀속도 100 rpm, 볼밀시간 24 시간 후 알루미늄 호일 위에 코팅을 하였다. 이때, 첫 번째부터 세 번째까지는 0.2 C-rate로 충·방전 실험을 하고, 네 번째부터 여섯 번째까지는 0.5 C-rate, 일곱 번째부터 아홉 번째까지는 5 C-rate, 열 번째부터 열 두 번째까지는 10 C-rate, 열세 번째부터 열다섯 번째까지는 0.5 C-rate, 열여섯 번째부터는 1 C-rate로 충·방전 실험을 실시하였다. AZO 코팅 후 순수 LTO보다 용량이 증가를 하였으며, AZO 코팅 두께에 따라서는 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 AZO코팅으로 전도성이 높아 졌기 때문에 용량이 증가 한 것으로 보인다. 1 C-rate 기준으로 순수 LTO는 142.77 mAh/g 이며 AZO 6 nm 코팅 된 LTO의 경우 164.12 mAh/g의 용량을 나타낸다. 약 14 %증가 하면서 이론 용

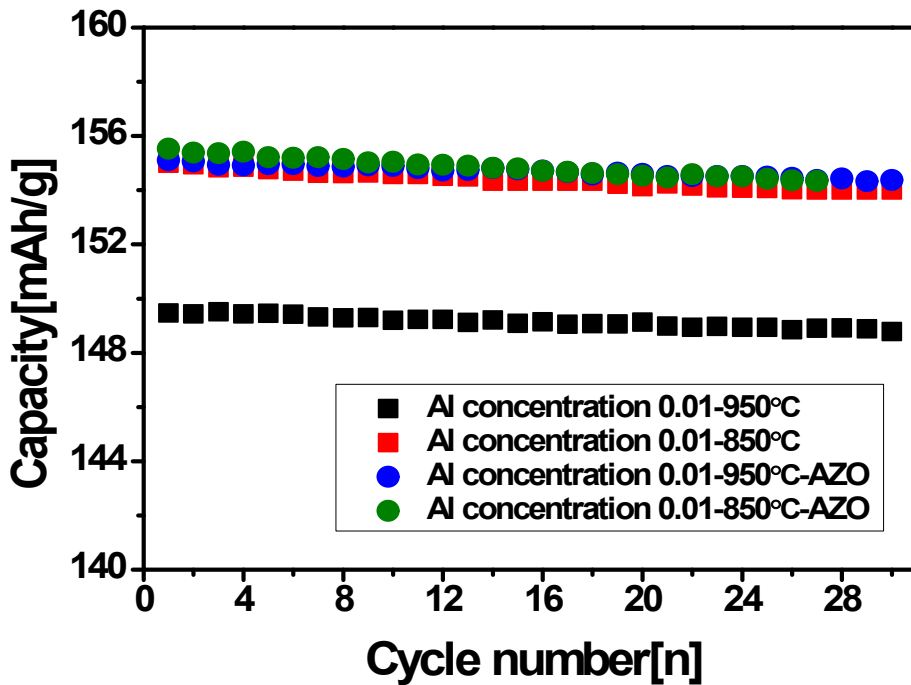
량인 175 mAh/g 가까운 용량을 보인다.

(2) Al이 첨가 된 LATO($\text{Li}_{4-a/3}\text{Al}_a\text{Ti}_{5-2a/3}\text{O}_{12}$)의 AZO코팅과 충·방전 실험

조건	방전그래프
<p> 불밀 속도 : 100 rpm, 불밀 시간 : 24 hr, 열처리 온도 : 950 °C, 열처리 시간 : 36 hr, BPR=10:1, TiO_2(Rutile), $\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-2x/3}\text{O}_{12}$에서 X=0.01, 활물질:도전재:결합재=80:12:8, AZO : 60 nm coated </p>	
<p> 불밀 속도 : 100 rpm, 불밀 시간 : 24 hr, 열처리 온도 : 950 °C, 열처리 시간 : 36 hr, BPR=10:1, TiO_2(Rutile), $\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-2x/3}\text{O}_{12}$에서 X=0.05, 활물질:도전재:결합재=80:12:8, AZO : 60 nm coated </p>	
<p> 불밀 속도 : 100 rpm, 불밀 시간 : 24 hr, 열처리 온도 : 950 °C, 열처리 시간 : 36 hr, BPR=10:1, TiO_2(Rutile), $\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-2x/3}\text{O}_{12}$에서 X=0.1, 활물질:도전재:결합재=80:12:8, AZO : 60 nm coated </p>	



(그림 3-1-25) Al이 첨가 된 LATO($\text{Li}_{4-a/3}\text{Al}_a\text{Ti}_{5-2a/3}\text{O}_{12}$)의 AZO코팅 후 방전 그래프



(그림 3-1-26) Al이 포함된 물질($\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-2x/3}\text{O}_{12}$ 에서 $X=0.01$)의 AZO코팅 후 1 C-rate, 30 cycle 방전 그래프

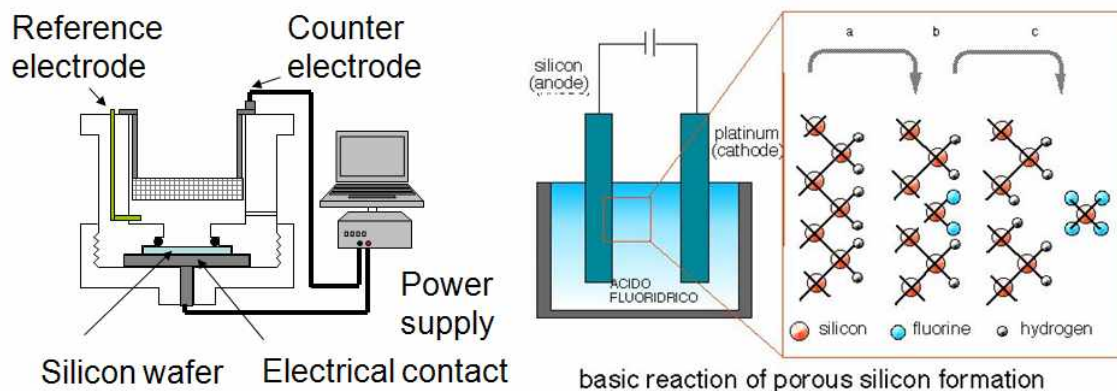
▶ 위와 같이 Al이 첨가 된 LATO($\text{Li}_{4-x/3}\text{Al}_x\text{Ti}_{5-2x/3}\text{O}_{12}$ 에서 $X=0.01, 0.05, 0.1$)을 AZO 코팅 후 충·방전 테스트를 하였다. 850, 950 °C 두 가지의 열처리 온도에 따른 용량값을 비교해 보았을 때 850 °C로 열처리 된 샘플의 경우 AZO 코팅에 따라 용량값이 증가 하였으나 그 값이 크지 않았다. 하지만 950 °C로 열처리 된

샘플의 경우 850 °C로 열처리 된 샘플의 용량값과 비슷 하게 나오는 것을 확인 하였다. 이는 높은 열처리 온도로 인하여 커진 파우더의 사이즈가 용량을 낮추 었지만 전도성 물질을 표면에 코팅함에 따라 떨어진 전기적 특성을 향상 시킨 것으로 추측된다.

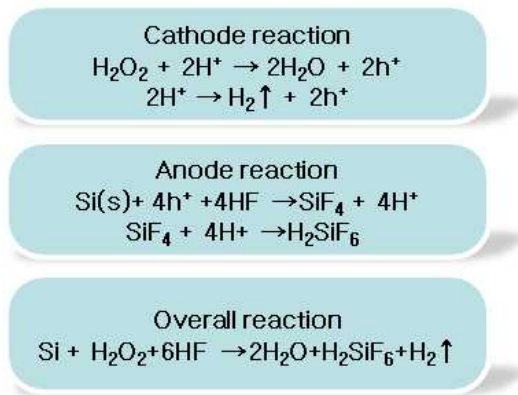
제 2 절 차세대 이차전지 음극 재료 개발

1. 이론적 배경

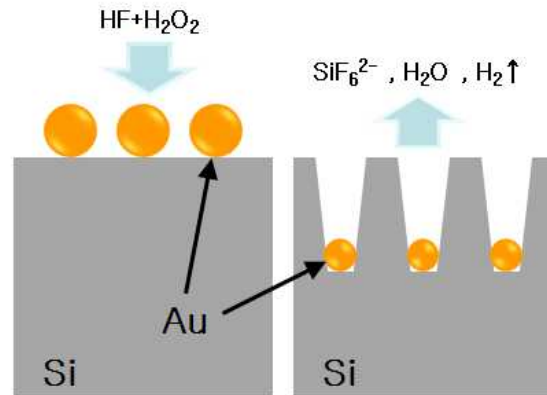
- ▶ 본 연구에서는 기존의 2차원적인 리튬이온 이동경로를 지닌 μm 급 음극소재를 대체할 수 있는 3차원 구조의 (3차원적 리튬이온경로를 지닌) nm급 음극소재의 개발을 통한 요소기술을 확보하고자 한다. 와이어 어레이를 만드는 방법으로는 크게 Bottom-up과 Top-down방식이 널리 활용되고 있으며 Bottom-up방식으로는 대표적으로 vapor-liquid-solid (VLS) growth, chemical vapor deposition (CVD), solid-liquid-solid (SLS), laser ablation 법 등이 있는데 이들 방법은 실리콘 음극활물질 제조 시 금속 극판 위에 직접 성장이 가능하여 도전재나 바인더를 요구하지 않는 장점이 있지만 통상 진공장비를 사용하기 때문에 가격이 비싸며, 대량생산이 어려운 단점이 있다 [23,24].
- ▶ 이에 비해, 금속촉매 에칭법, 전기화학 에칭법 등의 Top-down 방식은 별도의 장비없이 비교적 간편하고, 저렴하며, 대면적을 가지는 실리콘 와이어 구조를 형성할 수 있는 큰 장점이 있다 [25-28]. 따라서 본 연구에서는 나노구조를 가지는 실리콘을 음극 재료로 사용하기 위해 전기화학적 식각법과 귀금속촉매 식각법을 이용하여 단결정 실리콘 웨이퍼를 HF 기반의 식각용액에 담지하여 실리콘 나노/마이크로 와이어를 제조할 수 있는 가장 효과적인 방법으로 간주하고 연구를 진행하였다 [29-33].
- ▶ 또한 실리콘 음극활물질 제조에 관한 연구는 크게 Top-down법으로 제조된 실리콘 나노와이어를 이용하여 슬러리 코팅을 통해 형성시킨 연구, 그리고 Bottom-up 방식으로 극판 위에 직접 실리콘을 형성시킨 후 음극활물질로 이용한 연구로 나누어 기술하였다.



(그림 3-2-1) 전기화학적 에칭 개념도(좌) 및 에칭 반응 메커니즘(우)



<Electrochimica Acta 54, (2009), 5148>



<J. Phys. Chem. C, (2008), 112, 4444>

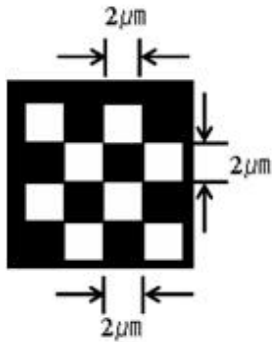
(그림 3-2-2) 금속촉매 화학 반응식(좌) 및 에칭법 개념도(우)

2. 슬러리 코팅 방식을 이용한 실리콘 음극활물질 제조

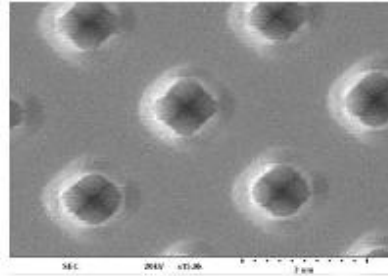
가. 실험 방법

(1) 전기화학 에칭법을 통한 실리콘 마이크로와이어 형성

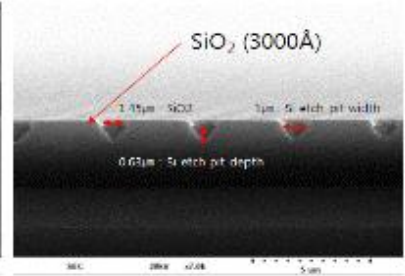
- ▶ (그림 3-2-1)은 전기화학적 에칭을 위한 bath 모형을 보여주고 있다. Boron이 도핑 된 저항이 1~10 ohm cm인 p-type <100> 방향의 단결정 실리콘 웨이퍼를 사용하여 Thermal wet oxidation 방식으로 SiO₂ 3000Å를 단결정 실리콘 웨이퍼 양면에 증착하였다.
- ▶ 전형적인 photolithography법으로 PR 패터닝을 실시하고 패터닝된 PR를 에칭 마스크로 사용하여 SiO₂를 ICP(Inductively Coupled Plasma) 에칭 방식으로 건식각(dry etching) 하였다.
- ▶ PR 제거 후 SiO₂를 에칭 마스크로 사용하여 45w% KOH 용액 80°C에 4~5min 동안 습식각(wet etching)을 실시하여 역 피라미드 모양의 initial pit를 형성하고 Initial pit 형성 후 BOE(Buffered oxide etchant)를 사용하여 상온에서 1분정도 에칭하여 남아 있는 SiO₂를 제거 하였다.
- ▶ SiO₂ 제거 후 자연 산화막 형성을 최소화하기 위해 즉시 electron beam evaporation 또는 sputter 방식으로 웨이퍼 뒷면에 Al 또는 Ti/Au을 3000Å 증착하였고 용액 조성과 전류밀도 변화에 따른 p-Si 나노구조체 어레이 형성 양상을 관찰하였다. 아래 그림 3-2-3에 본 연구에 사용된 마스크 패턴 및 이를 이용하여 KOH에 담지한 후 형성된 etch-pit의 SEM 결과들을 나타낸다.



(a) 마스크 패턴



(b) 전면도

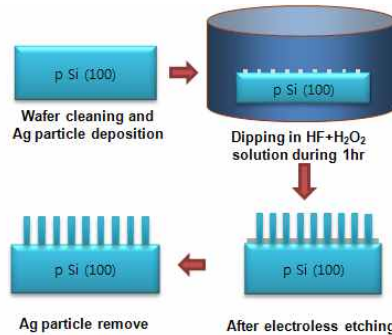


(c) 측면도

(그림 3-2-3) 격자 무늬 마스크 패턴을 이용하여 선택적으로 마스크링 후 KOH 에칭에 의해 형성된 initial pit

(2) 금속 촉매 에칭법을 통한 실리콘 나노와이어 형성

- ▶ 금속 촉매 에칭법을 이용한 실리콘 나노와이어 형성 실험은 (그림 3-2-4)에서와 같은 순서로 진행하였다. p-type, 1-10 Ωcm, (100),(110),(111) 실리콘 웨이퍼를 사용하였으며 샘플 사이즈는 7cm²이다.



(그림 3-2-4) 2step 실리콘 나노와이어 어레이 제작 순서

- ▶ 실리콘 나노와이어 형성을 위해 사용된 웨이퍼는 p-type으로 1~10 Ωcm의 저항과 <100>, <110>, <111>의 방향성을 가지는 웨이퍼를 사용하였다. 에칭용액에 담지하기 전 웨이퍼 세정 및 전처리 과정을 다음과 같이 거친다.

- I. Ultrasonication in Aceton : 5min
- II. Ultrasonication in Methanol : 5min
- III. DI rinsing

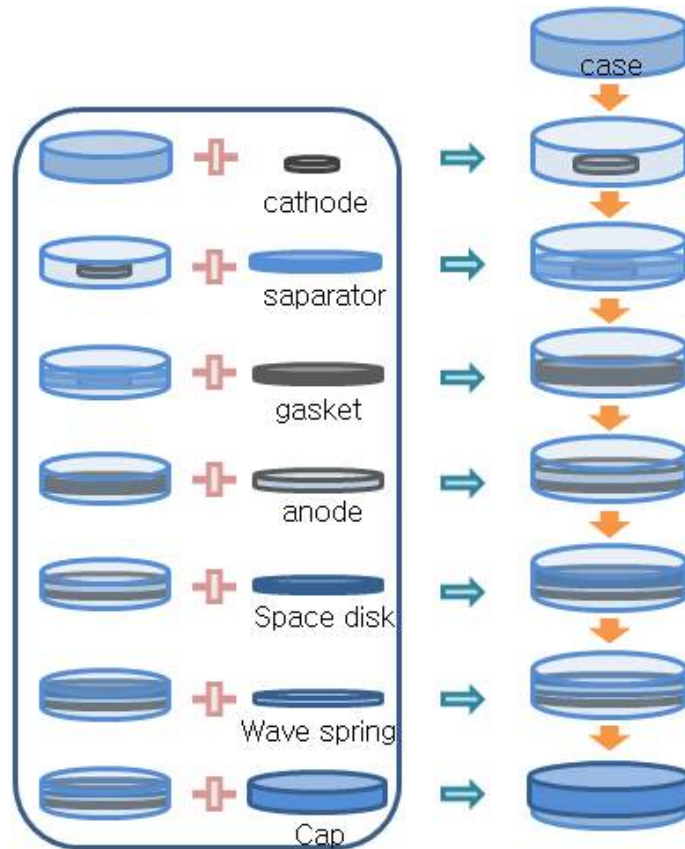
- ▶ 질산은과 불산용액의 혼합액을 통해 형성된 은나노입자를 실리콘 기판위에 형성시킨 후 산화제(Oxidizing agent) H₂O₂가 용해되어 있는 금속 촉매 에칭 용액 (HF + H₂O₂)에 담지 하여 실리콘을 식각 하였다. 은 나노입자를 형성하기 위해 0.02M의 농도를 갖는 질산은 및 4.6M의 농도를 갖는 불산을 교반한 후 이 수용

액에 실리콘을 1분정도 담지한 후 건조시켜 실리콘 표면에 Ag nanoparticle을 형성한다. 그리고 난 후 실리콘 웨이퍼를 Hot plate 100℃에서 건조한 후 4.6M의 농도를 갖는 불산과 0.44M의 농도를 갖는 과산화수소를 교반한 후 이 수용액에 웨이퍼를 담지한다.

- ▶ 위와 같은 방법으로 실리콘을 에칭한 후 표면에 잔류하는 Ag cluster를 제거하기 위해 HNO₃, DI water에 각각 3분씩 담지하면 잔류 은나노입자들은 제거되고 실리콘 나노와이어만 형성됨을 알 수 있다.

(3) 극판 및 코인셀 제조

- ▶ 실리콘 마이크로/나노와이어를 활물질로 이용하기 위해 위 실험방법을 통해 형성된 기판을 에탄올이 담겨져 있는 비커에 넣은 후 초음파를 이용하여 기판으로부터 분리한다.
- ▶ 극판 제작을 위해서는 실리콘 음극활물질, 도전재 (아세틸렌 블랙), 바인더 (PVDF)를 아게이트 몰탈에 넣고 교반해준다. 이때 PVDF 용해를 위해 NMP 용매가 필요하며 적절한 점도가 유지될 만큼 혼합한다.
- ▶ 이후 형성된 슬러리를 마이크로미터를 이용하여 구리 금속포일에 일정한 두께를 유지시키면서 도포하고, 슬러리 건조를 위해 110℃로 유지된 진공 오븐에서 12시간 동안 건조시킨다.
- ▶ 슬러리가 완전히 건조되면 2032 타입 코인셀 제조를 위해 적절한 크기로 커팅한 후 프레스로 압착시켜준다. 2032 코인셀 제조를 위해 실리콘 음극활물질, 분리막 (celgard 2000), 양극 (리튬금속), 전해질 (EC:DMC=1:1)을 준비한 다음, 아르곤 가스로 채워져 있는 글러브 박스 내에서 체결한다. 체결 순서는 그림 3-2-5와 같다.



(그림 3-2-5) 2032타입 코인셀 제작 순서

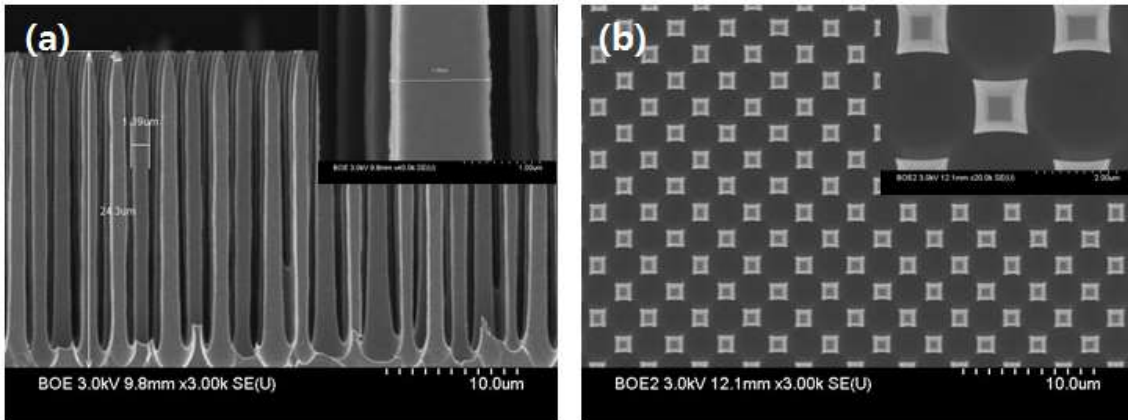
(4) 분석방법

- ▶ 표면 및 계면 분석을 위해 SEM(Hitachi-S4800) 및 TEM(Hitachi, HF-3300)을 사용하였고, 결정구조 분석을 위해 X-ray diffraction(Panalytical Empyrean)을 사용하였다. 그리고 사이클 및 용량 특성 분석을 위해 battery tester (Toyo system, TOSCAT 3100)을 사용하였으며 임피던스 분석을 위해 potentiostat을 이용하여 100kHz에서 0.01Hz의 주파수를 스캔하였다.

나. 실험 결과 및 고찰

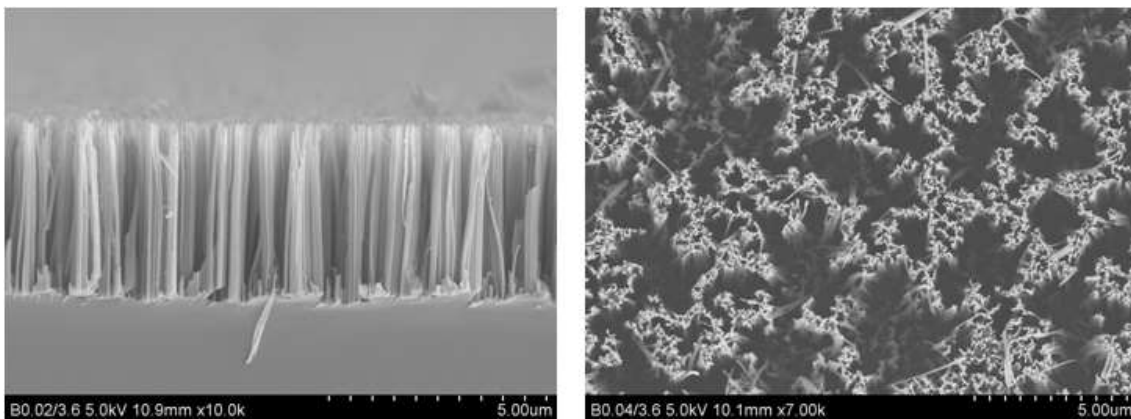
(1) 실리콘 마이크로와이어 및 실리콘 나노와이어 음극활물질 특성 비교

- ▶ 그림 3-2-6는 90 mA/cm²의 전류 밀도와 에칭 시간 30min의 전기화학적 에칭 조건하에서 진행된 SEM 이미지이며 각 이미지는 전기화학적 에칭 영역 3.14cm²의 오른쪽, 가운데, 왼쪽 부분에 해당되며 실리콘 와이어의 높이, 와이어 지름 등이 전반적으로 균일한 것으로 확인된다. 와이어 길이는 24 μm 이며 지름은 약 1.4 μm 이다. 용액은 HF:DMSO:DI water = 40ml:100ml:300ml 로 혼합한 후 에칭하였다.



(그림 3-2-6) 전기화학적 에칭법을 통해 형성된 p-Si 마이크로 와이어 구조체: (a) 단면도 (Inset: 마이크로 와이어 확대이미지), (b)평면도 (Inset: 마이크로 와이어 확대이미지)

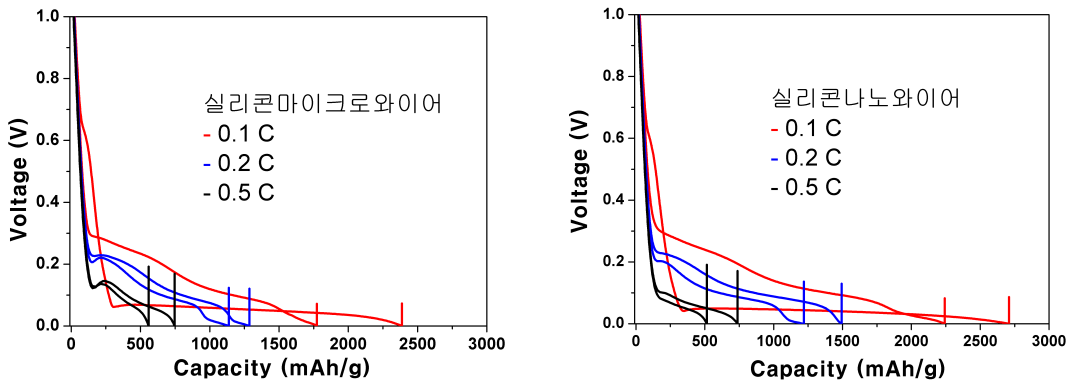
- ▶ 또한 실리콘 나노와이어 형성을 위해 AgNO_3 농도 0.02 M 및 HF 4.6M을 통해 은나노입자를 형성시킨 후 HF 4.6M, H_2O_2 0.44M에 담지한 경우 그림 3-2-7과 같이 실리콘 나노와이어 어레이가 형성됨을 확인할 수 있는데 에칭시간이 증가하여 와이어 길이가 증가하나, 와이어 길이 증가에 따라 끝부분이 뭉치는 현상을 확인할 수 있다. 이는 나노와이어 지름이 수십~수백 nm 수준이므로 와이어와 와이어 사이에 Van der Waals force가 작용하여 끝부분이 붙는 것으로 간주된다. 위 결과에서 가장 최적화된 One step 공정은 AgNO_3 몰농도 0.02~0.03M, HF 몰농도 4.6M임을 확인할 수 있다.



(그림 3-2-7) 금속 촉매 에칭법을 통해 형성된 p-Si 나노와이어 구조체: (a) 단면도 (b)평면도

- ▶ 위와 같이 제조된 실리콘 마이크로/나노와이어를 음극활물질로 이용하여 슬러리 코팅 및 극판 제조 후 코인셀을 체결하여 전기화학적 특성을 평가한 결과, 그림 3-2-8과 같은 방전그래프를 얻었다. 본 그래프를 살펴보면 전기화학에칭법을 통

해 얻은 실리콘마이크로와이어보다 금속촉매에칭법을 통해 얻은 실리콘나노와이어의 경우 specific capacity가 개선됨을 알 수 있다. 이는 리튬이온이 실리콘 음극활물질 내로 삽입 및 탈리 시 이동 경로가 마이크로급인 경우 보다 나노급인 경우 훨씬 수월하기 때문으로 판단된다. 따라서, 본 연구에서는 주로 금속촉매에칭법을 이용한 실리콘나노와이어를 음극활물질로 사용한 결과에 대해 기술한다.

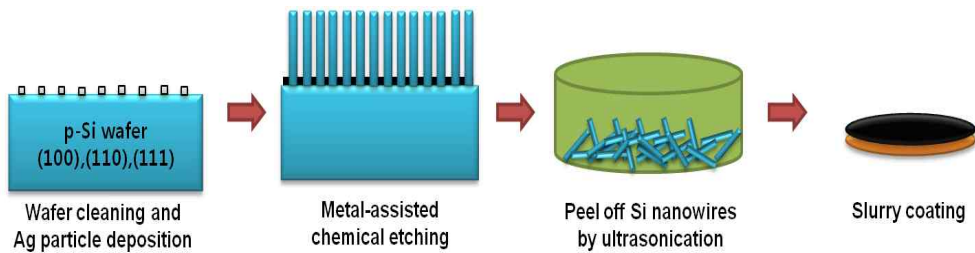


(그림 3-2-8) 실리콘 음극활물질을 리튬이차전지에 이용한 방전그래프: 실리콘마이크로와이어(좌), 실리콘나노와이어(우)

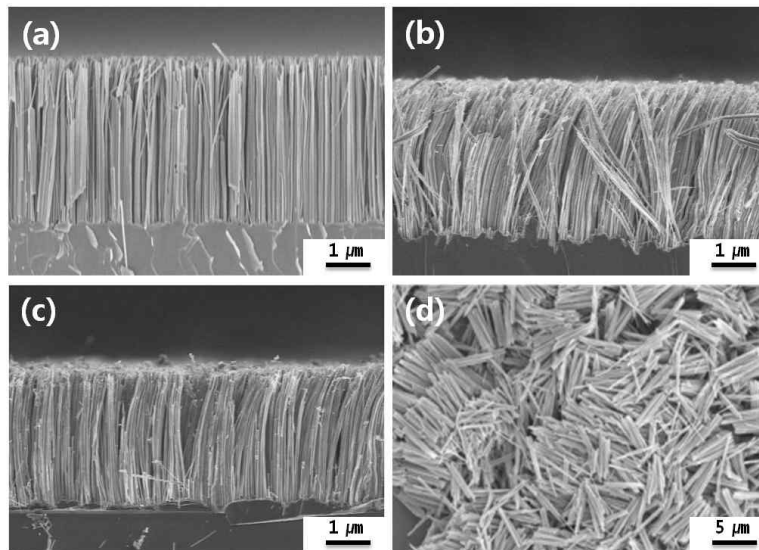
(2) 실리콘 기판 방향 및 도전재 비율에 따른 음극활물질 특성 비교

- ▶ 실리콘 웨이퍼는 잉곳(Ingot)의 기계적인 절단에 의해 만들어지는데, 이러한 절단 방향에 따라 여러 가지 방향을 갖는 웨이퍼 형성이 가능하다. 이 중, 대표적인 것이 <100>, <110>, <111> 방향인데 본 연구에서는 이러한 다양한 방향을 갖는 실리콘 웨이퍼를 가공하여 음극활물질로 사용할 경우 발생하는 특성 변화를 관찰하고자 한다.
- ▶ 스탠포드대학 Cui 교수는 dry etching법을 통해 <100>, <110>, <111> 방향을 갖는 실리콘나노와이어를 형성하여 전기화학적 거동을 살펴본 결과, <110> 방향의 경우 다른 방향보다 우선적으로 리튬이온의 삽입과 탈리가 일어나고 <110> 방향으로 부피팽창이 현저하게 증가하는 것을 확인하였는데, 이러한 원인은 결정 구조 상 <110> 방향으로 channel이 형성되어 상대적으로 리튬이온의 이동이 쉬운 것으로 주장했다. 샌디아랩 Huang 박사는 이러한 비등방성을 갖는 실리콘 부피팽창 변화를 in-situ TEM으로 관찰하여 증명하였다. 최근 KASIT 최장욱 교수 및 한국기초과학연구원의 정성철 박사는 이러한 다양한 방향을 갖는 실리콘의 계면에서 발생하는 현상을 시뮬레이션하고 모델링함으로써 특정 방향으로 부피팽창이 일어남을 확인시켰다.

- ▶ 하지만, 실리콘 기판 방향에 따라 음극활물질의 용량 변화 및 전기화학적 거동에 대해 보고한 사례는 없으므로, 본 연구에서는 기판 방향 그리고 도전재와 활물질의 비율에 따라 용량 및 전기화학적 거동이 변화하는가에 대해 기술하고자 한다.
- ▶ 실험 방법은 금속 촉매에칭법에서 기술한 바와 동일하며 (그림 3-2-9), 단 기판 방향이 <100>, <110>, <111>인 웨이퍼를 사용하였고, 활물질과 도전재의 비율을 2:1, 1:1, 1:2로 변화시켜 관찰하였다.



(그림 3-2-9) 실리콘 나노와이어 음극활물질 제조 모식도

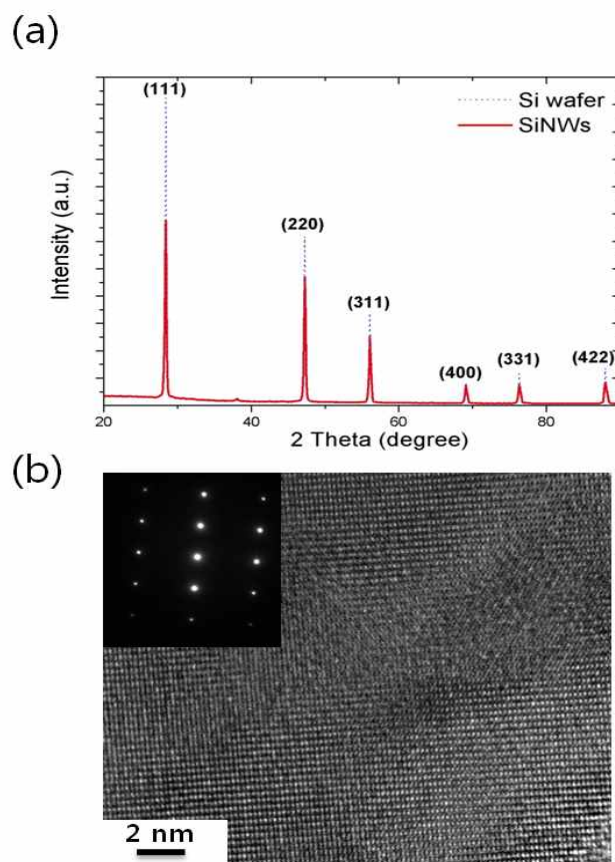


(그림 3-2-10) 금속 촉매 에칭법을 통해 형성된 각 결정 방향별 실리콘 나노와이어 SEM이미지 (a) <100> 방향 (b) <110> 방향 (c) <111> 방향 (d) 기판에서 분리된 나노와이어 어레이

- ▶ 그림 3-2-10은 각기 다른 기판 방향을 갖는 실리콘 웨이퍼를 금속 촉매 에칭법으로 에칭한 결과를 보여주는 SEM이미지이다. SEM에 나타나듯, 금속촉매 에칭

법을 이용할 경우 각기 다른 기판 방향을 갖는 실리콘 웨이퍼 표면에는 기판 수직 방향으로 실리콘 나노와이어가 형성됨을 알 수 있다. 또한, 실리콘 나노와이어가 형성된 기판을 초음파를 이용할 경우, 그림 3-2-10(d)와 같이 분리되는 것을 확인할 수 있다.

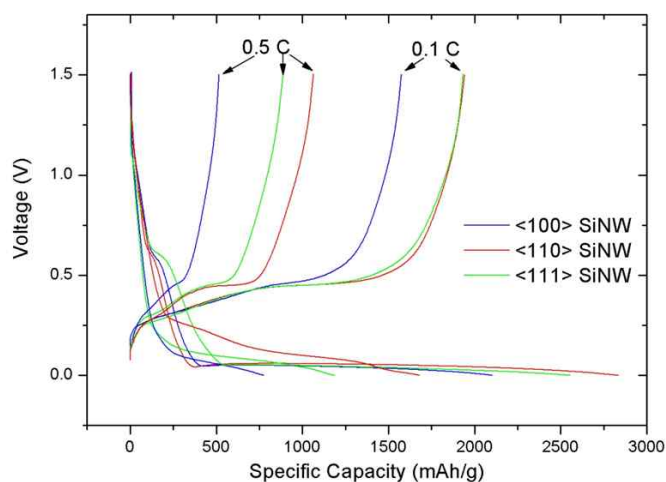
- ▶ 그리고, 그림 3-2-11과 같이 XRD을 이용하여 theta-2theta 스캔한 결과, 분리된 실리콘나노와이어는 실리콘 기판과 동일한 위치에서 peak이 형성됨을 알 수 있었고, 실리콘나노와이어의 TEM 측정 결과 단결정 격자가 선명하게 확인되는 것을 selective area electron diffraction (SAED)패턴을 통해서도 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 통해, 각기 다른 방향을 갖는 실리콘 기판으로부터 분리된 실리콘나노와이어는 기판 특성을 그대로 갖는 것을 확인할 수 있었다.



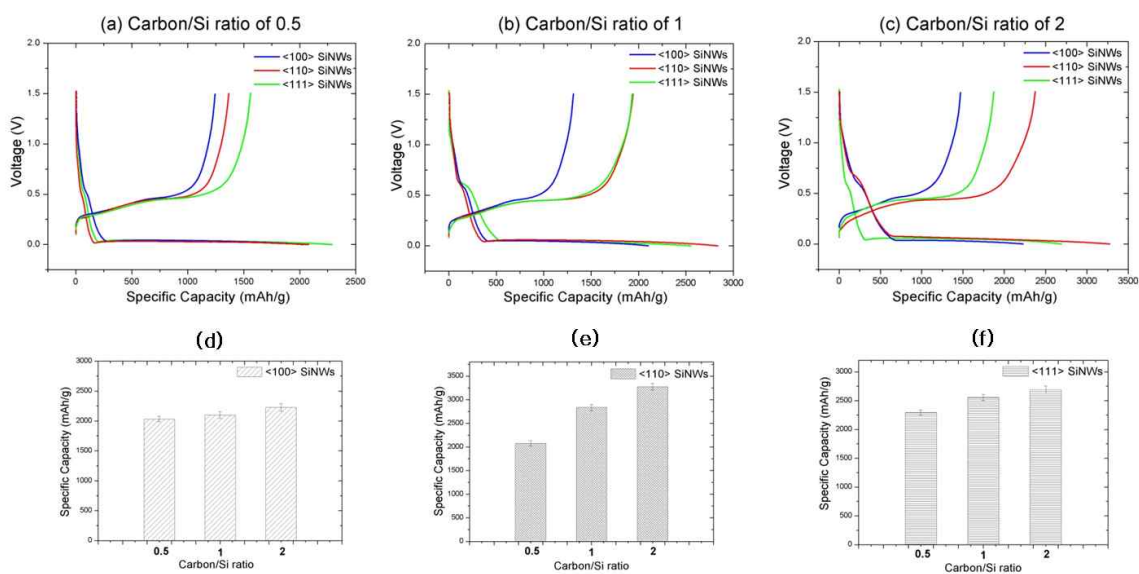
(그림 3-2-11) (a) 실리콘 기판 및 실리콘나노와이어 XRD 이미지 (b) 실리콘나노와이어 TEM 이미지 및 SAED패턴

- ▶ 그림 3-2-12는 각기 다른 기판 방향을 갖는 실리콘나노와이어를 음극활물질로 사용하여 코인셀을 제작한 후 충방전 거동을 살펴본 결과이다. 그림과 같이 기

관 방향에 따라 각각 다른 충방전 특성을 보이는 것을 관찰할 수 있었고, 특히 <110> 기판의 경우 C-rate가 높아질 수록 특성이 좋아지는 것을 확인할 수 있다. 이는 <110> 방향이 갖는 특수성에 기인하는 것으로 다른 방향에 비해 <110> 방향의 격자구조가 넓기 때문인 것으로 판단된다.



(그림 3-2-12) 기판 방향에 따른 충방전 곡선 그래프(at 0.1C, 0.5C)

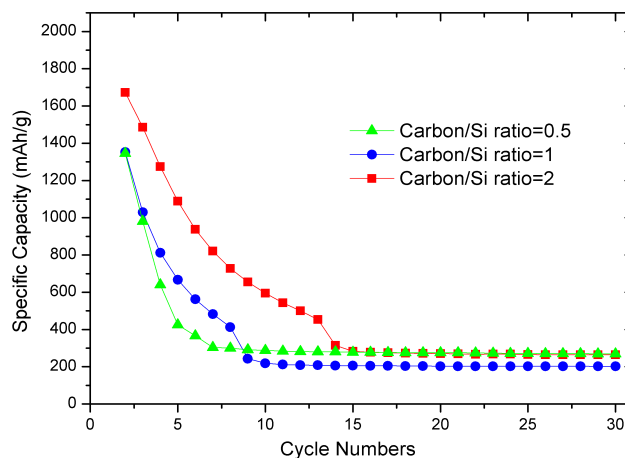


(그림 3-2-13) 도전재/활물질 비율에 따른 전기화학적 특성 및 용량 변화 (a-c) 충방전 곡선 그래프 (d-f) 도전재/활물질 비율에 따른 용량 변화

▶ 실리콘 기판 방향 및 도전재(카본)와 활물질의 비율의 상관관계를 살펴보기 위

해 그림3-2-13과 같이 전기화학적 특성을 평가하였다. 그 결과, 그림과 같이 도전재/활물질의 비율이 0.5일 때는 <111>기판이 상대적으로 높은 비용량을 갖는 것을 확인할 수 있으나, 비율이 1이상 증가함에 따라 <110> 기판의 비용량이 점차 증가하여 비율이 2일때 가장 좋은 충방전 특성을 보이는 것을 확인하였다. 그림3-2-13의 d-f와 같이 도전재와 활물질의 비율을 비교한 결과 <110> 기판이 다른 방향을 갖는 기판과는 달리 비용량이 현저하게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 근거를 토대로 <110> 방향을 갖는 실리콘나노와이어의 도전재/활물질 비율이 충방전 시 부피팽창 억제에 영향을 주는 것으로 간주할 수 있다.

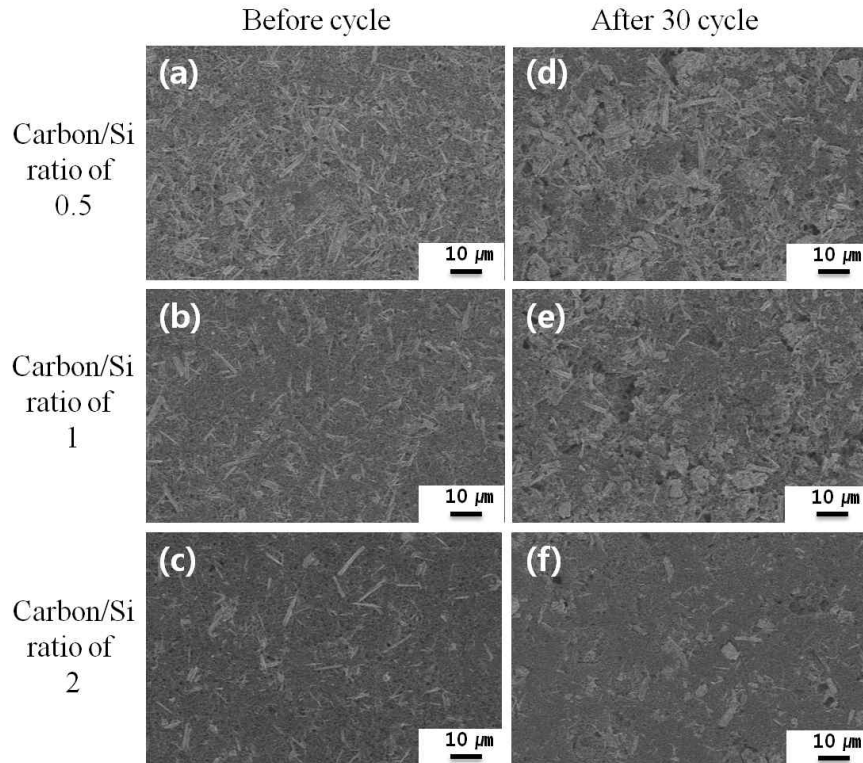
- ▶ 또한 <110>방향을 갖는 실리콘나노와이어를 활물질로 이용하여 도전재와의 비율을 변경해가며 사이클 특성을 측정된 결과, 도전재 카본의 양이 증가할수록 사이클 특성 또한 개선됨을 확인할 수 있는데, 이는 충방전시 발생하는 실리콘의 부피팽창을 카본이 완화해주는 역할을 하기 때문인 것으로 간주된다 (그림 3-2-14).



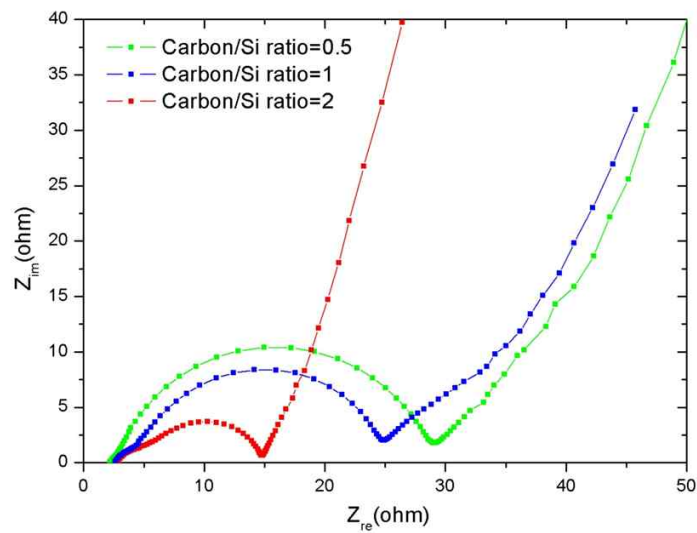
(그림 3-2-14) <110>방향을 갖는 실리콘나노와이어를 이용한 음극활물질과 도전재와의 비율에 따른 사이클 특성(at 0.5C)

- ▶ 그림 3-2-15는 사이클 특성 측정 전과 30 사이클 충방전 후 극판의 표면을 SEM으로 관찰한 이미지이다. 도전재/활물질 비율에 따라 실리콘 나노와이어 분포가 확연하게 차이가 나는 것을 확인할 수 있다. 그림에서 왼쪽 편과 같이 충방전 사이클 전에는 실리콘 나노와이어가 명확하게 보이는 것이 관찰되나, 충방전 사이클 후에는 오른쪽 줄과 같이 부피팽창이 심하게 일어난 것을 확인할 수 있다. 도전재/활물질 비율이 0.5와 1인 경우 심한 부피팽창으로 인해 활물질 일부가 떨어져 나간 것을 확인할 수 있다. 하지만 비율이 2인 경우 상대적으로 극판의 손실이 적은 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과를 통해 도전재/활물질 비율

이 충방전 시 부피팽창 억제에 영향을 주는 것을 확인할 수 있다.



(그림 3-2-15) <110>방향을 갖는 실리콘나노와이어를 이용한 음극활물질과 도전재와의 비율에 따른 사이클 전후 이미지

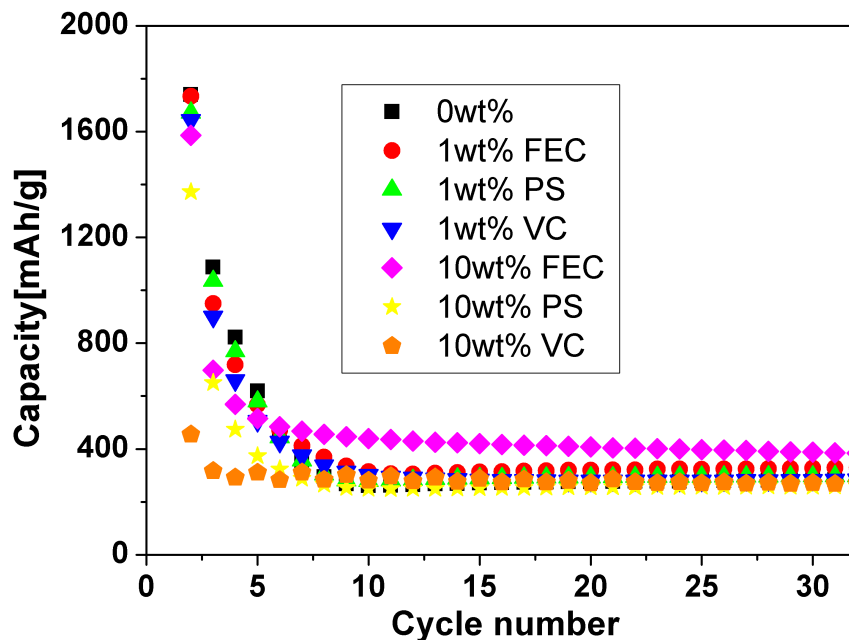


(그림 3-2-16) <110>방향을 갖는 실리콘나노와이어를 이용한 음극활물질과 도전재와의 비율에 따른 임피던스 특성

- ▶ 그림 3-2-16과 같이 도전재와 음극활물질 비율 변화에 따른 임피던스 특성을 측정한 결과, 반원(semicircle) 사이즈가 도전재/활물질 비율이 증가함에 따라 작아짐을 확인할 수 있다. 즉, 도전재의 양이 증가할수록 전기전도도 특성이 좋아지는 것을 확인할 수 있다.
- ▶ 결론적으로 실리콘나노와이어를 음극활물질로 이용한 슬러리 코팅 시 기관 방향은 <110>이 가장 특성이 우수하며, 슬러리 제조 시 도전재와 활물질 비율을 적절하게 유지함으로써 부피팽창 억제와 전기전도도 개선 효과를 동시에 얻을 수 있어 고용량, 고출력 구현이 가능하다.

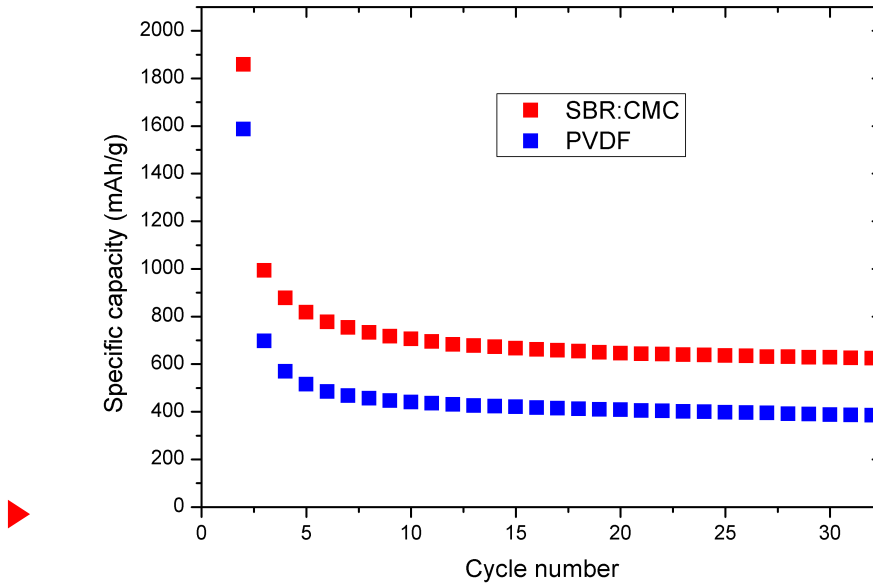
(3) 전해질 및 바인더에 따른 음극활물질 특성 비교

- ▶ 다양한 전해질 및 바인더에 따른 특성을 비교한 결과, EC:DMC=1:1 전해질에 FEC 10wt%를 첨가제로 사용하여 사이클 특성을 측정한 결과, 가장 우수한 특성을 얻었다. 이는 FEC가 SEI생성을 억제하기 때문인 것으로 간주된다.



(그림 3-2-17) <110>방향을 갖는 실리콘나노와이어를 이용한 음극활물질과 전해질 첨가제 종류에 따른 사이클 특성

- ▶ 또한, PVDF와 SBR:CMC=8:2 바인더를 비교한 결과 SBR:CMC가 더 우수한 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이는 수계바인더가 접착력이 더 강해 부피 팽창에도 견디는 것을 의미한다.



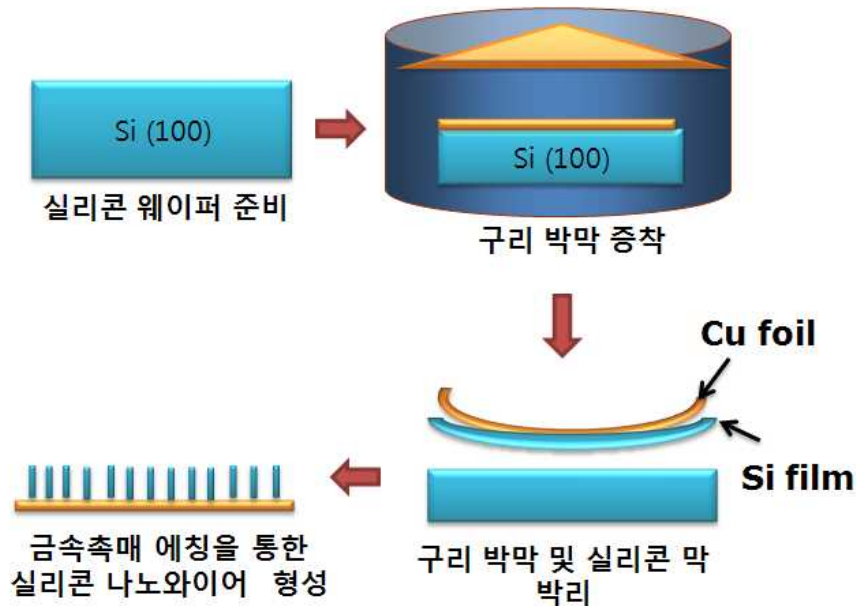
(그림 3-2-18) <110>방향을 갖는 실리콘나노와이어를 이용한 음극활물질과 바인더 종류에 따른 사이클 특성

3. 실리콘 박리를 통한 실리콘 음극활물질 제조

가. 실험 방법

(1) 실리콘 박리를 통한 실리콘 음극활물질 제조

- ▶ 실리콘 박리를 이용한 음극활물질 제조 실험은 (그림 3-2-17)에서와 같은 순서로 진행하였다. p-type, 1-10Ωcm, (100) 실리콘 웨이퍼를 사용하였으며 샘플 사이즈는 4인치 웨이퍼이다.



(그림 3-2-19) 실리콘 박리를 통한 실리콘 음극활물질 제조 모식도

- ▶ 실리콘 나노와이어 형성을 위해 사용된 웨이퍼는 p-type으로 1~10Ωcm의 저항과 (100) 면을 가지는 웨이퍼를 사용하였다. 에칭용액에 담지하기 전 웨이퍼 세정 및 전처리 과정을 다음과 같이 거친다.

- I. Ultrasonication in Aceton : 5min
- II. Ultrasonication in Methanol : 5min
- III. DI rinsing

- ▶ 세정된 웨이퍼를 스퍼터 챔버에 넣고 5 μm 두께로 구리 박막을 증착한다. 증착이 완료되면 웨이퍼를 꺼내어 furnace에 장입한 후 진공분위기에서 300~800℃ 범위내에서 30분간 열처리한다. 이러한 경우 실리콘과 구리 박막간의 열팽창율 차에 의해 박리가 일어나며 열처리 시 실리콘 일부가 떨어져 구리 박막에 붙게 된다.
- ▶ 또한 기관으로부터 박리된 실리콘을 이용하여 실리콘나노와이어를 형성하기 위해 질산은과 불산용액의 혼합액을 통해 형성된 은나노입자를 실리콘 기관위에 형성시킨 후 산화제(Oxidizing agent) H₂O₂가 용해되어 있는 금속 촉매 에칭 용

액(HF + H₂O₂)에 담지 하여 실리콘을 식각 하였다. 은 나노입자를 형성하기 위해 0.02M의 농도를 갖는 질산은 및 4.6M의 농도를 갖는 불산을 교반한 후 이 수용액에 실리콘을 1분정도 담지한 후 건조시켜 실리콘 표면에 Ag nanoparticle을 형성한다. 그리고 난 후 실리콘 웨이퍼를 Hot plate 100℃에서 건조한 후 4.6M의 농도를 갖는 불산과 0.44M의 농도를 갖는 과산화수소를 교반한 후 이 수용액에 웨이퍼를 담지한다.

- ▶ 위와 같은 방법으로 실리콘을 에칭한 후 표면에 잔류하는 Ag cluster를 제거하기 위해 HNO₃, DI water에 각각 3분씩 담지하면 잔류 은나노입자들은 제거되고 실리콘 나노와이어만 형성됨을 알 수 있다.

(2) 극판 및 코인셀 제조

- ▶ 앞서 기술한 슬러리 코팅법과 달리 구리박막을 이용하여 실리콘을 박리하는 기술을 적용할 경우 구리박막은 극판의 역할을 하고 실리콘재료는 활물질로 작용하므로 별도의 도전재와 바인더없이 음극활물질 제작이 가능하다.
- ▶ 이러한 음극활물질을 이용한 2032 타입 코인셀 제조를 위해 적절한 크기로 구리 박막을 커팅한 후 프레스로 압착시켜준다. 2032 코인셀 제작을 위해 실리콘 음극활물질, 분리막 (celgard 2000), 양극 (리튬금속), 전해질 (EC:DMC=1:1)을 준비한 다음, 아르곤 가스로 채워져 있는 글러브 박스 내에서 체결한다. 체결 순서는 앞서 제시한 그림 3-2-5와 같다.

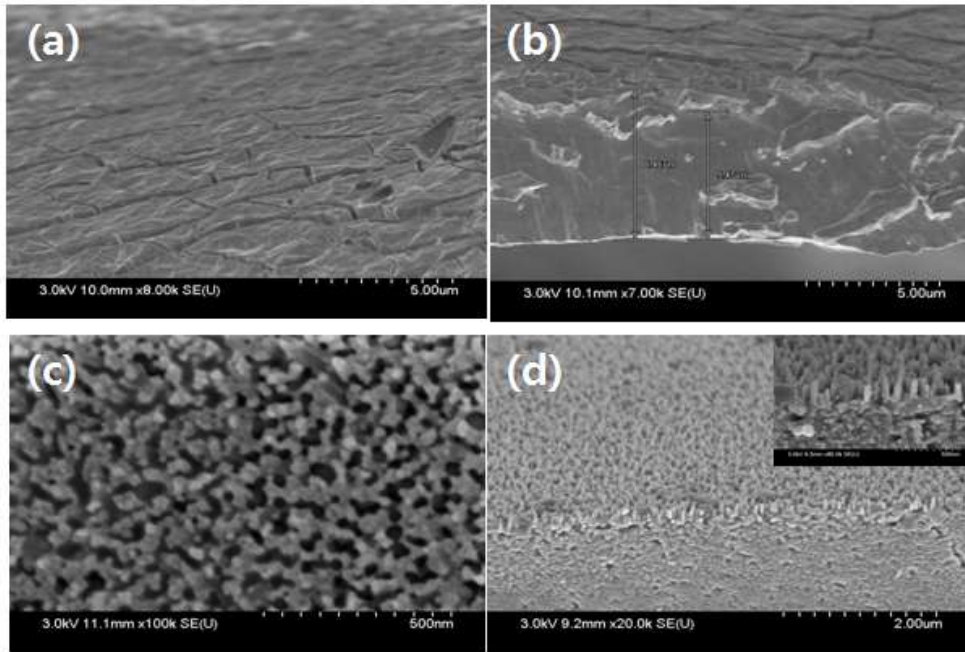
(3) 분석방법

- ▶ 표면 및 계면 분석을 위해 SEM(Hitachi-S4800)을 사용하였고, 사이클 및 용량 특성 분석을 위해 battery tester (Toyo system, TOSCAT 3100)을 사용하였으며 임피던스 분석을 위해 potentiostat을 이용하여 100kHz에서 0.01Hz의 주파수를 스캔하였다.

나. 실험 결과 및 고찰

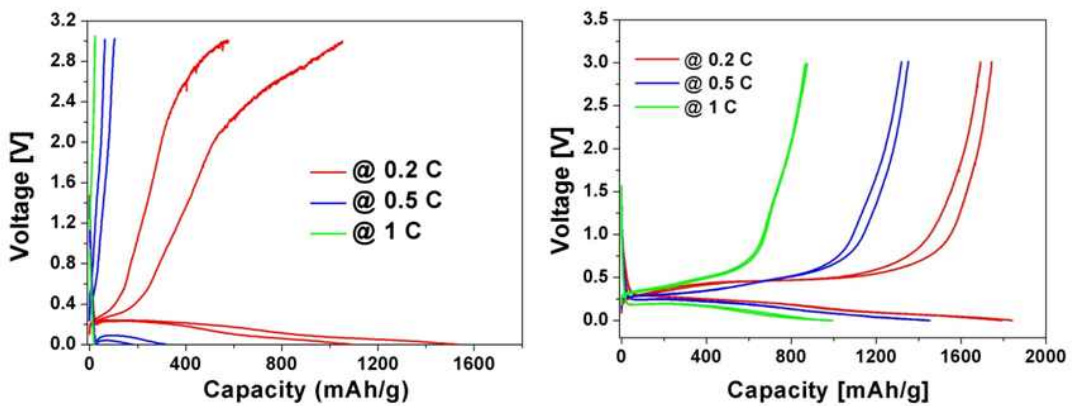
(1) 박리된 실리콘 박막 및 실리콘 나노와이어 특성 비교

- ▶ 그림 3-2-18는 박리된 실리콘 박막 및 나노와이어 형성 후 SEM 이미지이다. 구리 박막 증착 두께는 5 μm이고 기관으로부터 박리 시 분리된 실리콘 박막의 두께는 약 1μm 이하임을 SEM을 통해 알 수 있다. 또한, 이러한 실리콘 박막에 대해 금속 촉매 에칭법을 실시할 경우 수십 나노사이즈를 갖는 실리콘 나노와이어가 구리 박막 표면에 형성됨을 알 수 있다.



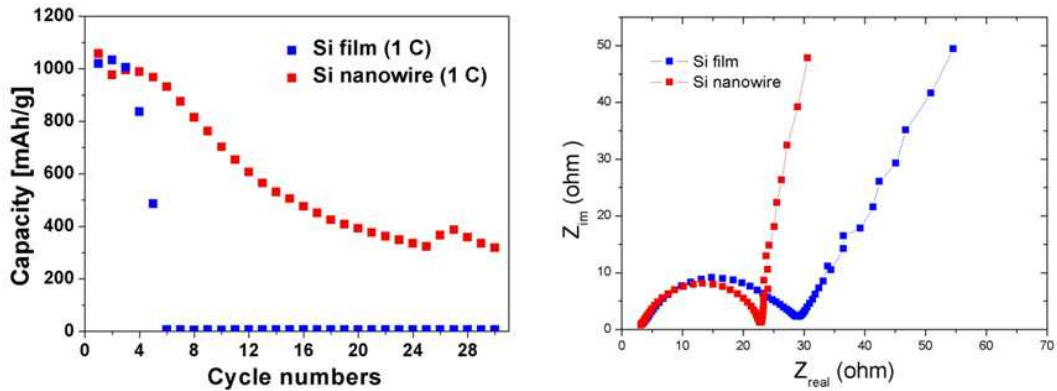
(그림 3-2-20) 실리콘 박리를 통해 얻은 실리콘막 (a:평면도,b:단면도) 및 금속촉매에칭을 통해 형성된 실리콘 나노와이어 (c:평면도,d:단면도)

- ▶ 그림 3-2-18과 같이 형성된 실리콘 음극활물질을 이용하여 코인셀을 제작하고 전기화학적 특성을 분석한 결과를 그림 3-2-19에 나타내었다. C-rate를 변화해 가며 왼쪽과 같이 박리된 실리콘 박막을 음극활물질로 사용한 경우 낮은 비용량을 갖는 것을 확인할 수 있다. 하지만, 오른쪽과 같이 실리콘나노와이어 형태로 가공할 경우 박막 형태보다 비용량이 현저하게 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 실리콘 박막보다 실리콘 나노와이어 형태로 가공한 음극활물질이 리튬 이온의 삽입 및 탈리 시 부피팽창은 완화시킴으로써 음극활물질 분쇄에 의한 용량 감소를 막아주는 것을 확인할 수 있다.



(그림 3-2-21) 박리된 실리콘 음극활물질을 이용한 충방전곡선: 실리콘 박막 (좌), 실리콘 나노와이어 (우)

- ▶ 또한 그림 3-2-20의 왼쪽 그래프와 같이 박리된 실리콘 박막과 실리콘 나노와이어를 이용한 음극활물질의 사이클 특성을 측정된 결과, 실리콘 나노와이어를 이용할 경우 사이클 특성이 월등하게 개선됨을 확인할 수 있는데, 이는 충방전시 발생하는 실리콘의 부피팽창을 나노와이어 구조가 완화해주는 역할을 하기 때문인 것으로 간주된다.
- ▶ 그림 3-2-20의 오른쪽과 같이 실리콘 박막과 실리콘 나노와이어 구조를 적용한 음극활물질의 임피던스 특성을 측정된 결과, 반원(semicircle) 사이즈가 실리콘 나노와이어 구조를 적용할 경우 작아짐을 확인할 수 있다. 즉, 나노와이어 구조의 경우 리튬 이온의 이동경로가 짧아져 전기전도도 특성이 좋아지고 고체 전해질 계면 형성이 억제된 것으로 간주할 수 있다.



(그림 3-2-22) 박리된 실리콘 음극활물질을 이용한 사이클 특성 (좌), 임피던스 특성 (우)

3. 대표연구실적 사례

1) LTO 합성조건 최적화

실험 조건을 통해 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 및 이중원소가 도핑 된 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 합성을 최적화하였다. SEM을 통해 균일한 입자가 고르게 분포하고 있음을 알 수 있고 XRD 결과를 통해 95%이상의 일치도를 갖는 LTO 조건을 확보하였다. 또한 충·방전 테스트를 통하여 용량을 확인하였으며 사이클 유지율 또한 99 %이상인 것을 확인하였다. (Journal of Power Sources 논문 투고 및 특허 출원)

2) 다양한 형상과 지름을 갖는 정렬된 실리콘 나노와이어 제작

전기화학 에칭법 및 금속촉매 에칭법을 통해 실리콘 마이크로/나노와이어 어레이를 제작하였고 이의 전기화학적 특성을 확보하였다. 실리콘 기판 방향에 따른 전기화학적 거동을 분석하였고, 실리콘막 박리를 통해 바인더 및 도전재가 필요없는 음극활물질을 제작하였다. (Journal of Power Sources 논문 투고 및 특허 출원)

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

제 1 절 연도별 연구목표 및 달성도

1. 목표 달성도

1) 정성적 목표 달성도

목 표	달 성 도(%)	내 용
표면처리 및 조성조절을 통한 전이금속 산화물계 음극재료 개발	100	-LTO 분말 입자크기, 분말 입도 분포 제어 기술 -이종원소가 첨가된 LTO 제조 -전구체에 따른 LTO 합성 및 불순물 제어 기술
차세대 이차전지 음극재료 개발을 위한 3차원 실리콘 기반의 재료 연구 및 미세구조 분석	100	-지름과 형상에 따른 실리콘 나노구조체 재료의 전기화학적 특성 평가 -장기 충방전 사이클링 확보를 위한 다양한 바인더의 활용 및 전기화학적 특성 변화 연구 -표면 처리를 통한 실리콘 표면 전도성 향상 기술개발 -미세구조 및 전기화학적 특성평가

2) 정량적 목표 달성도

• 정량적 목표

	항목	연차별 목표				목표 도출 근거
		2011	2012	2013	계	
연구 목표	SCI 논문수	1	1	1	3	세부과제별 할당 연구비 기준
	특허출원건수	2	2	3	7	
	특허등록건수	1	1	2	4	
	기술이전건수	0	0	1	1	
	기술이전액수 (백만원)	0	0	22	22	
기타 목표	지역기업 기술혁신 기여건수	0	1	0	1	

학산 융복합기술교류건수	1	1	1	3	
--------------	---	---	---	---	--

• 실적

(1) SCI 논문 게재 건수

연번	논문명	저자		학술지명	게재일 (Submitted date)	Vol. (No.)	국내외 구분
		주저자	공동저자				
1	Preparation of hybrid silicon wire and planar solar cells having ZnO antireflection coating by all-solution processes	백성호	김성빈, 신장규, 김재현*	Solar Energy Materials & Solar Cells	2012.01	96	국외
2	Optical and photovoltaic properties of silicon wire solar cells with controlled ZnO nanorods antireflection coating	백성호	노범영, 신장규, 김재현*	Journal of Materials Science	2012.05	47	국외
3	Comparative experimental and simulative investigations of radial p-n junction Si micro wire array solar cells	이은송이	김윤정, 권민지, 김동욱*, 백성호, 김재현*	Solar Energy Materials & Solar Cells	2012.08	103	국외
4	Characteristics of Al-Doped ZnO Films Grown by Atomic Layer Deposition for Silicon Nanowire Photovoltaic Device	오병윤	한진우, 서대식, 김광영, 백성호, 장환수, 김재현*	Journal of Nanoscience and Nanotechnology	2012.12	12	국외
5	Fabrication of p-Type Silicon Nanowire Arrays with a High Aspect Ratio Using Electrochemical and Alkaline Etching	장환수	최호진, 김재현*	Journal of Nanoscience and Nanotechnology	2012.12	12	국외

(2) SCIE 논문 게재 건수(SCIE, 국내외학회 등)

연번	논문명	저자		학술지명	게재일 (Submitted date)	Vol. (No.)	국내외 구분
		주저자	공동저자				
1	Fabrication and characterization of silicon wire solar cells having ZnO nanorod antireflection coating on Al-doped ZnO seed layer	백성호	노범영, 박일규, 김재현*	Nanoscale Research Letters	2012.01	7	국외
2	Visible emission from Ce-doped ZnO nanorods grown by hydrothermal method without a post thermal annealing process	정용일	노범영, 이영석, 백성호, 김재현*, 박일규*	Nanoscale Research Letters	2012.01	7	국외

※성과에 맞게 편집 가능

(3) 특허 성과

출원					등록				
연번	특허명	출원인	출원국	출원번호	등록연 도	특허명	등록인	등록 국	등록번 호
1	실리콘계 음극의 제조방법, 이를 이용한 실리콘계 음극, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지	백성호, 박정수, 김재현	대한민국	10-2012-0128399	201207	다직경 실리콘 와이어 구조체의 제조방법	최호진, 장환수, 김재현, 백성호	대한민국	10-1164113
2	리튬 이차전지용 음극 및 그 제조방법	박정수, 백성호, 김재현	대한민국	10-2012-0126824					

(4) 기술이전 건수 및 기술료 수입

연번	계약일	계약업체명	기술료 (단위 : 백만원)		참여자(기여율)	비고
			계약액	입금액		

(5) 기타 목표(항목 추가 가능)

항목	건수	내 용
지역기업 기술혁신 기여 건수	건	
학산 융복합 기술교류 건수	건	

제 2 절 관련분야 기술의 기여도

- ▶ 차세대 전지소재 개발을 위한 설계기술, 나노 소재 합성기술 등의 원천기술 뿐만 아니라, 전지소재 및 특성에 대한 이론적 정립이 가능하여 국내 전기화학계의 발전이 기대된다. 또한 국내 전지소재 관련기업은 원천특허 확보를 통해 경쟁력이 강화되며, 해외업체가 취득한 제조공정 기술 관련 특허의 cross-licensing이 가능하며, 나노공정 기술을 이용한 고부가가치 제품의 생산기술 확보가 가능하다.

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

- ▶ 실리콘을 1차원 와이어 구조 형태로 가공하여 리튬이차전지의 음극재료로 사용할 경우 단결정 실리콘보다 Li 삽입시 발생하는 부피 변화율을 감소시킬 수 있어 분쇄 및 박리를 최소화함으로써 충·방전 반복에 따른 전하량이 급속히 감소되는 경향을 극복하며 리튬이차전지의 문제점인 안정성을 증대하기 위한 방법으로 음극을 양극 재료와 같이 리튬 intercalation/deintercalation 물질, 즉 LTO를 사용하여 고기능성 리튬이차전지를 병행하여 개발할 계획이다.
- ▶ 이러한 음극 소재의 개발이 이루어질 경우, 고용량, 고안정성, 급속충전식 리튬이차전지 구현이 가능하므로 PHEV와 같은 높은 연비의 자동차 개발이 가능하여 이산화탄소 및 유해가스 배출량을 획기적으로 감소시켜 환경 친화적인 자동차의 개발이 가능하며, 화석연료의 해외의존도를 경감시켜 경제적인 경쟁력을 증대시킬 수 있다.
- ▶ 미래 자동차 등 수송기계는 내연기관 또는 연료전지 하이브리드 자동차 또는 전기 자동차 등 에너지원에 관계없이 전지가 주 동력원으로 사용될 것이며 고출력 고에너지 이차전지의 중요성은 매우 높다. PHEV용 리튬이차전지는 대형전지로써, 안정성과 제반 요구 성능이 유사한 로봇용 전지, 전력저장용(산업용 및 UPS 전원용)전지, 공구용 전지, 하이브리드 및 순수 전기자동차용 전지 등으로 응용이 가능하며, 장기적으로는 소형에도 접목이 가능하므로 본 연구개발결과는 기술의 파급력이 클 것으로 분석된다.


제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

1. MRS meeting 발표내용

N8.13
Seong-Ho
Baek

Facile fabrication of arrayed silicon nanowire anodes using metal-assisted chemical etching

Seong-Ho Baek, Jung-Soo Park, Jae Hyun Kim
Division of Green Energy Research
Daegu Gyeongbuk Institute of Science and Technology(DGIST), Korea
*E-mail : icaruce@dgist.ac.kr



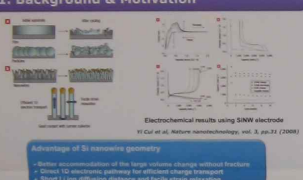
Introduction

Recently, silicon (Si) has been studied as a new type of anode materials for lithium-ion batteries (LIBs) to replace carbonaceous materials. Large amount of Li could be incorporated into Si leading to an anode capacity of 4,200mAh/g, about 11 times larger than for graphite anodes. However, bulk Si anode exhibits a high specific capacity at initial stages, the cycle performance is likely to decay rapidly by pulverization with increasing cycle numbers. More recently, various nanostructured Si anodes have been shown to exhibit excellent performance due to their resistance to fracture and pulverization during volume expansion. To date, one of the most popular methods is vapor-liquid-solid (VLS). With this technique, Si nanowires were adhered to the current collector and additional conducting additives or binder was not required. However, the VLS method for growing Si nanowires thus far is limited in that it is difficult to synthesize large quantities of nanowire material on the substrate and they generally need high temperature and high vacuum.

In this work, we attempted to make a Si nanowire-based electrode using metal-assisted chemical etching method to take advantage of its simple, large-scale, and low-cost. Vertically aligned Si nanowires were fabricated by a mixture of hydrofluoric acid (HF) and an oxidant (H₂O₂) with silver nanoparticles as a catalyst. Before redox reaction, a thick copper layer with a thickness of 5 micrometer was deposited on the backside of the wafer to act as a current collector and etch stop material. No binders and no additives were employed in this experiment. The direct fabrication of arrayed or incorporated architectures on the substrate enables fast charge transport, thereby allowing every individual nanostructure to participate in the electrochemical reaction.

Experimental details

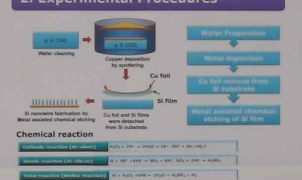
1. Background & Motivation



Advantage of Si nanowire geometry

- Better accommodation of the large volume change without fracture
- Direct 1D electronic pathway for efficient charge transport
- Short Li ion diffusion distance and facile cation relaxation

2. Experimental Procedures



Chemical reaction

$Si + H_2O_2 + HF \rightarrow SiO_2 + H_2 + H_2O$

$Si + Cu^{2+} + HF \rightarrow SiO_2 + Cu + H_2 + H_2O$

$Si + Cu^{2+} + HF \rightarrow SiO_2 + Cu + H_2 + H_2O$

3. Experimental details

Anode materials	Wafer : p-type, 1-100mm Copper metal - Deposition by sputtering - 5 μm thick Si nanowire : - Diameter : 20-50 nm - Length : 200-250nm
Coin cell assembly	Coin-type half cells (2032 size) Anode electrode : SiNW active materials on Cu foil - Separator : 25 μm thick (Celgard 2400) Counter electrode : 1.5mm Li foil Electrolyte : 1M LiPF ₆ (EC:DMC=1:1)

Results & Discussion

1. SEM images of Si film and Si nanowires

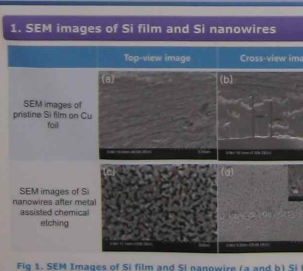


Fig 1. SEM Images of Si film and Si nanowire (a and b) Si thick film, (c and d) Si nanowires

Fig. 1 (a and b) shows the surface SEM image of the deposited Si film on the copper foil. The surface of the film was rough and coated with particles from mercury lamp. Fig. 1 (c and d) shows the surface SEM image of the Si nanowires. The thickness of Si film was about 1 μm. To fabricate 1D Si nanowires, metal-assisted chemical etching was followed by electrochemical etching. After metal-assisted chemical etching process, we have obtained free-standing Si nanowires on Cu foil as shown in Fig. 1 (c and d). It can be seen that the Si nanowires were perpendicular to the surface of the Si thick film.

2. Electrochemical performances

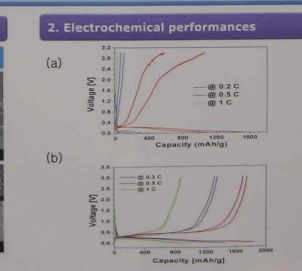


Fig 2. The voltage profiles for (a) the Si films and (b) Si NWs cycled at different C-rates.

As shown in Fig. 2 (a) and (b), we observed the capacity retention during the charge/discharge of the Si nanowires was better than that of the Si film at different C-rates. It is considered that the large volumetric change of the Si nanowires during cycling generates internal stress that mechanically degrades the anode materials. This can conclude that the observed capacity fade is strongly related to the electrical conductivity of the materials. On the other hand, the Si nanowire structures can accommodate large strain without pulverization.

3. Cycle ability & Impedance analysis

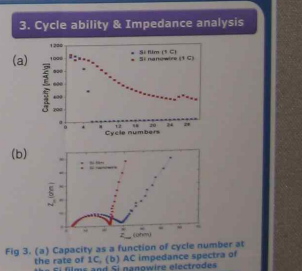


Fig 3. (a) Capacity as a function of cycle number at the rate of 1C. (b) AC impedance spectra of the Si films and Si nanowire electrodes


Fig. 3 shows that discharge capacity of each sample in a function of cycle numbers at the rate of 1C. Clearly, the capacity retention of cycle numbers of the rate is 1C. Clearly, the capacity retention of cycle numbers of the rate is 1C. Clearly, the capacity retention of cycle numbers of the rate is 1C. The better the Si nanowire array is higher than that of the Si film. The better cycling ability to rate 1C the retention of Si nanowire array shows the advantages of Si nanowire array. Fig. 3(b) shows AC impedance spectra of the electrodes at 0.2C. The Si nanowire array shows lower impedance than that of the Si film. The electrical transfer impedance of the electrodes is strongly related to the electrical conductivity of the Si film. It is considered that the Si nanowire array is better than that of the Si film.

Conclusions

In summary, we have fabricated and characterized the Si nanowire arrays as the anode materials for lithium-ion batteries via metal assisted chemical etching. For comparison, pristine Si films were prepared on copper foil without binder and conducting carbon. The electrochemical performance shows that the Si nanowire arrays significantly enhance the capacity and cycle ability of anode materials. Our materials were able to achieve capacities over 1,873mAh/g during second cycles at 0.2C. It is attributed to the advanced structure of the Si anode, which relaxes internal stress and provides efficient pathway of Li ion. This facile and low cost methodology has potential to be extended to mass production.

Acknowledgement

This work was financially supported by the Pioneer Research Center Program through the National Research Foundation of Korea (2011-0001649) and by a basic research program through the Daegu-Gyeongbuk Institute of Science and Technology (DGIST) funded by the Ministry of Education, Science and Technology (MEST).



Division of Green Energy Research, Daegu Gyeongbuk Institute of Science & Technology

- 85 -

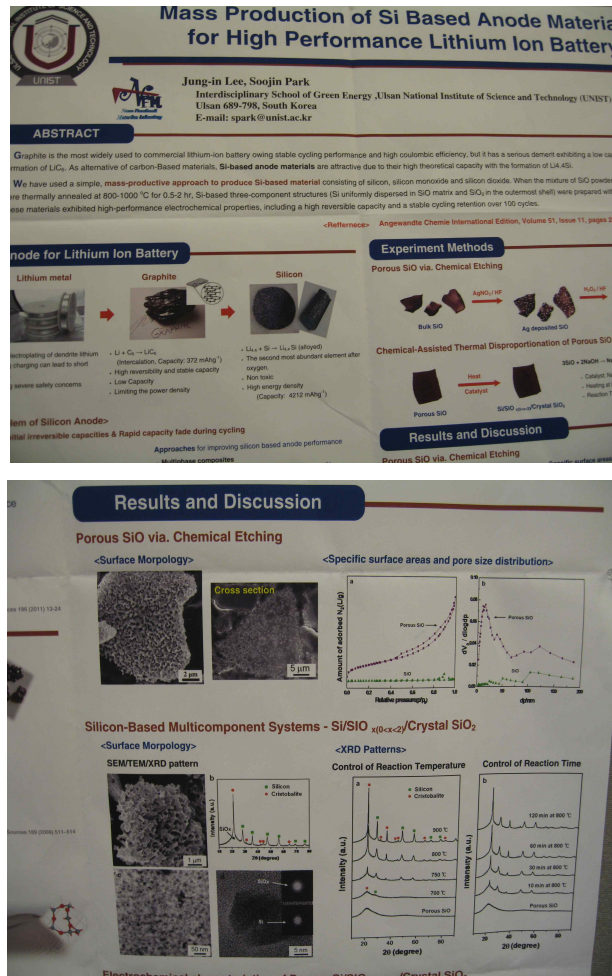
발표 제목 : Facile fabrication of arrayed silicon nanowire anodes using metal-assisted chemical etching

- 실리콘계 재료는 중량당 이론용량이 4,200 mAh/g으로서 흑연의 370 mAh/g 보다 10 배 이상의 높은 용량을 가지므로 플러그 인 하이브리드 전기자동차(PHEV)를 비롯한 고용량 전지용 음극활물질의 대표적인 후보재료로 꼽히고 있다.
- 하지만, 충전과정에서 발생하는 실리콘 입자의 부피팽창과 그로 인한 활물질간의 전도성 감소, 고체전해질 계면 형성 등 전지성능을 저하시키는 비가역적 반응을 초래하여 많은 문제점으로 인해 아직까지 상용화 수준에는 미치지 못한다.
- 이러한 문제점을 해결하고자, 실리콘과 흑연과의 혼합화, 실리콘 입자 표면에 전도성과 부피팽창 개선을 위한 도금 또는 코팅화, 실리콘과 각종 금속과의 합금화 등의 방법이 제안되고 있다.
- 해외 선진 연구그룹에서는 실리콘과 흑연의 혼합화 방법으로, 흑연입자와 실리콘 입자 또는 리튬분말을 혼합하여 음극을 제조하는 방법, 범용 실리콘 분말을 질소 분위기에서 미분화하여 실리콘 미립자와 흑연을 혼합하는 방법 등이 보고되고 있다.
- MRS 학회 발표내용은 기존의 2차원적인 리튬이온 이동경로를 지닌 μm 급 박막형 실리콘 음극재료를 저가격, 대면적 가능한 금속촉매에칭법을 이용하여 3차원 구조로 가공 후 3차원적 리튬이온경로를 갖는 음극소재의 개발을 통한 요소기술에 대해 연구한 내용을 제시하였으며, 결과적으로 3차원 구조로 가공할 경우 부피팽창에 따른 응력을 감소시킬 수 있으며 리튬이온의 빠른 이동경로로 인해 용량 및 사이클 특성이 향상됨을 확인할 수 있었다.

□ 타연구그룹 발표내용 요약

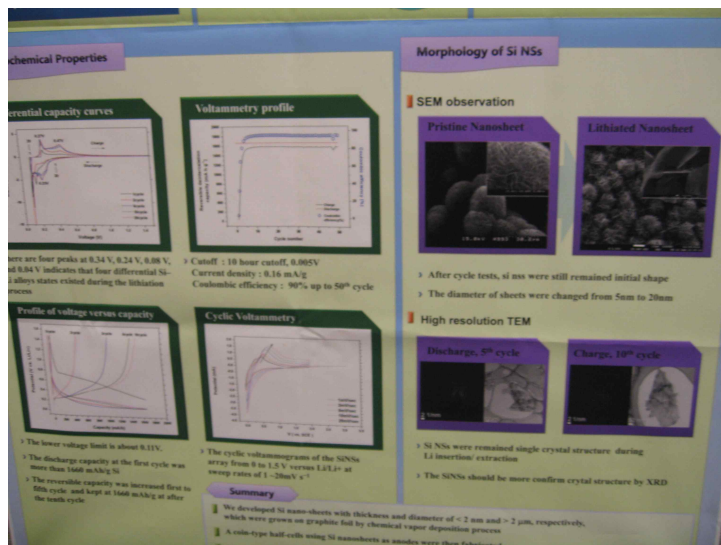
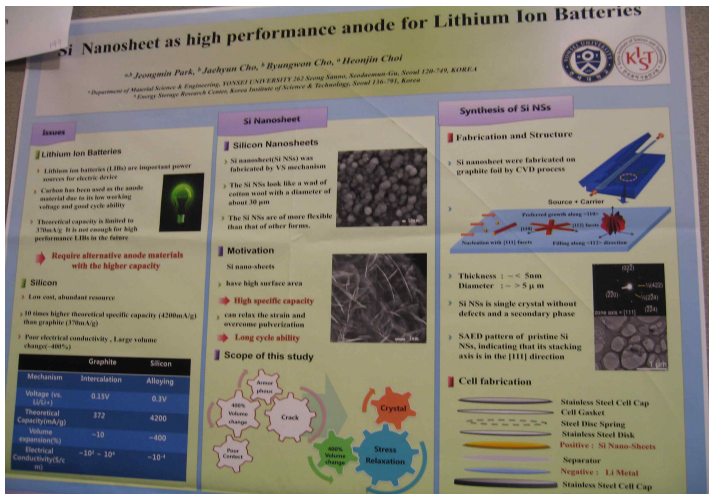
1) Si nanostructure를 이용한 LIB 음극재료 연구

▶ UNIST 박수진 교수 연구 그룹



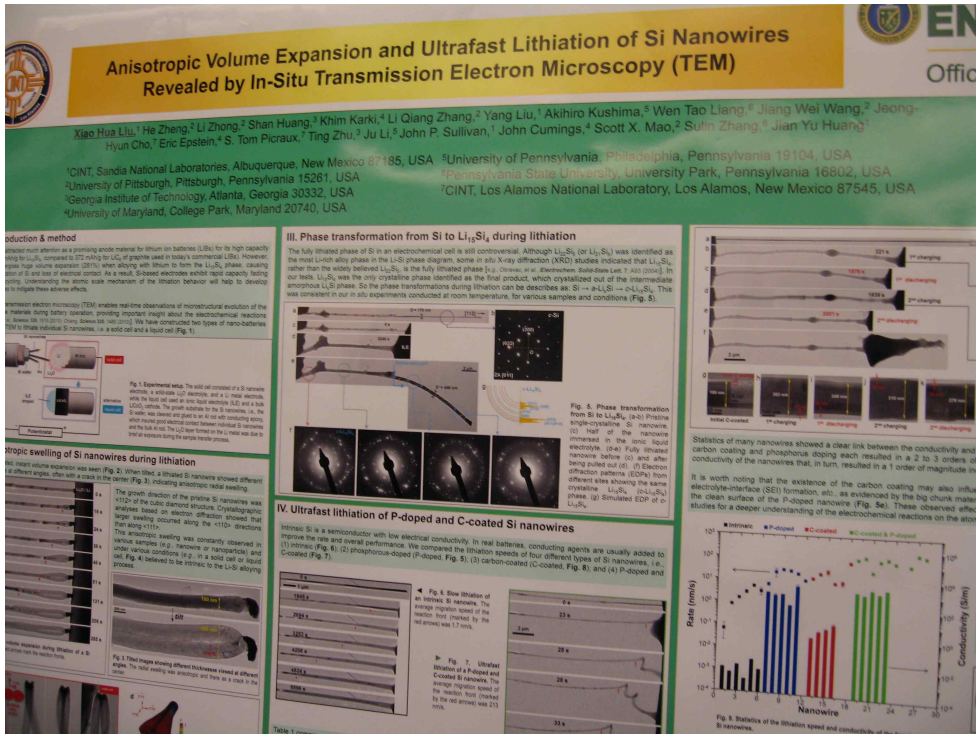
- UNIST 박수진 교수 그룹은 결정질 Si 재료보다 순도가 낮아 가격이 비교적 저렴한 SiO 재료를 이용하여 이차전지 음극재료를 제작함
- SiO를 열처리하여 SiO matrix 내 Si 결정을 갖는 구조를 제작하고 이를 금속촉매 에칭법을 이용하여 에칭시킴으로서 SiO 표면에 porous한 구조를 형성함
- porous한 구조의 SiO와 그렇지 않을 경우의 전기화학적 특성을 비교한 결과 리튬의 삽입과 탈리 시 부피팽창에 대한 변화가 작은 porous한 구조에서 충방전 용량 및 사이클 특성이 개선되는 것을 확인할 수 있음
- 또한, bulk SiO는 기존 단결정 Si 보다 저렴하고 가공이 쉬우므로 대량생산 및 저가격화에 유리함

▶ KIST 조병원 박사 연구 그룹



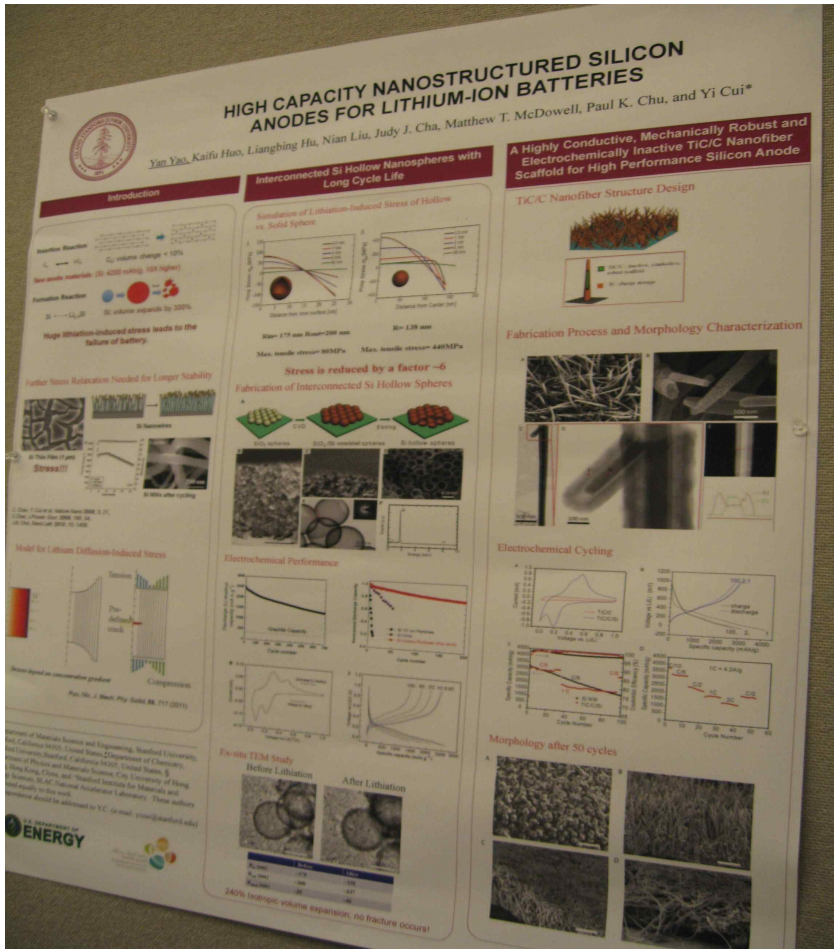
- KIST 조병원 박사 연구 그룹의 경우, CVD법을 이용하여 실리콘 음극재료를 Graphene 위 2차원 구조의 sheet로 형성시켜 충방전 시 부피팽창 및 실리콘 음극재료의 분쇄를 억제하고자 함
- 그 결과, 두께 5nm이하, 사이즈 5μm이상을 갖는 실리콘 nano-sheet를 얻을 수 있었으며, SEM, TEM 측정 결과 충방전 후에도 형상의 변화가 없음을 확인할 수 있었음
- 또한 전기화학적 사이클 특성을 분석한 결과, 초기 사이클에서 1,600mAh/g의 용량을 얻었고, 50회 이상의 cycle 후에도 coulomb efficiency가 95% 이상 유지함을 통해 nano-sheet 구조를 갖는 실리콘 음극재료가 부피팽창 및 분쇄가 억제됨을 간접적으로 알 수 있음

▶ Sandia National Lab의 Jian Yu Huang 박사 연구 그룹



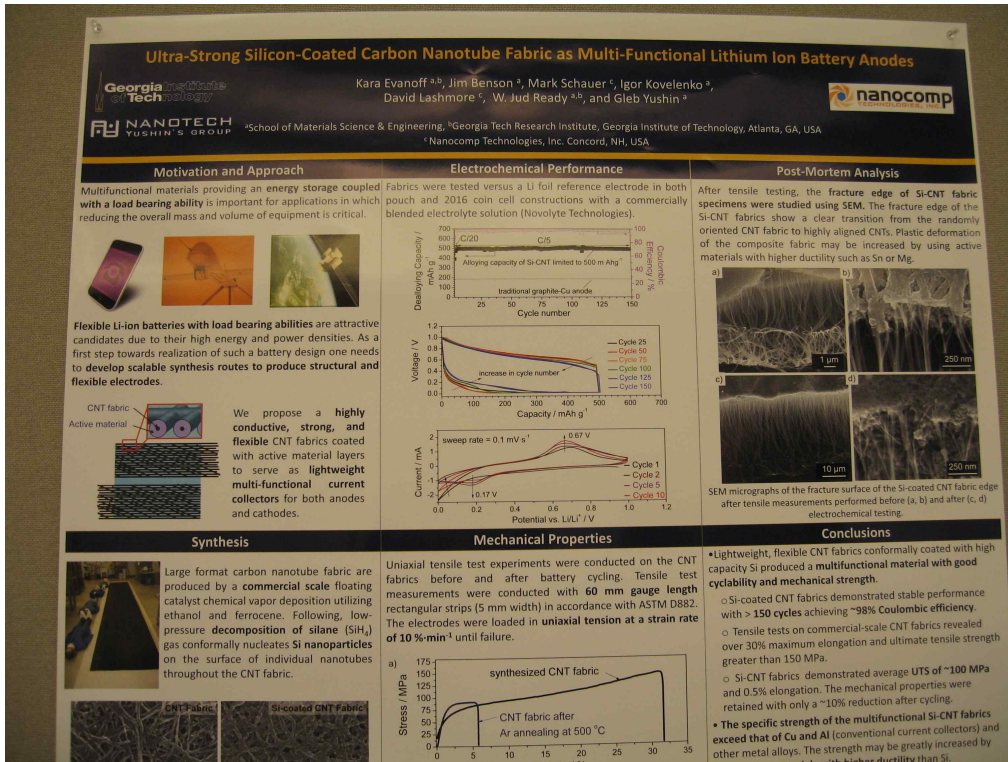
- Sandia National Lab의 연구내용은 카본 코팅과 고농도 도핑이 실리콘 나노와이어 음극재료의 충전 속도에 미치는 영향을 In-situ TEM 으로 확인한 것으로 결과적으로는 카본 코팅과 phosphorous 도핑에 의해 실리콘 나노와이어의 전기전도도가 2-3배 증가되었고 이로 인해 충전 속도가 10배 가까이 증가한 내용임
- 이러한 충전속도가 증가하는 것은 실리콘 나노와이어 구조로 인한 나노 스케일의 확산 거리로 인한 것과 전자와 리튬 이온의 이동이 개선되었기 때문인 것으로 설명됨
- 또한, 실리콘 나노와이어에 리튬 이온이 삽입될 경우(충전), 실리콘의 amorphization이 일어나며 반대로 리튬 이온이 탈리될 경우(방전), amorphous lithium-silicon이 결정질 (Li₁₅Si₄) 구조로 변화되는 것을 확인 하였음
- 이러한 결과, 실리콘 나노와이어 구조를 이용하고 추가적인 전기전도도 개선공정을 진행할 경우, 전기자동차와 같이 High power와 high energy density가 동시에 요구되는 특성을 충족시키는 발판을 마련함

▶ Stanford 대학 Yi Cui 교수 연구 그룹



- Stanford대학의 Yi Cui 교수 연구실은 실리콘 나노와이어를 이용한 리튬이차전지 음극재료 선두그룹으로 2008년부터 해당 연구를 진행해 오고 있음
- 이번 발표에서는 SiO_2 sphere를 이용하여 multilayer를 형성한 후 표면에 CVD를 이용하여 Si layer 증착시키고 이후 SiO_2 를 제거하여 hollow sphere 구조를 갖는 실리콘 음극재료를 제작하여 전기화학적 특성을 분석함
- 그 결과, Nano-size의 상호 연결된 hollow sphere가 porous 구조의 실리콘을 형성하여 충방전 시 volume change를 극복하고 높은 capacity, 우수한 cycle특성을 유지한 결과를 나타냄
- 초기 방전 용량은 약 2,725mAh/g 이고 700회의 cycle 후 용량측정한 결과 약 8%의 capacity retention과 99.5%이상의 coulombic efficiency를 갖는 것으로 나타남.

▶ Georgia Tech의 Gleb Yushin 교수 연구 그룹



- Georgia tech 연구진은 실리콘 나노와이어를 이차전지 음극재료로 직접 사용하지 않고 CNT fabric을 템플릿으로 하여 표면에 실리콘 나노파티클을 형성시킴
- 이러한 실리콘 코팅된 fabric 구조를 이용하여 코인셀을 제작하여 전기 화학적 특성을 분석한 결과, 150사이클 이상 충방전이 가능하고 약 98% 이상의 coulombic efficiency를 가짐
- 이러한 CNT fabric을 템플릿으로 사용할 경우, 가볍고 휘는 fabric 구조의 장점을 이용할 수 있을 뿐만 아니라 금속과 유사한 강도를 가지므로 flexible LIB에 적용 가능함

제 7 장 참고문헌

- [1] R.A. Sharma, R.N. Seefurth, *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) 1763.
- [2] B.A. Boukamp, G.C. Lesh, R.A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 725.
- [3] C.V.D. Marel, G.J.B.Vinke, W.V.D. Lugt, *Solid State Commun.* 54 (1985) 917.
- [4] H. Kim, J. Choi, H. Sohn, T. Kang, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 4401.
- [5] H. Chen, Z. Dong, Y. Fu, Y. Yang, *J. Solid State Electrochem.* 14 (2010) 1829
- [6] A. M. Wilson, J. N. Reimers, E. W. Fuller, J. R. Dahn, *Solid State Ionics* 74 (1994) 249.
- [7] R. Huang, X. Fan, W. Shen, J. Zhu, *Appl. Phys. Lett.* 95 (2009) 133119.
- [8] W. Xu, J. C. Flake, *J. Electrochemical Society* 157 (2010) A41.
- [9] Bingbing Tian et al, *Electrochimica Acta* 55 (2010) 5453 - 5458.
- [10] Yi-Ruei, Chih Yuan Lin, Jenq Gong Duh, *Materials Letters* 65 (2011) 2502 - 2505.
- [11] ZHANG Xin-Long, HU Guo Rong, PENG Zhing Dong, *Journal of Inorganic Materials*, 2011
- [12] Biao Zhang, Hingda Du, Baohua Li, Feiyu Kang, *Electrochemical and solid-state Letters* 13 A36-A38. 2010.
- [13] Yanling Qi et al, *Electrochimica Acta.* 2009.
- [14] Y. Cui et al, *Nano Lett.* 11 (2011) 2949.
- [15] S. W. Lee, M. T. McDowell, J. W. Choi, Y. Cui, *Nano Lett.* 11 (2011) 3034.
- [16] Y. Cui et al, *Nano Lett.* 11 (2011) 4018.
- [17] A. Magasinski, P. Dixon, B. Hertzberg, A. Kvit, J. Ayala, G. Yushin, *Nature Mater.* 9 (2010) 353.
- [18] R. Huang, J. Zhu, *Mater. Chem. and Phys.* 121 (2010) 519.
- [19] H. Chen, Y. Xiao, L. Wang, Y. Yang, *J. Power Sources* 196 (2011) 6657.
- [20] Shahua Huang, Zhaoyin Wen, Zhonghua Gu, Xiujian Zhu, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 4057 - 4062.
- [21] Chang-Hoon Hong, Alfian Noviyanto, Ji Heon Ryu, Jaemyung Kim, Dang Hyok Yoon, *Ceramics International* (2011).
- [22] Shahua Huang, Zhaoyin Wen, Xiujian Zhu, Zhonghua Gu, *Electrochemistry Communications* 6 1093-1097. 2004

- [23] S.W. Lee, M.T. McDowell, J.W. Choi, Y. Cui, *Nano Lett.* 11 (2011) 3034–3039.
- [24] X.H. Liu, H. Zheng, L. Zhong, S. Huang, K. Karki, L.Q. Zhang, Y. Liu, A. Kushima, W.T. Liang, J.W. Wang, J.-H. Cho, E. Epstein, S.A. Dayeh, S.T. Picraux, T. Zhu, J. Li, J.P. Sullivan, J. Cumings, C. Wang, S.X. Mao, Z.Z. Ye, S. Zhang, J.Y. Huang, *Nano Lett.* 11 (2011) 3312–3318.
- [25] Q. Zhang, Y. Cui, E. Wang, *J. Phys. Chem.* 115 (2011) 9376–9381.
- [26] H. Yang, S. Huang, X. Huang, F. Fan, W. Liang, X.H. Liu, L.-Q. Chen, J.Y. Huang, J. Li, T. Zhu, S. Zhang, *Nano Lett.* 12 (2012) 1953–1958.
- [27] S. C. Jung, J. W. Choi, Y.-K. Han
- [28] S.L. Cheng, C.Y. Chen, S.W. Lee, *Thin Solid Films* 518 (2010) S190–S195.
- [29] H. Yoo, J.-I. Lee, H. Kim, J.-P. Lee, J. Cho, S. Park, *Nano Lett.* 11 (2011) 4324.
- [30] N.-S. Choi, Y. Yao, Y. Cui, J. Cho, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 9825.
- [31] Y. Liu, B. Chen, F. Cao, H. L. W. Chan, X. Zhao, J. Yuan, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 17083.
- [32] B. M. Bang, H. Kim, J.-P. Lee, J. Cho, S. Park, *Energy & Environmental Science* 4 (2011) 3395.
- [33] B. M. Bang, H. Kim, H.-K. Song, J. Cho, S. Park, *Energy & Environmental Science* 4 (2011) 5013.

주 의

1. 이 보고서는 교육과학기술부에서 시행한 대구경북과학기술원 연구사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 교육과학기술부에서 시행한 대구경북과학기술원 연구사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.