

리튬이온전지 음극활물질 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 그래핀/CNT 첨가에 따른 전기화학적 특성

김상백 · 나병기[†]

충북대학교 화학공학과
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1
(2017년 1월 9일 접수, 2017년 1월 26일 수정본 접수, 2017년 2월 13일 채택)

Electrochemical Performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ with Graphene/CNT Addition for Lithium Ion Battery

Sang Baek Kim and Byung-Ki Na[†]

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 1, Chungdae-ro, Seowon-gu, Cheongju, Chungbuk, 28644, Korea
(Received 9 January 2017; Received in revised form 26 January 2017; accepted 13 February 2017)

요 약

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)는 리튬이차전지용 음극활물질로써 충방전에 따른 체적변화가 매우 적고, 삽입과 탈리 반응에 따른 높은 가역성 때문에 수명 특성이 좋다는 장점을 가지고 있다. 본 연구에서는 LTO의 단점인 낮은 전기전도도를 보완하고자 전도성이 좋은 탄소계열 소재인 그래핀과 CNT를 첨가 하였다. LTO입자가 나노 크기이므로, 그래핀이 LTO표면에 위치하여 전도성 향상을 시키기 어렵다고 생각했다. 따라서 추가로 CNT를 첨가시켜 LTO입자와 그래핀 사이에 전도성 네트워크를 형성하여, 그래핀만 첨가하였을 때 보다 전도성이 향상되었다. 또한 탄소물질의 첨가 시점을 LTO합성 전후로 나누어, 각각의 용량 및 수명특성의 효율을 비교해 보았다.

Abstract – $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) is an anode material for lithium ion battery, and the cycle performance is very good. The volume change of LTO during insertion and deinsertion of lithium ion is very small, so the cyclability is very high. In this experiment graphene and CNT was added to increase the low conductivity of LTO which is the weak point of LTO. When graphene was located on the surface of LTO the conductivity did not increase so much because of the nano size LTO. Addition of CNT increased the conductivity because of the formation of the conducting network between LTO particle and the graphene. Carbon material addition was changed before and after the LTO manufacturing, and the capacity and the cyclability was compared.

Key words: Lithium secondary battery, Carbon, LTO, Anode, Graphene, CNT

1. 서 론

리튬이온 전지는 소형 전자기기외에도 최근 EV와 HEV와 같은 중대형전지가 필요한 차량에 에너지원으로써 많은 주목을 받고 있으며, 이를 충족시키기 위해서는 높은 에너지 밀도와 용량이 요구 되어 진다[1]. 따라서 높은 충방전 전류 속도에서도 성능을 발휘하는 새로운 전극 재료가 필요하다. 리튬이온 전지에 사용되는 전극 재료는 에너지밀도와 출력밀도뿐 만 아니라, 높은 전위, 낮은 등가 무게라는 특성도 갖고 있어야 한다. 또한 높은 이온 전도도, 전자 전도도, 산화-환원 반응의 가역성, 적정온도 내에서의 열적, 화학적

안정성 등도 갖고 있어야 한다. 그리고 경제적으로 저렴하고 쉽게 구입할 수 있어야 하며 독성이 없고 가공하기 쉬워야 한다. 음극재료로는 현재 탄소계 물질이 널리 사용되고 있으며, 이러한 탄소계 음극 활물질은 구조적으로 리튬이온이 탄소 층 사이로 가역적인 삽입과 탈리가 일어나는 반응 메커니즘을 갖고 있기 때문에 우수한 사이클 특성과 안정성을 갖고 있다. 하지만 충방전시 낮은 전위에서 생성되는 SEI (Solid Electrolyte Interface)와 LiC_6 의 높은 반응성을 단점으로 가지고 있다[2-4].

LTO ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)는 스피넬 구조로써 카본과 비교하여 좋은 구조적 안정성을 가지고 있어, 충방전시 리튬이온이 삽입되고 탈리될 때 부피변화가 거의 없다는 장점을 가지고 있다. 따라서 수명특성이 매우 좋다. 또한 리튬 대비 약 1.5 V에서 평탄한 작동전압을 나타내어 대부분의 전해질의 환원전위보다 더 높기 때문에 전해질과 SEI 층을 형성하지 않는다[5]. 이런 장점들은 음극재료로써 LTO가 리튬이온 전지의 안정성과 수명특성을 증가시킬 수 있다. 그러나 이

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: nabk@chungbuk.ac.kr

‡이 논문은 광운대학교 한 춘 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

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

러한 장점들에도 불구하고 낮은 전도성 때문에 방전속도특성의 문제점을 가지고 있다. 이러한 LTO의 문제점을 해결하기 위해서 전도성을 향상시킬 수 있는 여러 방법들이 연구되어져 왔다. 나노크기로 LTO를 합성 하거나[6,7], 원자가가 다른 금속이온[8-10] 또는 Ag, C 그리고 폴리아센과 같은 전도성첨가제들을 도핑하는 방법[11-13], 환원분위기에서 열처리를 하는 방법[14] 등이 있다. 이들 방법 모두 전기 전도성을 향상시킬 수 있고 입자 성장을 조절 할 수 있으며 입자 표면의 전도성 향상에 의해 전하의 이동이 좋아 진다. 최근 각광 받고 있는 탄소소재로써 그래핀은 적은 첨가량으로도 전도도를 향상시키는 역할을 할 수 있으며[14], 너무 많은 첨가는 첫 번째 충방전 과정에서 비가역 용량 손실을 증가시키기 때문에[15] 첨가량을 조절 하는 것이 중요하다. 그러나 전도성첨가제는 보통 나노크기이기 때문에 전극내에서 LTO의 입자들과 실질적인 접촉이 어렵다. 따라서 더욱 효과적인 전도도 향상을 위하여 CNT (Carbon Nano-Tubes)를 추가로 첨가하였다. CNT가 LTO입자와 탄소간의 교량역할을 하게 됨으로써 고립된 입자간의 연결을 유도함으로써 탄소만 첨가 하였을 때 보다 더 높은 성능 향상을 기대하였다. 또한 LTO의 특성인 입자들끼리 서로 뭉치는 성질을 보완하기 위하여 CNT가 입자들이 서로 뭉치는 것을 단절 시키며, 입체적인 전도성망을 형성하는 것을 유도하였다[16].

본 연구에서는 위에서 언급한 수명특성, 출력특성, 평탄한 전위 구간을 갖는 음극물질인 LTO를 고상법을 이용하여 합성하고자 한다. LTO의 가장 큰 문제점인 낮은 전기전도성을 향상 시켜보고자 탄소 피복의 방법을 선택하였으며, 열처리 온도가 800 °C로 설정하였다. 산소 기체의 분위기에서 그래핀이 산화되기 때문에 알곤 분위기 하에서 열처리를 진행하였다[17]. 열처리는 단순히 불-밀 과정을 통해 얻어진 분말에 온도를 가하여 출발물질을 합성 시키는 단순한 과정으로 생각하기 쉬우나 열처리 온도범위, 시간, 구간 및 정지시간의 설정 등에 따라 다양한 결과 값을 나타내는 매우 중요한 과정이라 볼 수 있다. 만들어진 활물질을 반쪽전지로 만들어서 테스트하였다. 또한 전기전도성이 향상되었는지를 알아보기 위해서 C-rate를 변화시키면서 충-방전 실험을 실시하였다.

2. 실험

2-1. 활물질의 제조

LTO를 합성한 후에 탄소를 첨가한 시료(LTO+그래핀+CNT)의 합성은 다음과 같이 하였다. LTO의 원료물질로 lithium carbonate (Li_2CO_3 , 98%), titanium (IV) oxide (TiO_2 , 99%, anatase)을 화학양론적인 양에 근거하여 준비하였다. 전도성 첨가제로 그래핀과 multi-walled CNT를 1:1무게비율로 LTO대비 5 wt% 사용하였다. 에탄올에 lithium carbonate와 titanium (IV) oxide를 교반시킨 후, 불밀로 볼과 시료를 5:1 무게비로 함께 넣고 300 rpm에서 1시간동안 혼합시킨 후, 80 °C에서 12시간 건조 시켰다. 건조된 샘플을 전기로에서 알곤 기체의 분위기로 800 °C에서 6시간 동안 열처리 하여 LTO를 합성하였다. 그 후, 파우더 형태의 LTO를 그래핀과 CNT와 함께 불밀로 20분간 분쇄시켜 잘 혼합된 회색의 파우더를 얻었다. 승온 속도는 5 °C/min으로 설정하였으며, 열처리를 마친 시료는 유발기를 통해 분쇄하고 200메쉬 체를 통과시켜서 최종 활물질을 얻었다.

LTO를 합성하기 전에 카본을 첨가한 시료(LTO/그래핀/CNT)를 제조하는 방법은 다음과 같다. 그래핀, CNT, lithium carbonate와

titanium (IV) oxide를 에탄올에 넣고 교반시켰다. 불밀로 분쇄하였으며 볼과 시료의 비율을 5:1로 하여 300 rpm에서 1시간동안 혼합시킨 후, 80 °C에서 12시간 건조 시켰다. 건조된 샘플을 튜브 전기로에서 알곤 분위기로 800 °C에서 6시간 동안 열처리 하여 합성하였다.

또 다른 변수로, 불밀로 원료물질을 혼합 할 때, 에탄올을 사용하지 않고 파우더 형태로 Li_2CO_3 , TiO_2 , 그래핀과 CNT를 혼합하였다. 열처리 조건은 앞에서의 실험과 같다(New LTO/그래핀/CNT).

2-2. 전극 제조 및 전지 조립

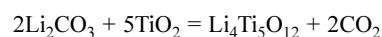
전기화학적 특성을 측정하기 위한 음극제조를 위하여, 활물질로 LTO를 85%, 활물질의 전도성을 향상시키기 위한 도전제로 super-P 10%, PVDF (Polyvinylidene Fluoride) [in NMP (1-methyl-2-pyrrolinone) 6%]를 결합제로 5% 사용하였다. 또한 점도를 조절하기 위해 소량의 NMP가 첨가 되었다. 즉, 활물질, 도전제와 결합제를 각각 85:10:5 (wt%)로 혼합시킨 후, 소량의 NMP와 함께 유발기를 이용하여 혼합시켰다. 이 과정에서 얻어진 슬러리를 집전체의 역할을 하는 구리호일 위에 250 μm 의 닥터블레이드를 이용하여 필름형태로 도포하였다. 필름형태의 음극 활물질을 80 °C 건조기에서 2시간 건조 후, 에너지 밀도를 높이기 위해서 전극 두께가 50~60 μm 가 되도록 압착하였다. 압착된 전극은 120 °C 진공건조기에서 하루 동안 건조하였다.

전지 조립은 리튬 금속과 공기 중 수분과의 반응으로 인한 발화 위험성을 고려하여, 알곤 기체가 채워진 글러브 박스에서 진행되었다. 전지는 코인 타입의 CR2032로 제작을 하였으며, 상대 전극으로는 Cu 메쉬에 접합시킨 리튬 금속(99.9%)을 사용하였다. 분리막으로는 PP 분리막(poly-propylene, Celgard 2500)을 사용하였고, 전해질로는 1 M LiPF_6 염이 용해된 EC (ethylene carbonate), EMC (ethyl-methyl carbonate)가 3:7의 부피비로 구성되어 있는 혼합액을 사용하였다. 전지 조립의 구성은 코인 타입인 CR2032 전지를 제작하여 전기화학적 특성을 측정하였다.

제조된 시료의 분석을 위하여 TGA, XRD, Raman spectroscopy, SEM, 전기전도도 측정장치, AC impedance spectroscopy를 사용하였다. 전기화학적 특성분석을 위하여 Maccor사의 Series 4000 (Korea Thermo-tech Co., LTD)을 사용하여 1.0~2.5 V의 범위에서 0.1, 0.2, 1, 2, 5 C의 충방전 속도로 충-방전 및 사이클 특성을 확인 하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에서 TGA (Thermogravimetric Analyzer, TA Instruments, SDT2960)를 이용하여 출발원료물질인 Li_2CO_3 와 TiO_2 혼합물의 온도에 따르는 무게 변화를 측정하고 LTO가 형성되는 온도의 범위를 확인하였으며, 이를 기초로 하여 열처리 온도를 결정하였다. 이때의 실험조건은 알곤 분위기에서 기체 흐름속도를 110 cc/min으로 하고, 10 °C/min의 승온 속도로 하여 1000 °C까지 가열하였다. 분석결과 약 700 °C 근처에서 16%의 무게 감소가 있었다. Zhu등[13]의 결과에 의하면 카보네이트상의 분해와 결정화반응이 약 700~800 °C에서 일어난다고 보고되어 있으며, 반응식은 다음과 같다.



따라서 열처리온도를 800 °C로 설정하였다.

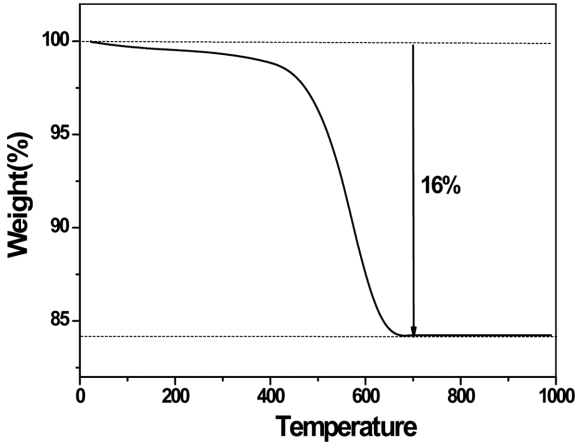


Fig. 1. TGA curve of formation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ from Li_2CO_3 and TiO_2 mixture.

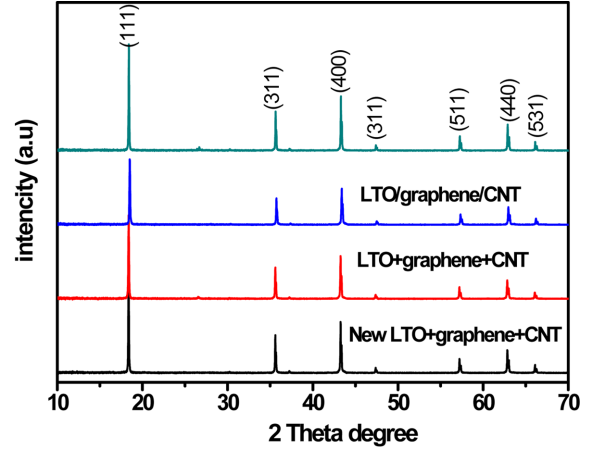


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of synthesized LTO/graphene/CNT, LTO+graphene+CNT and New LTO+graphene+CNT.

3-1. XRD

각 물질의 결정구조를 확인하기 위하여 XRD (X-ray Diffraction, Bruker D-5005)를 이용하여 측정하였다. 800 °C 열처리 후 탄소첨가 여부에 따른 시료의 구조적인 변화를 관찰하기 위해서 0.6°/min의 주사속도로 $2\theta = 3\sim 80^\circ$ 범위에서 XRD를 측정하였다. Fig. 2를 보면 2θ 값이 18.4, 35.6, 43.3, 57.3, 62.8°에서 각각 스피넬 구조의 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (1 1 1), (3 1 1), (4 0 0), (3 3 3), (4 4 0)을 나타내고 있기 때문에 두 시료 모두 스피넬 LTO의 주 피크를 가지고 있는 것을 확인 할 수 있었다[13]. 그래핀과 CNT를 첨가하여도 XRD 피크의 세기가 변화하지 않는 것으로보아 결정구조에는 영향을 미치지 않은 것을 확인 할 수 있었다.

3-2. SEM-EDS

LTO 시료 및 그래핀, CNT가 첨가된 시료의 결정형상을 알아보기 위해 FE-SEM (Field Emission-Scanning Electron Microscopy, LEO 1530FE)을 이용하였다. 모든 시료들을 일정 온도에서 열처리 한 뒤 불밀을 이용한 분쇄 과정을 수행하였으며, 이에 따른 변수를 줄이기 위해 모두 일정한 시간 동안에 분쇄하였다. Fig. 3을 비교해 볼 때, 모든 샘플은 LTO 특유의 입자 모양인 각진 형태를 갖고 있으며, 시료입자들의 크기는 약 0.2~1.0 μm 인 것을 확인 할 수 있었다. 비교적 균일한 형태로 입자가 존재하는 것을 알 수 있었으며, 이는 전지의 용량 및 안정성과 관련이 있기 때문에 활물질 제조에 있어 중요한 부분이라 할 수 있다. LTO를 합성하기 전과 후에, 그래핀과 CNT첨

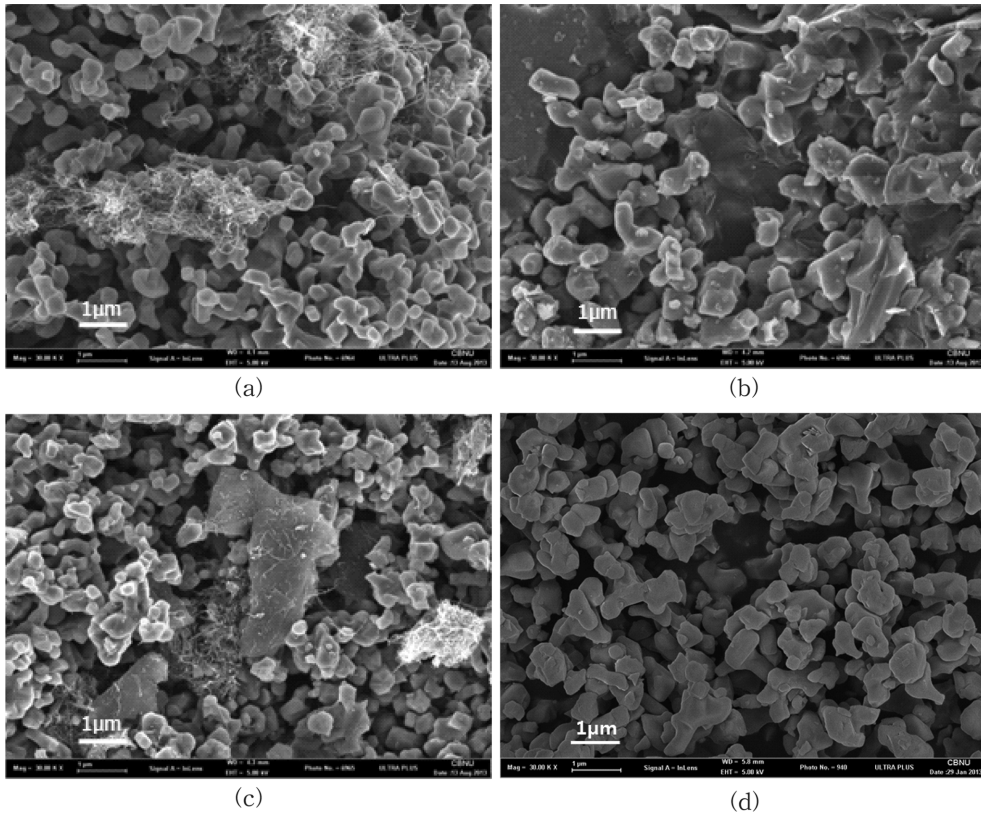


Fig. 3. SEM pictures ($\times 30000$) of (a) LTO/graphene/CNT, (b) LTO+graphene+CNT, (c) New LTO+graphene+CNT, (d) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

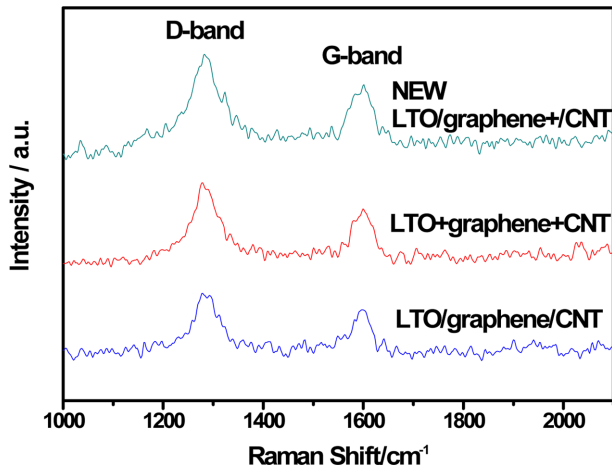


Fig. 4. Raman spectra of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /graphene/CNT, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ +graphene+CNT and New $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ +graphene+CNT.

가에 따른 각각의 특징들을 알아 볼 수 있었다. 그림에서 LTO/그래핀/CNT의 경우에는 국부적으로 그래핀과 CNT가 서로 뭉쳐있는 모양을 확인할 수 있었다.

Yi 등[4]에 의하면 CNT가 전도성 물질로 첨가 되었을 때 LTO입자들을 감싸면서 CNT가 입자사이에서 전도성 망 형태로 존재한다고 보고되어 있다. 또한 LTO+그래핀+CNT는 LTO가 합성된 후에 그래핀과 CNT를 혼합하였기 때문에, 그래핀과 CNT가 작게 분쇄된 형태로 존재하였다. New LTO/그래핀/CNT의 경우에는 가장 좋은 분포도를 나타내었으며, 그래핀과 LTO 입자들을 CNTs가 이상적으로 둘러싸고 있는 형태를 볼 수 있다. 결과적으로는 초기용량에서는 LTO/그래핀/CNT가 가장 높았지만, C-rate이 증가 할수록 용량감소율이 커졌으며, 오히려 미리 파우더 형태의 원료물질들을 혼합해준 뒤 열처리를 한 New LTO/그래핀/CNT가 높은 C-rate에서 용량 및 안정성이 더 뛰어났다. 때문에 그래핀과 CNT가 국부적으로 뭉쳐 존재하는 것 보다는 분산된 형태로 LTO입자들 사이에 존재하는 것이 출력 특성에 더 효과적임을 알 수 있었다.

3-3. Raman spectra

Fig. 4는 탄소의 존재를 확인하기 위한 Raman spectroscopy의 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 확인할 수 있듯이 그래핀과 CNT가 첨가된 물질의 경우 공통적으로 1352 cm^{-1} 와 1592 cm^{-1} 에 피크가 발견된 것을 알 수 있었다. 이를 각각 D-band (1352 cm^{-1})와 G-band (1592 cm^{-1})으로 정의 할 수 있다[18]. 이들 밴드는 흑연이 가지는 고유의 진동에 의한 피크로써, 모든 시료에 탄소가 존재하는 것을 증명하였다.

3-4. 전기화학적 특성

3-4-1. AC impedance spectra

Fig. 5는 LTO와 LTO/그래핀/CNT, LTO+그래핀+CNT, New LTO/그래핀/CNT의 AC impedance spectra를 보여주고 있다. 측정 전압은 1.56 V에서 이루어 졌다. 반원의 크기를 나타내는 것은 charge-transfer 저항인 R_{ct} 이며, 그 뒤에 농도 확산을 나타내는 Warburg impedance를 확인 할 수 있었다. 모든 시료들이 높은 주파수에서 반원이 나타났다. 탄소의 첨가량에 따라 전극 내 저항이 감소 및 증가 될 수 있으며, 약 5 wt% 탄소가 첨가되었을 때 이상적인

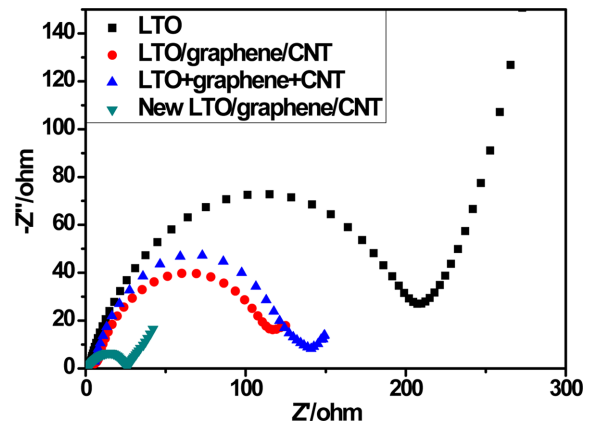


Fig. 5. AC impedance spectra of the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO/graphene/CNT, LTO+graphene+CNT and New LTO/graphene/CNT at the voltage of 1.56 V.

첨가 무계비 인 것이 Wang등[15]에 의해 연구되었다. 탄소가 첨가된 후에 반원의 크기가 현저하게 작아진 것으로 보아, 전극 내 저항이 감소 된 것을 알 수 있었다. LTO의 합성 전 보다 LTO의 합성 후에 그래핀과 CNT가 첨가되었을 때, 반원의 크기가 조금 더 감소 된 것으로 보아, 국부적으로 탄소첨가 된 것보다 고르게 탄소가 첨가되었을 때 전극 내 저항이 더 감소된 것을 확인 할 수 있었다. 또한 분체저항장치의 결과에서도 그래핀과 CNT가 첨가 된 물질이, 순수한 LTO보다 저항이 작아진 것을 확인 할 수 있었고, 그 중에서 New LTO/그래핀/CNT물질이 가장 저항이 작은 것으로 나타났다.

3-4-2. 전기전도도 측정

Fig. 6은 LTO에 그래핀과 CNT를 첨가한 후, 전기전도도의 변화를 보기 위하여 분체저항 측정 장치를 사용하여 전기전도도 테스트를 진행한 실험 결과이다. 압력은 각각 25, 51, 77, 103, 129 MPa에서 실시하여 그에 따른 전기전도도 변화를 살펴보았다. 즉, 활물질들의 전기전도도가 순수한 LTO에 비해 얼마큼 증가하는데 알아보려 하였다. 그래핀과 CNT는 전기전도도가 뛰어난 카본계 물질이기 때문에 향상된 판상형태의 그래핀위에 LTO입자들이 위치해 있고, 이 두 물질을 CNT가 전도성망을 형성하여 서로 연결해주는, 일종의 다리 역할을 하여 전도성 향상을 극대화 하였다. 실험 결과를 보았을 때, 카본이 첨가 된 물질이 순수한 LTO보다 전기전도도가 모두 향상된

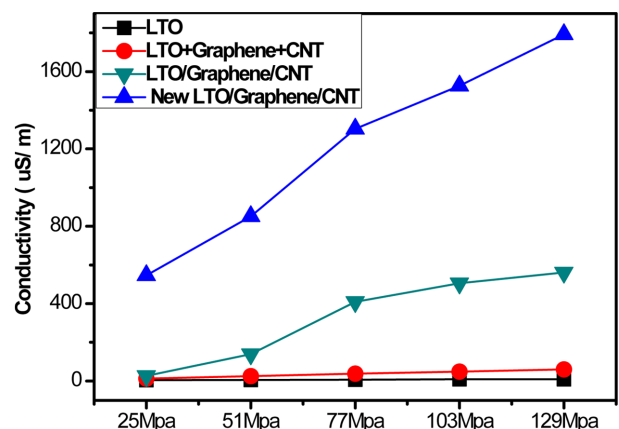


Fig. 6. Electric conductivity of the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and LTO/graphene/CNT, LTO+graphene+CNT and New LTO/graphene/CNT.

것을 확인 할 수 있었고, 그 중에서 New LTO/그래핀/CNT물질이 가장 전기전도도가 높게 나타난 것으로 나타났다. 그 이유는 카본이 가장 이상적인 전도성 망을 입자들 사이에 형성하기 때문이라고 예상 할 수 있었다.

3-4-3. 충·방전 곡선

그래핀과 CNT의 첨가에 따른 LTO 시료를 정전류법(Galvanostatic method)으로 전기화학적 실험을 실시 하기위해서 Maccor사의 Series 4000 (Korea Thermo-tech Co., LTD)를 이용하여 실험을 진행하였다. cut-off 전압은 1.0~2.5 V이며, LTO의 출력특성을 조사하기 위해서 0.1, 0.5, 1, 2, 5 C등의 다양한 C-rate를 사용하였다. C-rate는 용량을 1시간 만에 모두 방출할 때 흐르는 전류로 정의되며, 0.1 C란 10시간 동안 방전하여 자가용량을 모두 소진하는 전류 값을 인가하였을 때를 말한다. Fig. 7에 각각 시료의 충·방전 곡선을 용량(mAh/g)과 전압(V)의 그래프로 나타내었다. LTO/그래핀/CNT의 경우 초기 0.1 C에서 가장 높은 방전용량을 나타내었으며, 이는 LTO의 이론 용량인 175 mAh/g와 가장 근접함을 보여주었다[2]. 반면에 LTO와 LTO+그래핀+CNT, New LTO+그래핀+CNT는 이보다 작은 값인 각각 141, 160, 151 mAh/g의 초기 방전용량을 나타내었다. 또한 모든 시료가 약 1.6 V에서 비슷한 충·방전 곡선을 가지고 있는 것으로 보아 그래핀과 CNT가 LTO에 전기화학적 반응으로 영향을 주지 않은 것을 확인 할 수 있었다[11]. 첫 번째 방전용량을 순수한 LTO와 비교해 보았을 때, LTO/그래핀/CNT, LTO+그래핀+CNT 그리고 New LTO/그래핀/CNT의 용량증가가 각각 19, 35, 29 mAh/g으로 나타났다. 하지만 0.5, 1, 2, 5 C-rate에서 용량감소 폭이 New LTO/그래핀/CNT에서 가장 작은 값을 나타내었으며, 가장 우수한

용량 및 수명특성을 나타내었다. 또한 약 1.6 V에서 나타나는 충전, 방전 전위평탄구간의 차이는 전극 내 저항을 의미하는 것으로 Xing등[11]에 의해 보고되어 있으며, C-rate가 증가함에 따라 LTO 합성 전 카본을 첨가하였을 때 충전, 방전 전위평탄구간의 차이가 가장 작고 증가폭이 가장 낮은 것을 확인 할 수 있었다. 따라서 결과적으로 그래핀 및 CNT가 전도성 향상 및 전극 내 저항을 크게 감소시키는 역할을 한 것으로 판단할 수 있었다.

3-4-4. 수명 특성

Fig. 8은 각각의 C-rate에 따른 사이클 특성 분석결과를 나타내었다.

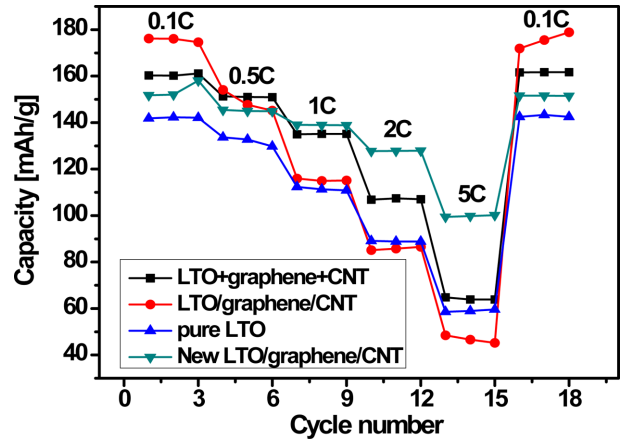


Fig. 8. Cycle performances of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO/graphene/CNT, LTO+graphene+CNT, New LTO/graphene/CNT at different rates: 1st~3th cycles at 0.1 C, 4th~6th at 0.5 C, 7th~9th at 1 C, 10th~12th at 2 C, 13th~15th at 5 C.

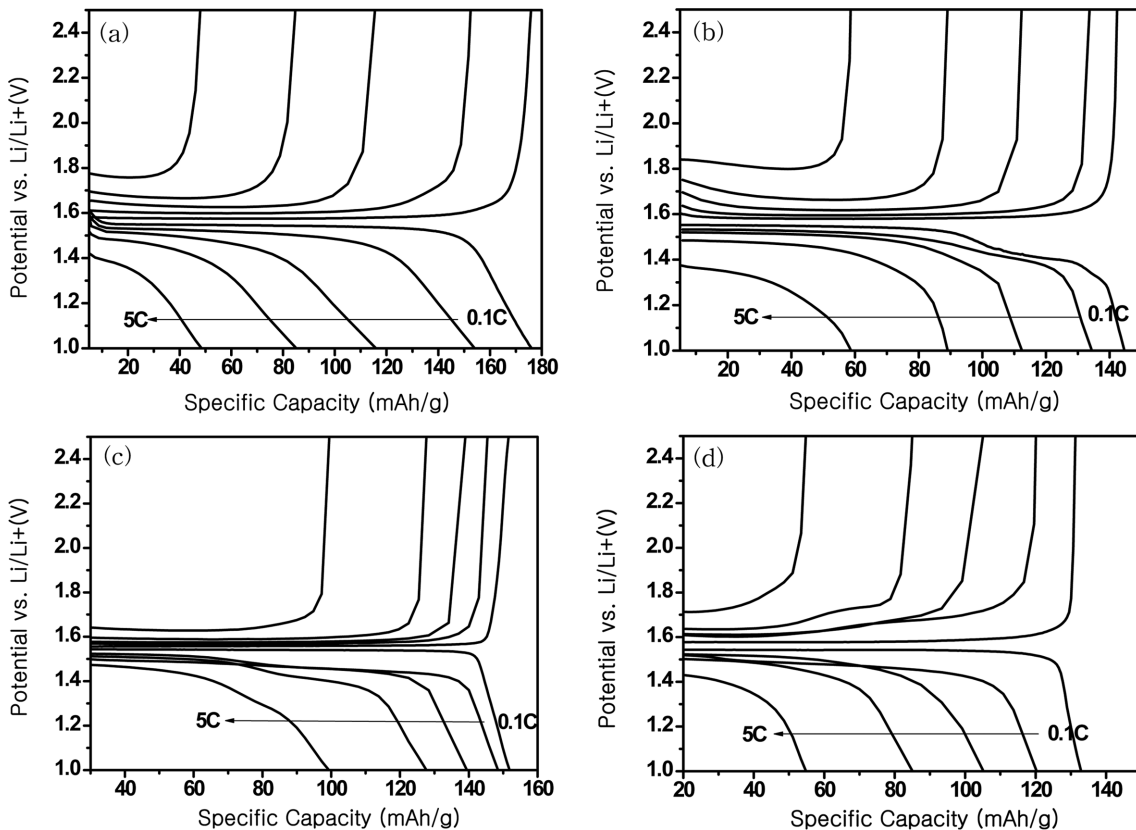


Fig. 7. Charge and discharge curves of the (a) LTO/graphene/CNT, (b) LTO+graphene+CNT, (c) New LTO/graphene/CNT, (d) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

0.1, 0.5, 1, 2, 5 C에서 각각 3 사이클씩 실험이 진행되었다. LTO의 이론용량 175 mAh/g을 기준으로 하여, 충전과 방전을 1.0~2.5 V 구간에서 반복 실험하였으며, 이전에 Shi등[16]에 의해 연구되어져 있는 것과 같이 LTO는 안정된 스피넬구조로 되어 있는 물질로서 뛰어난 수명 특성을 가지고 있다. 결과에도 나타나 있는 것과 같이 모든 물질의 0.1 C-rate에서의 재현성이 거의 100%인 것을 확인할 수 있다. 탄소가 첨가된 LTO는 순수한 LTO보다 대부분의 C-rate에서 용량 증가를 나타내었다. 특히 5C에서는 순수한 LTO의 경우 용량이 약 58 mAh/g으로 0.1 C에서의 방전용량과 비교해 보았을 때 크게 감소한 것을 관찰할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 LTO의 단점인 낮은 전기전도도를 보완하고자 전도성이 훌륭한 탄소계열 소재인 그래핀과 CNT를 high energy ball milling을 통해 첨가 하였다. 또한 LTO에 카본첨가 시점을 합성 전후로 나누어 각각의 특징을 살피고, 분산제 유무에 따른 용량 측정 결과를 비교해보았다.

실험결과는 LTO 합성 전후 카본을 첨가 하였을 때 모두, 순수한 LTO와 비교하여 높은 용량과 수명 특성을 나타내었다. 하지만 한 가지 다른 점은 첨가된 카본들이 LTO 입자들 사이에 존재하는 형태에 의해서 차이가 있었다. LTO 합성 전 그래핀과 CNT를 첨가한 물질은 국부적으로 입자들 사이에서 일종의 전도성 망을 형성 하였지만, 한곳에 뭉친 형태로 존재하여, 탄소첨가 효율이 낮음을 알 수 있었다. 반면에 LTO 합성 후 카본을 첨가한 물질은 그래핀과 CNT가 전도성 망을 형성하지는 못하였지만, 고르게 분산되어 잘게 부서진 형태로 LTO 입자들 위에 존재 하는 것을 알 수 있었다. 각 변수에 따른 실험 물질 중 New LTO/그래핀/CNT가 초기 용량은 0.1 C-rate에서 150 mAh/g으로 낮았지만, 비교적 높은 C-rate인 1, 2, 5 C-rate에서 각각 138, 127, 100 mAh/g으로 좋은 용량유지율을 나타내어 가장 큰 전기전도도 향상을 확인할 수 있었다. 또한 전기전도도 실험과 AC impedance를 통해서 이 결과를 증명하였으며 출력 특성 향상에 도움이 된 것을 확인할 수 있었다.

감 사

본 논문은 한국산업기술평가관리원의 산업기술혁신사업(과제번호, 10049609, 10Ah 탑재 1500 mAh/g급 비탄소계 리튬이온전지 음극소재 개발)의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. Yuan, T., Cai, R., Wang, K., Ran, R., Liu, S. and Shao, Z., "Combustion Synthesis of High-performance $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for Secondary Li-ion Battery," *Ceram. Int.*, **35**, 1757-1768(2009).
2. Hong, S. C., Hong, H. P., Cho, B. W. and Na, B. K., "Effect of Heat Treatment on Electrochemical Characteristics of Spinel Lithium Titanium Oxide," *Korean J. Chem. Eng.*, **27**(1), 91-95(2010).
3. Kim, S. H., Park, H., Jee, S. H. and Ahn, H. S., "Synthesis and Structural Properties of Lithium Titanium Oxide Powder As-synthesized by Two Step Calcination Process," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**(2), 485-488(2009).
4. Yi, R. J. and Jenq, G. D., "Synthesis of Entanglement Structure in Nanosized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /multi-walled Carbon Nanotubes Composite Anode Material for Li-ion Batteries by Ball-milling-assisted Solid-state Reaction," *J. Power Sources.*, **198**, 294-297(2012).
5. Huang, S., Wen, Z., Zhu, X. and Lin, Z., "Effects of Dopant on the Electrochemical Performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as Electrode Material for Lithium Ion Batteries," *J. Power Sources*, **165**, 408-412(2007).
6. Huang, S. H., Wen, Z. Y., Zhu, X. J. and Lin, Z. X., "Preparation and Electrochemical Performance of Spinel-Type Compounds $\text{Li}_4\text{Al}_y\text{Ti}_{5-y}\text{O}_{12}$ ($y=0, 0.10, 0.15, 0.25$)," *J. Electrochem. Soc.*, **152**(1), A186-A190(2005).
7. Huang, S., Wen, Z., Zhang, J., Gu, Z. and Xu, X., " $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /Ag Composite as Electrode Materials for Lithium-ion Battery," *Solid State Ionics*, **177**, 851-855(2006).
8. Yu, H., Zhang, X., Jalbout, A. F., Yan, X., Pan, X. and Xie, H., "High-rate Characteristics of Novel Anode $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /polyacene Materials for Li-ion Secondary Batteries," *Electrochim. Acta*, **53**, 4200-4204(2008).
9. Wang, G., Xu, J., Wen, M., Cai, R., Ran, R. and Shao, Z., "Influence of High-energy Ball Milling of Precursor on the Morphology and Electrochemical Performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -ball-milling Time," *Solid State Ionics*, **179**, 946-950(2008).
10. Yao, X. L., Xie, S., Nian, H. Q. and Chen, C. H., "Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as a Reversible Material Down to 0V," *J. Alloy. Compd.*, **465**, 375-379(2008).
11. Xing, L., Meizhen, Q., Yongjian, H. and Zuolong, Y., "Preparation and Electrochemical Performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Carbon Nanotubes for Lithium Ion Battery," *Electrochim. Acta*, **55**, 2978-2982(2010).
12. Kiyoshi, N., Ryosuke, N., Tomoko, M. and Hiroshi, M., "Preparation of Particulate $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Having Excellent Characteristics as an Electrode Active Material for Power Storage Cells," *J. Power Sources*, **117**, 131-136(2003).
13. Zhu, N., Liu, W., Xue, M. Q., Xie, Z. A., Zhao, D., Zhang, M. N., Chen, J. T. and Cao, T. B., "Graphene as a Conductive Additive to Enhance the High-rate Capabilities of Electrospun $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for Lithium-ion Batteries," *Electrochim. Acta*, **55**, 5813-5818(2010).
14. Guo, P., Song, H. H. and Chen, X. H., "Electrical Conductivity and Rate-capability of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as a Function of Heat-treatment Atmosphere," *Electrochem. Commun.*, **11**, 1320-1324(2009).
15. Wang, D. H., Choi, D. W., Li, J., Yang, Z. G., Nie, Z. M., Kou, R., Hu, D. H., Wang, C. M., Saraf, L. V., Zhang, J. G., Aksay, I. A. and Liu, J., "Self-assembled TiO_2 -graphene Hybrid Nanostructures for Enhanced Li-Ion Insertion," *ACS Nano*, **3**, 907-914(2009).
16. Shi, Y., Wen, L. F. and Cheng, H.-M., "Nanosized $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /Graphene Hybrid Materials with Low Polarization for High Rate Lithium Ion Batteries," *J. Power Sources*, **196**, 8610-8617(2011).
17. Joo, E., Kim, J., Hosono, E., Zhou, H. and Kudo, T., "Large Reversible Li Storage of Graphene Nanosheet Families for Use in Rechargeable Lithium Ion Batteries," *Nano Lett.*, **8**, 2277-2282 (2008).
18. Park, H. K., "The Research and Development Trend of Cathode Materials in Lithium Ion Battery," *J. Korean Electrochem. Soc.*, **11**(3), 197-210(2008).