

마이크로파수열법에 의한 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /그래핀나노재료의 합성

리성균, 최문일

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)재료는 리튬삽입/탈리전위가 높고 충방전속도가 빠를뿐만아니라 가역성이 좋고 구조적으로 안정하므로 리튬이온전지의 음극재료로 널리 연구되고있다.[1] 그러나 LTO의 전도성($<10^{-13}\text{S/cm}$)은 리튬이온전지의 대전류충방전성능을 크게 제한한다.

우리는 마이크로파수열법으로 그래핀표면우에서 LTO나노립자를 성장시켜 새로운 LTO/그래핀나노구조의 복합물재료를 합성하였다.

실험 방법

나노구조LTO/그래핀의 합성과정은 크게 4단계로 이루어져있다.

우선 산화그래핀(GO)을 휴머법을 통하여 얻었다.[2] 다음 진공건조된 GO 0.1g을 에틸렌글리콜(EG) 40mL와 3h동안 초음파로 잘 분산시킨다. EG/GO수용액 8mL, 염화1-옥틸-3-메틸이미다졸염($\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{ClN}_2$, 이온액체(IL)) 0.5g, $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.39g, H_2O_2 2mL, $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 1.5g을 방온도에서 증류수 40mL에 강하게 교반하면서 차례로 첨가한다. 2h후 용액을 내열성테플론을 안붙임한 수지가압장치에 옮기고 180°C 에서 20min동안 마이크로파수열처리를 진행한 다음 550°C 의 N_2 분위기에서 6h동안 소성한다.

얻은 최종생성물을 LTO/그래핀-IL로, IL에 의하여 충분히된 그래핀을 그래핀-IL로 표시한다. GO와 IL을 첨가하지 않거나 GO는 첨가하고 IL은 첨가하지 않고 마이크로파수열반응시켜 얻은 생성물들을 각각 LTO, LTO/그래핀으로 표시하였다.

시료구조는 TEM(《JEM-1400》), HR-TEM(《JEM-2100》), AFM(《Nanoscope IIIA》), XRD(《Rigaku D/Max II》)로, 시료조성은 열무게분석장치(《NETZSCHSTA 499F3》)로, 비표면적과 기공크기분포는 N_2 흡착/탈착측정장치(《ASAP-2020》)로 분석하였다.

실험결과 및 해석

LTO, LTO/그래핀 및 LTO/그래핀-IL시료들의 XRD분석결과는 그림 1과 같다.

소결 후 모든 생성물들은 첨정석형LTO결정(JCPDS: 49-0207)으로 검출되는 스피넬형을 가진다. LTO/그래핀-IL시료의 경우에 전구체들은 완전히 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 로 넘어가지만 IL을 첨가하지 않고 합성한 LTO/그래핀시료에서는 첨정석형LTO결정 외에

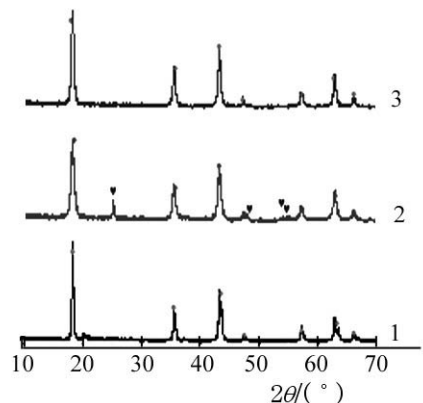


그림 1. LTO(1), LTO/그래핀(2) 및 LTO/그래핀-IL(3)의 XRD회절도형

일부 예추석형 TiO_2 결정(JCPDS: 21-1272)이 존재하며 이것은 GO안의 카르복실기가 리튬이온과 티탄전구체사이의 호상작용에 영향을 주는것과 관련되어있다.

LTO/그래핀-IL의 TEM사진은 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 LTO결정은 층분리된 그래핀표면우에서 성장하며 LTO나노립자들은 균일하고 립경은 약 18~20nm라는것을 알수 있다. 그림 2에 삽입한 HR-TEM사진은 LTO나노립자의 결정격자를 보여주며 Debye-Scherrer 공식($D=0.89\lambda/\beta\cos(\theta)$)으로 계산한 결과와 일치한다. 그림 2에서 원형으로 표시한 구역은 그래핀이며 LTO나노립자들은 그래핀표면우에 균일하게 분산되어있다.

LTO/그래핀-IL의 AFM사진(그림 3)에서 보는바와 같이 단독으로 유리된 그래핀은 존재하지 않으며 LTO나노립자들은 그래핀표면에서 균일하게 성장한다.

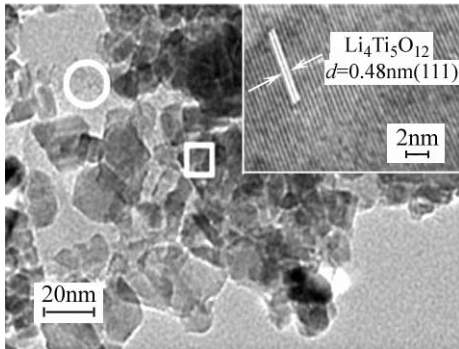


그림 2. LTO/그래핀-IL시료의 TEM사진
삽입그림은 HR-TEM사진이다.

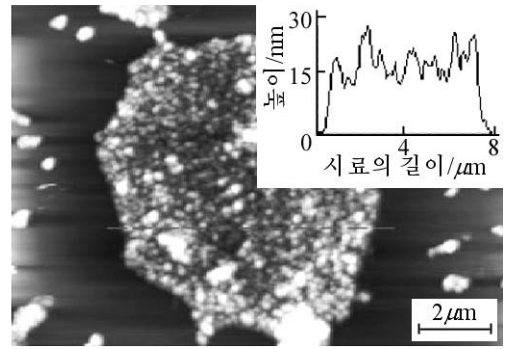


그림 3. LTO/그래핀-IL시료의 AFM사진
삽입그림은 높이를 분석한 곡선이다.

그림 3의 삽입그림에서 보는바와 같이 복합물은 평균 20nm의 2차원미시구조를 가진다. TEM사진에서 LTO나노립자의 크기가 18nm이므로 그래핀우에 단층의 LTO나노립자가 균일하게 배치되어있다는것을 알수 있다.

LTO, LTO/그래핀과 LTO/그래핀-IL시료들의 N_2 흡탈착등온선과 기공크기분포곡선은 그림 4와 같다.

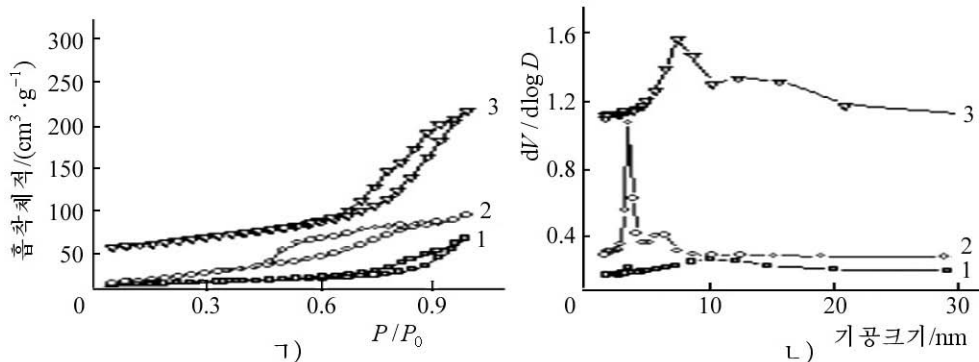


그림 4. 각이한 시료들의 N_2 흡탈착등온선(ㄱ)과 기공크기분포곡선(ㄴ)
1-LTO, 2-LTO/그래핀, 3-LTO/그래핀-IL

그림 4에서 보는바와 같이 LTO, LTO/그래펜, LTO/그래펜-IL의 비표면적은 각각 18.6, 33.4, 75.6m²/g이다. 여기서 LTO의 비표면적이 작은것은 주로 나노립자들의 응집때문이다. LTO/그래펜의 기공크기는 약 3.7nm로서 아주 작지만 LTO/그래펜-IL에서는 7.1nm로서 비교적 크다. 또한 비표면적도 증가하는데 이것은 LTO나노립자가 그래펜층사이에 삽입되어 분산되어있기때문이다.

LTO/그래펜과 LTO/그래펜-IL의 XPS스펙트르분석결과는 그림 5와 같다.

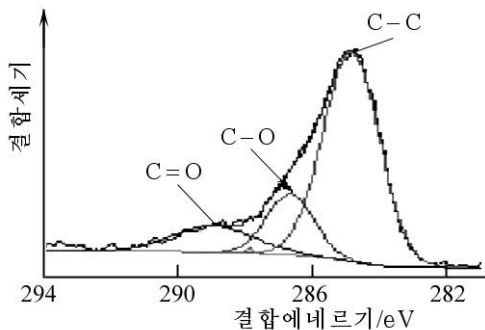


그림 5. LTO/그래펜-IL의 XPS 스펙트르곡선

LTO/그래펜에서 결합에너지는 각각 284.8, 286.5, 289.9eV이며 이것은 C-C, C-O, C=O기능단에 해당되며 마이크로파수열반응후 GO에는 여전히 환원되지 않은 카르복실기가 존재한다는것을 알수 있다.

그러나 이온액체를 계에 첨가한 후 C 1s/2의 결합에너지는 높아진다. 실례로 LTO/그래펜-IL에서는 284.8, 286.6, 288.9eV에서 3개의 결합에너지봉우리가 나타나는데 각각 C-C, C-O 및 C=O의 화학결합에 해당되며 이것은 이온액체의 첨가가 GO의 산소를 제거하는데 유리하다는것을

보여준다.

550°C에서 열처리한 후 시료속에서 이온액체의 N에 대응하는 N 1p/2봉우리가 나타나지 않는것은 이온액체가 환원된 GO로부터 제거된다[3]는것을 보여준다.

열무게분석에 의하면 LTO/그래펜-IL속에 탄소량은 2.5%이며 이것은 전도성을 개선하는 작용을 한다. 또한 LTO/그래펜-IL생성물안에서 그래펜과 IL의 함량은 각각 2.10, 0.49%이다.

맺는 말

이온액체에 의하여 충분히된 그래펜을 리용하여 마이크로파수열법으로 합성한 LTO/그래펜-IL은 20nm크기의 2차원구조를 가지며 LTO나노립자는 그래펜표면에서 고르게 성장한다. LTO/그래펜-IL의 미시구조는 전극/전해액접촉면적을 크게 하여 전자전도성을 개선한다.

참고 문헌

- [1] G. N. Zhu et al.; Energy Environ. Sci., 5, 5, 6652, 2012.
- [2] N. I. Kovtyukhova et al.; Chem. Mater., 11, 3, 771, 1999.
- [3] H. Gao et al.; Colloid. Polym. Sci., 290, 17, 1785, 2012.

Synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /Graphene Nano-Material by Microwave-Assisted Hydrothermal Method

Ri Song Gyun, Choe Mun Il

The LTO/graphene-IL prepared via a microwave-assisted hydrothermal method using graphene exfoliated by ionic liquid is exhibited a two-dimensional structure with a total thickness of about 20nm and LTO nanoparticles uniformly anchored on the surface of thin graphene sheets.

The microstructure of LTO/graphene-IL improves the electronic conductivity by a high electrode/electrolyte contact area.

Key words: lithium titanate, graphene, ionic liquid