

나노 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /그래핀재료의 리튬이온 삽입 및 탈리특성

리성균, 최문일, 김향설

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)재료는 리튬이온삽입 및 탈리전위가 높고 충방전속도가 빠르며 가역성이 좋고 구조가 안정하며 안전성이 높은것으로 하여 리튬이온전지의 음극재료로 널리 연구되고있다.[1-3]

우리는 나노 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /그래핀재료의 리튬이온삽입 및 탈리특성을 개선하기 위한 연구를 하였다.

실험 방법

나노LTO/그래핀재료는 선행연구[1]에서와 같은 방법으로 합성하였다.

작업전극은 활성물질(LTO/그래핀-이온액체(IL), LTO/그래핀, LTO)과 탄소흑(전도제), 폴리불화비닐리덴(PVDF, 점결제)을 각각 80 : 10 : 10의 질량비로 혼합하여 얻은 혼합물을 동박막(99.6%, 《Goodfellow》)에 $150\mu\text{m}$ 의 두께로 도포하여 만들었다. 대극으로는 리튬금속 박편(《Aldrich》)을 리용하였다.

전해액으로는 에틸렌카르보나트(EC)와 디메틸카르보나트(DMC), 디에틸카르보나트(DEC)의 혼합용매(체적비 1 : 1 : 1)에 LiPF_6 을 용해시켜 만든 용액(1mol/L)을, 격막으로는 《Celgard2400》을 리용하였으며 시험전지는 아르곤분위기함에서 조립하였다.

정전류충방전실험은 전지시험측정장치(《CT2001ALAND》, vs Li/Li^+)에서 하였으며 순환볼탐모그림(CV)은 볼탐메터(《Arbin BT2000》)로 얻었다.

결과 및 해석

각이한 주사속도에서 LTO/그래핀-IL과 LTO전극의 순환볼탐모그림은 그림 1과 같다.

그림 1에서 보는바와 같이 LTO/그래핀-IL과 LTO전극들에서는 순환과정에 한쌍의 산화환원봉우리만 나타나며 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 과 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 사이의 가역적인 상전이포텐셜[4]과 일치한다. 주사속도가 0.1mV/s일 때 1.48, 1.66V에서의 봉우리는 LTO/그래핀-IL에서 리튬이온의 삽입(환원)과 탈리(산화)에 해당된다.

주사속도가 빨라짐에 따라 CV곡선들은 점차 넓어지고 아래우봉우리들사이의 대칭성이 좋으며 양극전류와 음극전류의 비는 1에 가깝다. 지어 1mV/s에서 LTO/그래핀-IL의 두 봉우리들은 LTO에 비하여 전압구간이 보다 좁은데 이것은 LTO/그래핀-IL에서 분극이 적다는것을 의미한다.

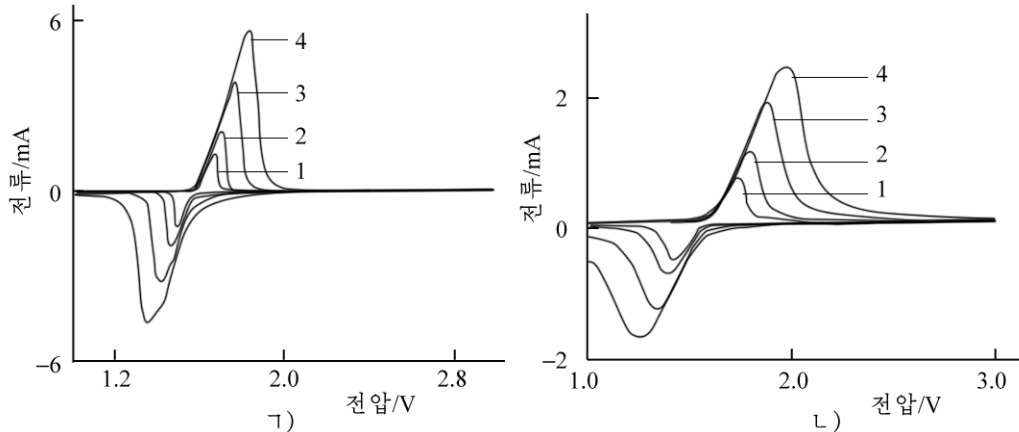


그림 1. LTO/그래핀-IL(가)과 LTO(나)전극의 순환볼탐모그람
1-4는 주사속도가 각각 0.1, 0.2, 0.5, 1.0mV/s인 경우

이온액체를 첨가하여 얻은 LTO/그래핀재료의 전극특성을 평가하기 위하여 LTO, LTO/그래핀, LTO/그래핀-IL전극의 정전류충방전곡선을 측정하였다.

LTO/그래핀-IL전극의 0.5C정전류충방전곡선은 그림 2와 같다.

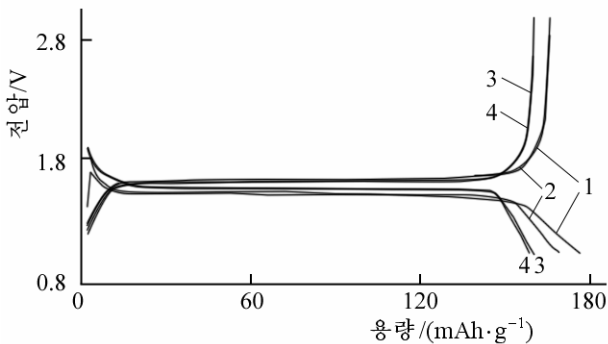


그림 2. LTO/그래핀-IL전극의 0.5C정전류충방전곡선
1-4는 순환회수가 각각 1, 2, 50, 100회인 경우

LTO, LTO/그래핀 및 LTO/그래핀-IL의 순환특성은 그림 3과 같다.

그림 3에서 보는바와 같이 LTO/그래핀-IL전극의 용량이 제일 크고 안정하며 가역용량은 100회 순환후에도 159mAh/g으로서 일정하다.

LTO, LTO/그래핀 및 LTO/그래핀-IL전극의 고배율특성은 그림 4와 같다.

그림 4에서 보는바와 같이 LTO/그래핀-IL의 가역용량은 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20C방전에서 각각 162, 159, 157.6, 155.6, 153.9, 152, 148.5mAh/g이며 전류가 0.2C로 다시 되돌아갈 때 완전히 복귀된다. 그러나 LTO와 LTO/그래핀에서는 20C의 가역용량이 0.2C에서의 15, 20%이다. 즉 LTO,

그림 2에서 보는바와 같이 모든 경우 1.62 및 1.52V에서 각각 충전 및 방전 평형구간이 나타나며 이것은 리튬이온의 가역적인 삽입/탈리과정에 해당된다. 첫 방전용량은 177mAh/g으로서 이론용량에 비하여 1.1% 더 크다. 100회 순환후 가역용량은 여전히 159mAh/g이며 이것은 LTO/그래핀-IL전극이 가역용량이 크고 구조안정성과 순환안정성이 좋다는것을 보여준다.

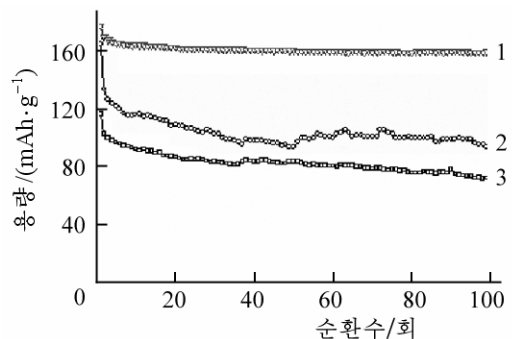


그림 3. LTO, LTO/그래핀, LTO/그래핀-IL전극의 순환특성
1-LTO/그래핀-IL, 2-LTO/그래핀, 3-LTO

LTO/그래핀전극에 비하여 LTO/그래핀-IL전극은 0.2~20C방전에서 고배율특성이 매우 좋다.

1.7V에서 20회 정전류충방전순환후 전극들의 Nyquist곡선은 그림 5와 같다.

그림 5에서 보는바와 같이 높은 주파수대역에서 LTO/그래핀-IL전극의 반원직경은 LTO와 LTO/그래핀전극보다 훨씬 작다. 이것은 LTO/그래핀-IL전극의 접촉저항과 전하이동완전저항이 매우 작다는것을 의미한다. 중간주파수대역에서 LTO/그래핀-IL전극의 두번째 반원직경이 작은것은 그래핀박편의 결면에 LTO나노립자가 잘 부착되고 분산되었기때문이다.

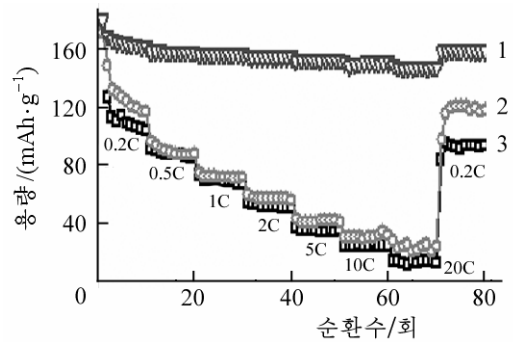


그림 4. LTO, LTO/그래핀, LTO/그래핀-IL 전극의 고배율특성
1-LTO/그래핀-IL전극, 2-LTO/그래핀, 3-LTO

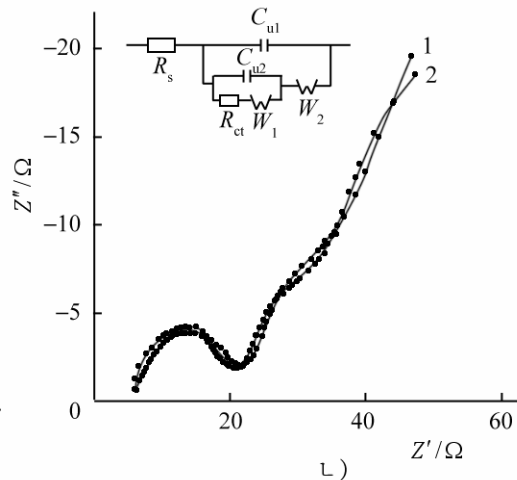
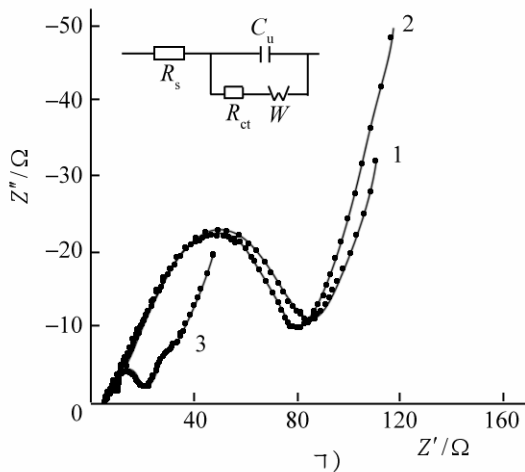


그림 5. 1.7V에서 20회 정전류충방전순환후 전극들의 Nyquist곡선

ㄱ) Randle등가회로를 리용한 경우, LTO(1), LTO/그래핀(2) 및 LTO/그래핀-IL(3),

ㄴ) 개량된 Randle등가회로를 리용한 경우, LTO/그래핀-IL전극의 Nyquist곡선(1)과 근사계산곡선(2)

Randle등가회로에서 LTO/그래핀-IL의 경우 막저항 R_s 와 전하이동저항 R_{ct} 는 4.54, 17.7Ω이며 이것은 LTO(7.66, 82.1Ω) 및 LTO/그래핀전극(7.53, 78.4Ω)보다 훨씬 작다.

LTO/그래핀-IL전극의 확산계수 D 는 $1.0 \cdot 10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$ 로서 LTO($2.8 \cdot 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$) 및 LTO/그래핀전극($3.8 \cdot 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$)보다 더 크다. 이것은 매우 얇은 그래핀박편사이공간으로 삽입된 LTO나노립자보다도 LTO/그래핀-IL의 특이한 미세구조와 관련된다. 그래핀은 비결면적이 크므로 나노립자들이 잘 분산되게 하며 전극/전해질접촉면적을 크게 한다.

또한 이온액체는 그래핀층사이의 공간으로 LTO나노립자들이 쉽게 끼여들어가게 한다. 그래핀층사이의 결면에너그기는 LTO나노립자들이 덩이로 커지는것을 방해하며 특히 높은 충방전속도때 LTO나노립자가 그래핀결면에서 분리되는것을 억제한다.

맺는 말

이온액체와 그래펜을 첨가하여 합성한 나노LTO/그래펜-IL재료는 전이이동에 유리하도록 큰 전극/전해액접촉면적을 제공하며 전도성은 제고된다.

나노크기의 활성LTO립자는 리튬이온의 수송에 빠른 경로를 제공하고 그로 하여 고배율성능이 개선된다.

참고문헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 60, 6, 86, 주체103(2014).
- [2] G. N. Zhu et al.; Energy Environ. Sci., 5, 5, 6652, 2012.
- [3] N. S. Chui et al.; Angew. Chem. Int. Ed., 40, 9994, 2012.
- [4] B. Scrosati et al.; J. Power Sources, 195, 9, 2419, 2010.

주체105(2016)년 10월 5일 원고접수

**On the Insertion and Extraction Characteristics of Li Ion
in Nano $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /Graphene Material**

Ri Song Gyun, Choe Mun Il and Kim Hyang Sol

The unique nanostructure of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /graphene in situ grown on graphene sheets using ionic liquid of $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{ClN}_2$ ([Omim]Cl) as the exfoliated agent provides electrode/electrolyte contact area for favorable electron transport and the nanosized LTO led to a short path for lithium ion transfer. When nano $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /graphene was used as the anode for the lithium-ion battery, it showed an excellent high-rate performance.

Key words: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /graphene, lithium-ion battery, anode, high-rate performance