Korean Chem. Eng. Res., 57(6), 861-867 (2019)
https://doi.org/10.9713/kcer.2019.57.6.861
PISSN 0304-128X, EISSN 2233-9558

기공구조로 제조된 $Li_4Ti_5O_{12}$ 음극활물질의 전기화학적 특성

서진성 · 나병기†

충북대학교 화학공학과
28644 충북 청주시 서원구 충대로 1
(2019년 8월 12일 접수, 2019년 10월 11일 수정본 접수, 2019년 10월 13일 채택)

Synthesis and Electrochemical Properties of Porous $Li_4Ti_5O_{12}$ Anode Materials

Jin-Seong Seo and Byung-Ki Na†

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 1 Chungdae-ro, Seowon-Ku, Cheongju, Chungbuk, 28644, Korea
(Received 12 August 2019; Received in revised form 11 October 2019; accepted 13 October 2019)

요 약

차세대 리튬이차전지용 음극활물질로 각광을 받고있는 $Li_4Ti_5O_{12}$는 높은 수명특성, 낮은 비가역용량 그리고 충방전 시 부피팽창이 거의 없는 물질이다. 하지만 낮은 전기전도도로 인하여 높은 전류밀도에서는 용량특성이 현저하게 낮아지는 단점을 가지고 있다. 이 문제점을 해결하기 위해 P123을 첨가한 졸-겔법으로 기공구조의 $Li_4Ti_5O_{12}$를 합성하였다. 제조된 샘플들의 물리적 특성을 분석하기 위해 XRD, SEM, BET를 사용하였고, 전기화학적 특성은 사이클테스트, cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS)로 분석을 하였다. P123/Ti = 0.01mol의 비율로 만들어진 $Li_4Ti_5O_{12}$에서 가장 균일한 입자사이즈, 높은 비표면적, 그리고 상대적으로 높은 기공의 분포를 보였다. EIS분석 결과 기공구조의 $Li_4Ti_5O_{12}$의 경우 저항을 나타내는 반원의 크기가 현저하게 감소하였으며, 전극 내 저항값이 줄어들었음을 알 수 있었다. 율속 테스트결과 0.2C에서 178 mAh/g, 0.5C에서 170 mAh/g, 5C에서 110 mAh/g 그리고 10C에서 90 mAh/g의 용량을 유지하였고 용량회복율 또한 99%로 매우 우수하였다.

Abstract – $Li_4Ti_5O_{12}$ is a promising next-generation anode material for lithium-ion batteries due to excellent cycle life, low irreversible capacity, and little volume expansion during charge-discharge process. However, it has poor charge capacity at high current density due to its low electrical conductivity. To improve this weakness, porous $Li_4Ti_5O_{12}$ was synthesized by sol-gel method with P123 as chelating agent. The physical characteristics of as-prepared sample was investigated by XRD, SEM, and BET analysis, and electrochemical properties were characterized by cycle performance test, cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS). $Li_4Ti_5O_{12}$ synthesized by 0.01mol ratio of P123/Ti showed most unified particle size, high specific surface area, and relatively high porosity. EIS analysis showed that depressed semicircle size was remarkably reduced, which suggested resistance value in electrode was decreased. Capacity in rate performance showed 178 mAh/g at 0.2C, 170 mAh/g at 0.5C, 110 mA/h at 5C, and 90 mAh/g at 10C. Capacity retention also showed 99% after rate performance.

Key words: Lithium secondary battery, Anode material, $Li_4Ti_5O_{12}$, Porous structure, P123

1. 서 론

리튬이온전지는 가장 주목을 받고 있는 친환경 에너지변환장치이다. 기존의 전지들 보다도 높은 작동전압과 에너지밀도를 가지며, 오랜 시간동안 사용이 가능하여 다양한 기기들에 적용이 될 수 있는 장점을 가지고 있다. 최근에는 전기자동차, 하이브리드 자동차, 에너지저장시스템과 같은 대형 전자기기까지 적용을 하려는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 대형 전자기기에 전지를 적용하기 위해서는 안전성, 안정성 그리고 가격에 대한 부분까지 고려하여야 한다[1,2].

스피넬 구조의 $Li_4Ti_5O_{12}$는 차세대 음극활물질로써 많은 주목을 받고 있는 물질이다. $Li_4T_{i5}O_{12}$ (LTO)는 $Li_4Ti_5O_{12} \leftrightarrow Li_7Ti_5O_{12}$의 산화/환원 시스템으로 리튬이 삽입 및 탈리될 때 부피팽창이 거의 없는 Zero-strain 특성을 가지며, 작동전압이 Li^+/Li 대비 1.55 V로 높아 전해질 분해반응에 의한 음극표면에 SEI층의 형성이 거의 없고, 높은 충전 및 방전 출력특성을 가지고, 합성방법이 간단하여 값싸고 쉽게 제조 할 수 있기 때문에 안전성, 안정성, 저렴한 가격을 갖춘 음극활물질로써 주목을 받고 있다[3,4]. 하지만 낮은 전기전도

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: nabk@chungbuk.ac.kr
‡이 논문은 서울과학기술대학교 김래현 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.

도로 인하여 높은 전류밀도에서 용량유지력이 매우 낮은 단점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 많은 연구자들이 제시한 방법은 다음과 같다. 첫째, $Li_4Ti_5O_{12}$의 표면에 탄소코팅을 하는 방법이 있다. 전기전도도가 높은 탄소소재를 이용하면 $Li_4Ti_5O_{12}$의 표면으로 리튬이온의 확산이 원활하게 이루어지기 때문에, 전류밀도가 높아지더라도 용량유지력이 우수한 것으로 알려져 있다[5,6]. 둘째, 티타늄이나 리튬자리에 다른 전이금속을 도핑하여 주는 방법이다. Ti^{4+} 자리에 M^{+} 이온이 자리하게 되면 부도체의 성질을 가지는 $Li_4T_{i5}O_{12}$가 반도체적 성질을 가지게 되어, 리튬이온의 전도성이 좋아지는 원리이며, Cr, Tb, Mn, Zr, Ru 과 같은 금속들이 도핑에 사용이 되었다[7-11]. 셋째, $Li_4Ti_5O_{12}$의 입자사이즈를 줄이거나 형태의 변화를 주어, 리튬이온의 이동경로를 줄이고, 기공을 통하여 전해질이 $Li_4Ti_5O_{12}$내부까지 침투하여 리튬이온의 확산을 원활하게 해주는 방법이 있다[12,13]. Pluronic P123은 졸-겔 합성 과정에서 나노 사이즈의 1차입자들의 뭉침을 방지해 주며, 기공형성 매개체로서 역할을 하는 것으로 알려져 있으며, 이는 리튬이온의 확산 경로를 줄여주기 때문에 $Li_4Ti_5O_{12}$의 성능을 향상시키는데 큰 역할을 할 수 있다[13,14].

본 연구에서는 $Li_4Ti_5O_{12}$ 음극활물질의 졸-겔 합성 시 비이온성 계면활성제 Pluronic P123의 비율에 따른 효과를 알아보기 위해 P123/Ti를 0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.04로 설정하여 제조를 하였으며, 비율에 따른 $Li_4Ti_5O_{12}$는 각각 pure, 0.005LTO, 0.01LTO, 0.02LTO, 0.04LTO로 명명하였다. 졸-겔 합성하여 제조된 샘플들은 XRD (X-ray diffraction, Bruker ASX), SEM (Scanning Electron Microscopy, CrossBeam 540, ZEISS), BET & BJH (Braunner-Emmett-Teller & Barret-Johner-Halenda, ASAP-2420, Micromeritics) 분석을 실시하였고, EIS (Electrochemical impedance Spectroscopy, ZIVE-MP1, Won-A Tech), CV (Cyclic Voltammetry, ZIVE-MP1, Won-A Tech), 사이클테스트를 통하여 전기화학적 성능 분석을 실시하였다.

2. 실 험

2-1. 활물질의 합성 및 분석

스피넬 구조의 $Li_4Ti_5O_{12}$ 음극활물질은 졸-겔 합성방법에 의하여 제조되었다. $LiNO_3$ 2.9 g과 TBOT 17 g, Pluronic P123 2.9 g을 각각 에탄올에 넣고 강하게 교반시켜 주었다. P123이 완전히 용해되었을 때, TBOT용액을 완전히 용해된 P123에 천천히 넣어 주었고, 충분히 섞이도록 2시간 동안 교반시켜 주었다. 그 후 $LiNO_3$ 용액을 넣어주고 1시간 동안 강하게 교반시킨 다음, 3 g의 HCl과 증류수를 넣어주면 겔화가 진행이 되고, 하얀색 겔이 완성이 된다. 완성된 겔은 상온에서 하루 동안 숙성을 시켜준 다음, 100 ºC에서 에탄올이 완전히 증발될 때까지 건조한 후에, 열처리기에서 공기 분위기 하에 750 ºC에서 12시간 열처리를 시켜주었다. P123의 비율에 따른 효과를 알아보기 위하여 같은 방법으로 P123/Ti = 0, 0.005, 0.01, 0.02, 0.04 몰비로 넣어준 후 $Li_4Ti_5O_{12}$ 음극활물질을 추가로 합성하였고, 실험과정을 Fig. 1에 나타내었다.

$Li_4Ti_5O_{12}$의 결정구조와 불균일성을 측정하기 위해 XRD 분석을 실시하였고 2-theta 값은 10~80° 사이로 설정하였다. 그리고 샘플의 표면과 형상 분석하기 위해서 FE-SEM 분석을 하였다. 샘플들의 비표면적 및 기공구조를 알아보기 위해서 BET 비표면적 분석 및 BJH 기공크기 및 부피 분석을 실시하였다.

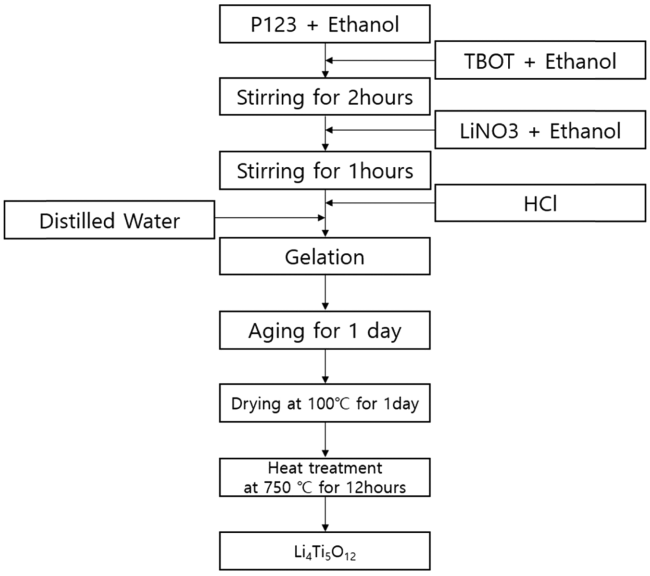

Fig. 1. Synthesis procedure of the $Li_4Ti_5O_{12}$ anode materials.

2-2. 전기화학적 분석

$Li_4Ti_5O_{12}$의 전기화학적 특성을 분석하기 위해서 반쪽전지를 제작하였고 활물질과 도전재, 바인더의 비율은 80:10:10 무게비로서 설정하였다. 전기전도도를 향상시키기 위한 도전재로서 Super-P (Timcal)을 사용하였고, 바인더는 8 wt%의 PVdF (Polyvinylidene Fluoride Solef 5130, solvay)를 NMP (1-methyl-2-pyrrolidone, Sigma-Aldrich)에 완전히 녹인 후 사용하였다. 그리고 슬러리는 닥터 블레이드를 이용하여 구리호일 위에 도포하였고 80도의 오븐에서 2시간 건조 후 120 ºC의 진공오븐에서 후 건조를 진행하였다. CR2032 타입의 코인셀은 아르곤 가스로 채워진 글러브박스에서 조립이 되었다. 이 때, 전해질은 1.15 M $LiPF_6$ EC (Ethylene Carbonate) : EMC (Ethyl-Methyl CarbonatE) = 3:7 (v/v)을 사용하였다. 충방전 테스트는 원아테크의 WBS3000L 배터리 테스터를 사용하였고 1.0~2.5 V 사이에서 전기화학적 특성을 측정하였다. CV와 EIS 테스트는 원아테크 ZIVE MP-1 테스터를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 논문은 $Li_4Ti_5O_{12}$ 물질에 기공구조를 형성하여 충방전시의 전달저항을 줄이기 위한 것을 목적으로 실험되었으며, 최적의 비율을 찾는 것을 목적으로 하였다. 합성된 시료들의 결정구조를 살펴보기 위하여 X선 회절 분석을 실시하였고, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이때 피크들은 2θ가 18.3°, 35.5°, 47.3°에서 나타났고, 스피넬 $Li_4Ti_5O_{12}$가 잘 합성된 것을 알 수 있다. 각각의 방법으로 만들어진 $Li_4Ti_5O_{12}$의 결정크기를 알아보기 위해서 Scherrer's equation을 이용하여 (111) 면에서의 $Li_4Ti_5O_{12}$의 결정크기를 계산하였다.

$$t = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (1)$$

t는 $Li_4Ti_5O_{12}$의 결정크기이고, K는 피크모양함수로서 일반적으로 0.9의 값을 가진다. λ은 X-선의 파장(0.15406 nm)이고, β는 피크의 중간 높이에서의 폭을 나타내고, θ는 X-선의 입사각을 나타낸다.

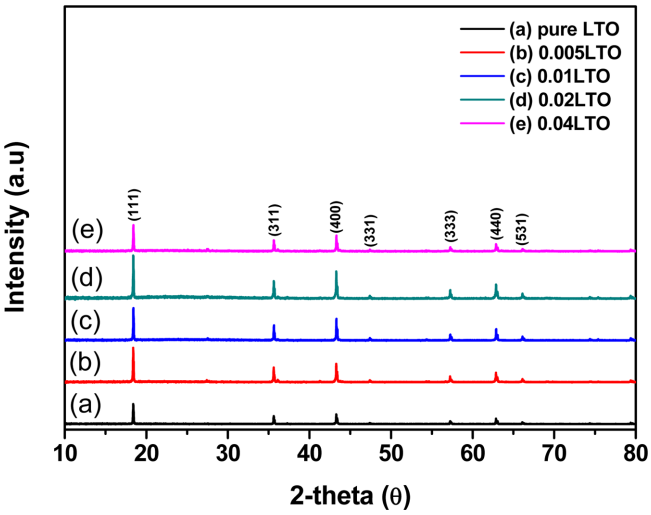

Fig. 2. X-ray diffraction pattern of (a) pure LTO, (b) 0.005LTO, (c) 0.01LTO, (d) 0.02LTO and (e) 0.04LTO.

이런 조건으로 (111)면에서의 $Li_4Ti_5O_{12}$ 결정크기를 계산하면 (111) 면에서는 100.7 nm, 89.85 nm, 85.43 nm, 89.79 nm, 89.69 nm로 각각 계산되었다. Pluronic P123의 첨가로 인하여 $Li_4Ti_5O_{12}$ 입자 크기가 줄어듦을 알 수 있었다. Jiang등[7]의 연구결과에서 또한 XRD 결과로부터 Scherrer's equation을 이용하여 (111)면에서의 $Li_4Ti_5O_{12}$입자사이즈를 계산한 결과 P123을 첨가하여 제조한 $Li_4Ti_5O_{12}$가 pure $Li_4Ti_5O_{12}$보다 입자사이즈가 줄어들었음을 보고하였으며, Marien등[15]의 연구결과에서 P123의 첨가로 인하여 입자사이즈가 줄어들었다가 다시 입자사이즈가 증가하였음을 보고하였으며, 이는 본 연구의 실험결과와 비슷한 경향을 보임을 알 수 있다.

P123의 첨가 비율에 따른 $Li_4Ti_5O_{12}$의 표면 특성을 알아보기 위하여 SEM분석을 실시하였으며 Fig. 3에 나타내었다. 시료들은 750 ℃에서 열처리 과정을 거친 후, 막자사발로 분쇄과정을 거치고 325메쉬(45 μm) 체망으로 거른 후 실험을 하였다. 모든 시료들을 비교하였을 때, P123을 첨가할수록 입자사이즈는 점점 작아지는 경향을 보이지만, 0.01LTO이후로는 $Li_4Ti_5O_{12}$가 뭉쳐지는 것을 발견하였으며, 0.04LTO의 경우 완전히 뭉쳐진 $Li_4Ti_5O_{12}$들이 빈번하게 관찰이 되었다. 이는 비표면적을 낮추는 원인이 되며, BET 비표면적 분석결과에서도 비표면적이 증가하다가 0.01LTO 이후로는 감소하는 결과를 보이고 있다. P123은 $Li_4Ti_5O_{12}$의 뭉침과 입자사이즈의 성장을 막아주는 역할을 하지만, 첨가량이 높아질수록 뭉쳐지는 현상이 나타나는 것을 알 수 있으며, 전기화학적 특성이 감소하는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4는 0.01LTO 샘플의 N_2기체의 흡-탈착에 의한 BET 비표면적 측정결과 그래프이다. pure LTO, 0.005LTO, 0.01LTO, 0.02LTO, 0.04LTO 샘플들의 비표면적은 1.12, 1.7, 3.19, 1.9 및 1.78 m^2/g으로 각각 측정이 되었고 0.01LTO가 가장 큰 비표면적을 가지는 것으로 측정이 되었다. 모든 샘플들의 곡선들은 똑같거나 비슷한 형태의 곡선을 보이며, 랭뮤어 모델에 따르면 미세기공이 없거나, 매크로 기공 구조일때 나타나는 곡선형태이다[16]. Fig. 5는 P123비율에 따른 $Li_4Ti_5O_{12}$의 BJH 기공분포도를 나타내었다. Fig. 5에서 알 수 있듯이, pure LTO의 경우 기공이 거의 없음을 알 수 있었다. P123이 첨가된 경우 기공이 발달한 것을 알 수가 있으며, 메조기공과 매

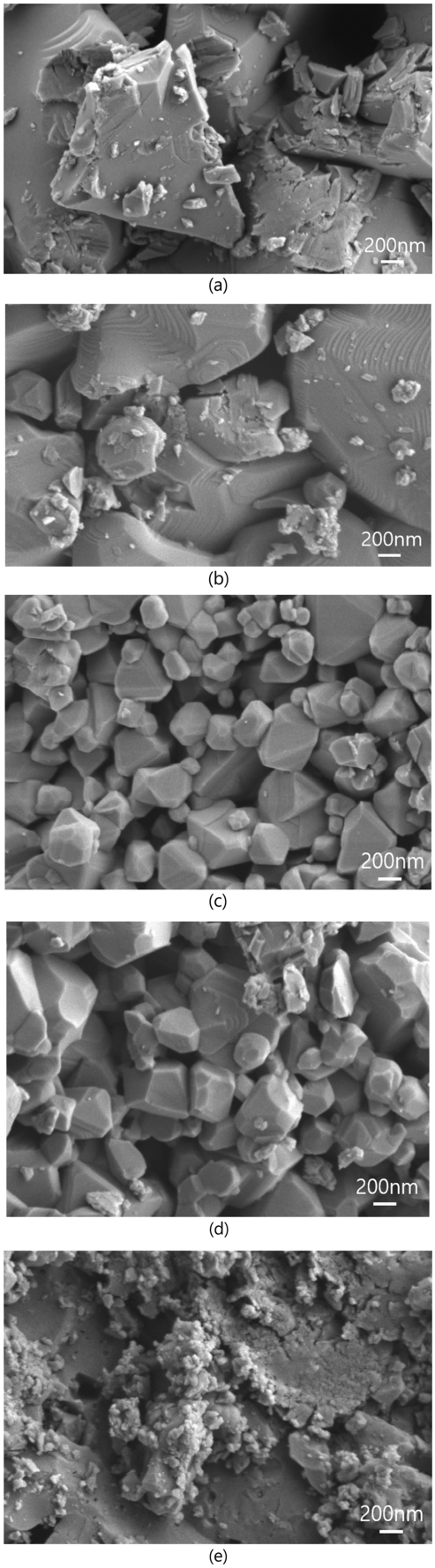

Fig. 3. SEM images of (a) pure LTO, (b) 0.005 LTO, (c) 0.01LTO, (d) 0.02LTO and (e) 0.04LTO.

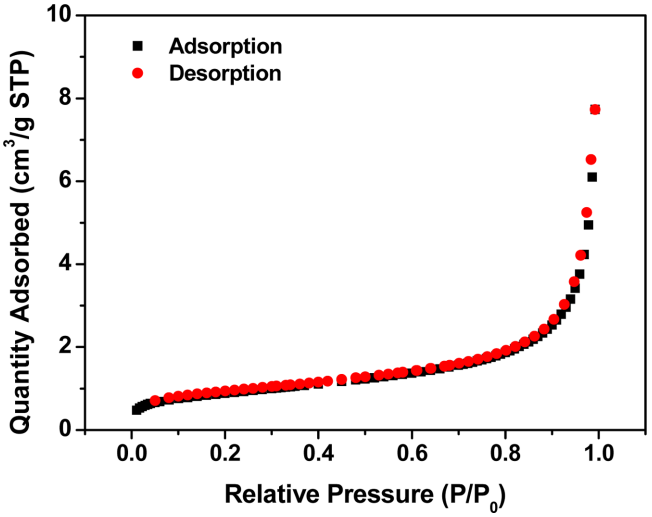

Fig. 4. BET surface area analysis of 0.01LTO.

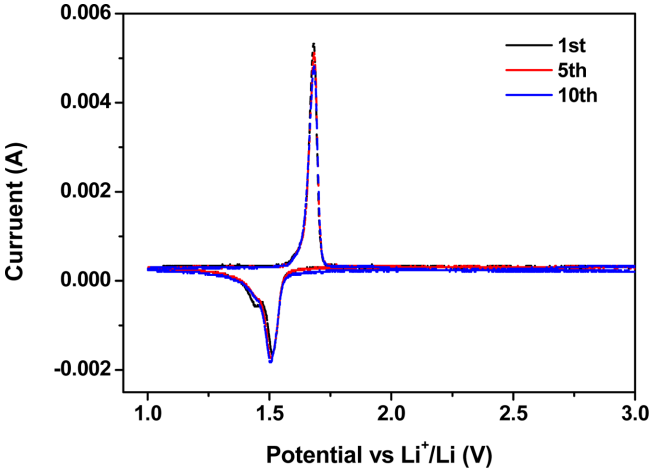

Fig. 6. Cyclic voltammetry curves of $Li_4Ti_5O_{12}$ anode material at scan rate 0.2 mV/s.

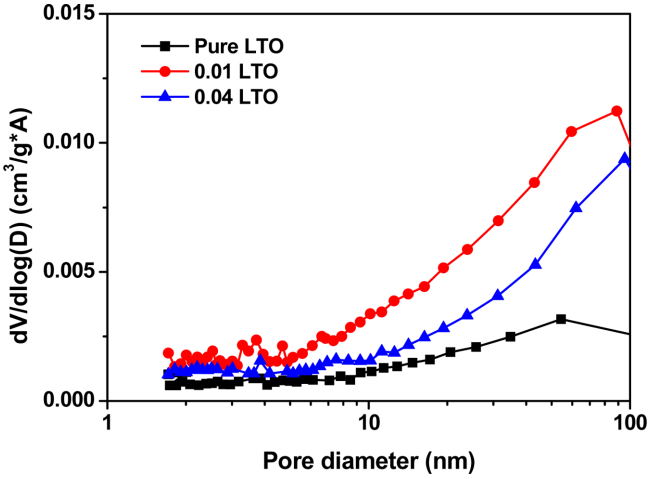

Fig. 5. BJH pore distributions of pure LTO, 0.01LTO and 0.04LTO.

크로 기공의 분포가 확연히 높은 것으로 볼 수 있으며, 이는 열처리 시 P123이 없어지고 기공이 만들어졌기 때문이다[17,18]. 이러한 기공구조를 가지는 $Li_4Ti_5O_{12}$는 전해질이 내부까지 침투할 수 있고, 효율적으로 리튬이온의 확산이 될 수 있기 때문에 우수한 전기화학적 특성을 가지게 된다[19].

Fig. 6은 $Li_4Ti_5O_{12}$ 음극활물질의 CV분석결과를 나타내었다. $Li_4Ti_5O_{12}$는 방전과정에서 $Li_7Ti_5O_{12}$가 되며, 다음과 같이 표현할 수 있다. $(Li_8)8a[Li_{2.667}Ti_{13.333}]16d\ O_{32}$에서 8a와 16d는 tetrahedral, octahedral 사이트이다. 그리고 리튬이온의 삽입에 의하여 $Li_4Ti_5O_{12}$의 구조는 $(Li_{16})16c[Li_{2.667}Ti_{13.333}]16d\ O_{32}$로 변하게 된다. Li^+ 삽입이 4면체의 8a자리에서 8면체의 16c로 이동을 하게 되면서 스피넬 구조에서 암염구조로 변하게 된다[20]. CV 테스트는 1~2.5 V(vs Li^+/Li) 작동전압에서 0.2 mV/s의 주사속도로 테스트를 하였고, 그 결과 1.5 V와 1.6 V에서 전기화학적 산화환원반응 일어난 것을 알 수가 있으며, 1.5 V에서 발생한 피크는 $Li_4Ti_5O_{12}$의 환원반응에 의한 피크이며, 1.6 V에서 발생한 피크는 산화반응에 의한 피크로 볼 수 있다. CV 사이클이 진행되는 동안 산화환원피크의 크기가 거의 변함이 없는 것으로 보아, 우수한 전기화학적 특성을 가지는 것으로 볼 수 있다[21]. 첫번째 싸이클에서 2개의 환원피크가 발생하였고, 그 이후에는 다시 한 개의 피크만 나타난 것으로 보아, 첫번째 싸이클 이후 전지가 안정되는 것으로 보여진다. 산화피크와 환원피크의 크기가 점점 변화하는 것을 보이는데, 비가역용량의 존재 때문에 그러한 것으로 보이며, Zhang등[22]에서도 이러한 경향을 보이는 연구결과를 보고하였다.

각각의 샘플들의 저항값을 측정하기 위해서 EIS 분석을 실시하였고 그 결과들은 Fig. 7에 나타내었다. EIS 분석은 율속 테스트를 마친 후 실시하였으며, Nyquist 선도는 Z-MAN software를 사용하여 재현하였다. Fig. 7의 Nyquist 선도에 의하면, 모든 샘플들은 두 개의 반원을 나타내었다. 고주파와 중주파 영역에서 나타난 저항들은 solution resistance (Rs), SEI resistance (Rsei)와 charge transfer resistance (Rct)로 이루어져있고 SEI와 Rct는 두 개의 반원으로 이루어져있다. 고주파와 중주파에서 찌그러진 반원이 나타나는데 이는 Rsei, Rct 그리고 Qsei, Qct에 의한 결과이며, Qsei와 Qct는 Constant Phase Element로서 반원의 모양을 보정하기 위한 변수이다[23]. 이에 해당하는 등가회로는 Fig. 7(a) 그림안에 나타내었다. 일반적으로 $Li_4Ti_5O_{12}$는 작동전압이 1~2.5 V 이므로, SEI층이 형성되지 않는다고 알려져 있지만, He등[24]의 연구결과에 의하면 1 V 이상의 작동전압에서도 $Li_4Ti_5O_{12}$의 SEI층이 형성이 되는 것을 알 수 있으며, Fig. 7(b)에 나타난 작은 반원이 SEI층의 저항임을 알 수가 있다. 등가회로에 의하면 저항이 2개일 때, 반원 또한 2개가 나타나야 하는데, 1개로 겹쳐져서 보이는 이유는 완전충전상태에서 임피던스 테스트를 하였기 때문이며, Lu[25]와 Reddy[26]의 연구결과에서도 같은 결과를 보고하였다. 저주파 영역에서는 선형 그래프가 나타나는데 이는 리튬이온의 확산과 관련이 있는 Warburg 확산 저항(Zw)을 나타내는 그래프이다[24]. 등가회로 시뮬레이션으로부터 pure LTO의 Rs, Rsei, Rct 값들은 각각 5.5, 30.2, 103.6 Ω (R_{total} = 139.3 Ω), 0.01LTO는 2.1, 6, 9 Ω (R_{total} = 17.1 Ω)으로 계산이 되었다. 나머지 비율에 대한 저항값들은 Table 1에 나타내었다. P123을 첨가하여 합성한 LTO의 경우에 pure LTO보다 작은 저항값을 가지는 것을 볼 수가 있으며, 그 중에서 0.01LTO의 경우가 가장 낮은 저항을 가지는 것을 알 수가 있다. 리튬이온의 확산 계수(D_{Li})는 다음 식 (2)와 식 (3)으로부터 구할 수가 있으며, 관련 그래프를 Fig. 8에 나타내었다.

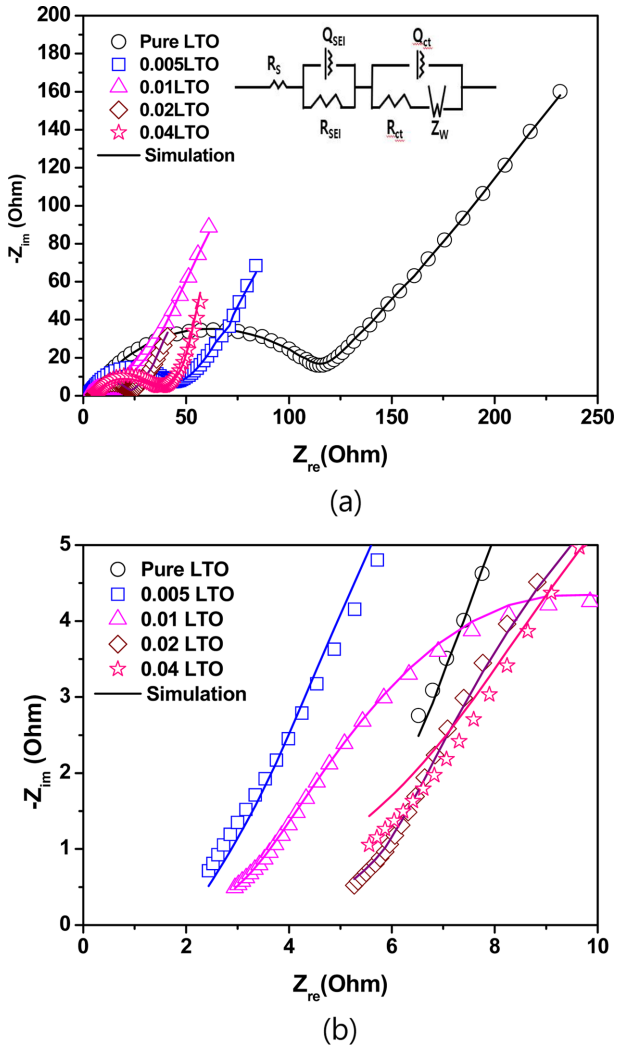

Fig. 7. Nyquist plots of $Li_4Ti_5O_{12}$ samples (a) at frequency range of 0.1~10000 Hz and (b) at high frequency region.

$$Z_{re} = R_s + R_{sei} + R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2} \quad (2)$$

$$D = \frac{(R*T)^2}{2(A*n^2*F^2*C*\sigma)^2} \quad (3)$$

R은 기체상수이고, T는 절대온도이다, A는 전극의 표면적이고, n는 반쪽반응의 산화환원반응이 일어날 때 발생하는 전자의 개수이고, F는 패러데이 상수(96,485 C/mol), C는 리튬이온의 농도, σ는 Warburg factor이다. σ 값은 Warburg 확산저항과 Z_{re}에 관한 그래프로부터 구할 수 있다. pure LTO의 경우 4.0×10^{-14} $cm^2 s^{-1}$, 0.01LTO는 1.2×10^{-12} $cm^2 s^{-1}$ 로 계산이 되었으며 다른 샘플의 값은 Table 1에 정리해 두었다. P123의 영향으로 비표면적이 증가하면서 입자사이즈가 줄어들었다. 이 결과로 리튬의 이동경로가 줄어들었고, 전해

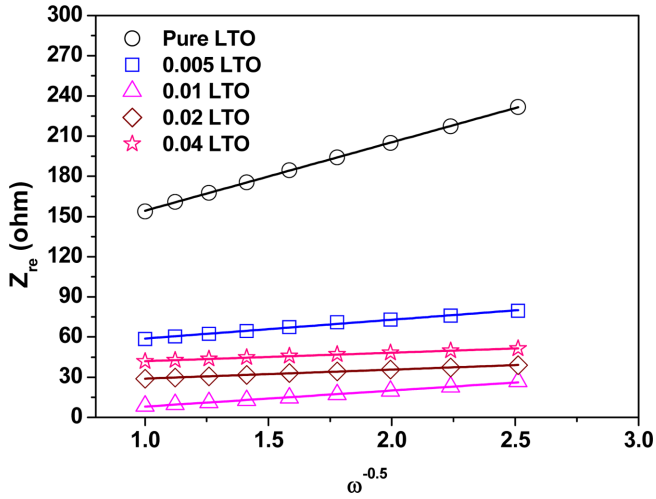

Fig. 8. Z_{re} plots against $\omega^{-0.5}$ at low frequency region of EIS.

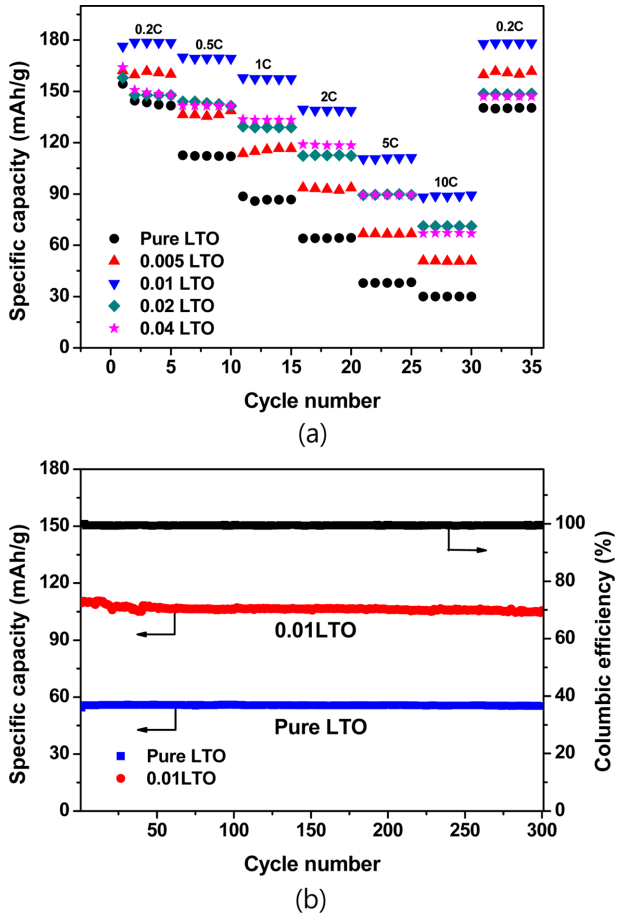

Fig. 9. Cycle test of $Li_4Ti_5O_{12}$ samples; (a) rate performance of $Li_4Ti_5O_{12}$ samples and (b) stability performance of pure LTO and 0.01LTO at 5C.

Table 1. The values of R_c, R_{ct}, R_{sei} of $Li_4Ti_5O_{12}$ anode materials in Fig. 7(a) and (b) after cycle test

Samples	R_s (Ω)	R_{sei} (Ω)	R_{ct} (Ω)	R_{total} (Ω)	D_{Li} (cm^2s^{-1})
pure LTO	5.5	30.2	103.63	139.33	4.0×10^{-14}
0.005LTO	2.03	19.1	30	51.13	5.08×10^{-13}
0.01LTO	2.18	6	9	17.18	1.2×10^{-12}
0.02LTO	3.87	12	11	26.87	2.8×10^{-12}
0.04LTO	1.5	15	27	43.5	2.9×10^{-12}

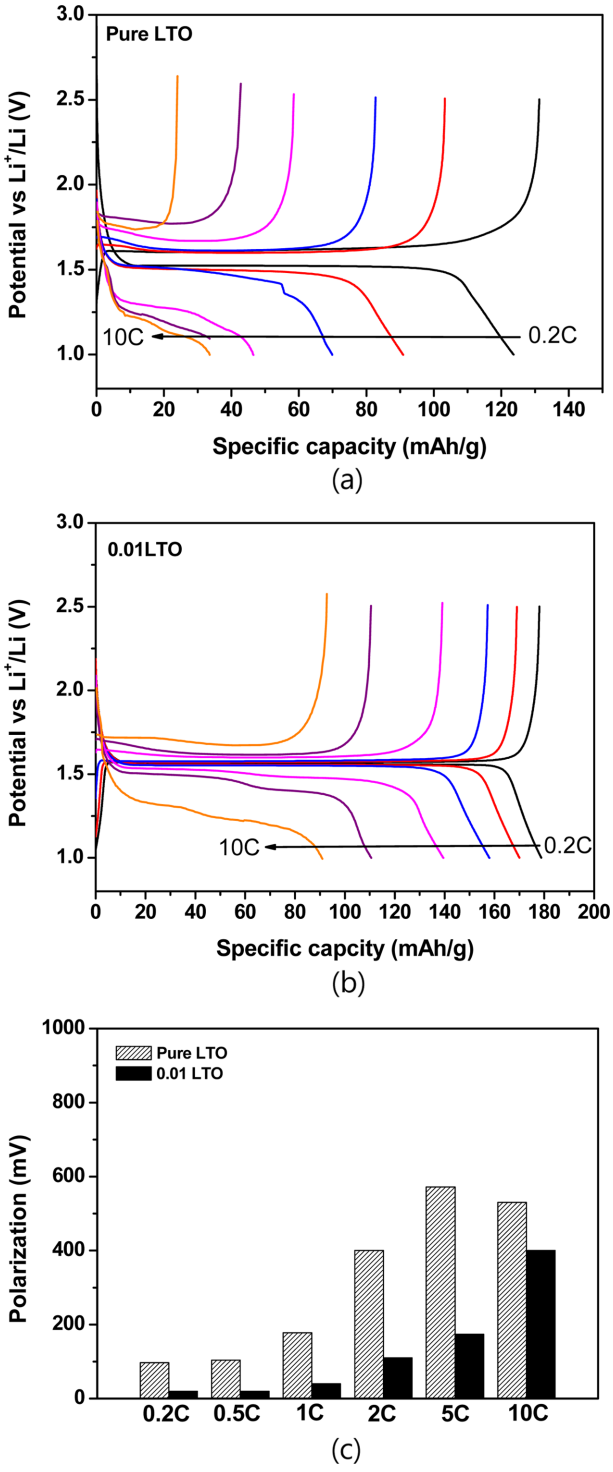

Fig. 10. Charge-discharge profiles of (a) pure LTO and (b) 0.01LTO, (c) Polarization of pure $Li_4Ti_5O_{12}$ and 0.01 $Li_4Ti_5O_{12}$.

질이 $Li_4Ti_5O_{12}$의 내부까지 침투할 수 있기 때문에, Rct값이 줄어들었고, 리튬이온의 확산속도가 개선되는 것을 알 수가 있다[27].

P123 비율에 따른 $Li_4Ti_5O_{12}$들의 사이클 테스트 결과를 Fig. 9에 나타내었다. C-rate 변화에 따른 사이클 테스트는 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 C를 각각 5사이클씩 충전과 방전을 하였고, C-rate 변화는 $Li_4Ti_5O_{12}$의 이론용량인 175 mAh/g을 1 C로 하여 1.0~2.5 V의 작동전압에서 진행하였다. Fig. 9(a)에서 알 수 있듯이, pure LTO에 비해서 P123을 첨가한 $Li_4Ti_5O_{12}$들의 C-rate의 변화에 따른 용량유지력이 향상되었음을 알 수가 있으며, 0.01LTO의 경우에 가장 높은 용량과 용량유지력을 보여주고 있다.

또한 충방전속도를 5 C로 설정하고 300 사이클 동안 LTO의 안정성 테스트 결과 pure LTO의 경우 약 55 mAh/g 정도를 유지하는 반면, 0.01LTO는 약 110 mAh/g의 용량을 유지하고 있는 것을 볼 수가 있다. 율속 테스트와 안정성 테스트 실험결과에서 같은 5C에서의 용량이 차이가 나는 결과를 보이는데, Hou등[10]의 연구결과에서도 이러한 결과를 보이는 것으로 보고되었다. Fig. 10은 pure LTO와 0.01LTO의 전압에 따른 충방전곡선과 분극을 나타낸 결과이다. Fig. 10에서 볼 수 있듯이 1.55 V 부근에서 평탄구간이 있으며, 이는 Fig. 6의 CV 결과에서도 알 수 있는 부분이다. C-rate에 따른 분극 값은 Fig. 10(c)에 나타내었고, pure LTO는 0.2 C에서 96.7 mV, 0.5 C에서 104 mV, 1 C에서 178 mV, 2 C에서 400 mV, 5 C에서 572 mV, 10 C에서 530 mV의 분극이 측정이 되었고, 0.01 LTO는 0.2 C에서 20 mV, 0.5 C에서 20 mV, 1 C에서 40 mV, 2 C에서 110 mV, 5 C에서 174 mV, 10 C에서 400 mV의 분극이 측정되었다. 분극이 작으면 $Li_4Ti_5O_{12}$ 내부로 리튬이온의 확산이 잘 된다는 것을 의미하며, 기공의 분포와 비표면적이 가장 넓은 0.01LTO에서 가장 작은 분극을 보였다. 전극내 저항 또한 가장 낮게 측정되었으며, 기공구조로 인하여 리튬이온의 확산이 개선이 되었음을 알 수 있다[28].

4. 결 론

본 연구는 전기전도도가 낮은 $Li_4Ti_5O_{12}$의 단점을 보완하고자, P123을 첨가하였고, P123의 비율에 따른 효과를 살펴보았다. P123의 첨가로 인하여 입자사이즈의 변화가 있었고 Scherrer equation에 의하면 pure LTO의 경우 100.7 nm인 반면 P123을 첨가한 경우 85~89 nm로 줄어들었으며, 비표면적과 기공의 분포 또한 향상되었다. 특히 P123/Ti의 비율이 0.01 mol 일 때 가장 우수한 물리적 특성을 보였으며 이때 비표면적은 3.19 m^2/g이었고, 기공이 가장 많이 발달하였다. 전기화학적 특성 또한 향상되었는데, 임피던스 테스트 결과에서도 알 수 있었듯이, 기공이 분포하고 있을 때 저항값이 매우 줄어들었으며, 이 결과로 리튬이온의 확산능력이 향상되었음을 확인할 수 있었다. 그 결과로, 용량유지력에서도 우수한 용량특성을 나타냈고, 낮은 C-rate 에서부터 높은 C-rate까지 용량이 높게 유지되었으며, 5 C에서의 안정성 또한 매우 우수하게 측정이 되었다. 따라서 전기전도도가 매우 낮은 $Li_4Ti_5O_{12}$의 특성을 기공구조를 도입함으로써 보완할 수 있었다.

감 사

이 논문은 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. NRF-2017R1D1A3B03028060).

References

1. Ji, L., Lin, Z., Alcoutlabi, M. and Zhang, X., "Recent Developments in Nanostructured Anode Materials for Rechargeable Lithium-ion Batteries," *Energ. Environ. Sci.*, **4**(8), 2682-2699(2011).
2. Etacheri, V., Marom, R., Elazari, R., Salitra, G. and Aurbach, D., "Challenges in the Development of Advanced Li-ion Batteries: a

Review," *Energ. Environ. Sci*., **4**(9), 3243-3262(2011).
3. Park, C. M., Kim, J. H., Kim, H. S. and Sohn, H. J., "Li-alloy Based Anode Materials for Li Secondary Batteries," *Chem. Soc. Rev*., **39**(8), 3115-3141(2010).
4. Zhu, G. N., Wang, Y. G. and Xia, Y. Y., "Ti-based Compounds as Anode Materials for Li-ion Batteries," *Energ. Environ. Sci*., **5**(5), 6652-6667(2012).
5. Shi, Y., Wen, L., Li, F. and Cheng, H. M., "Nanosized $Li_4Ti_5O_{12}$/Graphene Hybrid Materials with Low Polarization for High Rate Lithium Ion Batteries," *J. Power Sources*, **196**(20), 8610-8617(2011).
6. Kim, J. W., Lee, K. E., Kim, K. H., Wi, S. G., Lee, S. H., Nam, S. H., Kim, C. J., Kim, S. O. and Park, B. W., "Single-layer Graphene-wrapped $Li_4Ti_5O_{12}$ Anode with Superior Lithium Storage Capability," *Carbon*, **114**, 275-283(2018).
7. Zou, H., Liang, X., Feng, X., Xiang, H., "Chromium-modified $Li_4Ti_5O_{12}$ with a Synergistic Effect of Bulk Doping, Surface Coating, and Size Reducing," *ACS Appl. Mater. Inter*., **8**(33), 21407-21416(2016).
8. Zhang, P., Huang, Y., Jia, W., Cai, Y., Wang, X., Guo, Y., Jia, D., Sun, Z. and Guo, Z., "Improved Rate Capability and Cycling Stability of Novel Terbium-doped Lithium Titanate for Lithium-ion Batteries," *Electrochimi. Acta*, **210**, 935-941(2016).
9. Katelen, H., Tuncer, M., Tu, S., Repp, S., Gocmez, H., Thomann, R., Weber, S. and Erdem, E., "Mn-substituted Spinel $Li_4Ti_5O_{12}$ Materials Studied by Multifrequency EPR Spectroscopy," *J. Mater. Chem. A*, **1**(34), 9973-9982(2013).
10. Hou, L., Qin, X., Gao, X., Guo, T., Li, X. and Li, J., "Zr-doped $Li_4Ti_5O_{12}$ Anode Materials with High Specific Capacity for Lithium-ion Batteries," *J. Alloy. Comp*., **774**, 38-45(2019).
11. Wang, W., Wang, H., Wang, S., Hu, Y., Tian, Q. and Jiao, S., "Ru-doped $Li_4Ti_5O_{12}$ Anode Materials for High Rate Lithium-ion Batteries," *J. Power Sources*, **228**, 244-249(2013).
12. Jiang, C., Ichihara, M., Honma, I. and Zhou, H., "Effect of Particle Dispersion on High Rate Performance of Nano-sized $Li_4Ti_5O_{12}$ Anode," *Electrochim. Acta*, **52**(23), 6470-6475(2007).
13. Kim, D. H., Ahn, Y. S. and Kim, J., "Polyol-mediated Synthesis of $Li_4Ti_5O_{12}$ Nanoparticle and Its Electrochemical Properties," *Electrochem. Commun*., **7**(12), 1340-1344(2005).
14. Chen, J., Yang, L., Fang, S., Hirano, S. and Tachibana, K., "Synthesis of Hierarchical Mesoporous Nest-like $Li_4Ti_5O_{12}$ for High-rate Lithium Ion Batteries," *J. Power Sources*, **200**, 59-66(2012).
15. Marien, C. B. D., Marchal, C., Koch, A., Robert, D. and Drogui, P., "Sol-gel Synthesis of TiO_2 Nanoparticle's Morphology and Photo Catalytic Degradation of Paraquat," *Environ. Sci. Pollut. R*., **24**(14), 12582-12588(2017).
16. Baek, G. Y., Jeong, S. M., Na, B. K., "Synthesis and Electrochemical Characteristics of Carbon Coated SiOx/ZnO Composites by Sol-gel Method," *Clean Technol*., **22**(4), 308-315(2016).
17. Othman, Z., "A Review : Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials, Materials," **5**(12), 2874-2902(2012).
18. Zhao, S., Sheng, X., Zhou, Y., He, M., Fu, X. and Zhang, Y., "Facile One-step Synthesis of Micro/mesoporous Material with Ordered Bimodal Mesopores Templated by Protic Ionic Liquid as a Heterogeneous Catalyst Support for Alkylation," *J. Porous Mat.*, **22**(6), 1407-1416(2015).
19. Shen, L., Zhang, X., Uchaker, E., Yuan, C. and Cao, G., "$Li_4Ti_5O_{12}$ Nanoparticles Embedded in a Mesoporous Carbon Matrix as a Superior Anode Material for High Rate Lithium Ion Batteries," *Adv. Engergy Mater.*, **2**(6), 691-698(2012).
20. Nithya, V. D., Sharmila, S., Vediappan, K., Lee, C. W., Vasylechko, L. and R. K. Selvan, "Electrical and Electrochemical Properties of Molten-salt-synthesized 0.05 mol Zr- and Si-doped $Li_4Ti_5O_{12}$ Microcrystals," *J. Appl. Electrochem*., **44**(5), 647-654(2014).
21. Tang, Y. F., Yang, L., Qiu, Z. and Huang, J. S., "Preparation and Electrochemical Lithium Storage of Flower-like Spinel $Li_4Ti_5O_{12}$ Consisting of Nanosheets," *Electrochem. Commun*., **10**(10), 1513-1516(2008).
22. Zhang, C., Zhang, Y., Wang, J., Wang, D., He, D. and Xia, Y., "$Li_4Ti_5O_{12}$ Prepared by a Modified Citric Acid Sol-gel Method for Lithium Ion Battery," *J. Power Sources*, **236**, 118-125(2013).
23. Cohn, G., Eichel, R. A. and Eli, T. E., "New Insight Into the Discharge Mechanism of Silicon-air Batteries Using Electrochemical Impedance Spectroscopy," *Phys. Chem. Chem. Phys*., **15**(9), 3256-3263(2013).
24. He, Y. B., Liu, M., Huang, Z. D., Zhang, B., Yu, Y., Li, B., Kang, F. and Kim, J. K., "Effect of Solid Electrolyte Interface (SEI) Film on Cyclic Performance of $Li_4Ti_5O_{12}$ Anodes for Li Ion Batteries," *J. Power Sources*, **239**, 269-276(2013).
25. Lu, G., Liu, J., Huang, W., Wang, X. and Wang, F., "Boosting the Electrochemical Performance of $Li_4Ti_5O_{12}$ Through Nitrogen-doped Carbon Coating," *Appl. Organomet. Chem.*, **33**(7), e4957(2019).
26. Reddy, M. V., Madhavi, S., Rao, G. V. S. and Chowdari, B. V. R., "Metal Oxyfluorides $TiOF_2$ and NbO_2F as Anodes for Li-ion Batteries," *J. Power Sources*, **162**(2), 1312-1321(2006).
27. Sun, L., Wang, J., Jiang, K. and Fan, S., "Mesoporous $Li_4Ti_5O_{12}$ Nanoclusters as High Performance Negative Electrodes for Lithium Ion Batteries," *J. Power Sources*, **248**, 265-272(2014).
28. Zhang, Z., Cao, L., Huang, J., Wang, D., Wu, J. and Cai, Y., "Hydrothermal Synthesis of $Li_4T_{i5}O_{12}$ Microsphere with High Capacity as Anode Material for Lithium Ion Batteries," *Ceram. Int*., **39**(3), 2695-2698(2013).