

## PVC를 원료로 탄소코팅한 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 합성 및 전기화학적 특성

현시철, 나병기\*

충북대학교 화학공학과  
충북 청주시 서원구 충대로 1

(2017년 12월 8일 접수; 2018년 2월 27일 수정본 접수; 2018년 2월 28일 채택)

## Synthesis and Electrochemical Properties of Carbon Coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ using PVC

Si-Cheol Hyun, and Byung-Ki Na \*

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University  
1 Chungdae-ro, Seowon-gu, Cheongju, Chungbuk 28644, Korea

(Received for review December 8, 2017; Revision received February 27, 2018; Accepted February 28, 2018)

### 요 약

리튬이온전지의 음극활물질로 사용되는  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 건식 볼밀법으로 합성하였고,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 전기화학적 특성을 향상시키기 위하여 탄소소재인 polyvinyl chloride (PVC)를 첨가하였다. PVC는  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 합성하고 난 후에 첨가하였을 때 스피넬 구조를 갖는 물질이 잘 합성되었음을 X-ray diffraction (XRD) 실험으로 확인하였다. 합성하기 전에 탄소재를 첨가하여 열처리 한 경우에는 탄소재가 미량 첨가되더라도 다른 결정구조의 물질이 합성되는 것을 확인할 수 있었다. 탄소재를 첨가하지 않은  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 경우 전기전도도 값이 약  $10 \mu\text{S m}^{-1}$ 으로 부도체에 가까운 매우 작은 값을 보였다. 탄소를 첨가함에 따라서 전기전도도가 크게 향상되었으며, 압력을 증가시킬 경우에 최대 10,000배 이상 증가되었다. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) 분석결과 탄소를 첨가할 경우 저항에 해당하는 반원의 크기가 감소하였으며, 이는 전극내의 저항이 감소하였음을 보여준다. Cyclic voltammetry (CV) 분석에 의하면 탄소를 첨가할 경우에 산화피크와 환원피크의 전위차가 줄어들었으며, 이는 리튬이온의 삽입과 탈리의 속도가 증가하였음을 의미한다. PVC를 9.5 wt% 첨가한 물질의 경우, 0.2 C-rate에서  $180 \text{ mA h g}^{-1}$ , 0.5 C-rate에서  $165 \text{ mA h g}^{-1}$ , 5C-rate에서  $95.8 \text{ mA h g}^{-1}$ 의 용량을 나타냄으로써 우수한 출력 특성을 보여주었다.

**주제어** : 리튬이차전지, 음극활물질,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , 탄소코팅

**Abstract** : In this study,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode materials for lithium ion battery were synthesized by dry ball-mill method. Polyvinyl chloride (PVC) as a carbon source was added to improve electrochemical properties. When the PVC was added after  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  formation, the spinel structure was well synthesized and it was confirmed by X-ray diffraction (XRD) experiments. When the carbon material was added before the synthesis and the heat treatment was performed, it was confirmed that a material having a different crystal structure was synthesized even when a small amount of carbon material was added. In the case of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  without the carbon material, the electrical conductivity value was about  $10 \mu\text{S m}^{-1}$ , which was very small and similar to that of the nonconductor. As the carbon was added, the electrical conductivity was greatly improved and increased up to 10,000 times. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analysis showed that the size of semicircle corresponding to the resistance decreased with the carbon addition. This indicates that the resistance inside the electrode is reduced. According to the Cyclic voltammetry (CV) analysis, the potential difference between the oxidation peak and the reduction peak was reduced with carbon addition. This means that the rate of lithium ion insertion and deinsertion was increased.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  with 9.5 wt% PVC added sample showed the best properties in rate capabilities of  $180 \text{ mA h g}^{-1}$  at 0.2 C-rate,  $165 \text{ mA h g}^{-1}$  at 0.5 C-rate, and  $95.8 \text{ mA h g}^{-1}$  at 5 C-rate.

**Keywords** : Lithium secondary batteries, Anode materials,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , Carbon coating

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: nabk@chungbuk.ac.kr; Tel: +82-43-261-2373; Fax: +82-43-269-2370

doi: 10.7464/ksct.2018.24.1.077 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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.

## 1. 서론

기존에 상용화 되어있는 흑연 음극의 경우 충·방전시 최대 10%의 부피 변화를 보이는 반면에  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 경우 1%의 부피변화만을 보일 뿐만 아니라 일반적으로 전해질의 환원전위인 0.8 V보다 높은 전압인 1.55 V (verse  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )에서 평탄전위를 보이므로 solid electrolyte interface (SEI)층이 형성되지 않아서 초기 충·방전시 SEI층의 형성으로 인해 발생하는 용량손실을 방지 할 수 있다. 이러한 장점들로 리튬이온전지의 수명특성과 안정성을 향상 시킬 수 있다[1].

그러나 이러한 장점에도 불구하고 낮은 전기전도성( $10^{-13} \text{ S cm}^{-1}$ )으로 인한 충방전속도의 저하와 낮은 리튬이온 확산계수( $10^{-9} \sim 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )와 같은 단점들로 인하여 electric vehicles (EVs)나 hybride electric vehicles (HEVs)와 같은 대용량 저장 시스템을 필요로 하는 분야에 적용하는 데에 어려움이 있다 [2]. 이러한  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 문제점을 해결하기 위하여 전기 전도성을 향상시킬 수 있는 여러 가지 방법들이 연구되어져 왔다. 입자 크기를 줄임으로써 리튬 이온의 확산 거리를 줄이고 반응표면적을 늘리는 방법으로 이는 리튬이온의 삽입 속도를 향상시킨다[3-6]. 표면 개질법으로써 산화물이나 탄소소재, 고분자나 기타 전도성이 있는 물질로 코팅을 하거나 도핑을 하여 벌크 전자 전도성을 향상 시킨다[7-9].

본 연구에서는 건식 볼밀법을 사용하여  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 합성하였고,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 단점인 낮은 전기 전도성을 개선하고자 전도성의 탄소소재로써 polyvinyl chloride (PVC)를 사용하여 표면을 개질하고자 하였다. 이때, PVC를 단순히 첨가하는 것이 아니라 열처리 과정을 통하여 PVC가 탄화가 되도록 하였다. PVC는 500 °C 이상에서부터 탄화가 되기 시작하며, PVC 분말은 불활성 기체 분위기, 열처리 온도는 약 1000 °C 부근 그리고 아주 낮은 점도의 액상에서 균일한 탄소질 층으로 코팅이 된다. PVC를 900 °C에서 열처리를 하였을 때, 가장 높은 쿨롱효율과 가장 낮은 비가역 용량을 보였으므로 불활성 기체인 Ar분위기하에서 열처리 온도는 900 °C 그리고 승온속도는  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 으로 설정하였다[10].

## 2. 실험

### 2.1. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 활물질의 제조

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 합성 후 PVC 첨가한 시료의 제조를 위하여,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 원료물질로  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Alfa Aesar, 99%),  $\text{TiO}_2$  (Alfa Aesar, 99%, anatase)를 사용하였다. 전도성을 향상시키기 위한 탄소소재로써 PVC를 사용하였다. 합성방법은 Figure 1(a)와 같은 순서로 진행하였다. 먼저,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 와  $\text{TiO}_2$  그리고 볼밀을 5 : 1 무게비로 함께 넣고 500 rpm에서 30분 동안 혼합시켰다.

시료의 열처리를 위해 튜브퍼니스를 사용하였으며 Ar 분위기에서 열처리를 진행하였다. 열처리의 목적은 리튬 이온의 원활한 삽입/탈리가 가능하도록 혼합물질의 합성과 구조적 특성의 변화를 주기 위한 것이다. 열처리는 승온속도  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ,

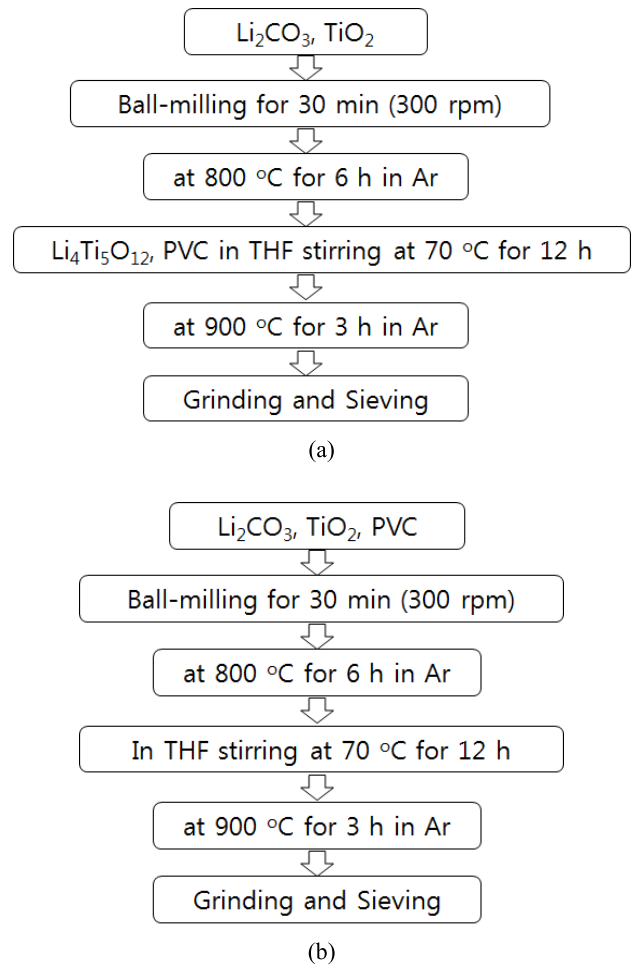


Figure 1. Preparation of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$  composite.

Table 1. Carbon compositions of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$

| $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} : \text{PVC}$ | $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} : \text{C}$ |      |
|--|--|------|
| 1:1  | 1:2  | 5    |
| 1:2  | 1:4  | 9.5  |
| 1:4  | 1:8  | 17.3 |
| 1:8  | 1:16   | 29.5 |

800 °C에서 6시간 Ar 분위기에서 진행하였다. 열처리 중에 리튬이 휘발되는 것을 막기 위해 리튬을 화학양론비보다 소량 더 첨가하였다.

그 후, 파우더 형태의  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 PVC와 함께 tetrahydrofuran (THF)에 넣고 70 °C에서 THF가 완전히 증발할 때까지 약 12 시간 동안 교반을 하였다. 그리고 나서 얻어진 말랑말랑한 형태의 시료를 약 2~3 cm 크기로 잘라 탄소 코팅을 위하여 다시 한 번 열처리를 하였다. 열처리는 승온속도  $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 로 900 °C까지 올린 후, 3시간 동안 Ar 분위기에서 진행하였다.

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 합성 전 PVC 첨가한 시료의 제조를 위하여, 위와 동일한 원료물질과 화학양론적 조성비를 사용하였으며, 합성방법은 Figure 1(b)에 나타내었다.

## 2.2. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 전극 제조 및 전지 조립

전기화학적 특성을 측정하기 위한 음극제조를 위하여, 활물질  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , 활물질의 전도성을 향상시키기 위한 도전제로 super-P, 결합제인 Polyvinylidene Fluoride (PVDF) [in 1-Methyl-2-Pyrrolinone (NMP) 8%]를 85 : 10 : 5 wt% 비율로 유발기를 이용하여 혼합하였다. 또한 점도를 조절하기 위해 소량의 NMP를 첨가하였다. 이 과정에서 얻어진 슬러리를 집전체의 역할을 하는 구리호일 위에 150  $\mu\text{m}$ 의 닥터블레이드를 이용하여 필름형태로 도포하였다. 필름형태의 음극 활물질을 80  $^{\circ}\text{C}$  건조기에서 2시간 건조 후, 에너지 밀도를 높이기 위해서 전극 두께가 약 70% 정도가 되도록 압착하였다. 압착된 전극은 120  $^{\circ}\text{C}$  진공건조기에서 24시간 동안 건조하였다.

전지 조립은 리튬 금속과 공기 중 수분과의 반응으로 인한 발화 위험성을 고려하여, Ar 기체가 채워진 글러브 박스에서 진행되었다. 전지는 코인 타입의 CR2032로 제작을 하였으며, 상대 전극으로는 구리 메쉬에 접합시킨 리튬 금속(99.9%)을 사용하였다. 분리막으로는 polyethylene (PE) (W-scope COD 20A)를 사용하였고, 전해질로는 1M  $\text{LiPF}_6$  염이 용해된 ethylene carbonate (EC), ethyl methyl carbonate (EMC)가 3 : 7의 부피비로 구성되어 있는 혼합액을 사용하였다. 전지 조립은 코인 타입인 CR2032를 사용하였다.

## 2.3. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 분석방법

온도에 따른  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  형태 조성 정도와 리튬이 손실되는 온도 범위를 알아보고, 온도에 따른 물질의 무게 변화를 측정하였다. 측정을 위하여 thermo gravimetric analysis (TGA) (TA Instruments, SDT-2960)을 실시하고 결과를 토대로 기본적인 열처리 온도조건을 결정하였으며, 110  $\text{mL min}^{-1}$ 의 기체흐름속도와 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 의 승온속도로 분석하였다.

합성된 시료의 결정형상에 따른 구조를 알아보기 위해 X-ray diffraction (XRD) (Bruker, D5005)을 이용해 주사범위는 20 ~ 80 $^{\circ}$ (2 $\theta$ ), 스텝은 0.02 $^{\circ}$ , 스텝시간은 2초의 조건으로 분석하였다.  $\text{CuK}\alpha$ 를 사용해 분석하였으며 가속 전압은 40 kV, 전류는 40 mA, 25  $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 시행되었다. X선 회절 분석을 통해 스피넬 구조  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 합성 여부를 알아보았고, 카본 첨가에 따른  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 구조를 관찰하였다.

Scanning electron microscopy (SEM) (Hitachi, S-2500C)을 이용하여 시료의 입자크기와 표면 상태 등을 관찰하였으며, 합성된 물질의 실험 방법이나 조성에 따른 표면의 변화를 관찰하였다.

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 에 탄소재를 첨가한 후, 전기전도도의 변화를 알아보기 위하여 분체저항 측정 장치(HAN TECH Co., HPRM-M20)를 사용하였으며, 측정 압력은 26, 52, 77, 103, 129, 155, 181, 206, 232, 258 MPa에서 실시하였다.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) (AutoLAB, PGSTAT 302N)를 사용하여 임피던스를 측정하였으며, 측정 전압은 1.55 V에서 이루어졌다. 가장 높은 주파수에서 나오는 임피던스는  $R_s$ 로 전해질에 의한 영향이 가장 크다. 반원은 전기화학적 반응에 의한 저항과 전극의 이중층용량에 의한 것이

다. 또한, 저주파수에서 나오는 비스듬한 직선은 Warburg 임피던스로 리튬이온의 확산 때문이라고 알려져 있다[11].

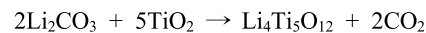
리튬 이차전지에 사용되는 전극의 경우, 전극 반응이 화학적 확산에 의존하므로 전극의 반응이 반응 속도론적으로 빠르지 못하므로 정전류 충·방전 시험법을 사용하여서는 충분한 반응의 종료를 기대할 수 없고, 적은 양의 전류를 인가하므로 얻어지는 충·방전 곡선에 대해서도 전극의 전이구간 등을 세밀하게 나타낼 수 없는 단점이 있으므로 그 대안으로 cyclic voltammetry (CV) (WonA Tech., WBCS3000L)가 사용되었으며[12], 1.0 ~ 2.5 V의 범위에서 0.2  $\text{mV s}^{-1}$ 의 주사속도로 측정하였다.

제작된 전지의 충·방전 용량, 출력특성 및 수명특성을 분석하기 위하여 충방전기(Maccor, Series 4000)를 사용하여 1.0 ~ 2.5 V범위로 0.2, 0.5, 1, 2, 5 C-rate의 출력으로 분석을 실시하였다.

## 3. 실험 결과

### 3.1. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 TGA 분석

Figure 2에서 TGA를 이용하여 원료물질이  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  형태를 갖추는 온도와 리튬의 손실이 발생하는 온도 범위에 대해 확인하고, 기본적인 열처리 온도조건을 설정하였다. 이때의 실험조건은 Ar 분위기에서 기체 흐름속도를 110  $\text{mL min}^{-1}$ 으로 하고, 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 의 승온속도로 하여 1000  $^{\circ}\text{C}$ 까지 가열하였다. 분석결과 약 400 ~ 700  $^{\circ}\text{C}$ 까지 14%의 무게변화가 일어났다. 이는  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 380 ~ 620  $^{\circ}\text{C}$ 에서 분해반응에 의해 소모되는 것과  $\text{CO}_2$ 가 발생함에 따른 손실이며 관련된 식은 다음과 같다[13-14].



따라서 무게 손실이 완전히 끝나는 지점인 800  $^{\circ}\text{C}$ 를 열처리 온도로 설정하였다.

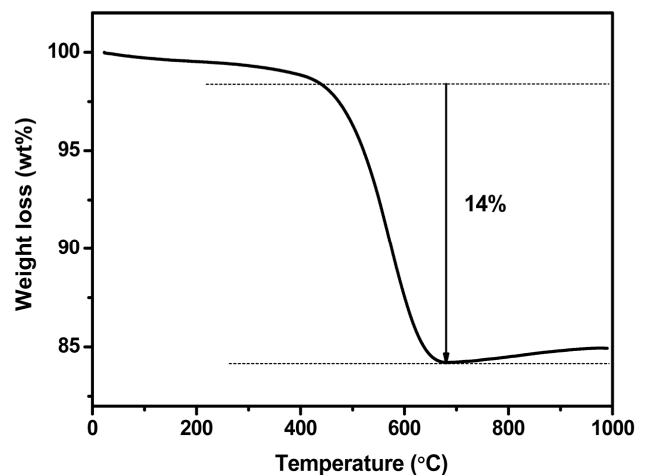


Figure 2. TGA curve of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

### 3.2. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 XRD 분석

Figure 3에서는 XRD 를 이용하여  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 합성 전·후에 탄소를 첨가한 시료의 구조적인 변화를 알아보았다.  $0.6^\circ \text{ min}^{-1}$ 의 주사속도로  $2\theta = 10 \sim 80^\circ$  범위에서 측정하였다.  $2\theta$ 값이  $18.4^\circ$ ,  $35.6^\circ$ ,  $43.3^\circ$ ,  $57.3^\circ$ ,  $62.9^\circ$ ,  $66.1^\circ$ 에서 스피넬 구조의  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  피크(JCPDS No. 49-0207)를 나타낸다[15]. Figure 3(a)에서는  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 합성하고 난 후에 탄소재를 첨가한 시료인데, 탄소재의 첨가 비율이 5 wt%와 9.5 wt%인 경우에는 그 구조를 유지하고 있는 것으로 보아 결정성장에는 영향을 미치지 않은 것으로 보인다. 그러나 비율이 17.3 wt%와 29.5 wt%로 많아짐에 따라 전혀 다른 상으로 바뀌는 것을 확인할 수 있다. Figure 3(b)에서는  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 합성하기 전에 탄소재를 첨가한 시료인데 Figure 3(a)에서와는 달리 탄소재의 비율이 적음에도  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 가 아닌 다른 상으로 합성이 된 것을 알 수

있다. Figure 3(a)에서 탄소재의 비율이 5 wt%, 9.5 wt%인 경우에 카본의 피크는 관찰되지 않는데 이는 탄소재가 첨가되는 양이 적어서 관찰되지 않는 것으로 보인다.

### 3.3. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 SEM과 EDS 분석

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 와 카본이 첨가된 시료의 결정학적 형태를 관찰하기 위하여 SEM을 이용하였다. 시료는 모두 50000배의 비율을 사용하여 관찰하였다. Figure 4(a)에서  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 입자크기는 약 200~300 nm 정도이며 그 특유의 입자 모양이 관찰이 된다[16]. Figure 4(b)의 경우에는 XRD 결과에서와 마찬가지로  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 특징을 보이고 있다. Figure 4(c)의 경우에는  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 보다 입자가 좀 더 뭉쳐있고 둥근 형태를 띠고 있으며, 입자 크기는 300 nm 이상이고 표면에 카본으로 추정되는 조그만 입자들이 붙어 있는 것을 확인할 수 있다[17]. Figure 4(b)에서 이러한

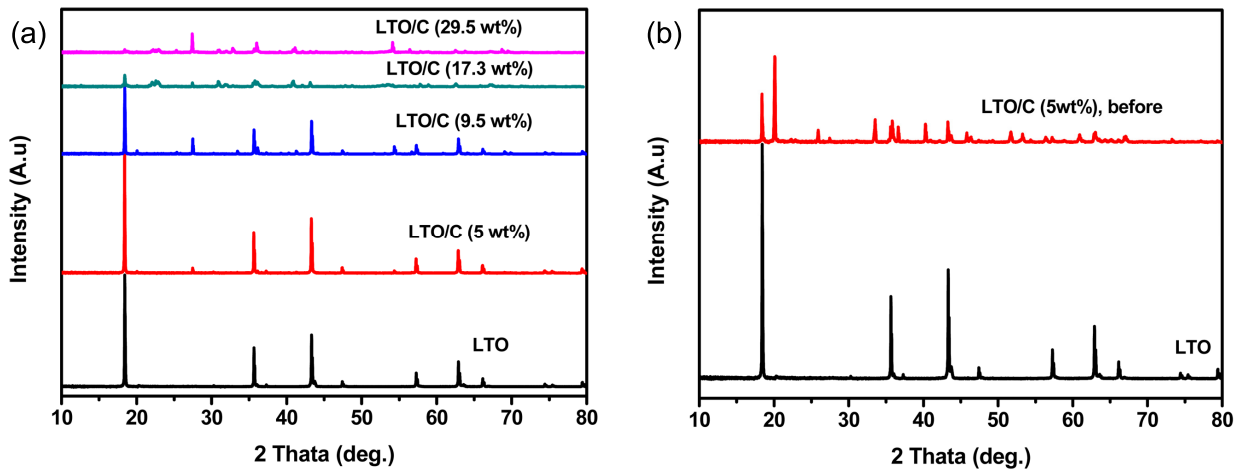


Figure 3. XRD patterns of LTO, (a) carbon added after synthesise, (b) carbon added before synthesise.

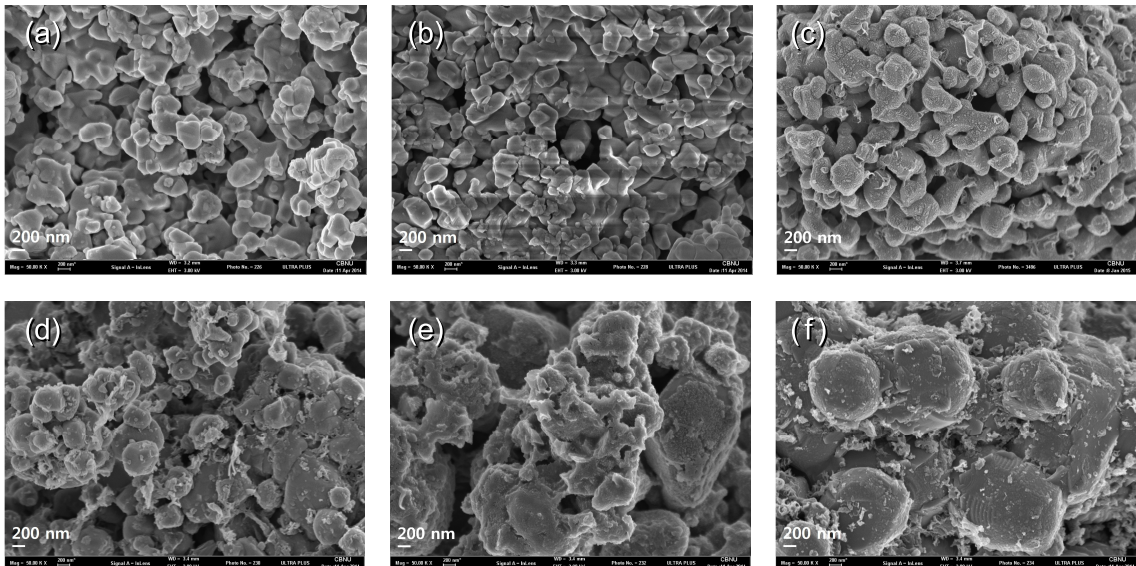


Figure 4. SEM images of (a) LTO, (b) LTO/C (5 wt%), (c) LTO/C (9.5 wt%), (d) LTO/C (17.3 wt%), (e) LTO/C (29.5 wt%), (f) carbon added before synthesise LTO\_C (5 wt%).



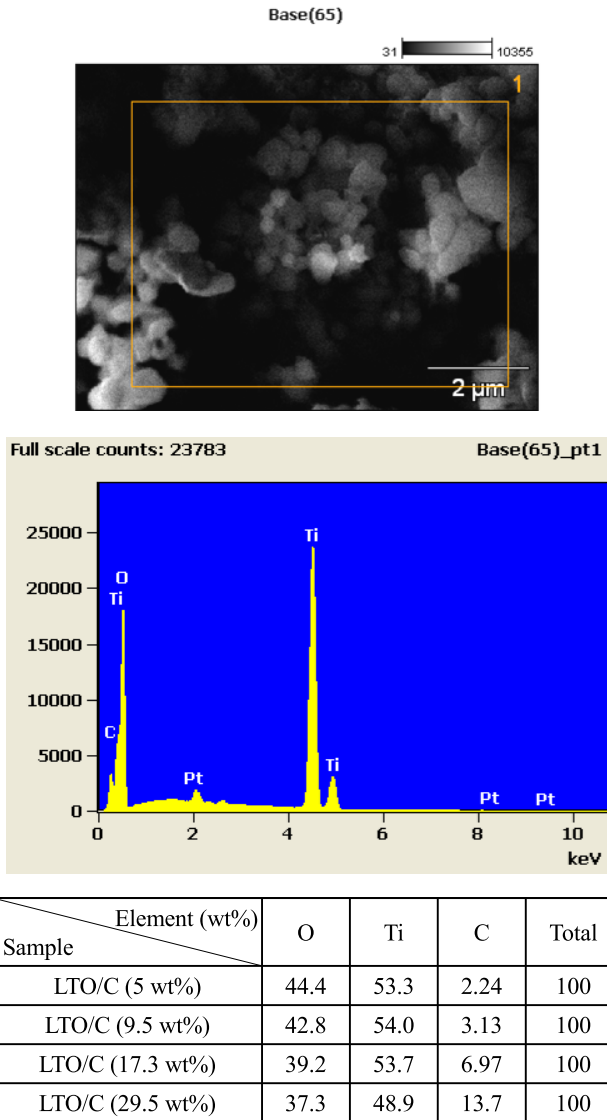


Figure 5. EDS analysis of LTO/C (5 wt%), LTO/C (9.5 wt%), LTO/C (17.3 wt%), LTO/C (29.5 wt%).

입자들이 확인되지 않는 것은 첨가한 탄소재의 양이 소량이어 관찰되지 않은 것으로 보인다. Figure 4(e)와 (f)에서는 XRD 결과에서처럼  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 가 아닌 전혀 다른 상을 가지고 있다.

Figure 5에서는 카본의 존재 여부 및 함량을 알아보기 위하여 energy dispersive spectroscopy (EDS) 분석을 한 것이다. 그림에서 Pt로 표시되는 원소는 분석을 할 때에 Pt 피복을 하여 검출된 것으로 시료분석에 영향을 미치지 않는다. 각각의 카본의 함량을 보면 이론상으로 넣어준 양보다 적은 것을 볼 수 있는데, 이는 EDS의 특성상 전체가 아닌 국부적인 곳을 관찰하기 때문이거나 또는 열처리를 하는 과정에서 손실이 있는 것으로 판단이 된다.

### 3.4. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 전기전도도 측정

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 에 탄소재를 첨가 한 후, 전기전도도가 얼마나 증가하는지 알아보기 위하여 분체저항 측정 장치를 이용하여

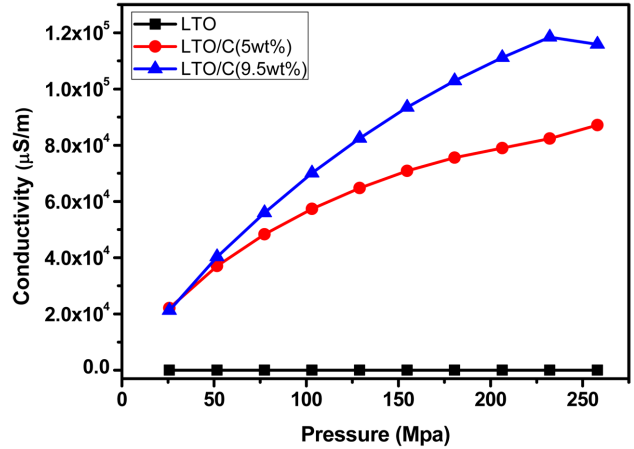


Figure 6. Electrical conductivity of LTO, LTO/C (5 wt%) and LTO/C (9.5 wt%).

전기전도도 테스트를 진행하였다. Figure 6에서 보듯이 압력은 각각 26, 52, 77, 103, 129, 155, 181, 206, 232, 258 MPa에서 그에 따른 분체저항을 측정한 후 이를 전기전도도로 환산하였다. 분석은 탄소재 첨가 후에도 스피넬 구조의  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  상을 유지하고 있는 시료만 가지고 진행하였다.

탄소재를 첨가하지 않은  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 경우 전기전도도 값이 약  $10 \mu\text{S m}^{-1}$ 으로 부도체에 가까운 매우 작은 값을 보였으나, 탄소재를 첨가한 시료의 경우 첨가한 탄소재의 양이 많을수록 전기전도도가 더 증가하는 양상을 보였고, 최소 약  $20000 \mu\text{S m}^{-1}$ 의 전도도를 보이며 압력을 증가할 경우에 최대 약  $120000 \mu\text{S m}^{-1}$ 의 값을 보였다. 이로써 탄소재를 첨가함으로써 전기전도도가 10,000배 이상 크게 향상 된다는 것을 확인할 수 있었다.

### 3.5. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 전기화학적 특성

Figure 7은 탄소재를 첨가한  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  및 원래  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 에

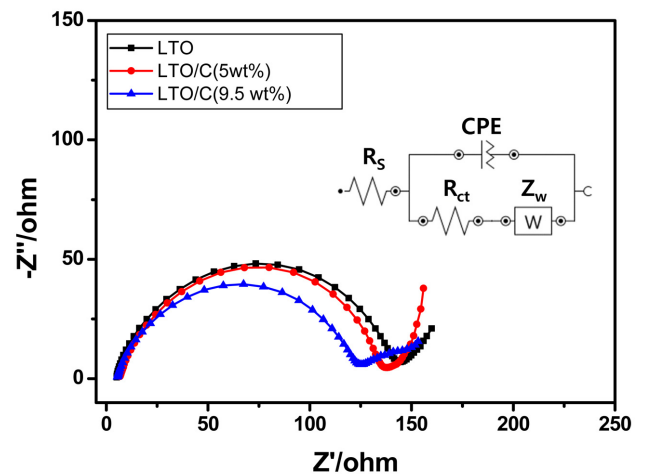


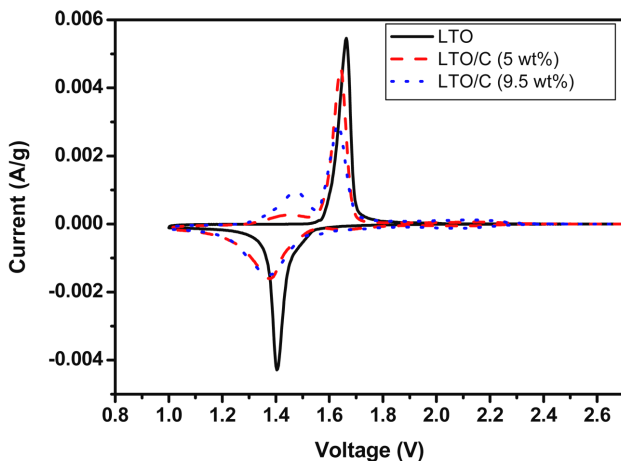
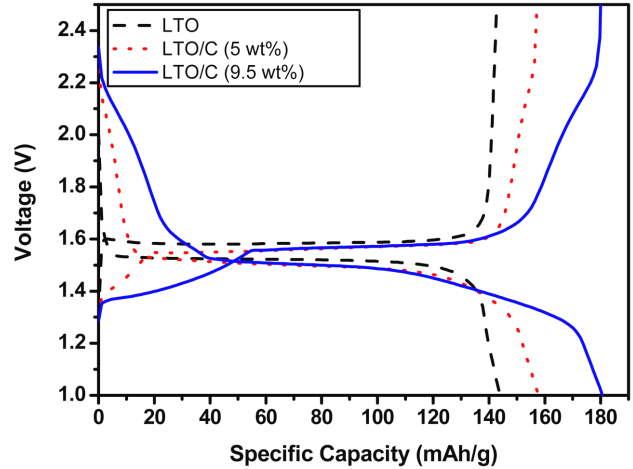
Figure 7. AC impedance spectra of LTO, LTO/C (5 wt%) and LTO/C (9.5 wt%).

**Table 2.** Impedance parameters calculated from equivalent circuits

| Materials                                      | $R_s$ ( $\Omega$ ) | $R_{ct}$ ( $\Omega$ ) |
|--|--------------------|-----------------------|
| Pristine $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ | 31                 | 187                   |
| LTO/C (1:2, 5 wt%)                             | 5.66               | 179                   |
| LTO/C (1:4, 9.5 wt%)                           | 5                  | 122                   |

대한 EIS 측정결과를 보여주고 있다. 측정 전압은 1.55 V에서 이루어졌다. 그림에 있는 등가회로와 같이 보면, 전해질의 음저항을 나타내는  $R_s$ , 고주파수에서 관찰되는 반원은 전하전달저항인  $R_{ct}$ , 그 뒤에 저주파수에서 관찰되는 비스듬한 직선은 Warburg 저항( $Z_w$ )으로 리튬이온의 확산으로 인한 저항으로 알려져 있다[18]. 또한 constant phase element (CPE)는 이중층 커패시턴스를 의미한다[19]. 그래프를 보면, 탄소재를 5 wt% 첨가한 경우에는 반원의 크기가 약간 감소하였으며, 9.5 wt%의 탄소재가 첨가된 경우에는 반원의 크기가 크게 감소한 것으로 보아, 전극 내 저항이 감소된 것을 알 수 있다. 또한, Table 2에 등가회로 파라미터를 나타내었는데  $R_s$ 와  $R_{ct}$  모두 탄소재의 첨가량이 많아질수록 그 수치가 감소하였다.  $R_s$  값이 작아졌다는 것은 탄소재의 첨가로 인해 전해질과 활물질 표면간의 음저항이 감소되었다는 것을 의미한다. 또한  $R_{ct}$  값이 작아졌다는 것은 더 작은 전기화학적 분극을 의미하며 그로인해 높은 C-rate에서 원래  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 보다 더 좋은 성능을 내도록 한다[20]. 분체저항 측정 결과와 같이 보면 탄소재의 첨가로 인하여 전기전도도가 향상되었고, 그로인해 저항이 감소하였다고 볼 수 있다.

CV 곡선에서 나타나는 피크는 리튬의 탈·삽입에 따라 발생하는 상전이를 나타낸다. 원래  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 경우, 주사속도에 따라 1.2~1.5 V에서 리튬이온의 삽입에 따른 환원 피크가 나타나고 1.6~2.0 V에서 리튬이온의 탈리에 따른 산화 피크가 나타나게 된다[21]. Figure 8에서 보면, 탄소재의 첨가량이 증가할수록 산화·환원 피크 모두 감소하는 것을 볼 수 있으

**Figure 8.** Cyclic voltammety curves of LTO, LTO/C (5 wt%) and LTO/C (9.5 wt%) at 1st cycle.**Figure 9.** Charge and discharge curves of the LTO, LTO/C (5 wt%), LTO/C (9.5 wt%) at 1st charge and discharge.

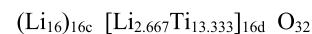
며, 일반적으로 탄소재를 첨가하였을 때 산화 피크는 감소하고 환원 피크는 증가하는 경향을 보이는 것과는 조금 다른 경향을 보여주고 있다[22].

산화 피크와 환원 피크의 전압차이가 작을수록 전극 반응의 속도, 즉 리튬 이온의 삽입·탈리가 더 잘 되는 것을 의미한다[23]. 원래  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , LTO/C (5 wt%), LTO/C (9.5 wt%) 각각의 전압차이는 274, 275, 260 mV로 9.5 wt%의 탄소재를 첨가한 물질에서 전압차이가 감소한 것을 확인 할 수 있었다. 이 결과 값은 EIS의 결과와 유사한 경향을 보여준다. 또한 탄소재의 첨가에 따라 약 1.45 V에서 새로운 산화 피크가 관찰이 되는데, 이는 탄소재 첨가에 따른 용량 상승의 원인으로 판단이 된다.

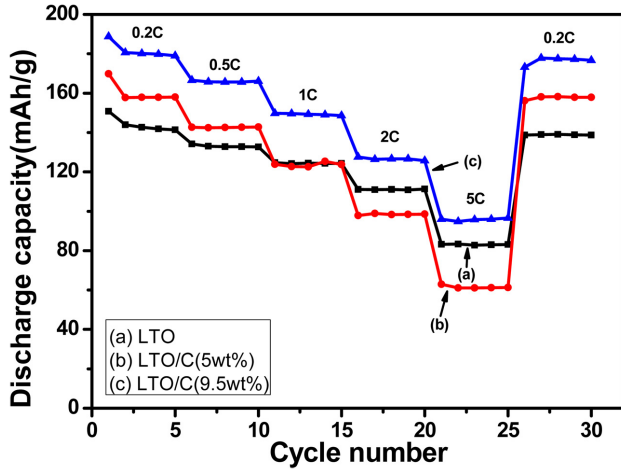
탄소재를 첨가한  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 가 및 원래  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 에 대한 전압 그래프를 Figure 9에 나타내었다. 충·방전 전압 범위는 1.0~2.5 V이며, 충방전기를 이용하여 정전류법으로 측정하였다. 또한, 출력 특성을 조사하기 위하여 0.2, 0.5, 1, 2, 5 C의 다양한 C-rate에서 측정하였다. 여기서 1 C-rate는 용량을 1시간 만에 모두 방전할 때 흐르는 전류로 정의되며, 2 C는 30분 동안 방전하여 용량을 모두 소모하는 것을 의미한다.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 경우에는 약 1.55 V에서 평탄한 전위구간을 보여주는데 이는  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 고유한 특성이며,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 에서 각각의 원자가 위치한 지점을 표시하면 다음과 같이 표현할 수 있는데,



여기서 8a 와 16d는 각각 결정학적 4면체와 8면체 자리이다. 이때, Li 이온이 삽입이 되면 Li 자리가 8a에서 16c로 이동하게 되고 이것을 표현하면 다음과 같다.



이러한 상변화는 3개의 Ti분자의 산화수가 +4에서 +3가로 바뀌게 되면서 나타나는 현상이다[24].



**Figure 10.** Cycle performances of LTO, LTO/C (5 wt%), LTO/C (9.5 wt%) at different C-rates: 1<sup>st</sup>-5<sup>th</sup> cycles at 0.2 C, 6<sup>th</sup>-10<sup>th</sup> at 0.5 C, 11<sup>th</sup>-15<sup>th</sup> at 1 C, 16<sup>th</sup>-20<sup>th</sup> at 2 C, 21<sup>st</sup>-25<sup>th</sup> at 5 C, 26<sup>th</sup>-30<sup>th</sup> at 0.2 C.

LTO/C (9.5 wt%)의 경우 0.2 C에서 가장 높은 방전용량인  $181 \text{ mA h g}^{-1}$ 을 보여주며 이는  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 이론용량인  $175 \text{ mA h g}^{-1}$ 을 조금 넘는 값으로 CV 결과에서 보인 새로운 피크에 의한 용량으로 추정된다.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 와 LTO/C (5 wt%)의 경우 0.2 C에서의 용량이 각각  $144 \text{ mA h g}^{-1}$ ,  $158 \text{ mA h g}^{-1}$ 로 탄소재를 첨가하였을 때 용량이 상승하는 모습을 보였다. 특히, 5 C에서의 용량이  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 와 LTO/C (9.5 wt%)의 경우 각각  $83 \text{ mA h g}^{-1}$ ,  $95 \text{ mA h g}^{-1}$ 으로 좀 더 상승한 것을 볼 수 있다.

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 와 LTO/C (5 wt%)의 약 1.55 V에서 평탄한 전위 구간을 보이는 형태가 크게 차이가 없으나, LTO/C (9.5 wt%)의 경우 C-rate가 높아질수록 분극현상이 심해지는 모습을 보이고 있다.

각각의 시료를 가지고 전압범위 1.0 ~ 2.5 V에서 0.2, 0.5, 1, 2, 5 C의 다양한 C-rate에서 측정하여 얻은 수명 특성 결과를 Figure 10에 나타내었다.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 는 안정된 스피넬 구조로 되어 있는 물질로서 뛰어난 수명 특성을 가지고 있다[25]. 결과에서도 보듯이 모든 물질이 0.2 C에서의 재현성이 거의 100%인 것을 확인할 수 있다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 음극활물질인  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 표면에 PVC를 원료로 탄소피복을 하여 전기전도성 및 이온전도성을 개선한 고용량 및 급속 방전용 리튬전지를 개발하고자 하였다. PVC의 경우 열을 가하면 탄화하므로 활물질을 합성하기 전과 후에 PVC를 첨가하여 추가적인 열처리를 하였으며, PVC의 적절한 첨가 양을 알아내기 위하여 실험을 진행하였다. LTO는 부도체의 성질을 가지고 있으므로 카본을 첨가할 경우에 전기전도도가 증가하여 전기화학적 특성을 증가시키는 장점이 있다.

SEM 분석 결과를 통해서 XRD 결과에서와 마찬가지로 PVC를 첨가하는 시기는  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 합성하고 난후에 첨가하여야 구조의 변화에 영향을 미치지 않는 것을 확인하였다. 분체저항 특성 분석을 통하여 탄소재를 첨가함에 따라 전기전도도가 크게 향상 됨을 확인하였다.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 의 경우 거의 부도체에 가까운 성질을 지니고 있기 때문에 전기전도도도 값이 매우 낮았으며, 탄소재를 첨가함으로써 전기전도도가 최대 10000 배정도 향상이 된 것을 확인 하였다.

EIS와 CV 분석 결과에서는 전기전도도 향상에 따라 임피던스 스펙트럼에서 저항을 의미하는 반원의 크기가 감소된 것을 확인하였고, CV 분석 결과에서도 탄소재를 첨가하였을 때, 산화 피크와 환원 피크의 전압 차이가 줄어들어 리튬이온의 삽입과 탈리가 더 잘된다는 것을 확인하였다. 충·방전 곡선에서는 충전과 방전곡선 사이에 생기는 전위차를 전극 내부의 분극이라고 정의할 수 있는데, 탄소를 첨가한 시료가 오히려 분극 현상이 심해지는 것을 확인할 수 있다. 그러나 LTO/C (9.5 wt%) 시료에서는 모든 C-rate에서 원래  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 보다 용량이 좀 더 상승한 것을 확인하였다. 수명특성 결과에서는 모든 시료가 재현성이 거의 100%인 것을 확인하였다.

#### 감사

본 논문은 2015년도 충북대학교 학술연구지원사업의 교내 연구비 지원과, 2017년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. NRF-2017R1D1A3B03028060).

#### References

- Li, X. P., and Mao, J., "Sol-hydrothermal Synthesis of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /rutile- $\text{TiO}_2$  Composite as High Rate Anode Material for Lithium Ion Batteries," *Ceram. Int.*, **40**(8), Part B, 13553-13558 (2014).
- Harada, Y., Hoshina, K., Inagaki, H., and Takami, N., "Influence of Synthesis Conditions on Crystal Formation and Electrochemical Properties of  $\text{TiO}_2(\text{B})$  Particles as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries," *Electrochim. Acta*, **112**, 310-317 (2013).
- Singhal, A., Skandan, G., Amatucci, G., Badway, F., Ye, N., Manthiram, A., Ye, H., and Xu, J. J., "Nanostructured Electrodes for Next Generation Rechargeable Electrochemical Devices," *J. Power Sources*, **129**, 38-44 (2004).
- Exnar, I., Kavan, L., Huang, S. Y., and Gratzel, M., "Novel 2 V Rocking-Chair Lithium Battery Based on Nano-Crystalline Titanium Dioxide," *J. Power Sources*, **68**, 720-722 (1997).
- Kim, D. H., Ahn, Y. S., and Kim, J., "Polyol-Mediated Synthesis of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Nanoparticle and its Electrochemical Properties," *Electrochem. Commun.*, **7**, 1340-1344 (2005).
- Hao, Y. J., Lai, Q. Y., Xu, Z. H., Liu, X. Q., and Ji, X. Y., "Synthesis by TEA Sol-Gel Method And Electrochemical Properties of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Anode Material for Lithium-Ion

- Battery,” *Solid State Ionics*, **176**, 1201-1206 (2005).
7. Robertson, A. D., Trevino, L., Tukamoto, H., and Irvine, J. T. S., “New Inorganic Spinel Oxides for use as Negative Electrode Materials in Future Lithium-Ion Batteries,” *J. Power Sources*, **81-82**, 352-357 (1999).
  8. Kubiak, P., Garcia, A., Womes, M., Aldon, L., Olivier-Fourcade, J., Lippens, P. E., and Jumas, J. C., “Phase Transition in the Spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Induced by Lithium Insertion Influence of the Substitutions Ti/V, Ti/Mn, Ti/Fe,” *J. Power Sources*, **119-121**, 626-630 (2003).
  9. Huang, S. H., Wen, Z. Y., Gu, Z. H., and Zhu, X. J., “Preparation and Cycling Performance of  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{F}^-$  Co-Substituted Compounds  $\text{Li}_4\text{Al}_x\text{Ti}_{5-x}\text{F}_y\text{O}_{12-y}$ ,” *Electrochim. Acta*, **50**, 4057-4062 (2005).
  10. Lee, H. Y., Baek, J. K., Jang, S. W., Lee, S. M., Hong, S. T., Lee, K. Y., and Kim, M. H., “Characteristics of Carbon-Coated Graphite Prepared from Mixture of Graphite and Polyvinylchloride as Anode Materials for Lithium Ion Batteries,” *J. Power Sources*, **101**(2), 206-212 (2001).
  11. Huang, J. J., and Jiang, Z. Y., “The Preparation and Characterization of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /carbon Nano-Tubes for Lithium Ion-battery,” *Electrochim. Acta*, **53**, 7756-7759 (2008).
  12. Rasul, S., Suzuki, S., Yamaguchi, S., and Miyayama, M., “High Capacity Positive Electrodes for Secondary Mg-Ion Batteries,” *Electrochim. Acta*, **82**, 243-249 (2012).
  13. Hong, C. H., Noviyanto, A., Ryu, J. H., Kim, J. M., and Yoon, D. H., “Effects of the Starting Materials and Mechanochemical Activation on the Properties of Solid-State Reacted  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  for Lithium Ion Batteries,” *Ceram. Int.*, **38**(1), 301-310 (2012).
  14. Li, F., Chen, P., Wu, H., and Zhang, Y., “Cooperative Enhancement of Electrochemical Properties in Double Carbon-Decorated  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /C Composite as Anode for Li-Ion Batteries,” *J. Alloy. Compd.*, **633**, 443-447 (2015).
  15. Zhang, J., Cai, Y., Wu, J., and Yao, J., “Graphene Oxide-Confined Synthesis of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Microspheres as High-Performance Anodes for Lithium Ion Batteries,” *Electrochim. Acta*, **165**, 422-429 (2015).
  16. Pohjalainen, E., Kallioinen, J., and Kallio, T., “Comparative Study of Carbon Free and Carbon Containing  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Electrodes,” *J. Power Sources*, **279**, 481-486 (2015).
  17. Inagaki, M., Miura, H., and Konno, H., “A New Simple Process for Carbon Coating of Ceramic Particles Using Poly(vinyl chloride),” *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**(8), 1011-1015 (1998).
  18. Fong, C., Kennedy, B. J., and Elcombe, M. M., “A Powder Neutron Diffraction Study of  $\lambda$  and  $\gamma$  Manganese Dioxide and of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,” *Z. Kristallogr.*, **209**, 941-945 (1994).
  19. Li, X., Huang, P., Zhou, Y., Peng, H., Li, W., Qu, M., and Yu, Z., “A Novel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /Graphene/Carbon Nano-Tubes Hybrid Material for High Rate Lithium Ion Batteries,” *Mater. Let.*, **133**, 289-292 (2014).
  20. Zhu, Y. R., Wang, P., Yi, T. F., Deng, L., and Xie, Y., “Improved High-Rate Performance of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /Carbon Nanotube Nanocomposite Anode for Lithium-Ion Batteries,” *Solid State Ionics*, **276**, 84-89 (2015).
  21. Liu, W., Wang, Q., Cao, C., Han, X., Zhang, J., Xie, X., and Xia, B., “Spray Drying of Spherical  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /C Powders Using Polyvinyl Pyrrolidone as Binder and Carbon Source,” *J. Alloy. Compd.*, **621**, 162-169 (2015).
  22. Gregory, T. D., Hoffman, R. J., and Winterton, R. C., “Non-aqueous Electrochemistry of Magnesium,” *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 775-780 (1990).
  23. Spahr, M. E., Novak, P., Haas, O., and Nesper, R., “Electrochemical Insertion of Lithium, Sodium, and Magnesium in Molybdenum(VI) Oxide,” *J. Power Sources*, **54**, 2, 346-351 (1995).
  24. Kubiak, P., Garcia, A., Womes, M., Aldon, L., Olivier-Fourcade, J., Lippens, P. E., and Jumas, J. C., “Phase Transition in the Spinel  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Induced by Lithium Insertion Influence of the Substitutions Ti/V, Ti/Mn, Ti/Fe,” *J. Power Sources*, **119-121**, 626-630 (2003).
  25. 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).