



## CNT 첨가를 통해 표면 처리한 LTO의 특성향상에 관한 연구

박수길<sup>a,\*</sup>, 김청<sup>a</sup>, Hiroki Habazaki<sup>b</sup>

<sup>a</sup>충북대학교 공업화학과, <sup>b</sup>북해도대학교

### Improved Properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) by Surface Modification with Carbon Nanotube (CNT)

Soo-Gil Park<sup>a,\*</sup>, Cheong Kim<sup>a</sup>, Hiroki Habazaki<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University, Chungdae-ro 1, Seowon 28644, Korea

<sup>b</sup>Faculty of Engineering, Hokkaido university, Kita-13 Nishi-8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628, Japan

(Received March 11, 2016 ; revised March 23, 2016 ; accepted March 25, 2016)

#### Abstract

Among the lithium metal oxides for hybrid-capacity,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) is an emerging electrode material as zero-stain material in volume change during the with the charging and discharging processes. However, LTO has a limitation of low ionic and electronic conductivity. To enhance the ionic and electronic properties of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO), we synthesized the spherical LTO/CNT composite by sol-gel process for hybrid capacitors. CNT interconnection networks between CNT-LTO particles enhanced electronic conductivity and electro-chemical charging/discharging properties. All of the LTO samples was observed to show the spinel structure and spherical morphology with the diameter of 5 ~ 10  $\mu\text{m}$ . Especially, spherical LTO/CNT composite of the CNT-3 wt% showed the enhanced capacity from 110 mAh/g to 140 mAh/g at 10 C.

*Keywords* : LTO/CNT composite material, Hybrid-capacitor

## 1. 서 론

전기 자동차나 스마트그리드 분야 등 신재생에너지 활용분야의 지속적인 발전으로 인해 사회 전반에서 사용되는 전기에너지의 수요가 급증하고 있으며 전기에너지를 저장할 수 있는 에너지저장장치(Energy storage system, ESS)의 개발에 대한 관심이 급증하고 있다[1]. 여러 에너지 저장 장치 후보 중에 충·방전이 가능하며 장시간 사용이 가능한 리튬이차전지와 짧은 시간에 충·방전이 가능하며 전극의 손상이 없어 반영구적으로 사용 가능한 전기 이중층 커패시터에 대한 연구가 활발히 진행되고

있다. 그러나, 리튬이차전지는 내구성과 안정성 그리고 출력 특성 등이 낮다는 단점을 가지고 있으며, 전기이중층 커패시터는 저장할 수 있는 에너지양이 낮다는 단점을 가지고 있다[2-3]. 이를 해결하기 위해 두 저장 장치의 장점을 살린 하이브리드 커패시터에 대한 이목이 집중되고 있다[4-7].

하이브리드 커패시터 중 리튬계 산화물을 이용한 하이브리드 커패시터는 리튬의 삽입/탈리 반응을 이용하기 때문에 cathode 전극은 활성탄을 사용하고 anode 전극은 리튬계 전이금속산화물을 사용한다. 리튬은 자연계에 알려진 금속 중 가장 가볍고, 표준환원전위가 낮아 3 V 이상의 높은 기전력을 얻을 수 있으며, 전극소재로 사용 시 중량 및 체적 대비 에너지 밀도가 높은 장점을 가진다[8-10].

리튬이 포함된 금속 산화물 중 스피넬 구조의 티탄산리튬( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , LTO)은 3개의 리튬이온이 결정

\*Corresponding Author: Soo-Gil Park

Engineering chemical, Chungbuk National University,  
Tel: +82-43-261-2492 ; Fax: +82-43-273-8221  
E-mail: [sgpark@cbnu.ac.kr](mailto:sgpark@cbnu.ac.kr)

격자 내에서 삽입/탈리되면서 에너지를 저장/방출하는 물질로서, 리튬 대비 1.55 V의 전위에서 평탄한 충·방전 곡선을 보이며, 175 mAh/g의 높은 이론용량을 나타낸다[11-13]. 또한, 리튬이온의 삽입과 탈리 가역성이 뛰어나고 충전 및 방전에 따른 부피 변화가 작기 때문에 긴 수명을 요구하는 리튬이온 전지의 음극물질 및 하이브리드 커패시터용 전극물질로 주목 받고 있다. 그러나 결정구조 내에서 이온 확산 속도가 느리고 자체 저항이 큰 단점들을 해결하기 위한 연구가 진행되고 있다[14]. 이를 해결하기 위한 방법으로, 입자의 형상을 변화시키거나 크기를 조절하여 전해질과 접촉 면적을 증가시켜 이온 확산이 용이하게 개선된 연구가 보고되어 있다[15,16].

본 연구에서는 Sol-gel법을 이용하여 구형의 LTO/CNT 복합체를 합성하였다. LTO의 경우 구형의 입자로 제조하면 표면화학 반응인 이온의 삽입과 탈리가 보다 효율적으로 일어날 수 있는 장점이 있기 때문에 구형 LTO로 합성하였고, CNT로 LTO 표면을 개질하여 전도도를 향상시키고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 물질의 합성

그림 1에는 본 연구에서 진행된 Sol-gel 법을 이용하여 LTO 표면에 CNT가 이식되는 LTO/CNT 복합체 합성방법을 나타내었다. 복합체의 원료 물질로는 TTIP (97%, Titanium isopropoxide, Sigma aldrich), LiOH (98%, Lithium hydroxide, Sigma aldrich), CNT (Multi walled Carbon nano tube, Sigma aldrich)

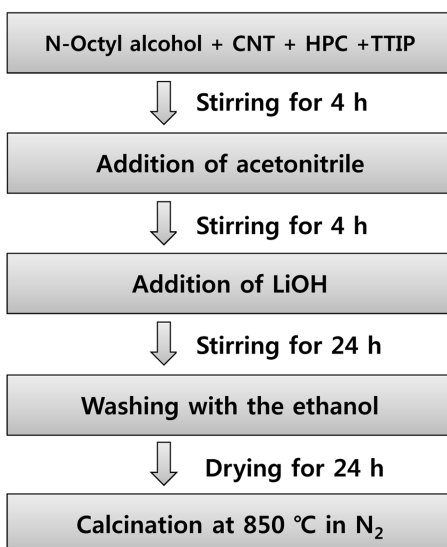


Figure 1. Synthesis process of spherical LTO/CNT composite particle.

를 사용하였고, 계면활성제 HPC를 사용하였다. 0.1 M의 TTIP와 계면활성제 HPC를 비율을 조절하여 n-octyl alcohol과 acetoneitrile에 분산시킨 전구체 용액을 제조했다. 제조된 전구체 용액에 CNT를 각 1 wt%, 2 wt%, 3 wt%, 4 wt%로 첨가하여 균일하게 분산될 때까지 교반 후 증류수에 화공양론비적 비율이 4.5 : 5가 되도록 LiOH를 분산시켜 전구체 용액에 첨가하여 다시 교반하였다. 제조된 시료를 에탄올로 4회 이상 세척한 후 70°C로 24시간 건조시킨 후 850°C에서 5시간 동안 N<sub>2</sub>분위기에서 소성하였다.

### 2.2. 물질 분석 및 전기화학적 특성 평가

균일한 크기를 가지는 구형의 LTO/CNT 복합체가 제조된 것을 확인하기 위해 X선 회절 분석장치(X-ray Diffraction spectroscopy, XRD, XDS2000, SCINTAG)를 측정하여 결정 구조를 확인하고, 전계 방사형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM, LEO-1530, Carl Zeis)을 이용하여 미세구조를 관찰하였다. 전기화학적 특성이 향상되는 것을 확인하기 위해서 평가용 셀을 구성하였다. 셀 내부 규격은 반응 면적 1.89 cm<sup>2</sup>로 설정하고 전기 화학 셀은 구형의 LTO/CNT 복합체 | 전해액 | Li metal과 같은 Half-Cell 타입으로 구성하였다. 전해액은 LiBF<sub>4</sub> in EC:DMC의 유기 전해질을 사용하였다. 순환전압전류법(Cyclic Voltammetry, CV, LCR Meter 5030, IVIUMSTAT)를 측정하여 전기화학적 산화 환원 특성 및 가역성을 평가하였다. 주사속도는 1 mV/s, 전압범위는 1.0 ~ 2.8 V vs Li/Li<sup>+</sup>에서 평가하였다. 전기화학 임피던스(Impedance Spectroscopy, EIS, LCR Meter 5030, IVIUMSTAT)는 위와 같은 전기화학 셀 구성과 똑같이 구성하여 10 mHz부터 100 kHz까지 2.8 V (vs. Reference Constant Potential)에서 측정하여 저항을 측정하였다. 또한 충·방전 장치(WBCs 3000, Won-A Tech. Co.)장치로 정전류 충·방전을 수행하여 0.8~2.8 V vs Li/Li<sup>+</sup>에서의 C-rate 특성과 cycle 수명 평가를 0.5 C에서 100 cycle 진행하였다. 모든 전기화학 평가용 셀의 구성은 수분 농도 0.1 ppm 이하의 Ar gas가 충전된 실온의 glove box에서 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 구형 LTO/CNT 복합체의 결정구조 분석

그림 2(a) - (e)는 CNT를 0 ~ 4 wt% 첨가하여 sol-gel법으로 합성한 구형의 LTO/CNT 복합체의 X선 회절패턴 분석결과를 나타낸 것이다. JCPDS 표준

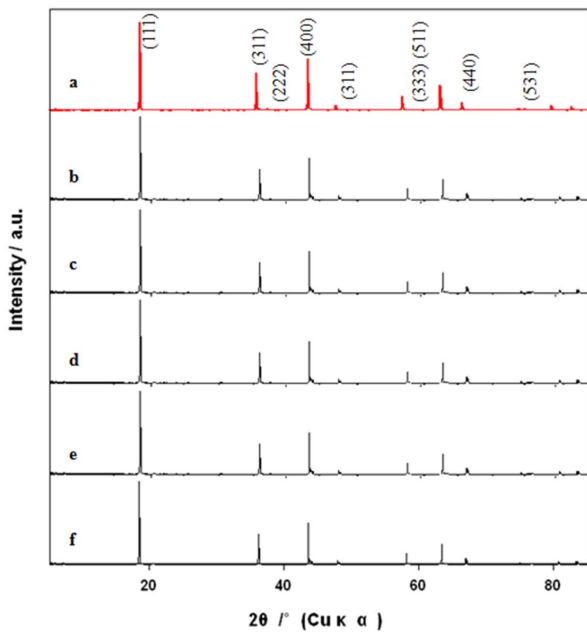


Figure 2. X-ray diffraction pattern of spherical LTO/CNT composite particle. (a) JCPDS card (No.49-0207) (b) CNT 0 wt%, (c) CNT 1 wt%, (d) CNT 2 wt%, (e) CNT 3 wt%, (f) CNT 4 wt%.

그래프(No. 49-0207)를 기준으로 합성한 구형의 LTO/CNT 복합체의 결정구조를 분석한 결과, Fd3m 공간군을 가지는 전형적인 스피넬 구조상의 피크를 나타내었다. LTO의 주 피크인 (111), (311), (400)에서 동일한 피크를 나타내었으며, 다른 불순물 피크는 관찰되지 않았다. 특히 CNT의 결정상이 나타나지 않은 것으로 보아 CNT는 LTO의 스피넬 구조 변화에는 영향을 끼치지 않을 것으로 판단된다. 이를 통해 sol-gel법으로 합성한 구형의 LTO/CNT 복합체의 결정이 형성된 것을 확인할 수 있었다.

### 3.2. 구형 LTO/CNT 복합체의 미세구조 분석

그림 3(a)-(e)은 CNT를 각각 0, 1, 2, 3, 4 wt% Sol-gel법으로 합성한 구형 LTO/CNT 복합체의 표면을 전계방사형주사현미경을 이용하여 관찰한 결과이다. 형성된 구형 LTO/CNT 복합체는 모두 구형의 입자로 형성된 것을 확인할 수 있었다. CNT를 0~3 wt %를 첨가한 구형 LTO/CNT 복합체는 모두 동일하게 균일한 형상의 구형을 띄고 있으나, CNT의 함량에 따라 약 10  $\mu\text{m}$ 에서 5  $\mu\text{m}$ 으로 감소하는 현상을 관찰할 수 있었다. 이는 LTO 형성 시, CNT를 첨가할수록 구형 입자로 응집되는 것이 억제되는 것으로 판단된다. CNT를 첨가하는 경우 작은 구형 입자가 형성되어 비표면적이 증가하는 효과와 더불어 전기화학적 특성이 향상될 수 있을 것으로 판단된다. 또한, 구형의 LTO/CNT 복합체에

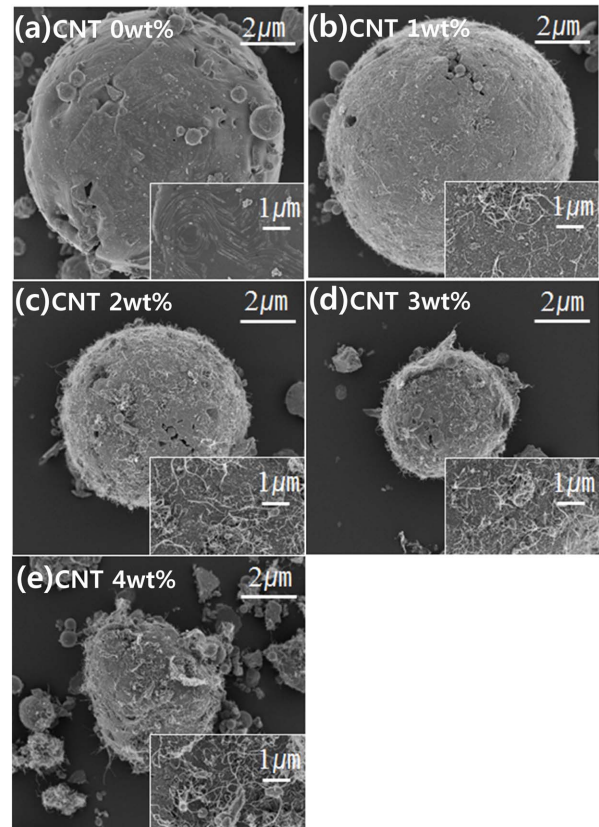


Figure 3. Scanning electron microscope (SEM) image of the spherical LTO/CNT composite particle. (a) CNT 0 wt%, (b) CNT 1 wt%, (c) CNT 2 wt%, (d) CNT 3 wt%, (e) CNT 4 wt%.

첨가된 CNT의 양이 많아질수록 LTO표면에 CNT가 더 많이 분포하는 것을 확인할 수 있었다. 4 wt%의 CNT가 첨가된 LTO/CNT 복합체의 경우 0~3 wt%와 비교했을 때, 균일한 구형 입자로 제조되지 않는 것은 과량의 CNT가 sol-gel 과정에서 방해 물질로 작용하여 LTO의 구형 형성이 이루어지지 않은 것으로 판단된다. LTO가 구형 입자로 제조되면 표면 화학 반응인 이온의 삽입/탈리 과정이 보다 효율적으로 일어나는 장점이 있고, 4 wt%의 CNT가 첨가된 sample의 경우 0~3 wt%에 비해 상대적으로 구형을 형성하지 못하여 삽입/탈리 과정이 비효율적으로 진행될 것으로 예상된다. 미세구조 관찰을 통해 구형 LTO/CNT 복합체를 형성시킬 수 있는 최적의 CNT의 함량은 3 wt% 라고 판단되며, 결과적으로 전기화학적 특성이 향상될 것으로 예측된다.

### 3.3. 구형 LTO/CNT 복합체의 전기화학적 특성 분석

그림 4는 합성한 구형 LTO/CNT 복합체의 CNT 첨가량 변화에 대한 전극의 저항 변화를 확인하기 위해 측정된 저항 그래프를 Nyquist plot을 이용하여 나타낸 것이다. Nyquist plot에서 저항은 3가지

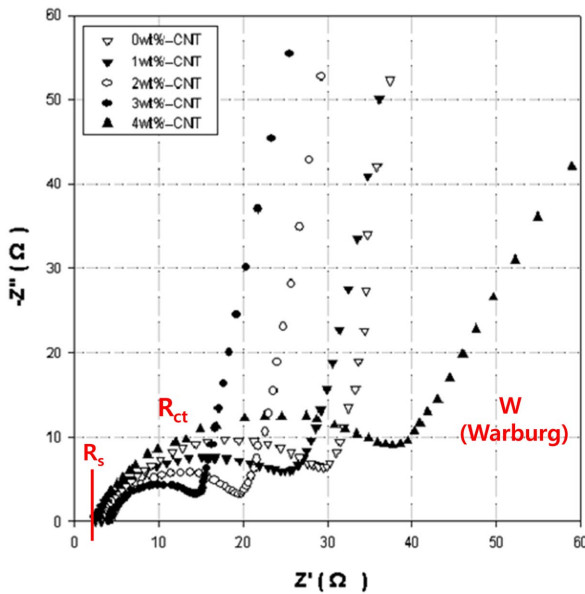


Figure 4. Impedance graph of the spherical LTO/CNT composite particle. (a) CNT 0 wt%, (b) CNT 1 wt%, (c) CNT 2 wt%, (d) CNT 3 wt%, (e) CNT 4 wt%.

로 나타나는데, 용액저항을 나타내는  $R_s$  (Solution resistance), 전하이동저항을 나타내는  $R_{ct}$  (Charge transfer resistance), 확산 저항을 나타내는  $W$  (Warburg) 저항이다[17]. 0~3 wt% 사이에서는 CNT 첨가량이 증가할수록 전하이동저항이 30 Ω에서 15 Ω로 감소하는 현상을 나타내는데, 이는 LTO 입자의 표면에 이식된 전도도가 높은 CNT가 전극의 전도도를 향상시키기 때문으로 판단된다. 또한, 전기화학 커패시터에서 확산 저항의 기울기가 90°에 가까울수록 이상적인 이온의 확산이 이루어질 수 있다고 알려져 있다. 하지만, 4 wt%-CNT는 전하이동저항이 급격히 증가하고, 확산 저항의 기울기가 감소하는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 CNT의 함량이 증가하여 전도체로서의 작용을 하지 못하고 이온의 삼·탈리를 방해하기 때문에 나타나는 것으로 판단된다. 이는 그림 3의 FE-SEM 이미지에서도 나타난 구형 입자 형성 결과에서도 확인할 수 있었다. 이를 통해 적절한 CNT의 함량이 LTO 성능의 향상에 도움을 주는 것을 확인할 수 있었다. 그림 5는 합성한 구형 LTO/CNT 복합체의 CNT 첨가량 별 C-rate 특성을 확인하기 위해 충·방전 테스트를 C-rate 별로 진행한 결과이다. 0~3 wt%까지는 CNT 첨가량이 증가할수록 용량이 증가하는 결과를 나타내고 있다. 특히 고속 rate 인 10 C에서 LTO sample은 110 mAh/g의 용량을 보였으나, 3 wt%의 CNT를 첨가한 경우 약 140 mAh/g의 용량을 나타내는 것으로 약 127%가 증가한 것으로 확인할 수 있었다.

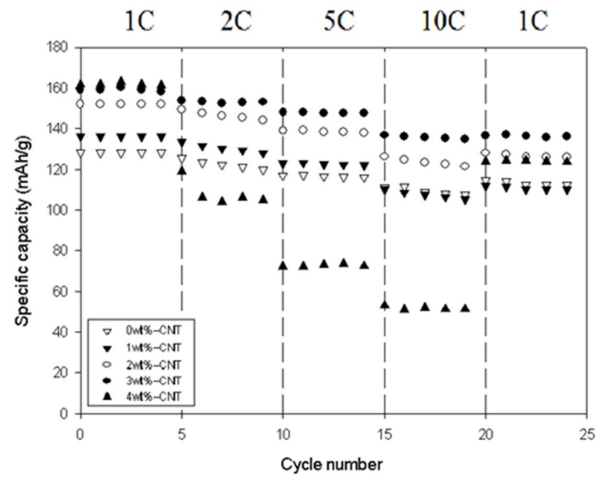


Figure 5. C-rate capability of the spherical LTO/CNT composite particle. (a) CNT 0 wt%, (b) CNT 1 wt%, (c) CNT 2 wt%, (d) CNT 3 wt%, (e) CNT 4 wt%.

이는 구형 LTO/CNT 복합체를 형성함에 따라 저항 특성이 줄어들어 이온의 이동이 용이해졌기 때문이라고 판단했다. CNT가 4 wt% 첨가된 시료의 경우 10 C에서 약 50 mAh/g의 용량을 나타냈는데, 이는 상대적으로 많은 CNT의 첨가가 이온의 이동 경로를 방해하는 요소로 작용했기 때문으로 판단된다. 결과적으로 적정량의 CNT를 첨가한 LTO는 CNT를 첨가하지 않은 LTO보다 전기화학적 특성이 향상되는 현상을 나타냈다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 sol-gel법을 이용해서 CNT 함량 변화에 따라 구형의 LTO/CNT 복합체를 합성하였다. CNT의 함량이 증가할수록 LTO 입자 응집을 방해하여 구형의 LTO 지름이 감소하는 현상을 나타낸 것을 확인할 수 있었다. CNT를 3 wt% 첨가한 경우 전하이동저항이 30 Ω에서 15 Ω까지 약 2배 가량 감소하는 현상을 나타내었으며, 고속 rate 인 10 C에서 LTO sample은 110 mAh/g의 용량을 보였으나, 3 wt%의 CNT를 첨가한 경우 약 140 mAh/g의 용량을 나타내는 것으로 약 127%가 증가한 용량을 나타냈다. 이러한 결과를 통해 CNT를 첨가한 LTO는 CNT를 첨가하지 않은 LTO보다 전기화학적 특성이 향상되는 것을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구

과제입니다(No. 20142020104160).

## References

- [1] B. Scrosati, Recent advances in lithium ion battery materials, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 2461-2466.
- [2] Y. Yao, M. T. McDowell, I. Ryu, H. Wu, N. Liu, L. Hu, W. D. Nix, Y. Cui, Interconnected Silicon Hollow Nanospheres for Lithium-Ion Battery Anodes with Long Cycle Life, *Nano Lett.*, 11 (2011) 2949-2954.
- [3] M. Winter, Ralph F. Brodd, What Are Batteries, Fuel Cells, and Super capacitors, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 4245-4269.
- [4] T. Ohzuku, A. Ueda and N. Yamamoto, Zero-Strain Insertion Material of  $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$  for Rechargeable Lithium Cells, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 1431-1435.
- [5] Y. Hao, Q. Lai, Z. Xu, X. Liu, X. Ji, 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 (2005) 1201-1206.
- [6] A. Du Pasquier, A. Laforgue, P. Simon,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /poly(methyl) thiophene asymmetric hybrid electrochemical device, *J. Powersources*, 125 (2004) 95-102.
- [7] A. D. Pasquier, I. Plitz, J. Gural, S. Menocal, G. Amatucci, Characteristics and performance of 500 F asymmetric hybrid advanced supercapacitor prototypes, *J. Powersources*, 113 (2003) 62-71.
- [8] A. Mahmouda, J. M. A.marilla, K. Lasri, I. Saadoune, Influence of the synthesis method on the electrochemical properties of the  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  spinel in Li-half and Li-ion full-cells. A systematic comparison, *Electrochim. Acta*, 93 (2013) 163-172.
- [9] K. Kanamura, T. Chib, K. Dokko, Preparation of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  spherical particles for rechargeable lithium batteries, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 26 (2006) 577-581.
- [10] M. Łapinski, B. cielska, Wojciech Sadowski, The study of structure and surface morphology of lithium titanate sol-gel derived thin films, *J. Phys. Chem. Solids*, 74 (2013) 575-578.
- [11] N. Lia, J. Liang, D. Wei, Y. Zhu, Y. Qianba, Solvothermal synthesis of micro-/nanoscale  $\text{Cu}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  composites for high rate Li-ion batteries Original, *Electrochim. Acta*, 123 (2014) 346-352.
- [12] R. B. Khomane, A. S. Prakash, K. Ramesha, M. Sathiya, CTAB-assisted sol-gel synthesis of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  and its performance as anode material for Li-ion batteries, *Mater. Resear. Bulletin*, 46 (2011) 1139-1142.
- [13] E. Shinawi, T. Leichtweiß, k. Peplera, M. M. Müller, H. J. Kleebe, J. J. Physikalisch, Synthesis and lithium storage properties of porous  $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4\text{-M}/\text{MO}_x$  (M=Ni,Co) composites, *Electrochim. Acta*, 120 (2014) 264-272.
- [14] M. Chiao Tsai, T. L. Tsai, C. T. Lin, R. J. Chung, H. S. Sheu, H. T. Chiu, C. Y. Lee, Tailor Made Mie Scattering Color Filters Made by Size-Tunable Titanium Dioxide Particles, *J. Phys. Chem. C.*, 112 (2008) 2697-2702.
- [15] Shen, X. Zhang, Y. Zhou, H. Li, Preparation and characterization of nanocrystalline  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  by sol-gel method, *Mater. Chem. Phys.*, 78 (2002) 437-441.
- [16] J. L. Allen, T. R. Jow, J. Wolfenstine, Low temperature performance of nanophase  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , *J. Powersources*, 159 (2006) 1340-1345.
- [17] Q. Cao, H. P. Zhang, G. J. Wang, Q. Xia, Y. P. Wu, H.Q. Wu, A novel carbon-coated  $\text{LiCoO}_2$  as cathode material for lithium ion battery, *electrochem. Commun.*, 9 (2007) 1228-1232.