

카본우븐패브릭 기반 2D 구조의 $Ti_3C_2T_x$ 배터리음극소재

남상희* · 시마 엄라오* · 오세웅* · 오일권*†

2D Layered $Ti_3C_2T_x$ Negative Electrode based Activated Carbon Woven Fabric for Structural Lithium Ion Battery

Sanghee Nam*, Sima Umrao*, Saewoong Oh*, Il-Kwon Oh*†

ABSTRACT: Two dimensional transition metal carbides and/or nitrides, known as MXenes, are a promising electrode material in energy storage due to their excellent electrical conductivity, outstanding electrochemical performance, and abundant functional groups on the surface. Use of Ti_3C_2 as electrode material has significantly enhanced electrochemical performance by providing more chemically active interfaces, short ion-diffusion lengths, and improved charge transport kinetics. Here, we reports the efficient method to synthesize Ti_3C_2 from MAX phase, and opens new avenues for developing MXene based electrode materials for Lithium-Ion batteries.

초 록: 2D 전이금속 탄화물(MXenes) 가운데, 타이타늄 기반의 Ti_3C_2 는 뛰어난 전기전도성과 전기화학적 특성 및 표면작용기의 영향으로 이차 전지와 슈퍼캐패시터와 같은 에너지저장장치의 유망한 전극 물질로 각광받고 있다. 전극으로서 Ti_3C_2 의 사용은 이온이 반응할 수 있는 표면적을 넓혀줄 뿐만 아니라, 이온의 확산 거리를 줄여주고, 전하의 운동을 향상시켜준다. 이 연구에서, 효율적으로 MAX phase로부터 Ti_3C_2 를 합성하는 방법을 통해 리튬이온배터리에서 MXene기반의 전극 물질을 위한 새로운 방향을 제시하고자 한다.

Key Words: 전이금속탄화물(Transition metal carbides), 음극(Negative electrode), 리튬이온배터리(Lithium-Ion batteries)

1. 서 론

에너지저장장치가 사용되는 웨어러블전자기기, 모바일 로봇 및 전기자동차가 증가함에 따라 고용량에너지저장장치의 수요도 함께 증가하고 있다[1,2]. 이 중에서도, 리튬이온배터리는 높은 에너지밀도와 수명 때문에 가장 각광받고 있다[3]. 리튬이온배터리의 구성품에서 전극은 높은 에너지밀도와 파워 밀도, 장시간 사용을 달성하기 위한 핵심 구성품 중 하나이다[4,5]. 전극을 구조적으로 분류하자면 1D (Olivine), 2D (Layered) 그리고 3D (Spinel)이 있다. 2D 구조는 그들의 뛰어난 특성, 예를 들면 원자 수준의 두께, 넓은

표면적, 높은 전기 및 이온 전도성 그리고 높은 기계적 강도로 인해 주목받고 있다[6,7]. 특히, 2D 구조의 가장 큰 장점은 리튬이온이 삽입/탈리될 때, 활물질의 부피 변화에 의한 손상이 적다[8]. 일반적으로 다공성구조인 그래파이트가 넓은 표면적과 높은 전기 전도성, 우수한 기계적 및 화학적 안정성을 이유로 상용 리튬이온배터리가 사용되고 있다[9]. 하지만 그래파이트의 이론적 전기저장용량은 372 mAh/g에 제한되어 있다[10]. 이러한 이유 때문에, 2D 구조를 가지며 높은 전기용량, 높은 친수성, 높은 전기전도성을 가진 MXenes이라 불리는 전이금속 탄화물이 유망한 음극활물질로 각광받고 있다. MXene은 MAX phase로부터 A성분의

Received 26 March 2019, received in revised form 29 October 2019, accepted 30 October 2019

*Department of Mechanical Engineering, KAIST, Daejeon, 34141, Korea

*†Department of Mechanical Engineering, KAIST, Daejeon, 34141, Korea, Corresponding author (E-mail: ikoh@kaist.ac.kr)

층을 식각하여 합성된다. 여기서 MAX phase, $M_{n+1}AX_n$ ($n = 1, 2, \text{ or } 3$)로서 M은 전이 금속이며, A는 IIIV 또는 IVA 성분의 층이고, X는 탄소 또는 질소를 의미한다[7,11,12]. A 성분을 식각(etching)하면, $M_{n+1}X_nT_x$ 인 MXene이 된다. 여기서 T_x 는 합성과정에서 생성된 작용기(-F, -O, -OH)를 의미한다. MXene 가운데 타이타늄 탄화물($Ti_3C_2T_x$)은 Yury Gogotsi의 연구실에서 플루오린화수소(HF)를 이용해 Ti_3AlC_2 MAX phase를 식각함으로써 처음으로 합성되었다[13]. MXene은 두 탄소원자 층이 세 타이타늄 원자층 사이에 존재함으로써 높은 전기전도성을 보였고, 표면작용기와 층간거리를 조절함으로써 전기화학적 특성을 제어할 수 있다[14]. Large Organic Molecule인 DMSO, Urea 등을 삽입/탈리시킴으로써 층간거리를 조절하는 연구가 진행되어왔다. 뿐만 아니라, 표면작용기는 리튬, 소듐, 칼륨, 마그네슘과 같은 금속 이온의 흡착과 삽입/탈리 메커니즘에 영향을 미친다[7,15-18]. 이를 통해 이차전지의 전극에서 리튬이온이 반응할 수 있는 active site를 증가시킬뿐만 아니라 높은 전기저장용량을 달성하는데 도움이 된다.

식각을 위해 플루오린화수소 대신 플루오린화리튬과 염산이 함께 사용되는 합성법도 존재한다. 이 방법은 mild-etching으로서 HF를 사용했을 때보다 더 큰 flake를 가진 MXene을 합성할 수 있다. 따라서 HF로 합성된 flake의 전기 전도도(1,000 S/cm)보다 약 6.5배 뛰어난 6,500 S/cm 기록하였고, 더 큰 층간거리를 보였다[19,20]. 결과적으로 mild etching에 의해 합성된 MXene은 높은 전기전도성이 필요한 시스템에 적합하다. MXene의 리튬이온저장메커니즘은 Al원자층이 식각되고 빈 공간에 리튬이온이 삽입/탈리되는 것으로 알려져 있다[21]. MXene은 우수한 2D 구조뿐만 아니라, 그들이 가진 작용기도 전기화학적 성능에 영향을 미친다. -O는 리튬이온의 흡착을 강화시키며, -F는 높은 전기음성도를 통해 리튬이온의 hopping을 위한 activation barrier를 줄여주어 리튬이온배터리의 C-rate 안정성과 전기저장용량을 향상시킨다[17,22]. 하지만, 일반적으로 합성된 MXene의 작용기는 골고루 분포되어 있지 않기 때문에 MAX phase로부터 A성분의 층을 완벽히 제거하고, 작용기를 골고루 분산시켜 합성하는 것이 중요하다[7]. 본 연구에서는 플루오린화리튬과 염산을 이용한 mild etching으로 타이타늄 탄화물의 표면에 골고루 분산된 작용기를 합성함으로써 리튬이온배터리의 음극활물질로서 전기화학 특성을 연구하고자 한다. 뿐만 아니라, 구리(Cu) 집전체가 아닌 카본 파이버(Carbon Fiber)를 집전체로 사용함으로써 MXene과의 콜라보레이션을 통해 장시간 수명안정성과 전기화학 특성의 향상을 유도하였다. 카본파이버는 3D 구조로 인한 높은 전기전도성과 화학적 안정성, 넓은 표면적을 가지고 있다. 카본파이버의 집전체로서의 사용은 리튬이온의 전해석출반응을 통해 리튬이온저장용량을 향상시켜준다[23]. 또, 2D 집전체보다 높은 interfacial interaction을 제공함으로

써 사용된 활물질을 많이 흡수할 수 있으며[24], 카본파이버가닥의 우수한 연결성은 파이버들 사이에서 빠른 전기이동성을 향상시키는데 도움을 준다[23,25]. 리튬이온이 삽입/탈리시 활물질의 부피 변화는 카본파이버의 높은 다공성에 의해 감소되며, 잉크 타입의 활물질을 로딩 시킬 때, 바인더와 도전제의 사용으로부터 자유로워지기 때문에 전기화학성능의 감소를 줄일 수 있다.

2. 결 과

2.1 물질 분석

주사전자현미경(Scanning Electron Microscope)을 통해 합성된 MXene의 morphology를 관찰하였다. Fig. 1과 같이 카본 파이버 집전체에 골고루 MXene이 로딩된 것을 확인할 수 있었다. 뿐만 아니라, 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope)을 통해 Fig. 1(b)와 같이 합성된 MXene의 layers를 관찰할 수 있었다.

MXene의 X선 회절 분석법(X-ray Diffraction) (Fig. 2))을

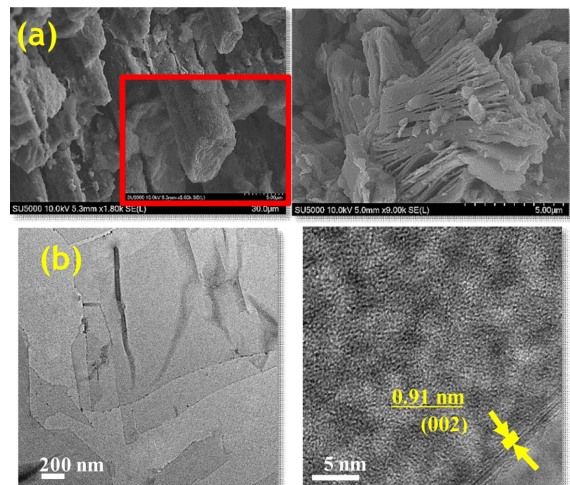


Fig. 1. SEM images (a) and Tem images of MXene/CF

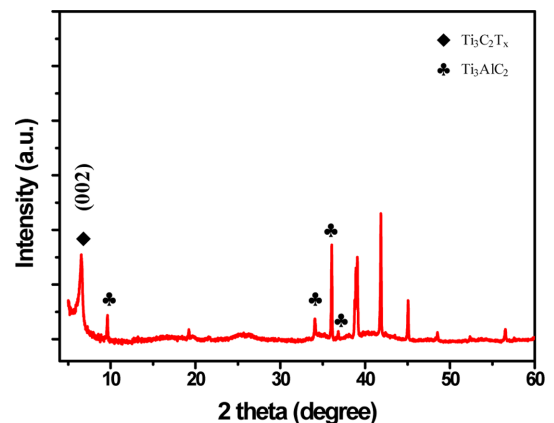


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of MXene

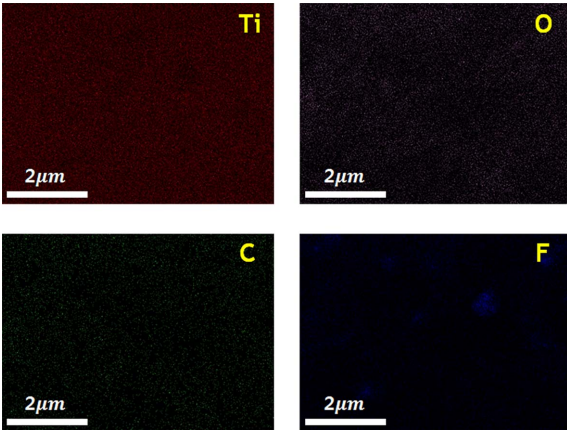


Fig. 3. Energy Dispersive Spectrometry for Ti, O, C, F in MXene

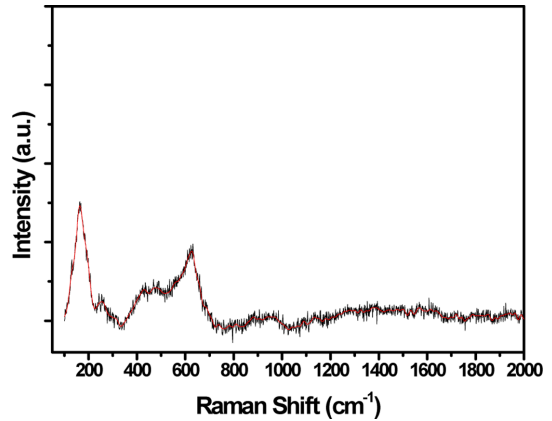


Fig. 5. Raman Spectroscopy of MXene

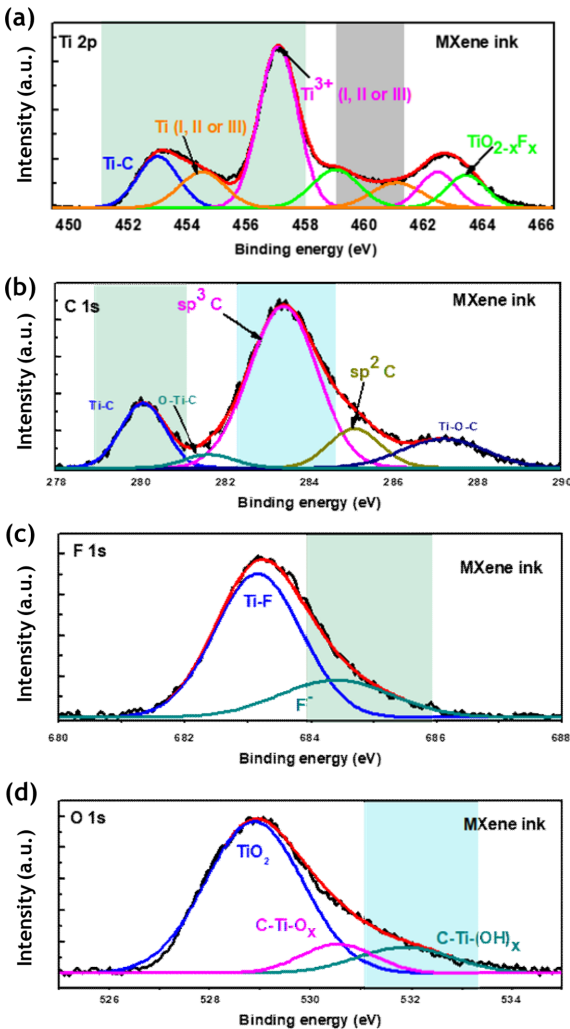


Fig. 4. X-ray Photoelectron Spectroscopy of MXene

통해 (002) diffraction plane에 해당하는 강한 피크를 볼 수 있다[26–28]. 이는 다른 참고문헌들에서 보여지는 XRD 데이터와 일치한다. (002) 피크는 증가된 Ti_3C_2 의 층간거리를 보여주며, 45°에서 강한 피크는 시각에서 사용된 플루오린

화리튬의 낮은 용해도에 의해 검출된 것으로 추정된다[29]. 작은 노이즈피크들은 반응하지 않고 남아있는 Ti_3AlC_2 이다. 에너지분산형 분광법(Energy Dispersive Spectrometry)을 통해 성분 mapping을 실행한 결과, Fig. 3에서 보는 것과 같이 타이타늄 카바이드의 성분이 검출되었고, 타이타늄이 78%로 지배적인 것을 알 수 있었다.

X선 광전자분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy)을 통해 표면 condition을 측정하였다. Fig. 4에서 보는 것과 같이 458.6과 464.3 eV에서 Ti2p의 두 피크를 볼 수 있고, MXene의 탄소 성분이 카본파이버와 C-C 결합을 이루고 있는 것을 볼 수 있다.

라만 분광법(Raman Spectroscopy)을 통해 208, 280, 627, 727 cm^{-1} 에서도 $Ti_3C_2T_x$ 피크가 관찰되었다(Fig. 5).

2.2 전기화학테스트

Fig. 6에서 보듯이 리튬포일은 레퍼런스 전극으로, MXene 전극은 작동전극으로 사용되었다. 전해질로는 $LiPF_6$ (EC : DMC 1:1 volume ratio)가 사용되었고, 전압 창은 0.5-3.0 V로 설정되었고, 여러 전류밀도에서 방전 용량은 측정되었다.

Fig. 7b와 같이 64 mA/g의 전류밀도에서 첫 번째 1,057 mAh/g 방전용량을 보였다. 이 후, SEI(Solid-Electrolyte Interphase) layer 형성 후, 780.5 mAh/g에 수렴하는 것을 볼 수 있다. 충/방전그래프에서 볼 수 있듯이, 1.0 V 이하에서 평탄 구간이 발생하는 것으로 보아 MXene은 음극 특성을

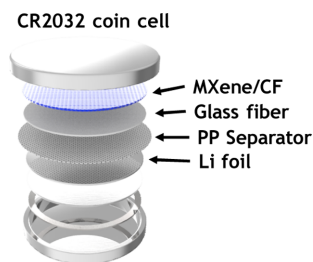


Fig. 6. Fabrication for CR2032 coin cell consisting of MXene/CF

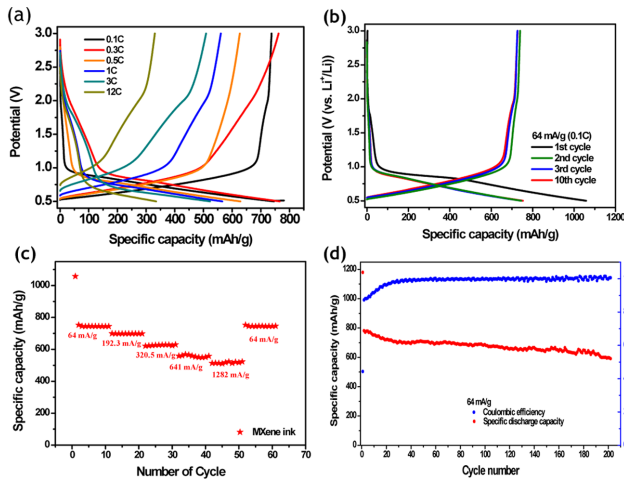


Fig. 7. (a) Charge-Discharge curve at the 64 (0.1C), 192.3 (0.3C), 320.5 (0.5C), 641 (1C), 1282 (3C), and 1923 (12C) mA/g, (b) charge-discharge curve of 1st, 2nd, 3rd, and 10th cycle at 64 mA/g, (c) Cycle stability at various specific current, (d) Long cycle stability at 64 mA/g until 200th cycle

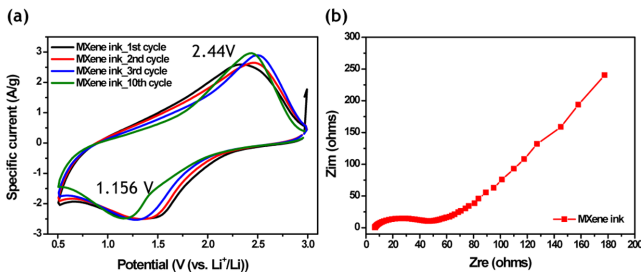


Fig. 8. (a) Cyclic Voltammetry measurement, (b) Electrochemical Impedance Spectroscopy

가지고 있음을 알 수 있다. MXene의 작용기인 플루오린 (-F)은 전극활물질의 수명 안정성(Cycle stability)를 향상시키기 때문에 [22], Fig. 7c에서 보듯 여러 C-rate에서 구조적으로 안정한 것을 보였다. 또, 집전체로 사용된 카본파이버가 리튬이온이 삽입/탈리될 때 활물질의 부피 변화에 버퍼 역할을 함으로서 여러 전류밀도하에서 구조적인 안정성을 확보할 수 있다. Fig. 7d는 0.1 C (64 mA/g)에서 200번째 충/방전 시 MXene의 구조적 안정성을 통한 전기용량 및 coulombic efficiency를 보여준다. 활물질의 전기화학적 메커니즘과 저항 성분을 알아보기 위해 순환전압전류법(Cyclic Voltammetry)와 전기화학 임피던스 분광법(Electrochemical Impedance Spectroscopy)을 실행하였다. CV 측정은 충/방전과 같은 전압 창인 0.5-3.0 V에서 실행되었고, 0.01 V/s의 Scan rate에서 측정되었다. Fig. 8a에서 보는 바와 같이, 눈에 띄는 산화환원반응의 피크가 관찰되었다. 2.44 V와 1.156 V는 각 anodic와 cathodic 반응에 해당한다. 이 두 피크들은 faradaic 메커니즘이 지배적이라는 것을 보여준다.

EIS 측정을 통해 전해질과 전극, 그리고 전해질/전극

interface에서의 저항 성분을 측정하였다. Fig. 7b의 Nyquist plot에서 전해질에서의 저항 R_{ct} 는 6.69 Ω 이었다. 이 후, high frequency에서 low frequency로 가며 semi-circle이 나타났고, low frequency 영역 대에서 뚜렷한 Warburg impedance가 45도의 각도로서 diffusion controlled regime에서 우수한 diffusion이 나타남을 알 수 있다.

3. 결론

본 연구에서는 Ti_3AlC_2 MAX phase로부터 Al 성분을 식각 함으로서 2D 구조를 가진 타이타늄 기반 MXene인 $Ti_3C_2T_x$ 를 합성하였다. 또한, 합성된 $Ti_3C_2T_x$ 의 전기화학적 성능을 연구하기 위해 리튬 메탈과 반쪽셀 테스트를 진행하였다. MXene의 리튬저장메커니즘은 삽입/탈리 반응이다. 게다가, MXene의 합성과정에서 생기는 작용기(-O, -F, -OH)에 의해 전극활물질로서 사용되었을 때, 플루오린(-F)은 높은 전기음성도를 가지고 있기 때문에, 리튬이온의 hopping을 위한 activation barrier를 낮춰주어 cycle stability를 증가시켜주며 [22], 산소(-O)는 리튬이온이 활물질에 흡착될 수 있도록 도와주어 전기용량을 증가시켜준다 [17]. 이를 통해 $Ti_3C_2T_x$ 는 기존 상용음극활물질로 쓰이는 그래파이트(Graphite)의 이론용량인 372 mAh/g을 능가하며 리튬이온배터리에서 음극용량을 증가시킬 수 있다. 이 연구를 통해 타이타늄 기반 MXene, $Ti_3C_2T_x$ 는 기존 리튬이온배터리의 상용음극활물질인 그래파이트나 금속산화물을 대체할 수 있는 유망한 물질임을 알리고자 한다.

후 기

본 연구는 2018년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2015R1A3A2028975).

REFERENCES

- Dunn, B., Kamath, H., and Tarascon, J., "Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices," *Science*, Vol. 334, Iss. 6058, 2011, pp. 928-935.
- Salanne, M., Rotenberg, B., Naoi, K., Kaneko, K., Taberna, P.L., Grey, C.P., Dunn, B., and Simon, P., "Efficient Storage Mechanisms for Building Better Supercapacitors," *Nature Energy*, Vol. 1, Iss. 6, 2016.
- Nitta, N., Wu, F., Lee, J.T., and Yushin, G., "Li-ion Battery Materials: Present and Future," *Materials Today*, Vol. 18, Iss. 5, 2015, pp. 252-264.
- Zhu, J., Yang, D., Yin, Z., Yan, Q., and Zhang, H., "Graphene and Graphene-Based Materials for Energy Storage Applications," *Small*, Vol. 10, Iss. 17, 2014, pp. 3480-3498.
- Sheberla, D., Bachman, J.C., Elias, J.S., Sun, C.J., Shao-Horn, Y.,

- and Dincă, M., "Conductive MOF Electrodes for Stable Supercapacitors with High Areal Capacitance," *Nature Energy*, Vol. 16, Iss. 2, 2016, pp. 220-224.
6. Bonaccorso, F., Colombo, L., Yu, G., Stoller, M., Tozzini, V., Ferrari, A.C., Ruoff, R.S., and Pellegrini, V., "Graphene, Related Two-dimensional Crystals, and Hybrid Systems for Energy Conversion and Storage," *Science*, Vol. 347, Issue 6217, 2015.
 7. Anasori, B., Lukatskaya, M.R., and Gogotsi, Y., "2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes) for Energy Storage," *Nature Reviews Materials*, Vol. 2, Iss. 2, 2017.
 8. Wang, X., Kajiyama, S., Iinuma, H., Hosono, E., Oro, S., Moriguchi, I., Okubo, M., and Yamada, A., "Pseudocapacitance of MXene Nanosheets for High-power Sodium-ion Hybrid Capacitors," *Nature Communications*, Vol. 6, Iss. 1, 2015.
 9. Chen, D., Chen, W., Ma, L., Ji, G., Chang, and K., Lee, J.Y., "Graphene-like Layered Metal Dichalcogenide/graphene Composites: Synthesis and Applications in Energy Storage and Conversion," *Materials Today*, Vol. 17, Iss. 4, 2014, pp. 184-193
 10. Pan, H., Hu, Y.S., and Chen, L., "Room-temperature Stationary Sodium-ion Batteries for Large-scale Electric Energy Storage," *Energy & Environmental Science*, Vol. 6, Iss. 8, 2013, pp. 2338.
 11. Shein, I.R., and Ivanovskii, A.L., "Graphene-like Nanocarbidides and Nanonitrides of d Metals (MXenes): Synthesis, Properties and Simulation," *Micro & Nano Letters*, Vol. 8, Iss. 2, 2013, pp. 59-62.
 12. Ivanovskii, A.L., and Enyashin, A.N., "Graphene-like Transition-metal Nanocarbidides and Nanonitrides," *Russian Chemical Reviews*, Vol. 82, Iss. 8, 2013, pp. 735-746.
 13. Naguib, M., Kurtoglu, M., Presser, V., Lu, J., Niu, J., Heon, M., Hultman, L., Gogotsi, Y., and Barsoum, M.W., "Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti_3AlC_2 ," *Advanced Materials*, Vol. 23, Iss. 37, 2011, pp. 4248-4253.
 14. Li, R., Zhang, L., Shi, L., and Wang, P., "MXene Ti_3C_2 : An Effective 2D Light-to-Heat Conversion Material," *ACS Nano*, Vol. 11, Iss. 4, 2017, pp. 3752-3759.
 15. Xie, Y., Naguib, M., Mochalin, V.N., Barsoum, M.W., Y. Gogotsi, X. Yu, Nam, K.W., Yang, X.Q., Kolesnikov, A.I., and Kent, P.R.C., "Role of Surface Structure on Li-Ion Energy Storage Capacity of Two-Dimensional Transition-Metal Carbides," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 136, Iss. 17, 2014, pp. 6385-6394.
 16. Xie, Y., Dall'Agnese, Y., Naguib, M., Gogotsi, Y., Barsoum, M.W., Zhuang, H.L., and Kent, P.R.C., "Prediction and Characterization of MXene Nanosheet Anodes for Non-Lithium-Ion Batteries," *ACS Nano*, Vol. 8, Iss. 9, 2014, pp. 9606-9615.
 17. Er, D., Li, J., Naguib, M., Gogotsi, Y., and Shenoy, V.B., " Ti_3C_2 MXene as a High Capacity Electrode Material for Metal (Li, Na, K, Ca) Ion Batteries," *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 6, Iss. 14, 2014, pp. 11173-11179.
 18. Peng, Q., Guo, J., Zhang, Q., Xiang, J., Liu, B., Zhou, A., Liu, R., and Tian, Y., "Unique Lead Adsorption Behavior of Activated Hydroxyl Group in Two-Dimensional Titanium Carbide," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 136, Iss. 11, 2014, pp. 4113-4116.
 19. Dillon, A.D., Ghidui, M.J., Krick, A.L., Griggs, J., May, S.J., Gogotsi, Y., Barsoum, M.W., and Fafarman, A.T., "Highly Conductive Optical Quality Solution-Processed Films of 2D Titanium Carbide," *Advanced Functional Materials*, Vol. 26, Issue 23 2016, pp. 4162-4168.
 20. Ghidui, M., Lukatskaya M.R., Zhao M.Q., Gogotsi, Y., and Barsoum, M.W., "Conductive Two-dimensional Titanium Carbide 'clay' with High Volumetric Capacitance," *Nature*, Vol. 516, 2015, pp. 78.
 21. Tang, Q., Zhou, Z., and Shen, P., "Are MXenes Promising Anode Materials for Li Ion Batteries? Computational Studies on Electronic Properties and Li Storage Capability of Ti_3C_2 and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_2$ (X=F, OH) Monolayer," *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 134, Iss. 40, 2012, pp. 16909-16916.
 22. Yamada, T., Zetsu, N., Kim, D., Shiiba, H., Teshima, K., Sánchez-Santolino, G., Ishikawa, R., Ikuhara, Y., and Kimijima, T., "Full Picture Discovery for Mixed-fluorine Anion Effects on High-voltage Spinel Lithium Nickel Manganese Oxide Cathodes," *Journal Article Published in NPG Asia Materials*, Vol. 9, 2017, pp. 398-398.
 23. Zuo, T.T., Wu, X.W., Yang, C.P., Yin, Y.X., Ye, H. Li, N.W., and Guo, Y.G., "Graphitized Carbon Fibers as Multifunctional 3D Current Collectors for High Areal Capacity Li Anodes," *Advanced Materials*, Vol. 29, 2017, pp. 1700389.
 24. Hsu, C.H., Lin, H.H. Liu, Y.H., and Lin, H.P., "Carbon Fibers as Three-Dimensional Current Collectors for Silicon/Reduced Graphene Oxide Lithium Ion Battery Anode with Improved Rate Performance and Cycle Life," *New Journal of Chemistry*, Vol. 42, 2018, pp. 9058-9064.
 25. Chen, P., Bakenov, Z., Wang, Q., Zhang, Y., Zhao, Y., and Konarov, A., "Three-dimensional Carbon Fiber as Current Collector for Lithium/sulfur Batteries," *Ionics*, Vol. 20, Iss. 6, 2014, pp. 803-808.
 26. Anasori, B., Lukatskaya, M.R., and Gogotsi, Y., "2D Metal Carbides and Nitrides (MXenes) for Energy Storage," *Nature Reviews Materials* Vol. 2, 2017, pp. 16098.
 27. Jin, Q., Zhang, N., Zhu, C.C., Gao H., and Zhang, X.T., "Rationally Designing S/ Ti_3C_2 Tx as a Cathode Material with an Interlayer for High-rate and Long-cycle Lithium-sulfur Batteries," *Nanoscale*, Vol. 10, 2018, pp. 16935.
 28. Mendoza-Sánchez, B., and Gogotsi, Y., "Synthesis of Two-Dimensional Materials for Capacitive Energy Storage," *Advanced Materials*, Vol. 28, Iss. 29, 2016, pp. 6104-6135.
 29. Yu, X.Q., Sun, J.P., Tang, K., Li, H., Huang, X.J., Dupont, L., and Maier, J., "Reversible Lithium Storage in LiF/Ti Nanocomposites," *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 11, 2009, pp. 9497.