

Li-doped 탄화된 페놀레진 전극의 성질과 구조

김한주, 박종은, 이흥기, 박수길
 충북대학교 공업화학과, 우석대학교 화학공학과

Properties and structure of Li-doped carbonized phenol resin electrode

Han-Joo Kim, Jong-Eun Park, Hong-Ki Lee, Soo-Gil Park
 Dept. Ind.Chem.Eng., Chungbuk nat'l univ., Dept. Chem.Eng., WooSuk Univ.

Abstract - In order to solve to instability in air and to format dentrite, we used carbonized phenol resin electrode which is amorphous carbon. The structure and properties of deeply Li-doped carbonized phenol resin have been investigated in association with their utilization as electrodes in rechargeable batteries. Resol type phenol resin used as starting material. The doped lithium was found neither in metallic nor in ionic states even in the most deeply doped state(C_{2.2}Li stage). It has also been confirmed that the carbonized phenol resin electrode has a large capacity with good stability and reversibility. These results strongly suggest that the carbonized phenol resin can make an excellent anode material for secondary batteries. Finally, we discuss that the carbonized phenol resin doped up to the C₂Li stage can exhibit an energy density per volume as high as lithium metal. We know that carbonized phenol resin can used as cathode as well as anode by cyclic voltammogram.

1. 서 론

리튬 이차전지의 음극활물질로써 사용된 순수한 리튬 금속은 충방전 반복사용동안 덴드라이트 형성을 하는 경향이 있는데, 이것은 전지의 싸이클 성능을 몇십번으로 제한한다. 더욱이, 리튬금속의 덴드라이트는 물과 쉽게 폭발하는 위험성을 가지고 있다. 따라서, 리튬금속을 대체할 수 있는 새로운 음극 활물질의 연구는 더 신뢰할 수 있고 안전한 이차전지의 개발에서 가장 시급한 문제중의 하나이다. 이러한 관점으로 몇가지의 시도가 있어왔다. 예를 들면, 리튬이차전지의 음극에 대한 Li-Al합금이 실험되어 왔지만, 그와 같은 전지는 짧은 반복성능과 낮은 에너지 밀도를 가졌다[1]. 더욱이, 이들 전지의 음극에 대한 리튬이 첨가된 탄소재료가 최근에 개발되어 왔고, 실제적 사용으로의 상당한 진보가 성취되었다[2]. 그러나, 그러한 탄소재료의 저장능력은, 좁은 층간 거리에 제한되었다. 흑연의 층간 거리가 3.35Å이라는 것과 층간거리의 3.70Å까지의 팽창을 가진 C₆Li 격자구조로 리튬이 첨가될 수 있다는 것은 잘 알려진 사실이다. 페놀 포름 알데히드의 열처리로부터 제조된 PAS는 대기 안정적이고 전도도의 11배의 최대 증가를 초래하는 전자 주개와 받개의 두가지로 도핑될 수 있다. X-ray 구조적 분석은 이들 물질이 기본적으로 각각의 탄화된 페놀수지 샘플 [H]/[C] 몰비에 의존하는 값인 3.7-4.0Å의 '층간거리'를 가진 분자 크기 수준의 다소 느슨한 구조인 무정형이라는 것을 보여왔다[1,2]. 탄화된 페놀수지의 평균 층간공간과 흑연의 것과의 차이는 리튬이온 자신의 반경(0.6Å)에 거의 준한다[3]. 따라서, 탄화된 페놀수지는 C₆Li 상태의 제한없이 전형

적인 탄소재료보다 훨씬 더 많은 수의 리튬 원자들이 안정적으로 도핑될 수 있을 것이라 기대되었다. 탄화된 페놀수지의 그러한 특성이 높은 에너지 밀도뿐만 아니라 반복적인 충방전 공정의 전극제조에 적합하다[4]. 본 논문에서는, 탄화된 페놀수지전지가 가장 높게 삽입된 흑연에서 알려진 C₆Li 상태보다 뛰어나게 Li를 첨가될 수 있다는 것을 보고한다. 고유의 [H]/[C]몰비를 가진 탄화된 페놀수지가 앞으로 설명될 C₂Li 상태로 도달할 수 있다는 것이 매우 인상적이다. 깊게 Li이 첨가된 탄화된 페놀수지샘플에 대해서, 탄소와 리튬원자의 구조와 전자상태와 전기화학적 성질이 자세히 설명되었다. 마지막으로, 우리는 그와같이 깊게 리튬이 첨가된 PAS의 부피당 에너지밀도와 존재에 대한 이유를 명백히 설명하도록 시도하였다.

2. 본 론

2.1 실험

2.1.1 시료제작

실험은 두가지의 형태로 진행되었다. 하나는 순수한 페놀레진만을 열처리한 것이고, 다른 하나는 열처리시 금속염인 ZnCl₂를 첨가한 것이다. 첫 번째 방법은 출발물질로써 레졸형 페놀레진을 진공오븐에서 상온에서 2시간, 100°C에서 4시간동안 진공 열경화한 후 경화된 페놀수지를 Lenton's Furnce에서 4°C의 승온속도로 600~700°C의 범위에서 소성하였다. 소성시 산소에 의한 산화의 영향을 줄이기 위하여 Ar분위기하에서 제조하였다. 각각의 샘플은 50°C의 차이를 두어 600, 650, 700에서 2시간 동안 소성 후 상온

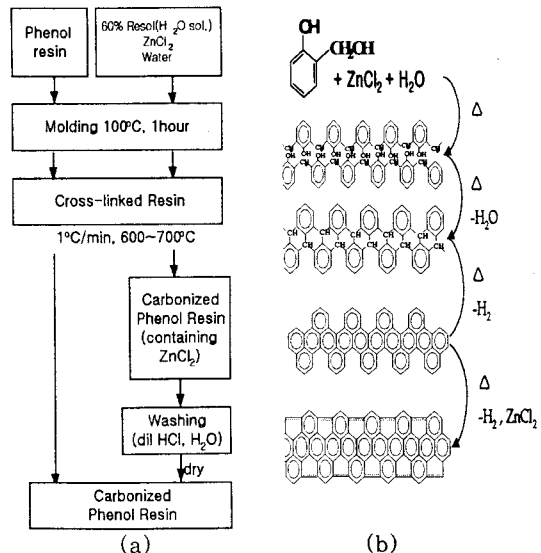


Fig. 1. Preparation process of carbonized phenol resin (a: process b: structure)

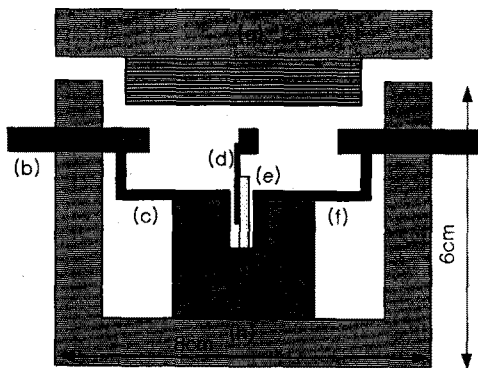
까지 서냉하였다. 두 번째 방법은 레졸형 페놀레진을 60%수용액으로 만든 후, $ZnCl_2$ 를 첨가하여 유리판 위에서 100°C 1hour로 경화시킨 후 첫 번째와 동일한 방법으로 탄화시켰다(5). 위의 공정을 Fig. 1에 나타내었다.

2.1.2. 전극 제조

제조된 시료들을 분쇄 후 325mesh를 이용해 분말 상태의 $45\mu m$ 이하의 크기로 만들었다. PVDF를 NMP에 용해시킨 10wt%용액을 결합제로 사용하여 음극활물질인 탄화된 페놀레진을 결합시켰다. 도전제로써 ketjen black을 사용하였으며, 전극활물질은 제조된 탄소와 PVDF와 ketjen black을 중량비 85:10:5의 비율로 혼합하였다. 용매로써 NMP를 사용하여 적당한 점도를 갖는 slurry 형태로 만든 후 blade법에 의해 쉬트형태로 제조하였다. 제조된 쉬트를 집전체인 동박위에 가열 압착하여 탄화된 페놀레진 전극을 제조하였다(6).

2.1.3. 전지제작

원통형 aluminium cell내에 polypropylene cell을 사용하여 탄화된 페놀레진전극을 작업전극으로 하고, 참조전극과 상대전극으로 리튬 금속을 사용하였으며, 세퍼레이터로는 polypropylene 격리막(Celgard 1400)을 용하였다. 전해질로써는 1M $LiPF_6/EC:DEC(1:1)$ 을 용하여 전지를 제작하였다. 모든 실험은 수분과 산소의 영향을 배제하기 위해서 수분 함량 1ppm이하 Ar 분위기의 글로브 박스에서 행하였다(4). Aluminium cell의 구조를 Fig. 2에 나타내었다.



- (a) aluminium cap
- (b) lead line
- (c) counter electrode (lithium)
- (d) reference electrode (lithium)
- (e) separator (polypropylene)
- (f) working electrode (copper collector)
- (g) propylene cell
- (h) aluminium cell

Fig. 2. Structure of aluminium cell

2.1.4. 전기화학적 측정

위와 같이 구성된 전지를 EG&G사의 273A를 사용하여 전위범위 1.0~4.0V versus Li/Li^+ 의 범위에서 10mV의 주사속도로 측정하였으며, OCV는 3.49V하여 각각의 온도에서 소성된 시료들의 cyclic voltammetry 측정을 하였다.

충전 및 방전 특성 측정에서는 charge/discharge battery test system (TOSCAT-3000U)를 사용하였다. 전류밀도는 $0.5mA/cm^2$ 의 정전류로 작업전위를 0.01~2.00V로 하였으며, 30°C의 항온 분위기 하에서 정전류로 충방전 실험을 하였다. 전위를

0.00V까지 내리지 않은 이유는 리튬이온의 석출가능성과 구조의 파괴를 막기 위해서였다.

2.2. 결과 및 고찰

2.2.1. SEM 분석

탄화된 페놀레진의 형태적 구조를 보기위해 SEM(Hitachi S-2500C)분석을 수행하였다. 라인의 크기는 $5\mu m(\times 6000)$ 와 $10\mu m(\times 3000)$ 로 고정하여 관찰하였다. Fig. 3의 (a)는 순수한 페놀의 탄화된 모습을 나타낸 것이다. (b)는 탄화된 페놀레진을 제조할때 $ZnCl_2$ 를 첨가한 시료를 나타낸 것이다. 탄화된 페놀레진 사이에 커다란 $ZnCl_2$ 를 확인할 수 있었다. 거대 벌크이온인 $ZnCl_2$ 의 자리가 리튬이온의 삽입과 탈리를 쉽게 할 수 있도록해준다.

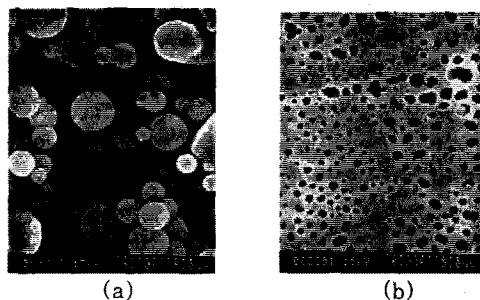


Fig. 3. SEM image of carbonized phenol resin (a: resin+ $ZnCl_2$ b: rinsed resin)

2.2.2. XRD 분석

XRD 결과를 Fig. 4에 나타내었는데, 주 피크가 $2\theta = 20.5\sim 23.5^\circ$ 와 $2\theta = 41\sim 46^\circ$ 에서 발견되고 대부분 굴곡이 완만한 곡선 형태를 띠고 있다. 이것으로 보아 탄화된 페놀레진이 무정형이라는 것을 알 수 있다. 열분해 온도가 증가할수록 002면은 어떤 변화도 나타나지 않았지만 100면에서는 조금의 증가경향이 나타났다. 그리고 002면은 평면 레진분자 사이의 거리를 나타내고 100면은 수십개 연결된 벤젠고리를 이루는 탄화된 페놀레진구조의 성상을 나타낸다. 또한 2θ 값이 25° 이하에서 피크의 형태는 페놀레진의 열분해 동안에 분해되지 않는 잔류물들에 의한 영향이라고 생각되며 이는 페놀레진의 원료의 순도에 따라 결정되는 요인이라고 생각된다.

2.2.3. Cyclic voltammetry

CV곡선의 형태는 Fig. 5와 같은 고정된 상태로 나타내었다. (a)샘플은 순수한 페놀레진의 CV를 행한 결과로써, 3.5V 부근에서의 반응은 n-type 도핑으로 판단되며, 이는 PF_6^- 이온이 전극으로부터 intercalation과 deintercalation이 가역적인 것으로 판단된다. 즉 탄화된 페놀레진은 n-type의 도핑이 가능하다. (b)는 $ZnCl_2$ 가 첨가된 샘플의 CV곡선이다. 이것 역시, 3.0~3.5V사이에 n-type 도핑이 확실하게 나타났다. 금속 리튬의 전위가 -3.045V이므로 다른 양극으로 재질을 사용할 경우 약 3.6V의 전지전압을 나타낼 것으로 기대된다. 이로써 탄화된 페놀레진은 음극재질로서 좋은 성능이 기대되며 C_2Li 단계 까지 도핑 된다면 리튬급속을 대신할 음극재료로 기대된다.

2.2.4. Charge-discharge Test

탄화된 페놀레진을 음극활물질로 하여 원통형 cell을 만들었다. working 전극과 reference전극으로 Li를 사용하였다. Fig. 6는 600°C에서 소성된 PAS재료의 충방전 Test를 한 결과이다. (a)와 (b)는 도전제인 ketjen black의 함유량에 따른 차이이다. ketjen

black을 5% 함유한 (a)는 초기 방전이 600mAh/g이었고 충전은 150mAh/g이었다. 하지만, ketjen black을 10% 함유한 (b)는 초기 방전이 900mAh/g이고, 충전이 250mAh/g으로 훨씬 좋았다. 0.8V 부근 PAS전극과의 표면에서 SEI 생성과 전해질의 분해반응 0.8V이하에선 solvated lithium(전해질 solvent를 함유한 Li-intercalated compounds)의 카본전극표면으로의 intercalation 반응에 의해 곡선의 기울기가 완만히 감소한다. solvated lithium의 intercalation은 전극표면에 일정 두께의 SEI film이 형성된 후 더 이상 일어나지 않기 때문에 두 번째 cycle 방전곡선부터는 변곡점이 나타나지 않았다.

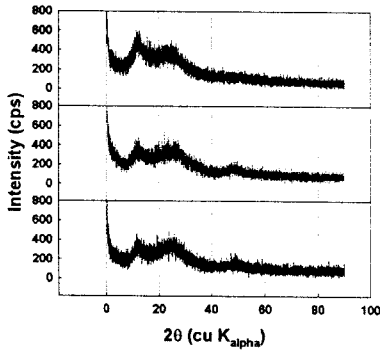


Fig. 4. XRD of carbonized phenol resin

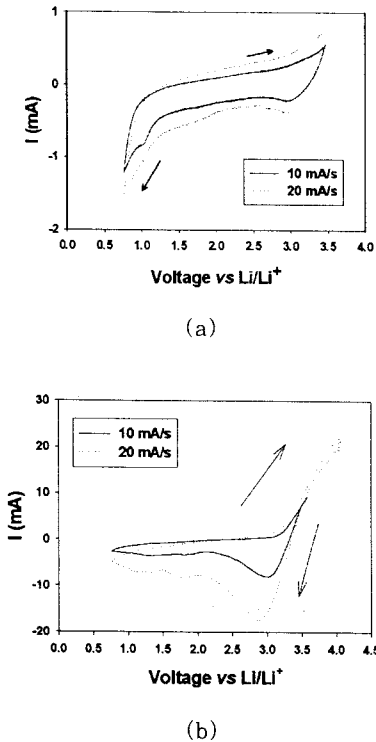


Fig. 5. CV curves of carbonized phenol resin (a: pure resin b: rinsed resin)

3. 결 론

위와 같은 실험을 통해서 다음과 같은 탄화된 페놀레진 전극의 전기화학적 성질 결과를 얻었다.

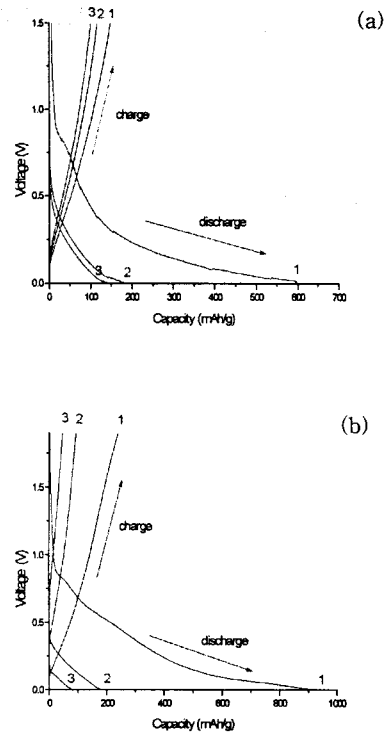


Fig. 6. Charge-discharge test of carbonized phenol resin (a: ketjen black 5% b: ketjen black 10%)

XRD 분석을 통해서 PAS가 무정형의 결정구조를 가지고 있고, 흑연이 가지고 있는 구조와 유사한 구조를 가지면서도 층간거리가 넓어져서 리튬이온의 intercalation과 deintercalation이 잘 일어나기 때문이며 이로 인하여 전지의 에너지 용량을 증가시키리라고 생각된다. SEM 분석을 통해서, 벌크이온인 $ZnCl_2$ 가 세공형성제로써 작용함을 알 수 있었다. CV를 행한결과 3.5V 부근에서의 반응은 n-type 도핑으로 판단되며, 이는 PF_6^- 이온이 전극으로부터 삽입과 탈리가 가역적으로 진행됨을 알 수 있었다. 리튬 저장매카니즘과 무정형 탄소재료로 높게 도핑된 전기학적 구조에 관한 연구는 공학에서 뿐만 아니라 과학적인 관점에서도 매우 흥미롭다. 그러나, 무정형 탄소재료를 사용할 때, 첫 번째 충전 사이클에서 리튬의 손실과 같은 단점과 전위 vs 용량프로필에서의 히스테리시스를 개선하는 것이 앞으로 연구해야 할 목표이다.

감사의 글

이 논문은 1999년도 한국대학교육협의회 대학교수 국내교류 연구지원에 의해 연구되어 이에 감사드립니다.

[참 고 문 헌]

- [1] J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, and J. S. Xue, Science, 270, 590 (1995).
- [2] S. Yata, Y. Hato, H. Kinoshita, N. Ando, A. Anekawa, T. Hashimoto,
- [3] M. Yamaguchi, K. Tanaka, and T. Yamabe, Synth. Met., 73, 273 (1995).
- [4] I. Mochida, S. H. Yoon, N. Takano, F. Fortin, Y. Korai and K. Yokogawa, Carbon, 34, 941 (1996).