


전기영동 증착법을 이용한 Black Phosphorus Nano Flake 리튬이온 배터리

김주윤, 박병남 

홍익대학교 신소재공학과

Black Phosphorus Nano Flake Lithium Ion Battery Using Electrophoretic Deposition

Juyun Kim and Byoungnam Park

Department of Materials Science and Engineering, Hongik University, Seoul 04066, Korea

(Received January 5, 2019; Revised January 30, 2019 Accepted February 7, 2019)

Abstract: Black phosphorus (BP) is a potential candidate for an anode in lithium ion batteries due to its high theoretical capacity and the large interlayer spacing in the monolayered phosphorene form, allowing for lithium intercalation/deintercalation. In this study, large-scale exfoliation of bulk BP was accomplished using a solution of NaOH and *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP), yielding phosphorene, which can be assembled into nanoflakes using electrophoretic deposition (EPD). Through the systematic addition of NaOH and subsequent sonication, BP nanoflakes were obtained in high yields by EPD, allowing for the integration of these nanoflakes into an anode in the film state. Anodes with a charge/discharge capacity of 172 mAh/g at a rate of 200 mA/g were obtained, which are promising for battery applications through various post-film treatments.

Keywords: Black phosphorus, Nano flake, Electrophoretic deposition, Lithium-ion battery, Anode

1. 서론

현대전화, 전기자동차 등 다양한 기기의 발전으로 인해 리튬이온 배터리의 용량과 빠른 충전/방전에 대한 연구가 진행되고 있다 [1-4]. 이러한 요구에 맞추어 음극 소재의 경우 372 mAh/g의 낮은 이론 용량을 가지는 흑연을 대체하기 위한 연구가 진행되고 있다 [5,6]. 높은 이론 용량을 가지고 있는 많은 음극 물질들이 연구되어 왔으며, 그중 인의 경우 리튬과 Li₃P의 합금 형성을 통하여 2,596 mAh/g의 높은 이론 용량을 가질 수 있다 [7]. 또한 흑린의 경우 그래핀과 비슷한 층상

구조를 이루어 전기전도성 또한 뛰어난 것으로 알려져 유망한 음극 소재 중 하나이다 [7,8].

인은 많은 동소체를 가지고 있으며 반응성이 큰 백린과 적린 등 다양한 동소체가 존재하며 그중 흑린의 경우 가장 안정한 형태이며 검은색을 띠며, 흑연과 매우 유사한 계층 구조를 가지고 있다 [9-11]. 흑린은 흑연과 비슷한 구조를 가지고 있어 층과 층 사이 간격이 넓어 흑연과 비슷한 intercalation에 의한 리튬 저장 또한 가능할 것으로 알려져 있다 [9-11]. 흑린의 경우 고온 고압의 조건에서 형성되며, 여러 물리적인 특성에 대한 연구가 진행되어 왔다. 우리는 이러한 흑린을 전극을 이용하여 첨가물이 없는 리튬이온 배터리를 제작하였으며, 이를 통해 흑린의 전기 화학적인 특성을 확인해 보기 위한 연구를 진행하였다. 또한 흑린 nano flake를 만드는 중에 수산화나트륨(sodium hydroxide)을 첨가하여 흑린의 박리를 증가시켰다 [12,13]. 이를 이용해

✉ Byoungnam Park; metalpbn@hongik.ac.kr

Copyright ©2019 KIEEME. All rights reserved.
 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.

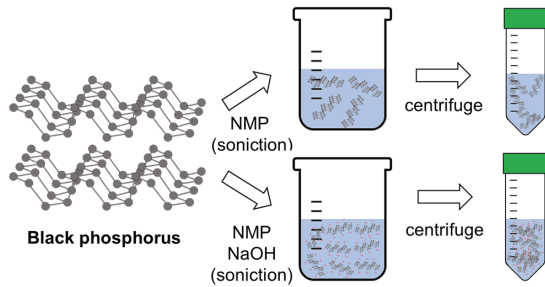


Fig. 1. Formation of black phosphorus nanoparticles by liquid phase stripping.

박리된 흑린이 증가하였을 때 리튬이온 배터리의 용량이 증가하는 것을 확인하였다.

2. 실험 방법

2.1 Black phosphorus nano flake 형성

흑린 nano flake를 형성하기 위하여 흑린 결정을 1-Methyl-2-pyrrolidinone (Sigma Aldrich, ACS reagent, ≥99.0%) 용액에 0.4 mg/ml의 농도로 분산하여 4시간 동안 초음파 분산하여 박리시켰다 [12,13]. 초음파 분산은 용액을 50 ml의 바이알에 담고 초음파 분산기에 넣어 진행하였다. 1-Methyl-2-pyrrolidinone 용액은 sodium hydroxide (Sigma Aldrich, BioXtra, ≥98%)를 각각 0.0, 0.16, 0.32, 0.64, 0.90 mg/ml 농도와 과포화된 혼합 용액이 사용되었다. 과포화된 용액의 경우 6.4 mg/ml의 농도로 측정되었으며, 1-Methyl-2-pyrrolidinone를 첨가하여 용액의 농도를 묽혀 사용되었다. 4시간 동안 박리된 용액은 원심분리기를 이용하여 5,000 rpm에서 10분간 원심 분리하여 흑린 nano flake가 분산된 상청액을 수득하였다. 상청액 10 ml를 NMP 30 ml와 혼합하여 전기영동 증착을 진행하였다. 박리되지 않은 남은 용액은 박리시간을 증가하여 다시 박리하여 실험을 진행하였다.

2.2 Black phosphorus nano flake 필름 형성

흑린 nano flake 필름은 전기영동 증착 방법을 이용하여 증착되었다 [14]. 두 개의 스테인리스 스틸 판을 4 mm 간격으로 분리한 후 (-)극에 Cu foil을 부착하여 준비한다 [15]. 흑린 nano flake가 분산된 용액을 비커에 담은 후 준비된 스테인리스 스틸 판을 담가 증착을 진행하였다. 수산화나트륨이 첨가되지 않은 용액은 200 V에

서 30분간 전기영동 증착이 진행되었으며, 수산화나트륨이 과포화된 경우 20 V에서 20분간 증착이 진행되었다. 수산화나트륨이 첨가된 경우 모두 20 V에서 20분간 증착이 진행되었다.

2.3 특성 분석

전기화학적 특성 분석은 coin cell (CR2032)를 이용하여 리튬이온 배터리를 조립하여 진행되었다. 배터리 제작은 Ar 가스로 충전된 글러브 박스 안에서 진행되었고 음극에 Li 금속을 사용하고 양극에 전기영동 증착으로 제작된 흑린 nano flake 전극을 배치하는 반쪽 전기방식을 사용하였다. 전해질은 lithium hexafluorophosphate (LiPF₆)가 1 M 농도로 ethylene carbonate (EC)와 ethylmethyl carbonate (EMC)가 50:50 vol%로 혼합된 용매에 녹아 있는 용액을 사용하였으며, polyethene 재질의 분리막을 사용하였다. 흑린 nano flake 배터리는 0.1~3.0 V (vs Li/Li+)의 전압 범위에서 충/방전이 진행되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 수산화나트륨 농도에 따른 흑린 nano flake 형성

수산화나트륨의 농도에 따른 박리된 흑린 nano flake의 변화를 확인하였다. 수산화나트륨의 농도에 따른 흑린 nano flake 형성에 영향을 확인하기 위하여 그림 2에 나타내었다. 그림 2는 SiO₂ 기판 위에 흑린 용액을 스핀 코팅하여 기판 표면을 SEM (scanning electron microscope)을 통하여 측정한 자료이다. 그림 2(a)의 경우 수산화나트륨이 사용되지 않을 때의 형성된 박막을 나타내며 그림 2(b), 2(c)를 거치며 순차적으로 수산화나트륨의 농도를 증가시켰을 때의 변화를 나타낸다. 그림 2(d)는 수산화나트륨의 농도가 0.64 mg/ml일 때를 나타내며 기존 2(a)에 비해 필름의 증착량이 눈에 띄게 증가된 것이 확인된다. 이후 그림 2(e)와 2(f)의 경우 수산화나트륨의 농도가 0.90 mg/ml와 포화상태일 때를 나타내며, 형성된 필름의 커버리지가 증가된 것을 확인할 수 있다. 수산화나트륨의 농도가 0.64 mg/ml 이상 첨가되었을 경우 더 많은 흑린 nano flake가 형성된 것으로 확인되며, 증착량 또한 0.64 mg/ml 이상의 수산화나트륨 농도에서 증가된 것이 확인된다. 이러한 나노 입자의 증가는 흑린의 박리 중 표면에 OH기가 형성되어 흑린의 박리를

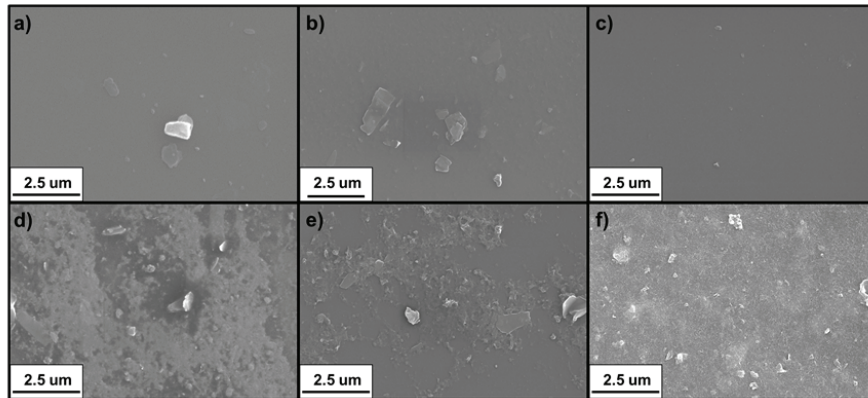


Fig. 2. Change in deposition amount of black thin film on SiO₂ substrate with NaOH concentration (a) 0.00 mg/ml, (b) 0.16 mg/ml, (c) 0.32 mg/ml, (d) 0.64 mg/ml, (e) 0.90 mg/ml, and (f) saturate solution.

도와주기 때문에 증가되는 것으로 알려져 있다 [12]. 또한 표면에 형성된 OH⁻기로 인해 공기 중에서의 안정성 또한 높아지는 것으로 알려져 있다 [12].

3.2 전기화학적 특성 변화

흑린 nano flake 박리 시 첨가되는 수산화나트륨에 의해 박리가 증가하는 경우 리튬이온 배터리에서의 용량이 증가되는 것이 확인된다. 흑린 nano flake 전극의 용량과 안정성을 확인하기 위해 0.1~3.0 V (vs Li/Li⁺)의 전압 범위에서 충/방전이 진행되었다. 수산화나트륨이 첨가되지 않은 경우 그림 3(a)와 같이 초기 방전에서 91 mAh/g의 용량을 가지며 이후 방전 용량이 55 mAh/g에서 서서히 감소하여 37 mAh/g까지 감소한 것이 확인된다. 초기 91 mAh/g에 달하는 방전 용량은 SEI (solid electrolyte interphase)층의 형성을 통해 나타나는 비가역적인 용량으로 인한 증가로 알려져 있으며, 이후의 55~37 mAh/g으로 의 용량 감소는 흑린 nano flake의 부피 변화에 의해서라고 판단된다. 그림 3(c)의 경우 수산화나트륨이 과포화된 용액을 이용하여 형성한 흑린 nano flake 전극을 이용한 리튬이온 배터리의 충/방전 그래프이며, 이때 초기방전 용량이 278 mAh/g까지 수산화나트륨이 첨가되지 않는 전극보다 높게 증가된 것을 확인할 수 있으며, 이후 방전 용량이 172~108 mAh/g까지 감소된 것으로 확인된다. 여전히 충/방전을 거치며 용량이 감소하는 형상은 동일하게 나타나지만, 수산화나트륨 등의 추가처리를 통하여 가역적인 용량이 증가된 것이 확인된다. 이는 수산화나트륨의 처리를 통한 nano flake의 형성 증가로 인해 나타난 것으로 확인된다. 가역적인 용량의 증가는 nano flake의 증가로 인

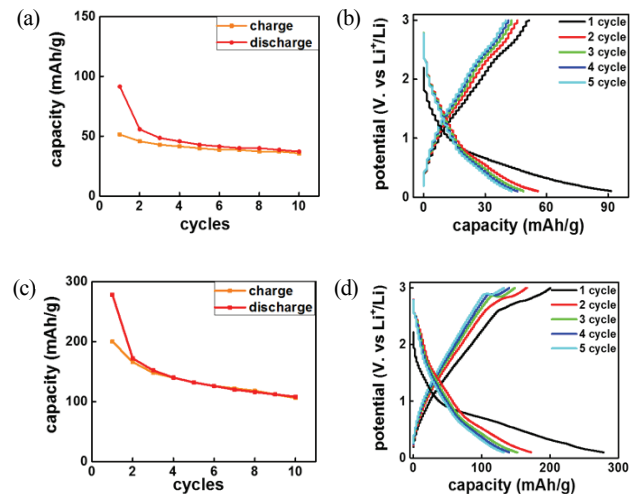


Fig. 3. (a), (b) Charge/discharge capacity and curve at 0.1 C-rate of black phosphorus EPD electrode and (c), (d) charge/discharge capacity and curve at 200 mAh/g of black phosphorus (NaOH) EPD electrode.

한 표면적 증가와 더불어 nano flake에서의 리튬이온의 수용이 용이하기 때문에 증가된 것으로 판단된다 [9]. 증가와 nano flake에서의 리튬이온의 수용이 용이하기 때문에 용량이 증가된 것으로 판단된다.

또한 추가적인 NaOH 처리는 흑린 표면에 OH⁻기를 형성시켜 흑린의 공기 중 안정성을 높일 수 있다고 알려져 있으며, 증착 과정 중 동반되는 공기의 노출에 의한 산화를 방지하여 용량 증가가 예상된다 [11]. 이러한 nano flake의 증가는 그림 2의 SEM 이미지상에서 기판에 증착된 nano flake의 커버리지가 증가한 것으로 nano flake의 양이 증가되었다고 확인하였다. OH⁻기에 의한 리튬이온 배터리의 용량 변화는 그림 3(b), 3(d)의

충/방전 곡선을 통하여 간접적으로 확인될 수 있다. 두 그래프에서 2 cycle 이후에서 2 V에서의 형성된 기울기의 반응이 두 전극에서 같은 경향을 보이는 것이 확인되며, 0.8 V에서 변화되는 기울기 또한 같은 반응을 나타내는 것으로 확인된다. 이러한 충/방전 시 나타나는 반응의 영향이 비슷한 것으로 보아 흑린 표면에 남아 있을 수 있는 OH⁻기에 의한 리튬이온 배터리에서의 용량의 영향은 미미한 것으로 생각된다 [10].

4. 결론

흑린 nano flake 전극을 통하여 첨가물 없는 리튬이온 배터리를 제작하여 sodium hydroxide 첨가에 따른 용량의 변화를 확인하였으며, 충/방전 곡선으로 OH⁻기에 의한 간접적인 영향을 확인하였다. 수산화나트륨의 첨가에 따라 nano flake의 양이 증가하여 리튬이온 배터리의 초기 용량이 91 mAh/g에서 278 mAh/g까지 증가된 것이 확인된다. 또한 2 cycle 이후 측정되었던 가역적인 충/방전 용량의 경우 50 mAh/g에서 172 mAh/g으로 증가한 것이 확인된다. 이러한 용량의 증가는 충/방전 곡선에서 OH⁻기의 영향에 의한 픽이 나타나지 않는 것으로 확인되는 것으로 보아 nano flake 양 증가를 통한 표면의 증가와 입자 크기 감소에 의한 영향이라고 판단된다. 이후 일어나는 용량의 감소는 Li₃P의 형성으로 인한 부피 변화와 전도도 감소 등에 의하여 나타난 것으로 판단된다. 용량의 변화는 흑린의 박리 증가 등의 나노구조의 추가적인 처리를 통해 용량이 증가될 수 있다는 가능성을 나타낸다. 이런 직접적인 용량의 증가는 전극 형성 시 추가적인 첨가제가 사용되지 않는 전기영동 증착법을 통해 확인되었으며, 본 실험을 통하여 흑린의 고유 특성을 확인하였다.

ORCID

Byoungnam Park

<https://orcid.org/0000-0002-3744-9536>

감사의 글

이 논문은 2015년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구과제(No.2015R1A6A1A03031833)와 2016년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구과제(No.2016R1D1A1B03933262)의 성과입니다. 또한 이 논문은 2018

학년도 홍익대학교 학술연구진흥비에 의하여 지원되었습니다.

REFERENCES

- [1] M. Armand and J. M. Tarascon, *Nature*, **451**, 652 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1038/451652a>]
- [2] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, and D. Aurbach, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 3243 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C1EE01598B>]
- [3] K. Kang, Y. S. Meng, J. Bréger, C. P. Grey, and G. Ceder, *Science*, **311**, 977 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1122152>]
- [4] P. Poizot and F. Dolhem, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 2003 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C0EE00731E>]
- [5] Y. S. Hu, P. Adelhelm, B. M. Smarsly, S. Hore, M. Antonietti, and J. Maier, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 1873 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.200601152>]
- [6] N. A. Kaskhedikar and J. Maier, *Adv. Mater.*, **21**, 2664 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200901079>]
- [7] L. Q. Sun, M. J. Li, K. Sun, S. H. Yu, R. S. Wang, and H. M. Xie, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 14772 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jp302265n>]
- [8] X. Ling, H. Wang, S. Huang, F. Xia, and M. S. Dresselhaus, *Proc. the National Academy of Sciences of the United States of America*, **112**, 4523 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.1416581112>]
- [9] J. Sun, H. W. Lee, M. Pasta, H. Yuan, G. Zheng, Y. Sun, Y. Li, and Y. Cui, *Nat. Nanotechnol.*, **10**, 980 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1038/NNANO.2015.194>]
- [10] J. Sun, G. Zheng, H. W. Lee, N. Liu, H. Wang, H. Yao, W. Yang, and Y. Cui, *Nano Lett.*, **14**, 4573 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl501617j>]
- [11] C. M. Park and H. J. Sohn, *Adv. Mater.*, **19**, 2465 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200602592>]
- [12] Z. Guo, H. Zhang, S. Lu, Z. Wang, S. Tang, J. Shao, Z. Sun, H. Xie, H. Wang, X. F. Yu, and P. K. Chu, *Adv. Funct. Mater.*, **25**, 6996 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201502902>]
- [13] J. R. Brent, N. Savjani, E. A. Lewis, S. J. Haigh, D. J. Lewis, and P. O'Brien, *Chem. Commun.*, **50**, 13338 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C4CC05752J>]
- [14] D. H. Ha, L. M. Moreau, S. Honrao, R. G. Hennig, and R. D. Robinson, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 14303 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jp402939e>]
- [15] N. Muralidharan, M. Li, R. E. Carter, N. Galioto, and C. L. Pint, *ACS Energy Lett.*, **2**, 1797 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.7b00478>]