

탄화된 페놀레진의 전기화학적 성질

Electrochemical Properties of Carbonized Phenol Resin

김한주, 박종은, 홍지숙, 류부형, 박수길

충북대학교 공업화학과, 한국화학연구소, 동국대학교 안전공학과

Han-Joo Kim, Jong-Eun Park, Ji-Sook Hong, Bu-Hyung Ryu, Soo-Gil Park

Dept. of Industrial Chemical Engineering, Chungbuk National University

Korea Research Institute of Chemical Technology

Dept. of Safety Engineering, Dongguk University

Abstract

For replacing Li metal at Lithium Ion Battery(LIB) system, we used carbon powder material which prepared by pyrolysis of phenol resin as starting material. It became amorphous carbon by pyrolysis through it's self condensation by thermal treatment. Amorphous carbon can be doped with Li intercalation and deintercalation because it has wide interlayer. however, it has a problem with structural destroy causing weak carbon-carbon bond. So, we used $ZnCl_2$ as the pore-forming agent. This inorganic salt used together with the resin serves not only as the pore-forming agent to form open pores, which grow into a three-dimensional network structure in the cured material, but also as the microstructure-controlling agent to form a loose structure dope with bulky dopants. We analyzed SEM in order to find to different of structure, and can calculate distance of interlayer. CV test showed oxidation and reduction.

1. 서론

과학기술의 진보에 따라 현대사회는 더욱더 편리해지면서 에너지원의 고성능, 고효율, 휴대의 편의성등이 중요시되고 있다. 에너지원중에는 사용되는 장치에 따라 태양전지, 연료전지, 리튬전지, 니켈-카드뮴 전지, 폴리머 전지등이 있다. 특히, 휴대용 전자기기의 발전에 따라서, 에너지원인 2차전지의 소형화, 경량화에 중점을 둔 연구가 활발하게 진행중이다. 2차전지중에서도 리튬계 2차전지가 현재 가장 각광을 받고 있으며, 계속적인 기술개발이 수행되고 있다. 리튬계 2차전지에는 리튬금속 2차전지, 리튬금속대신 음극으로 탄소재료를 사용하는 리튬 이온전지와 전해질로써 폴리머를 사용한 리튬 폴리머 전지등으로 나눌수 있다. 본 논문에서는 현재 소형 2차전지 시장의 주종품목인 리튬 이온전지의 음극물질로써, 공업용 페놀수지를 탄화시켜 생성된 무정형 탄소를

사용하였다[1].

최근에 리튬 2차전지의 음극 재료로써 탄소재료의 적용에 대해 널리 연구되어왔다. 탄소재료는 전지의 전극에 리튬에 기초를 둔 재료의 적용에서 가장 심각한 문제중의 하나인 리튬 dendrite형성을 초래하지 않는다[2]. 고성능 충전지에 대한 기본적인 성질이라 할 수 있는 높은 용량, 높은 출력전압, 좋은 가역성과 오랜 싸이클 수명이 적절한 출발물질과 열처리에 의해 제조된 탄소재료를 사용함으로써 실행 될 수 있다. 높은 전기화학적 수행능력을 가진 탄소 음극재료의 형성에 대한 두 가지 주된 연구가 있다[3-5]. 한가지는 리튬 원자가 소위 C_6Li 상태라 불리는 탄소 층에 intercalate될 수 있는 흑연 탄소 재료를 사용하는 것이다[2]. 이 상태에서, 리튬 원자는 매 3번째의 벤젠고리에 위치해 있다. 흑연에 가득 intercalate될 수 있는 이론 용량은 372mAh/g이다. 높게 흑

연화된 탄소는 일정한 출력 전압과 좋은 가역성과 같은 몇 가지 이점이 있다. 높은 흑연적 탄소 재료의 제조는 기술적으로 어렵지 않다. 다른 연구는 흑연보다 높은 용량 때문에 널리 연구되고 있는 무정형 탄소를 사용하는 것이다. 높은 흑연적 탄소뿐만 아니라 무정형 탄소재료의 전기화학적 성질은 최근에 Dahn et al[2]에 의해 보고되었다. 그들 사이에, 상대적으로 낮은 온도(400-800°C)에서 제조된 수소를 함유한 탄소는 눈에 띄는 가역적인 용량을 보인다.

우리는 상대적으로 낮은 온도에서 페놀수지의 열처리에 의해 제조된 무정형 탄소중의 하나인 탄화된 페놀레진을 연구해왔다. 탄화된 페놀레진의 기본적인 성질을 이해하기 위해서, 다양한 연구가 X-ray diffraction (XRD), SEM, Cyclic Voltammetry에 기초를 두어 수행되어왔다[12]. 무질서한 구조 때문에 레진은 흑연과 비교될 만한 많은 량의 도판트가 머물수 있다. 따라서 탄화된 페놀레진은 Li 충전지의 전극으로써의 응용이 증명되어왔다. 하지만, 순수한 페놀레진을 탄화시키면 리튬의 삽입과 탈리가 용이하지만 탄소간의 결합력이 약하여 구조적 붕괴가 일어난다. 이러한 문제를 해결하기 위해 세공형성제로써 ZnCl₂를 사용하였다. Phenol resin을 소성시 ZnCl₂를 열처리한 후 산세척을 하여 ZnCl₂를 제거하면서 탄소에 활성을 주었다.

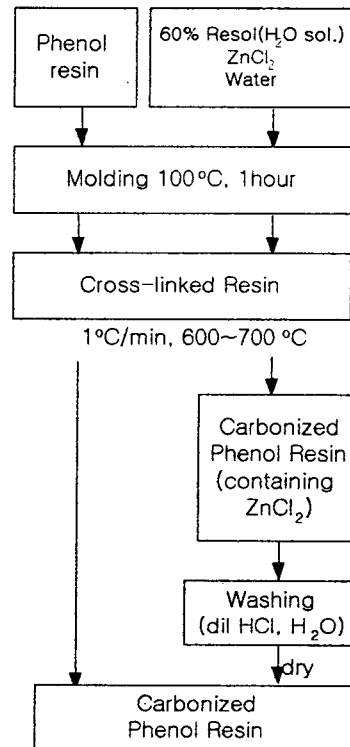
따라서, 본 논문은 페놀레진 소성시 ZnCl₂를 혼합한 것과 혼합하지 않은 샘플들의 전기화학적 성질을 연구하였다. SEM을 통해서 형태학적인 차이를 알 수 있었으며, XRD 분석으로 층간의 거리를 알 수 있었다. CV 측정을 통해 두 가지 샘플에 대한 산화와 환원 반응의 차이를 알아 보았다.

2. 실험

2-1. 시료제작

실험은 두가지의 형태로 진행되었다. 하나는 순수한 페놀레진만을 열처리한 것이고, 다른 하나는 열처리시 금속촉매인 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 5

0°C의 차이를 두어 600, 650, 700에서 2시간 동안 소성 후 상온까지 서냉하였다. 두 번째 방법은 레졸형 페놀레진을 60%수용액으로 만든 후, ZnCl₂를 첨가하여 유리판위에서 100°C 1hour로 경화시킨후 첫 번째와 동일한 방법으로 탄화시켰다. 위의 공정을 scheme 1에 나타내었다.



Scheme 1. Preparation process of carbonized phenol resin

2-2. 전극 제조

제조된 시료들을 분쇄 후 325mesh를 이용해 분말 상태의 45µm 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 blade 법에 의해 쉬트형태로 제조하였다. 제조된 쉬트를 집전체인 동박위에 가열 압착하여 탄화된 페놀레진전극을 제조하였다.

2-3. 전지제작

원통형 aluminum cell 내에 polypropylene cell 을 사용하여 탄화된 페놀레진전극을 작업전극으로 하고, 참조전극과 상대전극으로 리튬 금속을 사용하였으며, 설페레이터로는 polypropylene 격리막(Celgard 1400)을 사용하였다. 전해질로써는 1M LiPF₆/ EC:DEC(1:1)을 사용하여 전지를 제작하였다. 모든 실험은 수분과 산소의 영향을 배제하기 위해서 수분 함량 1ppm 이하 Ar분위기의 글로브 박스에서 행하였다.[4]

2-4. 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/cm²의 정전류로 작업전위를 0.01~2.00V로 하였으며, 30℃의 항온분위기 하에서 정전류로 충전 실험을 하였다. 전위를 0.00V까지 내리지 않은 이유는 리튬이온의 석출가능성과 구조의 파괴를 막기 위해서였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. SEM 분석

탄화된 페놀레진의 형태적 구조를 보기위해 SEM(Hitachi S-2500C)분석을 수행하였다. 라인의 크기는 5μm(×6000)와 10μm(×3000)로 고정하여 관찰하였다. Fig. 1의 (a)는 순수한 페놀의 탄화된 모습을 나타낸 것이다. (b)는 탄화된 페놀레진을 제조할때 ZnCl₂를 첨가한 시료를 나타낸 것이다. 탄화된 페놀레진 사이에 커다란 ZnCl₂를 확인할수 있었다. 거대 벌크이온인 ZnCl₂의 자리가 리튬이온의 삽입과 탈리를 쉽게 할수 있도록해준다.

3-2. XRD 분석

XRD 결과를 Fig. 2에 나타내었는데, 주 피크가 2θ = 20.5~23.5° 와 2θ = 41~46° 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 페놀레진 구조의 성장을 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.



(a) pure resin



(b) resin+ZnCl₂

Fig. 1. SEM Image of Carbonized Phenol Resin

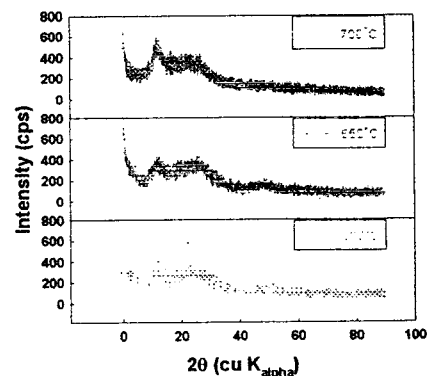
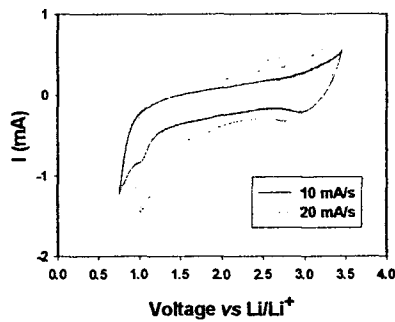


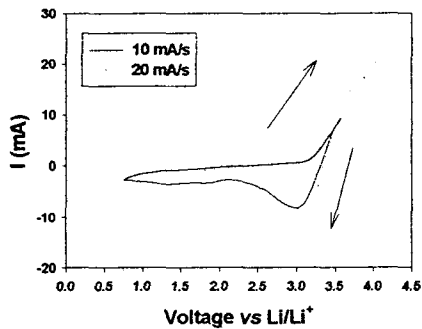
Fig. 2. XRD of carbonized phenol resin

3-3. Cyclic voltammetry

CV곡선의 형태는 Fig. 3와 같은 고정된 상태로 나타내었다. (a)샘플은 순수한 페놀레진의 CV를 행한 결과로써, 3.5V 부근에서의 반응은 p-type 도핑으로 판단되며, 이는 PF_6^- 이온이 전극으로부터 intercalation과 deintercalation이 가역적인 것으로 판단된다. 즉 탄화된 페놀레진은 p-type의 도핑이 가능하다. (b)는 ZnCl_2 가 첨가된 샘플의 CV곡선이다. 이것 역시, 3.0~3.5V 사이에 p-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 리튬금속을 대신할 음극재료로 기대된다.



(a) Pure resin



(b) resin + ZnCl_2

Fig. 3. CV curves of carbonized phenol resin

4. Conclusion

위와 같은 실험을 통해서 다음과 같은 탄화된 페놀레진전극의 전기화학적 성질 결과를 얻었다. 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 p-type 도핑으로 판단되며, 이는 PF_6^- 이온이 전극으로부터 삽입과 탈리가 가역적으로 진행됨을 알 수 있었다.

리튬 저장메카니즘과 무정형 탄소재료로 높게 도핑된 전기학적 구조에 관한 연구는 공학에서 뿐만 아니라 과학적인 관점에서도 매우 흥미롭다. 그러나, 무정형 탄소재료를 사용할 때, 첫 번째 충방전 사이클에서 리튬의 손실과 같은 단점과 전위 vs 용량프로필에서의 히스테리시스를 개선하는 것이 앞으로 연구해야할 목표이다.

<REFERENCES>

- 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).
- 5) S. H. Yoon, Y. Korai, K. Yokogawa, S. Fukuyama, M. Yoshimura and I. Mochida, Carbon, 34, 83 (1996).