

유기이차전지를 위한 Poly(Styrenesulfonate)-Carbon 복합 음극의 전기화학적 특성

임지은 · 강동원 · 김재광*

청주대학교 태양광에너지공학과

(2016년 9월 11일 접수 : 2016년 10월 9일 채택)

Electrochemical Properties of Poly(Styrenesulfonate)-Carbon Composite Anode for Organic Rechargeable Battery

Ji-Eun Lim, Dong-Won Kang, and Jae-Kwang Kim*

Department of Solar & Energy Engineering, Cheongju University,
Cheongju, Chungbuk 360-764, Republic of Korea

(Received September 11, 2016 : Accepted October 9, 2016)

초 록

본 연구에서는 고분자와 탄소 물질을 복합화시켜 친환경의 유기 음극을 제조하였다. Poly(styrenesulfonate)(PSS)-carbon 복합 음극은 탄소 입자를 PSS이 둘러싸고 있는 core-shell 형태를 보이며 524 mAh g⁻¹의 이론용량과 0.6 V 이하의 낮은 전압을 가진다. PSS-carbon 복합 음극은 0.1, 0.5, 1, 10C에서 각각 용량 519.6 mAh g⁻¹, 461.2 mAh g⁻¹, 411.8 mAh g⁻¹, 315.9 mAh g⁻¹의 첫 번째 방전 용량을 가지면 30사이클까지 안정적인 주기 특성을 보여준다. Polystyrene 구조와 sulfonate 기능 기를 갖는 PSS와의 탄소 복합 전극은 유기 이차전지의 전기 화학적 특성을 향상 시키기 적합한 음극활 물질로 여겨 진다.

Abstract : In this study, a polymer-carbon composite material is prepared for environmental-friendly organic anode. On poly(styrenesulfonate)(PSS)-carbon composite anode, the carbon is coated by PSS as a core-shell structure and the PSS-carbon composite anode has 524 mAh g⁻¹ theoretical capacity with <0.6V voltage. Moreover, the PSS-carbon composite anode shows 519.6 mAh g⁻¹, 461.2 mAh g⁻¹, 411.8 mAh g⁻¹ and 315.9 mAh g⁻¹ discharge capacities at 0.1, 0.5, 1 and 10 C, respectively, and stable cycle performance up to 30 cycles. The PSS-carbon composite anode, containing polystyrene and sulfonate functional groups, is suitable for high electrochemical properties organic rechargeable battery.

Keywords : Poly(styrenesulfonate), Carbon, Anode, Organic battery, Electrochemical property

1. 서 론

리튬 이차전지는 높은 에너지 밀도, 긴 수명, 높은 휴대성 때문에 여러 휴대용 전자기기의 동력원으로 많이 사용이 되고 있다. 현재는 더 나아가 전기자동차,

에너지 저장장치와 같은 대형 장치에도 적용시키기 위해 많은 연구가 이뤄지고 있다.^{1,2)}

리튬 이차전지의 전극활 물질은 전지의 용량 및 성능, 가격을 결정하는데 중요한 역할을 하며 대부분의 전극은 무기화합물로 이루어져 있다. 하지만 무기화합물을 사용한 리튬 이차전지의 전극은 구조 재조직, 부피팽창, 낮은 전기화학적 안정성과 같은 문제점을 갖

*E-mail: jaekwang@cju.ac.kr

고 있다. 또한 상용화되어 있는 무기화합물 전극은 독성이 있어 환경친화적이지 못하며 희소 금속(Co, Mn, Ni 등)을 포함하고 있어 자원조달에 문제점을 야기시킬 수 있다.^{3,4)} 이 같은 무기화합물 전극물질의 단점을 해결하기 위한 방안으로 유기전극 활 물질이 연구되어지고 있다. 유기전극은 친환경적이며 원료의 제한이 없으며 생산단가를 낮출 수 있어 가격 면에서도 유리하고 높은 에너지 밀도와 출력을 가지고 있다. 하지만 낮은 전기 전도도, 유기활 물질이 전해질에 용해되므로 높은 자가 방전, 낮은 수명특성의 단점이 있다. 현재까지 유기 이차전지는 R&D 수준이므로 유기 전극물질의 단점을 보완할만한 유기물질을 찾는 것이 중요한 과제이다.

본 연구에서는 polystyrene 구조와 sulfonate 기능을 갖는 Poly(styrenesulfonate)(PSS) 고분자를 탄소와 복합화시켜 전극에 적용함으로써 유기이차전지의 전기화학적 특성을 향상 시키고자 하였다. PSS-carbon 복합 전극은 환경 친화적이고 높은 용량 (524 mAh g^{-1})을 가지고 있다. Core-shell 형태의 PSS-carbon 복합 전극은 우수한 고율특성과 수명 특성을 보여주며 충-방전 후에도 전해질에 녹아 나오지 않고 전극 형태를 잘 유지 하였다.

2. 실험 방법

용기에 N-Methylpyrrolidone (NMP)과 Polyvinylidene fluoride (PVdF) 0.1 g을 넣고 혼합한다. 혼합된 용액에 PSS (Aldrich) 0.5 g과 NMP 1 mL 추가한 후 아세틸렌 카본 블랙을 0.4 g 첨가한다. 마지막으로 NMP를 추가로 첨가하여 점성을 조절 한다. 모든 물질들을 잘 섞여주기 위해 질르코늄 볼을 넣고 10분간 볼 밀기를 이용하여 300rpm으로 혼합 후 전극을 제조한다. 제작된 PSS-carbon 복합 전극은 적외선 분광광도계 (FT-IR, JASCO, 480 plus), SEM-EDX mapping (Philips XL30 S FEG)을 통하여 분석된다. 충-방전 전/후의 반쪽전지 (Li/PSS-carbon)의 저항은 임피던스(VSP, Bio Logic)를 통해 0.01 Hz~1 MHz의 주파수 영역에서 측정되었다. 전극은 진공 건조 후 Ar분위기의 글러브 박스에서 코인 셀(CR2032) 형태로 제조된다. 전해질로는 1M LiPF_6 in ethylene carbonate (EC)/dimethyl carbonate (DMC) (1:1 vol., 파나스이텍)를 사용하였으며 복합 음극은 cut-off 전압 0~1.8 V에서 각각 0.1 (0.105 mA), 0.2 (0.21 mA), 0.5 (0.525 mA), 1 (1.05 mA), 10C (10.5 mA)의 전류밀도에서 WonAtech사의 charge-discharge test system를 사용하여 분석되었다.

3. 결과 및 토의

Fig. 1은 Poly(styrenesulfonate)(PSS)의 전기화학적 메커니즘을 보여주고 있다. PSS는 충-방전 시 무기화합물 전극의 삽입 (intercalation) 탈리 (deintercalation)에 의한 산화-환원 반응과는 다른 전기화학적 메커니즘을 가지고 있다. 방전과정에서는 리튬 양이온이 sulfonate 기능기에 이온 상호작용(ion-interaction)에 의해 결합되었다가 충전과정에서 다시 분리되어 리튬 양이온으로 떨어져 나온다. PSS-carbon 복합 전극에서는 전자는 균일 전자이동(homogeneous electron transfer)에 의해 이웃의 sulfonate 기능기에게 전달되고 내부의 탄소에게로 최종 전달된다. 이러한 구조의 반응과정은 음극물질의 열적 안정성, 사이클 안정성, 고율방전 그리고 높은 에너지 밀도를 얻는데 유익하다.

Fig. 2는 PSS와 탄소를 복합화하여 제작한 전극의 화학성분과 불순물정보를 얻기 위해 측정한 FT-IR 그

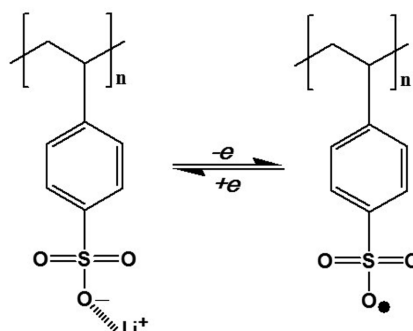


Fig. 1. Electrochemical mechanism of poly(styrenesulfonate).

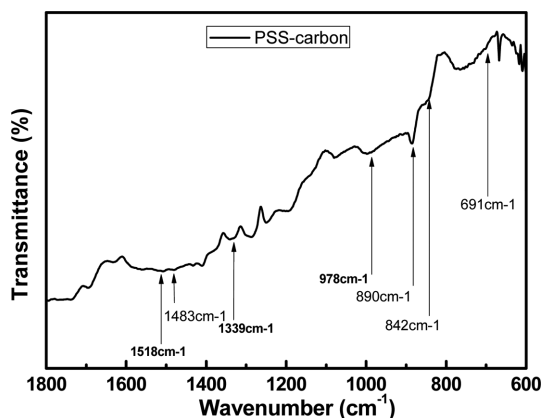


Fig. 2. FT-IR of poly(styrenesulfonate)-carbon composite electrode.

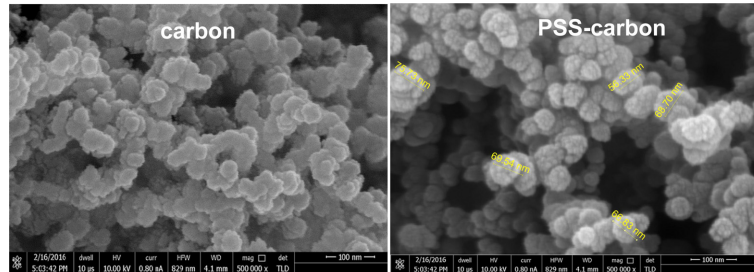


Fig. 3. SEM images of carbon powder and poly(styrenesulfonate)-carbon composite electrode material.

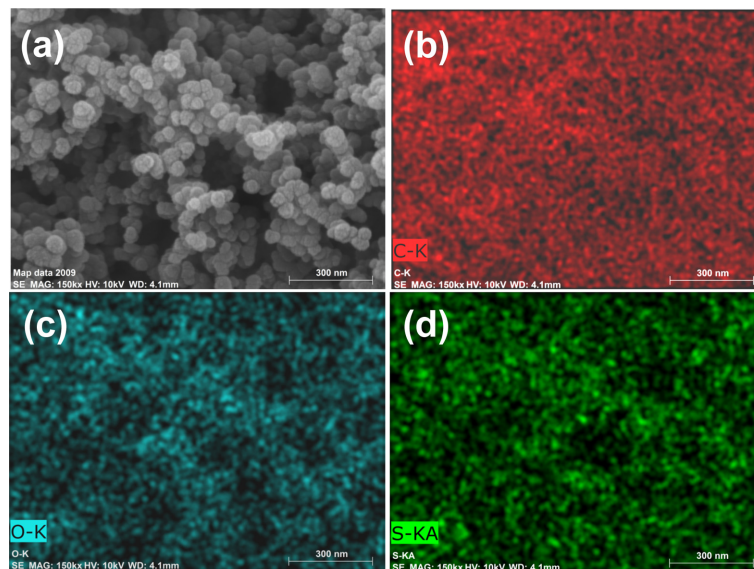


Fig. 4. SEM image (a) and EDS mapping of poly(styrenesulfonate)-carbon composite electrode material.

래프이다. 내부 탄소의 영향으로 baseline 이 곡선형태로 나타나고 있으며 1300 cm^{-1} 과 1600 cm^{-1} 근처의 탄소 피크들이 약하게 보여진다. 897 cm^{-1} 부근에서 강한 C-H결합에 의한 피크가 나타나며 1518 , 1483 , 1339 cm^{-1} 부근에서 C-C, C=C 결합의 신축운동에 의한 피크를 볼 수 있다. 또한 978 , 842 , 691 cm^{-1} 에서 C-S결합의 진동운동에 의한 피크가 나타난다.^{5,6)} IR 그래프 상에서 PSS-carbon 복합 전극은 부가반응에 의한 불순물의 생성 없이 제작되었음을 알 수 있다.

Fig. 3은 복합화 전의 순수한 탄소 입자와 PSS-carbon 복합 전극의 표면을 분석한 SEM 그림이다. 순수한 탄소 입자의 평균 직경은 45 nm 이며 PSS-carbon 복합 전극의 평균 입자 크기는 54 nm 이다. PSS가 탄소 입자를 감싸고 있는 core-shell형태의 입자구조에서 PSS는 평균 10 nm 두께로 코팅되어있으며 두꺼운 부분은 25 nm 까지 이르는 것을 알 수가 있다.

복합 전극에서 작은 구형들은 각각 독립적으로 포도송이처럼 연결되어있으며 전체적으로 균일한 크기들로 고르게 분포하고 있다. 이렇게 고르게 분포하는 나노입자 전극물질들은 전기화학적 반응 동안 전자의 이동을 용이하게 하고 전해질과 접촉하는 면적이 넓어 리튬 양이온의 이동도 향상시킨다.

Fig. 4의 EDS 분석을 통하여서 전극 표면에 원소들의 분포를 볼 수 있다. PSS-carbon 복합 전극의 표면에서 PSS 고분자의 C, O, S원소, 탄소의 C원소 분포 사실을 확인 할 수 있다. a는 PSS-carbon 전극 입자를 b는 탄소, c는 산소, d는 황 원소의 분포를 각각 나타낸다. Fig. 3에서와 같이 Fig. 4a의 SEM 그림은 탄소 입자 주위에 PSS가 둘러 쌓여 있는 상태를 보여주며 Fig. 4의 b, c, d는 각각 3가지 원소들이 균일하게 분포되어 있음을 나타내고 있다. 탄소 원소의 양이 다른 두 원소, 산소, 황보다 월등하게 많아 가장

진하게 나타나며 그 다음은 산소, 황의 순서이다. 결과적으로 PSS가 탄소 입자 주위를 고르게 코팅하고 있음을 EDS분석으로 알 수 있다.

Fig. 5a에서는 PSS-carbon 복합 전극을 사용해 조립한 셀의 충-방전 전과 50cycle 진행한 후의 electrochemical impedance spectroscopy (EIS) 측정 결과를 보여주고 있다. 고 주파수 영역의 왼쪽 시작점 실수부 (z')축은 전해질의 저항 (R_b)을 나타내며 반구 형태의 저항은 전해질과 전극 사이의 계면저항 (R_f)과 전극 내 전하이동 저항 (R_{ct})을 포함하고 있다.^{7,8)} 충-방전 전의 전지는 350 Ω 이 넘는 높은 계면저항을 가지는데 이는 초기 물질간의 반발력이 커 리튬 이온들이 이동하기가 쉽지 않기 때문이다. 하지만 50 사이클 후 전지의 저항은 충-방전 전의 전지보다 약 275 Ω 만큼 줄어들었다. 이는 사이클이 진행됨에 따라 전극 표면이 안정화되고 리튬 이온의 전극 내부 침투력이 증가하기 때문이다.⁸⁾ PSS-carbon 음극 셀의 전기화학

적 산화-환원 반응은 1.8V까지 순환전류법(Cyclic voltmetry)으로 측정하였다 (Fig. 5b). 순환전압곡선을 통하여 PSS-carbon 음극의 산화-환원이 일어나는 전압영역을 알 수 있으며 환원 반응은 1.2 V 에서 0 V 까지, 산화 반응은 0.3 V에서 1.4 V 영역에서 넓게 분포하고 있다. 전압 피크의 세기가 클수록 해당 전압에서 전기화학적 반응에 의해 생성되는 전류가 크다는 것을 의미하며 환원전류는 0 V와 0.5 V이며 산화전류는 0.7 V 영역이다. 첫 번째 사이클을 제외하고는 사이클이 진행됨에 따라 전류량의 차이가 크지 않다. 이는 첫 번째 사이클에서 solid electrolyte interface (SEI)층이 전극 표면에 형성된 후 PSS-carbon의 전기화학적 반응이 안정적이라는 것을 의미한다.

Fig. 6은 PSS-carbon 복합 음극으로 제작한 전지의 다양한 전류 밀도에서의 초기 충-방전 곡선 (a)과 수명 특성 (b)을 나타낸다. 충-방전 곡선에서 PSS-carbon 음극은 0.1, 0.5, 1C의 전류밀도에서 각각 519.6,

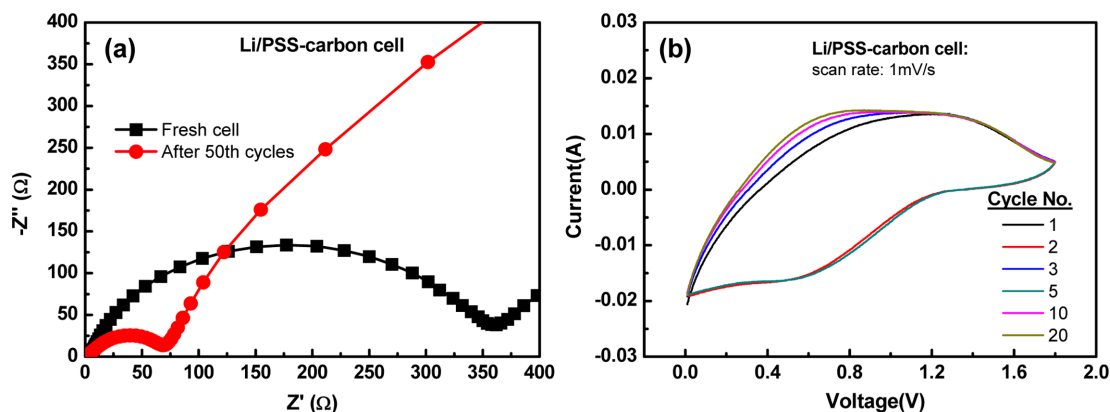


Fig. 5. Electrochemical impedance spectra (a) and CV curves (b) of Li/PSS-carbon cell as a function of cycles.

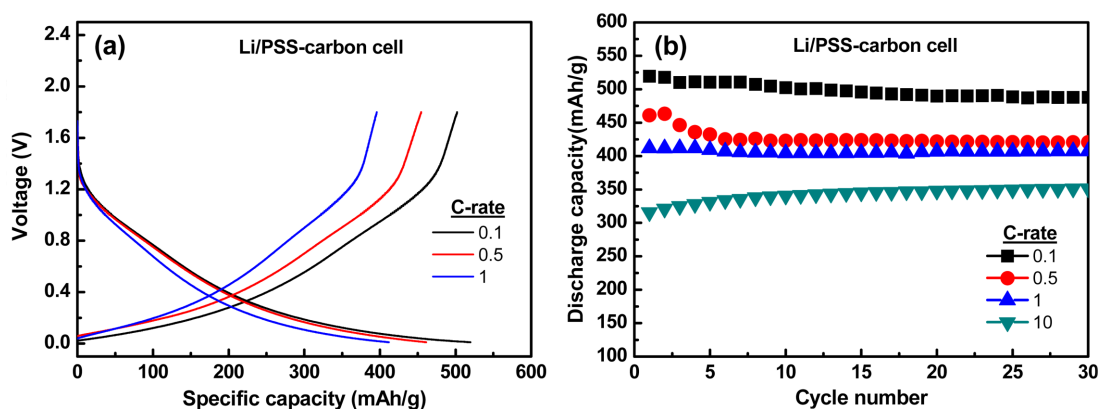


Fig. 6. Initial charge-discharge curves (a) and cycle performance of Li/PSS-carbon cell with different current densities at RT.

461.2, 411.8 mAh g⁻¹의 방전 용량을 가지며 흑연 음극과 같이 넓은 전압 영역에서 전기화학적 반응이 일어남을 알 수 있다. 0.9 V에서의 짧은 평탄 전압은 전해질 중의 EC의 분해에 의한 SEI 층의 형성으로 알려져 있으며 첫 번째 사이클의 가역 용량은 97%로 아주 우수하다.⁹⁾ 대부분의 탄소계 음극의 초기 가역용량이 80%이하로 적지만 PSS-carbon음극이 높은 가역용량을 가지는 이유는 탄소 음극을 PSS가 효과적으로 코팅하고 있어 탄소의 비가역적 반응을 억제하는 것으로 여겨진다.¹⁰⁾ Fig. 6b는 0.1, 0.5, 1, 10C 전류밀도에서 사이클에 따른 방전용량의 변화를 보여주는 수명 특성 그래프이다. 방전 용량은 사이클 증가에 따라 조금씩 감소하지만 전체적으로 안정적인 수명특성을 가지고 있으며 30 사이클 후 용량 유지율은 각각 0.1C에서 94%, 0.5C에서 91%, 1C에서 98%, 10C에서 111%이다. 10C의 높은 전류 밀도에서는 반응에 참여하는 활물질의 양이 초기에는 적으나 사이클이 진행함에 따라 그 양이 증가하여 방전 용량이 증가하게 된다.

탄소에 PSS를 복합화 시킨 음극은 탄소전극 물질의 전기화학적 반응을 안정화시킬 뿐 아니라 나노크기의 전극입자 내에서 PSS가 직접 산화-환원반응에 참여함으로써 높은 용량을 가지며 고율특성과 수명특성을 향상시키는 것으로 보인다.

4. 결 론

유기활 물질인 poly(styrenesulfonate)(PSS)를 탄소와 복합화시켜 전극으로 제조함으로써 전기화학적 현상에 연구하였다. PSS-carbon 복합 전극은 친환경적이며 524 mAh g⁻¹의 높은 용량을 가져 유기 이차전지의 에너지 밀도를 증가 시킬 수 있다. 부가반응에 의한 불순물의 형성 없이 제작된 PSS-carbon 복합 전극은 PSS가 탄소를 싸고 있는 core-shell구조를 하고 있으며 나노입자 크기로 균일하게 분포하고 있다. 넓은 전압 영역에서 전기화학적 산화-환원 반응이 일어나지만 가역성이 크며 0.1C-rate에서 초기 방전 용량이 519.6 mAh g⁻¹로 높다. 또한 높은 전류 밀도 10C-rate에서도 315.9 mAh g⁻¹의 방전용량을 가져 고율 특성이 우수할 뿐 아니라 사이클 특성도 안정적이다. 이는 PSS가 탄소를 코팅하고 있어 탄소의 전기화학적 반응을 안정화시키며 나노 크기 입자 복합 전극에서 전자의 이동과 리튬 이온의 전달이 빠르게 일어나기 때문인 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2016년도 청주대학교 일반연구과제의 지원에 의하여 연구되었음. 연구를 도와주신 울산과학기술원 김영식 교수님께 감사 드립니다.

참고문헌

1. S. Renault, D. Brandell, T. Gustafsson, and K. Edstrom, 'Improving the electrochemical performance of organic Li-ion battery electrodes' *Chem. Commun.*, **49**, 1945-1947 (2013).
2. J. Kim, T. Artur V., T. Yim, and J. Mun, 'The influence of impurities in room temperature ionic liquid electrolyte for lithium ion batteries containing high potential cathode' *J. the Korean Electrochem. Soc.*, **18**, 51 (2015).
3. Z. Song, and H. Zhou, 'Towards sustainable and versatile energy storage devices: an overview of organic electrode materials' *Energy Environ. Sci.*, **6**, 2280 (2013).
4. J.K. Kim, Y. Kim, S. Park, H. Ko, and Y. Kim, 'Encapsulation of organic active materials in carbon nanotubes for application to high-electrochemical-performance sodium batteries' *Energy Environ. Sci.*, **9**, 1264 (2016).
5. R. Yue, H. Wang, D. Bin, J. Xu, Y. Du, W. Lu, and J. Guo, 'Facile one-pot synthesis of Pd-PEDOT/graphene nanocomposites with hierarchical structure and high electrocatalytic performance for ethanol oxidation' *J. Mater. Chem., A*, **3**, 1077 (2015).
6. S. S. Karade, and B. R. Sankapal, 'Room temperature PEDOT:PSS encapsulated MWCNTs thin film for electrochemical supercapacitor' *J. Electroanalytical Chem.*, **771**, 80 (2016).
7. J. Jeong, H. Lee, H. Lee, M.-H. Ryou, and Y.M. Lee, 'Effects of lithium bis(Oxalate) borate as an electrolyte additive on high-temperature performance of Li(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})O₂/graphite cells' *J. the Korean Electrochem. Soc.*, **18**, 58 (2015).
8. J.K. Kim, J. Scheers, T.J. Park, and Y. Kim, 'Superior ion-conducting hybrid solid electrolyte for all-solid-state batteries' *ChemSusChem*, **8**, 636 (2015).
9. D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, Y. Gofer, M. Schmidt, and U. Heider, 'On the use of vinylene carbonate (VC) as an additive to electrolyte solutions for Li-ion batteries' *Electrochim. Acta*, **47**, 1423 (2002).
10. J. Kalhoff, G.G. Eshetu, D. Bresser and S. Passerini, 'Safer electrolytes for lithium-ion batteries: State of the art and perspectives' *ChemSusChem*, **8**, 2154 (2015).