

흑연 코팅 집전체를 이용한 Lithium Terephthalate 기반 리튬-유기 이차전지의 전기화학적 특성 개선

권오현 · 김종빈 · 김재광*

청주대학교 에너지융합공학과

(2019년 7월 9일 접수 : 2019년 8월 8일 수정 : 2019년 8월 13일 채택)

Improving the Electrochemical Properties of Lithium Terephthalate-based Lithium-Organic Battery with A Graphite Coated Current Collector

O Hyeon Kwon, Jong Bin Kim, and Jae-Kwang Kim*

Department of Energy Convergence Engineering, Cheongju University,
Cheongju, Chungbuk, 28503, Republic of Korea

(Received July 9, 2019 : Revised August 8, 2019 : Accepted August 13, 2019)

초 록

유기이차전지가 가지고 있는 전극 내 낮은 접합력과 높은 계면저항의 단점을 해결하기 위하여 본 연구에서는 흑연 코팅 처리된 집전체를 사용하여 lithium terephthalate (LTA) 전지의 전기화학적 특성 변화를 분석하였다. LTA 음극 활물질은 산의 이온 치환반응에 의하여 불순물 없이 합성되어 졌다. 막대 형태의 LTA 활물질로 제작된 전극과 흑연 코팅 처리된 집전체와의 접합 특성은 SEM 단면과 EIS를 통하여 확인하였다. 흑연 코팅된 집전체를 사용한 LTA 전지의 계면 저항은 현저히 감소되었다. 순수한 금속 집전체 LTA 전지와 흑연 코팅 처리된 금속 기판 LTA 전지는 0.1C의 두 번째 사이클에서 107.6 mAh/g와 148.8 mAh/g의 방전 용량을 보인다. 흑연 코팅된 집전체를 사용한 LTA 전지는 순수한 LTA 전지에 비하여 우수한 수명 특성과 높은 방전 용량, 그리고 높은 고율 특성을 가진다.

Abstract : In this study, we investigate the electrochemical performance of lithium terephthalate (LTA) battery using graphite coated metal current collector to overcome the disadvantages of organic batteries which is high interfacial resistance between current collector and electrode. The LTA anode material is synthesized by acid-based ion exchange reaction without impurities. The contact properties between stick-type LTA-based electrode and graphite coated current collector are estimated by the cross-section SEM and EIS. The graphite coated current collector significantly reduced the interfacial resistance of the LTA battery. The second discharge capacities of bare current collector LTA and graphite coated current collector LTA batteries are 107.6 mAh/g and 148.8 mAh/g at 0.1C, respectively. The graphite coated current collector LTA batteries show higher cycle life, higher discharge capacity, and higher rate-capability than bare LTA batteries.

Keywords : Lithium Terephthalate, Current Collector, Charge Transfer, Electrochemical Performance, Organic Battery

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

1. 서 론

최근 리튬 이차전지의 적용 분야 확대와 전기자동차, 에너지저장 시스템의 수요 증대와 함께 리튬 이차전지 시장이 폭발적으로 성장하고 있다. 리튬 이차전지는 커패시터, 레독스 흐름전지 (Redox flow battery) 등과 같은 이차전지에 비하여 높은 에너지 밀도를 지니고 있어 작은 공간에 많은 에너지 저장하기에 유리하다.¹⁻⁴⁾ 그리하여 1990년대 소니에 의한 graphite/LiCoO₂ 기반의 리튬 이차전지가 휴대용 카세트에 적용된 후 현재까지 대부분의 휴대용 전자기기들은 에너지원으로 리튬이차전지를 채용하고 있다. 또한 친환경운송수단 및 재생에너지에 대한 관심이 증가하면서 전기자동차 (EV), 에너지 저장 시스템 (ESS)에 리튬이차전지 수요가 지속적으로 증가하고 있으며 로봇, 드론, VR 등에도 리튬이차전지가 대부분 에너지원으로 적용되어 시장이 더욱 성장할 것으로 예상되고 있다.⁵⁾

하지만 리튬이차전지의 수요가 증가하면서 주요 원료인 리튬, 코발트, 니켈, 망간 등의 금속 원료 가격이 급속도로 상승하고 있다. 이러한 원료 가격의 상승은 리튬이차전지의 원가 절감과 시장 확대에 걸림돌이 된다. 또한 사용하고 버려지는 리튬이차전지의 양이 증가하면서 환경문제를 야기 시키나 다양한 전이금속들이 포함되어 있어 재활용하기에도 많은 어려움을 지니고 있다.

그리하여 리튬이차전지의 원료가격 상승과 환경 문제의 해결책이 될 수 있는 새로운 이차전지가 연구되고 있으며 그 예로 나트륨 전지와 함께 유기이차전지를 들 수 있다.⁶⁻⁹⁾ 유기 이차전지는 전지 중에 고가 금속의 사용량을 줄이고 유기물로 이루어진 전극 물질을 사용하여 이차전지를 구성하는 시스템이다. 구성물질의 대부분이 유기물로 이루어지다 보니 원료의 제한이 없으며 전지의 무게를 감소시키거나 가변형 전지를 제작하는데 유리하다. 또한 이온 상호작용에 의하여 전기화학적 산화-환원 반응이 빠르게 일어나므로 무기물 기반의 리튬이차전지보다 고 출력을 얻을 수 있다. 하지만 유기이차전지의 전극 물질들은 전기전도도가 낮아 우수한 전기화학적 특성을 얻기 위하여 전극 내에 다량의 탄소 전도체가 포함되어야하며 전자를 이동시켜야하는 집전체에 유기전극물질이 직접 접촉하게 되면 전하이동이 늦어져 전지의 전기화학적 특성을 감소시킨다.¹⁰⁻¹²⁾

이전 연구에서 우리는 고용량을 가지는 lithium terephthalate (Li₂C₈H₄O₄, LTA) 음극의 성능향상을 위하여 전해질과 전도체를 최적화하였다.¹³⁾ 그러나 전극과 집전체 간의 접촉 문제를 해결하지 못하여 전기화

학적 특성을 향상시키는데 있어 한계가 존재하였다. 그리하여 본 연구에서 LTA 전극 물질과 집전체 간의 접촉성을 증가시키고 전하 이동을 개선하기 위하여 흑연이 코팅되어 있는 집전체를 적용하여 LTA 기반 이차전지의 전기화학적 특성을 향상시키고자 한다.

2. 실험

Lithium terephthalate (Li₂C₈H₄O₄, LTA)음극 활물질은 산 이온교환 반응에 의하여 얻어진다. 25 ml의 증류수에 0.9 g의 LiOH·H₂O (Aldrich)를 녹이며 50 ml의 에탄올에 1.66 g의 terephthalic acid (Aldrich)를 추가하여 80°C에서 12시간 동안 교반한다. 얻어진 용액은 원심 분리하여 고체 층을 분리하며 80°C에서 12시간 진공 건조하여 하얀색의 분말을 얻는다.

합성된 LTA 음극 활물질의 화학분석은 적외선 분광분석기(FT-IR, FT-IR, BRUKER OPTIK GMBH IFS 66/S)와 유도결합 플라즈마 방출분석기(ICP, Atomscan 25, Optima 4300DV)를 사용하여 확인하였다. 입자들과 전극의 표면을 주사전자현미경(FEI, Nanonova 230, USA)을 사용하여 관찰하였다.

제조된 전극 활물질의 전기화학적 특성을 조사하기 위하여 LTA 활물질, 도전재로는 Super-P 카본블랙, 바인더로는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF, Aldrich)를 50:40:10의 중량 비로 N-메틸피롤리돈(NMP)에 분산시켜 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 구리 박과 흑연 코팅 처리된 구리 박(웰코스)에 각각 얇게 도포하고, 80°C에서 12시간 동안 진공 건조하여 음극을 제조하였다. 전극의 중량은 3.6 mg/cm² 이다. 리튬 음극, 분리막(Celgard®-2300), 제조된 음극을 적층하여 코인 전지(CR2032)를 제조하였다. tetraethylene glycol dimethyl ether (TEGDME) 용매에 1 M 농도의 bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt (LiTFSI)를 녹여 만든 액체전해질을 사용하였다. 충전-방전 실험은 WBCS3000 battery cycler로 25°C에서 0.5-2.5 V 구간에서 0.1, 0.5, 1C 의 다양한 전류 속도로 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

합성된 LTA 음극 활물질의 화학 구조 분석은 ¹H NMR, ¹³C NMR, FTIR 로 이루어 졌다. Fig. 1a의 ¹H NMR의 그래프에서, 4.7-7.8 ppm 사이 두개 의 피크가 나타나는데 이는 벤젠 고리의 프로톤에 의한 것이다. Fig. 1b 의 ¹³C NMR 그래프에서는 175.29, 138.56, 128.48 ppm의 세 개의 피크가 나타나며 175.29 ppm은 C=O, 138.56 ppm은 C-C 의한 것이

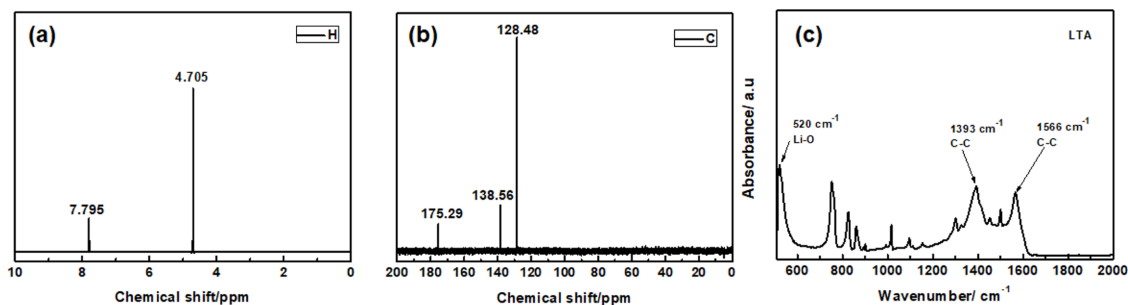


Fig. 1. ^1H NMR (a), ^{13}C NMR (b) and FTIR (c) of synthesized LTA anode material.

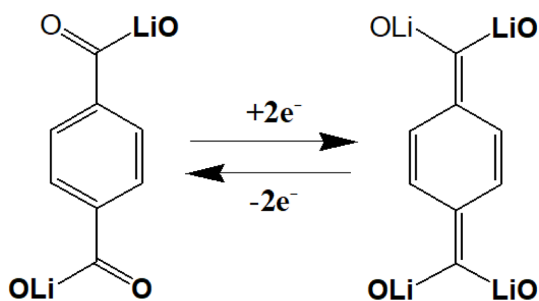


Fig. 2. Electrochemical mechanism of LTA with lithium ion bonding and de-bonding.

며 나머지 한 개는 방향족 고리에서의 탄소에 의하여 나타나다. Fig. 1c의 FTIR그래프에서는 몇 가지 대표적인 피크들이 나타나고 있으며 757 cm^{-1} 은 C=O결합의 신축운동에 의한 것이며 1393 cm^{-1} , 1566 cm^{-1} 은 방향족 고리에서의 C-C 결합의 신축운동에 의하여 나타난다.^{12,13)} 화학 분석으로부터 이온 치환 반응에 의하여 합성되어진 LTA는 부 반응에 의한 불순물의 생성 없이 합성되어 졌음을 알 수 있다.

Fig. 2는 LTA의 전기화학적 산화-환원 메카니즘을 나타내고 있다. LTA음극 물질은 중앙의 벤젠고리와 벤젠 고리를 중심으로 대칭으로 카보닐 그룹이 하나씩의 리튬이온과 결합하여 있는 구조이다. 전기화학적 반응에서는 중앙에 있는 벤젠고리의 방향족 p결합이 붕괴되면서 두개의 리튬이온을 저장할 수 있게 된다.^{10,12,13)} 충전하는 동안은 양극으로부터 두개의 전자를 받아 LTA 음극의 카보닐 그룹에 두 개의 리튬 양이온이 결합하게 되며 방전은 반대로 두 개의 리튬 이온이 떨어져 나가며 두개의 전자를 잃어버리게 된다. 이렇게 두개의 전자가 전기화학 반응에 참여하는 LTA 음극은 300 mAh/g 의 이론용량을 보유하고 있으며 0.8 V (vs. Li/Li^+)의 작동 전압을 나타낸다.^{12,13)}

합성되어진 LTA의 입자 모형을 분석하기 위하여

SEM을 사용하였으며 Fig. 3a에서 보이는 것과 같이 크기가 일정하지 않은 막대형태의 입자 형태를 가지고 있으며 평균 입자 크기는 가로가 $7\text{ }\mu\text{m}$, 세로가 $18\text{ }\mu\text{m}$ 이다. 부분적으로 막대형태의 단위 입자들이 뭉쳐서 큰 덩어리를 형성하고 있지만 전극 제조를 위한 볼밀링 혼합 후에는 Fig. 3b와 같이 작은 덩어리로 나누어져 전극 중에 분포하게 된다. 볼밀링 전 뭉친 입자의 평균 크기는 $25\text{ }\mu\text{m}$ 이나 볼밀링 후에는 $3\text{ }\mu\text{m}$ 로 감소한다. 마이크로 크기의 전극 입자는 전기 화학적 성능 면에서 나노 입자에 비하여 떨어질 수 있지만 전지의 에너지 밀도를 증가시키기에는 유리한 장점을 가지고 있다.^{14,15)} Fig. 3c는 흑연 코팅 처리되지 않은 구리 집전체를 이용한 LTA전극의 단면 SEM 사진이다. 위 부분에 위치한 LTA전극과 구리 집전체 사이에 공극이 존재함을 알 수 있으며 이러한 공극은 전지의 저항을 증가시키면 전기화학 반응 동안 전자의 이동을 저하시켜 전기화학적 특성을 감소시킨다. Fig. 3d는 흑연 코팅된 LTA전극의 단면 사진이다. 구리 집전체의 두께는 $12\text{ }\mu\text{m}$ 이며 코팅 처리된 흑연의 두께는 $4\text{ }\mu\text{m}$, LTA전극은 $10\text{ }\mu\text{m}$ 이다. 그림에서 알 수 있듯이 구리 집전체 위에 흑연 코팅 처리를 하였을 때는 LTA전극과 흑연 층 사이에 공극이 존재하지 않고 잘 접합되어 있다. 이러한 접합 특성은 금속과 전극 혼합물 사이의 접합력보다 탄소 물질과 전극 혼합물사이의 접합력이 우수하기 때문이다. 집전체와 전극 층 사이의 공극 감소는 전하 전달 속도를 증가시킴으로서 우수한 전기화학적 특성을 얻는데 이점을 가지고 있다.

초기 충전-방전을 진행한 후의 전지의 저항은 임피던스 분석법을 통해 확인하였다. 충전-방전을 진행한 후의 각 Li/LTA 전지에서의 임피던스 결과를 Fig. 4

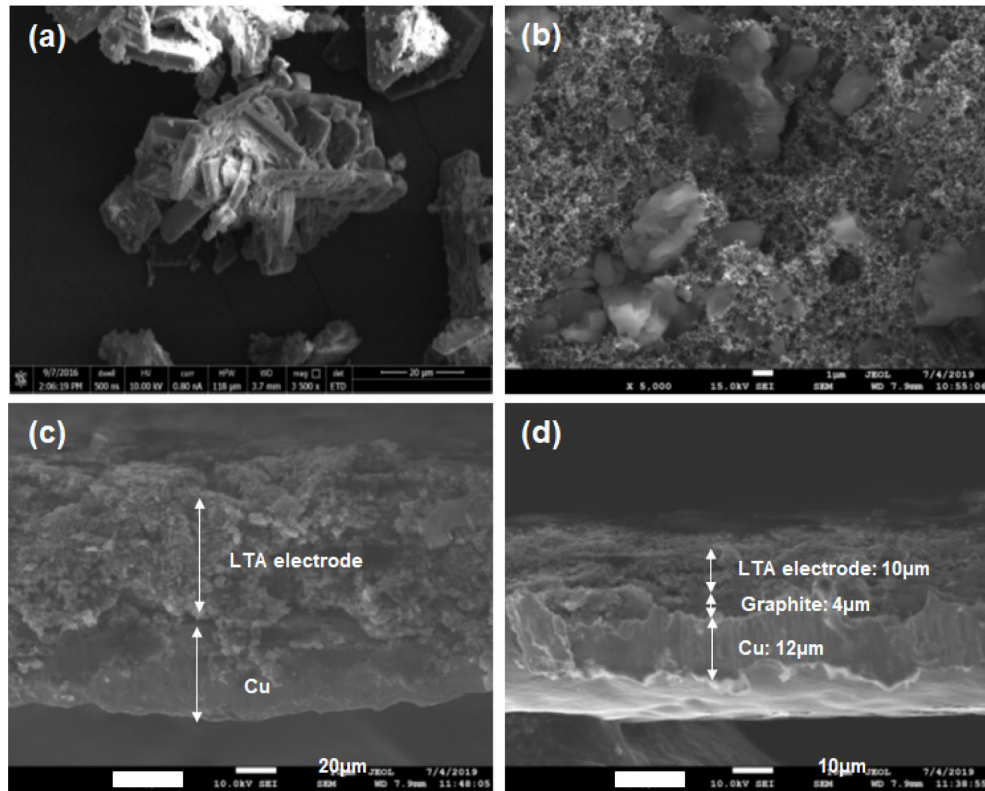


Fig. 3. SEM images of LTA particles (a), LTA electrode (b), cross-section of bare LTA electrode (c), and cross-section of graphite coated LTA electrode (d).

에 나타내었다. 나이퀴스트 선도에서 보여주는 반구형의 그래프는 왼쪽의 높은 주파수에서부터 시작하여 오른쪽의 낮은 주파수로 이동하며 그려진다. 반구형의 시작점의 저항은 주로 전해질의 물질 전달과 관련되며 같은 종류의 전해질을 사용함으로써 $20\ \Omega$ 거의 동일한 수치를 나타낸다. 하지만 부동층의 형성과 전극 내에서 전하전달에 관련된 저항을 나타내는 반원의 크기는 많은 차이를 보여주고 있다. 구리 집전체와 LTA 전극 사이에 존재하는 흑연 코팅 층은 부동층의 형성에 의한 저항에 크게 관여하지 않으며 같은 종류의 전해질을 사용하였기 때문에 그 차이는 무시할 수 있을 것이다. 하지만 전극 내의 전하 전달 저항은 전극의 상태에 따라 크게 달라지므로 그래프에서 나타나는 수치의 차이는 각각의 전극에서의 전하 전달 저항의 차이에 의한 것이다. 흑연 코팅 처리를 하지 않은 LTA 전지는 $468.3\ \Omega$ 저항을 나타내며 흑연 코팅 처리된 집전체 전지는 $273.6\ \Omega$ 의 낮은 저항을 가진다. 저 주파수 영역의 일직선은 Warburg 임피던스로 전극 내의 이온 확산 계수를 평가하는데 사용된다.^{9,16)} 리튬

이온의 확산 계수는 저주파 영역의 Z' y축과 $\omega^{-1/2}$ x축 도표에 의하여 계산되어진다. 높은 기울기 값을 가지고 있을수록 확산 계수가 높으며 흑연 코팅 처리된 집전체를 사용한 LTA-G 전지의 확산 계수가 상대적으로 높음을 확인할 수 있다. 이는 흑연 코팅 처리가 SEM 분석에서 나타내듯이 전극의 접합력을 증가시키고 전자 전도도가 높은 흑연을 사용함으로써 전자의 이동을 개선시키기 때문이다.

흑연 코팅된 집전체의 효과를 Fig. 5a 와 Fig. 5b의 충전-방전 곡선을 통하여 확인하였다. LTA 전극은 리튬 음극과 함께 $0.1\ C$ 율속에서 테스트되었다. 흑연 코팅 처리 되지 않은 LTA 전지의 첫 번째 방전 용량은 $306\ mAh/g$ 이며 두 번째 사이클에서는 $107.6\ mAh/g$ 으로 현저히 감소하며 흑연 코팅 처리된 전지 (LTA-G)역시 첫 번째 방전 용량은 $279.3\ mAh/g$ 이나 두 번째 사이클에서는 $148.8\ mAh/g$ 으로 감소한다. 두 전지에서 첫 번째 사이클에서의 높은 비가역 용량은 전극 표면에 형성되는 SEI (solid electrolyte interface)층과 LTA 활물질의 낮은 전기전도도에 의한

비가역성 때문이다. 하지만 LTA-G는 순수한 LTA 전지에 비하여 낮은 비가역성을 나타내며 두 번째 사이클 이후 높은 방전 용량을 보인다. LTA전지의 50 사이클까지의 수명 특성은 Fig. 5c에 나타나 있으며 LTA-G 전지는 일곱 번째 사이클 이후 사이클이 증가함에 따라 조금씩 증가하며 50사이클에서 136.1 mAh/g

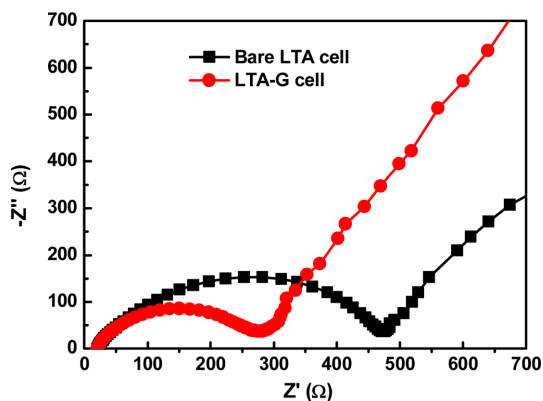


Fig. 4. Nyquist plots of bare LTA and graphite coated LTA batteries (LTA-G).

의 방전 용량을 가진다. 순수한 LTA전지는 사이클이 증가함에 따라 지속적으로 감소하여 50 사이클에서 91.9 mAh/g의 용량을 보인다. Fig. 5d는 10사이클씩 전류 용속을 변화시키며 방전 용량의 변화를 측정된 그래프이다. 순수한 LTA 전지는 0.5 C 에서 59.5 mAh/g, 1 C에서 51.4 mAh/g의 방전 용량을 보이며 흑연 코팅 처리된 집전체를 사용한 LTA-G전지는 0.5 C에서 91.1 mAh/g, 1 C에서 69.5 mAh/g의 방전 용량을 가진다. 1 C 이후 0.1 C의 용속으로 회복시켰을 때 LTA-G 전지의 회복력이 순수한 LTA전지 보다 빠르다. 이러한 LTA-G 전지의 우수한 고율 특성과 회복력은 흑연 코팅에 의한 개선된 전극의 접합력과 빠른 전하전달 때문이다. 금속 집전체의 흑연 코팅 처리는 유기 이차전지가 가지고 있는 단점을 극복하는데 하나의 해결책이 될 수 있을 것이다.

4. 결 론

본 실험은 유기 이차전지의 전기화학적 특성을 개선하기 위하여 lithium terephthalate ($\text{Li}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$, LTA) 음극 활물질을 산 이온 치환반응에 의하여 합성

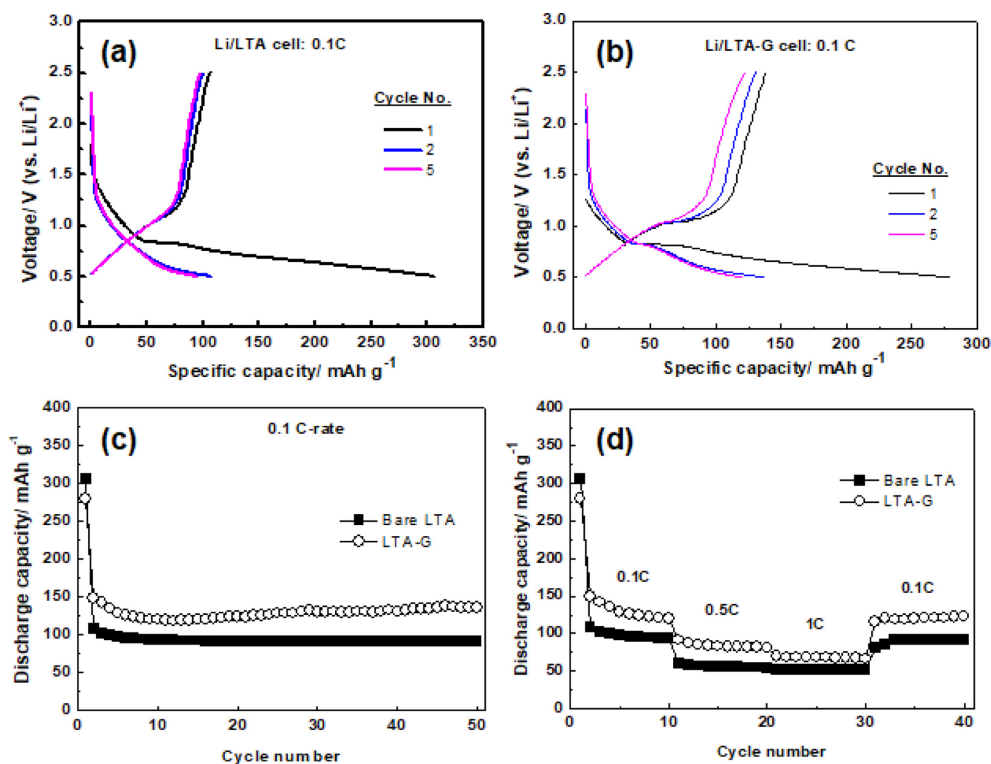


Fig. 5. Charge-discharge curves (a, b), cycle performance (c) and rate-capability (d) of bare LTA and graphite coated LTA batteries (LTA-G).

한 후 흑연 코팅된 집전체를 사용하여 전지를 구성하여 분석하였다. 이온 치환반응에 의하여 합성된 LTA 전극 물질은 부 반응에 의한 불순물 없이 막대 형태의 입자 형태를 가지고 있다. 흑연 코팅 처리된 집전체를 사용한 LTA 전극은 집합력이 향상되어 계면 저항이 현저하게 줄어들었다. 또한 흑연 코팅 집전체를 사용한 LTA-G전지는 우수한 수명 특성과 0.5 C에서 91.1 mAh/g, 1 C에서 69.5 mAh/g의 방전 용량으로 순수한 LTA전지의 0.5 C 에서 59.5 mAh/g, 1 C에서 51.4 mAh/g 보다 고율 특성도 개선되었다. 따라서 금속 집전체의 흑연 코팅 처리는 유기 이차전지가 지니고 있는 단점을 극복하여 전기화학적 특성을 향상시키는 하나의 해결책이 될 수 있을 것이다.

감사의 글

이 논문은 2017학년도에 청주대학교 산업과학연구소가 지원한 학술연구조성비(특별연구과제)에 의해 연구되었음 (2017.09.01.~2019.08.31.).

참고문헌

1. L. Lu, X. Han, J. Li, J. Hua and M. Ouyang, 'A Review on the Key Issues for Lithium-ion Battery Management in Electric Vehicles' *J. Power Sources*, **226**, 272-288 (2013).
2. D. Jin, J. Park, C. B. Dzakpasu, B. Yoon, M.-H. Ryou, and Y. M. Lee, 'Effect of Vinylene Carbonate as an Electrolyte Additive on the Electrochemical Properties of Micro-Patterned Lithium Metal Anode' *J. Korean Electrochem. Soc.*, **22**, 69-78 (2019).
3. S. Kim, Y. J. Kim, and W.-H. Ryu, 'Research Trend on Conversion Reaction Anodes for Sodium-ion Batteries' *J. Korean Electrochem. Soc.*, **22**, 22-35 (2019).
4. T.-H. Kim, J.-S. Park, S.K. Chang, S. Choi, J.H. Ryu, and H.-K. Song, 'The Current Move of Lithium Ion Batteries Towards the Next Phase' *Adv. Energy Mater.*, **2**, 860 (2012).
5. D.-M. Jeon, B.-K. Na and Y.-W. Rhee, 'Electrochemical Characteristics of Si/PC/CNF/PC Composite for Anode Material of Lithium ion Battery' *Korean Chem. Eng. Res.*, **56**, 798-803 (2018).
6. K. B. Hueso, M. Armand and T. Rojo, 'High Temperature Sodium Batteries: Status, Challenges and Future Trends' *Energy Environ. Sci.*, **6**, 734-749 (2013).
7. Z. Song and H. Zhou, 'Towards Sustainable and Versatile Energy Storage Devices: An Overview of Organic Electrode Materials' *Energy Environ. Sci.*, **6**, 2280-2301 (2013).
8. T. B. Schon, B. T. McAllister, P.-F. Li, and D. S. Seferos, 'The Rise of Organic Electrode Materials for Energy Storage' *Chem. Soc. Rev.*, **45**, 6345-6404 (2016).
9. J.-K. Kim, Y. Kim, S. Park, H. Kob, and Y. Kim, 'Encapsulation of Organic Active Materials in Carbon Nanotubes for Application to High Electrochemical Performance Sodium Batteries' *Energy Environ. Sci.*, **9**, 1264-1269 (2016).
10. Y. Wang, K. Kretschmer, J. Zhang, A. K. Mondal, X. Guo, and G. Wang, 'Organic Sodium Terephthalate@Graphene Hybrid Anode Materials for Sodium-Ion Batteries' *RSC Adv.*, **6**, 57098-57102 (2016).
11. J.-K. Kim, A. Matic, J.-H. Ahn, and P. Jacobsson, 'Improving the Stability of An Organic Battery with An Ionic Liquid-based Polymer Electrolyte' *RSC Adv.*, **2**, 9795-9797 (2012).
12. Q. Yu, D. Chen, J. Liang, Y. Chu, Y. Wu, W. Zhang, Y. Li, L. Li, and R. Zeng, 'Facile Synthesis of $\text{Li}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4$ -Graphene Composites as High-rate and Sustainable Anode Materials for Lithium Ion Batteries' *RSC Adv.*, **4**, 59498-59502 (2014).
13. J.-E. Lim and J.-K. Kim, 'Optimization of Electrolyte and Carbon Conductor for Dilithium Terephthalate Organic Batteries' *Korean J. Chem. Eng.*, **35**, 2464-2467 (2018).
14. J. Qian, M. Zhou, Y. Cao, X. Ai, and H. Yang, 'Template-Free Hydrothermal Synthesis of Nanoembossed Mesoporous LiFePO_4 Microspheres for High-Performance Lithium-Ion Batteries' *J. Phys. Chem. C*, **114**, 3477-3482 (2010).
15. J.-K. Kim, Supercritical Synthesis in Combination with A Spray Process for 3D Porous Microsphere Lithium Iron Phosphate' *CrystEngComm*, **16**, 2818-2822 (2014).
16. Y. N. Ko, S. B. Park, K. Y. Jung, and Y. C. Kang, 'One-Pot Facile Synthesis of Ant-Cave-Structured Metal Oxide-Carbon Microballs by Continuous Process for Use as Anode Materials in Li-Ion Batteries' *Nano Lett.*, **13**, 5462-5466 (2013).