

Carbon and Polymeric Materials For Secondary Batteries

안전보호기술지원팀



ECO융합섬유연구원
Korea Institute of Convergence Textile

Contents

❑ Part I. Electrochemical Properties of Polymeric Materials

❖ Polymer Composite Film Electrodes

❖ Battery Application of Polymeric Materials

❑ Part II. Electrochemical Properties of Carbon Materials

❖ Intercalation of Ions

❖ Carbon Electrode for an Electrochemical Reaction Site

❑ Summary



Part I: Intro

□ 고분자 복합체 필름 전극

- ❖ 전도성 고분자 (폴리아닐린)전극 특성: 전기전도도와 전기화학특성 우수
- ❖ 유기 설파이드 도입: 에너지 밀도 및 전기화학 반응 속도 향상

□ 리튬 고분자 전지의 전해질

- ❖ PMMA gel polymer electrolytes: 이온 전도도 우수
- ❖ 가교밀도 제어: 전해질의 기계적 물성 및 리튬 덴드라이트 제어



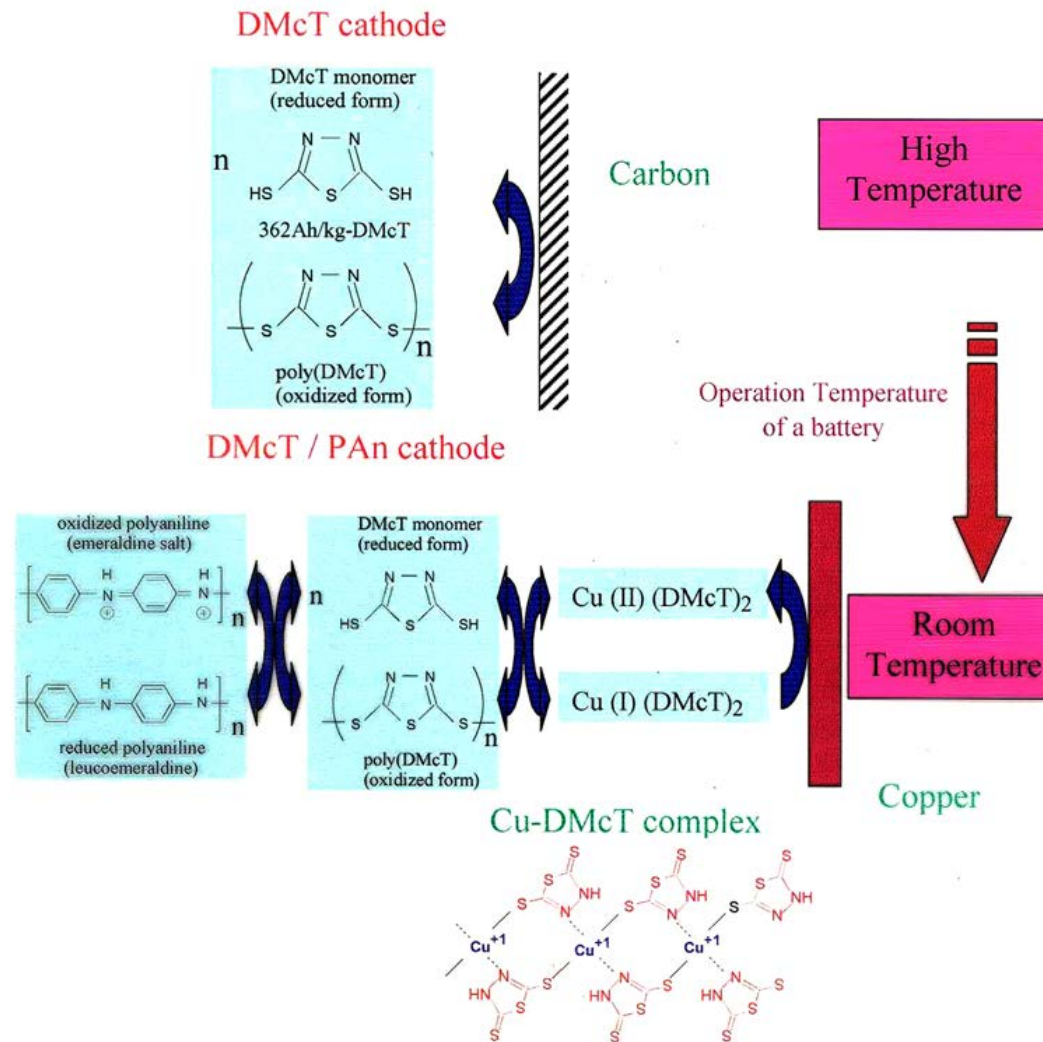
Composite Electrode: Objectives

❖ Polymer Composite Film Electrodes

- To improve charge-discharge reaction kinetics
- To improve a cycle life and discharge performances at a higher rate
- To obtain gel polymer electrolytes with a high conductivity and a superior mechanical strength



Organosulfur-polymer Electrodes



ma et al., *Nature*, **373**, 598 (1995)



Carbon or Copper Current Collectors

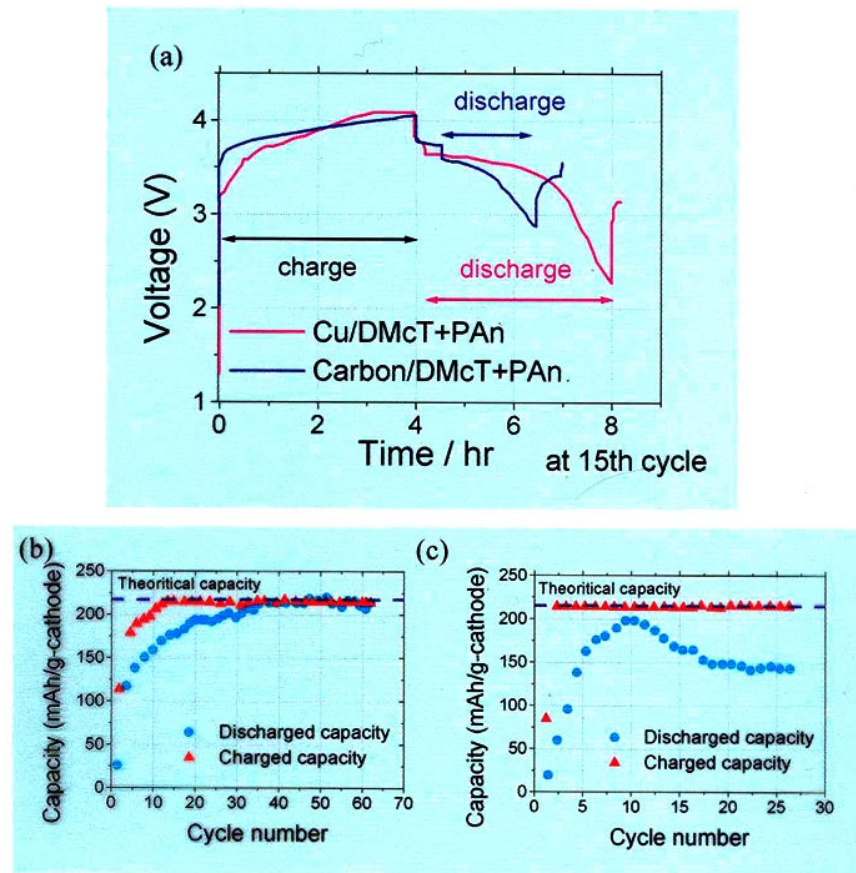


Figure. (a) Charge-discharge curves at 15th cycles, (b) (c) changes in the charge-discharge capacity of a lithium cell with a Cu and Carbon current collector. The cell was charged at a rate of 0.2 C for 4 hrs and discharged at a rate of 0.2 C.



Characterization of layer by XPS

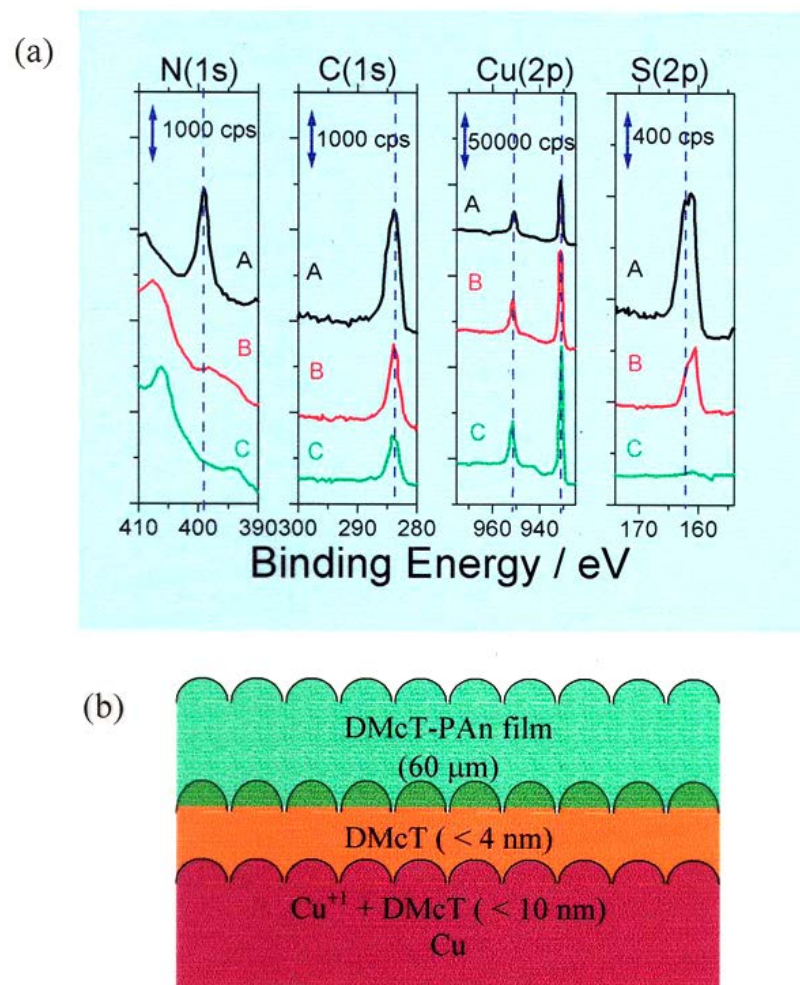


Figure. (a) XPS spectra of the Cu(2p), S(2p), C(1s), and N(1s) region of Cu ion and (b) a layer of Cu-DMcT complex at the interface between DMcT-PAN composite film and Cu electrode immersed in 10 mM DMcT/PC solution for 24 hrs. (Etching time (Ar^+ , 2kV): 0 min (A), 2 min (B), 6 min (C)).

Electrocatalytic Effect

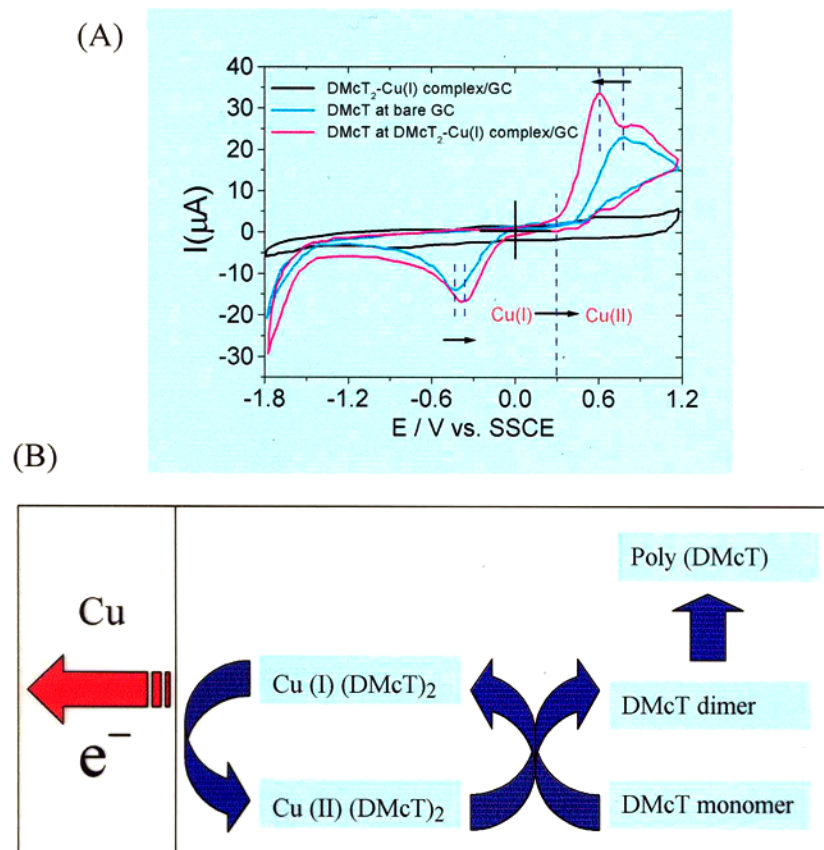
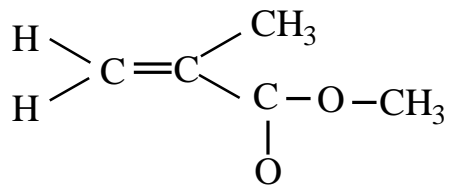
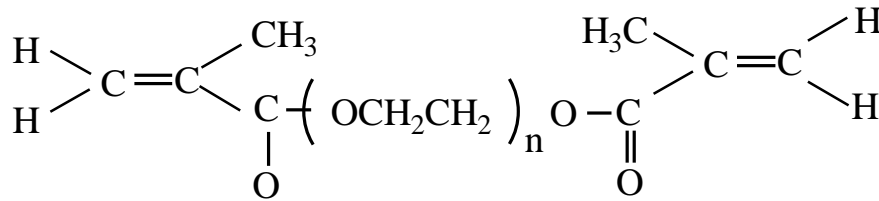


Figure. (A) Cyclic voltammograms and (B) schematic depiction of the reaction mechanism and cyclic voltammograms of Cu(I)-DMcT₂ coated GC electrode and bare GC electrode in 0.1M LiBF₄/PC solution in the presence and absence of 10 mM DMcT.

PMMA Electrolytes

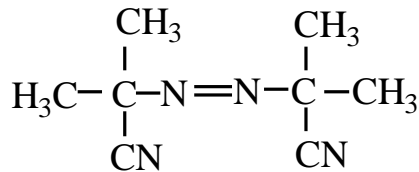


Methyl Methacrylate (MMA)

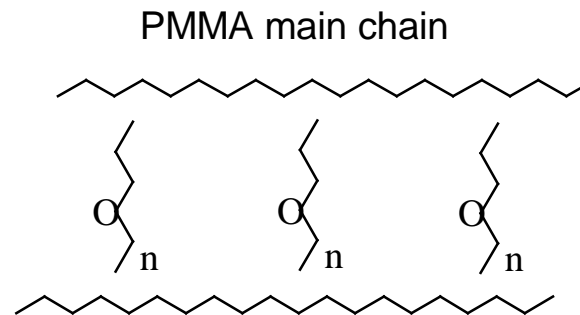


Poly(ethyleneglycol) dimethacrylate (PEGDMA), n=1,3,9,14

$$\begin{aligned} \text{MMA/PEGDMA} &= (100-x)/x \text{ mol\%} \\ x &= 1, 2, 4, 8 \end{aligned}$$



Azobisisobutyronitrile (AIBN)

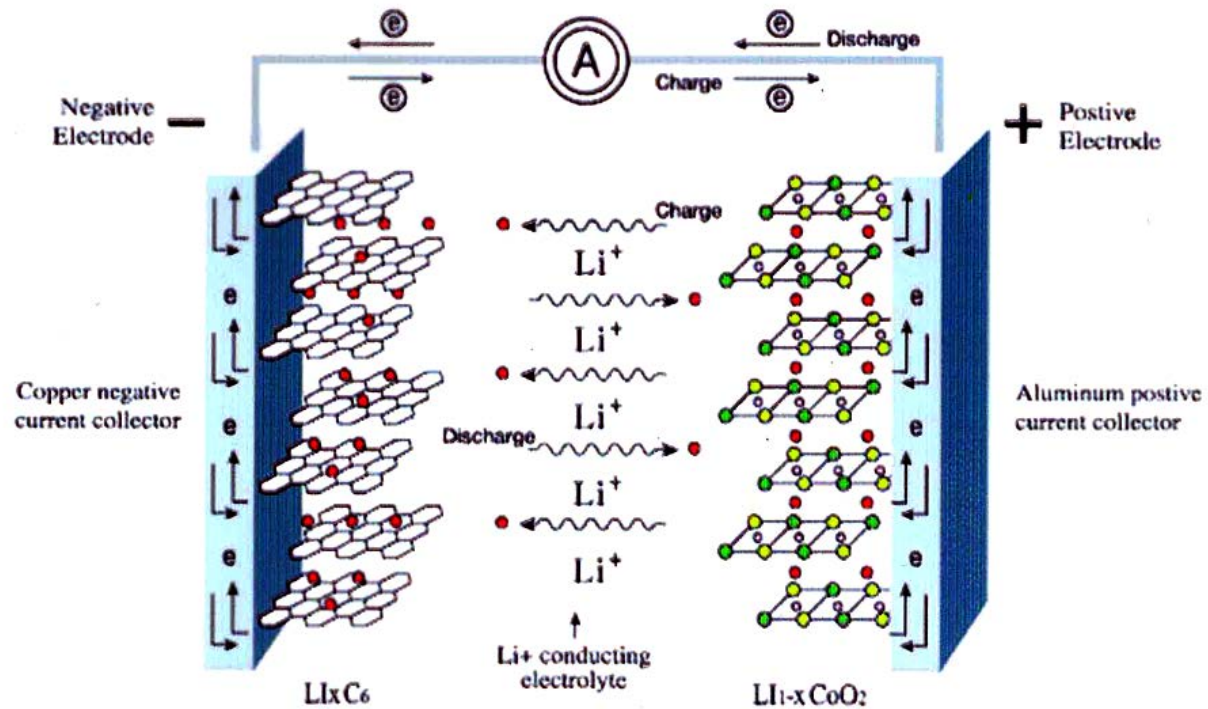


Polymer conc.: 10 wt%

Gel structure is controlled by changing EO length (n) or conc. (x) of crosslinking agents



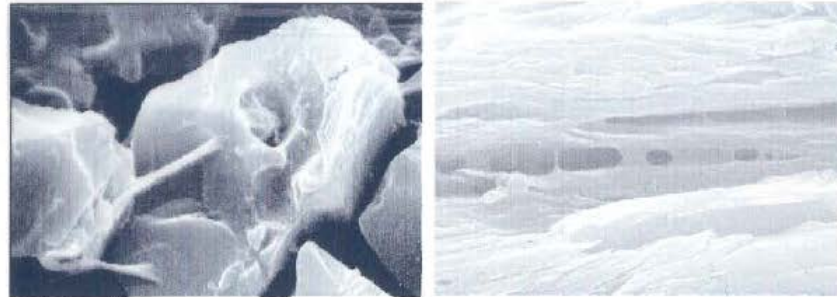
Lithium Ion Batteries



Requirements of Binder

바인더의 조건

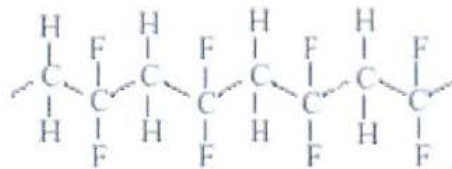
- 1) 높은 결합력, 완충능력, 균일 분산성
- 2) 전기화학적 안정성
- 3) 열적 안정성
- 4) 화학적 안정성, 팽윤성
- 5) 용매친화성
- 6) 저가격, 공급안정성



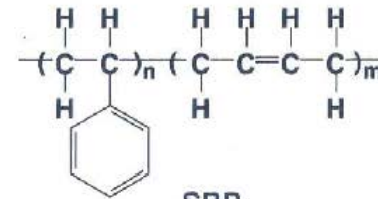
상용 바인더

PVDF : Poly Vinylidene Fluoride

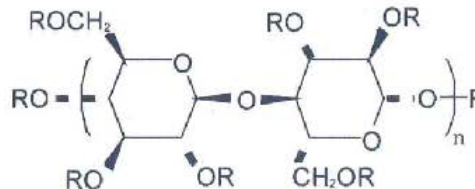
SBR : Styrene Butadiene Rubber, CMC: Carboxyl Methyl Cellulose



PVDF



SBR



Li-S Batteries: Brief History

❖ 리튬 설퍼 전지

□ 리튬 전극

충방전에 따라 계면 표면에 SEI (Solid Electrolyte Interface) 모델 제시를 통해
리튬 전극 가능성 제안 (E. Peled, 1979)

□ 설퍼 전극

유기 설��파이드 및 설퍼의 전기화학 특성 및 고에너지 밀도 제시 (S. Visco, 1985)

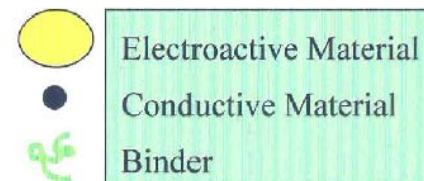
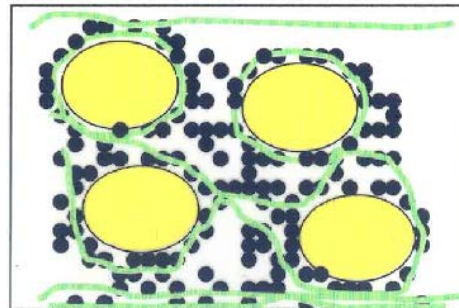
□ 리튬설퍼전지

Li/PEO/S₈ 전지제조로 설퍼 이용률 80%와 충방전 수명 30회 보고 (M. Chu, 1998)

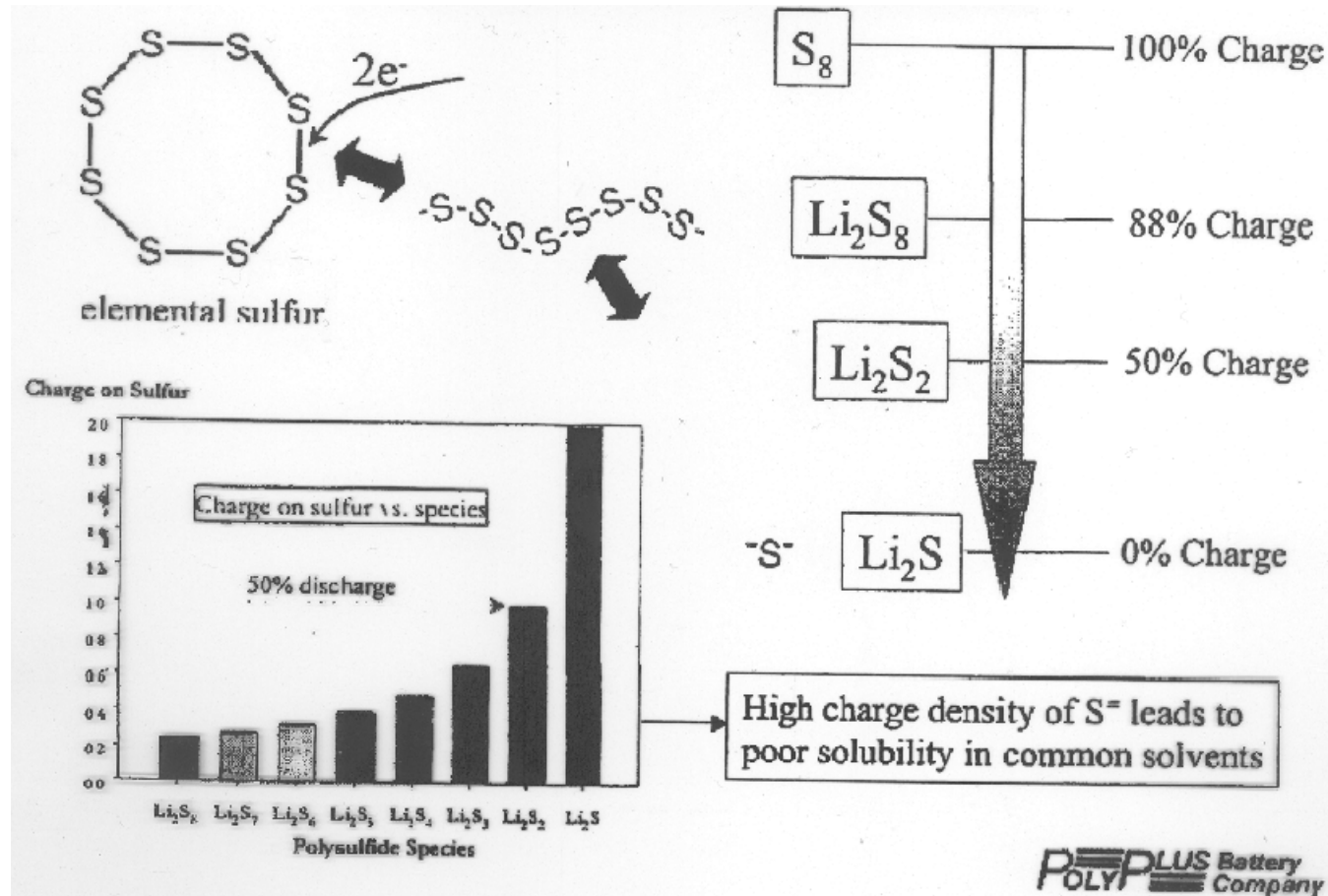


Li-S Batteries

이론 용량	리튬 이온	리튬 설퍼
양극	LiCoO₂ : 280 mAh/g (150 mAh/g)	S₈ : 1650 mAh/g (800 mAh/g)
음극	C : 376 mAh/g (340 mAh/g)	Li : 3800 mAh/g (1200 mAh/g)



LSB: Discharge Mechanism



Stability of Composite Film

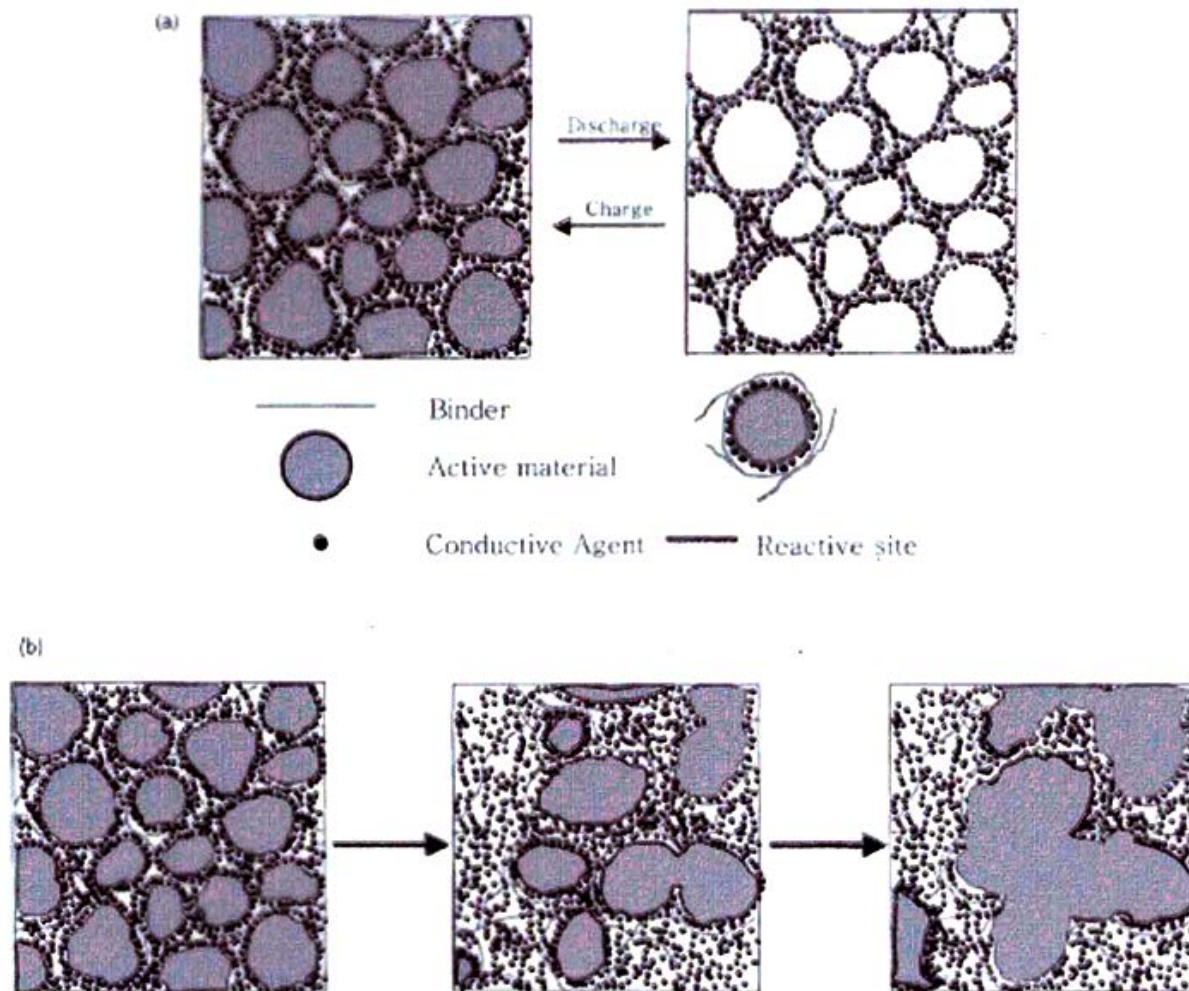
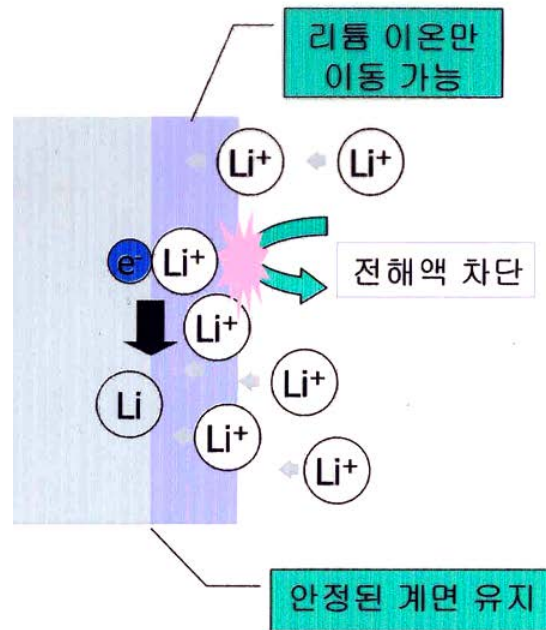


Fig. 8. Model for morphology change of composite cathode during charge-discharge (a) ideal case, (b) real case

Requirements of Inorganic Layer



- $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 이상의 리튬 이온 전도도
- 치밀한 구조
- 리튬메탈과의 화학적 안정성
- 전해액과의 화학적 안정성
- 대기노출에 대한 안정성
- 우수한 기계적 강도
- 제조공정의 용이성
- 우수한 재현성



Multilayer Concept



Type I

유기/무기/유기

- ✓ 무기막의 파괴에 대한 대비 우수
- ✓ 유연성 확보 → winding 시 유리
- ✓ 전해액 함습에 의한 물리적 변형 가능성



Type II

무기/유기/무기

- ✓ 전해액 차단성 우수
- ✓ 유연성 보강
- ✓ Dead lithium 발생 최소화

Why multilayer ?

전해액 차단, 기계적 강도, 유연성 등 보호막의 요구조건을 고려하면 단일막으로는 불가능!

Why type II ?

리튬/보호막 계면의 안정성과 화학적 반응성을 고려할 경우 type I 보다는 type II 가 dead lithium 억제에 유리!



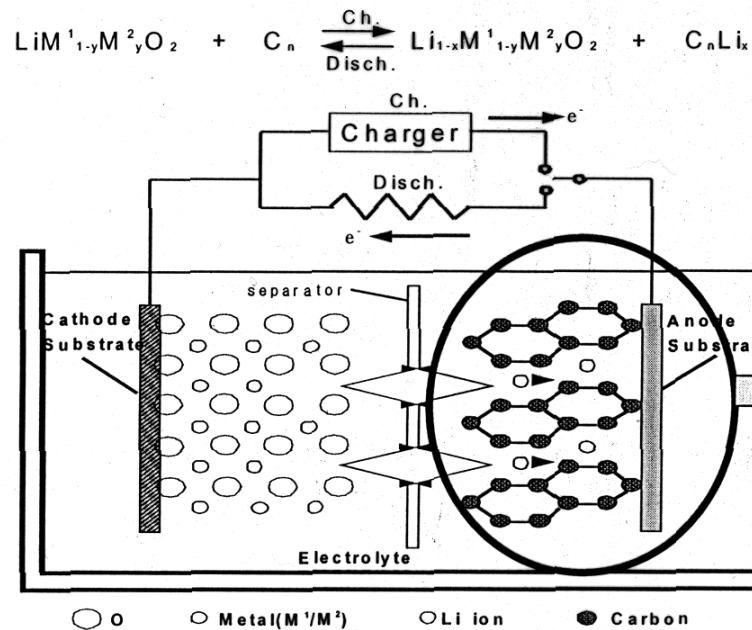
Part II: Intro

❖ 이차전지에서 카본 재료의 역할

- 리튬 이온의 용이한 출입이 가능한 구조
- 생성되는 전하를 집전체에 전달하는 주는 전기적 매개체
- 전해질과의 계면 형성에 따라서 전극 구조 보호 및 수명 특성에 영향
- 전기화학적 반응이 발생하는 반응 사이트로서의 역할



Degradation of Carbon Electrode

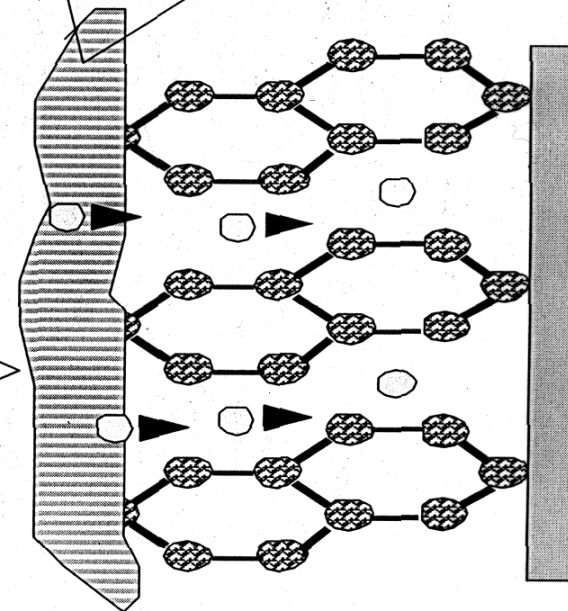


활물질+ 전해액 전지열화 mode

1회 충전시 발생하는 부반응물

→ Gas 량, SEI피막두께

→ 용량, 효율 저하



리튬이온 삽입시 흑연 말단부위에서 **PC** 과다 분해반응,
- 1997 Japan battery symposium 1E29



Factors on Battery Performance

인자	평가방법	전지성능
표면구조(1)	TEM분석	전해액 분해반응/활물질의 열화를 억제 가능한 표면 미세구조 \Rightarrow 전지 수명 향상
표면구조(1)	Raman, (I_D/I_G)지수	활물질 열화, 고온 방치(Edge 면적)
형상	SEM분석	구상구조가 극판내 기공율 증대 가능 \Rightarrow 저온 특성에 유리
배향성	XRD, $I(110)/I(002)$	배향성 지수증가 \Rightarrow 저온특성 증가
표면성분	XPS분석	Doping \Rightarrow 표면성분변화 \Rightarrow 전해액분해감소 \Rightarrow 수명향상
강도	강도실험후 SEM분석	강도감소 \Rightarrow 가공시 활물질 분쇄 \Rightarrow 비표면적 증가 \Rightarrow 전해액분해 \Rightarrow 수명감소



Carbon(LSB): Objectives

❖ Carbon Electrode as a Reaction Site

- Sulfur-based carbon composite electrodes
- Structural modifications of the electrode for a better performance
- Optimization of organic solution electrolytes



LSB: Components

