'99 춘계학술대회 논문집/OH-4(pp. 197-200) 한국전기전자재료학회

PAS 전극에 관한 전기화학적 특성 측정

김한주 · 박수길 · 손원근* · 이홍기** · 이주성***

충북대학교 공업화학과, 충남대학교 고분자공학과*,
우석대학교 화학공학과**, 한양대학교 공업화학과***

Electrochemical Property Measurement on Plyacenic Semiconductor(PAS) Electrode

Han-Joo Kim · Soo-Gil Park · Won-Keun Son*
Hong-Ki Lee** · Ju-Seong Lee***

Dept. of Industrial Chemical Eng. Chungbuk National University,
*Dept. of Polymer Science and Eng. Chungnam National University,
**Dept. of Chemical Eng. Woosuk University,
***Dept. of Industrial Chemistry. Hanyang University

Abstract

The polyacene materials prepared from phenol resine at relatively low temperature(550~750℃) show a highly Li-doped state up to C_2Li state without liberation of Li cluster. We prepared each polyacenic materials various temperature and investigated electrochemical property. We tried to change the mole ratio of [H]/[C] that was 0.24~0.4 range and finally found that the further discussion of improvements of battery materials. The X-ray structural analyses have shown that this material is essentiallly amorphous with loose structure in molecular size order. This structure ensures that the PAS battery has both reliability on repetitive doping-undoping processes and higher energy density than other batteries. The PAS electrode has been confirmed to show good stability and reversibility.

1. 서 론

현재 가장 많이 쓰이고 있는 Li전지는 장기간 사용시 Li dendrite의 형성 및 대기중에서의 불안정성의 문제점을 안고 있다. 이러한 Li전지의 문제점을 해결하기위해 탄소재료를 리튬 전지의 음극 재료로 적용하기위한 연구가 널리 수행되고 있다. 탄소재료는 금속이지만 전기와 열에 대한 전도성이 크면서 내식성과 내열성이 매우 크다. 수용성 전해질에서는 불용성 양극으로서 산화에 의한 이산화탄소 가스발생의 경우를 제외하고는 보통은 전극 자신이 직접 전극반응에 관여하지 못하고 단순히 전류를 흘려주는 중간 역할밖에 못하여 내식성이 양호하다. 또한 탄소재료는 Li전지의 가장 심각한 문제중의 하나인 리튬 dendrite형성을 초래하지않는다. 고성능 충전지에 대한 기본적인 성질이라 할수 있는 높은 용량, 높은 출력전압, 좋은 가역성과 오랜 싸이클 수명이 적절한 출발물질과 열처리

이 논문은 1999년도 한국대학교육협의회 대학교수 국내교류 연구지원에 의해 연구되었음.

에 의해 제조된 탄소재료를 사용함으로써 실행될수 있다.[1] 높은 전기화학적 수행능력을 가진 탄소 음극재료의 형성에 대한 두가지 주된 연구가 있다. 본 실험은 상대적으로 낮은 온도에서 Phenol resin의 열처리에 의해 제조된 무정형 탄소중의 하나인 PAS재료의 기본적인 전기적 성질을 이해하기 위해서, X-ray diffraction (XRD), 원소분석, Cyclic Voltammatry, Charge-discharge Test에 기초를 두어 수행되어왔다. PAS재료는 대기 안정적 이며, p-, n-type dopants와 도핑될수 있다. 또한, PAS재료는 흑연의 층간거리(d_c=3.35Å)보다 큰 층간거리(3.7-4Å)을 가지며, 무질서한 구조 때문에 PAS재료는 흑연과 비교될 만한 많은 양의 dopant가 머물수 있다[2]. PAS는 LiC_6와는 달리 LiC_2로 되어 Li의 삽입량이 증가되어 결국 용량이 증가하게 된다. 이론에너지 밀도는 1100mA h/g를 나타낸다. 이의 음극 반응은 다음과 같다. $xLi^{+}+xe^{-}+2C \rightleftharpoons Li_xC_2$ $0 \le x \le 1$ C_2L상태는 명확하게 흑연보다 훨씬 많이 도핑될수 있다. C_2Li상태는 부피당 에너지 밀도가 거의 Li금속에 준한다는 점이 지적되어왔다. C_2Li의 모델을 Fig. 1에 나타내었다 [3].

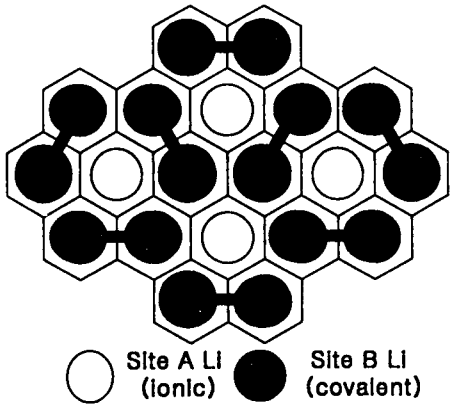


Fig. 1. Coexistence of two kinds of Li dopants, ionic and covalently bonded LiC_2

본 논문 실험에서는 리튬 이온 이차전지의 음극물질(리튬금속) 대체용으로 대표적인 Hard 탄소재료인 페놀레진를 550~750℃로 저온으로 열처리하여 얻어진 PAS재료의 전기화학적 특성을 알아보았다.

2. 실 험

출발물질로써 레졸형 페놀레진을 진공오븐에서 상온에서 2시간, 100℃에서 4시간동안 진공 열경화한 후 경화된 페놀수지를 Lenton's Hydrogen environment Furnce에서 4℃의 승온속도로 550~750℃의 범위에서 소성하였다. 소성시 산소에 의한 산화의 영향을 줄이기 위하여 Ar분위기하에서 제조하였다. 각각의 샘플은 50℃의 차이를 두어, 550, 600, 650, 700, 750℃에서 2시간 동안 소성 후 상온까지 서냉하였다. 제조된 PAS를 볼밀로 분쇄 후 325mesh를 이용해 분말상태로 제조하였다. 실험과정을 Scheme1.에 나타내었다. 열분해하여 얻은 PAS의 소성후 [H]/[C]의 비율을 확인하기 위하여 원소분석한 결과[H]/[C]의 비가 0.027에서 0.015범위의 PAS샘플이 사용되었다. 0.027, 0.021, 0.012인 샘플은 전기화학적 특성의 평가에 사용되었고 전기화학적 측정에 대해서 PAS(0.021, 0.012)샘플은 전극으로서 사용하기에 적당한 쉬트 형태로 사용하였다. 제조한 쉬트를 집전체인 동박위에 가열 압착하여 PAS전극을 제조하였다. 원통형 aluminume cell내에 polypropylene cell을 사용하여 PAS전극을 작업전극으로 참조전극과 상대전극으로는 리튬 금속을 사용하였으며, 세퍼레이터로는 polypropylene격리막(Celgard 1400)을 사용하였다. 전해질로써는 1M $LiPF_6$/EC:DEC(1:1)을 사용하여 전기화학적 측정을 행했다. 모든 실험은 수분과 산소의 영향을 배재하기 위해서 수분 함량 1ppm이하 Ar분위기의 글로브 박스에서 행하였다.[4] 이와 같이 구성된 전지를 EG&G사의 273A를 사용하여 전위범위 1.0~3.5V versus Li/Li^{+}의 범위에서 10mV의 주사속도로 측정하였으며, OCV는 3.49V하여 각각의

온도에서 소성된 시료의 cyclic voltammetry 측정을 하였다. 충방전 특성 측정은 일본 Toyo system사의 TOSCA-3000U를 이용하여 30℃에서 0.25mA의 정전류로 충방전하였다. 충방전 전위는 2.00~0.00mV(vs Li/Li^+) 사이에서 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. XRD 분석

XRD 결과를 Fig. 3에 나타내었는데, 주 피크가 2θ= 20.5~23.5° 와 2θ=41~46° 에서 발견되고 대부분 굴곡이 완만한 곡선 형태를 띠고 있다. 이것으로 보아 PAS가 무정형이라는 것을 알 수 있다. 열분해 온도가 증가할수록 002면은 어떤 변화도 나타나지 않았지만 100면에서는 조금의 증가경향이 나타났다. 그리고 002면은 평면 PAS분자사이의 거리를 나타내고 100면은 수십개 연결된 벤젠고리를 이루는 PAS구조의 성장을 나타낸다. 또한 2θ 값이 25° 이하에서 피크의 형태는 phenol resin의 열분해 동안에 분해되지 않는 잔류물들에 의한 영향이라고 생각되며 이는 phenol resin의 원료의 순도에 따라 결정되는 요인이라고 생각된다.

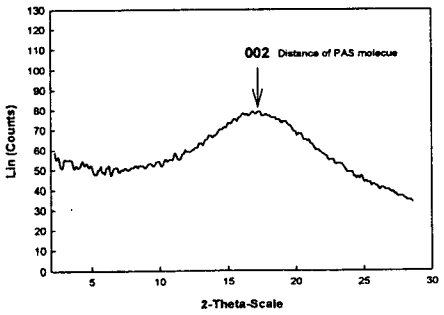


Fig. 2. XRD of PAS

3. 2. PAS의 원소분석 및 전도도측정

진공오븐 100℃에서 4시간동안 가교 결합된 phenol resin이 550~700℃사이에서 열처리함에 따라 비표면적과 층간거리가 높아지고 수소/탄소의 비가 점차 0으로 접근해 가며 순환구조의 발달되어 전도성이 변화한다. 따라서 여러 온도에서 열처리된 polyacene중에서 가장 높은 온도에서 열처리된 것 (750℃)이 가장 높은 전도도를 나타낼 것으로 기대된다. PAS는 원소분석 결과 온도가 550~750℃까지 증가하면서 H/C 몰비는 점차 줄어들었고(0.33→0.15), 전도도는 증가하는 경향을 보였다. ($0.22\times10^{-3}\rightarrow0.92\times10^{-3}$S/cm)

3. 3. Cyclic voltammetry

CV곡선의 형태는 Fig. 4와 같은 고정된 상태로 나타내었다. (a)샘플은 1~3.5V사이에서 CV를 행한 결과 3.5V 부근에서의 반응은 p-type 도핑으로 판단되며, 이는 PF_6 이온이 전극으로부터 intercalation과 deintercalation이 가역적인 것으로 판단된다. 즉 PAS는 p-type의 도핑이 가능하다. 전도성 고분자는 많이 있지만, accepter와 donor 양쪽에 삽입될 수 있는 물질은 얼마 되지 않는다. 이는

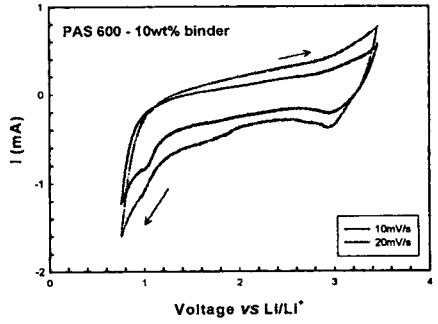


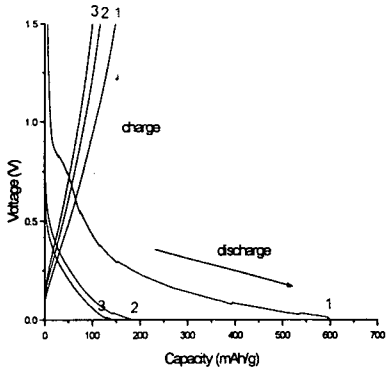
Fig. 3. Cyclic Voltammogram of PAS

PAS가 전극의 양극과 음극재질로써의 가능성을 나타내는 것이라고 생각된다. Fig. 3은 600℃에서 소성된 샘플에 대한 CV곡선을 나타냈다. 금속 리튬의 전위가 -3.045V이므로 다른 양극으로 재질을 사용할 경우 약 3.6V의 전지전압을 나타낼 것으로 기대된다. 이로써 PAS는 음극재질로서 좋은 성능이 기대 되며 C_2Li 단계 까지 도핑 된다면 리튬금

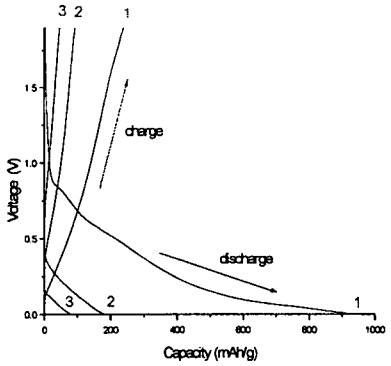
속을 대신할 음극재료로 기대된다.

3. 4. Charge-discharge Test

PAS를 음극활물질로 하여 원통형 cell을 만들었다. working 전극과 referance전극으로 Li을 사용하였고 음극으로 PAS를 사용하였다. Fig. 4는 600℃에서 소성된 PAS재료의 충방전 Test를 한 결과이다.



(a) ketjen black 5%



(b) ketjen black 10%

Fig. 4. Charge-discahrge Test of PAS

(a)와 (b)는 도전제인 ketjen black의 함유량에 따른 차이이다. ketjen black을 5% 함유한 (a)는 초기 방전이 600mAh/g이었고 충전은 150mAh/g이었다. 하지만, ketjen black을 10%함유한 (b)는 초기 방전이 900mAh/g이고, 충전이 250mAh/g으로 훨씬 좋았다. 0.8V부근 PAS전극과의 표면에서 SEI 생성과 전해질의 분해반응 0.8V이하에선 solvated lithium(전해질 solvent를 함유한 Li-intercalated compounds)의 카본전극표면으로의 intercalation 반응에 의해 곡선의 기울기가 완만히 감소한다. sovated lithium의 intercalation은 전극표면에 일정 두께의 SEI film이 형성된 후 더 이상 일어나지 않기 때문에 두 번째 cycle 방전곡선부터는 변곡점이 나타나지 않았다.

4. Conclusion

위와 같은 실험을 통해서 다음과 같은 PAS전극의 전기화학적 성질결과를 얻었다.

1. 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.
2. CV를 행한결과 3.5V 부근에서의 반응은 p-type 도핑으로 판단되며, 이는 PF_6^- 이온이 전극으로부터 intercalation과 deintercalation이 가역적으로 진행됨을 알 수 있었다.

참고문헌

1) J. Barker and R. Koksbang, Solid State Ionics, 78, 161(1995)
2) D. Peramunage, D. M. Pasquariello and K. M. Abraham, J. Electrochem. Soc. 142 1789(1995)
3) I. Mochida, S. H. Yoon, N. Takano, F. Fortin, Y. Korai and K. Yokogawa, Carbon, 34, 941(1996)
4) S. H. Yoon, Y. Korai, K. Yokogawa, S. Fukuyama, M. Yoshimura and I. Mochida, Carbon, 34, 83(1996)