

## 음극 폴리아세나 반도체 재료의 전기화학적 특성연구

김한주 · 박종은 · 손원근\* · 이흥기\*\* · 박수길† · 이주성\*\*\*

충북대학교 공업화학과, \*충남대학교 고분자공학과,  
\*\*우석대학교 화학공학과, \*\*\*한양대학교 공업화학과  
(1999년 4월 9일 접수 : 1999년 7월 29일 채택)

## The Electrochemical Property Studies on Polyacenic Semiconductor Anode Material

Han-Joo Kim, Jong-Eun Park, Won-Keun Son\*, Hong-Ki Lee\*\*, Soo-Gil Park† and Ju-Seong Lee\*\*\*

Department of Industrial Chemical Eng., Chungbuk National University  
\*Department of Polymer Science and Eng., Chungnam National University  
\*\*Department of Chemical Eng., Woosuk University  
\*\*\*Department of Industrial Chemistry of Eng., Hanyang University  
(Received April 9, 1999 : Accepted July 29, 1999)

### 초 록

Penol-formaldehyde의 열처리에 의해 제조된 polyacenic semiconductor material(PAS) 전극은 유용한 전극중의 하나이다. 리튬 충전지의 음극물질로서 무정형 탄소재료들은 그들의 높은 전기화학적 성능과 수명 때문에 활발히 연구되어 왔다. 탄소재료들은 Li 전극에 있어서 가장 중요한 문제중의 하나인 Li dendrite의 형성을 초래하지 않는다. PAS는 Li cluster의 해방없이 C<sub>2</sub>Li 상태로의 높은 Li-doped를 보이는 상대적으로 낮은 온도(550~750°C)에서 페놀 레진으로부터 제조되었다. 우리는 다양한 온도에서 PAS를 제조하고 제조된 시료의 전기화학적 성질들에 관해 연구를 했다. 우리는 0.24~0.4 범위의 [H]/[C]몰비를 변화시키려 노력했다. PAS의 전기화학적 성질을 고려할 때, PAS재료는 고분자전지의 전극에 적합한 물질이다.

**Abstract :** The polyacenic semiconductor material (PAS) electrode prepared by the pyrolytic treatment of phenol-formaldehyde resin is one of useful electrodes. As an anode material of lithium rechargeable batteries, amorphous carbon materials have been studied extensively because of their high electrochemical performance and cyclicability. Carbon materials do not lead to the formation of lithium dendrite which is one of the most serious problems in applying Li-based materials to an electrode of batteries. The polyacene materials prepared from phenol resin at relatively low temperatures (550~750°C) show a highly Li-doped state up to C<sub>2</sub>Li state without liberation of Li cluster. We prepared each polyacene materials at various temperature and investigated electro-chemical properties. We tried to change the mole ratio of [H]/[C] which is 0.24~0.4 range. Considering of electrochemical properties of PAS material, the PAS material is one of the most suitable materials for electrodes of a polymer battery.

**Key words :** Polyacenic semiconductor, Anode, Lithium battery

### 1. 서 론

Li이 흑연에 intercalation되는 현상은 이미 오래전에 발견되었지만 1990년대에 들어서면서 리튬이 삽입된 카본을 anode 전극 재료로 사용한 Li-ion battery(LIB)가 상용화 되면서부터 실제로 많은 관심을 불러 일으켰고, 이에 대한 연구가 활발하게 진행되었다.<sup>1-4)</sup>

리튬을 intercalation 시킨 카본 전극은 환원과정(충전) 동안 리튬 원자가 카본층 사이로 intercalation 혹은 카본 표면과 micropore등에 nanoscale cluster들을 형성하게 되어 리튬을 음

극으로 사용하는 전지에서 발생하는 수지상결정이 형성되지 않아 안정성을 확보할 수 있고 싸이클 성능이 우수한 장점을 가지고 있다. 탄소계 음극 재료의 특성은 일반 대기 분위기에서도 제조 가능하다는 장점을 지니고 있다. Li이 intercalation된 Li<sub>x</sub>C<sub>6</sub> 화합물을 설명하는 식은 C+xLi<sup>+</sup>+xe ⇌ Li<sub>x</sub>C(0≤x≤1)로서 매우 단순하지만, 실제의 반응에서는 훨씬 더 복잡하며, 계면에서 전해질과 부반응(side reaction)이 일어나므로 전극의 충전 손실, 혹은 비가역 용량이 발생한다.<sup>5)</sup> 이러한 충전 손실은 전지의 용량에 영향을 끼치며 최적의 전지 성능을 위해서는 이를 최소화시켜야 한다.<sup>5-8)</sup>

탄소재료는 비금속이지만 전기와 열에 대한 전도성이 크면서 내식성과 내열성이 매우 크다. 수용성 전해액에서는 불용성 양

†E-mail: sgpark@trut.chungbuk.ac.kr

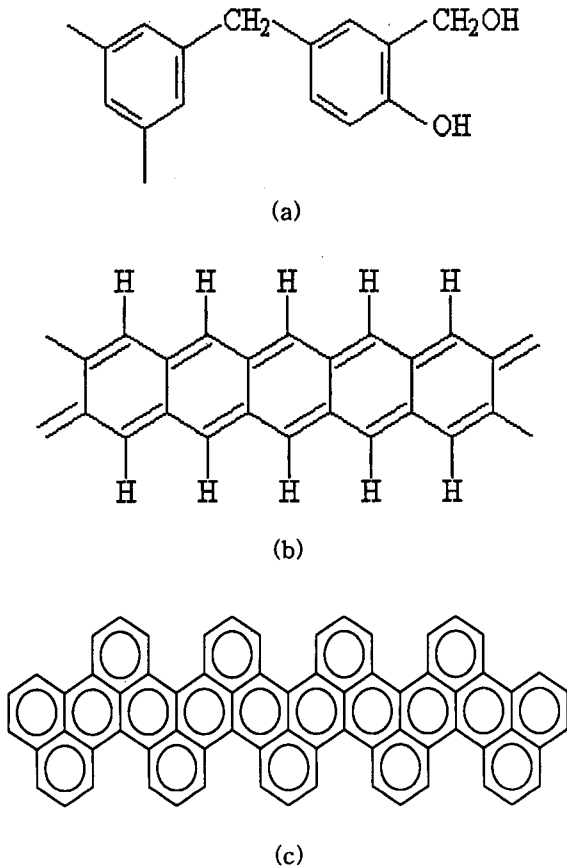
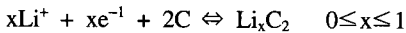


Fig. 1. Structures of phenol resin (a), Polyacene(C<sub>2</sub>H)<sub>x</sub> (b) and Polyacenic semiconductor (c).

극으로서 산화에 의한 이산화탄소 가스발생의 경우를 제외하고, 보통은 전극 자신이 직접 전극반응에 관여하지 못하고 단순히 전류를 흘려주는 중간 역할밖에 못하여 내식성이 양호하다.

현재의 탄소계 재료연구 목적은 이론용량을 증가시키기 위한 연구이다. 이론적 용량이 Li의 1/10 정도 밖에 안되기 때문에 용량을 증대시키는 것이 가장 큰 목적이라 할 수 있다. PAS(Polyacenic Semiconductor)는 LiC<sub>6</sub>와는 달리 LiC<sub>2</sub>로 되어 Li의 삽입량이 증가되어 결국 용량이 증가하게 된다. 이론에너지 밀도는 1100 mAh/g를 나타낸다. 이의 음극 반응은 다음과 같다.<sup>9)</sup>

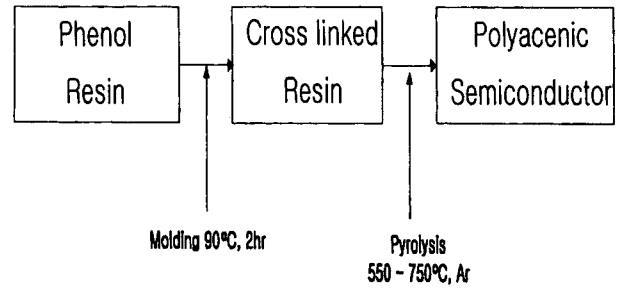


또한 최근에는 탄소재료의 소성 조건이나 다른 첨가제를 사용하여 탄소재료의 층간 거리를 넓혀 전지의 용량을 높이려는 연구가 S. Yata<sup>3)</sup> 등에 의해서 활발히 진행되고 있다. 따라서 본 실험에서는 리튬 이온 이차전지의 리튬금속 대체용으로 phenol resin을 550~750°C의 저온으로 열처리하여 얻어진 PAS 재료의 전기화학적 특성을 알아보았다.<sup>10-13)</sup> phenol resin의 구조와 제조된 PAS의 구조를 Fig. 1에 나타내었다.<sup>8)</sup> 이러한 구조로 인해 안정한 상태로 많은 양의 리튬원자가 도핑 가능하다. 따라서 전극물질로서 리튬이 도핑된 PAS의 이용은 전지의 용량을 더욱 향상시킬 것이다.

## 2. 실험

### 2.1. 전극의 조성 및 제조

사용된 PAS 재료는 resol형 phenol resin을 2시간 동안 진공



Scheme 1. Flow diagram of PAS synthesis.

오븐에서 90°C로 열경화한 후 경화된 페놀수지를 Lenton's Furnce에서 5°C의 승온속도로 550~750°C의 범위에서 소성하였다. 소성시 산소에 의한 산화의 영향을 줄이기 위하여 Ar 분위기하에서 제조하였다. 각각의 샘플은 50°C의 차이를 두어, 550, 600, 650, 700, 750°C에서 2시간 동안 소성 후 상온까지 서냉하였다. 제조된 PAS를 볼밀로 분쇄 후 325 mesh를 이용해 분말 상태로 제조하였다. 실험과정을 Scheme 1에 나타내었다. 소성된 PAS재료의 [H]/[C] 비율을 확인하기 위하여 원소분석을 하였다. [H]/[C] 몰비가 0.27, 0.21, 0.12인 시료가 전기화학적 특성 평가 및 측정 대해서 사용되었다. 전극으로 사용하기 위해 sheet형태로 제작하였는데, 이 sheet는 PAS(85 wt%), 바인더인 PVdF(polyvinylidene floide 10 wt%), 도전제인 Ketjen Black (5 wt%)과 용매로써 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)를 혼합하여 제조하였다. 제조한 sheet를 집전체인 동박위에 150°C, 1000 psi에서 10 min 동안 가열 압착하여 PAS 전극을 제조하였다.

### 2.2. 전기화학적 특성 측정

위와 같이 구성된 전지를 EG&G사의 273A를 사용하여 각각의 온도에서 소성된 시료의 cyclic voltammetry 측정을 하였다. 작업전극으로 PAS 전극을 사용하고, 참조전극과 대극으로는 Li 금속을 사용하였다. 전위범위 1.0~3.5 V versus Li/Li<sup>+</sup>의 범위에서 10 mV/s의 주사속도로 측정하였으며, OCV(Open Citcuit Voltage)는 3.49 V이었다.

### 2.3. 전지구성

원통형 aluminum cell내에 polypropylene cell을 사용하여 PAS 전극을 작업전극으로 하고, 참조전극과 상대전극으로는 리튬 금속을 사용하였으며, 분리막으로서는 polypropylene막(Celgard 1400)을 사용하였다. 전해질로써는 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC : DEC(1 : 1)을 사용하여 전기화학적 측정을 행했다. 모든 실험은 수분과 산소의 영향을 배제하기 위해서 수분 함량 1 ppm 이하 Ar 분위기의 글로브 박스에서 행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. XRD 분석

비결정성 탄소재료는 대부분 무질서한 구조를 가지고 있으며 결정립의 크기가 매우 작은 편이다. 주위의 탄소층이 random하게 적층되어 기본적으로 평행한 탄소 결정립이 주위의 층 사이에 random하게 전이되어있거나 회전되어 있다. polyacene은 일반적으로 밀도가 낮고, 표면에 기공이 많으며 결정립의 크기가 작고 또한 방향이 random하며, 층간거리(interplanar spacine, d002)가 길다(흑연의 층간거리는 3.35 Å인 반면 polyacene은 4.0 Å이다). XRD 결과를 Fig. 2에 나타내었는데, 주 피크가 2θ = 20.5~23.5°와 2θ = 41~46°에서 발견되고 대부분 굴곡이 완

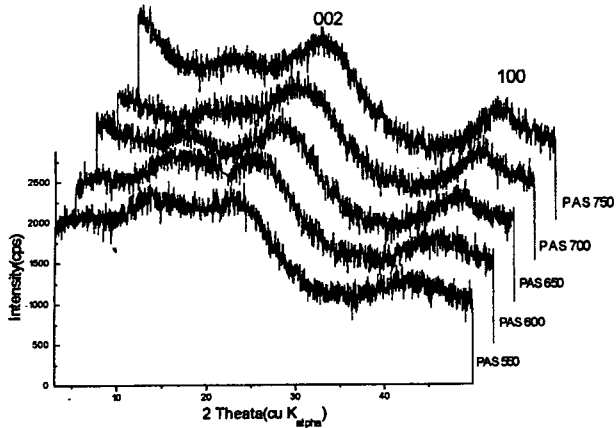


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for PAS as a function of pyrolysis temperature.

만한 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 PAS 분자 사이의 거리를 나타내고 100면은 수십개 연결된 벤젠고리를 이루는 PAS 구조의 성장을 나타낸다.

3.2. PAS의 원소분석 및 전도도 측정

진공오븐 90°C에서 2시간 동안 가교 결합된 phenol resin이 550~700°C 사이에서 열처리함에 따라 비표면적과 층간거리가 높아지고 수소/탄소의 비가 점차 0으로 접근해 가며 순환구조가 발달되어 전도성이 변화한다. 따라서 여러 온도에서 열처리된 polyacene중에서 가장 높은 온도에서 열처리된 것(700°C)이 가장 높은 전도도를 나타낼 것으로 기대된다. 전기 전도도 측정을 위해 알루미늄 박위에 페이스트(PAS + NMP용매 + PVdF Binder)를 캐스팅해 항온 건조기(55°C)에서 건조시킨 후 가로, 세로 1 cm×1 cm로 제조해 4단법으로 측정하였다. 원소분석 결과, 온도가 550~700°C까지 증가하면서 H/C 몰비는 점차 줄어들었고 (0.33 → 0.15), 전기 전도도는 증가하는 경향을 보였다(0.22×10<sup>-3</sup> → 0.92×10<sup>-3</sup> S/cm). 온도에 따른 H/C 몰비와 전도도와와의 관계를 Fig. 3에 나타냈다.

3.3. Cyclic voltammetry 측정

CV(cyclic voltammogram)곡선의 형태는 Fig. 4와 같이 나타

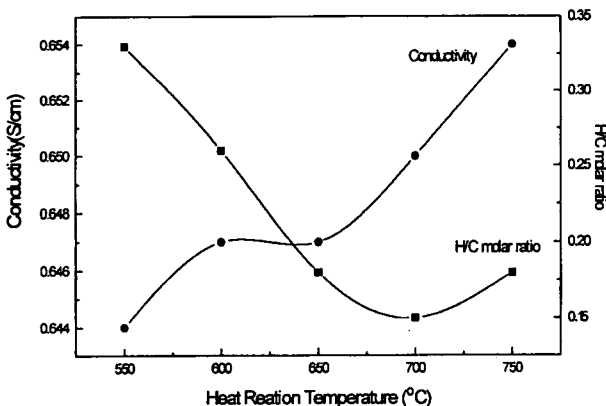


Fig. 3. Conductivity and H/C molar ratio at various pyrolysis temperatures.

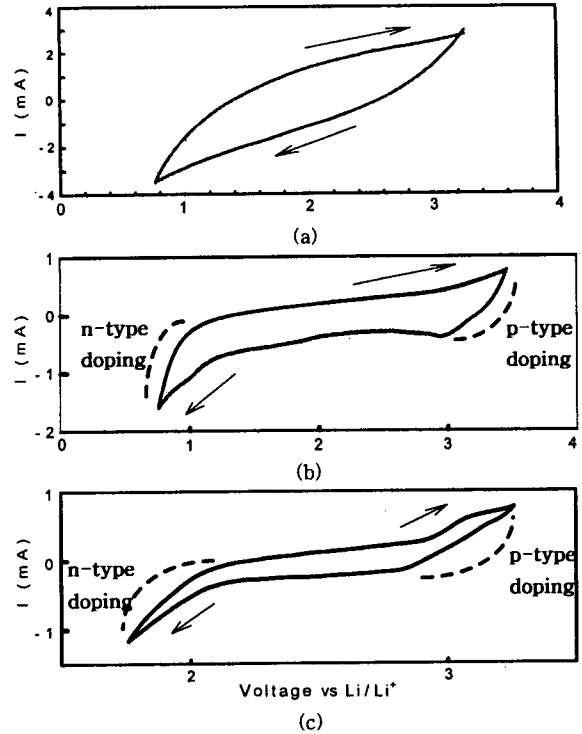


Fig. 4. Cyclic Voltammograms of PAS in the ranges 1~3.5 V (a = 550°C, b = 600°C, c = 700°C).

났다. (a)는 550°C, (b)는 600°C, (c)는 700°C에서 각각 소성된 시료를 1~3.5 V 사이에서 CV를 행한 결과를 나타냈다. 3.5 V 부근에서의 반응은 acceptor 도핑에 의한 p형 반도체의 전기화학적 특성을 나타내며, 특히, (b)와(c)의 CV특성을 보면 ~3.5 V에서는 p-type semiconductor/전해질 계면에서 나타나는 I-V curve 특성을 나타내며, 2 V 이하에서는 n-type semiconductor 특성을 보여준다. 즉 PAS는 p-type의 doping과 n-type의 doping이 가능하다. 전도성 고분자는 많이 있지만, acceptor와 donor 양쪽에 doping될 수 있는 물질은 얼마 되지 않는다. 이는 PAS가 전극의 양극과 음극재질로서의 가능성을 나타내는 것이라고 생각한다. Fig. 4의 금속 리튬의 전위가 -3.045 V이므로 다른 양극으로 재질을 사용할 경우 약 3.6 V의 전지전압을 나타낼 것으로 기대된다. 이로써 PAS는 음극재질로서 좋은 성능이 기대되며 C<sub>2</sub>Li 단계까지 도핑 된다면 리튬금속을 대신할 음극재료로 기대된다.

4. 결 론

리튬이온전지의 부극 활물질인 PAS 전극은 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 무정형의 결정구조를 가지고 있고 소성 온도에 따라 002면과 100면의 차이가 나타났다. 또한 H/C의 비율이 작을수록 탄화가 많이 진행됨을 알 수 있다. 이는 탄화의 진행으로 인하여 흑연이 가지고 있는 구조와 유사한 구조를 가지면서도 층간거리가 넓어져서 리튬이온의 intercalation과 deintercalation이 잘 일어나기 때문이며 이로 인하여 전지의 에너지 용량을 증가시키리라고 생각한다.

2. PAS는 기존의 리튬 음극의 문제인 dendrite를 억제하기 위한 방법으로 전도도가 우수한 PAS 음극으로 이온전지 및 고분자 전해질에 기초를 둔 리튬 전지를 만듦으로써 고용량화를 달성할 수 있을 것이다.

3. CV를 행한 결과 3.5 V 부근에서의 반응은 p-type 도핑으로 판단되며, 이는  $\text{PF}_6^-$  이온이 전극으로부터 intercalation과 deintercalation이 가역적으로 진행됨을 알 수 있었다. 즉 PAS는 p-type의 도핑이 가능하다. CV의 결과로부터 전지의 조립 후 이 는 앞에서 모델로 제시한 PAS의 정형구조를 바탕으로하여 무정형 탄소재료로서 현재 리튬음극으로 사용되는 단점을 극복하고 높은 에너지 용량을 나타내고 싸이클 성능의 증가로 인하여 전지의 성능을 향상시킬수 있을 것이라고 생각된다.

### 감사의 글

본 논문은 '99년도 교육부 학술연구조성비 지원에 의해 수행 되었기에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. T. Kitamura, T. Miyazaki and K. Kawagoe, *Synth. Met.*, **18**, 537 (1987).
2. J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu and J. S. Xue, *Science*, **270**, 590 (1995).

3. S. Yata, Y. Hato, H. Kinoshita, N. Ando, A. Anekawa, T. Hashimoto, M. Yamaguchi, K. Tanaka and T. Yamabe, *Synth. Met.*, **73**, 273 (1995).
4. Z. P. Hu and A. Ignative, *Phys. Rev.*, **B30**, 4856 (1984).
5. J. Conard, V. A. Nalimova and D. Gual, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **245**, 25 (1994).
6. K. Tanaka, M. Ueda, T. koike, T. Yambe and S. Yata, *Synth. Met.*, **25**, 265 (1988).
7. S. A. Solin, in L. Pietronero and E. Tosatti(eds.) *Physics of Intercalation Compounds*, Springer, p. 214, Berlin, 1981.
8. T. Yamabe, K. Tanaka, K. Ohzeki and S. Yata, *Solid State Communication*, **44**, 823 (1982).
9. G. Pistoia, M. Pasquali, Y. Geronov, V. Manev and R. V. Moshtev, *J. Power Source*, **27**, 35 (1989).
10. J. Barker and R. Koksang, *Solid State Ionics*, **78**, 161 (1995).
11. D. Peramunage, D. M. Pasquariello and K. M. Abraham, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1789 (1995).
12. I. Mochida, S. H. Yoon, N. Takano, F. Fortin, Y. Korai and K. Yokogawa, *Carbon*, **34**, 941 (1996).
13. S. H. Yoon, Y. Korai, K. Yokogawa, S. Fukuyama, M. Yoshimura and I. Mochida, *Carbon*, **34**, 83 (1996).