

리튬이차전지용 Polyacenic Semiconductor Material의 전기화학적 특성

박 수 길 · 박 중 은 · N. Oyama* · 이 주 성**

충북대학교 공업화학과 · 동경농공대 응용화학과*
한양대학교 공업화학과**

Abstract

During the past decade, substantial research effort has been directed into the development of rechargeable lithium batteries. Although some improvements in cycle life and efficiency have been achieved, the reversibility of the lithium electrode remains as a significant problem in aprotic solvent based electrolyte. The major problems limiting cycle life are short circuits resulting from growth of lithium dendrites, and macroscopic shape changes during the recharge process. As an anode material of lithium rechargeable battery, amorphous carbon materials have been studied extensively because of their high electrochemical performance. The polyacene materials prepared from phenol resine at relatively low temperature(550~750°C) show a highly Li-doped state up to C_2Li state without liberation of Li cluster. So it has kargely layered distance 4Å. The Li storage mechanism as well as the large hysteresis observed in the voltage-capacity profile of the amorphous carbone materials are still the subjects of controversy. We prepared each polyacene materials various temperature and investigared electrochemical property. The mole ratio of [H]/[C] is 0.027~0.015 range.

1. Introduction

현재 리튬이차전지의 음극활물질로서 사용되는 리튬금속은 물과 쉽게 반응하고 대기중에서 불안정하기 때문에 안정성의 문제를 일으킨다. 따라서 리튬금속전극을 대체할 새롭고 안정한 음극물질에 대한 연구가 이차전지의 연구에서 주된 목적의 하나이다. 현재 리튬금속을 대신할 물질로는 리튬합금과 카본물질이 많이 연구되고 있다. 그러나 탄소계 재료는 이론용량이 리튬금속에 비해서 약 10%인 372mAh이다. 이것은 금속리튬의 수

지상 성장(dentrite)로 인한 위험성을 해결하였지만 금속리튬의 용량이 3860mAh/g인것에 비해서 10%정도의 에너지에 지나지 않는다. 하지만 싸이클의 반복시수지상의 석출을 방지할 뿐아니라 싸이클수명에서 장점을 가지고 있으므로 이론용량을 높이기 위한 연구가 진행중이며 이에 최근 연구되고 있는 것이 탄소계재료인 polyacenic material(PAS)이다. PAS는 이론적으로 4A 이상인 넓은 층간거리 를 갖는 무정형 구조를 가진다. 사실 PAS

의 평균층간거리와 흑연의 층간간격의 차이는 거의 리튬이온(0.6Å) 자체의 반경과 같다.

PAS물질은 상당히 넓은 층간 공간을 갖는 무정형 구조 때문에 안정한 상태로 많은 양의 리튬원자가 도핑가능하다. 따라서 PAS물질에 도핑된 리튬의 양이 얼마인가를 추측하는 것은 매우 중요하다. 따라서 전극물질로서 리튬이 도핑된 PAS의 이용은 전지의 용량을 더욱 향상할 것이다. 이론적으로 PAS는 흑연의 3배가 되는 C₂Li단계 까지 도핑이 가능하므로 도핑된 PAS물질은 부피비로부터 리튬금속자체의 에너지 밀도와 거의 같다. 무정형 PAS의 구조와 리튬금속과의 도핑모델을 그림 1과 2에 나타냈다. 리튬이 도핑된 상태와 음극으로서 고분자 전해질을 사용하여 만든 coin형 PAS 이차전지의 특성과 PAS전극의 전기화학적 특성을 연구하였다.

2. Experimental

고분자 전해질은 polyacrylonitrile을 호스트 고분자로하여 액체가소제로는 EC, PC를 사용하였고 가소염으로는 LiClO₄를 사용하여 약 300 μ m정도의 두께를 갖는 고분자 전해질을 제조하였다.

PAS샘플은 산화되지 않는 분위기에서 페놀수지의 열분해에 의해 제조되었다. 페놀수지를 열경화 한후 5 $^{\circ}$ C의 승온속도로 각각의 온도에서 2시간 동안 머문후 서냉하였다. PAS의 산화를 막기위해 Ar분위기 하에서 제조 하였 750 $^{\circ}$ C, 700 $^{\circ}$ C, 650 $^{\circ}$ C, 600 $^{\circ}$ C, 550 $^{\circ}$ C에서 열분해하여 얻은 [H]/[C]의 비가 0.027에서 0.015범위의 PAS샘플이 사용되었다. 0.027인 샘플은 전기화학적 특성의 평가에 사용되었고 전기화학적 측정에 대해서 PAS(0.027)샘플은 전극으로서 사용하기에 적당한 쉬트 형태로 사용하였다. 이 쉬트는 polyvinylidene fluoride(PVdF)와 PAS파우더를 혼합하여 제조하였다. 사각형 polypropylene cell을 사용하여 PAS를 작업전극으로 참조

전극과 대극으로 리튬 금속을 사용하여 참고 문헌 7과 같이 세팅하였다. 고분자 전해질을 전해질로 사용하였다. 전기화학적 측정은 상온에서 충방전 단위로 측정하였다.

coin 형태의 PAS전지(2016 형 20mm와 16mm높이)는 그림 3에서 설명된 것과 같이 고분자 전해질을 양극과 음극의 사이에 넣어서 coin형태로 제조하였다. PAS쉬트를 사용한 음극은 [H]/[C]=0.027비인 PAS파우더와 혼합하여 제조했고 집전체로는 구리를 사용하였다. 양극물질은 LiCoO₂파우더와 PVdF바인더를 사용하여 알루미늄 호일위에 유사한 방법으로 제조하였다. 제조한 PAS의 원소 분석의 결과를 표 1에 나타내었다.

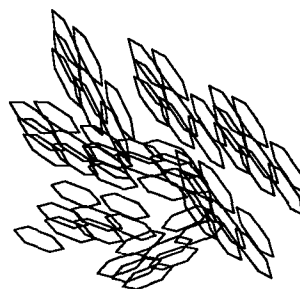


Fig. 1 Amorphous structure of PAS

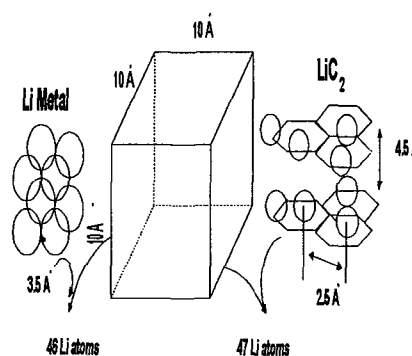


Fig. 2 The models of Li-metal and the doped PAS(LiC₂)

제조한 coin 형태의 PAS전지의 단면도를 그림 3에 나타냈다. 조립된 전지는 Toyo

System의 충방전기를 사용하여 상온에서 정전류로 충방전하였다. 충방전 범위는 2.00 V~10mV와 2.00V~0mV사이에서 행했고 모든 실험은 수분과 산소의 영향을 배제하기 위해서 아르곤 분위기의 글로브 박스에서 행했다.

Table 1. Elemental analysis at various pyrolysis temperature

Sample	Heat reaction temperature	Elemental analysis(wt%)	H/C ratio
A	550°C	C:92.54 H:2.56	0.027
B	600°C	C:92.77 H:2.00	0.021
C	650°C	C:87.22 H:1.30	0.014
D	700°C	C:93.34 H:1.13	0.012
E	750°C	C:94.08 H:1.42	0.015

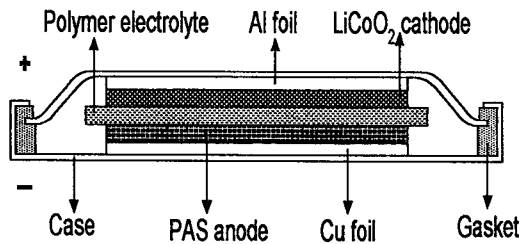


Fig. 3 Apparature of coin cell

3. Results and discussion

3.1 XRD

PAS의 무정형 구조는 XRD를 이용하여 결정성을 조사한 결과 무정형 구조를 갖는 것을 확인하였고 카본계재료의 특성을 나타내는 002면과 100면의 Bragg 피크이다. 소성온도에 따라 결정면의 특성에는 큰차이를 나타내지 않았으나 002면의 피크가 열처리 온도에 따라 약간의 증가를 보인다.

002면의 특성피크로 본다면 hard carbon으로 여겨진다. 100 피크는 소성온도의 증가에 따라 약간 증가하는 것을 확인할수 있었다. 이는 PAS재료가 탄소결정의 c축 방향으로의

결정성장이 낮고 a축 방향으로 성장이 증가하는 것을 나타내는 것을 의미한다. Table 1의 EA분석결과와도 같이 H/C값이 작을수록 탄화가 많이 진행된 것으로 판단할수 있다. 특히 탄화시 H/C의 값의 변화에 영향을 많이 주는 인자는 탄소재료의 a축 방향으로

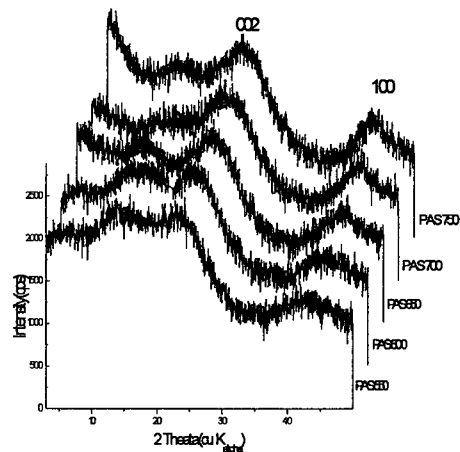


Fig. 4 X-ray diffraction patterns for the 002 and 100 pattern of pyrolysis temperature.

크기의 변화이다. 또한 2θ 값이 25이하에서 피크의 형태는 페놀수지의 열분해 동안에 분해되지 않는 잔류물들에 의한 영향이라고 생각되며 이는 페놀수지의 원료의 순도에 따라 결정되는 요인이라고 생각된다.

3.2 Impedance measurement

Coin형 전지를 조립하여 전지의 임피던스의 측정결과를 그림 5에 나타냈다. 700°C에서 소성한 PAS샘플을 음극으로 사용하고 LiCoO₂를 양극으로한 후 고분자 전해질을 사용하여 전지의 내부저항을 측정하였다. 100Hz에서 4MHz의 범위에서 HP 4192A impedance analyzer를 이용한 a.c. 임피던스 분석법에 의해서 측정하였다.

Warburg인자의 해석에 의해 리튬이온의 확산성은 그림 5에서 처럼 전극특성을 나타

내는 저항이 작은 것을 확인할수 있었다.

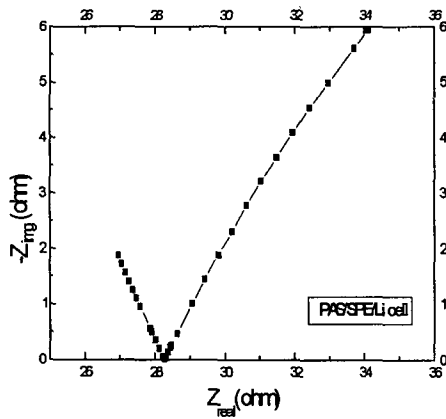


Fig. 5 Cole-Cole plots observed during charging PAS cell.

3.2 coin형 PAS 전지

제조된 coin형 전지를 25°C에서 Toyo System의 충방전기를 사용하여 상온에서 정전류로 충방전하였다. 충방전 범위는 2.00 V~10mV와 2.00V~0mV사이에서 행했고 모든 실험은 수분과 산소의 영향을 배제하기 위해서 아르곤 분위기의 글로브 박스에서 행했다.

4. Conclusion

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

임피던스의 결과로부터 전지의 조립후 셀의 내부저항은 28Ω 정도를 나타내고 이는 전지의 조립 후 충전되지 않는 상태이므로 전지의 충전이 진행될 경우의 임피던스는 더욱 낮아질것으로 생각된다. 이는 앞에서 모델로

제시한 PAS의 정형구조를 바탕으로하여 무정형 탄소재료로서 현재 리튬음극으로 사용되는 단점을 극복하고 높은 에너지 용량을 나태고 사이클성능의 증가로 인하여 전지의 성능을 향상시킬수 있을것이라고 생각된다.

감사의 글

본 연구는 정보통신연구관리단의 연구지원으로 이루어졌기에 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

- 1) T. Kitamura, T. Miyazaki, and K. Kawagoe, Synth.Met., 18(1987)537
- 2) J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, and J. S. Xue, Science, 270(1995)
- 3) S. Yata, Y. Hato, H. Kinoshita, N. Ando, A. Anekawa, T. Hashimoto, M. Yamaguchi, K. Tanaka, and T.Yamabe, Synth. Met., 73(1995) 273
- 4) Z. P. Hu and A. Ignative, Phys. Rev., B30(1984)4856
- 5) J. Conard, V. A. Nalimova, and D. Gual, Mol. Crys. Liq. Cryst., 245(1994)25.