

## PPP-based Carbon의 Graphite 첨가에 따른 전기화학적 특성

김주승<sup>o</sup>, 성창호, 구활본  
전남대학교 전기공학과

### The Electrochemical characteristics of PPP-based Carbon as Adding with Graphite

J.S. Kim<sup>o</sup>, C.H. Sung, H.B. Gu  
Chonnam National University

**Abstract** - Disordered carbon materials for anode of lithium rechargeable batteries were showed much larger reversible capacity than graphite. In this paper, we studied the electrochemical characteristics of PPP-based carbon, one of the disordered carbon, as adding with different amount of graphite. PPP-based carbon with 30wt% of graphite showed large reversible capacity, ~286mAh/g, irreversible capacity ~299 mAh/g, and small hysteresis between discharge and charge in carbon/Li cell.

#### 1. 서 론

리튬 2차전지의 부극활물질로 무질서한 carbon이 새로운 관심을 모으면서 활발한 연구가 이루어지고 있다.[1] 무질서한 carbon은 기존의 리튬금속을 대신하여 부극으로 사용되어지는 carbon 종류 중의 하나로 리튬금속을 사용할 때 나타나는 여러 문제점을 해결하면서 용량도 현재 가장 많이 사용되고 있는 graphite의 2~3배를 보이고 있다. 이러한 무질서한 carbon의 특성은 낮은 온도에서 열처리하여 얻을 수 있고 열처리전의 precursor의 가격이 싸다는 장점이 있다. 이러한 무질서한 carbon은 초기에 intercalation된 리튬이온이 충전과정에서 전부 빠져나오지 못하고 carbon층 안에 남아있어 초기의 충방전 효율이 낮아지는데 이러한 용량을 비가역적 용량이라 한다. 비가역적 용량은 보통 두가지 방법으로 형성된다고 알려져 있는데 초기에 carbon 층사이로 리튬이온이 intercalation될 때 전해액과 carbon 표면에 존재하는 관능기 즉, -COOH, -OH, =O, -CO<sub>2</sub> 등과 전해액이 반응할 때 소비되는 전류량에 의해 생성

되는 용량과 다른 하나는 carbon 층사이로 리튬이온이 intercalation되어 전부가 deintercalation되지 못하고 carbon 층 사이에 남게 되어 발생하는 비가역적 용량으로 구분한다.[2] 일반적으로 carbon 전극의 초기 방전용량의 비가역적 용량 중에는 두 번째 요인에 의해 발생하는 양이 더 많다. 이렇게 carbon 층 사이에 리튬이온이 남아있게 되는 경우는 carbon 재료의 구조를 변화시킴으로써 비가역적 용량을 감소시킬 수 있다.

본 연구에서는 poly(p-phenylene)을 열처리하여 얻은 무질서한 형태의 PPP-based carbon에 graphite를 혼합하여 구조의 변화를 관찰하고 graphite 첨가량에 따른 carbon의 전기화학적 특성을 연구하여 초기 방전용량에 대한 비가역적 용량의 감소에 대해 연구하였다.

#### 2. 실험

PPP-based carbon은 다음과 같이 얻어진다. 먼저 벤젠 (Aldrich Co.) 2M과 FeCl<sub>3</sub>(Aldrich Co.) 1M을 불활성 기체로 충전된 글로브 박스에서 준비하고 여기에 증류수 1M을 첨가하여 반응시킨다. 반응된 물질을 벤젠으로 세척하여 거르고 묽은 염산으로 산분쇄후 증류수로 세척하여 진공건조한다. 진공건조된 PPP를 튜브로에서 질소분위기 700°C에서 1시간동안 열처리하여 PPP-based carbon을 얻는다. Graphite는 구입한 MCMB6-28을 진공건조하여 사용하였다. 제조한 PPP-based carbon에 graphite를 5, 10, 20, 30wt%를 첨가하고 혼합한 후 x-ray 회절기를 사용하여 회절패턴을 알아보았다. 전압은 40 KV, 주사범위는 5° ~ 70° (2θ)까지였으며 10°/분의 속도로 주사하였다. 또한 혼합된 carbon의 구조를 확인하기 위해 80nm의 초박편을 만들어 TEM을

측정하였다.

Carbon/Li cell의 산화·환원반응의 가역성을 알아보기 위해 cyclic voltammetry를 전압영역 0V~2V 영역에서 주사속도 1 mV/s로 하여 측정하였고 전해액으로 EC-DEC/LiPF<sub>6</sub>를 사용하여 carbon/Li cell을 형성하고 충방전을 행하였다. 전극면적은 2×2 cm<sup>2</sup>, 전류밀도는 0.1 mA/cm<sup>2</sup>, 전압범위는 0.001V~1.5V로 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림1은 PPP-based carbon과 graphite의 XRD 피크를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 PPP-based carbon은 2θ가 24° 부근에서 (002)피크를 보이고 2θ가 45° 부근에서 (100) 피크를 보이고 있지만 두 피크 모두 완만한 곡선으로 일정한 층간거리를 갖지 않는 무질서한 carbon에서 나타나는 전형적인 형태이다. 이에 반해 graphite는 2θ가 26° 부근에서 날카로운 피크를 보인다. 이는 graphite가 3.37Å의 층간거리를 갖는 결정화된 형태임을 보인다.

그림2는 PPP-based carbon과 graphite가 포함된 PPP-based carbon의 TEM 사진을 나타낸다. PPP-based carbon의 TEM 사진에서는 일정한 층간거리를 갖지 않는 carbon 층들이 여러 방향으로 무질서하게 형성되어 있는 것을 볼 수 있다. 여기에 graphite가 첨가되면 (b)에서와 같이 일정한 층간거리를 갖는 graphite가 PPP-based carbon과 혼합되어 나타나는 부분과 완전히 혼합되지 않은 부분(검은점)등으로 나타나게 된다. PPP-based carbon에 혼합된 graphite는 전극 형성시 전극내의 전자 전도도를 향상시키고 PPP-based carbon이 가지는 표면적을 감소시켜 비가역적 용량을 감소시켜준다.[3]

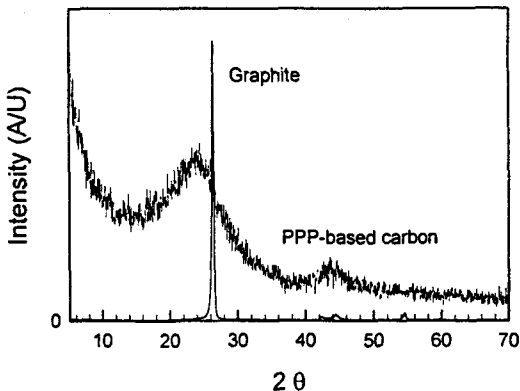
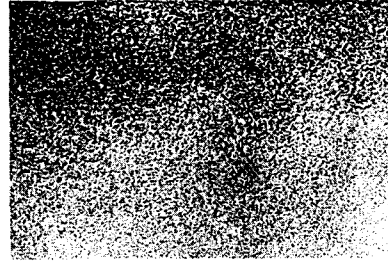
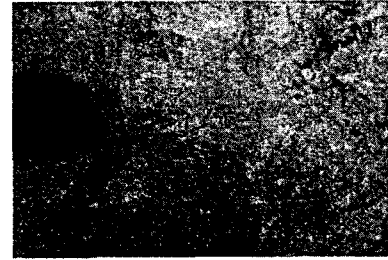


그림 1. PPP-based carbon과 graphite의 XRD 패턴.



(a) PPP-based carbon.



(b) Graphite가 첨가된 PPP-based carbon.

그림 2. PPP-based carbon과 graphite가 첨가된 PPP-based carbon의 TEM 사진.

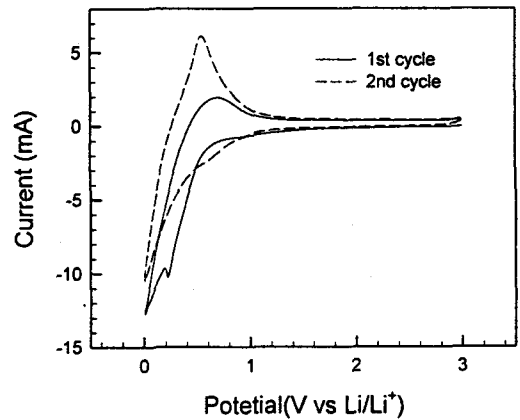


그림 3. Carbon/Li cell의 cyclic voltammograms(주사속도:1mV/s).

그림3은 graphite가 30wt% 첨가된 PPP-based carbon으로 carbon/Li cell을 구성하고 EC-DEC/LiPF<sub>6</sub>를 전해액으로 사용하여 전압범위 0V~3V, 주사속도 1 mV/s로 하여 cyclic voltammetry를 행한 것이다. 첫 번째 cycle에서 0.1V에서 환원피크가 보이나 두 번째 cycle부터는 사라지는 것을 볼 수 있다. 이는 초기에 리튬이온이 graphite에 intercalation되면서 나타나는 피크이나 환원시에 리튬이온이 graphite에서 빠져

나오지 못하여 환원피크에는 나타나지 않는다. 그러나 0V~3V의 전압영역에서 carbon/Li cell은 가역적인 산화·환원 반응을 나타냄을 알 수 있다.

그림4는 PPP-based carbon에 graphite를 각각 5, 10, 20, 30wt%씩 첨가하여 제조한 carbon전극의 충방전 특성을 나타낸다. 초기방전 용량은 PPP-based carbon이 668mAh/g으로 가장 높게 나타났다. Graphite 첨가량에 따라 초기 방전용량이 차이가 나타나지만 대략 600mAh/g 정도의 방전용량을 나타낸다. 충방전 과정에서 나타나는 비가역적 용량은 초기 방전용량에서 첫 번째 충전용량과 두 번째 방전용량의 평균치를 뺀 값으로 계산하였다. 그림에서 보듯이 graphite가 20wt% 첨가된 carbon 전극이 299mAh/g으로 초기 방전용량에 대한 비율이 가장 작았다. 비가역 용량은 전지의 초기 cycle 특성에 좋지 못하므로 가능한 감소시켜야 한다. Graphite가 20wt% 첨가된 carbon은 graphite가 첨가되지 않은 PPP-based carbon보다 초기 방전용량은 작았지만 비가역적인 용량은 초기 방전용량의 50%로 PPP-based carbon의 60%보다 감소됨을 알 수 있었다. Carbon전극의 충방전 특성을 결정하는 또 하나의 요소는 충방전 과정에서 나타나는 히스테리시스를 측정하는 것이다. 충방전 과정중에 히스테리시스가 발생하면 전지전압이 초기 전압보다 감

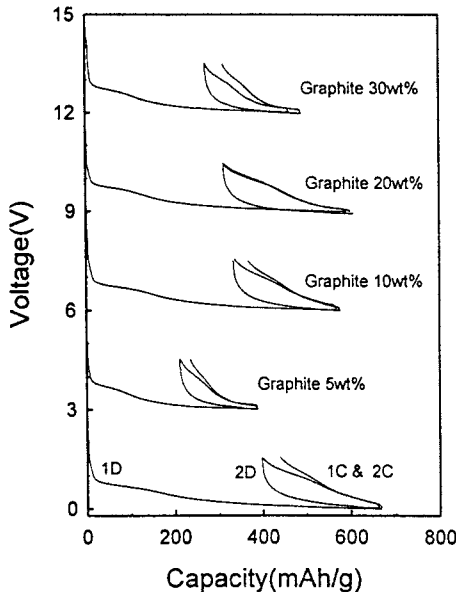


그림 4. Graphite 첨가에 따른 carbon/Li cell의 충방전 곡선.

표 1. Graphite 첨가량에 따른 carbon/Li cell의 가역, 비가역적 용량 비교.

Graphite 첨가량 (wt%)	초기 방전용량 (mAh/g)	비가역적 용량 (mAh/g)	가역적용량 (mAh/g)
0	668	401	267
5	387	212	175
10	564	327	237
20	585	299	284
30	460	256	204

소된다. 초기 방전용량에 대한 비가역적인 용량의 비는 표1에서 비교한 바와 같이 graphite를 20wt% 첨가하여 제작한 carbon에서 가장 적었으며 가역적인 용량의 비는 역시 같은 carbon전극이 가장 크게 나타냄을 알 수 있다. 따라서 무질서한 형태의 carbon에 일정한 층간 거리를 가지는 graphite를 첨가하면 충방전 용량과 히스테리시스 특성을 개선 할 수 있음을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

리튬 2차전지의 부극으로 활용하기 위해 무질서한 형태의 PPP-based carbon에 graphite를 첨가하여 전기화학적 특성과 충방전 특성을 연구한 결과 PPP-based carbon에 graphite를 20wt% 첨가하여 제작한 carbon 전극의 충방전용량과 히스테리시스 특성이 개선됨을 알 수 있었다. 그러나 무질서한 형태의 carbon에서 나타나는 이러한 비가역적 용량과 히스테리시스 특성은 carbon의 구조에 관련한 보다 많은 연구가 필요하다.

#### [참 고 문 헌]

- [1] T. Zheng *et al.*, "Lithium Insertion in High Capacity Carbonaceous Materials", *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 2581-2590
- [2] K. KINOSITA, *CARBON*, John Wiley & Sons, 88 (1988)
- [3] G. Lu *et al.*, "Electrical Conductivity of Carbon Fibers/ABS Resin Composites Mixed with Carbon Blacks", *J. Appl. Poly. Sci.*, 62 (1996) 2193-2199