

Poly(p-phenylene)-based Carbon의 열처리 시간에 따른 전기화학적 특성

김철중^o, 김주승, 김세훈, 류현욱, 박현배, 홍성문, 구할본
전남대학교 전기공학과

The Electrochemical Properties of Poly(p-phenylene)-based Carbon According to Pyrolyzing Time

C. J. Kim, J. S. Kim, S. H. Kim, H. O. Ryu, H. B. Park, S. M. Hong, H. B. Gu
Dept. of Electrical Eng. Chonnam National Univ.

Abstract - We have synthesized PPP from benzen by chemical reaction. And then disordered carbon materials were obtained by heating-treating PPP in a nitrogen atmosphere for 1, 4, 8 and 12 hour at 700 °C. The carbon prepared by heat treatment showed a broad x-ray diffraction peak around $2\theta = 20^\circ$ having a property of disordered carbon. Carbon electrodes were charged and discharged at a current density of $0.25\text{mA}/\text{cm}^2$. In the result, PPP-based carbon obtained at 700°C for 8h showed 605mAh/g of first discharge capacity and had a small hysteresis characteristic.

1. 서 론

최근 들어 환경 문제의 심각성과 휴대용 전자기기의 소형, 경량화를 위해 고용량, 고밀도 전지가 필요하게 됨에 따라 이에 적합한 4V급의 리튬전지 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 그러나 리튬은 열역학적으로 불안정하여 리튬 이온으로부터 리튬 금속이 될 때 전해액과 반응하여 리튬 화합물을 만들기 때문에 실제 리튬의 용량감소를 가져와 전지 수명과 밀접한 관련이 있는 cycle 특성에 큰 영향을 미친다. 또한 충방전시 리튬의 부극에서 리튬 dendrite 성장이 일어나 전지 수명의 감소와 안전성의 문제를 야기한다. 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 제안된 것이 바로 rocking-chair형 리튬 2차 전지이다. [1]-[3] Rocking-chair형 전지는 부극에 리튬 금속 대신에 리튬 이온이 intercalation 될 수 있는 재료를 사용하는데 이 경우 재료는 전극물질의 결정구조나 부피의 큰 변

화 없이 상당량의 리튬을 가역적으로 받아들이거나 내보낼 수 있는 층상구조의 carbon 물질을 사용한다.

본 연구에서는 carbon 물질을 리튬 2차 전지 부극으로 사용하기 위해 poly(p-phenylene)을 화학 중합하여 열처리 과정을 통해 PPP-based carbon을 얻어낸 후 전기화학적 특성을 연구하였다. 이전의 연구에서 PPP-based carbon의 충방전 특성이 700°C로 열처리 했을 때 가장 좋은 결과를 나타냈으므로 본 연구에서는 열처리 온도를 700°C로 고정하고 열처리 시간을 1시간, 4시간, 8시간, 12시간으로 변화시켰다. 시간에 따라 열처리한 PPP의 carbon화와 그에 따른 구조변화를 알아보기 위해 XRD 분석을 행한 후 전극을 제조하고 cell을 구성하여 cyclic voltammetry 및 충방전 테스트를 수행함으로써 PPP-based carbon의 전기화학적 특성을 연구하였다.

2. 실험

고분자 물질인 PPP는 화학 중합법으로 제조하였다. Thiophen 분자가 함유되지 않은 벤젠 (Aldrich Co.) 2M과 FeCl_3 (Aldrich Co.) 1M에 아르곤 가스로 충전된 글로브 박스에서 증류수 1M을 천천히 떨어뜨리면서 첨가하여 가열하고 70°C에서 30분 동안 유지 반응 시킨 후 세척하고 150°C에서 12시간 동안 진공건조해서 PPP를 얻었다. 중합된 PPP를 1시간, 4시간, 8시간, 12시간의 시간 변화에 따라 질소 분위기에서 700°C로 열처리하여 carbon을 얻었다.

열처리하여 얻은 PPP-based carbon은 Rigaku사의 Dmax/1200 X-ray 회절 분석기를 사용하여 열처리 시간에 따른 carbon의 결정 구조를 분석하였으며 주사범위($= 2\theta$)는 $5^\circ \sim 70^\circ$ 이였

고 주사속도는 10°C/분이었다. X선은 Ni-filter로 단색화시킨 $\text{CuK}\alpha$ (1.54050Å)을 사용하였다.

Carbon에 리튬이온이 intercalation/deintercalation 될 때 일어나는 산화·환원 반응을 알아보기 위하여 carbon/ LiPF_6 in EC-DEC/ Li cell을 구성하여 Zahner Elektrik 사의 IM6를 이용하여 cyclic voltammetry를 행하였다. 전압영역은 0V~2.0V vs Li/Li^+ 였고 주사속도는 0.1mV/s 였다. PPP를 시간에 따라 열처리하여 얻은 PPP-based carbon은 NMP(N-Methyl-2-pyrrolidinone)와 결합제로 PVDF(polyvinylidene fluoride)를 5wt%의 비율로 균일하게 혼합한 후 Cu foil에 도포하여 전극을 제조하였다. 이렇게 제조한 활물질로 구성된 carbon/ Li cell의 충방전 테스트는 Charge/Discharge Tester(IMACE Co.)를 사용하여 상한전압 1.5V, 하한전압을 0.001V로 하여 0.25mA/cm²의 전류 밀도로 행하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 중합후의 PPP를 1시간, 4시간, 8시간, 12시간 동안 열처리한 후 얻은 PPP-based carbon의 XRD 피크를 나타낸 것이다. 시간에 따라 열처리한 PPP는 2θ가 20° 인 부근을 중심으로 (002) 피크가 2θ가 45° 인 부근을 중심으로 (100) 피크를 나타냈으며 두피크 모두 완만한 형태를 나타냈다. 열처리 시간의 변화에 의해 나타나는 결정화의 정도에는 차이가 없어 보이며 단지 2θ가 20° 인 부근을 중심으로 나타나는 (002) 피크에서 산출하는 층간거리가 약간씩 변화되었으나 일정한 규칙성은 보이지 않았다. Graphite 등에서 나타나는 특정 각도에서의 날카로운 피크가 아닌 완만한

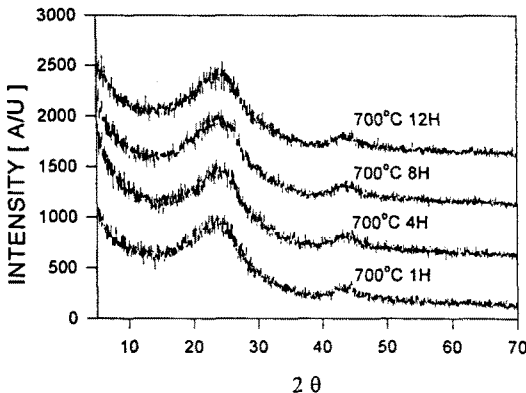


그림. 1 700°C에서 열처리하여 얻은 PPP-based carbon의 XRD 패턴.

피크는 무질서한 형태의 carbon에서 보이는 전형적인 특징이다.[4]

그림 2는 700°C에서 1시간동안 열처리하여 얻은 PPP-based carbon으로 제조한 전극을 이용하여 구성된 carbon/ Li cell에서 2 cycle에 걸쳐 얻은 cyclic voltammogram을 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 1.5V 이상의 영역에서는 산화·환원 반응이 거의 일어나지 않으며 리튬이온이 carbon층 사이로 intercalation 되는 환원 과정에서의 피크는 0V에서 보이고 deintercalation되는 산화 과정의 피크는 0.4V에서 보이고 있다. 또한 첫 번째 cycle에서 리튬이 intercalation될 때 0.6V 근처에서 약간의 완만한 경사가 보이는데 이 영역은 첫 번째 방전시 carbon층 표면에 존재하는 관능기와 전해액과 반응에 의해 carbon전극 표면에 생성되는 부동태층 형성에 소요되는 전류이다. 한편 첫 번째 cycle에서의 환원 피크와 두 번째 cycle에서의 환원피크의 크기가 차이를 보이는데 이것은 충방전 과정중 carbon층 사이에 intercalation된 리튬이온이 전부 빠져나오지 못하고 carbon층에 남게되어 발생하는 비가역적 용량에 의해 나타난다. PPP-based carbon은 0V~1.5V의 영역에서 산화·환원 반응이 가역적으로 일어남을 알 수 있다.

그림 3은 PPP를 시간에 따라 열처리하여 얻은 PPP-based carbon으로 carbon/ Li cell을 구성하여 충방전 테스트를 행한 결과이다. 그림에서는 첫 방전과 충전 그리고 두 번째 방전과 충전곡선만을 나타내었다. 각각의 cell에서 측정된 carbon/ Li cell의 개로전압이 각각 1시간 3.1V, 4시간 3.0V, 8시간 3.1V, 12시간 3.0V로 대략 3.0V~3.1V vs Li/Li^+ 을 나타냈다. 충방전 곡선의 첫 번째 cycle 방전곡선에서 전압영역이 0.6V인 부근에 평탄한 영역이 관찰되어진다. 이 영역은 첫 방전시에만

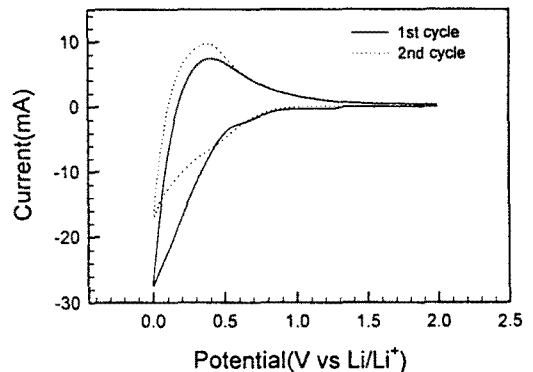


그림. 2 PPP-based carbon/ Li cell의 cyclic voltammogram.

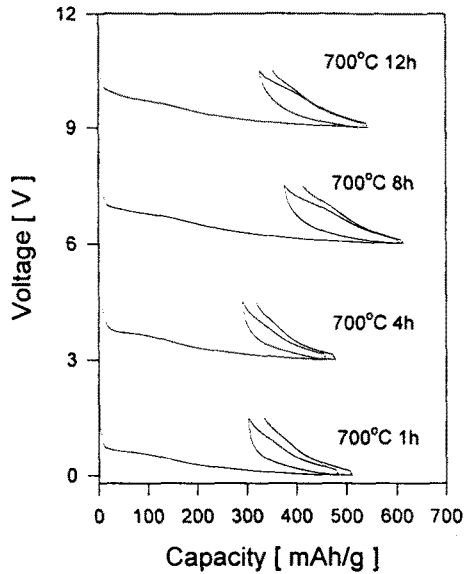


그림 3. 열처리시간에 따라 제조한 PPP-based carbon/Li cell의 충방전 곡선.

표 1. Carbon/Li cell의 충방전 용량, 가역적, 비가역적 용량 비교

열처리 시간	1st 방전 (mAh/g)	1st 충전 (mAh/g)	가역적 용량 (mAh/g)	비가역적 용량 (mAh/g)
1	484	182	189	295
4	460	170	172	288
8	605	229	222	384
12	544	216	204	340

생기는 영역으로 전해액 분해 반응에 의한 carbon 전극 표면에서의 부동태층 피막 형성에 의한 것으로 두 번째 cycle에서는 나타나지 않으므로 비가역적인 용량임을 알 수 있다.[5] 열처리 시간이 길어질수록 이 평탄 영역이 더 좁아짐을 알 수 있는데 이는 carbon 표면의 관능기가 보통 600°C 이상에서 사라지므로 열처리 시간을 길게 할수록 전해액과 반응하는 관능기 그룹의 양이 적어져 전류의 소비를 줄이기 때문이다.

표1에서는 초기 방전량과 충전량이 현저하게 차이가 나는데 이것은 intercalation되었던 리튬 이온의 상당량이 빠져 나오지 못하고 carbon층 속에 남아 있음을 의미한다. 비가역적 용량은 8시간으로 열처리했을 때가 가장 높았으나 초기 방전용량에 대한 비율로 계산하면 네 경우 모두 60~63%로

그 차이가 거의 없음을 알 수 있었다.

3. 결 론

Rocking-chair형 리튬 2차전지의 부극활물질로 응용하기 위해 고분자 물질인 PPP를 시간에 따라 열처리하여 전기화학적 특성을 연구한 결과는 다음과 같다. PPP를 시간에 따라 열처리하여 얻은 PPP-based carbon의 XRD분석 결과 전체적으로 완만한 형태의 피크를 나타내는 결정성이 적은 무질서한 형태의 carbon임을 알 수 있었으며 제조한 PPP-based carbon으로 carbon/Li cell을 구성하여 측정된 cyclic voltammogram에서 0V~1.5V의 전압 영역에서 가역적인 산화·환원 반응을 보였다. PPP-based carbon/Li cell의 초기 방전량은 8시간으로 열처리했을 때 605mAh/g으로 가장 높았고 가역적인 용량도 222mAh/g으로 가장 높게 나타났다. 본 연구 결과 700°C에서 8시간동안 열처리하여 얻은 PPP-based carbon이 리튬 2차전지의 부극 활물질로서 가장 우수한 특성을 보였다.

[참 고 문 헌]

- [1] K. Brandt, "Practical batteries based on the SWING system", *Journal of Power Sources*, 54 (1995) 151-154.
- [2] H. Fujimoto, "Irreversible capacity of lithium secondary battery using meso-carbon micro beads as anode material", *Journal of Power Sources*, 54 (1995) 440-443.
- [3] J. S. Xue and J. R. Dahn, "Dramatic Effect of Oxidation on Lithium Insertion in Carbons Made from Epoxy Resins", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142, No. 11, (1995) 3668-3677
- [4] W. Xing, "Optimizing Pyrolysis of Sugar Carbons for Use as Anode Materials in Lithium-Ion Batteries", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143, No. 10, (1996) 3046-3052
- [5] Y. Matsumura, "Mechanism Leading to Irreversible Capacity Loss in Li Ion Rechargeable Batteries", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142, No. 9, (1995) 2914-2918