

리튬 2차 전지용 Poly(p-phenylene) based carbon 의 열처리 온도에 따른 전기화학적 특성

김주승^o, 구합본

전남대학교 전기공학과

The Electrochemical Properties of Heat Treated Poly(p-phenylene) Based Carbon for Li rechargeable batteries

Ju-Seung Kim^o, Hal-Bon Gu

Dep. of Electrical Eng., Chonnam National Univ.

(abstract)

Carbon materials have become a major interestings of research directed toward the development for anode of lithium batteries of enhanced cell capacity. The purpose of this study is to research and develop poly(p-phenylene)(PPP)-based carbon as a anode of lithium secondary batteries.

We have synthesized PPP from benzen by chemical reaction. And then disordered carbon materials were obtained by heat-treating PPP in a nitrogen atmosphere at 400℃ to 1000℃ for 1 hour. The carbon prepared by heat treatment showed a broad x-ray diffraction peak around $2\theta = 23^\circ$. Electrodes were charged and discharged at a current density of 0.1mA/cm². Excellent reversible capacity of 275mAh/g and 97% of charge/discharge efficiency were observed heat treated PPP-based carbon at 700℃.

1. 서 론

최근 심각한 환경 문제의 대두와 정밀한 전자·전기 기기의 소형, 경량화 및 고 성능화에 따라 전원으로 사용되는 전지도 환경오염을 유발

시키지 않으면서 고에너지 밀도를 얻을 수 있는 고성능 2차 전지에 대한 요구가 증가하고 있다.

Li 2차 전지는 사용전압이 약 3.5V 로서 기존의 전지보다 높고 Ni/Cd 전지나 납축전지 등에서 발생하는 중금속 오염이 없을 뿐만아니라 에너지 밀도가 높고 사용 온도범위도 -30℃~70℃로 넓은 특징을 가지고 있다. 그러나 부극으로 리튬 금속을 사용하는 경우 폭발의 위험성이 있고 충방전시 부극에서 리튬 dendrite 성장이 발생하여 전지 수명이 감소한다¹⁾. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 부극에 리튬 금속 대신에 리튬이 intercalation 되는 물질을 사용하여 리튬 금속을 사용할 때 나타나는 여러 가지 안전성의 문제와 리튬 dendrite 성장에 의한 전지 수명의 감소 등의 단점을 보완 할 수 있다.

본 연구에서는 리튬 2차 전지의 부극으로 응용하기 위하여 도전성 고분자인 poly(p-phenylene)(PPP)을 질소 분위기에서 열처리하여 무질서한 형태의 carbon을 제조하였다. 전기전도도 및 cyclic voltammetry 등의 전기화학적 특성을 연구한 다음 carbon/Li cell 을 제조하여 충방전 특성에 대해서 연구하였다.

2. 시료제조 및 실험방법

2-1. Poly(p-phenylene)의 중합 및 열처리

본 연구에서는 PPP를 화학중합법으로 제조하였다. Thiophen 분자가 함유되지 않은 벤젠(Aldrich Co.) 2mole과 FeCl₃ (Aldrich Co.) 1mole에 Ar gas로 충만된 Glove Box에서 Cocatalyst인 증류수 1mole을 dropwise로 첨가하여 가열하고 70℃에서 30분 동안 유지 반응 시킨후 세척하고 150℃에서 12시간 진공건조하여 PPP를 얻었다. 중합된 PPP를 400℃~1100℃의 온도변화에 따라 질소 분위기에서 1시간동안 열처리하여 carbon을 얻었다.

2-2. 형태학 측정

시료를 KBr과 1:10의 비율로 섞어 진공건조하고 압착기로 pellet을 만들어 샘플 홀더에 고정하여 FT-IR을 측정하였다. 측정 범위는 400cm⁻¹~4000cm⁻¹로 하였다. X-ray 회절기를 사용하여 carbon의 회절패턴을 알아보았다. X-ray는 Ni-filter로 단색화시킨 CuK α(1.54050 Å) 선이었으며 이때 전압은 40KV, scan범위는 5°에서 70°(2θ)까지였으며 10℃/min의 속도로 scanning하였다.

2-3. Cyclic Voltammetry 측정

Carbon에 Li이 intercalation되고 deintercalation되는 산화·환원 반응을 알아보기 위해서 Carbon/LiPF₆ in EC-DEC/Li cell을 구성하여 Zahner Elektrik사의 IM6 전기화학 측정장비를 이용하여 Cyclic Voltammetry를 행하였다. 전압영역은 0V~1.5V vs. Li/Li⁺였고 주사속도는 1mV/s였다.

2-4. Carbon/Li cell의 제조 및 충방전 실험

열처리한 PPP, 즉 무질서한 Carbon과 NMP(N-methylpyrrolidone)에 결합제로 PVDF(polyvinylidene fluoride)를 5wt%로 혼합하여 균일하게 혼합한 후 Cu Foil에 도포하여 전극을 제조하였다. Carbon/Li cell의 충방전은 Charge/Discharge Tester(IMACE Co.)를 사용하여 상한전압 1.5V, 하한전압 0V로 하여 0.1mA/cm²의 전류밀도로 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 제작된 시료의 분석

Poly(p-phenylene)(PPP)은 벤젠의 para 위치가 치환되어 연속적으로 연결되어 있는 구조로 이루어져 있다.

그림 3.1은 중합된 PPP와 열처리된 Carbon의 FT-IR을 측정한 것이다. PPP에서 나타나는 808.27cm⁻¹ 밴드는 벤젠이 para 위치로 치환되어 나타나는 것이고 1003.11, 1394.71, 1477.66cm⁻¹의 밴드는 para band가 p-phenylene 류의 분자량이 증가함에 따라 장파장쪽으로 이동하여 나타나는 밴드이다.

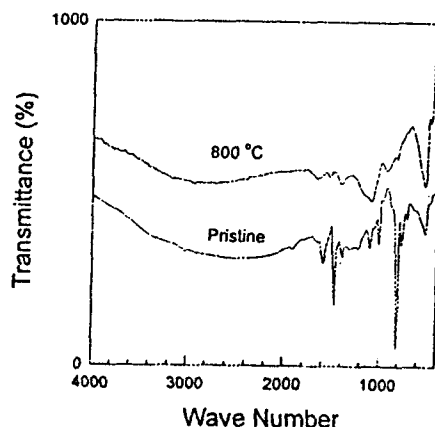


Fig. 3.1 Infra-red absorption spectrum of PPP and PPP based carbon.

이에 반해 800℃에서 열처리한 PPP based carbon에서는 이러한 밴드들이 사라지는 것을 볼 수 있다. 이것은 PPP를 열처리함으로써 C-H 결합이 끊어져 carbon화가 진행되었다는 것을 의미한다.

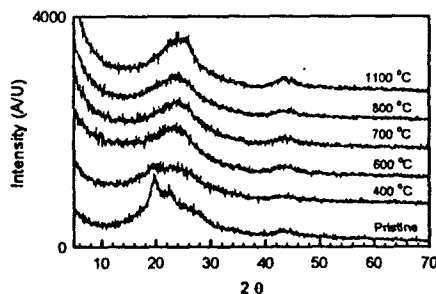


Fig. 3.2 X-ray diffraction patterns of PPP and PPP based carbon.

그림 3.2는 중합후의 PPP와 400℃, 600℃, 700

℃, 800℃, 1100℃로 열처리한 후 carbon의 XRD 피크를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 중합된 PPP는 2θ가 20° 인 부근을 중심으로 broad한 피크를 보이고 있으며 d-space는 4.48, 4.43, 3.9, 3.08 Å으로 나타났다. 이에 비해 열처리한 PPP based carbon의 피크는 중합후의 XRD 피크보다 날카로운 피크가 사라지는 것을 볼 수 있는데 이것은 PPP를 열처리함으로써 특정한 층간거리를 갖는 결정성이 저하된다는 것을 의미한다. 열처리한 PPP based carbon 중에서도 열처리 온도가 증가 할수록 피크의 강도가 증가함을 알 수가 있는데 이는 열처리 온도가 증가하면 일정한 층간거리를 갖는 carbon의 stack height가 증가되기 때문이다.

3-2. 전도도 및 온도의존성

그림 3.3은 중합된 PPP와 열처리한 PPP based carbon의 전도도의 변화 및 온도의존성을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 전도도는 중합후 10⁻¹⁰S/cm를 나타내다가 700℃에서 10⁻¹S/cm로 높은 전도도를 가진다. 중합 직후에는 절연체 영역에 가까운 전기전도를 보이던 PPP가 열처리를 행한후에 carbon화가 진행되어 도전율이 증가되었다. 또한 중합후의 PPP와 열처리한 PPP based carbon의 도전율의 온도 의존성을 살펴보면 식 (1)로 표현되는 Arrhenius 관계²⁾를 만족하였다.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad \text{-----(1)}$$

위식에 의해 구한 열처리전의 PPP의 활성화 에너지는 0.58eV 이었다.

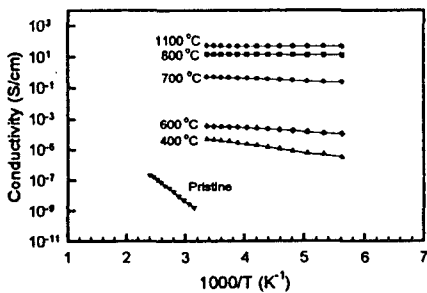
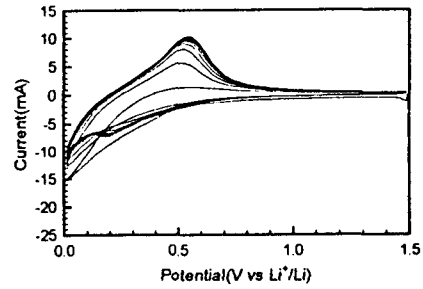
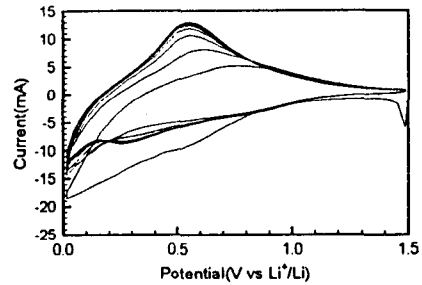


Fig. 3.3 Temperature dependence of PPP and PPP based carbon.

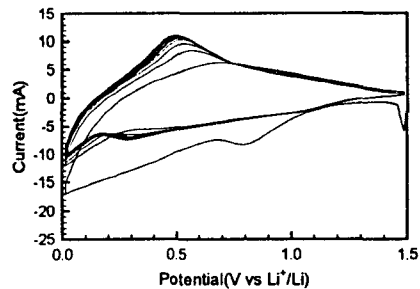
3.3. Cyclic Voltammetry



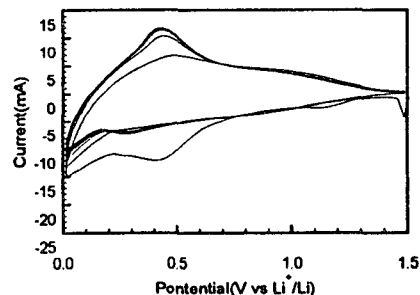
(a) 600℃



(b) 700℃



(c) 800℃



(d) 1100℃

Fig. 3.4 Cyclic voltammogram of carbon

600℃, 700℃, 800℃, 1100℃에서 질소분위기로 1시간 열처리하여 얻어진 carbon을 사용하여 구성한 Carbon/Li cell의 개로 전압은 3.0V~3.1V였다. 그림 3.4는 각 온도에서 제조한 PPP based carbon으로 carbon/Li cell을 리튬 전극을 기준으로 하여 1.5V~0.0V의 전압 범위에서 1mV/sec의 주사 속도로 10회까지 Cyclic Voltammetry(CV)를 행한 결과이다. 그림에서 보듯이 carbon 격자내로 리튬 이온이 intercalation될 때 첫번째 cycle에서 1.2V 영역에서 미소한 peak가 보였으나, 두번째 cycle에서 부터는 나타나지 않았다. 이는 초기 carbon입자에 리튬 이온이 intercalation될 때 발생하는 부동태 피막(passivation layer)형성에 사용된 전기량으로 생각된다. 환원 피크가 첫 번째 cycle에서는 0.8V~0.45V 영역에서 보였으나 두 번째 cycle에서 부터는 0.3V 영역에서 보였다. 이는 리튬 이온이 활발히 carbon 격자 내로 intercalation되는 전압이 초기에 0.8V~0.45V 영역이다가 cycle이 안정화되면 0.3V 부근으로 이동하는 것을 의미한다. Carbon 격자 내로 리튬 이온이 deintercalation되는 산화 피크는 초기에는 0.5V 부근에서 발생하였으나 cycling에 따라 낮은 전위로 이동하여 0.45V 영역에서 안정화 되었다.

3-3. Carbon/Li cell의 충방전 특성

그림 3.5는 600℃, 700℃, 800℃, 1100℃에서 열처리하여 얻어진 carbon을 사용한 carbon/Li cell을 상온에서 0.1mA/cm²의 전류 밀도로 상한 전압을 1.5V로, 하한전압을 0.02V로 행한 충방전 중의 초기 discharge/charge의 용량에 대한 cell 전압을 나타낸 것이다. Carbon에 리튬이 intercalation되는 초기방전량은 그림에 나타나 있듯이 700℃에서 836.92 mAh/g으로 가장 많았다. 일반적으로 리튬전지의 부극으로 리튬금속을 대신해서 많이 쓰이고 있는 graphite의 이론용량이 372mAh/g인데 무질서한 carbon인 경우 이를 훨씬 능가하는 초기 방전 용량을 갖는다. 이는 충상구조가 잘 발달된 graphite가 최대 LiC₆의 구조를 가질수 있는 반면 무질서한 carbon의 경우에는 LiC₂를 형성하기 때문이다³⁾.

그림3.6은 열처리한 PPP based carbon의 방전 용량과 충전용량을 cycle이 진행됨에 따라 나타낸 것이다. 모든 온도에서 방전용량은 높게 나타난다.

그림3.6은 열처리한 PPP based carbon의 방전 용량과 충전용량을 cycle이 진행됨에 따라 나타낸 것이다. 모든 온도에서 방전용량은 높게 나타났지만 두 번째 부터는 첫 번째의 약 절반에 해

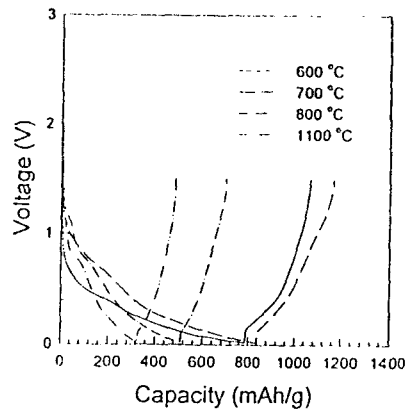


Fig.3.5 First discharge/charge curve of carbon electrode.

양으로 감소하였다. 이것은 첫 번째 cycle후 처음 carbon에 intercalation 됐던 리튬의 상당량이 빠져 나오지 못하고 carbon 속에 존재한다는 것을 의미한다. 그러나 초기 방전량과 많은 차이는 있지만 두번째 부터는 안정되어 일정한 방전량을 보이고 있다. 700℃의 경우 1차 방전량은 836.92mAh/g이었으나 두번째에서는 328.69mAh/g으로 감소하였으며 20cycle후 275mAh/g에서 안정화됨을 알 수 있다. 충전용량에 있어서는 첫번째 cycle에서의 충전량이 안정화되어 20 cycle 후까지 거의 변화 없이 지속되는 것을 볼 수 있다.

그림 3.7에 나타낸 것과 같이 충방전 효율은 700℃의 경우 97%에 이르는 높은 값을 가진다.

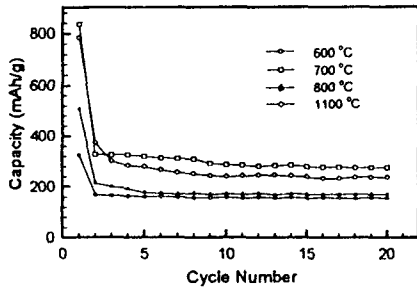
따라서 본 연구에서 부극으로 응용하기 위하여 제작 PPP based carbon은 높은 방전, 충전용량을 가지며 충방전 효율도 우수하여 리튬 2차 전지용 부극으로 우수한 특성을 보임을 알 수가 있었다.

4. 결 론

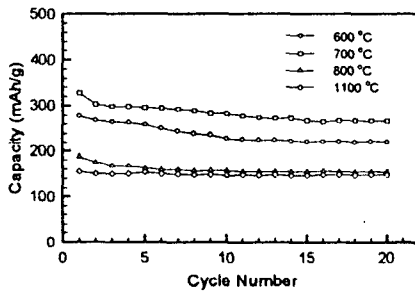
본 연구에서 제조한 리튬 2차 전지용 부극재료인 PPP based carbon의 전기화학적 특성을 조사하고, carbon/Li cell의 충방전 특성을 연구한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. PPP를 중합하여 XRD를 측정한 결과 2θ = 20° 부근에서 broad한 피크를 보였고 열처리를 함으로서 결정성이 낮은 무질서한 carbon을 얻었

다



(a) discharge



(b) charge

Fig. 3.6 Discharge and charge capacity of carbon electrode.

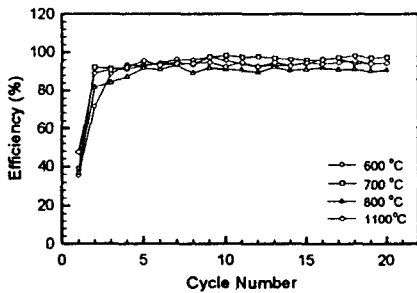


Fig 3.7 Charge/discharge efficiency of carbon electrode.

크는 0.3V 영역에서, 산화피크는 0.5V 영역에서 나타났다.

3. C/Li cell을 구성하여 충방전을 행한 결과 700 °C에서 열처리한 PPP based carbon은 초기 방전 용량이 836.92 mAh/g 이었고 275mAh/g에서 안정화 되었다. 또한 충전량도 328.25mAh/g으로 가장 좋은 특성을 나타냈으며 97%의 높은 충방전 효율을 보였다.

참고문헌

1. Klaus Brandt, Journal of Power Source, Vol.54, pp.151, 1995.
2. Toshiyuki Ohsawa and Toshiharu Inoue, POLYMER COMMUNICATIONS, Vol.27, pp.246, 1986.
3. Kwnji Sato, Minoru Noguchi, Atsushi Demachi, Naohiko Oki, Morinobu Endo, SCIENCE, Vol.264, pp.556, 1994.

2. 제조한 PPP based carbon으로 C/Li cell을 구성하여 CV를 행한결과 안정화된 상태에서 환원피