

전해증합법으로 제조한 Poly(p-phenylene)과 PPP-based Carbon의 전기화학적 특성

김주승[°] 전남대학교 전기공학과
조재철^{*} 초당대학교 전자공학과
정운조^{**} 한려대학교 정보통신공학과
구활본^{*} 전남대학교 전기공학과

The Electrochemical Characteristics of Electrochemically Prepared Poly(p-phenylene) and PPP-based Carbon

Ju-Seung Kim[°] Dept. of Electrical Eng., Chonnam National University
Jae-Cheol Cho^{*} Dept. of Electronic Eng., Chodang University
Woon-Jo Jeong^{**} Dept. of Inform. and Telecomm. Eng., Hanlyo University
Hal-Bon Gu Dept. of Electrical Eng., Chonnam National University

Abstract

The purpose of this study is to research and develop poly(p-phenylene)(PPP)-based carbon obtained by pyrolyzing electrochemically prepared PPP as a anode of rocking chair batteries. Disordered carbon materials were obtained by heat-treating of PPP films in a nitrogen atmosphere at 400°C to 1100°C for 1 hour. The carbon prepared by heat treatment showed a broad x-ray diffraction peak having characteristics of disordered carbon. Carbon electrodes were charged and discharged at a current density of 0.1mA/cm². First discharge capacity of 267mAh/g and 34% of charge/discharge efficiency were observed from PPP-based carbon prepared at 700°C.

1. 서 론

최근 환경문제에 대한 새로운 인식과 소형, 경량 및 고성능의 멀티미디어 기기가 보급됨에 따라 에너지원으로 사용되는 전지도 환경오염을 유발시키지 않으면서 높은 에너지 밀도를 가지는 고성능 2차전지에 대한 요구가 증가하고 있다.

현재 큰 관심을 모으고 있는 리튬 2차전지는 부극으로 리튬 금속을 사용할 경우 폭발의 위험성이 있고 충방전시 부극에서 리튬 dendrite 성장이 발생하여 전지 수명이 감소한다¹⁾. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 부극에 리튬금속 대신에 리튬이 intercalation 되는 물질을 사용하는 "rocking chair" 형 리튬전지가 선보이고 있다. "Rocking chair" 형 리튬전지의 부극으로 사용되는 물질중 가장 잘 알려진 것이 carbon이다. 현

재 상업적으로 이용가능한 carbon은 graphite, coke, carbon black, mesocarbon 등이 있으며 이들중 가장 관심을 끌고 있는 graphite는 이론적으로 LiC₆을 형성하고, 372mAh/g의 용량을 가진다. 그러나 최근 유기 고분자 물질을 1000°C 부근에서 열처리하여 얻은 무질서한 carbon에서 graphite의 이론용량인 372mAh/g을 훨씬 능가하는 용량을 얻을 수 있다는 것이 보고되었다²⁾.

본 연구에서는 리튬 2차 전지의 부극으로 용융하기 위하여 도전성 고분자인 poly(p-phenylene)(PPP)을 전기화학적 방법으로 합성하고, 질소 분위기에서 열처리하여 무질서한 형태의 carbon을 제조하였다. FT-IR, XRD를 통하여 구조분석을 행한후 cyclic voltammetry 등의 전기화학적 특성을 연구하고, carbon/Li cell을 제조하여 충방전 특성에 대해서 연구하였다.

2. 시료제조 및 실험방법

2-1. Poly(p-phenylene)의 중합 및 열처리

본 연구에서는 PPP를 전해중합법으로 합성하였다. Nitrobenzene(Aldrich co.)에 벤젠 단량체 2M, 지지전해질로 LiAsF₆ 0.1M, 산화제로 CuCl₂ 0.1M을 각각 녹인후 비이커 형의 중합조에 (+)극으로 ITO, (-)극에 Ni을 사용하여 직류전압 20V를 양단에 인가하면 수초후 ITO에 PPP가 중합된다. 중합된 PPP를 벤젠에 세척하여 100°C에서 진공 건조한다. PPP를 400°C ~ 1100°C의 온도변화에 따라 질소 분위기에서 1시간동안 열처리하여 carbon을 얻었다.

2-2. 형태학 측정

시료를 진공 건조하고 샘플 홀더에 고정하여 FT-IR을 측정하였다. 측정 범위는 400cm⁻¹ ~ 4000cm⁻¹로 하였다. X-ray 회절기를 사용하여 carbon의 회절폐탄을 알아보았다. X-ray는 Ni-filter로 단색화시킨 CuK α (1.54050 Å) 선이었으며 이때 전압은 40KV, 주사범위는 5°에서 70°(2θ)까지 였으며 10°C/min의 속도로 주사하였다.

2-3. Cyclic voltammetry 측정

Carbon에 리튬이 intercalation되고 deintercalation되는 산화·환원 반응을 알아보기 위해서 carbon/1M LiPF₆ EC-DEC/Li cell을 구성하여 Zahner Electrik사의 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

N-methylpyrrolidone(NMP)에 열처리하여 얻은 PPP-based carbon을 95wt%, 결합재로 polyvinylidene fluoride(PVDF)를 5wt% 비율로 균일하게 혼합한 후 cu foil에 도포하여 전극을 제조하였다. Carbon/Li cell의 충방전은 charge/discharge tester를 사용하여 상한전압 1.5V, 하한전압 0.02V로 하여 0.1mA/cm²의 전류밀도로 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 시료의 분석

PPP는 벤젠의 para 위치가 치환되어 연속적으로 연결된 간단한 구조로 이루어져 있다. 그림 1은 중합된 PPP와 열처리한 carbon의 FT-IR을 측정한 것이다. PPP에서의 808cm⁻¹ 밴드는 벤젠이 para 위치로 치환되어 나타나는 것이고 756cm⁻¹의 밴드는 C-Cl 결합에 의해 나타나는 밴드이다. 또한 1390, 1481, 1603cm⁻¹에서의 피크는 poly-phenylene류가 분자량이 증가하면서 장파장쪽으로 이동하여 나타나는 피크이다. 이에 반해 열처리하여 얻은 PPP-based carbon에서는 이러한 밴드들이 사라지는 것을 볼 수 있다. 이것은 PPP를 열처리함으로써 C-H, C-Cl 결합등이 끊어지고 carbon화가 진행되었다는 것을 의미한다.

그림 2는 중합후의 PPP와 400°C, 700°C, 1100°C로 열처리한 carbon의 XRD 피크를 나타낸 것이다. 그림에서 알수 있듯이 중합된 PPP는 broad한 피크를 보이고 있으며 중간거리는 7.07, 3.37, 3.31, 2.59 Å 등으로 나타났다. 열처리를 행함에 따라 특정한 결정성을 갖는 피크가 사라지며 전반적으로 무질서한 carbon의 형태를

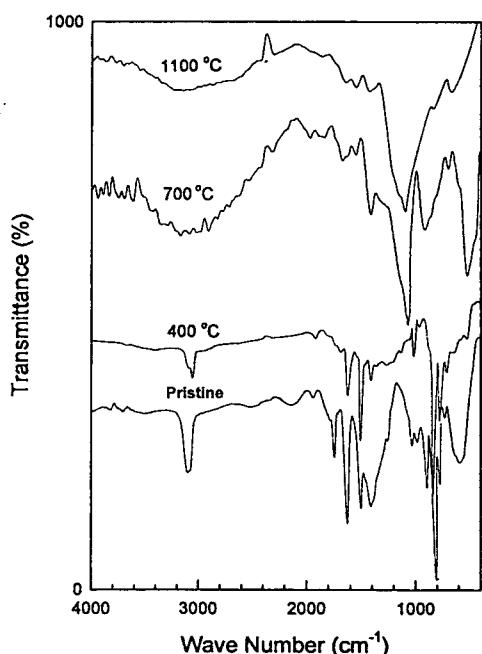


Fig. 1 FT-IR absorption spectrum of PPP and PPP-based carbon.

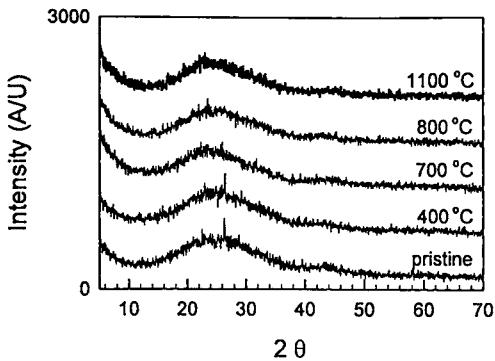


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of PPP and PPP-based carbon heat treated at different temperature.

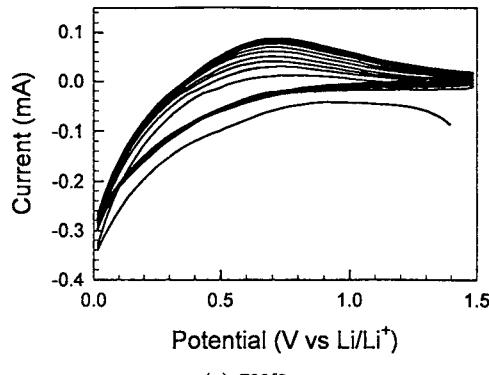
갖는 것을 알 수 있다.

3-2. Cyclic voltammetry

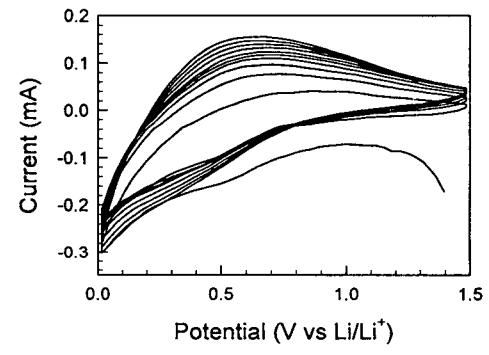
700°C, 800°C, 1100°C에서 질소 분위기로 1시간 열처리하여 얻어진 carbon을 사용하여 구성한 carbon/Li cell의 개로 전압은 3.0V~3.1V였다. 그림 3은 각 온도에서 제조한 PPP-based carbon으로 carbon/Li cell을 구성하고 리튬 전극을 기준으로하여 1.5V~0.0V의 전압 범위에서 1mV/sec의 주사 속도로 10회까지 cyclic voltammetry를 행한 결과이다. 그림에서 보듯이 산화·환원 반응이 가역적임을 알 수 있으며 carbon 격자내로 리튬 이온이 intercalation될 때 1100°C에서 열처리한 carbon은 첫번째 cycle에서 0.9V에서 미소한 peak가 보였으나, 두번째 cycle에서 부터는 나타나지 않았다. 이는 초기 carbon입자에 리튬 이온이 intercalation될 때 발생하는 부동태 피막 (passivation layer) 형성에 사용된 전기량으로 생각된다³⁾. 그러나 700°C와 800°C에서 열처리한 carbon에서는 이러한 피크가 나타나지 않았다.

3-3. Carbon/Li cell의 충방전 특성

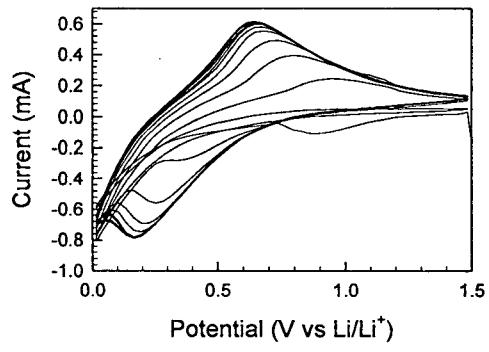
그림 4는 700°C, 800°C, 1100°C에서 열처리하여 얻어진 carbon을 사용한 carbon/Li cell을 상온에서 0.1mA/cm²의 전류 밀도로 상한 전압을 1.5V로, 하한전압을 0.02V로 행한 충방전 중의 첫 번째 cycle의 용량에 대한 cell 전압을 나타낸 것이다. Carbon에 리튬이 intercalation되는 초기방전량은 그림에 나타나 있듯이 700°C에서



(a) 700°C



(b) 800°C



(c) 1100°C

Fig. 3 Cyclic voltammetric cycles of a carbon electrode in 1M LiPF₆/EC-DEC. Scan rate : 1mV/s.

267mAh/g으로 가장 많았다. 일반적으로 “rocking chair”형 리튬전지의 부극으로 사용되는 graphite의 이론용량이 372mAh/g인데 비해 무질서한 carbon인 경우 이를 훨씬 능가하는 초

기 방전 용량을 갖는다. 이는 충상구조가 잘 발달된 graphite가 최대 LiC₆의 구조를 가질 수 있는 반면 무질서한 carbon의 경우에는 LiC₂를 형성하기 때문이며 이론용량은 1116mAh/g에 이른다.⁴⁾

그림 5는 열처리한 PPP-based carbon의 방전용량을 cycle이 진행됨에 따라 나타낸 것이다. 모든 온도에서 첫 cycle의 방전용량은 높게 나타났지만 두 번째 cycle부터는 비가역적인 용량 때문에 감소함을 알 수 있다. 이는 첫 번째 cycle 후 처음 carbon에 intercalation 됐던 리튬의 상당량이 빠져나오지 못하고 carbon 속에 존재한다는 것을 의미한다. 첫 cycle 이후 방전량은 일정하게 유지되는데 700°C의 경우 1차 방전량은 267mAh/g에서 두 번째 cycle에서는 93mAh/g으로 감소하여 유지됨을 알 수 있었다.

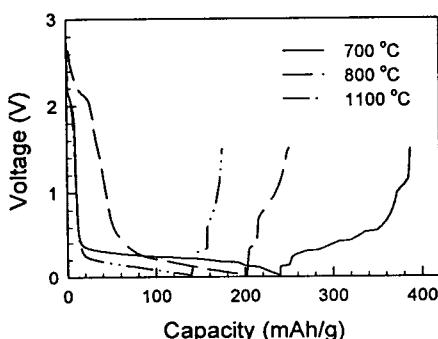


Fig. 4 First discharge/charge curves of carbon electrode in 1M LiPF₆/EC-DEC.

표 1에 각 온도에서의 첫 번째 cycle의 방전량, 충전량과 비가역적인 용량을 나타냈다. 일반적으로 무질서한 carbon의 경우 이론용량이나 초기 방전용량은 graphite보다 높으나 충방전중의 비가역적인 용량 때문에 문제가 되고 있다. 이러한 비가역적인 용량은 구조의 안정화를 향상시킴으로써 개선될 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서 리튬 2차전지의 부극으로 응용하기 위하여 제작한 PPP-based carbon은 XRD분석 결과 결정성이 낮은 무질서한 carbon임을 알 수 있었으며 carbon/Li cell을 구성하여 cyclic

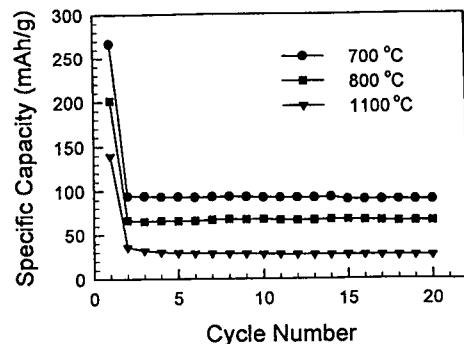


Fig. 5 Discharge capacity of carbon electrode.

Table 1. First discharge/charge capacity and irreversible capacity of Li/carbon cell

Pyrolyzing temperature	Capacity in the 1st cycle(mAh/g)		irreversible capacity (mAh/g)	1st
	Discharge	Charge		
700°C	267	91	176	
800°C	201	67	134	
1100°C	139	41	98	

voltammetry를 행한 결과 가역적인 산화·환원 반응을 보였다. 또한 700°C에서 267mAh/g의 높은 초기 방전량을 나타내며 충방전 효율도 우수하여 리튬 2차 전자용 부극으로 700°C에서 열처리한 PPP-based carbon이 가장 우수한 특성을 보임을 알 수 있었다. 충방전중의 비가역적인 용량으로 인해 초기 cell의 효율이 낮다는 단점이 있지만 이는 앞으로 host-guest system 등 의 연구를 통해 개선될 것으로 기대된다.

참고문헌

1. K. Brandt, Journal of Power Source, Vol. 54 p.151, 1995.
2. T. Zheng, Q. Zhong, and J. R. Dahn, J Electrochem. Soc., Vol.142, No.11, p.L211 1995.
3. D. Auron etc., J. Electrochem., Vol.141, No.3 p.603, 1994.
4. K. Sato etc., SCIENCE, Vol.264, p.556, 1994.