

PPP-based Carbon/Li cell의 임피던스 특성

The Impedance Properties of Poly(p-phenylene)-based Carbon/Li cell

류현옥^o 전남대학교 전기공학과
홍성문 전남대학교 전기공학과
김주승 전남대학교 전기공학과
구할본 전남대학교 전기공학과

H. O. Ryu^o Dept. of Electrical Eng. Chonnam National Univ.
S. M. Hong Dept. of Electrical Eng. Chonnam National Univ.
J. S. Kim Dept. of Electrical Eng. Chonnam National Univ.
H. B. Gu Dept. of Electrical Eng. Chonnam National Univ.

Abstract

We have obtained disordered carbon by pyrolyzing PPP in a nitrogen atmosphere for 8 hour at 700°C. AC impedance property was measured with the PPP-based carbon/EC-DEC/Li cell. The impedance spectra of the cell were measured during the 1st discharge proceed. As the result of measurement the cell resistance decreased in intial discharge, but increasd in final discharge.

1. 서 론

최근 리튬 이온 전지의 부극으로써 고용량, 뛰어난 가역성을 갖는 lithiated carbon에 많은 연구자들의 관심이 집중되고 있다. Carbon 물질은 기존의 리튬 전지의 부극으로 사용된 리튬 금속의 불안정성과 dendrite 성장에 따른 전지수명의 단축 등과 같은 단점을 보완하기 위해 사용되어진다. [1]-[3] 무질서한 carbon은 일반적으로 밀도가 낮고, 표면에 기공이 많으며 결정립의 크기가 작고 또한 방향이 무질서하며, 층간거리가 길다. 또한 이론용량이 372mAh/g인 graphite에 비해 1106 mAh/g으로 3배에 이르고 전지 cycle에 대한 안정도도 graphite에 비해 좋은 것으로 보고되고 있어 관심이 모아지고 있다.

본 연구에서는 무질서한 carbon의 한 종류인 PPP-based carbon을 열처리를 통하여 제조하고 PPP-based carbon/Li cell을 구성하여 충방전 과정 중 전극의 임피던스 변화를 관찰하였다. 또한 충방전 후 전극의 형태 변화를 알아보기 위해 SEM으로 표면분석을 행하였다.

2. 실험

고분자 물질인 PPP는 화학 중합법으로 제조하였다. 아르곤 가스가 채워진 Glove Box에서 Thiophene 분자가 함유되지 않은 벤젠(Aldrich Co.) 2M과 FeCl₃ (Aldrich Co.) 1M에 중류수 1M을 천천히 한 방울씩 첨가하여 가열하고 700°C에서 30분 동안 유지 반응시킨 후 세척하고 150°C에서 12시간 동안 진공건조해서 PPP를 얻었다. 중합된 PPP를 질소분위기에서 700°C로 8시간 열처리하여 carbon을 얻었다.

전극은 NMP(N-Methyl-2-pyrrolidinone)에 PPP-based carbon과 결합제로 PVDF (poly-vinylidene fluoride)를 5wt%의 비율로 혼합한후 Cu foil에 도포하여 제조하였다. 제조된 전극으로 구성된 cell의 충방전 테스트는 Charge/Discharge Tester(IMACE Co.)를 사용하여 상한 전압 1.5V, 하한전압을 0.001V로 하여 0.1mA/cm²의 전류밀도로 수행하였다. 충방전중 전극의 저항 성분 변화를 알아보기 위해 IM6 (Zahner Elektrik)를 이용하여 임피던스를 측정하였다. 교류 전압의 진폭은 5mV_{rms}였고 주파수는

2MHz~10MHz로 변화시켰다. 리튬이 intercalation 된 carbon전극의 표면 상태를 관찰하기 위해서 SEM을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

열처리하여 얻은 PPP-based carbon의 성분을 알아보기 위해 실시한 EA(Elemental Analysis) 결과 0.01의 H/C 원자비를 나타내었다. 중합후의 PPP-based carbon에는 탄소를 비롯하여 산소, 수소 등이 존재하고 이러한 원자들이 결합된 관능기를 포함하고 있다.

이러한 관능기 즉, -COOH, -OH, -H, =O 등은 600℃이상으로 열처리하면 점차적으로 사라지는 것으로 보고되고[4] 있지만, 열처리 온도가 1000℃ 이하인 700℃로 그다지 높지 않으므로 탄소이외의 성분들도 존재하게 된다.

그림 1은 PPP-based carbon/Li cell의 충방전 테스트를 행한 결과의 첫 번째와 두 번째 충방전 곡선을 나타냈다. Cell의 개로전압은 3.0V vs Li/Li⁺으로 이었다. 초기 방전 곡선은 0.8V부근 전압 영역에서 평탄한 영역이 나타나는데 이는 첫 번째 방전 곡선에서만 나타나고 두 번째 방전 이후에는 사라지므로 초기에 전해액 분해 반응에 의한 carbon전극 표면에서의 부동태층 피막 형성에 의해 나타나고 초기 방전용량에서 나타나는 비가역용량의 일부분을 차지한다.[5]

그림 2는 PPP-based carbon의 방전 및 충전용량을 나타낸다. 초기 방전 용량은 650 mAh/g정도로 높게 나타나지만 안정화되었을 때의 용량은 200mAh/g으로 초기용량과 많은 차이가 있음을 알 수 있다. 그러나 여섯 번째 사이클이후 95% 이상의 높은 충방전 효율과 사이클 안정성을 보여주었다.

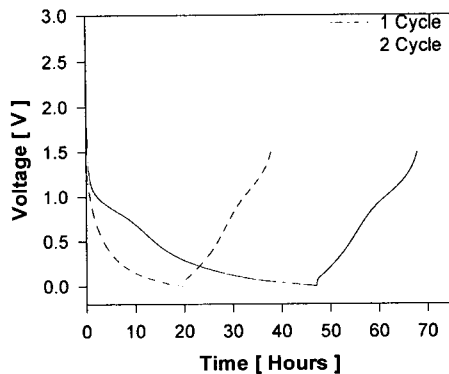


그림 1. PPP-based carbon/Li cell의 충방전 곡선.

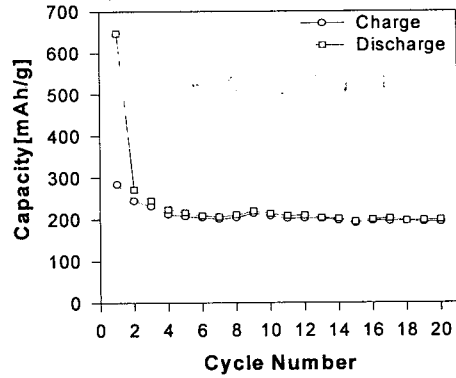
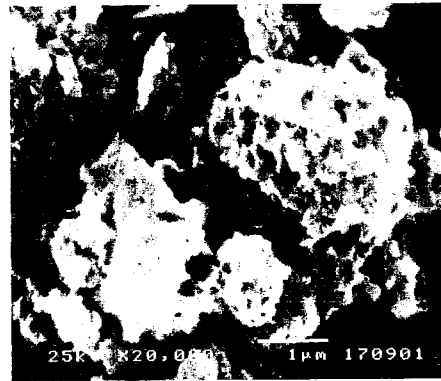


그림 2. PPP-based carbon의 충방전 용량 곡선.



(a) 초기 상태의 carbon 전극의 표면.



(b) 첫 번째 방전후의 carbon 전극의 표면.

그림 3. carbon/Li cell의 SEM 사진.

그림 3은 초기방전 전과 후의 리튬 이온의 intercalation에 따른 PPP-based carbon의 표면을

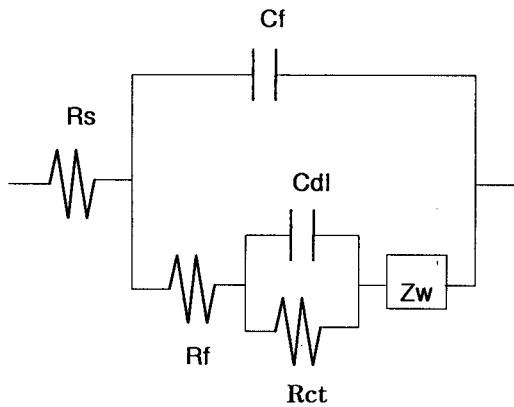


그림 4. PPP-based carbon/Li cell의 등가회로도.

관찰한 결과이다. 전극 제작후 관찰한 (a)에서는 carbon 입자가 결합제와 결합하여 다소 거친 표면을 보여주고 있지만 초기 방전이 끝난후의 전극을 관찰한 (b)에서는 전극 표면에 얇은 막이 생성되었음을 알 수 있다. 이는 초기 방전시 0.8V 부근의 전압 평탄영역에서의 전극표면에 형성되는 이온이동이 가능한 부동태 피막층이라고 생각된다.[6]

그림 4는 carbon/Li cell의 임피던스 측정에서 구성한 전기적 등가회로이다. 그림 4에서 carbon/Li cell의 임피던스는 전해액 자체 저항인 Rs, carbon 전극과 전해액 계면에서의 전하전이 저항 Rct, 전극내의 리튬 이온 확산에 의한 Warburg 임피던스 성분 Zw, 전기 이중층 캐패시턴스 Cdl 및 carbon 전극과 전해질 사이에 형성되는 표면 피막에 의한 부동태 피막 저항 Rf와 부동태 피막 캐패시턴스 Cf로 구성되어 있다. 이러한 저항 성분과 캐패시턴스 성분들이 병렬로 연결되어 등가회로를 구성하고 있다.[7]

그림 5는 초기 방전중에 측정된 carbon/Li cell의 임피던스 특성 곡선이다. 임피던스 곡선은 60kHz에서 1Hz의 고주파 영역에서의 반원부분과 1Hz에서부터 10Hz까지의 저주파부에서 나타나는 경사를 갖는 직선으로 구성되었다. 고주파수와 중간 주파수에서의 반원부분은 각각 carbon 전극과 전해액 계면에서의 리튬 이온의 전하전이 반응에 의한 것이고, 저주파 영역에서 관찰되는 직선은 전류의 변화에 의한 전극표면에서의 전도의 변화가 느리며 질량운반이 이 변화를 따라 전하전이에 대해 방해물 주게되는 Warburg 임피던스로 생각할 수 있다. 개로전압(open circuit voltage)인 3.0V에서 cell 저항은 268Ω이었으나 carbon에 리튬 이온이 intercalation 되기 시작한 1.2V에서는 256Ω으로 다소 감소 하였으며 그림 1의 충방전 곡선에서 나타난 평탄영역(1.2V~0.5V)의 부동태 피막 형성에 의한 cell 저항 변화는 256Ω에서 87Ω으로 크게 감소하였다. 그러나 방전 말기시 0.2V와 0.01V에서

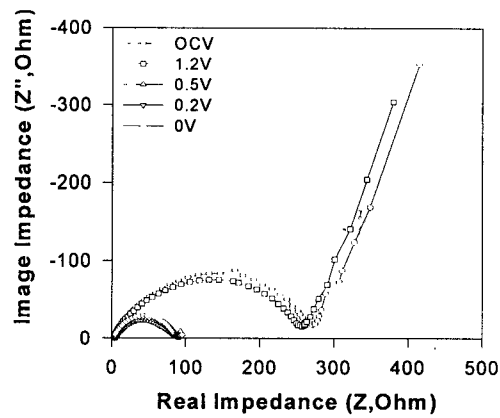


그림 5. PPP-based carbon/Li cell의 임피던스.

cell 저항이 각각 89Ω, 91Ω로 0.5V에 비해 증가하였는데 이는 carbon 층에 리튬이 intercalation이 어느정도 진행이 된후 리튬이온이 carbon 층 내에 상당량이 들어감에 따라 격자내로 들어가려고 하는 리튬이온의 흐름을 미소하나마 방해하게 되어 방전 말기 cell 저항이 증가한 것이다. 즉 방전초기에 cell 저항이 169Ω정도로 다시 cell 저항이 미소하게 증가함을 알 수 있었다

3. 결론

본 연구에서 제작한 PPP-based carbon/Li cell의 임피던스 측정결과 초기 방전에서는 cell 저항이 감소하였으나 방전 말기에는 cell 저항이 미소하게 증가하였다. 이러한 cell 저항의 변화와 cell의 충방전 특성에 관한 연구가 연관되어 진행되면 cell의 전기화학적 특성을 보다 더 정확히 이해 할 수 있을 것으로 기대된다.

[참 고 문 헌]

- [1] K. Brandt, Journal of Power Sources, 54 (1995) 151-154.
- [2] H. Fujimoto, Journal of Power Sources, 54 (1995) 440-443.
- [3] J. S. Xue and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc., Vol. 142, No. 11, (1995) 3668-3677
- [4] Kinoshita, K. (Kim), John Wiley & Sons, Inc. (1988), 86-99
- [5] Y. Matsumara, J. Electrochem. Soc., Vol. 142, No. 9. (1995) 2914-2918
- [6] Katsuhito Takei, Journal of Power Sources 54 (1995) 171-174
- [7] F. Croce and B. Scrosati, Journal of Power Sources, 43-44 (1993) 9-19