

## 리튬 2차전지 anode용 탄소재료 구조의 방전 용량에 대한 영향

양갑승, 양철민, 황종식\*, 도칠훈\*\*, 문성인\*\*

전남대학교 섬유공학과,

\* 한화에너지(주) 기술연구소 공정연구실,

\*\* 한국전기 연구소 전기재료 연구부 전지기술 연구팀

### 초 록

지방족 탄화수소를 방향족계 탄화 수소로 개질 시키는 석유화학 공정에서 얻어지는 탄소수 10개 이상의 방향족 화합물(원유의 0.1%,  $C_{10}^+$ )을 촉매 염화알루미늄( $AlCl_3$ )과 공촉매 nitrobenzene을 이용하여 축중합시켜 바람직한 특성을 갖는 석유계 핏치를 제조하였다. 제조된 핏치는 선택된 공촉매의 두 농도(20, 30wt.%)에 따라서 다른 화학적 구조 및 열안정성을 나타내었다. 즉 높은 공촉매 농도에서 축중합이 더 진행되어 탄화수율이 높은 것으로 밝혀졌다. 축중합이 더 진행되었던 공촉매 30wt.% 핏치는 500°C 탄화 및 2400°C 흑연화 시 공촉매 20wt.% 사용한 것에 비해서 배향성이 낮은 것이 X-ray 및 라만 분석을 통해서 밝혀졌다. 이 두 가지 특성을 갖는 탄소를 1000°C에서 열처리하여 전극을 제조한 후 충방전 실험을 행하였고, 공촉매 20wt.%의 핏치로 부터 제조된 탄소는 218mAh/g 충방전 효율이 100%, 30wt.% 공촉매로 제조된 핏치로 부터 얻은 탄소는 235mAh/g, 98%의 충방전 효율을 나타내었다.

### ABSTRACT

The hydrocarbons containing more than 10 carbons(0.1% of total volume,  $C_{10}^+$ ), residue of aromatization from aliphatic hydrocarbons, were condensed in the presence of catalyst aluminumchloride and cocatalyst nitrobenzene(NB) to be pitches with desirable properties. The properties of pitch were affected by the concentration of cocatalyst chosen 20 and 30wt.%. The pitch with 30wt.% NB showed higher carbon yield and lower crystallinity than that with 20wt.% NB. The two pitches were heat treated at 1000°C and measured of charge/discharge capacity of the carbon as an anode. The carbon prepared at 20wt.% NB exhibited excellent cyclic stability with a capacity of 218mAh/g and that at 30wt.% exhibited rather low cyclic stability with higher capacity of 235mAh/g.

# 1. 서 론

최근 대기오염을 일으키는 자동차의 배기가스 문제가 심각하게 논의 되고 있는 시점에서, 이의 대처 방안으로 한 번 충전후, 주행거리가 길고 충전시간이 짧으며 고출력 에너지 밀도와 충전반복수명이 긴 새로운 2차 전지를 이용한 전기 자동차의 조기 실용화가 요구되고 있다. 또한 정보화, 멀티미디어 시대의 급격한 도래에 따른 노트북 컴퓨터, 휴대용 전화기 등의 심장이라 할 수 있는 고성능 2차 전지의 개발이 시급하다.

이러한 추세에 맞추어 기존의 니켈, 수소, 카드뮴계 2차 전지보다 그 성능이 우수한 리튬 2차 전지의 개발에 주력하고 있다. 리튬 금속 2차 전지는 덴트라이트 현상 때문에, 안전한 부극 개발의 관점에서 탄소전극에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 탄소전극용 탄소재료의 연구는 흑연이 가장 광범위하게 연구되고 있고, 탄소섬유, MCMB(mesocarbon microbeads), 핏치 코크, 열분해성 탄소 등의 연구도 진행중이다<sup>1)</sup>. Anode용 탄소재료에 요구되어지는 조건은 용량이 클 것, 쿨롱 효율이 높을 것, 밀도가 높고 충전성이 뛰어난 것, 방전 전압이 일정할 것, 가역성이 높고 충전 사이클 특성이 높을 것, 과전압이 적고 에너지 효율이 클 것, 안전성이 높을 것, 합리적인 가격을 갖을 것 등이다. 방전용량이 크고 용량손실이 적은 탄소재료는 에너지 밀도의 향상에 직접적으로 기여한다.

탄소물질의 결정화 정도에 따라서 리튬 2차 전지의 전기 용량과 방전특성이 다양한 것으로 알려져 있다. 탄소전극이 리튬이온을 흡장하는 능력은 탄소의 모폴러지에 직접적으로 관련되므로 전구체의 구조와 탄화과정의 제어에 의해 고성능 anode용 탄소재료를 제조하는 것이 가능할 것이다. 이 전기 용량의 특성에 기인해서 리튬의 흡착 메카니즘을 설명하는데, 결정화도가 큰 흑연에서는 intercalation되어 있다고 설명하고, 결정화도가 낮은 무정형 탄소에서는 doping되었다고 설명하는 경향이 있지만 정확한 실험적 근거는 제시하지 못하고 있다<sup>2)</sup>. 방전용량은 결정의 두께(Lc<sub>002</sub>)에 기인하고 있으며, Endo등<sup>2)</sup>은 결정의 두께가 60-200Å 이면 최저의 방전 용량을 보이고, 이 범위보다 크거나 작을 때는 방전용량이 증가하는데 작은 값이 되면 Li C<sub>6</sub>의 이론용량(372mAh/g)의 2배에 가까운 700mAh/g을 나타낸다<sup>3)</sup>. 이러한 현상을 Dahn 등<sup>4)</sup>은 single layer의 함유율이 클수록 이 방전 용량이 증가한다고 제시하였다.

본 연구에서는 탄소재료의 모폴러지를 제어하는 방법으로 분자량이 낮고 비교적 금속불순물이나 그 밖에 불순물이 낮게 포함되어 있는 중질류(C<sub>10</sub>')로부터 공촉매의 농도를 달리하여 축중합하였다. 이 축중합조건에 따라 탄화한 후에 상이한 모폴러지가 형성되었고 이 다른 모폴러지를 갖는 탄소재료를 anode로 사용하여 충전 실험을 하였다.

# 2. 실험

## 2.1 재 료

C<sub>10</sub>'는 한화에너지에서 공급받아 더 이상 정제 없이 사용하였고 nitrobenzene(NB, 1급시약)과 염화알루미늄(AlCl<sub>3</sub>, 1급시약)은 각각 Duksan과 Junsei사의 것을 사용하였다.

## 2.2 핏치의 제조

100중량부의  $C_{10}^+$ 를 취한 후 여기에 30중량부의  $AlCl_3$  분말을 첨가하고 20 혹은 30 중량부의 NB를 첨가해 상온에서 반응시킨다. 반응이 끝난 시점에서 분당 $2^{\circ}C$ 의 승온속도로 온도를  $250^{\circ}C$ 까지 높여 주면서 가열한다. 이렇게 얻어진 생성물 중에 포함되어 있는  $AlCl_3$ 는 0.2 노르말 농도의 염산 수용액으로 수차례에 걸쳐 세척하고 잔재해 있는 NB를 제거하기 위하여 메탄올로 2-3회 세척한 다음 약  $60^{\circ}C$ 에서 진공 건조하였다. 부가적으로 NB함량과 열처리 온도의 변화에 따른 탄소재료 전구체의 결정구조를 파악하고자  $1000^{\circ}C$  및  $2400^{\circ}C$ 에서 각각 탄화, 흑연화 시켰다.

### 2.3 분석

핏치의 연화점의 측정은 Mettler사의 FD model을 사용하였다.  $1000^{\circ}C$  및  $2400^{\circ}C$ 에서 열처리한 시료는 X-선회절 분석(Dmax 1200), 라만 분광분석(KNOVA 305)을 하였다. 표시된 시료의 명칭은 NB-30-250/2400은 NB 30%의 공촉매에서 축합반응 시켰으며  $250^{\circ}C$ 에서 휘발분을 제거하고 최종적으로  $2400^{\circ}C$ 에서 1시간 열처리한 시료임을 나타낸다.

### 2.4 전극의 제조와 충방전 실험

전극은 PVDF와  $1000^{\circ}C$ 에서 열처리한 탄소를 90/10으로 혼합하여 균일 분산시킨 다음 구리 박판위에 코팅하고 표준전극으로 리튬을 사용하고 상대극으로는 과량의  $LiCoO_2$ 를 사용하였다. 전압은 0.02-1.5V사이에서 충방전할 때 3mA의 전류를 흐르게 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은  $C_{10}^+$ 의 열중량분석 결과이다.  $200^{\circ}C$  정도에서 거의 대부분의 중량을 휘발에 의하여 잃는 것을 알 수 있다. 그러므로  $C_{10}^+$ 는 열처리만으로는 핏치중합이나 코크스를 제조할 수 없다. 따라서 본 연구에서는 촉매( $AlCl_3 + NB$ )를 사용하여  $C_{10}^+$ 로 부터 핏치를 중합하였다. 중합한 핏치의 간단한 특성치를 Table 1에 나타내었다.  $250^{\circ}C$ 에서 반응시켜 휘발분을 제거한 NB20-250과 NB30-250의 경우는 모두 반응에 의하여 탈수소 및 분자량이 증가하였고 방향화율이 증가되었음을 알 수 있다. NB20-250과 NB30-250을 비교하면 20wt.%의 NB

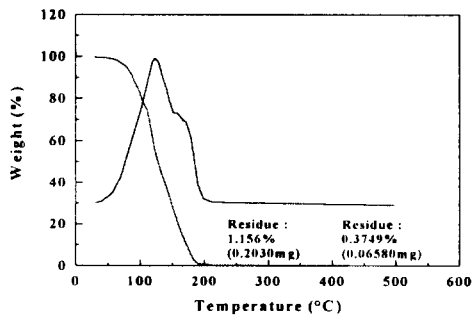


Fig. 1. TGA diagram of  $C_{10}^+$ ; heating rate,  $20^{\circ}C/min$ .

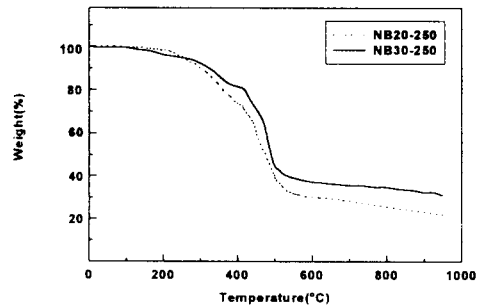


Fig. 2. TGA diagram of reaction products; heating rate,  $20^{\circ}C/min$ .

를 사용한 것보다 30wt.% NB를 사용한 것이 H/C 비가 작고 방향족 수소로 변환된 것으로 보인다. 따라서 보다 높은 NB의 농도에서 반응이 보다 더 진행되었음을 나타내며 반응에 의하여 분자량이 더욱 증가되어 연화점과 수율이 더 큼을 알 수 있다. 중합된 핏치를 열중량분석(Fig. 2)해보면, 핏치는 400 - 500℃에서 급격한 열분해 중합이 일어나지만 C<sub>10</sub>'에 비해 다량의 코크스가 생성되는 것을 알 수 있다.

**Table 1. Elemental analysis of the reaction products.**

Sample ID	Yield (wt.%)	Softening Point(°C)	*Elemental Analysis						**Aromaticity Car/Har
			C	H	N	S	H/C	N/C	
C <sub>10</sub> '			89.05	8.90	1.93	0.12	1.20	0.014	0.571/0.287
NB20-250	37	142	90.63	6.90	1.97	1.15	0.91	0.019	- /0.4456
NB30-250	65	234	88.61	6.49	2.59	0.87	0.88	0.025	- /0.4596

$$*Yield(\%) = (\text{wt.of product})/(\text{original wt.of C}_{10}') \times 100$$

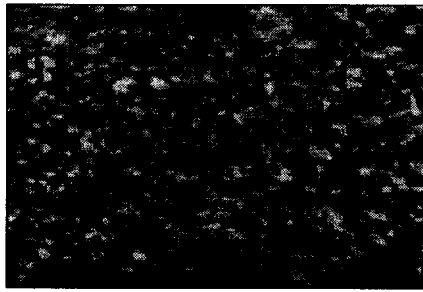
\*\*Determined by NMR

500℃ 및 1000℃에서 열처리한 시료의 원소분석 결과 및 수율이 Table 2에 제시돼있다. 거의 NB30의 시료가 NB20의 시료에 비해서 탄화수율은 높고 H/C비는 상대적으로 낮은 것으로 보아 축합반응에서 생성된 분자량의 영향이 고온 열처리 후에는 지속되는 것으로 보인다.

**Table 2. Elemental analysis data of carbonized materials.**

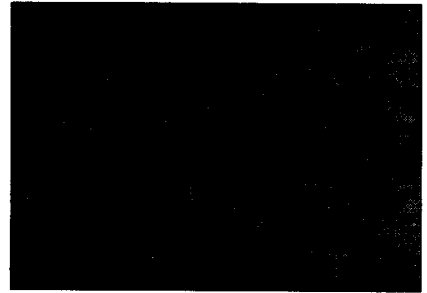
Sample I.D	Yield (wt%)	Elemental Analysis					
		C	H	N	S	H/C	N/C
NB20-250/500	40	92.56	4.02	2.23	1.26	0.52	0.021
NB30-250/500	55	89.73	4.42	2.81	0.41	0.59	0.027
NB20-250/1000	35	93.79	0.70	0.57	-	0.089	0.005
NB30-250/1000	45	94.37	0.36	1.08	-	0.045	0.010

Fig. 3은 500℃에서 열처리한 시료의 편광 현미경 사진이다. NB20의 시료는 모자익의 텍스처를 보이는 반면 NB30은 등방성 텍스처를 보인다. 이것으로 부터 축합시 얻어진 분자량이 크면 점도가 커서 500℃ 열처리에 도 배향이 진행 되지 못하고 등방성 텍스처가 유지되는 것으로 추측된다.



NB20-250/500

10  $\mu$ m



NB30-250/500

Fig. 3. Microphotographs of polarized light microscope,  
heat treated at 500°C for 1hr.

Fig. 4는 1000°C 열처리 시료의 X-ray 회절 분석 결과이다. 편광현미경으로 관찰된 것과 같은 현상으로 NB20이 NB30의 시료에 비해서 배향이 더 발달한 것으로 보인다. 2400°C 처리 후에는 그 효과가 더욱 명확해진다.(Fig. 5)

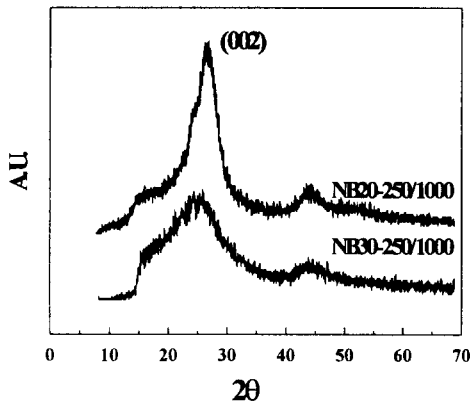


Fig. 4. X-ray diffractions of the samples carbonized at 1000°C.

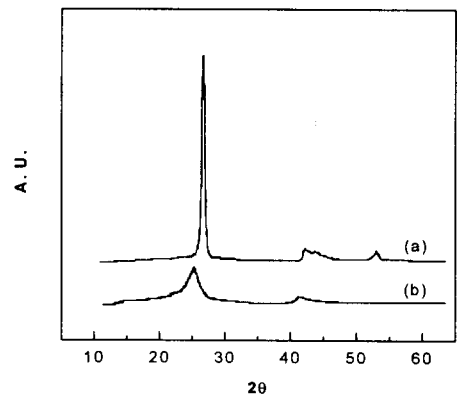


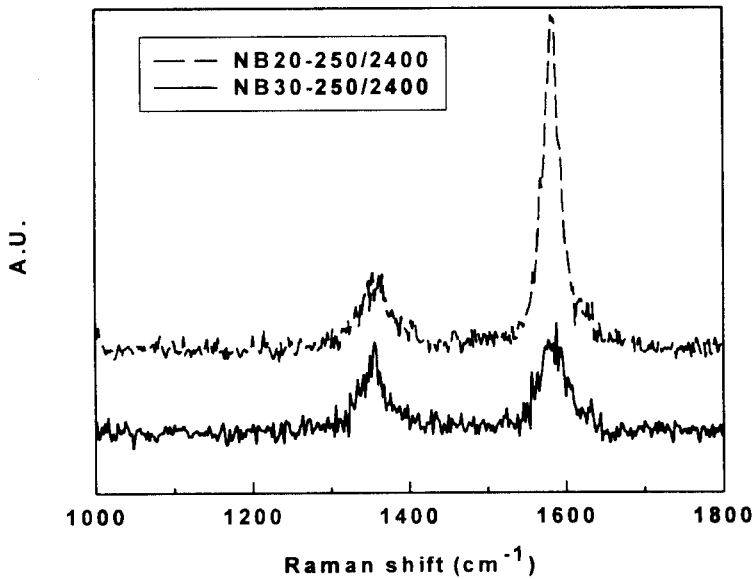
Fig. 5. X-ray diffractions of the samples graphitized at 2400°C.  
(a) NB20-250/2400  
(b) NB30-250/2400

라만 분광스펙트럼은  $1360\text{cm}^{-1}$  및  $1580\text{cm}^{-1}$ 의 피크가 각각 비결정성과 결정성의 파라메타가 된다. 따라서  $I_{1360}/I_{1580}$ 은 비결정성을 나타내는 척도가 되는데, 이  $I_{1360}/I_{1580}$  값을 보면 NB30의 시료가 온도에 관계없이 NB20의 시료보다 비결정성이 큰 것을 나타낸다.(Fig. 6, Table 3)

**Table 3. The morphological characteristics for the carbonized and graphitized samples.**

Sample I.D	X-ray diffraction			R
	Bragg angle, $2\theta$	d-spacing(Å)	$L_{c002}$ (Å)	$I(1360)/I(1580)$
NB20-250/1000	25.200	3.531	17.727	1.564
NB30-250/1000	24.500	3.630	8.212	0.926
NB20-250/2400	26.150	3.405	151.029	0.328
NB30-250/2400	25.500	3.490	39.298	0.767

\*Epoxy resin  $L_{c002}$  at  $1000^\circ\text{C}$  (25Å), Y.Liu, J.Zheng and J.R.Dahn, Carbon 34, 193(1996).



**Fig. 6. Raman scattering of the graphitized samples.**

Fig. 7과 8은 이러한 각각의 특성을 지니고 있는 1000℃에서 열처리한 시료의 충방전 특성이다. NB20의 시료로부터 제조된 전극은 충방전 반복에 대한 효율은 우수하지만 용량은 217mAh/g으로 낮은 반면 NB30으로부터 제조된 전극은 충방전 반복에 대한 효율은 약간 저조하지만 충방전 용량은 235mAh/g으로 약간 높은 것으로 측정되었다.

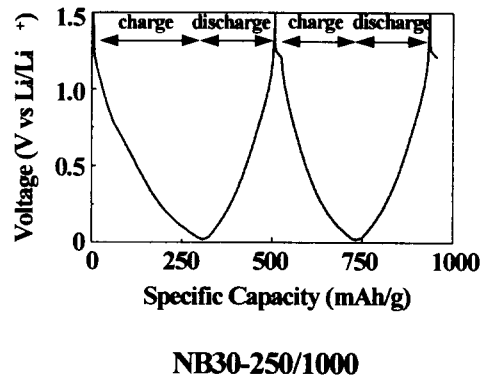
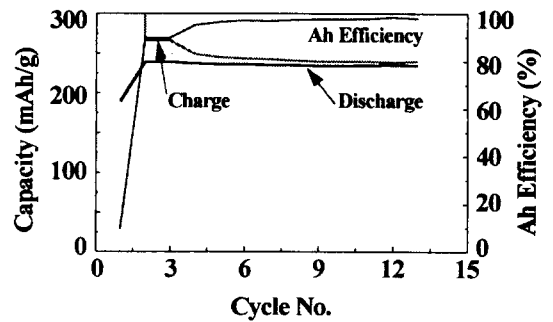
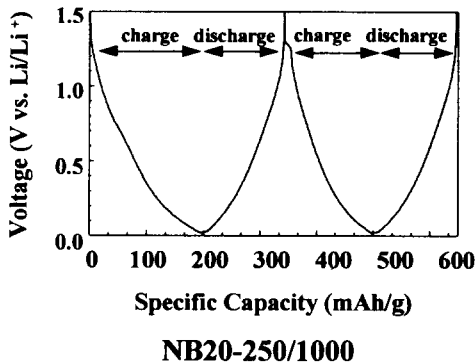
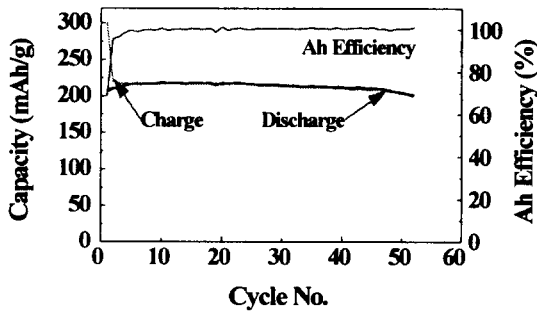


Fig. 7. Charge / discharge characteristics of NB 20wt.% carbonized at 1000℃.

Fig. 8. Charge / discharge characteristics of NB 30wt.% carbonized at 1000℃.

### 참고문헌

- 1) A. Mabuchi, 炭素(TANSO, Japan), 165 (1994)
- 2) K. Sato, M. Noguchi, A. Demachi, N. Oki, and M. Endo, *Science*, **264**, 556 (1994).
- 3) Y. Matsumura, S. Wang, and J. Mondori, *Carbon*, **33**, 10 (1995).
- 4) Yinghu Liu, J. S. Xue, Tao Zheng and J. R. Dahn, *Carbon*, **34**, 2 (1996)