

리튬 이차전지용 Carbon의 충전전 Cycling에 따른 미세 구조 분석

성창호^o, 구활본
전남대학교 전기공학과

Microstructural Analysis of Carbon as a Function of Charge/Discharge Cycling for Lithium Rechargeable Battery

C. H. Sung, H. B. Gu
Dept. of Electrical Eng., Chonnam National Univ.

Abstract - We have studied microstructure of carbon fiber and graphite using scanning electron microscope, x-ray diffractometry and x-ray photoelectron spectroscopy. According to the results, intercalation of lithium ion affected formation of film on carbon surface and changed structural parameter. Also, we found that film on carbon surface included lithium ion. And, the results of XPS indicated that surface of lithiated carbon materials existed P and F consisting electrolyte. Thus, We expected electrolyte cointercalated with lithium.

합하여 Cu foil위에 면적이 $4\text{cm}^2(2\text{cm} \times 2\text{cm})$ 가 되도록 casting하여 압착한 후에 110°C 로 12h 진공건조하여 제조하였다. 사용된 carbon은 graphite로써 MCMB 6-28(Osaka gas Co.)를, carbon fiber로써 MPCF 3000(petca Co.)을 사용하였다

Carbon/Li cell은 carbon 전극을 작업 전극으로 리튬 금속을 대항전극 및 기준 전극으로 하여 1M $\text{LiPF}_6/\text{EC-DEC}$ 전해액을 사용하여 cell을 구성하였다. Cell 구성은 아르곤 분위기의 glove box안에서 행하였다.

1. 서 론

최근 리튬 이차전지는 부하 평균화용 전력 저장 장치와 전기 자동차의 전원으로서의 응용 가능성¹⁾을 보이며 세계 시장에서 높은 관심을 받고 있다. 리튬 금속을 리튬 이차전지의 부극으로써 사용할 때 높은 용량을 가지며 비수용계 전해액을 사용할 때 3V 정도의 높은 cell 전압을 얻을수가 있다는 등의 많은 장점을 지니고 있으나 한정된 cycle 수명과 전지의 안정성의 문제와 같은 단점²⁾을 가지고 있어서 그러한 문제점을 해결하는 방안으로서 탄소 물질에 리튬 이온을 intercalation시켜서 리튬 금속을 대신하는 연구가 활발히 진행중³⁾에 있다.

본 연구에서는 리튬 이차전지의 부극으로 사용되는 carbon fiber와 graphite에 리튬이 intercalation에 따른 carbon의 구조 및 표면 변화를 조사하였다.

2. 실험

2.1 Carbon 전극의 제조

본 연구에서 제조한 carbon 전극은 carbon 95%와 결합제로 polyvinilidene fluoride(PVDF, Aldrich Co.)를 5wt%의 비율로 NMP 용매에 균일하게 혼

2. 2 Carbon 전극의 미세 구조 분석

리튬이 intercalation된 carbon 전극의 표면 분석을 위하여 SEM(JEOL, Model : JSM5400)을 측정하였으며 측정하기전에 시료를 5mA의 전류와 1.2KV전압을 1분간 인가하여 gold coating한 후에 25KV의 전압을 인가하여 5000배의 배율로 표면의 변화를 관측하였다. 리튬이 intercalation된 carbon 전극의 구조 분석을 위하여 XRD(Philips, Model : PW-1830)를 이용하였으며 사용된 X선은 Ni-filter로 단색화 시킨 $\text{CuK}\alpha(1.5405\text{\AA})$ 선이었으며 이때 전압은 40KV, 주사 범위($=2\theta$)는 5° 에서 70° 까지였으며 주사속도는 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 이었다. 또한, 리튬이 intercalation된 carbon 전극 표면의 원소 분석을 위하여 XPS(Surface Science Instrument, Model : 2701 MX-PROBE surface spectrometer)를 측정하였으며 시료의 측정은 Analyzer chamber에서 10^{-9} (Torr) 이상의 진공을 뽑은 후에 600um의 beam size와 $\text{AlK}\alpha$ 선을 갖는 x-ray gun(energy = 1486.6eV)을 사용하였으며 Ar gun을 사용하여 Ar sputtering을 행한 후에 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 3. 1은 리튬 이온의 intercalation에 따른

carbon fiber의 표면을 분석한 결과이다. 그림(a), (c), (e)에서 알수가 있듯이 $\text{Li}_{0.6}\text{C}_6$ 과 2 cycle 방전 및 30 cycle 방전 후에 carbon 전극 표면에 film이 크게 생성됨을 알수가 있다. 이와는 반대로 Li_0C_6 과 2 cycle 충전 및 30 cycle 충전에 해당하는 그림 3. 1의 (b), (d), (f)에서는 carbon 전극 표면에 생겼던 film이 거의 사라짐을 알수가 있다. 이는 초기 Li^+ 의 intercalation시 생성되는 부동태 피막위에 Li^+ 들이 흡착하는 것으로 판단 된다. 또한, carbon 전극에 intercalation되는 Li^+ 들의 분포가 carbon 표면에 집중되어 있는 것으로 생각된다.

그림 3. 3과 그림 3. 4는 MPCF와 MCMB에 리튬 이온이 intercalation 되는 양과 cycle에 따른 carbon의 구조 분석에 대한 결과를 나타내고 있다. 그림 3. 3 (a)번 그림의 MPCF의 XRD 결과에서 $\text{Li}_{0.6}\text{C}_6$ 으로 intercalation시킨 carbon 시료를 측정할 때 $2\theta = 25.25^\circ$ 에서 새로운 피크가 생김을 볼 수가 있는데 이때의 d-space의 값은 3.524\AA 의 값을 갖는다. 이러한 피크가 충전 후에는 사라지고 방전 후에 다시 발생을 하는 가역적인 특성을 보이는데 이와는 달리 MCMB에서는 이와 같은 d-space의 증가 현상과 새로운 피크의 발생은 보이지 않고 있다. 이러한 결과는 충방전 동안의 구조적인 변화가 매우 가역적임을 보이고 있다. 그러므로 carbon 물질의 미세구조가 유기 전해액을 사용하는 Li-carbon cell의 intercalation 과정에 영향을 미칠 수가 있다.

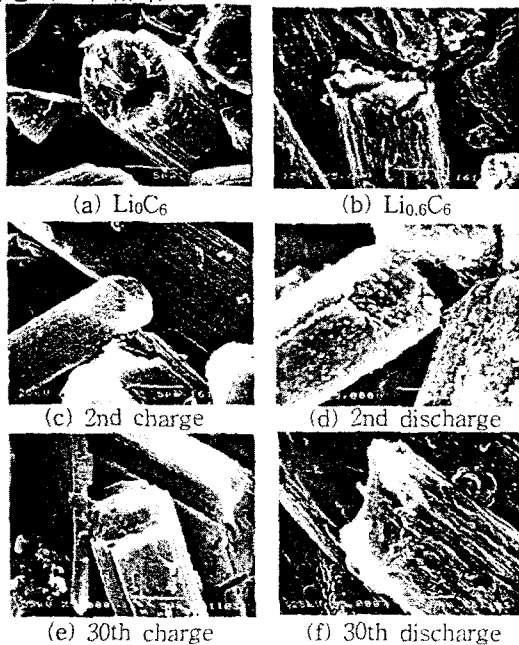


Fig 3. 1 SEM photograph of Carbon Fiber

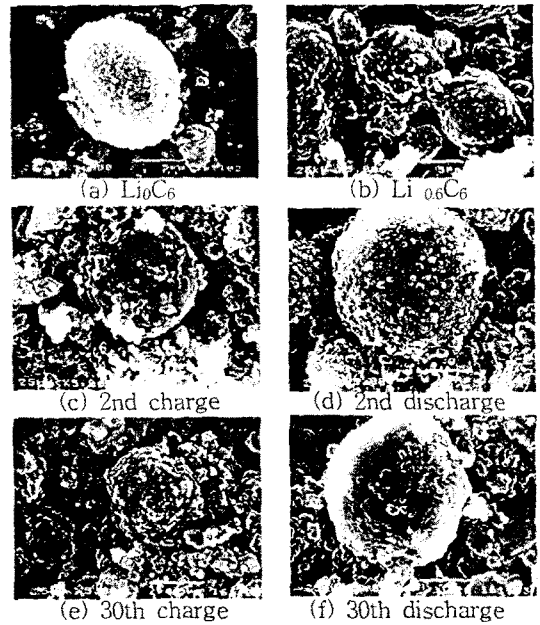


Fig 3. 2 SEM photograph of Graphite

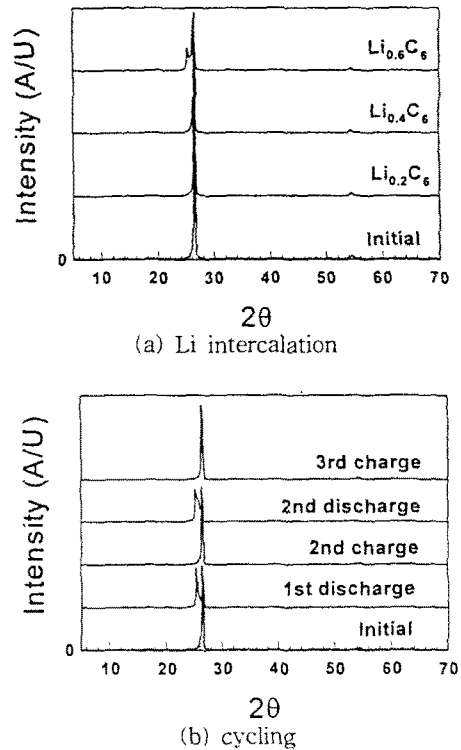
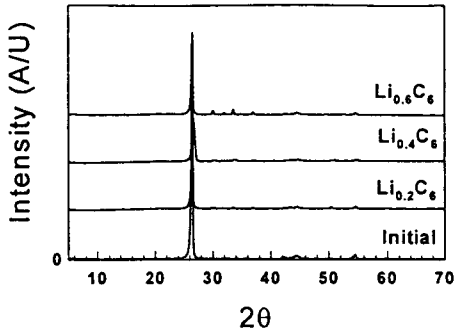
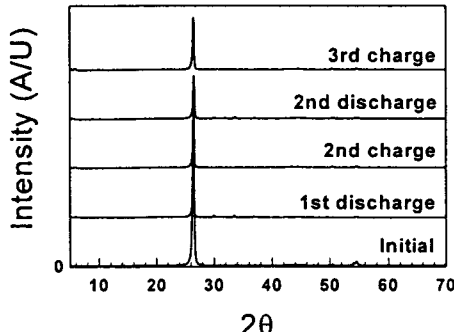


Fig 3. 3 X-ray diffraction pattern of Carbon Fiber

그림 3. 5의 (a)와 (b)는 MCMB에 리튬 이온이 intercalation 되었을 때의 표면의 원소를 측정할 결



(a) Li intercalation



(b) cycling

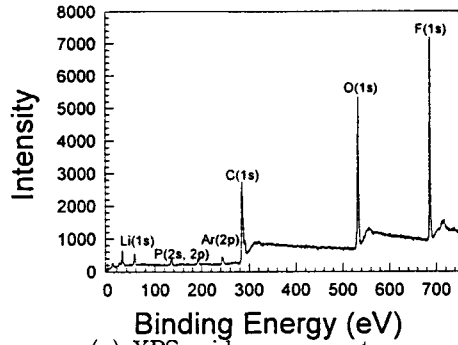
Fig 3. 3 X-ray diffraction pattern of Graphite

과로서 그림(a)에서 전해액을 구성하는 성분인 P와 F의 성분이 보이고 있으며 binding energy의 값에서 graphite 전극의 표면에 리튬이 존재하고 전극 내부에 부동태 피막의 성분인 LiOH 및 Li₂CO₃의 성분이 존재하고 있음을 알 수가 있다. 이러한 결과로써 carbon 전극에 Li⁺의 intercalation시 초기에 형성된 부동태 피막위에 Li⁺이 흡착하여 큰 막을 형성함을 알 수가 있었다. 그림 (b)는 Ar sputtering에 따른 atom%를 나타낸 값으로 sputtering 시간에 따라 carbon의 양이 증가를 하고 Li와 F의 양이 감소함을 알수가 있는데 이는 리튬과 전해액이 cointercalation 된 것으로 생각된다.

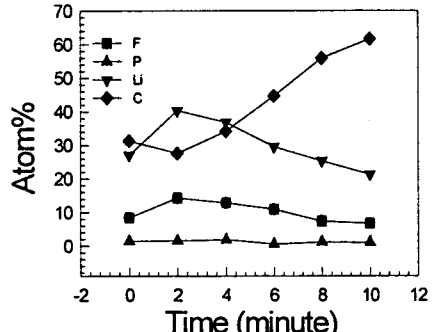
3. 결 론

본 연구에서 제조한 carbon 전극의 리튬 이온의 intercalation에 따른 전극 표면의 변화 및 구조적인 변화를 관측한 결과는 다음과 같다.

- 1) Carbon 전극의 리튬 이온의 intercalation 시의 표면 분석 결과에서 리튬 이온이 전극 표면에 흡착하는 현상을 볼 수가 있다.
- 2) Carbon 전극의 리튬 이온의 intercalation 시의 구조 분석 결과에서 MPCF에서 $2\theta = 25.25^\circ$



(a) XPS wide scan spectrum



(b) Surface element of graphite

Fig 3. 5 XPS spectra of Graphite

에서 d-space의 값이 3.524Å의 값을 갖는 피크를 보였다.

- 3) Carbon 전극의 리튬 이온의 intercalation 시의 표면 원소 분석 결과에서 carbon 전극에 리튬 이온이 intercalation 될 때 전해액을 구성하는 성분들이 리튬 이온과 cointercalation 되었다고 생각 된다.

[참 고 문 헌]

1. M. Morita, et al., "Effects of the Organic Solvent on the Electrochemical Lithium Intercalation Behavior of Graphite Electrode", J. Electrochem. Soc., Vol. 143, No. 2, pp. 26-28, 1992
2. R. Kanno, et al., "Carbon Fiber as a Negative Electrode in Lithium Secondary Cells", J. Electrochem. Soc., Vol. 139, No. 12, pp. 3397-3404, 1992
3. D. Martin-Vosshage and B. V. R. Chowdari, "XPS Studies on (PEO)_nLiClO₄ and (PEO)_nCu(ClO₄)₂ Polymer Electrolytes", J. Electrochem. Soc., Vol. 142, No. 5, pp. 1442-1446, 1995