

## 리튬 2차전지용 Carbon Fiber와 Graphite의 $\text{Li}^+$ Intercalation에 따른 전도 특성

### The Conduction Properties of Carbon Fiber and Graphite as a function of $\text{Li}^+$ intercalation for Lithium Rechargeable Battery

성창호<sup>o</sup> 전남대학교 전기공학과  
정인성 전남대학교 전기공학과  
구할본 전남대학교 전기공학과

Chang-Ho Sung<sup>o</sup> Dept. of Electrical Eng., Chonnam National Univ.  
In-Seong Jeong Dept. of Electrical Eng., Chonnam National Univ.  
Hal-Bon Gu Dept. of Electrical Eng., Chonnam National Univ.

#### Abstract

We have examined conduction properties and electrochemical properties of MCMB 6-28 and MPCF 3000. As results, electrical conductivity of carbon decreased with increasing the number of intercalated lithium ion. MCMB and MPCF showed reversible redox reaction, and the potentials of the oxidized and reduced peaks were 0.3V and 0V, respectively. First discharge capacity of MCMB was 190mAh/g and that of MPCF was 220mAh/g. MPCF has good preperities for lithium secondary battery.

#### 1. 서 론

최근 computer나 cellular phone등의 정밀전기·전자 기기의 소형·경량화 및 고성능화에 따라 이들의 전원으로 사용되어지는 전지도 경량의 고성능 전지가 요구되었고 날로 심각해지는 환경문제에 대하여 기존의 연축전지나 Ni/Cd 전지를 대체할 수 있는 전지가 요구됨에 따라 리튬 금속을 전지의 부극으로 사용하는 리튬 2차전지가 나오게 되었으나 리튬은 무게가 무겁고 가격이 비싸며 충방전 중의 리튬 부극의 표면에 dendrite가 형성되어 전지의 성능을 저하시키고 수명을 감소시킨다<sup>1)</sup>. 충상화합물인 carbon 물질은 정극활물질과 같은 메카니즘으로

Li이 가역적으로 intercalation /deintercalation 될 수있음이 보고<sup>2)</sup>되었고 전극전위도  $\text{LiC}_6$ 로 만충 전시 0V(vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )로서 리튬 금속과 유사한 전위를 나타내어 리튬 2차전지용 부극재료로서의 가능성이 확인되었다<sup>3)</sup>.

본 연구에서는 리튬 2차전지의 부극으로 사용되어지는 graphite와 carbon fiber의 Li intercalation에 따른 전기 전도도 및 전기화학적 특성등을 조사하였다.

#### 2. 실험

##### 2-1. Carbon 전극의 제조

본 연구에서 사용된 작업전극은 carbon 95wt%에 결합제로 PVDF (polyvinilidene fluoride, Aldrich Co.)를 5wt%의 비율로 섞고 균일하게 혼합하여 Cu foil위에 casting한 후 110°C로 12시간 진공건조하여 제조하였다. Carbon은 MCMB 6-28(Osaka gas Co.)와 MPCF 3000(petca Co.)를 사용하였다.

### 2-2. 전기전도도 및 온도의존성 측정

전기전도도 및 온도의존성은 리튬이 intercalation된 시료의 수분반응성을 막기 위하여 모든 작업을 아르곤 가스로 가득찬 glove box에서 행하였다. 시료와 전도측정기구와의 접촉을 위하여 일렉트릭 다크를 사용하여 2시간 건조후에 전도도 측정을 4단자법에 의하여 전류를 인가한 1분후에 측정하였다.

### 2-3. Carbon/Li cell 구성 및 전기화학적 특성

충방전 특성을 알아보기 위해 작업전극으로  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ 의 면적으로 제조된 carbon 전극과 대항전극으로서 리튬을 사용하였고 전해액으로 1M LiPF<sub>6</sub>/EC-DEC를 사용하여 cell을 구성하였다. 충방전시의 전류밀도는  $0.5 \text{ mA/cm}^2$  이었고 하고 상한 전압을 1.5V에서 하한 전압을 0.001V로 하여 상온에서 아르곤 가스가 충전된 glove box에서 charge-discharge tester를 사용하여 충방전 실험을 행하였다.

Carbon/Li cell의 Li intercalation/deintercalation에 따른 cell 내부저항의 변화를 알아보기 위하여 AC impedance를 IM6(Zahner Elektrik)를 사용하여 측정하였다. 측정시의 교류 진폭은 10mVrms였고 주파수 범위는 2MHz ~ 10mHz로 변화하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 제작된 MPCF와 MCMB 시료의 Li intercalation양에 따른 전도도의 변화와 온도의존성을 나타내었다. 그림에서 알수있듯이 Li intercalation(Li<sub>0.2</sub>C<sub>6</sub>, Li<sub>0.4</sub>C<sub>6</sub>, Li<sub>0.6</sub>C<sub>6</sub>)양에 따라 전도도가 감소하고 활성화에너지가 커짐을 알수가 있다. 이러한 결과는 리튬의 intercalation 양이 증가할수록 전극의 전자전도성이 낮아진다는 것

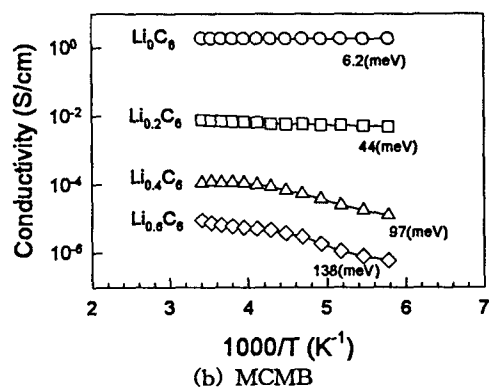
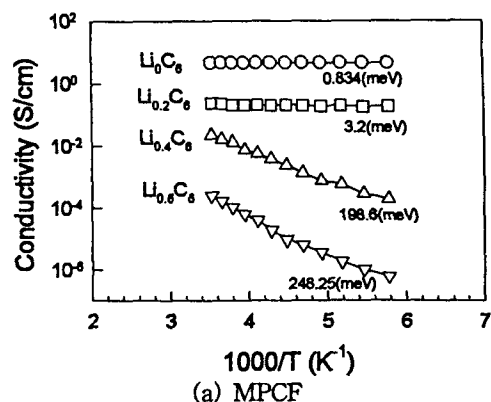


Fig. 1 Temperature dependance of conductivity of MPCF and MCMB as a function of Li intercalation.

을 알수가 있다.

그림 2는 MPCF와 MCMB를 사용한 carbon/Li cell의 cyclic voltammogram을 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 MPCF와 MCMB는 가역적인 산화·환원 반응을 보이며 각각 0.3V 부근에서 산화 피크를 보이고 0V 부근에서 환원 피크를 보였으며 0.6V 부근에서 부동태 피막 형성에 따른 환원 피크가 미소하게 나타났다.

그림 3은 제작된 MPCF와 MCMB 시료를 사용하여 carbon/Li cell을 구성하여  $0.5 \text{ mA/cm}^2$ 의 전류밀도로 상한전압 1.5V, 하한전압 0.001V로 충방전을 행한 결과이다.

초기 충방전 곡선은 cell 구성후 개로 전압이 3V부근에서 나타났으며 충방전을 행함에 따라

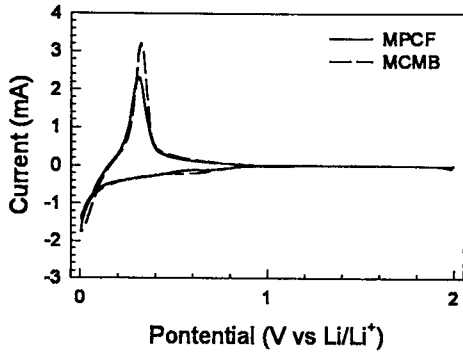


Fig. 2 Cyclic voltammogram of carbon/Li cells.

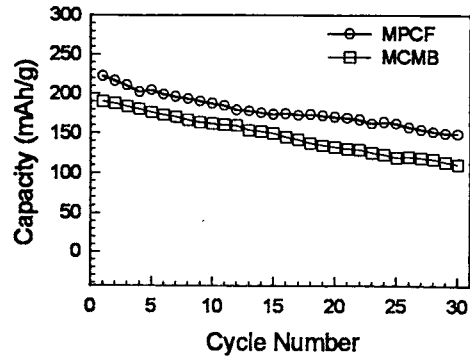


Fig. 4 Discharge capacity of carbon/Li cells.(current density :  $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ )

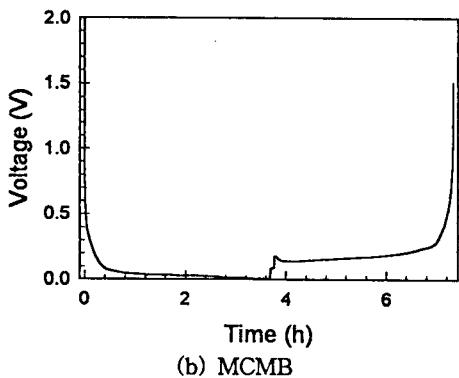
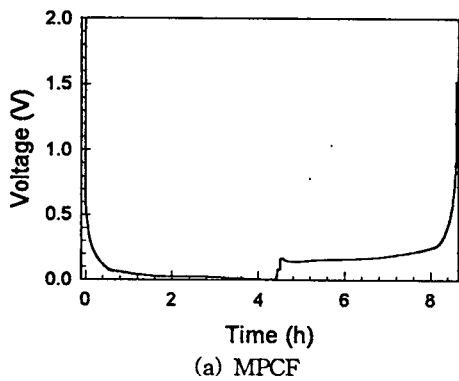


Fig. 3 First discharge/charge curves of carbon/Li cells.

전압이 급격히 0.1V까지 감소하여 평탄한 영역을 보임을 알 수 있다. 이는 리튬 이차전지의 부극으로 사용하는 graphite에서 나타나는 일반

적인 특징으로 graphite된 carbon 층 사이로 리튬이 intercalation 됨에 따라 리튬 금속의 전위에 가깝게 뒀을 보여준다.

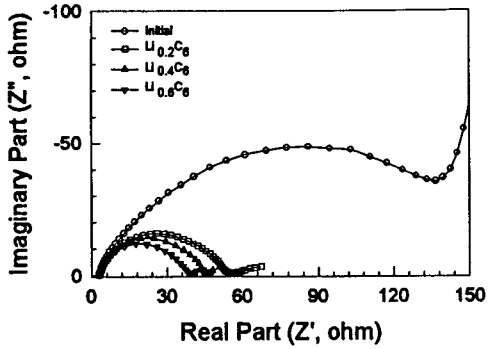
그림 4는 충방전 cycle에 따른 MCMB와 MPCF의 방전 용량을 나타낸 것이다. 초기 방전 용량은 carbon 활물질당 MCMB는  $190\text{mAh}/\text{g}$ 이었고 MPCF는  $220\text{mAh}/\text{g}$ 으로 carbon fiber를 사용한 전극이 다소 높게 나타났으며 충방전 cycle이 진행됨에 따라서 점차적으로 미소하게 감소하였다. 충방전 효율은 95% 이상이었다. 리튬 이차전지의 부극으로 graphite를 사용하는 것보다 carbon fiber를 사용하는 것이 더 우수한 특성을 보였다.

Carbon/Li cell의 초기 Li intercalation에 따른 임피던스 스펙트럼을 그림 5에 나타냈다. 임피던스 반응은 고주파 영역의 semicircle과 저주파 영역의 사선으로 나타났다. 고주파 영역에서 semicircle의 시작점은 전해액의 저항 성분으로  $3.5\Omega$ 이었다. Semicircle은 Li 전극상의 passivation layer 성분과 carbon 전극성분의 복합 영역이며 사선은 warburg 임피던스 성분이다. MPCF와 MCMB 모두 Li의 intercalation이 증가할수록 cell 저항이 감소하는 경향을 보였다. 이는 carbon 전극보다는 Li 전극내 초기에 형성되어 있는 passivation layer의 영향에 기인한 것으로 판단된다.

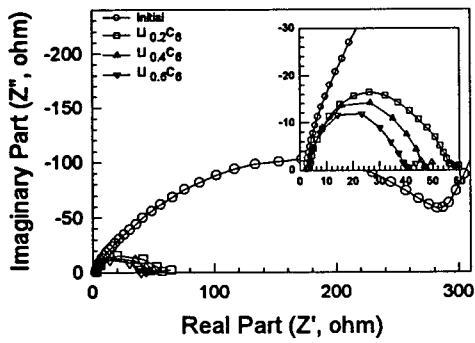
#### 4. 결 론

참고문헌

1. G. Sandi, et al., "New Carbon Electrodes for Secondary Lithium Batteries", J. Electrochem. Soc., Vol. 143, No. 5, pp. 95-98, 1996
2. A. Mabuchi, et al., "Charge-Discharge Mechanism of Graphitized Mesocarbon Microbeads", J. Electrochem. Soc., Vol. 142, No. 9, pp. 3049-3051, 1995
3. 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



(a) MPCF



(b) MCMB

Fig. 5 Impedance spectra of carbon/Li cells as a function of Li intercalation.

본 실험에서 제조한 graphite와 carbon fiber 전극을 사용한 Li intercalation 양에 따른 전도도 및 전기화학적 특성을 연구한 결과는 다음과 같다.

1. 리튬의 intercalation 양이 증가할수록 전극의 전자전도성이 낮아진다는 것을 알수가 있었다.
2. MPCF와 MCMB는 가역적인 산화·환원 반응을 보이며 각각 0.3V 부근에서 산화 피크를 보이고 0V 부근에서 환원 피크를 보였다.
3. Carbon/Li cell의 초기 방전 용량은 carbon 활물질당 MCMB는 190mAh/g이었고 MPCF는 220mAh/g으로 carbon fiber를 사용한 전극이 다소 높게 나타났으며 리튬 이차전지의 부극으로 graphite를 사용하는 것보다 carbon fiber를 사용하는 것이 더 우수한 특성을 보였다.