

## 은 담지한 흑연을 부극 활물질로 이용한 Li ion 2차전지의 전기화학적 특성 연구

### The Electrochemical properties of Lithium ion Secondary Battery using Ag-deposited graphite anode

김상필, 조정수, 박정후, 윤문수\*  
(부산대학교 전기공학과, \*한국전기연구소)

S.P.Kim, J.S.Cho, J.H.Park, M.S.Moon  
Dept. of Electrical Eng.. Pusan National Univ.  
\*Korea Electrotechnology Research Institute.

#### Abstract

New Ag-deposited graphite anodes were developed using wet chemical reduction methods for depositing Ag metal onto graphite particles.

In this paper, we investigated X-ray diffraction pattern and charge-discharge behavior for Ag-deposited graphite anode. The Lithium ion cell using Ag-deposited graphite anode showed a high average discharge voltage of 3.6~3.7V and a excellent cycleability than that of conventional graphite. Little capacity loss in this battery may be due to the highly durable Ag-deposited graphite anodes.

**Key Words(중요용어):** Lithium Ion 2차전지, LiCoO<sub>2</sub>(리튬코발트산화물), Cathode(정극), Anode(부극)  
Ag-deposited graphite(은담지 흑연), intercalation(흡장), deintercalation(탈리)

#### 1. Introduction

전세계적으로 부극 활물질로 탄소를 이용한 Lithium ion 2차전지는 휴대용 기기에 이미 탑재되어 실용화 되었으며, 수요가 급신장하고 있다. 한편 에너지 환경 문제의 관점에서 고에너지밀도 특성을 살린 Lithium ion 2차전지의 전력저장(Load levelling)과 전기자동차로의 응용이 기대된다. 그러나 이들에 적용되는 대형 리튬 2차전지의 개발은 전지의 고에너지밀도화 및 장수명화, 안전성의 확보 등이 중요 과제로 되어 있다. 본 논문은 수명 열화의 원인으로 고려되는 활물질간 및 집전체간의 집전성 저하를 해결하기 위하여, 새로운 화학적 방법에 의하여 Ag-deposited graphite를 제작 하였으며, 이를 부극 활물질로 이용한 Lithium Ion 2차전지를 제작하여 각종 전기화학적 특성을 조사하였다.

#### 2. Experimental

##### 2. 1. Preparation of Ag-deposited graphite

은 담지 흑연 활물질 제조 방법은 그림 1과 같이 정류수내에서 MPCF(Mesophase Pitch based Carbon Fiber, 3000℃ 열처리, PETOCA Co.), 질산은(AgNO<sub>3</sub>, Aldrich사제)을 혼합하며, 이때 AgNO<sub>3</sub>에서 Ag<sup>+</sup> 이온의 salt와 MPCF의 중량비를 조절한다. NaBH<sub>4</sub> 환원제 수용액을 drop by drop 방법에 의해 서서히 첨가하면서 Ag<sup>+</sup> 이온을 환원시켜, 각 흑연 입자 표면에 미세한 은 입자가 담지되도록 한다. 이것을 여과지로 1차 거른 후, 증류수로 rinsing 한후, 여과지에 의해 재차 거른다. 분리된 은담지 흑연분말을 고온(150℃)에서 3일간 진공건조한후에, 최종적으로 은담지된 MPCF(이후 Ag-MPCF라 칭함)을 제작 하였다.

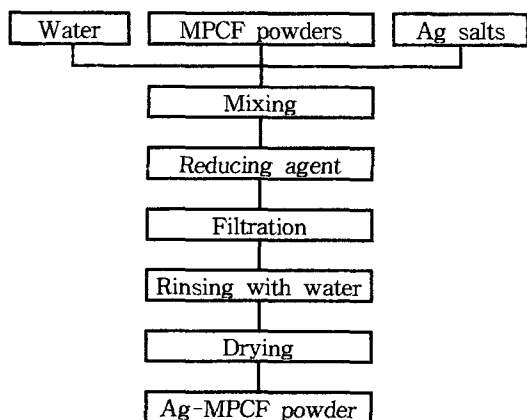


Fig 1. Scheme of preparation of Ag-MPCF powder by a wet chemical reduction method

## 2. 2. Preparation of electrode

정극의 제조는 LiCoO<sub>2</sub>(USA, FMC사제) 85wt%, 도전재인 Lonza KS-6 12wt%를 N-methylpyrrolidone (NMP, Merck Co.) 용매에 녹인 3 wt%의 polyvinilidene fluoride (PVDF, Aldrich Co.) 결합제와 혼합하여 Slurry를 제작한 다음, 정극 집전극인 Al Foil(20μm, USA AL Foils Co.)에 Doctor blade를 이용하여 도포한 다음 열풍 순환식 건조기에서 100℃, 1시간 건조한 다음, Roll Press기로 적절한 압력으로 전극을 압착하여 정극을 제작하였다.

부극의 제조는 MPCF 95wt%와 NMP 용매에 녹인 5wt% PVDF 결합제를 혼합하여 Slurry를 제작한 다음, 부극 집전극인 전해동박(10μm, 日本 福田金屬)에 도포한 다음 열풍순환식 건조기에서 120℃, 1시간 건조한 다음, Roll Press기로 전극을 압착하여 부극을 제작하였다.

## 2. 3. Structure and morphology of Ag-deposited graphite

Rigaku사의 X-Ray Diffractometer(D/Max)를 사용하여 제조된 Ag-deposited graphite 분말의 X-Ray Diffraction(XRD) 특성을 조사하였다. X선은 CuKα 1(1.5405Å)선으로 니켈 필터로 단색화된 후 시료에 조사되었다. 폭은 0.01°, 주사속도는 2°/min, 가속전압은 30kV, 전류는 20mA이었으며 주사범위는 10°에서 80°(+2θ)였다. 또한 Ag-MPCF 활물질의 형상을 관찰하기 위하여 RJ Lee Group(PSEM-75)의 SEM을 이용하였다. 이때 가속전압은 15KV이며, Filament current는 2.5mA이다.

## 2. 4. The electrochemical cell

Ag-deposited graphite의 전기화학적 특성 및 충방전 사이클 특성을 조사하기 위하여 Ag-MPCF/Li 전지를 구성하였다. Ag-MPCF 전극 치수는 가로 30mm×세로 35mm(두께 100μm)이며, 대극으로는 Li foil(Foot Mineral Co., FMC)을 Ni mesh에 압착하여 사용하였다. 두 전극간에 Separator(USA Hoechst celense 2400, 두께 25μm)를 두어 전기적 단락을 방지하였고, Flat cell을 구성하였고, 전해액으로는 1M LiClO<sub>4</sub>/EC-DMC(1:1 v/o, Merck Co.)를 사용하였다. 또한 은 담지 함량에 따른 충방전 사이클 특성을 조사하기 위하여 LiCoO<sub>2</sub>를 정극활물질로, Ag-MPCF를 부극활물질로 사용하여 원통형 Li Ion 2차전지(18650형, 직경 18mm, 높이 65mm)를 제작하였다. 사용된 전해액은 1M LiPF<sub>6</sub>/EC-DEC(1:1, Merck Co.)이다.

## 3. Result and Discussion

### 3. 1. Structure Analysis of Ag-MPCF powder

그림 2는 Ag-MPCF 분말(Ag 10wt%)의 X-선 회절무늬(XRD patterns)를 나타내었다. MPCF 표면의 은 담지는 EDX(Energy Dispersive X-ray spectrometer)로 확인 할수 있으며, 그림 2에서 은 결정에 의한 피크는 ●으로 표시 하였으며, Ag는 금속형태처럼 존재하고, 산화되어 있지는 않음을 알 수 있다.

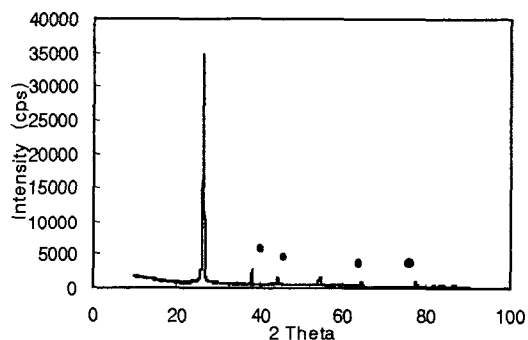


Fig 2. XRD Patterns for Ag-MPCF powders

그림 3은 Ag-MPCF 분말의 표면 형상을 관찰한 SEM 사진이며, SEM 사진으로부터 작은 밝은색 입자(미세한 은 입자)가 MPCF 분말 표면에 매우 균일하게 분산되어 있음을 알 수 있다.



Fig 3. SEM Photographs of Ag-MPCF powder

### 3. 2. Charge-Discharge characteristics of Ag-MPCF/Li cell

그림 4는 0V~1.0V 전위영역에서 정전류 25mA/g (g-MPCF 증량)로 3회 충방전한 MPCF/Li cell의 충방전 전압곡선이다. 무처리 MPCF와 MPCF 전극 (Ag 10wt% 담지)의 충방전 전압곡선에서 별 차이는 보여지지 않으며, 충전곡선에서 0.2V에서 짧은 전위 평탄 영역(Potential plateau)과 0.1V 및 0.07V에서 2개의 긴 전위 평탄 영역을 가진다.

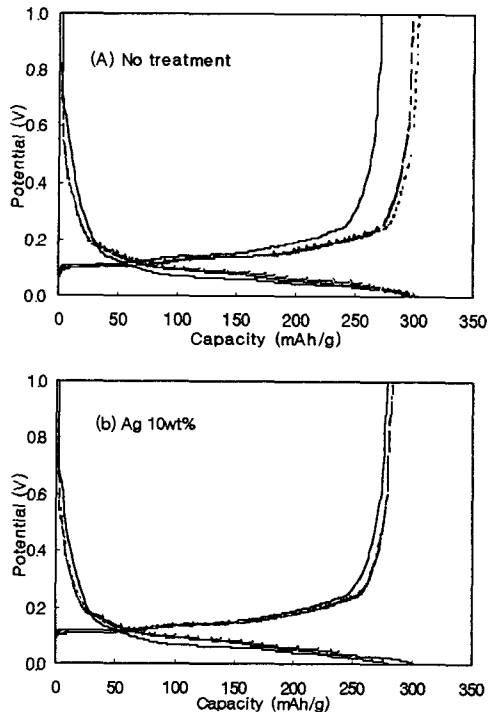


Fig 4. Initial Charge-discharge Potential curve of MPCF/Li cell

그림 5는 0~1.0V 전위영역에서 50mA/g의 정전류로 충방전할때 Ag-MPCF/Li cell의 dQ/dV 곡선이다. 충전반응(Anodic reaction)에 의해 탄소전극으로 Lithium ion이 intercalation하며, 72mV 근처에서 최대 peak를 가지며, 0V 근처에서의 dQ/dV 값의 증대는 전해액 분해를 나타낸다. 방전반응(Cathodic reaction)에 의해 탄소전극으로부터 Lithium ion이 deintercalation하며, 133mV 및 153mV 근처에서 peak값을 가진다.

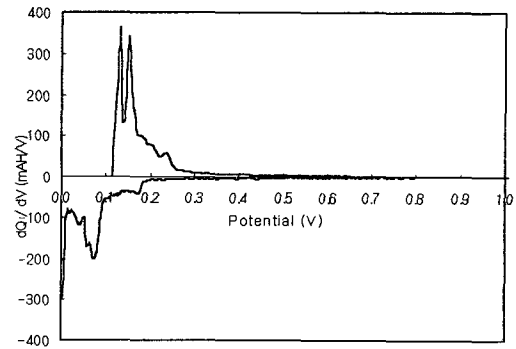


Fig 5. Differential Chronopotentiogram of Ag-MPCF/Li cell

그림 6은 0~1.5V 전위영역에서 50mA/g의 정전류로 충방전 사이클 할때의 Ag-MPCF/Li 전지의 충방전 사이클에 따른 방전용량 및 AH 효율을 나타낸 곡선이다. 1사이클때 최대용량을 가지며, 충전용량은 265.74mAh/g이며, 방전용량은 260.75mAh/g이며, AH 효율은 98.20%이다. 이후 충방전 사이클이 진행할수록 충방전 용량은 서서히 감소하지만 충방전 효율은 99% 이상을 유지한다. 또한 충방전 사이클에 평균 방전전압은 0.20~0.25V를 유지한다.

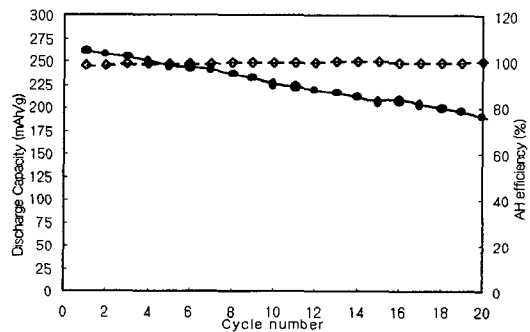


Fig 6. Capacity and AH efficiency variation with cycle number of Ag-MPCF/Li cell

### 3. 3. Charge-Discharge characteristics of LiCoO<sub>2</sub>/MPCF cell

은 담지 함량에 따른 Li ion 2차전지의 특성을 평가하기 위하여, 부극 활물질로 무처리, Ag 5wt%, Ag 10wt%, Ag 15wt%의 4종류의 MPCF를 제조하여, LiCoO<sub>2</sub>/MPCF 전지를 구성 하였다,

그림 7은 LiCoO<sub>2</sub>/Ag-MPCF(Ag 10wt%) 전지의 초기 충방전 전압곡선이며, 충방전 사이클 조건은 정전류 20mAh/g로 5시간 30분 충전(=110mAh/g)하였고, 방전은 정전류 20mA/g로 방전 하한전압 2.7V 까지 방전하였다. 1cycle때의 AH 효율은 약 89.92%이며, 3cycle때의 AH 효율은 약 98.09%이다.

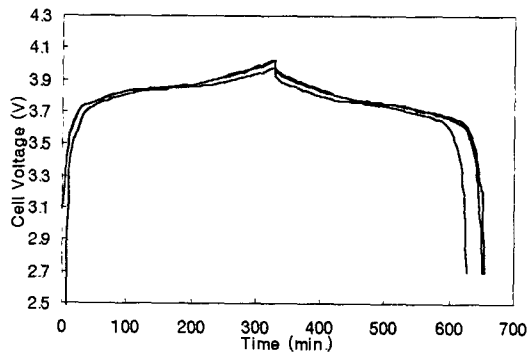


Fig 7. Initial Charge-discharge Voltage curve of LiCoO<sub>2</sub>/Ag-MPCF cell

그림 8은 LiCoO<sub>2</sub>/MPCF cell의 충방전 사이클에 따른 방전용량 곡선이다. 방전용량은 전지의 방전용량을 정극 활물질 중량으로 나눈 값으로 표시 하였다. 충방전 사이클 조건으로 충전은 정전류 50mA/g 충전상한전압 4.2V 충전시간 5시간 설정하였고, 방전은 정전류 50mA/g 방전 하한 전압을 2.7V로 설정하였다. 각 전지는 1cycle때 최대 방전용량을 가지며, 이후 충방전 사이클이 경과하면서 점차 방전 용량은 감소하지만, 전체적으로 3.6V 이상의 높은 전위를 유지한다. 그림에서 알수 있듯이 Ag 10wt% 전지의 경우 충방전 사이클 특성이 가장 우수하며, 이것은 Ag 담지에 의하여 활물질간의 도전성이 향상되고, Lithium ion의 intercalation 및 deintercalation 반응이 촉진 되기 때문이다.

### 4. Conclusion

본 연구에서 흑연에 Ag를 담지한 새로운 부극 활물질을 제조하여, 이를 Li ion 2차전지용 부극 활

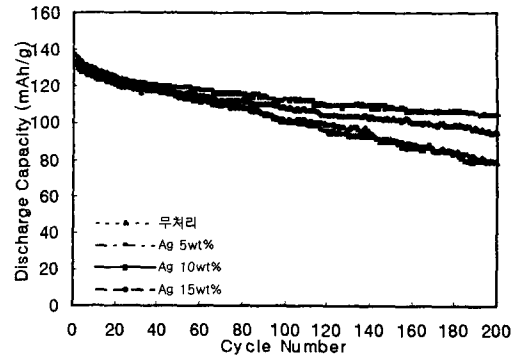


Fig 8. Discharge Capacity variation with cycle number of LiCoO<sub>2</sub>/MPCF cell

물질로 사용하여 평가한 결과는 다음과 같다

- 1) MPCF/Li cell에서 초기 사이클때 무처리 경우 충전 용량 303.53mAh/g, 방전용량 271.4mAh/g, AH 효율은 89.4%인데 반하여 Ag 10wt% 담지한 경우 충전용량은 301.88mAh/g이며, 방전 용량은 277.08mAh/g이며, AH 효율은 89.10%이다.
- 2) LiCoO<sub>2</sub>/MPCFcell에서 흑연에 은 담지 함량에 따른 충방전 시험 결과 Ag 10wt% 담지한 MPCF를 부극 활물질로 사용한 Li ion 전지의 성능이 가장 우수하며, Ag 15wt%, 무처리 전지 및 Ag 5wt% 전지순으로 성능이 열화하다.

이상 상기 시험 결과 은 담지한 MPCF를 부극 활물질로 사용하여 충방전 수명 성능이 우수한 Li ion 2차전지를 제조하는 것이 가능하였다.

### Reference

- 1.G,Pistoia, Lithium Batteries-New Materials, Developments and Perspectives, Elsevier, 1994
- 2.芳尾眞.辛/小尺昭弘, 리튬-이온 二次電池-材料と應用, 日刊工業新聞社, 1996
- 3.K.Nishimura, H.Honbo, S.Takeuchi, Hitachi,Ltd "Design and performance of 10WH rechargeable lithium batteries" Journal of Power Sources 68 (1997) 436-439
- 4.Y.Muranaka, K.Nishimura, H.Honbo, S.Takeuchi, Hitachi,Ltd "Performance of 10WH rechargeable lithium batteries using New Metal-carbon Composite Anodes (Ag-deposited graphite)" The international Electric Vehicle Symposium proceedings 682-687