

흑연화된 탄소섬유의 리튬 삽입 및 탈삽입시 전기화학 및 표면 특성
Electrochemical and Interfacial Characteristics of Graphitized Carbon
Fiber during Lithium Intercalation and Deintercalation

김태형*(서울대학교), 유시철(서울대학교), 주경희(서울대학교), 최정희(서울대학교),
 윤상영 (삼성전관), 손헌준(서울대학교)

1. 서론

흑연은 원자층 사이가 Vander Waals결합에 의해 층상을 이루고 있는 물질이며 흑연에서의 리튬이온의 층간삽입현상은 Herold⁽¹⁾에 의해 최초로 발견되었다. 흑연은 이론 용량밀도가 372 mAh/g으로서 금속리튬에 비하여 작으나 안전성에 있어서 유리하며 고용량의 저온 소성 카본에 대한 연구가 진행되고 있으나 ⁽²⁾⁽³⁾ 첫사이클에서의 비가역성이 크며 삽입/탈삽입의 전위차가 커서 산업적인 응용에 있어서 유리하다.

흑연의 첫사이클에서의 비가역의 원인으로 전해액 분해반응이 주요원인으로 생각되어지고 있으며 SEI(Solid-Electrolyte Interphase) 필름의 생성이 이러한 전해액 분해반응을 억제하여 비가역용량을 줄여 주는 것으로 알려져있다⁽⁴⁾. 또한 SEI 필름의 역할은 전극의 자기방전을 억제하며 흑연의 구조의 파괴를 막아서 사이클 수명을 향상시켜 준다고 보고하였다⁽⁵⁾.

본 연구에서는 흑연화된 탄소섬유(graphitized mesophase-pitch-based carbon fiber)를 사용하여, 리튬의 삽입과 탈삽입시 전기화학적 거동과 분광학적 특성을 조사하였으며, 특히 ac-Impedance와 ⁷Li-NMR을 통해 층간삽입된 리튬에 따른 전기전도도의 변화와 이들의 상관관계에 대해서 조사하였다. 또한 FTIR과 XPS를 조사함으로써 필름 생성 유무와 필름의 성분을 조사하였다.

2. 실험방법

흑연전극은 바인더로서 PVDF(poly-vinylidene fluorid)를 사용하였으며 이를 용제인 NMP(n-methyl-2-pyrrolidinone)에 녹여 무게비율 10. %를 넣어 활물질과 혼합물을 만들고 이를 동판 위에 얇게 도포하였다. 리튬금속을 상대전극과 기준전극으로 하였으며 전해액은 부피비로 1:1의 EC:DEC 용매에 녹아 있는 1 M의 LiPF₆의 전해액을 사용하였으며 모든 조립공정은 Ar분위기의 glove box내에서 행하였다.

EVS(Electrochemical Voltage Spectroscopy)실험은 전압간격 0.01 V, 최소 전류값은 20 μ A로 하였다. AC-impedance 실험은 ZAHNER elektrik사의 IM6을 사용하였고 perturbation voltage는 5 mV, 주파수 범위는 100 kHz에서 10 mHz로 설정하였다.

Solid-State ^7Li -NMR 분석을 행하였으며 분석에 사용한 Bruker 사의 AM-300은 외부 자기장(B_0) = 7.05 T, ^7Li 의 resonance frequency는 116.638 MHz이며, spinning rate는 4 kHz로 하여 시행하였다. 그리고 external standard로서 LiCl을 사용하였다.

표면에 형성된 필름을 확인하기 위하여 증방전 실험을 거친 전극활물질을 glove box 내에서 DEC용매로 씻고 1시간동안 진공에서 건조한 후에 IR window holder (Aldrich, Z12,335-8)에 밀폐시켜 운반해서 공기에 노출이 없도록 하였으며 카본 물질 대 KBr을 1:100의 비로 섞어 펠렛(pellet)을 만들어 적외선 분광기(FTIR, Perkin-Elmer)로 분석하였다.

3. 결과 요약

^7Li -NMR 결과에서는 천연 흑연에서와 마찬가지로 10 ppm 부근의 chemical shift 가 삽입된 리튬의 양이 증가함에 따라 40 ppm 이상으로 전이되는 경향을 보였으며, 전자의 경우는 LiC_9 그리고 후자의 경우는 LiC_6 의 in-plane density 차이로 인한 리튬과 흑연 층간의 interaction 차이로 인해 나타나는 것으로 생각된다. ac-impedance 의 결과에서 보면 bulk내에 잔류하고 있는 리튬의 양이 stage 2L의 상태에 해당하는 것보다 많아짐에 따라 전기전도도가 감소한다고 생각되어진다. 이는 ^7Li -NMR 결과로부터 stage 2L에서 stage 2로 감에 따라 리튬과 흑연 층간의 강한 interaction으로 인해 층간에 삽입되어있는 리튬은 더 큰 격자진동을 하게 되며, 따라서 c축 방향으로 electron이 전파해 나갈 때 averaged scattering time(τ)의 감소가 발생하게 되어 이것이 전기전도도의 감소현상에 대한 하나의 원인으로 작용한다고 생각된다.

FTIR 결과로부터 1500, 1400, 870 (cm^{-1}) peak와 1650, 1300 (cm^{-1}) 피크를 확인하였으며 이 피크들은 각각 $(\text{ROCO}_2\text{Li})_2$ 와 Li_2CO_3 필름을 나타내며, XPS 결과로부터 LiF도 형성되어 다층으로 SEI 필름을 형성하고 있는 것으로 추정된다.

참고문헌

- (1) A. Herold, Bull. Soc. Chim, France, 187, 1955, 999
- (3) Y. Mori, T. Iriyama, T. Hashimoto, S. Yamazaki, F. Kawakami, H. Shiroki, and T. Yamabe, J. Power Sources, 56, 1995, p205
- (3) K. Takumitsu, A. Mabuchi, H. Fujimoto, and T. Kasuh, J. Electrochem. Soc., 143(7), 1996, p2235
- (4) E. Peled, C. Menachem, D. Bar-Tow, and A. Melman, J. Electrochem. Soc., 143, 1996, pL4
- (5) D. Aurbach, M. D. Levi, E. Levi, and A. schechter, J. Phys. Chem. B, 101,1997, p2195