

가공 천연흑연의 Li 이온 이차전지 부극재료의 특성

김용중, 양갑승

전남대학교 섬유공학과,

1. 서 론

Li이온 전지는 높은 작동전압(3.03V), 높은 에너지밀도 등의 특성 때문에 최근 급격히 발달하는 휴대용 전자기기에 크게 이용되고 있다. 흑연은 리튬 이온(직경 0.61Å)의 삽입에 따라 층간거리(이론값 3.354Å)가 3.7Å까지 증가하기 때문에 반복되는 충방전에 따라 전지의 형태안정성에 관한 문제가 발생하게 된다⁽¹⁾. 한편 흑연의 선단면에서 전해액과 반응하여 충방전 효율이 감소되는 원인이 된다⁽²⁾.

이러한 구조적 단점을 개선하고자 흑연분말을 콜타르핏치의 THF 가용분으로 코팅을 한후 안정화와 탄화하여 충방전 특성을 검토하였다.

2. 실 험

흑연분말(도전재)를 THF에 용해된 콜타르핏치(TSP)에 넣고 충분히 저어서 균일화 한 다음 THF는 가열하여 제거하고 핏치 코팅된 흑연분말을 얻는다. 이렇게 해서 얻어진 것은 산화 안정화하여 코팅된 핏치를 불용화한 다음 믹서기로 충분히 분쇄한다. 이것을 Ar분위기에서 1000℃, 1시간 열처리하여 코팅된 핏치를 탄화하여 무정형탄소가 코팅된 흑연 분말을 얻는다. 얻어진 분말은 XRD(Dmax 1200, Rigaku, Japan) 및 Raman($\lambda=514.5\text{nm}$, Ar-ion laser, KNOVA 305, U.S.A), SEM(Hitachi, S-4700, Japan)을 이용하여 원래의 흑연분말로 부터의 구조적인 변화를 관찰하였고, 충방전 특성을 규명하므로 흑연에 코팅된 무정형 탄소의 충방전 특성에 미치는 영향을 규명하고자 시도하였다.

3. 결과 및 고찰

1000℃까지 탄화한 이후 도전재를 기준으로 TSP 코팅으로 인한 무게 증가분은 29.4 wt% 이었다(Table 1).

Table 1. Weight gain (%) on the basis of graphite weight at the each process

Pitch added(%)	Stabilized(%)	Carbonized at 1000°C
50	40.6	29.4

$$\text{The weight gain (\%)} = \frac{\text{sample wt} - \text{graphite wt}}{\text{graphite wt}} \times 100$$

Fig. 1은 코팅 후 흑연 edge면에서의 구조변화를 SEM으로 관찰한 것이다. 흑연에 비해 코팅-안정화 이후 edge면이 부드러워진 것을 관찰할 수 있고 1000°C까지 열처리된 이후 무정형 탄소로 예상되는 부분이 계속해서 존재해 있는 것으로 보인다.

Fig. 2는 XRD를 사용해 처리온도에 따른 구조의 변화를 살펴보았다. d_{002} 피크는 26.5° 에서 나타나고 열처리에 따른 변화는 거의 없으며 층간거리는 3.36\AA 정도의 값을 가진다. L_{c002} 를 계산해보면 안정화 이후에 갑자기 줄었다가 탄화 후에 또 증가하는 모습을 관찰할 수 있다. Table 2는 XRD 피크로부터 얻어진 구조 특성값 들이다.

Fig. 3은 Raman 스펙트럼을 사용하여 흑연과 코팅후 1000°C까지 탄화한 물질을 비교하였다. XRD에 비해 확실하게 다른 구조를 가짐을 확인 할 수 있다. 흑연구조를 나타내는 1600cm^{-1} 에서 주로 나타나던 피크가 무정형 탄소 층의 형성에 따라 흑연의 결합특성을 나타내는 1350cm^{-1} 쪽에서도 피크가 나타나며 1600 cm^{-1} 에서는 원래보다 완만한 분포를 하고 있음을 보인다.

Table 2. XRD parameters of the surface modified graphite.

Samples	$L_c(\text{\AA})$	d_{002}	2θ
Raw	319.02	3.361	26.50
Graphite/TSP/Air-300	205.7	3.367	26.45
Graphite/TSP-1000	269.29	3.367	26.45

$$L_c = K\lambda / \beta \cos \theta, K = 1, \lambda = 1.5405 \text{ \AA}$$

$$d_{002} = n\lambda / 2 \sin \theta$$



(a) graphite

(b) graphite/TSP/air-300

(c) graphite/TSP-1000

Fig. 1. SEM of surface modified graphite

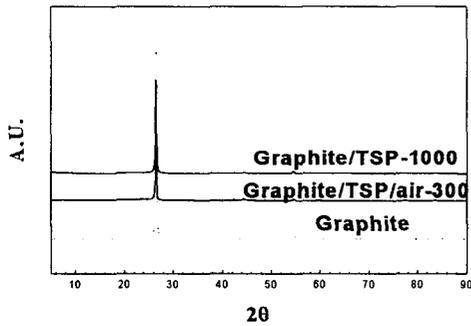


Fig. 2. X-ray diffractograms of the surface modified graphite

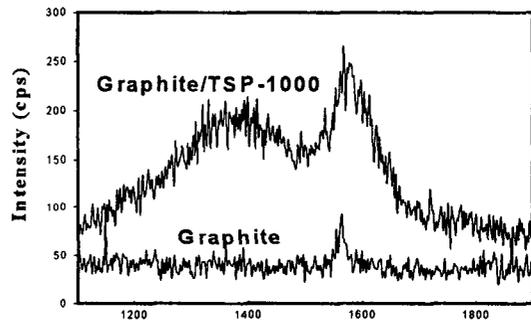


Fig. 3. Raman shift of the surface modified graphite

감사의 글 : 이 연구는 한국 학술 진흥재단 자유공모과제 연구비
1997-001-E00547에 의해서 행하여 졌으며 이에 감사합니다.

4. 참고문헌

1. N. Takami, A. Saton, M. Hara, and T. Ohsaki, J. Electrochem. Soc., 142(2), p371-378 (1995)
2. 東元 二等, 第 34回 電池討論會 要旨集(1993), p 75