

## Li-CICs의 Deintercalation에 따른 구조변이와 열적, 전기적 안정성과의 관계(II) : Li-EaGDICs와 Li-EGDICs에 관하여

오원춘<sup>†</sup> · 박정오<sup>\*</sup> · 백대진<sup>\*\*</sup> · 고영신

서울교육대학교 탄소화학연구소

<sup>\*</sup>단국대학교 화학과

<sup>\*\*</sup>한서대학교 화학과

(1995. 10. 9. 접수)

## The relation of structural transition, thermal and electrical stability deintercalation of Li-CICs (II) : For Li-EaGDICs and Li-EGDICs

Won-Chun Oh<sup>†</sup>, Chung-Oh Park<sup>\*</sup>, Dae-Jin Back<sup>\*\*</sup>, Young-Shin Ko

*Institute of Carbon Chemistry, Seoul National University of Education, Seoul 137-742, Korea*

*<sup>\*</sup>Department of Chemistry, Dankook University, Seoul 140-714, Korea*

*<sup>\*\*</sup>Department of Chemistry, Hanseo University, Chungnam 352-820, Korea*

(Received Oct. 9, 1995)

**요약 :** 가온 가압법에 의하여 합성된 Li-EaGICs, Li-EGICs를 자발적으로 분해시켜서 이들의 deintercalation 과정에 대하여 X-선 회절분석, 열분해분석 및 전기비저항값을 측정하여 이들 결과에 대하여 토론하였다. Intercalation에 대한 X-선 회절분석 결과에 의하면, Li-EaGICs와 Li-EGICs는 1 stage가 완전하게 형성되지 않았고, 주로 저차 stage가 형성되었다. 또한 deintercalation 결과에 의하면, 4주 이후에는 deintercalation이 멈추었으며 Li-EGDICs는 Li-EaGDICs보다 층간 잔유 금속을 많이 가지고 있음을 알 수 있다. 열분해분석 결과에 의하면 두 가지 하합물 모두 강한 발열반응을 수반하였으며, 또한 400°C 이상에서는 반응이 수반되지 않는 것으로 보아 intercalants들이 완전히 deintercalation되었음을 알 수 있다. 전기 비저항 측정 결과에 의하면 Li-EGDICs는 상대적으로 낮은 비저항값을 가지고 있었으며, Li-EaGDICs는 이상적인 비저항 곡선을 나타내었다. 이들 결과로부터 Li-EaGICs가 Li-EGICs보다 2차 전지의 양극재료로서 더 좋은 성질을 가지고 있음을 알 수 있다.

**Abstract :** We have discussed on the deintercalation process of Li-EaGICs and Li-EGICs synthesized under pressure and temperature by spontaneous oxidation reaction of those compounds based on the results of X-ray diffraction, thermal analysis and electrical specific resistivity analysis. According to the results of the X-ray analysis for the intercalation process, we have found that the stage 1 for Li-EaGICs and Li-EGICs were not completely formed, but their lower stages were formed mainly. And from this results of the deintercalation process, we have found that the deintercalation process did not occur any more after 4 weeks, and the Li-EGDICs have more residual lithium metals than Li-EaGDICs between the graphite interlayers. According to the thermal decomposition analy-

sis, Li-two compounds had included very hard exothermic reaction. And we have found that these compounds did not occurred deintercalation reaction above 400°C. According to the results of the electrical specific resistivity measurements, Li-EGDICs have relatively lower electrical specific resistivity than Li-EaGDICs, and Li-EaGDICs showed a formation of the ideal curve. From these results, we can suggest that Li-EaGDICs have a better properties as an anode material of secondary battery than Li-EGICs

**Key words :** Earth Graphite, Exfoliated Graphite, Intercalation Compounds, Lithium, Deintercalation, X-ray Diffraction, Thermal Analysis, Exothermic reaction, Specific resistivity.

## 1. 서론

층상구조를 가진 탄소재에 금속리튬을 삽입시켜 생성된 리튬-탄소층간화합물은 2차 전지의 양극으로 상당한 관심을 모으고 있다.<sup>1</sup> 양극으로서 이들 화합물들은 전기적인 작용에 의해 충방전의 가역성이 전지 메카니즘에 있어서의 중요한 요소로서 작용한다. 이 때 양극의 역할은 충전시 전자를 방출한 금속이온을 많이 수용해야 하며 방전시 탄소재의 층상구조에 영향을 주지 않고 금속의 잔유량이 최소한의 값을 가져야 한다. 탄소재료들은 최초의 생성조건이나 열처리 온도와 같은 생성조건에 따라 층상구조가 다양하게 나타나며 이들에 따라 층간화합물의 특성이 결정지어진다. 이러한 과정은 리튬-층간화합물의 intercalation과 deintercalation 작용에 의하여 설명되어진다. 그러나 지금까지 많은 연구가 진행되어졌지만, intercalation-deintercalation을 위한 적합한 탄소 재료에 대하여 명확한 결론을 내리지 못하고 있다.<sup>2-4</sup> 리튬금속을 탄소재에 화학적인 가온 가압법에 의하여 intercalation시켰으며, 일정 시간 동안 공기를 순환시켜서 합성되어진 화합물에 존재하는 리튬 금속이온을 deintercalation시켰다.

본 연구에서는 이들 과정에 있어서 X-선 회절법에 의하여 구조변이를 살펴보았으며 이들 결과와 관련하여 열적 안정성 및 전기적 성질에 대하여 토론하였다.

## 2. 실험

### 2. 1. 시료

본 연구에 사용된 흑연은 국내의 경북 상주지역에서 생산되는 토상흑연(Earth Graphite, 상품명: KYERIM)을 정제과정을 거치지 않고 사용하였다. 따

라서 순도면에서 불순물이 어느 정도 섞여 있음이 X-선 회절결과 나타났다.

또한 팽창흑연(Exfoliated graphite)은 국내에서 생산된 인상흑연을 화학적·물리적인 처리 과정을 거쳐서 450°C 이상의 온도에서 팽창화시킨 후에 원료로 사용하였다. 따라서 팽창흑연은 원래의 인상흑연과는 전혀 다른 상태의 구조(X-선 회절결과에서 제시)와 성질을 가짐을 전제한다.

### 2. 2. 제법

리튬-탄소 층간화합물(Li-Carbon Intercalation Compounds, Li-CICs)의 합성은 가온 가압법을 사용하였다. 금속리튬의 함유량을 30wt% 정도로 하여 그때의 Li-CICs를 합성하였다. 합성시의 온도는 200~220°C 사이의 범위에서 하였으며, 반응은 약 350~400kg/cm<sup>2</sup>의 압력하에서 18~20시간 동안 유지시키면서 반응시켰다. 층간화합물의 제법에 관한 상세한 내용을<sup>5</sup> 이미 소개한 바 있다.

### 2. 3. 화합물의 deintercalation

Li-CICs의 공기 중에서의 반응성을 알아보기 위하여 이들 화합물을 최소한의 크기(50mesh)로 작게 만들었다. 이들 화합물은 수소 뿐만 아니라 산소와의 반응성이 좋기 때문에 공기 중에서 자발적으로 반응하며, 이 때의 반응된 리튬-탄소 deintercalation 화합물(Li-Carbon Deintercalation Compounds, Li-CDICs)을 일정량 채취하여 특성화에 이용하였다. 이들의 특성화는 탄소물질의 구조에 따라 변이과정으로서 다르게 나타나고 있다. 이들 구조변이는 화합물의 특성을 결정짓는 데 중요한 요소로서 작용하고 있다.

2. 4. 분석 및 측정

대부분의 흑연 층간화합물이 deintercalation되는 과정은 intercalation되는 과정보다 많은 회절선을 수반한다. 흑연층간에 금속 리튬이 deintercalation시에 있어서 이들 Li-CDICs의 상태와 구조 변화를 알아보기 위하여 Debye-Scherrer 카메라를 이용하여 X-선 회절 분석을 하였다. 이 때의 X-선 회절 측정은 Rich. Seifert & Co(ISO-DEBYEFLEX 3000) 제품의 X-선 발생 generator를 사용하였으며, Cu K $\alpha$ 를 조사선 (incident beam)으로 측정하였다. 직경이 0.3mm $\Phi$ 의 모세관에 시료를 최대한의 고밀도로 충전하여 이중회절선이 나오지 않도록 하였다. 준비된 시료는 45kV, 40mA에서 7~8시간 조사하여 결과를 얻었으며, 얻어

Table 1. The X-ray Analysis of Li-Earth Graphite Intercalation Compounds.

(a) Pristine Earth Graphite.

d (Å)	(hkl)	Intensity
3.3452	002	V.S
2.5655	G	M
2.1265	100	M
1.6819	004	S
1.5019	103	M
1.2312	110	S
1.1581	112	W

(b) Li-Earth Graphite Intercalation Compounds.

d (Å)	(hkl)	Intensity
9.9221	6s 002	V.W
4.4479	4s 003	W
3.8819	6s 005	W
3.6988	1s 001	S
3.5194	2s 002	V.S
3.3601	G 002	S
3.1768	6s 007	W
2.5641	G	W
1.9962	6s 0010	S
1.8616	6s 0011	V.W
1.8247	1s 002	V.W
1.7627	2s 004	V.W
1.4985	G 103	V.W
1.2368	G 110	D.W

(c) Li-Earth Graphite Deintercalation Compounds after a week.

d (Å)	(hkl)	Intensity
4.3742	4s 003	M
3.8954	6s 005	W
3.5126	2s 002	W
3.3613	G 002	V.S
2.7523	4s 005	S
2.5612	G	W
2.5089	5s 007	W
2.1277	G 100	M
2.0299	6s 0010	M
1.7713	2s 004	W
1.6789	G 004	W
1.6463	G 103	V.W
1.4933	G 103	W
1.2302	G 110	M

(d) Li-Earth Graphite Deintercalation Compounds after 2 weeks.

d (Å)	(hkl)	Intensity
4.3614	4s 003	M
3.0330	7s 008	V.S
2.7589	4s 005	S
2.5140	5s 007	M
2.1236	G 100	W
2.0321	6s 0010	D.V.W
1.7772	2s 004	M
1.6846	7s 0014	W
1.6452	G 004	W
1.4929	G 103	W
1.2321	G 110	W

(e) Li-Earth Graphite Deintercalation Compounds after 3 weeks.

d (Å)	(hkl)	Intensity
4.0279	7s 006	M
3.3589	G 002	V.S
2.7490	4s 005	S
2.6616	7s 009	M
2.5099	5s 007	M
2.1278	G 100	V.W
1.7744	2s 004	W
1.6782	7s 0014	W

1.6466	G 004	W
1.4954	G 103	W
1.2318	G 110	W

(f) Li-Earth Graphite Deintercalation Compounds after 4 weeks.

d(Å)	(hkl)	Intensity
4.1660	6s 005	M
3.3666	G 002	V.S
2.9706	7s 008	M
2.8195	5s 006	M
2.6727	7s 009	S
2.4368	7s 0010	S
1.7467	3s 006	W
1.6796	7s 0014	W
1.2313	G 110	M

(g) Li-Earth Graphite Deintercalation Compounds after 4 weeks.

d(Å)	(hkl)	Intensity
4.1525	6s 005	M
3.3666	G 002	V.S
2.9752	7s 008	M
2.8184	5s 006	M
2.6727	7s 009	S
2.4368	7s 0010	S
1.7471	3s 006	W
1.6811	7s 0014	W
1.2307	G 110	M

\* 1s : stage 1, 2s : stage 2, 3s : stage 3  
4s : stage 4, 5s : stage 5, 6s : stage 6, 7s : stage 7,  
G : graphite

\*\* V.S : Very Strong, S : Strong, M : Middle  
W : Weak, V.W : Very Weak, D.W : Diffused  
Weak.

Table 2. The X-ray Analysis of Li-Exfoliated Graphite Intercalation Compounds.

(a) Pristine Exfoliated Graphite.

d(Å)	(hkl)	Intensity
3.3529	002	V.S
2.1339	100	V.W
2.0341	101	W
1.6806	004	S

1.2294	110	M
1.1553	112	M

(b) Li-Exfoliated Graphite Intercalation Compounds.

d(Å)	(hkl)	Intensity
4.9239	6s 004	D.W
4.4216	5s 004	V.W
3.8794	7s 006	V.W
3.3619	G 002	V.S
3.1735	7s 008	V.W
2.4857	5s 007	M
2.1389	G 100	S
2.0367	G 101	S
1.8233	1s 002	W
1.6932	G 004	W
1.4333	5s 0012	W
1.2331	G 110	S

(c) Li-Exfoliated Graphite Deintercalation Compounds after a week.

d(Å)	(hkl)	Intensity
4.3540	5s 004	S
3.3533	G 002	S
2.7564	4s 005	V.S
2.5509	6s 008	S
1.8553	6s 0011	M
1.7719	2s 004	S
1.6424	G 004	S
1.3907	6s 0015	S
1.2633	6s 0016	M

(d) Li-Exfoliated Graphite Deintercalation Compounds after 2 weeks.

d(Å)	(hkl)	Intensity
4.3540	5s 004	M
4.1718	6s 005	W
3.3533	G 002	V.S
2.9752	7s 008	M
2.7477	4s 005	S
2.6786	3s 004	M
2.5119	6s 008	M
2.4298	5s 007	M
2.1329	G 100	W
2.0341	G 101	M

1.7742	2s 004	M
1.7468	3s 006	W
1.6786	G 004	M
1.6440	7s 009	M
1.4934	3s 007	M
1.2310	G 110	M
1.1617	G 112	M

3.3707	G 002	V.S
2.9636	7s 008	M
2.9322	6s 007	W
2.8207	5s 006	M
2.7465	4s 005	W
2.6654	3s 004	S
2.4295	5s 007	S
1.7462	3s 006	M
1.2377	G 110	M
1.1572	G 112	W

(e) Li-Exfoliated Graphite Deintercalation Compounds after 3 weeks.

d(Å)	(hkl)	Intensity
4.3540	5s 004	V.W
4.1526	6s 005	M
3.3595	G 002	V.S
2.9670	7s 008	M
2.9346	6s 007	V.W
2.8207	5s 006	M
2.7477	4s 005	W
2.6658	3s 004	S
2.4295	5s 007	S
1.7464	3s 006	M
1.2382	G 110	M
1.1573	G 112	W

\* 1s : stage 1, 2s : stage 2, 3s : stage 3  
4s : stage 4, 5s : stage 5, 6s : stage 6, 7s : stage 7,  
G : graphite  
\*\* V.S : Very Strong, S : Strong, M : Middle  
W : Weak, V.W : Very Weak, D.W : Diffused  
Weak.

(f) Li-Exfoliated Graphite Deintercalation Compounds after 4 weeks.

d(Å)	(hkl)	Intensity
4.3540	5s 004	V.W
4.1564	6s 005	M
3.3620	G 002	V.S
2.9674	7s 008	M
2.9341	6s 007	W
2.8199	5s 006	M
2.7465	4s 005	W
2.6666	3s 004	S
2.4304	5s 007	S
1.7462	3s 006	M
1.2313	G 110	M
1.1573	G 112	W

(g) Li-Exfoliated Graphite Deintercalation Compounds after 5 weeks.

d(Å)	(hkl)	Intensity
4.3572	5s 004	V.W
4.1554	6s 005	M

진 회절 필름은 회절 필름 분석기를 통하여 해석하였다. Li-CDICs의 경우 intercalation시에 회절선이 비교적 많고 판독이 용이하지 않기 때문에 Debye-Scherrer법을 사용하여 분석하였다. X-선 회절 분석결과는 Table 1과 Table 2에 각각 나타내었다.

리튬-탄소 층간화합물의 열적 안정성을 알아보기 위하여 DSC(Differential Scanning Calorimeter, NETZSCH)를 사용하였다. 표준물질은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하였으며, 사용 용기는 Pt 도가니를 사용하여 측정에 임하였고, 온도는 상온에서부터 1400℃까지의 범위에서 측정하였다. 온도 변이에 따라 나타난 각 화합물의 엔탈피는 컴퓨터에 프로그램된 소프트웨어에 의거하여 계산되었다.

전기비저항의 측정은 2점법에 의거하여 이루어졌으며, 측정 기기는 Keithly 617 electrometer를 사용하였으며, 이 기기에 YOKOGAWA 2555 모델의 전류 전압 조절기를 부착하여 측정에 사용하였다. 전기비저항은 다음 식에 의거하여 계산되었다.<sup>6</sup> 측정에 임하기 전에 분말형의 화합물을 직사각 시편으로 만들어서 이들 시료에 대하여 S, l 및 Ω을 각각 측정하여 ρ를 계산하였다.

$$\rho = \frac{\Omega S}{l}$$

ρ : 전기비저항(Ωcm)

- $\Omega$  : 전기저항
- S : 시료의 단면적( $\text{cm}^2$ )
- l : 단자간의 거리(cm)

3. 결과 및 토론

흑연은 일반적으로 인상흑연과 토상흑연으로 크게 두 종류로 나눌 수 있다. 인상흑연을 화학적 및 물리적 처리에 의거하여 생성된 것이 팽창흑연이다. 이들 흑연에 리튬이 intercalation될 때 탄소재의 구조에 따라 그 정도가 달라진다고 할 수 있다. 구조적으로 볼 때 토상흑연은 Rhombohedral 구조를 가지므로 Hexagonal 구조의 인상흑연보다 지향성이 좋지 못하다고 말할 수 있다. 이들의 구조는 Fig. 1에 나타내었다. 본 연구에서 Table 1과 Table 2에는 주요한 회절선 변화도의 상세한 결과를 나타내었다. 팽창흑연은 물리적·화학적 처리에 의하여 제조되었기 때문에 구조가 Table 2의 처리 전의 흑연 (a)와 (b)에서 비교하여 보인 바와 같

이 일부 구조가 파괴되었다. Table 1의 (a)의 X-선 회절 결과에서 볼 수 있는 바와 같이 토상흑연 역시 지향성이 좋지 않기 때문에 뚜렷한 회절선을 나타내지 않고 있다. 이들 각각의 흑연에 intercalation시켰을 때 원래 탄소재의 구조에 따라 화합물 형성에 상당한 영향을 주고 있음을 알 수 있다. 문헌에 소개한 바와 같이<sup>5</sup> 리튬 층간화합물의 농도는 stage로 표시하고 있다.

리튬-토상흑연 층간화합물(Li-Earth Graphite Intercalation Compounds, Li-EaGICs)의 경우 1 stage와 2 stage가 주요 강한 회절선으로 나타나 보이고 있지만 이들 사이에 고차 stage가 약하게 나타나고 있으며 여기에 주요한 흑연의 회절선도 관찰되고 있다 (Table 1(b)). 한편, 리튬-팽창흑연 층간화합물(Li-Exfoliated Graphite Intercalation Compounds, Li-EGICs)의 경우 저차 stage는 거의 나타나지 않았으며, 5, 6의 고차 stage와 원래 흑연의 회절선이 주로 나타나고 있음을 Table 1과 2의 (b)에서 현저한 차이점을 찾아볼 수 있다. 뿐만 아니라 이들 결과로부터 Li-EGICs보다 Li-EaGICs가 잘 형성됨을 알 수 있다. 즉 이들 결과로써 토상흑연의 경우 리튬의 수용량이 팽창흑연보다 크다고 할 수 있다. 이들 결과는 전지의 충전 메카니즘에 직접적인 관련이 있다. 1주 후에 각각의 화합물들은 변화를 보이고 있지만 그다지 많은 변화를 보이고 있지 않다. 그러나 2주 후에는 Li-EaGICs에서는 고차 stage가 강하게 나타났음을 알 수 있다. 그러나 Li-EGICs는 여러 가지 stage가 혼재되어 나타났으며 형성된 화합물이 분해를 일으키고 있는 초기 단계의 특징을 보이고 있다. 즉 지금까지의 결과에서 나타났듯이 Li-EaGICs와 Li-EGICs는 현저한 차이점을 보이고 있다.

Li-EaGICs에 있어서 3주째와 4주째에는 유사한 회절선이 나타났으며 4주 이후에는 회절선의 변화를 나타내지 않고 있다. Li-EGICs의 경우는 3주 후에는 관찰된 회절선이 유사하게 나타났으며 회절선의 변화가 없는 것으로 보아 deintercalation이 멈춘 것을 예상할 수 있다(Table 1의 (e), (f), (g)와 Table 2의 (f), (g)). 그러나 이들 결과에서 리튬의 잔유량을 간접적으로 알 수 있다. Li-EaGICs의 경우 6 stage와 7 stage의 주요한 회절선을 가지는 화합물로서 deintercalation이 멈추었다. 그러나 Li-EGICs는 3, 4, 5 stage와 6, 7 stage가 거의 유사한 형태의 회절선

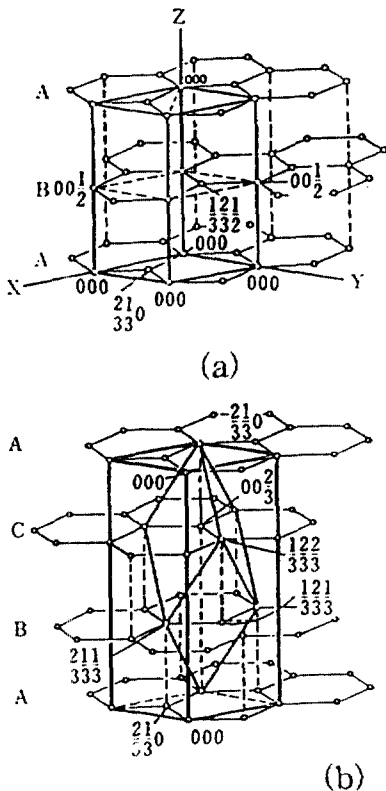


Fig. 1. Structure of Graphites  
(a) Hexagonal (b) Rhombohedral

을 가지는 것으로 보아 EGDICs의 경우 리튬의 잔존량이 EaGDICs보다 많을 것으로 여겨진다. 리튬의 잔존량은 이들 화합물들이 양극으로 사용될 경우 충방전 메커니즘에 상당한 영향을 준다. 가능한 한 양극에 리튬을 음극으로 완전히 전달시켜 주어야 이상적이라고 할 수 있다. 이들 과정에서 산소와 물분자는 리튬이 deintercalation될 때 저해요소로 작용한다. Table 1과 2의 결과에 의하면 구조적으로 유사한 이들 탄소재료들은 deintercalation 과정은 다르게 나타나지만 이들 과정에 대한 반응속도는 유사한 것으로 나타났다. 또한 리튬 잔존량에 따라 형성된 잔유화합물(residue compounds)은 Li-EaGDICs가 Li-EGDICs보다 양극으로서의 가능성을 간접적으로 나타내고 있다. 그러나 일반적으로 Li-EaGDICs는 Li-EGDICs보다 중량면에서 무겁다. 즉 토상흡연의 경우 밀도값이 2.33g/cm<sup>3</sup>인데 비해, 팽창흡연의 경우 1.50g/cm<sup>3</sup>으로 낮은 값을 나타내고 있다. 지금까지 토론된 결과에 의거하면, 구조적인 면에서 완전한 1 stage가 형성되지 않았으며, deintercalation 과정에서 혼재된 stage들을 가지는 것이 특징적으로 나타나고 있다. 본 연구결과에 의하면 Fig. 2에 나타난 deintercalation 모델에 따르고 있는 것으로 예상되어지고 있다. Fig. 1과 비교하여 원래 ABAB... 또는 ABCABC...였던 구조가 AAA... 또는 ABABAB...는 층상구조의 변이를 나타내고 있으며, 이에 따라서 stage도 변하게 되므로 I, II, III...으로 나타내었다.

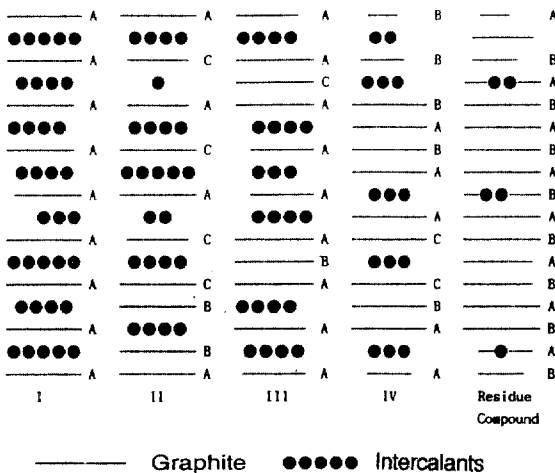


Fig. 2. The schematic diagram of Lithium-Graphite Deintercalation Compound model.

열분해 분석 결과에 의하면 Li-EaGDICs와 Li-EGDICs는 200℃ 이하에서는 비교적 안정한 화합물로 존재함을 알 수 있다. 이들 결과는 Fig. 3과 Fig 4에 각각 나타내었다. 이들 원료들이 전지원료로 선택되었을 경우 외부온도와 200℃ 이하의 범위의 온도 조건에서는 충분히 사용 가능성을 가지고 있음을 제시하여 주고 있다. 이들 결과에 의하면 Fig. 3에 나타난 바와 같이 Li-EaGICs의 경우 200, 280, 400℃ 부근에서 발열반응과 함께 리튬이 deintercalation됨을 알 수 있다. 이 때 이들 반응을 수반한 화합물들에 대한 계산된 엔탈피는 Table 3에 나타내었다. 또한 Li-EGICs는 300, 380℃ 부근에서 발열반응을 보였고 420, 700℃ 부근에서 약간의 흡열반응을 보였다. 이들의 계산된 엔탈피 역시 Table 3에 비교 설명하였다. 이들 결과를 놓고 볼 때 두 가지 화합물은 400℃ 이하이면 대부분의 Li이 deintercalation되는 것으로 나타났다.

이들의 구조적인 특징과 관련하여 각각의 화합물의 deintercalation 과정에 있어서 전기저항에 대하여 고찰하였다. 이들의 측정은 bulky 형태로 측정되었으며, 측정 전에 일정량의 시료를 특정 압력에 의거하여 사

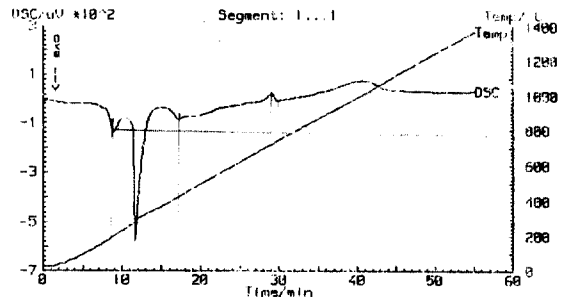


Fig. 3. Thermal analysis of Li-EaGIC by DSC.

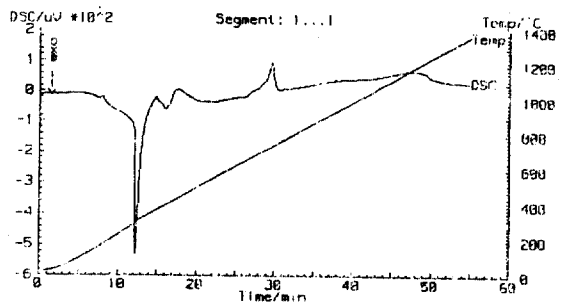


Fig. 4. Thermal analysis of Li-EGIC by DSC.

Table 3. The Calculated Enthalpy Values with Thermal Analysis.

Li-EaGIC		Li-EGIC	
Temperature Range(°C)	Enthalpy(J/g)	Temperature Range(°C)	Enthalpy(J/g)
147.0~240.8	-88.98	170.8~368.4	-206.64
240.8~368.6	-130.80	368.4~417.9	-5.56
368.6~560.8	-391.05	417.9~492.1	7.479
		672.7~747.3	8.285

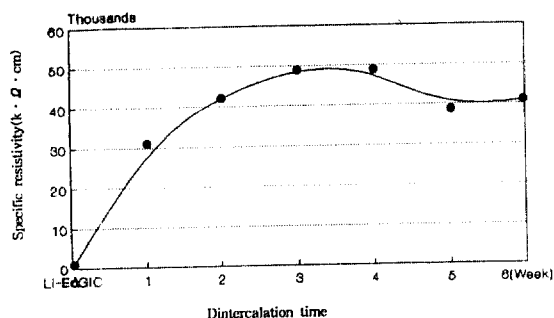


Fig. 5. Specific resistivity of Li-EaGIC and Li-EaGDICs.

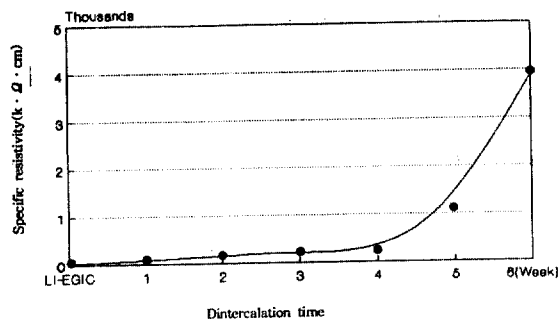


Fig. 6. Specific resistivity of Li-EGIC and Li-EGDICs.

각시편으로 준비한 후에 측정되었다. 이들의 결과는 Fig. 5, 6에 각각 나타내었다. 이들의 결과에서 나타났듯이 각각의 화합물은 현저한 차이점을 보이고 있다. 전기 비저항은 탄소재의 층 사이에 존재하는 리튬이온의 양과 밀접한 관련이 있다. 리튬의 잔존량이 많은 경우에 전기 비저항값은 작아지며, 그 이후에는 점차 증가하는 것으로 되었다. Ubbelohde<sup>7</sup>에 의하면 intercalation 과정에서 1, 2 stage의 경우보다 3, 4 stage의 경

우가 전도성이 좋아지다가 그 이상의 stage에서는 다시 떨어지기 시작하여 그 값이 거의 일정한 형태를 유지한다고 보고하고 있다. 한편, 壽榮松宏仁<sup>8</sup>은 이들 현상에 대한 이유를 격자에너지와 이온화열로 설명하고 있다. 본 연구 결과에 의하면 Li-EaGDICs의 경우 초기에는 비저항값이 상당히 작게 나타났으나 점차 4주까지는 증가하는 경향성을 보이고 있으며, 그 이후에는 감소함을 보이고 있다. 이와 같은 전이점은 X-선 회절 결과에 의하면 deintercalation이 멈추는 시기로 구조변이와 전기 비저항값의 형성과 일관성을 보이고 있다. 그러나 Li-EGDICs의 경우는 4주까지는 유사한 전기 비저항값을 보이고 있다. 5주부터는 이들 값이 점차 증가하는 값을 보이고 있다. 상대적으로 전기 비저항값을 Li-EaGDICs와 Li-EGDICs를 비교해 볼 때 Li-EGDICs의 비저항값이 상당히 낮게 나타났다. 그러나 두 가지 Li-탄소재 화합물의 경우 deintercalation에 따른 비저항값의 변화는 전혀 다른 양상의 곡선을 나타내고 있다. 전술한 바와 같이 일반적인 경향성은 Li-EaGDICs와 같은 형태를 가진다. X-선 회절법에 의한 구조변이와 전기 비저항과 관련시켜 이들 결과를 해석해 볼 때 Li-EaGDICs의 경우 특정량의 리튬이 정기적으로 deintercalation됨을 알 수 있다. 그러나 Li-EGDICs의 경우 초기에는 deintercalation이 잘 이루어지지 않고 4주 이후에 많은 양의 리튬이 팽창후연층 사이에서 급격히 빠져 나갔음을 예측할 수 있다. 그러나 stage 변이에는 많은 영향을 주지 않았다. 따라서 이들 두 가지 결과에 의하면 Li-EaGDICs와 Li-EGDICs를 비교해 볼 때 전지의 양극재료로서는 Li-EaGICs쪽이 좋은 성질을 가지고 있음을 알 수 있다.



#### 4. 결론

가온 가압법에 의거하여 합성된 Li-EaGICs와 Li-EGICs를 자발적으로 분해시켜서 이들의 deintercalation 과정에 대하여 X-선 회절 분석 및 전기 비저항값을 측정하여 이들 결과에 대하여 토론하였다. X-선 회절 분석 결과에 의하면, Li-EaGICs와 Li-EGICs는 완전한 1 stage를 얻을 수 없었지만, 저차 stage가 주로 형성되었다. 또한 deintercalation 결과에 의하면, 4주 이후에는 deintercalation이 멈추었으며 Li-EGDICs는 Li-EaGDICs보다 잔유 금속을 많이 가지고 있음을 알 수 있다. 열분석 결과에 의하면 두 가지 화합물은 강한 발열반응을 수반하고 있으며, 또한 400°C 이상에서는 반응이 수반되지 않으므로, deintercalation 반응이 종결된 것으로 따라서 예상되어진다. 전기 비저항 측정 결과에 의하면 Li-EaGDICs는 상대적으로 낮은 비저항값을 가지고 있었으며, Li-EaGDICs는 이상적인 비저항 곡선을 나타내었다. 이들 결과에 의하여 리튬을 삽입시킨 EaGICs

와 EGICs를 비교해 보면, Li-EaGICs는 2차 전지의 양극재료로서 좋은 성질을 가지고 있음을 알 수 있다.

#### 참고문헌

1. B. M. Barneff, E. Dowgiallo, G. Halpert, Y. Matsuda, Z. Takehara, "Battery and energy technology divisions", Proceeding Vol. 93-23, The Electrochemical Society, Inc.,(1993).
2. X. K. Feng, Y. K. Chang, H. Y. Zhang, Seventh International Meeting on Lithium Batteries, p. 217, Boston, U. S. A. (1994).
3. B. Scorosati, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2776(1992).
4. G. E. Blongaen, E. C. Lewis, 22nd. Biennial Conf. on Carbon. p. 823, San Diego, U. S. A.(1995).
5. 오원춘, 백대진, 고영신, *분석과학회지*, **8**(2), 131 (1995).
6. 일본 표준공업규격 JIS R7202(1979).
7. Ubbelhode, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, **327**, 289(1972).
8. 壽榮松宏仁, *炭素*, **109**, 53(1982).