

Intercalant 함량 변화에 따라 합성된 Li-AGICs의 화학적 분석에 관한 연구

오원춘[†] · 심상균

[†]서울교육대학교 탄소화학연구소

단국대학교 화학과

(1997. 2. 26. 접수)

A study on the chemical analysis of synthesized Li-AGICs with changes of intercalant contents

Won-Chun Oh[†], Sang-Kyun Shim

[†]Institute of Carbon Chemistry, Seoul National University of Education, Seoul 137-742, Korea

Department of Chemistry, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea

(Received Feb. 26, 1997)

요약: 2차 전지의 양극(anode)으로 사용되는 Li-AGICs를 혼합가압법에 의하여 Li의 함유량에 따라 합성하였다. 이들 합성된 화합물을 X-선회절법, UV/VIS 분광학적 분석법 및 DSC 열분석법을 이용하여 특성화하였다. X-선회절분석 결과에 의하면 리튬의 함유량이 증가함에 따라 낮은 stage가 관찰되었으나, 각각의 화합물들은 혼재된 stage를 가지고 있음이 나타났다. Li_{30wt%}-AGIC의 경우 지배적으로 1 stage의 구조가 나타났지만 순수한 1 stage의 화합물은 얻을 수가 없었는데, 이것은 인조 흑연의 구조적 특성 때문으로 예상할 수 있다. UV/VIS 분광학적 특성에 의하면 Li-AGIC의 흡수 spectra가 활성적으로 나타나지는 않았지만, Li_{30wt%}-AGIC의 경우 뚜렷한 R(%)_{min}의 형성과 함께 특징적인 흡수영역을 나타내고 있다. DSC에 의한 열역학적 결과로부터 화합물에 대하여 엔탈피의 변화량(ΔH)과 엔트로피의 변화량(ΔS)을 구하였다. 이들로부터 Li-AGIC의 발열반응과 흡열반응의 결과들은 인조 흑연 사이에 존재하던 리튬이 열에 의해 deintercalation이 일어날 때의 열적 안정성과 관련이 있음을 알 수 있다. 또한 열적 변화가 일어나는 동안 Li_{30wt%}-AGIC의 구조 변화에 대하여 토론하였다.

Abstract: Li-AGICs as a anode of secondary battery were synthesized by high-pressure method as a function of the Li-contents. The characteristics of these prepared compounds were determined from the studies with X-ray diffraction method, UV/VIS spectrophotometric and differential scanning calorimeter(DSC) analysis. From the results of X-ray diffraction, it was found that the lower stage intercalation compounds were formed with increase of Li-contents. The mixed stages in these compounds were also observed. In the case of the Li_{30wt%}-AGIC, the compounds in the stage 1 structure were formed predominantly, but the structure of only pure stage 1 for structural defect of artificial graphite is not observed. According to UV/VIS spectrophotometric analysis, Li_{30wt%}-AGIC shows distinguishable energy state spectrum with the position of R(%)_{min} values, but the characteristic spectra of almost all Li-AGICs are not observed. The enthalpy and entropy changes of the compounds can be obtained from the differential scanning calorimetric analysis results. From the results, it was found that exothermic

and endothermic reactions of Li-AGICs are related to thermal stability of lithium between artificial graphite layers.

Key words : Intercalation compounds, Intercalant, Stage, Deintercalation, Thermal stability, Artificial graphite.

1. 서론

2차 전지의 양극(anode)으로 리튬-층간 화합물의 이용에 대한 가능성이 제안되어 있다.¹ 리튬-층간 화합물을 사용하여 만들어진 리튬 2차 전지의 특성을 지닌 최적 조건의 화학적인 리튬과 흑연 층간 화합물을 구성함으로써 충방전시에 발생하는 문제를 해결할 수 있을 것으로 예견하고 있다. 양극(anode)으로서 이들 화합물들은 전기적인 작용에 의해 충방전의 가역성이 전지 메카니즘에 있어서의 중요한 요소로서 작용한다. 이때 양극(anode)의 역할은 충전시 전자를 방출한 금속 이온을 많이 수용해야 하며, 방전시 탄소재의 층상 구조에 영향을 주지 않고 금속의 잔류량이 최소한의 값을 가져야 한다. 탄소 재료들은 최초의 생성 조건이나 열처리 온도와 같은 생성 조건에 따라 층상 구조가 다양하게 나타나며, 이들에 따라 층간 화합물의 특성이 결정지어진다. 이러한 과정은 리튬-층간 화합물의 intercalation과 deintercalation 작용에 의하여 설명되어진다.

X. K. Feng 등은 열분해 탄소와 MCMB(Mesophase Pitch-based Carbon Microbeads)를 사용하여 층간 화합물의 전기적 특성에 대하여 연구한 바 있다.² 양극(anode)으로서 이들 화합물들은 전기적인 작용에 의해 충방전의 가역성이 전지 메카니즘에 있어서의 중요한 요소로서 작용한다. 여러 가지 탄소 재료들은 층상 구조를 가지기 때문에 금속 원소가 층간에 들어가서 새로운 성질의 화합물을 형성한다. 이러한 현상은 금속 원소의 intercalation과 deintercalation 작용이 설명되어지며, 이 때 전자의 이동이 일어난다. 그러나 지금까지 연구된 바에 의하면 적합한 탄소 재료가 무엇인지에 대해 의문점을 가지고 있으며 또한 이들에 대해 많은 문제점을 제기하고 있다.²⁻⁶

이들의 화학적인 구성은 Li_xC_6 으로 예상되며, 층간 삽입된 리튬의 양에 따라 x 값이 변화하게 되며, 이들은 전지의 충방전에 상당한 영향을 미칠 것으로 예상된

다. 새로운 합성법에 의하여 합성된 이들 화합물은 많은 회절선의 수를 나타내며, 이들을 구별하기가 어렵다는 점에서 이들의 확인은 X-선 회절분석(Debye-Scherrer법)에 의해 확인하였다. 따라서 본 연구에서는 인조 흑연에 리튬을 함유량에 따라 반응시켜 Li-Artificial Graphite Intercalation Compound (AGIC)이 합성되는 정도를 X-선 회절법에 의하여 확인하였으며, 또한 인조 흑연층 사이에 존재하는 리튬의 양을 UV/VIS 분광기에 의해 확인하였다. 이들 화합물들을 DSC에 의해 열분해시켜 열역학적인 반응을 확인하였고 열적 변이가 일어나는 동안 $\text{Li}_{30\text{wt}\%}$ -AGIC의 구조 변이와 deintercalation 현상에 대하여 토론하였다.

2. 실험

2.1. 시료

본 실험에서 사용된 시료는 호스트 물질로 흑연화가 비교적 잘 이루어진 석유계 코크스를 열처리하여 얻은 인조 흑연을 사용하여 리튬-인조 흑연 층간 화합물(Li-AGICs)을 합성하였다. 이 때의 인조 흑연은 2300°C 이상에서 수 시간 동안 열처리하여 얻었으며 400 mesh 이하의 미세 분말을 사용하였다. 삽입 물질은 금속 리튬(Strem Chemicals, Inc., U.S.A.)을 사용하였으며, 이들의 반응은 진공 중에서 수행하였다.

2.2. 제법

Li-AGICs는 가압 혼합법에 의해 합성되었다. 특정량의 흑연에 반응시키고자 하는 금속 리튬의 함량을 10, 20, 30%씩 각각 변화시켜 주면서 그 때마다의 Li-AGICs를 합성하였으며, 이들 과정은 각 화합물에 stage를 제어하기 위한 조건이기도 하다. 합성시의 온도는 210~230°C 사이의 범위에서 하였으며, 반응은 약 300~350kg/cm²의 압력하에서 18~20시간 동안 유지시키면서 반응시켰다.

2.3. 분석 및 측정

층간에 금속 리튬이 intercalation시에 있어서 Li-AGICs의 상태와 구조 변화를 알아보기 위해 Debye-Scherrer 카메라를 이용하여 X-선 회절분석을 하였다. 이 때의 X-선회절 측정은 Rich. Seifert & Co(ISO-DEBYEFLEX 3000) 제품의 X-선 발생 generator를 사용하였으며, Cu K α 를 조사선(incident beam)으로 측정하였다. 직경이 0.5mm Φ 의 모세관에 시료를 최대한의 고밀도로 충전하여 이중 회절선이 나오지 않도록 하였다. 준비된 시료는 45kV, 40mA에서 약 9시간 정도 조사하여 결과를 얻었으며, 얻어진 회절 필름은 회절 필름 분석기를 통하여 해석하였다. Li-AGICs의 경우 intercalation시에 회절선이 비교적 많고 판독이 용이하지 않기 때문에 Debye-Scherrer법을 사용하여 분석하였다. X-선 회절 분석결과는 Fig. 1에 나타내었다.

Li-AGICs의 전자 에너지 상태를 알아보기 위해 광분산반사장치(Diffuse Reflectance Accessory)를 부착시킨 PU 8700 Series(UNICAM, P8710/01, FALCAN-SCAN)의 UV/VIS 분광기를 사용하였다. 각각의 함량에서 얻어진 Li-AGICs는 석영 cell 속에 넣어서 반사율(Reflectance(R(%)))값을 측정하였으며, 측정 전 순백의 표준 BaSO $_4$ 를 사용하여 baselining를 하여 기기를 표준상태로 보정하여 주었다. 이 때의

측정 범위는 900~200nm 사이에서 측정하였다.

리튬-탄소 층간 화합물의 열적 안정성을 알아보기 위해 DSC(Differential Scanning Calorimeter, NETZSCH)를 사용하였다. 표준 물질은 Al $_2$ O $_3$ 를 사용하였으며, 사용 용기는 Pt 도가니를 사용하여 측정에 임하였고, 온도는 상온에서부터 1400 $^{\circ}$ C까지의 범위에서 측정하였다. 온도 변화에 따라 나타난 각 화합물의 엔탈피 변화량(ΔH)은 컴퓨터에 프로그램된 소프트웨어에 의거하여 계산되었다.

3. 결과 및 고찰

합성된 Li-CIC(carbon intercalation compound)의 구조를 결정하는 데 있어서 가장 널리 이용되는 방법 중의 하나가 X-선 회절법이다. 탄소 재료들은 형성 과정에서 압력이나 온도에 따라 이들의 결정 구조가 다르게 형성되고 있다. 이들 결정도에 따라 회전 결정법에 의해(hkl) 반사가 측정된다. 합성된 Li-CIC의 가장 손쉬운 방법은 색깔에 의한 구별법으로, 이들은 합성 과정에서 청색에서 금색 광택을 가지는 핑크색이 되고, 이들 반응을 속행시키면 황색의 순수한 화합물이 형성된다. 그러나 이러한 색깔 구별법으로는 정량적으로 표현될 수 없으므로, stage의 정의에 의해서만이 층간에 삽입된 intercalant의 양적 관계를 나타낸다.

Li $_{ywt\%}$ -AGICs

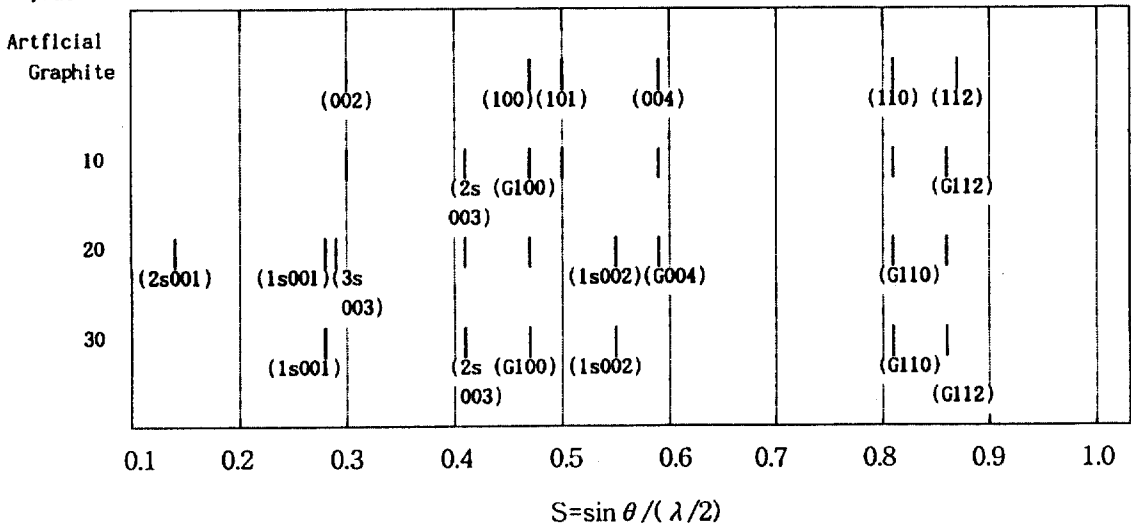
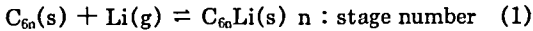


Fig. 1. Development of (hkl) reflections for the Li-artificial graphite intercalation compounds.

* 1s : stage 1, 2s : 2, 3s : stage 3, G : graphite, (y=10, 20, 30)

층상의 흑연에 리튬이 들어갔을 경우 통계적으로 하나의 흑연층에 하나의 리튬층이 들어가 존재한다고 했을 경우에 1 stage, 두 개의 흑연층에 하나의 리튬층이 존재한다고 했을 경우에 2 stage, 세 개의 흑연층에 하나의 리튬층이 존재한다고 했을 경우에 3 stage로 각각 나타낸다. Stage가 커질수록 리튬의 농도는 적어지며 stage가 작아질수록 intercalation이 잘 이루어졌다 고 할 수 있다.

연구된 보고서에 의하면^{7a} 삽입 물질이 탄소 층간에 들어갈 때 처음부터 1 stage의 탄소 층간 화합물을 형성하기는 어렵고 Daumas-Herold model⁹에 의거하여 통계적으로 들어가서 낮은 stage가 형성된다고 보고된 바가 있다. 한편, D. D. L. Chung 등¹⁰에 의하면 탄소층의 가장자리에서 규칙적으로 들어가서 최종적으로 순수한 1 stage가 형성된다고 보고하고 있다. 그러나 H. P. Boehm¹¹ 등에 의하면 이들 층간 화합물이 형성될 때 위의 두 가지 모델이 동시에 적용되어 삽입 조건에 따라서 순수한 stage를 얻을 수 있다고 보고하고 있다. 리튬-탄소 층간 화합물은 다음과 같은 과정을 거쳐서 형성된다.

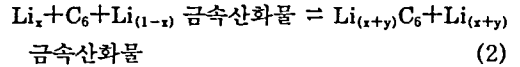


이상적인 stage 형성은 탄소층 속에 리튬이 어느 정도 들어 있는가에 따라서 결정된다. 흑연의 경우에 c축 길이가 3.35Å인데, 리튬이 들어가면 계산값에 나타난 바와 같이 3.71Å으로 팽창하게 되며, 흑연층 사이에 들어간 리튬의 양에 따라 각각의 stage가 형성된다.

본 연구에 의하면 Li_{10wt%}-AGIC의 경우 주로 원래 인조 흑연의 회절선이 나타났으며, 2 stage의 화합물이 혼재되어 있음을 확인하였다. 그러나 Li_{20wt%}-AGIC의 경우, 1 stage, 2 stage, 3 stage가 혼재되어 나타났으며, 더 많은 낮은 stage가 형성된 것으로 보아 리튬의 함유량 증가에 따른 stage의 이동을 볼 수 있다. Li_{30wt%}-AGIC의 경우, 1 stage가 주요한 회절선으로 강하게 나타났으며, 2 stage의 (003) 회절선이 약하게 나타났다. 이러한 사실로 보아 거의 1 stage에 가까운 화합물을 형성하고 있으나 인조 흑연의 구조적인 결함 때문에 완전한 1 stage 형성의 미약성을 보이고 있다. 이들 결과는 Fig. 1에서 살펴볼 수 있다.

흑연 층간에서의 리튬의 층방전작용에 의해 전자가

발생하고 이들 과정은 고밀도의 에너지를 발생시킨다고 보고된 바 있다.¹¹ 그러나 전지의 양극(anode)에 사용되는 리튬-흑연 층간 화합물은 전지의 미묘한 특성 때문에 그들의 화학적인 구성에 대하여 많은 연구를 필요로 한다. 리튬-탄소 층간 화합물과 리튬 금속 산화물과의 층방전 메카니즘은 다음과 같이 이루어진다.



제시된 바와 같이 양극(anode)의 화학적인 구성은 Li_xC₆으로 예상되며, 층간 삽입된 리튬의 양에 따라 x 값이 변화하게 된다.

Fig. 2에 나타난 UV/VIS 분광기에 의한 분석에 의하면 Li_{10wt%}-AGIC과 Li_{20wt%}-AGIC의 경우 뚜렷한 흡수 곡선을 나타내지는 않았지만, Li_{30wt%}-AGIC의 경우는 뚜렷한 반사율의 최소값(R(%))_{min}을 형성하였으며 층간에 intercalants의 농도가 높음을 보이고 있다. 이들의 변이는 X선 회절 분석에서 나타난 바와 같이 UV/VIS 분광학적으로 활성을 나타내게 되고 이들 분광학적 영역에서 특징적인 흡수 영역이 나타난다. 이들 에너지 영역에서 H₂SO₄-GIC¹²와 K-GIC¹³에 대하여 토론된 바 있으나, 본 연구에 사용된 Li-AGIC의 경우는 이들의 경우보다 흡수 spectra가 활성적으로 나타나지 않고 있다.

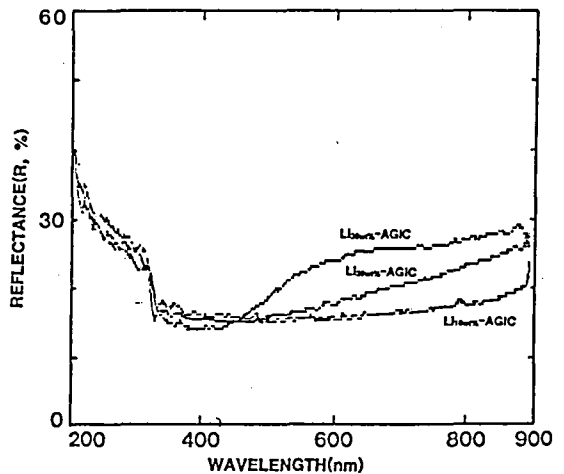


Fig. 2. UV/VIS reflectance spectra between 200~900nm for Li-AGICs by Li contents.

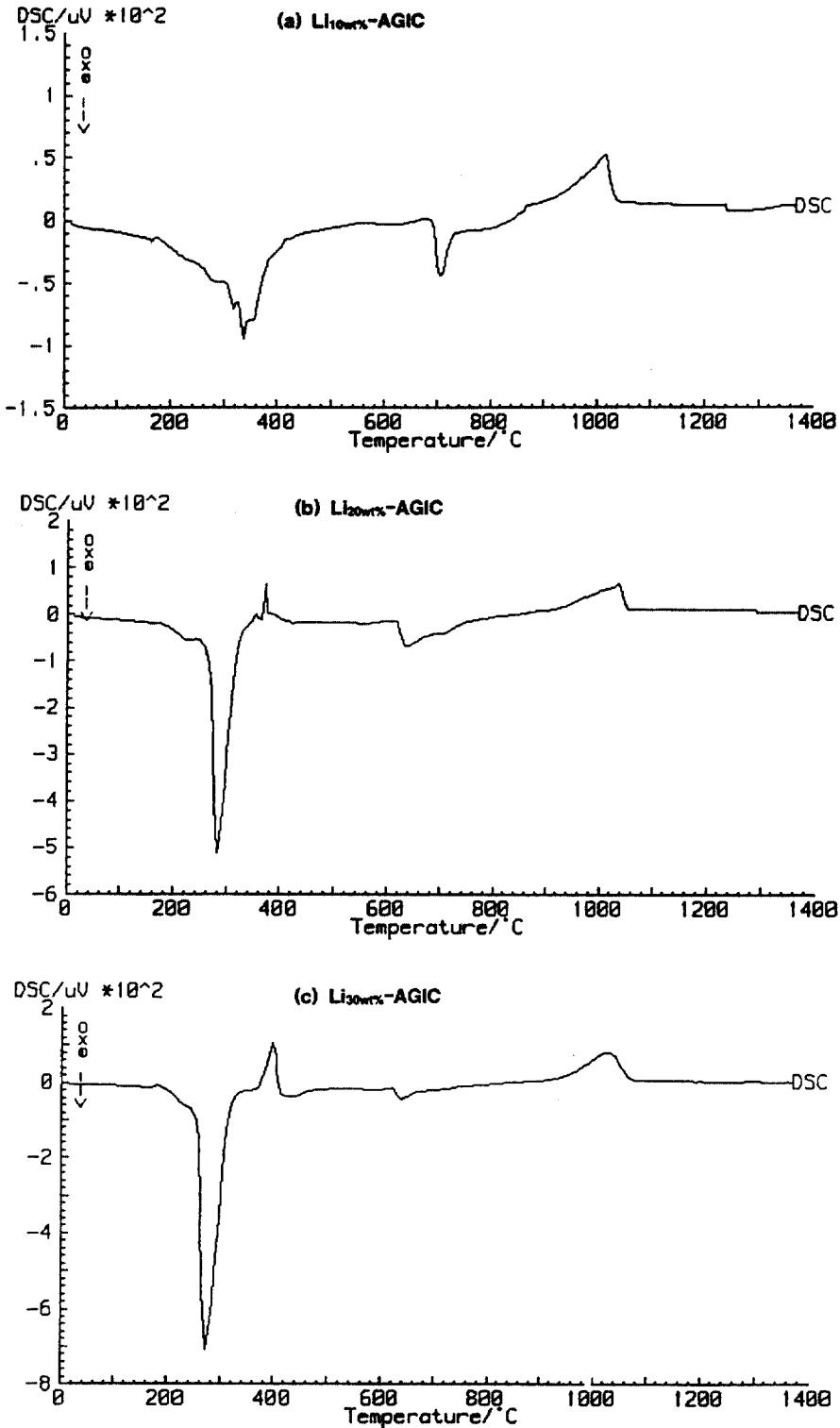


Fig. 3. Thermal analysis of Li-AGICs with DSC.

반응이 일어난 후에 탄화에 의한 탄소 분자들의 1차 재배열이 일어나고 960~1000°C 사이에서 재배열 분자들이 2차 반응에 의한 축중합반응이 완성되어 흡열반응을 수반하는 것으로 여겨진다. 이와 같은 결과들은 인조 흑연 사이에 존재하던 리튬이 열에 의해 deintercalation이 일어날 때의 열적 특성에 대한 정보를 제공하여 주고 있다. 따라서 가장 낮은 stage가 형성된 Li_{30wt%}-AGIC에 대하여 열적 변화가 일어나는 동안에 열적 안정성과 리튬의 발산 과정을 살펴보기 위해 280, 400, 800, 1000°C에서 구조 변이 과정을 살펴 보았다. 이들 결과는 Fig. 4에 요약하여 나타내었다. 이들 결과에서 280°C에서 Li_{30wt%}-AGIC은 대부분의 1 stage는 사라지고 주로 2 stage와 3 stage를 형성하고 있었으며 DSC 결과에서 보인 바와 같이 이 때 많은 양의 리튬 원자가 발산한 것으로 여겨진다. 400과 800°C의 경우 주로 3 stage와 5 stage가 형성되었다. 이들 부분에서는 일부의 리튬이 흑연층 사이에 잔류되어 있어 잔류 화합물(residue compound)을 형성하고 있는 것으로 나타났다. 1000°C의 경우 대부분의 stage는 사라지고 5 stage가 나타났다.

전지의 양극(anode)으로서의 기능은 1 stage의 화합물만을 요구하지 않는다. 충방전이 원활하게 이루어 지려면 음극(cathode)에 존재하는 리튬이 양극(anode)으로 이동할 수 있는 공간이 제공되어야 한다. 또한 이와 같이 제공된 공간에 존재하던 리튬은 deintercalation이 잘 이루어져야 한다. 이러한 intercalation-deintercalation작용 메카니즘은 기능성과 관련이 있을 것으로 예상된다.

4. 결론

Li-AGICs를 혼합 가압법에 의해 Li의 함유량에 따라 합성하였으며, 이들 합성된 화합물을 X-선회절법, UV/VIS 분광학적 분석법 및 DSC 열분석법을 이용하여 특성화하였다.

1. X-선회절분석 결과에 의하면 리튬의 함유량이 증가함에 따라 낮은 stage가 관찰되었으나, 각각의 화합물들은 존재된 stage를 가지고 있음이 나타났다. Li_{30wt%}-AGIC의 경우 지배적으로 stage 1의 구조가 나타났지만 순수한 stage 1의 화합물은 얻을 수가 없었지만 인조 흑연의 구조적 특성 때문으로 예상할 수 있다.

2. UV/VIS 분광학적 특성에 의하면 Li-AGIC의 흡수 spectra가 활성적으로 나타나지는 않았지만 Li_{30wt%}-AGIC의 경우 뚜렷한 R(%)_{min}의 형성과 함께 특징적인 흡수 영역을 나타내고 있다.

3. DSC에 의한 열역학적 결과로부터 화합물에 대하여 엔탈피의 변화량(ΔH)과 엔트로피의 변화량(ΔS)을 구하였으며, 이들로부터 Li-AGIC의 발열반응과 흡열반응을 알 수 있다.

4. 가장 낮은 stage가 형성된 Li_{30wt%}-AGIC에 대하여 열적 변화가 일어나는 동안에 열적 안정성과 리튬의 발산 과정을 살펴본 결과, 각각의 온도에서 화합물은 완전한 deintercalation이 일어나지 않고 고온에서도 고차 stage가 유지되었다.

참고문헌

1. D. Guyomard and J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **139**(4), 937(1992).
2. X. K. Feng, Y. K. Chang and H. Y. Zhang, *Seventh International Meeting on Lithium Batteries*, p. 217, Boston, U. S. A., (1994).
3. B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2776, 1992.
4. G. E. Blongaen and E. C. Lewis, *22nd. Biennial Conf. on Carbon*, p. 823, San Diego, U. S. A., (1995).
5. I. Kuribayashi, M. Yokoyama and M. Yamashita, *Seventh International Meeting on Lithium Batteries*, p. 1, Boston, U. S. A., (1994).
6. Z. Ogumi and M. Inaba, *The First Korea-Japan joint Seminar on Advanced Batteries*, p.117, Seoul, Korea, (1996).
7. F. J. Salzano and S. Aronson, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2978(1967).
8. R. Nishitani, Y. Uno and H. Suematsu, *Phys. Rev. B*, **27**, 6572(1983).
9. N. Daumas and A. Herold, *C. R. Acad. Sci. Paries*, 268(1969).
10. K. K. Bardhan and D. D. L. Chung, *Carbon*, **18**, 303 (1980).
11. K. Youngshin and H. P. Boehm, *Z. Naturforsch.*, **39a**, 768(1984).
12. W. C. Oh, N. K. Bae, Y. J. Choi and Y. S. Ko, *Carbon*, **33**(3), 323(1995).
13. W. C. Oh, S. J. Cho and Y. S. Ko, *Carbon*, **34**(2), 209(1996).