Journal of Korean Association of Crystal Growth
Vol. 8, No. 4 (1998) 660-666

2차 전지 음극 재료용 C_6Li의 다양화에 관한 연구

오원춘, 김범수, 이영훈, 고영신*
한서대학교 화학과, 서산, 356-820
*서울교육대학교 탄소화학연구소, 서울, 137-742

The study on the variety of anode materials, C_6Li for secondary battery

Won-Chun Oh, Bum-Soo Kim, Young-Hoon Lee and Young-Shin Ko*
Department of Chemistry, Hanseo University, Seosan 356-820, Korea
**Institute of Carbon Chemistry, Seoul National University of Education, Seoul 137-742, Korea*

요 약 Li-GFICs, Li-PCICs 및 Li-AGICs의 intercalation 과정에 있어서 구조, 화합물의 에너지 상태, 열적 분해 특성, 전기적 성질에 미치는 영향에 대하여 토론하였다. X-선 회절 분석에 의하면 Li-GFICs는 주로 2 stage가 형성되었고 Li-PCICs는 1 stage와 2 stage가 주된 회절선으로 나타났다. Li-AGIC의 경우 지배적으로 1 stage의 구조가 나타났지만 순수한 1 stage의 화합물은 얻을 수가 없었지만 인조 흑연의 구조적 특성 때문으로 예상할 수 있다. 화합물의 에너지 상태를 측정한 결과 여러가지 탄소물질의 층간 삽입 성질이 이들의 구조와 관련이 있으므로 Li-AGICs와 Li-GFICs가 에너지적으로 가장 안정한 상태를 보이고 있다. 따라서 Li-CICs 중 이들 두가지 화합물은 에너지 저장재로써 적합성을 제시할 수 있다. Li-GFICs에 대하여 열분해에 의한 분석을 한 결과 300℃에서와 400℃ 부근에서 강한 발열반응을 보이고 있다. Li-AGIC에 대하여 열적 변이가 일어나는 동안에 열적 안정성과 리튬의 발산 과정을 살펴본 결과, 각각의 온도에서 화합물은 완전한 deintercalation이 일어나지 않고 고온에서도 고차 stage가 유지되었다. 충전 방전특성을 알아본 결과 흑연섬유를 전극물질로 사용하였을 경우 비교적 안정성을 보였고 특성이 우수하게 나타났음을 알 수 있다.

Abstract We discussed structure, energy state, characteristics of thermal stability, and electrochemical properties of Li-GFICs, Li-PCICs, and Li-AGICs during the intercalation process. According to X-ray diffraction patterns, we observed phases of stage 2 mainly from Li-GFICs, while stage 1 phase as well as stage 2 from Li-PCICs. For the structure of Li-AGICs, stage 1 phase was dominant, but it was not possible to obtain pure stage 1 compound probably due to structural characteristics of artificial graphite. We measured energy state of the compounds to stage stability, and revealed that Li-AGICs and Li-GFICs were in more stable state than Li-PCICs. Therefore, those two compounds could be excellent candidate for energy reserve material. From the study of thermal degradation, Li-GFICs showed strong exothermic reaction at around 300 and 400℃. In the study of thermal stability of Li-AGIC at various temperatures, we observed that lithium was not completely deintercalated and high stage was maintained even at high temperature. In the case of charge, discharge, and electrochemical studies, Li-GFICs showed the best results.

1. 서 론

기존의 2차 전지의 연구방식을 탈피하여 리튬 층간 화합물을 사용하여 만들어진 리튬 2차 전지의 특성을 지닌 최적 조건의 화학적인 리튬과 흑연 층간 화합물을 구성함으로서 충방전시에 발생하는 문제를 해결할 수 있을 것으로 예견하고 있다. 2차 전지의 부극(anode)으로 리튬-층간 화합물의 이용에 대한 기능성이 제안되어 있다[1]. 리튬 층간 화합물을 사용하여 만들어진 리튬 2차 전지의 특성을 지닌 최적 조건의 화학적인 리튬과 흑연 층간 화합물을 구성함으로서 충방전시에 발생하는 문제를 해결할 수 있을 것으로 예견하고 있다. 부극으로서 이들 화합물들은 전기적인 작용에 의해 충방전의 가역성이 전지 메카니즘에 있어서의 중요한 요소로써 작용한다. 이때 부극의 역할은 충전시 전자를 방출한 금속 이온을 많이 수용해야 하며 방전시 탄소재의 층상 구조에 영향을 주지 않고 금속의 잔유량이 최소한의 값을 가져야 한다. 탄소 재료들은 최초의 생성 조건

이나 열처리 온도와 같은 생성 조건에 따라 층상 구조가 다양하게 나타나며 이들에 따라 층간 화합물의 특성이 결정지어 진다. 이러한 과정은 리튬-층간 화합물의 intercalation과 deintercalation 작용에 의하여 설명되어 진다.

탄소재료로서 열처리된 무정형 탄소, 열분해 탄소와 Mesophase Pitch-based Carbon Microbeads(MCMB)를 사용하여 층간 화합물의 전기적 특성에 대하여 연구한 바 있다[2-5]. 또한 최근에는 고분자 물질을 열처리하여 탄화과정을 거쳐서 부극에 적합한 탄소재료의 연구가 활발히 진행되고 있다[6]. 부극으로서 이들 화합물들은 전기적인 작용에 의해 충방전의 가역성이 전지 메커니즘에 있어서의 중요한 요소로써 작용한다. 탄소 재료들은 열처리 온도조건에 따라 층상구조가 발달하기 때문에 금속 리튬 원소가 층간에 들어가서 새로운 성질의 화합물을 형성한다. 이러한 현상은 금속 리튬의 intercalation과 deintercalation 작용이 설명되어지며, 이때 전자의 이동이 일어난다.

본 연구에서는 리튬-탄소재 층간 화합물(Li-Carbon Intercalation Compounds, LI-CICs)에 있어서 리튬의 잔존량과 관련하여 이들이 구조변이와 에너지 상태에 따른 화합물의 안정성, 화합물의 열적 변이, 전기적 성질에 미치는 영향에 관하여 논의하였다. 부극으로서 이들 화합물들은 전기적인 작용에 의해 충방전의 가역성이 전지 메카니즘에 있어서의 중요한 요소로써 작용한다. 이때 양극의 역할은 충전시 전자를 방출한 금속 이온을 많이 수용해야 하며 방전시 탄소재의 층상구조에 영향을 주지 않고 금속의 잔유량이 최소한의 값을 가져야 한다. 리튬금속을 탄소재에 화학적인 가온 가압법에 의하여 intercalation시켰다. 본 연구에서 기질로 사용된 흑연섬유, 석유 코크스와 인조흑연은 리튬을 deintercalation 시켰을때 양극재로써 기대되는 물질로 예측되고 있다.

이들의 화학적인 구성은 Li_xC_6으로 예상되며, 층간 삽입된 리튬의 양에 따라 x값이 변화하게 되며 이들은 전지의 충방전에 상당한 영향을 미칠 것으로 예상된다. 새로운 합성법에 의하여 합성된 이들 화합물은 많은 회절선의 수를 나타내며, 이들을 구별하기가 어렵다는 점에서 이들의 확인은 X-선 회절 분석(Debye-Scherrer법)에 의해서 확인하였다. 또한 여러 가지 탄소재들의 층사이에 존재하는 리튬의 양을 UV/VIS 분광기에 의하여 확인하였다. 이들 화합물들을 DSC에 의하여 열분해 시켜서 열역학적인 반응을 확인하였고 열적 변이가 일어나는 동안 Li-AGIC의 구조변이와 deintercalation 현상에 대하여 토론하였다. 또한 전기화학적인 특성을 파악하기 위하여 충방전 특성을 논하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시료

본 연구에서 사용된 탄소시료는 흑연섬유, 석유 코크스, 인조흑연을 출발물질로 하였으며, 여기에 금속 리튬을 삽입시켜서 리튬-탄소 층간 화합물(Li-CICs)을 합성하였다. 흑연 섬유는 구조가 잘 발달되어 결정도가 좋은 미국의 Amoco사에서 생산되는 메조 페이스계 섬유(상품명: P-100)를 사용하였다. 또한 석유 코크스(新越化成(株), Japan)는 열개질하여 정제한것으로 96.77 (±0.98) %의 고순도 제품을 사용하였으며, intercalation 효과를 위하여 100 mesh 이하의 것을 사용하였다. 또한 인조 흑연으로는 흑연화가 비교적 잘 이루어진 석유계 코크스를 열처리하여 얻은 인조 흑연을 사용하여 리튬-인조 흑연 층간 화합물(Li-AGICs)을 합성하였다. 이때의 인조 흑연은 2300℃ 이상에서 수시간 동안 열처리하여 얻었으며 400 mesh 이하의 미세 분말을 사용하였다. 삽입물질로는 미국의 Stream Chemical사에서 생산되는 금속 리튬을 사용하였다.

2.2. 제법

리튬-탄소 층간 화합물(Li-CICs)의 합성은 가온 가압법을 사용하였다. 금속 리튬의 함유량을 20 wt% 정도로 하여 그때의 Li-CICs를 합성하였다. 합성시의 온도는 150℃ 사이의 범위에서 하였으며, 반응은 약 150 kg/cm^2의 압력하에서 8시간 동안 유지시키면서 반응시켰다.

2.3. 분석 및 측정

대부분의 탄소 층간 화합물이 intercalation되는 과정은 많은 회절선을 수반한다. 탄소층간에 금속 리튬이 intercalation시에 있어서 이들 Li-CICs의 상태와 구조변화를 알아보기 위하여 Debye-Scherrer 카메라를 이용하여 X-선 회절 분석을 하였다. 이때의 X-선 회절 측정은 Rich. Seifert & Co(ISO-DEBYEFLEX 3000) 제품의 X-선 발생 Generator를 사용하였으며, Cu Kα를 조사선(incident beam)으로 측정하였다. 직경이 0.5 mmΦ의 모세관에 시료를 최대한의 고밀도로 충진하여 이중 회절선이 나오지 않도록 하였다. 준비된 시료는 45 kV, 40 mA에서 7~8시간 조사하여 결과를 얻었으며, 얻어진 회절 필름은 회절 필름 분석기를 통하여 해석하였다. Li-CICs의 경우 intercalation시에 회절선이 비교적 많고 판독이 용이하지 않기 때문에 Debye-Scherrer법을 사용하여 분석하였다. X-선 회절 분석결과는 Fig. 1에

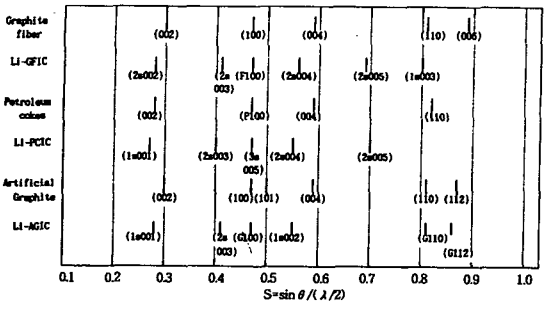

Fig. 1. Development of (*hkl*) reflections for the original carbons and Li-carbon intercalation compounds. *1s: stage, 1, 2s: stage, 2, 3s: stage 3, F: fiber, P: petroleum cokes, G: graphite.

나타내었다.

UV/VIS 분광기는 PU 8710 분산 반사 장치를 부착시킨 PU 8700 series, UNICAM(PU8710/01, FALCAN-SCAN)사 제품을 사용하였다. 여러가지 층간화합물의 안정성에 대한 연구는 이미 보고된 바가 있으나 지금까지 리튬-층간 화합물에 대하여 연구된 바는 없다.

위의 실험법에 의거하여 합성된 여러가지 층간화합물은 UV 영역에서 파장의 흡수를 고려하여 석영 Cell 속에 시료를 넣어서 반사율(%, R)을 측정하였으며, 측정전에 표준 $BaSO_4$를 가지고 Baselining을 하여 보정하여 주었다. 이때의 측정범위는 1.37~4.96 eV(Wave length; 900~250 nm) 사이에서 실행하였다.

화합물의 열분석은 DSC(NETZSCH, TASC 414/2)를 사용하였으며 온도범위는 실온에서 부터 측정하였다. 이때에 표준물질은 Al_2O_3를 사용하였으며 시료와 표준물질의 질량을 비슷한 양(약 220 mg)으로 한후에 측정에 임하였다. 사용 용기는 Pt 도가니를 사용하여 측정에 임하였으며 온도는 상온에서부터 1400℃까지의 범위에서 측정하였다. 온도 변이에 따라 나타난 각 화합물의 엔탈피 변화량(ΔH)은 컴퓨터에 프로그램된 소프트웨어에 의거하여 계산되었다.

전기화학적인 측정은 전지를 만들어서 금속리튬을 대극으로 하여 실행하였다. 이때 사용된 전해질로는 ethylene carbonate와 dimethyl carbonate를 1:1의 비로 혼합하여 1 M의 $LiPF_6$를 첨가하여 사용하였다. 전지에 사용된 활물질은 리튬-탄소 층간화합물과 12 %의 acetylene black, 결합제 PVDF를 8 % 정도를 NMP를 용제로 하여 균일하게 혼합하여 구리 집전체에 도포하여 140℃에서 10분간 건조한 후 전극으로 사용하였다. 충전 방전 실험(Toyo systems, Toscat 3000, Japan)을 위하여 단위시간에 따라 4.2와 3.0 V 사이의 전압의 범위에서 40 mA로 각각 충전과 방전을 반복하여 이때 형성되는 충전 방전용량을 얻었다.

3. 결과 및 토론

3.1. 탄소 층간화합물의 구조분석

연구된 보고서에 의하면[7, 8] 삽입 물질이 탄소 층간에 들어갈 때 처음부터 1 stage의 탄소 층간 화합물을 형성하기는 어렵고 Daumas-Herold model[9]에 의거하여 통계적으로 들어가서 낮은 stage가 형성된다고 보고된 바가 있다. 한편 D.D. L. Chung 등[10]에 의하면 탄소 층의 가장자리에서 규칙적으로 들어가서 최종적으로 순수한 1 stage가 형성된다고 보고하고 있다. 그러나 H. P. Boehm[11] 등에 의하면 이들 층간 화합물이 형성될 때 위의 두 가지 모델이 동시에 적용되어서 삽입 조건에 따라서 순수한 stage를 얻을 수 있다고 보고하고 있다. 리튬-탄소 층간 화합물은 다음과 같은 과정을 거쳐서 형성된다.

$$C_{6n}(s) + Li(g) \rightleftarrows C_{6n}Li(s) \quad (1)$$

n: stage number

이상적인 stage 형성은 탄소층속에 리튬이 어느 정도 들어 있는가에 따라서 결정된다. 흑연의 경우에 c축 길이가 3.35 Å인데 리튬이 들어가면 계산 값에 나타난바와 같이 3.71 Å으로 팽창하게 되며, 흑연층 사이에 들어간 리튬의 양에 따라 각각의 stage가 형성된다.

흑연섬유는 흑연화가 잘 이루어져 있기 때문에 탄소섬유와 달리 구조가 잘 발달되어 있으므로 Intercalation이 잘 이루어 진다고 보고하고 있다. 이들은 일반적으로 천연흑연과 유사하게 방향족 고리를 가지는 탄소평면의 층상구조가 잘 형성되어 있다. 특히 2900℃ 이상에서 기상성장시킨 흑연섬유는 이미 보고된바와 같이 Intercalation이 잘 이루어져 화학적인 특성이나 물리적인 특성면에서 우수한 성질을 나타내고 있다[12].

본 연구에서는 메조 페이스계 피치 베이스 흑연섬유(Mesophase-pitch based graphite fiber)는 기상성장 흑연섬유보다는 특성면에서 약간 떨어지지만 구조발달이 잘된것으로 보아 intercalation이 잘이루어 졌음을 알 수 있다(Fig. 1). 반면에 석유코크스는 층상구조가 거의 발달되지 않은 무정형 탄소에 속한다. 그러나 비표면적이 비교적 크기 때문에 원자 크기가 작은 리튬 금속과 반응이 잘 이루어짐을 알 수 있다. 석유 코크스의 (002)면은 약 3.46 Å으로 비교적 크게 나타났다. 이러한 구조적 특성은 intercalation-deintercalation 과정에 지대한 영향을 줄것으로 예상한다. Fig. 1는 리튬-흑연섬유 층간 화합물(Li-Graphite Fiber Intercalation Compounds, Li-GFICs)과 리튬-석유 코크스 층간 화합물(Li-Petroleum Cokes Intercalation Compounds, Li-PCICs)

의 deintercalation 과정에 있어서의 회절선 변이를 나타낸것으로 주요한 회절선의 변이도를 관찰하기 위하여 나타내었다. 이들 결과에 의하면 Li-GFICs는 주로 1 stage와 2 stage로 이루어진 화합물임을 알 수 있다. 또한 Li-PCICs는 1 stage와 2 stage가 주로 강하게 나타났으며, 3 stage는 약하게 나타나는 화합물을 형성하였다.

본 연구에 의하면 Li-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.

3.2. Stage 안정성과 에너지 상태

Li-CICs의 stage 안정성과 에너지 상태와의 관계는 UV/VIS 분광기를 사용하여 측정되었다. 본 연구에서는 흑연화도의 발달된 정도에 따라 반사율의 변화량을 최소값이 형성되는 에너지 값과의 관계에 따라 안정성을 논하였다. Fig. 2에 의하면 구조발달이 좋은 천연흑연과 흑연섬유에 의해 형성된 층간화합물의 경우 뚜렷한 에너지 곡선의 변화량을 보이고 있으며 높은 에너지 영역인 3.10 eV(400 nm) 부근에서 에너지 반사율의 최소값이 형성되었다. 반면에 결정 구조발달이 좋지 못한 탄소섬유와 석유 코크스를 사용하여 합성된 층간화합물은 원래 출발물질의 곡선의 형태를 거의 유지 하고 있으며, 반사율은 현저히 낮아졌음을 나타내고 있다. 이들 결과들은 두가지 해석을 내릴 수 있다. 하나는 X-선 회절 결과에서 보였듯이 결정도가 좋지 않기 때문에 삽입물질인 리튬이 층간에 적게 존재하기 때문이며, 다른 하나는 여러가지 stage의 혼재로 인한 뚜렷한 에너지 곡선을 나타낼 수 없기 때문으로 예상할 수 있다. 여기서 보여주고 있는 바와 같이 출발물질의 결정도가 좋은 탄소물질은 반사율의 최소값이 높은 에너지 쪽에서 형성되고 결정도가 나쁜 탄소일수록 낮은 에너지쪽으로 이동함을 나타내고 있다.

위의 결과는 탄소원자와 이들사이에 삽입된 삽입물질의 전하 운반자 사이에 단순한 모델에 근거하여 설명할 수 있다. 반사율의 최소값의 위치는 플라즈마-파장(W_p)에 해당하며 이는 자유 전하 운반자의 농도(N)와 관계가 있다. 탄소층에 존재하는 전하 운반자들은 기저 표면에 존재하여 빛을 향해 있기 때문에 층에 직각으로 편광된 빛에 대해서는 플라즈마-파장이 작용하지 않는다.

따라서 지금까지 언급된 X-회절법에 의한 분석 결과와 UV/VIS 분광기에 의한 분석결과는 stage와 관련하여 잘 일치하고 있음을 보이고 있다. 뿐만 아니라 이들

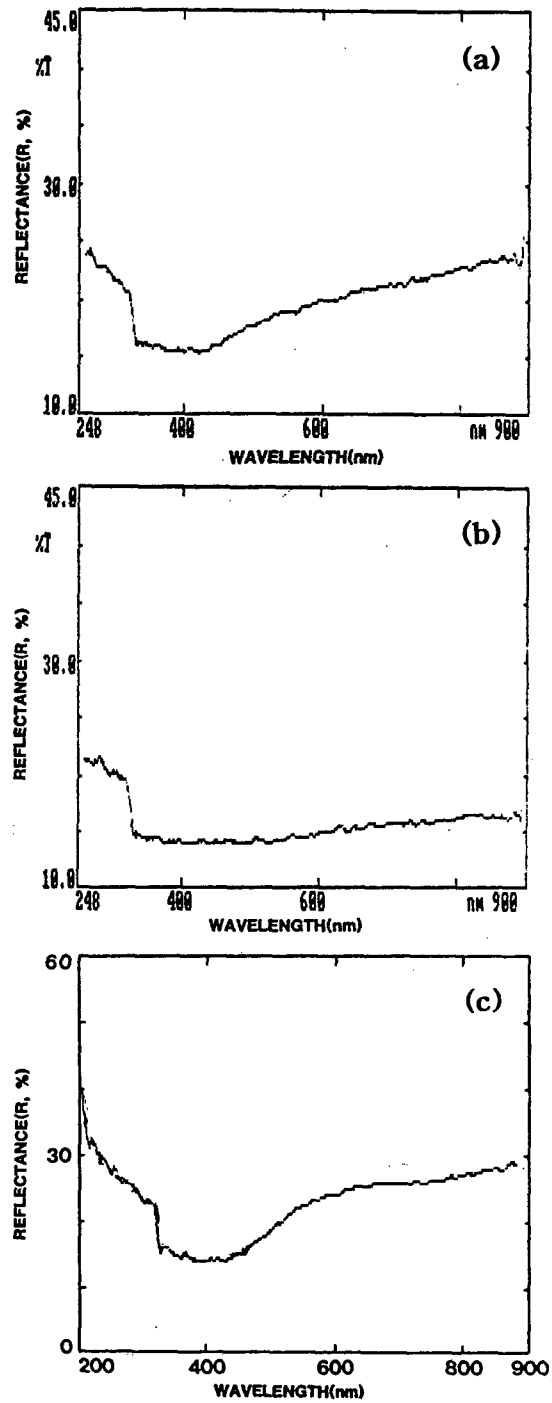

Fig. 2. Evolution of UV/VIS reflectance spectra between 250~900 nm for various Li-CICs (a) Li-GFIC (b) Li-PCIC (c) Li-AGIC.

결과들은 농도식에 의거한 층간 화합물의 stage 안정성과 에너지 상태와의 관계가 리튬 층간화합물의 농도에

비례함을 입증하여 주고 있다. 여러가지 탄소물질의 층간 삽입 성질이 이들의 구조와 관련이 있으므로 Li-AGICs와 Li-GFICs는 에너지적으로 가장 안정한 상태를 보이고 있다. 따라서 Li-CICs 중 이들 두가지 화합물은 에너지 저장재로써 적합성을 제시 할 수 있다.

Fig. 2에 나타낸 UV/VIS 분광기에 의한 분석에 의하면, Li-AGIC의 경우는 뚜렷한 반사율의 최소값(R(%) min)을 형성하였으며 층간에 intercalants의 농도가 높음을 보이고 있다. 이들의 변이는 X-선 회절 분석에서 나타난바 와 같이 UV/VIS 분광학적으로 활성을 나타내게 되고 이들 분광학적 영역에서 특징적인 흡수 영역이 나타난다. 이들 에너지 영역에서 H_2SO_4-GICs[13, 14]와 K-GICs[15]에 대하여 토론되어진 바 있으나 본 연구에 사용된 Li-AGIC의 경우는 이들의 경우보다 흡수 spectra가 활성적으로 나타나지 않고 있다.

3.3. 층간화합물의 열역학적 특성

Li-GFICs에 대하여 열분해에 의한 분석을 한 결과 300℃에서와 400℃ 부근에서 강한 발열반응을 보였으며, 또한 1000℃ 근처에서 소량의 흡열 반응을 수반하고 있다. 이들 결과는 Fig. 3에 나타내었으며, 섬유 층간에 존재하는 리튬이 2회에 걸쳐서 deintercalation이 일어난것으로 예상할 수 있다. 이러한 현상은 리튬이 한꺼번에 층간에서 빠져나오지 않고 온도에 따라 순차적으로 빠져나왔음을 암시하여 주고 있다. 이러한 현상은 전지 메카니즘에 있어서 상당히 중요한 결과로 여겨진다.

이러한 발열반응이 일어난 후에 탄화에 의한 탄소 분자들의 1차 재배열이 일어나고 960~1000℃ 사이에서 재배열 분자들이 2차 반응에 의한 축중합 반응이 완성되어 흡열반응을 수반하는 것으로 여겨진다. 이들의 결과들은 인조 흑연 사이에 존재하던 리튬이 열에 의하여 deintercalation이 일어날 때의 열적 특성에 대한 정보를 제공하여 주고 있다. 따라서 가장 낮은 stage가 형성된 Li-AGIC에 대하여 열적 변이가 일어나는 동안에 열적 안정성과 리튬의 발산 과정을 살펴보기 위하여 280, 400, 800, 1000℃에서 구조 변이 과정을 살펴 보았다. 이들 결과에서 280℃에서 Li-AGIC은 대부분의 1 stage는 사라지고 주로 2 stage와 3 stage를 형성하고 있었으며 DSC 결과에서 보인바와 같이 이때 많은 양의 리튬 원자가 발산한 것으로 여겨진다. 400과 800℃의 경우 주로 3 stage와 5 stage가 형성되었다. 이들 부분에서는 일부의 리튬이 흑연 층사이에 잔유되어 있어 잔유 화합물(residue compound)을 형성하고 있는 것으로 나타났다. 1000℃의 경우 대부분의 stage는 사라지고 5 stage가 나타났다.

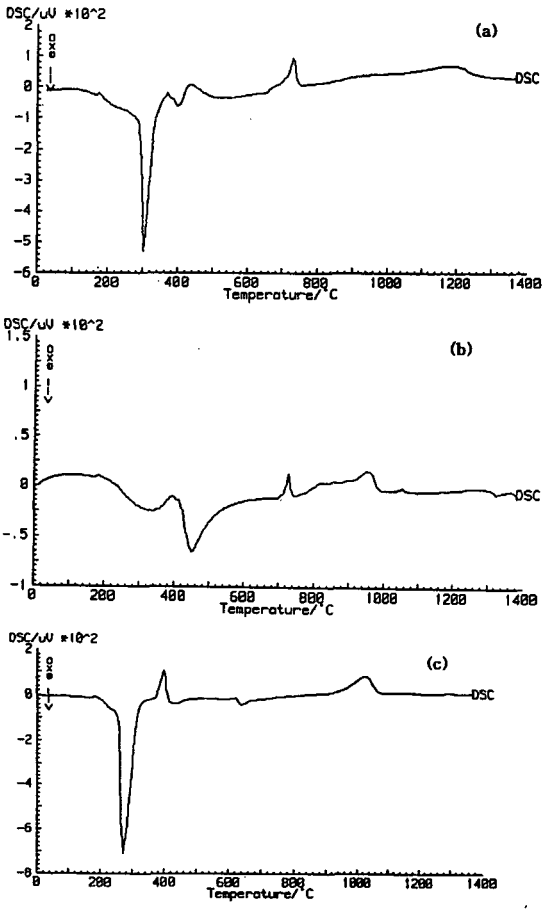

Fig. 3. Thermal analysis of Li-CICs (a) Li-GFIC (b) Li-PCIC (c) Li-AGIC.

3.4. 전기화학적 특성 분석

탄소 층간에서의 리튬의 충방전 작용에 의하여 전자가 발생하고 이들 과정은 고밀도의 에너지를 발생시킨다고 보고된 바 있다[16-17]. 그러나 전지의 부극에 사용되는 리튬-흑연 층간 화합물은 전지의 미묘한 특성 때문에 그들의 화학적인 구성에 대하여 많은 연구를 필요로 한다. 리튬-탄소 층간 화합물과 리튬 금속 산화물과의 충방전 메커니즘은 다음과 같이 이루어진다.

$$Li_xC_6 + Li_{(1-x)} \text{ 금속 산화물} \rightleftarrows Li_{(x+y)}C_6 + Li_{(1-(x+y))} \text{ 금속 산화물} \quad (2)$$

제시되어진 바와 같이 부극의 화학적인 구성은 $LixC_6$으로 예상되며, 층간 삽입된 리튬의 양에 따라 x값이 변화하게 된다.

지금까지 개발되었거나 시제품 생산중인 비수계 Li

2차 전지에서 사용된 부극 활물질은 순수 Li 금속이었다. 리튬 금속은 전압, 전류용량 coulomb 효율 및 에너지 밀도 등의 면에서 단연 우수한 특성을 가지지만 화학적 활성이 커서 표면에 용매와 반응하여 부동태 피막을 생성 시킨다. 부동태 피막은 이온 전도성을 나타내지만 Li dendrite 성장의 원인이 되기도 한다. 충방전을 계속함에 따라 리튬 금속 표면에서의 dendrite 성장으로 인해 결국 separator를 뚫어 전지를 단락 시키고 전지 수명을 단축 시켜 리튬 2차 전지의 실용화를 저해시키고 있다. 리튬 전지용 부극재료는 아직까지 최적화되어 있지 못하며 많은 연구가 진행되고 있다.

석유 코크스, 흑연질 섬유, 인조흑연 등 여러 가지 형태의 탄소를 사용하여 충전 방전 실험을 하였다. 석유 코크스의 경유 충전 방전 특성이 안정성을 보이지 않고 있으며, 흑연질 섬유와 인조 흑연의 경우는 비교적 안정성을 보였다. 이들 세가지 형태의 충전 방전 실험의 결과는 Fig. 4에 각각 나타내었다. 충방전 초기에는 리튬 이온의 intercalation/deintercalation 반응과 부동태 피막 형성반응이 진행된다. 이 반응 중 비가역 반응은 부동태 피막 형성 반응과 intercalation은 되었으나 deintercalation이 불가능한 반응이 된다. 즉 초기에는 비가역 intercalation이 진행되고 electron transfer의 저항을 낮추어 주기 때문에 cycling에 따라 점차 전지의 내부 저항이 낮아져 충방전 용량이 증가하는 것으로 예상된다. 따라서 본 연구의 충전 방전 특성을 알아본 결과 흑연섬유를 전극물질로 사용하였을 경우 비교적 안정성을 보였고 특성이 우수하게 나타났음을 알 수 있다.

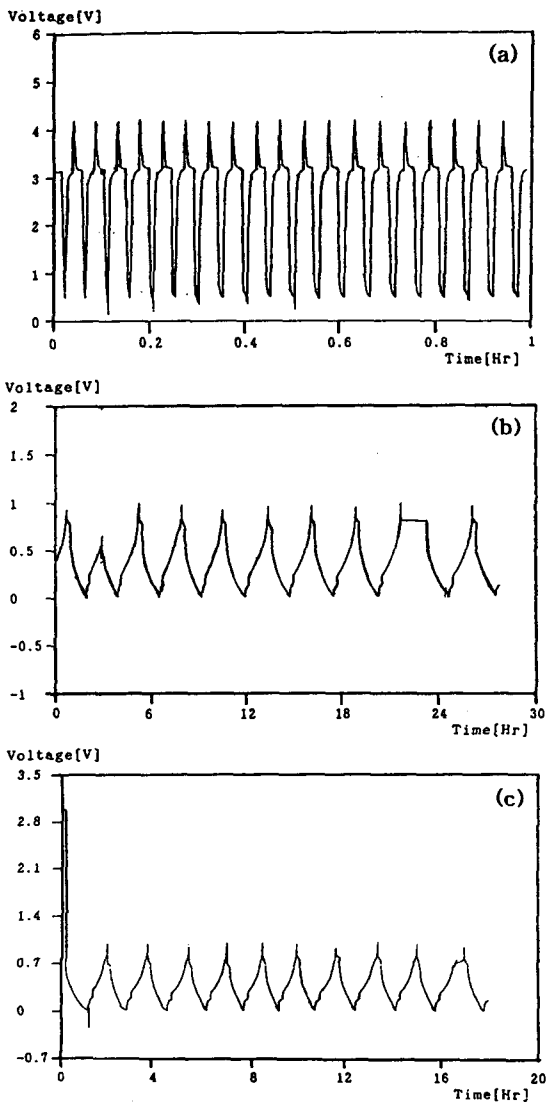

Fig. 4. Charge and discharge graphs of Li-CICs (a) Li-GFIC (b) Li-PCIC (c) Li-AGIC.

전지의 부극으로써의 기능은 1 stage의 화합물만을 요구하지 않는다. 충방전이 원활하게 이루어지려면 정극(cathode)에 존재하는 리튬이 부극으로 이동할 수 있는 공간이 제공되어져야 한다. 또한 이러한 제공되어진 공간에 존재하던 리튬은 잘 deintercalation이 이루어져야 한다. 이러한 intercalation-deintercalation 작용 메커니즘은 기능성과 관련이 있을 것으로 예상된다.

4. 결 론

Li-GFICs, Li-PCICs 및 Li-AGICs의 intercalation 과정에 있어서 구조, 화합물의 에너지 상태, 열적 분해 특성, 전기적 성질에 미치는 영향에 대하여 토론하였다. 이들 결과에 의하여 다음과 같은 결론이 얻어졌다.

1) X-선 회절 분석에 의하면 Li-GFICs는 주로 2 stage가 형성되었고 Li-PCICs는 1 stage와 2 stage가 주된 회절선으로 나타났다. Li-AGIC의 경우 지배적으로 1 stage의 구조가 나타났지만 순수한 1 stage의 화합물은 얻을 수가 없었지만 인조 흑연의 구조적 특성 때문으로 예상할 수 있다.

2) 화합물의 에너지 상태를 측정한 결과 여러가지 탄소물질의 층간 삽입 성질이 이들의 구조와 관련이 있으므로 Li-AGICs와 Li-GFICs가 에너지적으로 가장 안정한 상태를 보이고 있다. 따라서 Li-CICs 중 이들 두가지 화합물은 에너지 저장재로써 적합성을 제시 할 수 있다.

3) Li-GFICs에 대하여 열분해에 의한 분석을 한 결과 300℃에서와 400℃ 부근에서 강한 발열반응을 보이고 있다. 이러한 현상은 리튬이 한꺼번에 층간에서 빠져나오지 않고 온도에 따라 순차적으로 빠져나왔음을 암시하여 주고 있다. 이러한 현상은 전지 메카니즘에 있어서

상당히 중요한 결과로 여겨진다. DSC에 의한 열역학적 결과로부터 Li-AGIC의 발열반응과 흡열반응을 알 수 있다. Li-AGIC에 대하여 열적 변이가 일어나는 동안에 열적 안정성과 리튬의 발산 과정을 살펴본 결과, 각각의 온도에서 화합물은 완전한 deintercalation이 일어나지 않고 고온에서도 고차 stage가 유지 되었다.

4) 충전 방전 특성을 알아본 결과 흑연섬유를 전극물질로 사용하였을 경우 비교적 안정성을 보였고 특성이 우수하게 나타났음을 알 수 있다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 핵심연구과제 연구비 지원 (971-0801-002-2)으로 수행된 2차년도 연구결과로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

[1] D. Guyomard and J.M. Tarascon, J. Electrochem. Soc. 139 (4) (1992) 937.
[2] J. Tarascon and D. Guyomard, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 2864.
[3] J. Tarascon, D. Guyomard and G. Baker, J. Power Source 43 (1993) 689.
[4] S. Bach, J. Periva Ramos, N. Baffier and R. Messina, Electrochim. Acta 37 (1992) 1301.
[5] W. Liu, G.C. Farrington, F. Chaput and B. Dunn, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 879.
[6] R.J. Brodd, Progress in Batteries and Battery Materials, ITE-JEC press Inc, Vol. 14 (1995) p. 14, 23, 24, 33.
[7] F.J. Salzano and S. Aronson, J. Chem. Phys. 47 (1967) 2978.
[8] R. Nishitani, Y. Uno and H. Suematsu, Phys. Rev. B, 27 (1983) 6572.
[9] N. Daumas and A. Herold, C. R. Acad. Sci. Paries (1969) 268.
[10] K.K. Bardhan and D.D. L. Chung, Carbon 18 (1980) 303.
[11] K. Youngshin and H.P. Boehm, Z. Naturforsch 39a (1984) 768.
[12] T. Nakajima, A. Mabuchi, R. Hagiwara, Carbon 26 (1988) 357.
[13] W.C. Oh, S.J. Cho, J.H. Lee and Y.S. Ko, 21st Biennial Conf. on Carbon, Ext. Abs. (1993) p. 612.
[14] W.C. Oh, N.K. Bae, Y.J. Choi and Y.S. Ko, Carbon 33 (1995) 323.
[15] W.C. Oh, S.J. Cho and Y.S. Ko, Carbon 34 (1996) 209.
[16] J. Tarascon, E. Wang, F. Shokooki, W. Mckinnon and S. Colson, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 2859.
[17] R. Koksbang, J. Barkev and M.Y. Saidi, Progress in Batteries and Battery Materials edited by R.J. Brodd, ITE-JEC press Inc, Vol. 14 (1995) p. 125.