

무정형 탄소의 입도분포에 따른 리튬이온이차전지의 탄소부극 특성

김 현 중 · 이 철 태[†]

단국대학교 공과대학 화학공학과
(1998년 7월 20일 접수, 1998년 8월 27일 채택)

The Effect of Particle Size Distribution of the Nongraphitic Carbon on the Performance of Negative Carbon Electrode in Lithium Ion Secondary Battery

Hyun-Joong Kim and Chul-Tae Lee[†]

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea.
(Received July 20, 1998; Accepted August 27, 1998)

요 약: 무정형탄소인 petroleum cokes를 대상으로 attrition mill을 이용하여 6~48시간 동안 분쇄한 후 이를 700 °C에서 1시간 동안 열처리한 후 재료특성과 전기화학적 특성을 조사하였다. 분쇄에 의한 효과에 의하여 입도분포와 BET 비표면적의 변화가 발생하였으며 내부의 층간거리도 변화시킬 수 있었다. 이들의 재료특성 변화에 의한 cyclic voltammogram과 충·방전 특성과의 관계를 조사한 결과, 분쇄시간 12~24시간에서 분쇄된 후의 경우가 6~8 μm의 평균입도를 가지며 비교적 큰 층간거리와 표면적을 가질 때 전기화학적 특성이 비교적 우수하였다.

Abstract: Material and electrochemical characteristics of petroleum cokes of the nongraphitic carbon prepared with attrition milling for 6~48 hours and heat-treatment at 700 °C for 1 hour was investigated. The milling condition affects the particle size distribution, BET specific surface area and interlayer distance of petroleum cokes. Carbon electrode with petroleum cokes prepared at the milling time of 12~24 hours and having average particle size of 6~8 μm showed best electrochemical characteristics from the investigation of cyclic voltammogram and charge-discharge characteristics.

Key words: Lithium Ion Secondary Battery, Nongraphitic Carbon, Particle Size Distribution, Attrition Mill

1. 서 론

간편한 에너지의 사용에 대한 요구가 다양해지면서 현재 가장 높은 에너지 밀도를 갖고 가장 높은 기전력을 나타내는 리튬 2차 전지에 대한 관심이 집중되어 리튬이온 2차전지의 개발 또한 경쟁적으로 연구되어지고 있다. 이러한 연구의 붐과 함께 리튬이온 2차 전지의 부극 활물질로서 탄소재료에 대한 관심이 고조되었으나 탄소재료는 출발물질이 매우 다양하고 처리방법에 따라 그의 물리적, 전기화학적 특성이 다르게 나타나므로 이들의 물리적 특성을 조절하여 전기화학적 특성을 조절하고자하는 노력들이 계속하여 이루어지고 있다. 리튬이온 이차전지에서 사용되는 탄소부극은 리튬의 intercalation과 deintercalation을 이용하므로 이들의 반응이 일어나는 동안 host 재료가 되는 탄소재료의 구조는 대단히 중요하며 탄소재료의 구조는 탄소가 갖는 물리적인 특성과 깊은 관련이 있으므로 탄소재료의 물리적 특성을 효율적으로 조절할 수 있는 연구가 수행되고 있다[1,2].

리튬이온 2차전지용 탄소전극 활물질은 흑연이외에도 비결정성 탄소재료에 대한 관심[3-7]이 높아지고 있으며 비결정성 탄소재료로는 크게 soft carbon과 hard carbon으로 구분되며 이 중 soft carbon의 대표적인 탄소재료중의 하나가 cokes이다. Cokes를 저온 영역(1000 °C 이하)에서 열처리하였을 때 탄소전극이 LiC₆를 이루는 이론용량인 372 mAh/g의 2배가 넘는 높은 초기용량을 나타내

고 있으나 충·방전을 계속함에 따른 용량감소가 급격히 이루어지는 경향을 보인다. 이러한 원인은 cokes가 갖는 재료의 구조적인 특성에 그 원인을 찾을 수 있으며 재료의 구조적인 특성을 물리적인 조절, 즉 분쇄에 의한 물리적 특성의 변화[8]에 의하여 나타나는 전기화학적 특성이 다르게 나타날 수 있다.

따라서 본 연구에서는 국산재료의 활용이라는 측면에서 국내 모정유회사에서 부산물로 생성되는 petroleum cokes를 대상으로 하여 attrition mill에 의해 분쇄한 후 이를 열처리하여 재료의 물리적 특성과 구조를 조사하였으며, 이를 리튬이온 2차전지의 부극 활물질로 적용하여 분쇄효과에 의한 재료의 물리적, 구조적인 특성이 전기화학적 특성 및 충·방전 특성에 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

2. 시료 및 실험

2.1. 시 료

본 실험에서 사용한 시료는 국내 H정유회사에서 발생하는 부산물로서 85~92 wt %의 고정탄소를 함유하는것을 사용하였으며 이의 물리화학적 특성치는 Table 1에 나타낸 바와 같다.

2.2. 실험

2.2.1. Petroleum cokes의 미분화 및 열처리

탄소재료의 미분화에 따른 재료 및 전기화학적 거동을 조사하기 위하여 attrition mill을 사용하여 분쇄시간 6~48 h로 시간을 달리

[†] 주 저자 (e-mail: chult823@ns.dankook.ac.kr)

Table 1. Physical and Chemical Properties of Petroleum Cokes

Proximate Analysis (Dry Base)	Fixed Carbon [wt %]	85~92
	Volatile Matter [wt %]	8.0~11
	Ash [wt %]	0.5(max)
Total Moisture [wt %]		8.0~11
Bulk Density [g/mL]		0.56~1.04
Metal (Dry)	Vanadium [ppm]	900(max)
	Nickel [ppm]	350(max)
	Sodium [ppm]	500(max)
Sulfur [wt %]		5.0~6.5

하여 미분쇄 시킨후 상온에서 5 °C/min의 승온속도로 700, 800, 900 °C에서 1시간 동안 열처리하였다. 열처리 과정 중 연소에 의하여 발생하는 cokes의 산화를 방지하기 위하여 99.9% 아르곤 분위기에서 열처리하였다.

2.2.2. 탄소전극활물질의 재료특성 시험

사용된 petroleum coke의 열적인 거동을 조사하기 위하여 TG-DTA (TA Instrument DSC2910)를 이용하여 열분석을 실시하였다. 부극 활물질의 열처리 조건에 따른 결정구조의 변화를 조사하기 위하여 시료의 X-선 회절분석을 실시하였다. 회절분석에 사용된 X-선은 Ni-filter로 단색화시킨 CuK α_1 (1.54056 Å)선이었으며 이때의 전압과 전류는 20 kV, 15 mA였다. 미분화된 탄소재료의 입도변화를 조사하기 위하여 particle size analyzer[S4700 Malvern LTD., England]를 사용하여 isopropyl alcohol을 용매로 사용하여 측정하였다. 비표면적의 측정은 BET법을 이용하여 측정하였으며 이때의 carrier gas는 질소를 사용하였다.

2.2.3. 시험용 전지의 제조 및 전기화학적 특성 실험

탄소전극으로 사용하기 위하여 제조된 petroleum cokes를 120 °C에서 24시간 이상 진공건조하여 도전재로서 KJ-Black을 3 wt %, 결합재로서 콜로이드 상태의 J6-PTFE (polytetrafluoroethylene)를 5 wt %로 하여 이들을 에탄올 용매상에서 충분히 혼합시킨 후에 탄올을 증발시키고 고르게 반죽하여 paste로 만들고 rolling press를 이용하여 100~150 μ m의 두께로 rolling한 후 건조기에서 60 °C로 건조하였다. 건조된 paste를 재단한 후 아르곤 분위기 하에서 150 °C로 1시간 동안 열처리하여 전극으로 사용하였다.

탄소전극의 반쪽전지 특성을 조사하기 위하여 anode로서 리튬급속을 사용하였으며 분리막으로는 Cellgard[®] 2500을 사용하였다. 집전체로는 Cu-mesh를 사용하였다. 사용된 전해질은 1 M-LiClO₄/PC:DME(1:1 v/v), 0.8M-LiPF₆/EC:DEC(1:1 v/v), 1 M-LiPF₆/EC:DEC(1:1 v/v)을 사용하였다.

충·방전 시험용 전지는 SUS 304인 stainless steel과 테프론으로 제작되었으며 전지 조립 후 외부 공기와 접촉을 막기 위하여 O-ring와 테프론 테이플을 이용하여 밀봉하였다. 또한 전지 조립 시 수분과의 접촉을 피하기 위하여 모든 조립은 dry box내에서 실시하였다.

제조된 탄소전극의 전기화학적 특성을 조사하기 위하여 시험 전지를 Potentiostat/Galvanostat (EG&G model 273A)에 연결하고 전위영역, 주사속도 및 전해액을 달리하면서 순환전위전류법 (CV; cyclic voltammetry)을 행하였다. 또한 제조된 탄소전극면의 특성을 조사하기 위하여 Solartron사의 Si1255 high frequency FRA (Frequency Response Analyzer)를 personal computer에 연결하여 impedance 측정을 행하였다. 측정주파수 범위는 10⁻²에서 10⁵ Hz였

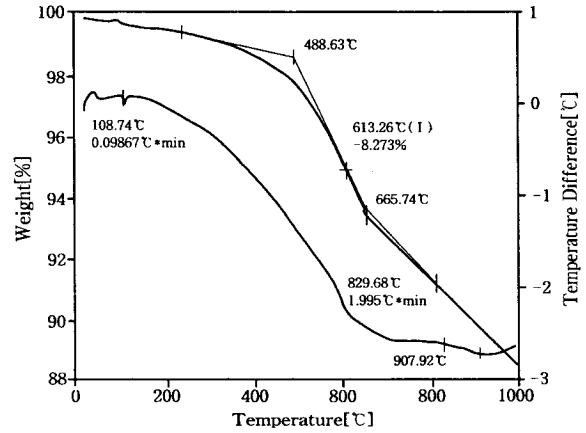


Figure 1. Thermal analysis(TG-DTA) for the petroleum cokes in argon atmosphere (heating rate: 5 °C/min).

고, 전압진폭은 5 mV_{rms}로 하였다.

구성된 carbon/electrolyte/Li 전지의 충·방전 특성을 조사하기 위하여 시험용전지를 dry box 내에 설치하고 연결선을 통하여 충·방전 시험기에 연결하고 전압범위 및 전류밀도를 달리하면서 정전류 충·방전 시험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Petroleum cokes의 재료특성

3.1.1. 열적거동

본 연구에서 사용한 petroleum cokes를 아르곤 분위기로 상온에서 1000 °C까지 5 °C/min의 속도로 승온하였을 때의 열분석 그림을 Figure 1에 나타냈다.

Figure 1에서 보는 바와 같이 아르곤 분위기하의 상온에서 온도가 상승함에 따라 서서히 감량되기 시작하여 500 °C 부근에서 급격한 감량을 나타내기 시작하여 665 °C 부근에서 감량이 약간 감소하고 발열반응이 지속되면서 1000 °C 영역까지 감량이 지속됨을 볼 수 있었으며 1000 °C 이상에서도 이러한 감량은 계속 진행될 것으로 판단된다. 이러한 결과는 petroleum cokes가 흑연화를 이루는데 보다 높은 반응온도가 요구된다는 것을 나타내고 있다. 따라서 위의 결과로부터 petroleum cokes를 저온소성(1000 °C 이하)하는 것은 raw material에 함유된 불순물을 제거하는 정제공정으로 보는 것이 타당한 것으로 사료된다.

3.1.2. 비결정성 탄소재료의 결정구조

Petroleum cokes를 아르곤 분위기 하에서 500 °C, 700 °C, 900 °C에서 각각 1시간 동안 열처리한 후의 분말에 대한 X-선 회절분석으로 측정된 층간거리(d₀₀₂)와 BET법으로 측정된 비표면적의 결과를 Table 2에 나타내었다. Table 2에 나타난 바와 같이 구조가 잘 발달된 천연흑연의 층간거리는 3.35 Å이고 soft carbon의 경우 불활성기체 분위기하에서 온도를 점차 올렸을 때 Dahn[9]과 Mabuchi[10]의 결과에서도 알 수 있듯이 500~900 °C 사이에서는 수소/카본의 비가 영으로 접근해가며 이때의 물질은 점차로 전도체로 변화한다는 결과로부터 온도가 상승함에 따라 전도성이 향상되었으리라 사료된다. 700 °C에서 열처리된 petroleum cokes의 층간거리, d₀₀₂값은 3.543 Å으로 층간거리가 가장 높은 것으로 나타났고 비표면적 또한 4.14 m²/g으로 측정되었다. 따라서 700 °C에서 열처리된 petroleum cokes가 Li의 intercalation 반응이 비교적 수월히 진행될 것으로 기대되며 전기화학적 특성과 충·방전 시험

Table 2. Surface Areas & d_{002} Values of Petroleum Cokes Heat-treated at Various Temperatures

Temp. [°C]	Surface Area [m ² /g]	d_{002} [Å]	$L_c(002)$ [Å]	$L_a(100)$ [Å]
raw material	-	3.459	47.84	1175
500 °C	2.55	3.503	2.558.58	744
700 °C	4.14	3.543	6.69	560
900 °C	2.75	3.463	2.756.13	506

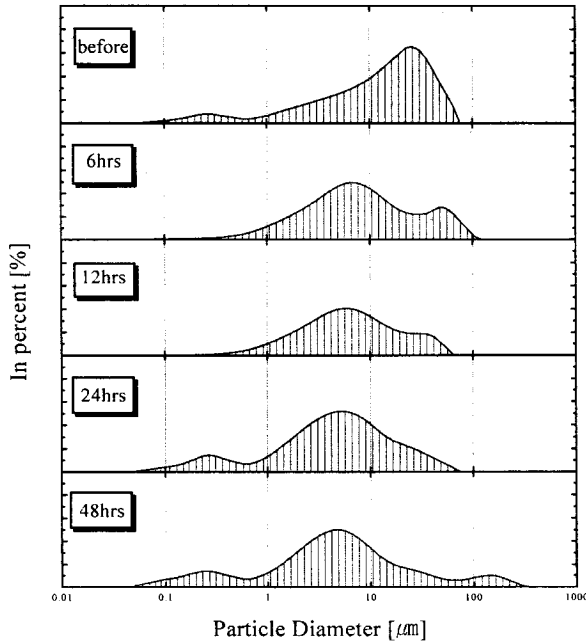


Figure 2. Effect of milling time on the particle size distribution of petroleum cokes.

을 통하여 비표면적과 층간거리와의 관련성을 확인할 수 있을 것으로 사료된다.

3.1.3. Petroleum cokes의 미립화에 의한 영향

전극 활물질의 입도분포는 전극활물질의 비표면적과 더불어 리튬이온 2차전지에서 사용되는 전극반응에서 전극의 성능향상에 중요한 역할을 수행하기 때문에 attrition mill의 분쇄시간에 따른 입도분포 및 그의 영향을 조사하고자 하였다.

Figure 2는 petroleum cokes를 attrition mill의 분쇄전(325 mesh 이하), 6, 12, 24, 48시간의 분쇄시간에 따른 입도분포를 나타낸 그림으로서 분쇄시간이 늘어날수록 입도분포는 1~10 µm 영역의 범위로 이동되어 가는 모습을 나타내고 있다. 48시간 분쇄한 경우 100 µm 이상의 입도영역이 나타나는데 이는 attrition mill 분쇄기 내에서 미분화 되어가면서 미분입자간의 뭉쳐짐 (agglomeration) 현상으로 사료된다. 그러므로 미분화에 따른 입도분포는 12~24시간으로 분쇄된 시료가 전극물질로 사용하는데 가장 적절하리라 사료된다.

Figure 2에서 나타난 입도를 갖는 시료를 700 °C에서 1시간 동안 열처리한 후의 X-선회절분석 그림을 Figure 3에 나타내었다. Figure 3에서 보는 바와 같이 회절선의 형태로는 큰 차이를 볼 수 없으나 12시간과 24시간 분쇄된 시료의 주회절선이 비교적 좁아지

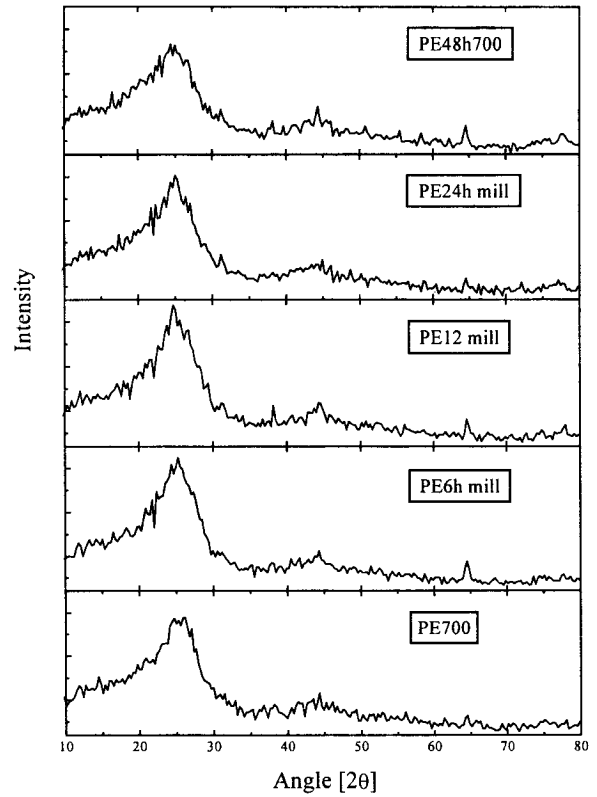


Figure 3. X-ray diffraction pattern for the petroleum cokes prepared at various milling times.

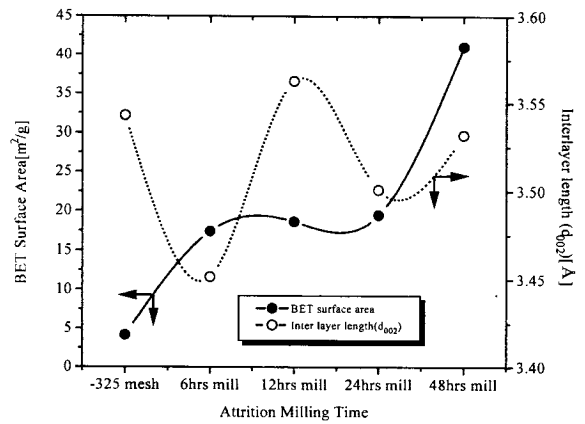


Figure 4. Relationship between BET specific surface area and interlayer length of petroleum cokes with the variation of milling time(HTT; 700 °C, 1 hr).

는 것을 확인할 수 있었으며 이 결과를 통하여 구한 층간거리 (d_{002})와 BET 비표면적과의 관계를 Figure 4에 나타내었다.

Figure 4에서 보는 바와 같이 325 mesh 이하로 분급된 원시료인 petroleum cokes의 비표면적이 4.14 m²/g이나 6, 12, 24시간으로 미분쇄된 petroleum cokes의 비표면적이 16, 17, 18 m²/g으로 초기의 비표면적 보다 4~5배 가량의 비표면적이 증가된 것을 알 수 있었고 48시간으로 미분화된 petroleum cokes는 42 m²/g로 초기의 비표면적보다 10배 가량 증가되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 12시간 분쇄한 경우 비표면적과 층간거리가 비교적 높은 값을

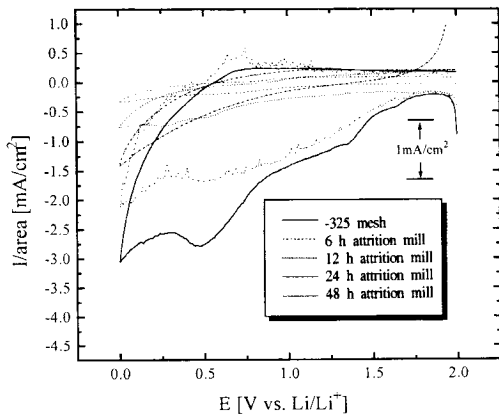


Figure 5. The cyclic voltammogram of carbon electrode with petroleum cokes prepared under various milling time(HTT: 700 °C, 1 hr, Electrolyte: 1M-LiClO₄/EC+DEC, Scan Rate: 0.5 mV/sec, 0-2V).

갖는 것으로 보아 우수한 전기화학적 특성을 가질 것으로 사료된다.

3.2. Petroleum cokes의 전기화학적 특성

3.2.1. 순환전위 전류(CV)특성

다양한 시간에 따라 분쇄된 petroleum cokes를 아르곤 분위기하에서 700 °C로 1시간 동안 열처리한 시료를 전극 활물질로 하여 제조된 전극의 전기화학적 특성을 조사하기 위하여 1 M LiClO₄/EC + DEC의 전해질 하에서 전지 작동전위 0.0~2.0 V, 전위 주사 속도 5 mV/sec로서 조사된 cyclic voltammogram을 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에서 보는 바와 같이 초기 순환전위 전류 특성은 매우 다르게 나타나는 것을 볼 수 있으며 분쇄전 시료 (-325 mesh)의 경우 1.7 V, 1.4 V, 0.5 V부근에서 환원전류의 최저치를 나타내고 다시 0.7 V 부근에서 약간의 산화 전류를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 또한 환원전류의 폭은 48, 24, 12, 6시간 분쇄 순으로 감소하는 것을 볼 수 있는데 이는 Figure 4에서 설명된 바와 같이 비표면적이 크고 재료내부의 층간거리가 크면 전극과 전해질사이의 계면 저항과 재료의 내부저항이 감소하게 됨을 나타내는 것으로 사료되며 48시간 이상 분쇄시료의 경우 순환전위 전류 곡선형태가 불안정하게 나타나는데 이는 1 μm 미만의 미분에 의한 영향으로 사료된다. 이는 후에 기술될 정전류 충·방전 시험에서 제시되는 결과와 일치됨을 볼 수 있었다.

따라서 위와 같은 결과는 비결정성계 탄소재료가 결정성계 탄소 재료보다 결정화도가 낮는데 그 원인이 있으리라 사료되며 낮은 결정화도를 보완할 수 있는 방안의 연구가 이루어져야 함을 나타내는 것이라 할 수 있다.

3.2.2. 정전류 충·방전 특성

Figure 6은 분쇄조건에 따른 petroleum cokes를 1M-LiClO₄/EC + DEC의 전해질하에서 0.25 mA/cm²의 전류밀도로 충·방전을 실시하여 나타낸 충·방전거동 특성이다. Figure 6에서 보는 바와 같이 평탄전위 영역으로 구분되지 않고 전지전압이 선형적으로 감소하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한 리튬의 삽입시의 용량으로 표현되는 것에 비하여 탈삽입으로 표현되는 리튬의 용량은 큰 차이를 나타내고 있으며 이것은 리튬의 삽입시에 여러 가지 요인 [11-15]에 의하여 나타나는 지연시간에 의한 것으로 사료된다. 이러한 현상은 1000 °C 미만에서 열처리된 petroleum cokes의 결정화가 흑연과 같은 층상으로 발달이 되지 못하여 발생하는 turbostatic

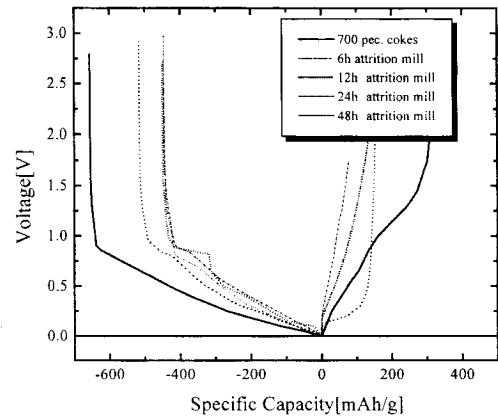


Figure 6. Charge-discharge characteristics of carbon electrode with petroleum cokes prepared under various milling time(HTT: 700 °C, Electrolyte: 1M-LiClO₄/EC+DEC, Constant current density: 0.25 mA/cm²).

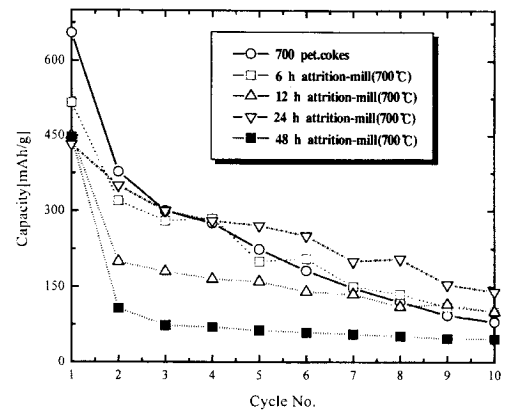


Figure 7. Cycling performance of carbon electrode with petroleum cokes prepared at various milling time(HTTs: 700 °C, 1 hr, Electrolyte: 1M-LiClO₄/EC+DEC, Constant current density: 0.25 mA/cm²).

disorder에 의한 완전한 층상구조의 삽입 거동과는 다르다는 것을 시사하는 것으로 사료된다. 따라서 비결정성 탄소재료에서 나타나는 용량의 증대에 대한 이유로 많은 연구자들이 여러 가지 모델을 제안하였다[16,17]. 여러 모델 중 본 연구에서는 비결정성 탄소재료에서 불규칙하게 배열된 결정립 (lamella) 사이의 공간 즉, cavity에 집중되는 리튬의 비이상적인 층진에 의한 영향으로 사료되었으며 충·방전이 지속됨에 따른 비가역적인 리튬의 삽입거동 또한 이러한 현상으로 설명될 수 있으리라 사료된다.

따라서 충·방전 시험결과 저온(1000 °C 이하)에서 열처리한 petroleum cokes를 적용하였을 때 앞서 Table 2와 Figure 4에서 제시된 700 °C에서 열처리한 탄소 활물질의 층간거리, d₀₀₂ 값이 3.563 Å로 가장 높은 값과 BET 비표면적 또한 18.6 m²/g으로 비교적 높은 결과로 나타났는데 이와 더불어 전기화학 실험결과와 충·방전 시험결과로부터 700 °C에서 열처리한 탄소전극재료의 성능이 비교적 우수하게 나타난 것을 확인할 수 있었다. 결과적으로 탄소전극의 층간거리와 비표면적은 전지의 성능을 예측할 수 있는 중요한 기초자료가 된다는 사실을 확인할 수 있었다.

Figure 7은 petroleum cokes의 미립화에 의한 방전용량의 차이

클 순환에 따른 변화를 나타낸 그림이다. Figure 4에서 보는 바와 같이 방전용량은 충·방전이 지속됨에 따라 가역성이 감소되는 것을 볼 수 있다. 그러나 12시간 및 24시간 분쇄한 경우 용량감소율이 비교적 낮은 것을 볼 수 있었으며 따라서 12~24시간 분쇄의 효과 즉, 평균입경 6~8 μm 정도의 입자크기를 갖는 활물질이 적절할 것으로 사료된다.

5. 결 론

리튬이온 2차전지용 탄소부극 활물질로 결정성 탄소재료중 petroleum cokes를 이용하여 미립화에 재료특성의 변화와 전기화학적 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

- 1) 비결정성 탄소재료인 petroleum cokes는 500~700 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소성한 것의 d_{002} 값은 3.5 Å, surface area는 2.55~3.14 m^2/g 였다.
- 2) 비결정성 탄소재료로서 petroleum cokes는 attrition mill를 이용한 미립화시간은 petroleum cokes는 12~24시간이면 탄소전극 물질의 입경으로써 적절할 것으로 사료되었다.
- 3) CV측정결과로부터 petroleum cokes의 경우 12시간 분쇄하여 700 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소성한 것이 비교적 안정된 거동을 나타냈다.
- 4) 충방전 시험 결과로부터 petroleum cokes의 미립화는 12시간 및 24시간의 경우가 비교적 낮은 용량감소를 나타냈고 평균입경은 6~8 μm 가 적절한 것으로 나타났다.

감 사

이 연구는 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2776(1992).
2. P. Barboux, J. M. Tarascon and F. K Shokoohi, *J. Solid State Chem.*, **94**, 185(1991).
3. I. Faul and J. Knight, *Chemistry & Industry*, **18**, 820(1989).
4. K. Kinoshita, "Carbon Electrochemical and Physicochemical Properties", p. 23, John Wiley & Sons, Inc., Canada(1988).
5. G. Pistoia, "Lithium Batteries", Elsevier Science 3V, Industrial chemistry Library, volumel. p. 1(1994).
6. M. Stanly Whittingham and Allan J. Jacobson, "Intercalation Chemistry", Academic Press, p. 19(1982).
7. Y. Maeda and S. Harada, *Synthetic Materials*, **31**, 389(1989).
8. F. Salver-Disma, C. Lenain, B. Beaudoin, L. Aymard. J.-M. Tarascon, *Solid State Ionics*, **98**, 145(1997).
9. X. Chu, W. H. Smyrl and L. K. Schmidt, *JCS Faraday*, **76**, 196(1980).
10. M. Fujinon K. Ueno, T. Nohma, M. Takahashi, K. Nishio, and Saito, PV. 93-23, The Electrochemical Society Peinington, NJ., p. 280(1993)
11. J. R. Dahn, A. K. Sleigh, H. Shi, J. N. Reimers, Q. Zhong, and B. M. Way, *Electrochem. Acta*, **38**, 1179(1993).
12. J. R. Dahn, A. K. Sleigh, H. Shi, B. M. Way, W. J. Weydanz, J. N. Reimer, Q. Zhong, and U. von, and Perspectives, G. Pistoria, Editor, Elsevier, New York and Amsterdam(1993).
13. T. Zheng, Y. Liu, E. W. Fuller, S. Tseng, U. von Sacken, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2581(1995).
14. A. Mabuchi, K. Tokumitsu, H. Fujimoto, and T. Kasah, *ibid.*, **142**, 1041(1995).
15. K. Sato, M. Nogouchi, A. Demachi, N. Oki, and M. Endo, *Science*, **264**, 556(1994).
16. K. Tatsumi, N. Iwashita, H. Sacaabe, H. Shioyama, S. Higuchi, A. Mabuchi and H. Fujimoto, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 716(1995).
17. A. Mabuchi, K. Tokumitsu, H. Fujimoto, and T. Kasah, *ibid.*, **142**, 1041(1995).