

## 리튬이온전지용 카본계부극재료의 충방전 특성

김정식, 박영태, 김상열, 장영철\*

서울시립대학교 재료공학과

\* 한국기술교육대학교 산업기계공학과

### Charge-Discharge Characteristics of Carbonaceous Materials for a Negative Electrode in Lithium-Ion Batteries

Jung-Sik Kim, Young-Tae Park, Sang-Yeol Kim, Young-Chul Chang \*

Department of Materials Science and Engineering, University of Seoul

\*Department of Mechanical Engineering for Industry, Korea University of Technology and Education

(1999년 4월 29일 접수, 1999년 5월 20일 게재승인)

초 록 : 흑연 및 카본계 재료는 층상구조 내부로 리튬이온을 가역적으로 intercalation/deintercalation시킬 수 있는 특성을 지니고 있다. 리튬이온이 intercalation된 카본의 전기화학적 퍼텐셜은 리튬금속에 가까운 값이므로, 리튬이온전지의 부극용 재료로 많은 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 petroleum pitch를 열분해시킨 후, 700~1300°C의 서로 다른 온도에서 각각 3시간 동안 열처리한 카본을 사용하였다. XRD 측정 결과, 카본의 결정성은 열처리 온도와 함께 증가하였다. 충방전 특성 시험 및 전해질과 카본전극 표면 사이의 계면 반응특성은 각각 0.1C의 속도로 정전류법에 의한 충방전 시험과 순환전압전류법(CV)에 의해 평가하였으며, 열처리 온도와 충방전 횟수에 따른 용량과의 관계에 대하여 논의하였다. 가역용량(reversible capacity)은 열처리 온도가 증가함에 따라 1000°C까지는 증가하지만, 그 이상의 온도에서는 약간 감소하는 경향을 보였다. 또한, 충방전 횟수가 증가할수록 충전용량은 감소하지만, 가역특성(reversibility)은 향상되었다.

Abstract : Graphite and carbonaceous materials intercalate and deintercalate Li-ion reversibly into their layered structures. These materials show an excellent capacity for using a negative electrode in Li-ion batteries, because the electrochemical potential of Li-ion intercalated carbon is almost identical with that of lithium metal. Carbon used in this study was obtained by the pyrolysis of petroleum pitch, and heat-treated at the several temperatures between 700°C and 1300°C. XRD analysis revealed that crystallization of carbon increased with increasing the heat treatment temperature. Charge/discharge properties were studied by a constant-current step at the rate of 0.1C, and the interfacial reaction between the electrolyte and the surface of carbon electrode was studied by cyclic voltammetry. Cell capacities were investigated in terms of the heat treatment temperature and the cycle number. Reversible capacity increased with the heat treatment temperature up to 1000°C, thereafter decreased continuously. Also, charge capacity decreased with the cycle number, while the reversibility improved with it.

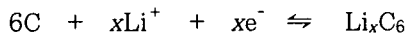
#### 1. 서 론

에너지밀도가 높고, 용량이 큰 우수한 이차전지 중의 하나인 리튬이온전지(Li-ion batteries, LIB)는 최근 범용적으로 널리 사용되고 있는 캠코더, 무선전화기, 핸드폰, 그리고 노트북 PC 등의 휴대용 전자기기들의 핵심 전력 공급원 전지로

서 사용될 가능성이 높아지면서, 이 분야에 대한 활발한 연구 개발이 전 세계적으로 진행되었고, 일부 선진국에서는 이미 양산 단계에 이르렀다.

LIB에 대한 연구 개발은 크게 정극(cathode) 재료, 부극(anode) 재료 및 전해질(electrolyte)에 관한 연구로 나눌 수 있다. LIB의 상용화 초기 단계에서는 부극재료로서 리튬금속을 사용하였으나, 주기적 수명(cycle life)이 짧기 때문에 실

용화에 미치지 못하였다. 그 주된 이유는 충방전 중에 전극 표면과 전해액 사이에서 리튬 수지상(dendrite)이 형성되어 전기화학적 반응성을 저하시키고, 심한 경우에는 분리막(separator)을 뚫고 정극재료에 이르기까지 성장하여 내부회로 쇼트(short)를 일으키기 때문이다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 그 후로 Li-Al, Li-Pb, Li-Cd, Li-In 등의 리튬-금속계 합금에 대한 연구가 진행되었으며, 최근에 들어서는 리튬이 삽입(intercalation)된 흑연계와 카본계 재료가 LIB의 부극재료로서 사용될 가능성이 커지면서 많은 관심을 불러일으키고 있다. 특히, 리튬이 삽입된 카본을 부극재료로 사용한 LIB가 1990년대 초기에 일본의 Sony Energytec Ltd.에 의해 상업화되면서 이를 위한 보다 나은 카본재료에 대한 연구가 전 세계적으로 번져나갔다. 이러한 리튬과 카본간의 전기화학적 반응은 다음과 같이 일어난다.



여기에서  $x$ 는  $0 \leq x \leq 1$ 의 값이며, 리튬이 이온상태로 삽입되기 때문에 일반적으로 리튬이온전지라고 부른다.

카본전극은 환원과정(충전) 동안 리튬이온이 카본층(carbon layer) 사이로 들어가거나, 혹은 카본 표면과 미세기공(micropore) 등에 nano-scale cluster들을 형성하게 되어 수지상이 형성되지 않는다. 또한, 충방전 특성이 비교적 우수하고 안전하며 높은 에너지밀도를 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 일반 대기 분위기에서도 제조 가능하다는 장점을 지니고 있다.<sup>(1-4)</sup> 그러나, 리튬금속의 단위 무게당 에너지밀도(3.9 Ah/g)에 비하여 다소 떨어지기 때문에 용량에 대한 제한이 뒤따르며, 카본과 전해액이 반응하여 부동태 피막(passivation film)이 전극 표면에 형성되어 전지의 가역특성이 떨어진다. 또한 카본 재료들을 제조하는 유기원(organic precursor)이나 열분해 공정 등에 따라 매우 다양한 형태의 결정구조를 갖게 되고, 그 종류에 따라서도 Li-intercalation이 상당히 달라지므로 다양한 용량과 가역특성을 나타낸다.<sup>(5)</sup>

본 연구에서는 petroleum pitch를 열분해시킨 후, 서로 다른 온도로 열처리하여 얻은 카본을 리튬이온전지의 부극재료로 사용하여 전지반응을 수행함으로써 열처리 온도에 따른 카본전극의 충방전 특성과 전극계면에서의 반응특성에 대하여 연

구하였다.

## 2. 실험 방법

전기화학적 특성 실험을 위해 사용된 부극재료는 (주)유공으로부터 제공받은 heavy liquid 상태의 petroleum pitch를 열분해하여 얻은 카본을 사용하였다. Petroleum pitch는 1기압의 N<sub>2</sub> 가스 분위기에서 유지한 quartz tube 내에서 300°C와 400°C에서 3시간 동안 단계적으로 각각 유지시킨 후, 500°C에서 3시간 동안 열분해하여 카본을 합성하였다. 그리고, 열처리 온도에 따른 서로 다른 카본을 얻기 위하여 700°C부터 1300°C까지의 온도 범위에서 100°C 간격으로 각각 열처리하였다. 이렇게 하여 얻어진 petroleum pitch-based carbon(PPBC)은 자동유발기를 이용하여 5시간 동안 분쇄를 행한 후에 325 mesh(45 $\mu$ m)의 망채(sieve)를 이용하여 채질(sieving)을 수행하였다. 각각의 열처리 온도에 따른 결정화 정도 및 카본 분말의 비표면적을 알아보기 위해 XRD(Zeifert 3000 diffractometer, Cu K $\alpha$   $\lambda$ =1.5404 Å)와 surface area analyzer(Micromeritics Co., ASAP 2400 model)을 이용하여 분석하였다. 전극 제조를 위해 PPBC 분말 92wt%에 poly-vinylidene fluoride(PVDF) 8wt%를 N-methylpyrrolidinone(NMP)에 용해시켜서 만든 결합제 용액과 잘 혼합시켜서 점성이 큰 슬러리(viscous slurry)를 만들었다. 그리고, 슬러리를 구리 그리드(grid)에 약 150~200 $\mu$ m 정도의 두께로 도포한 후, NMP 및 수분의 제거를 위해 항온 진공건조기 내에서 120°C에서 24시간 정도 건조시켰다. 전지 cell 시험을 위하여 반쪽전지를 구성하였으며, 작업전극(working electrode)은 카본전극을, 상대전극(counter electrode) 및 기준전극(reference electrode)은 리튬금속을 사용하였다. 전해질은 ethylene carbonate(EC)와 diethyl carbonate(DEC)가 50:50으로 혼합된 용액에 1.2M LiPF<sub>6</sub>를 용해시켜서 제조된 것을 사용하였다. 충방전 시험은 EG & G model 263A potentiostat/galvanostat를 이용하여 1.5 - 0 V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)의 전위 영역에서 수행하였다. 카본전극의 표면과 전극표면 부근에서의 전기화학적 산화/환원 반응 특성을 알아보기 위해 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)을 1.5 - 0 V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)의 전위 영역에서 4 $\mu$ V/sec의 주사속도(scan rate)로 수행하였다. 그 밖에, 열처리

한 PPBC의 표면형상 관찰을 위해 SEM 분석과 petroleum pitch의 열적 안정성을 알아보기 위하여 열중량 분석(thermal gravimetric analysis, TGA, TA Ins., TG 2950 model)을 수행하였다. 모든 전지 cell의 구성 작업은 Ar gas 분위기의 glove box 내에서 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

(주)유공으로부터 제공받은 heavy liquid 상태의 petroleum pitch의 TGA 분석을 수행한 결과는 Fig. 1과 같이 나타났다. TGA 분석은 N<sub>2</sub>

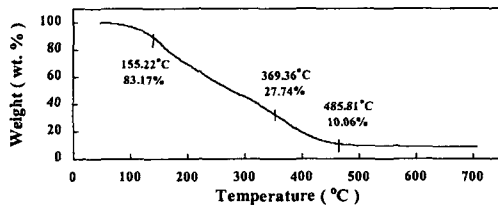


Fig. 1. Thermal gravimetric analysis of PPBC.

가스의 분위기에서 4°C/min의 승온 속도로 상온에서부터 700°C까지의 온도 범위에서 측정하였다. 그림에서 보는 바와 같이, 485°C까지 급격한 중량의 감소가 이루어지나, 485°C 이상에서는 중량의 변화가 거의 없이 초기 중량의 약 10% 정도로 일정하게 유지되고 있다. 따라서, petroleum pitch를 열분해시킬 경우 petroleum pitch 내에 함유되어 있는 모든 휘발성 물질들은 485°C 이상에서 거의 완전히 증발되고 초기 중량



Fig. 2. Surface morphology of PPBC heat-treated at 1100°C.

의 약 10% 정도의 카본을 얻게 됨을 알 수 있다. Petroleum pitch를 열분해한 후 700-1300°C의 온도 범위에서 100°C 간격으로 3시간 동안 열처리하여 전극으로 사용할 카본을 제조하였다. 이렇게 하여 얻어진 petroleum pitch-based carbon(PPBC)은 자동유발기를 이용하여 5시간 동안 분쇄를 행한 후에 325 mesh(45µm)의 망채(sieve)를 이용하여 sieving을 수행하였다. Fig. 2는 1100°C에서 열처리시킨 PPBC에 대한 분쇄 후의 SEM 표면형상을 보여주며, 그림에서 보는 바와 같이 전체적으로 20µm 이상의 큰 입자들과 5µm 정도의 작은 입자들이 혼재되어 있다. Fig. 3은 surface area analyzer (Micromeritics Co., ASAP 2400 model)를 사용하여 측정한 비표면적과 열처리 온도와의 관계를 보여주고 있다. 그림에서 보는 바와 같이, 전체적으로 비교적

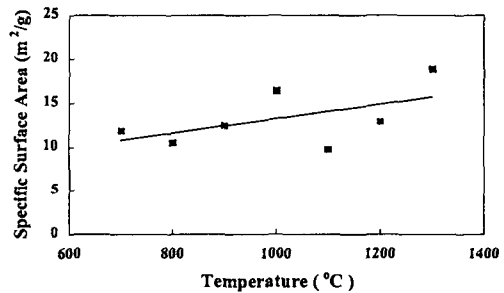


Fig. 3. Specific surface area of PPBC at different temperatures.

균일하고 낮은 10~20 m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 나타내고 있으며, 1300°C에서 열처리한 경우에는 다소 높은 값을 보이고 있다.

Fig. 4는 열처리 온도에 따른 PPBC에 대한 XRD 피크를 보여 준다. 열처리 온도가 증가하면 (002), (100) 회절 피크의 강도가 증가하며, 이는 열처리 온도가 증가함에 따라 결정화 정도가 증가됨을 나타낸다. 이 카본 재료를 이용하여 리튬이온전지의 반쪽전지를 만들어 충전전 시험을 수행하였다. Fig. 5는 1300°C에서 열처리한 PPBC에 대한 첫 번째와 두 번째 cycle의 충전전 용량 곡선을 보여준다. 충전전 시험은 1.2M LiPF<sub>6</sub>/EC:DEC(50:50) 혼합용매의 전해질을 사용하여 0.1C의 충전전 속도(C-rate)에서 정전류법으로 수행하였다. 반쪽전지를 구성하였을 때의 개방회로전압(open circuit voltage, OCV)은 3±0.3V 정도였으며, 초기 충전(1C)시에는

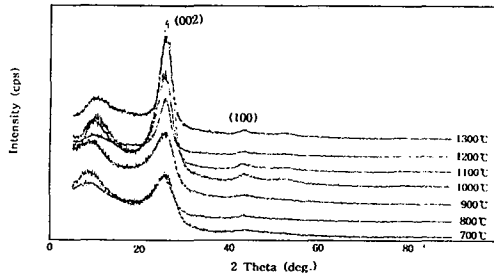


Fig. 4. XRD spectra of PPBC as a function of the heat treatment temperature.

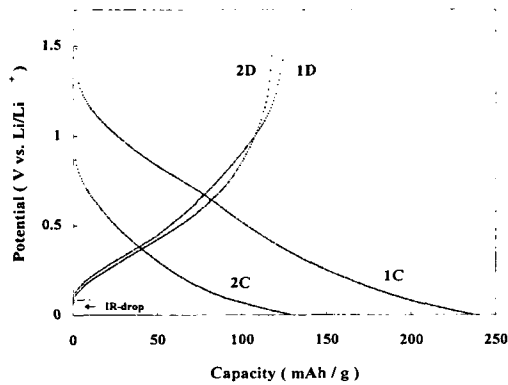


Fig. 5. Charge/discharge profile for the 1st and 2nd cycle of PPBC heat-treated at 1300°C (1C, 2C: charge, 1D, 2D: discharge).

OCV에서부터 1.2V 정도까지는 급격한 전위 감소가 이루어지며, 그 이하부터는 전위 평탄영역이 형성된다. 방전시에는 카본전극과 전해질 사이의 저항에 의해 0.1 V(vs. Li/Li<sup>+</sup>) 정도의 IR-drop을 보인다. 초기 충전 곡선의 1.2V 부근에서 형성되는 약간의 전위 평탄영역(extra plateau)은 리튬이온이 전극 내부로 삽입(insertion)되면서 전해질 용액에서 일어나는 용매 분해반응에 의해 전극 표면에 부동태 피막(passivation film)의 형성에 기인한다. 그러나, 두 번째 충전 과정(2C)에서는 그림에서 보는 것처럼 용매의 분해반응에 의해 형성되는 것으로 보이는 전위 평탄영역은 나타나지 않는다. 이는 초기 충전과정(1C)에서 형성된 부동태 피막이 방전과정에서 용해되지 않으며, 가역적으로 산화되지 않기 때문인

것으로 알려져 있다.<sup>[6-7]</sup>

Fig. 6은 열처리 온도에 따른 PPBC의 초기 충전 용량의 변화를 보여준다. 비교적 낮은 온도인 700°C에서 열처리한 PPBC의 경우, 초기

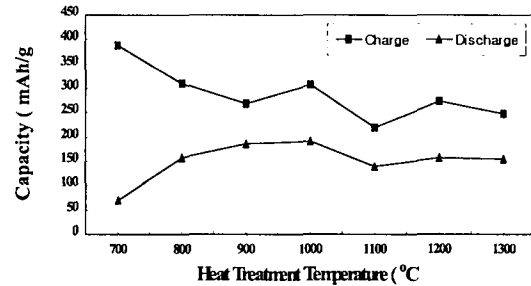


Fig. 6. Initial charge/discharge capacity for PPBC as a function of the heat treatment temperature.

충전 용량은 388mAh/g으로 이론 용량(specific theoretical capacity)인 372mAh/g보다 높은 값을 나타내었으나, 방전시에는 70mAh/g으로 매우 낮은 가역용량(reversible capacity)을 보였다. 열처리 온도가 증가할수록 초기 충전용량은 220mAh/g 정도까지 지속적으로 감소하는 경향을 나타내고 있다. 반면에, 방전 용량은 1000°C까지는 크게 증가하여 200mAh/g 정도의 가역용량을 나타내었으며, 그보다 높은 온도에서는 다소 감소하는 것을 볼 수 있다.

이는 T. Zheng 등<sup>(8)</sup>의 보고에 의하면, 방향성 전구체(aromatic precursor)를 700°C 정도의 낮은 온도에서 열처리하면 탄소 원자들은 현저히 많은 수소원자 팔을 지닌(hydrogen-terminated edges) 평탄한 방향성 구조(planar aromatic structure)를 형성하는 것으로 알려져 있다. 그러므로, 충전시 이들 구조 내부로 리튬 이온이 흡착되어 초기 충전 용량이 이론 용량보다 높은 값을 갖지만, 방전시에는 이들 이온이 탈착되지 못하므로 가역 용량이 현저히 낮아지는 것으로 보인다.

그러나, 약 1000°C 이상의 온도에서 열처리하면 수소 원자는 거의 완전히 제거되며, 결정화된 흑연층(graphene sheets)은 거의 평행한 형태로 적층된 15~40Å 정도의 비교적 작은 측면 길이(lateral extent)를 갖는다. 이들 흑연층은 연속된 적층구조를 이루는 것이 아니라, 부분적으로 결정화된 무질서한 형태의 turbostratic

공(nanopore)을 형성하는 것으로 알려져 있다.<sup>(9-10)</sup> 그러므로, 열처리 온도가 증가할수록 수소 원자에 의해 흡착되는 리튬 이온의 양이 감소하게 되어 낮은 온도에서 열처리한 PPBC에 비해 높은 온도에서 열처리한 PPBC로 제조된 카본전극의 초기 충전용량이 현저히 감소하는 것이다. 또한, 1000°C 이상의 온도에서 열처리한 PPBC의 가역용량이 감소하는 것은 열처리 온도가 높을수록 결정화도가 증가하므로 turbostratic disorder에 기인한 미세기공의 양이 감소하기 때문에 이들 내부로 삽입되는 리튬 이온의 감소에 기인한 것으로 사료된다.

충방전 횟수에 따른 용량 변화를 관찰하기 위하여 결정성이 가장 높은 1300°C 열처리 PPBC에 대해 10회까지 충방전 시험을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 초기 충전용량은 250mAh/g 정도의 값을 나타내지만, 방전시에는 크게 감소하여 154mAh/g의 가역용량을 보였다. 3회 충방전 시에는 용량이 130mAh/g 정도까지 크게 감소하였지만, 90% 정도의 가역특성을 보였다. 3회 이후에는 거의 비슷한 충방전 용량을 갖으며 5회 이후부터는 95% 이상의 높은 가역특성을 나타내었다. 이는 저온 열처리한 PPBC가 리튬이온전지의 부극재료로서 지녀야 될 특성 중의 하나인 cycleability 특성이 비교적 우수함을 알 수 있다.

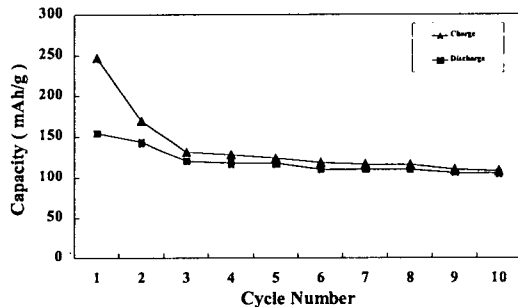


Fig. 7. Charge/discharge capacities of PPBC heat-treated at 1300°C as a function of the cycle number.

전극 표면과 전극 표면 부근에서의 전기화학적 산화/환원 반응 특성을 알아보기 위해 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)을 이용하여 관찰하였다. Fig. 8은 1.5~0 V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)의 전위 영역에서 4μV/sec의 주사속도(scan rate)로 수행하여 얻은 cyclic voltammogram을 보여준

다. 산화과정인 충전시에는 0.8V와 0.1V 부근에서, 환원과정인 방전 시에는 0.2V 부근에서 비교적 넓은 폭을 갖는 피크가 형성됨을 볼 수 있다. 이러한 피크들은 Fig. 5의 충방전 곡선에서 0.8V와 0.2V 부근에서 관찰할 수 있는 전위 평탄영역과 관련이 있으며, 이는 탄소전극 내부로

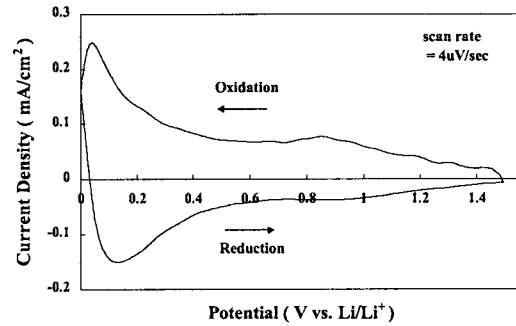


Fig. 8. Cyclic voltammogram of PPBC heat-treated at 1300°C

리튬이온이 삽입되면서 일어나는 stage현상으로 보인다. Stage현상은 흑연층 사이로 intercalation된 리튬 이온들 사이에서의 층간 반발력(interlayer repulsive interaction)과 층내의 인력(in-plane attractive interaction) 상호간의 작용에 기인한 결과라고 할 수 있다.<sup>(9)</sup> 본 실험에서는 1300°C 이하의 저온에서 열처리한 결정성이 낮은 카본을 사용하였기 때문에 층상구조를 이루는 graphite에서 볼 수 있는 뚜렷한 stage 현상을 보이는 것이 아니라, 전체적으로 dilute-stage를 보였으며 0.1 V(vs. Li/Li<sup>+</sup>) 부근에서만 stage 1으로 보이는 뚜렷한 산화/환원 피크를 관찰할 수 있었다. 여기서, stage 1이라는 용어는 매 카본층 사이에 Li-ion이 intercalation된 층이 형성되었음을 의미한다.<sup>(11)</sup>

#### 4. 결론

본 실험에서는 heavy liquid 상태의 petroleum pitch를 열분해하여 카본을 합성한 후, 비교적 저온인 700~1300°C에서 열처리하였다. 열중량 분석의 결과 485°C 이상의 온도에서 대부분의 휘발성 물질이 제거되어 약 10wt% 정도의 카본을 얻었으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 카본의 결정화 정도는 증가하였다. 초기 충전 용량은 700°C에서 열처리한 PPBC의 경우 388mAh/g으로 이론 용량보다 높은 값을 나타내었

나 방전 시에는 매우 낮은 가역용량을 보였으며, 열처리 온도가 증가할수록 초기 충전용량은 220 mAh/g 정도까지 지속적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 방전 용량은 1000°C까지 크게 증가하

였으며, 그보다 높은 온도에서는 다소 감소하였다. 충방전 횟수가 증가함에 따라 용량은 감소하지만, 세번째 cycle 이후부터 90% 이상의 가역 특성을 보였다. 비교적 낮은 열처리 온도에 의한 매우 작은 흑연화도에 기인하여 순환전압전류법에 의한 전극계면에서의 산화/환원반응 특성에서는 뚜렷한 stage 거동을 나타내지 않았다.

### 감사의 글

본 논문은 1997년 한국학술진흥재단의 공모과제 (과제번호: 1997-001-E00645) 연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus, P. C.Eklund, and D.D.L.Chung, *Mater. Sci. and Eng.*, 31, 141-152 (1977).
2. R.Kanno, Y.Takeda, T.Ichikawa, K. Nakanishi and O.Yamamoto, *J.Power Sources*, 26, 535-543 (1989)
3. K.Kinoshita, *Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties*, John Wiley & Sons Inc. New York, 403-430 (1988).
4. Z.X.Shu, R.S.McMillan, and J.J. Murray, *J.Electrochem. Soc.*, 140(4), 922-927 (1993).
5. J.R.Dahn, T. Zheng, Y.Liu and J.S. Xue, *Science*, 270, 590-593 (1995).
6. R.Imhof and P.Novak, *Proc. Sym. Batteries for Potable Applications and Electric Vechicles*, *Electrochem. Soc. Inc.*, 97(18), 313-323 (1997)
7. D.Bar-Tow, E. Peled, and L.Burstein, *Proc. Sym. Batteries for Potable Applications and Electric Vechicles*, *Electrochem. Soc. Inc.*, 97(18), 324-341 (1997).
8. T.Zheng, J.S.Xue, and J.R.Dahn, *Chem. Mater.*, 8(2), 389-393(1996).
9. T.Zheng, J.N.Reimers, and J.R. Dahn, *Phys. Rev. B.*, 51(2), 734-740 (1995)
10. H.Shi, J.Barker, M.Y.Saidi, and U.Koksbang, *J.Electrochem. Soc.*, 143 (11), 3466-3472(1996)
11. P.Schoderbock and H.P.Boehm, *Synthetic Metals*, 44, 239-246 (1991).