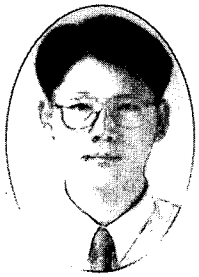
리튬 이차전지의 부극(anode) 재료



박영태
서울시립대학교
재료공학과 대학원

김정식
서울시립대학교
재료공학과 조교수

1. 서 론

고성능 이차전지는 21세기를 주도할 3대 핵심 전략 산업의 하나로 두뇌인 반도체, 눈인 액정표시 소자(LCD)와 함께 심장에 비유될 정도로 중요성이 크게 부각되고 있다. 이는 21세기 인류의 생활과 밀접한 미래형 전자기기인 비디오 카메라, 무선 전화기, 핸드폰, 노트북 컴퓨터 등의 휴대용 전자 장비들이 일상생활에 범용화되면서 높은 에너지 밀도를 지닌 소형 전지의 개발을 가속화시켰다. 리튬 이온 전지(lithium-ion batteries, LIB)는 20세기 후반에 들어와 휴대용 전자기기의 발전에 활력을 준 새로운 휴대용 전원이라고 할 수 있다.

LIB는 기존의 재충전 배터리보다 높은 전압과 에너지 밀도, 장수명이며, 메모리 효과가 없기 때문에 그 가치가 매우 크다. 그러므로, 10여년 전부터 선진국에서는 이미 많은 연구가 진행되어 왔다. LIB의 상용화 초기 단계에서는 부극(anode) 재료로서 리튬 금속을 사용하였다. 그러나, 충방전 중에 금속 상태의 리튬이 유기 용매와 반응하여 전극 표면에 부동태 피막(passivation film)을 형성시키거나 수지상(dendrite)을 형성하게 되어 전기 화학 반응성을 저하시키고, 심한 경우에는 분리막(separator)을 뚫고 정극(cathode) 재료에 이르기까지 성장하여 내부 회로 단락까지 일으키게 된다. 이러한 리튬 금속으로부터 발생되는 문제돌을 해결하고자 대체용 부극 재료 개발에 대한 연구가 진행되었고, 가장 유력한 후보 재료로서 리튬을 가역적으로 intercalation/deintercalation시킬 수 있으며 저장용량이 큰 카본과 흑연이 관심을 불러일으키게 되었다. 최근에 들어서면서 리튬이 삽입된 카본을 전극 재료로 사용한 LIB가 1990년대 초기에 일본의 Sony Energytec.에 의해 상업화되면서 이를 위한 보다 나은 카본 재료에 대한 연구가 전세계적으로 번져나갔다.

리튬을 intercalation시킨 카본 전극은 환원 과정(충전) 동안 리튬 원자가 카본 층 사이로 들어가거나 혹은 카본 표면과 micropore 등에 nano-scale cluster들을 형성하게 되어 리튬 금속과 합금에서 일어나는 수지상이 형성되지 않는다. 또한 충전율이 비교적 우수하고 안전하며 고 에너지 밀도를 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 일반 대기 분위기에서도 제조 가능하다는 장점을 지니고 있다.

Fig. 1은 다양한 배터리의 에너지 밀도와 주기적 수명(cycle life)의 관계를 보여준다.[1] LIB의 에너지 밀도가 다른 배터리에 비

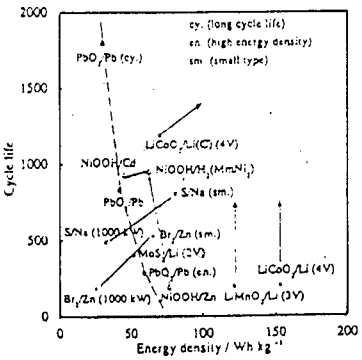


Fig. 1. Relationship between the cycle life and the energy density.

해 더 높다는 것을 알 수 있으

며, 가까운 장래에는 화살표가 나타내는 바와 같이 향상될 것이다.

카본을 소재로 한 Li intercalation 카본 부극은 $C/LiCoO_2$, $C/LiNiO_2$ 와 $C/LiMn_2O_4$ 등의 전지에서 ~3.6 V vs. Li/Li^+의 높은 전압을 나타낸다. 흑연 내부로의 Li intercalation은 다음의 반응식에 의해 이루어진다.

$$xLi^+ + xe^- + 6C = Li_xC_6 \quad (1)$$

여기서 x는 $0 \le x \le 1$의 값이다.

카본의 종류 및 유기 물질로부터 흑연 생성 공정-열처리 조건 등-에 따라 서로 다른 결정구조 및 물성을 지닌 다양한 카본 재료가 얻어지지만, 이에 따른 리튬의 방전 특성과 충전 용량에 대한 명확한 기구(mechanism)는 아직까지 해결되지 못한 상태에 있다.

본 논고에서는 카본의 종류 및 특성 등에 대하여 논의하고, LIB의 부극재료로써 카본전극을 사용했을 때의 전기화학적 반응과 그에 따른 용량관계에 대하여 살펴보고자 한다.

2. 탄소 부극재료의 종류

카본은 많은 전기화학 분야에의 응용을 위한 다양한 용도의 재료로써 사용되어 왔다. 1980년대 이후로 LIB의 부극 재료로써의 Li-graphite intercalation compounds(Li-GICs)에 대한 관심이 증가되고 있다. 이는 카본이 Li의 intercalation 반응에 대한 높은 가역성뿐만 아니라, 가격이 저렴하고 독성이 없으며 화학적 안정성이 높다는 이점을 가지고 있기 때문이다.

상업적으로 얻을 수 있는 카본 종류는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 활성화 카본, 카본 fibers, 코크, 그밖에 유기원을 분해시켜 만든 카본 등 그 종류가 매우 다양하다.

전지에 사용되는 탄소 재료는 대개 세 가지 기준으로 구분할 수 있다. 첫째로 열처리 온도에 따른 흑연화 거동의 차이에 따라 흑연성 카본(soft carbon 혹은, graphitizable carbon)과 난흑연성 카본(hard carbon 혹은, non-graphitizable carbon)으로 구분할 수 있고, 둘째로는 열처리 온도에 따라 저온 열처리 탄소와 고온 열처리 탄소로, 그리고 흑연화 정도의 차이에 따라 결정성이 높은 탄소와 결정성이 낮은 탄소로 구분할 수 있는데, 그 중에서 흑연성 카본과 난흑연성 카본에 대하여 논의하도록 하겠다.

2.1. 흑연

흑연은 Fig. 2 에서 보는 바와 같이, hexagonal(2H)과 rhombohedral(3R) 두 개의 결정형을 갖는 카본 원자들의 planar hexagonal networks (honeycombs)를 이룬다[2].

가장 일반적인 구조를 갖는 2H에서 카본층은 ABABAB.....의 형태로 적층되어 있으며, B layer는 A layer의 위치로부터 약간 벗어난 형태를 갖는다. 3R의 경우에는 ABCABC....의 적층구조를 이루며, B와 C layer는 각각 A와 B layer에 대해 동일한 거리만큼 옆으로 이동한 형태를 갖는다. 2H와 3R의 구조에서 layer 내의 카본-카본간의 거리는 1.42Å이며, 층간거리는 3.36 Å으로 동일하다. 이들 두 상은 분쇄에 의해 2H에서 3 R로, 고온 열처리에 의해 3R에서 2H로 상전이를 한다[3]. 그러나, 2H와 3R 사이의 전위차가 6 meV/mol 정도로 매우 낮기 때문에 전기화학적으로는 거의 구별하기 어렵다.

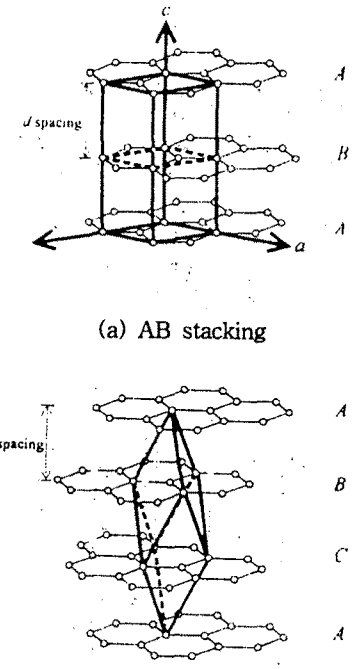


Fig. 2. Graphite crystal structure.

6개의 카본 기지 원자에 대해 1개의 리튬 원자를 갖는 최대 이론용량은 $Li_xC_6(0 \le x \le 1)$인 상태에서 372mAh/g이며, 흑연이나 결정성이 높은 카본에서 이루어진다. 현재 상용화되고 있는 전극은 일반적으로 320~360mAh/g의 비용량(specific charge)을 갖는다.

Fig. 3은 층상구조를 갖는 흑연과 그렇지 못한 난흑연성 카본의 리튬 intercalation의 형태를 각각 보여주고 있다.

Li/Li_xC_6 전기 화학 전지의 전압 V(x)와 가역 용량 x_{max}은 전극으로 사용되는 카본의 선택에 따라 달라지며, 비표면적이 증가할수록 첫 번째 cycle에서의 용량은 증가하지만, 그 이상의 cycle에서는 큰 차이가 없이 거의

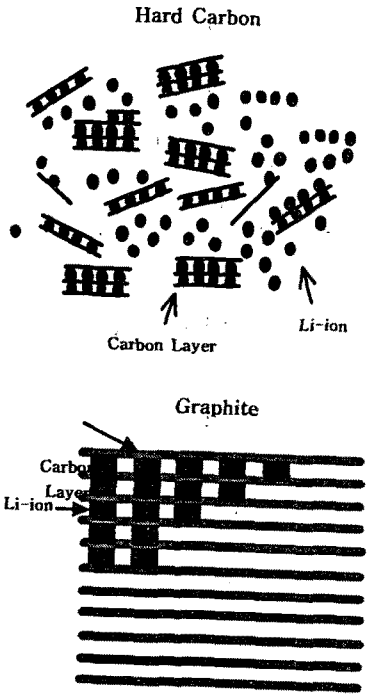


Fig. 3. Schematic diagram for the Li intercalation mechanism.

비슷하게 나타나는 특성을 갖는다.

2. 2. 흑연성 카본

대부분의 카본은 결정질의 크기가 작고, 인접한 카본층은 전형적인 흑연의 적층구조인 AB-ABAB....의 형태를 갖지 않는 무질서한 구조(disordered structure)를 갖으나, turbostratic disorder의 불규칙 회전과 평행이동이 발견된다.[3] 무질서한 카본은 일반적으로 2300℃ 정도까지 열처리하여 turbostratic disorder를 쉽게 제거할 수 있는 흑연성 카본과 어떠한 온도에서 열처리하여도 이를 제거할 수 없는 난흑연성 카본으로 나눌 수 있다.

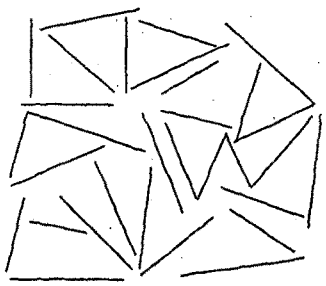
흑연성 카본들은 주로 비활성 가스 분위기에서 열분해하는 동안 액상을 형성하는 방향성 전구체(aromatic precursor)로부터 제조된다. 400-700 ℃의 비활성 가스 분위기에서 유기물질을 가열하면 유기화합물이 열분해되며, 유기물질의 조성에 따라 서로 다른 가스들-예를 들면, CO, CH_4 등-이 발생한다. 약 700 ℃ 정도에서 열처리하면 카본 원자들은 현저히 많은 수소원자 팔을 지닌 (hydrogen-terminated edges) 평탄한 방향구조(planar aromatic structure)를 형성한다. 이러한 카본 재료는 산소와 질소 같은 다른 원소를 포함하지만, 카본과 수소가 원자 분율에서 가장 큰 비중을 차지한다. 약 1000℃ 정도의 온도에서 열처리를 하게되면, 수소 원자는 거의 완전히 제거된 코크형의 재료를 얻을 수 있다. 이들의 graphene sheets는 거의 평행한 형태로 적층된 15-40Å 정도의 비교적 작은 결정 측면폭(lateral extent)을 갖는다.[4] 하지만, 모든 층 사이에 불규칙 회전과 평행이동되어 있는데, 이와 같이 무질서한 형태를 "turbostratic disorder"라고 한다.[5] 흑연성 카본을 1000-2000℃에서 열처리하면 graphene sheets의 측면폭이 성장하며, 매우 평행한 적층구조를 얻을 수 있다. 하지만, 일부는 2000℃에서도 여전히 turbostratic disorder로 존재한다. 2000℃ 이상 고온으로 열처리하면, turbostratic disorder는 조금씩 변하여 3000℃까지 열처리를 하게되면 거의 제거되어 흑연화가 이루어진다.

2. 3. 난흑연성 카본

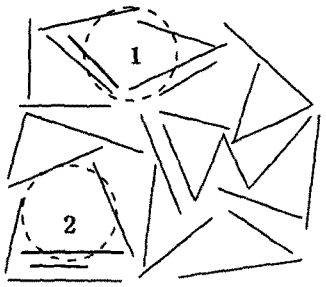
만일 유기물질을 열분해하는 동안에 semi-liquid phase를 형성한다면, 이들 planar graphene sheet들은 대체로 평행한 형태로 쉽게 재배열될 것이며, 매우 높은 열처리 온도(약 3000℃ 정도)에서는 최종적으로 흑연화될 것이다. 하지만, 유기물질이 cross-link되어 있다면 열분해하는 동안에 liquid-like phase는 형성되지 않고 planar graphene sheets도 서로 평행하게 배열될 수 없다. 이러한 재료들은 매우 높은 온도에서도 흑연화가 어려우므로 난흑연성 카본이라 한다.

난흑연성 카본의 경우, graphene sheets는 흑연과는 달리 서로 평행한 방향으로 배열되어 있지 않은 무질서한 형태를 이루고 있다. 이러한 것을 "house of cards[4]", 혹은 "falling cards model[6]"이라고 부르며, 이들 난흑연성 카본은 큰 nanoporosity를 갖는다. 카본기지 내의 무질서한 배열을 하는 single-layer graphene sheets 사이에는 항상 미세기공(micropore)이 존재한다. 반면에 multilayer graphene sheets로 이루어진 유기화된 영역은 큰 미세기공이 존재하며, 이를 Fig. 4의 "falling cards model"로 나타내었다.

Fig. 4-(a)는 graphene sheets가 어떻게 배열될 수 있는가를 전형적으로 보여준다. 만일 유기물질을 열처리하는 동안에 CO_2에 노출시킨다면, 유기화된 영역 사이의 일부 link들이 타서 없어질 것이다. 그러므로, 최종 열분해 온도까지 가열하게 되면 unlink- ed sheets는 충분한 열에너지를 갖게 되어 Fig. 4-(b)의 점선으로 표시된 원 안에 있는 모습과 같이 (a)의 일부 sheet가 회전하여 이웃한 sheet와 평행하게 적층되는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 하나의 sheet에서 유기화된 영역의 수가 더 증가하여 (b)의 영역 1과 2에서 나타낸 바와 같이 pore의 평균 크기가 증가하기 때문이다. 리튬은 "pseudo isotropic carbon"이



(a)



(b)

Fig. 4. Scheme showing the "falling cards model".

라 불리는 이들 nanopore에 채워진다. Epoxy resin과 phenolic resin 등을 열분해하여 난흑연성 카본을 제조하면 카본의 monolayer, bilayer, 그리고 trilayer graphene sheets에 의해 형성된 미세기공들의 계면에 리튬이 흡착된다. 난흑연성 카본 내에 존재하는 기공의 직경은 약 15 Å 정도인 것으로 보고되고 있다.[4]

일반적으로 리튬이 graphene sheets에 intercalation되는 결정형인 흑연과는 달리 카본층에 리튬을 insertion시킬 수 있는 비정형인 난흑연성 카본의 경우에는 ~500-800 mAh/g의 보다 높은 충전용량을 얻을 수 있으며, PPP-based carbon의 경우에는 1000mAh/g 이상의 용량을 얻을 수 있다.

3. 카본-리튬의 전기화학적 특성

흑연에 리튬이 intercalation되는 현상은 이미 40여년 전에 Herold에 의해 처음 발견되었다.[7] 그 후로 이러한 현상에 대한 많은 연구가 진행되었지만, 실제로 크게 주목받기 시작한 것은 LIB가 실용화되면서 이며 리튬을 intercalation/deintercalation 할 수 있는 카본재료가 부극재료로 사용될 수 있기 때문이었다.

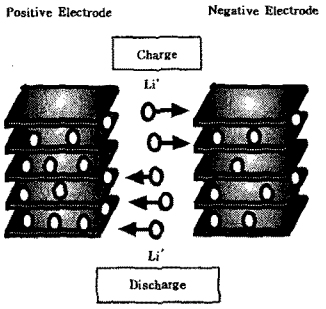


Fig. 5. Scheme of the charge and discharge for a LIB

Fig. 5는 LIB의 충방전 시 리튬 의 삽입 과정을 도해적으로 보여주고 있다. 그림에서 볼 수 있듯이, 리튬은 흑연이나 층상구조를 지닌 카본재료의 층상사이로 intercalation되며, 또 역으로 intercalation된 리튬원자는 층상 밖으로 쉽게 빠져나올 수 있기 때문에 리튬금속과 같이 LIB의 부극으로 사용될 수 있는 기능을 지닌다.

흑연으로의 Li intercalation이 발견된 이래로, 많은 연구들은 흑연과 흑연성 카본에서 리튬이 intercalation되는 동안의 stage 상에 초점을 맞추어왔다. Safran[8]은 stage 현상(staging phenomenon)이 흑연 내로 intercalation된 리튬 사이의 interlayer repulsive interaction과 in-plane attractive interaction 간의 상호작용에 기인한 결과라고 결론지었다.

Stage-n은 Fig. 6에서 보는 바와 같이 n개의 graphite sheets와 하나의 Li-intercalated layer의 연속된 적층 형태이다.

카본 내로 intercalation될 수 있는 리튬의 최대량은 카본의 결정구조에 의존하며, Li_xC_6에서 x가 증가함에 따라 연속적인 stage 상이 형성된다. 가장 먼저, 리튬이 insertion되면서 dilute stage-1 phase(1')에서 stage-4로 1차 상전이(first-order phase transiton)를 하며, 이때 x의 범위($0<x<1$)에서 dilute stage-1과 stage-4는 서로 공존하며 이 영역에서의 화학 퍼텐셜은 두 상이 서로 같다.

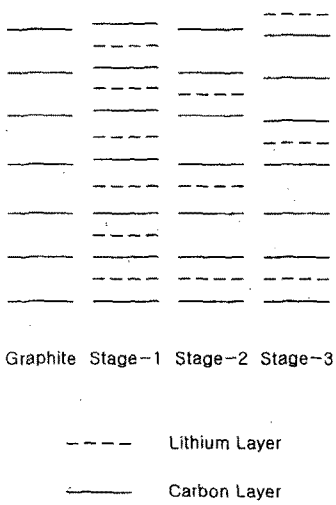


Fig. 6. Schematic diagram of the staged phases.

Li-intercalation cell의 전압은 $V(x) = -\mu(x)/e$로 주어지기 때문에 V(x)에서의 평탄면(plateaus)은 2상 영역에서 관찰된다. 여기서, μ는 금속 리튬에 대해 상대적인 intercalated Li의 화학

퍼텐셜이다.

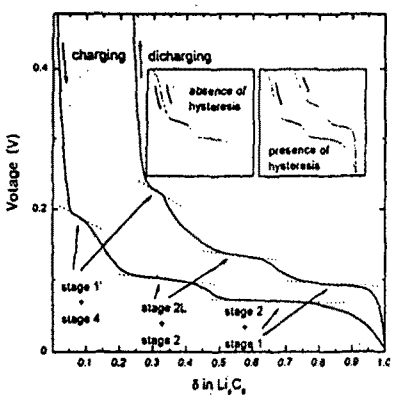


Fig. 7. The voltage profile, V(x), of Li/graphite cell.

Fig. 7은 Li/graphite cell에 대한 V(x)를 보여주며, 화살표로 나타낸 바와 같이 2상 영역이 나타난다. stage-2와 concentrated stage-1사이의 상전이는 Δx가 거의 0.5 정도인 영역에서 형성되기 때문에 관찰하기 쉽다. 그러므로, 전기화학적인 방법은 stage 상의 조성과 2상 영역의 전위 폭에 대해 민감한 측정법이며, 상전이는 흑연성 카본의 결정구조에 크게 의존한다.

전기화학적 특성을 분석하기 위한 방법들이 많이 있지만 그 중에서 전극표면이나 전극표면 부근에서 반응이 어떻게 일어나고 있는가를 가장 직접적으로 알 수 있는 방법 중의 하나가 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)이다. CV는 전기화학적으로 활성인 산화/환원의 전극반응에 대한 초기 진단법으로 유용하며, 다른 전기화학적 측정법과 조합하여 이용하고 있다.[9]. 이 때에 얻어지는 전압-전류곡선을 순환전압전류곡선(cyclic voltammogram)이라 하며, 리튬-카본계의 대표적인 예를 Fig. 8에 나타내었다.[10] 그림에서 서로 다른 intercalation stage들 사이에서의 상전이(phase transition)를 의미하는 peak 쌍을 볼 수 있다. 이들 peak는 카본 전극 내로의 리튬이온의 삽입과 방출에 의해 형성되는데, 주로 0.5V vs. Li/Li^+ 이하의 전위에서 나타나며,[11] Fig. 7의 전압 곡선에서 볼 수 있는 전위 평탄영역이 이에 해당한다.[12]

Takami[13]와 Inaba[14] 등은 각각 Raman spectroscopy와 in-situ XRD 측정을 통해 0.21 및 0.12, 0.09 V 부근에서 나타나는 평탄 영역이 각각 dilute stage-1과 stage-4, stage-2L과 stage-2, 그리고 stage-2와 stage-1 사이의 상전이와 관련이 있다고 보고하였다. 여기서 dilute stage-1은 리튬이 흑연 내부로 무질서하게 삽입된 상태이며, stage-2L은 in-plane ordering이 없는 liquid-like stage-2 phase를 의미한다. Ohzuku 등[15]은 stage-2L에 대해서 LiC_9-type in-plane ordering이라고 제시하기도 하였다.

대부분의 충방전 곡선에는 두 상이 공존하는 것으로 보이는 전위 평탄면이 존재하며, 전극으로 사용된 카본 재료에 따라 0.20~0.22, 0.1~0.14, 그리고 0.07~0.09 V 부근에서 각기 다르게 나타난다. 흑연의 경우에는 뚜렷한 전위 평탄면이 관찰되며, 첫 번째 cycle에서 Li_xC_6의 x가 거의 1에 가까운 용량을 나타낸다. 그러나, 흑연성 카본의 전위 평탄 영역은 흑연보다 조금 더 높거나 낮은 전위에서 형성되는데, 이러한 전위차는 흑연화 정도의 차이에 기인하며, 전위 평탄면은 stage 상의 산화/환원과 관련이 있다.

특이한 현상은 인접한 graphene layer 사이의 불규칙 회전이나 평행이동이 발견될 가능성이 증가함에 따라 Li_xC_6에서 최대 가역 용량, x_{max},이 감소한다는 것이다. 대부분의 비가역 용량 손실은 stage-2와 stage-1의 평탄면이 짧아지기 때문이며, stage-2는 서로 다른 layer에서 intercalated islands가 리튬 이온들을 가능한 멀리 이동시키려는

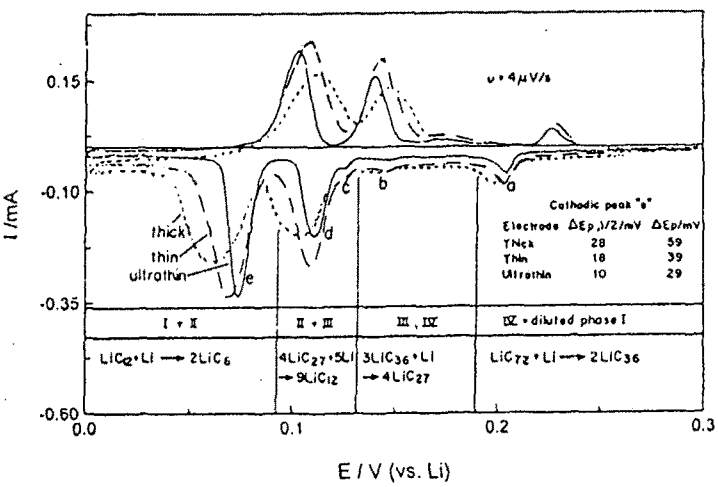


Fig. 8. Cyclic voltammograms obtained graphite electrode.

반발력 때문에 형성된다.

용량은 난흑연성 카본의 경우 주로 리튬원자가 미세기공에 흡착됨으로 인해 큰 용량을 나타내지만, 흑연성 카본은 결정화도가 크기 때문에 그렇지 못하다. 그러나, 흑연성 카본과 난흑연성 카본은 모두 800℃ 이하의 온도 범위에서 열처리한 Zheng 등의 실험에서 hysteresis를 보이면서 큰 용량을 나타내는 결과를 얻었다.[4] 이는 1000℃ 이하의 비교적 낮은 온도에서 카본을 열처리했을 때에 카본 내에 수소원자가 침입형으로 존재하기 때문이다. 그러므로, 카본 재료 의 미세기공 내부가 아닌 수소 원자 주위에서 리튬이 카본과 결합하기 때문에 hysteresis 현상이 큰 용량을 나타낸다고 알려져 있으나, 명확하게 밝혀진 사실은 아니다. Mabuchi 등[16]은 수소를 함유한 흑연성 카본 내의 cavity에 다량의 리튬 원자가 insertion된다고 하였다. 이때, Inserted Li의 화학퍼텐셜은 금속 리튬과 거의 비슷한데, 이는 inserted Li이 카본과 약하게 결합되어 있고 cluster-type과 metal-like Li으로 존재하기 때문이다. 그러나, 1000℃ 부근에서 열처리했을 때에 흑연성 카본에서는 대부분의 수소가 제거되기 때문에 cavity가 용량에 주는 영향 거의 없다.

Table I은 여러 종류의 카본에 대한 가역용량($C_{rev.}$) 및 비가역 용량(C_{irr})을 비교한 것이다. 1000℃ 아래의 온도에서 열처리의 경우 수소 함량 H/C가 비교적 크다는 것을 알 수 있으며, 흑연성 카본(soft carbon)의 경우 고온 열처리한 것보다 큰 용량을 갖는다. 그러나, 카본 재료에 따라 다르기는 하지만, 1000℃ 이상의 온도에서 열처리한 카본의 용량이 작음을 알 수 있다.

4. 탄소전극의 비가역 특성

Li_xC_6를 설명하는 Li-GICs에 대한 식은 Eq. (1)처럼 매우 단순하지만, 실제의 반응에서는 훨씬 더 복잡하며, 부반응(side reaction)이 발생하므로 전극의 충전 손실, 혹은 비가역 용량이 발생한다. 이러한 충전 손실은 전극과 전해질의 비가역적인 소모와 관련이 있으며, 이러한 충전 손실은 전지의 비에너지(specific energy)에 영향을 끼치며 최적의 전지 성능을 위해서는 이를 최소화시켜야 한다.

고체 상태 폴리머 혹은 유기 액상 전해질과 접촉하고 있는 Li/carbon 전극의 계면 특성은 전지의 성능, 수명 및 안정성에 매우 중요한 역할을 한다. 카본과 전해액이 반응하면서 카본 전극 표면에 부동태 피막(passivation film)이나 solid electrolyte interphase(SEI)가 형성되며, 이로 인해 전지의 용량 및 가역성을 저하시킨다.

electro-deposited Li은 주로 카본 표면에 흡착되며, 이 흡착된 리튬은 카본 표면에 접하고 있는 고분자 chain의 국부적인 농도를 증가시킨다. 이러한 현상을 "Zipper model"이라 하며, 부동태 피막과 유사한 역할을 한다[17]. Peled[18]는 비수용성 용매에서 알칼리 금속 표면이 항상 금속과 전해질이 반응하여 순간적으로 형성된 표면층에 의해 덮여 있다는 것을 증명하였는데, 이러한 표면층을 SEI라 한다. SEI는 알칼리 이온에 대해서는 이온 전도체이지만, 전기적으로는 절연체에 해당하며, 전해질에 용해되지 않는다. 또한 표면층은 electron tunneling을 방지하는 정도의 두께까지 형성되면 알칼리 금속과 전해질 사이의 반응은 더 이상 일어나지 않는다.

이러한 막은 주로 EC-DEC 용액을 사용한 경우 비가역 반응은 1차 방전시 intercalation potential보다 높은 0.5 V vs. Li/Li+ 이상의 전압에서 형성되며,[11] 분

Table I. Characteristics of the several soft and hard carbons.

	Sample	HTT(℃)	Irr. capacity	Rev. capacity (x in Li_xC)	H/C (%)	Remark
S	Pitch coke	550		564	0.21	mosaic-like texture
		550		522	0.21	
o	PVC	550	340	940	0.36	needle-like texture
f	PVDF	550	680	550	0.19	
	PAN-based carbon fiber	1000-2000		281		
t	Petroleum coke	2000	68	(0.62)		
	Carbon black	2700	152	(0.53)		
	Petroleum pitch	2850		(0.74)		
H	Sugar	600	348	764	0.3	
	Crowley pitch	700	140	810	0.23	
	Epoxy novolac resin	700	230	610	0.12	
a	Phenolic resin	700	260	630	0.22	resol type
		800	210	530	0.11	novala type
r	Polyphenylene sulfide	800	310	670	0.1	
	Lognin	1000	200	440		
d	Almond shells	1000	176	383		
	Filbert shells	1000	191	406		
	Maple	1100	52	535		
	Walnut shells	1100	131	508		
	Oak	1100	118	562		
	Starch	1100	152	524		

$C_{irr.}$: 비가역 용량, $C_{rev.}$: 가역용량, H/C : 수소함량
Soft : 흑연성 카본, Hard : 난흑연성 카본

해 생성물에 의한 피막이 적정하게 형성된 후에는 더 이상의 분해반응은 일어나지 않는다. 만일 이러한 막이 균일하게 형성된다면, 용매를 filtering하고 오직 리튬 이온만을 카본 전극으로 삽입/방출시킬 수 있으며, electron tunneling을 방지하기 위해 필요한 피막의 두께는 45 Å정도로 알려져 있다.[3] 그러나, 불균일하고 두꺼운 막이 형성된다면, 흑연 입자를 전극 표면으로부터 떨어뜨릴 수 있으며 저항이 크기 때문에 리튬이온의 주된 삽입 과정을 제한하게 된다.

카본은 PC와 같은 비수용성 용매에 담겨질 때에는 용매와 반응하지 않는다. 그러나, LiC_6의 퍼텐셜이 0.1 V vs. Li/Li^+이기 때문에 무기 합성(inorganic synthesis)에 의해 제조된 순수한 LiC_6가 비수용성 용매 속에 놓여진다면, LiC_6내의 리튬 원자와 용매 사이에 반응이 일어날 것이다. 만일 반응 생성물이 이온 전도성이 있고 기계적으로 강하며, 전기적으로 절연성을 지닌 층이 카본 표면에 형성된다면, 리튬 원자와 용매 사이의 비가역 반응은 막의 두께가 electron tunneling을 방지할 정도로 충분할 때 멈추게 된다.

전해질의 분해반응은 1차 방전시 약 0.8 V vs. Li/Li^+에서 발생하며, 그 폭은 크라운 에테르를 첨가했을 때에 크게 감소한다. 흑연의 카본 격자 내로 B 원자를 doping시키면, 흑연의 전위가 약간 증가된다. 보다 높은 B-doped 카본은 capacity penalty가 없거나 적은 부극 재료로 사용될 수 있으며, 동시에 리튬 전극에 대한 문제점도 제거할 수 있다.

여러 종류의 용매와 리튬 조성에 대한 관찰을 통해서 전해질 조성이 graphite type의 비가역 용량 손실에 대해 단지 7%정도에만 영향을 준다는 것이 밝혀졌다.[19] 하지만, 동일한 전해질을 사용했을 때 흑연화된 카본은 약 25%정도로 높은 용량 손실을 보인다.[20] 이는 전극에 삽입된 리튬이 가역적으로 방출되지 못하기 때문이다.

비가역 용량에 영향을 주는 요소들은 다음과 같이 요약할 수 있다.

(i) 카본 전극과 전해질의 반응: Li-GICs와 Li_xC_6는 현재까지 알려진 모든 전해질에서 열역학적으로 불안정하므로, 전해질에 노출된 표면은 SEI 막에 의해 보호되어야 한다. 이러한 막의 형성은 특히 첫 번째 환원 과정에서 부반응에 의해 형성된다. 막질의 형성은 흑연과 같이 고도로 결정화된 카본에 대해서 전해질 조성에 의존한다.

(ii) PC나 DME와 같은 분극성 용매를 사용한 electrolyte에서 흑연의 전기화학적 환원에 의한 리튬과 용매를 포함하는 3원계 $Li_x(solv)_yC_6$ 형성: 이를 solvated intercalation이라고 한다.

(iii) 전해질 분해에 의해 야기된 비가역 용량 손실 외에 다음과 같은 영향이 있다.

- 카본 표면에서 H_2O나 O_2와 같은 불순물들의 비가역 환원 반응.
- 카본의 각진 면(prismatic surface)에서 표면 산화물같이 surface complexes의 환원 반응.
- 카본 기지 내로의 비가역적인 리튬 반응

5. 결 론

카본의 종류 및 유기 물질로부터 흑연 생성 공정에 따라 서로 다른 결정 구조 및 물성을 갖고 있는 다양한 카본 재료가 얻어진다. LIB의 부극으로 사용되는 카본재료는 열처리에 따른 흑연화도, 기공의 크기 및 수소의 함량 등에 따라 각기 다른 전기화학적인 특성을 나타내지만, 리튬의 방전 특성과 충전 용량 등에 대한 명확한 기구(mechani- sm)는 아직까지도 이해가 되지 않고 있다. 무엇보다도 카본의 미세구조에 대한 명확한 규명이 이루어진다면, 미세구조의 제어가 용이해질 것이며 현재보다 2~3배 이상의 용량증가를 꾀할 수 있을 것이라 생각한다.

높은 에너지 밀도를 지닌 LIB를 개발하기 위해서는 높은 용량 및 우수한 가역 특성을 지닌 부극 재료의 개발이 매우 중요한 과제로 선행되어야 하며, Li/carbon 재료가 이에 부응하는 대체용 전극으로 사용되려면 개선되어야 할 점들이 아직 많이 남아있다. 한가지 예로서, 기존의 카본재료의 문제점을 해결하고 고용량화를 위한 새로운 카본재료의 개발은 기존의 이흑연성 카본과 난흑연성 카본을 기지로하여 다른 원소를 첨가하거나, 카는 등의 방법을 통해 이루어지고 있다.

앞으로 이차전지 산업의 급속한 팽창과 함께 치열한 국제시장 경쟁에서 이기려면 국내에서도 이차전지의 원천 소재인 LIB의 부극 제조 기술 개발에 대한 과감한 투자와 기초 연구를 수행하고 대규모 상업화에 대비한 체계적인 연구 개발이 이루어져야 될 것으로 사료된다.

References

1. Z. I. Takehara and K. Kanamura, "Historical Development of Rechargeable Lithium Batteries in Japan",

Electro-chimica Acta., Vol. 38, No. 9, pp. 1169-1177, 1993
2. K. Tatsumi, N. Iwashita, H. Sakaebe, H. Shioyama, S. Higuchi, A. Mabuchi, and H. Fujimoto, "The Influence of the Graphitic Structure on the Electrochemical Characteristics for the Anode of Seconary Lithium Batteries." *J. Electro- chem. Soc.*, Vol. 142, No. 3, pp. 716-720, 1995
3. H.Shi, J. Barker, M. Y. Saidi, and R. Koksbang, "Structure and Lithium Intercalation Properties of Synthetic and Natural Graphite.", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143, No.11, pp. 3466-3472, 1996
4. T. Zheng, J. S. Xue, and J. R. Dahn, "Lithium Insertion in Hydrogen-Containing Carbonaceous Materials.", *Chem. Mater.* Vol. 8, No. 2, pp. 389-393, 1996
5. T. Zheng, J. N. Reimers, and J. R. Dahn, "Effect of turbo-stratic disorder in graphitic carbon hosts on the intercalation of lithium." *Phys. Rev. B*, Vol. 51, No. 2, pp. 734-740, 1995
6. W. Xing, J. S. Xue, T. Zheng, A. Gibaud, and J. R. Dahn, "Correlation Between Lithium Intercalation Capacity and Microstructure in Hard Carbons." *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143, No. 11, pp. 3482-3491, 1997
7. D. Guerard and A. Herold, C. R. Acad. Sci., Ser. C, 275, 571 (1972)
8. S. A. Safran, "Phase Diagram for Staged Intercalation Compounds", Phys. Rev. Lett. Vol. 44, No.14, 937-940, 1980
9. 장재만, 이치우, "전기화학측정법", 자유아카데미 출판사, pp. 113-134, 1998
10. D. Aurbach, M. D. Levi, E. Levi, and A. Schechter, "Failure and Stabilization Mechanisms of Graphite Anode for Li ion Batteries.", *Electrochem. Soc. Pro.*, Vol. 97-18, pp. 953-961, 1997
11. S. C. Levi and B. Scrosati, Lithium Ion Battery Technology, An Electrochemical Society Short Course, Sunday, August 31, 1997, Le Palais des Congres, Paris, France.
12. 변수일, "Lithium Transport through Cathode and Anode Materials for Rechargeable Lithium Battery", 제 222회 학연산 연구 교류회, 1997년 3월, 한국과학재단.
13. N. Takami, A. Satoh, M. Hara, and T. Ohsaki, "Rechargeable Lithium-Ion Cells Using Graphitized Mesophase-Pitch-Based Carbon Fiber Anodes." *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142, No. 8, pp. 2564-2571, 1995
14. M. Inaba, H. Yoshida, Z. Ogumi, T. Abe, Y. Mizutani, and M. Asano, "In Situ Raman Study on Electrochemical Li Intercalation into Graphite.", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142, No. 1, pp. 20-26, 1995
15. T. Ohzuku, Y. Iwakoshi and K. Sawai, "Formation of Lithium-Graphite Intercalation Compounds in Nonaqueous Electrolytes and Their Application as a Negative Electrode for a Lithium Ion (Shuttlecock) Cell" *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 140, No. 9, pp. 2490-2498, 1993
16. A. Mabuchi, K. Tokumitsu, K. H. Fujimoto, and T. Kasuh, 7th Internatinal Meeting on Lithium Batteries, May 15-20, 1994, Boston; paper I-A-10, p. 207 of extended abstracts.
17. R. Yazami and M. Deschamps, "Interfacial Phenomena at the Carbon-Lithium Electrode." The 13th International Seminar on Primary and Secondary Battery Technology and Application Boca Raton, Florida, March 4-7, 1996
18. E. Peled, C. Menachem, D. Bar-Tow and A. Melman, "Improved Graphite Anode for Lithium-Ion Batteries", *J. El- ectrochem. Soc.*, Vol. 143, No. 1, L4-7, 1996
19. M. Winter, P. Novak, and A. Monnier, "Graphites for Lithium-Ion Cells: The Correlation of the First-Cycle Charge Loss with the Brunauer-Emmett-Teller Surface Area", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 145, No. 2, pp. 428-436, 1998
20. F. Disma, L. Aymard, L. Dupont and J. M. Tarascon, "Effect of Mechanical Grinding on the Lithium Intercalation Process in Graphites and Soft Carbons", *J. Electroehem. Soc.*, Vol.143, No. 12, pp. 3959-3972, 1996

< 김정식 위원 >