

리튬이온 2차 전지용 이중층 탄소재료의 제조

임연수[†] · 정승훈 · 김희석

명지대학교 세라믹화학공학부

(2001년 1월 3일 접수, 2001년 3월 21일 승인)

Fabrication of Double-layered Carbon Materials for Li-ion Battery

Yun-Soo Lim[†], Seung-Hoon Jung and Hee-Seok Kim

Division of Ceramic and Chemical Engineering, Myongji University

(Received January 3, 2001, Accepted March 21, 2001)

초 록

이중층 탄소재료가 콜타르핏치와 메조페이스 핏치, 인조흑연, 천연흑연과 코크스를 사용하여 제조되었다. 콜타르 핏치는 톨루엔이나 경유와 같은 유기용매에 용해되어 코팅재로 사용되었다. 메조페이스 핏치, 인조흑연, 천연흑연 및 코크스에 대한 콜타르 핏치의 코팅은 X선회절분석과 CHN 분석을 통해 확인하였다. 코팅된 탄소재료를 질소분위기의 800-1000°C에서 열처리한 후 리튬이온 전지의 음극으로 사용하기 위하여 2600°C에서 열처리하였다. 이중층 탄소재료의 성능평가는 동전형태의 반쪽전지를 통해 수행되었는데, 평가는 음극으로서의 충전과 방전을 통해 수행되었다. 이런 충·방전 능력은 탄소재료의 열처리 온도의 변화나 전구체의 종류에 따라 달리 나타났지만 코팅방법의 차이에 의해서는 큰 차이가 없었다. 열처리를 800°C에서 한 경우가 1000°C에서 한 경우보다 높은 충·방전 능력을 나타내었고, 2600°C에서 흑연화된 것보다 탄화된 재료들이 높은 충·방전 능력을 나타내었다. 결론적으로, 음극재료의 성능은 결정화도, 조성 및 탄소재료의 미세구조에 따라 달라짐을 알 수 있었다.

ABSTRACT

Double layered carbon materials were prepared from mesophase pitch, artificial graphite, natural graphite and coke coated with coal-tar pitch. The coal-tar pitch as a coating material was dissolved by organic solvents like toluene and light oil. The coating of coal-tar pitch on the mesophase pitch, artificial graphite, natural graphite and coke was confirmed by increasing of the full width at half maximum of X-ray diffraction and of percentage of hydrogen by CHN analysis. The coated carbonaceous materials were carbonized at 800 to 1000°C in nitrogen atmosphere, and then graphitized at 2600°C for using of anode in Li-ion battery. Performance of double layered carbonaceous materials as the anode were carried out at the coin type cell. Performance of anode was measured by the charge and discharge capacity. The capacities of charge and discharge were changed by thermal treatment and kind of precursors. However, the coating methods showed the little differences in charge capacity. The lower heat-treatment at 800°C showed the higher capacity rather than at 1000°C. And also, the lower capacity shown the graphitized double layered materials rather than carbonized materials. Conclusionally, the performances of anode materials were changed by crystallinity, composition, micro-structures of carbonaceous materials.

Key words : Carbonaceous materials, Lithium-ion battery, Anode materials

1. 서 론

고도정보화 사회의 도래 및 멀티미디어의 급격한 발전에 따른 이동통신 기기, 휴대용 전자기기 및 정보단말기의 소형화와 고성능화는 새로운 고성능의 전지가 필요하게 되었다. 이에 따라 Li이온 또는 Li/폴리머 전지의 개발이 되었고, 이들 전지의 성능향상을 위해 음극재료인 탄소재료의 개발이 요구되었다. 음극재료인 탄소물질의 조성, 입자의 크기, 구조, 비표면적, 전구체의 종류 및 열처리 조건 등에 따

라 전지의 용량과 가역성의 변화가 일어났다. 이에 본 연구에서는 탄소전구체의 종류와 열처리 조건 등에 따른 미세구조와 결정도 등의 차이에 따른 Li⁺ 이온 저장능의 변화를 관찰하기 위해 천연흑연과 인조흑연, 메조페이스 핏치와 니들코크스와 같은 탄소 전구체에 저결정성 탄소를 코팅한 이중층 탄소를 만들어 전지의 특성을 관찰하였다. 여기서 저결정성 탄소재료를 코팅한 이유는 전지의 용량 및 가역성을 저하시키는 탄소재료와 전해액과의 부반응으로 인한 부동태 피막의 형성을 억제하기 위함이었다.

리튬이온 2차 전지는 정극(cathode), 부극(anode), 분리막(separator), 유기전해액으로 구성되어진다. 정극에는 주로 코

[†]Corresponding author : yslim@mju.ac.kr

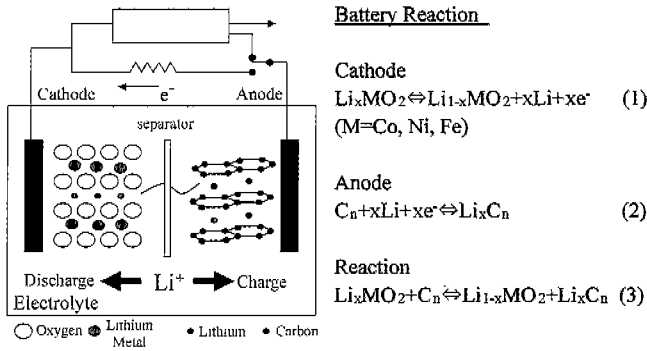
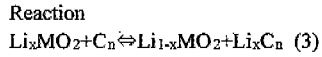
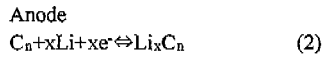
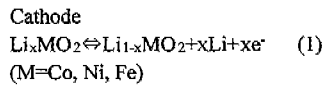


Fig. 1. Charge/discharge mechanism of lithium secondary battery.²⁾

발트게 리튬을, 부극은 탄소재료를 이용하고 있다. 두 가지 모두 층상구조의 물질이고 충방전 반응은 전극과 부극간의 리튬이온의 이동에 의하여 행해진다. 그 모델을 Fig. 1에 나타내었다. 분리막으로는 폴리에틸렌(polyethylene) 또는 폴리프로필렌(polypropylene)의 미세다공질막이 주로 사용되고 있다. 유기전해액이란 유기용매에 이온원인 용질을 용해시킨 것이지만, 리튬전지용 유기전해액은 Fig. 1에 나타난 것처럼 리튬이온을 한 쪽 전극에서 다른 전극으로 이동시키는 매체라는 점, 그리고 사용환경이 넓다는 점, 이온의 이동을 원활하고 폭넓게 할 수 있어야 한다는 점에서 다른 전지의 전해액과는 그 의미가 약간은 다르다. 리튬이온 전지용 유기용매로는 propylene carbonate (PC), ethylene carbonate (EC)등이 이용되고 있으며 용질로는 인산리튬 등이 사용되고 있다.¹⁻³⁾

부극은 일반적으로 집전체로서의 동박상에 카본계 재료의 분말을 유기고분자 물질로 고착시키고 전지로서 조립된 후 초기의 충전에 의해서 정극 활물질(통상, 리튬이온을 함유하는 천이금속과의 복합화합물)로부터 나온 리튬이온이 카본 입자내로 들어간다. 전지내의 부극에서의 반응(Fig. 1의 식(2))은 카본의 구조에 따라 많은 차이가 있으나, 이론적으로 가능한 충·방전 범위는 탄소원자 6개당 1개의 리튬이온 원자가 intercalation된다.²⁾ 전극내의 부극에서의 반응은 카본의 구조에 따라 많은 차이가 있으나 이론적으로 가능한 충·방전 범위는 탄소원자 6개당 1개의 리튬원자가 intercalation된다. 이 경우 탄소전극의 이론 비용량은 Faraday법칙에 따라서 아래와 같이 372 mAh/g이 된다.^{2,3)}

Battery Reaction



$$96,500,000 \text{ mA} \cdot \text{sec} / (6 \times 12) \text{ g} \times (\text{hr} / 3,600 \text{ sec}) = 372 \text{ mAh/g}$$

흑연탄소재료의 전극반응은 탄소층간에 리튬의 intercalation 반응으로 생각되며, 따라서 고밀도의 흑연층간화합물(GIC)은 C₆Li(1st stage)이고 이때의 용량인 372 mAh/g이 흑연탄소재료의 이론적 최대용량이다. 따라서 흑연화도의 정도에 따라서 층간 리튬 site가 증감하고 용량도 증감한다.

음극재료로서의 탄소의 문제점으로는 탄소의 조성, 입자 크기, 구조, 비표면적, 탄소전구체의 종류와 열처리 조건 등에 따라 용량과 가역성이 다양하게 변하는데 이에 대한 원인이 확실하지 못하다. 또한 탄소재료와 전해액과의 반응에 의한 passivated 피막 형성과 이 피막의 물성에 따라 용량과 충방전의 가역성이 크게 변한다.⁴⁻⁶⁾ 형성된 피막은 전해액을 구성하고 있는 유기용매와 리튬염의 종류에 크게 의존하므로 적절한 선정이 중요하다. 음극용 탄소재료를 제조하기 위한 코팅성, 충전성, 박리성, 용량, 가역성, 반응성 등은 탄소재료의 개질에 따라 크게 개선될 수 있다. 따라서 분쇄, 열처리 조건, 첨가제 등은 탄소재료의 개질이 필요하다. 전지의 크기, 용도, 형태에 따른 전지 자체의 특성이 다르므로 이에 알맞은 특성을 지닌 탄소재료의 개발이 요구된다.³⁻⁵⁾

탄소재료에 의한 부극재료는 최초 석유계 코크스가 사용되었고, 그 후 보다 고용량화 및 긴 수명을 추구하여 여러 종류의 카본이 제안되었다. 최근에 리튬이온 2차 전지에 사용되는 탄소물질로서는 흑연, 메조페이스 펫치 소구체, 천연흑연, Pseudo isotropic carbon(PIC)과 부정형탄소 및 Vapor grown carbon fiber(VGCF)등이 있다. 대표적인 탄소재료의 전극특성, 특히 방전용량과 초기 충방전효율을 Table 1에 정리하였다.

Table 1에서 보이는 것처럼, 탄소재료 중에서 결정성이 가장 발달한 천연흑연이 거의 이론 용량과 같은 방전용량을 보이며, 다음이 기상성장탄소섬유, MCMB와 같이 결정성이 높은 순서이다. 이러한 Table 1의 방전용량 결과는 부극반응이 intercalation 반응임을 입증한다.

일반적으로 흑연재료의 전극특성은 재료의 입도분포, 전극성형법, 전해액, 전류밀도 등 여러 가지 실험조건에 의존하기 때문에 평가조건에 충분한 주의를 해야한다. 특히 천연흑연은 입도분포, 순도등에 의해 전극특성이 쉽게 변하기 때문에 전극 성형상태, 측정조건 등에 의해 방전용량의

Table 1. XRD Parameters and Electrode Properties of Various Carbonaceous Materials¹⁾

Material	d ₀₀₂ (nm)	L _c (nm)	L _a (nm)	Capacity (mAh/g)	Initial efficiency(%)
Natural Graphite	0.3354	>100	100	370	92
Vapor Grown Carbon Fiber	0.3359	63	90	363	83
MCMB	0.3373	45	83	280~290	88
Pitch based Carbon Fiber	0.337	35	60	290	93

변화가 크므로, 이론용량과 같은 방전용량을 얻는 것은 상당히 어렵다. 발표된 바에 의하면, 순도 99% 이상, 평균입경 $5\ \mu\text{m}$ 정도의 것을 사용하여, $0.1\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 정도의 전류밀도의 저율 충방전(30~40시간 충전율)에 의해 약 $360\ \text{mAh}/\text{g}$ 의 방전용량을 얻을 수 있다. 그러나 같은 천연흑연을 사용하여, 전류밀도를 $0.5\ \text{mA}/\text{cm}^2$ 정도(6~8시간율)까지 높이면, 방전용량은 약 $320\ \text{mAh}/\text{g}$ 까지 감소한다.⁷⁾ 전류밀도의 증가(단시간 충방전)에 의한 용량저하는 다른 재료에서도 알 수 있으나, 천연흑연이 나타내는 감소의 정도는 다른 것에 비하여 현저하며, 부하특성의 개선이 천연흑연의 가장 큰 과제이다. 방전용량이 흑연화도에 지배되는 것에 비해, 초기 싸이클의 충방전 효율은 탄소재료가 가지는 형태, 조직 등에 의한 영향이 크다. Table 1의 탄소 가지는 여러 가지 형태 중에서 섬유형태의 피치계 탄소섬유의 초기 충방전 효율이 약 93%로 매우 우수한 값을 나타낸다. 피치계 탄소섬유 중에서도 특히 섬유단면 내부의 조직배열 방향이 중요하며, 양과구조, 정사방형 구조에 비해, 무질서한 방사형 구조가 최적인 것으로 보고되고 있다.⁸⁻¹⁰⁾

용량저하 등의 싸이클특성의 변화는 결정구조나 조직구조 등 흑연재료의 본질적 열화에 기인하는 것과 입자간의 전기적 절연 등 성형체로서의 구조 열화에 기인하는 것으로 나누어 생각할 필요가 있으나, 실제로는 두 가지를 명확하게 구분하는 평가법이 확립되어 있지는 않다. 흑연탄소재료의 부극특성은 1) 흑연화도를 높임으로서 방전용량을 이론용량까지 향상시킬 수가 있고 2) 초기 충·방전 효율은 조직구조, 형태 등에 의존하며, 섬유형태에 의해 97%까지 개선할 수가 있다. 또한 방전곡선이 리튬금속전위 근방에서 평탄함으로, 흑연탄소재료는 특히 유망한 부극재료라는 결론을 내릴 수 있다.

2. 실험

2.1. 원료분석

실험에 사용된 원료인 니들코크스, 인조흑연, 천연흑연, 콜타르 핏치의 C·H·N·S의 함유량을 Carlo Erba사의 EA-1108 분석기로 분석하였고, SEM은 미국의 Topcon사의 ABT-32를 통해 원료의 표면을 분석하였다.

2.2. 콜타르 핏치의 분석

코팅재와 메조페이스 핏치로의 전이를 위한 콜타르 핏치는 정우석탄화학(주)의 제품이며, 밀도 및 연화점 측정, 톨루엔 및 퀴놀린의 불용분을 분석하였다. 핏치의 연화점(softening point)는 Mettler 방식에 의해 Mettler사의 FP-80을 사용하여 ASTM D3140-87에 따라 측정하였으며 퀴놀린 용해도는 ASTM D2118-86에 준하였고, 톨루엔 용해도는 Soxhlet 추출법을 이용하였다.

2.3. Mesophase 핏치의 제조

Mesophase 핏치는 정우석탄화학의 콜타르 핏치(JWCTP)를 THF 500 ml에 약 100 g을 넣고 3시간 교반하여 용해한 후 여과하여, 여과된 용액을 70°C 에서 48시간 건조한 것을 사용하였다. 여과 후 건조된 핏치를 반응기에 약 120 g씩 넣고 메조페이스가 생성될 수 있도록 450°C 까지 승온하여 제조하였다. 이때 200°C 에서부터 100 rpm으로 교반속도를 유지하여 상온으로 냉각될 때까지 교반하였다. 제조된 메조페이스 핏치의 이방성상을 관찰하기 위하여 편광광학현미경(OLYMPUS OPTICAL사, PME3)으로 관찰하였다.

2.4. 인조흑연, 천연흑연, 니들코크스를 전구체로 한 이중층 탄소재료의 제조

인조흑연, 천연흑연, 코크스를 미분쇄하여 톨루엔과 경유를 용매로하여 콜타르 핏치를 코팅하였고 각각의 시료와 콜타르 핏치의 무게비는 2:1, 3:1, 4:1로 변화를 주었다. 톨루엔을 이용한 코팅의 경우 톨루엔 500 ml에 각각의 시료들을 넣고 10시간 정도 교반한 후 여과하여 상온에서 24시간 건조하였다. 경유를 이용한 코팅의 경우는 위와 동일한 방법으로 하였다. 탄화를 하기 위하여 알루미늄 도가니에 뚜껑을 덮고 질소분위기에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 승온하여 800°C 에서 2시간 유지하여 탄화하였다.

2.5. 메조페이스 핏치를 전구체로 사용한 이중층 탄소재료 제조

메조페이스 핏치를 325 메쉬를 통과하도록 분쇄한 입자를 200°C 의 공기중에서 10시간 안정화한 후 콜타르 핏치와 무게비로 3:1로하여 200°C 로 가열하였다. 콜타르 핏치의 용융으로 용융물이된 혼합물을 강제로 교반하여 잘 섞은 후 이를 80°C 로 냉각한 후 경유 200 ml를 넣고 교반하여 콜타르 핏치가 코팅되도록 하였다. 이를 여과한 후 톨루엔으로 세척하고 상온에서 24시간 건조하였다. 건조된 시료를 알루미늄 도가니에 넣고 질소분위기하의 800°C 에서 2시간 탄화하여 이중층 탄소를 제조하였다.

2.6. 충·방전 실험

충·방전 측정을 위해 coin cell을 제작하였다. 부극 활물질인 탄소재료를 89.8 wt.% 넣고 oxalic acid를 0.2 wt.%, 바인더인 polyvinylidene-fluoride(PVDF)를 10 wt.%를 넣고 N-methyl-pyrrolidone(NMP)를 첨가하면서 slurry로 제작한 다음 집전체인 Cu-foil에 코팅하고 pressing하여 $80\sim 100\ \mu\text{m}$ 의 두께로 제조하였다. Separator는 일본 Asahi사에서 제조한 propylene carbonate(PC)를 사용하고 전해액은 EC/DMC/DEC(3:3:1 vol.%)로 1 mol의 LiPF_6 를 사용하였다. 사용된 충방전기는 일본 Toyo사에서 제조한 Toscat 3100U로 측정하였다.

Table 3. Results of CHN Analysis on the Artificial Graphite, the Natural Graphite and the Needle Cokes

	C (wt. %)	H (wt. %)	N (wt. %)
Natural Graphite	97	-	-
Artificial Graphite	98.2	-	-
Needle Cokes	98.1	-	0.6

3. 실험결과 및 고찰

3.1 원료의 분석결과

3.1.1. CHNS분석

Table 3은 인조흑연, 천연흑연 및 코크스의 CHN 분석 결과를 나타낸 것이다. 인조흑연, 천연흑연, 코크스의 경우 탄소가 97-98%로 별도의 정제없이 본 실험의 탄소 전구체로 사용할 수 있었다.

3.1.2. SEM 분석결과

니들 코크스의 경우 Fig. 2에서 보듯이 침상의 발달을 확인할 수 있으며 표면의 주름상태도 확인할 수 있었다. 한편 인조흑연의 경우 입자들의 표면이 매끄럽지 못하며 납작한 모양을 하고 있다. 그러나 천연흑연은 입자들이 납작하면서도 표면이 매끄럽고 둥근 타원형을 나타내고 있다.

3.2. 콜타르 핏치의 분석

콜타르 핏치에 대한 분석결과를 Table 4에 나타내었다. 밀도는 1.27 g/cm³이고 연화점은 116°C였고, 원소분석 결과 핏치의 주성분인 탄소가 92.5%, 수소 4.67%, 질소 1.10%, 황 0.46%가 존재하였다. 핏치의 용매에 대한 용해도는 퀴놀린 불용분(QI)이 8.3%, 톨루엔 불용분(TI)이 29.1%였다.

3.3. Mesophase 핏치의 이방성상 관찰

이중층 탄소재료 제조에 사용될 메조페이즈 핏치계 전구

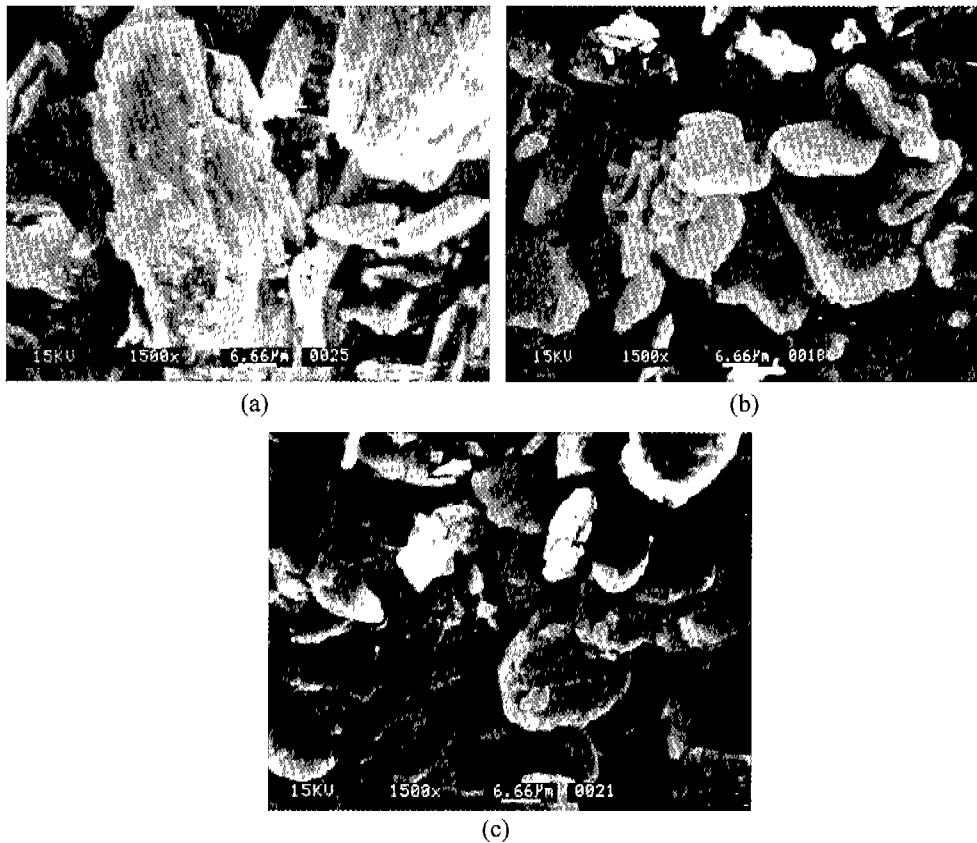


Fig. 2. SEM micrograph of samples (a) Needle Coke (b) Artificial Graphite (c) Natural Graphite.

Table 4. Properties of Coal Tar Pitch

Density (g/cm ³)	Softening Point (°C)	Element Analysis (wt. %)				TI (wt. %)	QI (wt. %)
		C	H	N	S		
1.27	116	92.5	4.67	1.10	0.46	41.0	8.3

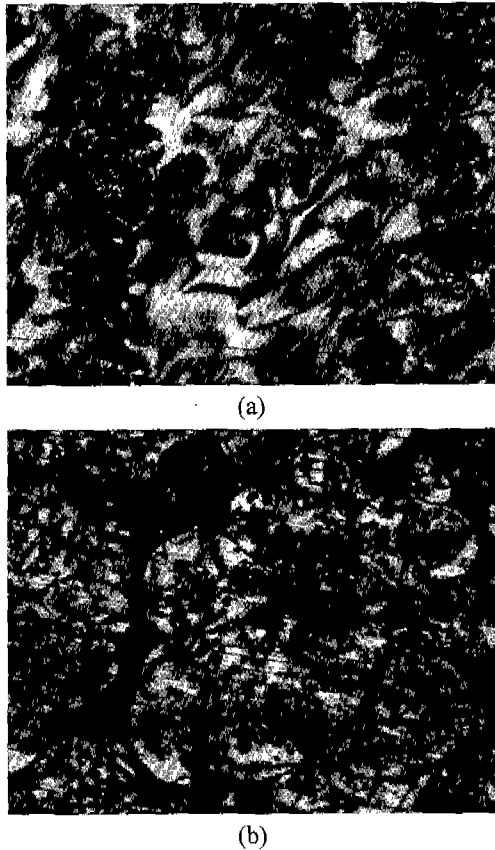


Fig. 3. Photo-micrographs of mesophase pitch (a) Mesophase Pitch (b) THFS Mesophase Pitch.

체는 콜타르 핏치를 열처리하여 제조하였고 벌크 메조페이스가 형성(Fig. 3-A)된 것을 확인할 수 있었다. THF로 용해한 콜타르 핏치를 열처리하여 제조된 메조페이스 핏치는 부분적으로 메조페이스가 합체(Fig. 3-B)되어진 것을 확인하였다. 이는 THF에 콜타르 핏치의 저분자량이 많이 용해되어 열처리하는 동안 고분자량의 이방성 물질이 많이 생성되지 않았기 때문이다. Fig. 3은 이들 메조페이스 핏치의 편광현미경 사진이다.

3.4. 인조흑연, 천연흑연, 니들코크스를 전구체로 한 이중층 탄소재료

Table 5. Content of Hydrogen in Needle Coke, Natural Graphite and Artificial Graphite

	Before Coating (wt. %)	After Coating (wt. %)
Needle Coke	0	0.22
Natural Graphite	0	0.18
Artificial Graphite	0	0.17

3.4.1. 수소 함량 증가에 의한 이중층 탄소재의 확인

인조흑연, 천연흑연 및 니들코크를 소구체에 핏치가 코팅되어 이중층 탄소재료가 제조되었는지를 CHN 분석기를 사용하여 확인하였다. Table 5에서 나타나듯이, 코팅전의 인조흑연, 천연흑연 및 니들코크에는 수소가 전혀 함유되어 있지 않았으나, 코팅된 후에는 수소함량이 0.1-0.22%까지 증가됨으로서 수소를 함유한 콜타르 핏치가 코팅되었음을 확인할 수 있었다.

3.4.2. XRD 분석을 통한 코팅 확인

인조흑연, 천연흑연, 니들 코크스를 전구체로 사용한 이중층 탄소재료를 제조한 후 XRD를 통한 분석결과, d(002)의 면간거리는 변화가 없었으나, Full Width at Half Maximum(FWHM)이 코팅전에 비하여 상당히 증가했음을 확인할 수 있었다. 이는 비정질 탄소의 양이 증가했음을 나타내는 것이며 이를 통해 저결정 탄소재료인 콜타르 핏치가 메조페이스 핏치의 표면에 코팅되었음을 알 수 있었다.

다음 Table 6은 인조흑연, 천연흑연, 니들 코크스를 전구체로 사용한 이중층 탄소재료에서의 코팅전과 코팅후의 XRD 분석값을 나타낸 것이다.

3.5. 메조페이스 핏치를 전구체로 사용한 이중층 탄소재료 제조

메조페이스 핏치를 전구체로 사용한 이중층 탄소재료의 제조 후, XRD를 통한 d(002)의 면간거리는 변화가 없었으나, Full Width at Half Maximum(FWHM)이 코팅전에 비하여 상당히 증가했음을 확인할 수 있었다. 이는 비정질 탄소의 양이 증가했음을 나타내는 것이며 이를 통해 저결정 탄소재료인 콜타르 핏치가 메조페이스 핏치의 표면에 코팅되었음을 알 수 있었다.

Table 7은 메조페이스 핏치를 전구체로 사용한 이중층 탄

Table 6. Change of XRD Parameters in Before Coating and After Coating

	Before Coating		After Coating			
			Light Oil		Toluene	
	d (Å)	FWHM (deg)	d (Å)	FWHM (deg)	d (Å)	FWHM (deg)
Needle Cokes	3.47	2.116	3.44	2.508	3.44	2.312
Artificial Graphite	3.35	0.561	3.35	0.580	3.35	0.586
Natural Graphite	3.35	0.532	3.35	0.564	3.35	0.601

Table 7. Change of XRD Parameters in Before Coating and After Coating

	Before Coating		After Coating	
	d (Å)	FWHM (deg)	d (Å)	FWHM (deg)
Mesophase Pitch	3.484	2.825	3.484	5.500
THFS Mesophase Pitch	3.466	3.435	3.466	5.347

Table 8. Capacity of Double Layered Carbonaceous Materials

Heat Treatment Temperature (°C)	Core Material	Capacity (mAh/g)
800	Mesophase Pitch	479486
	THFS Mesophase Pitch	461530
2600	Natural Graphite	348353
	Artificial Graphite	335344
	Needle Cokes	327334
	Mesophase Pitch	273280
	THFS Mesophase Pitch	279288

소재의 코팅 전 탄화된 상태에서의 d(002)값과 FWHM 값과 코팅을 한 후 탄화하여 측정된 d(002)값과 FWHM 값이다.

3.6. 충 · 방전 실험

콜타르 핏치가 코팅된 이중층 탄소소재에 대한 충방전 실험 결과는 Table 8과 같다. 천연흑연 및 인조흑연에 콜타르 핏치를 코팅한 후 2600°C에서 열처리한 것은 약 335~353 mAh/g의 방전용량을 나타내었다. 니들 코크스에 콜타르 핏치를 코팅한 경우는 327~334 mAh/g으로 이론치인 372 mAh/g보다 낮게 나타났다. 또한, 메조페이스 핏치를 전구체로 하여 콜타르 핏치를 코팅하고 2600°C에서 열처리한 것은 방전용량이 273~288 mAh/g으로 흑연의 이론용량과는 큰 차이를 나타내고 있다. 그러나 메조페이스 핏치에 콜타르 핏치를 코팅하고 800°C에서 탄화만을 한 경우에는 약 461~530 mAh/g으로 흑연의 이론용량보다 높은 방전용량을 나타내고 있다. 이를 통해 탄소 전구체의 종류, 열처리 온도의 변화에 따른 충방전 용량의 변화가 많이 일어날 수 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

인조흑연, 천연흑연 및 니들 코크스의 CHN 원소분석결과 탄소가 97.98% 이상으로 나타났다. 또한 콜타르 핏치에 대한 분석결과 밀도는 1.27 g/cm³이고 연화점은 116°C로 나타났다. C/H비가 1.65이고, 1000°C에서의 탄화수율은 42.8

%였다. 인조흑연, 천연흑연 및 니들 코크스에 대한 SEM 관찰한 결과를 보면, 코크스의 경우 잘 발달된 침상을 갖고 있었으며, 표면의 주름상태도 관찰할 수 있었다. 인조흑연의 경우는 입자들의 표면이 매끄럽지 못하게 보였으나 납작한 판상구조를 보였다. 천연흑연의 경우에는 입자들이 판상구조를 나타내면서도 표면이 매끄럽게 보였다.

이중층 탄소의 제조는 본 연구에서 사용한 방법으로 제조될 수 있었으며, 제조된 이중층 탄소에서 콜타르 핏치의 코팅 유무는 XRD의 FWHM의 변화를 통해 확인하는 것이 효과적이었는데, 이는 결정이 매우 잘 발달된 인조흑연, 천연흑연 및 니들 코크스의 표면에 결정이 발달되지 않은 콜타르 핏치가 코팅됨으로써 비결정질 양이 증가함으로써 FWHM 값의 증가를 통해 확인할 수 있었다.

천연흑연, 인조흑연을 전구체로 하여 콜타르 핏치를 코팅하여 제조된 이중층 탄소를 2600°C에서 열처리한 경우에는 방전용량이 흑연의 이론용량보다 약간 낮았으나, 메조페이스를 전구체로 사용한 경우는 흑연의 이론용량과 큰 차이를 나타내었다. 그러나, 메조페이스 핏치를 전구체로 사용하여 콜타르 핏치를 코팅한 후 800°C에서 탄화만을 한 경우에는 방전용량이 흑연의 이론용량보다 매우 크게 향상됨을 통해 실험조건에 따라 충방전 용량의 변화가 크게 나타남을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구 논문은 2000년도 명지대학교 신진교수 교내연구 장려금 지원사업에 의하여 수행되었고, 이에 깊은 감사를 드립니다. 또한 본 연구의 충방전 실험을 도와주신 삼성 SDI 주식회사의 윤상영 박사님께도 깊은 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. 조병원, 이증기, "리튬이온 2차 전지용 탄소부극," 탄소소재 연구회 제4회 workshop, pp. 59-78 (1998).
2. 김상필, "탄소계 재료의 부극 특성," 리튬이온 2차전지, pp. 40-50, 일간공업신문사 (2000).
3. J. R. Dahn, A. K. Sleight, Hang Shi, B. M. Way, W. J. Weydanz, J. N. Reimers, Q. Zhong and U. von Sacken, "Carbons and Graphites as Substitutes for the Lithium Anode," Lithium Batteries, pp. 1-47, Elsevier Science, Amsterdam, Netherlands, (1994).
4. I. Mochida, M. Ishibashi, K. Yamamoto, T. Tsunawaki, C.-H. Ku, K. Higuchi, T. Inoue and Y. Korai, "Structure and Properties of Isotropic Carbon Produced at 200-300°C in the Heat-Exchanger of Commercial Ethylene Dichloride Pyrolysis," Eurocarbon 2000, pp. 855-856 (2000).
5. I. Mochida, C.-H. Ku, Y.-J. Kim and Y. Korai, "Anodic Performances of Hard Carbon Prepared from Isotropic Pitches by using Crosslinking Agents," Eurocarbon 2000, pp. 959-960 (2000).

6. T. Zheng, Y. Liu, E. W. Fuller, S. Tseng, U. von Sacken and J. R. Dahn, Lithium insertion in high capacity carbonaceous materials," *J. Electrochem. Soc.*, **142**, pp. 2581-90 (1995).
7. J. Yamaura, Y. Pzaki, A. Morita and A. Ohta, "High Voltage, Rechargeable Lithium Batteries using Newly-developed Carbon for Negative Electrode Material," *J. Power Sources*, **43/44**, pp. 233-239 (1993).
8. I. Kuribayashi, M. Yokoyama and M. Yamashita, "Battery Characteristics with Various Carbonaceous Materials," *J. Power Sources*, **54**, 1-5 (1995).
9. C.-H. Doh, S.-I. Moon, M.-S. Yun, C.-S. Jin, B.-S. Jin and S.-W. Eom, "Initial Electrochemical Insertion/Desertion of Lithium into Hard Carbon," *Carbon* **1**, 36-40 (2000).
10. J. R. Dahn, R. Fong and M. J. Spoon, "Suppression of Staging in Lithium-intercalated Carbon by Disorder in the Host," *Phys. Rev.*, **B42**, 6424-32 (1990).
11. A. Mabuchi, K. Tokumitsu, H. Fujimoto and T. Kasuh, "Charge-discharge Characteristic of the Mesocarbon Microbeads Heat-treated at Different Temperatures," Extended Abstracts of 7th IMLB, Boston, Abstract No. 1-A-11, pp. 212-16 (1994).