

리튬이온전지용 탄소 부극재료의 표면개질에 따른 충방전 특성

김정식 · 윤휘영

서울시립대학교 재료공학과

The Effect of the Surface-modified Carbon Anode on the Electrochemical Performance in Li-ion Battery

Jung-Sik Kim and Whi-Young Yoon

Department of Materials Science & Engineering, The University of Seoul, Seoul 130-743, Korea

초 특: 본 연구에서는 mesocarbon microbeads(MCMB) 카본에 에폭시 수지(resin)를 코팅시킴으로써 카본전극 표면개질에 따른 전지 성능의 개선효과에 관하여 고찰하였다. 에폭시 수지에 의한 카본의 표면코팅은 MCMB 분말을 에폭시 수지가 용해된 THF(tetrahydrofuran) 용액에 넣어 혼합함으로써 표면에 에폭시 수지가 코팅되도록 하였다. 이렇게 에폭시 수지가 코팅된 MCMB를 1000°C 이상의 온도로 열처리하여 고분해능 투과전자현미경으로 관찰한 결과, 코팅층은 비정질 카본 구조를 지님을 알 수 있었다. 또한, 에폭시 수지에 의하여 코팅된 MCMB는 코팅되지 않은 MCMB보다 더 높은 BET 비표면적을 나타내었으며, 더 우수한 충방전 용량과 사이클 특성을 나타내었다. 카본표면에 코팅된 에폭시 수지가 얇은 비정질 막으로 표면에 존재함으로써 전해질과 카본결정과의 반응을 억제시키는 방지막 역할을 하기 때문에 전지특성이 개선된 것으로 해석된다.

Abstract: This study examined the effects of carbon surface modification by the epoxy resin coating on the electrochemical performance. The mesocarbon microbeads(MCMB) carbon was surface-modified by coating the epoxy resin and its electrochemical properties as an anode was examined. The surface coating of MCMB was carried out by refluxing the MCMB powders in a dilute H₂SO₄ solution, and mixing them with the epoxy resin-dissolved tetrahydrofuran(THF) solution. Under heat-treatment of the coated MCMB at the temperature over 1000°C, the epoxy-resin coating layer was converted into amorphous phase which was identified by a high resolution transmission electron microscope (HRTEM). The epoxy resin coated MCMB has higher Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area, higher charge/discharge capacity and better cycleability than a raw MCMB without coating. The reason for the enhancement of cell performance by the epoxy resin coating were considered as the epoxy resin coating layer plays an important role to be a barrier for carbon reacting with electrolyte and to retard the formation of passivation layer.

Key words: Li-ion battery, Carbon electrode, Electrochemical reaction

1. 서 론

리튬이차전지의 카본전극에서는 환원과정(충전) 동안 Li 원자가 흑연 층 사이로 들어가거나, 혹은 흑연 표면과 미세기공(micropore) 등에 나노크기의 응집체(nano-scale cluster)들을 형성하게 되어 Li 금속전극에서 발생되는 수지상이 형성되지 않는다. 또한, 충전율

(rechargeability)이 비교적 우수하고 안전하며 고에너지 밀도를 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 일반 대기 분위기에서도 제조 가능하다는 장점을 지니고 있다.¹⁻⁶⁾ 그러나, Li 금속의 무게 당 에너지 밀도(3.9 Ah/g)에 비하여 다소 떨어지기 때문에 용량에 대한 제한이 뒤따른다. 카본전극은 재료는 제조하는 원료 및 전구체(organic precursor)나 열분해 공정에 따라 매우 다양한 형태의 결정 구조를 갖

게 되고, 그 종류에 따라 리튬 삽입(Li-intercalation)이 상당히 달라지므로 다양한 용량과 가역특성을 나타낸다.⁽⁷⁾ 일반적으로 어느 한 종류의 카본재료가 부극(anode)으로서 우수한 특성을 지니면 상대적으로 다른 분야에서는 떨어지는 특성을 지닌 것으로 나타나고 있다.

고체 상태 폴리머, 혹은 유기 액상 전해질과 접촉하고 있는 카본-Li 전극의 계면 특성은 전지의 성능, 수명 및 안정성에 매우 중요한 역할을 한다. 카본과 전해액이 반응하면서 전극 표면에 부동태 막(passivation film)을 형성하게 되는데, 이 형성된 피막은 전지의 용량 및 가역성을 저하시킨다.⁽⁸⁻¹⁰⁾ 또한 충방전시 리튬원자의 반복적인 intercalation/de-intercalation으로 표면부위에서 심한 부피변화가 발생한다. 이로 인하여 대부분의 탄소전극은 초기 비가역용량이 상당히 크다. 따라서 산세처리와 표면코팅 등의 표면개질 방법에 의하여 카본표면 결정구조와 미세구조를 일부 변화시키거나 CO₂와 같은 기체를 표면에 흡착시켜서 비가역용량을 최소화하려는 연구가 관심을 끌고 있다. 본 연구에서는 카본 전극의 표면개질에 따른 충방전 특성을 고찰하고자 카본 부극재료로서 상용화된 mesocarbon microbeads(MCMB) 카본재료를 사용하여 표면에 에폭시수지(Epoxy resin)를 코팅시켜 표면개질을 수행하였으며, 표면개질된 전극의 충·방전 특성과 가역/비가역 특성, 전극표면의 미세구조 등을 고찰함으로써 카본전극의 표면개질 효과에 대해서 연구하였다.

2. 실험 방법

전기화학적 특성 실험을 위해 사용된 부극재료는 리튬이차전지 부극재료로서 일부 사용되고 있는 MCMB 분말(Osaka Gas Ltd., 흑연화 온도= 2800°C, 평균입자크기= 25 μm)을 사용하였다. 전극제조를 위해 MCMB분말에 전도제로서 Vulcan XC-72R를 3 wt% 정도 첨가시킨 다음, polyvinylidene fluoride(PVDF)를 N-methylpyrrolidinone (NMP)에 용해시켜서 만든 결합제 용액과 잘 혼합시켜서 점성이 큰 슬러리(viscous slurry)를 만들었다. 그리고, 슬러리를 구리박판에 약 0.2-0.3 mm 정도의 두께로 도포한 후, 항온 진공건조기로 100°C에서 6시간 정도 건조시켜서 카본전극을 만들었다. 전지 cell test를 하기 위하여 반쪽전지를 구성하였으며, 작업전극(working electrode)은 위에서 설명된 카본전극을 사용하고, 상대전극(counter electrode)은 리튬금속을, 그리고 기준전극(reference electrode)은 Li/Li⁺를 사용하였다. 전극간의 접촉을 방지하기 위한 분리막(separator)으로는 Celgard

2400 microporous sheet(Hoechst Celanese Co.)를 사용하였다. 전해질은 ethylene carbonate(EC)와 diethylene carbonate(DEC)가 50 : 50으로 혼합된 용액에 1.1M LiPF₆를 용해시켜서 사용하였다. 충·방전 시험은 Potentiostat/Galvanostat(EG&G 263)을 이용하였으며, 충·방전 전위는 2.0 V 0.0 mV(vs. Li/Li⁺)에서 수행하였다.

에폭시 수지에 의한 MCMB의 표면코팅은 30%의 H₂SO₄ 용액에서 2시간 동안 refluxing한 MCMB 80 wt%에 에폭시 수지 20 wt%를 tetrahydrofuran(THF)에 용해시킨 용액에 넣어 24시간 교반(stirring)을 시킨 후 MCMB 표면에 에폭시 수지를 코팅하였다. 그 후, 거름종이를 이용하여 THF용액을 제거하고, 대기 중에서 110°C의 온도로 24시간 동안 충분히 건조시켜 수분 및 THF를 완전히 제거하였다. 이렇게 하여 얻은 에폭시 수지로 코팅된 MCMB는 N₂ 가스 분위기에서 2시간 동안 1000~1300°C의 온도로 열처리하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 에폭시수지가 코팅된 MCMB(resin-coated MCMB)를 1000°C로 열처리하여 제작한 반쪽전지의 충·방전 시험 결과 얻은 전압-용량 관계(voltage-capacity)를 보여주고 있다. 첫 번째 cycle에서 방전용량은 324 mAh/g을 나타내었고, 두 번째 cycle의 방전용량은 225 mAh/g로 크게 감소하여 99 mAh/g의 용량차이를 보였으며, 충전용량은 각각 245 mAh/g과 204 mAh/g을 나타내어 41 mAh/g의 용량차이를 보였다. Fig. 2에 raw MCMB와 resin-coated MCMB로 각각 만든 반쪽전지에 대한 첫 번째 cycle의 충·방전 그래프를 비교하였다. 1000°C와 1300°C로 열처리시킨 resin-coated MCMB의

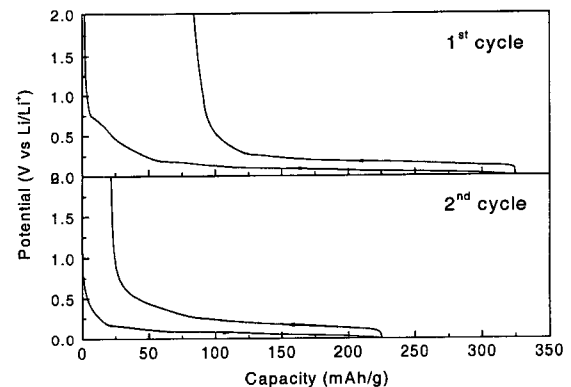


Fig. 1. Charge/discharge profiles of the resin-coated MCMB (heat treated at 1000°C) at 1st and 2nd cycles.

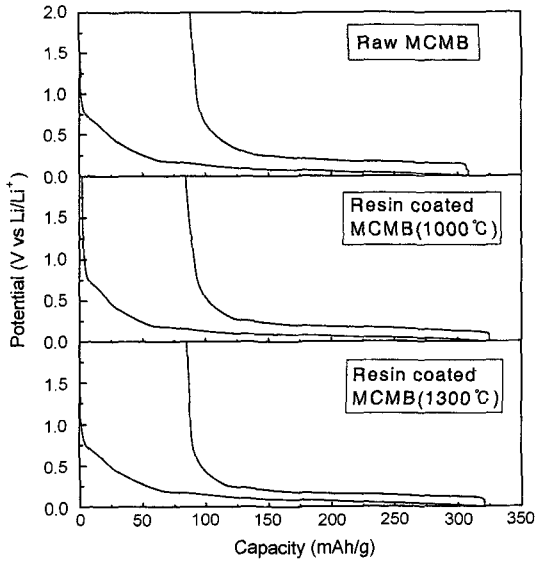


Fig. 2. 1st charge/discharge profiles of the raw MCMB and the resin coated MCMBs.

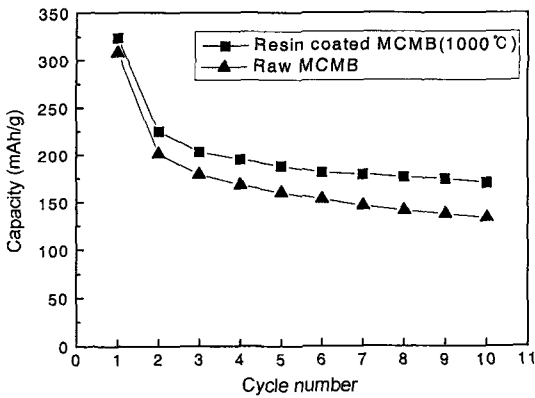


Fig. 3. Cycleability of the resin-coated MCMB (heat treated at 1000°C) as a discharge capacity vs. cycle number.

방전용량은 각각 326 mAh/g과 322 mAh/g로서 310 mAh/g인 raw MCMB에 비해 높으며, 충전용량 역시 각

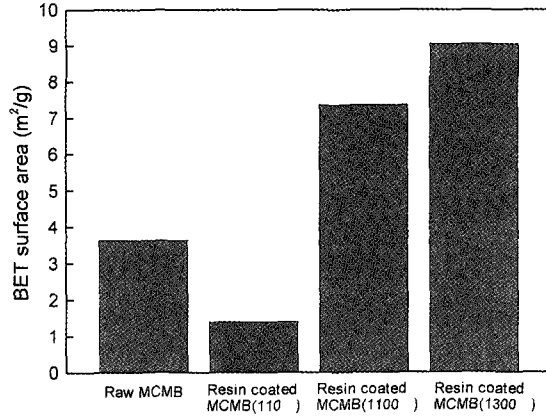


Fig. 4. Comparison of the BET surface area of the MCMB carbon as the resin-coating and heat treatment.

각 250 mAh/g과 240 mAh/g으로 225 mAh/g인 raw MCMB에 비해 높게 나타났다. 따라서, 카본 표면에 에폭시수지를 코팅시킴으로서 충·방전 용량이 증가했음을 알 수 있다. 또한 충전시 나타나는 IR-drop은 resin-coated MCMB가 약 0.2 V로 raw MCMB에 비해 약 0.1 V 정도 낮았다.

Fig. 3은 raw MCMB와 1000°C로 열처리한 에폭시수지가 코팅된 MCMB의 충·방전 횟수에 따른 방전용량(여기서는 Li의 intercalation을 지칭함) 변화를 나타낸 것이다. 에폭시수지가 코팅된 MCMB의 경우, 첫 번째 cycle에서의 용량손실은 79 mAh/g으로 24.4%의 손실률을 보였으나 두 번째 cycle에서는 용량손실이 21 mAh/g으로 감소하여 9.4%의 손실률을 보였다. 세 번째 cycle 이후부터는 거의 비슷한 충·방전 용량을 보이며 5%미만의 낮은 용량손실을 보였으며, 특히 다섯 번째 cycle 이후부터는 3%미만의 매우 낮은 손실률을 보여 수지를 코팅하지 않은 MCMB(raw MCMB)에 비해 더 높은 사이클 특성을 나타내었다. 이는 MCMB 분말의 표면이 비정질 구조를 갖는 수지막으로 코팅됨에 따라 표면층의 기계적 특성을 개선시키는 효과를 가져오기 때문인 것으로 사료된다.

Table 1은 raw MCMB와 resin-coated MCMB의 가역

Table 1. Reversible and irreversible capacities of the raw MCMB and the resin coated MCMBs

	Raw MCMB	Resin coated MCMB (heat treated at 1000°C)	Resin coated MCMB (heat treated at 1300°C)
Reversible capacity, C_{rev} (mAh/g)	191	214.5	208.5
Irreversible capacity, C_{irr} (mAh/g)	85	79	81

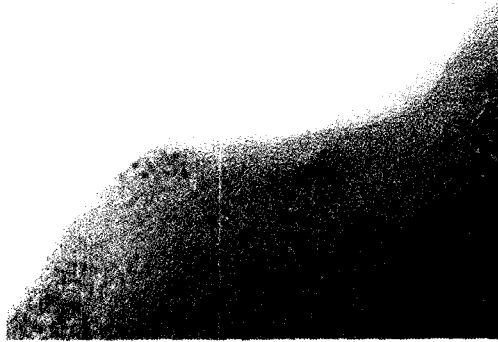


Fig. 5. TEM micrograph of the resin-coated MCMB and heat-treated at 1300°C.

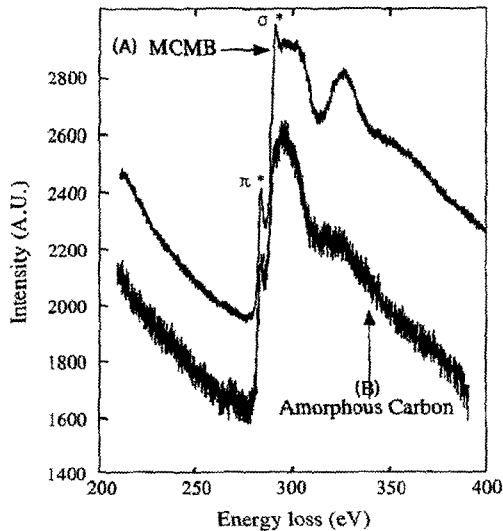


Fig. 6. EELS spectra for the MCMB matrix (A) and the epoxy resin coating layer (B).

용량(reversible specific charge capacity)과 비가역용량(irreversible specific charge capacity)을 나타내고 있다. 1000°C와 1300°C로 열처리한 resin coated MCMB의 가역용량은 raw MCMB의 가역용량보다 높으며, 비가역용량은 raw MCMB의 비가역용량보다 낮았다.

Fig. 4는 카본 전극재료의 표면개질에 따른 BET 비표면적 변화를 측정한 결과를 보여주고 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 표면을 에폭시 수지로 코팅시킨 카본의 비표면적은 감소하였으나, 1000°C와 1300°C로 열처리시킨 후에는 비표면적이 증가하였다. 일반적으로 비표면적이 높으면 초기 충전용량이 높으며, 이는 에폭시 수지의 코팅에 의하여 표면개질된 카본 전극이 비표면

적이 증가하게 됨에 따라 더 높은 충전용량을 나타내는 원인과 일치한다고 볼 수 있다.

표면개질에 따른 카본 전극 표면의 형상(morphology) 변화를 살펴보고자 고분해능 투과전자현미경(high resolution transmission electron microscopy, HRTEM)에 의한 미세구조 영상을 고찰하였다. Fig. 5는 에폭시 수지를 코팅시킨 후 1300°C로 열처리시킨 MCMB 표면을 HRTEM으로 관찰한 격자 영상이다. MCMB 분말의 결정구조는 격자영상에 잘 나타나 있듯이 전형적인 흑연의 planar layered structure를 이루고 있으며, 에폭시 코팅층은 흑연구조의 MCMB 표면층에 약 1~6 nm 정도의 불규칙한 두께로 덮혀져 있음을 알 수 있다. 그리고 코팅층은 연속적인 형태를 유지하기 보다 불연속적으로 코팅된 모습으로 나타나고 있다. 특히, 흑연 층과 층이 서로 겹쳐진 계곡(valley)과 같이 보이는 영역에서는 에폭시 수지 코팅층이 두텁게 채워져 있는 경우도 볼 수 있다. 격자 영상에서 이들 에폭시수지 코팅층은 층상 구조로 나타나지 않고 마치 스파게티 모양으로 나타나며, 이러한 구조는 저온에서 열처리된 비정질 카본에서 흔히 나타나는 결정 영상이다.

구체적으로 MCMB 표면에 불규칙한 구조로 나타나는 부분이 에폭시 수지 코팅층인지 여부를 알아보기 위하여 electron energy loss spectroscopy (EELS) 분석을 수행하였으며, Fig. 5에서 화살표로 표시된 부분에서 EELS 측정을 한 결과로부터 얻은 spectra를 Fig. 6에 나타내었다. 곡선 (A)는 코팅되지 않은 부분에서 얻은 결과로서 전형적인 흑연구조에서 나타나는 EELS spectra pattern이며, σ^* -결합에 해당되는 σ^* 와 π -결합에 해당되는 π^* 의 에너지손실 피크가 각각 284 eV와 291 eV에서 선명하게 나타나고 있다. 반면, 곡선 (B)는 코팅층의 가장자리 부근에서 얻은 결과로서 σ^* 와 π^* 해당되는 에너지손실 피크가 약하게 나타나고 있으며, 이러한 특징은 비정질 카본에서 나타나는 전형적인 EELS spectra이다.⁽¹¹⁾ 따라서 MCMB 표면에 코팅된 에폭시 수지 코팅층은 비정질 카본 구조를 지니고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

MCMB 흑연 분말의 표면개질에 의한 리튬이차전지용 카본 부극재료의 전지특성 향상에 관하여 수행한 연구결과를 요약해보면 아래와 같다.

(1) 에폭시 수지 코팅에 의해 표면개질된 흑연 전극은 BET 비표면적이 증가되었으며, 기존의 MCMB에 비해 10% 정도의 충전용량 증가와 높은 가역특성을 보였다. 코팅된 에폭시수지 층은 약 1~6 nm 정도 두께로 흑연

표면에 코팅되어 있으며 비정질 카본구조를 지닌 것으로 나타났다.

(2) 에폭시 수지로 코팅된 MCMB 흑연전극의 충방전 특성이 개선된 원인은 얇은 비정질 막으로 표면에 존재함으로서 비표면적을 증가시킬 뿐만 아니라 전해질과 흑연 결정과의 반응을 억제시키는 방지막 역할을 한다고 볼 수 있다.

감사의 글

이 논문은 2000년도 서울시립대학교 학술연구조성비에 의하여 연구되었으며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

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. 김정식, 박영태, 김상열, 장영철, *한국미크로전자 및 패키징학회지*, 6(2), 69-74 (1999).
6. 김정식, 박영태, 유광수, *한국세라믹학회지*, 37(2), 128-133 (2000).
7. J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu and J. S. Xue, *Science*, 270, 590-593 (1995).
8. J. S. Kim and Y. T. Park, *J. Power Sources*, 91(2), 166 (2000).
9. R. Yazami, and M. Deschamps, *Proc. the Symp. on Rechargeable Lithium and Lithium-ion Batteries*, 183-195, Florida USA, 1994.
10. W. Xing, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 143(11), 3486 (1996)
11. J.-M. Yang, D. Shindo, and H. Hiroyoshi, *Mater. Trans. JIM.*, 38(4), 363-367 (1997).