

## 리튬 이온 이차전지 부극용 열분해 탄소 및 붕소첨가 탄소의 전기화학적 특성

권익현 · 송명엽<sup>†</sup> · 방의용 · 한영수\* · 김기태\* · 이재영\*

전북대학교 자동차신기술연구소 신소재공학부

\*한국과학기술원 재료공학과

(2001년 11월 12일 접수 : 2002년 1월 10일 채택)

### Electrochemical Properties of Pyrolytic Carbon and Boron-doped Carbon for Anode Materials in Li-ion Secondary Batteries

IkHyun Kwon, MyoungYoup Song, EuiYong Bang, Young-Soo Han\*, Ki-Tae Kim\* and Jai-Young Lee\*

*Division of Advanced Materials Engineering, Automobile Hi-Technology Research Institute, 664-14 1ga  
Deogjindong Deogjingu Chonju Chonbuk, 561-756 South Korea*

*\*Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology,  
Kusong-dong 373-1, Yuseong-gu, Taejon 305-701, South Korea*

(Received November 12, 2001 : Accepted January 10, 2002)

#### 초 록

탄화수소가스를 고온(1000°C)에서 열분해하여 고상화하는 기상 열분해법을 사용하여 저결정질 탄소재를 제조하고 같은 방법으로 붕소를 첨가한 저결정질 탄소재  $C_{1-x}B_x$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20$ )를 제조하여, 리튬 이온 이차전지의 부극으로서의 전기화학적 특성을 조사하였다. 시료 대 PVDF를 95:5의 무게비로 첨가한 경우, 붕소를 첨가하지 않은 저결정질 탄소재 ( $x = 0.00$ )는 초기 방전용량 374 mAh/g을 나타내었으며, 제 2사이클부터는 사이클 성능이 비교적 우수하여 제 10 사이클에서 258 mAh/g의 방전용량을 나타내었다. 시료 대 PVDF를 95:5의 무게비로 첨가한 경우,  $C_{1-x}B_x$  ( $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$ ) 시료들 중에서  $x = 0.05$  조성의 시료는 가장 큰 초기 방전용량 860 mAh/g을 나타내었으며, 10번째 사이클에서 181 mAh/g의 방전용량을 나타내었다. 제 2사이클부터 사이클 성능은 모두가 비슷하게 나타났다. 초기방전 용량(PVDF 10wt.% 사용시, 853 mAh/g), 사이클 성능, 방전용량(PVDF 10wt.% 사용시 10번째 사이클에서 400 mAh/g)면에서  $C_{0.90}B_{0.10}$  시료가 리튬이온 이차전지의 부극으로서의 가장 우수한 전기화학적 특성을 나타내었다. 합성한 탄소에 NMP를 용매로 한 액상 혼합 바인더(PVDF)를 90:10의 무게비로 첨가한 경우가 95:5의 무게비로 첨가한 경우보다 대체로 모든 조성에서 충·방전용량이 크게 나타났다. 붕소가 첨가되어 덜 disordered된 구조가 됨으로써 1.25 V보다 낮은 전압 부분에서 평탄구역이 증가하는 것으로 판단된다. 붕소가 첨가된 경우 충·방전용량이 제 2사이클에서부터 급격히 감소하였는데, 이는 첨가된 붕소가 제 1사이클에서 삽입되는 Li와 일부는 강하게 결합하여 추출이 안 되고 일부만이 다시 가역적으로 추출·삽입되기 때문으로 생각된다. 붕소 첨가에 의한 충·방전용량의 증가는, 붕소가 electron acceptor로 작용하여 삽입된 Li와 붕소-탄소 host 사이의 결합 강도를 증가시킴으로써 붕소치환된 탄소에서 Li의 전위를 상승시키기 때문에 일어난다고 사려된다.

**Abstract :** Disordered carbon and boron-substituted disordered carbons  $C_{1-x}B_x$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20$ ) were synthesized by pyrolysis of LPG(liquid propane gas) and  $BCl_3$ . Their electrochemical properties as anode materials for Li-ion secondary batteries were then investigated. When PVDF is added to the sample in a weight ratio 5:95, the disordered carbon with  $x = 0.00$  had the first discharge capacity 374 mAh/g. Its cycling performance was relatively good from the second cycle and it had the discharge capacity 258 mAh/g at the 10th cycle. When PVDF is added to the sample in a weight ratio 5:95, the sample with  $x = 0.05$  among the samples  $C_{1-x}B_x$  ( $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$ ) exhibited the largest first discharge capacity 860 mAh/g and discharge capacity 181 mAh/g at the 10th cycle. All the samples had similar cycling performances from the second cycle. The sample  $C_{0.90}B_{0.10}$  showed the best electrochemical properties as a anode materials for Li-ion secondary battery from the view points of the first discharge capacity(853 mAh/g when 10wt.% PVDF is used), cycling performance, discharge capacity(400 mAh/g at the 10th cycle when 10wt.% PVDF is used). All the samples showed generally larger charge and discharge capacities when 10wt.% PVDF rather than 5wt.% PVDF is used. The plateau region in the range of voltage lower than 1.25 V becomes larger probably

<sup>†</sup>E-mail: songmy@moak.chonbuk.ac.kr

since the structure becomes less disordered by the addition of boron. When boron is added, the charge and discharge capacities decreased suddenly at the second cycle. This may be because only a part of Li are reversibly deintercalated and intercalated and a part of Li which are strongly combined with B are not deintercalated. The increases in charge and discharge capacities are considered to be resulted from the increase in the potential of Li in the boron-added carbons, caused by the strengthening of the chemical bond between the intercalated Li and the boron-carbon host since the boron acts as electron acceptor.

**Key words** : pyrolytic carbon, boron-doped carbon, first discharge capacity, cyclability, Li-ion secondary batteries.

## 1. 서 론

최근 전자 산업의 발전과 함께 전자기기 및 정보통신장비의 소형화, 경량화, 복잡다양화로 통신장비의 요구 전력이 감소하고 있으며, 그에 따른 다양한 규격의 새로운 전력원 개발이 필요하여 고성능 이차전지의 개발에 대한 관심이 고조되고 있다. 이러한 고성능 이차 전지로는 Ni/MH(Metal Hydride), Na/S, 리튬이온전지 등이 있으며, 이 중에서도 특히 리튬이온 이차전지는 단위전지 전압(3~4V)과 에너지 밀도(200 Wh/l, 100 Wh/kg)가 매우 높고 넓은 사용온도 범위 때문에 3C 제품인 휴대용 송수신기, 노트북, 캠코더의 전원 및 전기가동차, 그리고 각종 가전 제품의 전원 등으로 널리 사용되고 있을 뿐만 아니라 그 사용범위가 점차로 확대되고 있기 때문에 전세계적으로 시장의 규모도 계속 증가하는 추세에 있다.

리튬 이온의 반복적인 삽입(insertion) 및 탈리(desertion) 반응을 이용하는 리튬이온 전지는 'Rocking-Chair System'이라고도 하며, 현재 상품화 되어 있는 전지 시스템에서는 주로 정극활물질로는  $\text{LiCoO}_2^{1,4)}$ ,  $\text{LiNiO}_2^{5,6)}$ ,  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2^{7-14)}$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4^{15-26)}$  등의 전이금속 산화물을, 부극활물질로는 리튬 삽입/탈리 탄소를 사용하고 있다. 특히 부극활물질로 사용되는 탄소재의 경우 리튬이온이 가역적으로 삽입/탈리(insertion/desertion)될 수 있으며 전극전위가 Li 이온의 충전시  $0V_{\text{Li/Li}}$ 로서 순수한 리튬 금속과 거의 유사한 전위를 나타낼 뿐만 아니라 리튬금속 사용시 나타나는 전지 내부에서의 단락으로 인한 위험성도 막을 수 있으므로 현재 가장 활발히 연구되고 있다. 이러한 탄소재는 제조 및 개질법에 따른 다양한 형태, 구조 및 조직을 지니고 있으며 이런 다양성에서 기인한 여러 요인에 의해 부극활물질로서의 특성은 크게 다른 것으로 알려져 있다.

탄소재에 대한 리튬의 흡장량의 개선 및 흡·탈리시 전위의 변화를 유도하기 위하여, 탄소외의 다양한 금속 및 원소를 첨가 또는 치환하는 연구가 행하여져 왔다. 이러한 이종 원소가 첨가된 탄소재의 연구는 크게 둘로 나누어 해석이 가능하다. 첫째는 이종 원소의 첨가 및 치환에 의한 탄소재의 분자 구조의 변화를 유도하며, 이에 따른 탄소재의 구조 변화 등에서 리튬의 흡장량의 개선 및 흡·탈리시 전위의 변화를 유도하는 방법(B, Si 등의 첨가)이고, 둘째는 이종 원소의 경우는 일반적으로 고온처리에 의해 증발하게 되므로 이런 결합 후 증발한 이종 원소에 의해 분자 구조에 hall 등을 형성시켜 초미세 가공 등을 유도하거나 탄소재 구조의 변화를 유도하는 방법(N, O 등의 첨가)이다.

Si의 doping은  $\text{SiO}_2$  등을 혼련하여 탄화하면 주로 카바이드가 형성되므로, 일반적으로 Si 함유 유기화합물의 분해 등 CVD법에 의해 행하여지며, doping량의 증가에 따른 리튬 흡장량의 증가가 보고되어 있다<sup>27)</sup>. 리튬의 삽입에 따라 1.4 V 부근에서 전위가 정사진 채로 감소하는 경향을 나타낸다. Si doping은 약 0.4 V에 있어서 반응량이 증가하는 것이 나타난다.

Sonobe 등은 hard carbon에 인을 첨가하여 충·방전 용량이 증가하는 것을 보고하였다<sup>28)</sup>. 인의 doping은  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 와  $\text{P}_2\text{O}_5$ 와 탄소의 고상반응에 의해 행하여지며, doping량과 용량의 관계는 4 wt.%의 doping량에서 최대치를 나타내었다. 인의 첨가에 따른 용량은 50 mAh/g 정도인 것으로 추정된다. 이런 용량의 증가는 0 및 0.8 V 부근의 전위에서 주로 나타나므로 인의 첨가에 따른 초미세 가공의 증가등을 추측할 수 있다. 31P-NMR 및 XPS의 측정으로부터 탄소재에 doping된 인은 입자의 내부에 인 산페닐형의 결합을 형성하여 존재하고 있는 것으로 보고되었다.

B는 육각망면 중의 탄소원자를 치환하는 것(고용)이 가능한 유일한 원소이며, 탄소보다 전자가 하나 적은 붕소를 첨가하는 것에 의해 탄소재의 전자 물성이 변하여 band 구조 중에 hall 이 형성되는 것이 알려져 있다. 리튬 흡장 반응은 리튬으로부터 탄소 상에의 전자의 이동을 수반하면서 진행되는 것으로 추측되며, 탄소에서의 hall의 형성이 리튬의 흡장량 혹은 전위의 변화를 생성시키는 것으로 추측된다. Dahn 등은 리튬의 intercalation에 의해 band의 구조가 변화하지 않는 것으로 가정 한 rigid band model에 기초하여 흑연에의 붕소 첨가에 의한 Fermi level의 변화로부터 리튬 intercalation 반응 초기 단계에 있어서 전위 변화 곡선의 이론적 계산을 행한 결과, 약 1.2 V 부근에 가용 용량이 출현하는 것을 발견하였다<sup>29)</sup>. 그리고,  $\text{B}_2\text{O}_3$ 과 흑연의 고상반응에 의해 합성된 붕소를 첨가한 시료에 있어서 1.2 V 부근의 붕소 첨가량에 비례한 리튬 흡장 반응이 나타나는 것을 확인하였다. 또한, 충방전 곡선 전체의 전위도 같은 처리 온도의 탄소재에 비해 높아지므로 전체의 리튬 삽입·탈리량도 intercalation 기구에 기초한 이론 용량을 넘고 있다. 붕소 첨가량의 증가와 더불어 1.2 V 이상의 용량이 증가하여, 전체의 리튬 삽입·탈리량은 증가하였다. 탄소재에의 리튬 흡장에 있어서, 고압하에 기상법으로 행하게 되면  $\text{LiC}_2$ 와 같은 고농도의 리튬을 갖는 중간 화합물의 형성이 가능하므로,  $\text{LiC}_6$ 의 용량을 능가하는 리튬을 intercalation하는 것은 가능한 것으로 생각된다. 그러나, stage-1 기구를 넘어서 리튬을 삽입하고자 하는 경우에는 보다 가까운 거리에서 리튬을 삽입해야 하므로 리튬 이온간의 반발력을 극복하기 위해 전위강하를 수반해야 한다. 탄소재에의 리튬 삽입 반응의 전위가 리튬 석출 전위보다 낮은 전위로 되면 리튬 금속의 석출이 일어나, 더 이상의 리튬 삽입이 불가능해진다.

최근에는 탄소재에 은의 미립자를 분산 고용시켜 전지의 cycle에 따른 용량 감소를 억제한 경우도 보고되고 있으며<sup>30)</sup>, 이러한 금속 함유 부극 탄소재는 금속의 첨가에 의해 탄소재의 구조는 불변하나, 전도성이 향상됨으로써 전기화학적 성능이 개선되는 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 탄화수소가스를 고온에서 열분해하여 고상화하는 기상 열분해법을 사용하여 저결정질 탄소재를 제조하고 같은 방법으로 붕소를 첨가한 저결정질 탄소재를 제조하여, 리튬

이온 이차전지의 부극으로서의 전기화학적 특성을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

열분해 탄소 합성에 사용된 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다. 열분해 탄소 합성원료로는 LPG와 Ar(순도 99.9%)을 사용했으며, 반응로에 유입되기 전에 실리카겔 필터를 장착하여 잔류 수분을 제거하였다. 가스 유입관은 산화 방지를 위해 stainless-steel 관을 사용하였다. 압력조절기로 가스 공급 압력을 1 atm으로 고정하였으며 유량계로는 각각 유량을 1 L/min으로 고정하여 총 유량이 2 L/min이 되게 하였다. 합성은 1000°C에서 하였으며 합성 후에는 Ar분위기 하에서 50°C/h로 온도를 하강시켰다. 열분해 반응에서 생성되는 가스는 트랩을 거친 후 후드를 통하여 배기시켰다.

붕소가 첨가된 탄소를 합성하기 위한 재료로는  $\text{BCl}_3$ (Aldrich, 순도 99.99%)를 사용하였다. Ar은 1 L/min으로, LPG와  $\text{BCl}_3$ 는 (1-x)L/min대 xL/min(x = 0.05, 0.10, 0.20)으로 유입하여 총 유량을 2 L/min으로 유지하였다. 합성은 붕소를 첨가하지 않은 탄소와 동일한 방법으로 시행되었다.

합성한 시료의 X-선 회절 pattern은, X-선 회절기(Rigaku D-MAX 2500PC)에서 Cu-K $\alpha$  선을 사용하여 주사속도 4°C/min로  $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ 의 범위에서 얻었다. 충·방전 실험 전·후의 시료의 미세구조는 SEM으로 관찰하였다.

전기화학적 특성 실험을 위한 전지는 coin cell의 형태로 제작되었다. 음극부는 Li 금속을 양극부는 합성한 탄소에 NMP를 용매로 한 액상 혼합 바인더(PVDF)를 95:5의 무게비로 첨가하여 사용하였다. 그런데 이 경우 충·방전 용량이 비교적 적게 측정되었다. 바인더의 무게비율을 증가시키면 충·방전 용량이 커질 가능성이 있어, 탄소 대 바인더의 무게비가 90:10인 조건에서도 충·방전 실험을 하였다. 혼합된 양극물질은 slurry형태였으며 Cu foil에 고르게 도포한 후 150°C에서 2시간 동안 건조하였다. 격리막으로는 유리필터(glass-filter; Wattman GF/F)를 사용하였다. 전해질로는 EC(ethylene carbonate)와 DEC(diethylcarbonate)가 부피비로 1:1인 유기용매에 1 M  $\text{LiPF}_6$ 가

녹아있는 Purelyte(삼성종합화학(주))를 사용하였다. coin cell은 아르곤이 채워져 있는 글로브 상자 안에서 조립되었다.

전류밀도는 흑연의 이론용량인 372 mAh/g에 기준하여 0.05C로 흘려주었으며 전압범위는 0~2.5 V였다. 충전과 방전 사이에는 5분의 휴지 시간을 주었다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 열분해 합성법으로 제작한 시료  $\text{C}_{1-x}\text{B}_x$ (x = 0.00, 0.05, 0.10 그리고 0.20)의 X-선 회절 pattern을 보여주고 있다. 첨가한 붕소의 양이 증가함에 따라 002면의 회절각  $2\theta$ 가 증가한다. 이것은 첨가한 붕소의 양이 증가함에 따라 002면의 면간거리  $d_{002}$ 가 작아짐을 의미한다. 002 peak는 x = 0.10 조성에서 가장 날카로운데, 이는 x = 0.10 조성의 시료가 덜 disordered된 구조임을 보여준다.

Fig. 3은 시료  $\text{C}_{1-x}\text{B}_x$ (x = 0.00, 0.05, 0.10 그리고 0.20)의

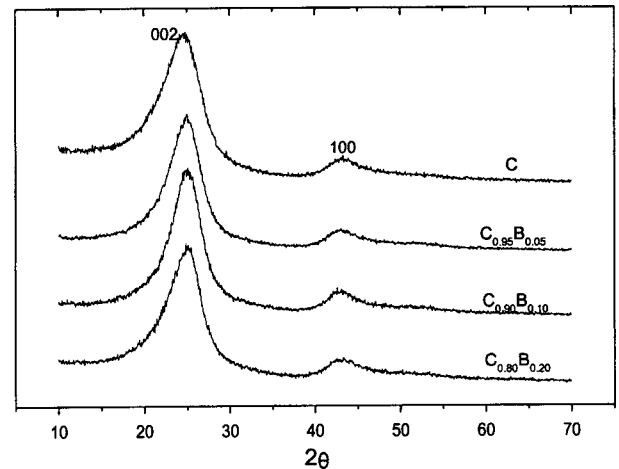


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of as-synthesized  $\text{C}_{1-x}\text{B}_x$ (x = 0.00, 0.05, 0.10 and 0.20).

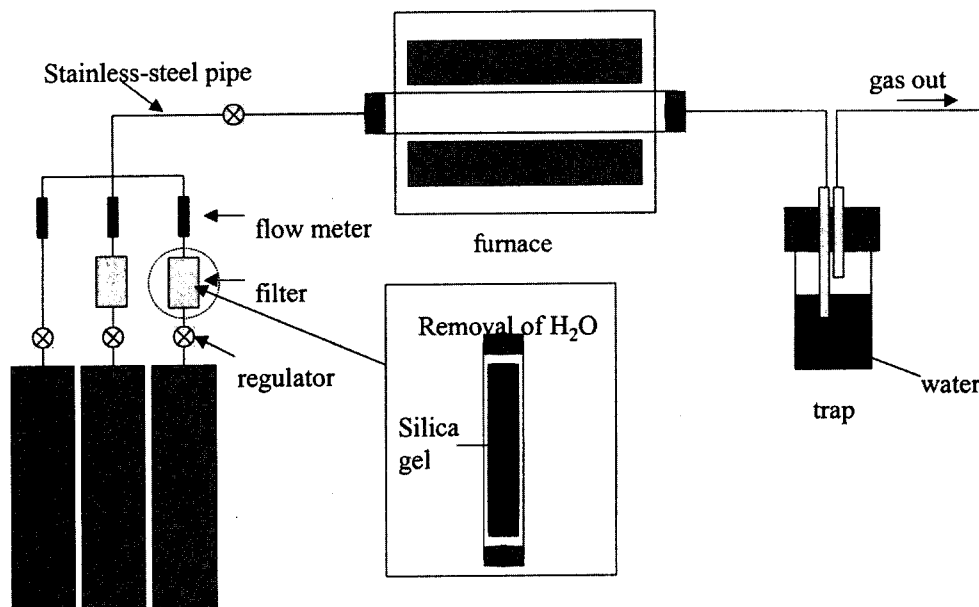


Fig. 1. Apparatus for the synthesis of pyrolytic carbon.

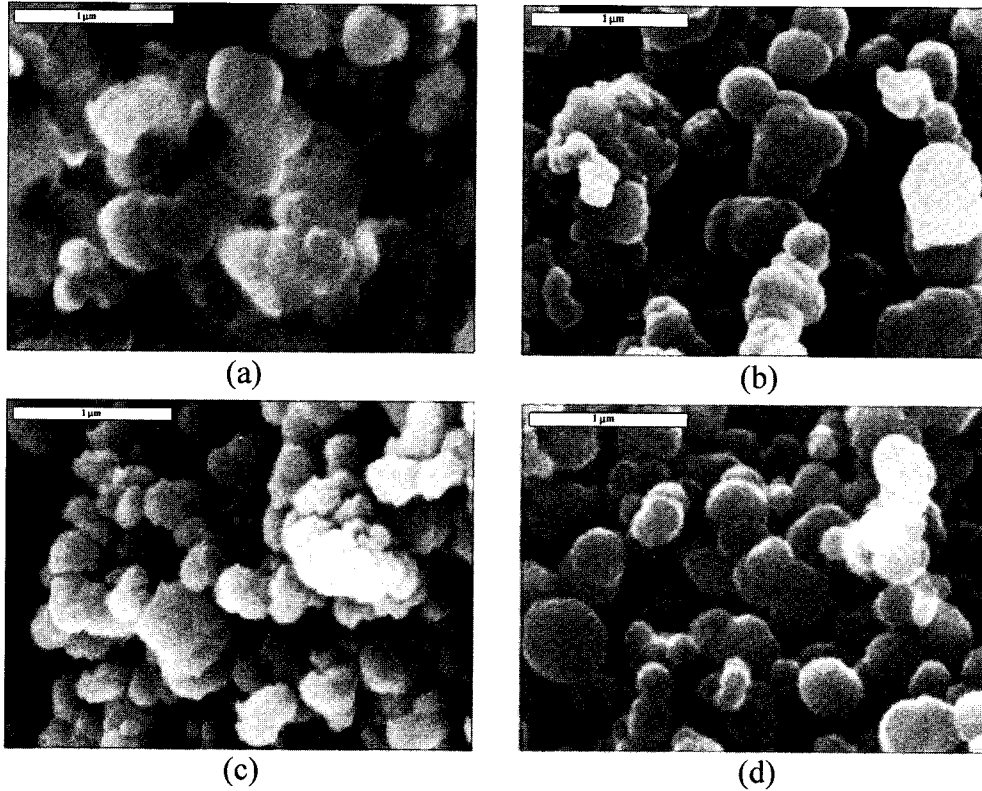


Fig. 3. Microstructures by SEM of the synthesized  $C_{1-x}B_x$ ; (a)  $x = 0.00$ , (b)  $x = 0.05$ , (c)  $x = 0.10$  and (d)  $x = 0.20$ .

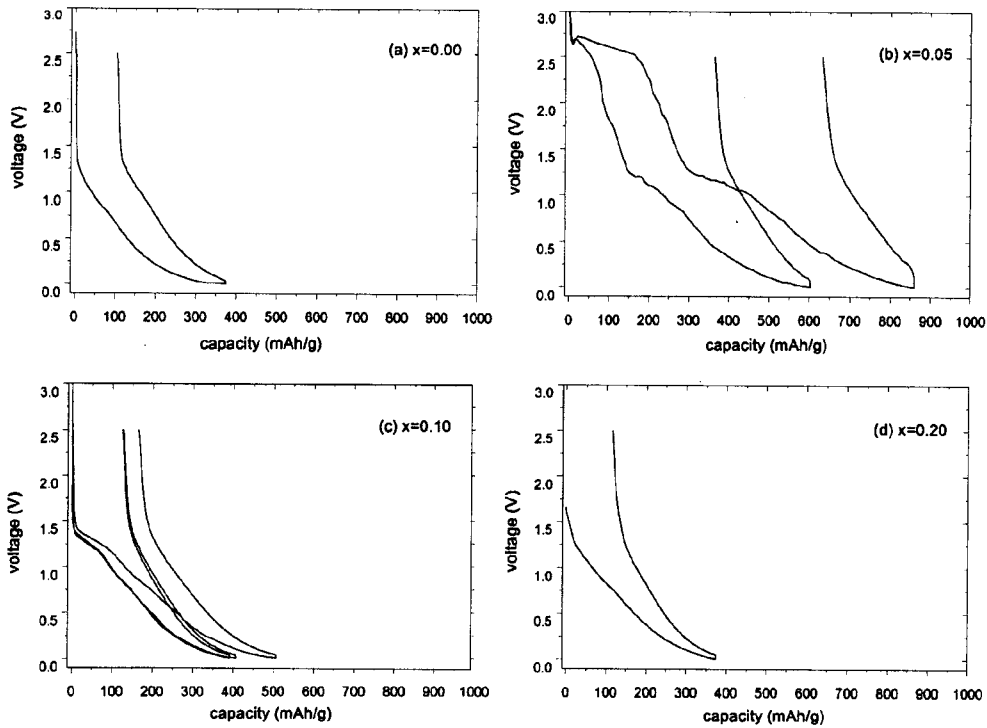


Fig. 4. The first charging-discharging curves of  $C_{1-x}B_x$ ; (a)  $x = 0.00$ , (b)  $x = 0.05$ , (c)  $x = 0.10$  and (d)  $x = 0.20$  when 5wt.% PVDF is used.

전자현미경 사진이다. 입자들의 모양은 대체로 구형이며, B를 첨가한 시료들의 입자가 첨가하지 않은 시료의 입자보다 약간 작다.  $x = 0.10$  시료는 입자들의 모양이 불규칙하고  $x = 0.05$ 와

$x = 0.20$  시료에 비해 작은 입자들이 더 많이 관찰된다.

Fig. 4는 합성한 시료  $C_{1-x}B_x(x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.20)$ 에 NMP를 용매로 한 액상 혼합 바인더 PVDF를 95:5의 무게비

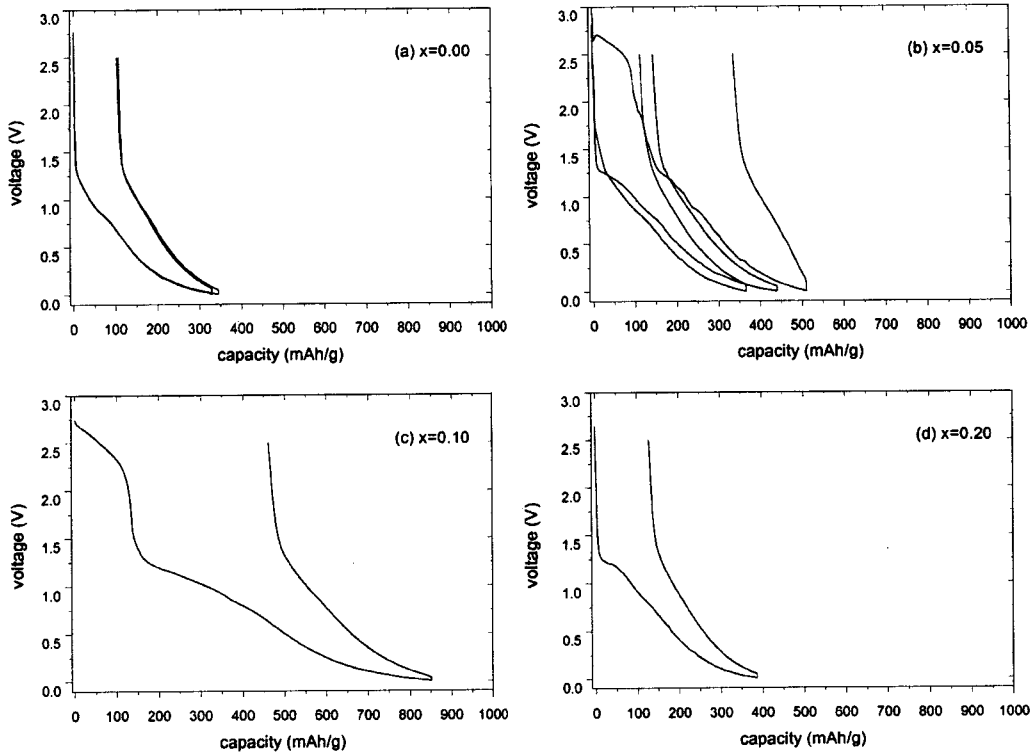


Fig. 5. The first charging-discharging curves of  $C_{1-x}B_x$ ; (a)  $x = 0.00$ , (b)  $x = 0.05$ , (c)  $x = 0.10$  and (d)  $x = 0.20$  when 10wt.% PVDF is used.

로 첨가한 전지의 첫 번째 충·방전 곡선을 보여주고 있다. 충·방전 실험은 한 조성에 대해서 여러차례 수행되었으나 충·방전 특성이 동일하지 않았다. 이는 기상 열분해법으로 합성한 시료의 조성이 불균질하기 때문으로 사려된다. 붕소가  $x = 0.20$  첨가된 시료는 붕소가 첨가되지 않은 시료와 차이를 보이지 않았다. 그러나  $x = 0.05$ 와  $0.10$ 인 시료에서는 붕소가 첨가되지 않은 시료의 충·방전 곡선과는 다르게 붕소 첨가의 효과로 보이는 용량증가가 나타났다. 여러 시료 중에서  $x = 0.05$  조성의 시료가 가장 큰 방전용량(860 mAh/g)을 보였다.

Fig. 5는 합성한 시료  $C_{1-x}B_x$  ( $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$ )에 PVDF를 90:10의 무게비로 첨가한 전지의 첫 번째 충·방전 곡선을 보여주고 있다. 한 조성에 대해서도 충·방전 특성이 다르게 나타났다. 붕소의 첨가 효과는  $x$ 값이 0.05, 0.10으로 증가하면서 커지다가  $x = 0.20$ 의 시료에서는 그 효과가 감소하였다. 여러 조성 중에서  $x = 0.10$  조성의 시료가 가장 큰 방전용량(853 mAh/g)을 보였다. 시료 대 PVDF의 무게비가 95:5인 경우보다 시료 대 PVDF의 무게비가 90:10인 경우 방전용량이 약간 더 크게 나타났다.

Fig. 6은 붕소를 첨가하지 않은 탄소와 붕소 첨가량이  $x = 0.10$ 인 탄소에 PVDF를 90:10의 무게비율로 첨가한 시료의 첫 번째 충·방전 곡선을 나타냈다. 방전곡선의 1.25 V보다 높은 전압부분에서는 약 2.25 V에서 변곡점이 나타나며 1.25 V보다 낮은 전압부분에서는 평탄구역이 증가하였다. 충전곡선의 높은 전압부분에서는 붕소 첨가의 영향이 분명하지 않았으나 낮은 전압부분에서는 평탄구역이 증가했음을 확인할 수 있다. graphite는 voltage vs. y in  $Li_yC_6$  곡선에서 3개의 평탄구역을 가지고 있다<sup>28)</sup>. 붕소가 첨가되어 덜 disordered된 구조가 됨으로써 낮은 전압부분에서 평탄구역이 증가하는 것으로 판단된다.

Fig. 7은 합성한 시료  $C_{1-x}B_x$  ( $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$ )에

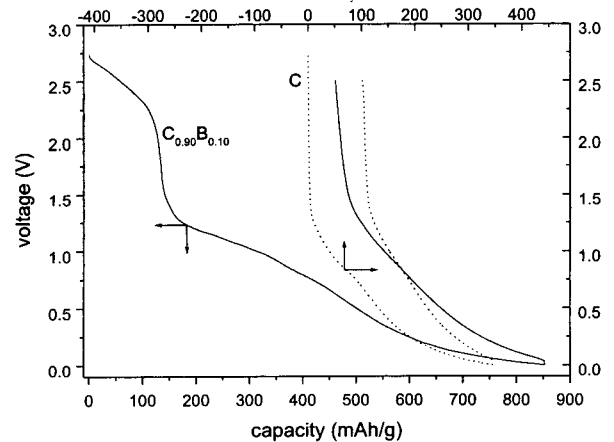


Fig. 6. The charging-discharging curves of C and  $C_{0.90}B_{0.10}$  when 10wt.% PVDF is used.

NMP를 용매로 한 액상 혼합 바인더 PVDF를 95:5의 무게비로 첨가한 전지의 두 번째 충·방전 곡선을 보여주고 있다. 첫 번째 충·방전 곡선에서 관찰되었던 큰 비가역 용량은 두 번째 충·방전 곡선에서는 관찰되지 않았다. 두 번째 충·방전 곡선에서는 붕소의 첨가에 따른 충·방전용량의 증가는 분명하지 않았으나 여러 시료 중에서  $x = 0.10$ 인 조성이 가장 높은 충·방전용량(각각 343, 360 mAh/g)을 나타내었다.

Fig. 8은 합성한 시료  $C_{1-x}B_x$  ( $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$ )에 PVDF를 90:10의 무게비로 첨가한 전지의 두 번째 충·방전 곡선을 보여주고 있다. 붕소의 첨가 효과는  $x$ 값이 0.05, 0.10으로 증가하면서 커지다가  $x = 0.20$ 의 시료에서는 그 효과가 감소하였다. 이 결과에서도, 첫 번째 충·방전 곡선에서 관찰되었던 큰

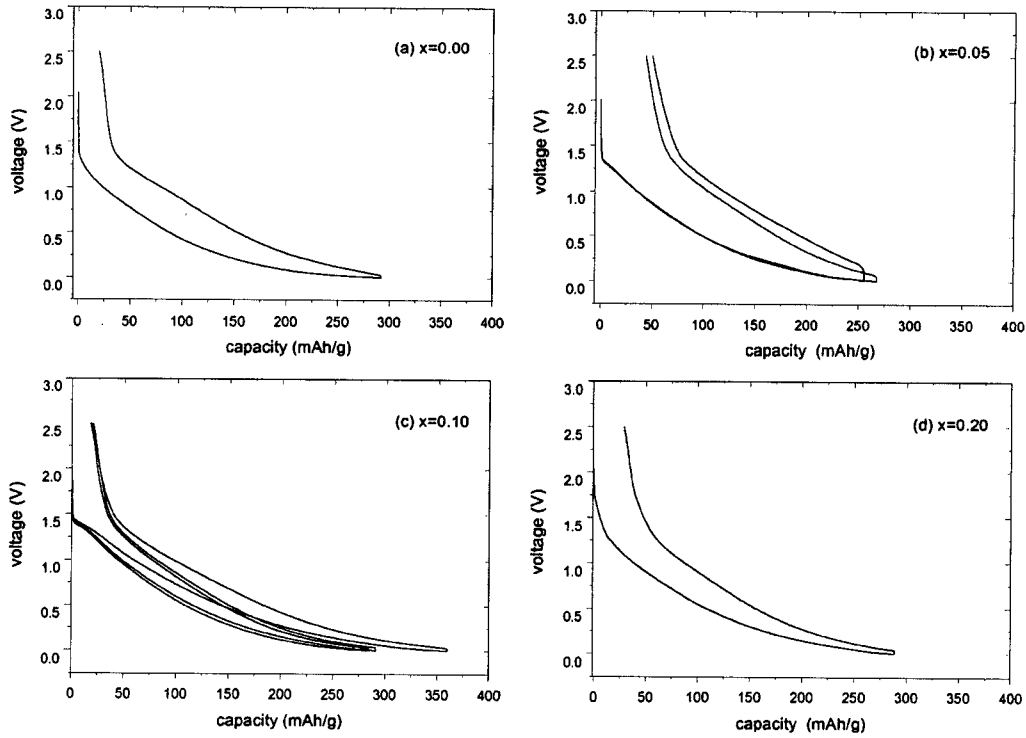


Fig. 7 The second charging-discharging curves of  $C_{1-x}B_x$ ; (a)  $x = 0.00$ , (b)  $x = 0.05$ , (c)  $x = 0.10$  and (d)  $x = 0.20$  when 5wt.% PVDF is used.

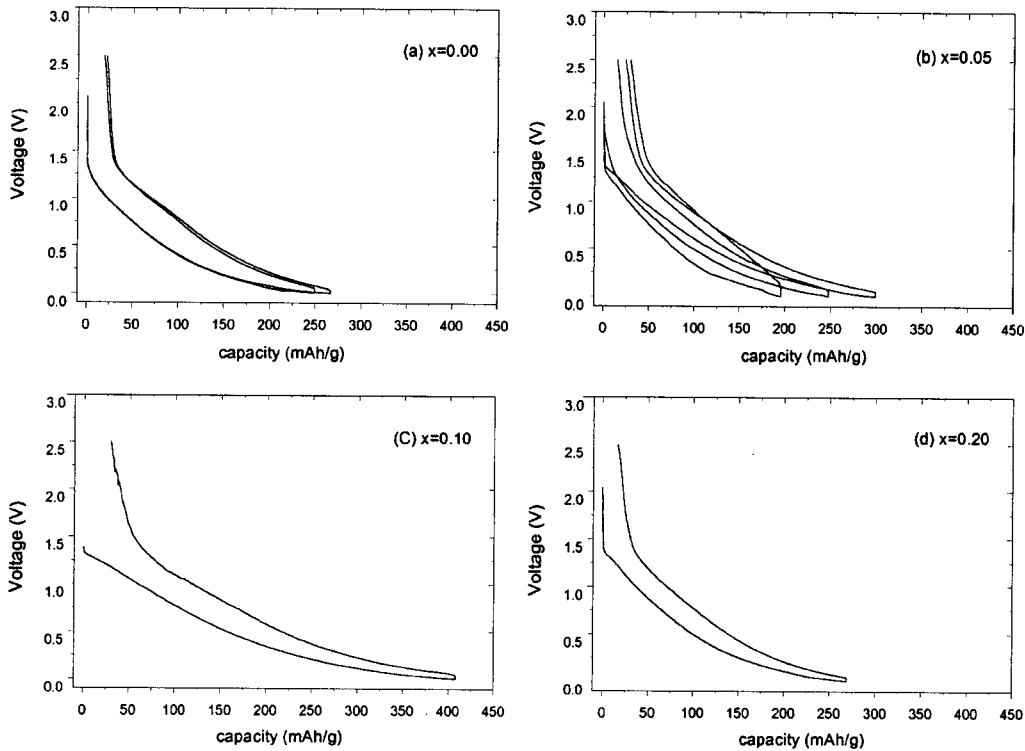


Fig. 8 The second charging-discharging curves of  $C_{1-x}B_x$ ; (a)  $x = 0.00$ , (b)  $x = 0.05$ , (c)  $x = 0.10$  and (d)  $x = 0.20$  when 10wt.% PVDF is used.

비가역 용량은 관찰되지 않았다. 여러 시료 중에서  $x = 0.10$ 인 조성이 가장 큰 충·방전용량(각각 379, 408 mAh/g)을 나타내었다.

Fig. 9는 시료 대 PVDF를 95:5의 무게비로 첨가한 시료

$C_{1-x}B_x$ 의, 싸이클 수에 따른 (a)방전용량과 (b)충전용량의 변화를 보여주고 있다. 같은 조성이더라도 시료에 따라 실험값이 큰 차이를 보였다.  $x = 0.00$  조성은 초기 방전용량 374 mAh/g을 나타내었다.  $x = 0.05$  조성이 860, 603 mAh/g으로 가장 높은 초

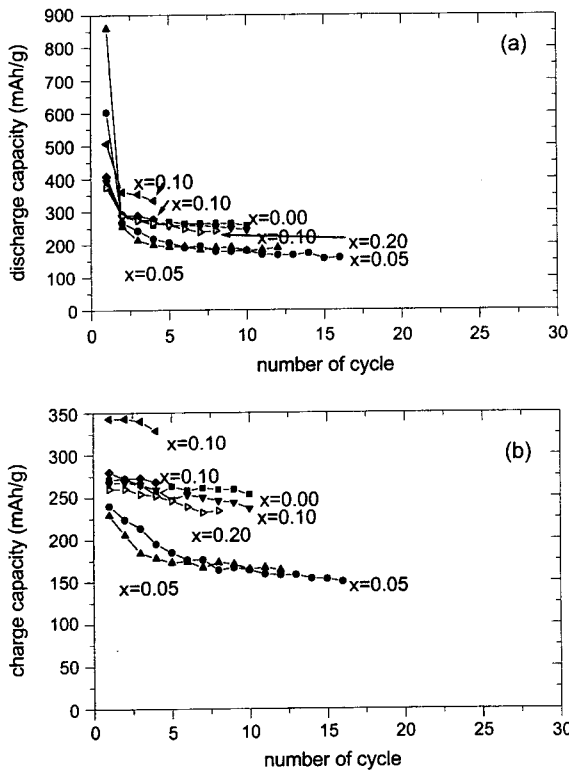


Fig. 9 Variations of (a)discharge capacity and (b)charge capacity of  $C_{1-x}B_x$  with the number of cycle when 5wt.% PVDF is used.

기 방전용량 값을 나타내었으며  $x = 0.10, 0.20, 0.00$ 의 순서로 초기방전용량이 감소하였다. 제 2사이클부터의 사이클 성능은 비슷하며 제 10번째 사이클에서는 방전용량이  $x = 0.00, 0.10, 0.20, 0.05$ 의 순서로 감소하였다.  $x = 0.00$  조성은 초기 충전용량이 271 mAh/g이었다. 초기 충전용량은 대체로  $x = 0.10, 0.00, 0.20, 0.05$ 의 순서로 감소하였다.  $x = 0.05$  시료의 경우, 제 1사이클과 제 5사이클 사이에서 사이클 수에 따라 충전용량이 급격히 감소하였으나, 제 5사이클 정도부터는 다른 조성의 시료와 비슷한 사이클 성능을 보였다. 제 10번째 사이클에서는 충전용량이  $x = 0.00, 0.10, 0.20, 0.05$ 의 순서로 감소하였다. 초기 방전용량은  $x = 0.05$  시료가 가장 컸으나, 사이클 성능과 방전 용량면에서  $x = 0.10$  시료가 가장 우수한 전기화학적 특성을 나타내었다.

Fig. 10은 시료 대 PVDF를 90:10의 무게비로 첨가한 시료  $C_{1-x}B_x$ 의 사이클 수에 따른 (a)방전용량과 (b)충전용량의 변화를 보여주고 있다. 같은 조성이라도 시료에 따라 실험값이 큰 차이를 보였다.  $x = 0.00$  조성은 초기 방전용량 345 mAh/g을 나타내었다.  $x = 0.10$  조성의 시료가 가장 큰 방전용량 853 mAh/g을 나타내었으며, 대체로  $x = 0.05, 0.20, 0.00$ 의 순서로 초기 방전용량이 감소하였다. 제 2사이클부터는 모든 조성의 시료가 비슷한 사이클 성능을 나타내었다. 제 10사이클에서는 대체로  $x = 0.10, 0.05, 0.00, 0.20$ 의 순서로 방전용량이 감소하였다.  $x = 0.00$  조성은 243 mAh/g의 초기 충전용량을 나타내었다. 초기 충전용량도  $x = 0.10$  조성의 시료가 가장 큰 값(392 mAh/g)을 나타내었다. 대체로  $x = 0.05, 0.20, 0.00$ 의 순서로 초기 충전용량이 감소하였다. 모든 조성의 시료가 비슷한 사이클 성능을 나타내었다. 제 10사이클에서는 대체로  $x = 0.10, 0.05, 0.00, 0.20$ 의 순서로 방전용량이 감소하였다. 초기 방전용량, 사이클

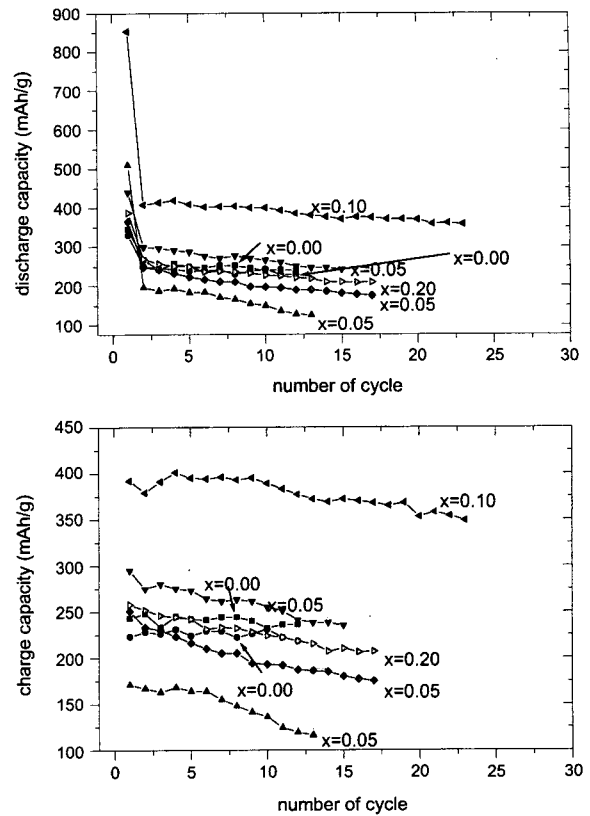


Fig. 10 Variations of (a)discharge capacity and (b)charge capacity of  $C_{1-x}B_x$  with the number of cycle when 10wt.% PVDF is used.

성능, 방전용량 면에서  $x = 0.10$  조성의 시료가 가장 우수한 전기화학적 특성을 나타내었다.

합성한 탄소에 NMP를 용매로 한 액상 혼합 바인더(PVDF)를 90:10의 무게비로 첨가한 경우가 95:5의 무게비로 첨가한 경우보다 대체로 모든 조성에서 충·방전 용량이 크게 나타났다.

Fig. 11은 탄소 대 바인더의 무게비가 95:5인 조건에서 충방전 사이클링 시킨 전극의 전자현미경 사진이다.  $x = 0.00, 0.10, 0.20$  조성의 전극은 비슷한 미세구조를 보였는데, 전극이 작은 구형의 입자가 엉겨있는 모양을 이루고 있다.  $x = 0.05$  조성의 전극은 입자가 모인 덩어리가 크고, 그 모양이 불규칙하며, 덩어리 면이 평평하다. 이 조성에서도 다른 조성에서 볼 수 있었던 작은 입자 덩어리도 보인다.

Fig. 12는 탄소 대 바인더의 무게비가 90:10인 조건에서 충방전 사이클링 시킨 전극의 전자현미경 사진이다. Fig. 11과 비슷한 미세구조를 보였는데,  $x = 0.10$  조성의 전극은 가는 줄이 엉겨있는 모양의 덩어리가 관찰되었는데, 이것은 바인더와 전해질이 반응하여 만들어진 것으로 추측된다.

Fig. 3과 Fig. 9, 10을 비교하면, 충방전 사이클링 전의 시료에 비해서 충방전 사이클링 후에는 입자가 더욱 미세해졌음을 관찰할 수 있다.

Fig. 9와 Fig. 10의 실험 결과에 의하면, 붕소가 첨가된 경우 충방전용량이 제 2사이클에서부터 급격히 감소하였는데, 이는 첨가된 붕소가 제 1사이클에서 삽입되는 L과 일부는 강하게 결합하여 추출이 안되고 일부만이 다시 가역적으로 추출 삽입되기 때문으로 생각된다.

앞의 실험 결과에 의하면 붕소 첨가에 의해 충·방전 용량이

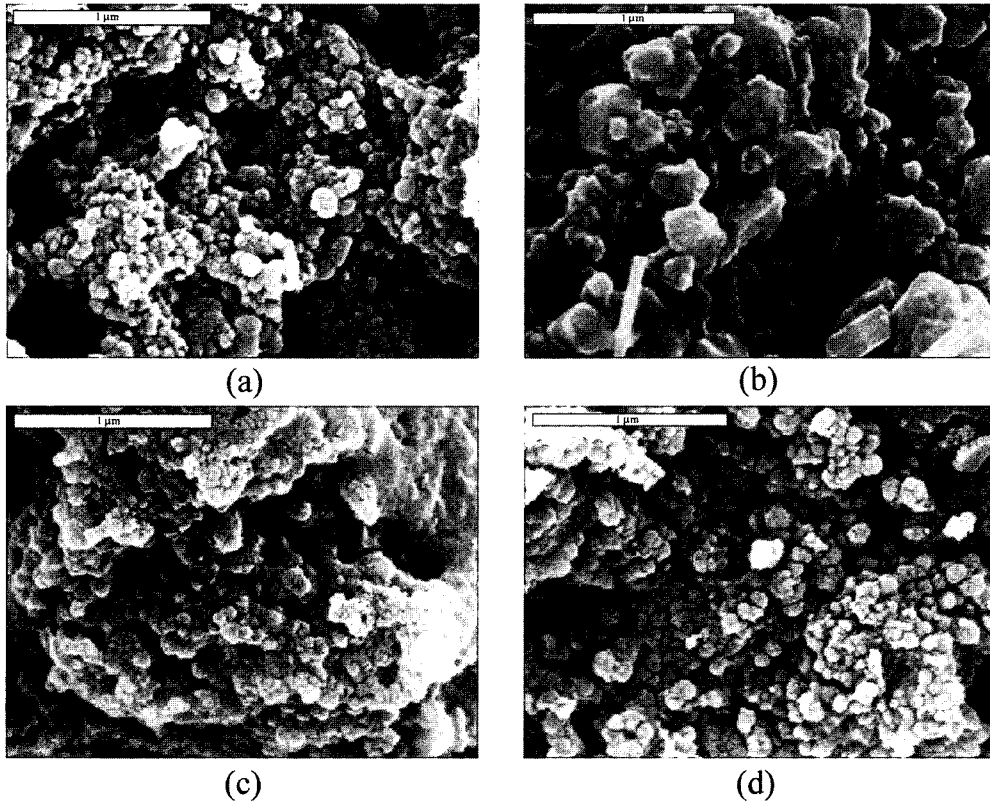


Fig. 11 Microstructures by SEM of the  $C_{1-x}B_x$  after charge-discharge cycling ; (a)  $x = 0.00$ , (b)  $x = 0.05$ , (c)  $x = 0.10$  and (d)  $x = 0.20$  when 5wt.% PVDF is used.

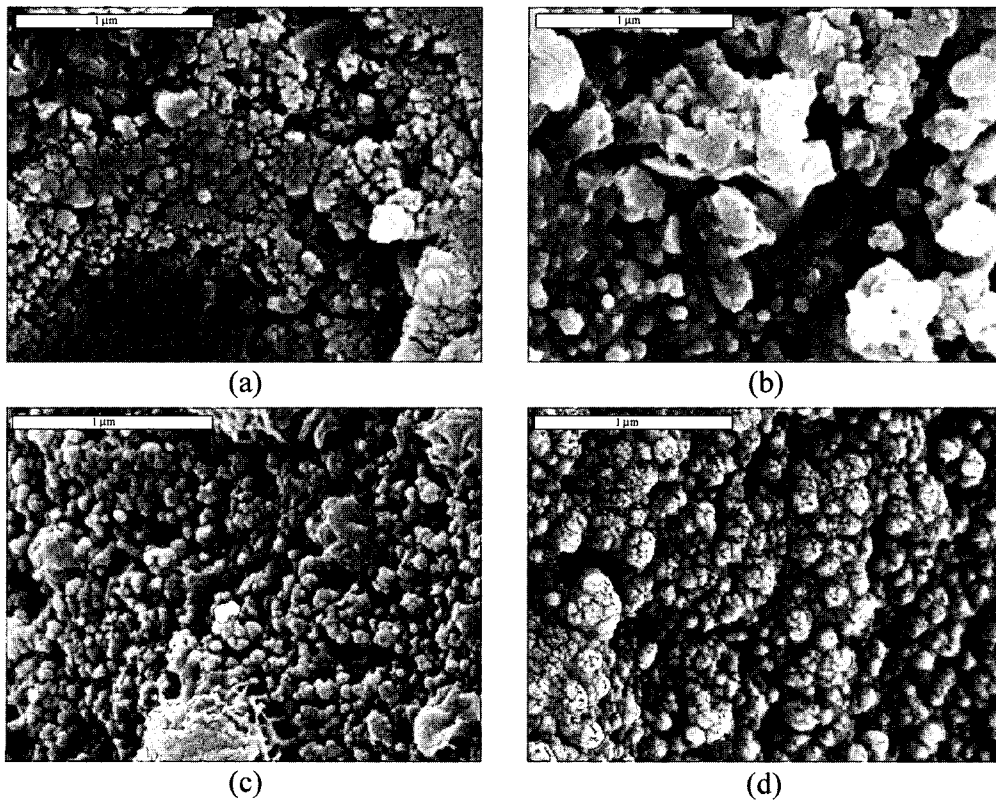


Fig. 12 Microstructures by SEM of the  $C_{1-x}B_x$  after charge-discharge cycling ; (a)  $x = 0.00$ , (b)  $x = 0.05$ , (c)  $x = 0.10$  and (d)  $x = 0.20$  when 10wt.% PVDF is used.



증가하였는데, 이것은, Burstein<sup>31)</sup>이 설명한 바와 같이, 붕소가 electron acceptor로 작용하여 삽입된 Li과 붕소-탄소 host(모체) 사이의 결합 강도를 증가시킴으로써 붕소 치환된 탄소에서 Li의 전위를 상승시키기 때문에 일어난다고 사려된다. 붕소는 3개의 최외각 전자를 가지고 있고, 탄소는 4개의 최외각 전자를 가지고 있다. 따라서 붕소가 탄소 격자에 치환되었을 때 electron acceptor로 작용한다. 즉, 붕소 원자 근처에는 기대한 것보다 더 적은 수의 전자가 존재한다. 전체적인 전자 성질이 4개의 최외각 전자가 각 원자로부터 기여되기를 기대하는 화합물내에 붕소가 치환되어 들어갔기 때문에, 더 많은 전자를 받아들일 준비가 되어 있다. 리튬이 탄소에 삽입되었을 때, 리튬은 electron donor로서 작용하여 탄소 host에 2s 전자를 준다. 따라서 붕소의 첨가가, 순수한 탄소 host에 비하여, 삽입된 Li과 붕소-탄소 host 사이의 화학 결합을 강하게 한다. 강해진 결합 강도로 인하여 붕소 치환된 탄소에서 Li의 전위가, 순수한 탄소에 비하여, 높아진다. 이것이 충 방전 실험한 전압범위 0~2.5 V에서 충·방전 용량이 커지도록 한다.

#### 4. 결 론

기상 열분해법을 사용하여 저결정질 탄소재를 제조하고 같은 방법으로 붕소를 첨가한 저결정질 탄소재  $C_{1-x}B_x$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.20$ )를 제조하여, 리튬 이온 이차전지의 부극으로서의 전기화학적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다;

1. 시료 대 PVDF를 95:5의 무게비로 첨가한 경우, 붕소를 첨가하지 않은 저결정질 탄소재 ( $x = 0.00$ )는 초기 방전용량 374 mAh/g을 나타내었으며, 제 2사이클부터는 사이클 성능이 비교적 우수하여 제 10사이클에서 258 mAh/g의 방전용량을 나타내었다.

2. 시료 대 PVDF를 95:5의 무게비로 첨가한 경우,  $C_{1-x}B_x$  ( $x = 0.00, 0.05, 0.10, 0.20$ )시료를 중에서  $x = 0.05$  조성의 시료는 가장 큰 초기 방전용량 860 mAh/g을 나타내었으며, 10번째 사이클에서 181 mAh/g의 방전용량을 나타내었다. 사이클 성능은 모두가 비슷하게 나타났다.

3. 초기방전용량(PVDF 10wt.% 사용시, 853 mAh/g), 사이클 성능, 방전용량(PVDF 10wt.% 사용시 10번째 사이클에서 400 mAh/g)면에서  $C_{0.90}B_{0.10}$  시료가 리튬이온 이차전지의 부극으로서의 가장 우수한 전기화학적 특성을 나타내었다.

4. 합성한 탄소에 NMP를 용매로 한 액상 혼합 바인더 (PVDF)를 90:10의 무게비로 첨가한 경우가 95:5의 무게비로 첨가한 경우보다 대체로 모든 조성에서 충 방전용량이 크게 나타났다.

5. 붕소가 첨가되어 덜 disordered된 구조가 됨으로써 1.25 V보다 낮은 전압부분에서 평탄구역이 증가하는 것으로 판단된다.

6. 붕소가 첨가된 경우 충 방전용량이 제 2사이클에서부터 급격히 감소하였는데, 이는 첨가된 붕소가 제 1사이클에서 삽입되는 Li과 일부는 강하게 결합하여 추출이 안되고 일부만이 다시 가역적으로 추출 삽입되기 때문으로 생각된다.

7. 붕소 첨가에 의한 충 방전용량의 증가는, 붕소가 electron acceptor로 작용하여 삽입된 Li와 붕소-탄소 host 사이의 결합

강도를 증가시킴으로써 붕소치환된 탄소에서 Li의 전위를 상승시키기 때문에 일어난다고 사려된다.

#### 감사의 글

본 연구는 전북대학교 자동차신기술연구소의 연구 장비 사용에 의하여 이루어졌습니다. 이에 감사합니다.

#### 참고문헌

1. T. Ohzuku, A. Ueda, *J. Electrochem Soc.*, **141**, 2972(1991).
2. J.R. Dahn, J.N. Reimers, *J. Electrochem Soc.*, **139**, 209(1992)
3. M. Yoshio, H. Tanaka, K. Tominaga, H. Noguchi, *J. Power Sources*, **40**, 347(1992).
4. J.M. Tarascon, H. Tanaka, K. Tominaga, H. Noguchi, *J. Power Sources*, **43**, 689(1993).
5. J.R. Dahn, U. von Sacken, M.R. Jukow, and H. Aljanaby, *J. Electrochem Soc.*, **138**, 2207(1991).
6. K. Ozawa, *Solid State Ionics*, **69**, 212(1994).
7. C. Delmas and I. Saadoun, *Solid State Ionics*, **53-56**, 370(1992).
8. E. Zhecheva and R. Stoyanova, *Solid State Ionics*, **66**, 143(1993).
9. A. Ueda and T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.*, **141**(8), 2010(1994).
10. B. Banov, J. Bourilkov and M. Mladenov, *J. Power Sources*, **54**, 268(1995).
11. R. Alcantara, J. Morales and J.L. Tirado, *J. Electrochem. Soc.*, **142**(12), 3997(1995).
12. A. Rougier, I. Saadoun, P. Gravereau, P. Willmann and C. Delmas, *Solid State Ionics*, **90**, 83(1996).
13. Y.M. Choi, S.I. Pyun and S.I. Moon, *Solid State Ionics*, **89**, 43(1996).
14. 임호, 강성구, 장순호, 송평영, *한국세라믹학회지*, **38**(6), 515(2001).
15. M.M. Thackeray, W.I.F. David, P.G. Bruce, J.B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, **18**, 461(1983).
16. A. Momchilov, V. Manev, A. Nassalevska, *J. Power Sources*, **41**, 305(1993).
17. J.M. Tarascon, D. Guyomard, *J. Electrochem. Soc.*, **69**, 293 (1994).
18. T. Ohzuku, M. Kitagawa, and T. Hirai, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 769(1990).
19. J.M. Tarascon, W.R. McKinnon, F. Coowar, T.N. Bowmer, G. Amatucci, D. Guyomard, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1421(1994).
20. G. Pistoia, D. Zane, and Y. Zhang, *J. Electrochem., Soc.*, **142**, 2551(1995)
21. Y. Gao, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 100(1996).
22. W. Liu, B. Dunn, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 879(1996).
23. Z. Jiang, K.M. Abraham, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1591(1996).
24. M.Y. Song, D.S. Ahn, S.G. Kang, and S.H. Chang, *Solid State Ionics*, **111**, 237(1998).
25. M.Y. Song, D.S. Ahn, and H.R. Park, *J. Power Sources*, **83**, 57 (1999).
26. D.S. Ahn and M.Y. Song, *J. Electrochem. Soc.*, **147**(3), 874(2000).
27. A.M. Wilson and J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 326(1995).
28. 小丸篤雄 등, *전기화학협회 추계대회 요지집*, 203(1993).
29. J.R. Dahn et al, *Phys. Rev.*, B45, 3773(1992).
30. 梨原和夫 등, *탄소재료학회 2월호*, 13(1997).
31. B.M. Way and J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **141**(4), 907(1994).