

리튬이온 2차전지용 탄소나노섬유/흑연 복합재 전극의 제조

권경희 · 문승환 · 김명찬 · 오세민* · 김명수[†]

명지대학교 공과대학 화학공학과

* (주) 카보닉스

(2003년 2월 18일 접수 ; 2003년 4월 29일 채택)

Fabrication of Carbon Nanofiber/Graphite Electrodes for Lithium Ion Secondary Battery

Kyong-Hee Kwon · Seung-Hwan Moon · Myung-Chan Kim
Se-Min Oh* · Myung-Soo Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin, 449-728, Korea

**Carbonix, Inc., Pohang, 694-17, Korea*

[†]e-mail : myungkim@mju.ac.kr

(Received February 18, 2003 ; Accepted April 29, 2003)

Abstract : In order to improve the lithium ion battery's performance, the carbon nanofibers were introduced to the anode electrode fabricated with natural graphite particles. The influence of structural adjustment of the particles by the introduction method of carbon nanofibers and the content of carbon nanofibers on the electrical property and charge/discharge characteristics of the electrode were investigated. The electrode fabricated with the mixture of 10 wt% of carbon nanofibers grown separately and 90 wt% of graphite particles showed an excellent discharge capacity of 400 mAh/g and the improved cycle performance. The improved performance could be explained by that the carbon nanofibers shortened and uniformly distributed on the surface of graphite particles by ball milling increased the stability for the intercalation/deintercalation of lithium ion and increased the electrical conductivity due to the closed packing between graphite particles.

Keywords : carbon nanofiber, graphite, lithium ion secondary battery.

1. 서론

이동 정보기기가 널리 보급되고 있다. 이러한 고도정보화 사회의 도래와 멀티미디어의 급격한 발전에 따른 이동 통신용기기, 휴대형 전자기기 및 복합 기능을 겸비한 새로운 정보단말기 등의

빠른 보급에 따라 소형화, 경량화, 고용량화, 충전시간 단축 등의 고성능의 2차 전지가 요구되고 있다[1-3].

리튬이온 2차 전지의 성능을 향상시키기 위해 주로 수행되는 연구는 음극재인 탄소재료의 개질에 관한 것이다. 특히 2차 전지의 충·방전

성능은 리튬이온이 삽입될 수 있는 음극재료의 구조에 많은 영향을 받으므로, 좀더 많은 리튬이온들이 삽입되어 질 수 있도록 기존의 전극 재료인 흑연 표면 상태의 개선에 중점을 두고 있다. 따라서 이 분야의 연구자들은 전극 재료인 흑연을 코팅이나, 열처리를 통해서 표면의 개질을 거치면 전극의 성능을 향상시킬 수 있다는 가능성을 기대하고 연구를 진행해 왔다. 정 [4]은 탄소 전구체의 종류와 열처리 조건 등에 따른 미세구조와 결정화도 등의 차이에 따라 리튬이온 저장능이 변화하는 것에 착안하여 인조 흑연, 천연 흑연, coke 및 메조페이스 핏치에 저 결정성 탄소재료인 콜타르 핏치를 여러 가지 방법으로 코팅하였고, 전극의 성능을 관찰하였다. 메조페이스 핏치를 소구체로 사용하여 콜타르 핏치를 코팅한 후 800°C에서 탄화한 경우에 방전용량이 흑연의 이론용량보다 크게 향상되는 효과를 얻었다. 최[5]는 금속 코팅에 의한 리튬이온 2차전지용 음극 활물질인 탄소재료의 표면 개질을 통해 활물질의 계면 저항을 감소시켜 탄소재료의 단점이었던 낮은 효율 특성을 개선하였다. Wang과 Yosio[6]는 CVD법을 통한 탄소 코팅 함량을 조절하여 흑연 표면 개질 및 전극 특성을 향상시키려는 실험을 수행하였는데, 코팅 함량이 증가할수록 비표면적이 감소하고 용량 특성도 감소하였지만 충·방전 효율은 증가하는 결과를 얻을 수 있었다.

흑연계의 탄소를 리튬이온 2차전지의 음극으로 사용할 경우, 리튬이온의 흡장과 탈리에 따른 흑연 구조의 면간격의 변화가 크기 때문에 리튬이온의 충·방전에 따라 점진적으로 탄소 활물질이 전자 전도 통로에서 이탈하게 되고 이로 인하여 전극 용량이 감소된다는 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제는 기존의 전극 재료인 흑연에 전기전도성이 우수한 탄소나노섬유의 혼합을 통해 리튬이온의 흡장·탈리 시 생기는 흑연의 구조적 변화에 따른 이온의 이동 통로이탈을 섬유상의 구조로 보완할 수 있다고 보고되었다[7]. 따라서 본 연구는 기존의 음극재인 흑

연재료에 탄소나노섬유를 도입하여 흑연 입자 표면의 개질을 시도하였다. 탄소나노섬유의 도입방법은 별도로 성장시킨 섬유를 흑연 입자와 혼합하는 방법과 흑연 입자 표면에 촉매를 담지하여 섬유를 직접 성장시키는 방법을 사용하였다. 또한, 흑연에 도입되는 탄소나노섬유의 합성 조건 및 혼합 후 분쇄 작업을 통한 입자크기의 조절을 통해 개질된 흑연 재료로 제조된 전극의 충·방전 용량과 사이클 특성을 개선하고자 하였다[8-10].

2. 실험

2.1. 실험 재료

(주) 카보닉스에서 생산한 표면이 개질된 흑연입자를 전극재의 기본 물질로 사용하였다. 이 흑연은 천연 흑연으로 편상 구조의 입자를 가공하여 구형화한 것들이며, 이에 대한 물성은 Table 1에 나타내었다. 본 연구에 사용된 금속 촉매의 제조를 위하여 nickel nitrate (Junsei Chem. Co., 순도 97.0 %), copper nitrate (Showa Chem. Co., 순도 99.0 %) 및 ammonium bicarbonate (Shimakyu's Pure Chem. Co., 순도 99.0 %) 등의 1급 시약을 사용하였고, 화학중착 반응에 사용된 가스는 수소(순도 99.999 %), 질소(순도 99.99 %) 및 에틸렌(순도 99.99 %)이었다.

2.2. 전극 활물질의 제조

흑연에 탄소나노섬유를 도입하기 위해서 두 가지 방법을 시도하였다. 흑연에 전이금속을 담지하여 탄소나노섬유를 흑연 표면 위에 직접 성장시킨 방법과, 전이금속 촉매를 통하여 탄소나노섬유만 따로 성장시킨 후 성장한 탄소나노섬유를 흑연과 혼합하고 ball mill로 분쇄하는 방법을 사용하였다. 전자의 방법은 이 흑연화성 탄소인 탄소나노섬유를 흑연에 직접 성장시키기 위해 전이금속 촉매 중 nickel nitrate를

Table 1. Physical Properties of Graphite Used

| Tap density (g/cm ³) | Average particle size (μm) | Specific surface area (m ² /g) |
|-------------------------------------|--|--|
| 1.00 | 42 | 1.7~2.5 |

incipient wetness법[11]으로 흑연에 담지한 후, 석영 그릇에 넣고 110 °C의 오븐에서 24 시간 건조 시킨 후 400 °C에서 6 시간 동안 공기 중에서 calcination 시키고, 500 °C에서 수소로 회석시킨 질소 분위기에서 24 시간 환원시켜 0.5 wt% 니켈이 담지된 흑연입자를 제조하였다. 흑연입자에 탄소나노섬유를 성장시키기 위해서 CVD (chemical vapor deposition)법을 이용하였고, 혼합가스 $C_2H_4:H_2(4:1)$ 조성으로 반응온도 600°C에서 수행하였다[12]. Fig. 1는 CVD 실험 장치를 나타낸 것이다. 탄소나노섬유의 함량은 반응가스의 유속 25~100 SCCM 및 반응시간 10~30 분으로 조절하여 약 2~20 wt%이 되도록 하였다.

두 번째는 별도로 성장시킨 탄소나노섬유를 흑연과 혼합한 후, 분쇄시키는 방법을 사용하였다. 탄소나노섬유의 성장을 위한 촉매는 Ni:Cu (70:30)를 공침법으로 제조하였다. 합금 10 g에 해당하는 nickel nitrate와 copper nitrate 혼합물을 증류수 100 ml에 용해시킨 후, 교반시키면서 15 g의 ammonium bicarbonate(금속의 몰당 2.2몰의 중탄산염)를 처음에 조금씩 넣으면서 용액이 혼탁해지기 시작하면 나머지 양을 한꺼번에 집어넣는 방법으로 침전을 형성시켰다. 생성된 침전은 불순물을 제거하기 위해 뜨거운 증류수를 사용하여 3~4 번 decantation 시키는 방법을 이용하여 세척한 후, 진공펌프를 이용하

여 여과시켜 110 °C의 오븐에서 24 시간 건조시켰다. 충분히 건조시킨 시료를 세라믹 motor 안에서 미세하게 잘 분쇄시키고 산화물로 전환시키기 위해 400 °C에서 4 시간 동안 공기 중에서 소성시킨 다음, 500 °C에서 수소로 회석시킨 질소 분위기에서 20 시간 환원시켰다. 환원이 종료되면 실온까지 질소분위기 하에서 냉각시키고, 1 시간 동안 질소로 회석된 공기를 도입하여 촉매 표면을 부동태화 시켰다. 위와 같이 제조된 합금촉매를 사용하여 앞에서 설명한 CVD 법에 의해 탄소나노섬유를 제조하였으며, 그 제조조건과 물성을 Table 2에 나타내었다. 별도로 제조된 탄소나노섬유를 5~20 wt%의 비율로 흑연과 혼합한 후, ball mill을 통해 24 시간동안 분쇄시켜 탄소나노섬유를 혼합시켰다.

2.3. 탄소전극 제조 및 조립

두 가지 방법으로 제조되어 탄소나노섬유가 함유된 흑연을 활물질로 dipping법을 이용하여 전극을 제조하였다. 결합재는 PVDF (polyvinylidene fluoride, Kynar 731) 분말을 13 wt%의 비율로 용제인 NMP (1-methyl-2-pyrrolidinone, Samchun Chem. Co., 순도 99.0%)에 용해시켜 사용하였다. 활물질과 결합재를 94 : 6 wt%의 비율로 혼합하고 적당량의 아세톤을 첨가하여 점도를 조절하였고, mechanical stirrer를 사용하여 600 rpm으로 균일하게 교반

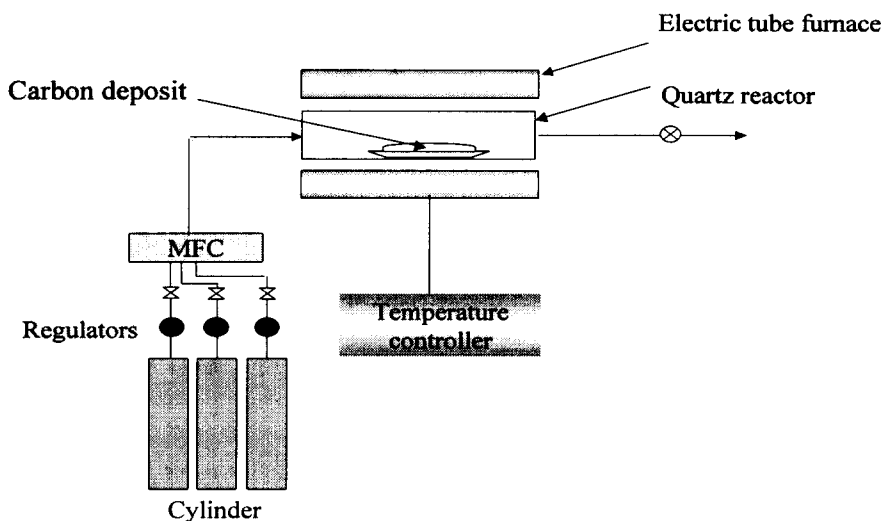


Fig. 1. Schematic diagram of a flow reactor system for preparation of carbon nanofiber.

Table 2. Preparation Conditions and Properties of Carbon Nanofibers

| Preparation condition | Catalyst | Ni:Cu (7:3) powder | |
|-------------------------------|---|-------------------------------|-----|
| | Flow rate (sccm) | N ₂ | 90 |
| | | C ₂ H ₄ | 400 |
| | | H ₂ | 100 |
| Reaction time (hr) | 2 | | |
| Property of carbon nanofibers | Specific surface area (m ² /g) | ~100 | |
| | Electrical resistivity (Ω·cm) | 0.181 | |

한 후, 집전체인 Cu mesh에 dipping법으로 코팅하였다. 활물질이 코팅되어진 Cu mesh는 상온에서 1 시간 건조 후, 80 °C의 건조기에서 12 시간 건조시켰다. 건조되어진 Cu mesh의 두께는 roll press를 사용하여 일정하게 rolling하였으며, 2×2 cm가 되도록 재단한 후 80 °C의 진공 건조기에서 다시 24 시간 건조하여 활물질의 전극을 제조하였다.

전기화학 실험을 수행하기 전지의 조립은 습도가 0.3%로 제어된 drying room에서 제조하였다. 실험용 셀의 개략도는 Fig. 2에 나타내었다. 전지는 full cell로 만들었고 working electrode로 탄소전극, counter 혹은 reference electrode로 리튬 foil, 분리막으로 전해질이 wetting 된 PP (poly propylene)를 사용하였다. 전해질로는 1M LiPF₆ 염이 용해되어있는 EC-based 용매로서 다른 용매와의 혼합액을 사용하여 전기화학

적 실험을 수행하였으며, EC (ethylene carbonate), DEC (diethyl carbonate) 및 EMC (dimethyl carbonate) 가 1:1:1의 부피비로 구성되어진 것을 사용하였다[5].

2.4. 표면 개질된 탄소재료의 특성 분석

흑연에 직접 탄소나노섬유가 성장하여 제조된 재료와, 별도로 제조된 탄소나노섬유가 흑연과 혼합된 후 ball mill을 통한 분쇄시킨 재료의 결정화도를 관찰하기 위하여 XRD (Mac-18xhf, Rigaku) 분석을 시행하였다. XRD 측정은 10~80°의 2θ 범위에서 시행하였고, X-ray는 Cu kα선을 사용하여 0.02의 scan step, 분당 15°의 scan speed로 측정하였다. 또한 흑연에 탄소나노섬유가 함유되는 방법에 따른 입자 표면의 변화를 관찰하기 위해 SEM (S-3500N, Hitachi) 분석을 시행하였고, 생성된 활물질 입자의 비표

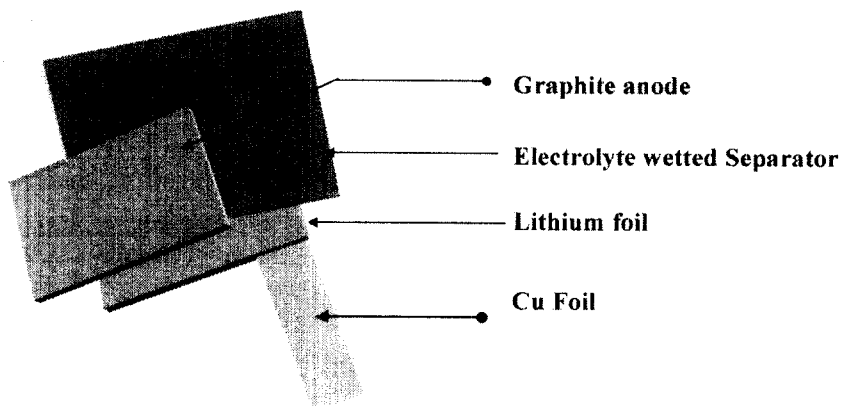


Fig. 2. Description of lithium ion secondary battery.

면적 및 세공구조는 자동 흡착장치(Autosorb-1, Quantachrome)에 의해 77 K에서 질소를 흡착시켜 BET법으로 측정하였다.

2.5. 전기전도도 측정 실험

탄소나노섬유가 함유된 흑연 재료의 전기 전도도를 측정하기 위해 전극 dipping 용액과 같은 조건으로 만들어진 복합재를 두께 25 μm 로 코팅하고, 5×5 cm^2 의 크기로 재단하여 표면 저항 측정기(CMT-1000N, ChangMin Tech.)를 이용하여 4 probe 방법으로 전압과 전류의 변화에 따른 비저항 값을 측정하여 전기 전도도를 계산하였다.

2.6. 충·방전 특성 실험

충·방전 특성을 조사하기 위하여 충·방전 시험기(WBC 3000, Won A Tech.)에 제조된 시험용 전지를 연결하여 충·방전 시험을 실시하였다. 충·방전 시험은 정전류법(galvanostatic)을 사용하였다. 충전과 방전(cut-off : 0.0~1.2 V) 종료 후 20분의 rest time을 부가하여 전기 화학적 평형에 이르게 하여 시험을 진행시켰다. C-rate를 C/5로 고정하여 시험을 수행하였다. C-rate는 용량을 1 시간 만에 모두 방출 할 때 흐르는 전류로 정의되며, C/5의 경우, 5 시간 동안 방전하여야 자기 용량을 다 소진 할 때의 전류값을 인가하였을 때를 말한다. 실험에 사용한 탄소나노섬유가 함유되어진 흑연 재료를 활물질로 사용한 전극은 용량을 300 mAh/g으로 가정하여 C-rate를 설정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 탄소나노섬유 도입으로 인한 흑연 전극 활물질의 구조 및 표면 형상 변화

흑연에 탄소나노섬유의 도입 방법에 따른 결정성의 변화를 살펴보기 위해 XRD 분석결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 3은 흑연에 직접 탄소나노섬유를 성장시켜 제조된 재료이며, Fig. 4는 별도로 성장한 탄소나노섬유를 흑연과 혼합한 후 분쇄하여 만들어진 재료의 결정성을 나타낸 것이다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 탄소나노섬유가 직접 성장한 재료의 피크 강도는 순수한 흑연 피크보다 상대적으로 낮은 것을 볼 수 있었다. 한편, Fig. 4에서는 순수 흑연의

피크보다 섬유가 함유된 재료의 피크가 대체로 폭이 좁고 강도가 높아 결정화도가 높게 얻어졌다. 따라서, 탄소나노섬유의 도입이 흑연의 결정화도에 영향을 미친다는 것을 확인 할 수 있었지만, 탄소나노섬유의 도입 방법에 따라 상반된 결과가 나타났다. 이것은 흑연에 도입된 탄소나노섬유의 제조 조건이 서로 다르고, 흑연입자와 탄소나노섬유의 사이에 형성된 구조적인 차이점 때문으로 설명할 수 있었다.

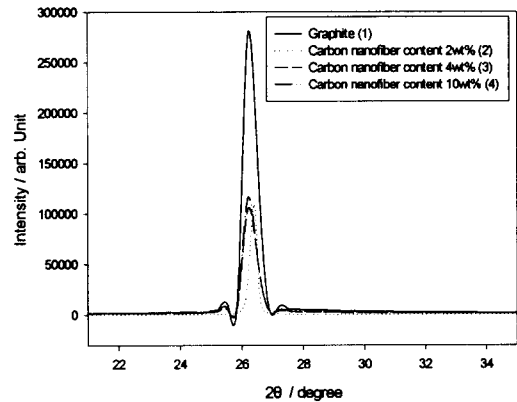


Fig. 3. X-ray diffraction diagrams for the graphite and carbon nanofiber mixture prepared by direct growth of carbon nanofiber on graphite.

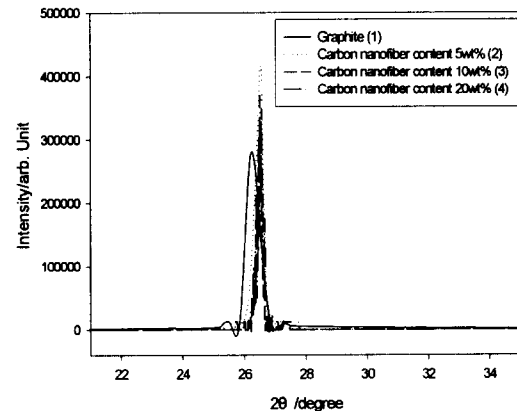


Fig. 4. X-ray diffraction diagrams for graphite and carbon nanofiber mixture prepared by mixing and ball milling.

탄소나노섬유 도입 방법에 따라 형성되는 구조적인 차이를 관찰하기 위하여, 흑연 입자의 표면을 SEM을 통하여 분석하였다. Fig. 5의 (a)는 (주) 카보닉스에서 개질한 순수한 흑연으로 표면이 매끄럽게 처리되어있는 것을 확인 할 수 있었다. (b)는 흑연에 직접 탄소나노섬유가 성장하였을 때의 흑연 입자의 표면을 나타낸 것이다. 탄소나노섬유가 흑연 입자를 중심으로 골고루 성장하였음을 볼 수 있으며, 탄소나노섬유가 함유되지 않은 (a)보다는 입자의 크기가 증가되었음을 알 수 있었다. (c)는 별도로 성장시킨 탄소나노섬유의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 사진에서 탄소나노섬유의 길이가 긴 것을 볼 수 있는데, 흑연입자의 혼합·분쇄 후에는 (d)의 사진과 같이 섬유의 길이가 절단되어 짧아짐을 관찰 할 수 있었다.

Table 3은 흑연과 탄소나노섬유를 혼합·분쇄한 후 탄소나노섬유의 함량비에 따른 비표면적과 입자 크기를 비교한 것이다. 표에서 알 수 있듯이 탄소나노섬유의 함량비가 증가함에 따라 비표면적이 흑연보다 약 2~8 배 증가하였고, 흑연의 입자 크기도 약 1.2~1.3 배 증가한 것을 확인 할 수 있었다. Table 4는 흑연입자에 탄소나노섬유를 직접 성장시킬 때 반응시간과 유량의 변화에 따른 함량비와 비표면적, 입자 크기를 나타낸 것이다. 이 경우에도 반응시간과 유량을 증가시키에 따라, 탄소나노섬유의 함량비는 2에서 20 wt%로 증가하고, 비표면적은 흑연의 비표면적 2.3 m²/g보다 약 2~50 배 증가함을 알 수 있었고, 입자 크기도 약 1.2~1.5 배 증가한 것을 확인 할 수 있었고, 별도로 성장시

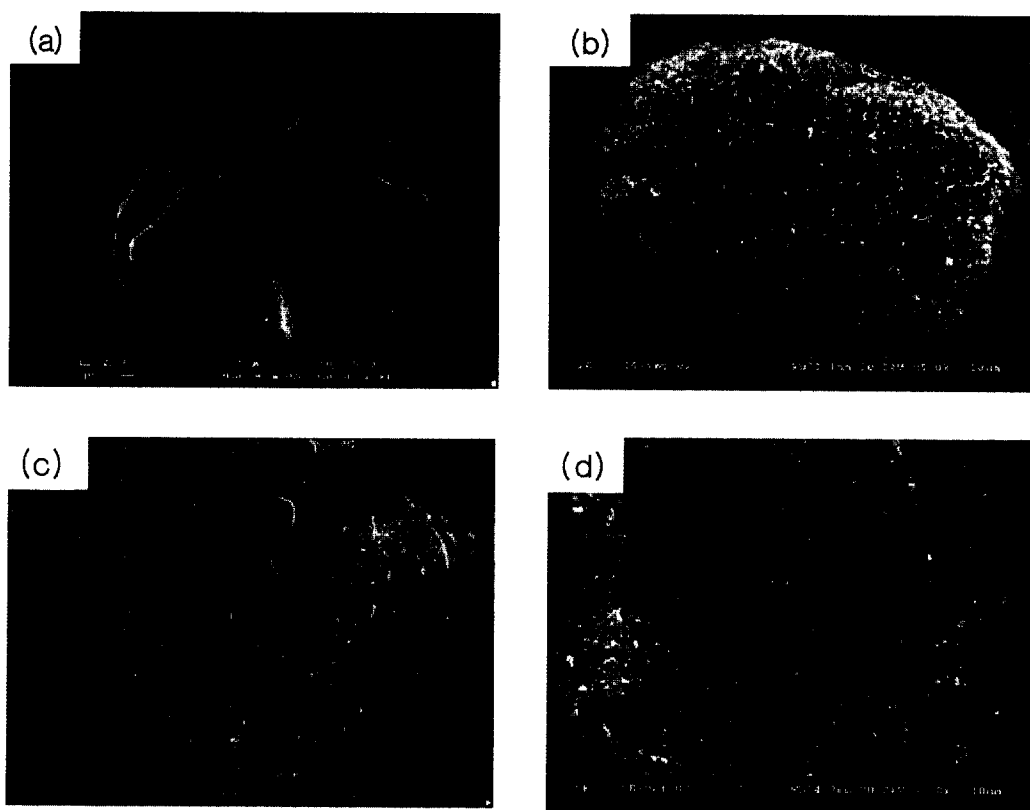


Fig. 5. SEM image of (a) graphite particle, (b) 2 wt% carbon nanofiber/graphite by direct growth on graphite, (c) carbon nanofibers, (d) 5wt% carbon nanofiber/graphite by mixing and ball milling.

Table 3. BET Surface Areas of Carbon Nanofiber/Graphite Mixtures after Ball Milling for 24 hr

| Carbon nanofiber content (wt%) | Average particle size (μm) | d_{002} (nm) | Specific surface area (m^2/g) |
|--------------------------------|---|----------------|---|
| 0 | 42 | 0.3355 | 2.3 |
| 5 | 50 | 0.3358 | 7.4 |
| 10 | 52 | 0.3361 | 13.7 |
| 20 | 54 | 0.3371 | 20.9 |

Table 4. Carbon Nanofiber Content and Specific Surface Area of Samples Prepared by Direct Growth of Carbon Nanofiber on Graphite Particle with Different Reaction Conditions

| Flow rate (sccm) | | | Reaction time (min) | Carbon nanofiber content (wt%) | Average particle size (μm) | Specific surface area (m^2/g) | |
|------------------|------------------------|--------------|---------------------|--------------------------------|---|---|-----|
| N_2 | C_2H_4 | H_2 | | | | | |
| 30 | 100 | 25 | 30 | 20 | 59 | 115 | |
| 30 | 100 | 25 | 10 | 10 | 55 | 32.7 | |
| 30 | 50 | 12 | 10 | 4 | 54 | 19.2 | |
| 30 | 25 | 6 | 10 | 2 | 52 | 11.2 | |
| Graphite | | | | | | 42 | 2.3 |

킨 탄소나노섬유를 혼합·분쇄시킨 경우보다는 높은 증가율을 보였다. 두 가지 방법으로 흑연 입자에 도입되는 탄소나노섬유의 물성이 제조 조건에 따라서 크게 달라지는 것을 의미하는 것으로, 탄소나노섬유의 제조 시 활성축매가 순수 Ni과 Ni:Cu(7:3)으로 다르고 반응시간이 약 10~30 분과 2 시간으로 다르게 제조되었기 때문이다. 제조시간이 짧은 경우에는 성장한 탄소나노섬유의 직경이 가늘기 때문에 높은 비표면적을 나타내고 시료의 비표면적 증가가 상대적으로 큰 것으로 판단되어진다. 그리고 별도로 성장한 탄소나노섬유를 흑연과 혼합할 경우에는 ball mill을 통해 분쇄를 하기 때문에 입자 크기의 증가가 상대적으로 작은 것으로 판단되어진다.

3.2. 전기 화학적 특성

3.2.1. 조합형 활물질의 전기전도도 특성

흑연에 탄소나노섬유가 도입된 복합재의 전기전도도를 측정하여 전극 활물질의 전기적 특성을 알아보았다. Fig. 6은 흑연에 탄소나노섬유가 두 가지 방법으로 도입된 재료를 함량비에 따라

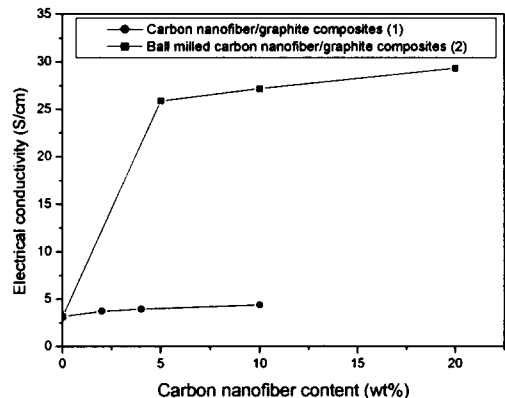


Fig. 6. Electrical conductivity of carbon nanofiber/graphite composites with 13 wt% of PVDF binder.

복합재로 제조하여 전기전도도를 비교하여 나타낸 것이다. (1)은 흑연에 직접 탄소나노섬유를 성장시켜 얻어진 재료로 제조된 복합재이고, (2)는 흑연과 탄소나노섬유를 혼합한 후, 분쇄한 재료로 제조한 복합재의 전기전도도를 나타낸

것이다. 두 경우 모두 탄소나노섬유가 함유되지 않은 흑연보다는 전기전도도가 향상됨을 보여주는데 이는 흑연에 탄소나노섬유가 혼합되었을 때, 탄소나노섬유의 섬유상 구조가 전자를 잘 이동할 수 있도록 통로역할을 하기 때문으로 판단된다. 그리고 그림에서 확인 할 수 있듯이 (1)의 복합재보다 (2)의 경우가 월등히 향상된 전기전도도를 나타내고 있다. 이 것은 사용된 금속 촉매에 따라 제조되는 탄소나노섬유의 전기전도성이 크게 다르기 때문이라고 판단되는데, Woo[13] 등이 동일조건에서 제조한 탄소나노섬유를 이용해서 제조한 carbon nanofiber/PVA 복합재의 전기전도성을 측정한 결과와 일치하였다. 즉, 순수 Ni 촉매와 Ni:Cu(7:3) 합금 촉매로 제조된 탄소나노섬유 복합재의 전기전도도는 각각 0.002 S/cm와 0.033 S/cm로 약 15 배의 차이를 보였다. 흑연에 탄소나노섬유를 직접 성장시킨 경우, 순수한 Ni 촉매가 사용되어 얻어진 탄소나노섬유의 전기전도성이 매우 낮을 뿐만 아니라, 섬유가 성장할 때 흑연 표면 전체에 불규칙적으로 자라면서 가늘고 길게 성장하여 섬유들이 뒤엉켜 복합재 내에서 분산이 쉽지 않기 때문에 전기전도성이 상대적으로 낮게 얻어졌다고 판단되었다. 그러나 활성 촉매로 Ni:Cu(7:3) 합금 촉매를 사용하여 별도로 성장시킨 탄소나노섬유는 자체의 전기전도성이 높고, 흑연과 혼합한 후 분쇄에 의해 섬유의 길이가 짧게 절단되어 흑연 입자사이로 분산이 용이하여 입자들을 보다 조밀하게 충전시켜 전자의 이동이 용이해졌기 때문에 전기 전도성이 크게 향상되었다고 판단되었다.

3.2.2. 조합형 탄소전극의 충·방전 거동 특성

흑연에 탄소나노섬유가 함유된 활물질로 제조된 전극의 전기 화학적 특성을 알아보기 위해 정전류법으로 충·방전 성능을 측정하였다. 각각의 전극의 1st cycle은 전극의 안정화 단계로 C/10의 충·방전 조건을 거쳤다. Table 5는 흑연과 탄소나노섬유의 함유방법에 따라 제조된 활물질로 제작된 전극들의 2nd cycle의 충·방전 용량과 효율을 나타낸 것이다. 표에서 보듯이 흑연을 활물질로 하여 제작된 것과 탄소나노섬유가 함유된 흑연을 활물질로 하여 제작된 전극들의 충·방전 효율은 전체적으로 95% 이상의 높은 성능을 나타내고 있음을 볼 수 있다. 그리고 ball mill을 통해 분쇄된 흑연을 활물질로 하여 제작된 전극의 충·방전 용량이 흑연의 이론용량인 372 mAh/g에 도달하여 분쇄처리가 되지 않은 흑연 전극보다 50 mAh/g 이상 향상된 성능을 보였다. 이는 ball mill을 통해 분쇄되는 과정에서 흑연 입자 표면의 edge 부분을 감소시켜 이온이 입자의 특정 부분에 집중되는 것을 방지하였기 때문에 충·방전 용량이 향상되었다고 판단되었다. 또한 긴 시간 동안의 ball mill 분쇄과정에서 공기 중의 산소가 흑연입자의 표면에 달라붙어 형성된 기능이 성능 향상에 긍정적인 효과를 나타냈을 것으로 설명할 수 있었다[14,15].

흑연에 탄소나노섬유를 직접 성장시킨 활물질로 제작된 전극의 충·방전 용량은 흑연으로만 제조한 전극에 비해 낮은 것을 볼 수 있었다. 그러나 흑연과 탄소나노섬유를 혼합하여 분쇄한

Table 5. 2nd Charge/Discharge Capacity and Initial Efficiency of the Graphite Electrodes Surface-modified by Introduction of Carbon Nanofiber with Different Methods

| Preparation method | Carbon nanofiber content (wt%) | Discharge/charge capacity (mAh/g) | Efficiency (%) |
|--|--------------------------------|-----------------------------------|----------------|
| Direct growth of carbon nanofibers on graphite | 0 | 317.5/322.8 | 98.3 |
| | 2 | 264.6/267.8 | 98.8 |
| | 4 | 305.8/312.1 | 97.9 |
| Mixing and ball milling of graphite and carbon nanofibers grown separately | 0 | 375.2/376.3 | 99.7 |
| | 5 | 304.1/308.2 | 98.6 |
| | 10 | 443.0/443.3 | 99.0 |
| | 20 | 250.1/259.2 | 96.4 |

활물질로 제조된 전극의 충·방전 용량은 탄소나노섬유의 함량이 5와 20 wt%일 경우에는 ball mill로 분쇄한 흑연만의 전극보다 낮은 용량을 나타내었지만 10 wt%를 혼합하였을 경우에는 높은 충·방전 효과를 나타내었다. 따라서 ball mill 분쇄과정은 제조된 전극의 용량성에 긍정적인 영향을 미쳐 방전용량을 개선시킨다는 것을 알 수 있었으며, 탄소나노섬유는 도입은 적절한 도입방법 및 함량비가 존재함을 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 흑연에 탄소나노섬유를 직접 성장시킨 활물질로 제조된 전극의 cycle 특성을 방전 용량으로 나타내었다. 탄소나노섬유가 4 wt% 함유된 전극의 방전용량은 2nd cycle에서 320 mAh/g의 방전용량을 나타내지만 cycle이 반복됨에 따라 용량이 급속히 감소함을 볼 수 있다. 탄소나노섬유가 2 wt% 함유된 전극은 2nd cycle에서 260 mAh/g으로 초기 흑연만의 방전 용량에는 미치지 못하지만 cycle이 반복되면서 방전용량의 감소되는 경향이 흑연 전극의 경우보다 안정성이 증가함을 알 수 있었다. 따라서 탄소나노섬유를 흑연에 직접 성장시켜 만든 전극은 2 wt% 함유하였을 때 흑연 전극보다 약간 향상된 cycle 특성을 보였으며, 그 이상 함유된 전극에서는 초기 cycle의 방전용량을 측정할 수 있었지만, 그 이후 방전용량이 급속히 떨어져 흑연보다 나쁜 cycle 특성을 보였다. 이는 흑연에 직접 탄소나노섬유를 성장시켜 제조된 전극은 탄소나노섬유가 흑연 표면에 불규칙하게

성장하기 때문에 흑연 입자 크기가 불균일하게 커짐으로 리튬이온의 흡장과 탈리 시 불안정하고, 전극을 dipping 하기 위한 용액 제조 시 가늘고 길게 성장한 섬유들이 뒤엉켜 분산이 잘되지 않기 때문에 용량성능이 감소된다고 판단되었다. 하지만 탄소나노섬유의 함량비를 낮추어 흑연 입자의 크기를 작고 고르게 조절하면 탄소나노섬유의 우수한 전기 전도성으로 인해 cycle 특성이 향상된다고 판단되었다.

Fig. 8은 분쇄한 흑연만의 전극과 흑연과 탄소나노섬유를 혼합·분쇄한 전극의 방전용량과 cycle 특성을 비교한 것이다. 탄소나노섬유가 5 및 20 wt% 함유한 전극의 방전 용량은 약 300 mAh/g 이하로 흑연 전극보다는 낮았지만, cycle이 반복됨에 따라 방전용량의 안정성이 유지되어 cycle 성능이 개선되는 것을 관찰 할 수 있었다. 또한, 탄소나노섬유가 10 wt% 함유된 전극의 방전용량은 약 400 mAh/g으로 흑연만의 사용한 전극보다 개선되어 흑연의 이론용량보다 우수한 방전용량을 나타내었고, cycle의 반복에 따라 높은 안정성으로 방전용량이 유지되어 cycle 성능이 향상된 것을 알 수 있었다. 따라서 탄소나노섬유를 적당량 혼합할 경우, 탄소나노섬유의 우수한 전도성이 전극의 용량 및 cycle 특성에 긍정적인 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 탄소나노섬유를 혼합한 후 분쇄되는 과정에서 흑연과 탄소나노섬유의 표면 개질을 통해 입자 크기를 균일하게 해

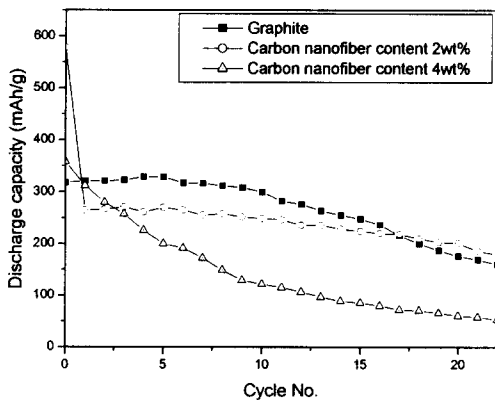


Fig. 7. Cycle performances of graphite electrode and carbon nanofiber/graphite electrode prepared by direct growth.

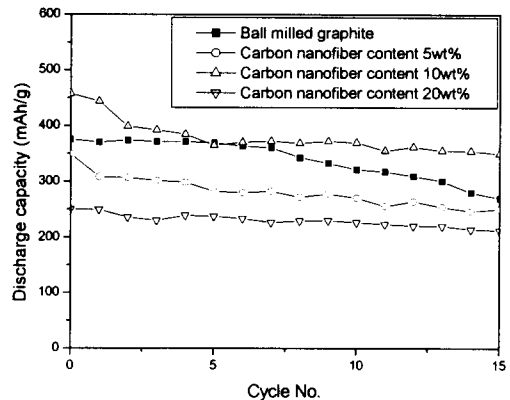


Fig. 8. Cycle discharge performances of ball milled graphite electrode and ball milled carbon nanofiber/graphite electrode.

증으로서 용량의 증가에 기여하며, 탄소나노섬유가 분쇄되어 흑연의 입자들과 결합체 사이로 끌고루 분산되고 전기전도성을 향상시켜 cycle 특성이 향상된다고 판단되었다.

4. 결 론

현재 상용화되어 쓰이고 있는 리튬이온 2차전지용 탄소 음극재료의 성능을 개선하기 위해 탄소나노섬유를 도입한 흑연 재료를 음극 활물질로 사용하여 전극을 제조하였으며, 전기화학적 특성의 측정과 충·방전 테스트를 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 두가지 다른 방법으로 제조된 탄소나노섬유의 함유량이 증가함에 따라 비표면적이 증가하는 경향을 나타내었으며, 흑연에 직접 성장시킨 탄소나노섬유의 경우가 합성조건의 차이로 인해 비표면적의 증가폭이 보다 컸다. X-ray 분석 결과는 두 가지 재료에 대해 상반되는 결과를 나타내는데, 흑연에 직접 탄소나노섬유를 성장시켜 제조한 재료는 결정성이 감소하였고, 따로 제조한 탄소나노섬유를 혼합·분쇄한 경우에는 결정성이 증가하였다. 이것은 도입된 탄소나노섬유의 성장방법과 금속촉매의 차이로 인하여 제조된 탄소나노섬유의 결정성이 다르게 얻어진 것으로 판단되었다.

2. 두 가지 탄소나노섬유와 PVdF 결합체로 제조된 전극의 전기전도도는 탄소나노섬유의 함량에 따라 증가되었다. 특히 탄소나노섬유를 따로 성장시켜 흑연과 혼합·분쇄한 재료로 제작된 복합재가 월등히 뛰어난 전기전도성을 나타내었는데, 앞에서 설명한 탄소나노섬유의 성장방법과 금속촉매의 차이로 인하여 제조된 탄소나노섬유의 결정성의 차이와 분쇄된 재료의 경우 탄소나노섬유 길이가 절단되어 흑연 입자와 결합체 사이에서 분산이 수월하여 전자의 이동을 더욱 용이하게 하였기 때문이라고 설명할 수 있었다.

3. 순수한 흑연입자로 제조한 전극은 약 320 mAh/g의 방전 용량을 나타내었고, ball mill 분쇄에 의해 표면을 개질시켜 약 370 mAh/g의 방전 용량으로 개선시켰는데, 이는 분쇄를 통해서 흑연 입자 크기를 줄여 주고 edge 부분을 감소시켜 주고, 분쇄과정에서 공기 중 산소로부터 도입된 기능기 때문이라고 판단되었다.

4. 흑연입자에 직접 탄소나노섬유를 성장시켜 제조된 재료의 전극은 순수한 흑연입자로 제조한 전극 보다 용량이 감소되었는데, 이는 흑연에 직접 탄소나노섬유가 성장할 때 흑연 입자 표면 위로 불균일하게 자라게 되어 입자의 크기가 불균일하게 증가되고, 전극 제조 시 끌고루 분산되지 않기 때문에 전극 반응에서 리튬이온의 흡장·탈리가 불안정하여 용량이 감소된다고 판단되었다.

5. 흑연입자와 따로 성장시킨 탄소나노섬유를 혼합·분쇄한 재료의 전극은 탄소나노섬유의 함량비가 10 wt%일 때 용량성능이 약 400 mAh/g 정도로 개선되었고, 흑연전극보다 cycle 특성이 향상되었다. 이는 분쇄된 탄소나노섬유의 도입으로 입자의 불균일성을 개선시켜 용량이 증가하고, 탄소나노섬유의 우수한 전기전도성으로 인해 전극의 cycle 특성이 향상되었다고 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 중소기업 기술혁신개발사업 위탁연구비의 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

1. T. Takamura, *Soild State Ion*, **152**, 19 (2002).
2. M. Endo, Y. A. Kim, Y. J. Kim, and T. Hayashi, *Korea-USA International Semina*, 155 (2002).
3. D. Ohms, M. Kohlhase, G. Benczur-Urmossy, and G. Schadlich, *J. Power Sources*, **105**, 127 (2002).
4. 정승훈, 명지대학교 석사학위논문, 용인 (1999).
5. 최원창, 고려대학교 석사학위논문, 서울 (2002).
6. H. Wang and M. Yoshio, *J. Power Sources*, **93**, 123 (2001).
7. J. K. Lee and B. W. Cho, *Carbon Science*, **3**, 155 (2002).
8. C. S. Wang, G. T. Wu, and W. Z. Li, *J. Power Sources*, **76**, 1 (1998).

9. H. J. Kim and T. C. Lee, *J. Korea Ind & Eng. Chemistry*, **9**, 781 (1998).
10. H. Wang, T. Ikeda, K. Fukuda, and M. Yoshio, *J. Power Sources*, **83**, 141 (1999).
11. M. Kraum and M. Baerns, *Applied Catalysis A : General*, **186**, 189 (1999).
12. W. J. Woo, 명지대학교 석사학위논문, 용인 (2000).
13. W. J. Woo, B. O. Lee, and M. S. Kim, *Macromol. Mater. Eng.*, **286**, 114 (2001).
14. K. Niesz, A. Siska, I. Vesselenyi, K. Hernadi, D. Mehn, G. Galbacs, Z. Konya, and I. Kiricsi, *Catalysis Today*, **76**, 3 (2002).
15. N. J. Welham, V. Berbenni, and P. G. Champman, *J. Alloy and Compounds*, **349**, 255 (2003).