

저온 소성 카본 물질에서 Li의 삽입 및 탈삽입시 전극 계면 및 구조변화
**Interfacial and Structural changes of carbon material during
 Li insertion and deinsertion**

유찬세*(서울대학교), 유시철(서울대학교), 주경희(서울대학교) 유광호(서울대학교),
 윤상영(삼성전관), 손헌준(서울대학교)

1. 서론

흑연은 이론 용량이 372 mAh/g로 한정되기 때문에 고밀도의 전지 개발을 위해서 흑연이 가지는 용량을 훨씬 초과하는 저온 소성 카본에 대한 연구가 진행되었다⁽¹⁾⁽²⁾. 이러한 저온카본이 고용량을 갖는 mechanism에 대해서 여러 가지 이론들이 제시되었다. Sato⁽³⁾는 Li₂의 공유결합성의 새로운 저장장소에 의해서 C₂Li 까지 리튬이온이 삽입되어질 수 있다고 제안하였다. Mabuchi⁽⁴⁾는 전극 물질의 극소 공동(nanosopic cavity)을 고용량의 근거로 제안하였으며 Fisher⁽⁵⁾는 고용량의 원인을 H/C비율이 큰 soft carbon에서 sp²에서 sp³으로 카본의 결합이 변화하기 때문으로 설명하고 있다.

흑연에서의 비가역의 주원인은 용매분해반응에 의한 필름의 생성으로 생각되어지고 있다. 생성된 필름은 SEI(Solid-Electrolyte Interphase)와 같은 역할을 함으로서 자기방전율을 낮추고 사이클 수명을 좋게 하며 비가역 용량을 줄이는 것으로 알려져 있다. 저온 카본에서도 SEI필름이 생성되어진다는 몇몇 보고⁽⁶⁾⁽⁷⁾가 있었으나 명확한 해석을 주지는 못했다.

본 연구에서는 1000 °C에서 열처리된 비정질 카본에 대하여 리튬이 삽입/탈삽입되는 과정에서의 표면과 구조 변화를 관찰함으로써 용매분해반응과 필름의 생성을 확인하고 ⁷Li NMR과 ac impedance 등을 통해서 삽입기구를 해석하고자 하였다.

2. 실험방법

탄소전극은 바인더로서 10 w/o PVDF(poly-vinylidene fluorid)를 사용하였으며 이를 용제인 NMP(n-methyl-2-pyrrolidinone)에 녹여 전도제 물질인 denka black과 활물질을 섞어 혼합물을 만들고 이를 동판 위에 얇게 도포하였다. 충방전 실험은 리튬금속을 상대전극과 기준전극으로 하였으며 전해액은 부피비로 1:1의 EC:DMC 용매에 녹아 있는 1M의 LiPF₆의 전해액을 사용하였으며 모든 조립공정은 Ar분위기의 glove box내에서 행하였다.

3. 결과 요약

카본전극을 공기에 노출시킨 경우에 Li_2CO_3 의 필름이 두껍게 생성됨을 SEM, FTIR, XPS로부터 확인하였다. 12시간 공기에 노출한 후에 SEM을 관찰한 결과 두꺼운 층이 형성되어 있음을 확인할 수가 있었고, XPS분석으로부터 C_{1s} 의 결합에너지가 Li_2CO_3 과 동일한 290 eV의 큰 피크를 보여주었다. FTIR로부터도 1513, 1439, 866 (cm^{-1})의 피크를 얻었으며 Li_2CO_3 분말의 피크와 일치한 결과로부터 이 필름이 Li_2CO_3 임을 알 수가 있었다. 카본블랙이나 oxide전극 등에 대해서 실시한 FTIR 결과로부터도 Li_2CO_3 의 큰 피크를 얻을 수가 있었으며 특정 전극에 관계없이 생성되어지는 것으로 보아서 공기에 노출이 구조내의 리튬이온과의 반응을 유발하는 것으로 생각된다.

실제로 glove bag을 이용한 SEM 사진은 전혀 필름의 생성을 확인할 수가 없었는데 공기에 노출되었을 때 생성된 Li_2CO_3 은 생성되어지지 않은 것을 알 수가 있다. 공기에 노출이 되지 않도록 실시한 FTIR 결과로부터 855, 1396, 1451, 1640 (cm^{-1})의 피크를 확인할 수가 있었으며 855, 1451 (cm^{-1})은 Li_2CO_3 을 1396, 1640 (cm^{-1})은 ROCO_2Li 필름이 생성되어 있음을 알 수가 있었다. XPS결과로부터 동시에 LiF도 생성되어 있음을 확인할 수가 있었다. 이는 필름이 다층으로 생성되어 SEI와 같은 역할을 하는 것으로 생각된다. 필름생성반응의 전위를 확인하기 위하여 EVS(Electrochemical Voltage Spectroscopy)와 ac impedance실험을 행하였으며 EVS로부터 1.2 V부근에서 반응이 일어남을 확인할 수가 있었으며 ac impedance로부터는 1-1.5 V에서 필름저항이 커다랗게 나타남을 알 수가 있었다.

^7Li NMR을 실시한 결과 보통 저온카본은 9-15 ppm정도를 보이는데 반해서 0 ppm의 chemical shift를 보여 주었다. 이것으로부터 리튬의 삽입은 층간보다는 표면에서의 반응이 주로 일어나며 이 삽입기구는 Fisher⁽⁵⁾등과 같은 sp^2 결합이 sp^3 결합으로 변화함으로써 이루어지는 것 같다.

참고문헌

- (1) T. Xheng, Q. Shong, and J. R. Dahn, *J. Electrochem., Soc.*, 142(11), p1211
- (2) Y. Mori, T. Iriyama, T. Hashiaoto, S. Yamazaki, F. Kawakami, H. Shiroki, and T. Yamabe, *J. Power Sources*, 56, 1995, p205
- (3) K. Sato, M. Noguchi, A. Demachi, N. Oki, and M. Endo, *Science*, 264(4), 1994, p556
- (4) K. Takumitsu, A. Mabuchi, H. Fujimoto, and T. Kasuh, *J. Electrochem. Soc.*, 143(7), 1996, p2235
- (5) P. Papanek, M. Badosaulijevic and J. E. Fischer, *Chem. Mater.*, 8, 1996, p519
- (6) S. Ma, J. Li, X. Jing, and F. Wang, *Solid State Ionics* 86-88, 1996, p911
- (7) A. Nzji, J. Ghanbaja, P. Willmann, B. Humbert, and D. Billaud, *Journal of Power Sources* 62, 1996, p141