

리튬이온전지용 하이브리드형 탄소의 탄소부극 특성

양동복, 박용필

동신대학교 전기전자공학과

The negative carbon electrode properties of hybrid carbon for lithium ion batteries

Dong-Bok Yang, Yong-Pil Park

Department of Electrical & Electronic Eng., Dongshin University

Abstract

리튬이온전지 음극활물질용으로 Hybrid of pitch based graphite impregnating natural graphite와 Hybrid of pitch based carbon impregnating natural graphite로 탄소전극을 제작하여 전기화학적 특성을 연구하였다. Natural graphite에 pitch based graphite나 pitch based carbon의 혼합은 흑연의 이론용량인 372 mAh/g를 초과하는 고용량을 나타내었다. 이것은 극소공동에 리튬종의 삽입과 탈삽입에 의한 것으로 파악된다. 그러나 충·방전이 계속 진행되면서 방전용량이 급격히 저하되는 현상이 관찰되었다. X-선 회절분석 결과로부터 Hybrid of pitch based carbon impregnating natural graphite 탄소전극에는 amorphous carbon이 상대적으로 다량 존재한다는 것을 확인하였고, 이는 리튬의 삽입된 상태의 전위에 분포가 있어 충·방전시에 완만한 전압의 구배를 만들며, 비가역용량을 증가시키는 요인으로 파악되었다.

Key Words : 리튬이온전지, Natural graphite, Pitch based graphite, Pitch based carbon

1. 서론

전자, 통신, 컴퓨터 산업의 급속한 발달에 따라 캠코더, 휴대폰, 노트북 PC 등의 출현으로 이에 따라 가볍고, 오래 사용할 수 있으며, 신뢰성이 높은 고성능의 소형 이차전지 개발이 절실히 요청되고 있다.

리튬이차전지는 고전압과 높은 에너지 밀도 때문에 이러한 휴대용 전자제품의 구동 전원으로 사용되어 왔으며, 고성능 전극개발의 측면에 있어서 리튬은 낮은 원자량과 높은 기준전위 때문에 전극 재료로서 유력하다. 그러나 초기의 리튬이차전지에서는 리튬금속을 전해액에 침적한 경우 리튬표면에 전해액이 분해되어 리튬을 함유한 부도체막이 생성되고 이때 생성된 dendrite로 인하여 전지수명의 단축과 안전성의 문제를 초래하였다[1].

이러한 문제점을 해결하기 위하여 리튬이온전지에서는 lithium insertion compounds로 대체를 시

도를 하였다. 음극재료로서 탄소가 유력한 것은 다른 lithium insertion compounds에 비해 리튬 금속의 전위와 상당히 유사하며 가격이 저렴하기 때문이다. 그러나, 탄소는 충·방전이 일어나는 동안 propylene carbonate와 같은 전해질을 분해시키거나 그 구조 자체도 파괴되어 용량이 감소할 수 있으며, 이론용량이 372 mAh/g로 한정된다는 단점이 있다. 최근 고용량전지에 대한 요구로 다양한 탄소재료에 대해 연구와 관심이 활발히 진행되고 있다[2].

Mabuchi 등[3]은 전극 물질이 소유하고 있는 극소공동을 고용량의 근거로 제안하였으며, 극소공동의 양과 충·방전 용량이 선형적임을 보여 주었다. 삽입시 리튬이온이 거의 동시에 층간과 극소공동에 삽입되어지고 탈삽입 시에는 초기는 층간으로부터 그 다음에 극소공동으로부터 리튬종이 탈삽입 되어진다고 제안하였다.

본 실험에서는 리튬이온전지의 음극활물질로 Hybrid of pitch based graphite impregnating natural graphite(HPGNG)와 Hybrid of pitch based carbon impregnating natural graphite(HPCNG)로 탄소전극을 제작하여 결정구조 분석과 충·방전 실험을 통해서 전기화학적 특성에 대해 고찰하였다.

2. 실험

2.1 결정구조 조사 및 표면적 측정

HPGNG와 HPCNG의 결정구조 분석을 위해서 Rigaku사의 DMAX-1230을 사용하여 시료의 X-선 회절분석을 시행하였다. 회절분석에 사용된 X-선은 Ni-filter로 단색화시킨 $\text{CuK}\alpha_1$ (1.54050 Å)선이며 이때의 전압과 전류는 20 kV, 15 mA였다.

표면적 측정은 Micrometrics사의 ASAP 2400을 사용하여 N_2 가스 흡착을 통한 Brunauer-Emmett-Teller(BET)법으로 수행하였다. 분말상의 시료에 진공을 유지한 다음, 상대압(P/P₀)을 약 1까지 상승시켰고 각 단계에서 평형 시간은 10 sec를 유지하였다.

2.2 탄소전극 제조 및 조립

HPGNG와 HPCNG는 미리 145 °C, 진공 하에서 건조하여 음극 제조 시 사용하였다.

바인더로 PVDF(polyvinylidene fluoride, Kurea 1100)를 용매인 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)에 용해시켜 바인더 용액을 제조하였다. 건조한 탄소와 바인더 용액을 일정비율로 혼합하여 24 hr 동안 고속 교반기(4000rpm)로 균일하게 교반하여 적당한 점도를 갖는 slurry를 제조했다.

제조된 slurry는 콤팩터 coater기를 이용하여 copper foil 위에 코팅하고 건조공정을 거친 후, 코팅한 foil 반대 면에 동일한 양의 슬러리로 코팅하였다. 코팅된 탄소전극은 roll press로 138~142 μm의 두께로 압착하여 20×2 cm로 재단한 후 145 °C, 진공 하에서 9 hr 동안 용매 및 수분을 제거하였다.

전지조립을 위해 재단된 탄소전극에 전극 단자로 Ni Tap을 초음파 용접기를 이용하여 용접하였다. 탄소전극과 리튬금속(두께 100 μm) 사이에 격리막(Cellgard 2500)을 위치시키고 winding하여 jelly roll 형태로 제조한 다음 실험용 jig에 넣고 전해액(1.15M LiPF₆/EC:EMC:DEC:PC) 약 6 g을

주입하여 탄소 시료별로 전지를 조립하였다.

전지조립은 드라이룸(상대습도 2% 이하)에서 수행하였으며 상온에서 9 hr 동안 방치과정을 거친 후 전지 평가 시험을 진행하였다.

2.3 전기화학적 특성

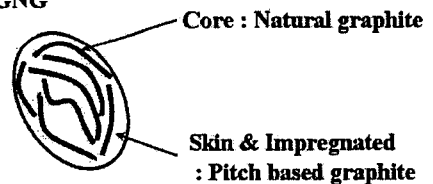
제조된 탄소전극의 충·방전 거동 특성 조사를 위해서 TOYO cycler (TOSCAT-3000U)로 25 °C 상온 분위기 하에서 충전은 작업전위 개로전압에서 0.01 V까지 전류밀도 0.5 mA/cm²의 정전류와 정전압으로 충전하였고, 방전은 0.01 V에서 1.2 V까지 작업전위에서 전류밀도 0.5 mA/cm²의 정전류로 방전하여 시료별 용량특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 흑연질 재료의 물성분석

Dahn 등[4]에 의하면 X-선 회절의 d₀₀₂ peak가 broad한 탄소는 육각탄소망 층간거리에 폭이 있고 리튬이 삽입된 상태의 전위에 분포가 있어 전압에 구배를 만든다고 제안하였다.

(a) HPGNG



(b) HPGNG

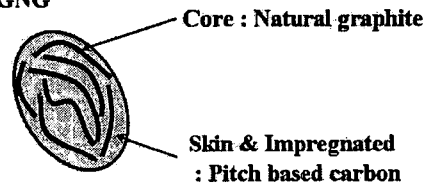


그림 1. Core-skin 구조의 개략도.

그림 2는 탄소전극으로 사용된 HPGNG와 HPCNG의 두 시료에 대한 X-선 회절 패턴을 나타내었다. HPGNG를 측정된 (a)은 2H(hexagonal) 흑연구조를 이루고 있다. 2θ의 범위가 약 26° 근처에서 carbon의 main peak인 d₀₀₂ peak가 관찰되며, sharp한 d₀₀₂ peak로 보아 잘 발달된 층간구조를

확인할 수 있다. 반면, HPCNG를 측정한 (b)은 2H (hexagonal) 흑연구조와 약간의 3R(rhombohedral) 흑연구조를 이루고 있다. d_{002} peak가 broad 한 것으로 보아 이는 amorphous 탄소가 존재하는 것을 의미한다.

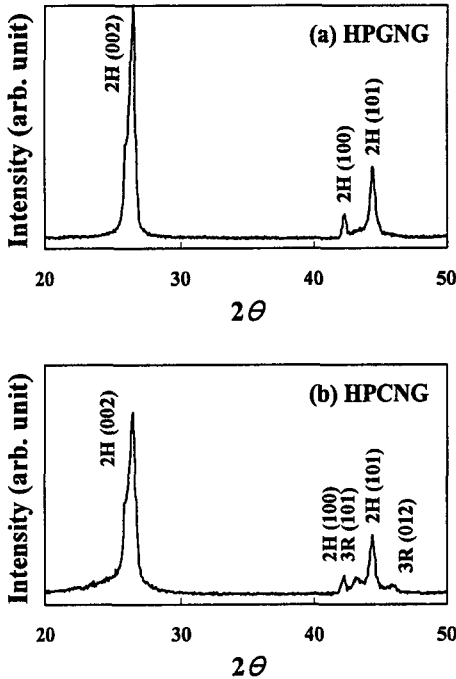


그림 2. X-선 회절 패턴.

X-선 회절 패턴 결과로부터 HPGNG와 HPCNG 두 시료의 결정구조 크기와 BET법으로 측정한 비표면적 결과 및 평균 입자 크기를 표 1에 제시하였다.

표 1. 흑연질 재료의 물성특성.

Negative material		HPGNG	HPCNG
Crystalline size(Å)	d_{002}	3.367	3.373
	$L_a(100)$	557	338
	$L_c(002)$	286	235
BET surface area(m^2/g)		1.693	2.371
Average grain size(μm)		16.09	17.3

HPGNG는 HPCNG 보다 흑연의 이론적인 층간

거리(d_{002})인 3.354 Å에 더 가깝고, 상대적으로 높은 L_a 값과 L_c 값을 갖는 것을 확인 할 수 있었다. HPGNG는 HPCNG에 비해 낮은 비표면적 값을 보이는데 이는 그림 1의 X-선 회절 패턴 결과와 비교하여 고찰하면, HPGNG는 HPCNG에 비해 상대적으로 결정화도가 높은 현상이 확인되었다. 따라서 질소 가스를 이용한 BET법에서 결정화 내로 질소 분자가 흡착되기 어려워 비표면적 값에 반영된 것으로 사료된다.

3.2 전기화학적 특성분석

그림 3는 HPGNG와 HPCNG 두 시료의 1cycle과 2cycle 충·방전 곡선이다.

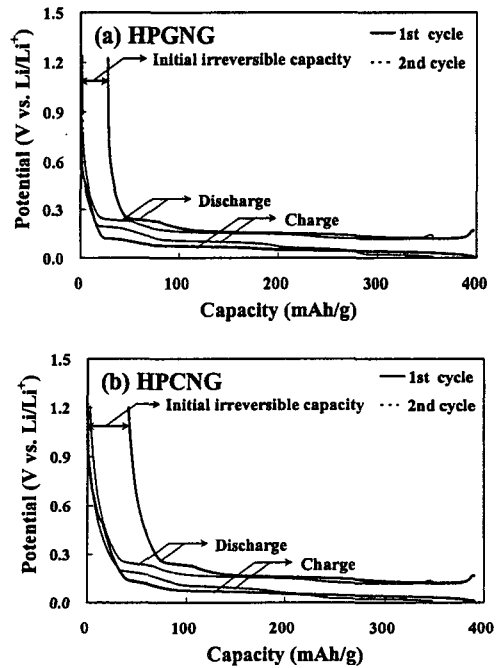


그림 3. 1st cycle과 2nd cycle 충·방전 곡선.

리튬의 삽입과 탈삽입 용량의 변화를 조사하기 위하여 0~1.2 V 전위영역에서 0.5 mA/cm^2 의 전류밀도로 충·방전 실험을 실시한 결과로 두 시료의 1cycle 충전에서 흑연의 이론용량인 372 mAh/g 보다 높은 비용량을 얻었다. 이것은 그림 1에서 보는 바와 같이 natural graphite에 pitch based graphite나 pitch based carbon을 혼합시킴으로써 높은 전기적 용량을 얻을 수 있었고, 극소공

동에 리튬종의 삽입과 탈삽입에 의해서 고용량을 나타낸 것으로 사료된다.

HPCNG는 HPGNG에 비해 상대적으로 높은 전압 구배와 비가역용량이 증가하는 현상이 관찰되었다. 이러한 현상은 X-선 회절 분석 결과로부터 amorphous carbon는 전위 분포를 만들고, amorphous carbon 표면상의 리튬은 전해액과 반응이 진행되어 비가역용량이 상승하는 결과로 판단된다. 2th cycle에서는 가역적인 충·방전을 나타내었다.

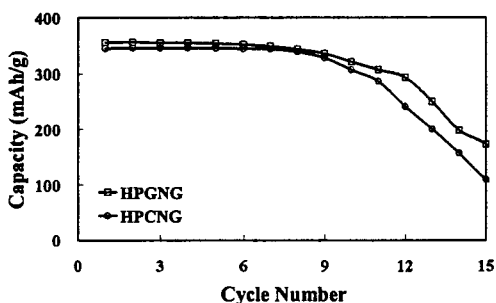


그림 4. Cycle life 곡선.

그림 4에 HPGNG와 HPCNG를 전극으로 사용한 전지에 대해 15회 cycle 동안 충·방전한 결과를 나타내었다. 결과로부터 9회 cycle부터 급격한 용량 열화현상이 관찰되는데, 이는 수명이 진행됨에 따라 전해액과의 반응이 비가역용량을 계속 증가시키고, cavity[5]로 리튬이 집중하는데서 발생하는 영향으로 사료된다.

4. 결론

리튬이온전지용 음극활물질로 HPGNG와 HPCNG에 대해 결정구조 특성과 전기화학적 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. HPGNG는 2H(hexagonal) 흑연구조를 이루며, sharp한 d_{002} peak로 보아 우수한 결정성이 확인되었다.
2. HPCNG는 2H(hexagonal) 흑연구조와 약간의 3R(rhombohedral) 흑연구조를 이루며, broad한 d_{002} peak로 보아 amorphous carbon 존재를 확인하였다.
3. Natural graphite에 pitch based graphite나 pitch based carbon을 혼합한 흑연의 이론용량인 372 mAh/g를 초과하는 높은 비용량이 나타났고,

극소공동에 리튬종의 삽입과 탈삽입에 의해서 고용량을 나타낸 것으로 사료된다.

4. Amorphous carbon의 도입은 비용량을 증가시키는 효과는 있지만 역으로 비가역용량도 동시에 증가하는 현상을 초래하였고, 리튬의 삽입된 상태의 전위에 분포가 있어 충·방전시에 전압의 구배가 나타난다.

5. 심각한 수명 열화 현상이 관찰되었으며 이는 cavity로 리튬이 집중하는데서 발생되고, 충·방전이 진행됨에 따라 전해액과의 반응이 비가역용량을 계속 증가시켜서 pitch based graphite나 pitch based carbon 표면에 존재한 리튬의 전기화학적 불안정성에 기인한 것으로 사료된다.

6. HPGNG와 HPCNG를 실제 전지 system에 적용하기 위해서는 탄소전극 제조시 바인더와의 적절한 구성비 그리고 전해질의 조합형태와 인가 전류 등의 조건들에 대한 연구가 이루어져야 할 것이다.

참고 문헌

- [1] J. R. Dahn, R. Fong, U. von Sacken, "Studies Of Lithium Interclation Into Carbons Using Non-Aqueous Electrochemical Cells", J. Electrochem. Soc., Vol. 137, No. 7, p. 2009-2013, 1990.
- [2] Masaki Yoshio, Hongyu Wang, Kenji Fukuda, Yoichiro Hara, and Yoshio Adachi, "Effect of Carbon Coating on Electrochemical Performance of Treated Natural Graphite as Lithium-Ion Battery Anode Material", J. Electrochem. Soc., Vol. 147, No. 4, p. 1245-1250, 2000.
- [3] A. Mabuchi, K. Tokumitsu, H. Fujimoto, T. Kasuh, "Charge-Discharge Characteristics of the Mesocarbon Microbeads Heat-Treated at Different Temperatures", J. Electrochem. Soc., Vol. 142, No. 4, p. 1041-1046, 1995.
- [4] J. R. Dahn, A. K. Sleight, Hang Shi, J. N. Reimers, Q. Zhong and B. M. Way, "Dependence of the electrochemical intercalation of lithium in carbons on the crystal structure of the carbon", Electrochim. Acta., Vol. 38, No. 9, p. 1179-1191, 1993.