

리튬이온전지용 음극 활물질 하이브리드형 탄소의 전기화학적 특성

양동복, 박용필

동신대학교 전기전자공학과

The electrochemical properties of hybrid carbon as a negative active material for lithium ion batteries

Dong-Bok Yang, Yong-Pil Park

Department of Electrical & Electronic Eng., Dongshin University

Abstract

Different types of hybrid negative materials on pitch based carbon and natural graphite for lithium ion batteries were studied. Two types of active materials were prepared, that is, pitch based graphite carbon, and pitch based carbon impregnating natural graphite. The specific capacity, capacity recovery in high temperature condition, and other electrochemical properties were achieved for these materials. We found that addition of natural graphite type to the pitch based carbon can significantly improve the specific capacity and interfacial resistance. However, use of natural graphite will cause a serious capacity loss in the high temperature condition owing to its increasing interface resistance. The specific capacity ranged from 321 to 348 mAh/g and the maximum specific capacity was obtained in the case of pitch based carbon impregnating natural graphite.

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

서론

오늘날 고도정보화 사회로의 진입과 휴대전자 제품의 폭발적인 증가에 따라 이에 필수 불가결한 차세대 소형전지기술은 반도체 디스플레이와 함께 3대 핵심 전략 부품이 되어가고 있다.

그러나, 현재 휴대용 전자제품의 무게에 있어서 에너지원인 전지가 차지하는 비율이 상당히 높으며, 당면한 가장 시급한 문제는 경량화 된 고성능 2차전지의 개발이다.

고성능 전극개발의 측면에 있어서 리튬은 낮은 원자량과 높은 기준전위 때문에 전극재료로서 유력하다. 그러나 초기의 리튬전지에서는 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 시도를 하였다. 음극재료로서 탄소가 유력한 것은 다른 lithium insertion compounds에 비해 리튬 금속의 전위와 상당히 유사하며 가격이 저렴하기 때문이다[2].

Graphite는 음극재료로서 낮은 작동전위(0~0.3 V vs. Li/Li⁺), 높은 부피용량(약 0.6 Ah/cm³), 높은 가역성을 보이며 또한 구조가 정형화된 graphite는 이론적 용량을 구할 수 있으며, 가역 충·방전 용량은 이론적으로 372 mAh/g이 된다[3].

그러나, graphite는 충·방전이 일어나는 동안 propylene carbonate와 같은 전해질을 분해시키거나 그 구조 자체도 파괴되어 용량이 감소할 수 있는 단점과 최근 고용량전지에 대한 요구로 인해 무정형 탄소에 대한 연구와 관심이 활발히 진행되고 있다.

제 6 회 일렉트렛트 및 응용기술 연구회

본 실험에서는 리튬이온전지용 음극물질로 Pitch based graphite carbon(PGC)과 Hybrid of pitch based carbon impregnating natural graphite(HPCNG)로 탄소전극을 제작하여 탄소결정구조 특성과 충·방전 실험을 통해 전기화학적 인 특성을 살펴보았다.

2. 실험

2.1 탄소전극 제조

PGC와 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 h 동안 고속 교반기(4000rpm)로 균일하게 교반하여 적당한 점도를 갖는 slurry를 제조했다. 제조된 slurry는 콤팩 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 h 동안 용매 및 수분을 제거하였다.

2.2 결정구조 조사 및 표면적 측정

PGC와 HPCNG의 결정구조 특성 조사를 위해서 시료의 X-선 회절분석을 실시했다. 회절분석에 사용된 X-선은 Ni-filter로 단색화시킨 CuKα1 (1.54050 Å)선이며 이때의 전압과 전류는 20 kV, 15 mA였다. 표면적 측정은 Micrometrics사의 ASAP 2400을 사용하여 N₂ 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. 탄소 입자 size는 Laser 회절법을 사용하여 측정하였다.

2.3 전지조립

전지조립을 위해 재단된 탄소전극에 전극 단자로 Ni Tap을 초음파 용접기를 이용하여 용접하였다.

탄소전극과 격리막(Cellgard 2500)을 사이에 위치시키고 리튬금속(두께 100 μm)과 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 h 동안 방치과정을 거친 후 전지 평가 시험을 진행하였다.

2.4 전기화학적 특성

제조된 탄소전극의 충·방전 거동 특성 조사를 위해 TOYO cyler (TOSCAT-3000U)로 25 °C 항온 분위기 하에서 충전은 작업전위 개로전압에서 0.01 V까지 전류밀도 0.5 mA/cm²의 정전류와 정전압으로 충전하였고, 방전은 0.01 V에서 1.5 V까지 작업전위에서 전류밀도 0.5 mA/cm²의 정전류로 방전하여 시료별 용량특성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 XRD 회절 분석

그림 1은 PGC와 HPCNG의 두 시료에 대해 탄소의 결정구조를 알아보기 위하여 XRD를 측정된 결과이다.

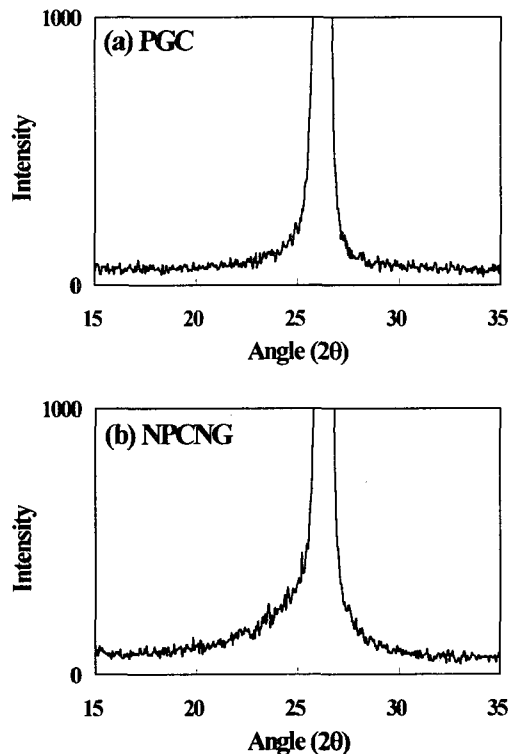


그림 1. X-선 회절 패턴.

PGC를 측정할 때 (a)의 경우 2θ 의 범위가 약 26° 근처에서 carbon의 main peak가 관찰되고, 예리한 회절선을 보임으로서 잘 발달된 층간구조를 확인할 수 있다. 반면 HPCNG를 측정할 때 (b)의 경우 동일한 angle 범위에서 상대적으로 심한 nose 현상이 나타난 것으로 보아 이는 amorphous 탄소가 존재하는 것을 의미한다.

PGC와 HPCNG의 두 시료에 대해 BET법으로 측정된 비표면적 결과를 표 1에 제시하였다. 결과로부터 PGC에 비해 HPCNG의 비표면적이 상대적으로 높은 값을 보이는데 이는 그림 1의 XRD 결과와 비교하여 고찰하면 PGC는 HPCNG에 비해 상대적으로 결정화도가 높은 현상이 확인되었고 따라서 질소 가스를 이용한 BET법에서 결정화 내로 질소 분자가 흡착되기 어려워 비표면적 값에 반영된 것으로 사료된다.

표 1. 결정구조 특성.

Material	PGC	HPCNG
$d_{002}(\text{\AA})$	3.379	3.373
BET Surface Area (m^2/g)	1.624	2.371
Average grain size (μm)	17.3	17.3

PGC : Pitch based graphite carbon.

HPCNG : Hybrid of pitch based carbon impregnating natural graphite.

3.2 전기화학적 특성분석

그림 2는 PGC와 HPCNG에 대해 0~1.5 V 전위 영역에서 0.5 mA/cm²의 전류밀도로 충·방전실험을 실시한 결과로 HPCNG에서 PGC보다 가역용량과 비가역용량이 증가하는 현상이 관찰되었다. 이와같은 현상은 amorphous 영역이 다량 존재하면 충전 용량은 높일 수 있지만 amorphous 영역에 있는 리튬은 전해액과 반응이 진행되어 비가역용량이 상승하는 결과로 판단된다[4,5,6]. 이는 pitch based carbon에 natural graphite를 혼합시키면 흑연의 이론용량인 372 mAh/g 보다 높은 전기적 용량을 얻을 수 있다는 것을 의미한다.

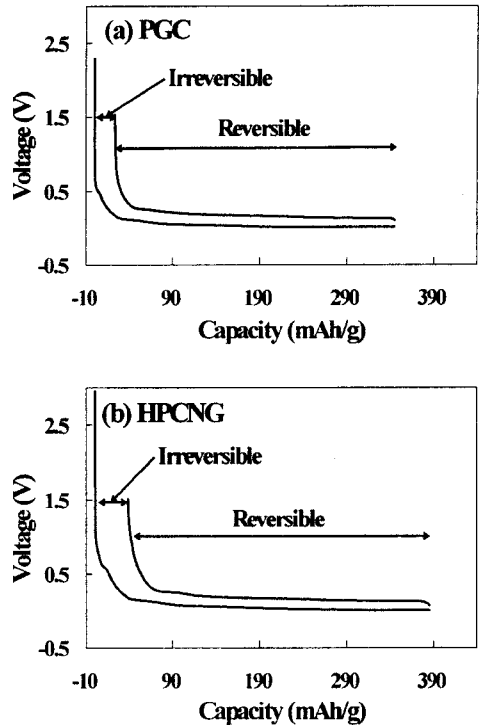


그림 2. 시료별 충전용량과 비가역 용량

그림 3에 PGC와 HPCNG를 전극으로 사용한 전지에 대해 충·방전한 결과를 나타내었다. 결과로부터 6 사이클부터 HPCNG의 전지에서 급격한 용량 열화현상이 관찰되는데 이는 상대적으로 많이 함유된 Amorphous 탄소에서 원인을 찾을 수 있다. 즉, Amorphous 탄소 표면상의 리튬은 수명이 진행됨에 따라 전해액과의 반응이 일어나고 이는 비가역용량의 증가로 진행되는 결과로 판단된다.

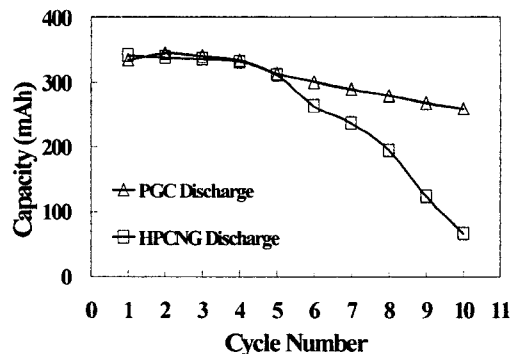


그림 3. Cycle life 특성.

4. 결 론

리튬이온전지용 음극활물질로 PGC와 HPCNG를 탄소재료에 대해 결정구조 특성과 전기화학적 특성을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. PGC는 2θ 의 (002) peak에서 예리한 회절선을 나타내며 잘 발달된 층간구조를 가지며 결정성이 확인되었고 HPCNG의 경우 amorphous영역이 상대적으로 많이 나타났다.

2. Amorphous 탄소의 도입은 비용량을 증가시키는 효과는 있지만 역으로 비가역용량도 동시에 증가하는 현상을 초래하였다.

3. HPCNG를 사용한 전극에서 심한 사이클 열화 현상이 관찰되었으며 이는 Amorphous 탄소의 표면에 존재한 리튬의 전기화학적 불안정성에 기인한 것으로 판단되었다.

참고 문헌

- [1] R. Fong, V. von Sacken and J. R. Dahn, "J. Electrochem. Soc.", Vol. 137, No. 2009, 1990.
- [2] J. R. Dahn, U. von Sacken, M.R. Jukow and H. Al-Janaby, "J. Electrochem. Soc.", Vol. 137, No. 2207, 1991.
- [3] Akihiro Mabuchi, "TANSO", Vol. 165, No. 298, 1994.
- [4] K. Sato, M. Noguchi, A. Demachi, M. Endo and Y. Sasabe, "Proceeding of International Workshop on Advanced Batteries(Lithium Battery)", Vol. 1A-05, No. 219, 1995.
- [5] H. Fujimoto, K. Tokumitsu, A. Mabuchi and T. Kashu, "Carbon", Vol. 32, No 1248, 1994.
- [6] A. Mabuchi, K. Tokumitsu, H. Fujimoto and T. Kashu, "J. Electrochem. Soc.", Vol. 142, No. 1041, 1995.