

리튬이온 전지용 카본(MCMB) 부극재료의 전지반응 특성

박영태 · 류호진* · 김정식

서울시립대학교 재료공학과

*한국화학연구소

(1998년 10월 31일 접수)

A Study on the Characteristics of Cell Reaction for the MCMB Carbon as Anode in Li-ion Batteries

Young-Tae Park, Ho-Jin Ryu* and Jung-Sik Kim

Department of Materials Science & Engineering, The University of Seoul, 130-743, Korea

*Korea Research Institute of Chemical Technology, Taejeon, 305-343, Korea

(Received October 31, 1998)

초 록

흑연 및 카본재료는 알칼리 금속을 intercalation/de-intercalation시킬 수 있는 특성을 지니고 있으며, 또한 Li-intercalated carbon의 화학 potential이 Li 금속에 가까운 낮은 값을 지닌 특성으로 리튬 이차전지의 anode 전극재료로서 널리 쓰일 가능성이 매우 크다. 본 연구에서는 카본재료 중 mesocarbon microbeads(MCMB)를 리튬 이차전지의 anode 전극재료로 사용하여 전지반응을 수행하고, 전극의 충·방전 특성과 전극 계면 반응특성에 대하여 연구하였다. 즉, Li/carbon(MCMB) 전지 cell을 제작하고 전해질과 전극계면에서 일어나는 전기화학 반응특성을 충·방전 시험, Potentiostat/Galvanostat 시험, FT-IR 분석, XRD 및 SEM 분석에 의하여 고찰하였다. 전지반응이 진행되면서 전극과 전해질 계면에서 고체상태의 부동태 막(passivation film)이 형성되었으며, 일단 형성된 막은 전해질 내에 용해되지 않고 충·방전 횟수가 증가하면서 두께가 증가되었다. 또한, 이러한 전극 계면에서 형성된 부동태 막과 충전용량과의 관계에 대하여 고찰하였다.

ABSTRACT

Graphite and carbonaceous materials showed an excellent capability as a negative electrode in Li-ion batteries because Li-ion can be intercalated and de-intercalated reversibly within most carbonaceous materials of layered structure. Also, the electrochemical potential of Li-intercalated carbon anode is almost identical with that of Li metal. In the present study, mesocarbon microbeads(MCMB) were used as anode electrode and its properties of charge/discharge and interfacial reaction with electrolyte were studied by Potentiostat/Galvanostat test, FT-IR analysis, XRD and SEM. The passivation film of solid-state was formed at the interface between electrode and electrolyte as the cell reaction began and, once formed, became thicker with repeated charge/discharge process. Also, the relationship between the passivation film formed at the electrode interface and storage capacity was discussed.

Key words : Li-ion battery, MCMB, Carbon anode, Electrochemical property

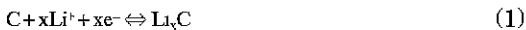
1. 서 론

마이크로 전자산업의 급속한 발달과 함께 핵심 전력 공급원인 전지개발의 중요성이 크게 부각되었고, 그 중에서도 리튬 이차전지는 용량이 크고 에너지밀도가 높은 우수한 전지로서 활발한 연구개발이 진행되어 일부 선진국에서는 이미 양산단계에 이르렀다. 리튬 이온전지

에 대한 연구개발은 크게 cathode 재료, anode 재료 및 전해질(electrolyte)에 관한 연구로 나눌 수 있다. 리튬 이차전지의 상용화 초기 단계에서는 anode 재료로서 Li 금속을 사용하였다. 이 경우 리튬의 주기수명(cycle life)이 rechargeable 리튬 전지의 실용화에 못 미치는 짧은 것으로 나타났는데, 주된 이유는 리튬의 충·방전 중 전극 표면과 전해액 사이에서 Li 수지상이 형성되어

전기화학 반응성을 저하시키고, 심한 경우에는 분리막(seperator)을 뚫고 cathode 재료에 이르기까지 성장하여 내부회로 쇼트(short)까지 일으키게 된다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 그 후로 개발된 anode 재료는 Li-Al, Li-Pb, Li-Cd, Li-In 등의 합금이었으며, rechargeable 전지로서 우수한 충·방 전 특성을 나타내 coin 형태의 전지로 실용화되었다.¹⁾ 그러나, 이들 합금들은 기계적 특성이 나빠 중형 이상의 고성능 이차전지에는 부적합한 것으로 밝혀지고 있다.

최근 몇 년 동안 Li-intercalated carbon 재료와 흑연이 리튬 이온전지의 anode 재료로써 사용될 가능성이 커지면서 많은 관심을 불러 일으켰고, anode 대체 재료로 활발하게 연구 개발되고 있다. Li는 대부분의 carbonaceous 재료에 가역적으로 삽입될 수 있어서 리튬이온전지의 anode 재료로 우수한 특성을 지니고 있는 것으로 밝혀졌다. Li-intercalated carbon anode의 전기화학 반응은 다음과 같이 일어난다.



이때, Li이 이온상태로 삽입(intercalation)되기 때문에 일반적으로 리튬 이온전지라고 부른다.

carbon anode는 환원과정(충전) 동안 Li 원자가 carbon layer 사이로 들어가거나, 혹은 carbon 표면과 micropore 등에 nano-scale cluster들을 형성하게 되어 수지상이 형성되지 않는다. 또한, 충전율(rechargeability)이 비교적 우수하고 안전하며 고에너지 밀도를 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 일반 대기 분위기에서도 제조 가능하다는 장점을 지니고 있다.^{2,5)} 그러나, Li 금속의 무게 당 에너지 밀도(3.9 Ah/g)에 비하여 다소 떨어지기 때문에 용량에 대한 제한이 뒤따르며, 카본과 전해액이 반응하여 passivation film이 전극 표면에 형성되어 전지의 가역특성이 떨어진다. 또한 carbon 재료들을 제조하는 근원 및 유기원(organic precursor)이나 열분해 공정에 따라 매우 다양한 형태의 결정 구조를 갖게 되고, 그 종류에 따라 Li-intercalation이 상당히 달라지므로 다양한 용량과 가역특성을 나타낸다.⁶⁾ 일반적으로 어느 한 종류의 카본재료가 anode로서 우수한 특성을 지니면 상대적으로 다른 분야에서는 떨어지는 특성을 지닌 것으로 나타나고 있다. 예를 들어, phenolic resin으로부터 얻어진 mesocarbon microbeads(MCMB)와 poly-p-phenylene(PPP)같은 저온에서 처리된 탄소를 이용한 anode의 경우 LiC₆ graphite를 사용한 전지보다 2.5배 이상의 높은 용량을 나타낸 것으로 보고되었다.^{7,9)} 그러나, 저온에서 열처리된 탄소는 충·방전에 따른 비가역 용량 손실이 큰 것으로 나타났다.

고체 상태 폴리머, 혹은 유기 액상 전해질과 접촉하고

있는 Li-carbon 전극의 계면 특성은 전지의 성능, 수명 및 안정성에 매우 중요한 역할을 한다. 카본과 전해액이 반응하면서 전극 표면에 passivation film을 형성하게 되는데, 이 형성된 피막은 전지의 용량 및 가역성을 저하시킨다.¹⁰⁾ 따라서, 충·방 전 특성을 개선시키기 위하여 사용되는 anode 전극과 전해액 간의 계면 반응을 올바르게 규명함으로써 계면에서의 이온 전도특성을 향상시킬 수 있는 방법을 모색하는 것이 필요하다. 본 연구에서는 카본재료 중 mesocarbon microbeads(MCMB)를 리튬 이차전지의 anode 전극재료로 사용하여 전지반응을 수행하고, 전극의 충·방 전 특성과 전극 계면 반응특성에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법

전기화학적 특성 실험을 위해 사용된 anode 전극재료는 Osaka Gas Ltd.로부터 공급받은 MCMB 분말을 사용하였다. 전극제조를 위해 MCMB분말에 전도제로써 Vulcan XC-72R 5wt%를 첨가한 다음, polyvinylidene fluoride(PVDF)를 N-methylpyrrolidinone(NMP)에 용해시켜서 만든 결합제 용액과 잘 혼합시켜서 점성이 큰 슬러리(viscous slurry)를 만들었다. 그리고, 슬러리를 구리판위에 약 0.2~0.3 mm정도의 두께로 도포한 후, 항온 진공건조기로 70°C에서 6시간 정도 건조시켜서 카본전극을 만들었다. 전지 cell test를 하기 위하여 반쪽전지를 구성하였으며, 작업전극(working electrode)은 위에서 설명된 카본전극을 사용하고, 상대전극(counter electrode)은 리튬금속을, 그리고 기준전극(reference electrode)은 Li/Li⁺를 사용하였다. 전극간의 접촉을 방지하기 위한 분리막(separator)으로는 Celgard 2400 microporous sheet(Hoechst Celanese Co.)를 사용하였다. 전해질은 ethylene carbonate(EC)와 diethylene carbonate(DEC)가 30:70으로 혼합된 용액에 1M LiPF₆를 용해시켜서 사용하였다. 충·방전 시험은 TYS-31 TU03(일본 Toyo System)을 이용하였으며, 충·방 전 전위는 2.0 V~10 mV와 2.0 V~0 mV(vs. Li/Li⁺)에서 수행하였다. 카본전극의 cyclic voltametry를 측정하기 위해 반쪽전지를 구성하여 EG & G model 273 potentiostat/galvanostat에 연결하여 0~4 V의 전위영역에서 두 번째 cycle의 산화·환원 전류량을 기록하였다. 이때, 카본전극의 면적은 1 cm²이었으며, scan rate는 0.5 mV/sec로 하였다.

충·방 전 전후의 카본전극의 표면화학(surface chemistry)특성을 분석하기 위하여 표면특성에 민감한 Fourier transform infrared(FT-IR) spectroscopy(DigiLab FRS-165)에 의하여 spectrum을 분석하였다. 시편은 충·방 전 실험이 수행된 전극을 에탄올에 충분히 세척시켜

서 진공건조기에 건조시킨 다음 분쇄시켜 분말로 만들었다. 이 카본분말을 KBr과 혼합하여 pellet으로 만들어 transmittance mode로 측정하였다. 모든 전지 cell의 구성 작업은 Ar gas 분위기의 glove box 내에서 행하였다. 그 외의 XRD data는 독일의 Zeifert 3000 diffractometer($\text{Cu}\alpha\text{K}=1.5404 \text{ \AA}$)를 이용하여 scan step angle을 0.05° 로 측정하여 얻었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Li/carbon(MCMB) 전지 cell의 충·방 전(charge/discharge) 시험을 (a) 1회, (b) 5회, 그리고 (c) 10회 수행한 voltage-capacity profile을 보여주고 있다. 충·방 전시의 전류밀도는 $50 \mu\text{A}/\text{mg}$ 이었고, cut-off voltage는 충전시 0 V이었으며, 방전시에는 2.0 V로 하였다. 충전용량(charge capacity)은 1회 충·방 전시 175 mAh/g을 나타내었으며, 5회까지는 거의 동일한 용량을 보여준다. 그러나, 10회 충·방 전 시험에서는 158 mAh/g으로 다소 감소됨을 알 수 있었다. 이 때, 방전 전류를 3.5 V로 환산하면 충전용량은 306 mAh/g

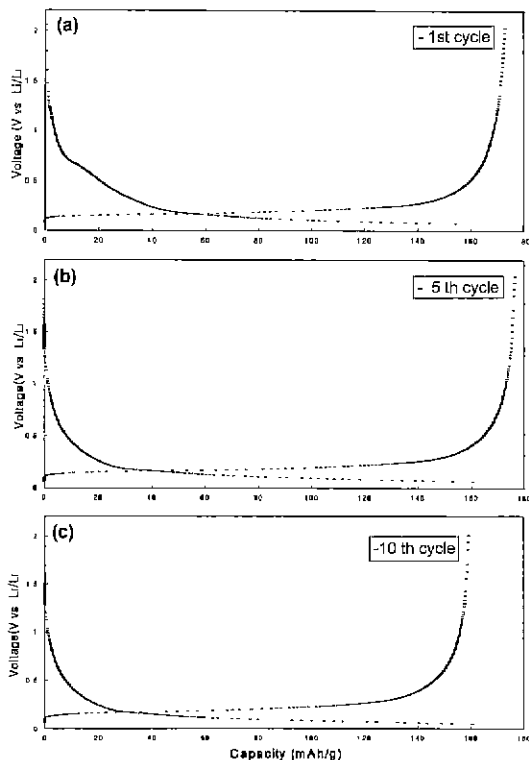


Fig. 1. Charge/discharge profiles for the Li/carbon (MCMB) cell as cyclic number. (a) 1st, (b) 5th and (c) 10th cycle.

가 되며, 이는 graphite의 이론용량(372 mAh/g)에는 다소 못미치는 값이다. 전지 cell의 1회 충·방 전 곡선에서 방전시 약 0.7 V 부근에서 extra plateau가 나타나는데, 이는 intercalation된 리튬이온이 카본전극 표면으로부터 de-intercalation되어 빠져 나오면서 전해질과 반응하여 얇은 부동태 막(passivation film)이 전극표면에 형성되기 때문으로 추정된다. 이처럼 전극표면에 형성된 부동태 막은 고체 전해질로서 한번 형성되면 없어지지 않고 전해반응을 방해하는 것으로 알려져 있다.^{11,12)} 따라서, Fig. 1의 (b) 5회 및 (c) 10회 충·방 전 곡선에서는 이러한 plateau가 더 이상 나타나지 않고 있다.

Fig. 2는 Li/carbon(MCMB) 전지 cell을 (a) 0회, (b) 1회, (c) 5회, 그리고 (d) 10회 충·방 전 시험한 후의 카본전극 표면을 SEM으로 각각 관찰한 사진이다. 각각 충·방 전 시험 후 카본전극을 glove box 내에서 에탄올로 깨끗이 세척한 다음 형은 진공건조기에서 충분히 건조하였다. (a)와 (b)의 사진을 통해서 충·방 전하는 동안에 얇은 막질이 형성되었으며, 충·방 전 횟수가 증가할수록 막의 두께가 점점 증가하여 10회 시험 후에는 (d)에서 보는 바와 같이 표면에 큰 crack이 다수 일어나는 것으로 보아 막의 두께가 상당히 두터워졌음을 알 수 있었다. 이렇게 충·방 전 횟수가 증가함에 따라 전극 표면에 생성된 막의 두께가 증가하는 현상은 XRD 측정 결과에서도 잘 나타나고 있었다. Fig. 3은 각각 (a) 1회, (b) 5회, 그리고 (c) 10회 충·방 전 시험을 한 카본전극을 XRD로 측정한 spectra결과를 보여준다. 충·방 전 횟수가 증가됨에 따라 $I_{\text{MCMB}(002)}/I_{\text{Cu}(111)}$ 비가 감소함을 볼 수 있는데, 이는 전극표면에 형성된 부동태 막의 두께가 증가하면서 회절된 X-ray가 피막 내 산란에 의하여 손실되는 양이 많아지기 때문에 상대적으로 MCMB(002) peak의 세기가 감소된 것으로 유추된다. 이 막은 일종의 부동태 피막으로 추정되며, Fig. 1에서 나타난 바와 같이 10회 충·방 전에서의 충전용량이 상당히 감소한 원인은 이러한 전극표면에 형성된 부동태 피막(passivation film)의 두께가 리튬이온의 전도에 주된 장해막으로 작용하게 되는 한계치 이상으로 증가하였기 때문인 것으로 생각된다.

전극표면에 형성된 부동태 막의 화학성분을 분석하기 위하여 FT-IR측정을 하였으며, Fig. 4는 EC:DEC=3:7인 전해질에서 충·방 전을 시키기 전후에 대한 MCMB전극의 FT-IR spectra(transmittance, pelletized with KBr)를 보여주고 있다. 충·방 전이 수행되기 전(a), 1회 실시된 후(b)와 10회 실시된 후(c)에 대한 spectra는 기본적으로 유사하지만, 기대되는 바와 같이 전극표면에 형성된 부동태 막에 해당되는 peak로서 약 2850과 2920 근처의 peaks는 상당히 다르게 나타나고 있다. 이들 peak

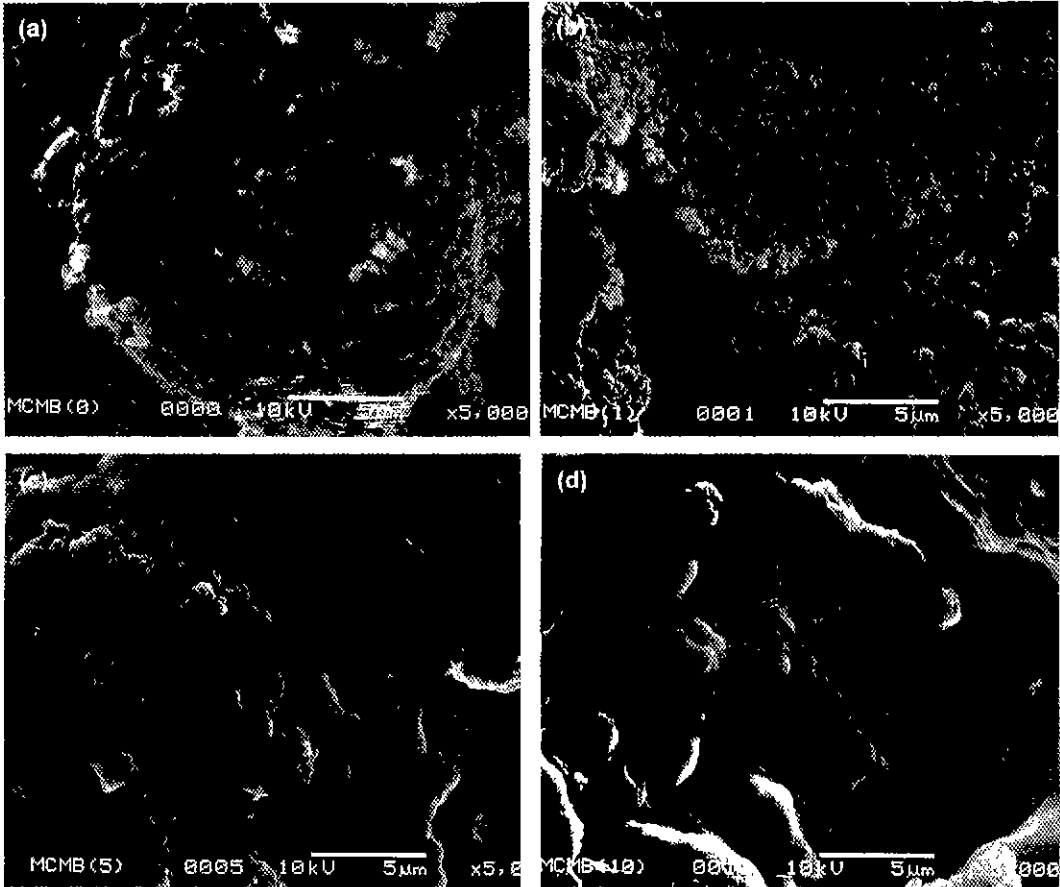


Fig. 2. SEM micrographs for carbon(MCMB) electrode with the cyclic number of charge/discharge. (a) 0 cycle, (b) 1 cycle, (c) 5 cycle and (d) 10 cycles.

는 EC 및 DEC에 해당하는 것들로서, 충·방 전 횟수가 증가할수록 peak의 세기가 증가되고 있으며, 이는 충·방 전에 의하여 전해질과 리튬이온이 반응하면서 전극표면에 부동태 막을 형성시킴을 말해주고 있다.

Fig. 5는 Li/carbon(MCMB) 전지 cell의 전기화학적 반응을 측정하기 위하여 Potentiostat/Galvanostat에 연결하여 얻은 intercalation/de-intercalation에 대한 cyclic voltammogram을 보여준다. 1회 시험의 방전곡선에서 몇 개의 현저한 전류 최소치(current minima)가 일어나는 것을 볼 수 있으며, 이들은 리튬이온이 카본전극 표면으로부터 빠져나오면서 리튬-카본계의 stage상태가 변하는 현상과 직접적인 관계를 지닌다. Schoderbock et al.¹³⁾이 실험한 graphite flakes에 대한 경우를 참조하여 살펴볼 때, A, B, 그리고 C에 해당하는 stage는 각각 stage 1, stage 2, 그리고 stage 3임을 유추할 수 있다. 여기서 stage n은 하나의 Li-intercalate layer 당 n개의 graphene layer가 있다는 뜻이다. 따라

서 stage 1이라 함은 매 carbon layer 사이에 Li-intercalate layer가 형성되었음을 의미하고, stage 2란 2개의 carbon layer 당 한 개의 Li-intercalate layer가 형성되었음을 말한다. cyclic voltammogram 곡선의 내적(inner integration)은 일반적으로 충전용량(charge capacity)을 나타낸다. 충·방 전 횟수가 진행됨에 따라 용량이 점점 감소하는 경향을 보이며, 이는 충·방 전 시험 결과인 Fig. 1에서 나타난 결과와 동일함을 알 수 있다.

4. 결 론

본 실험에서는 리튬 이차전지의 anode재료로서 MCMB carbon을 사용하여 Li/carbon 전지 cell을 제작하고 전해질과 전극계면에서 일어나는 전기화학적 반응 특성을 충·방 전 시험, Potentiostat/Galvanostat 시험, FT-IR분석, XRD 및 SEM분석에 의하여 고찰하였다.

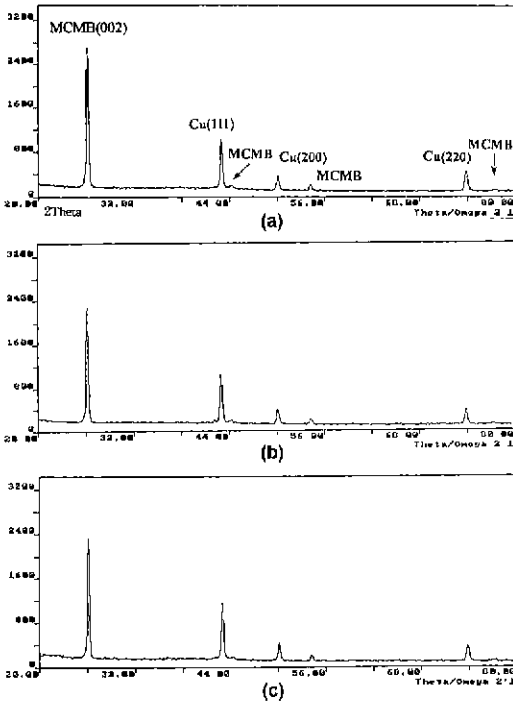


Fig. 3. XRD patterns of the MCMB electrode after (a) 1st, (b) 5th and (c) 10th cycle.

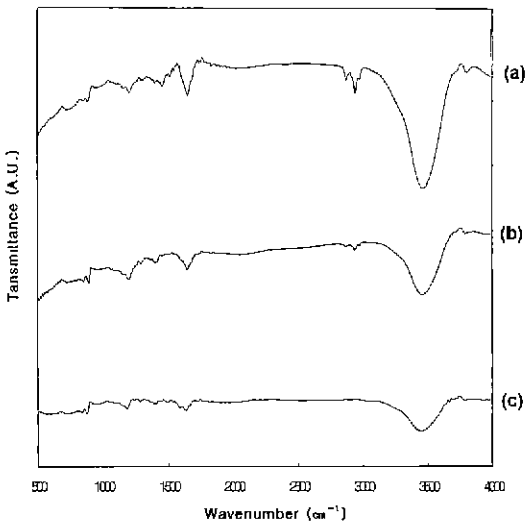


Fig. 4. FT-IR spectra obtained from MCMB electrodes before and after charge/discharge process. (a) before, (b) 1st and (c) 10th cycle.

결론적으로, Li/carbon(MCMB) 전지가 전해질(EC+DEC+LiPF₆)에서 전지반응이 일어났을 때, 전극표면에 형성된 부동태 막(passivation film)은 방전시 리튬이

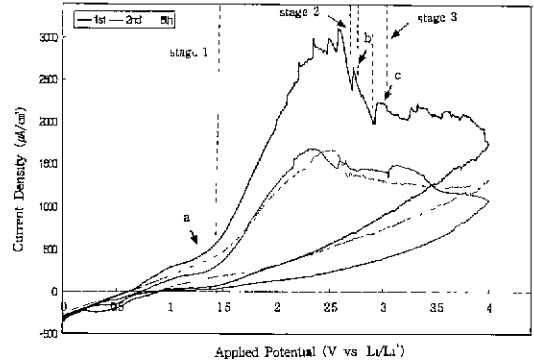


Fig. 5. Cyclic voltammograms of the Li-intercalation/de-intercalation in the MCMB electrode at 1st, 2nd and 5th cycle.

온이 카본전극 표면으로 빠져 나오면서 접하고 있는 전해질과 반응하여 고상으로 형성되며, 충·방 전 횟수가 증가함에 따라 피막의 두께는 점점 증가되었다. 결국 전극표면에 형성된 부동태 막의 증가로 인하여 전지의 총 전용량(charge capacity)이 충·방 전 횟수가 증가함에 따라 감소하는 결과를 초래하였다.

감사의 글

본 연구는 1997년 한국과학재단 특정기초연구(과제 번호; 97-03-00-05-01-3) 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Z. I. Takehara and K. Kanamura, "Historical Development of Rechargeable Li-thium Batteries in Japan," *Electrochimica Acta*, **38**(9), 1169-1177 (1993).
2. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund and D. D. L. Chung, "Lattice Vibrations in Graphite and Intercalation Compounds of Graphite," *Mater. Sci. and Eng.*, **31**, 141-152 (1977).
3. R. Kanno, Y. Takeda, T. Ichikawa, K. Nakanishi and O. Yamamoto, "Carbon as Negative Electrodes in Lithium Secondary Cells," *J. Power Sources*, **26**, 535-543 (1989).
4. K. Kinoshita, *Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties*, John Wiley & Sons Inc. New York, 403-430 (1988).
5. Z. X. Shu, R. S. McMillan and J. J. Murray, "Electrochemical Intercalation of Ithium into Graphite," *J. Electrochem. Soc.*, **140**(4), 922-927 (1993).
6. J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu and J. S. Xue, "Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials,"

- Science*, **270**, 590-593 (1995).
7. W. Xing, J. S. Xue and J. R. Dahn, "Optimizing Pyrolysis of Sugar Carbons for Use as Anode Materials in Lithium-ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3046-3052 (1996).
 8. T. Zheng, W. R. McKinnon and J. R. Dahn, "Hysteresis during Lithium Insertion in Hydrogen-Containing Carbons," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(7), 2137-2145 (1996).
 9. W. Xing, J. S. Xue, T. Zheng, A. Gibaud and J. R. Dahn, "Correlation between Lithium Intercalation Capacity and Microstructure in Hard Carbons," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(11), 3482-3491 (1996).
 10. R. Yazami and M. Deschamps, "Interfacial Phenomena at the Carbon-Lithium Electrode," 13th Int'l Seminar on Prim. & Sec. Battery Tech. & Appl., Florida USA, Mar. 1996.
 11. R. Imhof and P. Novak, "Degradation of Mixed Carbonate Electrolytes on Li⁺-ion Battery Graphite Electrodes: An In-Situ DEMS Study," Proc. Sym. Batteries for Portable Applications and Electric Vehicles, *Electrochem. Soc. Inc.*, **97**(18), 313-323 (1997).
 12. D. Bar-Tow, E. Peled and L. Burstein, "Study of SEI Formation on HOPG in Different Electrolytes," Proc. Sym. Batteries for Portable Applications and Electric Vehicles, *Electrochem. Soc. Inc.*, **97**(18), 324-341 (1997).
 13. P. Schoderbock and H. P. Boehm, "Observations of Staging in the Electro-chemical Intercalation of Lithium into Graphite from Dimethyl Sulfoxide Solutions," *Synthetic Metals*, **44**, 239-246 (1991).