

전기 화학적으로 리튬이 층간 삽입된 인조흑연의 구조와 열적 특성 분석

오 원 춘

한서대학교 화학과
(2001. 1. 22 접수)

Structural and thermal analysis of electrochemically Li intercalated synthetic graphite

WON-CHUN OH

Department of Chemistry, Hanseo University, Seosan, Korea 356-820

(Received January 22, 2001)

요 약 : 고온에서 만들어진 인조흑연을 음극 재료로 사용하여, 전기화학적으로 완전 충전된 상태에서 형성된 리튬이 층간 삽입된 인조흑연 화합물에 대하여 XRD와 DSC 분석 및 $^7\text{Li-NMR}$ 를 사용하여 특성화하였다. X-선 회절 결과로부터, 음극에 리튬이 충전된 상태의 인조흑연 층간화합물의 경우, 1 stage가 주요한 회절선으로 강하게 나타났음을 알 수 있었다. 리튬의 기저 평면 사이에 열적 안정성과 관련하여, 발열반응과 흡열반응의 변화량으로부터 리튬의 흑연 층간에서의 발산과 상관관계가 있음을 알 수 있다. $^7\text{Li-NMR}$ 스펙트럼 결과로부터, 방향족성의 증가와 삽입된 리튬의 거동으로부터 흡수선의 이동과 흡수밴드의 변이가 수반됨을 나타내었다. 이들 결과로부터, 리튬이 흑연층에 이상적으로 채워짐에 따라 높은 과장 쪽에서 이동이 나타남을 알 수 있다. 이러한 현상은 채워지지 않은 전자껍질에 전하이동밀도의 증가때문으로 여겨진다. 또한 리튬이 탄소층 사이에 채워짐과 관련하여 채워진 리튬의 무질서한 전자 스핀 방향과 불균일한 자기차수로 인하여 흡수밴드가 좁아진 것으로 여겨진다.

Abstract : The characteristics of the electrochemically Li intercalated synthetic graphite compounds were determined from the studies with XRD method, DSC and solid $^7\text{Li-NMR}$ spectrophotometric analysis. From the results of X-ray diffraction method, it was found that the compounds in the stage 1 structure were predominantly formed. The enthalpy and entropy changes of the compounds can be obtained from the differential scanning calorimetric analysis results. From these results, it was found that exothermic and endothermic reactions of lithium intercalated into synthetic graphite are related to thermal stability of lithium ion between carbon graphene layers. From the $^7\text{Li-NMR}$ data, scientific observation found that bands are shift toward higher frequencies with increasing lithium concentration because non-occupied electron shells of Li increased in charge carrier density. Line widths of the Li intercalated synthetic graphite compounds decreased slowly because of non-homogeneous local magnetic order and the random electron spin direction for substituted Li.

Key words : synthetic graphite, XRD, DSC, solid $^7\text{Li-NMR}$, endothermic, exothermic

1. 서 론

산업용 2차전지에 사용되는 탄소는 흑연, 소프트 카본 및 하드 카본 등의 세가지 종류를 들 수 있다^{1,2}. 상온에 존재하는 흑연에 리튬이 삽입되어 존재하는 최대의 상태는 6개의 탄소 원자당 하나의 리튬이 존재하는 것이 일반적이다. 흑연화된 탄소는 구조적으로 잘 발달된 흑연 층상으로 구성되어 있으므로 상당히 등방성의 구조를 가지고 있다. 흑연은 삼차원 규칙적인 배향성을 가지고 있으나, 소프트 카본이나 하드카본은 완전히 이러한 배향성을 갖지 않는다. 소위 말해서 소프트 카본은 2000°C 이상에서 열처리에 의하여 흑연화가 잘 이루어지므로 흑연화된 탄소라고 불리어지고 있다. 화학적으로 또는 전기 화학적으로 형성된 C_6Li_x 의 구조는 intercalation과 deintercalation으로 설명되어 질 수 있고, 이는 정확히 $C_6Li_{(x,y)}$ 로 쓸 수 있다. 이 식으로부터 x와 y값은 이들 과정에서 호스트 탄소의 구조적 특성과 삽입된 리튬의 양에 의존한다고 할 수 있다. 음극으로써 이들 화합물들은 전기적인 작용에 의해 충방전의 가역성이 전지 메커니즘에 있어서의 중요한 요소로써 작용한다. 이때 탄소 음극의 역할은 충전시 전자를 방출한 금속 리튬이온을 많이 수용해야 하며 방전시 탄소재의 층상 구조에 영향을 주지 않고 금속리튬의 잔유량이 최소한의 값을 가져야 한다. 탄소재의 층상에 잔유 리튬의 존재를 잔유 화합물이라고 한다. 이들 잔유 화합물은 전지의 실제용량이나 수명에 결정적인 역할을 한다. 탄소 재료들은 최초의 생성 조건이나 열처리 온도와 같은 생성 조건에 따라 층상 구조가 다양하게 나타나며 이들에 따라 층간 화합물의 특성이 결정된다^{4,5}. 1975년 이래, 고체 7Li -NMR를 사용하여 고체 Li-흑연 화합물이 연구되어 왔으며, 흑연 층 사이에 리튬의 거동을 연구하는데 적합한 기술로 사용되어 왔다⁶. 이들에 대한 연구는 상당히 큰 상자기성 이동을 하는 C_6Li 화합물에 있어서 C-육각고리 구조 위에 Li 원자의 위치와 C-Li 결합의 상호관계를 이들 데이터로부터 확인하는데 주로 사용되어 왔다.

본 연구에서는 고온에서 만들어진 인조흑연을 음극 재료로 사용하여, 전기화학적으로 완전 충전된 상태에서 형성된 리튬 인조흑연 층간 화합물의 구조와 열적

안정성에 대하여 XRD와 DSC 분석을 통하여 얻은 결과를 토론했다. 뿐만 아니라 이들 화합물에서의 리튬의 거동에 대하여 7Li -NMR를 사용하여 석유 코크스, 인조흑연 및 리튬 인조흑연 층간화합물을 상호 비교하여 토론했다.

2. 실험

2.1 시 료

본 실험에서 사용된 음극용 시료는 1차 열처리된 석유계 침상 코크스를 열처리하여 얻은 흑연화가 비교적 잘 이루어진 인조 흑연을 사용하여 리튬-인조 흑연 층간 화합물이 형성되도록 하였다. 이때의 인조 흑연은 2300°C 이상에서 수 시간 동안 열처리하여 얻었으며 400mesh 이하의 미세 분말을 사용하였다.

2.2 Cell 구성

흑연화처리 된 시료를 자동유발을 사용하여 1주일 동안 milling하고 입자의 크기가 35 μm 이하가 되도록 체거름을 하였다. 실험에 사용된 음극의 제조를 위해 활물질과 결합제인 poly vinylidene fluoride(PVDF)를 사용하였다. PVDF를 유기용매인 N-methyl pyrrolidone(NMP)에 완전히 용해시킨 후 약 3 시간동안 혼합시켜 슬러리로 제조하였다. 양극 물질로는 산업용 $LiCoO_2$ 를 전극으로 사용하였으며, 이들을 음극과 함께 전지로 구성하여 판상형 전지를 만들어서 음극에서 전기화학적으로 형성된 Li이 삽입된 인조흑연 층간 화합물을 채집하여 측정에 사용하였다. 전지 제조에 사용된 전해질은 ethylene carbonate(EC) + dimethoxy carbonate(DMC)에 1M의 $LiPF_6$ 를 사용하였다. Cell의 구성은 VAC사의 glove box 내에서 고순도의 Ar gas를 사용하여 비활성 분위기로 만든 후 실시하였다.

2.3 분석 및 측정

인조 흑연 층간에 금속 리튬이 intercalation 되었을 때 리튬-인조 흑연 층간 화합물의 상태와 구조 변화를 알아보기 위하여 X-선 회절 분석을 하였다. 이때의 X-선 회절 측정은 X-선 발생 generator(Shimadzu XD-D1, Japan)를 사용하였으며, Cu $K\alpha$ 를 조사선(incident beam)으로 측정하였다. 준비된 시료는 45kV, 40mA에서 약 1 deg/min 정도의 스캔속도로 조사하여 결과를

★ Corresponding author
Phone : +82+(0)41-660-1337, Fax : +82+(0)41-688-3352
E-mail : wc_oh@hanseo.ac.kr

연었으며, 얻어진 회절도를 분석하여 결과를 해석하였다.

리튬-인조 흑연 층간 화합물의 열적 안정성을 알아보기 위하여 DSC (differential scanning calorimeter, NETZSCH)를 사용하였다. 표준 물질은 α - Al_2O_3 을 사용하였으며, 용기는 Pt 도가니를 사용하여 측정에 임하였으며 상온에서부터 1400°C 까지의 범위에서 측정하였다. 온도 변이에 따라 나타난 각 화합물의 엔탈피 변화량(ΔH)은 컴퓨터에 프로그램된 소프트웨어에 의거하여 계산되었다.

고체 ^7Li -NMR 분석을 위하여 모든 시료는 시료튜브(5 mm dia.)에 넣어서 장착하였으며, 튜브는 측정 전 에폭시 레진을 사용하여 밀봉하였다. 시료 제조의 모든 과정은 Ar이 채워진 드라이 박스 내에서 진행하였고, 이들 시료는 고체 ^7Li -NMR 분광기(DSX400, Bruker, Germany)의 와이드 라인 프로브에 장착하였다. Li이 삽입된 시료의 NMR 스펙트럼은 LiCl를 사용하여 기저상태를 측정된 후 얻어졌으며 실온(27°C)에서 측정하였다.

위의 방법에 의하여 만들어진 전지를 충전 방전기(Bitrode, USA)를 사용하여 전기 화학적인 충전 방전 특성을 알아보았다. 완전 충전되었을때의 X-선 회절 분석, DSC 분석, 고체 ^7Li -NMR 분석의 경향성을 알아보기 위하여 0.1 mA/cm²의 전류를 흘려주어서 충전시에 4.4 V까지 방전시에 2.9 V까지 충전 방전 조건으로 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

보고된 문헌에 따르면 탄소층간에 이온이 삽입되는 것은 초기에 1 stage 화합물을 형성하기 어렵다^{7,8,9}. 화학적 방법 또는 전기 화학적인 방법에 의하여 합성된 리튬 탄소 층간 화합물의 구조 및 stage 변이를 확인 하는데 있어서 가장 널리 이용되는 일반적인 방법 중의 하나가 X-선 회절법이다. 탄소 재료들은 형성 과정에서 압력이나 온도에 따라서 이들에 결정 구조가 다르게 형성된다. 일반적으로 낮은 온도에서는 무정형상을 가지고 있고, 온도를 가해주거나 압력을 가해주면 혹은 동시에 가해주면 결정상이 형성된다. 이들 결정도에 따라 회절 결정법에 의하여 (*hkl*) 반사가 측정된다. 합성된 리튬 탄소 층간 화합물의 가장 손쉬운 확인방법은 색깔에 의한 구별법이 있으나, 이러한 색

깔 구별법으로는 정량적으로 표현될 수 없으므로, stage의 정의에 의해서 만이 층간에 삽입된 삽입물질의 양적 관계를 나타낸다. 본 연구에 의하면 완전히 음극에 리튬이 충전된 상태의 인조흑연 층간화합물의 경우, 1 stage가 주요한 회절선으로 강하게 나타났다. 이러한 사실로 보아 거의 1 stage에 가까운 화합물을 형성하고 있으나 인조 흑연의 구조적인 결함 때문에 완전한 1 stage 형성의 미약성을 보이고 있다. 인조 흑연은 천연흑연과 비교하여 결정구조가 덜 발달되어 있으며, 결정격자사이에도 많은 결함(defects)을 형성하고 있다. 따라서 천연흑연보다는 인조흑연에 의하여 형성된 stage가 완전한 결정을 형성하지 못한다. 이들 결과는 Fig. 1에 나타내었다.

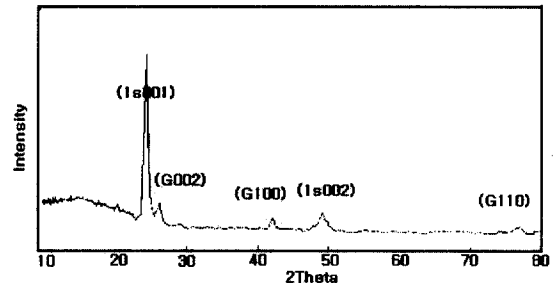


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of Li intercalated synthetic graphite(stage 1 compound).

흑연 층간에서의 리튬의 층방전 작용에 의하여 전자가 발생하고 이들 과정은 고밀도의 에너지를 발생시킨다고 보고된 바 있다^{10,11,12,13}. 그러나 전지의 양극에 사용되는 리튬-흑연 층간 화합물은 전지의 미묘한 특성 때문에 그들의 화학적인 구성에 대하여 많은 연구를 필요로 한다. 제시된 바와 같이^{12,13} 양극의 화학적인 구성은 C_6Li_x 으로 예상되며, 전체 전지로 구성하였을 때 역시 C_6Li_x 은 중요한 역할을 하게 되며 층간 삽입된 리튬의 양에 따라 *x*값이 변화하게 된다. 2차 전지의 양극으로써의 기능은 1 stage의 화합물만을 요구하지 않는다. 층방전이 원활하게 이루어지려면 음극에 존재하는 리튬이 양극으로 이동할 수 있는 공간이 제공되어야 한다. 이들 공간은 탄소의 구조와 상호관련이 있으며, 또한 이러한 공간에 존재하던 리튬은 deintercalation이 잘 이루어져야 한다.

Table 1. Thermodynamic data of Li intercalated synthetic graphite based anode material from DSC.

Sample	Temperature range(°C)	Enthalpy(ΔH)(J/g)	Entropy(ΔS) $\times 10^{-3}$
Li intercalated synthetic graphite	200.3 ~ 332.0(266.5)	-4.456	-8.26
	364.4 ~ 415.8(390.1)	2.111	3.18
	925.5 ~ 1074(999.8)	1.110	0.872

※ () : Average temperature for the entropy calculation

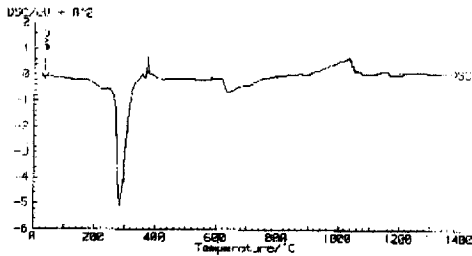


Fig. 2. Thermal analysis of Li intercalated synthetic graphite by DSC.

리튬 인조흑연 층간화합물의 열적 변이에 의한 거동을 알아보기 위하여 DSC를 사용하여 열역학적 분석을 한 결과는 Fig. 2에 나타냈으며, 이들 결과를 가지고 계산된 엔탈피의 변화량(ΔH)과 엔트로피의 변화량(ΔS)을 Table 1에 각각 나타내었다. 이들 두 결과로부터 리튬의 흑연 층간에서의 발산과 상관관계가 있음을 알 수 있다. 이러한 발열반응이 낮은 온도에서 일어난 후에 탄화에 의한 탄소 분자들의 1차 재배열이 일어나고, 비교적 높은 온도에서 재배열 분자들이 2차 반응에 의한 축중합 반응이 완성되어 흡열반응을 수반하는 것으로 여겨진다. 이들의 결과들은 인조 흑연 사이에 존재하던 리튬의 발산 현상으로 인한 열적 특성에 대한 정보를 제공하여 주고 있다. 따라서 낮은 stage가 형성된 리튬 인조흑연 층간화합물에 대하여 열적 변이가 일어나는 동안에 열적 안정성과 리튬의 발산 과정이라고 할 수 있다. 탄소층간에 삽입되어 있는 리튬은 열에 의하여 발산을 하게 된다. 따라서 이들의 결과는 탄소층간의 리튬이 어느 정도의 온도에서 안정성을 가지는지에 대한 정보를 제공하여 주고 있다. Oh등에 의하면^{14,15}, 화학적인 방법에 의하여 합성

된 리튬 천연흑연 층간화합물에 대한 열적 안정성에 대하여 논의된 바 있다. 이들 결과는 stage 제어에 따른 엔탈피와 엔트로피의 변화량을 설명하여 주고 있으며, 본 연구결과와 화합물의 열적 변이를 나타내는데 중요한 자료가 될 것으로 예상된다. 이들 결과는 리튬 이온전지의 고온에서의 이용 가능성과 이때 생성된 화합물의 분해에 의한 안정성에 대한 기초자료가 될 것으로 사료된다.

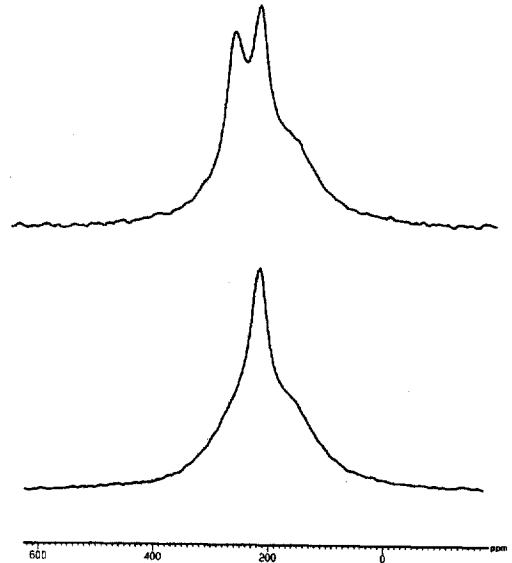


Fig. 3. Solid-state NMR analysis for raw materials ; petroleum cokes(above) and synthetic graphite(under).

열분해 코크스로부터 만들어진 인조 흑연질 음극 재료의 구조적 분석을 하는 적당한 방법이 고체 ⁷Li-NMR 이다. 흑연의 경우 이상적인 규칙성을 가지며, ABAB...의 적층 구조를 가지는 hexagonal 구조의

인조흑연은 리튬이 층간 삽입되었을 때 리튬과 탄소 사이에 화학 양론적인 구조는 C_6Li 구조를 가진다. 이 구조식은 탄소층 사이에 리튬의 침투 경로와 고체 상태에 있어서 미세구조에 있어서 구조적 격자 결합에 의존한다. Fig. 3은 열처리 전의 석유계 코크스와 열처리하여 인조흑연이 형성된 후에 원료 탄소의 7Li -NMR 스펙트럼이다. 방향족성과 적층구조가 많이 발달된 인조흑연과 그렇지 않고 방향족성이 적고 가장자리에 기능을 많이 가지는 코크스와의 구별 가능한 구조를 보이고 있다. 이들의 Fig. 3과 비교하기 위하여 리튬이 삽입된 인조흑연 층간화합물에 대한 7Li -NMR 스펙트럼 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

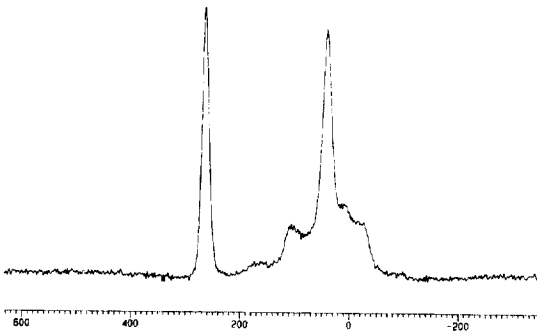


Fig. 4. Solid-state NMR analysis for Li intercalated synthetic graphite.

이 결과로부터 15.68과 44.32 ppm의 명백한 두 band를 관찰할 수 있고, 101.22와 265.25 ppm 사이에서 또 다른 하나의 흡수선을 발견할 수 있다. 10과 25 ppm 사이에 나타나는 몇몇의 화학적 이동은 탄소의 기저 평면에 위치한 가역적인 리튬이온의 거동으로 여겨진다. 이들 결과로부터, 리튬이 흑연층에 이상적으로 채워짐에 따라 높은 파장 쪽에서 이동이 나타남을 알 수 있다. 이러한 현상은 채워지지 않은 전자결질에 전하이동밀도의 증가때문으로 여겨진다. 또한 리튬이 탄소층 사이에 채워짐과 관련하여 채워진 리튬의 무질서한 전자 스핀 방향과 불균일한 자기차수로 인하여 흡수밴드가 좁아진 것으로 여겨진다. 최근에 7Li -NMR 연구에 의하면^{16,17}, 서로 다른 나이트 이동(Knight shift) 값에 따라 두 가지 형태로 Li가 위치해 있음이 보고된 바 있다. 이러한 현상은 Li 이온들 사이에 또는 Li 이온과 탄소 원자사이에 서로 다른 화학 결합을 하고 있음을 간접적으로 나타내고 있는 것이라 할 수 있다.

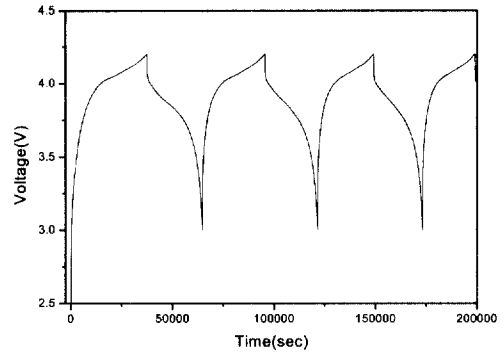


Fig. 5. Charge and discharge test of synthetic graphite as an anode material.

인조흑연을 사용하여 전극으로 제조하여 3회의 충전 방전 실험을 한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 본 충전방전 연구는 최대 충전상태에서 화합물의 구조적 열적 안정성을 파악하기 위한 일련의 중간과정으로 연구되었다. 인조 흑연질을 사용한 전기 화학적 용량이나 특성은 이미 연구되었으며¹⁸, 충전방전 곡선의 최정점을 중심으로 구조적, 열적특성 분석을 하였다. 일반적으로 충전방전 과정에서 3회가 진행되었을 경우 안정한 전지의 특성이 나타났으므로 3회 차의 충전방전 특성을 나타내었다. 2차 전지의 중요한 특성은 1회의 충전 방전 특성이 원활해야 전지의 최대 용량 값을 얻을 수 있다. 2회, 3회 그이상의 충전 방전에 대한 용량감소에 따른 전지의 효율이 떨어져서는 안 된다. 충전방전 cycle 이 원활하게 나타남을 알 수 있었으며, 음극의 정량성은 문헌을 참고로 하였다¹⁹. 이들 결과에 따르면 d002 값이 3.36 Å이고, L_c 값이 6.0 Å인 인조흑연의 경우, 약 180 Ah/kg으로 1 stage 이론용량의 약 48%에 해당하는 값을 얻었다. 석유계 코크스로부터 만들어진 인조흑연을 사용한 본 연구에서는 약 165에서 210 Ah/kg의 범위에 해당하는 용량값을 얻을 수 있었으나, 이들에 정량성은 토론하는데는 전극제조에 있어서 탄소입자의 크기, 결합체의 양 및 도포된 입자의 균일성 등을 의심하지 않을 수 없다. 이들의 조건들은 전지의 전극저항 및 임피던스 특성에 영향을 줄 것으로 예상되기 때문이다.

4. 결론

본 연구에서는 고온에서 만들어진 인조흑연을 음극 재료로 사용하여, 전기화학적으로 완전 충전된 상태에

서 형성된 리튬 인조흑연 층간 화합물의 구조와 열적 안정성에 대하여 XRD와 DSC 분석을 통하여 이들에 결과를 토론했으며, 이들 화합물에서의 리튬의 거동에 대하여 $^7\text{Li-NMR}$ 를 사용하여 비교하여 토론했었다. X-선 회절 결과로부터, 음극에 리튬이 충전된 상태의 인조흑연 층간화합물의 경우, 1 stage가 주요한 회절선으로 강하게 나타났음을 알 수 있었다. 열적 안정성과 관련하여, 엔탈피의 변화량(ΔH)과 엔트로피의 변화량(ΔS)으로부터 리튬의 흑연 층간에서의 발산과 상관관계가 있음을 알 수 있다. $^7\text{Li-NMR}$ 스펙트럼 결과로부터, 방향족성의 증가와 삽입된 리튬의 거동으로부터 흡수선의 이동과 흡수밴드의 변이가 수반됨을 나타내었다.

Reference

1. N. Takami, A. Satoh, T. Ohsaki, M. Kanda, *Electrochim. Acta.*, 42, 2537, 1997.
2. K. Tatsumi, T. Kawamura, S. Higuchi, T. Hosotubo, H. Nakajima, Y. Swada, Y. *J. Power Source*, 68, 236, 1997.
3. K. Tatsumi, J. Conard, M. Nakahara, S. Menu, P. Lauginie, Y. Swada, T. Ogumi, *Z. Chem. Commun.*, 687, 1997.
4. M. Morita, T. Ichimura, M. Ishikawa and Y. Matsuda, *J. Electrochem. Soc.*, 143, L26, 1996.
5. M. Jean, A. Tranchant and R. Messina, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 391, 1996.
6. D. Guerard, A. Herold, *A. Carbon*, 13, 337, 1975.
7. F. J. Salzano, S. Aronson, *J. Chem. Phys.*, 47, 2978, 1967.
8. R. Nishitani, Y. Uno, H. Suematsu, *Phys. Rev. B*, 27, 6572, 1983.
9. N. Daumas, A. Herold, *C. R. Acad. Sci. Paries*, 268, 1969.
10. E. Pele, C. Menachem, D. Bar-Tow and A. Melman, *J. Electrochem. Soc.*, 143, L4, 1996.
11. D. Guyomard and J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 937, 1992
13. B. Scorosati, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 2776, 1992
14. W. C. Oh, M. K. Kim, Y. H. Lee, *Ext. Abs., CARBON '97* ; American carbon society : p.472, 1997
15. W. C. Oh, B. S. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 21, 101, 2000
16. K. Tatsumi, J. Conard, M. Nakahara, S. Menu, P. Lauginie, Y. Swada, Z. Ogumi, *Z. Chem. Commun.*, 687, 1997.
17. M. Ishigawa, N. Sonobe, H. Chaman and E. Iwasaki, *in Proceeding of 35th Battery Symposium Japan, Nagoya, Japan, Nov. 1994*, 2B10, 1994.
18. T. Tran, L. Spellman, W. Goldberger, X. Song, K. Kinoshita, *J. Power Source*, 68, 106, 1997.
19. H. Azuma, H. Imoto, S. Yamada, K. Sekai, *J. Power Source*, 81-82, 1, 1999.