

Technical Review

Employment of Carbonaceous Materials for the Anode of Lithium Secondary Battery

Joong Kee Lee* and Byung Won Cho

Eco-Nano Research Center, Korea Institute of Science and Technology, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

*e-mail: leejk@kist.re.kr

(Received September 15, 2002; accepted September 25, 2002)

1. 서 론

리튬이차전지(Lithium Secondary Battery)는 21세기 정보화 및 환경친화적 사회를 뒷받침하는 핵심적인 에너지저장 및 동력원으로 사용되고 있어 소형이면서도 고효율, 장수명, 대용량 전지 개발을 목표로 연구가 진행되고 있다. 현재 리튬이차전지는 기존의 휴대용 전화기, notebook의 구동전원이외에도 새로운 CDMA, PDA의 전원으로 채용되기 때문에 소형이면서도 무게가 가벼운 리튬이차전지의 수요는 앞으로도 꾸준히 10% 이상의 시장이 확대되어질 것으로 예상되고 있다. 리튬이차전지는 지난 91년 일본의 Sony Energytech Inc.에서 가격이 싼 석유계 코크스를 이용하여 리튬이온이차전지(약칭 LIB)의 상업화에 성공한 이래, 전지 박막화 요구에 부응해서 폴리머 전해질을 이용한 리튬폴리머전지(약칭 LPB)도 동시에 개발되고 있다. 현재 리튬이차전지 음극소재 연구개발방향에 있어서 이미 상용화되어 있는 탄소계소재 이외에 합금, 금속산화물, 또는 질화물에 대한 연구가 이루어지고 있고 이들 소재는 리튬을 대량으로 흡장하는 장점을 있지만 거대한 초기 비가역용량(한 사이클에서의 충전용량과 방전용량의 차이), 큰 팽창수축, 평탄하지 않은 방전곡선, 낮은 전기전도성, 그리고 리튬확산계수가 낮은 점 등 원천적으로 많은 문제를 안고 있으므로 이것을 해결하지 않고는 탄소소재 자체를 바꾸는 일은 불가능하다고 사료된다. 상업화된 리튬계 2차전지는 사이클 성능과 안전성 때문에 탄소계물질을 전극으로 사용하고 있으며, 보다 고용량 및 장 수명을 지닌 전극 활물질을 얻기 위하여 다양한 형태의 탄소계 전극재료가 제안되고 있다. 현재 상용음극탄소재료로 coke, graphite, MPCF(Mesophas Pitch-based Carbon Fiber), MCMB(Meso-Carbon Micro-Beads)가 가장 범용으로 사용되고 있으며, 그 중에서 성능면에서 우수한 MCMB가 가장 널리 사용되고 있다. 따라서, 본 연구에서는 리튬이차전지 전극의 주요한 소재로 자리잡고 있는 탄소계 재료의 특성을 설명하고, 현재 개발되는 이차전지용 음극소재 개발방향에 대해서도 논하고자 한다.

2. 리튬이온 이차전지로서의 탄소전극

리튬이차전지이외에도 슈퍼커패시터, 연료전지 등 에너지저장용 전극은 모두가 탄소계 전극이 사용되고 있는데, 그 이유는 대부분의 금속산화물보다 높은 비용량(specific charge)과 negative redox potential을 지니고 있을 뿐만 아니라 리튬합금에 비해 구조적 안전성에서 나타나는 더 나은 사이클 성능(수명)을 나타내고 있기 때문이다. 리튬이차전지음극은 일반적으로 집전체인 얇은 구리판에 탄소계 재료의 분말을 organic polymer binder로 고착시키고 전지로서 조립된 후 초기의 충전에 의해서 양극 활물질(통상, 리튬이온을 함유하는 전이금속과외의 복합화합물)로부터 나온 리튬이온이 탄소입자내로 들어간다. 이와 같은 탄소자체의 전기화학적 환원반응(charge) 때문에 리튬이온은 전해질을 통과하여 리튬/탄소 intercalation 화합물을 형성한다. 이 반응은 가역반응이며, 각 전극에서의 전기화학적 반응식과 리튬이차 전지의 작동원리를 그림 1에 나타내었다.

한편, 전술한 바와 같이 초기 상업화한 리튬이차전지 음극의 활물질은 석유계 코크스를 사용하였고, 그 후 보다 고용량화 및 긴 수명을 추구하여 여러 종류의 탄소가 음극 활물질로

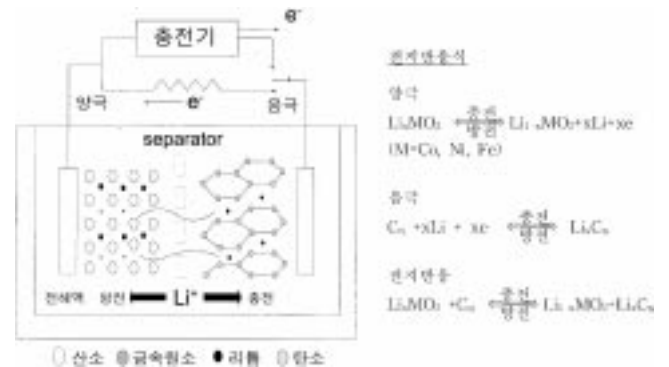


그림 1. 리튬 이차전지의 작동원리.

표 1. 리튬이차전지에서 사용되는 탄소계전극의 특징

종 류	흑 연	난흑연화성탄소	소프트탄소/코크스
중량에너지밀도(mAh/g)	372	500이상	300
사이클 수명	층간 틈이 좁고, 리튬의 흡장, 탈장 반복에 의해 구조가 변화되므로 사이클 수명은 난흑연화성탄소계에 비해 떨어진다	층간의 틈이 넓고 리튬이온의 출입에 의해 탄소구조의 변화가 거의 없기 때문에 약 2,000회 정도의 사이클 수명을 보인다	흑연과 비슷한 특성을 보인다
전압저하	전압이 방전 말기까지 떨어지기 때문에 기기설계가 쉽다	전압은 방전함에 따라 완만하게 저하하기 때문에 방전말기 전압이 높은 기기로는 용량을 낭비하게 된다	난흑연화성탄소에 가깝다
제조방법	천연흑연 혹은 메조페이스피치를 2800°C 이상에서 열처리		코크스를 1,000°C에서 열처리

서 제안되어 왔다. 흑연계는 용매로서 PC(propylene carbonate)를 단독으로 이용하면 전해액을 분해하여 사용이 곤란하였으나 같은 종류의 EC(ethylene carbonate)를 50부피%를 혼합하면 비가역용량이 대폭 감소하여 실용적인 음극재료로서의 사용이 가능하게 되었다. 이것은 탄소계재료의 전지소재이용에 있어서 매우 중요한 의미를 지니며, 전해질과 탄소재료특성에 대해서는 뒷장에서 자세히 설명하고자 한다. 현재 사용되는 탄소소재로서는 흑연계와 난흑연화성 탄소재료로 대별되며 열처리에 의해 형성되는 결정배열에 의해 그 종류가 결정되며, 또한, 전극셀의 충방전 특성에 의해서도 그 종류를 짐작할 수 있는데, 비결정성 탄소전극은 방전시 0.12V vs. Li/Li⁺ 이상에서 다소 긴 plateau를 갖고 있다. 최근에 리튬이차전지에 사용되는 탄소 물질로서는 MCMB(Mesophase Carbonaceous Micro Bead), 흑연, 탄소섬유, 수지소성탄소, 코크스, 열분해 기상성장탄소, 메조페이스계 탄소섬유, graphite whisker, 천연 소재의 소성품 등이 있으나, 일반적으로 실용적인 측면으로 요구되는 탄소전극의 조건은 리튬의 충·방전 양이 큰 것, 리튬 충·방전 속도가 큰 것, 초기 충·방전 효율이 높은 것, 활물질의 충전성이 높은 것 등으로 소개되고 있다. 특히 요구되는 특성 중에서 전극의 고율특성은 음극/폴리머 전해질의 계면 임피던스에 관계되기 때문에 전지용량, 사이클 수명, 전류특성을 좌우하는 중요한 요소이다. 표 1에서는 현재 대표적으로 사용되는 이차전지음극소재인 흑연계, 난흑연화성탄소 및 흑연화성탄소에 대한 특성을 요약 정리하였다.

2.1. 리튬 금속과 탄소음극 특성 비교

리튬금속 음극과 탄소음극간의 차이점을 요약하면 표 2와 같이 요약할 수 있다. 탄소를 음극 활물질로서 사용할 경우에는 에너지 밀도 및 출력밀도는 뒤떨어지지만 전지수명 및 안정성을 향상시킬 수 있고 가격 면에서도 유리하다. 실제 충·방전 반응에서는 탄소입자의 표면에 비양자성의 유기용매와 리튬이온과의 반응 생성물인 passivation 막이 형성된다. 따라서 전지로서 특히 열적거동 면에서 리튬금속, 리튬합금을 이용하는 리튬이차 전지와 다르다. 금속리튬은 단극전위가 가장 낮고(이온화 경향이 크다), 음극으로서 이용하면 전지전압을

최고로 높게 할 수 있다. 따라서 용량표시를 전력기준(Wh/kg, Wh/l)으로 보면 대단히 유리하다. 그러나, 이차전지에 있어서 실용상 장애가 나타나서 현재에 이르고 있는데, 리튬은 방전시 전해액 중에 용출되고 충전시 전해액으로 부터 리튬이 석출하여 dendrite 상(樹枝狀) 또는 미립자 상으로 된다. 또는 dendrite 상으로 탈락되거나, 용매와 반응하여 계면에서의 도전성을 잃고 소위 고립된(isolated) 리튬도 생성하여 전류효율이 저하된다.

충·방전을 반복하는 2차전지의 경우에는 500회의 충전·방전 사이클을 하면 리튬 금속 2차전지에 비하여 리튬이온 2차전지가 사이클 수명 면에서 유리하다. 예를 들면 다음과 같은 (2)식으로 나타낼 수 있는데

$$K_s = \frac{K_p}{1 + Z(1 - \beta)} \tag{2}$$

윗식에서 K_s는 사이클 후의 용량, K_p는 초기용량, β는 전류 효율(방전전기량/충전전기량)을 뜻한다.

500 사이클에 있어서 리튬금속은 β=0.97에서 초기용량 3,860 Ah/kg의 1/16에 해당하는 용량이 되는데 비해서 탄소계음극은 β=0.998 에서 초기용량 372 Ah/kg의 약 1/2 정도가 된다. 또한 리튬금속음극은 충전·방전을 반복하면 리튬금속 표면적이 증가되고 25사이클에서 140°C에서 열 폭주가 일어난다. 표

표 2. 흑연과 리튬금속 음극과의 전극특성비교

item	anode	흑연	리튬금속
이론용량(mAh/g)		372	3829
전기화학적준위 (V vs. Li/Li ⁺)		~0	0
예상 사이클 수명		>1,000	<400
Dendrite 형성		없음	있음
구조변화		적음	매우 큼
대기중 화학적 안정성		안정	불안정
폭발성		낮음	매우 큼
가격		저렴	고가

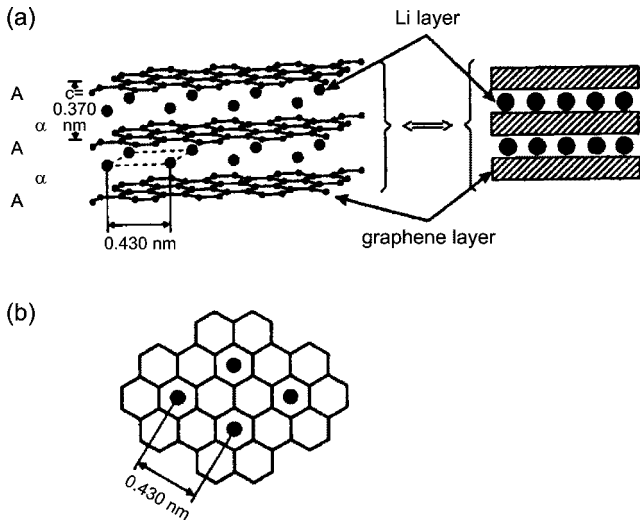


그림 2. 리튬이 흡장된 탄소.

면적 3.5~6.4 m²/g을 가지는 탄소(석유 코크스)음극은 열 폭주가 억제된다. 전술한 passivation막 두께가 두꺼울수록 탄소 표면부터 리튬유출이 작게된다.

2.2. 탄소내로의 리튬 intercalation

2.2.1 흑연

그림 2에서 보는 바와 같이 sp² 공유결합에 의해 구성된 탄소육각망면이 반데르발스(van der Waals) 결합에 의해 적층된 구조를 지닌 흑연은 리튬이온의 intercalation에 의해서 lithium intercalated carbon(LIC)를 생성시킨다. 상온, 상압조건하에서 6개의 탄소원자당 삽입할 수 있는 최대의 리튬원자량은 1개이다(LiC₆). 고온, 고압하에서는 탄소 2개당 하나의 리튬원자가 삽입 가능하다(LiC₂). LIC는 intercalation되는 양에 따라 여러 형태의 중간물이 존재할 수 있으며 이것을 stage로 구분한다. 일반적으로 graphite는 리튬이온의 intercalation에 의해서 stage 1~3가 존재하는데 대해서 cokes는 stage가 없이 연속적으로 변화한다. 이론적인 고찰로서 graphite intercalation 화합물의 상평형도의 연구, computer simulation에 의한 intercalation/deintercalation의 동력학적 연구, graphite중의 리튬 stage 1의 분자궤도 계산 등이 있다. 탄소 종류에 따라서 리튬 intercalation은 stage도 달라 색도 다르다. 표 3은 stage에 따른 색 변화 및 LIC의 층간거리(I_c)를 나타내었다.

표 3. LIC의 각 stage에서의 특성

	stage 1	stage 2	stage 3
I _c (Å)*	3.706	7.065	10.4
color	brass-yellow	blue or pink	dark blue

*I_c=d_s+C₀(n-1); n: stage number, C₀: plane layer distance of graphite, d_s: plane layer distance of LIC (lithium intercalated carbon)

2.2.2 비흑연계 탄소

비흑연계 탄소는 평판상의 육각형 구조가 비정질 영역과 혼재되어 무질서하게 c방향으로 적층되어 있는데, 이들의 morphology는 탄소 전구체의 종류나 제조온도에 따라 다른 형태를 지니고 있다. 전기화학적 리튬intercalation 관점에서 보면 비흑연계탄소는 가역적 리튬저장용량이 흑연보다 크고(x=1.2~5 in Li_xC₆), 충방전 곡선 plateau가 흑연과는 달리 리튬intercalation 증가에 따라 아주 완만하게 감소되는 특성을 보이고 있다.

리튬이차전지에서 비결정성 탄소가 음극소재로 사용되는 이유는 용매종류의 영향을 적게 받고, 제조온도가 비교적 낮으며, 흑연보다 큰 가역용량을 지니고 있기 때문이다. 특히 흑연의 이론용량을 초과하는 용량 때문에 많은 연구자들이 그 메카니즘에 대해서 연구하였으며 그림 3에서는 고용량 비결정성 탄소계의 리튬 intercalation메카니즘을 도식적으로 설명한 그림이다. 이와같이 비결정성 탄소는 리튬을 흡장하는 site가 결정성흑연과 달리 다양한 위치로 리튬이 결합되며 이것이 고용량 발현의 구체적인 증거가 된다. 한편 후술하겠지만 비흑연계 탄소는 전해질의 영향에 덜 민감한 것도 전극개발의 중요한 계기가 되고 있다.

2.2.3 탄소종류에 따른 전극특성

다음 그림들은 흑연계, 난흑연화성탄소, 저온소성 탄소계 3종류 서로 다른 탄소특성에 따라 나타나는 대표적인 충방전 특성곡선을 도시한 것이다. 그림 4-a는 흑연계 전극 특성을 보이는 것으로 뚜렷한 가역용량과 비가역용량 차이가 나타난다. 따라서, 흑연계전극은 전해액 용매에 따라 나타나는 비가역용량의 의존도가 매우 크다. 따라서, 흑연전극에 있어서는 최적의 용매 선택이 필요하다. 박편형태의 흑연전극은 Li intercalation/deintercalation하는 과정에 있어서 박편 단면에 집중되어 현저히 용량이 감소되고, 싸이클 수명이 단축되기도 한다. 그림 4-b는 난흑연화성 탄소계 전극 특성을 나타내고 있다. 대개 이 소재는 1000~1400°C에서 열처리한 열경화성 수지가 많

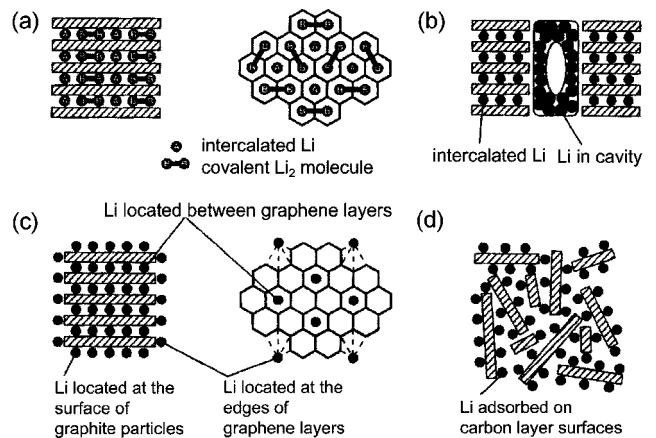


그림 3. 고용량 비결정성 탄소계의 리튬 intercalation메카니즘.

이 사용된다. 이러한 난흑연화성 탄소는 나노크기의 미세세공이 탄소내 많이 존재하기 때문에 Li금속전극전위에 근접하는 전위 평탄부가 존재하고 흑연의 이론용량 한계치인 372 mAh/g을 초과하는 고용량이 발현되기도 한다. 이 시료는 초기충전 효율이 낮은게 특징이다. 그림 4-c는 저온소성 탄소계 전극 특

성을 나타내고 있다. 일반적으로 탄소전구체를 550~1000°C에서 열처리한 폴리머와 탄소의 중간성질을 지닌다. 이러한 소재는 수소, 산소, 질소 등 hetero-atoms가 다량 존재하여 충방전 곡선의 hysteresis가 매우 크고, 큰 비가역 용량을 지니고 있는 것이 특징이다.

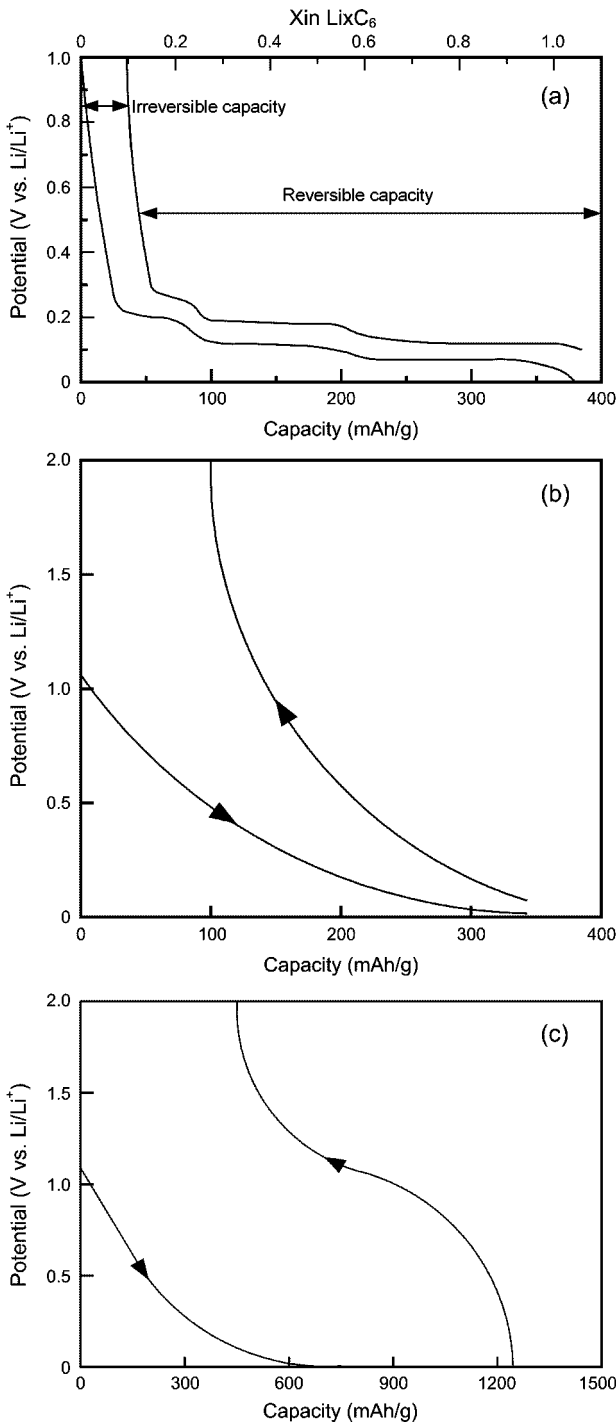


그림 4. 각종탄소의 충방전곡선. (a) 흑연, (b) 난흑연화성 탄소, (c) 저온소성탄소.

3. 전해액과 탄소음극과의 관계

탄소전극의 전형적인 특징은 맨 처음 intercalation(충전) 과정에서 소모되는 전하는 이론치인 372 mAh/g보다 대개는 초과된다. 이 초과 성능은 대개 비가역 반응인 전해액의 분해와 같은 부반응에 의해 기인되며 전극에 passivation막을 형성한다(그림 5 참조). 이 passivation 막은 전자는 통과하지 못하나 이온은 통과할 수 있는 특징을 가지고 있는데, 이것은 더 이상의 전해액 분해를 막아주면서도 이온전달을 가능하게 하므로 연속적인 전기화학적 반응이 가능하다. 그러나, 이와 같이 passivation막이 생성되기 위한 과정은 초기 몇 번 사이클 동안

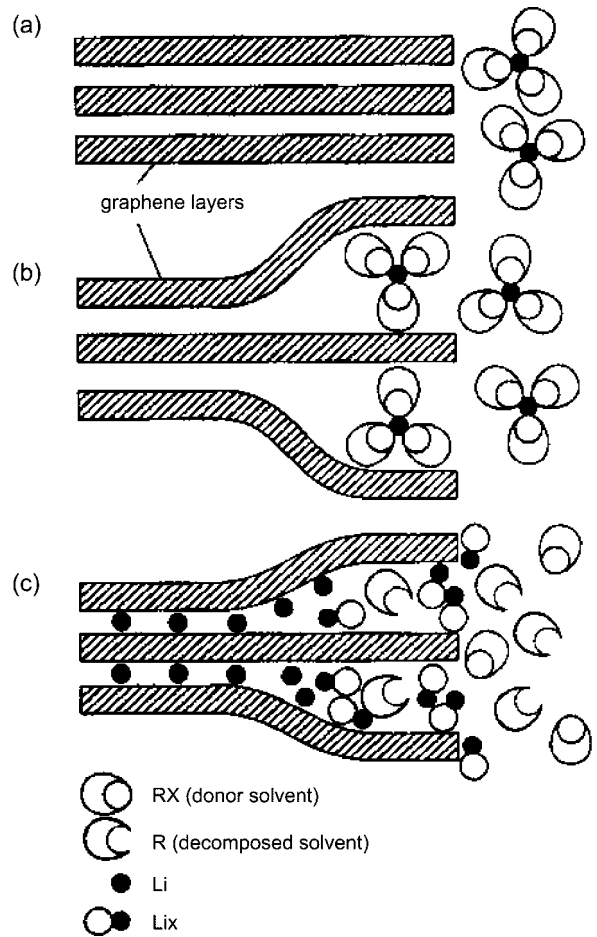


그림 5. 탄소표면 및 내부에 형성되는 passivation막의 형성 메카니즘.

Li_xC₆상의 보호막이 생성되기 이전에 이루어지기 때문에 용매의 co-intercalation은 매우 높고, LiC₆의 자기방전 때문에 탄소 전극에서 passivation film 성장되고 이로 인한 내부저항 증가 및 power density 감소로 이어진다. 이와 같은 부도체의 특성 때문에 리튬이차전지의 고출 전극제조에 있어서 한계에 다다르기도 한다.

탄소전극의 거동은 passivation막, 결과적으로는 선택된 전해액의 종류나 조성에 대단히 큰 영향을 받는다. 이 passivation막은 초기 충전시 1.2~0.8V(vs. Li⁺/Li)의 전위에 있어서 용매 환원에 의해 형성된다. FTIR 분석에 의하면 탄산리튬과 용매와 리튬과의 반응물, 예를들면 PC에서는 CH₃CH(OCO₂Li)-CH₂OCO₂Li, EC는 (CH₂OCO₂)₂Li, DEC에서는 CH₃CH₂O-CO₂Li와 CH₃CH₂OLi와 같이 전해질종류에 따라 다른 성분의 막성분이 형성되며, 이것을 SEI(Solid Electrolyte Interphase) 또는 passivation막으로 불리워진다. 이것은 리튬 표면에 이온 전도성의 고체 전해질 특성을 갖는 막으로서 충·방전의 반복으로 발생하는 dead 리튬을 극소화하고 더 이상의 리튬 산화를 막아 용량의 손실을 줄일 수 있다. 또한 리튬이온이 탄소입자 표면에 존재하는 passivation 막을 통하여 입자 내로 들어 가면 상대의 anion은 탄소입자상의 passivation막의 전해액 측에 잔류하게 된다. 따라서 리튬 2차전지에서 pulse 대전류를 빼낼 수 있는 전기 이중층 condenser적 거동현상에도 기여할 수 있다고 추정되어진다.

일반적으로 리튬전지에 사용하는 전해질의 전도도는 용매의 유전율과 점도에 의해 큰 영향을 받는다. 용매는 고유전율의 HPS(high permittivity solvents)와 저점도의 LVS(low viscosity solvents)로 크게 구분하여 생각할 수 있다. PC(propylene carbonate), EC(ethylene carbonate) 등과 같은 HPS는 큰 유전율(dielectric ratio)로 염(salt)을 잘 해리(dissociation)하여 이온 전도도가 높아지나 보통 점도가 크기 때문에 이온들의 이동도는 저하되는 특성을 가지고 있다. 이에 반해 DEC(diethyl carbonate), DMC(dimethyl carbonate) 등과 같은 LVS는 낮은 점도로 충전 입자나 이온들의 이동도가 증가하나 낮은 유전율로 해리 이온들이 적어 전도도는 떨어지는 특성을 가지고 있다. 이러한 점으로 높은 유전율과 낮은 점도를 가지는 용매가 전해질로서 가장 적합하나 모든 조건을 만족시켜 주는 용매는 거의 없기 때문에 보통 전지에 사용하는 전해질은 HPS와 LVS의 혼합한 용매를 사용하고 있다. 주로, HPS로 저결정성 탄소 전극에서는 PC, 흑연계 탄소전극에서는 EC가 주용매로 사용되며 LVS로 DEC가 많이 사용되고 있다(그림 6 및 표 4 참조).

한편, 안정된 피막을 인위적으로 형성시키려는 시도가 지속

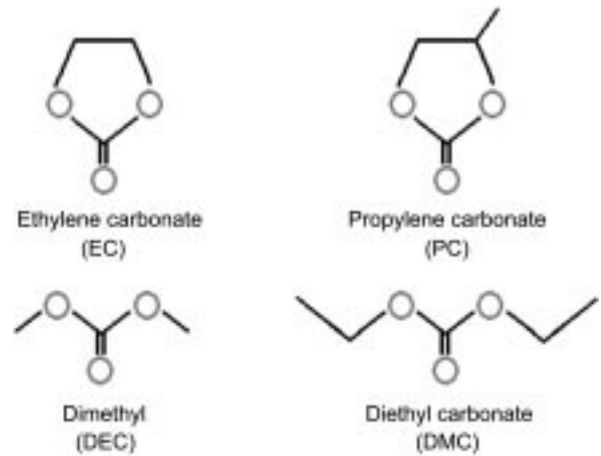


그림 6. 리튬이차전지에서 사용되는 여러종류의 유기용매.

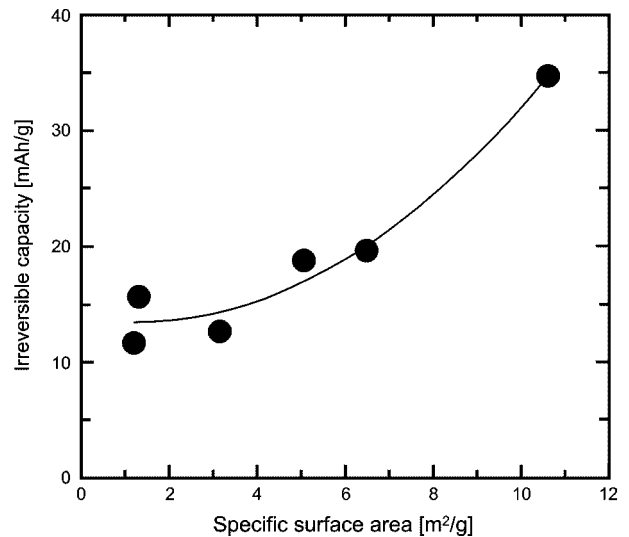


그림 7. 비가역용량과 탄소의 비표면적과의 관계.

되고 있다. 실례를 들면, 리튬 이온 전도성 고분자 물질을 코팅하는 방법, CO₂ 분위기에 노출시켜 LiCO₃ 피막을 형성시키는 법, HF를 첨가하여 LiF피막을 형성시키는 방법들이 보고되고 있다. 일반적으로 PC를 근거로 한 전해질과 낮은 비점의 cosolvent는 코크와 같은 비정질 탄소에 적합한 반면, EC계 전해질은 흑연과 같이 결정성 탄소에 포함되는 전지의 안전 조업을 위해 필요하다. 그림 7에서 보는 바와 같이 석유계 코크스 분말의 표면적(BET법)이 작을수록 비가역 용량이 적은 것으로 알려져 있다(즉 전류효율이 높아진다).

표 4. 여러 종류의 유기용매들의 물리적 특성

Solvent	M.W.	M.P. [°C]	B.P. [°C]	Viscosity [cP]	Relative dielectric constant (20°C)	Density [g/cm ³]
PC	102.3	-49.2	241.7	2.53	64.9	1.2
EC	88.1	36.2	248	1.9(40°C)	89.6(40°C)	1.32(40°C)
DMC	90.1	2~4	90.3	0.63	3.12	1.1
DEC	118.1	-43	126	0.75	2.84	0.97

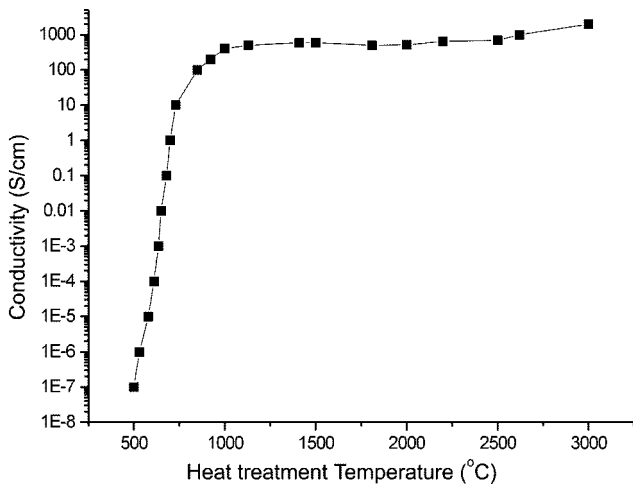


그림 8. 열처리온도와 전도도와의 관계.

4. 탄소재료의 물리화학적 특성이 미치는 효과

그림 8은 열처리 온도와 도전율과의 관계의 일례를 보여준다. 일반적으로 저온소성(800°C 이하)에는 탄소구조가 발달되기 어려워 전자 전도성이 나쁘게 되는 경향이 있기 때문에 음극으로서 과전압을 작게 하여 급속 충·방전성을 확보하는 과제가 있다. 전기용량은 한정된 전지통 내에 충전된 활물질의 양에 달려있기 때문에 활물질의 체적당 용량이 중요하다. 따라서 탄소재료의 충전밀도가 가능한 한 큰 것이 중요하다. 저온소성물질은 진밀도가 1.5~1.7 g/cm³로 흑연의 진밀도 2.22~2.24 g/cm³에 비해서 작아서 흑연 정도의 체적당 용량을 얻기 위해서는 485~555 mAh/g의 용량을 확보하는 것이 필요하다. 최근 유기폴리머 소성온도를 변화시켜 탄화하여 용량과 구조와의 관계를 정량적으로 구하려하고 있다. 저온소성은 잔존하는 수소가 많을수록 용량이 큰 것으로 확인되었다. 그러나 초기의 리튬 삽입시 비가역 용량도 크고 탄화물의 진밀도는 1.4~1.7 정도로 추정되어서 공업적 가치보다도 부정합탄소(disordered carbon)구조와의 관계에 관심을 끌고있다. 현재에는 X선 회절로부터 얻어지는 결정구조 부분 정보와 amorphous한 탄소망 혹은 수소-탄소 결합을 갖는 고차의 다핵 탄소화합물의 부분을 해석한 정보 등의 양쪽이 합해져서 저온소성 탄소재료에 관해서, 전체의 구조와 리튬충전메카니즘이 논의되지 못하고 있으며 급후 새로운 해석방법이 기대되고 있다.

흑연의 전극두께는 0.18~0.65 mm 사이에서 얇을수록 직선적으로 고용량이 얻어지며 이것은 옴(Ohmic)저항이 원인으로 보여진다. 특히 정전류하에서 두께와 상관없이 일정 전압범위에서 용량을 나타내는 충·방전 사이클은 낮은 저항의 박막이어야 한다. 그림 9는 탄소종류별로 체적당의 용량을 개략적으로 표시한 것이다. X선 회절 d₀₀₂ 정보에서 탄소육각망면의 층간에서 리튬이온이 삽입(intercalation)하여 층간거리가 넓어진다. 그림 9에 층간 거리와 도입 리튬 이온양(용량)과의 관계를 나타내었다. 리튬 이온이 탄소망 층간에 삽입한 후의 층간

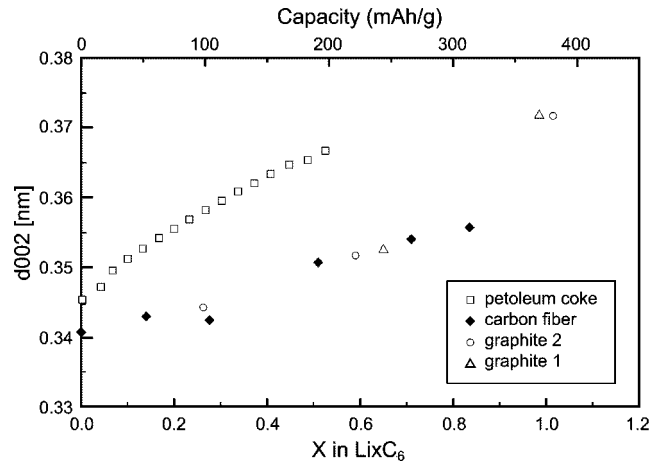


그림 9. 탄소층간거리와 삽입 리튬이온과의 관계.

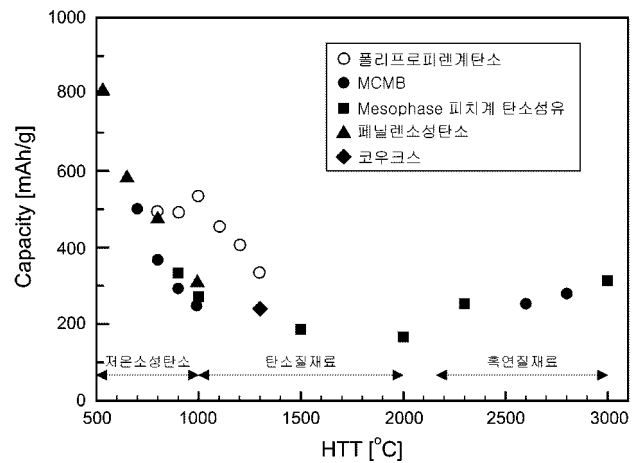


그림 10. 열처리온도와 가역용량과의 관계.

격과 같은 층간격을 처음에 갖는 탄소재료는 리튬이온의 intercalation(전지의 충전시), deintercalation(전지로서의 방전시)에 있어서 체적변화가 없는 것이 사이클 수명 측면에서 좋다. 한편, 열처리에 의해서 surface area, surface heterogeneity, crystallite size 및 lattice spacing을 변화시킬 수 있다. 여러 종류의 탄소 가운데 열처리시 나타나는 성질로서 흑연화성탄소, 난흑연화성탄소 두 가지 성질로 대별된다. 흑연화성탄소는 약 3000°C 온도에서도 잘 흑연화가 되는 탄소인데 anisotropic한 성질과 낮은 표면적 및 공극율을 가지고 있는 특징이 있다. 몇 개의 예외는 있지만 char, coke, soot와 같은 탄소물질이 이 범주에 든다. 난흑연화성탄소는 3000°C 이상의 온도에서도 결정화 정도가 아주 발전되지 않거나 3차원 graphite lattice구조가 잘 형성되지 않는 탄소이며, isotropic bulk한 성질을 지니고 상당한 표면적 그리고 microporous network내에 상당한 pore volume을 가지고 있다. Glassy carbon, carbon black, char, carbon fiber 등이 이에 속한다. 그림 10에서 보는 바와 같이 lithium intercalation의 전기 화학적 용량은 열처리온도와 탄소

종류에 따라 강하게 영향을 받는다. 흑연화성탄소인 경우, 열처리 온도가 증가함에 따라서 electrochemical potential은 낮아져서 lithium electrode값(<0.25)에 접근한다. 탄소물질의 결정성 뿐만 아니라 texture와 같은 macroscopic한 구조 역시 lithium intercalation 및 사이클 수명에 영향을 준다. Imanish 등은 네 종류의 서로 다른 texture 구조를 가진 meso phase pitch-based carbon fiber들의 특성 및 충방전 특성을 조사한 결과 radial구조를 가진 탄소물질은 intercalation에서 유리하나 쉽게 구조가 파괴되며, 미세한 zigzag층을 가진 radial구조가 충방전 특성에서 우수한 특성을 보였다고 보고되고 있다. 또한 concentric구조를 가진 탄소섬유도 intercalation이 어려운 것이라는 예상과는 달리 충방전 특성 및 수명에서 우수한 결과를 보였는데, 이것은 결정크기가 리튬 확산에 영향을 주지 않을 만큼 크지 않다는 것을 의미한다.

탄소표면상의 기능성그룹들은 wettability, catalysis, electrical, chemical 반응성에 중요한 역할을 한다. 따라서 이들의 특성을 조사하는 것은 음극재료 합성시 나타나는 특성 중에 중요한 역할을 한다. 기능성그룹들은 주로 제조과정 중에 탄소내로 도입된다. 즉 원료, 반응로, 반응 후 chamber, 그리고 물로 quenching중에 발생한다. 인공적으로는 여러 종류의 산화제(O₂, N₂O, CO₂, H₂O)와 기상산화 반응 및 화학용액(KMnO₄, HNO₃, KClO₃)에 의해서 생성된다. 이와 같은 탄소 표면의 기능그룹은 리튬이온의 intercalation/deintercalation시 이온과 결합하여 trap역할을 하여 성능 저하의 원인이 될 수 있다.

5. 탄소전극의 문제점과 개발방향

현재 어느 정도 균일한 특성과 성능이 보장되어 상업용으로 사용되고 있는 전극용 탄소소재를 전극으로 제조하였을 때 원천적으로 해결하기 곤란한 SEI(Solid Electrolyte Interface) film 생성과 비탄소계 음극활물질에 비해 매우 낮은 용량의 개선이 당면한 기술적 관심사로 되어 있다. 흑연계의 탄소를 음극 활물질로 사용하는 경우에는 충방전에 따른 탄소 격자 상수의 변화가 심하며, 충방전에 따라 점진적으로 탄소 활물질이 전자 전도 통로에서 이탈하게 되고, 이로 인하여 전극 용량이 감소된다는 문제점이 있다. 또한, 종래의 탄소 음극은 탄소 활물질 표면에 형성되는 “SEI 피막”에 의하여 전도성이 저하된다는 문제점을 나타낸다. “SEI 피막”이란 충전시 탄소 활물질 표면에 리튬 금속과 유기용매가 반응하여 형성된 피막을 일컫는 것으로서, 이 피막은 이온 전도성을 가지므로 탄소구조 내부로 리튬이온만 들어가게 하고 유기용매의 통과는 차단하는 역할을 한다. 즉, SEI 피막이 형성되지 않으면 유기용매가 탄소구조 내부로 들어가서 분해반응을 일으키므로 탄소구조가 깨지게 되고, 이에 따라 전극 활물질이 이온 이동경로를 이탈하게 되므로 전지성능이 급격히 저하된다. 그러나, 이러한 탄소

계 SEI 피막은 전기 전도성이 없으므로 고율 충방전 시에 전기 전도도가 불량하여 전극의 전위 분포가 불균일하게 되어 전지의 방전용량이 작아지고, 국부적인 충방전에 의하여 전지의 수명이 저하되는 단점을 나타낸다.

이러한, 탄소계 음극재료가 지니고 있는 문제점을 다시 정리해보면 첫째, 대전류 방전이 곤란하고 둘째, 대전류에서 사이클특성이 불량한 점, 셋째, 탄소계 전극의 전해액과의 compatibility 등이 문제가 되어 왔었다. 따라서, 재료의 선택적 사용에 의해서 전극-전해질 계면에서 일어나는 부반응을 최소화하여야한다. 전극-전해질 계면현상은 전기화학시스템에서 매우 중요하다.

또한, 기존의 탄소재료를 대체하기 위한 재료개발도 활발하다. 질화물인 Li₃Co_xN은 가역용량이 600 mAh/g으로 크나 습도에 민감하여 대량생산에 문제점이 있다. Fujii가 개발한 비정질 주석복합산화물(ATCO)은 흑연의 2배의 용량이나 사이클 수명과 초기 비가역용량이 너무 커서 상업화로는 이어지지 못하였다. Buffer matrix개념을 이용하여 활성인 주석입자를 비활성인 SnFeC입계에 석출시킨 복합체는 용량이 너무 낮았다. Zinc-blende 구조를 갖는 InSb와 Cu₂Sb 등의 금속간 화합물은 사이클 초기 급격한 용량감소가 문제점으로 되어 있다. 따라서, 앞서 언급한 비탄소계 재료들은 불안전성으로 사용이 곤란한 만큼, 현재는 이미 현재 광범위하게 사용되고 있는 탄소계 전극재료가 지니는 고유의 단점을 보완하기 위하여 표면개질이나 구조제어에 의한 계면현상을 개선하여 전극의 성능향상으로 유도될 수 있도록 하는 연구개발이 선진국에서 이미 대세로 진행되고 있다. Mitsui Mining Co.에서는 천연흑연에 열분해 탄소막을 표면에 형성시켜 용매분자의 co-intercalation에 의한 흑연의 박리가 방지되고 high power에서도 전해질의 점도가 낮은 PC(propylene carbonate)의 사용이 가능하게 되었다. 한편, Petoca에서 개발된 “Melblon”이란 탄소섬유에 Boron 등을 doping 시켜 3C의 과중부하에서도 320 mAh/g을 초과하는 용량을 보였다.

또한, 높은 가역성 및 긴 사이클 특성을 지니는 탄소계 음극활물질의 낮은 용량을 향상시키기 위해서 다양한 종류의 전극활물질이 제시되고 있다. 그 중에서, 실리콘(Si)은 차세대 주요한 음극 활물질로 알려져 있다. 고온에서 실리콘 원자 하나는 4.4개의 리튬이온을 흡장할 능력을 지니고 있고 이것을 환산하면 약 4,000 mAh/g의 엄청난 용량으로 된다. 그러나, 상온에서 실리콘의 가역성은 매우 낮아서 충방전 과정(charge-discharge process) 중에 리튬실리케이트(Li_{4.4}Si)의 팽창과 수축으로 인하여 실리콘입자의 구조가 파괴되어 수회 사이클도 진행이 못되어 초기용량이 사라지게 된다. 이를 해결하기 위한 방법으로 탄소-실리콘의 composite화 한 전극물질의 개발이 연구되었으나, 실리콘의 함량의 증가는 비활성인 SiC의 증가도 수반되어 용량의 증가에는 제한이 있었다. 이것은 host 탄소소재표면에 나노크기 Si의 분산도를 증대시키기 위해서는 기존의 일반적인 기술로는 한계가 있었기 때문이다.

6. 결 론

최근 들어 탄소 재료에 대한 인식이 각 산업 분야에서 급속하게 높아지고 있는데, 특히 구조 재료에 있어서 기본 재료에 새로운 기능을 부여시킨 기능 재료에 대한 관심이 고조되고 있다. 이는 차세대의 설계 개념이 단일 기능화로부터 다기능화, 고성능화로 변하고 있기 때문이다. 종래 구조 재료에 대한 기능재료화도 재료의 나노화, 경량화, 복합화, 고강도화, 저가격화, 무공해화, 재활용화 등의 요구에 부응하는 방식으로 연구 방향이 전개되고 있다. 최근의 탄소재료의 새로운 응용 분야 중의 하나는 리튬 2차 전지의 음극 소재로서의 활용이다. 리튬2차 전지는 공해 물질인 Cadmium, Mercury, Pb와 같은 공해 물질이 함유되지 않아 환경 친화성 전지이고, 경량, 높은 에너지 밀도, 3.6 V/cell의 높은 기전력, 그리고 장 수명을 가지고 있는 우수한 신형 전지이다. 이리튬 2차 전지에서 탄소 물질은 전기화학적 반응의 결과로 생성되는 리튬의 dendrite 성장을 원천적으로 제거하여 시스템의 안전성을 증가시켰으며, 더욱 우수한 성능의 탄소 재료의 개발이 요청되고 있다. 그러나 탄소물성은 합성시 결정해야 하는 각종 parameter 제어에 있어서 항상 어렵고 해결해야 할 많은 문제점을 수반한다. 따라서 상기의 문제점을 해결하기 위한 개발에 집중적인 투자가 이루어지면 고유의 기술을 보유하게 될 것으로 전망되나 결국 탄소재료의 범용성은 저 가격 재료에 입각한 양호한 성능, 즉 cost와 performance 사이의 균형에 달려 있다고 볼 수 있다. 앞으로 보다 우수한 공업적 가치가 있는 탄소재료의 출현이 기대된다.

참고문헌

- [1] Dahn, J. R.; Sleight, A. K.; Shi, H.; Way, B. M.; Weydanz, W. J.; Reimers, J. N.; Zhong, Q.; von Sacken, U. Carbons and graphites as substitutes for the lithium anode in lithium batteries: New materials, developments and perspectives. In: Pistoia, G, editor. Industrial chemistry library. vol 5, London: Elsevier 1994: 1-47.
- [2] Takeshita, H. The rise of Li-Ion batteries. Nikkei Electronics Asia 1996; Jan.: 53-56.
- [3] Komada, T.; Sakaebe, H. Present status and future prospect for national project on lithium batteries. *J Power Source* **1999**, 81-82, 144-149.
- [4] Wang, H.; Ikeda, T.; Fukuda, K.; Yoshio, M. Effect of milling on the electrochemical performance of natural graphite as an anode material for lithium ion battery. *J Power Source* **1999**, 83, 141-147.
- [5] Liu, Z.; Yu, A.; Lee, J. Y. Modification of synthetic graphite for secondary lithium-ion battery applications. *J Power Source* **1999**, 81-82, 187-191.
- [6] McMillan, R.; Slegel, H.; Su, Z. X.; Wang, W. Fluoroethylene carbonate electrolyte and its use in lithium ion batteries with graphite anodes. *J Power Source* **1999**, 81-82, 20-26.
- [7] Andersson, A. M.; Edstrom, K.; Thomas, J. O. Characterisation of the ambient and elevated temperature performance of a graphite electrode. *J Power Source* **1999**, 81-82, 8-12.
- [8] Yazami, R. Surface chemistry and lithium storage capability of the graphite-lithium electrode. *Electrochimica Acta* **1999**, 45, 87-97.
- [9] Xing, W.; Dahn, J. R. Study of irreversible capacities for Li insertion and hard and graphite carbons. *J. Electrochem Soc.* **1997**, 144(4), 1195-1201.
- [10] Ohzuku, T.; Iwakoshi, Y.; Sawai, K. Formation of lithium-graphite intercalation compounds in nonaqueous electrolytes and their application as a negative electrode for a lithium ion (shuttlecock) cell. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140(9), 2490-98.
- [11] Wang, Y-G.; Chang, Y-C.; Ishida, S.; Korai, Y.; Mochida, I. Stabilization and carbonization properties of mesocarbon microbeads (MCMB) prepared from a synthetic naphthalene isotropic pitch. *Carbon* **1999**, 37, 969-76.
- [12] Guerin, K.; Fevrier-Bouvier, A.; Flandrois, S.; Simon, B.; Biensan, P. On the irreversible capacities of disordered carbons in lithium-ion rechargeable batteries. *Electrochimica Acta* **2000**, 45, 1607-1615.
- [13] Buiel, E.; Dahn, J. R. Li-insertion in hard carbon anode materials for Li-ion batteries. *Electrochimica Acta* **1999**, 45, 121-30.
- [14] Appetecchi, G. B.; Croce, F.; Marassi, R.; Persi, L.; Romagnoli, P.; Scrosati, B. Lithium insertion into carbonaceous materials and transition metal oxides from high performance polymer electrolytes. *Electrochimica Acta* **1999**, 45, 23-30.
- [15] Sato, K.; Noguchi, M.; Demachi, A.; Oki, N.; Endo, M. A mechanism of lithium storage in disordered carbons. *Science* **1994**, 264, 556-58.
- [16] Holliday, A. K.; Hughes, G.; Walker, S. M. Comprehensive Inorganic Chemistry. In Trotman-Dickenson AF editor. Carbon. Oxford: Pergamon Press **1973**, 1173-1294.
- [17] Kinoshita, K. Carbon: Electrochemical and physicochemical properties. New York: John Wiley & Sons **1988**, 86-88.
- [18] Imanishi, N.; Kashiwagi, H.; Ichikawa, T.; Takeda, Y.; Yamamoto, O. Charge-discharge characteristics of mesophase-pitch-based carbon fibers for lithium cells. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140(2), 315-320.
- [19] Gong, J.; Wu, H.; Yang, Q. Structural and electrochemical properties of disordered carbon prepared by the pyrolysis of poly(p-phenylene) below 1000°C for the anode of a lithium-ion battery. *Carbon* **1999**, 37, 1409-16.
- [20] Buiel, E. R.; George, A. E.; Dahn, J. R. Model of micropore closure in hard carbon prepared from sucrose.

- Carbon* **1999**, *37*, 1399-1407.
- [21] Dahn, J. R.; Xing, W.; Gao, Y. The falling cards model for the structure of microporous carbons. *Carbon* **1997**, *35*, 825-30.
- [22] Zheng, T.; Xinf, W.; Dahn, D. R. Carbons prepared from coals for anodes of lithium-ion cell. *Carbon* **1996**, *34*, 1501-7.
- [23] Gibaud, A.; Xue, J. S.; Dahn, J. R. A small angle X-ray scattering study of carbons made from pyrolyzed sugar. *Carbon* **1996**, *34*, 499-503.
- [24] Liu, Y.; Xue, J. S.; Zheng, T.; Dahn, J. R. Mechanism of lithium insertion in hard carbons prepared by pyrolysis of epoxy resin. *Carbon* **1996**, *34*, 193-200.
- [25] Larcher, D.; Mudalige, C.; Gharghour, M.; Dahn, J. R. Electrochemical insertion of Li and irreversibility in disordered carbons prepared from oxygen and sulfur-containing pitches. *Electrochimica Acta* **1999**, *44*, 4069-72.
- [26] Sato, Y.; Kikuchi, Y.; Nakano, T.; Okuno, G. I. Kobayakawa, K.; Kawai, T.; Yokoyama, A. Characteristics of coke carbon modified with meso-phase-pitch as a negative electrode for lithium batteries. *J Power Source* **1999**, *81*-82, 182-6.
- [27] Pan, Q-m.; Deng, Z-h.; Zhang, X-z.; Wan, G-x. Electrochemical characteristics of lithium intercalation into natural gas coke serving as the negative electrode of a lithium battery. *J Power Source* **1999**, *79*, 25-9.
- [28] Zheng, T.; Dahn, J. R. Hysteresis observed in quasi open circuit voltage measurements of lithium insertion in hydrogen containing carbons. *J Power Source* **1997**, *68*, 201-3.
- [29] Zhou, P.; Papanek, P.; Bindra, C.; Lee, R.; Fischer, J. E. High capacity carbon anode materials: structure, hydrogen effect, and stability. *J Power Source* **1997**, 296-300.
- [30] Wilson, A. M.; Zank, G.; Eguchi, K.; Xing, W.; Ahn, J. R. Pyrolysed silicon-containing polymers as high capacity anodes for lithium-ion batteries. *J Power Source* **1997**, *68*, 195-200.
- [31] Xing, W.; Wilson, A. M.; Eguchi, K.; Zank, G.; Dahn, J. R. Pyrolyzed polysiloxanes for use as anode materials in lithium-ion batteries. *J Electrochem Soc.* **1997**, *144*(7), 2410-16.
- [32] Donnet, J. B.; Bansal, R. C. Carbon fibers. Marcel Dekker, Inc., New York: 1984, 12-37.
- [33] Uchida, T.; Morikawa, Y.; Ikutta, H.; Wakihara, M.; Suzuki, K. Chemical diffusion coefficient of lithium in carbon fiber. *J Electrochem. Soc.* **1996**, *143*(8), 2606-10.
- [34] Winter, M.; Besenhard, J. O.; Spahr, M. E.; Novak, P. Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Adv Mater* **1998**, *10*(10), 725-50.
- [35] Winter, M.; Bresenhard, J. O. Lithiated carbons. In: Bresenhard, J. O editor. Handbook of Battery Materials. New York: Wiley-VCH, 1999, 383-418.
- [36] Lee, J. K.; Ryu, D. H.; Ju, J. B.; Shul, Y. G.; Cho, B. W.; Park, D. Electrochemical characteristics of graphite coated with tin-oxide and copper by fluidised-bed chemical vapor deposition. *J. of Power Sources* **2002**, *107*, 90-97.
- [37] 吉田隆, “リチウム二次電池の技術革新と将来展望”, 2001NTS INC, ISBN4-900830-83-6, 2001.
- [38] 이중기, “리튬이차전지 탄소특성제어”, 최신 2차전지기술, EMDEC, 대전, 1999, 11.22-24.
- [39] Osaka, T.; Datta, M. (ed.) “Energy storage systems for electronics”, Gordon and Breach Science Publishers, The Netherlands, 2000.