

**Petroleum cokes의 열처리조건이 리튬-이온 이차전지의
전기화학적 특성에 미치는 영향**

김현중, 최용은*, 고영옥**, 이철태
단국대학교 공과대학 화학공학과,
*(주)로케트전기, **(주)테크라프

**The effect of electrochemical properties for the heat treated conditions of the
petroleum cokes as a negative active material of lithium secondary battery**

H. J. Kim, Y. E. Choi*, Y. O. Ko**, C. T. Lee
Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Dankook Univ.,
*Rocket Electric Co., LTD., **Teckraf Co., LTD.

Abstract

리튬이온 이차전지의 부극활물질로서 저온영역(500~1100℃)에서 열처리한 petroleum cokes를 이용하여 탄소전극을 제조하였으며, 제조된 전극을 다양한 액체유기 전해질과 함께 시험용전지를 구성하여 이들에 대한 전기화학적인 특성과 충·방전특성을 시험하였다. 또한 고온(2000℃ 이상)에서 제조한 MCMB6-28을 이용하여 제조된 탄소전극과 성능을 비교한 결과 저온(1100℃ 이하)에서 열처리한 petroleum cokes도 리튬이온 이차전지용 부극활물질로서의 가능성을 보였다.

1. 서 론

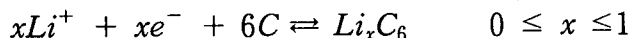
리튬이온 이차전지는 정극과 부극에서의 활동도 차이를 에너지원으로 이용하여 리튬이온의 intercalation과 deintercalation을 가능하게 하는 전지를 말하며 리튬이온 이차전지의 부극 활물질로서 최근에 각광을 받고 있는 것 중의 하나가 층상구조를 갖는 탄소이다[1, 2]. 탄소는 독성이 적고 자연계에 풍부한 양이 존재하며 인공적으로도 다양한 성질을 갖는 제품들이 생산되고 있다. 탄소전극에 사용되는 탄소재료에는 흑연계 탄소재료와 비결정성 탄소재

료로 구분할 수 있는데 흑연계 탄소전극은 층상구조로서 LiC_6 를 형성했을 때 372mAh/g의 높은 이론에너지 밀도를 갖는다. 또한 대표적인 비결정성 탄소 재료로서 petroleum cokes와 pitch cokes가 주로 이용되고 있으며 1000°C이하에서 저온소성한 탄화물계에서는 이론적인 방전용량 372mAh/g을 넘는 전극 재료들이 보고되고 있다[4, 5].

따라서 본 연구에서는 리튬이차전지의 부극인 리튬금속 대신 비금속 물질인 탄소재료로서 petroleum cokes를 이용하였으며 500~1100°C에서 열처리하여 재료의 특성을 조사하고 재료의 특성이 전기화학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 상용화되고있는 MCMB6-28(2800°C)을 동일한 조건으로 시험하여 이들과 비교하였다. 제조된 활물질의 충·방전 거동을 조사하기 위하여 시험전지로서 리튬금속을 부극으로 사용하여 반쪽전지로 구성하였으며 도전재로서 KJ-Black의 함량, 전해액의 종류에 따른 리튬이온의 삽입/탈삽입에 대한 거동을 규명하고자 하였다.

2. 이론적 고찰

금속리튬 이차전지의 안전성과 안정성의 문제를 해결하기위한 방안으로 부극재료로서 리튬금속대신 탄소를 이용하여 구성된 전지를 리튬이온전지 또는 Rocking chair battery라고하며 이의 부극반응은 다음식과 같다.



탄소부극의 특성으로서 ① 고용량, ② 높은 coulomb 효율(충방전에 소요되는 리튬의 손실이 적다.), ③ 리튬금속 전위 근방에서 방전전압이 평탄할 것, ④ 리튬의 intercalation/deintercalation의 가역성이 높을 것(충방전 cycle 수명이 길다.), ⑤ 과전압이 낮고, 에너지 효율이 높을 것, ⑥ 밀도가 높고 충전성이 우수할 것, ⑦ 안전성이 우수할 것, ⑧ 중부하 특성이 양호할 것 등의 많은 것이 요구되나 특히, 용량, 리튬손실, 반응의 가역성등은 전지의 에너지밀도, cycle 특성에 직결되는 특성이므로, 부극특성중에서도 가장 중요한 것들이다.

흑연계 탄소전극 반응은 탄소층간에 리튬의 intercalation에 의한 것으로 LiC_6 로 구성되는 흑연의 이론적인 방전용량은 372mAh/g으로 흑연화도의 정도에 따라 리튬의 site가 증감하고 방전용량도 증감한다. 비결정성 탄소재료에는 soft carbon(graphitizable)과 hard carbon(nongraphitizable)으로 구분할 수 있

으며 이들에대한 모델[3]을 Fig. 1에 나타냈다. 그림에서 볼 수 있듯이 이들은 대부분 무질서한 구조를 가지며 결정립의 크기가 매우 작은 편이다. 주위의 탄소층이 random하게 적층되어 기본적으로 평행한 탄소 결정립이 주위의 층사이에 random하게 전이되어있거나 회전되어 있으며 이러한 종류의 무질서를 turbostatic disorder라고 한다.

대표적인 soft carbon 재료인 petroleum cokes와 pitch cokes를 이용하여 열처리(2200°C 이하)하면 turbostatic disorder는 제거시킬수 있으나 hard carbon의 경우에는 어떤 온도에서도 제거하기 어려우며 흑연화가 되지않는 카본의 경우는 일반적으로 밀도가 낮고, 표면에 기공이 많으며 결정립의 크기가 작고 또한 방향이 random하며, 층간거리(interplanar spacing, d_{002})가 길다.

흑연계 탄소재료의 결정학적 구조는 기본적으로 벌집구조의 형태로 되어 있다. 이러한 탄소층이 ABABAB...형태의 2H 흑연(hexagonal)과 ABCABC...형태의 3R 흑연(rhombohedral)으로 구분할 수 있으며 일반적으로 흑연은 대부분이 2H 형태이지만 약간의 3R이 random한 형태로 적층된 것이 혼재되어 있다. 이러한 흑연의 적층구조를 Fig. 2에 나타내었다. 리튬이 층간삽입되었을때의 구조를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3은 6개의 탄소입자 사이에 리튬입자가 삽입(LiC₆)되어있는 평면그림을 나타냈다[6, 7, 8].

3. 실험 방법

본 실험에서 사용한 petroleum cokes는 국내 H정유에서 발생하는 부산물로서 85~92wt%의 fixed carbon을 함유하는 petroleum cokes를 사용하였다. 탄소재료의 열처리온도에 따른 재료및 전기화학적 거동을 조사하기 위하여 500°C~1100°C로 시간을 달리하여 열처리 하였다. 열처리 과정에서 연소에 의하여 발생하는 cokes의 산화를 방지하기 위하여 99.9% 아르곤 분위기에서 열처리 하였다. MCMB6-28을 120°C에서 24시간 이상 진공건조하여 도전재로서 KJ-Black과 KS-6를 사용하였고 결합재로서 colloid 상태의 J6-PTFE (polytetrafluoroethylene)를 사용하였다. 결합재의 비율을 5%로 고정하고 도전재의 비율을 0, 3, 5%로 변화시켜 전극내에서의 활물질에 대한 도전재의 역할을 시험하였다. 이들을 ethanol을 이용하여 혼합시킨후 ethanol을 증발시키고 고르게 반죽하여 paste로 만들고 rolling press를 이용하여 100~150 μ m의 두께로 rolling한 후 진공건조기에서 50°C로 건조하였다. 건조된 paste를 2cm²의 면적을 갖는 전극으로 재단한 후 아르곤 분위기하에서 150°C로 1시

간동안 숙성시켜 전극으로 사용하였다.

탄소전극의 반쪽전지 특성을 조사하기 위하여 anode로서 리튬금속을 사용하였으며 separator로는 Cellgard[®] 2500을 사용하였다. 집전체로는 탄소전극에는 Cu-mesh를 사용하였으며 리튬금속에는 Ni-mesh를 사용하였다.

제조된 탄소전극의 전기화학적 거동을 조사하기 위하여 사용된 전해질은 1M-LiClO₄ PC:DME(1:1 v/v), 0.8M-LiPF₆ EC:DEC(1:1 v/v), 1M-LiPF₆ EC:DEC(1:1 v/v)을 사용하였다.

시험용 cell은 SUS 304인 stainless steel과 테프론으로 제작되었으며 cell조립 후 외부 공기와 접촉을 막기 위하여 O-ring와 테프론 테이플을 이용하여 밀봉하였다. 또한 cell 조립시 수분과의 접촉을 피하기 위하여 모든 조립은 습도 1%이내인 dry box내에서 실시하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 X-선 회절 분석과 비표면적

Fig. 4는 petroleum cokes를 아르곤 분위기 하에서 500°C, 700°C, 900°C, 1000°C, 1100°C에서 각각 1시간동안 소성한 후의 분말에 대한 X-선 회절분석 그림이다. Fig. 4에서 보는 바와같이 소성온도 900°C까지는 온도가 높아짐에 따라 주 peak(d₀₀₂)의 성장변화가 없으나 900°C이상 1100°C까지는 소성온도가 높아짐에 따라 주 peak(d₀₀₂)가 급격히 성장하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 앞서의 열분석의 결과에서 1000°C이상에서의 반응이 계속되고 있는 것과 일치하는 것을 알 수 있었다.

소성온도에 따른 petroleum cokes 분말의 X-선 회절 분석에서 측정된 d₀₀₂값과 BET법으로 측정된 비표면적의 결과를 Fig. 5에 도식적으로 나타내었다. 구조가 잘 발달된 자연산 흑연의 층간거리는 3.35 Å이고 soft carbon의 경우 불활성기체 분위기하에서 온도를 점차 올렸을 때 500°C~900°C 사이에서는 수소/카본의 비가 영으로 접근해가며 이때의 물질은 점차 전도체로 변화한다는 Dahn[9]과 Mabuchi[10]의 결과와 일치하는 것을 d₀₀₂값으로 확인할 수 있었으나 900°C이상에서 흑연의 층이 점차로 평행해지며 2000°C이상에서는 turbostatic disorder는 없어지고 층간거리는 3.35 Å으로서 층간거리가 흑연과 거의 일치하는 것으로 보아 흑연화가 이루어 지는 것을 볼 수 있으며 본 연구에서는 1000°C에서 1100°C사이에서 층간거리가 흑연의 값과 유사한 3.395~3.331 Å으로 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 5의 그림을

통하여 이들의 경향성을 볼수 있으며, 특히 700°C에서 열처리된 petroleum cokes의 층간거리, d_{002} 값은 3.543 Å으로 층간거리가 가장 높은 것으로 나타났으며 비표면적 또한 $3.14\text{m}^2/\text{g}$ 으로 MCMB6-28의 $2.95\text{m}^2/\text{g}$ 보다 높았다. 따라서 700°C에서 열처리된 petroleum cokes가 Li의 intercalation반응이 비교적 수월히 진행될 것으로 기대되며 전기화학적 특성과 충·방전 실험을 통하여 비표면적과 층간거리와의 관련성을 확인할 수 있을 것으로 사료된다.

4.2 충방전 거동 특성

Fig. 6은 petroleum cokes를 이용하여 아르곤 분위기에서 700°C에서 1시간 동안 열처리하여 얻은 전극활물질을 이용하여 전해질을 1M $\text{LiClO}_4/\text{PC}+\text{DME}$ 와 0.8M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ 로 사용하여 제조한 시험전지를 전류밀도 $0.11\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 인가하여 얻어진 초기 충·방전 특성곡선이다. 그림에서 볼 수 있듯이 첫 번째 방전용량은 흑연재료의 LiC_6 를 구성하는 이론용량인 $372\text{mAh}/\text{g}$ 을 훨씬 높은 것으로 나타나고 있으며 저온(1100°C 이하)에서 열처리한 petroleum cokes에서 실험한 결과 대부분 이러한 현상을 갖는 것으로 확인되었다. 또한 흑연이나 MCMB6-28의 경우와 같은 평탄전위영역이 명확히 구분되지않고 전지전압이 선형적으로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 1000°C미만에서 열처리된 petroleum cokes의 결정화가 흑연과 같은 층상으로 발달이 되지 못하여 발생하는 turbostatic disorder에 의한 완전한 층상구조의 삽입 거동과는 다르다는 것을 시사하는 것으로 사료된다.

또한 0.8M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ 를 전해질로 사용하였을 경우가 1M $\text{LiClO}_4/\text{PC}+\text{DME}$ 를 전해질로 사용하였을 경우 보다 초기 방전 용량이 다소 큰 것을 볼 수 있었으며 2회 충·방전 거동은 충전용량과 방전용량의 가역성이 보다 우수한 것을 볼 수 있었다. 따라서 700°C에서 소성한 petroleum cokes를 탄소전극 활물질로 사용하였을 경우에도 0.8M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ 의 경우가 1M $\text{LiClO}_4/\text{PC}+\text{DME}$ 을 전해질로 사용하는 경우보다 우수한 것을 확인 하였다.

Fig. 7은 petroleum cokes의 열처리 온도에 따른 초기 방전용량을 사용된 전해질과 사용전류의 영향을 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와같이 초기 방전용량은 1M $\text{LiClO}_4/\text{PC}+\text{DME}$ 를 사용하여 $0.11\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도를 인가하였을 때 가장 높은 초기 방전용량을 나타내고 있으며 0.8M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ 를 사용하였을때는 $0.05\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 낮은 전류를 인가하였을 때 가장 높은 초기 방전용량을 나타내었다. 1000°C이하에서 열처리한 petroleum cokes는 대부분 이론용량 $372\text{mAh}/\text{g}$ 을 넘는 초기 방전용량을 나타내고 있으며 상대적으로 열처리온도 2800°C부근으로 되어있는 MCMB6-28은 이론용량

에 가까운 초기 방전용량을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 Li_xC_6 를 구성하였을 때 x 가 1보다 훨씬 큰 2~3으로 나타나는 Yazami[11]의 실험결과와 일치되는 현상이다. 또한 Fig. 4와 5에서 확인된 바와같이 이는 탄소재료의 층간거리 d_{002} 와 비표면적과 깊은 관련성이 있는 것을 증명하는 사실이다.

5. 결 론

1. Petroleum cokes를 500, 700, 900, 1000, 1100°C에서 열처리하여 얻은 탄소 전극물질중 700°C에서 열처리한 시료가 층간거리 d_{002} 값과 BET 표면적은 각각 3.543과 $3.17\text{m}^2/\text{g}$ 으로 가장 높았으며 1100°C에서 열처리한 탄소전극재료의 층간거리 d_{002} 값은 3.395로 흑연의 3.35값과 가장 유사하였다.
2. MCMB6-28을 이용하여 전극의 최적 구성비를 조사한 결과 KJ-Black을 도전재로 이용할 때 전극활물질 : 결합제 : 도전재의 구성비는 92 : 5 : 3에서 비교적 우수한 전기화학적 특성을 보였다.
3. Petroleum cokes를 이용하여 제조된 전지에서는 LiC_6 의 이론용량 372mAh/g 을 훨씬 넘는 초기 방전용량을 가졌으며 이때 Li_xC_6 에서 $x=2\sim 3$ 으로 나타났다.
4. 높은 온도에서 열처리된 soft carbon의 경우는 낮은 전류밀도에서, 낮은 온도에서 열처리된 경우는 높은 전류밀도에서 우수한 충·방전 거동을 보였다.
5. MCMB6-28과 열처리된 petroleum cokes를 전지 system에 적용하여 전지성능을 시험한 결과 전극 활물질을 포함하여 적절한 구성비, 그리고 전해질의 조합형태와 인가전류등의 조건들이 함께 고려되어야 하며 MCMB6-28과 함께 1100°C 이하에서 열처리된 petroleum cokes도 리튬이온 이차전지용 탄소전극 활물질로서의 가능성을 보였다.

참고문헌

1. E. Takahara and K. Kanamura, *Electrochemica Acta.*, 38(9), 1169(1993).
2. K. M. Abraham, *Electrochemica Acta.*, 38(9), 1233(1993).
3. R. E. Franklia, *Proc. Roy. Soc. (London) A* 209, 196(1951).

4. Y. Maeda and S. Harada, *Synthetic Marals*, 31, 389(1989).
5. Tao Zheng, Yinghu Liu, E. W. Fuller, Shilla Tseng, U. von Sacken, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 142(8), 2581(1995).
6. K. M. Abraham, "Proceeding of the symposium on Rechargeable Lithium Batteries", S. Subbarao et al. ed., *Electrochem. Soc In.* 90-5, 1(1990).
7. G. Pistoia, "Lithium Batteries", Elsevier Science 3V, *Industrial chemistry Library*, vol. 1, p.1(1994).
8. M. Stanly Whittingham and Allan J. Jacobson, "Intercalation Chemistry" Academic Press, p19(1982).
9. J. R. Dahn, R. Fong, and M. J. Spoon, *Phy. Rev. B*62, 6424(1990).
10. A. Mabuchi, K. Tokumitsu, H. Fajimoto and T. Kasuh, 7th International Meeting on Lithium Batteries, Boston Massachusetts. May 15-20, p212(1994).
11. R. Yazami and M. Deschamps., "Rechargeable Lithium and Lithium-Ion Batteries", Sid Megahed, Barnett and Like Xie ed., *The Electrochemical Society., Inc.*, 94-28, 183(1994).

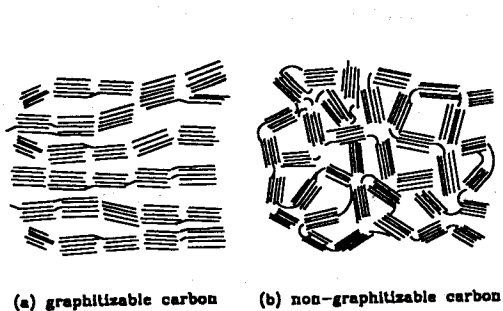


Fig. 1. Structure models of non-crystalline carbon materials proposed by Franklin.

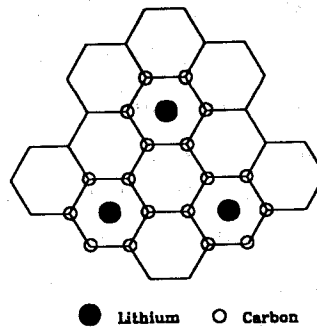


Fig. 3. The in-plane structure of LiC .

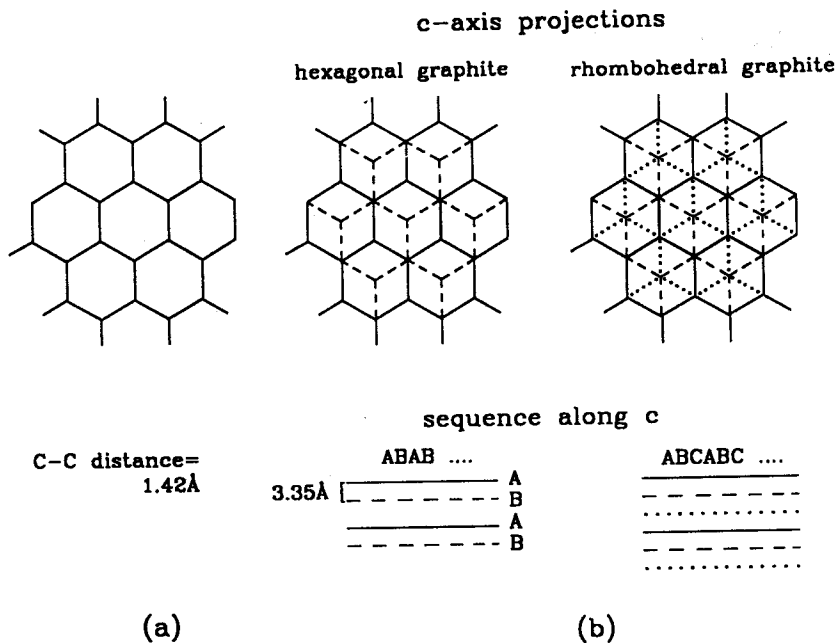


Fig. 2. (a) Fragment of a graphite layer ; (b) layer-layer registry in different graphite.

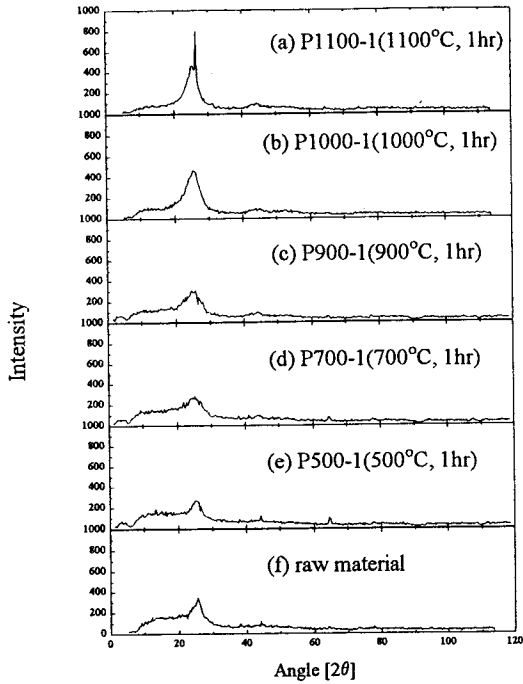


Fig. 4. X-ray diffraction pattern for the heat treated petroleum coke at various temperatures.

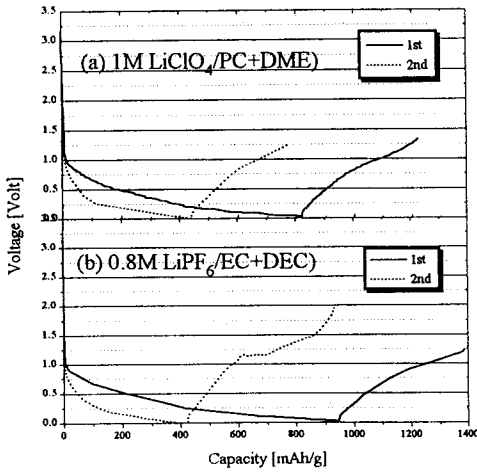


Fig. 6. Charge-discharge characteristics of petroleum cokes heat-treated at 700°C, 1hr. (Current density : 0.11mA/cm²)

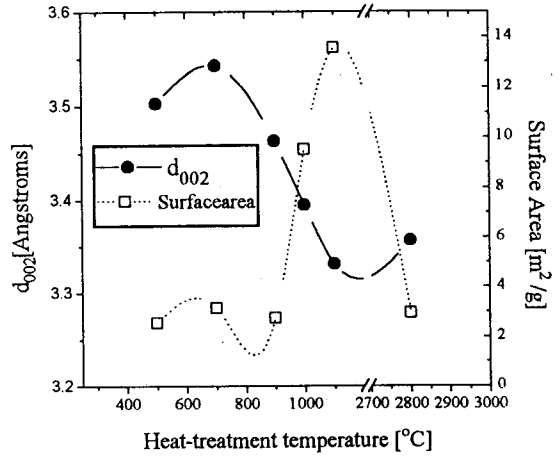
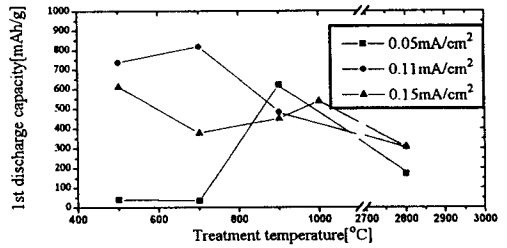
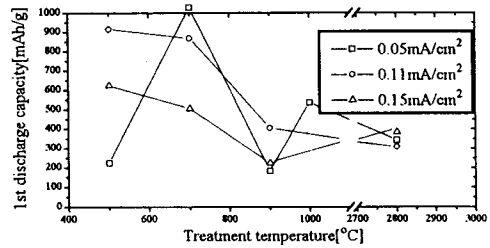


Fig. 5. Effect of d₀₀₂ and surface area for the various heat-treated temperatures with carbon.



(a) 1M LiClO₄/PC+DME



(b) 0.8M LiPF₆/EC+DEC

Fig. 7. 1st discharge capacity for the treatment temperatures of petroleum cokes as various operated conditions.

