

Needle cokes의 미세 구조와 음극 특성의 상관성

박철완, 오승모, 이상익*, 김영규*, 윤성호*

서울대학교 공과대학 공업화학과

*동부화학(주) 중앙연구소, 신소재 연구팀

A Relationship between Microstructure and Anode Properties of Needle Cokes in LIB.

Chul Wan Park and Seung M. Oh, Sang Ick Lee*, Young Gjyu Kim*, and Seong-Ho Yoon*

Department of Chemical Technology, College of Engineering
Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*New Materials Team, Dongbu Advanced Research Institute,
103-2 Moonji-dong, Daeduck Science Town, Taejon, Korea.

요약

UHP용으로 사용되는 3 종류의 고결정성 탄소재인 NC의 결정구조와 미세 구조를 규명하고 충방전 특성과의 상관관계를 파악하고자 하였다. 3종류의 NC중 D와 E는 잘 발달된 Flow texture를 가지고 있어 침상 domain과 침상의 공극을 가지는데 비해 F는 부분적으로 Mosaic texture를 가지고 있어 타원형의 공극을 가져 소성 온도가 높아짐에 따라 상대적인 적층성과 결정화도에 영향을 끼쳤다. 이러한 미세 구조를 통해 NC의 음극 특성을 조사해볼 때 NC의 충방전 용량은 소성 온도와 적층성에 비례하는 것으로 나타났으며 탄소의 표면이나 내부의 Heteroatom이 내포된 관능기의 영향은 거의 받지 않았다. 미분쇄한 NC의 경우 1.2 ~ 1.5 V사이의 탄소질 재료의 특성적인 방전 곡선이 나타났으며 전체 충방전 용량과 달리 Heteroatom이 내포된 관능기의 영향이 주된 것으로 생각되며 1000℃ 재열처리를 통해 관능기를 제거했을 때 사라지는 것이 확인되었다.

1. 서론

리튬 이차전지는 상품화되어 나온 전례는 있지만 음극으로 사용한 리튬금속의 수지상 성장에 따른 전지 안정성 문제로 인해 크게 관심을 끌지 못하다가 1990년에 일본의 SONY에서 음극으로 카본재료를 사용한 이른바 리튬 이온전지 (Lithium Ion Battery ; LIB)를 세계최초로 출시하면서 리튬 이차 전지는 새로운 세대의 휴대용 기기와 전기 자동차를 구동시킬 전원의 중심으로 떠오르게 되었다[1, 2].

현재 사용되는 탄소재료는 무정형 탄소에서부터 고결정성을 지닌 천연흑연까지 다양한 종류가 사용되고 있으며, 전지용으로서의 최적화·고용량화가 필수요건이다. 상용화된 LIB 음극 활물질용 탄소재는 결정학적인 관점에서는 무정형 및 고결정성 탄소재로 대별된다.

고결정성 탄소재는 Natural graphites, Kish graphites, Pyrolytic carbon 및 MPCF의 고온 소성체, Pyro-carbon을 2차 가공한 HOPG 및 MCMB와 Mesophase pitch의 고온 소성체, Petroleum 과 Coal tar pitch derived cokes (Needle coke 포함) 등의 고온 소성체를 의미한다. 고결정성 탄소재는 일반적으로 WAXD에 의한 결정 상수가 탄소 층면의 면간극이 $d_{002} \leq 3.4 \text{ \AA}$, $L_c(002) \geq 50 \text{ \AA}$ 인 물질을 말하며, 충방전 용량이 0.0 ~ 0.25 V vs. Li/Li⁺에서 모든 용량이 나오며 큰 충방전용량을 보이는 특성이 있다. 또한 함수율이 낮고 불순물의 함량이 적어 실제 공정으로의 적용이 쉬운 것으로 알려져 있다. 그러나 장래 상업화에 따른 가격 경쟁이 민감한 변수로 작용할 경우에는 고온 열처리에 드는 비용이 큰 장애로 작용할 수 있다. 특히 0.8 V에서 Edge에서 일어나는 것으로 추정되는 분해 반응에 대해서는 많은 연구와 Know-how의 축적이 요구된다.

일반적으로 탄소 층면의 면간극 즉 d_{002} 가 3.7 Å 이상인 Hard carbon은 사이클 안정성이 떨어지고 비가역 리튬에 의한 낮은 초기 Coulombic efficiency등의 문제점이 있지만, 흑연의 이론값을 능가하는 높은 전기용량 [3], 낮은 전해질과의 부반응, 그리고 저온 처리에 따른 저가격으로 주목받고 있다.

인조 탄소재의 미세 구조를 제어하기 위해서 탄소의 미세 구조에 대한 정확한 해석과 미세 구조를 지배하는 인자의 정확한 파악이 우선되어야 한다. 인조 탄소재(흑연을 포함)의 일반적인 결정 구조는 WAXD로 많이 진행되어 왔으며, 이에 따른 탄소재의 결정 구조가 현재 제조 공업 및 고성능 탄소재의 평가에 널리 이용되고 있다 [4].

고성능 인조 탄소재의 미세 구조에 대한 연구는 주로 고성능 탄소섬유를 근간으로 하여 진행되어 왔으며, 미세구조는 탄소재의 제조 방법, 그에 따른 조직, 그리고 전구체의 종류에 주로 의존하는 것으로 알려져 있다 [5, 6, 7].

전기로용 고성능 인조 전극재 (Ultra high power graphite electrode)의 제조 시 충전 물질로 사용되는 니들 코크스 (Needle cokes: 이후 줄여서 NC로 표시함.)는 대표적인 고결정성 탄소재로서, 현재 일본 회사에 의해 角形 LIB의 음극 활물질로 일부 사용되고 있다. NC는 축방향의 Flow texture를 지니고 있어 Mosaic texture를 지닌 일반 고로용 코크스 (Regular cokes), MCMB 및 MPCF에 비해 뛰어난 고결정성을 나타낸다 (Fig. 1 참조) [8].

일반적으로 NC의 물성은 NC의 제조 시 형성되는 Flow texture의 형태, 기포, 균열의 분포와 형태 등의 거시 구조 및 결정 구조, 미세 기공, 미세 균열, domain의 크기 및 분포 등의 미시 구조 등에 의존하는 것으로 알려져 있다. 이러한 구조는 원료 및 제조 시의 열처리 조건에 의해 규정되는 것으로 알려져 있으나, 미세 구조와 NC의 물성과의 관련은 아직 명확히 규명되어져 있지 않다 [8].

본 실험에서는 3 종류의 상업용 석유계 NC를 사용하여, 이들의 결정 구조 및 미세 구조를 규명함과 동시에 이러한 구조적 특성이 전기화학적 거동과 충방전용량에 어떠한 영향을 주는지 규명하는 것을 목적으로 하였다. 또한 NC는 UHP용 전극봉의 제조 시에는 수 mm 단위로 사용되나 LIB용 음극 활물질로는 μm 단위의 미립자로 사용되므로, 미립화를 위한 장시간의 미분쇄과정을 거치게 된다. 그런데, 고결정성 탄소재는 미분쇄 시 산화는 물론 결정 구조가 파괴되는 현상을 보인다. 본 실험에서는 NC의 미립화 과정에서 미세 구조의 변화와 이러한 변화가 전기화학적 거동과 충방전용량에 주는 영향도 조사하였다.

2. 실험

2.1 시료

Japan Energy Co. (Japan)로부터 제공받은 3 종류의 석유계 NC를 1000 °C, 2000 °C, 2500 °C, 3000 °C의 각각 다른 온도로 소성하여 사용하였다.

Table 1에는 1000 °C 소성 처리한 Calcined NC의 기본 물성 및 UHP용 전극 제조용 충전재로의 등급을 나타냈다.

2.2 NC의 미립화 및 재열처리

각각의 온도로 소성한 NC는 Lab scaled attritor(1 liter volume) (고려 소재(주))를 사용하여, 4시간 분쇄하여 미립화하였다(SUS 304 steel ball 50 vol%, Water/Ethanol (50/50 (v/v%)) 200ml 첨가). 시료는 미립화 후 분급없이 그대로 사용하였다.

미립화한 NC를 다시 1000°C로 소성하여 재열처리에 의한 미세 구조의 변화 및 그 영향을 검토하였다.

2.3 NC의 분석

2.3.1 입도 및 비표면적의 측정

미립화 NC는 MALVERN사의 레이저 타입 입도 분석기를 사용하여 입경 및 입자 분포를 측정하였다 (분산매: Ethanol, 5분 Ultra-sonic 분산 후 측정). 입자의 비표면적은 N₂ BET법으로 측정하였다.

2.3.2 광각 X선 회절 측정 및 결정 상수의 계산

원시료, 미립화 시료 및 재열처리한 시료 NC의 결정상수 면간극 (Lc(002), Lc(004), Lc(112), La(110) 및 d₀₀₂) 등은 Mac-Science사(Japan)의 WAXD를 사용하여 측정하였다. 측정 방법 및 결정상수의 계산은 Gakushinho에 준하였다 [4].

2.3.3 NC의 조직 분석

통상의 방법으로 연마한 NC의 표면을 편광 현미경(Olympus II)를 사용하여 조직을 관찰하였다 [9].

2.3.4 NC의 미세 구조 및 입자 형태 관찰

NC의 조직과 미세 구조와의 관계 및 미립화 NC의 입자 형태를 관찰하기 위해 FE-SEM (Jeol JSM-6304F) 및 SEM(Jeol JSM-5300) 측정을 행하였다. 미립화 NC는 100Å으로 금을 Sputtering하여 관찰하였으나, NC의 미세 구조 관찰 시는 Sputtering에 의한 표면 변화를 피하기 위해 Coating 없이 관찰하였다 [9].

2.3.5 NC의 음극 충방전 특성 측정

NC의 전기화학적 특성을 조사하기 위해 정전류 충방전법을 이용했

다. 실험에 사용한 전극은 PTFE를 결합제로 5% 넣어 성형한 후 진공오븐에서 140°C로 12시간동안 건조시켜서 만들었다. 2000°C 이상에서 소성한 탄소재의 복합음극의 경우, 0.0 ~ 1.5 V vs. Li/Li⁺의 전압영역에서 충방전 공히 33mA/g의 전류밀도로 1 M LiClO₄/EC+DEC(1:1) 전해질 (Merck)을 사용해 실험하였으며 1000°C에서 소성한 탄소재는 0.0 ~ 2.5 V vs. Li/Li⁺에서 33mA/g의 전류밀도로 2000°C 이상에서 소성한 탄소재와 같은 전해질을 사용해 충방전 실험을 하였다.

3. 결과 및 토의

3.1 미분쇄한 NC의 입경, 입경 분포 및 비표면적

Table 2에 미분쇄한 NC의 입경, 입도 분포 형태 및 BET법으로 측정된 미립화 NC의 비표면적을 나타냈다. 전체적으로 같은 미분쇄에 의한 미립화 입자라도 소성 온도가 높아짐에 따라 입경이 커짐을 알 수 있었다. 입경의 크기는 NC-D > NC-E > NC-F로 나타났으며, NC-E와 NC-D가 유사한 입경을 나타냄에 비해 2500°C 이상 소성한 NC-F는 다른 NC에 비해 크기가 1/2 정도가 되는 것을 알 수 있다.

입도 분포의 경우, 2000°C 이하의 소성체는 평균 입경을 중심으로 대칭적인 분포를 나타내나, 2500°C 이상 소성한 NC는 평균 입정보다 작은 미립자 부분이 더 많은 비대칭적 분포를 나타냈다. BET법으로 측정된 비표면적은 10 - 30 m²/g의 값을 나타냈으며, 소성 온도가 증가할수록 작은 값을 나타냈다. 또한 NC 모두 평균 입경으로부터 계산한 이론 비표면적에 비해 BET법으로 측정된 비표면적은 약 30 - 90 배 정도 큰 값을 가짐을 알 수 있었다.

소성 온도가 높을수록 같은 미분쇄 처리에 의해 생성된 미립화 NC의 입경이 커지는 것은 흑연화도의 발달에 따른 NC의 윤활성 증가와 기계적 물성의 이방화에 기인한다고 추정되며, 상대적으로 흑연화도가 낮은 NC-F의 고온 소성체가 작은 입경을 나타내는 것도 같은 원인이라 생각된다. 또한 2500°C 이상 소성한 미립화 NC 입자의 입도 분포가 미립자 부분이 많은 비대칭적 분포를 보이는 것도 소성 온도에 따른 흑연화도의 증가와 기계적 물성의 이방화에 기인하는 것으로 생각된다.

BET법으로 측정된 실제 비표면적과 계산한 이론 비표면적이 큰 차이를 나타내는 것은 미립화한 NC가 작은 공극과 함께 크게 발달한 구조를 지

니고 있음을 의미한다고 추정된다.

3.2 NC의 소성 온도에 따른 결정 상수의 변화

Fig. 2에는 3종류의 NC의 미분쇄 전, 미분쇄 후, 재열처리 후의 Graphitic layer의 적층 상수를 나타내는 Lc(002)의 변화를 나타냈다.

Lc(002) 값은 전체적으로 소성 온도에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며 특히 2000°C 이상의 열처리에서는 급격히 증가하였다. 각각의 NC를 비교하면, NC-E > NC-D > NC-F로 Lc(002) 값을 나타냈다. 특히 NC-F의 경우는 2500°C까지는 NC-D와 유사한 증가 경향을 보였으나, 3000°C 소성체는 NC-D가 급격히 증가하는 것과 달리 미소하게 증가하였다. 이것은 축방향으로 잘 발달한 Flow texture를 지닌 NC-D, NC-E가 우선적으로 큰 적층 상수를 지님을 의미하며, Mosaic texture를 일부 내포한 NC-F의 경우는 비교적 작은 적층 상수 및 적층 상수의 증가값을 지님을 알 수 있었다 [9]. 또한 같은 조직을 가진 NC-D와 NC-E의 경우, NC-E가 비교적 큰 적층 상수 및 적층 상수의 증가값을 나타내는 이유는 NC-D가 상대적으로 많이 함유하고 있는 Sulfur 성분에 의해 소성 시 적층의 발달이 저해되었기 때문이라고 생각된다. NC-F의 3000°C 소성체가 낮은 적층 상수 및 적층 상수의 증가값을 나타내는 이유는 위에서 언급한 Mosaic texture 및 Sulfur 성분의 영향과 상대적으로 많이 함유하고 있는 회분내의 미량 금속 성분이 Puffing함으로써 적층성이 손상되었기 때문으로 생각된다 [8].

미분쇄한 NC는 전체적으로 Lc(002)의 값이 저하하는 것을 알 수 있었다. 각각의 NC에 있어서는 2500°C 이상 소성 처리한 NC-E 및 NC-D가 약 30% 정도 감소하는데 비해, 3000°C 소성 처리한 NC-F는 약 50% 감소하는 것을 알 수 있었다.

3.3 NC의 조직, 미세 구조 및 조직과 미세 구조와의 관계

3 종류의 NC는 축방향으로 발달한 Flow texture를 지니고 있다. Texture의 발달은 NC-D 및 NC-E가 발달한 Flow texture를 지니는 것에 비해 NC-F는 부분적으로 Middle grain sized 또는 Fine mosaic texture (주로 Coke에서는 Amorphous 영역으로 불림)를 부분적으로 나타내고 있다. Texture 단위의 크기는 소성 온도에 무관하게 일정하였다.

3 종류 NC를 SEM으로 관찰한 미세 구조는 Domain이 전형적인 Needle 형태로 나타났으며, Domain을 형성하는 Micro-domain의 크기는 NC의 종류에 무관하게 일정하였다. Domain과 Domain 사이에 존재하는 공극의 형

태는 NC-D 및 NC-E가 Needle 형태의 장방형을 나타내는 것과 달리, NC-F의 경우는 거의 타원에 가까운 공극의 형태를 나타냈다. 이러한 공극은 Table 1에 나타난 바와 같이 NC-F의 진밀도가 NC-D 및 NC-E의 밀도에 비해 낮은 원인이 되는 것으로 생각된다.

Graphitic layer의 적층에 의해 형성되는 Micro-domain (Basic structural unit: WAXD의 Lc(002)의 값에 해당함.)은 3 종류의 NC 모두 10 nm 이하의 값을 나타내며 소성 온도에 따른 변화는 보이지 않아 WAXD에 의해 계산된 적층 상수의 값과는 큰 차이를 나타냈다. Layer의 평면 Size (WAXD의 La(110)의 값에 해당함.)는 200 - 1000 nm의 분포를 나타내 WAXD에 의해 계산한 La(110)의 값과 일치하는 경향을 나타냈다.

또한 3000°C 소성 처리한 NC의 경우, Lamella 평면의 왜곡 각도는 120° 이었으며, 120° 이외의 각도는 나타나지 않았다. NC는 축방향의 면에서는 전혀 선단면이 나타나지 않는 $\pm 2\pi$ 의 Layer 배향을 하고 있음을 알 수 있었다 [10]. 이러한 배향은 미분쇄에 의해 부분적으로 박리되거나 파괴되어 측면에 선단면이 드러나는 현상을 보였다.

Fig. 3 및 Fig. 4에는 3000°C 소성한 NC-D의 조직 및 미세 구조를 관찰한 사진을 나타냈다.

3.4 NC의 소성 온도에 따른 충방전 특성의 변화

Table 3에 각각 NC의 소성 온도에 따른 1회 및 2회 충방전용량 및 Coulombic efficiency를 나타냈다. 1회 충전용량은 미분쇄에 의해 생성된 높은 비표면적(Micro-porous sections), 결정자의 Amorphous화 및 전해질 분해반응에 기인하여 흑연의 이론 충전값을 넘는 충전용량을 보였으며, 2회 충전부터는 전형적인 고결정성 탄소의 충방전 특성을 나타냈다. 충방전용량은 NC의 종류에 관계없이 소성 온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타냈다. 전체적으로 1회 및 2회 방전용량은 2500°C까지 소성한 NC의 경우는 NC-E \geq NC-D > NC-F 로 나타났으나, 3000°C 소성한 NC의 경우, NC-E와 NC-D는 2500°C와 비슷한 충방전용량을 나타냈으나 NC-F의 충방전용량이 크게 증가하는 현상을 나타냈다.

Coulombic efficiency은 1회 충방전에서는 45 - 55%이었으나, 2회 충방전에서는 85%이상의 효율을 나타냈다.

이상의 결과로부터, NC의 충방전용량은 소성 온도의 상승에 따른 적층의 성장 즉 결정화도에 비례하는 것을 알 수 있었다. 또한 이러한 적층의 성장은 축방향의 Flow texture가 잘 발달해있고 미세 구조적으로 깨끗한 침상

Domain이 발달한 NC-E 및 NC-D가 상대적으로 침상 Domain의 발달이 미진한 NC-F에 비해 우세함을 알 수 있었으며 총방전용량이 이와 비례하여 증가함을 알 수 있었다.

3000°C에서 소성한 NC의 경우, NC-E 및 NC-D의 방전용량이 2500°C 처리한 소성체에 비해 소량 증가 내지는 감소하는데 비해, NC-F의 경우는 크게 증가하여 3종류의 NC가 거의 동일한 방전용량을 보였다. 이것은 상대적으로 Mosaic texture를 많이 지닌 NC-F가 Mosaic texture 부분에 의해 많이 발달하는 타원형의 공극과 상대적으로 많이 함유하고 있는 Sulfur 및 회분에 의해 결정 성장이 저해되어 2500°C 소성체까지는 일반적인 고결정성 탄소의 총방전 특성을 다 나타내지 못했으나, 3000°C 소성체는 2500°C까지는 총방전에 기여하지 못하였던 Amorphous 영역의 Disordered layer가 총방전에 기여했음을 의미하는 것으로 추정되며, 보다 고온에서 열처리할 경우 더욱 방전용량이 증가하는 경향을 나타낼 것으로 생각된다.

3.5 NC의 미분쇄 및 재열처리가 총방전 특성에 미치는 영향

고결정성 탄소재는 장시간의 미분쇄에 의해 결정구조가 Hexagonal에서 Rhombohedral로, 더 나아가서는 비정형 구조로 바뀌는 성질을 지니고 있다. Honda 등은 이렇게 미분쇄에 의해 파괴 내지는 변형된 결정 구조는 다시 2000°C 이상 소성 처리함으로써 원래의 결정 구조로 회복된다고 보고하였다 [11]. 또한, Fujiura는 고결정성 탄소의 고온 소성체도 Ball mill을 사용하여 약 40시간 미분쇄할 경우 0.5wt%정도 산소 함량이 증가하는 것으로 보고하였으며 [12], 이러한 산소는 탄소의 표면 내지는 내부에 Hydroxy, Ketone, Ester 및 Ether 등의 관능기의 형태로 존재한다고 보고하였다. Kasuh는 이렇게 미분쇄 및 산화에 의해 도입된 산소 관능기의 경우는 일반적으로 1000°C 열처리에 의해 95% 이상 제거된다고 보고하였다 [13].

Table 4에는 본 실험에 사용한 3 종류의 3000°C 소성한 NC의 미분쇄 및 1000°C 재열처리에 의한 총방전 특성을 나타냈다.

전체적으로 미분쇄한 NC가 미분쇄 전 및 1000°C로 재열처리한 NC에 비해 방전용량 및 Coulombic efficiency가 높은 것을 알 수 있었다. 그러나 NC-F의 Coulombic efficiency는 미분쇄 전보다 높은 값을 나타냈다.

미분쇄한 NC가 미분쇄 전의 NC에 비해 방전용량이 큰 것은 크게 증가한 비표면적이 미분쇄에 의해 감소한 적층 상수에 의한 방전용량의 감소 요인보다 크게 작용했기 때문으로 생각된다. 1000°C로 재열처리한 NC의 방전용량 및 Coulombic efficiency가 감소한 것은 1000°C 재열처리에 의해 크게

감소한 적층 상수가 주된 요인으로 작용한 것으로 생각된다. Fujiura 등은 고 결정성 탄소를 온도 별로 소성한 결과 1000°C ~ 1200°C의 소성 영역에서 Lc(002) 등이 감소하는 경향이 있음을 보고하였다 [13].

이상의 결과를 종합하여 보면, 방전용량을 좌우하는 주요 인자는 비 표면적이 어느 값 이상일 때에 표면 또는 내부에 도입된 Heteroatom 또는 이를 내포한 관능기의 존재보다 조직 및 미세 구조에서 기인하는 결정성 즉 적층의 크기가 더욱 크게 작용함을 알 수 있었다. 재열처리에 의한 영향은 미립화 NC를 2000°C 이상의 온도에서 재열처리한 후 다시 검토할 필요가 있다고 생각된다.

3.6 미분쇄 및 재열처리가 충방전 곡선의 형태에 미치는 영향

Fig. 5에는 미분쇄 및 재열처리가 충방전 프로필에 미치는 영향을 나타냈다. 미분쇄하지 않은 NC는 방전 시 1.2 V 이상의 전위에서 발현되는 방전용량이 전혀 나타나지 않아 거의 수직으로 방전 곡선이 올라가는 경향을 보이는 반면, 미분쇄한 NC는 방전 시 1.2 V 와 1.5 V 사이에서 완만한 기울기의, 탄소질 재료에 흔히 나타나는 방전 곡선을 보여주며 20 ~ 25mAhg⁻¹의 전기용량이 발현된다. 1000°C에서 재열처리한 NC는 1.2 V 와 1.5 V 사이의 전기용량이 다시 사라지면서 거의 미분쇄하지 않은 NC의 경우로 환원된다. 0.25 V와 1.2 V사이에 발현되는 전기용량도 미분쇄한 NC가 더 크게 나타났으며 상대적으로 증가한 전기 용량을 보여준다. 이러한 방전 거동은 2회 방전결과를 보았을 때 미분쇄한 NC는 기울기가 보다 급격해지며 1.2 V와 1.5 V사이의 전기용량이 감소했고 다른 NC도 동일한 실험결과를 보였다. 이것은 다음과 같이 해석할 수 있다. 앞에서 언급한 바와 같이 탄소의 미세 구조 및 조직을 조사했을 때 미분쇄와 재열처리에 의한 변화는 Kasuh의 결과에서와 같이 Heteroatom이 탄소 내부 또는 표면에 도입되어 존재하게 되는 관능기의 변화가 가장 큰 것으로 보아 절대적인 NC의 방전용량에는 큰 영향을 주지 않으나 충방전 곡선의 모양 즉 어느 전위 영역에서 방전용량이 발현되는가에 큰 영향을 끼친다는 것을 알 수 있었다. 이러한 연유로 미분쇄에 의해 형성된 Heteroatom에서 기인한 관능기에 의한 1.2 V와 1.5 V사이의 완만한 방전곡선을 보이게 된 것이며 0.0 V와 1.5 V사이의 전압 영역에서 관능기의 환원 및 재산화에 따른 변화 및 감소에 의해 1.2 V와 1.5 V 사이의 2회 방전용량의 감소가 일어난다고 생각할 수 있다.

4. 결 론

3종류 NC의 조직과 미세 구조가 다른 상업용 NC의 조직, 미세 구조, 결정성 및 이들의 충방전 특성에 미치는 영향에 대하여 검토해 본 결과 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

- (1) NC-E와 NC-D는 축 방향의 잘 발달한 Flow texture를 지니고 있으며, 발달한 침상의 Domain 구조와 침상의 공극 구조를 지니고 있음을 알았다. 이에 비해 상대적으로 Mosaic 영역을 많이 내포하고 있는 NC-F는 타원형의 공극 구조를 지니고 있음을 알았다.
- (2) 흑연화도를 나타내는 적층 상수는 소성 온도의 증가에 따라 커지며, 특히 2000°C 이상의 소성 처리 시 급격히 증가함을 알 수 있었다. 그러나, NC-F는 Mosaic조직에 의해 적층 상수의 증가가 상대적으로 감소하는 것을 알 수 있었다. 또한, NC-F는 Sulfur와 다량의 회분에서 기인하는 Puffing 현상에 의해 3000°C 열처리 시 2500°C 소성체에 비해 적층 상수가 거의 증가하지 않음을 알았다.
- (3) 동일한 미분쇄에 의해 생성되는 입경은 NC의 소성 온도가 높을수록 커지며, 입도 분포도 비대칭적으로 되는 것을 알았다. 이러한 현상은 고온 소성에 의해 NC가 역화적으로 이방성의 물체로 전환되며 높은 유효성을 지니기 때문으로 생각된다. 특히, 이론적으로 계산한 비표면적에 비해 실제 비표면적이 30 배 이상 크게 나타나는 것은 NC가 많은 공극과 High structure를 지니고 있음을 의미한다.
- (4) NC의 결정 상수는 미분쇄에 의해 감소하며, 1000°C 재열처리에 의해 더욱 감소함을 알 수 있었다.
- (5) NC의 충방전용량은 소성 온도가 증가할수록, 흑연화도 즉 적층 상수의 크기가 증가할수록 커짐을 알 수 있었다. 그러나, Mosaic 영역을 많이 내포하고 있는 NC-F는 3000°C 소성 처리한 경우 Disordered layer의 효율적인 배열에 의해 방전 용량이 급격히 증가하는 것을 알 수 있었다.
- (6) NC의 방전용량은 비표면적에 클수록 증가하나, 비표면적이 어느 정도 이상에서는, 표면 또는 내부의 Heteroatom을 내포한 관능기의 영향보다 흑연화도 즉 적층 상수의 크기에 우선하여 증가함을 알 수 있었다.
- (7) NC의 전위에 따른 방전용량의 분포와 해석에 따르면 미분쇄한 NC는 1.2 ~ 1.5V 사이에 탄소의 표면 및 내부에 도입된 관능기에 의한 전기용량이 나타났으며 2회방전 시 이렇게 발현된 전기용량은 2번째 사이클에서 감소함을 알 수 있었다.

5. 참고문헌

1. J. R. Dahn *et al.*, "Lithium Batteries", G. Pistoria Ed., Elsevier, Amsterdam, 1994, p.1.
2. J. R. MacCallum, J. S. Mckechnie and C.A. Vincent, *Mater. Res. Bull*, **18**, 743 (1983).
3. K. Sato, M. Noguchi, A. Demachi, N. Oki and M. Endo, *Science*, **264**, 556 (1994)
4. Japan Society for Promotion of Science, *TANSO*, **36**, 25 (1963)
5. I. Mochida, S. H. Yoon, N. Takano, F. Fortin, Y. Korai and K. Yokogawa, *Carbon*, **34**, 941 (1996)
6. S. H. Yoon, Y. Korai, K. Yokogawa, S. Fukuyama, M. Yoshimura and I. Mochida, *Carbon*, **34**, 83 (1996)
7. A. Oberlin, " Chemistry and Physics of Carbon", P. A. Thrower Ed., Marcel Dekker, NY, 22, 1989, pp. 123 - 127
8. I. Mochida, K. Fujimoto, and T. Oyama, " Chemistry and Physics of Carbon", P. A. Thrower Ed., Marcel Dekker, NY, 24, 1994, p. 111.
9. S. H. Yoon, Y. Korai and I. Mochida, Abs. Bien. Conf. Carbon, ACS, San Diego, 1995, p. 262.
10. C. H. Peebles Jr., " Carbon Fibers ", CRC press, NW, 1995, p.32.
11. H. Honda, "特殊炭素材料の應用", 東京
12. R. Fujiura, Doctorial Thesis, Kyushu Univ., Fukuoka, Japan, 1995.
13. K. Kasuh, Doctorial Thesis, Univ. Newcastle-upon-Tyne, Newcastle, GB, 1993.

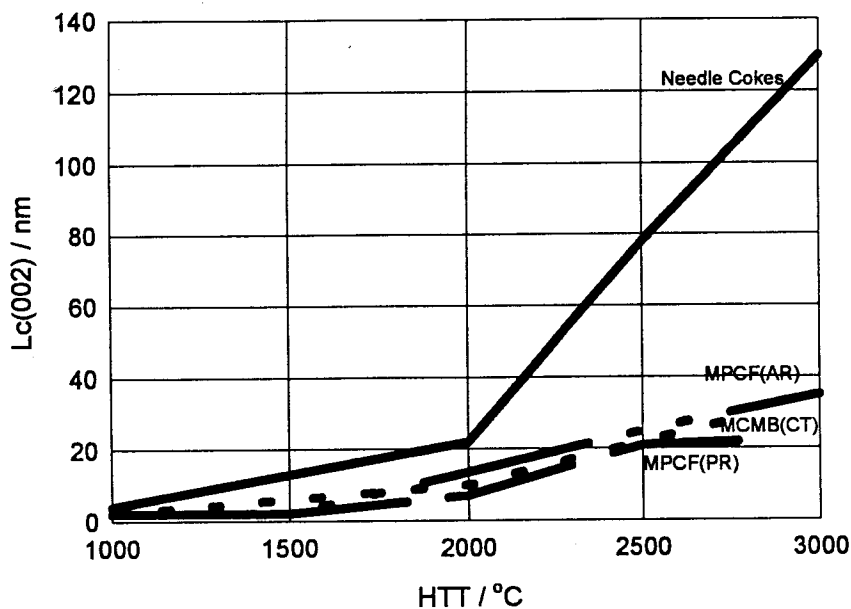


Fig. 1. $L_c(002)$ values of various graphitizable carbons

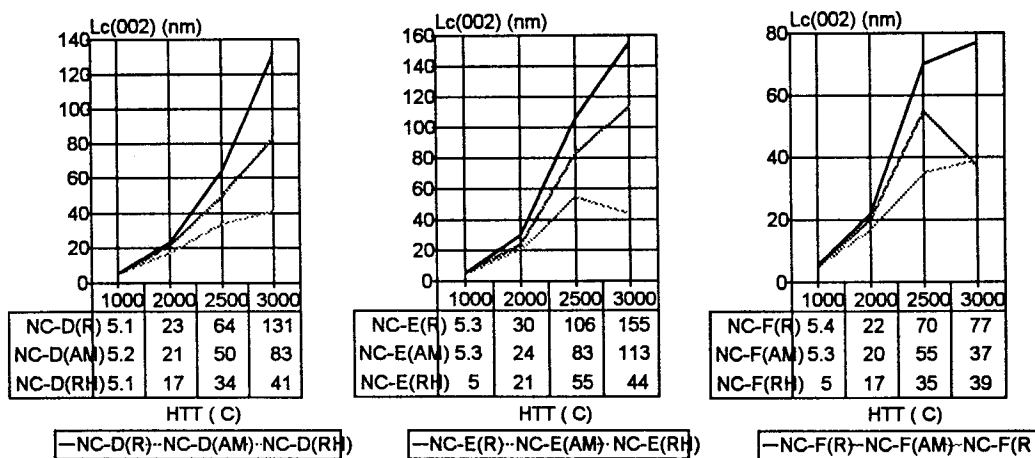


Fig. 2. $L_c(002)$ values of as-received, milled, and re-heat treated NC's.

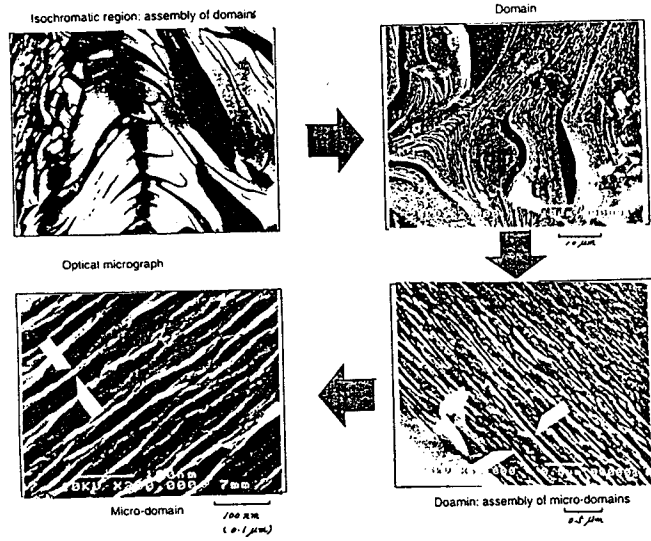


Fig. 3. Relations between texture and microstructures of NC.

Needle coke(calced at 3000°C)

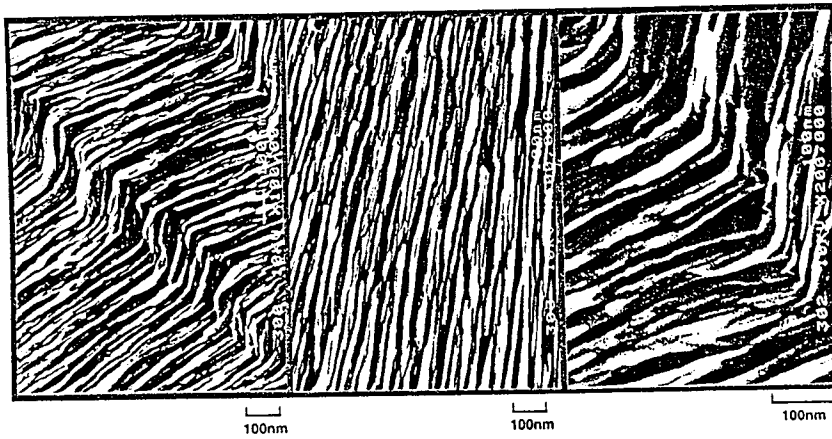


Fig. 4. FE-SEM photographs of NC

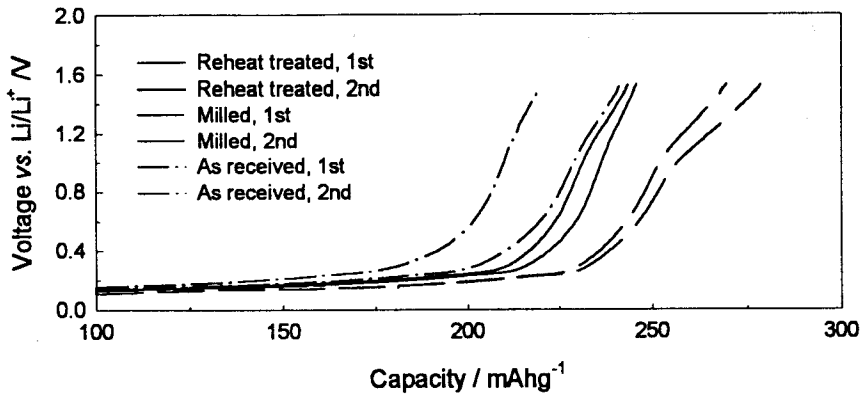


Fig. 5. Discharge profiles of as-received, milled and reheat treated NC-E heat treated at 3000°C.

Table 1. Physicochemical properties of NC's used in this experiment

	NC-D	NC-E	NC-F
Thermal Expansion Coefficient (10-6/°C: 1000°C)	0.67	0.80	N.A.
Density / gml ⁻³	2.139	2.144	2.059
Volatile matters / wt%	0.08	0.09	0.11
Vibrated density / gml ⁻³ (8-14 mesh)	0.943	0.897	0.901
Sulfur / wt%	0.30	N.A.	1.03
Nitrogen / wt%	0.22	N.A.	N.A.
Ash / wt%	0.05	N.A.	0.28
Grade for UHP electrode application	A grade	B grade	C grade

Table 2. Particle sizes and specific surface areas of milled NC's

	NC-E(AM)				NC-D(AM)				NC-F(AM)			
	1000°C	2000°C	2500°C	3000°C	1000°C	2000°C	2500°C	3000°C	1000°C	2000°C	2500°C	3000°C
Particle size (avg.) / µm	-	9.94	19.57	41.09	14.18	10.69	23.12	47.33	11.19	9.88	11.62	22.26
Uniformity	-	1.325	0.683	1.298	13.670	7.565	2.604	1.118	7.440	12.700	1.800	2.368
Polydispersing shape	-	G ¹¹	NG ¹²	NG	G	G	NG	NG	G	G	NG	NG
Specific area / m ² g ⁻¹ : BET	-	27.8		10.38		29.0		12.3		30.7		18.6
Specific area / m ² g ⁻¹ : Calcifland	-	0.8064	0.4260	0.2087	0.7708	0.7776	0.3614	0.1781	0.8095	0.8453	0.6943	0.3769

Table 3. Change of charge/discharge capacities of various Needle cokes heat treated above 2000℃

	NC-E(AM)			NC-D(AM)			NC-F(AM)		
	2000℃	2500℃	3000℃	2000℃	2500℃	3000℃	2000℃	2500℃	3000℃
Charge/Discharge capacity / mAhg ⁻¹ (1st cycle)	280/150	510/300	630/285	270/145	480/275	620/290	320/140	485/240	650/295
Coulombic efficiency / %	54	59	45	54	57	47	44	50	45
Charge/Discharge capacities / mAhg ⁻¹ (2nd cycle)	170/150	320/292	335/280	165/140	285/270	355/295	210/139	270/236	340/290
Coulombic efficiency / %	88	91	88	85	95	83	66	87	85

*Charge/Discharge range : 0.0-1.5V, Current density :33mA_g⁻¹

Table 4. Change of charge/discharge capacities of as-received, milled and reheat treated Needle cokes heat treated at 3000℃

	NC-E			NC-D			NC-F		
	As-received	Milled	Re-heat treated	As-received	Milled	Re-heat treated	As-received	Milled	Re-heat treated
Charge/Discharge capacity / mAhg ⁻¹ (1st cycle)	600/245	630/285	600/250	-	620/290	620/250	455/300	650/295	566/290
Coulombic efficiency / %	41	45	42	-	47	40	66	45	51
Charge/Discharge capacity / mAhg ⁻¹ (2nd cycle)	250/215	335/280	300/250	-	355/295	400/240	300/285	340/290	335/286
Coulombic efficiency / %	86	88	83	-	83	60	95	85	85

*Charge/Discharge(mAhg⁻¹) 0.0-1.5V (Voltage range): Current density: 33mA_g⁻¹

