

리튬 이차전지용 탄소전극의 충방전 특성

유덕영, 이흥기*, 박수길**, 이주성

한양대학교 공업화학과, *우석대학교 화학공학과, **충북대학교 공업화학과

ABSTRACT

리튬 2차전지용 음극재료로 석유 혹은 석탄 타르의 피치(pitch), 고분자등의 재료를 불활성분위기에서 탄화시킬 때, 분해에 의해 발생하는 휘발성 기체에 의해 생성되는 탄소가 부풀리개(bloating) 된다. 실험에 의하면, 황을 첨가하여 석탄 타르 피치를 공기분위기에서 반응하여 생성된 유기황화합물을 탄화시킬 경우 부풀림 현상이 제거되며 75%의 높은 수율로 탄소재료를 얻을 수 있다. 합성된 탄소의 용량은 700 °C에서 탄화된 탄소의 경우 첫회 충방전에 676mAh/g의 높은 가역 용량을 가진다. 또한 유기황화합물을 합성할 때의 황첨가 비율이 변하면 탄화 후의 탄소재료에서의 H/C 원자비율에 따른 가역 용량이 변하게 된다. 이것은 황첨가 의해 soft carbon 재료인 석탄 타르 피치가 유기황화합물이 되면서 hard carbon 특성으로 변화되고 이로 인해 저온에서 탄화된 탄소재료에서 수소에 의해 생성되는 미세공간 이외에 황첨가에 의해 형성되는 미세 공간이 추가되어 가역 용량이 증대한 것으로 생각할 수 있다.

서 론

휴대용 전자기기에 사용되고 있는 상온형 전지에 요구되는 특성은 전자기기의 무게와 부피를 줄일 수 있는 고 에너지 밀도, 제품의 신뢰도를 증대 시키는 안전성 그리고 수 백번 이상의 충방전 수명등이다. 이들 중에서 특히 2차 전지 재료를 개발하는 연구자들은 상용화된 2차 전지에 사용되는 재료보다 에너지 밀도가 큰 재료에 관심을 쏟았다. 이러한 결과로 최근 십 여년간 새로운 전지가 개발되어 에너지 밀도면에서 커다란 발전이 있었다.

리튬이온 2차전지는 anode로 탄소를 cathode로 LiCoO_2 을 사용하여 고에너지 밀도를 실현하였다(1). anode 재료로 사용되는 탄소재료는 주로 1000 °C이하에서 합성되는 무정형 탄소와 3000 °C부근에서 결정화되는 흑연으로 분류된다. 결정성인 흑연의 이론적인 용량은 LiC_6 인 조성일 때 372mAh/g이다. 이것은 금속리튬의 수지상성장(dendrite)으로 인한 위험성을 해결하였지만, 금속리튬의 용량이 3860mA/g인 것에 비하면 10%

정도에 지나지 않는다. 그러나 550-1200 °C 정도의 온도에서 탄화된 무정형 탄소의 경우 결정성 흑연의 이론용량을 능가하는 특성을 나타내기도 한다.

이러한 탄소재료의 특성은 탄소 층간거리(d_{002}), 탄소 적층두께(L_a), 탄소면의 너비(L_b), 비표면적, Raman 분광의 R 값(결정질구조에 의한 158cm^{-1} 에서의 피크에 대한 1360cm^{-1} 에서 나타나는 무정형구조의 피크의 비율), H/C 원자의 비율, 미세공간의 부피 및 분포, 밀도등이 있지만 이들 인자를 이용하여 리튬 이온 2차 전지용 탄소재료의 특성을 이론적으로 설명하지 못하고 있다.

본 실험에서는 석탄 타르 피치를 탄화할 때 발생하는 bloating 현상을 제거하고, 또한 수율을 증대하기 위한 방법을 도입하였다. Mesophase 피치를 상당한 압력하에서 탄화하더라도 320 °C 이상에서 휘발성분에 의한 bloating 현상은 제거되지 않는다. White와 Sheaffer은 탄소섬유의 탄화전 안정화를 위하여 피치를 산화하는 공정과 유사한 방법으로 실험하였다(2). 222 °C에서 100h 동안 산소 분위기하에서 피치를 산화한 후 탄화하여 bloating 현상을 감소시켰다. 이와 달리 본 실험에서는 피치의 탄화에 앞서서 황을 첨가하여 탄소의 구조변화를 변화시키고 이들 탄소재료에 대한 전기화학적 특성을 비교하였다.

실 험

실험에 사용된 POSCO 사의 석탄 타르 피치는 연성탄소의 재료로서 0.4%의 황을 함유하고 있고 softening point는 110 °C이다. 탄화에 앞서서, 이 석탄 타르 피치에 10wt%황(10S 계열)과 20wt%황(20S 계열)을 첨가시킨 후 잘 혼합하여 24 시간동안 공기 분위기에서 250 °C에서 반응시켜 유기황화합물을 합성하였다.

그 후 튜브로의 석영관 내부에 이 유기황화합물을 넣고 가열하여 탄화시켰다. 튜브로 내부의 carrier gas는 불활성인 질소이다. 유기황화합물 5g를 알루미늄 보트에 위치시킨 후, 질소가스를 공급하여 불활성분위기로 변화시켰다. 승온속도는 5 °C/min 이고, 특정 온도에 도달하면 1 시간동안 온도를 유지하였다. 탄화온도는 700 °C, 800 °C 그리고 1000 °C이다.

상온으로 냉각되는 동안에도 튜브로의 석영관 내부는 질소분위기로 유지하였다. 20S1000은 유기황화합물을 1000 °C에서 탄화시켜 제조한 탄소시료를 나타낸다.

탄소재료에서의 세가지 원소(탄소, 수소, 황)의 함유량 분석은 미국 Planer CE instruments 사의 EA1110 CHNS-OEA를 이용하였고, XRD 측정을 위해서는 일본 리카쿠사(Rikagu) CN8098D1 모델을 사용하였다.

전기화학 특성을 분석하기 위해 탄소재료를 이용하여 전극을 제조하였다. 각 탄소재료를 고속회전 분쇄기로 분쇄하여 325mesh를 통과시킨 분말을 전극활물질로 사용하였다. 전극활물질을 구리박판에 도포하기 위해 중량비로 탄소분말 90%, 전도제로 Vulcan XC-72R 5%, NMP(N-methyl pyrrolidinone)에 용해된 PVDF(polyvinylidene fluoride) 5%를 혼합하여 반죽을 만들었다. 이 반죽을 날을 이용하여 일정 두께로 구리박판위에 도포하여 70 °C의 항온건조기에서 건조한 후 10^{-4} torr에서 증발시켰다. 그리고 150 °C에서 45bar로 가압하여 밀착시켰다. 전극의 두께는 150 μ m 정도이고 도포된 탄소의 무게는 15mg/cm² 정도이다.

반쪽전지에서 작업전극은 제조된 전극을 사용하였고, 상대전극은 리튬금속을 참조전극은 Li/Li⁺를 사용하였다. 전해질은 1M LiPF₆가 ethylene carbonate와 diethylene carbonate(1:1)에 용해된 것을 사용하였다.

조립된 반쪽전지는 일본 Toyo System의 TYS-31TU03를 이용하여 30 °C(± 0.5)에서 정전류로 충방전하였다. 충방전 전위는 2.00V~10mV와 2.00V~0mV(vs. Li/Li⁺)사이에서 행하여 졌다. 모든 실험은 수분함량 1ppm 이하인 아르곤 분위기의 글로브 박스내에서 행하였다.

결 과 및 토 론

Fig.1은 10S 계열과 20S 계열 탄소재료의 XDR 측정결과로 결정성 탄소의 002와 100의 Bragg 피크이다. 10S 계열은 탄화시의 열처리 온도에 따라 결정성 탄소의 특성 피크인 002면의 특성피크가 약간의 증가를 보인다. 그러나 20S 계열은 002면의 특성 피크 변화가 거의 보이지 않는다. 002면의 특성 피크로 본다면 20S 계열은 hard carbon으로 여겨진다. 10S 계열과 20S 계열 모두 탄화온도의 변화에 비례하여 100면의 특성 피크는 상당히 변화한 것으로 볼 수 있다. 그 중에서도 20S 계열의 100 특성 피크의 변화는 큰 것을 볼 수 있다. 즉 처리온도의 변화에 비례하여 10S 계열의 탄소재료는 탄소 결정의 c축 방향과 a축 방향으로 결정 성장이 진행되지만, 20S 계열의 경우는 c축 방향으로의 결정성장은 매우 낮고 a축 방향으로의 성장은 큰 것으로 보인다.

이러한 결과는 Table 1의 EA 분석결과와도 같은 경향을 보인다. H/C 값이 작을 수록 탄화가 많이 진행된 것으로 판단할 수 있다. 특히 탄화시 H/C의 값의 변화에 영향을 많이 주는 인자는 탄소재료의 a축 방향의 크기 변화이다. Table 1에서 10S1000의 H/C 값 0.024이고 20S1000에서의 값은 0.016이다. 같은 탄화온도에서 10S 계열보다 20S 계열이 a축 방향으로 더 크게 성장한 것으로 볼 수 있다. 즉 석탄 타르 피치에 도

입된 황은 a 축 방향의 ordering 을 증가시키고 c 축 방향의 ordering 을 감소시킨다.

또한 Table 1 에서 10S 계열은 탄화온도가 증가함에 따라 급속히 탄소에 대한 황의 원자비율이 감소된다. 이것은 10S 계열의 경우 유기황화합물에 도입된 황이 탄화가 진행되면서 급속히 제거되어 재료의 결정성이 증가하는 것이다. 그러나 20S 계열의 경우 탄화온도가 높아도 황의 비율은 크게 감소되지 않았다. 이는 10S 계열의 경우에는 유기황화합물에 도입된 황의 형태는 탄화에 의해 쉽게 제거되는 thiol 형태의 관능기에 의한 것으로 보인다. 그러나 20S 계열의 경우에는 hetero 원소인 황이 hetero cycle 을 형성하거나 002 면간의 가교 역할을 하고 있기 때문에 Fig. 1 에서와 같이 결정성이 10S 계열보다 낮고, 높은 탄화온도에서도 안정한 것으로 추정된다.

20S 계열 탄소재료의 탄화온도에 의한 구조 변화는 Fig.4 의 전위변화에 대한 용량변화에도 반영된다. 수소에 의해 형성되는 공간에 의해 발생한 가역용량이 (a)의 1.0V 근처의 피크로 나타나고 있다. 탄화온도가 1000 °C로 되면 (c)에서 처럼 가역용량 중 1.0V 근처의 피크는 급격히 감소되고 탄소재료의 결정성을 반영하는 0.1V 근처의 피크가 증가하는 것을 볼 수 있다.

이들 탄소재료를 2.0V~10mV 사이에서 흑연 이론용량의 0.1C 율로 충방전시켜 얻은 결과중 20S 계열을 Fig. 2 에 나타내었다. Table 2 는 10S 계열과 20S 계열의 첫회와 2회 충방전 결과를 나타낸 것이다. Fig. 2 에서 탄화온도가 가장 낮은 20S700 의 경우 20S1000 보다 hysteresis 가 크고 가역용량도 이론용량을 초과하는 큰 값을 보인다. 이는 탄소재료에 잔존해 있는 수소에 의해 형성되는 공간에 의해 영향을 받는 것으로 추정되고 있다(3). 이들에 따르면 탄화시킨 재료와는 관계없이 H/C 원자비율에 따라 용량이 비례한다고 한다. 본 실험에서 제조된 10S700 과 20S700 은 같은 온도에서 탄화된 재료이지만 Table 1 에서와 같이 H/C 의 비율은 각각 0.223 과 0.195 로 큰 차이를 보인다. Fig. 3 에서 유기황화합물을 탄화시킨 탄소재료의 H/C 에 대한 가역용량변화를 보면, 20S 계열이 10S 계열보다 높은 기울기를 가지며 H/C 원자비율에 따라 같은 기울기를 보이는 것이 아니라 변화하는 비율이 다른 것을 볼 수 있다. 이것은 잔존하고 있는 탄소내의 황함량에 따라 변화된 탄소구조에 의해 영향을 받는 것으로 보인다. 탄소재료 내의 수소에 의해 만들어지는 공간 이외에 다른 요소 즉 탄소의 구조를 변화시킬 수 있는 인자에 의해 가역용량의 변화가 나타날 수 있다는 것이다. 석탄 타르 피치에 20wt% 첨가된 황에 의해 탄화시 탄소재료의 c 축 방향의 결정성장이 방해되고 a 축 방향의 결정성장이 행해지면, ordering 되지 않은 탄소의 연속적으로 연결된 육각망면의 뒤틀림에 의해 공간이 많이 발생하고, 이 공간은 수소에 의해 발생하는 공간과 함께 탄소재료의 가역용량을 증대시키는 방향으로 영향을 미치게 된다.

이러한 공간에 의해 발생하는 1.0V 근처의 가역용량 피크는 10mV 이하에서의 충전에 의해 크게 증대되는 것을 볼수 있다. 또한 10mV 이하로 충전한 Fig. 5에서는 0.1V 근처의 가역용량 피크가 크게 나타나지만 Fig. 4에서는 20S1000에서만 낮게 나타나고 있다. 가역용량 전체도 Table 2에서 보면 10mV 이하의 충전에 의한 값은 10mV까지의 충전한 용량에 비해 20S700의 경우 약 27% 증대되었다. 충방전 용량이 10mV 이하의 전위에서 큰 영향을 받는 것을 알 수 있다.

결론

석유 타르 피치에 황을 첨가시켜 반응시킨 유기황화합물을 탄화시켜 얻어진 탄소재료는 황 첨가 비율에 따라 탄소재료의 구조가 크게 다르며 20% 첨가된 황은 석탄 타르 피치와의 반응에 의해 탄화시 a축 방향으로 결정성장은 온도증가에 따라 증가하는 반면에 c축 방향의 결정성장은 거의 이루어지지 않는 것으로 분석된다. 또한 H/C의 원자비율에 의해 좌우되는 가역용량은 탄소내의 이종원소 즉 황에 의해 변화된 구조에도 영향을 받는 것을 알 수 있다. 저온 탄화시킨 탄소재료에 많이 잔존하는 수소 혹은 그 이외의 요인에 의해 생성되는 공간에 의해 충방전되는 가역용량은 10mV 이하의 충전전위에 의해 크게 변하는 것을 볼수 있다. 즉 탄소에서의 리튬이온의 가역용량을 증대시키기 위해서는 탄소내의 nanopore에 해당되는 공간을 증대시키는 것과 10mV 이하의 전위에서 반응하는 리튬이온에 대한 연구가 행해져야 할 것이다.

참고문헌

1. *JEC Battery Newsletter* No.4(Jul-Aug), 19(1993)
2. White, J.L. and Sheaffer, P.M. *Carbon*, 27(5), 697(1989)
3. T. Zheng, Y. Liu, E.W. Fuller, S. Tseng, U.von Sacken, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 142,2581(1995)

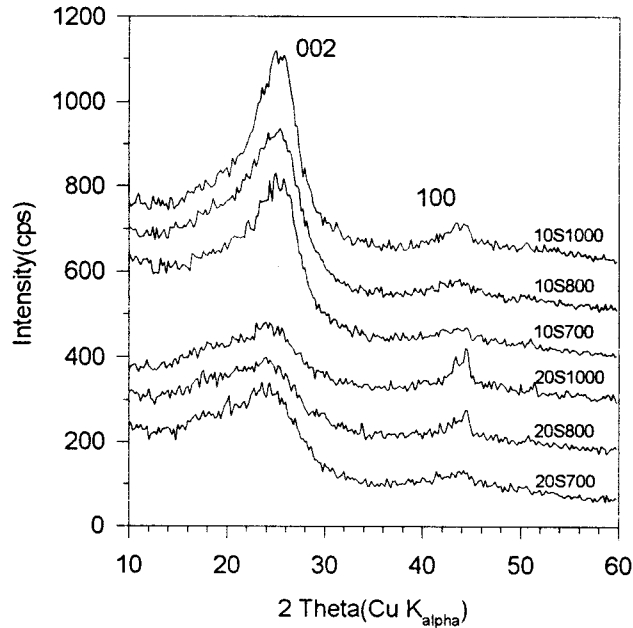


Fig.1 Powder x-ray diffraction patterns for the 002 and 100 peaks of carbonized coal-tar-pitch. The data sets have been offset sequentially by 0, 100, 200, 350, 450, and 550 cps.

Table 1 The relative atomic ratio of carbon, hydrogen and sulfur in carbonized coal-tar-pitch

Sample	Relative atomic ratio			Relative atomic ratio	
	Carbon	Hydrogen	Sulfur	H/C	S/C
POSCO pitch	1.87	1.00	0.000	0.535	0.0000
20S-pitch*	2.29	1.00	0.114	0.436	0.0499
10S700	4.48	1.00	0.031	0.223	0.0068
10S800	7.75	1.00	0.043	0.129	0.0056
10S1000	42.06	1.00	0.179	0.024	0.0042
20S700	5.14	1.00	0.073	0.195	0.0142
20S800	11.19	1.00	0.139	0.089	0.0124
20S1000	63.46	1.00	0.769	0.016	0.0121

* heat treated 20wt%S +80wt%coal-tar-pitch at 250C in air for 24hr

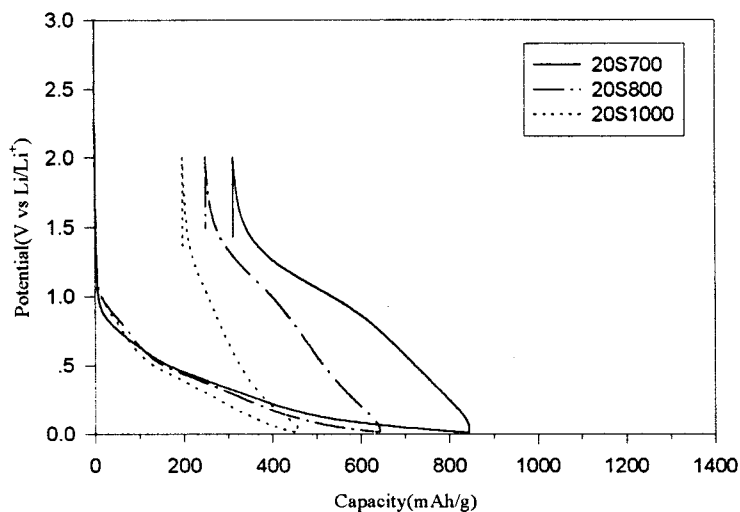


Fig.2 The profile of voltage for the first charge/discharge cycle (2.000-0.010V vs Li/Li⁺)

Table 2 The charge /discharge capacities of carbonized coal-tar-pitches

Sample	Heating Temp. (°C)	First cycle		Second cycle	
		C/D***	Efficiency(%)	C/D***	Efficiency(%)
10S700*	700	706/421	59.6	422/400	94.8
10S800*	800	587/349	59.5	345/332	96.2
10S1000*	1000	443/281	63.4	280/273	97.5
20S700*	700	844/531	62.9	531/501	94.4
20S800*	800	642/392	61.1	387/375	96.9
20S1000*	1000	455/258	56.7	254/248	97.6
20S700**	700	1248/676	54.2	670/612	91.3
20S800**	800	687/421	61.3	415/395	95.2
20S1000**	1000	471/266	56.5	265/257	97.0

* charge/discharge range : 2.000-0.010V

** charge/discharge range : 2.000-0.000V

*** charge(mAh/g)/discharge(mAh/g)

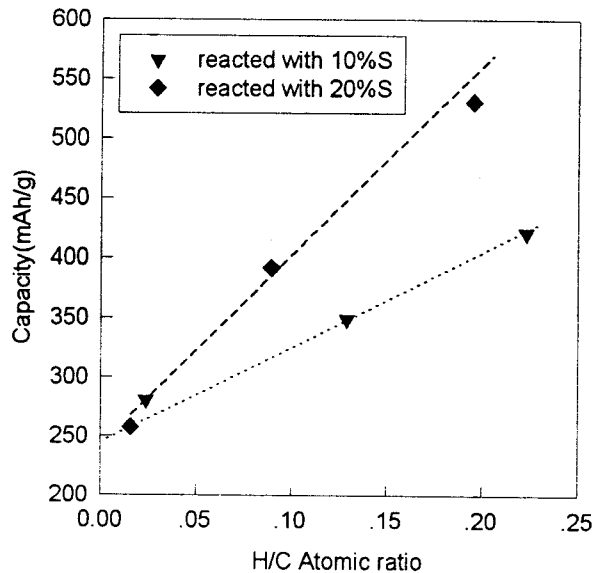


Fig.3 The specific capacities of carbonized coal-tar-pitch with different H/C ratio(2.000-0.010V vs Li/Li⁺)

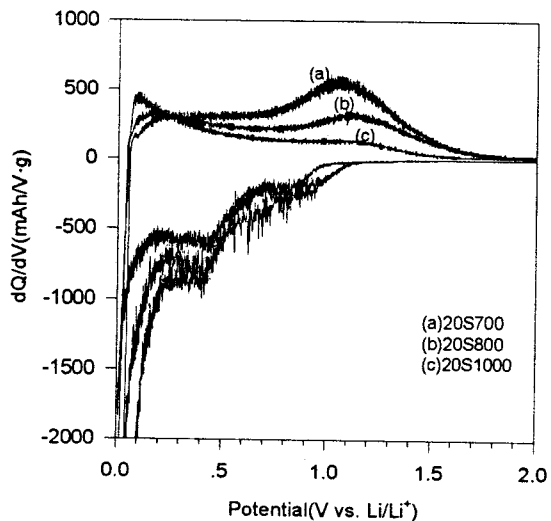


Fig.4 The potential vs. dQ/dV for the first charge/discharge cycle(2.000 - 0.010V vs Li/Li⁺)

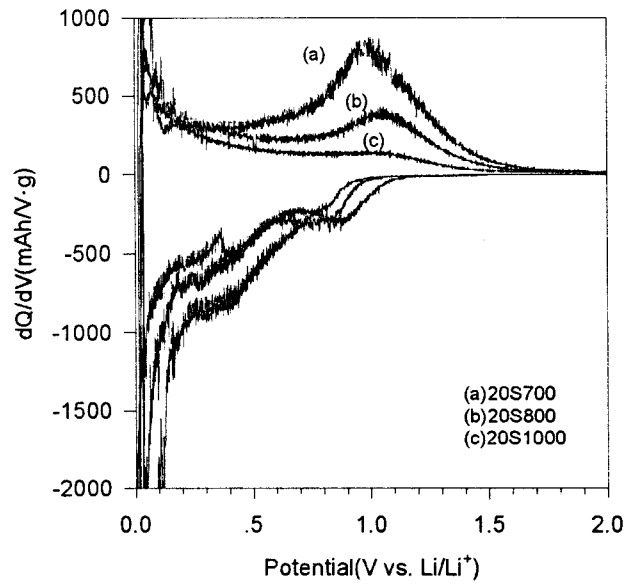


Fig. 5 The potential vs. dQ/dV for the first charge/discharge cycle (2.000 - 0.000V vs Li/Li^+)

