

## 1. 서론

리튬 이차 전지(Lithium secondary battery)는 20세기 후반에 들어와 휴대용 전자 기기의 발전에 활력을 준 새로운 휴대용 전원이라고 할 수 있다. 일본의 Sony Energytec. 이 리튬 이온 이차 전지를 최초로 상용화한 이래 몇 년 사이에 급격한 공급과 수요의 팽창을 이루어지면서 요즘은 실생활에서도 노트북이나 휴대폰에 장착된 리튬 이온 이차 전지(Lithium ion secondary battery)를 익숙하게 볼 수 있다. 우리나라에서도 올해 들어 노트북(Notebook computer)의 보급이 급격히 이루어지면서 일반인들 사이에서 리튬 이차 전지에 대한 인식이 재고되었으며 리튬 폴리머 전지(Lithium polymer battery)에 대해 All polymer battery가 대중 컴퓨터 잡지를 통해 소개되기도 했다.

리튬 이온 이차 전지를 이루고 있는 핵심 구성 요소 중 본 글에서 다룰 탄소 재료는 전기화학적으로 환원성이 있는 재료(Reductive material)로 음극 (혹은 부극, Anode)으로 사용되고 있는 재료이다. 하지만 국내에선 아직 탄소 재료에 대한 인식이 부족하여 제대로 된 연구가 부족한 실정이다. 이에 탄소재료의 전기화학 거동에 대한 정확한 이해를 제공할 목적으로 최근에 전지 연구자들에 의해 빈번하게 사용되고 있는 Electrochemical Voltage Spectroscopy (이하, EVS라 약칭) 라는 분석 기술을 중심으로 정확한 해석 기준을 제시하고자 한다.

## 2. 본론

### 2.1. 탄소 재료의 전기화학 구분

전지에 사용되는 탄소 재료는 대개 세가지 기준으로 구분할 수 있다. 첫째로 흑연화 거동의 차이에 따라 이흑연화성 탄소(속칭 소프트 카본, soft carbon, graphitizable carbon), 난흑연화성 탄소(속칭, 하드 카본, hard carbon, nongraphitizable carbon)로 구분할 수 있고 둘째로 열처리 온도에 따라 저온 열처리 탄소(Low temperature heat-treated carbon), 고온 열처리 탄소(High temperature heat-treated carbon)로, 마지막으로 흑연화 도(degree of graphitization)에 따라 결정성이 높은 탄소(highly crystallized carbon), 결정성이 낮은 탄소(low crystallized carbon)로 구분할 수 있다. 최근에 발표되고 있는 전지용 탄소 재료를 보면 소프트와 하드 카본이라는 구분이 모호하며 딱 잘라 구분할 수 없는 실정이다. 여기서는 독자들의 이해를 돕기 위해 주로 열처리 온도에 따른 흑연화 거동에 따라 구분된 기준으로 탄소의 전기화학 거동을 설명한다.

현재 리튬 이차 전지에 사용되는 용어의 표준화는 이루어져 있지 않다. 어떤 사람들은 정극, 부극이란 용어를 사용하기도 하고, 또 양극, 음극이란 용어를 사용되기도 한다. 충전, 방전이라는 용어도 음극 (혹은 부극)을 연구하는 사람에 따라 반대로 사용되는 경우도 빈번하다. 그래서 혼돈을 피하기 위해 이 글에서는 탄소 재료를 음극이라는 용어로 사용하며 충전은 환원 반응을, 방전은 산화 반응으로 정의해 사용함을 미리 밝혀둔다.

또 탄소 재료는 충전 반응의 특성을 조사할 때는 흑연질 재료(graphitized carbonaceous material)와 비흑연질 재료(carbonaceous material)의 차이만 나타나므로 탄소 재료의 전기화학 특성 분석을 위해서 충전 반응을 토론하는 것은 옳지 못하다. 그와 달리 방전 반응은 보다 세분화된 차이를 보여주므로 전기화학 거동을 거론하기에 적합하다.

- 소프트 카본 (이흑연화성 탄소)의 전기화학적 구분

소프트 카본은 저온 열처리 탄소질 재료에서 흑연질 재료에 이르기까지 재료에 따라

다양한 전기화학 거동을 보여준다.  $X00\text{ }^{\circ}\text{C}$  에서 열처리한 탄소질 재료는 흔히 저온 열처리 탄소질 재료라고 부른다. 다른 온도에서 열처리한 탄소질 재료와 구분이 되는 전기화학적 특징으로는 방전(discharge)때  $1.0\text{ V}$  대에 나타나는 긴 플래토(plateau)가 있으며 충전(charge) 반응과 약  $1\text{ V}$  정도의 전위차를 보인다.  $1000\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 1500\text{ }^{\circ}\text{C}$  에서 열처리한 탄소질 재료는 주로  $1.2\text{ V}$ 까지 점차적으로 전위가 올라가며 적층 크기에 의존하는 전형적인 코크(coke)의 전기화학 거동을 보인다[1].  $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$  정도의 온도에서 열처리한 탄소질 재료는  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리한 탄소에서 나타나는 경사진 방전곡선이 높은 경향을 보이며 낮은 전위에서 방전 용량을 보인다. 이 탄소들은 일부 흑연화가 이루어지긴 했지만 아직 stage 거동이 나타나지 않는다. 대개의 경우  $2400\text{ }^{\circ}\text{C}$  이상에서 열처리한 탄소질 재료는 완전한 흑연질 재료로서의 특징인 stage 거동이 나타난다. 이 때의 stage 거동은 정전류 충방전 법(galvanostatic charge/discharge technique)에 따르면 다음과 같은 3개의 플래토로 대별할 수 있다. 충전시의 기준으로 1. dilute stage 1 -> stage 4 ( $0.07\text{ V}$  ; 방전시  $0.13\text{ V}$ ) 2. stage 2 L -> stage 2( $0.11\text{ V}$  ; 방전시  $0.17\text{ V}$ ) 3. stage 2 -> stage 1 ( $0.20\text{ V}$  ; 방전시  $0.25\text{ V}$ )의 완전한 거동을 보이는 것으로 알려져 있다[2,3]. 흑연질 재료의 결정화 도와 적층 크기(stack height), 격자 상수(lattice parameter)에 따른 거동은 충방전 거동에서 완전하게 나타난다 [4,5].

● 하드 카본 (난흑연화성 탄소)의 전기화학적 구분

하드 카본은 소프트 카본 처럼 다양한 거동을 보이지 않지만, 크게 두 가지의 특징을 보이는 재료로 구분할 수 있다. 흑연질 재료보다 낮은 전위대에서 큰 용량의 안정적인 방전 플래토(discharge plateau)를 보이는 재료와 충전시  $0.00\text{ V}$ 부근에서 충전이 일어나고  $0.8\text{ V}$ 부근에서 방전이 일어나는 등 큰 히스테리시스(hysteresis)를 보이는 재료로 구분할 수 있으며 대개의 경우  $0.1\text{ V}$ 부근에서 긴 플래토를 보이는 탄소질 재료이다. 하드 카본의 리튬 저장 상태는 아직 의견이 분분하지만 확실한 것은 금속 상태도 아니며

삽입되어있는 리튬 이온 상태도 아니란 것이다. 하지만 하드 카본의 경우 전기화학적인 거동으로부터 명확히 소프트 카본과 구분될 수 있는 특징과 기준은 아직 확립되지 않았으며 다만 고체  $^{7}\text{Li}$ -NMR로부터 80 ~ 110ppm의 knight shift를 보이고 작은 결정자와 큰  $d_{002}$  값을 가지는 부정합 탄소 재료(disordered carbon)를 하드 카본이라고 정의할 수 있다. 대표적인 하드 카본으로는 Kureha 화학의 PIC (carbotron P), MGC의 NX, disordered carbon derived from saccharose와 PAS를 들 수 있다.

## 2.2. Electrochemical Voltage Spectroscopy: continuous potential step method

의례적으로 전지를 구성하는 양극 및 음극 활물질(active material)의 특성을 분석 평가하는데 있어 정전류 실험 법(galvanostatic charge/discharge technique)이 주로 사용되었다. 이 방법은 실제 전지에 활물질이 사용되었을 때의 상태를 가장 정확하게 평가할 수 있는 장점이 있지만 리튬 이차 전지의 시대에 들어와서는 그 약점이 하나 둘 대두되고 있다. 그 중 하나는 리튬 이온 이차 전지에 사용되는 재료의 반응 특성이 확산(diffusion) 반응에 의존하기 때문에 그렇게 속도론적(kinetic)으로 빠르지 못하여 미처 충방전 반응을 종료할 수가 없어 Ni-Cd 전지의 연구에서와 달리 단면적인 연구 결과만을 제공할 뿐이었다. 그래서 전위 주사법(Cyclic Voltammetry)이 자주 사용되었지만 전극 반응이 그렇게 전기화학적인 가역성(Electrochemical reversibility)이 크지 않기 때문에 주사 속도에 따라 전혀 다른 wave 모양이 얻어지곤 했다. 그래서 궁극적으로 리튬 이차 전지의 활물질의 반응 특성을 보기 위해선 적당한 속도의 정전류 실험(Galvanostatic experiment)과 정전위 실험(Potentiostatic experiment)이 결합되어야 한다.

새로운 변형 정전위 실험 법으로서의 EVS는 1970년대 초반 미국의 Exxon사의 A. H. Thompson이 최초로 제안한 실험 법[6,7]이며 90년대에 들어와 Valance Technology의 J. R. Barker[8]등에 의해 새로이 주목받게 된 방법이다. 현재 이 실험 법에 의해 양극

(혹은 정극) 활물질인  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{V}_x\text{O}_y$ 의 특성 평가에 성공적으로 적용되었음이 보고되고 있으며 음극 활물질중 흑연 및 흑연질 재료의 특성 평가에 성공적인 적용 사례가 보고되고 있다. 나아가 본 실험실에서도 EVS를 이용하여 다양한 종류의 탄소질 재료의 전기화학 분석이 시행되고 있다.

EVS 실험은 일종의 연속 정전위 스텝 법(Continuous potential step method)이라고 할 수 있다. 그림에 지시된 것같이 초기 개전압(Open circuit voltage) 상태에 흐르는 미소 전류량을 측정하여 일정 수준 이하의 전류값(Threshold current) 이하로 떨어질 때 (이 때를 의사 평형(Quasi equilibrium)라고 한다.) 5 내지는 10 mV 크기의 전압 스텝을 더해주거나 빼주어 도달한 새로운 전압에서도 한계 전류값 이하로 도달했을 때 연속적으로 전압 스텝을 걸어주는 것을 반복하여 원하는 전압 범위사이를 자동적으로 탐색하게 해준다. 이 때 전압 스텝의 크기는 사용하는 정전위 소스의 정밀도에 따라 5 mV만큼 조밀하게 가해줄 수도 있지만 많이 사용되는 전압 스텝의 크기는 10 mV의 정밀도이다. 한계 전류는 작동 전극의 활물질 사용량과 전극 면적에 따라 결정되지만 A. H. Thompson에 의해 초기에 제안된 바에 따르면 최초 전류의 1%이하로 정의되고 있다. 물론 실험조건이나 사용재료에 따라 조금씩 다르게 사용되어야 한다.

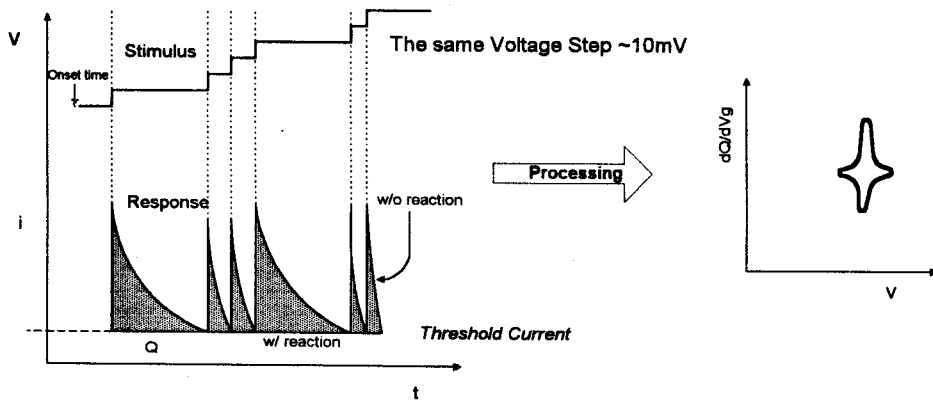


Figure 1. Electrochemical Voltage Spectroscopy의 개념도

EVS 실험의 특징은 다음과 같이 요약할 수 있다. 여타 다른 실험 법에서와 달리 과전압의 효과가 나타나지 않기 때문에 열역학적으로 어떠한 반응이 진행되는가에 대한 정보를 얻을 수 있어 단순하게는 기존의 재료에 대한 특성 평가에 적용할 수 있을 뿐 아니라 단위 셀의 물성 업그레이드를 위해 전지의 양 음극 재료 개질의 효과가 재료의 어느 전압영역에 기여했는지를 평가하는데 탁월하다. 지금까지의 정전위 전기화학 측정법은 너무 많은 시간이 걸리거나 측정 과정이 복잡하였으며 전위 주사 법이 적용되었을 때는 여러 반응이 겹쳐 나타나는 경우가 대부분이기 때문에 분석이나 해석이 적절치 못했고 어려운 점이 많았던 것을 인정해야 한다. 그래서 정전위를 연속적으로 인가하는 방식의 실험법은 리튬 이차 전지의 특성 평가에 큰 힘을 부여할 수 있다.

실험 방법이나 조건이 전위 주사 법에 비해 까다롭지만 그 만큼 가치 있는 정보를 제공해준다. 최근 들어 EVS 실험이 재현성이 있게 이루어지는 시스템에서 특정 전위에서 전기화학 반응이 진행되는가 하는 정성 분석뿐 아니라 그 특정 전위에서 소모되는 전하량을 측정하는 정량 분석 방법으로서의 가능성도 모색되고 있다.

### 2.3. 리튬 이차 전지용 탄소재료의 EVS 특성 분석

#### 1. 흑연질 탄소 재료

흑연질 탄소 재료는 충전과 방전 때 특징적인 4 쌍의 피크로 나타난다. 이 4쌍의 피크들은 충방전 곡선과 비교할 때 다음과 같이 피크 배정이 이루어져 있다.

사용된 흑연질 재료나 흑연화 도에 따라 피크의 위치나 강도가 다르기는 하지만 본 실험실의 EVS 실험 결과에 따르면 다음과 같은 전위에서 4쌍의 피크가 나타난다.

- I. 0.08 V / 0.10 V vs. Li/Li<sup>+</sup>
- II. 0.11 V / 0.14 V vs. Li/Li<sup>+</sup>
- III. 0.12 ~ 0.19 V / 0.15 ~ 0.22 V vs. Li/Li<sup>+</sup>

IV. 0.20 V/0.23 V vs. Li/Li<sup>+</sup>

여기서 영역 I에서 나타난 피크 쌍은 stage 1과 2의 혼재에 의한 것이며 II의 피크 쌍은 stage 2와 2 L의 혼재에 의해 발현된다. 영역 III의 피크 쌍은 흑연질 재료에 따라 뚜렷이 나타나지 않는 경우도 있으며 재료에 따라 가장 큰 차이를 보이는 영역이다. 이 영역은 stage 2 L과 3의 혼재에 의해 플래토가 나타난다. 영역 I과 II의 피크 쌍은 흑연질 재료의 종류에 관계없이 구분할 수 없을 정도로 비슷하게 나타나는 경향이 있지만 영역 III의 피크 쌍은 재료의 종류나 제조 조건에 따라 완전한 차이를 보인다. 영역 IV에 나타나는 피크 쌍 (stage 4와 dilute stage 1의 혼재)도 재료에 따라 차이를 보이지만 영역 III의 피크 쌍처럼 명확하진 않다. 흑연질 탄소 재료가 이와 같은 피크를 보이는 까닭은 두종의 stage가 혼재하기 때문이라고 할 수 있다. 여러 흑연질 재료중 Osaka Gas의 MCMB 6-28의 EVS plot을 Figure 2에 나타내었다.

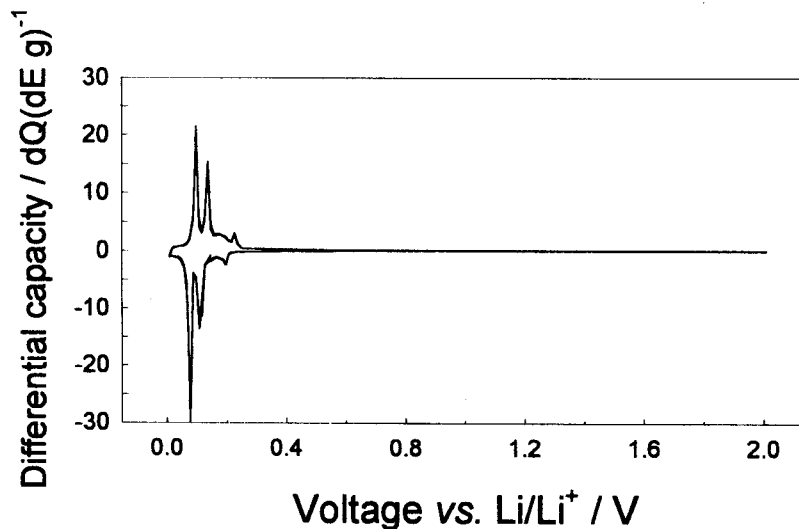


Figure 2. MCMB 6-28의 EVS plot (검색 전위 범위 = 0.0 ~ 2.0 V vs. Li/Li<sup>+</sup>)

## 2. 1000 °C 이하에서 열처리된 탄소질 재료

1000 °C 이하에서 열처리된 탄소질 재료들은 상당히 특이한 거동을 보인다. 700 °C 에서 열처리한 탄소질 재료들은 방전 반응때 낮은 전위대에서 완만하게 나타나는 부분과 1.1 V정도에 나타나는 큰 피크로 특징지을 수 있다. 1.1 V정도에서 나타나는 확연한 피크는 0.0 V 에서 강하게 나타나는 환원 반응과 짝을 이룬다. 이 반응의 특징은 리튬 이온의 탈리 반응과 무관하며 Li ion dedoping 이라는 용어로 정의할 수 있다.

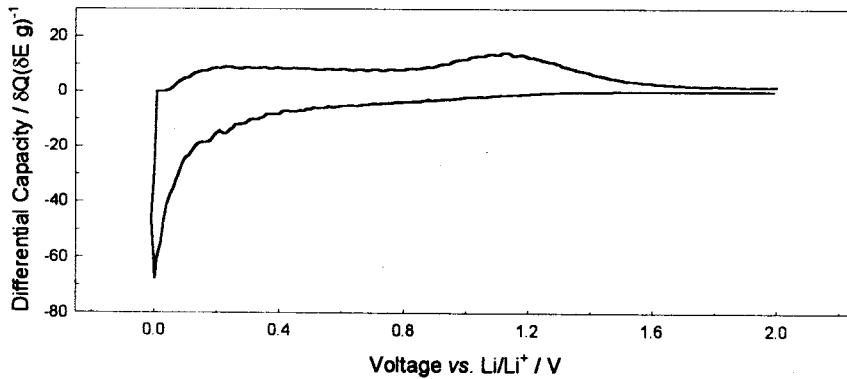


Figure 3. 저온 열처리 탄소 (MNMP 700)의 EVS plot

## 3. 1000 °C에서 열처리한 탄소질 재료

1000 °C 에서 열처리한 탄소질 재료는 0.0 V 근방에서 지속적으로 완만히 감소하는 형태의 산화 피크로 나타난다. 이 반응은 탄소 층간에 삽입되어 있던 리튬 이온들이 점차적으로 빠져 나오는 반응인데 1000 °C에서 열처리한 탄소들에서 리튬 이온들은 삽입 상태에 따라 상이 다른 stage가 형성되지 않기 때문에 피크가 나타나지 않는다. 완만히 감소하는 형태는 이 종류의 탄소 재료에서 나타나는 특성이다.



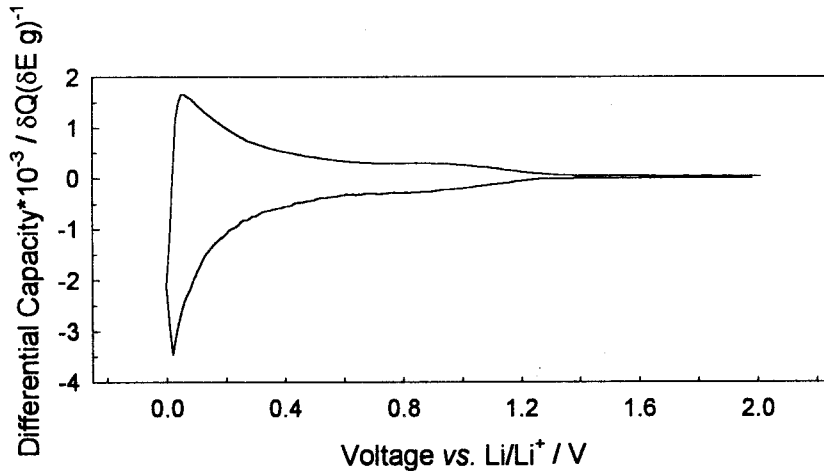


Figure 4. 1000 oC 에서 열처리한 needle cokes E 의 EVS plot

#### 4. 하드 카본

하드 카본의 전기화학 특성은 아직 명확히 밝혀지지 않았지만 EVS plot은 0.1 V부근에 상당히 큰 산화 피크를 가지는 특징을 가지고 있다. 하드 카본과 비교할 수 있는 샘플로는 열처리 온도가 비슷한 1000 °C 에서 열처리한 탄소질 재료과 흑연질 재료이다. 1000 °C 에서 열처리한 탄소질 재료와는 0.1 V이상의 EVS plot 형태가 거의 일치되는 거

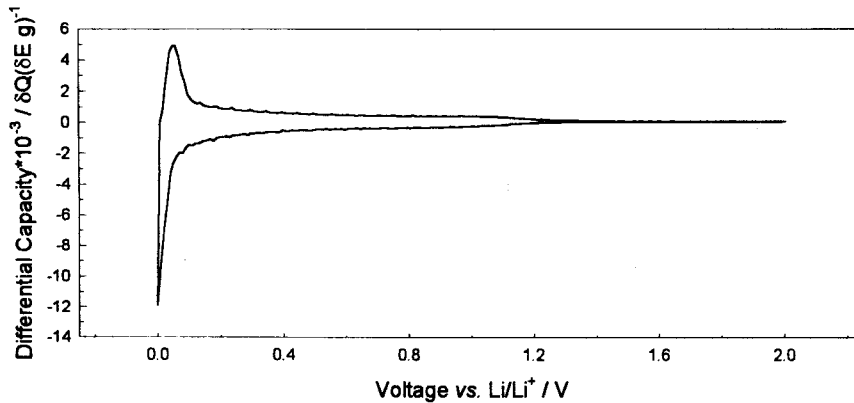


Figure 5. 하드 카본 (NIP 1000)의 EVS plot

동을 보이고 있으며 흑연질 재료와는 유사한 전위에서 산화 피크가 나타나지만 흑연질 재료보다 폭이 넓은 피크로 나타난다.

### 3. 결론

이상과 같이 EVS에서 나타나는 탄소질 재료들의 특성을 정리해 보았다. 요약하자면

#### 1. 700 °C 에서 열처리한 탄소질 재료

- 1.1 V 대의 피크와 그 이하의 전위에서 평탄하게 나타나는 특성.

#### 2. 1000 °C 에서 열처리한 탄소질 재료

- 0 V 에서부터 완만히 감소하여 1 V 대까지 나타나는 피크

#### 3. 흑연질 재료

- stage의 혼재에 기인하여 나타나는 4 개의 환원 피크, 이 피크들과 짝을 이루는 4개의 산화 피크가 충전때 나타난다.

#### 4. 하드 카본

- 0.1 V 대에 나타나는 넓은 피크와 1000 °C 에서 열처리한 탄소질 재료의 특성의 결합

이상과 같이 탄소질 재료의 특성을 EVS를 이용하여 구분할 수 있다.

앞에서 언급한 바와 같이 EVS는 실제 전지 재료의 특성 평가에서 여러 형태의 개질 처리가 가해진 탄소 재료의 미묘한 물성 변화를 정확하게 잡아내는데 그 장점을 들 수 있으며 나아가 양극 재료들의 특성 평가에서 큰 장점을 가진다 할 수 있겠다.

5. 참고 문헌

- (1) R. Fong, Ulrich von Sacken, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2009 (1990).
- (2) J. R. Dahn, R. Fong, and M. J. Spoon, *Phys. Rev. B*, **42**, 6424 (1990),
- (3) J. R. Dahn, *Phys. Rev. B*, **44**, 9170 (1991).
- (4) T. Zheng and J. N. Reimers, and J. R. Dahn, *Phys. Rev. B*, **51**, 734 (1995),
- (5) T. Zheng and J. R. Dahn, *Syn. Met.*, **73**, 1 (1995).
- (6) A. H. Thompson, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 608 (1979).
- (7) A. H. Thompson, *Phys. Rev.*, **40**, 1511 (1978).
- (8) J. Barker and R. Koksang, *Solid State Ionics*, **78**, 161 (1995).

