

리튬이온이차전지에서 결정성 탄소재료가 탄소부극 특성에 미치는 영향

김 현 중 · 이 철 태[†]

단국대학교 공과대학 화학공학과
(1998년 7월 20일 접수, 1998년 9월 18일 채택)

The Effect of Crystalline Type of Carbonaceous Materials on Performance of the Carbon Anode for Lithium Ion Secondary Battery

Hyun-Joong Kim and Chul-Tae Lee[†]

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea
(Received July 20, 1998; accepted September 18, 1998)

요 약: 본 연구는 리튬이온 이차전지용 탄소전극을 개발하기 위하여 다양한 종류의 흑연과 MCMB6-28을 대상으로 이루어졌다. 이들의 층간거리는 3.358~3.368 Å, BET 비 표면적은 2.95~26.15 m²/g이었다. 이들의 전기화학적 특성은 층간거리가 크고 적절한 크기의 BET 비 표면적을 가질 때 리튬의 삽입과 탈삽입 거동이 우수하였다. 다양한 결정성계 탄소전극 활물질에 도전제로 KJ-Black을 0, 3, 5 wt % 첨가하였을 때 도전제의 함량이 많을수록 전극과 전해질의 계면저항은 작아지나 3 wt %를 첨가하였을 때 우수한 가역성을 보였다. 정전류 충·방전 시 인가되는 전류밀도를 증가시키기에 따라 탄소부극의 방전용량은 작아졌다.

Abstract: We have investigated various kind of graphite and MCMB6-28 to develop carbon negative electrode for lithium ion secondary battery. The interlayer length of them was 3.358~3.363 Å and the BET specific surface area was 2.95~26.15 m²/g. From this study, When the interlayer of them was large and the BET specific surface area was high, the electrochemical characteristics of them was very excellent. Adding 0, 3, 5 wt % of KJ-Black as conducting agent to various graphitic carbon active materials, interface resistance of electrode and electrolyte was less, but rechargeability was better at 3 wt %. At constant current charge and discharge test, discharge capacity was small according to large current.

Key words: Lithium Ion Secondary Battery, Crystalline Type of Carbonaceous Material, Carbon Anode, Specific Capacity

1. 서 론

20세기 후반 들어 급격히 발전하고 있는 첨단 전자제품이 소형화, 경량화되면서 전력원으로 사용되는 전지 또한 이러한 요구를 충족시키기 위하여 용도에 맞는 다양한 형태의 고성능 전지가 선택되어지고 있으며 한번 사용후에도 재충전하여 계속 사용이 가능한 이차전지에 대하여 많은 관심을 갖게 되었다. 이차전지 중에서도 리튬 이차전지는 이론상 가장 높은 기전력을 나타내며 이론 에너지 밀도가 크기 때문에 이의 활용화를 위하여 전세계적으로 집중적인 연구가 이루어지고 있다.

그러나 이 리튬 이차전지는 전지 사용중 리튬의 dendrite의 형성으로 인한 구조적인 요인으로 이차전지에 있어 가장 중요한 기능성인 rechargeability가 낮을 뿐 아니라, 사용도중 폭발의 위험성이 잔존하고 있다. 이러한 금속 리튬 이차전지의 단점을 보완하기 위한 노력으로 리튬 이차전지의 anode를 리튬금속 대신 리튬 합금과 비금속물질로 대체함으로써 리튬이온의 삽입(intercalation)과 탈삽입(deintercalation)을 지속적으로 가능하게 하여 안전성을 향상시킬 수 있으며, 이러한 대체물질중의 하나가 탄소재료이다. 탄소재료로서 층간구조를 갖는 흑연계 탄소의 전극반응은 탄소층간에 리튬의 intercalation에 의한 것으로 LiC₆로 구성되는 이론적인 방전용

량은 372 mAh/g으로 흑연화도의 정도에 따라 리튬의 site가 증가하고 방전용량도 증가하게 된다.

재충전 가능한 전기화학적 전력원으로 결정성계 탄소재료가 사용된 전극은 1938년 Rüdorff와 Hofmann에 의하여 처음 제안되었다[1]. 결정구조는 기본적으로 육각격자구조를 가지며 흑연계탄소로서 이의 결정구조를 Figure 1에 나타내었다[2,3]. Figure 1에서 보는 바와 같이 탄소층이 ABABAB - 형태의 2H흑연(hexagonal)과 ABCABC - 형태의 3R흑연(rhombohedral)으로 구분될 수 있으며 일반적으로 흑연은 대부분이 2H형태이지만 약간의 3R이 random한 형태로 절충된 것이 혼재되어 있다. 이러한 흑연의 결정립의 표면은 Figure 1에 나타난 바와 같이 basal plane surface와 prismatic surface로 되어 있으며, prismatic surface는 Figure 1의 우측에서 보는 바와 같이 arm chair face와 zig-zag face로 구분되며 리튬의 탄소층간의 삽입반응은 이러한 arm chair face와 zig-zag face에서 일어나게 된다. 따라서 이러한 흑연의 종류에 따른 비 표면적과 재료의 특성이 전기화학적 특성에 미치는 영향에 대한 연구가 진행되고 있다[4-6].

따라서 본 연구에서는 결정성계 탄소재료 중 인조흑연, 천연흑연, 인상흑연, 토상흑연 등의 흑연재료와 리튬이온이차전지의 부극 활물질로서 상용화 되고 있는 MCMB6-28(Osaka Chem. Co., Ltd)을 전극 활물질로 이용하여 다양한 형태의 결정성계 탄소재료의 결정형태 및 비 표면적등 물리적 특성이 리튬이온이차전지의 전기화학적 특성에 미치는 영향을 조사하여 리튬이온 이차전지용 탄소

[†] 주 저자 (e-mail: chult823@ns.dankook.ac.kr)

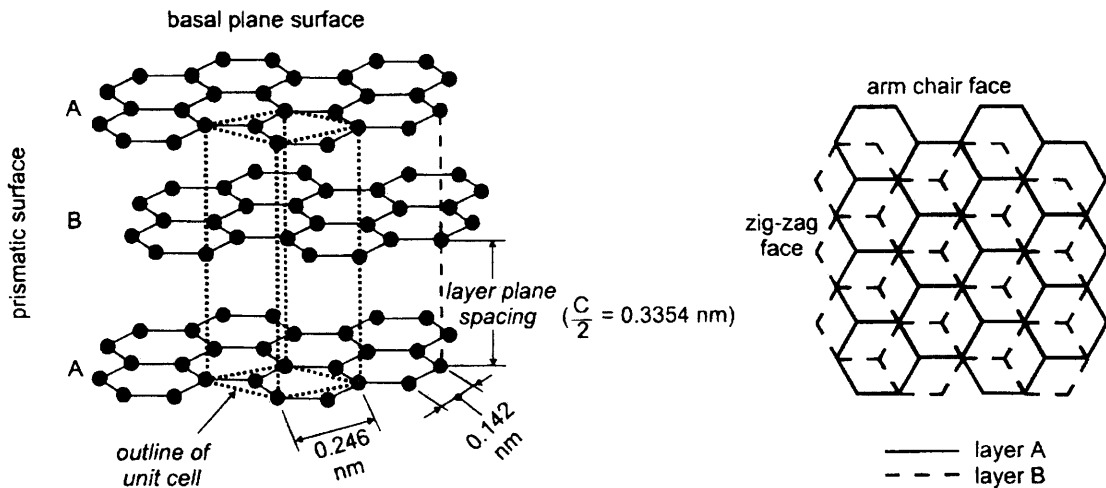


Figure 1. Schematic drawing of the crystal structure and stacking layer of hexagonal graphite [2,3].

부극활물질의 최적의 기초자료를 얻고자 하였다. 또한 이들의 재료 특성을 조사하기 위하여 X-선 회절분석을 이용하였으며, 이들의 비표면적에 대한 재료의 전기화학적 거동과의 관련성을 조사하였다. 이들 결정성계 재료를 전극으로 성형하였을 때의 탄소전극 활물질과 도전재와의 상호관계가 전기화학적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 도전재 함량에 따른 변화를 알아보고자 충·방전 특성과 전기화학적 특성을 비교하였다.

2. 시료 및 실험

2.1. 시료

리튬이온 이차전지의 부극 활물질 재료로서 각종 graphite를 사용하였고 이들의 특성을 비교하기 위하여 현재 리튬이온 이차전지로서 상용화하고 있는 MCMB6-28(Osaka Chem. Co., Ltd)를 사용하였다.

사용된 흑연재료로는 인상흑연(crystalline graphite), 토상흑연(amorphous graphite), 천연흑연(natural graphite), 인공흑연(artificial graphite)을 사용하였으며 이는 모두 상용되는 제품을 사용하였다.

Table 1에 본 실험에서 사용한 각종 결정성 탄소재료의 물리적 특성치를 나타내었다.

2.1. 실험

흑연과 MCMB6-28을 120 °C에서 24시간 이상 진공건조하여 도전재로서 KJ-Black을 사용하였고 결합재로서 colloid 상태의 J6-PTFE(polytetrafluoroethylene)를 사용하였다. 결합재의 비율을 5 wt %로 고정하고 도전재의 비율을 0, 3, 5 wt %로 변화시켜가면서 전극내에서의 활물질과 함께 도전재의 영향을 조사하였다. 이들을 ethanol 용매로 습식 혼합한 후, ethanol을 증발시키고 고르게 반죽하여 paste로 만들고 rolling press를 이용하여 100~150 μm의 두께로 rolling한 후 진공건조기에서 60 °C로 건조하였다. 건조된 paste를 전극으로 재단한 후 Ar gas 분위기 하에서 150 °C에서 1시간 동안 열처리하여 탄소부극으로 사용하였다.

탄소전극의 반쪽전지특성을 조사하기 위하여 anode로서 리튬금속을 사용하였으며 separator로는 Cellrard[®] 2500을 사용하였다. 집전체로는 Cu-mesh를 사용하였다. 제조된 탄소전극의 전기화학적 거동을 조사하기 위하여 사용된 전해질은 1M-LiClO₄/

Table 1. Physical Properties of Graphites Used in This Study

| | Fixed Carbon [wt %] | Volatile Matter [wt %] | Ash [wt %] |
|----------------------|---------------------|------------------------|------------|
| Crystalline Graphite | 94~96 | < 1 | < 3.0 |
| Amorphous Graphite | 80~85 | 2.5~3 | < 10 |
| Natural Graphite | 80~85 | 2.5~3 | < 10 |
| Artificial Graphite | 94~96 | < 1 | < 3.0 |

PC + DME (1 : 1 v/v), 0.8 M-LiPF₆/EC + DEC(1 : 1 v/v),을 사용하였다. 시험용 cell은 SUS 304인 stainless steel과 테프론으로 제작되었으며 cell 조립후 외부 공기와의 접촉을 막기 위하여 O-ring와 테프론 테이프를 이용하여 밀봉하였다. 또한 cell 조립시 수분과의 접촉을 피하기 위하여 모든 조립은 dry box내에서 실시하였다.

부극 활물질의 열처리 조건에 따른 결정구조의 특성을 조사하기 위하여 시료의 X-선 회절분석을 실시하였다. 회절분석에 사용된 X-선은 Ni-filter로 단색화시킨 CuKα₁(1.54050 Å)선이었으며, 이때의 전압과 전류는 20 kV, 15 mA였다. 탄소재료의 비표면적의 측정에는 BET법을 이용하여 측정하였으며, 이때의 carrier gas는 질소를 사용하였다. 부극 활물질 분말의 형상과 크기, 그리고 응집된 형태를 관찰하기 위하여 전자주사 현미경 사진 분석을 행하였다.

제조된 탄소전극의 전기화학적 특성을 조사하기 위하여 시험 cell을 potentiostat/Galvanostat (EG & G model 273A)에 연결하고 전위영역, 주사속도 및 전해액을 달리 하면서 순환전위전류법(CV ; cyclic voltametry)을 행하였다. 또한 제조된 탄소전극계면의 특성을 조사하기 위하여 Solartron사의 Si1255 high frequency FRA (frequency response analyzer)를 personal computer에 연결하여 Impedance 측정을 행하였다. 측정주파수 범위는 10²에서 10⁵ Hz였고, 전압전폭은 5 mV_{rms}로 하였다.

구성된 carbon/electrolyte/Li cell의 충·방전 특성을 조사하기 위하여 test cell을 dry box 내에 설치하고 연결선을 통하여 특별히 제작된 충·방전 시험기에 연결하고 전압범위 및 전류밀도를 달리하면서 정전류 충·방전 시험을 수행하였다.

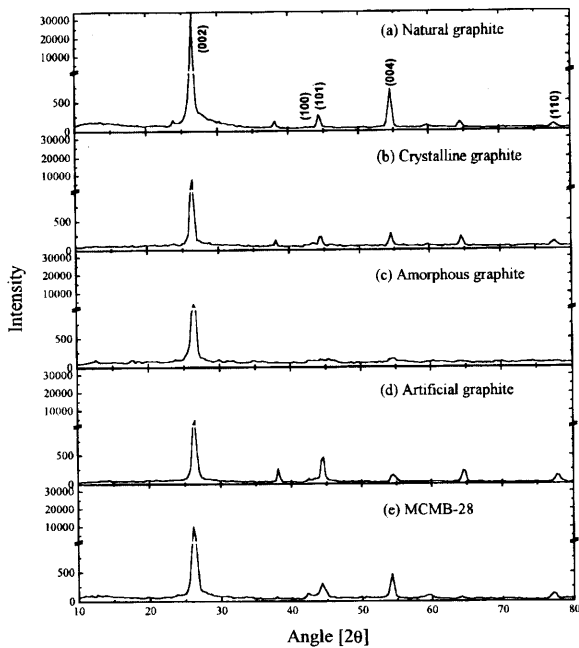


Figure 2. X-ray diffraction pattern for the various graphites and MCMB6-28.

3. 결과 및 고찰

3.1. 다양한 결정성 탄소의 재료특성

본 실험에서 사용한 다양한 종류의 graphite와 MCMB6-28의 X-선 회절분석 결과를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서 볼 수 있듯이 모든 시료들은 결정화도가 높은 것을 볼 수 있으며, 거의 일치하는 회절각도(2θ)를 나타내는 것을 알 수 있었다. 그 중에서도 천연흑연은 본 실험에서 사용된 탄소재료에 비하여 월등히 높은 결정성을 보이고 있으며, 상대적으로 토상흑연과 인공흑연(LONZA, T-44)은 그 결정성이 다소 낮은 것을 확인하였으며 Table 2에 이들의 BET 비표면적과 층간거리를 나타내었다.

Table 2에서 보는 바와 같이 분석된 모든 흑연의 층간거리 d_{002} 는 이론적인 흑연의 층간거리 3.35 Å과 거의 일치하나 그중 천연흑연과 MCMB6-28이 유사한 층간거리(d_{002})값을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 BET 비표면적의 값은 토상흑연의 BET 비표면적이 월등히 높은 것을 알 수 있었다. 이러한 사실은 판상구조의 결정화도가 잘 발달하여 표면적이 높은 것으로 사료되나 흑연의 판상구조가 slip현상으로 인하여 미끄러져 그 구조가 부서지는 결과를 초래할 수 있다고 사료된다. 이와 같이 넓은 비표면적을 갖는 흑연에서는 첫 번째 층간 삽입시에 리튬의 층간 삽입용량이 매우 크게 나타나는 경우가 있으나 이는 다른 반응기구, 즉 공유결합(Li₂C₆) 효과[7]와 cavity 효과[8,9] 등에 의한 비정상적인 층간삽입 현상으로 매우 낮은 충방전 효율을 갖기 때문에 리튬의 효율적인 층간삽입반응을 위해서는 어느 정도의 결정성을 갖는 것이 중요하다. 또한 결정성이 미약한 흑연재료를 이용한 리튬이온 2차전지에서는 일정한 전압을 유지하는 평탄영역이 경사지게 나타나는 경향을 보이는데 이러한 현상은 petroleum cokes를 1000 °C 이하에서 열처리한 경우의 충·방전 거동과 유사한 것으로 보고되고 있다 [10-13].

Table 2. Surface Areas and d_{002} Values of Various Kind of Graphites

| Graphitic Carbon Materials | d_{002} [Å] | BET Surface Area [m ² /g] |
|----------------------------|---------------|--------------------------------------|
| Natural Graphite | 3.358 | 7.71 |
| Amorphous Graphite | 3.359 | 26.15 |
| Crystalline Graphite | 3.363 | 11.79 |
| Artificial Graphite | 3.362 | 13.57 |
| MCMB6-28 | 3.357 | 2.95 |

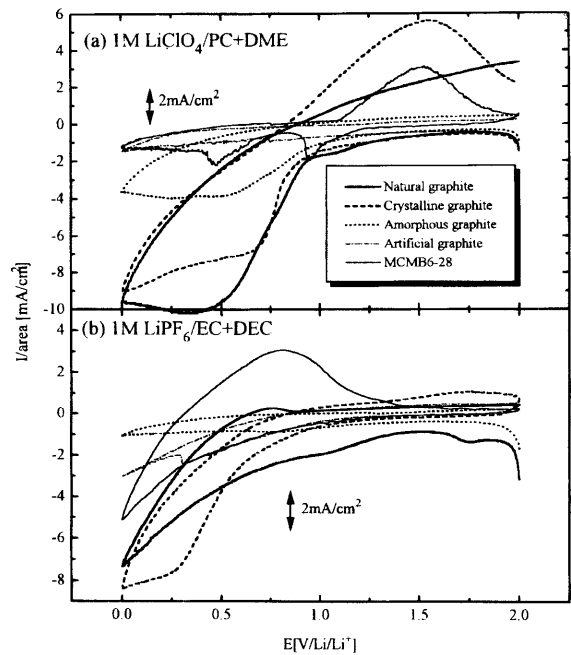


Figure 3. Cyclic Voltammogram of various graphite and MCMB6-28 electrode. * scan rate ; 5 mV/sec, 0-2 V.

3.2. 결정성 탄소재료의 전기화학적 특성

3.2.1. 순환전위 전류(CV) 특성

Figure 3은 다양한 흑연을 대상으로 1 M LiClO₄/PC + DME와 1 M LiPF₆/EC + DEC를 전해질로 사용하여 5 mV의 주사속도로 0~2 V까지 측정된 순환전위전류 곡선이다. Figure 3에서 보는 바와 같이 천연흑연의 경우 1 M LiClO₄/PC + DME를 전해질로 하였을 때 2 V에서 1 mA/cm²의 환원전류가 지속적으로 흐르기 시작하여 1.2 V 부근에서 1 V 부근까지 약간 상승하여 2 mA/cm² 정도의 환원전류가 흐르고 0.3 V 부근에서 최고값의 환원전류가 흐르며 0 V까지 완전한 환원전류의 감소를 나타낸다. 이러한 현상은 리튬의 삽입 반응 시에 나타나는 현상을 시사하는 것으로 1.0 V 부근까지 탄소전극과 전해질의 계면에 생성되는 SEI (solid electrolyte interface) film이 생성[5,14-16]되는 것으로 사료되며 이 부분에서는 실제 리튬의 삽입반응은 일어나지 않으며 에너지의 소비단계라고 할 수 있다. 1.0 V에서 2~3 V 부근까지는 용매화된 리튬이온이 용매와 함께 탄소의 층간 입구에 삽입되는 과정으로 이 과정에서 동시에 용매화된 리튬이온이 환원되는 단계로 사료된다. 또한 0 V까지는 실제로 환원된 리튬이 탄소의 층간으로 삽입되는 과정 볼 수 있으며, 동시에 용매화된 리튬의 용매와의 분리가 일어나는 과정으로 사료된다. 다시 리튬의 산화과정에서는 탄소의 층간에 삽

입된 리튬이 탈삽입되며 지속적으로 산화되어 가는 산화전류가 흐르는 것을 보여준다. 천연흑연의 경우는 Figure 3(a)에서 보는 바와 같이 1 V 부근에서 리튬의 탈삽입이 완료되는 것을 보여준다. 이와 달리 Figure 3(b)에서 보이는 바와 같이 1 M LiPF₆/EC + DEC의 경우는 리튬의 삽입과정으로 사료되는 환원전류의 평탄면은 보이지 않는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 전해질로 사용된 EC가 PC보다 높은 점도[17]를 갖기 때문에 5 mV/sec의 빠른 주사속도 하에서는 용매화된 리튬이온의 확산속도 및 이동속도가 느림에 그 원인이 있을 것으로 사료되며 좀더 세밀한 연구를 통하여 고찰되어야 할 것이다. 또한 두 가지의 전해질 내에서 인상흑연과 토상흑연, 인공흑연의 순으로 환원전류의 감소를 나타내며 낮은 에너지 밀도를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 BET 비표면적과 밀접한 관련이 있는 것으로 비표면적이 클수록 리튬의 삽입용량은 증가한다는 Martin 등의 보고[4]가 있으나 BET 비표면적과 층간거리 등은 탄소재료의 각기 다른 출발물질에서는 잘 일치되지 않는다.

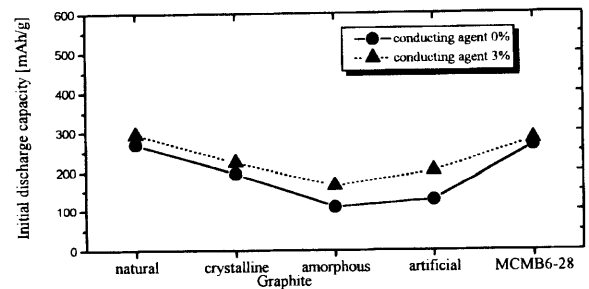
Figure 3(a)에서 MCMB6-28의 경우 1.0 V와 0.5 V 부근에서 환원 peak를 나타내는 것으로 보아 PC계의 전해질인 경우 전해액의 환원반응에 의하여 프로필렌 가스가 발생되는 등의 전해액의 부반응이 일어난다는 보고[18,19]와 같은 현상에 그 원인이 있는 것으로 사료된다.

Figure 3(b)에서 MCMB6-28의 경우 graphite에 비하여 환원 전류는 비교적 완만하게 흐르고 있다. 그러나 산화의 경우 0.4 V 부근에서 산화전류가 흐르기 시작하여 0.8 V 부근에서 최고치의 산화전류가 흐르는 것을 확인할 수 있는데 이러한 현상은 graphite에 비하여 MCMB6-28의 경우 리튬의 층간삽입 및 탈삽입 거동이 거동이 우월한 것으로 사료되며 방전용량 특성의 고찰에서 확인할 수 있었다.

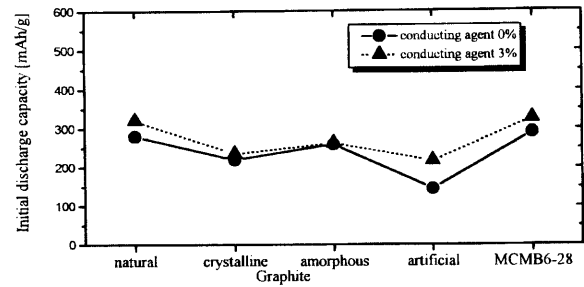
3.2.2. 정전류 충·방전 용량 특성

결정성 탄소재료의 종류에 따라서 리튬의 삽입과 탈삽입 용량의 변화를 조사하기 위하여 정전류 충·방전시험을 실시한 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 보는 바와 같이 graphite의 종류에 따라 다양한 방전용량을 나타내고 있다. 특히 상용화되고 있는 MCMB6-28과 natural graphite가 비교적 높은 방전 용량을 나타내고 있다. 이는 Figure 3에서 확인된 바와 같이 안정된 리튬의 삽입 및 탈삽입 거동으로 설명될 수 있으며, Figure 2와 Table 1에서 확인된 바와 같이 탄소의 층간거리가 3.357과 3.358 Å으로 이론적인 흑연의 층간거리인 3.35 Å에 가깝고 결정화도가 매우 높은 것을 알 수 있다. 따라서 높은 결정화도를 가진 결정성계 탄소재료인 경우 흑연의 이론용량이 가까운 삽입량을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 사용된 두 가지 전해질의 경우 0.8 M LiPF₆/EC + DEC를 사용한 경우가 1 M LiClO₄/PC + DME를 사용한 경우보다 다소 높은 값을 나타내고 있으며 이러한 현상은 앞서 언급한 바와 같이 PC계의 분해에 의한 영향으로 사료된다. 또한 탄소재료를 전극의 활물질로 이용할 경우 전극에서의 전도도는 중요한 인자이므로 본 연구에서 전극물질로 사용한 결정성계 탄소재료에 도전재(KJ-Black)를 첨가하여 도전재의 첨가에 의한 탄소전극의 특성을 조사하였다. Figure 4에서 도전재를 첨가하지 않은 경우(●)와 도전재를 3 wt % 첨가한 경우(▲)를 비교하면 도전재를 첨가한 경우가 첨가하지 않은 경우보다 모든 경우에 높은 값을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

따라서 결정성 탄소재료의 경우에도 보다 우수한 성능의 탄소전극 특성을 얻기 위해서는 도전재의 첨가가 필요한 것을 확인할 수 있었으며 용량의 증가 뿐 아니라 리튬의 삽입 및 탈삽입시의 가역성 또한 향상시키는 것을 확인할 수 있었다.



(a) 1M LiClO₄/PC+DME (1:1 v/v)



(b) 0.8M LiPF₆/EC+DEC (1:1 v/v)

Figure 4. The effect of conducting agent content(KJ-Black) on the capacity, * current density : 0.15 mA/cm².

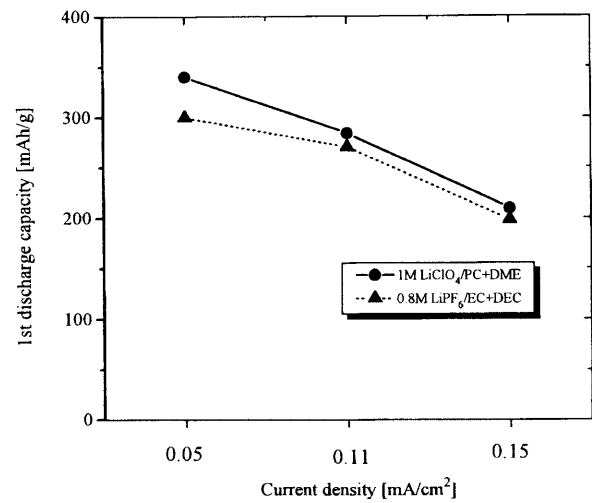


Figure 5. First discharge capacity of the various current density with two types of electrolytes using natural graphite. * conducting agent(KJ-Black) : 3 wt %

또한 리튬의 삽입과 탈삽입 속도에 관한 효율을 조사하기 위하여 사용된 결정성계 탄소재료 중에서 비교적 우수한 탄소전극 특성을 보이는 natural graphite를 대상으로 하여 정전류 밀도를 0.05, 0.11, 0.15 mA/cm²로 각각 증가하여 측정된 방전용량의 변화를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에서 보이는 바와 같이 전류밀도가 상승함에 따라 초기 방전용량이 감소하는 것을 확인할 수 있었으며 본 실험에서 사용한 두 가지 전해질 모두 유사한 결과를 나타내고 있다. 따라서 전류밀도가 상승함에 따라 리튬의 삽입 및 탈삽입 용량은 작아지나 적절한 량의 전류를 사용하기 위해서는 보다 높은 전류의 사용이 가능한 탄소전극물질 선정이 요구되는 것으로 사료된다.

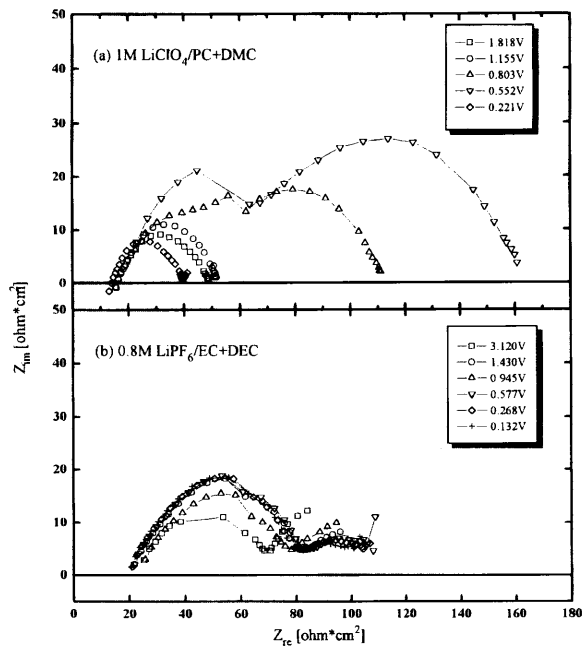


Figure 6. The Nyquist plot of natural graphite electrode with various open circuit voltage, 10^{-2} - 10^{-5} Hz, 5 mV_{rms}.

3.2.3. AC Impedance 특성

Figure 6은 본 실험에서 사용한 천연 흑연의 전해질의 종류에 따른 AC impedance 결과이다. Figure 7에서 보이는 바와 같이 high frequency 영역에서 나타나는 전극내부에서의 저항이 다양으로 발생[20,21]하는 것을 확인할 수 있다. Figure 7(a)의 경우 개회로전압(OCV ; open circuit voltage)이 0.5~0.8 V 영역에서 비교적 높은 계면저항을 나타내고 있는데 이러한 현상은 탄소전극과 전해질 사이의 계면에서 SEI film이 형성된 후 용매화된 리튬이온이 탄소재료의 층간에 삽입되는 과정에서 발생하는 저항으로 Figure 3에서 언급한 바와 일치하는 결과를 나타내고 있다. Figure 7(b)의 경우 전체적인 개회로 전압 영역에서 비교적 고른 저항을 나타내고 있으나 Figure 7(a)에 비하여 큰 저항을 나타내고 있으며 따라서 용매화된 리튬이 환원되어 삽입되는 과정에서의 발생하는 비교적 큰 확산저항은 PC에 비하여 큰 점도를 갖는 EC에 그 원인이 있는 것으로 사료된다.

Figure 7은 본 연구에서 사용된 전해질 중 비교적 우수한 탄소전극 특성을 나타내는 0.8 M LiPF₆/EC + DEC를 전해질로 사용하였을 때 MCMB6-28을 활물질로한 전극의 도전체로서 KJ-Black의 첨가량에 따른 탄소전극과 전해질간의 계면반응에 대한 영향을 조사하기 위하여 AC-impedance를 측정된 그림이다. AC-impedance의 측정은 전지가 나타내는 개회로전압(OCV)에서 각각 측정하였으며 복잡한 형태로 나타났다. Figure 7에서 보는 바와 같이 도전체를 3 wt %, 5 wt % 첨가함에 따라 계면저항은 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 계면저항은 오히려 낮은 전위 즉, 리튬이 탄소재료 내에 삽입되었을 때의 내부저항이 큰 것으로 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

따라서 여러 가지 탄소의 AC impedance측정을 통하여 전극과 전해질간의 계면에서의 거동을 관찰한 결과 CV 결과에서와 마찬가지로 전극내부에서의 내부저항과 전해질과의 계면저항이 복잡하게 나타나는 것을 확인할 수 있었으며 이러한 현상은 리튬의 intercalation과 deintercalation 반응이 계속되는 충·방전 수명에 깊은

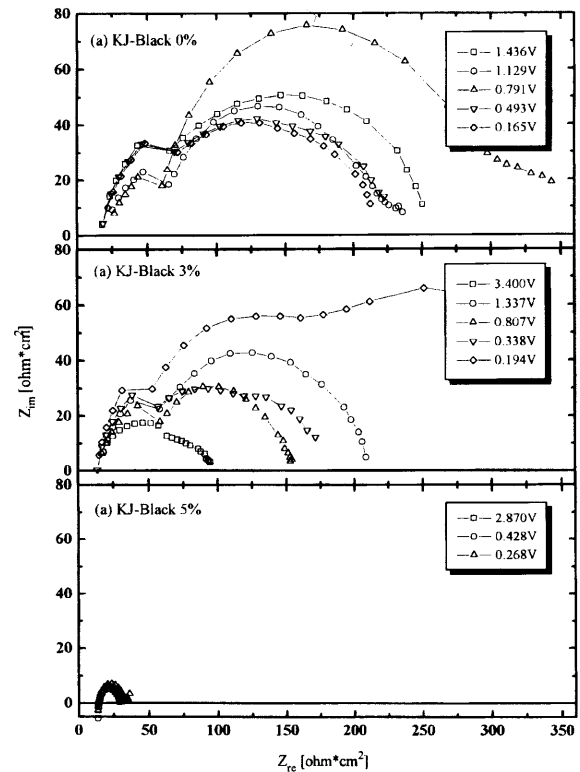


Figure 7. The Nyquist plot of MCMB6-28 with various conducting agent content as KJ-Black. 10^{-2} - 10^{-5} Hz, 5 mV_{rms}.

영향을 줄 것으로 사료되며 이후에 이러한 계면저항과 내부저항을 줄이는데 더 많은 연구가 필요할 것으로 사료된다.

4. 결 론

리튬이온 이차 전지용 결정성계 탄소전극의 특성을 조사하기 위하여 다양한 종류의 graphite와 MCMB6-28을 이용하여 탄소전극을 구성하는 도전체로서 비흑연계인 KJ-Black을 구성비에 의하여 탄소전극을 제조하였으며 제조된 탄소전극을 실제 시험용 전지에 적용하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Graphite와 MCMB6-28을 이용하여 전극의 최적 구성비를 조사한 결과 KJ-Black을 도전체로 이용할 때 전극활물질:결합재:도전체의 구성비가 92:5:3일 때 우수한 전기화학적 특성을 보였다.
- 2) 사용된 결정성계 탄소재료는 층간거리(d_{002})가 3.358~3.363 Å으로 거의 유사하였고 BET표면적은 2.95~26.15 Å이었다.
- 3) 본 연구에서 사용된 graphite중 natural graphite와 crystalline graphite가 비교적 우수한 전기화학적 특성을 보였다.
- 4) Natural graphite에 도전체 3 wt %를 첨가하여 전류밀도를 0.05, 0.11, 0.15 mA/cm²로 각각 증가하였을 때 인가된 전류밀도가 클수록 낮은 초기 방전용량을 나타냈다.
- 5) Amorphous graphite의 경우 0.15 mA/cm²의 전류밀도로 인가하였을 때 비교적 높은 초기 방전용량을 보였다.
- 6) MCMB6-28과 다양한 graphite를 전지 system에 적용하여 전지성능을 시험한 결과 전극활물질을 포함하여 적절한 구성비 그리고 전해질의 조합형태와 인가전류 등의 조건들이 함께 충분히 고려되어야 할 것이다.

감 사

이 연구는 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. W. Rüdorff and U. Hofmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **238**, 1 (1938).
2. H. O. Pierson, Handbook of Carbon, Graphite, Diamond, and Fullerenes, Noyes Publications, Park Ridge, NJ, 43(1993).
3. O. Vohler, F. von Sturm, E. Wege, H. von Kienle, M. Voll, and P. Kleinschmitt, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed., W. Gerhartz, Editor, Vol. 5A, VCH, Weinheim, 95(1986).
4. M. Winter, P. Novak, and A. Monnier, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 428(1998).
5. R. Fong, U. von Sacken, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2009(1990).
6. J. R. Dahn, A. K. Sleight, H. Shi, B. M. Way, W. J. Weydanz, J. N. Reimers, Q. Zhong, and U. von Sacken, in Lithium Batteries : New Materials, Developments and Perspectives, G. Pistoia, Editor, Elsevier, Amsterdam, 1(1994).
7. K. Sato, M. Noguchi, A. Demachi, M. Endo and Y. Sasabe, Proceeding of International Workshop on Advanced Batteries (Lithium Battery), 1A-05, 219(1995).
8. H. Fujimoto, K. Tokumitsu, A. Mabuchi and T. Kashu, *Carbon*, **32**, 1248(1994).
9. A. Mabuchi, K. Tokumitsu, H. Fujimoto and T. Kashu, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1041(1995).
10. Tao Zheng, Yinghu Liu, E. W. Fuller, Shilla Tseng, U. von Sacken, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2581 (1995).
11. M. Fujimoto, K. Ueno, T. Nohma, M. Takahashi, K. Nishio, and Saito, PV 93-23, The Electrochemical Society Peiington, NJ., 280(1993).
12. J. R. Dahn, R. Fong, and M. J. Spoon, *Phys. Rev.* B62, 6424 (1990).
13. Yinghu Liu, E. W. Fuller, Shilla Tseng, U. von Sacken, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2581(1995).
14. J. O. Besenhard, M. Winter, J. Yang, and W. Biberacher, *J. Power Sources*, 278(1994).
15. D. Aurbach, Y. Ein-Eli, O. Chusid, Y. Carmeli, M. Babai, and H. Yamin, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 603(1994).
16. M. Winter, J. O. Besenhard, and P. Novak, *GDch-Monographite*, 3, 438(1996).
17. Y. Maeda and S. Harada, *Synthetic Marals*, **31**, 389(1989).
18. J. Koresh and A. Soffer, *JCS Faraday*, **1**, 76, 2457(1980).
19. X. Chu, W. H. Smyrl, and L. D. Schmidt, *ibid.*, 196(1980).
20. H. P. Pierson, Handbook of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes, Noyes Publications, Park Ridge, NJ(1993).
21. M. K. H. Karapet Yants, M. L. Karapet Yants Thermodynamic Contents of Inorganic and Organic Compounds. Ann Arbor-Humphrey Science Publishers Inc., London(1970).