

콜타르 핏치로부터 제조한 리튬 이온 이차전지 부극재료의 특성

홍현진, 양갑승, 윤광의*, 이동준*

전남대학교 섬유공학과, *(주)거평제철화학 중앙연구소

1. 서 론

최근 들어 이동통신의 발달로 말미암아 이에 적합한 초경량, 초소형 전지의 개발이 요구된 Li은 지구상에 존재하는 흔한금속이며 그 환원 전위가 3.04V고 금속중 가장 큰 전위값을 갖고 있다. 현재 상업화되어 있는 리튬이차전지는 정극에 대부분 LiCoO_2 을 부극에 탄소재료를 사용하고 있다.

탄소재료는 결정화 정도에 따라서 리튬 2차전지의 전기용량과 방전특성이 다양한 것으로 알려져 있다. 이러한 탄소재료는 결정학상 저결정성 탄소(amorphous carbon) 및 고결정성 탄소(crystalline carbon)로 대별되며 고결정성 탄소재는 일반적으로 광각 X-선회절법의 의한 결정상수가 탄소 층면의 면 간극 $d_{002} \leq 3.4 \text{ \AA}$, $L_c(002) \geq 50 \text{ \AA}$ 의 물질을 의미하며, 충·방전용량 및 Coulomb효과가 높고 방전시 낮고 평평한 전위 곡선을 나타낸다. 고결정성인 흑연은 전해액에 대한 분해 반응성 및 고온열 처리(2400°C - 3000°C)에 따른 코스트 상승등의 문제점을 가지고 있다. 일반적으로 $d_{002} \geq 3.7 \text{ \AA}$ 인 저결정성 탄소계는 낮은 초기 Coulomb 효과 및 어려운 충전방법 등이 문제점으로 지적되고 있으나, 흑연의 이론치인 372 mAh/g 을 훨씬 능가하는 충전용량(400 - 650 mAh/g) 및 전해질과의 낮은 부반응성 그리고 저온 처리(1000°C 정도)에 의한 저 코스트가 장점으로 알려져 있다 [1]. 탄소전극이 Li 이온을 흡장하는 능력은 전기화학적 산화/환원반응 기구의 특성에 기인해서 설명하는데, 흑연과 같은 고결정성계는 탄소 층간에 Li이온이 intercalation되어 있다고 설명되며, 저결정성계는 각 탄소의 single layer에 Li이온이 doping 되었다고 설명되어지고 있다 [2].

본 연구에서는 저분자량의 콜타르 핏치를 Br_2 을 이용하여 축합반응시켜 2차 전지 부극용 프리커서를 합성하였으며, 안정화 및 열처리방법을 변화시켜 구조적 변화에 따른 충·방전용량 및 전지 특성을 검토하였다.

2. 실험

본 연구에서 사용된 콜타르 핏치(연화점 110°C)는 (주)거평제철화학에서 제공받아 사용하였으며 이것을 THF(tetrahydrofuran)에 용해하여 불용분을 제거한 후 연화점 85°C인 THF 가용핏치(TSP)를 제조하여 출발물질로 사용하였다. TSP를 180°C까지 승온 시킨후 Br₂를 사용하여 축합반응 시키고 또 다시 310°C까지 승온 시킨후 질소 기류를 사용하여 연화점 155°C와 254°C의 개질된 핏치를 제조하였다. 제조된 핏치를 ①600°C 탄화후 attrition mill을 사용하여 분쇄후 1000°C 탄화시키거나(TSP/Br₂-1000°C), ② food processor를 사용하여 프리커서 핏치를 분쇄한 후 300°C에서 안정화하여 1000°C(TSP/Br₂/air 300°C-1000°C) 및 1100°C까지 탄화하여 그 구조를 비교하고 전지실험하였다.

입도분포는 입도분석기(Malvern PAS U.K)에서 분말을 메틸알콜/물 혼합용매에 분산시켜 측정하였으며, 시료를 폴리에스터 수지에 함침 후 연마하여 반사 편광현미경(AFX-II, Type104, Nikon, Japan)에서 1° red plate하에서 이방성 특성을 확인하였다. 여러 시료의 적층성 및 층간거리(d₀₀₂)를 측정하기 위하여 X-선회절분석(Dmax 1200, Rigaku, Japan)을 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 토론

브롬(Br₂)을 사용하여 중축합된 TSP는 중축합되지 않은 것과 비교할 때 브롬(Br₂)의 중합반응에 의해 분자량의 증가로 유동성이 억제되어 이방성이 감소된 것으로 보인다(Fig.1-(a) 및 (b) 비교).

한편 등방성 특성을 갖게하여 층·방전용량을 증가시키기 위해 분쇄된 분말을 안정화 한 후 탄화했을 때 이방성 특성이 감소하고 등방성에 가까워지는 구조를 보였으며 표피는 더욱 등방상에 가까운 구조를 보였다(Fig. 2).

열처리온도 1000°C 및 1100°C에서 편광현미경으로 관찰된 구조의 차이는 확실히 구분되지는 않았다. 이러한 현상은 X-ray 회절결과에서 알 수 있듯이 안정화 후 열처리에 의해서 적층의 크기는 1/2 정도로 감소했고, 1100°C 열처리에 의해서 1000°C 열처리한 것에 비해 약간 증가한 것으로 보인다.(Table 1, Fig.3)

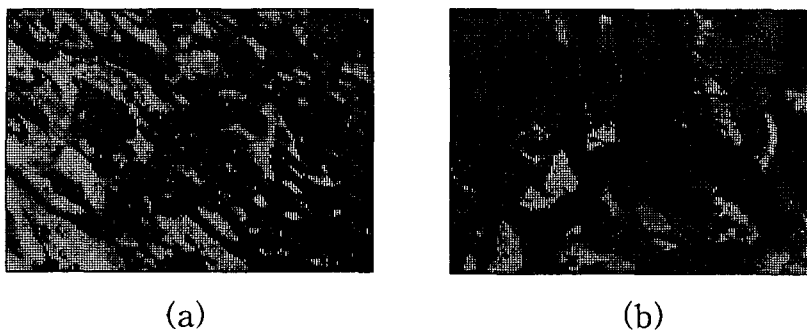


Fig. 1. Polarized light microphotographs of carbonized pitch
 (a) TSP-1000°C (b) TSP/Br₂-1000°C

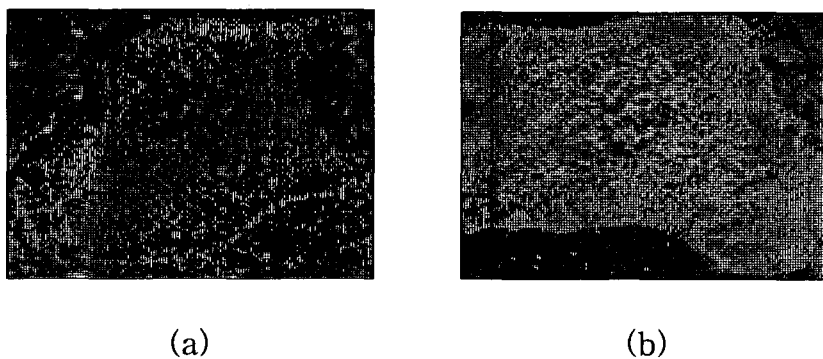


Fig. 2. Polarized light microphotographs of carbon powder carbonized
 after air stabilization.
 (a) TSP/Br₂/air 300°C-1000°C (b) CP/Br₂/air 300°C-1100°C

Table 1. X-ray parameters of the sample

Sample I.D	2θ	$d_{002}(\text{Å})$	$L_c(\text{Å})$
TSP-1000°C	25.25	3.523	23.92
TSP/Br ₂ -1000°C	25.3	3.517	23.68
TSP/Br ₂ /air 300°C-1000°C	23.2	3.830	10.51
TSP/Br ₂ /air 300°C-1100°C	24.2	3.674	12.4

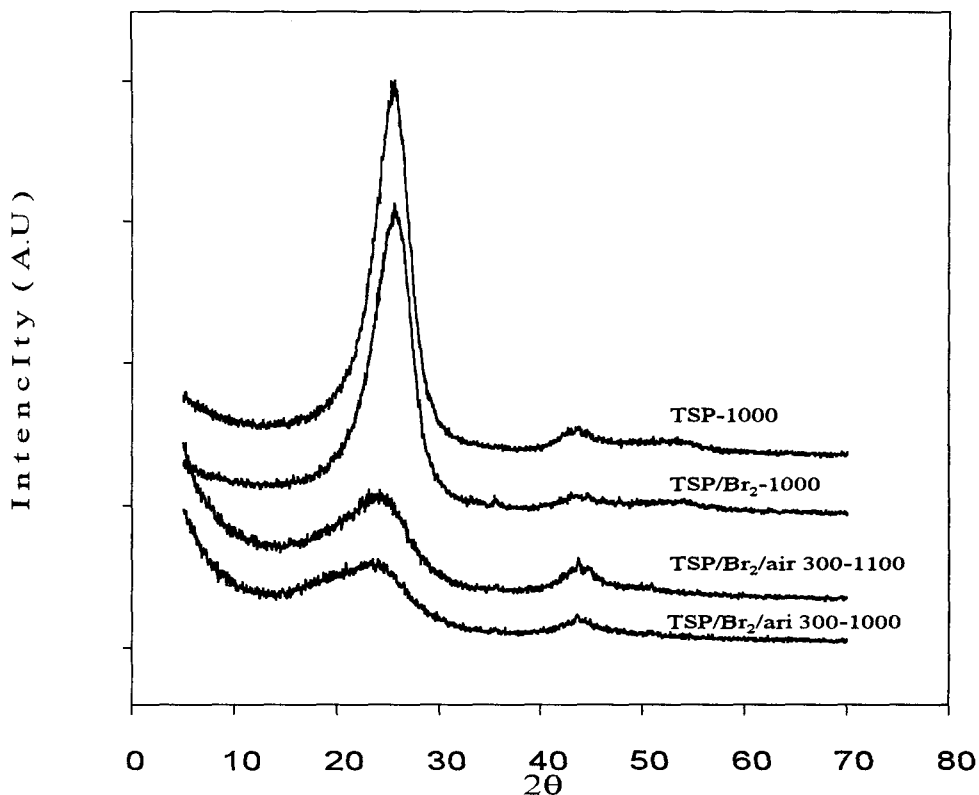


Fig. 3. X-ray diffraction of the sample

감사의 글 : 이 연구는 '97 공업기반기술, (주)거평제철화학 수탁연구에 의하여 수행되었으며 이에 감사한다.

4. 참고 문헌

1. 제1회 리튬이차전지 강습회, 한국과학기술원, p46(1997)
2. K. Sato, M. Noguchi, A. Demachi, N. Oki, and M. Endo, Science, **264**, 556(1994)