피치계 카본 부극재료의 리튬이차전지 반응특성 연구

박영태, 김정식

서울시립대학교 재료공학과

요 약

페트롤리엄 피치와 콜타르 피치를 열분해하여 제조한 카본을 리튬이차전지용 부극재료로 사용한 반쪽전지를 제작하여 전극의 충방전 용량 및 cycle 특성, 카본의 열처리 온도와 용량과의 관계에 대하여 고찰하였다. 열처리 온도가 증가함에 따라 초기 충방전 용량은 콜타르 피치 카본의 경우 현저한 증가를 보였으며, 페트롤리엄 피치 카본에서는 지속적인 증가를 보이다가 1000℃ 이상의 온도부터는 다소 감소하는 경향을 나타내었다. 또한, 충방전 횟수가 증가할수록 충전용량은 감소하지만, 가역특성(reversibility)은 90% 이상으로 향상되었다.

서 론

전지는 컴퓨터의 내부 기판에 부착되는 초소형 박막전지로부터 무공해의 전기자동차용 전력원에 이르기까지 그 용도가 매우 다양하다.[1-2] 리튬이차전지는 기존의 이차전지에 비해서 가볍고 에너지 밀도 및 용량이 높으며, 작동전압이 높다는 장점을 지니고 있다. 최근 몇 년 동안 리튬이온이 삽입(intercalation)된 카본 재료와 흑연이 리튬이차전지용 부극재료로서 사용될 가능성이 커지면서 많은 관심을 불러 일으키고 있다. 카본재료는 리튬이 삽입되었을 경우 리튬금속의 전위와 거의 동일한 전위를 나타내며, 전극물질의 결정구조나 부피에 커다란 변화 없이 다량의 리튬을 가역적으로 삽입/탈삽입(deinterlation)킬 수 있는 층상구조를 지니고 있어 리튬이차전지의 부극재료로 적합하다.[3-4]

부극재료로 흑연을 사용하였을 경우의 최대 이론용량은 372 mAh/g으로 제한되기 때문에 이보다 높은 용량을 지닌 다양한 종류의 카본재료에 대한 연구가 진행되고 있다. 특히, 무질서한 구조(disordered structure)를 지닌 카본재료를 부극재료로 사용한 경우의 용량이 흑연의 최대 이론용량보다 훨씬 더 높게 나타난다는 연구결과가 보고되고 있다.[5-8] 이러한 이유를 설명하기 위해 여러가지 기구가 제안되었으며, 특히 Li_2분자의 형태로 삽입/탈삽입되거나, 전극물질 내부의 미소한 기공(cavity)에 리튬이 삽입/탈삽입되어 높은 용량을 지니게 된다는 주장이 제기되었다.[6-7] 또한, Liu 등[9]은 난흑연성 카본(hard carbon)에서 하나의 카본층 양쪽에 리튬이 흡착되기 때문에 높은 용량을 나타낼 수 있다고 제안하였다. 하지만, 이러한 기구에 대한 명확한 규명은 이루어지지 않은 상태이다. 카본 재료들은 제조하는 유기 전구체(organic precursor)의 종류나 열분해 공정 등에 따라 매우 다양한 형태의 결정구조를 갖게 되고, 그 종류에 따라서도 리튬의 삽입량이 크게 달라지므로 다양한 용량과 가역특성을 나타낸다.

본 연구에서는 유기물질인 페트롤리엄 피치와 콜타르 피치를 열분해하여 카본을 제조한 후, 1300℃ 이하의 저온에서 열처리시켜 얻은 카본 분말을 리튬이차전지용 부극재료로 사용하여 전지반응을 수행하였으며, 전지의 충방전 특성과 전극계면 반응특성에 대하여 고찰하였다.

실험방법

본 실험에서는 페트롤리엄 피치(petroleum pitch)와 콜타르 피치(coal-tar pitch)를 열분해하여

얻은 연성카본을 1300℃이하의 온도에서 열처리하여 리튬이차전지용 부극재료로 사용하였다. 전극 제조를 위해 92wt% 카본분말을 8wt%의 polyvinylidene fluoride(PVDF)를 N-methylpyrolidinone (NMP)에 용해시켜서 만든 결합제 용액과 혼합하여 슬러리를 만든 후, 구리 집전체에 약 150-200 ㎛의 두께로 도포하여 전극을 제조하였다. 이렇게 제조한 카본전극을 반응전극(working electrode)으로, 상대전극(counter electrode) 및 기준전극(reference electrode)은 리튬금속을 사용하여 반쪽전지를 구성한 후 전기화학적 반응특성을 알아보았다. 이때 사용한 전해질은 1.2M $LiPF_6$가 용해되어 있는 EC:DEC=50:50 혼합액(삼성종합화학(주))이었다.

결과 및 고찰

(1) 페트롤리엄 피치 카본

Fig. 1은 1300℃에서 열처리한 페트롤리엄 피치 카본(PPC)에 대한 첫 번째 cycle의 충방전 용량 곡선을 보여준다. 충방전 시험은 2.0V-0V의 전위영역에서 전류밀도 73mA/g인 정전류(constant current)법에 의해 수행하였다. 첫번째 충전 과정에서는 개방회로전압(open circuit voltage)부터 1.2V 정도까지 급격한 전위 감소가 이루어지며, 그 이하부터는 완만한 기울기의 전위 평탄영역(extra plateau)이 형성되었다. Fig. 2는 열처리 온도에 따른 초기 충방전 용량의 변화를 보여준다.

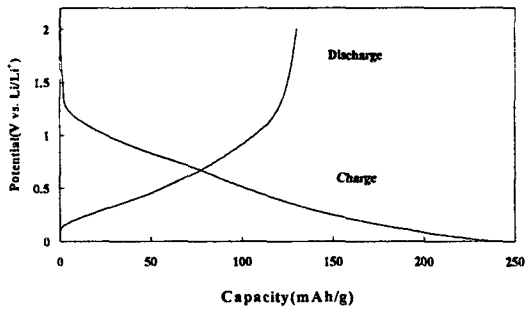

Fig. 1. Charge/discharge profile of PPC heat-treated at 1300℃.

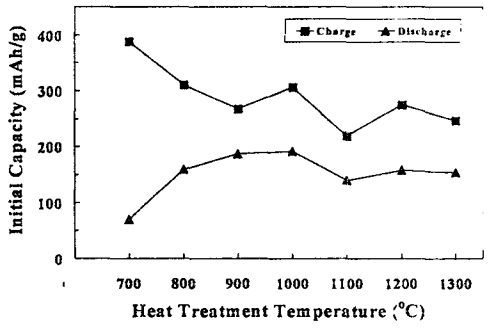

Fig. 2. Charge/discharge capacities as HTT

가장 낮은 온도인 700℃에서 열처리한 경우 388mAh/g으로 가장 높은 용량을 나타내었으나, 방전시에는 70mAh/g으로 매우 낮은 가역용량(reversible capacity)을 보였다. 열처리 온도가 증가할수록 초기 충전용량은 220mAh/g 정도까지 지속적으로 감소하는 경향을 나타내고 있다. 반면에, 방전용량은 1000℃까지는 크게 증가하여 200mAh/g 정도의 가역용량을 나타내었으며, 그보다 높은 온도에서는 다소 감소하였다.

충방전 횟수에 따른 용량 변화를 관찰하기 위하여 결정성이 가장 높은 1300℃ 열처리한 페트롤리엄 피치 카본에 대해 10회까지 충방전 시험을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 초기 충전용량은 250mAh/g 정도였으며, 방전용량은 157mAh/g으로 93 mAh/g의 매우 높은 비가역용량을 나타내었다. 하지만, 3회 이후로는 전지가 안정화되어 거의 비슷한 충방전 용량을 보이면서 90% 이상의 높은 cycle 특성을 나타내었다.

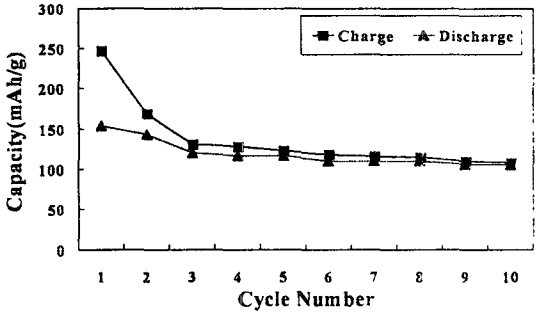

Fig. 3. Cycleability for PPC (HTT=1300℃).

(2) 콜타르 피치 카본

Fig. 4는 900℃와 1100℃에서 열처리한 콜타르 피치 카본전극에 대한 초기 충방전 곡선을 나타낸 것이다. 방전시의 IR-drop은 1100℃ 이상의 온도에서 열처리한 경우 0.03V 정도로 매우 낮은 값을 갖는 반면에, 비교적 낮은 온도인 900℃ 이하의 온도에서 열처리한 경우에는 0.45V 정도의 높은 값을 나타내었다. Fig. 5는 열처리 온도에 따른 초기 충방전 용량의 변화 관계를 보여준다. 700℃에서 열처리한 콜타르 피치 카본의 충방전용량은 각각 150mAh/g 및 75mAh/g 정도로 매우 낮았으나, 열처리 온도가 증가할수록 충방전 용량은 크게 증가하여 1300℃의 경우 284mAh/g의 충전용량과 210mAh/g의 방전 용량을 나타내었다.

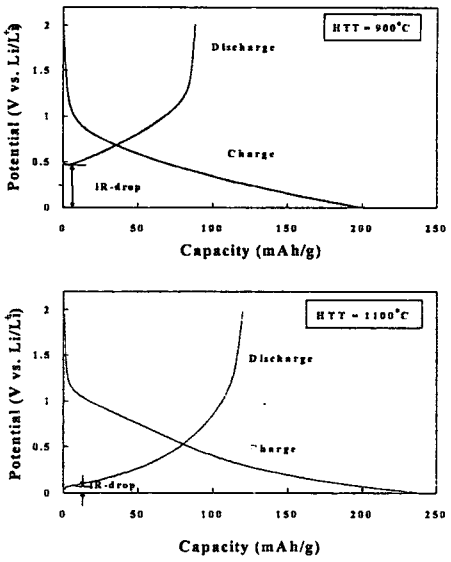

Fig. 4. Capacity profiles of CTPC.

충방전 횟수에 따른 용량 변화를 관찰하기 위하여 1300℃에서 열처리한 콜타르피치 카본에 대해 10회까지 충방전 시험을 수행하였으며, Fig. 6에 그 결과를 나타내었다. 초기 충전용량은 284mAh/g 정도로 비교적 높았으며, 비가역용량은 28mAh/g으로 페트롤리엄 피치 카본에 비해 현저히 낮은 값을 나타내었다. 충전용량 및 비가역 용량은 3회까지 다소 감소하였지만, 그 이후로는 매우 안정화되어 거의 일정한 용량을 갖으며 3회 이후부터는 95% 이상의 높은 가역특성을 나타내었다.

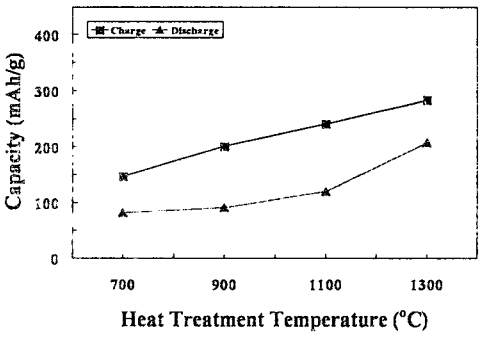

Fig. 5. Charge/discharge capacities as HTT.

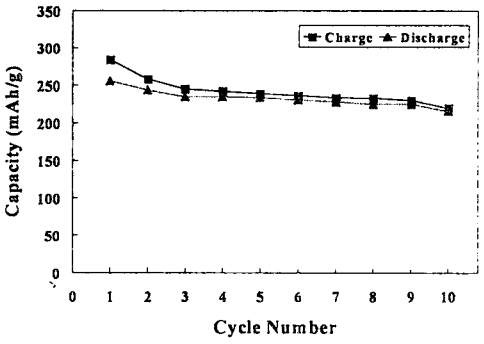

Fig. 6. Cycleability for CTPC (HTT=1300℃).

결 론

저온에서 열처리한 페트롤리엄 피치 카본 및 콜타르 피치 카본의 충방전 용량은 열처리 온도와 밀접한 관련이 있으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 콜타르 피치 카본은 현저한 증가를 보인 반면에 페트롤리엄 피치 카본의 경우에는 지속적인 증가를 보이다가 1000℃ 이상의 온도부터는 거의 일정하였다. 또한, 1300℃에서 열처리한 카본의 주기적 특성시험을 통해 콜타르 피치 카본이 페트롤리엄 피치 카본보다 초기 충전용량이 높았으며, 비가역 용량은 훨씬 작은 것으로 나타났다. 하지만, 3회 이후부터는 90% 이상의 높은 충방전 효율을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 1997년 한국과학재단 특정기초연구(과제번호: 97-03-00-05-C1-3) 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

[1] A. Levasseur. M. Menetrier, R. Dormoy and G. Meunier : in Proceedings of Symposium on Solid State Ionics of the 1988 E-MRS Fall Conference, M. Balkanski and C. Julien(eds.), November 8-10 1988, p 5

[2] H. A. Kiehne, in "Battery Technology Handbook", H. A. Kiehne(ed), Expert Verlag, NY., 1989, p 67

[3] Z. X. Shu, R. S. McMillan, and J. J. Murray, "Electrochemical Intercalation of ithium into Graphite", *J. Electrochem. Soc.*, 140(4), 1993, p.922

[4] K. Tatsumi, N. Iwashita, H. Sakaebe, H. Shioyamo, and S. Higuchi, "The Influence of the Graphitic Structure on the Electrochemical Characteristics for the Anode of Secondary Lithium Batteries", *J. Electrochem. Soc.*, 142(3), 1995, p716

[5] T. Zheng, Y. Liu, E. W. Fuller, S. Tseng, U. Von Sackon, and J. R. Dahn, " Lithium Insertion in High Capacity Carbonaceous Materials", *J. Electrochem. Soc.*, 142(8), 1995, p2581

[6] K. Sato, M. Noguchi, A. Demachi, N. Oki, and M. Endo, "A Mechanism of Lithium Storage in Disordered Carbons", *Science*, 264(4), 1994, p556

[7] A. Mabuchi, K. Tokumitsu, H. Fujimoto, and T. Kasuhi, "Charge-Discharge Characteristics of the Mesocarbon Miocrobeads Heat-Treated at Different Temperatures", *J. Electrochem. Soc.*, 142(4), 1995, p1041

[8] Y. Mori, T. Iriyama, T. Hashiaoto, S. Yamazaki, F. Kawakami, H. Shiroki, and T. Yamabe, *J. Power Sources*, 56, 1995, p205

[9] Y. Liu, J. S. Xue, T. Zheng and J. R. Dahn, "Mechanism of Lithium Insertion in Carbons Prepared by Pyrolysis of Epoxy Resin", *Carbon*, 34(2), 1996, p.193