

리튬-흑연 층간 화합물의 합성 및 특성

오원춘[†] · 김명건 · 고영신*
단국대학교 자연과학대학 화학과
*서울교육대학교 탄소화학연구소
(1994. 7. 25. 접수)

Synthesis and Characterization of Li-Graphite intercalation Compounds

Won-Chun Oh[†], Myung-Kun Kim, Young-Shin Ko*

Department of Chemistry, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

*Institute of Carbon Chemistry, Seoul National University of Education, Seoul 137-070, Korea

(Received Jul. 25, 1994)

요약 : 고성능 에너지 저장제로 사용되는 Li-GICs(Lithium-Graphite Intercalation Compounds)를 혼합 가압법에 의하여 Li의 함유량에 따라 합성하였다. 이들 합성된 화합물을 X-선 회절법, UV/VIS 분광학적 분석법 및 CHN 분석법을 이용하여 화합물의 특성을 알아 보았다. X-선 회절 분석 결과에 의하면 리튬의 함유량이 증가함에 따라 낮은 stage가 관찰되었으나, 이들 화합물이 혼재된 stage를 가지고 있음을 알 수 있었다. Li_{40wt%}의 경우 지배적으로 stage 1의 구조가 나타났지만 순수한 stage 1의 화합물은 얻을 수가 없었다. stage 1의 화합물이 가지는 d_{001} 값은 약 3.70Å을 나타내었다. 분광학적인 분석결과에 의하면 각각의 화합물들은 뚜렷한 에너지 스펙트럼을 나타내었고, 이들 곡선으로부터 R_{min} 에 최저값의 형성이 리튬의 함량이 증가함에 따라 높은 에너지쪽에서 형성되었음을 알 수 있다. 이러한 결과는 안정한 stage의 형성을 나타내 주고 있다. 원소분석기에 의한 결과를 이용하여 Li-GICs의 화학적인 구성과 관련하여 혼합된 상태를 알 수 있었으며, 혼합 가압법의 우수성을 알 수 있었다. 이들 결과로부터 Li_{10wt%}-GIC와 Li_{20wt%}-GIC의 경우는 2차 전지의 양극으로서의 이용 가능성을 제시하여 주고 있다.

Abstract : Li-GICs as a high performance energy storager were synthesized as a function of the Li content by the admixture and add-pressure method. The characteristics of these prepared compounds have been determined from the studies by X-ray diffraction, UV/VIS spectrometry and CHN analysis.

It follows from the results of X-ray diffraction that the lower-stage intercalation compounds are formed as the Li contents increase, however the mixed stages in these compounds are also observed. In the case of the Li_{40wt%}, the compound with the structure of stage 1 has been predominantly, but the structure of only stage 1 is not obtained. The d_{001} value of stage 1 was determined to be ca. 3.70Å. An analysis of spectrometric data shows that each of the compounds gives distinguishible energy state spectra. It is seen from the spectra that the positions of R_{min} values, with increase in the Li contents, are shifted in the region of higher energy state. Such a result can be attributed to the formation of stable stages.

The results of CHN analysis allow us to find the mixing state related to chemical

compositions of the intercalated compounds and the superiority to admixture and add-pressure method. From the results determined, it reveals that $\text{Li}_{10\text{wt}\%}$ -GIC and $\text{Li}_{20\text{wt}\%}$ -GIC can be utilized for an anode of rechargeable battery.

Key words : Graphite intercalation compounds, Lithium, Stage, Energy state, Admixture and add-pressure method.

1. 서론

최근 에너지 저장제인 고성능 battery에 리튬-흑연 층간 화합물의 이용 가능성이 제안되어 있다.¹ 리튬 2차 전지는 특징적으로 아주 높은 전압을 낼 수 있으며, 높은 에너지 밀도를 가지고 있다. 또한 이들을 실용 전지로 사용할 때 작동 온도 범위에 구애됨이 없이 우수성을 발휘할 수 있을 것으로 예상되며, 우수한 보존 특성을 가질 것으로 전망된다. 뿐만 아니라 최적 조건의 화학적인 리튬과 흑연 층간 화합물을 구성함으로써 충방전시에 발생하는 문제로 인한 전지의 수명이 짧아지는 문제를 해결할 수 있을 것으로 예견하고 있다. 본 연구에서는 리튬-흑연 층간 화합물을 합성하고, 이들의 화학적인 특성을 평가하여 보고 이들이 전지에 이용될 때에 적합성을 제시하고자 한다. 고성능 2차 전지에 이용되는 리튬-흑연 층간 화합물은 합성방법에 있어서 정교한 제조 방법을 요하고 있기 때문에 중요한 요소로서 온도와 반응 분위기 등을 들 수 있다. 반응온도가 부적합할 경우에 이들의 부반응으로서 리튬 카바이드가 형성되어 전지의 양극으로서 저해작용을 하고 있다. 이들 화합물의 합성조건을 확립하여 구체화하였을 때 이들 화합물이 2차 전지의 양극(anode)으로서의 화학 정량적인 관계를 제시할 수 있다. 합성된 화합물은 원래의 흑연층 사이에 리튬이 삽입되어 있는 상태로 존재하기 때문에 흑연의 구조 변이가 나타난다. 이들의 화학적인 구성은 Li_xC_6 으로 예상되며, 층간 삽입된 리튬의 양에 따라 x 값이 변화하게 되며, 이들은 전지의 충방전에 상당한 영향을 미칠 것으로 예상된다. 새로운 합성법에 의하여 합성된 이들 화합물은 많은 회절선의 수를 나타내며, 이들을 구별하기가 어렵다는 점에서 이들의 확인은 X-선 회절분석(Debye-Scherrer 법)에 의해서만이 가능하다.² 또한 전자전이에 의한 에너지 상태는 UV/VIS 분광기에 특수하게 제작되어 부착된 광분산 반사장치를 이용하여 확인이 가능하다.

화합물의 화학적 구성과 관련된 stage 형성 및 혼합도는 전지의 성능이나 수명에 관계되며, 특히 중요한 요소로서 이들이 가지는 에너지 밀도와 밀접한 관계를 가지고 있기 때문에 Li-GICs의 구조분석과 에너지 상태의 연구에 중요한 비중을 두고 연구하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 시료

본 실험에서 사용된 시료는 호스트 물질로 천연 흑연을 사용하여 리튬-흑연 층간 화합물(Li-GICs)을 합성하였다. 이 때의 천연 흑연(SangJin, Korea)은 0.074~0.149mm 사이의 판상 흑연을 화학적인 방법으로 1차 정제하여 사용하였다. 정제된 천연 흑연의 탄소 함유량을 분석 결과 98.08(±1.51)%로 나타났다. 삽입 물질은 금속 리튬(Strem Chemicals, Inc., U. S. A.)을 사용하였으며, 이들의 반응은 진공 중에서 수행하였다.

2.2. 제법

Li-GICs는 가압 혼합법에 의해 합성되었다. 특정량의 흑연에 반응시키고자 하는 금속 리튬의 함량을 10, 20, 30, 40%씩 각각 변화시켜 주면서 그 때마다의 Li-GICs를 합성하였으며, 이들 과정은 각 화합물에 stage를 제어하기 위한 조건이기도 하다. 합성시의 온도는 200~220℃ 사이의 범위에서 하였으며, 반응은 약 350~400kg/cm²의 압력하에서 18~20시간 동안 유지시키면서 반응시켰다.

2.3. 분석 및 측정

흑연 층간에 금속 리튬이 intercalation시에 있어서 이들 Li-GICs의 상태와 구조 변화를 알아보기 위하여 Debye-Scherrer 카메라를 이용하여 X-선 회절 분석을 하였다. 이 때의 X-선 회절 측정기는 Rich. Seifert &

Co(ISO-DEBYEFLEX 3000) 제품의 X-선 발생 generator를 사용하였으며, Cu K α 를 조사선(incident beam)으로 측정하였다. 직경이 0.3mm ϕ 의 모세관에 시료를 최대한의 고밀도로 충전하여 이중 회절선이 나오지 않도록 하였다. 준비된 시료는 45kV, 40A에서 7~8시간 조사하여 결과를 얻었으며, 얻어진 회절 필름은 회절 필름 분석기를 통하여 해석하였다. Li-GICs의 경우 intercalation시에 회절선이 비교적 많고 판독이 용이하지 않기 때문에 Debye-Scherrer법을 사용하여 분석하였다. X-선 회절 분석결과는 Table 1과 Fig. 1에 각각 나타내었다.

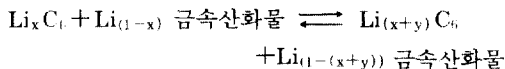
Li-GICs의 경우 전자 에너지 상태를 알아보기 위하여 광분산 반사장치(Diffuse Reflectance Accessory)를 부착시킨 PU 8700 Series(UNICAM, P8710/01, FALCAN-SCAN)의 UV/VIS 분광기를 사용하였다.

각각의 함량에서 얻어진 Li-GICs는 석영 cell 속에 넣어서 반사율(Reflectance(R, %))값을 측정하였으며, 측정전 순백의 표준 BaSO₄를 사용하여 baselining을 하여 기기를 표준상태로 보정하여 주었다. 이 때의 측정범위는 1.37~4.96eV(wave length:900-250nm) 사이에서 측정하였다.

CHN 분석에 사용된 기기는 Yanaco CHN Corder (Model MT-3, Japan)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

흑연 층간에서의 리튬의 층방전 작용에 의하여 전자가 발생하고 이들 과정은 고밀도의 에너지를 발생시킨다고 보고된 바 있다.³ 그러나 전지의 양극에 사용되는 리튬-흑연 층간화합물은 전지의 미묘한 특성 때문에 그들의 화학적인 구성에 대하여 많은 연구를 필요로 한다. 리튬 2차 전지의 층방전 메카니즘은 다음과 같이 이루어진다.



제시되어진 바와 같이 양극의 화학적인 구성은 Li_xC₆로 예상되며, 층간 삽입된 리튬의 양에 따라 x값이 변화하게 된다. x값의 변화는 화합물의 색깔 변화를 수반하게 되며 이들 결과는 Table 1에 나타내었다. 이들 결과는 구조변이와 화합물이 가지는 에너지 상태와 밀

Table 1. The Dependence of Colours on Li Content of Li-GICs

Used Li-Content(%)	Colour of Li-GICs
10	Black + Blue
20	Black + Red + Yellow
30	Red + Yellow
40	Yellow

Table 2. The d values of X-ray Diffraction for synthesized Li-GICs with Li_{10wt%}

d(Å)	(hkl)	Intensity
7.1179	2s 001	M
3.8911	1s 001	W
3.5449	2s 002	V.S
2.3558	2s 003	M
2.1448	G 100	M
2.1174	3s 005	M
1.9494	4s 007	M
1.8262	6s 0011	W
1.7623	2s 004	S
1.2355	G 110	S
1.1758	2s 006	W
1.1661	G 112	S

*V.S : Very Strong, S : Strong

M : Middle, W : Weak

**s : Stage

접한 관련이 있다. 따라서 이들 화합물에서 이루고 있는 구조적인 변이는 X-선 회절분석에 의해서 stage 정량이 가능하다. 리튬 함량에 따른 리튬-흑연 층간 화합물의 X-선 회절 분석 결과는 Fig. 1과 Table 2, 3, 4, 5에 각각 나타내었다. 이들 결과에 의하면 Li_{10wt%}를 가지고 합성된 Li-GICs의 경우, stage 4와 stage 6의 높은 stage도 관찰되지만 주로 지배적인 회절선은 stage 2임을 알 수 있다. Li_{20wt%}와 Li_{30wt%}를 가지고 합성된 Li-GICs의 경우는 stage 2에서 stage 1로의 전이 과정을 예측할 수 있다. 이들 각각의 회절선이 아주 강하게 나타났음을 관찰할 수 있다. 그러나 이들 화합물에서는 높은 stage의 회절선은 약하게 나타난 것으로 보

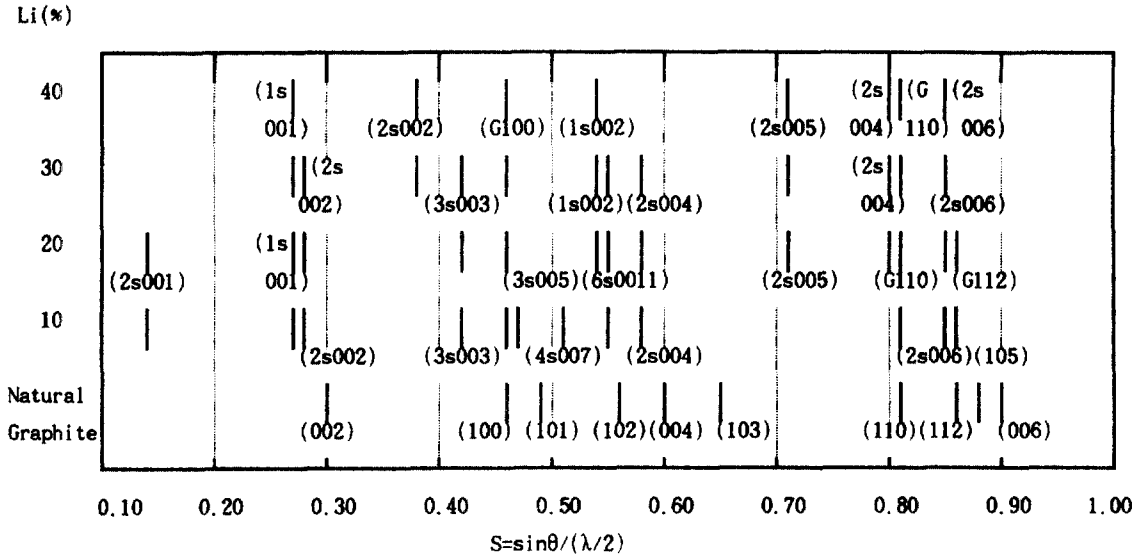


Fig. 1. Development of (hkl) diffraction for Li-graphite intercalation compounds by Li contents.

* G : Graphite, 1s : stage 1, 2s : stage 2, 3s : stage 3...

Table 3. The d values of X-ray Diffraction for synthesized Li-GICs with Li_{20wt.%}

d(Å)	(hkl)	Intensity
7.1179	2s 001	V.W
3.7064	1s 001	V.S
3.5180	2s 002	V.S
2.3449	2s 003	W
2.1713	G 100	M
1.8596	1s 002	S
1.8348	6s 0011	W
1.7586	2s 004	M
1.4141	2s 005	M
1.2528	4s 0011	M
1.2412	G 110	W
1.1797	2s 006	M
1.1679	G 112	W

*V.S : Very Strong, S : Strong
 M : Middle, W : Weak
 **s : Stage

Table 4. The d values of X-ray Diffraction for synthesized Li-GICs with Li_{30wt.%}

d(Å)	(hkl)	Intensity
3.7010	1s 001	V.S
3.5078	2s 002	S
2.6589	3s 004	W
2.3384	2s 003	W
2.1553	G 100	M
1.8614	1s 002	S
1.8421	6s 0011	M
1.7606	2s 004	W
1.4131	2s 005	M
1.2528	1s 003	M
1.2326	G 110	W
1.1799	2s 006	M

*V.S : Very Strong, S : Strong
 M : Middle, W : Weak
 **s : Stage

아 이들 회절선은 리튬의 함량이 증가함에 따라 점차 사라질 것으로 예상된다. Li_{40wt%}에 의하여 합성된 화합물의 경우, stage 1의 회절선이 지배적으로 나타났

다. 보고된⁴ 바에 의하면 Li-GICs의 순수한 stage 1의 구조는 명확히 제시되지 않았으며, Bilaud 등⁵에 의하여 LiC₁₂와 LiC₁₈가 구조로 제시되었다. 이들 결과에서도 본 연구에서 제시된 것처럼 stage가 혼재되어서 나

Table 5. The d values of X-ray Diffraction for synthesized Li-GICs with Li_{40wt%}

d(Å)	(hkl)	Intensity
3.6988	1s 001	V.S
3.4717	2s 002	W
2.1570	G 100	S
1.8456	1s 002	V.S
1.4048	2s 005	M
1.2462	1s 003	M
1.2325	G 110	W
1.1808	2s 006	M

* V.S : Very Strong, S : Strong
 M : Middle, W : Weak
 **s : Stage

타났으며, LiC₁₂는 안정하게 존재하나 약 4% 이하의 LiC₆의 Li-GICs가 함께 존재한다고 보고하고 있다.

UV/VIS 분광기에 의한 광반사율과 에너지 상태와의 관계를 Fig. 2에 나타내었다. 이들 관계에서 나타난 결과를 볼 때 Li_{10wt%}-GIC의 경우 X-선 회절 결과에서 나타났듯이 높은 stage와 그밖에 여러 가지 stage의 혼재 때문에 스펙트럼이 완만하게 나타난 것으로 예상된다. 그러나 이러한 결과가 나타났음에도 광반사율의 최

저값이 낮은 에너지 영역이지만 뚜렷하게 형성되었음을 알 수 있다. 뿐만 아니라 리튬의 함량이 증가할수록 스펙트럼은 뚜렷하게 나타났으며, X-선 회절결과상에서 약간의 stage가 혼재되어서 나타났다. 이들은 안정한 stage를 형성하고 있으며, 높은 에너지 영역에서 R_{min}값이 형성되었음을 나타내고 있다. 리튬의 함량에 따른 광반사율의 최저값이 형성된 에너지 영역을 Table 6에 나타내었다. Li_{20wt%}, Li_{30wt%}, 그리고 Li_{40wt%}로 증가함에 따라 이들 곡선은 뚜렷하게 나타나고 또한 광반사율의 최저값(R_{min}) 역시 명확하게 형성되었음을 관찰할 수 있다. 뿐만 아니라 광반사율의 최저값은 높은 에너지쪽으로 이동하고 있음을 알 수 있다. 그리고 이 값은 Table 6에서 볼 수 있는 바와 같이 점차 증가하는 경향성을 보이고 있다. 이들 결과들은 전자 전이와 관련이 있으며, 완전한 stage 1이 형성된 화합물의 경우 흑연과 리튬의 전자를 주고 받음에 의하여 화합물의 색깔은 노란색을 나타내게 된다. 이들 화합물은 UV/VIS 분광학적으로 활성을 나타내게 되고, 이들 분광학적 영역에서 특징적인 흡수 영역이 나타난다. 이들 에너지 영역에서 LiC₆ 화합물은 S. Basu⁶ 등과 M. Zanini⁷ 등에 의하여 토론되어진 바 있다.

Table 6. The Formation of R_{min}, E, and λ_{min} for Li-GICs by Li Contents

Li Cont.(%)	10	20	30	40
R _{min} (%)	12.0	12.0	12.3	18.5
E(eV)	1.75	2.94	3.02	3.04
λ _{min} (nm)	709.6	420.8	410.4	408.0

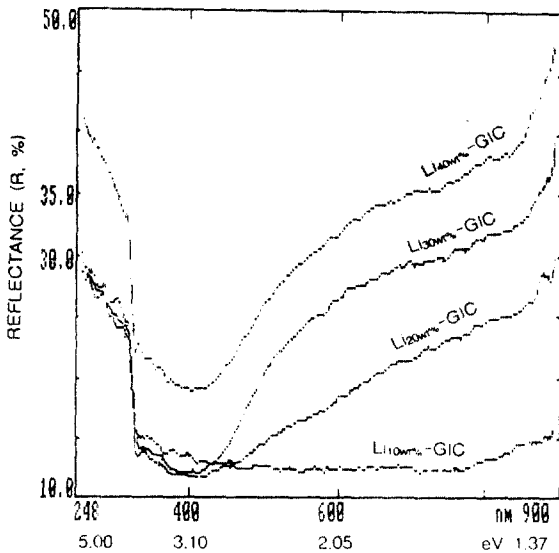


Fig. 2. Evolution of UV/VIS reflectance spectra between 5.00~1.37eV for Li-GICs by Li contents

리튬-흑연 층간 화합물의 화학적인 구성은 리튬과 흑연의 혼합된 정도와 밀접한 관련이 있다. 이론적으로 계산하였을 때 stage 1의 경우에 LiC₆로 구성되었다고 보고되어 있다.⁸ 리튬의 함량에 따라 합성된 Li-GICs를 CHN 분석기를 통하여 분석하였다. 이들 결과에 따른 탄소 함유량을 근거로 하여 Li-GICs의 혼합도를 알 수 있었으며, 화학적인 구성과 밀접한 관계가 있다. 따라서 하나의 시료를 3회 분석하여 그 때마다의 탄소(C), 수소(H), 질소(N)의 함유량을 얻었으며, 이들 결과값은 X-선 회절분석에서 나타난 stage와 비교해 보

Table 7. The CHN Analysis of Li-Graphite Intercalation Compounds by Li Contents

Li-Contents(%)	C(%)	H(%)	N(%)
10	90.67	1.10	0.93
20	86.56	1.34	2.81
30	73.92	0.63	2.20
40	65.29	0.08	0.24

있을 때 첨가된 양에 따른 stage 제어가 잘 이루어졌음을 알 수 있다. Table 7에 나타난 값은 평균값을 사용하였으며, 결과에 나타난 바와 같이 얻어진 탄소의 함유량에 오차가 적은 사실로 미루어 보아 탄소의 분포도가 고르게 분포하고 있음을 알 수 있다. 본 결과에는 탄소의 함유량과 stage가 중요하므로 Li의 함유량을 생략하였다. 따라서 X선 회절 결과와 CHN 분석결과로서 새로이 시도된 Li-GICs의 합성법에서 혼합가압법의 우수성을 나타내 주고 있다. Li_{10wt%}-GIC와 Li_{20wt%}-GIC는 낮은 stage의 화합물이 얻어졌지만 다량의 금속 리튬이 흑연 층간에 존재하지 않고 원자의 형태로 존재할 것으로 예상된다. 그러나 혼재된 stage가 나타난 것으로 보아 이들 화합물에서는 리튬이 금속 원자 상태로 존재하고 있을 것이며, 또한 화합물의 부분적인 stage 형성을 나타내고 있다. 즉 화합물이 부분적으로 stage 1이 형성된 곳도 있으며, stage 2 또는 stage 3이 각각 형성된 부분도 있을 것이다. 전지의 양극으로서의 기능은 stage 1의 화합물만을 요구하지 않는다. 충방전이 원활하게 이루어지려면 음극(cathode)에 존재하는 리튬이 양극으로 이동할 수 있는 공간이 제공되어야 한다. 따라서 Li_{10wt%}-GIC와 Li_{20wt%}-GIC의 경우는 그 기능을 잘 발휘할 수 있을 것으로 예상된다. 이들은 차기의 전기 정량적인 연구에서 다루어지게 될 것이다.

4. 결론

고성능 에너지 저장제로 사용되는 Li-CICs를 혼합가압법에 의하여 Li의 함유량에 따라 합성하였다. 이들 합성된 화합물을 X선 회절법, UV/VIS 분광학적 분석법 및 CHN 분석법을 이용하여 특성화하였으며, 이들 결과에 의거하여 새로운 합성법의 우수성을 제시하였다.

1. X선 회절 분석 결과에 의하면 리튬의 함유량이 증가함에 따라 낮은 stage가 관찰되었으나, 각각의 화합물들은 혼재된 stage를 가지고 있음이 나타났다. Li_{40wt%}의 경우 지배적으로 stage 1의 구조가 나타났지만 순수한 stage 1의 화합물은 얻을 수가 없었다.
2. UV/VIS의 분광학적인 분석결과에 의하면 각각의 화합물들은 뚜렷한 에너지 곡선을 나타내었다. 이들 곡선으로부터 R_{min}의 최저값이 리튬의 함량이 증가함에 따라 높은 에너지쪽에서 형성되었음을 알 수 있다. 이러한 결과는 안정한 stage의 형성을 나타내 주고 있다.
3. CHN 원소분석에 의한 분석결과를 이용하여 Li-GICs의 화학적인 구성을 나타내 주는 혼합도를 알 수 있었다. 사용된 양과 결과값에서 비교해 보았을 때 균일한 혼합도를 가진 화합물이 형성된 것으로 가온 가압법의 우수성을 나타내 주고 있다.

이들 결과로부터 Li-GICs 합성시 흑연과 금속 리튬의 균일한 분포에 의한 화합물의 형성을 알 수 있었고, 함유량의 제어에 따른 stage의 형성을 확인할 수 있었으며, 특히 Li_{10wt%}-GIC와 Li_{20wt%}-GIC의 경우는 전지의 양극으로서의 이용 가능성을 제시하여 주고 있다. 따라서 본 연구 결과에 이어 앞으로 이들 화합물에 대한 전기화학적 연구가 수행할 예정이다.

References

1. D. Guyomard, J. M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 4, 937(1992).
2. 오원춘, 백대진, 고영신, 한국결정성장학회, **167**, 3, 2(1993).
3. B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 10, 2776(1992).
4. I. A. Udod, H. B. Orman, K. Genchel, *Carbon*, **32**, 1, 101(1994).
5. D. Billud, E. McRae, J. F. Mareche, A. Herold, *Synth. Met.*, **3**, 21(1981).
6. S. Basu, C. Zeller, P. J. Flanders, C. D. Fuerst, W. D. Jonson, J. E. Fischer, *Mat. Sci. Engin.*, **38**, 275(1979).
7. M. Zanini, S. Basu, J. E. Fischer, *Carbon*, **16**, 211(1979).
8. D. Guerard, A. Herold, *Carbon*, **13**, 337(1975).