

K-GIC의 합성 및 리튬이온이차전지에서의 부극특성

김 현 중 · 이 철 태[†]

단국대학교 공과대학 화학공학과
(1998년 7월 20일 접수, 1998년 9월 11일 채택)

The Preparation of K-GIC and its Anodic Characteristics of 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 11, 1998)

요 약: 리튬이온이차전지에 사용되는 탄소부극의 성능을 향상시키기 위하여 새로운 탄소부극으로서 K-GIC를 합성하여 전기화학적 특성을 조사하였다. K의 삽입량은 KCl 수용액의 농도가 $2 > 3 > 1$ mole/l의 순으로 증가하였으며 1 mole/l의 KCl 수용액으로 처리하였을 때 K와 C의 mole 비는 156~388 carbon/potassium이었다. K-GIC의 합성조건을 1 mole/l KCl 수용액으로 700 °C에서 1시간으로 처리하였을 때 가장 우수한 리튬의 삽입과 탈삽입 거동을 나타냈으며 가역성 또한 우수하였다.

Abstract: K-GIC of the new carbon electrode to improve performance of carbon negative electrode in lithium ion secondary battery was prepared and its electrical characteristics were studied. From this study, intercalated K quantity was increased in order of $2 > 3 > 1$ mole/l of KCl solution. And, for KCl solution of 1mole, the mole ratio of carbon and potassium was 156~388 carbon/potassium. The proper condition of K-GIC preparation was KCl solution of 1 mole/l, reaction temperature of 700 °C, reaction time of 1 hour. From this condition, the intercalation and deintercalation behavior of lithium was very excellent. Also the reversibility was excellent.

Key words: Lithium Ion Secondary Battery, Carbon Anode, Anodic Characteristics, K-GIC

1. 서 론

생활에 편의를 주기 위한 욕구가 다양해지면서 휴대용 전자제품들은 급속도로 발달되고 있으며 이들의 구동용 전원으로서 전지의 소형화, 경량화, 고성능화에 대한 기술개발의 필요성 또한 강력하게 요구되어지고 있다. 이러한 요구에 가장 부합되는 전지로서 이론적으로 가장 높은 기전력을 나타내며 이론 에너지밀도가 높은 리튬전지에 대한 연구가 전세계적으로 이루어지고 있으며 그 중에서도 안전한 사용을 위한 리튬이온 이차전지에 대한 관심이 집중되고 있으나 노력에 대한 성과는 흡족하지 못한 실정이다.

리튬금속을 대신하여 리튬이온이차전지의 부극으로서 탄소전극을 적용하는 경우 사용된 탄소전극에 따라 그 특성은 현저하게 다르게 나타나며 결정질 탄소재료와 비결정성 탄소재료는 리튬금속에 비하여 리튬의 저장용량이 크게 떨어지며 충·방전이 계속됨에 따른 용량감소가 지속적으로 일어난다. 그러한 이유는 탄소재료가 갖는 결정구조를 포함한 재료의 고유한 물질 특성의 차이에 기인하며 그 중에서도 결정성 탄소재료인 흑연의 경우 실제 충·방전이 지속됨에 따른 용량 감소율은 적으나 이론 용량에 미치지 못하는 경향이 있다. 이러한 경향성은 리튬이 흑연내부로 삽입시에 층간거리가 3.35 Å에서 3.70 Å으로 팽창하고 다시 탈삽입시에 3.35 Å으로 수축되는 현상이 반복됨으로서 실제 충·방전 반응에서는 흑연전극에서 LiC₆를 이루는 이론용량인 372 mAh/g을 갖지 못하

고 수명이 저하되는 원인이 된다[1]. 이는 흑연이 갖는 층간거리(d_{002})와 깊은 관계가 있으며 흑연의 층간거리를 크게 확보할 수 있음으로서 리튬의 삽입 및 탈삽입 거동에 있어서 발생하는 확산저항을 감소시키며 보다 많은 리튬의 저장공간을 안정되게 확보하여 전지의 용량 및 수명을 향상 시키고자 GIC(graphite intercalated compound)를 고려하였다. GIC는 최근 10여년 전부터 탄소의 한 분야로 높은 전도도를 갖는 전도성 물질로 연구되어지고 있다[2,3]. GIC를 리튬이온이차전지의 부극물질로 적용하기 위해서는 리튬의 삽입 및 탈삽입 현상을 이해하여 안정된 층상구조를 가질 수 있는 층간삽입 물질을 선택하여야 하며, 리튬의 삽입용량을 감소시키지 않을 최적의 삽입량을 선정하여야 한다. 또한 삽입된 물질은 충·방전이 지속되어도 안정하여야 한다.

흑연의 기저면에 삽입되는 원자(분자)의 결합형태를 Figure 1[3]에 도시하였다. 제 1 stage K 화합물은 K원자 1개가 흑연의 육각격자의 중앙에 위치하여 원자거리 $2a_0$ (a_0 : a축 육각격자 수)에 충전되어 화학양론비는 C₈K를 갖는다(Figure 1a). 따라서 흑연의 c-축간 거리는 21.6 Å을 이룬다. 이에 반하여 Li의 제 1 stage 화합물이 C₆Li의 양론비를 갖는다. 원자거리는 $\sqrt{3}a_0$ 의 위치에 흑연 육각원자의 중심에 위치하여 흑연의 c-축간 거리는 3.7 Å을 이룬다(Figure 1b)[4,5].

K-GIC를 합성할 경우 K와 탄소의 양론비가 1 stage 적층일 경우 Li의 저장 site의 감소로 인하여 삽입용량의 감소가 우려되며 따라서 흑연의 층간에 삽입되는 K의 mole수는 적절한 양으로 조절되어야 할 것으로 사료된다.

따라서 본 연구에서는 다양한 농도의 KCl 수용액을 이용하여

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

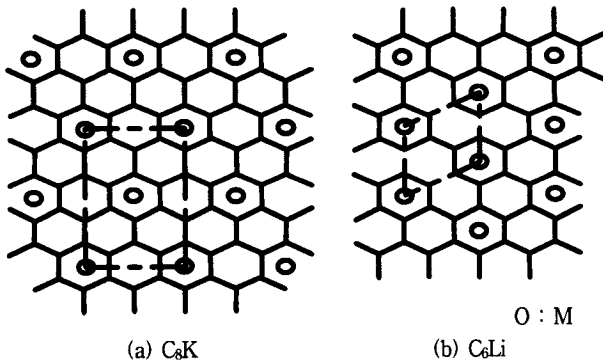


Figure 1. Interlayer atom and intercalate site of K and Li[3].

GIC를 합성하고 흑연의 구조변화와 K원자의 삽입량을 조사하였으며 제조된 K-GIC를 리튬이온 이차전지의 부극활물질로 적용하여 흑연의 구조변화 및 K원자의 삽입량에 따른 리튬의 삽입과 탈삽입 거동과의 관계를 고찰하고자 하였다.

2. 실험

Natural graphite(NG)를 500 °C에서 아르곤 분위기에서 열처리한 후 1, 2, 3 mole 농도로 제조된 KCl 수용액으로 12시간 동안 교반하여 건조시킨 후 다시 진공 반응기에서 500, 700, 800 °C로 1시간 동안 열처리하여 K-GIC를 합성하였다. 합성된 시료를 X-ray 회절분석법[Rigaku, Japan]을 이용하여 K 삽입후의 결정구조의 변화를 확인하였으며, ICP를 통한 원소분석법을 이용하여 K의 삽입량을 조사하였다.

다양한 농도의 KCl 수용액과 온도조건에서 합성된 K-GIC를 전극활물질로 하여 도전재로서 KJ-Black을 3 wt %, 결합재로서 폴리이드 상태의 J6-PTFE(polytetrafluoroethylene)를 5 wt %로 각각 첨가하여 리튬이온이차전지용 탄소전극을 제조하였다. 제조된 탄소전극을 이용하여 상대전극과 참고전극을 리튬금속으로 하고 1 M-LiClO₄/PC + DME(1:1 v/v), 1 M-LiClO₄/EC + DEC(1:1 v/v), 0.8 M-LiPF₆/EC + DEC(1:1 v/v)를 전해질로 사용하여 3전극 cell을 제조하였다. 제조된 3전극 system의 cell을 이용하여 cyclic voltammetry(Potentiostat/Galvanostat, EG&G model 273A)를 실시하여 제조된 K-GIC 전극의 전기화학적 거동을 조사하였다.

충방전 시험용 cell은 stainless steel(SUS304)과 테프론으로 제작되었으며 cell 조립후 외부 공기와 접촉을 막기 위하여 O-ring과 테프론 테이프를 이용하여 밀봉하였다. 또한 cell 조립시 수분과의 접촉을 피하기 위하여 모든 cell의 조립과정은 dry box 내에서 실시하였다.

충방전 시험용 cell을 dry box내에 설치하고 충방전 시험기(BTS511P, 에이다 시스템)를 이용하여 0.25 mA/cm²의 전류밀도로 1 mV~2 V에서 정전류 충방전 시험을 실시하고 이들의 충방전 반응기구를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. K의 삽입에 따른 graphite의 구조특성

3.1.1. 열처리온도에 따른 영향

K-GIC의 열처리 온도(HTT; heat treatment temperature)에 따른 결정구조의 변화를 조사하기 위하여 1 mole/l의 KCl 수용액으로 교반후 500, 700, 800 °C의 온도로 진공반응기에서 1시간 동안 열처리한 후 X-선 회절 분석을 실시 한 후 결과를 Figure 2에 나

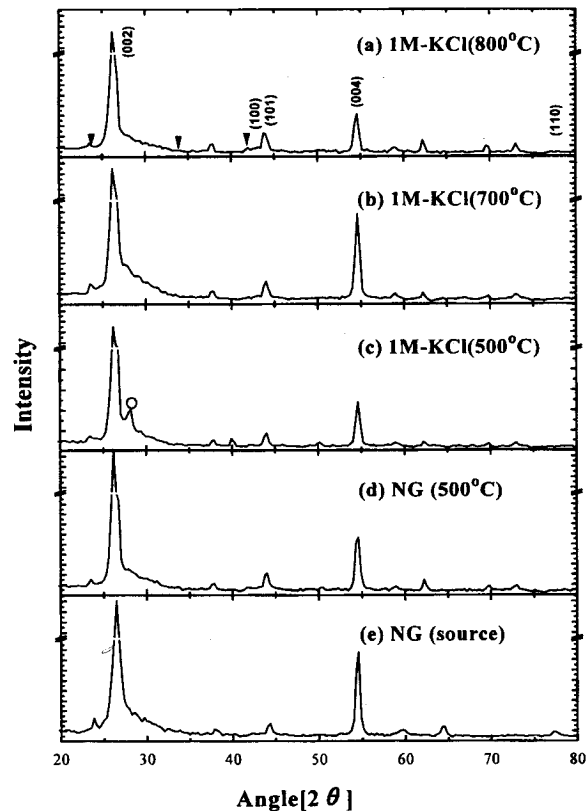


Figure 2. XRD pattern of GIC for the various HTTs.

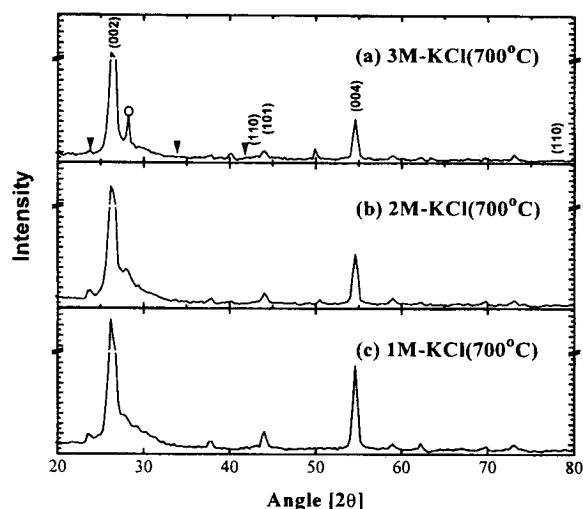
타냈다. 출발물질로 사용된 natural graphite(NG)의 잔류 불순물을 제거하기 위하여 500 °C에서 열처리한 시료를 사용하였다. Figure 2(a)에 (▼)로 표시한 부분은 K의 회절선이 나타나는 각도(2θ)를 나타내었다. Figure 2에서 볼 수 있듯이 natural graphite 내부에 삽입된 K는 XRD 분석을 통하여 확인할 수 없는 것을 볼 수 있다. 따라서 K의 삽입여부는 원소 분석법을 통하여 확인할 수밖에 없으며 이들의 결과를 Table 1에 나타내었다. 또한 Figure 2(c)에 (○)로 표시한 회절각에서 미지의 회절선이 관측되었다. Figure 2(d)와 (e)에서 보는 바와 같이 (004)면의 회절선은 높이가 감소하는 대신 (002)면의 회절선은 높이가 증가하는 것을 볼 수 있으며 KCl용액 처리 후 열처리 온도가 높아짐에 따라 회절선의 폭과 강도가 변화되는 것을 확인할 수 있었다. 이중 열처리온도가 700 °C인 Figure 2(b)의 (002)면과 (004)면의 회절선의 높이가 가장 크게 성장한 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 graphite의 c-축방향의 길이가 증가하는 것을 의미하며 a-축방향의 길이는 나타내는 (100)면과 (110)면은 다소 감소하는 것을 보인다.

3.1.2. KCl 수용액의 농도에 따른 영향

KCl 수용액의 농도가 K-GIC의 합성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 이중 열처리 온도를 700 °C로 고정하고 KCl 용액의 농도에 따라 합성된 K-GIC의 X-선 회절선의 변화를 Figure 3에 나타냈다. Figure 3에서 보는 바와 같이 KCl 용액의 농도변화에 의해서도 K의 회절선을 확인할 수 있었으며 농도가 증가함에 따라 (002)면과 (004)면의 회절선의 높이가 감소하는 것을 볼 수 있으며 주 회절선의 폭과 강도가 변화하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 농도 증가에 따라 (○)로 표시된 각도에서 미지의 회절선의 높이가 증가하였다. 따라서 KCl 수용액의 농도 변화에 따라 부분적인 구조 변화가 일어남을 확인할 수 있었다.

Table 1. Interlayer Length(d_{002}) and Number of Moles of Carbon for 1 mole K

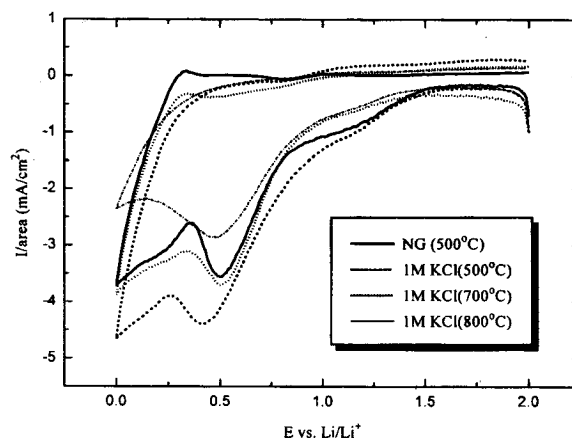
NaCl Solution	HTT[°C]	d_{002} [Å]	Moles of carbon/potassium
1 M	500 °C	3.3547	162.3
	700 °C	3.3631	156.5
	800 °C	3.3572	388.6
2 M	500 °C	3.3550	41.3
	700 °C	3.3549	41.1
	800 °C	3.3515	55.4
3 M	500 °C	3.3511	73.8
	700 °C	3.3435	52.8
	800 °C	3.3494	73.9
Natural Graphite	500 °C	3.3590	
Natural Graphite	Source	3.3559	

**Figure 3.** XRD pattern of GIC for the various KCl concentration.

3.1.3. 합성된 K-GIC의 삽입된 K량

KCl의 농도와 열처리 온도에 따라 합성된 K-GIC에 삽입된 K의 양을 정량하여 K 1 mole에 대한 탄소원자의 mole수를 x-선 회절 분석을 통하여 측정된 층간거리(d_{002})와 함께 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 보는바와 같이 1 mole/l의 KCl 수용액으로 700 °C와 800 °C에서 열처리하여 합성된 K-GIC의 층간거리가 3.3631 Å과 3.3572 Å으로 비교적 큰 값을 가지나 K의 삽입량은 K에 대한 탄소원자의 mole수가 156.5와 388.6으로 700 °C에서 열처리한 K-GIC에서의 K의 삽입량이 큰 것으로 나타났다. 또한 KCl용액의 농도 2 mole/l와 3 mole/l의 경우, 층간거리는 1 mole/l의 경우에 비하여 K의 삽입량이 상대적으로 큰 것을 확인할 수 있었으나 K의 삽입량 증가에 따라 층간거리(d_{002})는 작아지는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 K의 삽입량을 최적화 하여 후연의 층간거리를 적절히 확보함으로써 변화된 구조가 리튬이온 이차전지내에서의 전기화학적 거동에 어떠한 영향을 미치는가를 조사하기 위하여 제조된 시료를 전극으로 성형하여 전기화학적 특성을 조사하였다.

**Figure 4.** Cyclic voltammogram of K-GICs for the various HTTs (electrolyte: 1 M-LiClO₄/EC + DEC, scan rate: 0.5 mV/sec, potential range: 0-2 V_{Li/Li}).

3.2. 합성된 K-GIC의 전기화학적 특성

3.2.1. 순환전위 전류특성

Figure 4에서 보는 바와 같이 정제된 natural graphite는 0.5 V 부근과 0.2 V 부근에서 환원전류를 나타내고 있으며 KCl 수용액으로 처리된 시료를 500 °C에서 열처리한 시료의 경우 환원전류가 큰 폭으로 상승하며 환원전류의 발생전위가 약간씩 낮아지는 경향성을 보이거나 700 °C로 열처리 온도가 증가함에 따라 환원전류는 다시 정제된 natural graphite의 환원거동과 유사한 거동을 보이며 800 °C에서 열처리한 경우 환원전류는 더욱 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 산화 전류는 모두 0.2~0.25 V 부근에서 나타나는 것을 볼 수 있었으며 700 °C에서 열처리한 경우는 정제된 natural graphite의 거동과 유사하나 0.7 V 부근까지 점차적으로 상승하는 것으로 보아 리튬의 삽입과 탈삽입 거동을 암시적으로 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 4에서 보였던 전기화학적 거동이 실제 시험전지 내에서 변화된 natural graphite층간으로 리튬의 삽입과 탈삽입 거동과의 연관성을 확인하기 위하여 정전류 충·방전 조사를 실시하였다.

3.2.2. 충·방전 특성

Figure 5에서 보는 바와 같이 정제된 natural graphite는 0.8 V 영역과 0.2 V영역 이하에서 나타내는 전형적인 graphite전극의 충·방전 거동을 나타내는 것을 볼 수 있다. K-GIC의 열처리 온도가 증가함에 따른 half cell의 방전용량이 증가함을 볼 수 있었으며 그중 700 °C에서 열처리한 경우가 가장 큰 방전 용량을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 또한 half cell의 충전용량은 500 °C와 800 °C의 경우 natural graphite의 경우보다 감소하는데 반하여 700 °C에서 열처리한 경우는 0.2~0.25 V 부근에서 긴 전위 평탄영역을 보이고 있으며 따라서 가장 높은 충전 capacity를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 K-GIC의 열처리온도는 700 °C일 때 가장 높은 충·방전 용량을 나타냄을 확인할 수 있었으며 이는 K-GIC의 합성으로 인하여 변화된 층간거리에 기인하는 것으로 사료된다. 또한 층간거리의 변화를 포함한 재료의 구조적인 특성은 전지내에서 리튬의 삽입과 탈삽입에 직접적인 영향을 줄 수 있음을 확인할 수 있었다.

열처리온도를 700 °C로 고정하고 KCl 수용액의 농도변화에 따라 합성된 K-GIC의 충·방전 거동을 Figure 6에 나타냈다. Figure 6에서 보는 바와 같이 농도 변화에 관계없이 리튬의 삽입과 탈삽입

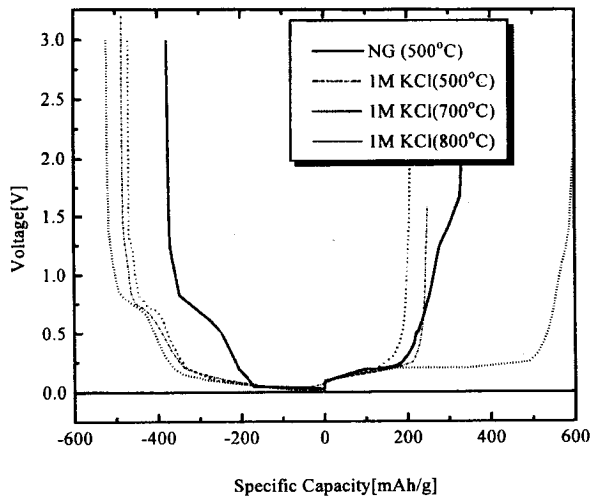


Figure 5. Charge-discharge characteristics of K-GICs for the various HTTs (electrolyte; 1 M-LiClO₄/EC + DEC, constant current density; 0.25 mA/cm²).

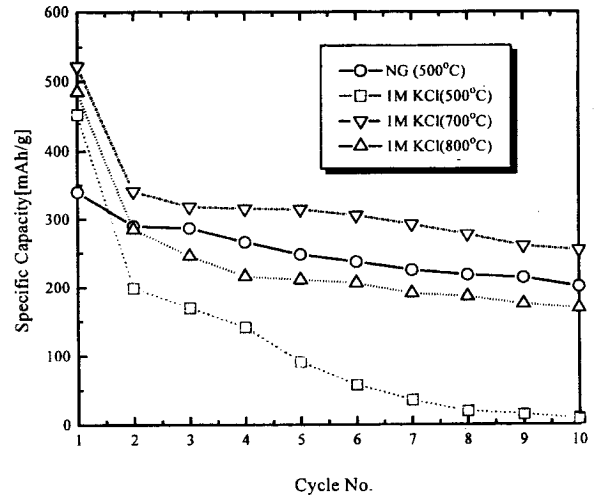


Figure 7. Specific capacity of K-GICs for the various HTTs (electrolyte; 1 M-LiClO₄/EC + DEC, constant current density; 0.25 mA/cm²).

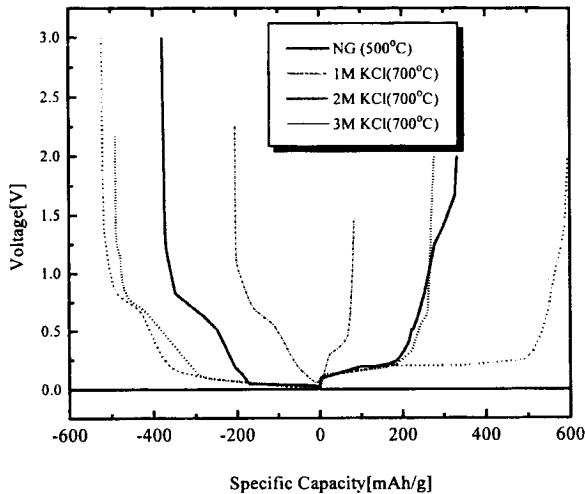


Figure 6. Charge-discharge characteristics of K-GICs for the various KCl concentration (electrolyte; 1 M-LiClO₄/EC + DEC, constant current density; 0.25 mA/cm²).

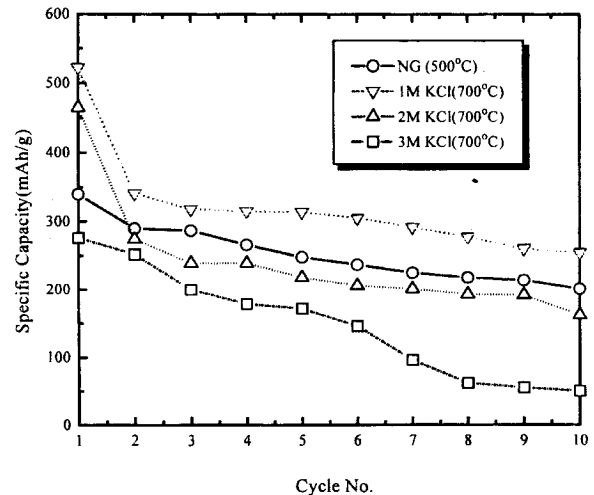


Figure 8. Specific capacity of K-GICs for the various KCl concentration (electrolyte; 1 M-LiClO₄/EC + DEC, constant current density; 0.25 mA/cm²).

거동형태는 유사하나 정제된 graphite에 비하여 1 mole/l의 KCl의 경우는 리튬의 삽입과 탈삽입 용량이 증가하였지만 3 mole/l의 경우는 감소하였다. 또한 2 mole/l의 경우는 초기 리튬의 삽입시의 용량은 증가하였으나 탈삽입시의 용량은 감소하였다. 이러한 현상은 Table 1에서 논의 된바와 같이 1 mole/l의 경우에 비하여 3 mole/l의 경우 3배 이상의 K가 삽입됨으로 인하여 리튬의 저장 site 감소와 K와 탄소간의 결합에 의하여 발생된 층간거리의 감소에 그 원인이 있는 것으로 사료된다.

Figure 7은 1 mole/l의 KCl 수용액으로 처리하고 열처리 온도에 따른 리튬의 삽입용량의 변화를 나타낸 그림이다. Figure 7에서 보는바와 같이 합성된 K-GIC의 충전전에 따른 리튬의 1회 삽입용량이 정제된 graphite에 비하여 2회째 삽입용량보다 매우높게 나타나는데 이러한 현상은 삽입된 K에 의하여 생성된 표면특성에 의한 전극 표면과 전해질사이에 생성되는 passivation layer에 의하여 발생하는 현상으로 사료되며 2회째 순환부터 안정되는 것을 확

인할 수 있었다. CV특성 또한 700 °C에서 합성된 K-GIC의 삽입 용량이 비교적 높고 안정된 결과를 나타내고 있다.

KCl 수용액의 농도에 따른 순환 특성은 Figure 8에서 보는 바와 같이 1 mole의 경우가 가장 안정된 용량특성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 3 mole의 경우는 층간거리(d_{002})가 가장 작으며 K의 삽입에 의하여 발생하는 불안정한 구조에 그 원인이 있는 것으로 사료된다.

4. 결 론

KCl 수용액을 이용하여 GIC를 합성하였으며 KCl 수용액의 농도가 증가할 수록, 건조시료의 열처리온도가 증가할수록 x-선 회절선의 intensity는 감소 하였으며 회절폭은 증가하였다.

합성된 K-GIC를 이용하여 CV를 측정한 결과 원시료인 natural graphite의 거동과 유사하였으며 700 °C에서 열처리하였을 때 0.2

V와 0.5 V에서 환원전류가 발생하였고 0.2~0.25 V 영역에서 산화전류가 발생하였다.

합성된 K-GIC를 이용하여 충·방전 시험을 한 결과 방전 용량은 natural graphite, 500 °C, 800 °C, 700 °C 열처리순으로 증가하였으며 충전용량은 500 °C, 800 °C, natural graphite, 700 °C 열처리순으로 증가하였다.

감 사

이 연구는 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 矢田靜邦, *Denki Kagaku*, **9**, 706(1997).
2. 炭素材料學會, 黒鉛層間化合物, 1(1990).
3. D. M. Ottmers and H. F. Rase, *Carbon*, **4**, 125(1966).
4. 稻垣道夫, *Carbon*, **13**, 337(1975).
5. 持田 勳, 炭素材の 化學と 工業, 株式會社 朝倉書店, 192(1990).
6. H. Fujimoto, A. Mabuki, K. Tokumitsu, T. Kasuh and N. Akuzawa, *Carbon*, **32**, 193(1994).