

PAN계 탄소섬유 제조조건에 따른 리튬이온 이차전지 음극의 전기화학적 특성

안근완* · 이중기† · 이승원* · 김영대 · 조원일 · 주재백* · 조병원 · 박달근 · 윤경석

한국과학기술연구원 환경·공정 연구부, *홍익대학교 화학공학과

(1999년 3월 5일 접수 : 1999년 4월 13일 채택)

Effect of Preparation Conditions of PAN-based Carbon Fibers on Electrochemical Characteristics of Rechargeable Lithium Ion Battery Anode

K. W. An*, J. K. Lee†, S. W. Lee*, Y. D. Kim, W. I. Cho, J. B. Ju*,
B. W. Cho, D. Park and K. S. Yun

Environment & Processing Technology Division, Korea Institute of Science and Technology,
Seoul 130-650, Korea

*Department of Chemical Engineering, Hong-Ik University, Seoul, Korea

(Received March 5, 1999 : Accepted April 13, 1999)

초 록

Polyacrylonitrile(PAN) 섬유를 원료로 여러 가지 조건하에서 탄소섬유를 제조하여 리튬이온 이차전지 음극 활물질로 사용하여, 전지의 충·방전 특성과 전기화학적 특성을 고찰하였다. 음극활물질 제조에 있어서 고려한 주요한 변수들은 탄화 열처리 온도(HTT : heat treatment temperature), 탄화시의 가스분위기와 안정화(stabilization)시 섬유 축방향으로 가해주는 장력이며, 제조된 탄소섬유의 물성 및 전기적 특성 역시 조사하였다. 본 연구에서 사용한 열처리 온도 범위는 700°C~1500°C로서, 처리온도가 상승할수록 전도성은 비례하여 향상되었으나, 900°C 범위는 아직 낮은 전도성을 보였다. 또한 처리온도 증가에 따라 충·방전효율은 증가하는 반면, 충·방전용량은 감소되는 경향을 보였다. 그리고 탄화시의 가스 분위기에 따라서 제조되는 음극활물질의 전기특성에 영향을 받았다. 특히, 다른 가스 분위기하에서 제조된 PAN계 전극들의 측정된 리튬이온의 확산계수 값은 전지의 충·방전 특성과 일치하는 결과를 보였다. 탄화시 서로 다른 가스분위기에서 탄소섬유 표면에 형성된 다양한 기능기그룹(surface functional group)들이 리튬이온과의 비가역적 반응이 진행되는 사실을 간접적으로 확인하게 해준다. 산화분위기에서의 안정화시의 PAN 섬유에 가해지는 장력은 가교 결합 중에 형성되는 분자의 배향을 유지시켜 주는 역할을 하는데, 안정화처리 후에도 섬유의 길이변화가 없는 장력조건(fixed-length condition)에서 충·방전효율 및 용량과 사이클 안정성이 우수한 것으로 나타났다.

Abstract : Poly-acrylonitrile (PAN) based carbon fibers were stabilized under various tensions in the presence of air at about 200°C and sequentially carbonized under some different gas environments in the range of 700 to 1500°C. The prepared carbon fibers were used for rechargeable lithium ion battery anode to investigate preparation parameters effects on electrochemical characteristics. It was found that the tension during stabilization, carbonization temperature and gas atmospheres affect the carbon fiber properties such as conductivity, mechanical strength, surface morphology and diffusion coefficient of lithium ion, which are closely related to the on electrochemical properties as well as the charge/discharge characteristics.

Key words : Poly-acrylonitrile (PAN)-based carbon fiber, Lithium ion battery, Anode, Preparation conditions, Electrochemical properties.

1. 서 론

탄소재료로는 결정구조가 가장 발달한 천연흑연(natural graphite)에서부터 저결정성(disordered carbon)에 이르기까지 다

양한 종류가 사용되고 있으나, 보통 2000°C 이상에서 소성되는 인조흑연(artificial graphite)은 고온 처리에 따른 고비용 문제와 PC(propylene carbonate)계 전해질 사용시 분해 반응의 문제)를 가지고 있으며 최근에 1000°C 전후 저온 소성된 탄화수소에서 이론 방전용량 372 mAh/g이 초과된 전극 재료들도 계속 보고 되고 있어 저온영역에서 소성한 탄소재료에 대한 관심이 높아

†E-mail: leejk@kistmail.kist.re.kr

지고 있다.²⁾

본 실험에 사용한 탄소재료 원료로서 사용한 PAN 섬유는 큰 방향 분자 배열과 높은 용융점을 갖는 장점이 있으나, 열에 매우 민감하여 열처리시 발생하는 수축으로 인한 기계적 성질의 저하라는 단점을 지니고 있다.³⁾ 따라서, 고온에서 열처리시에도 방향성 구조를 유지하고 기계적 성질의 저하를 방지하기 위해 일정한 장력 하에서 안정화 처리를 하여야 한다. PAN precursor가 180°C 이상의 온도에서 산소 존재 하에 열처리 될 때 C≡N 결합이 C=N 결합으로 바뀌면서 인접한 nitrile기의 탄소와 결합하게 되고 사다다리 형태의 고분자가 형성된다. 고온으로의 탄화처리 과정에서는 수소와 질소의 탈리과정을 거치면서 탄소구조로 발달하게 된다.

본 연구에서는 리튬이온 이차전지용 음극 활물질 탄소재료로서 PAN 섬유를 원료로 저온 소성한 PAN계 탄소섬유를 제조하여 사용하며, 제조 조건에 따른 지름, 밀도, 전도도, 기계적 강도 등의 물리적 특성을 조사하였다. 탄소전극으로 제조하여 탄소섬유의 제조 조건 및 전해질에 따른 전지의 충·방전 특성과 전기화학적 방법에 의한 전극 특성을 조사하여 제조 조건과 전해질이 전지특성과 리튬의 충전반응(intercalation/deintercalation)에 어떠한 영향을 미치는지 조사하였다.

2. 실험

2.1. PAN계 탄소섬유의 제조

PAN계 탄소섬유의 원료는 Courtaulds사의 PAN 섬유로 한 가닥의 지름이 16 μm이고 6000 가닥의 실 형태로 구성되어 있다. 전처리 과정인 안정화(stabilization) 처리는 강제대류(forced-convection) 오븐 장치를 사용하여 air 분위기, 230°C에서 안정화된 PAN 섬유를 제조하였다. PAN 섬유의 한쪽 끝을 고정시키고 다른 쪽 끝에 일정한 무게의 추를 매달아 장력 조건(0~15.03 Mpa)을 변화시켰다. 온도는 PID controller 8°C/min의 가열 속도로 230°C로 올린 후 2시간 동안 유지하면서 안정화처리를 행하였다. 이 안정화 처리된 섬유(stabilized fiber)를 탄화처리시의 분위기와 열처리 온도를 변화시키면서 PAN계 탄소섬유를 2시간으로 일정하게 제조하였다. 탄화처리 장치는 관형로(tubular furnace)를 사용하였으며 탄화시의 분위기는 Ar, H₂, N₂, 진공으로, 열처리 온도는 700~1500°C로 변화시키면서 각각 제조하였다. Table 1에 각각의 PAN계 탄소섬유의 제조조건을 나타내었다.

2.2. PAN계 탄소섬유의 물성조사

Table 1. Stabilization and carbonization conditions of carbon fibers prepared

Sample	Carbonization atmosphere	HTT [°C]	Stabilization tension [Mpa]
N7		700	
N9		900	
N11	N ₂	1100	
N13		1300	
N15		1500	10.97
H11	H ₂		
A11	Ar		
V11	Vacuum		
N11-0		1100	0
N11-5	N ₂		4.87
N11-15			15.03

제조 조건에 따른 PAN계 탄소섬유의 밀도는 ASTM(D3800-79)에 따라 측정하였고 tensile strength와 tensile modulus는 ASTM(D3379-75)에 따라 Instron(Model 4464)을 사용하여 5 mm/min의 cross-head 속도로 상온에서 측정하였다. 전기전도도의 측정은 측정 셀을 만들고 ZANHNERelectric IM6를 사용하여 linear sweep voltammetry(LSV)법으로 전압-전류관계를 얻어 저항을 구한 후, 지름을 측정하여 구하였다. 안정화 처리시 장력 변화에 따라 제조한 PAN계 탄소섬유의 표면 형태(surface morphology)의 변화를 관찰하기 위하여 SEM 분석을 하였고 탄화처리시의 열처리 온도와 분위기에 따라 제조한 PAN계 탄소섬유 구조의 결합의 변화를 관찰하기 위하여 FT-IR 분석도 하였다.

2.3. PAN계 탄소섬유의 전기화학적 특성조사

2.3.1. 탄소전극 제조 및 전지 조립

활물질인 PAN계 탄소섬유에 결합재로 polyvinylidene fluoride (PVdF)[6 wt.% in 1-methyl-2-pyrrolidinone(NMP)]와 도전재료 acetylene black(AB)을 활물질당 6 wt.%와 4 wt.%의 비율로 섞고 적당량의 acetone을 첨가하여 고속 교반기(rpm≤5000)로 고르게 혼합 반죽 후, 집전체인 Cu foil 위에 100 μm의 두께로 casting하였다. 상온에서 하루 동안 건조를 시키고 오븐에서 약 70°C로 완전 건조시킨 후 rolling press를 사용하여 110~120°C에서 rolling을 하였다. 전극의 크기를 2×2 cm로 자른 후, 110°C 진공 하에서 하루 동안 건조를 시킨 후 공기와의 접촉이 없이 Ar 분위기의 glove box 내로 옮긴다. 탄소전극의 half cell 특성을 조사하기 위하여 음극으로 리튬금속을 사용하였고 separator는 polypropylene(PP)를 사용하여 전지를 조립하였다. 전해질은 ethylene carbonate(EC)와 diethyl carbonate(DEC)를 기본으로 propylene carbonate(PC)와 dimethyl carbonate(DMC)를 일정 비율로 혼합한 것을 사용하였고 리튬염은 1 M의 lithium hexafluorophosphate(LiPF₆)를 사용하였다.

2.3.2. 충·방전 특성 및 리튬이온의 확산계수 측정

제조된 전지의 충·방전 특성은 power supply(DC±5 V, 10 mA)와 battery cycle test program을 사용하여 정전류(galvanostatic)법으로 충·방전을 하여 조사하였는데 방전 cut-off는 1.2 V, C rate는 300 mAh/g 기준으로 C/6로 실험하였다. 리튬이온의 확산계수 측정은 current pulse relaxation(CPR)법을 사용하였다.^{4,5,6,7)}

3. 결과 및 고찰

3.1. PAN계 탄소섬유의 물성

3.1.1. 산화 안정화 장력의 효과

산화 안정화 장력에 따른 물성 변화는 탄화처리 온도를 1100°C, 탄화처리시의 분위기는 N₂의 일정한 조건하에서 조사하였으며 실험 결과를 Table 1에 나타내었다. 안정화 과정에서 발생하는 PAN 섬유의 수축 현상³⁾으로 인한 지름의 변화는 장력의 변화에 크게 의존하여 장력의 증가에 따라 탄화처리 후에도 지름이 감소함을 알 수 있다. 밀도는 안정화 후에도 길이 변화가 없는 10.97 Mpa의 장력까지는 증가하였으나 길이 변화가 큰 15.03 Mpa 조건에서는 감소하였다. 이는 섬유에서 분자사슬의 파손과 결합의 생성⁸⁾에 의한 것으로 인장강도 및 인장률도 이러한 이유로 10.97 Mpa 장력 조건까지는 증가하다 과중한 15.03 Mpa의 장력 조건에서는 감소하는 것을 알 수 있다. 전도도는 장력을 가하지 않았을 경우 발생하는 수축 현상이 탄소섬유 내 분자들의 배향도를 나쁘게 하여 크게 저하되는 것을 알 수 있다.

이와 같은 현상은 SEM에 의해서도 확인할 수 있는데, 안정

화 장력 변화에 따른 탄소섬유의 표면 morphology를 Fig. 1에 나타내었다. 장력의 증가에 따라 지름이 감소하고, 길이 변화가 없는 10.97 Mpa 장력 조건까지 탄소섬유의 배향도가 좋아지는 것을 알 수 있다. 장력을 가하지 않은 탄소섬유에서는 수축 현상이 발생한 것과 15.03 Mpa의 과중한 장력 조건에서 제조된 탄소섬유는 표면이 갈라진 현상이 관찰되었다.

3.1.2. 탄화처리 온도 및 가스 분위기 효과

산화 안정화시의 장력은 본 실험에서 안정화 처리후에도 PAN 섬유의 길이 변화가 없는 10.97 Mpa의 일정 조건하에서 조사하였으며, 탄화처리시의 질소가스 분위기에서 탄화처리 온도에 따른 직경, 밀도 그리고 전기전도도의 변화를 Table 2에 나타내었다. 안정화된 PAN 섬유의 지름은 12.5 μm 였으나, 탄화처리 온도가 증가함에 따라 PAN계 탄소섬유의 지름은 감소함을 보여주고 있다. 밀도는 열처리 온도에 따라 증가하다가 1100°C 이후로는 1.79~1.81 g/cm^3 의 값으로 변화가 없음을 보여 주고 있다. 전도도는 온도 증가에 따라 증가하였으며 특히 1100°C 이상의 온도에서는 크게 향상되는 것을 알 수 있다. 그러나, 900°C 이하의 저온에서는 탄소구조가 발달되기 어려운 전도성이 나쁘게 되는 경향을 보여 과전압을 작게 하여 급속 충·방전을 확보하는 과제가 있다.⁹⁾

탄화처리때 따른 물성의 변화를 조사하기 위해서 질소, 수소, 알곤 그리고 진공상태인 서로 다른 가스분위에서 생성된 탄소섬유의 물리적 물성 변화를 조사하여 Table 3에 나타내었다. 그의 공정변수인 탄화처리 온도는 1100°C, 산화 안정화 장력은 10.97 Mpa로 고정하였다. 분위기에 따른 지름, 밀도의 변화는 없으나 N₂와 Ar 분위기에서 제조된 탄소섬유의 전도도가 수소

또는 진공상태에서 제조된 것보다 약간 떨어지는 결과를 얻었다.

탄화과정 중 서로 다른 열처리온도 및 가스 분위기에서 제조된 탄소섬유의 표면에 형성된 화학기능그룹을 조사하였다. Fig. 2와 Fig. 3에 각각 열처리 온도와 가스 분위기에 따른 IR spectrum을 보여주고 있는데, Fig. 2에서 보는바와 같이, 열처리 온도가 증가함에 따라서 1630 cm^{-1} 에서의 peak가 나타내는 C=N, C=C 고리 화합물에 대한 2910 cm^{-1} 에서의 peak가 나타내는 C-H 결합과 1110 cm^{-1} 에서의 peak가 나타내는 N-H 결합의 비율이 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 고온으로 열처리 될수록 수소와 질소의 탈리 현상이 진행됨에 따라서, H/C와 N/C 비율이 감소된 것으로 사료된다. 탄화과정 중 가스 분위기에 따른 IR spectrum을 살펴보면 Ar으로 처리한 탄소섬유는 C-H 결합이, N₂로 처리한 탄소섬유는 N-H 결합이 다른 분위기에서 제조한 탄소섬유보다 peak이 큰 것으로 볼 때 각각 H/C와 N/C의 비율이 클 것으로 생각된다. Fig. 3의 탄화시 여러 종류의 가스분위에서 제조한 탄소전극들의 IR 분석을 통하여 N₂와 Ar 분위기에서 제조된 탄소섬유에서 수소의 함유 비가 더 높은 것을 알 수 있는데, 수소를 많이 함유할수록 탄소의 전기적 저항이 증가한다고 알려져 있는 Studebaker의 결과와 잘 부합된다.¹⁰⁾ 이와 같은 결과는 Table 4에서의 전기전도도 측정에서의 결과에서 보듯이 수소분위기 하에서 제조된 탄소섬유의 비교적 높은 전도도성의 측정결과와도 잘 일치된다.

3.1.3. 탄화공정시 가스분위기효과에 따라 제조된 전극의 리튬이온의 확산계수변화

전기화학적 방법에 의한 리튬이온의 확산계수 측정하기 위해서, 탄화공정에서 서로 다른 네가지 가스분위에서 제조된 PAN계 탄소섬유 전극들을 대상으로 CPR 법을 사용하여 측정

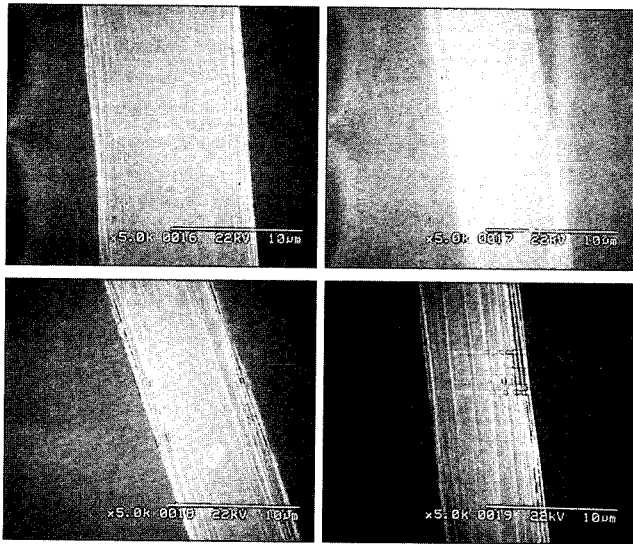


Fig. 1. Scanning electron microscopy of PAN based carbon fibers prepared with various stabilization tensions. (a) 0 Mpa, (b) 4.87 Mpa, (c) 10.97 Mpa, (d) 15.03 Mpa.

Table 2. Properties of PAN based carbon fibers prepared with various stabilization tensions

Sample	Tension [Mpa]	Diameter [μm]	Density [g/cm^3]	Conductivity [S/cm]	Tensile strength [Gpa]	Tensile modulus [Gpa]
N11-0	0	11.7~12.7	1.75~1.77	220~260	1.5~1.8	230~270
N11-5	4.87	8.3~9.5	1.76~1.78	410~460	1.8~2.3	280~310
N11-10	10.97	7.8~8.3	1.79~1.81	430~480	2.7~2.9	350~390
N11-15	15.03	6.8~8.0	1.78~1.80	440~470	2.4~2.6	300~340

Table 3. Properties of PAN based carbon fibers prepared with various HTTs

Sample	HTT [°C]	Diameter [μm]	Density [g/cm^3]	Conductivity [S/cm]
N7	700	8.8~9.3	1.76~1.78	1.0~1.3
N9	900	8.2~8.8	1.78~1.80	150~160
N11	1100	7.8~8.3	1.79~1.81	430~480
N13	1300	7.6~8.0	1.79~1.81	560~600
N15	1500	7.6~8.0	1.79~1.81	570~620

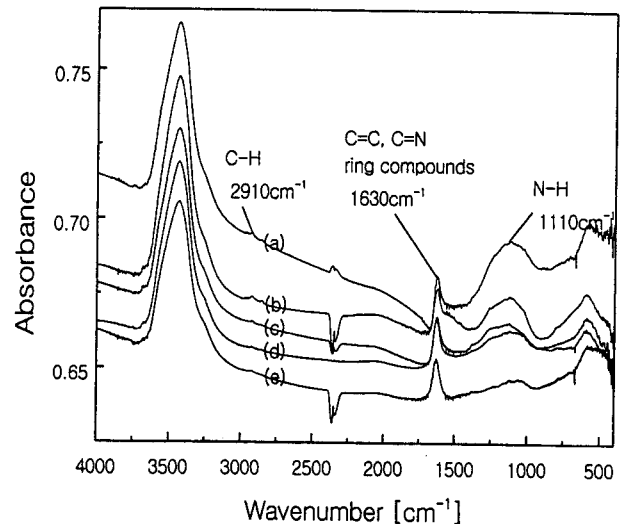


Fig. 2. IR-spectra of PAN based carbon fibers prepared with various HTTs under nitrogen gas atmosphere. (a) 700°C (b) 900°C (c) 1100°C (d) 1300°C (e) 1500°C.

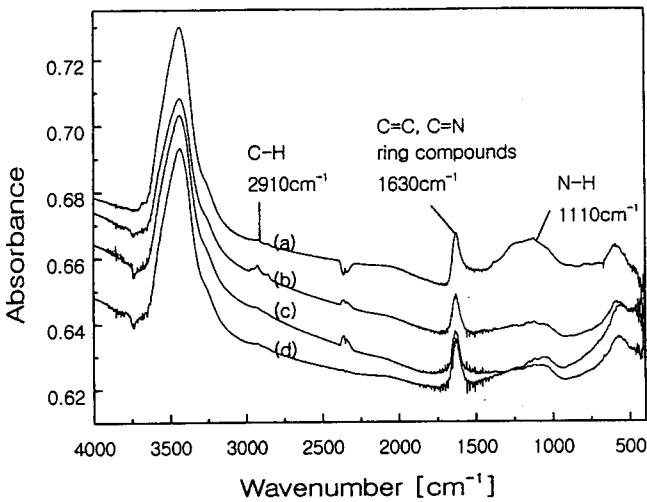


Fig. 3. IR-spectra of PAN based carbon fibers prepared with various atmospheres at HTT of 1100°C during carbonization. (a) N₂ (b) Ar (c) vacuum (d) H₂.

Table 4. Properties of PAN based carbon fibers prepared with various atmospheres

Sample	Atmosphere	Diameter [μm]	Density [g/cm ³]	Conductivity [S/cm]
N11-10	N ₂	7.8~8.3	1.79~1.81	430~480
H11-10	H ₂	7.8~8.3	1.79~1.81	460~500
A11-10	Ar	7.8~8.3	1.79~1.81	460~480
V11-10	Vacuum	7.8~8.3	1.79~1.81	460~490

하였고, 전해질은 EC/DEC/PC(1 M LiPF₆)를 사용하였다. 한편, CPR(current pulse relaxation) 법의 기본식은 (1)과 같다.

$$\Delta E = \frac{V_M(dE/dx)i\tau}{nFa\sqrt{\pi D}} \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (1)$$

- E : 셀 전압, V
- ΔE : 전류 펄스를 가하기 전과, 펄스를 가한 것으로부터 t(s) 후의 셀 전압차, V
- V_M : 전극의 몰 체적, cm³/mol
- dE/dx : 개회로 전압-조성(x)곡선의 리튬조성 x에 대한 기울기
- i : 전류, A
- t : 전류 펄스의 연속시간, s
- n : 반응에 참여하는 전자의 개수(리튬 충전반응의 경우는 보통 1)
- F : Faraday 상수
- a : 기하학적 전극면적, cm²
- D : 리튬이온의 화학적 확산계수, cm²/s

먼저 셀을 개회로 이전에 충분히 평형이 될 때까지 방치하고 전극에 리튬이 삽입되는 방향으로 정전류 펄스(10초간 10 mA)를 가한 후 전류를 멈춰 농도 구배에 의한 리튬이온의 확산계수 산출에 이용하였다. 또한, 개회로 전압(OCV)과 리튬조성(x) 곡선의 기울기인 dE/dx를 구하기 위하여 측정 셀에 대한 OCV를 구하였다. 측정할 확산계수의 값은 첫 번째 사이클에서 발생하는 비가역 반응의 영향을 배제하기 위하여 두 번째 사이클에서 측정하였으며 Fig. 4에 측정한 확산계수의 값을 도시하였다. Li 함유량(x)이 증가함에 따라 확산계수의 값이 감소하는 것을 알 수 있는데 이는 탄소 함유 내로 삽입되는

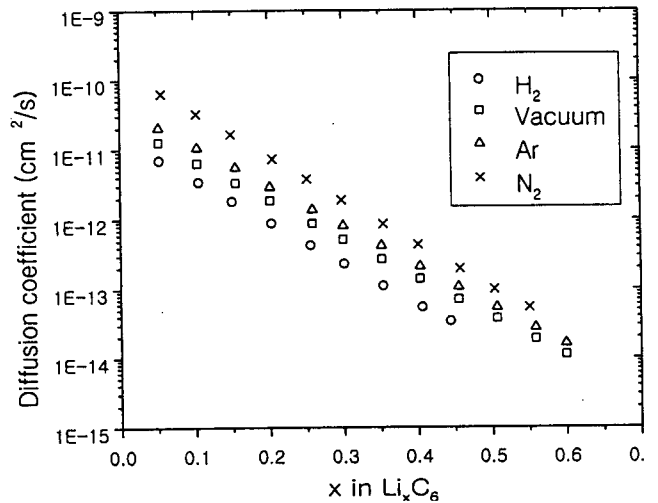


Fig. 4. The variation of lithium ion diffusion coefficient of PAN based carbon fiber anodes prepared by various gas atmosphere during carbonization. HTT of 1100°C.

Li 이온들간의 반발력이 증가되기 때문으로 사료된다.⁴⁾ 또한, 측정된 확산 계수 값은 전지의 충·방전 특성 실험에서 구한 리튬 삽입용량이 큰 순서대로 큰 값을 나타내었는데, 이것은 확산이 잘 일어나는 전극이 그만큼 삽입용량도 크다는 추론에서 출발된다. 그림에서, 보는바와 같이 질소, 알곤, 진공 수소 순서로 확산계수 값이 감소되는 것을 볼 수 있는데, 탄화공정에 있어서 가스분위기가 제조된 전극의 물성과의 상관성을 보여주고 있다.

3.2. 충·방전 특성

3.2.1. 탄화 열처리 온도의 효과

열처리 온도에 따른 PAN계 탄소 함유 전극의 첫 사이클 충·방전 곡선을 Fig. 5(a)에 나타내었다. 탄소전극의 전형적인 특성인 비가역적인 부반응에 의한 부동태막이 형성되는 첫 충전과정에서 나타나는 0.7~0.8 V 부근에서의 평탄 전위가 공통적으로 관찰되나 저온에서 소성한 탄소일수록 발생 전위가 낮고 부반응 구간이 길게 나타났다. 이는 저온소성으로 탄소구조의 미발달에 의한 전도도의 저하와 PAN 함유 원료 내에 존재하는 불순물의 잔존 양이 많아 발생하는 부반응 때문으로 생각된다. 또한, 결정구조가 발달한 후원에서 나타나는 단계적 리튬 삽입 평탄 전위가 1100°C 이상에서 제조한 전극들이 0.2 V 전위에서 나타나는 것이 관찰되는데 일반적인 disordered carbon과는 다른 행동을 보여주는 특이한 점이다. 그러나 Fig. 5(b)에 보인 바와 같이 두 번째 충전부터는 관찰되지 않는 것으로 보아 첫 충전과정에서의 비가역적인 삽입 과정으로 생각된다.

Fig. 6(a), (b)에 EC/DEC/PC 전해질에서의 사이클에 따른 충·방전효율 및 방전용량을 각각 나타내었다. Fig. 6(a)의 초기의 효율은 열처리 온도의 증가에 따라 증가하나, Fig. 6(b)의 방전용량은 감소하는 경향을 보이는데 이것은 열처리 온도가 증가되면서 결정성의 탄소구조로 발달함에 따른 탄소구조 내의 공극과 충전거리의 감소에 따른 것으로 사료된다. 또한 700°C와 900°C의 저온소성의 경우 수소를 많이 포함하고 낮은 전도도 때문에 비가역 용량이 크며 사이클이 진행됨에 따라 용량이 급격하게 저하되고 사이클 안정성도 떨어지는 것을 알 수 있다. 1500°C까지 고온에서 처리될수록 평균 방전용량이 감소하는 것은 후연구구조로 발달하기 전까지의 열처리 온도 영역(intermediate heat treatment) 즉, 약 2200°C 전까지의 삽입용량 감

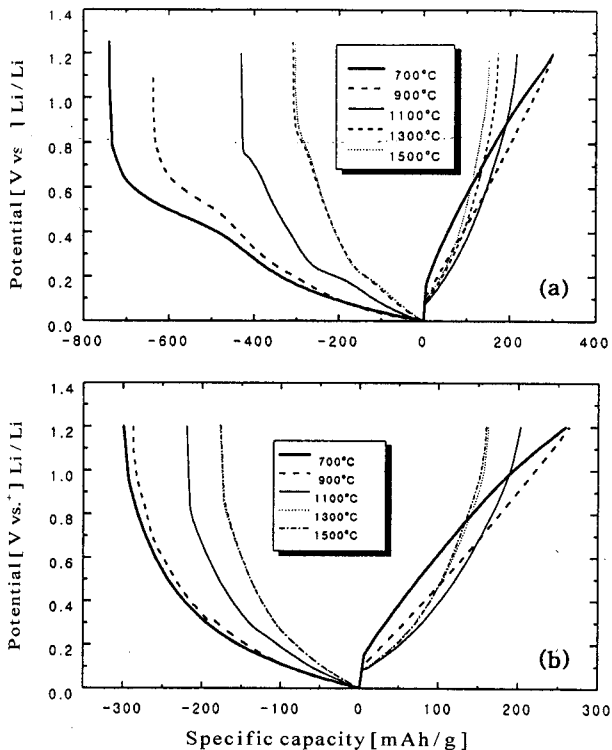


Fig. 5. Charge/discharge characteristic curves of PAN based carbon fibers prepared with various HTTs. 1M LiPF₆ in EC/DEC/PC electrolyte at current density of 25 mA g⁻¹. (a) 1st cycle (b) 2nd cycle.

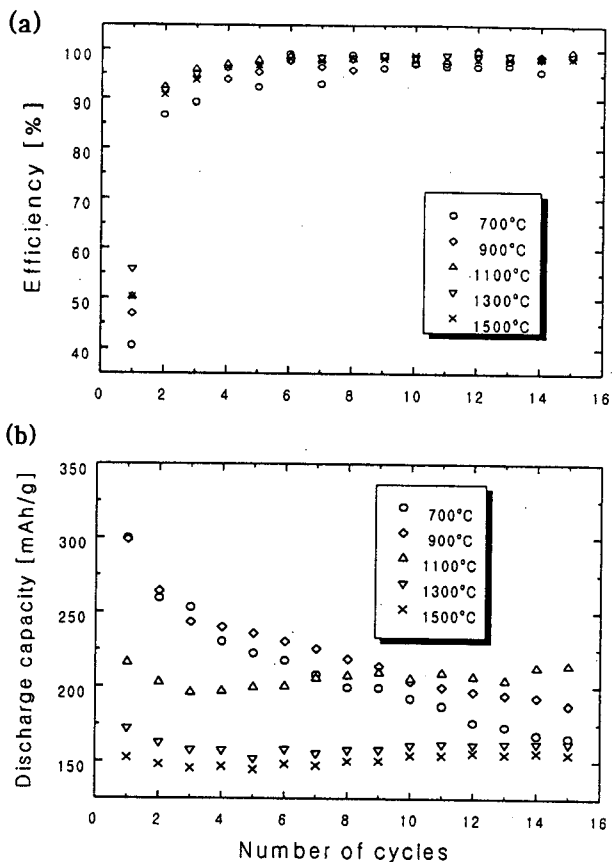


Fig. 6. Coulomic efficiency (a) and discharge capacity (b) of PAN based carbon fibers prepared with various HTTs. 1 M LiPF₆ in EC/DEC/PC electrolyte at current density of 25 mA g⁻¹.

소로 설명되어 진다.

즉, 900°C 이하의 온도에서 열처리된 탄소의 층은 크게 뒤떨어져 있으며 무질서하게 적층된 무정형의 탄소이다. 열처리 온도가 900°C에서 2200°C까지는 탄소층이 평판으로 되기는 하나 여전히 무질서한 적층 구조를 가진다. 900°C 이하에서의 뒤떨어져 있는 단층은 무질서하게 적층된 평판층보다 더 많은 리튬을 받아들일 수 있기 때문에 열처리 온도가 증가할수록 리튬 삽입용량은 감소하게 된다.¹¹⁾ 열처리 온도가 900°C 이상에서 계속 증가할수록 탄소의 층간거리는 감소하게 되는데 엇갈리게 적층된 인접한 층 사이에서의 층간거리의 감소는 리튬이온의 원활한 삽입을 방해하여 삽입용량이 더 감소하게 되는 것이다.

3.2.2. 탄화 처리시 분위기의 효과

1100°C의 열처리 온도에서 탄화시 분위기에 따라 제조한 PAN계 탄소섬유 전극의 첫 번째와 두 번째 싸이클의 충·방전 곡선을 Fig. 7(a), (b)에 나타내었다. 공통적으로 disordered carbon의 충·방전 거동과 같이 리튬이온 삽입의 전위 범위가 연속적으로 넓게 나타나며 0.7 V 전위 근방에서의 부반응이 비슷한 것을 알 수 있다. N₂와 Ar으로 처리한 탄소의 경우 H₂와 진공으로 처리한 탄소에 나타나지 않은 단계적 리튬 삽입 평탄 전위가 관찰되나 두 번째 충전과정부터는 나타나지 않은 것으로 보아 비가역적인 삽입 과정으로 생각된다.

Fig. 8은 전극에 따른 전위 변화 peak를 더 쉽게 관찰하기 위하여 전위(V)에 따른 dx/dV를 도식한 것이다. 삽입용량이 N₂, Ar, vac., H₂ 순으로 나타나는 것으로 보아 열처리시 gas 분위기에 따른 탄소의 표면 기능성 그룹이 리튬의 층간반응에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 이와 같은 결과는 Fig. 4에서 측정된 확산 계수값은 전지의 충·방전 특성 실험에서 구한 리튬 삽입용량이 큰 순서대로 큰 값을 나타내었는데, 이것은 확산이 잘 일어나는 전극이 그만큼 삽입용량도 크다는 추론이 가능하다. 또한, Fig. 3

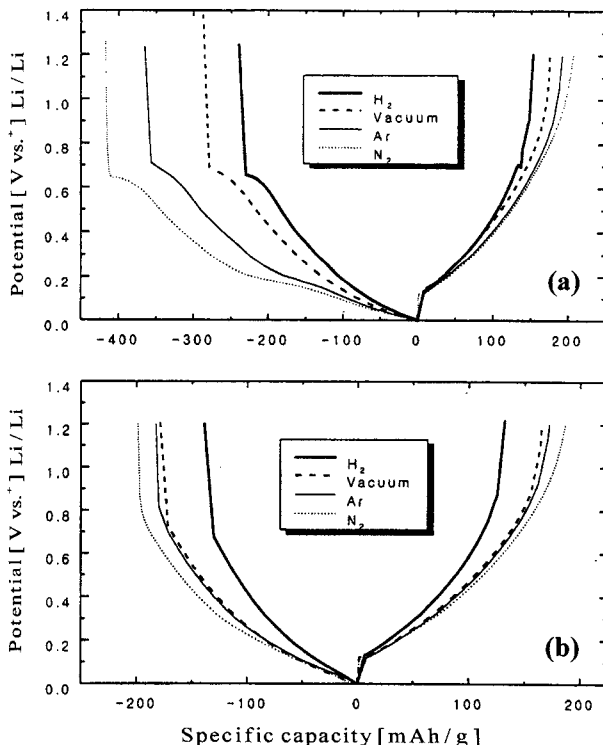


Fig. 7. 1st (a) and 2nd (b) cycle charge/discharge characteristic curves of PAN based carbon fibers prepared with various atmospheres. 1 M LiPF₆ in EC/DEC/PC electrolyte at current density of 50 mA g⁻¹.

의 IR spectrum에서 확인한 바와 같이 N₂와 Ar 분위기에서 제조한 PAN계 탄소섬유의 H/C 비율이 크며, 이에 따라 삽입용량도 큰 것을 알 수 있으나 그 메커니즘에 관해서는 아직 명확히 밝혀내지 못하고 있다.

3.2.3. 산화 안정화시의 장력의 효과

PAN계 섬유유의 탄화공정에서 N₂ 분위기에서 열처리 온도 1100°C로 고정하고 그 전단계인 산화분위기에서 안정화공정 중 섬유 축방향으로 가해지는 장력 변화에 따라 제조한 PAN계 탄소섬유 전극의 첫 사이클의 충·방전 곡선을 Fig. 9에 사이클에

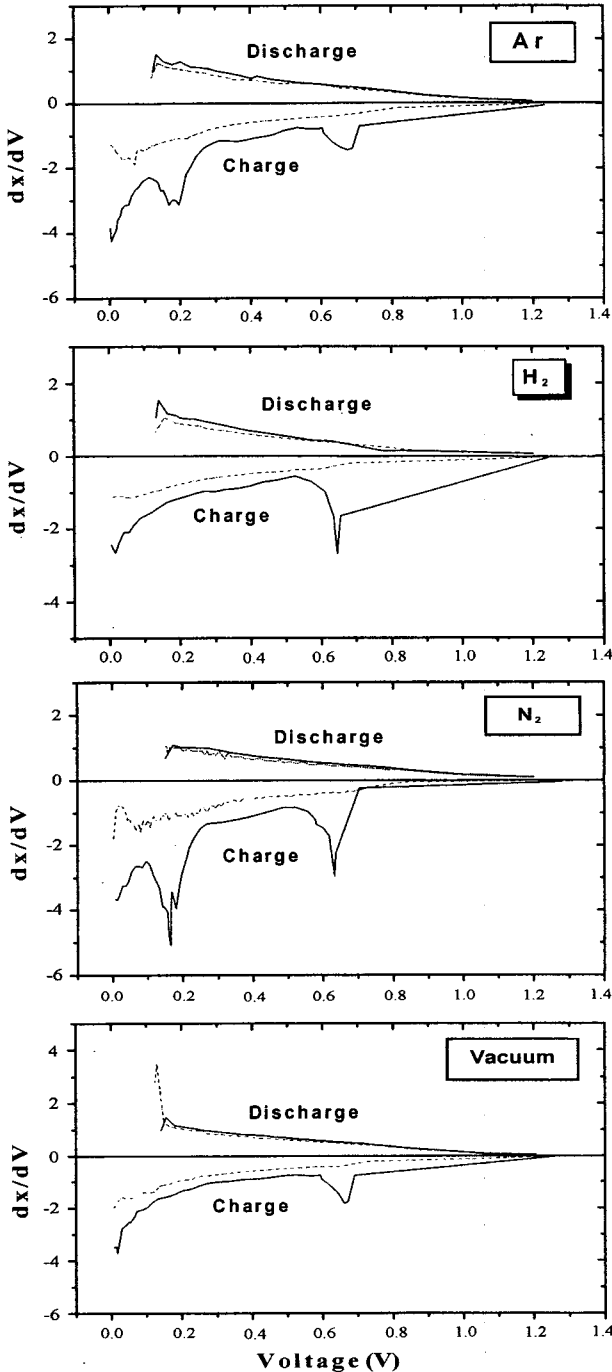


Fig. 8. The derivative, dx/dV, for the 1st and 2nd cycles of PAN based carbon fibers prepared with various atmospheres. 1 M LiPF₆ in EC/DEC/PC electrolyte at current density of 50 mA g⁻¹. 1st cycle —, 2nd cycle ----.

따른 효율과 방전용량을 Fig. 10(a), (b)에 각각 나타내었다. 그림에 보인 바와 같이 안정화처리시 PAN 섬유유의 길이 변화가

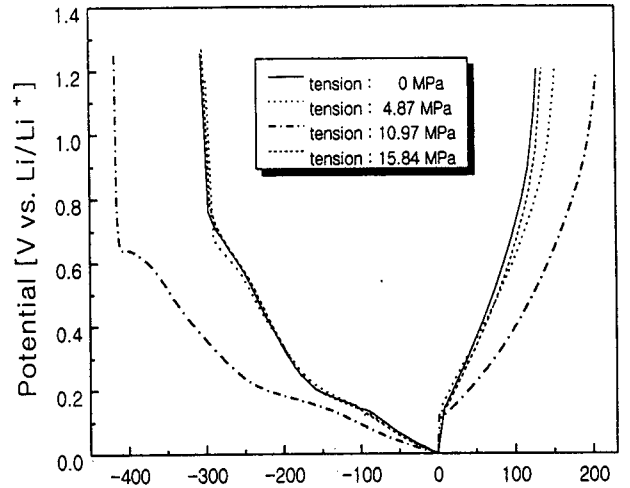


Fig. 9. 1st cycle charge/discharge characteristic curves of PAN based carbon fibers prepared with various stabilization tensions. 1 M LiPF₆ in EC/DEC/PC electrolyte at current density of 50 mA g⁻¹.

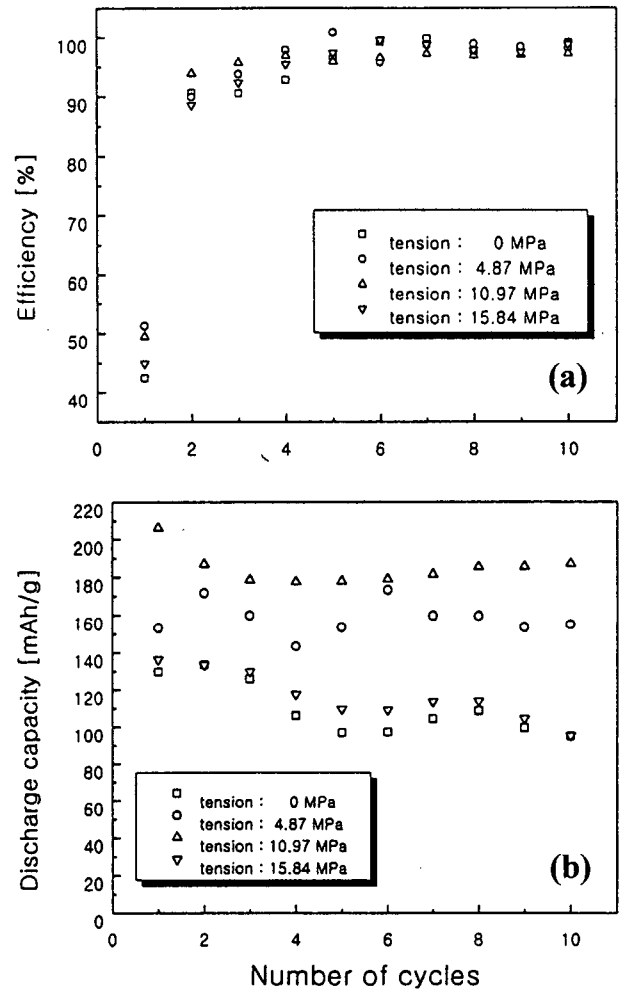


Fig. 10. Coulombic efficiency (a) and discharge capacity (b) of PAN based carbon fibers prepared with various stabilization tensions. 1 M LiPF₆ in EC/DEC/PC electrolyte at current density of 50 mA g⁻¹.

없는 10.97 Mpa 장력 조건에서 처리한 탄소섬유 전극이 효율 및 방전용량이 가장 높고 사이클 안정성도 우수하였다. 이것으로 보아 Fig. 1의 탄소표면의 morphology나 Table 2에서 조사한바와 같이 탄소섬유의 수축이나 파괴로 인한 기계적 강도와 전도도 등의 물리적 특성의 저하가 전지특성에 나쁜 영향을 미치는 것으로 생각되며 밀접한 관계가 있음을 추측할 수 있다. 따라서, PAN계 탄소섬유의 제조시 적절한 장력을 가하여 처리 후에도 분자들의 배열을 일정하게 유지시켜 주는 산화 안정화 공정이 필요하다고 하겠다.

4. 결 론

1. 탄소의 전도도는 탄화처리 온도가 높을수록, 산화 안정화 처리시의 장력은 탄소섬유의 배향도를 좋게 유지시켜주는 조건에서 우수한 것을 알 수 있었고 탄소섬유의 배향도는 SEM을 통하여 확인할 수 있었다. 또한, 수소의 함유가 적은 탄소일수록 전도도가 우수함을 알 수 있었다.

2. H/C와 N/C의 비율이 높은 900°C 이하에서의 PAN계 탄소섬유전극은 리튬의 삽입용량은 증가하였으나 효율이 낮고 사이클 수명이 빠르게 저하되었다. 이는 탄소구조의 미발달과 이로 인한 전도도의 저하에 기인한 것으로 보인다. 1100°C~1500°C에서 열처리한 PAN계 탄소섬유전극의 첫 충전과정에서 리튬 층간반응에 의한 평탄 전위가 관찰되었으나 두 번째 충전과정부터는 나타나지 않는 것으로 보아 첫 충전시의 비가역적인 삽입 과정이라고 생각된다.

3. 효율은 1300°C에서 제조한 PAN계 탄소섬유전극이 가장 우수하였으며 열처리 온도가 높을수록 방전용량은 감소하였다. 이는 열처리 온도가 증가함에 따라 뒤뜰린 탄소층이 평판의 무질서한 적층 구조로 발달함에 따른 탄소구조 내의 삽입공간, 공극과 층간거리의 감소에 기인한 것으로 생각된다.

4. 탄화처리시의 분위기에 따라 제조한 PAN계 탄소섬유전극은 0.7 V 전위 근방에서 발생하는 비가역반응은 탄화시 다른

가스 분위기에서 생성된 탄소 표면 기능기 그룹이 리튬의 삽입 반응에 영향을 미치는 것에 기인된다. CPR 법으로 구한 확산계수의 값은 N₂, Ar, Vacuum, H₂ 분위기에서 처리한 전극순으로 나타났다. 이는 전극의 충·방전 특성 실험과 부합되는 결과로 확산계수가 리튬 층간반응과 밀접한 관계가 있는 것으로 사료된다.

5. 섬유 길이 변화가 없는(fixed length condition) 10.97 Mpa의 산화 안정화 장력 조건에서 제조한 PAN계 탄소섬유 전극이 충·방전 효율 및 방전용량이 우수한 것으로 보아 분자사슬의 수축이나 파괴가 전지특성에 나쁜 영향을 미치는 것으로 생각된다.

참고문헌

1. Z. X. Shu, R. S. McMillan and J. J. Murray, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 922 (1993).
2. T. Zheng, Y. Liu, E. W. Fuller, S. Tseng, U. Sacken and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2581 (1995).
3. Jean-Baptiste Donnet and Roop Chand Bansal, "Carbon fibers", Marcel Dekker, 12 (1984).
4. T. Uchida, Y. Morikawa, H. Ikuta, M. Wakihara and K. Suzuki, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2606 (1996).
5. T. Uchida and M. Wakihara, "Denkki Kagaku", **65**, 21 (1997).
6. R. Tagaki, M. Yashiro, K. Sekine and T. Takamura, "Denkki-Kagaku", **65**, 420 (1997).
7. T. Uchida, T. Itoh, Y. Morikawa, H. Ikuta and M. Wakihara, "Denkki Kagaku", **61**, 1390 (1993).
8. Tse-Hao Ko, *J. App. Polym. Sci.*, **47**, 707 (1993).
9. J. E. Fischer, "Chemical Physics of Intercalation", edited by A. P. Legrand and S. Flandrois, Plenum, (1987).
10. M. L. Studebaker, *Rubber Chem. Technol.*, **30**, 1400 (1957).
11. Hang Shi, A Thesis for the Degree of Doctor of Philosophy, Simon Fraser University, (1993).