

## 침상 코크스(needle cokes)로부터 제조된 흑연질 탄소재료의 리튬 2차전지 음극특성

박철완 · 오승모<sup>†</sup>

서울대학교 공과대학 응용화학부  
(1999년 9월 13일 접수 : 1999년 9월 27일 채택)

## Anodic Properties of Needle Cokes-derived Graphitic Materials in Lithium Secondary Batteries

Chul Wan Park and Seung M. Oh<sup>†</sup>

Division of Chemical Engineering, College of Engineering Seoul National University, Seoul 151-742, Korea  
(Received September 13, 1999 : Accepted September 27, 1999)

### 초 록

조직의 형태와 불순물의 함량이 서로 다른 2종류의 침상 코크스(needle cokes, NC)를 2000~3000°C 온도범위에서 열처리 후 이들의 흑연화도, 분쇄하였을 때의 입자크기, 크기분포 및 표면적을 측정하였고 리튬 2차전지의 음극특성을 조사하였다. 두 시료 모두 열처리 온도가 증가함에 따라 흑연화도가 증가하였으나, NC-B는 불순물의 영향과 분자간의 배열이 적은 모자이크 조직을 포함하고 있기 때문에 흑연화도가 낮게 나타났다. 동일한 조건에서 분쇄하였을 때 입자의 평균 크기는 흑연화도와 비례하였고 표면적은 반비례하였다. 흑연화도가 큰 시료일수록 입자분포의 균일도는 감소하였다. 열처리 온도에 따른 음극 특성을 조사하였을 때, 2000°C까지는 결정결함을 포함하는 탄소질 층간(carbonaceous interlayers)의 감소로 인해 용량이 감소하였으나 그 이상의 온도에서는 흑연질 층간(graphitic interlayers)의 성장으로 용량이 다시 증가하였다. 분쇄한 시료는 파단면 표면에 부정합 구조가 생성되어 1.0 V 이상에서 기울기를 갖는 방전곡선을 보여 주었으나, 이는 거듭된 충전과 재열처리에 의해 0.25 V 이하에서 방전되는 흑연질 구조로 전환되었다.

**Abstract :** Two needle cokes (NC-A and NC-B) that differ in both the texture and impurity content to each other were graphitized at 2000~3000°C, and the average particle size, size distribution and surface area were compared after milling. Their anodic properties in Li secondary batteries were also analyzed. Two materials showed a higher degree of graphitization with an increase in the preparation temperature, however, the NC-B series was less graphitized than NC-A due to the presence of impurities and less ordered mosaic texture. The mean particle size of the milled powder was proportional to the degree of graphitization, but the surface area showed the opposite trend. The highly graphitized materials yielded powders of lower uniformity in the size distribution. The discharge capacity of the resulting carbons steadily decreased in the temperature range of 1000 to 2000°C due to the depletion of carbonaceous interlayers that contain crystal defects. A later increase in the discharge capacity was observed at >2000°C, which arises from the formation of graphitic interlayers. The milling process gave rise to a sloping discharge curve at >1.0 V, but this was converted to a plateau at <0.25 V after a repeated cycling or additional heat-treatment at 1000°C. The discharge at >1.0 V likely comes from the disordered surface structure formed during the milling process. The evolution of a plateau at <0.25 V suggests that this disordered structure transforms to a more ordered graphitic one upon a cell cycling or heat-treatment.

**Key words :** Lithium secondary batteries, Needle cokes, Graphitic materials, Texture, Milling

### 1. 서 론

탄소재료는 1990년대 초반 SONY Energytec에 의해 리튬 이차전지(lithium secondary batteries)의 음극재료로 상용화된 이래, 이의 고용량화, 쿨롱효율(coulombic efficiency)의 향상, 가공성(processibility) 개선 등의 목적을 가지고 많은 연구가 진행

되었다.<sup>1-7)</sup> 리튬 이차전지에 사용되는 탄소재료는 결정성에 따라 고결정성 탄소재료와 저결정성 탄소재료로 구분할 수 있다.<sup>8)</sup> 고결정성 재료로는 흑연화도가 높은 천연흑연과 인조흑연인 이흑연화성 탄소(graphitizable carbons)가 있으며, 저결정성 재료에는 저온 열처리 탄소, 난흑연화성 탄소(non-graphitizable carbons)가 포함된다. 이흑연화성 탄소는 이방성(anisotropic) 전구체를 2500°C 이상에서 열처리하여 흑연에 가까운 결정구조를 갖게 한 재료를 지칭한다. 여러 종류의 이방성 전구체 중에서

<sup>†</sup>E-mail: seungoh@plaza.snu.ac.kr

석탄 또는 석유의 잔류물로부터 delayed coking process를 거쳐 제조되는 침상 코크스(needle cokes, NC)는 높은 이방성을 가지고 있어 흑연화가 쉽고 가격이 저렴하며 알루미늄 전해공정의 전극봉으로 널리 사용되는 등 쉽게 구할 수 있는 재료이므로 흑연질 탄소의 전구체로서 활용 가능성이 크다.<sup>9)</sup> 실제로 이로부터 유도된 흑연질 재료가 일본 A&TB의 각형 리튬 이온 이차전지의 음극 재료로 한때 채용된 사례가 있으나, 초기 효율이 다른 흑연 재료에 비해 20~30% 정도 낮은 단점을 가지고 있기 때문에 현재는 크게 각광받지 못하고 있다. 초기효율이 낮은 이유는, 덩어리 형태로 제조되므로 분쇄 과정이 필요한데 이 과정에서 입자 표면의 무질서도가 증가하고 이중 원소가 도입되어 전해액의 분해반응이나 비가역적으로 저장되는 리튬이온의 양이 증가하기 때문이다. 따라서 침상코크스로부터 제조되는 흑연재료가 상품성을 갖기 위해서는 초기효율이 개선되어야 하는데 이를 위해서는 표면적을 작게 하고 표면상태를 조절하여 전해질의 분해반응이나 비가역적으로 저장되는 리튬의 양을 최소화하는 작업이 필요하다.

한편 흑연질 재료의 가역용량은 흑연화도(degree of graphitization)에 비례하므로 전구체의 종류와 흑연화 조건의 최적화가 필요하다. 높은 흑연화도를 얻기 위해서 전구체로는 이방성이 높은 것이 유리한데, 침상코크스의 이방성은 원료인 석탄 또는 석유 잔유물에 포함된 불순물의 종류와 함량, 코크스 제조 조건 등에 의해 결정되는 침상 코크스의 조직(texture)과 직접적인 관련이 있다. 또한 분쇄된 흑연질 재료의 입자크기, 분포, 표면적 등도 흑연화도와 상관관계가 있을 것으로 예상된다.

본 연구의 최종목적은 침상코크스로부터 유도된 흑연재료를 분쇄하고 표면처리 또는 열처리를 통하여 이의 초기효율을 개선하는데 있다. 그러나 본 논문은 흑연의 표면처리 전 단계까지 국한하여 기술하였고 이후의 과정에 관한 내용은 이어지는 논문에 보고될 예정이다. 본 논문에 포함된 내용을 나열하면 다음과 같다.

(1) 전구체로 불순물의 함량과 조직이 서로 다른 두 종류의 침상코크스를 2000~3000°C의 온도 범위에서 열처리하여, 불순물의 함량과 조직에 따른 흑연화도를 비교하고 또한 열처리 온도에 따른 흑연화도의 변화를 조사하였다.

(2) 제조된 흑연질 탄소재료를 동일한 조건에서 분쇄하여 흑연화도에 따른 입자의 크기, 크기분포, 표면적을 측정하였다.

(3) 흑연화도에 따른 방전용량과 초기효율을 비교하였다.

(4) 분쇄과정에서 생성되는 표면의 부정합(disordered)상태(무질서도, 관능기의 도입)가 충방전 특성에 미치는 영향을 조사하였고, 이러한 표면특성이 충방전을 계속함에 따라 또는 재열처리함에 따라 어떻게 변화하는지 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 흑연질 재료의 합성과 물성조사

불순물의 함량과 조직이 서로 다른 2종류의 석유계 침상 코크스를 먼저 1000°C에서 열처리한 후, 이를 전구체로 하여 2000, 2500, 3000°C에서 Ar 기류하에서 열처리하여 흑연화하였다. 2 종류의 침상 코크스를 각각 NC-A와 NC-B라 칭하였다. 제조된 흑연질 재료를 분진의 폭발을 방지하기 위하여 습식조건에서 attrition mill을 사용하여 분쇄하였는데, 이를 위해 1 L 부피의 분쇄기(attritor)에 시료와 철볼을 부피비로 1:1로 넣고, 용제로 물과 에탄올 1:1 용액 200 ml를 넣은 다음 밀링을 수행하였다. 4시간 동안 분쇄한 시료는 용기에서 회수한 후 120°C에서 진공오븐 안에서 건조한 다음 분급없이 사용하였다.

시료의 입자크기와 크기분포는 시료분말을 물과 에탄올 혼합

용매에 넣고 5분간 초음파로 분산시킨 후 레이저 산란타입 입도 분석기(MALVERN)를 사용하여 측정하였다. 입자의 비표면적은 200°C에서 4시간 동안 탈기 후 질소 BET법으로 측정하였으며 3회 측정된 평균값을 택하였다. 시료의 분말 x-선 회절분석(Mac science)을 수행하였고, 흑연화도를 나타내는 면간극( $(d_{002})_{avg}$ )과 결정자 크기( $L_c(002)$ ) 등은 학진법(Gakushin method)<sup>10)</sup>에 의하여 계산하였다. 정확한 회절각을 얻기 위하여 내부 표준시료로 Si 분말을 사용하였다. Si의 회절선 위치와 피크폭으로부터 기기 오차와 위치 오차를 교정하였고, (002) 회절선의 FWHM(full-width at the half-maximum)과 2 $\theta$  값으로부터  $L_c(002)$ 와  $(d_{002})_{avg}$ 를 계산하였다.

### 2.2. 전기화학 측정

시료의 전기화학적 특성조사를 위하여 정전류 충방전법과 EVS(electrochemical voltage spectroscopy)법을 이용하였다.<sup>7)</sup> 전극은 탄소분말에 결합제인 PTFE(polytetrafluoroethylene)를 7% 혼합하여 종이형태로 성형한 후 Cu exmet에 양면으로 붙여서 제작하였으며 이를 진공오븐에서 140°C로 12시간 건조하였다. 전극의 두께는 약 50  $\mu\text{m}$ 로 측정되었다. 정전류 충방전 실험은 30  $\text{mA g}^{-1}$ 의 전류밀도로 1 M  $\text{LiClO}_4/\text{EC}+\text{DEC}(1:1, \text{부피비})$  전해질을 사용하여 0.0~2.0 V(vs.  $\text{Li/Li}^+$ )의 범위에서 3 전극 셀에서 수행하였다. 여기서 EC는 ethylene carbonate를 DEC는 diethyl carbonate를 지칭한다. EVS 실험을 위하여 EG&G M362 potentiostat와 프로그래밍 가능한 전압공급기를 사용하였으며, 전극에 전위를 인가한 후 전류가 문턱전류값( $I_{\text{threshold}}$ )까지 떨어질 때까지 기다렸다가 추가로 연속적인 전위를(10 mV) 가하며 스펙트럼을 얻었다. 문턱 전류값은 0.02 mA로 고정하였다. 이 때 모든 전기화학 실험은 공히 25°C( $\pm 2^\circ\text{C}$ )로 맞춰진 항온조에서 진행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 침상 코크스로부터 유도된 흑연질 재료의 물성

Table 1에는 본 연구에서 전구체로 사용한 1000°C에서 열처리한 NC-A-1000과 NC-B-1000의 물성을 나타내었다. NC-A-1000은 흐름 조직(flow texture)을 가졌고 NC-B-1000은 모자이크 조직(mosaic texture)과 흐름조직이 혼재되어 있음을 알 수 있다.<sup>7)</sup> 휘발분과 불순물의 함량은 NC-B-1000이 더 많이 포함하고 있었는데 이러한 휘발분과 불순물에 의해 NC-B-1000의 경우 모자이크 조직이 생성되며 따라서 밀도도 더 적은 것으로 판단된다.

Fig. 1에 침상 코크스의 열처리 온도에 따른  $L_c(002)$ 의 변화 추이를 나타내었다. 두 시료 모두에서 열처리 온도가 증가함에 따라  $L_c(002)$  값이 커지는 경향을 나타내었는데 이는 흑연화도가 증가함을 뜻한다. 특히 2000°C 이상에서 급격한 증가를 보

**Table 1. Physicochemical properties of 1000°C-heated needle cokes that were used as the precursors in this study**

	NC-A-1000	NC-B-1000
Texture	Flow	Mosaic and Flow
Volatile matters/wt%	0.09	0.11
Sulfur/wt%	-	1.03
Nitrogen/wt%	-	-
Ash/wt%	-	0.28
$L_c(002)/\text{nm}$	3	3
Density/ $\text{gml}^{-1}$	2.144	2.059

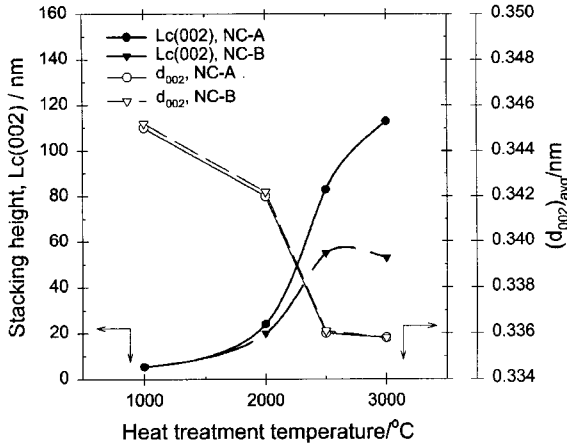


Fig. 1. Evolution of  $(d_{002})_{avg}$  and  $L_c(002)$  according to the heat treatment temperature. The values were calculated by Gakushin (JSPS) method.<sup>10)</sup>

이고 있는데 이는 흑연화가 이 온도 이상에서 실질적으로 진행됨을 시사한다. 두 종류 침상 코크스를 비교하면, 흑연화가 진전되지 않는 2000°C 이하에서는 NC-A와 NC-B 모두가 비슷한 크기의  $L_c(002)$  값을 갖지만 본격적인 흑연화가 진행되는 2500°C 이상에서는 NC-A가 NC-B보다 큰 값을 보이고 있다. 이것은 축방향으로 잘 발달한 흐름조직을 가진 NC-A가 분자의 배열이 잘 발달되어 있기 때문이며, NC-B의 경우는 불순물의 함량이 상대적으로 많아 이들의 puffing에 의해 적층의 발달이 저해되기 때문으로 해석된다.<sup>9)</sup> 적층의 크기는 탄소재료의 전구체나 제조조건에 따라 흑연화도와 무관하게 수십 nm에서 수백 nm까지 측정되기 때문에 이 값만으로 재료의 흑연화도를 예측하기는 어렵다. 이에 층간거리인  $(d_{002})_{avg}$ 값으로부터 결정성과 흑연화도를 분석해 보았다. Fig. 1에 따르면  $(d_{002})_{avg}$ 값은 열처리 온도가 증가함에 따라 점차 감소하다가 2000~2500°C에서 갑작스런 감소현상이 나타나서 흑연의 이론 층간거리인 0.3354 nm에 가까운 값을 보였다. 흑연화도가 증가함에 따라 층간거리가 감소하므로 이 결과는 이 온도범위에서 흑연화가 급격히 진행된다는 위의 결과를 뒷받침해주고 있다.

Fig. 2와 Table 2에는 분쇄한 시료의 평균 입자크기, 입도분포 형태 및 BET법으로 측정된 비표면적을 나타내었다. 같은 조건에서 분쇄하더라도 열처리 온도가 높아짐에 따라 입자크기가 커지고, 같은 온도에서 열처리하더라도 NC-A가 NC-B보다 큰 입자를 갖는데 이로부터 입자크기는 시료의 결정성(흑연화도)과 비례함을 알 수 있다. 입도 분포의 경우, 2000°C 이하에서 열처리한 시료는 평균 입경을 중심으로 대칭적인 분포(가우스 타입)를 나타내나, 2500°C 이상에서 열처리한 시료는 평균 입경보다 작은 미립자 부분이 더 많은 비대칭적 분포를 나타냈다.

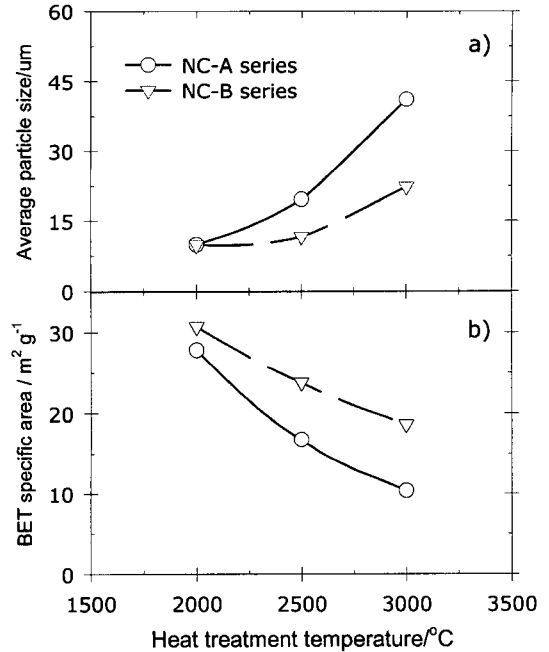


Fig. 2. Average particle size and BET surface area of the NC-A and NC-B derived carbons. The milling conditions were described in the text.

따라서 입자분포의 균일도(uniformity)는 2000°C 열처리 시료가 2500~3000°C에서 열처리한 시료보다 큰 값을 나타내었다. BET법으로 측정된 비표면적은 10~30  $m^2g^{-1}$ 의 범위에서 흑연화도가 증가할수록 감소함을 볼 수 있다. 흑연화도가 높을수록 동일한 조건에서 분쇄한 시료의 입자크기가 큰 것은 흑연화도에 따른 유효성 증가로 철분배에 의한 충격운동과 전단 운동(shear motion)의 분쇄작용이 효과적으로 진행되지 못하였기 때문으로 판단된다. 또한 흑연화도가 높은 시료의 입도분포가 미립자 부분이 많은 비대칭 가우스 분포를 보이는 것도 흑연의 유효성과 결정구조의 이방화(anisotropization)로 인해 플레이크(flake)상 입자의 끝부분만이 떨어져 나가는 현상 때문으로 생각된다. 이 결과로부터 흑연화도가 증가할수록 분쇄한 입자의 평균 크기가 커지고 시료의 표면적이 감소하여 비가역 용량을 줄일 수 있는 장점이 있으나 입자분포의 균일도가 떨어지므로 경우에 따라서는 분급의 과정을 거쳐야 하고 미립자 부분에 의한 비가역 용량 증대 문제도 무시할 수 없을 것으로 판단된다.

### 3.2. 침상 코크스로부터 유도된 흑연질 재료의 전기화학 특성

Fig. 3에는 열처리 온도를 달리하여 제조한 두 침상 코크스 시료의 초기 방전용량을 나타내었다. 2000°C의 열처리까지는 초

Table 2. Particle parameters of the milled needle cokes-derived carbons according to the heat treatment temperature

	NC-A series			NC-B series		
	2000°C	2500°C	3000°C	2000°C	2500°C	3000°C
Avg. particle size/ $\mu m$	9.94	19.57	41.09	9.88	11.62	22.26
Uniformity <sup>a</sup>	1.325	0.683	1.298	1.27	1.800	2.368
Curve shape	G <sup>b</sup>	NG <sup>c</sup>	NG	G	NG	NG
Surface area (BET) / $m^2g^{-1}$	27.8	16.7	10.38	30.7	23.8	18.6

<sup>a</sup>The uniformity in size distribution measures the mean deviation from the median size.

<sup>b</sup>Gaussian distribution

<sup>c</sup>Non-Gaussian distribution

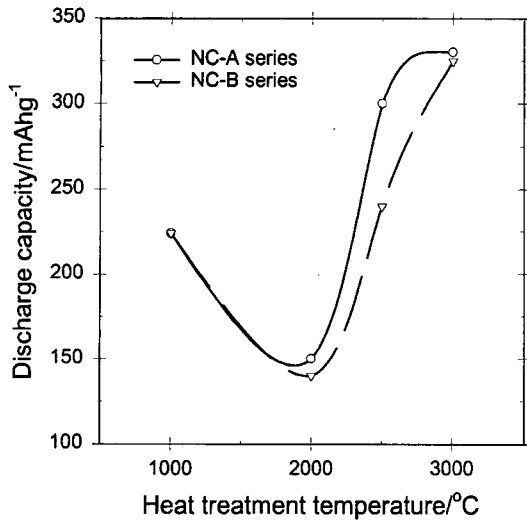


Fig. 3. Variation of the 1st discharge capacities according to the heat treatment temperature. The measurements were made with a gravimetric current density of  $30 \text{ mA g}^{-1}$  (equivalent to  $0.3 \text{ mA cm}^{-2}$ ) in the potential range 0.0 to 2.0 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ). The detailed experimental conditions were provided in the text.

기 방전 용량이 감소하는 경향을 보이다가 고온에서 열처리함에 따라 다시 증가함을 볼 수 있다. 이는 이흑연화성 탄소에서 일반적으로 관측되는 현상이나 이를 체계적으로 설명한 이론은 없다.<sup>11,12)</sup> 본 논문에서는 지금까지 보고된 연구결과를 종합하여 다음과 같은 설명을 하였다. 이흑연화성 탄소가 흑연화되는 과정을 Franklin 등은 난층구조(turbostratically disordered structure)로부터 좀 더 결정성이 높은 흑연으로 전환된다고 생각했으나, 이것 이외에 탄소층에 존재하는 틈새 탄소원자(interstitial carbon atom), 뒤뜰린 탄소원자 간의 결합, 탄소층 내의 공극(holes), 탄소층의 곡률 등과 같은 결정결함이 감소하는 과정도 포함된다는 사실이 밝혀졌다.<sup>13)</sup> 일반적으로 결정결함의 감소는 2000°C 이하에서 주로 진행되고 난층구조에서 흑연 층간구조(graphitic interlayers)로의 전환은 2500°C 이상에서 진행된다고 보고하고 있다.<sup>13)</sup> 따라서 결정결함을 많이 포함하고 있는 탄소질 층간(carbonaceous interlayers)에도 리튬이온이 저장될 수 있으므로 2000°C 이전의 온도범위에서는 온도가 증가함에 따라 이러한 결정결함이 감소하기 때문에 0.25 V 이상의 용량이 감소하는 것으로 설명할 수 있고, 2000°C 이상부터는 난층구조가 흑연구조로 전환되며 흑연질층간에 리튬이온의 저장량이 증가하므로 0.25 V 이하의 용량이 늘어난 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 4에는 3000°C에서 열처리한 NC-A의 1회와 3회 정전류 충전곡선을 나타내었다. 충전곡선을 보면 1회 충전 시 0.8 V 근처에서 전해질의 분해반응에 의한 비가역 용량이 매우 크나 2회부터는 일반적인 흑연질 탄소처럼 0.25 V 이하의 충전전압과 320  $\text{mAhg}^{-1}$  정도의 충전용량을 보여주고 있다. 방전 시에는 충전용량과 비슷한 크기의 용량을 보이고 있다. Fig. 5에 3000°C에서 열처리한 NC-A와 NC-B의 10회까지의 충전전 용량 및 쿨롱 효율을 나타내었다. 두 전극 모두 1회의 비가역용량이 컸으나 2회부터는 320  $\text{mAhg}^{-1}$  정도의 용량을 보이며 10회까지 용량감소가 없는 좋은 사이클 안정성을 보였다. 충전효율은 1회에서는 50~60%이었으나, 2회에는 85% 이상의 효율을 나타냈으며 그 이후부터는 98% 이상의 효율을 나타내었다. 그리고 NC-A가 흑연화도가 약간 높아서 충전전 용량도 약간 크게 나타나고 있다. 한편 Fig. 3의 표면적 결과에 의하면 NC-B가 NC-A에 비해 2배 가까운 표면적을 가짐에도 불구하고 1

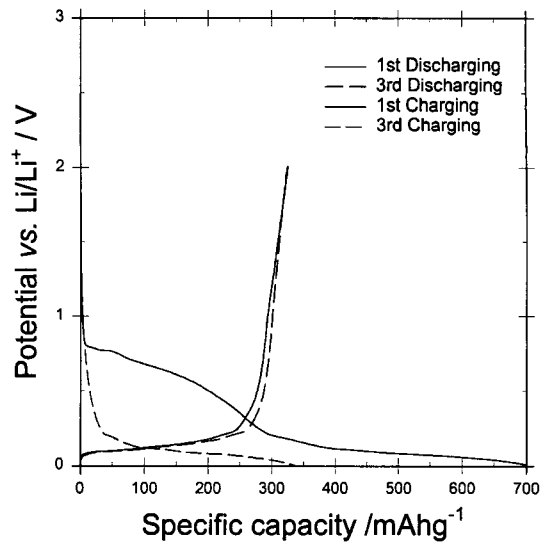


Fig. 4. The 1st and 3rd charge/discharge profiles obtained with the 3000°C heated NC-A. The experimental conditions were the same as for Fig. 3.

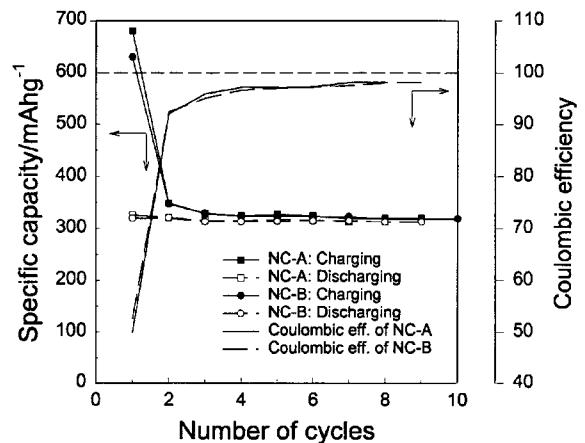


Fig. 5. Cycling performances of the 3000°C heated NC-A and NC-B. The experimental conditions were the same as for Fig. 3.

회 쿨롱효율이 오히려 약간 우수한 것으로 나타났는데 이는 비가역반응이 표면에서 전해질 분해 반응뿐 아니라 비가역적인 리튬의 저장과 같은 다른 요인도 작용함을 시사해 준다. 또한 전해질의 분해반응이 가능한 표면의 면적과  $\text{N}_2$  흡착으로 측정된 표면적과 정확한 비례관계를 보이지 않을 수도 있다.

Fig. 4에 보여준 1회 및 3회 방전곡선을 자세히 보면 1회 방전시 1.0 V 이상에서 기울어진 방전부분이 나타났다가 3회 방전시에는 그 부분이 사라지고 대신 0.25 V 이하에서 방전용량이 증가함을 볼 수 있다. 이는 일반적인 흑연질 재료에서는 나타나지 않는 현상으로 분쇄에 의한 결과라고 추측된다. 흑연질 탄소재료는 분쇄조건에 따라 벌크의 결정구조가 육방정계(hexagonal)에서 능면정계(rhombohedral)로 바뀌며, 심한 분쇄 조건에서는 비정질(amorphous)로 바뀔 수도 있다.<sup>14,15)</sup> 비정질로의 전이가 있으면  $(d_{002})_{\text{avg}}$ 나  $L_c(002)$  값에도 변화가 일어난다. 능면정계 흑연에 리튬이 삽입될 때의 전기화학 반응은 육방정계 흑연에서와 동일한 반면, 비정질 구조에서의 리튬 삽입반응은 전혀 다르다. 본 연구에서 사용한 분쇄조건은 Fig. 1의 XRD 결과에서 볼 수 있듯이 벌크 결정구조를 붕괴시키지는 않았지만 지속적인 분쇄과정에서 새롭게 드러난 말단층의 탄소층

들이 이그러지거나 산소와 같은 이종 원소가 도입되며 표면의 부정합 탄소구조가 생성되는 것은 피할 수가 없다.<sup>15)</sup> 이러한 부정합 구조는 흑연 구조와 다르므로 전기화학적 특성 또한 차이가 나며, Fig. 4의 초기 방전곡선에서 1.0 V 이상에서 기울어진 곡선을 보이는 이유도 이러한 부정합 구조에 기인한다고 판단된다. 1.0 V 이상에서 나타나는 기울기를 가진 방전곡선은 저온 소성탄(열처리 온도가 850°C 이하)에서도 흔히 나타나는데, 이 경우도 열처리 온도가 낮아서 결정결합과 이종원소의 함량이 많은 부정합 탄소구조를 가지고 있다.<sup>6)</sup> 분쇄에 의한 부정합 구조의 생성에 관한 여러 보고가 있는데 Fujiura는 흑연질 탄소를 분쇄하였을 때 0.5 wt% 정도 산소 함량이 증가하고, 이러한 산소는 표면 근처에 hydroxy, ketone, ester 및 ether 등의 관능기의 형태로 존재한다고 보고하였다.<sup>16)</sup> 한편 Honda 등은 이렇게 분쇄에 의해 생성된 비정형 결정구조는 2000°C 이상 열처리에 의해 흑연구조로 회복된다고 보고하였다.<sup>17)</sup>

Fig. 6에는 부정합 구조에 의한 방전 거동이 충방전이 거듭됨에 따라 어떻게 변화하는지 확인하기 위해 방전전압을 4개의 영역으로 구분하여 각 영역에서의 방전용량 변화를 나타내었다. 그림에서 보듯이 사이클이 진행됨에 따라 영역 2와 3에서의 용량변화는 없으나 영역 4의 용량이 감소하는 대신 영역 1의 용량이 증가함을 볼 수 있다. 가장 낮은 전위에 해당하는 영역 1은 흑연의 스테이지(stage) 1과 2가 공존하는 영역으로 이 현상이 일어나는 원인은 충방전이 거듭됨에 따라 리튬의 출입에 의해 유도된 전단력에 의해 ABAB 적층과 AA적층 사이의 전환이 거듭되다가 표면부위의 부정합 영역이 층간구조로 회복되기 때문으로 생각된다.

분쇄된 흑연 표면의 부정합 구조가 이곳에서 탄소층 배열이 어긋남과 동시에 이종 원소의 도입으로 생성된다면 열처리에 의해 이종원소가 제거될 수 있고 또한 탄소층의 재배열이 가능할 것으로 예측된다. 이를 확인하기 위하여 분쇄한 시료를 1000°C에서 재열처리한 후 충방전 특성을 조사하였다. Fig. 7에 그 결과를 나타냈는데, 열처리 전후의 방전곡선을 비교해 보면 충방전에 의해 일어나는 변화와 마찬가지로 1.0 V 이상의 기울기를 가진 곡선이 사라지고 대신 저 전위에서 용량이 증가하여 전체적인 방전곡선이 흑연질 재료인 MCMB(mesocarbon microbeads)와 흡사한 양상을 보여주고 있다. 이를 자세히 관찰하기

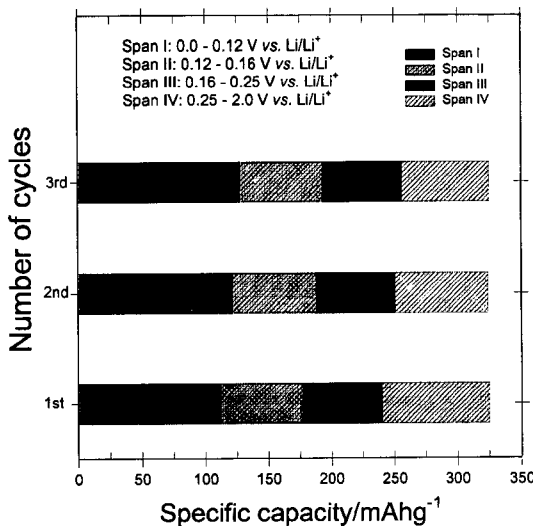


Fig. 6. Discharge capacities in four different potential regions. The result was derived from the discharge profiles shown in Fig. 4. Note the change evolved in span I and IV.

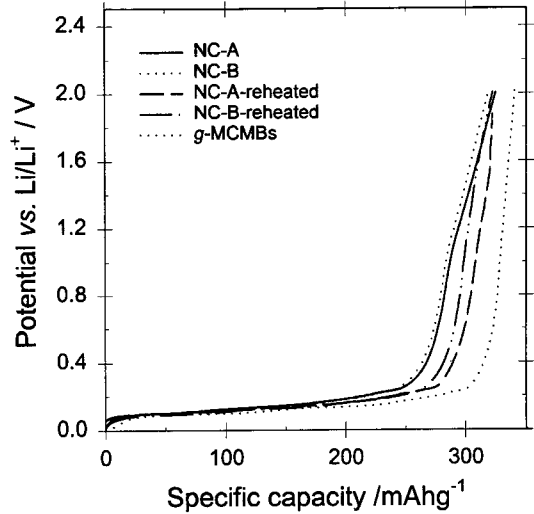


Fig. 7. Discharge profiles obtained with the milled and reheated NC-A, NC-B. The material was prepared at 3000°C. The result of graphitized MCMB was provided for comparison.

위하여 EVS 실험을 수행하였는데, Fig. 8에는 3000°C에서 열처리하고 분쇄한 NC-A와 이를 다시 1000°C에서 열처리한 재료의 방전 EVS 프로파일을 2회까지 나타내었다. Fig. 8에서 보듯이 0.25 V 이하에서는 흑연의 스테이지 현상에 의한 3~4개의 피크가 나타나고 0.25 V 이상에서는 넓은 전위에 걸쳐 방전곡선이 형성되며 1.2 V 근처에서 피크를 보여주고 있다. 또한 재열처리에 의해 0.25 V 이상 EVS 곡선 밑부분의 면적과 1.2 V 피크의 크기가 감소함을 볼 수 있다. 방전용량에 해당하는 EVS 곡선의 적분값을 4개의 영역으로 나누어 Table 3에 나타내었다. 표에서 보듯이 재열처리에 따라 영역 4(0.25~2.0 V)의 방전용량이 감소하는 대신 영역 1(0.0~0.1 V)의 용량이 증가하며 영역 2와 3의 용량은 큰 변화가 없음을 알 수 있다. 이러한 변화는 Fig. 6에서 보여준 충방전에 의한 변화와 유사하며 따라서 열처리에 의해서도 표면의 부정합 구조가 결정성 구조로 변화됨을 확인할 수 있다. 한편 Fig. 8에 분쇄만 한 시료

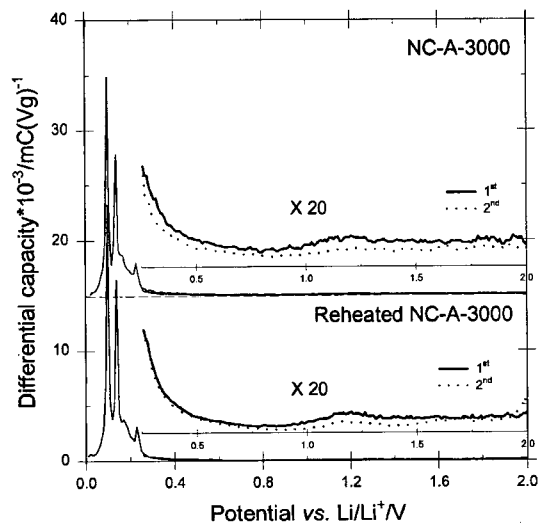


Fig. 8. Discharge EVS profiles of milled and reheated NC-A derived carbons. The material was prepared at 3000°C. The potential region of 0.25~2.0 V was magnified by 20 times.

**Table 3. Variation of discharge capacities in four potential regions with/without an additional heat-treatment at 1000°C**

Samples	Span I /mAhg <sup>-1</sup>	Span II /mAhg <sup>-1</sup>	Span III /mAhg <sup>-1</sup>	Span IV /mAhg <sup>-1</sup>	Total discharge capacity/mAhg <sup>-1</sup>
Milled NC-A	111	79	64	71	325
Milled NC-B	109	80	65	69	323
Reheated NC-A	121	79	68	54	322
Reheated NC-B	119	80	65	58	322

The values were obtained after integrating the EVS profiles shown in Fig. 8. Span I : 0.0~0.12 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>), Span II : 0.12~0.16 V, Span III : 0.16~0.25 V, and Span IV : 0.25~2.0 V.

와 재열처리까지 한 시료의 방전곡선이 충방전에 의해 변화되는 양상을 보여 주고 있는데 두 경우 모두 1.2 V 피크의 크기가 충방전이 거듭됨에 따라 감소하는 양상을 보여주고 있다.

#### 4. 결 론

불순물의 함량과 조직이 서로 다른 2종류 침상 코크스를 열처리하여 흑연화한 후 이들의 흑연화도와 분쇄하였을때의 입자 특성을 비교하고 리튬 전지의 음극재료로 활용하였을 때의 충방전 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

1. 두 종류 침상 코크스 모두 2000~3000°C에서 흑연화가 진행되나 NC-B는 국부적으로 분포되어 있는 모자이크 조직의 영향으로 흐름 조직만으로 구성된 NC-A에 비해 흑연화도가 낮았다. 분쇄한 시료의 입자크기는 결정성이 큰 경우에 크게 나타났고 표면적은 반대 경향을 보여 주었다. 그러나 결정성이 큰 시료는 분쇄할 경우 입자분포의 균일도가 떨어졌다.

2. 초기 방전용량은 2000°C까지는 감소하다가 고온에서 열처리할 경우 다시 증가하는 경향을 보였는데 2000°C까지 방전용량이 감소하는 것은 0.25 V 이상에서 방전되는 결정결함을 포함하는 탄소질 층간에 저장되는 리튬이온의 양이 감소하기 때문이며, 그 이후의 온도에서 용량이 증가하는 것은 난층구조에서 흑연 구조로 전환되기 때문으로 해석된다.

3. 분쇄한 시료는 1.0 V 이상에서 탄소 표면구조의 부정합화에 의한 방전용량이 나타났으나 2회 방전부터는 저전위 용량(스태이지 1과 2의 공존영역)으로 전환됨이 발견되었다. 1000°C에

서 재열처리에 따라 동일한 현상이 발견되었는데 이는 거듭된 충방전과 열처리에 의해 표면의 부정합 구조가 흑연층으로 회복되기 때문으로 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단(KOSEF) 연구번호 (98-2-03-01-01-2)의 지원에 의거하여 진행되었다.

#### 참고문헌

1. T. Nagaura and T. Tozawa, *Prog. Battery Solar Cells*, **9**, 20 (1990).
2. T. Ohzuku, Y. Iwasashi and K. Sawai, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2490 (1993).
3. Z. X. Shu, R. S. McMillan and J. J. Murray, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 922 (1993).
4. J. R. Dahn, A. K. Sleight, H. Shi, J. N. Reimers, Q. Zhong and B. M. Way, *Electrochim. Acta*, **38**, 1179 (1993).
5. R. Fong, U. von Sacken and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2009 (1990).
6. C. W. Park, S. I. Lee, S. H. Yoon and S. M. Oh, Carbon, in press.
7. C. W. Park, S. H. Yoon and S. M. Oh, Carbon, in press.
8. I. A. S. Edwards, "Introduction to Carbon Science", H. Marsh, editor, Chap. 1, Butterworths (1989).
9. I. Mochida, K. Fujimoto and T. Oyama, "Chemistry and Physics of Carbon", P. A. Thrower, editor, Vol. 24. Chap. 3, Marcel Decker, New York (1994).
10. JSPS (Japan Society for Promotion of Science), *Tanso*, **35**, 25 (1963).
11. J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu and J. S. Sue, *Science*, **270**, 590 (1995).
12. A. Mabuchi, K. Tokumitsu, H. Fujimoto and T. Kasuh, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1041 (1995).
13. J. Maire and J. Mering, "Chemistry and Physics of Carbon", P. L. Walker Jr., editor, Vol. 6, Chap. 2, Marcel Decker, New York (1968).
14. H. P. Boehm and R. W. Conghlin, *Carbon*, **2**, 1 (1964).
15. M. Tidjani, J. Lachter, T. S. Kabre and R. H. Bragg, *Carbon*, **24**, 447 (1986).
16. R. Fujiura, Ph. D. Dissertation, Kyushu Univ., Fukuoka, Japan (1995).
17. H. Honda, "특수탄소재료의 응용", 동경