

방전전압에 따른 리튬 이온 2차전지용 음극물질의 전기화학적 특성

論 文
49C-6-2

The electrochemical Characteristics on the Anode Material of Lithium Ion Secondary Batteries with Discharge Voltage

朴鍾廣* · 韓太熙*** · 鄭東哲** · 林成勳* · 韓秉誠[§]

(Jong-Kwang Park · Tae-Hee Han · Dong-Chul Chung · Sung-Hun Lim · Byoung-Sung Han)

Abstract - A lithium ion secondary battery using carbon as a negative electrode has been developed. Further improvements to increase the cell capacity are expected by modifying the structure of the carbonaceous material. There are hopes for the development of large capacity lithium ion secondary batteries with long cycle, high energy density, high power density, and high energy efficiency. In the present paper, needle cokes from petroleum were examined as an anode of lithium ion secondary battery. Petroleum cokes, MCL(Molten Caustic Leaching) treated in Korea Institute Energy Research, were carbonized at various temperatures of 0, 500, 700, 900°C at a heating rate of 2 °C/min for 1h. The electrolyte was used 1M LiPF₆ EC/DEC (1:1). The voltage range of charge & discharge was 0.0V(0.05V) ~ 2.0V.

The treated petroleum coke at 700°C had an initial capacity over 560mAh/g which beyond the theoretical maximum capacity, 372mAh/g for LiC₆. This phenomena suggests that carbon materials with disordered structure had higher cell capacity than that of the graphitic carbon materials.

Key Words : Petroleum cokes, Molten Caustic Leaching, Lithium, Disordered structure

1. 서 론

차세대전지로 적합한 축전지는 니켈 메탈하이드라이드(Ni-MH, Nickel Metal Hydride)전지나 리튬 이온 2차전지를 추천하고 있다. Ni-MH전지는 기억 효과가 없고 니켈 카드뮴 전지보다 방전 기간이 약 40% 길어 더 오래 사용할 수 있지만 작동 전압이 1.2V로 차세대 전지로는 부적합하다. 리튬 이온 2차전지는 공칭전압이 3.6V이상으로 에너지 밀도가 니켈 카드뮴 전지에 비하여 체적당 2배, 중량당 약 1.5배가 높아 같은 에너지를 축적할 경우 체적 면에서 %, 무게는 1/2정도를 줄일 수 있는 장점이 있다[1].

따라서 리튬 이온 2차전지는 휴대폰과 노트북의 무게와 부피를 약 30%이상 줄일 수 있으며 무선 전화기는 25%, 캠코더는 15%정도를 줄일 수 있다는 장점으로 인해 전기 자동차의 무게 감소면 과 고 에너지 밀도의 적용이 유력하며 관련 산업에 전지를 적용하는데 가장 유망한 차세대 소형 2차 전지로 각광을 받고 있다[2].

리튬 이온 2차전지에 주로 사용되고 있는 음극물질인 탄소재료는 그 제조 및 개질법에 의하여 다양한 형태의 구조나 조직을 가지고 있다. 이러한 전기화학적 특성에 의한 여러 가지 요인에 의해 음극 활물질로서의 특성은 다르게 나

타난다. 그러므로 탄소재의 나노스케일 구조(nano scale structure), 공극(pores) 및 형상을 최적화 하여 음극재료로서의 성능개선을 위한 연구가 진행되고 있으며 음극 활물질로서의 성능은 계속 개선되어지는 경향을 보이고 있다[3-5].

본 연구에서는 석유를 정제하고 남은 니들코크(needle cokes)를 화학적 처리인 용융알카리 침출법(MCL : Molten Caustic Leaching)을 이용하여 황과 회분을 제거하고 500°C, 700°C, 900°C 온도로 열처리하였다. 제작된 시료에 도전재와 바인더를 첨가하여 리튬 이온 2차전지의 음극물질로 적용하여 전기화학적 특성에 관하여 연구하였다.

2. 이론적 고찰

탄소물질의 결정화도에 따라서 리튬 이온 2차전지의 전기용량과 방전특성이 다양한 것으로 알려져있다. 이러한 전기용량의 특성에 기인하여 리튬이온의 흡착 메커니즘을 설명한다. 결정화도가 큰 흑연에서는 삽입(intercalation)되어있다고 하며 결정화도가 낮은 무정형 탄소에서는 도핑(doping)되었다고 설명하고는 있지만 정확한 실험적 근거를 제시하지 못하고 있다.

Mabuchi등은 MCMB에 관한 결과로부터, 저 결정성 탄소재에 있어서 리튬 흡착반응 모델로서 그림 1.의 (a)를 제안하였다. 저온에서 소성한 탄소재는 삽입을 할 수 있는 결정 영역과 난층영역으로 구분할 수 있으며, 일반적으로는 흑연층(graphite sheet) 사이에 공동(cavity)이 존재하여 이 공동의 내면에 리튬-클러스터(Li-cluster) 형태로 도핑되어 있는 것이다. 즉, 리튬의 흡착반응에서는 흑연 층간의 2가지

* 正 會 員 : 全北大 電氣工學科 博士課程
** 正 會 員 : 又石大 情報通信컴퓨터工學部 專任講師 · 工博
*** 正 會 員 : 全北大 電氣工學科 · 工博
[§] 正 會 員 : 全北大 電氣工學科 教授 · 工博
接受日字 : 1999年 11月 23日
最終完了 : 2000年 4月 27日

방법이 존재하는 것이 제안되었다.

그리고 Ishikawa 등도 가교처리 석유 피치(pitch)로부터 만든 탄소재에 삽입되어진 리튬의 NMR 측정 등으로부터 리튬은 먼저 탄소망 면간에 저장되고, 나아가서 미세한 세공에 리튬-클러스터와 같은 형상으로 높은 밀도로 흡장되는 것으로 추측하였다. 한편 Noguchi 등은 폴리파라필렌(poly-paraphenylene) 973K 탄소화물이 큰 용량을 지닌 것을 그림 1의 (b)와 같은 탄소 육원환의 한가운데 리튬 이온을 삽입시킨 모델을 제안하였다. 이 구조의 조성으로서는 LiC_2 에 해당하며, 리튬 삽입에 의한 용량은 1117mAh/g에 해당하는 것으로 계산된다. 층간의 리튬은 층면과 전하 이동을 하고 있는 이온성의 것과 상호 공유결합에 가까운 상호작용을 지니고 있는 2종류가 있는 것으로 보고된다.

Dahn 등은 저 결정성 탄소 중에서는 육각 망면이 평행으로 적층하고 있는 확률이 낮으며, 그림 1의 (c)와 같은 망면의 양쪽에 리튬의 이온이 부착되어 있는 것으로부터 큰 용량이 나오는 것으로 제안하였다[6].

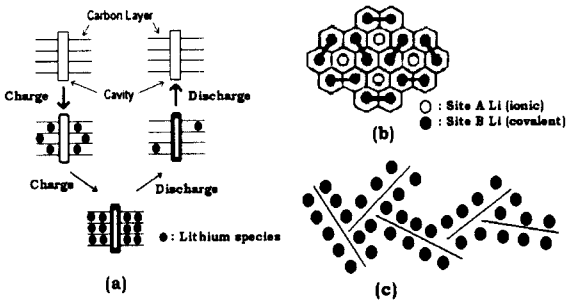


그림 1 리튬 삽입 기구

Fig. 1 Li-insertion mechanism

3. 실험 방법

3.1 Carbon의 합성

리튬 이온 2차전지의 음극활물질의 원천물질인 코크는 국내 현대정유에서 가져온 것으로서 석유 코크를 지연코킹을 이용하여 정제되었으며 생성된 코크는 니들 코크이며 본 실험의 출발물질로 사용하였다. 출발물질인 석유 코크는 한국 에너지화학 연구소의 저공해 연소탑에서 개발한 용융알카리 침출법(MCL)에 의하여 고압반응기를 사용하여 황과 회분의 함유량을 0.1%미만으로 정제하였다.

표 1 정제된 시료의 성분분석

Table 1 The physical property of petroleum cokes treated MCL

Ash	C	H	N	S	O	BET (m ² /g)
0.29	70.7	3.54	0.13	0.1	25.24	880

황(sulfur)과 회분(ash)이 제거되어 얻어진 탄소재료를 볼 밀(ball milling)과정을 거쳐 400메쉬(mesh)의 체에 쳐서 미세 분말의 형태로 준비하였으며 이를 120℃ 온도로 24시간 동안 건조시켜 보관하였다. 건조된 물질은 TGA의 분석결과에 의하여 500℃~900℃에서 커다란 물성 변화를 수반하였다. 그러므로 건조된 석유 코크스를 전기로에서 열처리 온도를 500℃, 700℃, 900℃ 온도로 열처리하였다. 이때 상승시간은 2℃/min 이며 유지시간은 1시간이었다.

3.2 전극제조

열처리하여 탄소화한 석유 코크에 도전재는 전극 제작 전에 진공건조 하여 덴카블랙(denka black)을 5wt% 첨가하고 볼밀과정을 거쳐 고르게 섞이게 하였다.

활물질과 도전재가 골고루 섞이게 한 뒤 증류수와 이소프로필 알콜(isopropyl alcohol)을 1:1로 넣고 잘 혼합하여 슬러리(slurry)를 만든 후 접합제로 테플론 유상액(teflon emulsion)을 5wt%첨가하여 슬러리를 만들었다. 이때 만들어진 전극은 활물질 : 도전재 : 결합제의 비가 90wt% : 5wt% : 5wt%로 하였다. 이렇게 만들어진 슬러리가 적당한 점도를 가질 때 집전체인 스테인레스망 위에 도포 하였으며 도포된 물질은 압연기(press)를 통과시켜 제조하였다. 얇게 제작된 음극활물질 전극은 전기로에서 120℃에서 3시간 건조하였다. 건조된 음극은 1.3cm×1.0cm의 크기로 절단하여 시험 cell 조립 전까지 70℃의 진공오븐에서 보관하였다.

3.3 전지제조

리튬이온 2차전지는 수분에 매우 민감한 반응을 하여 용량을 감소시키기 때문에 cell 작업동안 시료와 전극물질은 신중을 기해 취급해야 된다.

작업전극(working electrode)은 전극면적이 1cm²가 되도록 하였고 제조한 시료를 이용하였다. 상대전극(counter electrode)은 리튬 금속을 사용하였다. 작업전극을 안쪽에 두고 바깥쪽에는 상대전극을 놓았으며 전극과 전극사이의 격리막은 폴리프로필렌(poly-propylene) 재질의 Celgard 2400을 사용하였다. 전해액은 1M LiPF₆ EC:DEC = 1:1을 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

그림 3은 석유코크스를 TGA(TA 2050)로 분석한 결과이다. 이때 시료의 TGA 열분석은 질소분위기에서 실시하였다. MCL로 처리된 시료는 100℃ 내외에서 급격히 무게가 감소하였는데 이것은 매우 강한 MCL처리환경으로 인한 석유코크스에 활성화된 부분이 많이 존재하여 공기중의 수분을 쉽게 흡착한 것으로 해석된다. 그리고 200℃~500℃까지는 무게 감량이 거의 없었으나 500℃ 이상에서 무게감량이 일어나는 것으로 보아 정제 시 침출과정에서 형성된 CO_x의 열에 의해서 분리 그리고 이 범위 내에 존재하는 산소가 석유코크스와 반응하여 CO₂가스를 생성하게 되어 무게감량이 나타난 것이다[7-8].

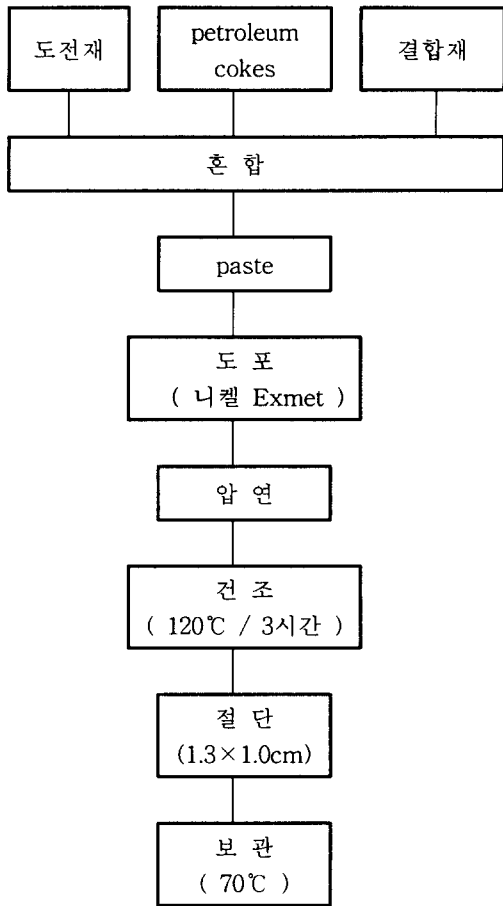


그림 2 탄소전극의 준비 개략도
Fig. 2 The flow chart of carbon electrode

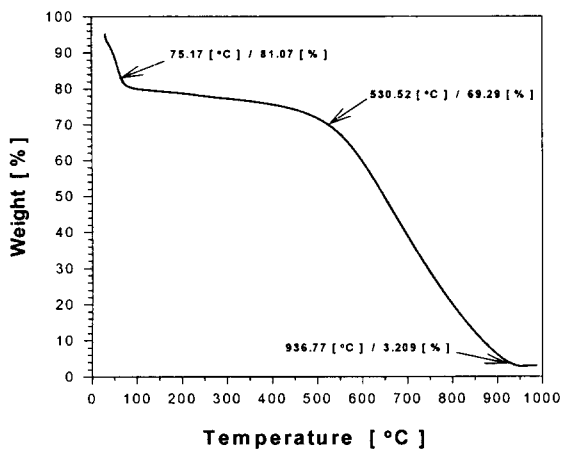


그림 3 MCL 처리된 석유 코크스의 TGA
Fig. 3 TGA curve of petroleum cokes treated MCL

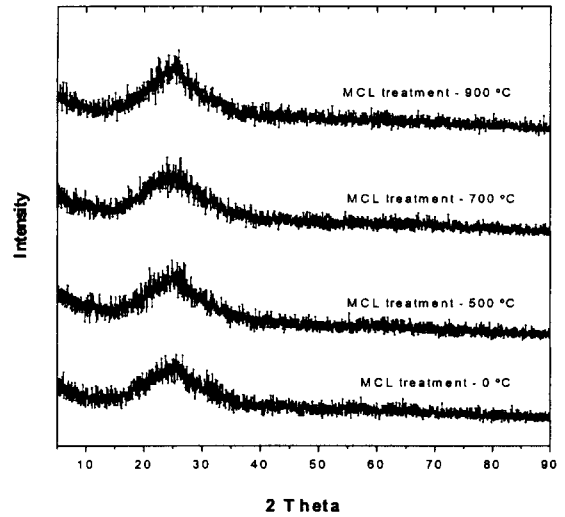


그림 4 석유 코크스의 X-ray 회절패턴
(MCL : 0, 500, 700, 900°C)
Fig. 4 X-ray diffraction patterns of petroleum cokes
(MCL : 0, 500, 700, 900°C)

그림 4는 정유공장에서 가져온 황과 회분이 많이 첨가된 경우의 석유 코크스의 회절패턴과 화학적 정제방법(MCL)으로 황과 재성분을 제거한 석유 코크스의 열처리 온도별 회절 패턴을 나타낸다.

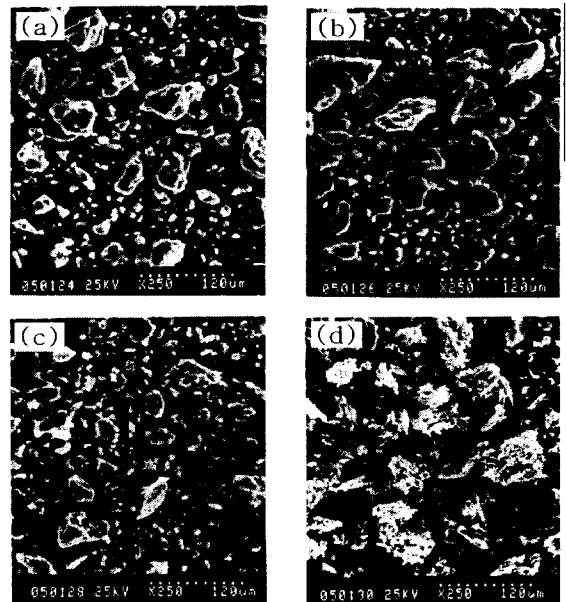


그림 5. MCL 처리된 석유 코크스의 SEM 사진
(a) 0°C (b) 500°C
(c) 700°C (d) 900°C
Fig. 5. SEM micrographs of MCL treated petroleum cokes
(a) 0°C (b) 500°C
(c) 700°C (d) 900°C

초기상태의 석유 코크스의 회절패턴 결과와 비슷하게 대부분이 저 결정 상태를 나타내고 있으며 25~26° 사이에서 피크가 약하게 증가함을 볼 수 있다. 또한 열처리 온도가 증가할수록 강도가 커지는 것으로 보아 결정성이 증가함이 나타나 있다.

그림 5는 화학적 정제방법(MCL)을 통한 석유 코크스를 열처리 온도별로 형성된 표면을 관찰하기 위한 전자주사현미경(SEM)의 사진이다. 열처리 온도가 증가되면서 500°C에서는 보이지 않던 수직상정형이 700°C에서 조금 형성되고 900°C에서는 활발하게 형성되어 있음을 알 수 있다.

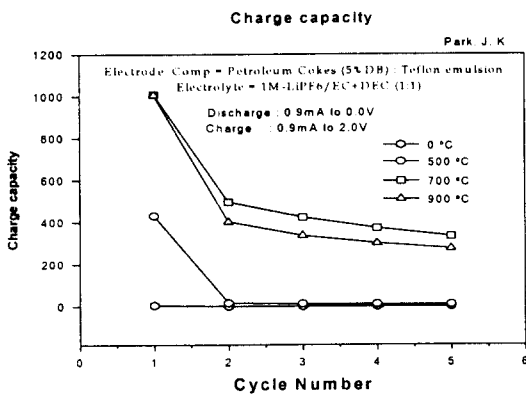


그림 6 5 Cycle 충전 특성
Fig. 6 Charge profile in five cycle

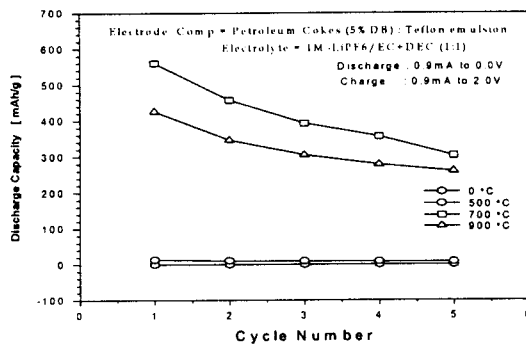


그림 7 5 Cycle 방전 특성
Fig. 7 Discharge profile in five cycle

그림 6, 7은 열처리 온도별로 제작된 전지에서 초기 5사이클의 용량특성을 나타낸다. 그림 6, 7에서 볼 수 있듯이 0°C와 500°C에서는 전지로서의 기능을 나타내지 못하지만 700°C와 900°C에서는 전지로서의 좋은 충·방전 특성을 나타내었다. 그러나 900°C보다 700°C에서 열처리하여 제작된 전지의 경우 충전에 따른 방전곡선 및 사이클 증가에 대한 용량변화를 비교하여 보았을 때 700°C에서 열처리한 것이 900°C에서 열처리한 것 보다 더 높은 용량특성을 나타냄을 알 수 있었다.

700°C에서 열처리한 코크는 560mAh/g로써 기준에 발표된 음극물질들에 비하여 좋은 특성을 나타내고 있다 또한

주기효율에 있어서도 초기의 비가역반응에 의한 효율면에서는 상용화된 것들에 미치지 못한다. 이러한 초기의 비가역 반응은 충·방전 과정에서 탄소층 사이에 삽입된 리튬 이온이 전부 빠져 나오지 못하고 탄소층 표면에 존재하는 관능기 (-COOH, -OH, +O, -CO₂)등과 전해액이 반응할 때 소비되는 전류량에 의해 생성되는 용량을 말한다. 그러나 첫 주기 이후부터는 좋은 순환효율을 보이고 있다[9, 10].

표 2 열처리별 초기 방전용량 및 주기 특성.
Table 2 Initial discharge capacity and cycle characteristic for various heat treatment temperature.

(Electrolyte : EC-DMC+LiPF₆)

Heat (°C)	First discharge capacity (mAh/g)	Cyclic efficiency (%)							
		1	2	5	10	20	30	40	50
0	0.135	2.4	47.5	55.7	63.4	67.8	71.4	73.0	74.7
500	13.179	3.1	70.0	87.5	91.6	93.6	94.8	96.0	95.0
700	560.137	55.5	92.3	91.1	91.9	93.4	95.6	103.2	98.5
900	425.774	42.4	86.3	95.2	97.7	98.1	97.7	99.4	100.4

700°C에서의 충·방전시 방전종지전압을 0V까지 정전류 실험을 할 경우에 탄소 자체의 구조파괴가 일어나 불규칙한 용량 변화가 발생하는 것을 볼 수 있었다[11]. 따라서 방전 종지전압을 0.05V까지 충·방전 실험을 하였다.

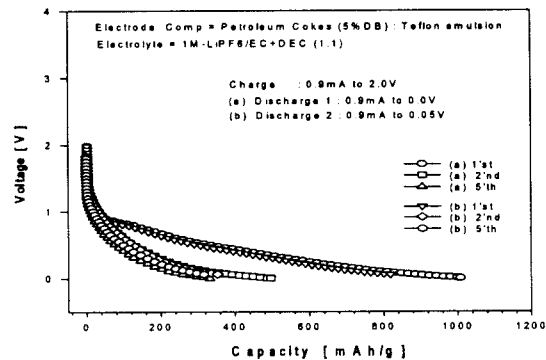


그림 8 방전전압에 따른 700°C의 주기별(1, 2, 5주기) 충전 용량

Fig. 8 Charge capacity of cycle(1, 2, 5cycle) for each discharge voltage at 700°C

그림 8, 9는 방전전압에 따른 초기 5주기의 충·방전용량을 나타낸 것이다. 초기 충·방전용량은 방전종지전압을 0V로 하였을 때가 더욱 좋은 특성을 보였으며 전압부분의 평탄성 또한 0V까지 방전을 시켰을 때가 0.05V보다 나은 특성과 높은 충·방전 용량을 나타내고 있다.

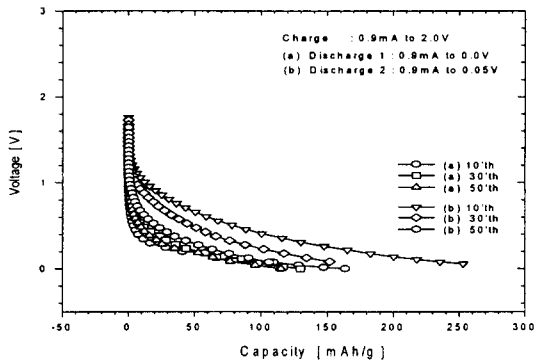


그림 9 방전전압에 따른 700°C의 주기별(10, 30, 50주기) 충전 용량
 Fig. 9 Charge capacity of cycle(10, 30, 50cycle) for each discharge voltage at 700°C

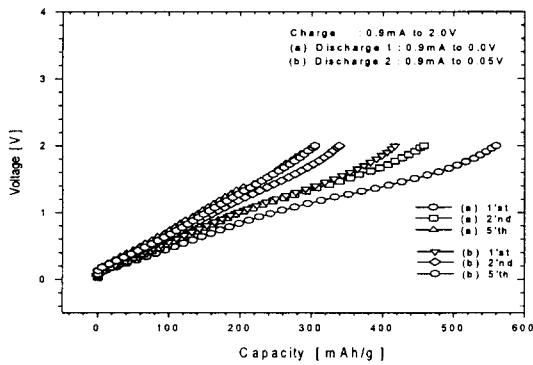


그림 10 방전전압에 따른 700°C의 주기별(1, 2, 5주기) 방전 용량
 Fig. 10 Discharge capacity of Cycle(1, 2, 5cycle) for each discharge voltage at 700°C

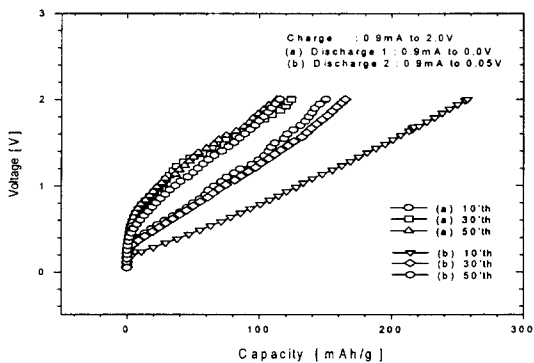


그림 11 방전전압에 따른 700°C의 주기별(10, 30, 50주기) 방전 용량
 Fig. 11 Discharge capacity of cycle(10, 30, 50cycle) for each discharge voltage at 700°C

하지만 전체 50주기를 나타내는 그림 10, 11의 경우의 충·방전용량은 방전종지전압을 0.05V로 하였을 때가 더욱 좋은 특성을 보였으며 전압부분의 평탄성 또한 0.05V까지 방전을 시키었을 때가 0V보다 나은 특성과 높은 충·방전 용량을 나타내고 있다. 이로써 주기의 증가에 따른 비용량의 감소를 어느 정도 저하시킬 수 있었다.

그림 12는 방전전압에 따른 700°C의 5주기의 충·방전용량으로서 0V까지 방전시킨 것에 비하여 0.05V는 용량면에서는 떨어지지만 2, 3, 4, 5주기에서의 충·방전 용량의 평탄성을 나타낸다. 그림 13은 전체 50주기의 충·방전 용량으로서 5주기이후 0.05V까지 방전시킨 경우가 0V까지 방전시킨 것에 비하여 매우 좋은 용량의 특성을 나타내었다.

그림 14는 방전종지전압에 따른 순환 효율을 나타낸 것으로 0.05V까지 방전시킨 경우 0V까지 방전시킨 경우에서 보이던 완전 방전에 따른 탄소 자체의 구조파괴에 기인한 순환효율의 불규칙성을 거의 감소시켜 리튬 이온 2차전지의 음극으로서의 적용이 안정화된 특성을 나타내고 있다.

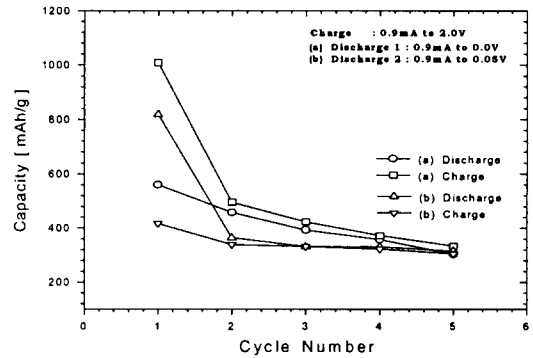


그림 12 방전전압에 따른 700°C의 5주기 충·방전 용량
 Fig. 12 Charge · discharge capacity of 5cycle for each discharge voltage at 700°C

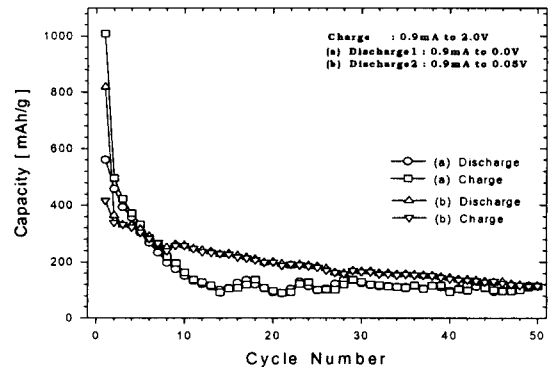


그림 13 방전전압에 따른 700°C의 50주기 충·방전 용량
 Fig. 13 Charge · discharge capacity of 50cycle for each discharge voltage at 700°C

참 고 문 헌

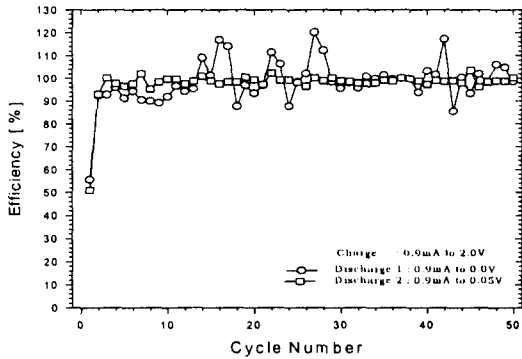


그림 14 방전시간에 따른 700°C의 충·방전 효율
 Fig. 14 Charge · discharge efficiency for each discharge voltage at 700°C

5. 결 론

리튬 이온 2차전지용 음극활물질중 petroleum cokes를 이용한 방전전압별 전지특성 변화의 전기화학적 특성에 대한 연구결과는 다음과 같다.

1. 원천상태의 석유 코크스와 용융알카리침출법(MCL)에 의해 정제된 석유 코크의 XRD분석에서 전체적으로 완만한 피크를 가지며 26° 부근에서 조금 강한 피크가 나타났으며 열처리에 따라 피크의 강도가 조금씩 증가하여 석유 코크스의 결정성이 증가하였다.
2. 석유 코크스를 여러 온도에서 열처리하여 얻은 Carbon/Li전지의 충·방전 테스트 결과 700°C에서 열처리하였을 때 가장 높은 용량을 나타내었다. 이 때의 초기 방전용량은 560mAh/g 이었으며 2차 방전용량은 460mAh/g이었다.
3. 700°C에서 열처리하여 제작된 Carbon/Li전지의 방전중지전압을 0.0V까지 하였을 경우 완전방전에 의한 탄소구조의 파괴에 기인한 전체적으로 불규칙한 용량의 변화를 나타냈다.
4. 완전방전에 의한 탄소구조의 파괴를 감소시키기 위하여 방전중지전압을 0.05V로 하였다. 이때의 초기 방전 용량은 420mAh/g이었으며 2차 방전용량은 340mAh/g 으로 완전방전에 비하여 용량이 다소 감소하였으나 5주기 이후에서는 완전방전시에 비하여 훨씬 증가한 충·방전용량을 나타내며 전체적으로 불규칙한 용량의 변화가 현저히 감소하여 2번째 주기 이후에는 96%이상의 높은 충·방전 효율을 나타내었다.

- [1] Victory V. Avdeev, Alevtina P. Savchenko, Ludumila A. Monyakina, Irina V. Nikol'skaya and Alexey V. Khvostov, "Intercalation reactions and carbide formation in graphite-lithium system," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 57, no. 6-8, pp. 947, 1995.
- [2] Hayato Higuchi, Keiichiro Uenae, Akira Kawakami, "Low-crystallized carbon materials for lithium-ion secondary batteries," *J. Power Sources*, vol. 68, pp. 212, 1996.
- [3] Tsutomu Takamura, Hidekazu Awano, Tetsuya Ura, Koji Sumiya, "A key technology to improve the cyclic performances of carbonaceous materials for lithium secondary battery anodes," *J. Power Sources*, vol. 68, pp. 114, 1997.
- [4] Shuri Ito, Toshihide Masaki Hasegawa, Yasuhiko Bito, Yoshinori Toyoguchi, "Study on C_xN and C_xS with disordered carbon structure as the anode materials for secondary lithium batteries," *J. Power Sources*, vol. 68, pp. 245, 1997.
- [5] M. Broussely, J. P. Planchat, G. Rigobert, D. Virey, G. Sarre, "Lithium-ion batteries for electric vehicles : performances of 100Ah cells," *J. Power Sources*, vol. 68, pp. 8, 1997.
- [6] Neil R. Avery, Krista J. Black, "Kinetic analysis of capacity fade in lithium/coke half-cells," *J. Power sources*, vol. 68, pp. 191, 1997.
- [7] W. Nerst., E. H. Riesenfeld, *BER.* 36, 2086. 1903.
- [8] Le Chatelier, *Bull. Soc. France Mineral Crist.*, 10, 204 1887.
- [9] M. Jean, A. Chausse and R. Messina, "Analysis of the passivating layer and the electrolyte in the system : petroleum coke/solution of LiCF₃SO₃ in mixed organic carbonates," *Electrochemical Acta*, vol. 43, no. 12-13, pp. 1795, 1998.
- [10] Chang Yuquin, Li Hong, Wu Lie, Lu Tianhong, "Irreversible capacity loss of graphite electrode in lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 68, pp. 187, 1997.
- [11] E. S. Takeuchi, Hong Gan, Marcus Palazzo, R. A. Leising and S. M. Davis, "Anode passivation and electrolyte solvent disproportionation : mechanism of ester exchange reaction in lithium-ion batteries," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, pp. 1944, 1997.

저 자 소 개



박 증 광 (朴 鍾 廣)

1971년 12월 2일 생. 1997년 호원대 전자공학과 졸업. 1999년 전북대 대학원 전기공학과 졸업(석사), 현재 동 대학원 전기공학과 박사과정

Tel : 0652-270-2396, Fax : 0652-277-0918

E-mail : bigtree@electric.chonbuk.ac.kr

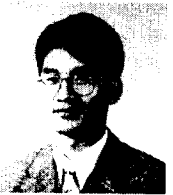


임 성 훈 (林 成 勳)

1973년 11월 1일 생. 1996년 전북대 전기공학과 졸업, 1998년 전북대 대학원 전기공학과 졸업(석사), 현재 동 대학원 전기공학과 박사과정

Tel : 0652-270-2396, Fax : 0652-277-0918

E-mail : dolphine@shinbiro.com



한 태 희 (韓 太 熙)

1964년 7월 20일생. 1991년 2월 전북대 공대 금속공학과 졸업. 1994년 8월 전북대 전기공학과 졸업(석사), 1999년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학)

Tel : 0652-270-2396, Fax : 0652-277-0918

E-mail : hantaehie@hanmail.net



한 병 성 (韓 秉 誠)

1951년 12월 22일생. 1988년 프랑스 루이 파스퇴르대학 박사학위취득. 1988년 프랑스 CNRS(프랑스 국립과학연구소)연구원. 현재 전북대 공대 전기공학과 교수

Tel : 0652-270-2396, Fax : 0652-277-0918

E-mail : hbs@moak.chonbuk.ac.kr



정 등 철 (鄭 東 哲)

1967년 8월 20일 생. 1994년 전북대 전기공학과 졸업. 1999년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학). 현재 우석대 정보통신컴퓨터 공학부 전임강사

Tel : 0652-290-1451, Fax : 0652-277-0918

E-mail : dchung@electric.chonbuk.ac.kr