

메탄 플라즈마 분해에 의해 제조된 카본블랙 도전재의 전기화학적 특성에 대한 연구

윤세라* · 이중기† · 조원일** · 백영순** · 주재백* · 조병원

한국과학기술연구원 나노환경연구센터

*홍익대학교 화학공학과

**한국가스공사 개발 연구원

(2002년 8월 22일 접수 : 2002년 9월 30일 채택)

An Electrochemical Study on the Carbon Black Conductor Prepared by Plasma Pyrolysis of Methane

Serah Yoon*, Joong Kee Lee†, Wonihl Cho**, Youngsoon Baek**, Jae Beck Ju*, and Byung Won Cho

Eco-Nano Research Center Korea Institute of Science and Technology

**Dept. of Chemical Eng., Hongik University, Seoul, Korea*

***Korea Gas Corporation*

(Received August 22, 2002 : Accepted September 30, 2002)

초 록

메탄의 플라즈마 열분해 방법에 의해 제조된 카본블랙을 2×10^{-2} torr 진공상태에서 800, 1300, 2100°C의 온도로 열처리하여 원시료를 포함하여 물리적·화학적 특성이 다른 4개의 시료를 준비하였다. 이 시료들을 리튬이차전지 양극 활물질인 LiCoO₂의 도전재로 사용하여 Li/LiCoO₂ 반쪽전지를 구성하고 변화된 도전재의 특성에 따른 셀의 전기화학적 특성 차이를 조사하였다. 시료를 열처리하였을 때 표면화합물이 제거되고 전도도가 높아지면서 도전재로 사용하였을 때 사이클 특성 및 초기 방전용량이 향상되었다. 그러나, 2100°C에서 열처리한 시료를 도전재로 사용한 경우에는 사이클 특성 및 rate capability가 저하되는 것으로 나타났다. 이것은 플라즈마 블랙의 열처리에 의한 구조 변화에 따른 전극 내 분산 특성의 변화가 전도도 특성과 복합적으로 작용하여 제작한 셀의 전기화학적 특성에 영향을 미치기 때문으로 사료된다. 열처리 온도가 높아질수록 카본블랙 표면의 관능기가 제거되면서 플라즈마 블랙의 전도도가 증가하였으나, 흑연화의 진행으로 나타난 agglomeration의 증가가 전극 내 분산 특성을 저하시키는 것으로 사료된다. 그 결과 800°C에서 열처리한 시료의 사이클 특성이 가장 우수하였다.

Abstract: Plasma carbon black(PB) which prepared by plasma pyrolysis of methane was treated at 800, 1300 and 2100°C under 2×10^{-2} torr. Four different samples including raw PB were added to LiCoO₂, cathode active material of lithium secondary battery, to investigate effects of properties of plasma black as conductors on electrochemical characteristics. Based on our experimental results, PB conductors with low amount of surface functional groups and high electrical conductivity enhanced the cyclability and the initial discharge capacity. However, deterioration of rate capability and cyclability were observed for the plasma black treated at 2100°C. For the plasma black conductor prepared from plasma pyrolysis, the effects of properties of carbon black on electrochemical characteristics were combined results of changes in electrical conductivity and structural properties such as agglomeration of plasma black. The conductivity of plasma black increased with treatment temperature, while dispersion of plasma black decreased. As a result, the high cyclability of cell was observed at 800°C of heat treatment temperature.

Key words : Li/LiCoO₂ cell, Conductor, Carbon black, Cyclability, Rate capability.

1. 서 론

리튬이차전지에서 양극 재료로 사용되는 금속산화물의 전도

율은 LiCoO₂가 10^{-2} S/cm, LiNiO₂가 10^{-1} S/cm, LiMnO₂가 10^{-6} S/cm로써 전도도가 낮은 양극 활물질 입자가 집전체 위에 코팅될 때, 전극 전체에서 고른 전도도를 유지하고 전극의 전도도를 향상시켜 균일한 전기화학 반응이 원활히 일어나도록 하기 위해서 도전재를 첨가한다. 도전재는 활물질 입자와 접촉하

†E-mail: leejk@kist.re.kr

여 전자 이동 통로를 만들어 줌으로써 활물질의 이용율을 높여 그 최대 용량을 나타내도록 하고, 전극 반응 속도를 증가시키며 사이클 수명을 증가시키고 보다 안정적인 전기화학 반응이 일어나도록 한다¹⁻⁶⁾.

전극의 전도도를 향상시키고 도전재로서 좋은 성능을 나타내려면 전도도가 높고 전극 형성 시 양극 활물질 입자 사이에서 접촉 및 분산 특성이 좋아야 한다. 이러한 도전재와 활물질 입자간의 접촉 및 분산 특성은 첨가된 도전재의 입자크기, 표면적, 구조 등 물리적 특성에 크게 의존할 것이다^{1,4,7,8)}. 또 전해질 및 전극 활물질 간의 전기화학 반응에 참여하지 않으면서 전극 내 전하의 이동을 도울 수 있는 안정한 물질이어야 한다. 천연흑연, 탄소섬유, 카본블랙 등 전도도가 높으면서 안정한 탄소계 물질이 주로 도전재로 사용되고 있는데, 이러한 탄소계 물질은 그 원료 및 제작과정에 따라 탄소 이외의 산소, 수소, 질소, 황, 할로젠, 재 등의 성분을 포함하게 된다. 이러한 non-carbon 성분들은 주로 탄소 입자의 edge plane에서 탄소와 결합하여 C(=O)-O-H, C=O, C-O-H, C-N, C=S, C-Cl 등의 표면 화학 그룹을 형성하고 있으며, basal plane의 탄소간 결합 보다 불안정하고 반응성이 높아 전해질 내에서 Li⁺ 이온의 이동을 방해하는 부반응을 일으킬 가능성이 있다⁹⁻¹³⁾. 또 전류인가 시 π전자를 잡아두어 전극 내 전하이동을 방해함으로써 전극의 전도도를 저하시킬 수 있다¹⁴⁻¹⁶⁾.

본 연구에서는 메탄의 플라즈마 열분해 방법으로 카본블랙을 제작하고, 2×10⁻² torr의 진공분위기에서 800, 1300, 2100°C의 온도로 준비된 카본블랙을 열처리하여 물리적·화학적 특성이 다른 시료를 준비하였다. 준비된 시료를 LiCoO₂를 활물질로 사용한 양극에 도전재로 첨가하고 Li/LiCoO₂ 셀을 구성하여 도전재의 특성에 따른 전지성능의 차이를 조사하고자 하였다. 이를 위해 도전재의 전기전도도, 표면화학그룹의 발달정도, 열처리에 따른 구조적 차이 및 도전재의 종류에 따른 전극반응속도, 사이클 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

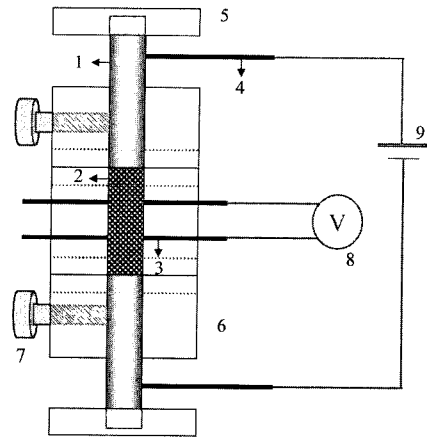
2.1. 카본블랙 시료

메탄을 플라즈마 분해시켜 카본블랙을 제조하기 위해 최대 전력이 6 kW인 마이크로파 플라즈마 발생장치(Iplas Co., Germany)를 이용하였다. 주파수 2.45 GHz의 마이크로파가 6" O.D의 수정관으로 만들어진 플라즈마 반응기가 있는 챔버에 주사되고, 메탄이 1000 cc/min의 속도로 반응기에 주입된다. 이렇게 제조된 카본블랙이 downstream의 필터에서 집진되었다. 필터에서 집진된 카본블랙을 회수하여 원 시료(Raw PB)를 취하고, 다시 2×10⁻² torr의 진공 분위기에서 800, 1300, 2100°C의 온도로 각 3시간 동안 열처리하여 PB800, PB1300, PB2100의 샘플을 준비하였다.

2.2. 플라즈마 블랙의 물리적 특성 조사

2.2.1. 플라즈마 블랙 파우더의 충전층 저항

플라즈마 블랙 시료의 저항률 측정에 사용된 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 원통형 아크릴 본체에 분말 형태의 카본블랙을 충전시키고 위, 아래에서 일정한 압력을 가하여 본체에 부착된 플라스틱 나사로 Cu press를 고정시킨 후 Fig. 1과 같이 두 단자 사이에 전류 I를 흘리고 나머지 두 단자 사이의 전압강하 V를 구하여 저항값(resistance, R) 및 저항률(resistivity, ρ)을 얻었다. 측정 시 아크릴 본체와 플라스틱 받침



1. Cu press (diameter 5mm)
2. Packed layer of carbon powder
3. Cu current-terminal (diameter 2mm)
4. Cu voltage-terminal (diameter 2mm)
5. plastic bottom
6. acrylic body
7. plastic screw
8. voltmeter
9. power supply

Fig. 1. Schematic diagram of volume resistivity measurement apparatus.

사이에 지지대를 끼워 충전된 카본블랙 층의 두께 및 전류 단자가 연결된 Cu press 사이의 거리가 항상 일정하도록 하였으며 이 때, Cu press와 전압 단자 사이의 간격은 7 mm로 정확히 유지되도록 하였다. 같은 방법으로 AB(acetylene black)의 저항률을 구하여 실험 시료와 비교하였다.

$$\rho = \frac{A}{l} \times R$$

ρ: resistivity [Ω · cm]

t : average thickness of the specimen [cm]

A : effective area of the electrode [cm²]

R : resistance [Ω]

2.2.2. 표면산소그룹의 발달정도

Oxygen trap(MnO/SiO₂)과 moisture trap(zeolite)을 설치하여 실험 시 외부로부터 산소와 수분의 유입이 전혀 없는 상태에서 carrier gas가 카본블랙 시료가 장입된 관내를 흘러 gas chromatography(G.C) 분석장치에 도달하도록 하였다. Carrier gas로는 고순도의 He를 사용하였으며 실험 중 유속 15 cc/min, 온도 100°C를 일정하게 유지하도록 조절하였다. Fig. 2에 temperature programmed desorption(TPD) 장치의 개략도를 나타내었다. 카본블랙 시료 0.05 g을 장입한 내경 4 mm quartz tube 반응기를 장착하고 He gas를 연결하여 약 10분간 purging 후 반응기 온도를 10°C/min의 속도로 1000°C까지 온도조절기(RKC, REX-P100)를 이용하여 정확히 조절하였다. 50°C 상승 시마다 sample gas를 injection하여 gas chromatography(G.C)로 분석하였으며, 시료 내의 수분을 제거하기 위하여 100°C에서 10분간 유지하였다. G.C의 column물질은 Porapak Q이고 column 온도는 40°C로 유지되었으며 열전도도 검출기를 이용하였다. 각 온도에서 얻은 G.C peak에 의한 sample gas의 정량, 정성 분석을 통하여 카본블랙 edge plane의 표면 관능기의 발달 정도를 예측하였다.

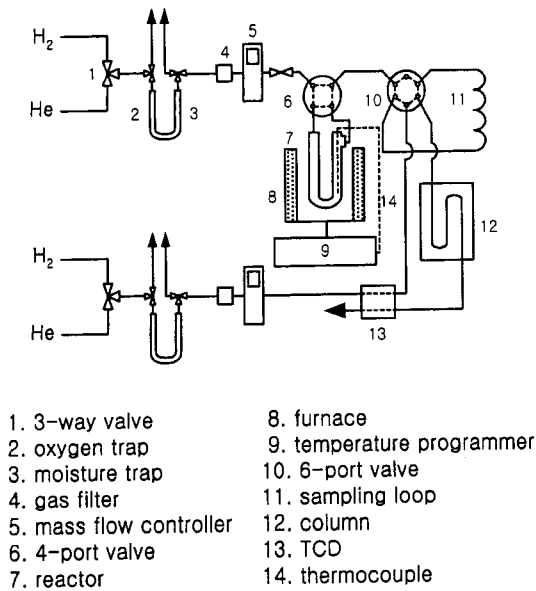


Fig. 2. Schematic diagram of temperature programmed desorption (TPD) apparatus.

2.2.3. B.E.T surface area 및 porosity

ASAP 2010(Micromeritics International Co.)을 측정장치로 사용하여 원 PB 및 이를 800°C(PB800), 1300°C(PB1300), 2100°C(PB2100)에서 각각 열처리하여 얻은 시료의 B.E.T surface area 및 porosity를 조사하였다. 분석시료는 393.15 K에서 3시간 이상 Heating하여 수분을 제거하고, 1 mmHg까지 degasing하여 전처리하였다. 분석 가스는 질소(N₂)를 사용하였다.

2.3. 플라즈마 블랙을 도전재로 사용한 전극 및 전지 제조

양극 활물질 LiCoO₂에 PB, PB800, PB1300 및 PB2100를 각각 도전재로 첨가하고 PVdF(polyvinylidene fluoride)(13 wt.% solution in NMP(1-methyl-2-pyrrolidinone))를 결합제로 사용하여 양극물질을 구성하였다. 활물질, 도전재, 결합제의 무게비는 89:5:6으로 하였으며, Al foil(thickness 20 μm)을 집전체로 사용하여 doctor blade coating method로 전극을 제작하였다. 제작된 전극은 hot rolling press로 120°C에서 압착하여 코팅된 전극물질의 두께를 70 μm가 되도록 한 후 80°C의 진공 건조기에서 24시간 이상 건조하여 수분을 제거하였다. 음극은 Cu 집전체에 Li metal foil를 roller로 압착하여 준비하였다. 양극은 2×2 cm, 음극은 2.5×2.5 cm로 재단하였고, 1M-LiPF₆(lithium hexafluorophosphate, Aldrich) 염이 용해되어 있는 EC:DMC:EMC(1:1:1 volume ratio) 전해질과 PP(polypropylene) 분리막을 사용하여 습도가 0.3% 이하로 제어된 dry room에서 전지를 조립하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 플라즈마 블랙의 물리적 특성분석

카본블랙은 90~99 wt.%의 탄소 이외에 산소, 수소, 황, 질소, 할로젠, 재 등의 성분으로 구성된다. 이 중 산소는 wettability, catalysis, electrical, chemical reactivity 등 카본블랙의 물리·화학적 특성에 가장 큰 영향을 끼치는 성분이다. 카본블랙 중 산소는 주로 표면근처에서 edge site의 탄소와 결합하여 열분해

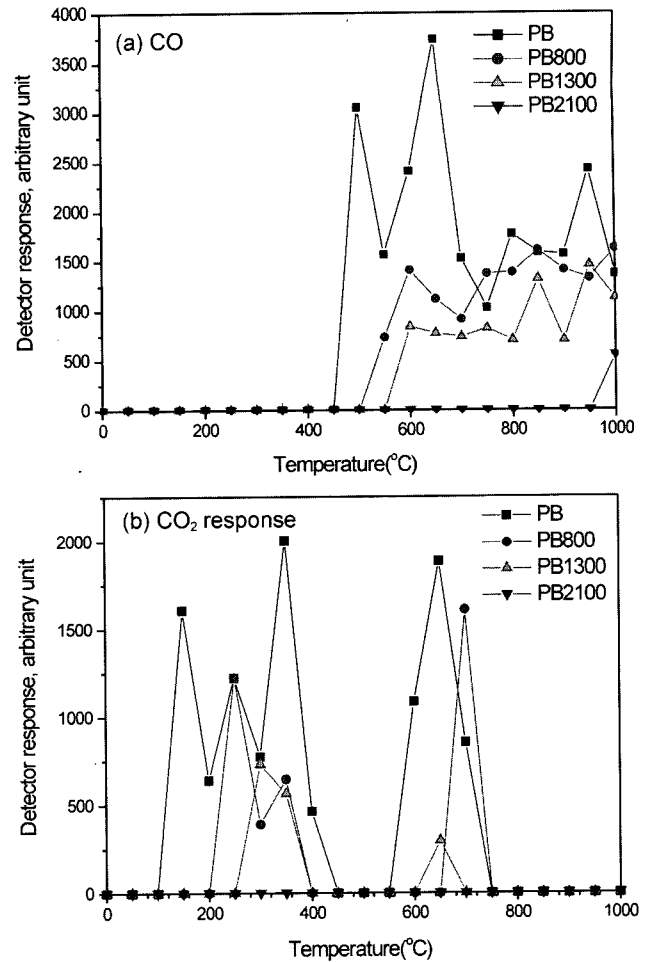


Fig. 3. Surface oxygen functional groups of plasma blacks evolved as CO and CO₂ by temperature programmed desorption(TPD). Heating rate of 10°C/min under helium gas atmosphere.

시 CO₂로 방출되는 carboxyl, lactone 그룹과 CO로 방출되는 aldehyde, ether, phenol, quinone, hydroquinone 그룹을 형성하고 있다^{1,15,16}.

PB, PB800, PB1300 및 PB2100의 표면그룹의 발달 정도를 조사하기 위해 TPD 분석을 행하였다. 분석 결과 표면산소그룹의 탈착으로 생성되는 CO 및 CO₂가 대부분을 차지하였다. Fig. 3의 (a),(b)는 0.05 g의 분석시료에 대해 He 분위기에서 0°C부터 1000°C까지 10°C/min의 속도로 온도를 올리면서 5분마다 카본블랙 표면으로부터 탈착되는 가스를 취하여 Porapak Q 칼럼을 사용한 G.C로 분석한 결과를 나타낸 그림이다. 표면산소그룹의 발달 정도로부터 PB 입자 표면 부근에 존재하는 non-carbon 성분의 양 및 표면관능기의 발달정도를 유추할 수 있다. Fig. 3에서 열처리 온도가 증가할수록 표면산소그룹의 농도가 감소하며, 2100°C에서 열처리한 결과 대부분의 표면산소그룹이 제거된 것을 알 수 있다. CO 피크는 400°C~1000°C 범위에서 CO₂ 피크는 200°C~400°C, 600°C~700°C 범위에서 관찰되었다.

Table 1은 PB의 열처리 온도에 따른 B.E.T surface area 변화를 나타낸 표이다. 800°C, 1300°C로 각각 열처리된 시료의 B.E.T surface area는 열처리하기 전 시료보다 넓었다. 약 1300°C 이하의 열처리 온도에서는 열처리 온도가 증가할수록

Table 1. BET surface area of AB, PB and heat-treated PBs at 800°C, 1300°C, 2100°C, separately.

	BET surface area(m ² /g)
AB	116.7
PB	340.9
PB800	368.0
PB1300	377.4
PB2100	264.9

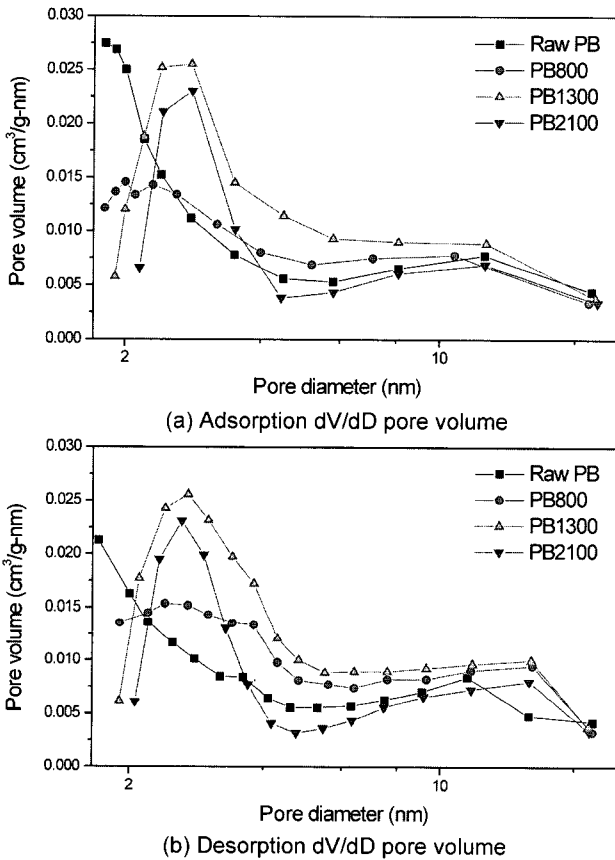


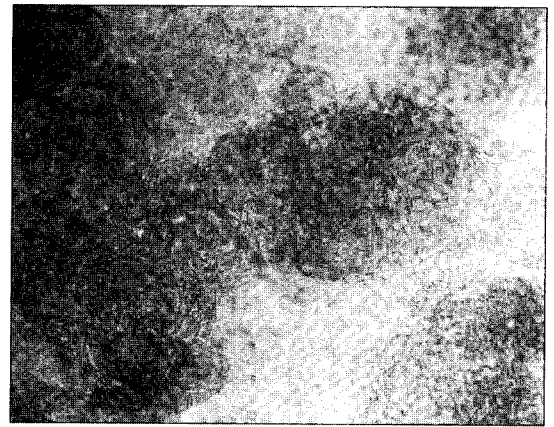
Fig. 4. Distribution of porosity with pore diameter of PB, and heat treated samples at 800°C, 1300°C, 2100°C.

비 표면적이 넓어지는 것으로 보이며, 이러한 표면적의 증가는 열처리에 의해 카본블랙 입자의 바깥쪽에서 pore를 막고 있었던 표면산소그룹 및 휘발분이 제거되면서 pore가 열려 내부 표면적이 넓어졌기 때문이다. 2100°C에서 열처리한 경우 비 표면적이 크게 감소하였는데, 이것은 열처리에 의해 카본블랙의 흑연화가 진행되어 탄소 원자가 보다 규칙적으로 재배열되면서 pore가 줄었기 때문이다. 일반적으로 내부 표면적이 넓은 카본일수록 열처리에 의한 비 표면적 감소가 크다¹⁵⁾.

Fig. 4는 열처리 온도에 따른 카본블랙 시료의 공극률 변화를 나타낸 그림이다. 1300°C까지는 열처리 온도의 증가와 함께 공극률이 증가하였으나 열처리 온도가 2100°C일 때에는 공극률이 감소하였다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 열처리에 의해 바깥쪽에서 pore를 막고 있었던 표면산소그룹 및 휘발분이 제거되면서 pore가 열렸다가 열처리 온도가 더 높아지면서 흑연화가 진행되어 카본 layer plane이 보다 규칙적으로 재배열됨에 의해 공극률이 다시 감소했기 때문이며 Table 1 및 Fig. 4로부



(a) Before heat treatment



(b) 1300°C of heat treatment temperature



(c) 2100°C of heat treatment temperature

Fig. 5. high-resolution TEM(transmission electron microscopy) photographs of PB before and after heat treatment at 1300°C and 2100°C (×2,400,000).

터 열처리에 의한 카본블랙의 물리적 특성 변화를 확인 할 수 있다.

카본블랙의 열처리에 따른 구조적 변화를 관찰하기 위한 TEM 사진을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)에서 열처리 전 구형의 PB 단위입자 및 그 단위입자의 중심에 평행한 방향으로 불규칙하게 분포되어 있는 짧은 basal plane을 볼 수 있으며 두 개 이상의 단위입자를 연결하고 있는 basal plane이 많지 않았다. Fig. 5(b)의 1300°C에서 열처리한 PB의 경우 basal

plane이 열처리 전과 같이 단위입자의 중심에 평행한 방향으로 배열되어 있으나 basal plane이 곧고 길어졌으며 수 개의 basal plane이 층상구조를 형성하고 있다. 흑연화가 진행되어 카본블랙 내 탄소 원자의 재배열이 시작된 것으로 보인다. Fig. 5(c)는 흑연화가 많이 진행되어 잘 발달된 basal plane이 카본블랙 단위입자의 표면에 평행한 방향으로 규칙적으로 배열되어 있으며, 다면체 모양의 단위입자를 관찰할 수 있다. 열처리 전보다 표면에 basal plane이 잘 발달되어 있기 때문에 표면 관능기가 적고 균일한 표면을 가진다^{15,17}. 열처리 온도가 증가할수록 단위입자간 interplanar 구조가 많이 발달하여 여러 개의 단위입자들이 한 덩어리로 연결되어 있음을 볼 수 있다.

Fig. 6은 PB와 이를 각각 800, 1300, 2100°C에서 열처리한 시료의 전기 저항을 상용 블랙인 AB(acetylene black)와 비교하여 나타낸 그림이다. 카본블랙 파우더의 전기 저항은 인가된 압력에 따라 달라지기 때문에 Fig. 1의 측정장치의 일정 부피 내에 충전된 카본블랙 파우더의 질량을 변수로 하여 저항을 측정하였다. 또 카본블랙의 충전에 따라 전류의 흐름방향에 대한 basal plane의 배향과 카본블랙 입자간의 접촉저항이 일정하지 않다는 것을 고려하여, 수 번 측정하여 평균치를 택하였다. 표면산소그룹의 양이 많은 PB의 경우 저항이 가장 크고 PB1300의 저항이 가장 작았다. 열처리된 시료의 저항이 상대적으로 낮아 표면산소그룹의 양이 적을수록 카본블랙의 저항이 작아지는 것을 알 수 있다. 그러나 Fig. 6에서 표면산소그룹의 농도가 가장 낮은 PB2100과 PB1300의 저항이 비슷하였다. 카본블랙 표면 부근의 휘발성분이 제거되면서 많은 정공이 만들어지기 때문에 일반적으로 표면그룹 및 휘발분이 적을수록 저항이 감소하지만, 2100°C에서 열처리된 PB의 경우 crystallite이 성장하면서 정공의 양이 줄어들었기 때문에 이 효과를 상쇄하는 것으로 사료된다^{15,18}. 또, 카본 충전층의 전기저항은 접촉 저항(R_c)과 입자의 내부저항(R_p)으로 나눌 수 있으며 R_c 가 그 대부분을 차지한다. 카본입자 간의 basal plane 끼리의 접촉은 다른 결정 방향과 접촉하는 경우보다 R_c 가 더 큰데, PB2100의 경우 Fig. 5(c)에서와 같이 열처리에 의한 basal plane의 발달로 충전층 내 입자간 접촉 중 basal plane 간의 접촉 빈도가 높아짐에 따라 R_c 가 증가하여 표면화학그룹의 양이 적음에도 저항의 감소가 크지 않다고 보여진다^{15,16}.

3.2. 전기화학적 특성분석

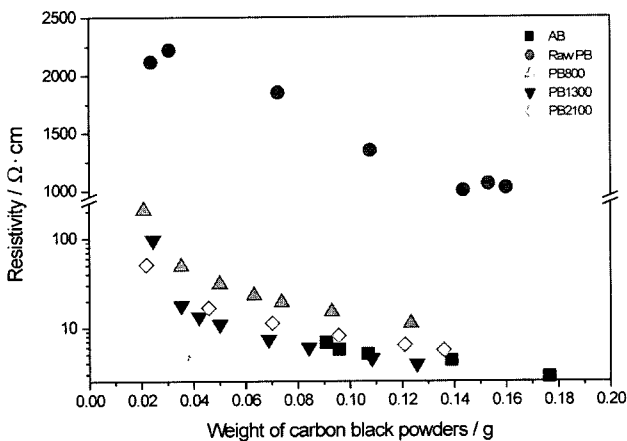


Fig. 6. Electrical resistivity of packed bed carbon black powders, AB, PB and heat treated samples at 800°C, 1300°C, 2100°C.

LiCoO₂ 양극 활물질에 대해 PB, PB800, PB1300 및 PB2100을 각각 도전재로 사용하였을 때 나타나는 전극 반응의 차이를 관찰하였다. Fig. 7의 도전재의 종류에 따른 Li/LiCoO₂ 셀의 순환 전압-전류곡선을 나타낸 그림에서 열처리하지 않은 PB의 경우 첫 사이클의 Li⁺이온의 탈·삽입에 대한 산화 피크가 4.3 V 정도에서 관찰되었다. 표면화학그룹 및 휘발분, 희분 등(non-carbon 성분)의 함량이 많고 전도도가 낮은 PB의 경우 초기 사이클에서 Li⁺ 이온의 이동에 대한 저항이 크게 작용하고 있다고 사료된다.

리튬 이차전지에서 LiCoO₂를 양극 활물질로 사용하였을 때, 첫 사이클에서 LiCoO₂로부터 Li⁺ 이온이 빠져나가면서 LiCoO₂ 전극 표면과 전해질 계면 사이에서 반응이 일어나 양극 표면에 solid-electrolyte interphase(SEI) film을 형성한다¹¹⁻¹³. 이 반응은 사용된 활물질, 전해질의 종류 뿐 아니라 전극 표면상태 및 첨가된 도전재의 특성에도 영향을 받는다¹⁹. 따라서, 도전재에 non-carbon 성분 및 표면그룹의 함량이 많을 경우 전해질과의 부반응이 많아짐으로 인해 초기 충전 반응 시 전류의 소모가 많아지고, Li⁺ 이온의 이동에 대한 저항이 커질 수 있다. Fig. 8에서 전극 반응 전 및 초기 사이클에서 PB의 전극반응 저항이 가장 큰 것을 확인할 수 있다. 또, PB보다 전도도가 높은 PB1300 및 PB2100을 도전재로 사용하였을 경우 산화 및 환원 전류 값이 증가하는 것을 볼 수 있는데 non-carbon 성분 함량이 적고 전도도가 높은 도전재일수록 전극 내 부반응이 적고, 전극의 전도도를 높여 Li⁺ 이온의 탈·삽입 반응이 원활히 일어나도록 하는 것으로 사료된다. Fig. 7(a)에서 두 번째 사이클부터 보다 가역적인 반응 곡선이 관찰되었는데 LiCoO₂ 전극에서 사용된 도전재의 전도도 및 non-carbon 성분은 첫 사이클의 비가역 반응에 많은 영향을 미침을 알 수 있다. Fig. 7(b), (c), (d)에서도 같은 경향이 관찰되었다.

Fig. 9는 PB, PB800, PB1300 및 PB2100을 각각 양극 도전재로 사용하였을 때 Li/LiCoO₂ 셀의 사이클 특성을 AB를 도전재로 사용한 경우와 비교하여 나타낸 그림이다. 3.0~4.2 V의 충·방전 범위에서 1/3 C의 전류속도로 측정하였다. Fig. 9(a)의 두 번째 사이클에서 PB는 122.9 mAh/g, PB800은 125.6 mAh/g, PB1300은 127.6 mAh/g, PB2100은 130.8 mAh/g의 방전용량을 나타내어 초기용량이 non-carbon 성분 함량이 적고

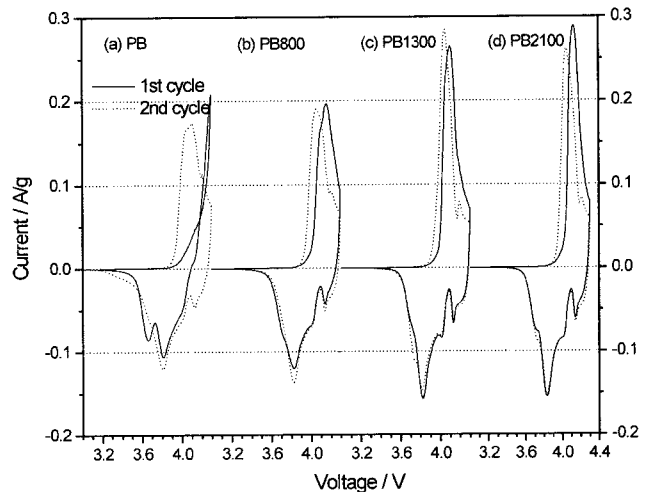


Fig. 7. Comparison of cyclic voltammograms of cathode employed plasma blacks as a conductor in Li/1 M-LiPF₆ in EC:DMC:EMC/LiCoO₂ cell (Scan rate : 0.1 mV/sec, Cutoff Voltage : 3.0 V and 4.3 V).

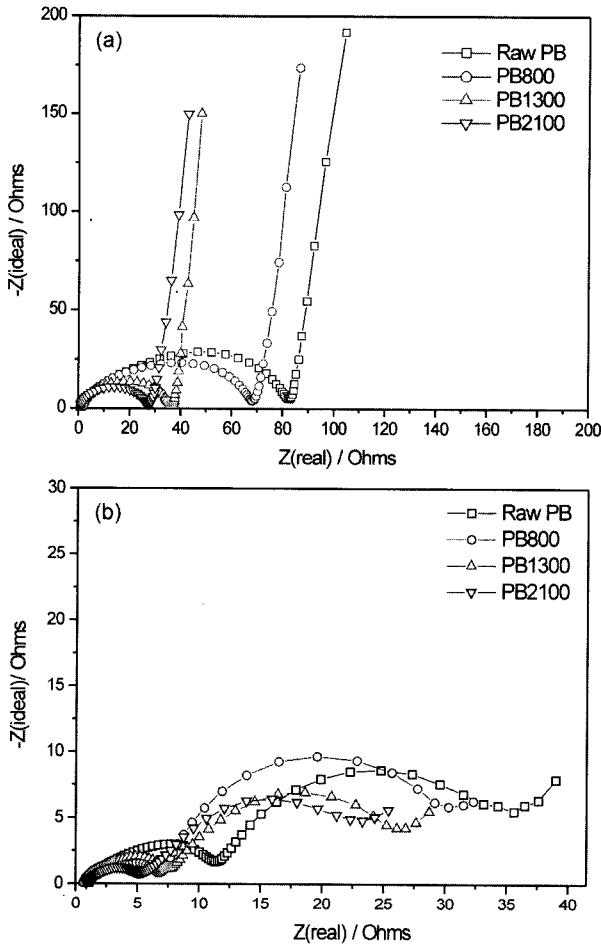


Fig. 8. Nyquist plots of Li/1 M-LiPF₆ in EC:DMC:EMC/LiCoO₂ cell at OCV (AC signal level : 5 mV, frequency range : 20 mHz~1 MHz, (a) before the reaction (b) after 10th cycle at 1/3 C rate).

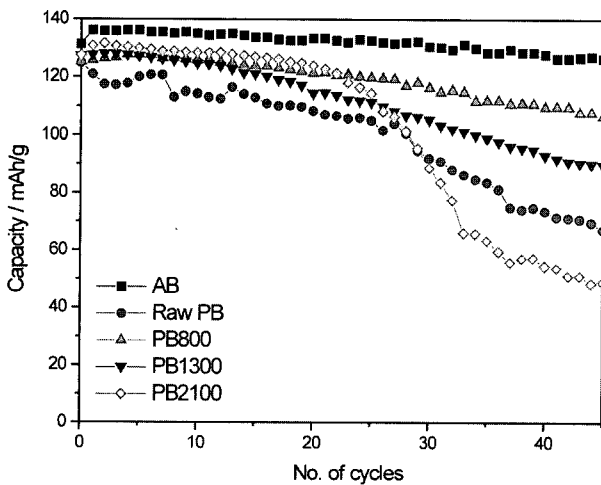


Fig. 9. Comparison of cycle behavior of Li/1 M-LiPF₆ in EC:DMC:EMC/LiCoO₂ cell employed PBs as a conductor at 1/3 C.

도전성이 우수할수록 큰 것을 알 수 있다. 사용한 도전재의 종류에 따른 전극의 도전성 및 전극표면과 전해질 사이의 계면반

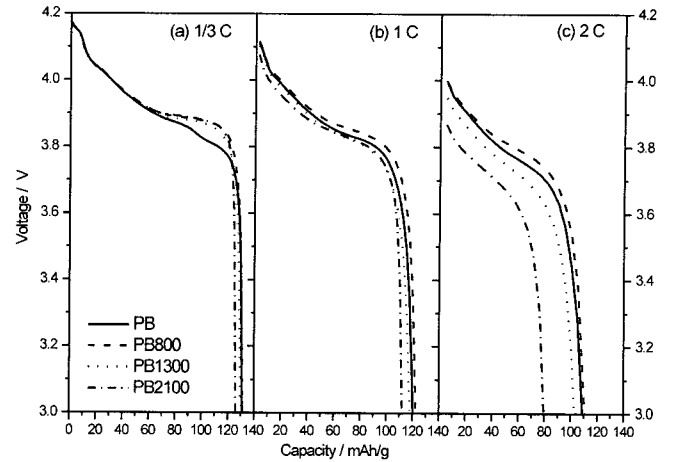


Fig. 10. Discharge curves of Li/1 M-LiPF₆ in EC:DMC:EMC/LiCoO₂ cell charged from 3.0 to 4.2 V at different current rates (a) at 1/3 C (b) at 1 C (c) at 2 C).

응의 차이가 초기용량에 영향을 미친 것으로 판단된다.

40사이클 후 PB800은 109.7 mAh/g, PB1300은 93.0 mAh/g, PB는 73.0 mAh/g의 용량을 나타내었고, PB800의 용량 감소가 가장 적었다. PB2100의 경우 초기 사이클에서 우수한 방전용량을 보였으나 20 사이클이 경과하면서 급격한 용량의 감소가 나타나 사이클 수명이 가장 짧았다. Fig. 5에서 130°C에서 흑연화가 진행되기 시작하였고, 210°C에서 흑연화에 의한 구조 변화가 큰 것을 알 수 있었으며, 도전성이 우수한 PB1300, PB2100의 사이클 특성이 좋지 못한 것은 Fig. 5에서와 같이 열처리에 의한 카본 원자 재배열로 생긴 구조적 특성 변화가 LiCoO₂ 활물질 입자 사이에서 도전재의 물리적 접촉 및 분산 특성에 영향을 미쳤기 때문이라 판단된다^{2,7,8)}. 즉, PB1300 및 PB2100의 경우 흑연화의 진행으로 basal plane이 발달하면서 interplanar 구조 및 agglomeration이 증가하여 LiCoO₂ 입자 사이에서 도전재가 고르게 분산 및 접촉되지 못하는 것으로 사료된다. 따라서, 활물질이 최대 용량을 나타내도록 하고 사이클 특성을 향상시키기 위해서는 도전재의 알맞은 선택이 중요한 것으로 보인다.

Fig. 10은 PB를 도전재로 사용한 Li/LiCoO₂ 셀의 전류속도에 따른 방전 곡선을 나타낸 그림이다. 1/3 C-rate의 저율방전에서는 도전재의 종류에 따른 차이가 거의 나타나지 않으나 1C, 2C로 전류 인가량이 증가할수록 첨가된 도전재의 특성에 더 민감하였다. Fig. 10(a),(b),(c) 모두 PB800 도전재를 사용하였을 때 PB를 사용한 경우보다 용량이 증가하였다. 이것은 열처리에 따른 카본블랙 표면의 non-carbon 성분의 감소 및 도전성의 증가 때문으로 판단되며 열처리 온도가 흑연화가 시작되기 이전인 800°C이기 때문에 흑연화에 의한 구조변화의 영향이라 볼 수는 없다¹⁵⁾. Fig. 10(b),(c)에서 PB2100 도전재를 사용한 경우 전극반응속도가 가장 느렸다. 도전성이 낮고, non-carbon 성분 함량이 낮은 PB2100의 경우 흑연화에 의한 구조변화가 LiCoO₂ 활물질 입자와의 접촉특성 및 분산특성을 저하시켰기 때문으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 플라즈마 열분해에 의해 제조한 카본블랙의 열

처리 온도 조건을 달리하여 특성이 다른 4개의 시료를 준비하고, 준비된 시료를 LiCoO_2 를 활물질로 사용한 양극의 도전재로 사용하였을 때 도전재의 특성이 Li/LiCoO_2 셀의 전기화학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

플라즈마 블랙 시료를 높은 온도에서 열처리할수록 휘발분 및 표면화학그룹이 많이 제거되면서 전도도가 증가하였다. 또 열처리에 의한 BET 표면적, 공극률의 변화가 관찰되었으며 높은 온도에서 열처리되어 흑연화가 많이 진행된 카본블랙일수록 규칙적으로 배열된 basal plane이 발달하고 그 길이가 길어지면서 interplanar 구조 및 agglomeration이 증가하여 전극 내 분산특성을 저하시키는 것으로 판단된다. 800°C 에서 열처리한 경우 사이클 특성 및 전극 반응속도가 향상되었으며, 1300°C 에서 열처리한 경우 열처리 전보다 사이클 특성이 향상되었으나 전극 반응속도가 느려지는 것이 관찰되었다. 2100°C 에서 열처리한 경우에는 사이클 특성 및 전극 반응속도가 모두 저하되었다. 이것은 열처리에 의한 표면화학그룹의 제거 및 전도도 증가에 의한 초기 사이클에서 전극 부반응 감소, 전극저항 감소가 열처리에 의한 구조변화에 따른 전극 내 분산특성 저하와 복합적으로 작용하여 제작한 셀의 전기화학적 특성에 영향을 미치기 때문으로 사료된다. 따라서 $800^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 열처리하였을 때 최적의 전지성능을 나타낼 것으로 추측된다.

참고문헌

1. "Handbook of battery materials", J. O. Besenhard, Ed., 234-237, Wiley-VCH, Weinheim (1999).
2. S. H. Ahn, Y. D. Kim, K. J. Kim, T. H. Kim, H. K. Lee, and M. H. Kim, *J. Power Sources*, **81-82**, 896 (1999).
3. T. Takamura, M. Saito, A. Shimokawa, C. Nakahara, K. Sekine, S. Maeno, and N. Kibayashi, *J. Power Sources*, **90**, 45 (2000).
4. Z. Liu, Jim Y. Lee, and H. J. Lindner, *J. Power Sources*, **97-98**, 361 (2001).
5. L. Fransson, T. Eriksson, K. Edstrom, T. Gustafsson, and J. O. Thomas, *J. Power Sources*, **101**, 1 (2001).
6. S. W. Eom, C. H. Doh, and S. I. Moon, *J. the Korean Electrochemical Society*, **4**, 1 (2001)
7. I. Balberg, *Carbon*, **40**, 139 (2002).
8. Z. Liu, A. Yu, and J. Y. Lee, *J. Power Sources*, **74**, 228 (1998).
9. K. Chung, B. Choi, S. K. Kim, W. S. Kim, and Y. K. Choi, *J. the Korean Electrochemical Society*, **1**, 28 (1998).
10. F. Joho, B. Rykart, R. Imhof, P. Novak, M. E. Spahr, and A. Monnier, *J. Power Sources*, **81**, 243 (1999).
11. D. Aurbach, B. Markovsky, M. D. Levi, A. Schechter, A. Moshkovich, and Y. Cohen, *J. Power Sources*, **81**, 95 (1999).
12. D. Ostrovskii, F. Ronci, B. Scrosati, and P. Jacobsson, *J. Power Sources*, **94**, 183 (2001).
13. D. Ostrovskii, F. Ronci, B. Scrosati, and P. Jacobsson, *J. Power Sources*, **103**, 10 (2001).
14. D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, L. Summchen, and C. Roy, *Carbon*, **39**, 1147 (2001).
15. K. Kinoshita, "Carbon Electrochemical and Physicochemical Properties", 59-73, John Wiley, New York (1987).
16. J. B. Donnet and A. Voet, "Carbon Black, Physics, Chemistry and Elastomer Reinforcement", Sec. 3.3, 3.4., Marcel Dekker, New York (1976).
17. G. Kaye, *Carbon*, **2**, 413 (1965).
18. P. L. Walker, in *Ultrafine Particles*, 297. W. Kuhn, Ed., Wiley, New York (1963).
19. D. H. Jang and S. M. Oh, *Electrochimica Acta.*, **43**, 1023 (1998).