

과염소산을 이용한 팽창흑연의 제조 및 고출력 리튬이온전지 음극재로의 응용

박을석* · 정 화* · 김명수†

†명지대학교 화학공학과
449-728 경기도 용인시 처인구 남동 산 38-2
*명지대학교 나노공학과
449-728 경기도 용인시 처인구 남동 산 38-2
(2011년 2월 17일 접수 ; 2011년 3월 14일 채택)

Preparation of Expanded Graphite using Perchloric Acid and It's Application as Anode Materials for High Power Li-ion Secondary Battery

Yul-Seok Park* · Hua Zheng* · Myung-Soo Kim†

†Department of Chemical Engineering, Myongji University, Gyeonggi-do 449-728, Korea

*Department of Nano Science and Engineering, Myongji University,
Gyeonggi-do 449-728, Korea

(Received February 17, 2011 ; Accepted March 14, 2011)

Abstract : Expanded graphites were used as anode materials of high power Li-ion secondary battery. The expanded graphite was prepared by mixing the graphite with HClO_4 as a intercalation agents and KMnO_4 as a oxidizing agents. The physical and electrochemical properties of prepared expanded graphites through the variation of process variables such as contents of intercalation agent and oxidizing agent, and heat treatment temperature were analyzed for determination of optimal conditions as the anode of high power Li-ion secondary battery. After examining the electrochemical properties of expanded graphites at the different preparing conditions, the optimal conditions of expanded graphite were selected as 8 wt.% of oxidizing agent, 400 g of intercalation agent for 20 g of natural graphite, and heat treatment at 1000°C . The sample showed the improved charge/discharge characteristics such as 432 mAh/g of initial reversible capacity, 88% of discharge rate capability at 10 C-rate, and 24 mAh/g of charge capacity at 10 C-rate. However, the expanded graphite had the problems of potential plateaus like natural graphite and lower initial efficiency than the natural graphite.

Keywords : expanded graphite, Li-ion secondary battery, anode materials

†주저자 (E-mail : mskim@naver.com)

1. 서론

초기의 리튬이온 이차전지의 연구는 1970년대부터 시작되었으며, 리튬금속을 음극으로 사용하였다. 리튬금속은 산화·환원전위(-3.04 V)가 작아 리튬을 음극으로 이용하면 높은 기전력을 얻을 수 있다. 하지만 내부단락으로 인한 안정성 문제로 인해 사용에 많은 제약을 받아왔다. 이런 단점을 해결하기 위해 리튬대신 탄소재료를 음극으로 이용하고 리튬 금속 산화물을 양극으로 이용하는 리튬이온전지의 개발이 진행되어 왔으며, 최초의 리튬이온전지는 1993년에 일본의 소니에 의해서 개발되었고, 그 후 이차전지에 대한 더 많은 관심과 연구가 이루어졌다[1]. 또한, 리튬이온전지 기술의 급속한 발전에 따라 기존의 휴대용 전자기기의 전원 공급 장치뿐만 아니라, 에너지문제와 환경문제를 해결하기 위해서 하이브리드 자동차(hybrid electric vehicle, HEV)용 전지와 같은 고효율 리튬이차전지 개발에 대한 관심이 증가하고 있다[2,3]. 하이브리드 자동차용 전지는 고용량뿐만 아니라 고효율도 요구되어진다. 이전의 리튬이온이차전지의 연구는 고용량을 위한 음극재 구조에 리튬이온의 많은 삽입에 초점을 맞추었다면[4-6], 최근의 고효율 리튬이온전지는 음극재 구조에 리튬이온의 원활한 삽입·탈리를 강조하고 있다[7,8].

리튬이온전지의 음극재로서 사용되는 흑연은 그 결정구조가 이방성의 층상구조를 가지고 있어서 흑연층 육각형 구조 내의 탄소원자는 공유결합에 의해 단단히 결합되어 있으나, 층들 사이에는 약한 van der Waals 힘만 작용하고 있다. 층 내의 탄소 원자간 거리는 1.42 Å, 층간 거리는 3.35 Å로서, 층 내의 탄소와의 반응은 일어나기 어려우나, 강한 전자친화성이 있는 산화제는 흑연 층 내에 노출된 π -전자를 공격하면서 쉽게 흑연층간에 들어가 2차원 망상 격자를 파괴시키지 않고 층 간격을 넓히면서 흑연특유의 층간화합물(graphite intercalation compound, GIC)을 형성한다[9]. 이때 마이크로 파 혹은 열처리에 의해 층간화합물이 흑연 내부표면으로부터 한꺼번에 이탈되면, 그 분출압력으로 c축 방향으로 수십 내지 수백 배의 팽창이 일어난다. Fig. 1에 천연흑연으로부터 층간화합물을 거쳐 팽창흑연이 되는 과정을 도식화 하였다.

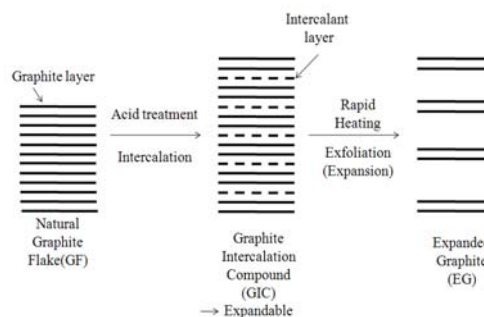


Fig. 1. Schematic representation for expansion of graphite.

층간화합물의 역사는 19세기 중엽부터 유래되었고, 1970년대 이후 활발히 연구되어 왔다. 팽창흑연의 특성은 근본적으로 천연흑연과 같다고 볼 수 있으나 천연흑연에 비해 높은 비표면적(15 m²/g 이상)을 가지고 있어 복합재료의 적용 시 뎀핑 특성, 내화학성, 내열성, 전기 및 열 전도성 그리고 열팽창률을 감소시키는 효과가 있다. 또한 압축성, 탄성, 열적안정성 그리고 부식 저항성 등과 같은 우수한 물성으로 인하여 가스켓, 봉인물질, 열 절연체와 같은 구조재 및 전극 물질, 촉매 그리고 의약품 물질 등의 기능성 물질로서 널리 응용되고 있다 [10]. 흑연과 반응하여 층간화합물을 만드는 산으로 HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄, H₂P₂O₄, HF, HClO₄, H₂SeO₄, HClO₄, CF₃COOH, BF₃(CH₃COOH)₂, HSO₃F, H₅IO₆ 등이 알려져 있고, 이러한 산들은 흑연과의 반응에 의해 전자 받개(electron acceptor)형의 층간화합물을 생성할 수 있음이 hall 효과의 측정에 의해 입증되었다[11].

본 연구에서는 황산-흑연 층간화합물을 리튬이온전지 음극재료로 사용하여 우수한 전기화학적 특성을 얻은 연구결과[12] 및 흑연의 층간간격을 확장된 팽창흑연이 리튬 이온의 삽입과 탈리를 원활하게 한다는 판단으로 고효율 리튬이온전지 음극소재로 적용하였다. 습식방법으로 천연흑연에 삽입제와 산화제로 과염소산과 과망간산칼륨을 혼합한 후, 세정 및 열처리 공정을 거치는 방법[13]으로 팽창흑연을 제조하였고, 공정 변수로서 흑연에 첨가한 산화제 및 삽입제의 함량과 열처리 온도를 변화시켜 제조된 팽창흑연의 구조 및 물성분석을 수행하였다. 고효율 리튬이온전지 음극재의 특성에 적합한 최적의 팽창흑연 제조조건을 결정하기 위하여, 다

양한 제조조건에서 얻어진 팽창흑연을 음극활물질로 사용한 리튬이온전지 half cell 테스트를 수행하여 전기화학적 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료

관상의 천연흑연 (입자크기 <math>< 150 \mu\text{m}</math>, Sodiff Co., Ltd)을 팽창시키기 위해 삽입제로 과염소산(HClO_4 , Samchun Pure Chemical co., Ltd, assay 70%), 산화제로 과망간산칼륨 (KMnO_4 , Junsei Chem Co., Ltd, assay 99.3%)을 사용하였다. 팽창흑연 활물질로 음극 캐스팅을 위한 바인더로 PVDF(poly-vinylidene fluoride, Kureha corporation, Tokyo Japan)와 용매로는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone, Samchun pure chemical Co. LTD, 순도 99.5%)를 사용하였다. 분리막은 PP(polypropylene), 전해액은 EC(ethylene carbonate) : DMC(dimethyl carbonate) : EMC(ethyl methyl carbonate, Techno semichem Co.)이 1 : 1 : 1의 부피 비율로 섞인 혼합용매에 1 M LiPF_6 염이 용해된 전해액을 사용하였다. 음극활물질 제조공정에서 열처리 시 비활성분위기를 유지하기 위하여 질소(순도 99.9999%)가스를 사용하였다.

2.2. 팽창흑연 제조

천연흑연 분말과 삽입제와 산화제가 혼합된 산으로 처리할 때, 일정 온도를 유지하기 위해 항온순환수조 내 이중자켓 반응조에서 1 h 동안 교반 한 후 여과시켰다. 여과물은 증류수를 사용하여 중성이 될 때까지 세척한 후, 80°C 의 건조기에서 48 h 이상 충분히 건조시켰다. 수분이 제거된 시료는 일정한 유량의 질소가스를 흘려주면서 비활성 분위기를 유지한 tube furnace에서 열처리를 진행하였다. 산 처리 조건은 흑연 20 g에 대하여 삽입제인 과염소산 양은 100~400 g으로, 산화제인 과망간산칼륨의 함량은 0~20 wt.%까지 변화를 주었고, 열처리 온도는 $800\sim 1200^\circ\text{C}$ 로 변화시켰다. 열처리가 완료된 팽창흑연은 100 mL 메스실린더에 넣고 100 번 정도 두드린 후, 질량과 부피를 측정하여 충전비용적(tab-testing specific volume)을 측정하였다. 그리고 밀도측정기(AccuPyc 1330,

Protech Korea)를 이용하여 진밀도(true density)를 결정하였다. 또한, 제조된 팽창흑연의 결정성을 X-선 회절분석(XRD: PANalytical, X'pert-pro, CuK α target $\lambda=1.54 \text{ \AA}$)으로 확인하였으며, 2θ 범위는 $5\sim 90^\circ$ 이었고, scan 속도는 $1^\circ/\text{min}$ 으로 고정하였다. 모든 팽창흑연 시료들의 표면 형태들을 관찰하기 위하여 SEM(Hitachi, S-3500N)을 사용하여 분석을 진행하였다. 제조된 팽창흑연의 시료명은 Px-Ky-Tz로 표기하며, 여기서 x는 삽입제의 양(g), y는 산화제의 농도(wt.%), z는 열처리 온도($^\circ\text{C}$)를 나타낸다. 열처리한 팽창흑연 시료를 planetary mill (Pulverisette 7)로 30 min씩 3 번에 걸쳐 총 1.5 h 동안 분쇄하여 음극활물질로 사용하였다. 팽창흑연 제조과정은 Fig. 2에 자세히 나타내었다.

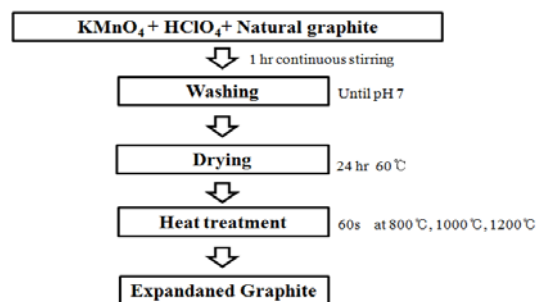


Fig. 2. Experimental procedures for preparation of expanded graphites.

2.3. 음극활물질을 이용한 전지제작 및 전기화학적 특성평가

제조된 팽창흑연 시료를 리튬이온전지의 음극활물질로 적용하기 위하여 결합제로 PVDF를 사용하였고, 활물질 : 결합제 = 93 : 7 wt.%의 비율이 되도록 팽창흑연을 PVDF/NMP 10 wt.% 용액에 첨가하고 homogenizer로 4000~5000 rpm의 속도로 충분히 교반하여 slurry를 제조하였다. 혼합된 slurry를 집전체 copper foil에 닥터블레이드법(doctor blade)으로 $100 \mu\text{m}$ 두께로 코팅한 후 100°C 에서 12 h 동안 건조시켰으며, 전극밀도를 증가시키고 내부 입자들 간의 접촉을 증가시키기 위하여 roll press로 80°C 에서 $60 \mu\text{m}$ 까지 압축하고 $2.5 \times 2.5 \text{ cm}$ 크기로 제단 하였다. 제조된 전극을 100°C 에서 24 h 동안 진공 건조시킨 후, 수분과 산소가 1 ppm 이

하로 제어된 grove box에 보관하였다. 제조된 음극과 counter electrode로 Li-metal, 2-1 절에서 소개된 전해액과 분리막을 사용하여 pouch type의 half cell을 조립하였다.

제작된 half cell전지를 이용하여 전기화학적 특성을 평가하였다. 초기 2 사이클은 정전류(CC, constant current) 방식으로 0.2 C-rate, 0.005 V 까지 충전 후, 정전압(CV, constant voltage) 방식으로 초기 전류속도의 2.5% 수준으로 감소할 때 까지 충전하였으며, 방전은 정전류법으로 0.2 C-rate에서 2 V까지 진행하였다. 그 후 충전특성 평가는 방전 전류속도를 0.2 C-rate로 고정하고, 충전 전류속도를 1 C, 5 C 및 10 C-rate로 증가시켜 가며 측정하였으며, 방전특성평가는 충전전류속도를 0.2 C-rate로 고정하고, 방전 전류속도를 1 C, 5 C 및 10 C-rate로 변화시켜 측정하였다. 충·방전 시 cut-off는 0.005~2 V(V vs Li/Li⁺)까지 수행하였고, 5 min의 rest time을 부가하여 전기화학적 평형에 이르게 하였다. 여기서 1 C-rate는 전지가 가지고 있는 용량을 1 h만에 모두 방출할 때 흐르는 전류속도를 의미한다. 본 연구에서는 1 C-rate는 음극계의 용량을 270 mAh/g를 기준으로 정하고, 충·방전 테스트를 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 천연흑연 및 팽창흑연의 구조 및 물성 분석

습식방법으로 제조한 팽창흑연의 충전비용적 및 진밀도를 측정된 결과를 Table 1에 나타내었다. 천연 흑연 20 g당 삽입제의 양을 100 g 첨가하며, 열처리 온도를 1000°C로 고정하고, 산화제의 농도를 0~20 wt%까지 변화시켰을 때, 팽창률은 산화제의 농도 증가에 따라 큰 변화를 보이지 않았다. 산화제를 넣지 않았을 때와 비교해 보면 산화제를 넣을 때 약 20% 정도 부피 팽창이 증가하였지만, 산화제의 농도가 8에서 20 wt%로 증가하여도 충전비용적의 변화가 거의 없어 산화제의 양은 흑연의 층간의 팽창에 큰 역할을 하지 않는 것으로 판단되었다. 산화제의 함량이 8 wt%이고, 열처리온도가 1000°C로 고정하였을 때, 삽입제 양이 0~200 g 범위에서는 팽창률은 삽입제 함량에 따라 급격

히 증가하였지만, 그 후부터는 수렴되어 250~400 g 범위에서는 일정한 팽창률을 보였다. 산화제의 농도를 8 wt%로 하고, 삽입제의 양을 200 g으로 고정하였을 때, 열처리 온도를 800~1200°C 범위에서 변화시켰을 때, 열처리 온도의 증가에 따라 팽창률이 증가하는 경향을 나타내었다.

천연흑연과 팽창흑연의 구조적 형태를 확인하기 위하여 SEM 분석을 하였다. Fig. 3에서 삽입제 양에 따른 팽창흑연의 흑연 층간 방향으로 확장되는 정도를 관찰할 수 있다. 얇은 판상구조를 가진 천연흑연에 비하여 팽창흑연은 c-축으로 팽창하여 zig-zag구조의 worm-like형태로 변환된 모습을 확인할 수 있었다[14]. SEM image에서 천연흑연은 대략 12~13 μm의 c-axis방향으로 두께를 나타냈고, 삽입제의 양이 200 g일 때 c-axis 방향 길이가 대략 500~650 μm으로 팽창하여 천연흑연 대비 약 40~50 배 정도 늘어난 것을 볼 수 있고, a-axis 방향의 직경은 원료인 천연흑연과 유사함을 확인할 수 있었다.

Fig. 4는 팽창흑연의 삽입제의 농도 및 열처리 온도에 따른 팽창흑연의 구조적 변화를 조사하기 위한 XRD 분석결과이다. 천연흑연은 26°부근에서의 피크가 가늘고 크게 나타나, 흑연의 층상 결정구조가 잘 발달된 것을 확인할 수 있었다. 반면 팽창흑연의 경우, 26°부근의 2θ 값은 큰 변화는 없었고, 피크의 강도는 천연흑연에 비해 확연히 감소하며 broad한 피크를 보였는데, 이것은 Lee와 Kwon의 결과[8]와 일치하였다. 흑연의 결정 층간에 삽입되었던 삽입제가 열처리 과정에서 기화되어 방출되면서 흑연결정 층간이 팽창되어 큰 크기의 기공들이 형성되고, 흑연 결정이 붕괴되므로 피크의 강도가 줄어들지만, 적은 양의 팽창되지 않은 층간결정이 상당량 남아있어 천연흑연의 층간 거리를 나타내는 26°부근의 2θ 값이 잔존하는 것으로 판단되었다. 이 때 삽입제의 양과 열처리 온도가 증가 될수록 흑연의 결정구조가 변형 정도가 크게 되어 크기의 강도가 감소되었다. 전체적으로 팽창흑연은 매우 불균형한 구조를 갖게 됨으로써 천연흑연의 피크에 비해 피크 면적의 커다란 감소와 함께 팽창흑연은 매우 낮은 결정성을 나타내는 것으로 설명할 수 있다 [15].

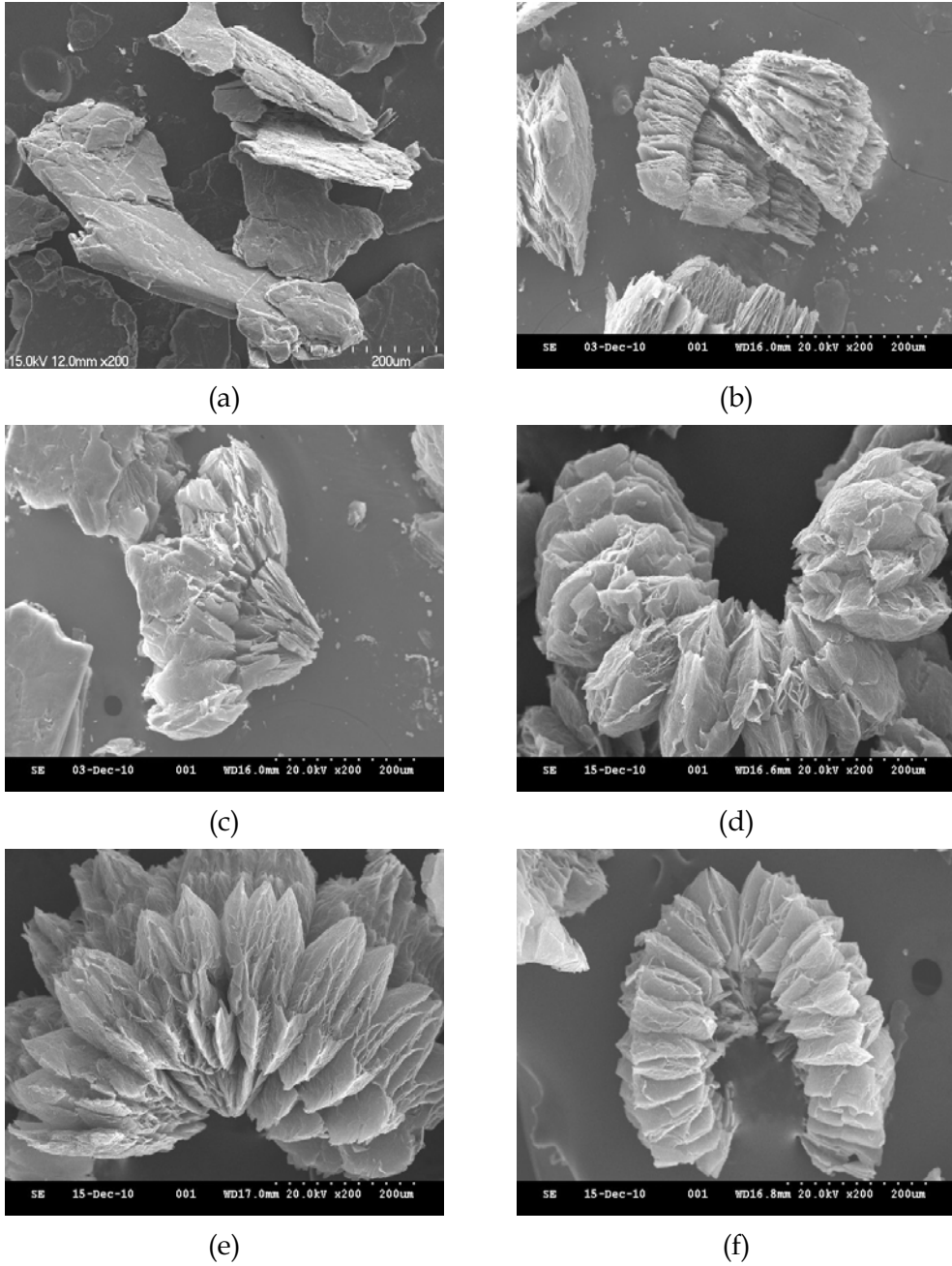
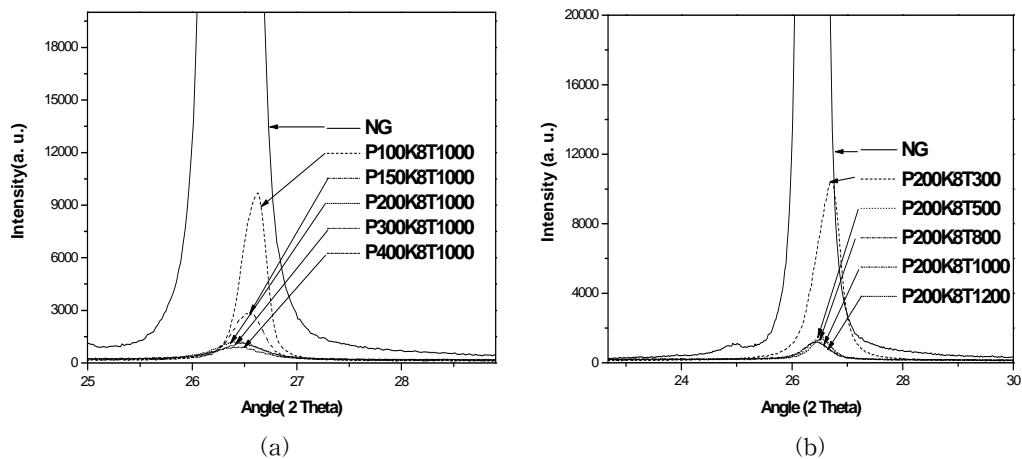


Fig. 3. SEM image of various expanded graphite 1. (a) Natural graphite, (b) P100K8T1000, (c) P150K8T1000, (d) P200K8T1000, (e) P300K8T1000 and (f) P400K8T1000.

Table 1. Properties of natural graphite and various expanded graphites

Sample name		Tab-testing specific volume [cm ³ /g]	True density [g/cm ³]
Natural graphite		1.36	2.26
Different oxidant (KMnO ₄) content	P100K0T1000	6.8	0.600
	P100K8T1000	8.3	0.690
	P100K10T1000	8.7	0.750
	P100K20T1000	8.7	0.770
Different intercalation agent (HClO ₄) content	P100K8T1000	8.3	0.680
	P150K8T1000	22	0.960
	P200K8T1000	70	0.930
	P300K8T1000	70	0.801
	P400K8T1000	70	0.770
Different heating temp.	P200K8T1200	72	0.660
	P200K8T1000	70	0.960
	P200K8T800	70	0.877
	P200K8T500	55	0.391

Fig. 4. XRD patterns of expanded graphites with (a) different intercalation agent (HClO₄) contents and (b) different heating temperature.

3.2. 천연흑연 및 팽창흑연의 전기화학적 분석

천연흑연과 팽창흑연(P400K8T1000)으로 제조된 음극재를 적용한 리튬이온전지의 충·방전 곡선을 Fig. 5에 나타내었다. 곡선 그래프는 충전 또는 방전의 용량에 따른 전위의 추이를 보여주고 있으며, 왼쪽 2.0 V에서 0 V 까지 내려오는 하강 곡선이 충전 과정이고, 0 V에서 2.0 V까지 상승 곡선이 방전 과정이다. 전위는 전류의 흐름으로부터 부하되기 때문에 전류가 흐르는 양으로부터 용량이 계산 가능하다. 방전 테스트는 고정된 0.2 C-rate의 정전류/정전압 충전 조건을 가졌고, 방전 과정에서 C-rate를 달리 하여 평가하였다. 방전 테스트 곡선 그래프에서 첫 번째 0.2 C-rate 방전을 0.2<1>C, 동일한 C-rate의 두 번째 방전을 0.2<2>C로 표기하였으며, 이후 방전 조건에 따라 1, 5 및 10C로 다르게 표기하였다. 초기가역용량(initial reversible capacity)은 두 번째 방전(0.2<2>C)의 용량을 나타낸다. 0.01~0.2 V에서는 stage 거동에 따른 리튬이 흑연 층간에 삽입/탈리되어 평탄전위(potential plateau)가 생기는 것을 알 수 있다.

천연흑연의 방전 테스트 곡선 그래프와 비교하여 볼 때, 팽창흑연의 방전 곡선에서도 천연흑연과 같이 평탄전위 곡선이 존재하지만, 이후 구간(약 0.2 V 이후)부터 방전 곡선의 기울기가 상대적으로 오른쪽으로 기울어지는 경향을 보였다. 이것은 평탄전위 구간에서 리튬이온들이 빠져 나간 후, 잔류하는 리튬이온이 많음을 유

추할 수 있다. 또한 높은 전압구간에서 용량변화가 거의 없는 천연흑연에 비하여 팽창흑연은 높은 전압구간(0.2 V 이후)에서 리튬이온이 빠져나올 때, 발생하는 구조적인 저항이 상대적으로 작아져 흑연 층 사이에서의 배출이 원활하게 이뤄지는 것으로 생각할 수 있다. 이러한 구조적 특징은 0.5~1.0 V 전압구간에서 5 및 10 C-rate 곡선이 0.2와 1 C-rate 곡선에 근접한 결과를 보이며 출력특성을 향상 시켰다.

Table 2에 삽입제인 과염소산의 양을 변화시켜 제조된 팽창흑연 음극재에 대한 전지테스트 결과를 요약하였다. 삽입제의 양이 증가함에 따라 초기가역용량, 방전출력(discharge rate capability) 및 충전용량(charge capacity)이 향상되는 것을 볼 수 있다. 팽창흑연은 팽창에 의해 넓어진 흑연층 내부로 더 빠른 리튬이온의 삽입·탈리가 이루어지고, 결정성의 붕괴로 생긴 기공들에 추가로 리튬이온이 삽입·탈리가 일어나 출력특성 및 가역용량이 커졌을 것으로 판단된다. 최적조건으로 결정된 팽창흑연 시료(P400K8T1000), 즉, 삽입제의 양이 400 g, 산화제 함량 8wt% 및 열처리온도를 1000°C일 때, 초기가역용량 432 mAh/g, 10 C에서의 방전출력특성 88% 및 충전용량 10 C에 24 mAh/g로 나타나 천연흑연에 비해 월등히 향상되었다. Table 3에 삽입제의 양을 200 g, 산화제 함량을 8%wt로 고정하였을 때, 열처리 온도에 따른 충·방전 테스트 결과를 나타내었다. 800~1000°C 범위에서는 열처리 온도가 증가함에 따라

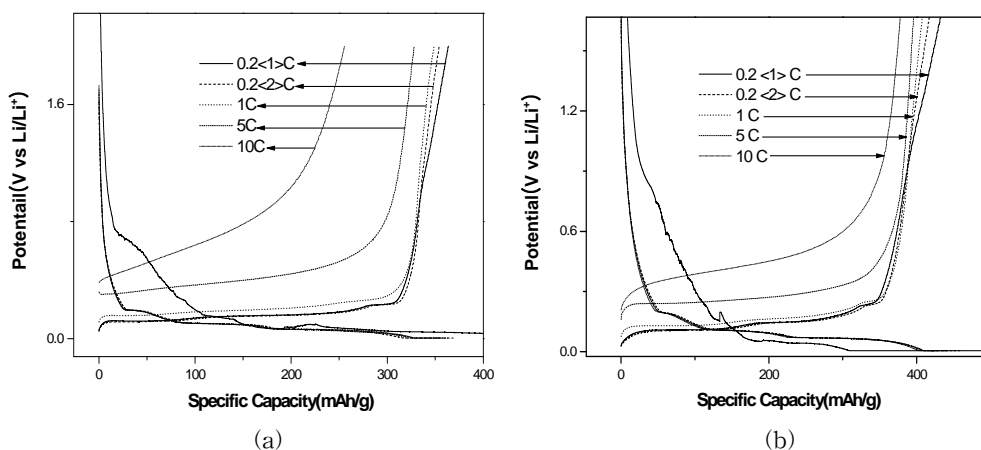


Fig. 5. Discharge test curve of (a) Natural graphite and (b) expanded graphite.

Table 2. Charge/discharge characteristics of natural graphite and expanded graphite with different intercalation agent contents

Sample	Initial reversible capacity [mAh/g]	Initial efficiency (%)	Discharge rate capability (%)			Charge capacity [mAh/g]	
			1C	5C	10C	5C	10C
Natural graphites	320	65	99	93	75	19	11
P100K8T1000	386	56	98	86	78	37	20
P150K8T1000	392	47	96	84	72	28	17
P200K8T1000	391	56	97	89	84	53	24
P300K8T1000	426	57	97	90	84	34	20
P400K8T1000	432	61	97	93	88	37	24

Table 3. Charge/discharge characteristics of natural graphite and expanded graphite with different heating temperature

Sample	Initial reversible capacity [mAh/g]	Initial efficiency (%)	Discharge rate capability (%)			Charge capacity [mAh/g]	
			1C	5C	10C	5C	10C
Natural graphites	320	65	99	93	75	19	11
P200K8T800	373	63	98	87	75	35	22
P200K8T1000	391	56	97	89	84	37	20
P200K8T1200	398	55	96	88	77	35	14

팽창흑연의 충·방전 특성이 향상 되었으나, 열처리 온도가 1200℃로 증가되면 오히려 방전출력특성이 떨어졌다. 이것은 과도한 열처리 온도는 삽입제가 방출될 때, 흑연 층의 구조에 충격 및 crack 등을 초래하여 리튬이온의 삽입·탈리 거동에 방해가 되는 구조형성 때문에 출력 특성이 떨어지는 것으로 판단된다.

4. 결론

고출력 리튬이온전지 음극재로 사용하기 위하여 삽입제로 과염소산과 산화제로 과망간산칼륨을 천연흑연과 혼합·처리 공정을 거쳐 팽창

흑연을 제조하였다. 팽창흑연 제조 시 삽입제의 농도, 산화제의 농도, 열처리온도 변화를 주었고, 제조된 팽창흑연의 물성테스트 및 리튬이온전지 음극재로 적용하여 전기화학적 테스트를 수행하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) SEM image 관찰에서 팽창흑연은 천연흑연에 비해 c-axis 방향으로 최대 50 배의 큰 부피 팽창이 이루어진 것을 확인할 수 있었고, 충전비용적 및 진밀도를 측정된 결과 팽창률은 팽창 흑연 20 g당 삽입제의 양이 200 g까지는 급격히 증가하였고, 그 후 400 g까지는 일정한 값을 보였다. 그러나 산화제인 과망간산칼륨의 농도에 따라서는 팽창률은 큰 변화를 보이지 않아, 천연흑연의 팽창에 산화제의 양은 큰 역

할을 하지 않는 것으로 판단할 수 있었다. XRD 분석에서는 천연흑연은 고유의 26°의 2 θ 피크가 뚜렷하게 나타나는 반면, 팽창흑연의 경우 2 θ 값은 변화없이 피크의 강도가 확연히 감소하여 흑연의 결정구조가 붕괴되었음을 판단할 수 있었다.

(2) 팽창흑연을 음극재로 적용하여 전기화학적 테스트를 한 결과, 삽입제 양이 증가할수록 초기 가역용량 및 출력특성이 향상되었다. 이것은 팽창으로 넓어진 흑연층간 내부로 리튬이온의 더 빠른 삽입·탈리가 이루어지고, 결정성의 변화로 생긴 기공으로 인해 더 많은 리튬이온이 삽입·탈리가 일어나 출력특성과 가역용량이 커졌을 것으로 판단된다. 열처리 온도가 증가함에 따라 팽창흑연의 충·방전 특성이 향상되었으나, 열처리 온도가 1200°C일 때는 오히려 초기가역용량 및 방전 출력특성이 떨어졌다. 이것은 과도한 열처리로 인하여 삽입제가 방출시 흑연 층 구조에 충격 및 crack 등을 초래하여 리튬이온의 삽입·탈리 시의 거동에 방해가 되는 구조형성 때문이라 판단되었다.

(3) 리튬이온 이차전지 음극재로서 팽창흑연의 최적 제조조건은 삽입제(과염소산)의 양은 400 g, 산화제(과망간산칼륨)의 양은 8 wt.%, 열처리 온도는 1000°C로 결정되었다. 상기 조건에서 제조된 팽창흑연(P400K8T1000) 음극재는 초기방전용량 432 mAh/g, 10 C-rate 방전출력 특성 88% 및 10 C-rate의 고속 충전용량 24 mAh/g를 나타내어 천연흑연의 충·방전 특성에 비해 상당히 개선된 모습을 보여주었다. 하지만 천연흑연에서와 같이 평탄전위를 보였고, 초기 효율은 천연흑연(65%)과 비교하여 다소 낮은 50~60%를 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업 연구입(2010-0025033).

참고문헌

1. N., Yoshio, Lithium Ion Secondary Batteries; Past 10 years and the Future, *J. Power Sources*, **100**, 101 (2001).
2. K. Takei, K. Ishihara, K. Kumai, T. Iwahori, K. Miyake, T. Nakatsu, N. Terada, and N. Arai, Performance of Large-scale Secondary Lithium Batteries for Electric Vehicles and Home-use Load-leveling Systems, *J. Power Sources*, **119-121**, 887 (2003).
3. K. Adachi, H. Tajima, T. Hasimoto, and K. Kobayashi, Development of 16 kWh Power Storage System Applying Li-ion Batteries, *J. Power Source*, **119-121**, 897 (2003).
4. T. Ryoichi, S. Kyoichi, and T. Tsutomu, Faradaic Adsorption of Li on Carbon: A Novel Concept for the Capacity of the Anode of the Li-ion Secondary Batteries, *J. Power Sources*, **81-82**, 224 (1999).
5. K.-H. Kwon, S.-H. Moon, M.-C. Kim, S.-M. Oh, and M.-S. Kim, Fabrication of Carbon Nanofiber/Graphite Electrodes for Lithium Ion Secondary Battery, *J. Korean Oil Chemists' Soc.*, **20(2)**, 130-140 (2003).
6. S.-H. Moon, W. Jin, T.-R. Kim, H.-S. Hahm, H.-S. Park, and M.-S. Kim, Performance of Graphite Electrode Modified by Acid Treatment for Lithium Ion Secondary Battery, *J. Korean Oil Chemists' Soc.*, **22(2)**, 142-150 (2005).
7. D.-Y. Park, Y.-S. Lim, and M.-S. Kim, Performance of Expanded Graphite as Anode Materials for High Power Li-ion Secondary Batteries, *Carbon Letters*, **11(4)**, 343 (2010).
8. Y. M. Kang, M. S. Song, J. H. Kim, H. S. Kim, M. S. Park, and J. Y. Lee, A Study on the Charge-discharge Mechanism of Co₃O₄ as an Anode for the Li Ion Secondary Battery *J. Power Sources*, **50(18)**, 3667 (2005).
9. B. J. Lee, and Y. B. Kwon, Oil Adsorption of Exfoliated Graphite Preparation by Direct Reaction between SO₃ Gas and Graphite, *Carbon Science*, **2(1)**, 55 (2001).
10. Park, S.-J., Kim, K.-S., and Hong, S.-K.,

- “Preparation and Characterization of Expanded Graphite“, *HWAHAK KONGHAK*, 41(63), 802-807 (2003).
11. W.-C. Oh, Carbon Intercalation Compounds as a Carbon Alloy and Their Applications, *Carbon Science*, 2(1), 62 (2001).
 12. W.-C. Oh, and Y.-S. Ko, Preparation of Anode Material for Lithium Secondary Battery using Pitch-coated Graphite Residue Compounds, *Carbon Letters*, 8(3), 207 (2007).
 13. Y. Zongrong, L. Xuemei, Q. Yu, and L. Jie, Preparation and Characterization of Low-temperature Expandable Graphite, *Materials Research Bulletin*, 43, 2677 (2008).
 14. S.-J. Park, K.-S. Kim, and J.-R. Lee, Thermal and Mechanical Interfacial Properties of Expanded Properties of Expanded Graphite Epoxy Composites, *Korean Ind. Eng. Chem*, 15(5), 493 (2004).
 15. S.-J. Park, and K.-S., Kim, A study on Oil Adsorption of Expanded Graphite, *Korean Chem. Eng. Res.*, 42(3), 362 (2004).