

## 흑연화 MPCF 부극을 이용한 Li ion 2차전지의 충방전 특성

김상필<sup>†</sup> · 박정후 · 조정수 · 윤문수\* · 김규태\*\*

부산대학교 전기공학과, \*한국전기연구소, \*\*세방하이테크(주)

### Charge-discharge behaviour of lithium ion secondary battery using graphitized mesophase pitch-based carbon fiber anodes

Sang-Pil Kim<sup>†</sup>, Jeong-Hu Park, Jeong-Soo Cho,  
Mun-Soo Yun\* and Kyu-Tae Kim\*\*

Department of Electrical Engineering, Pusan University,

\*Korea Electrotechnology Research Institute, \*\*Global Hi-Tech Co., Ltd.

#### 초 록

MPCF는 Li ion 2차전지용 부극 활물질로 연구되고 있다. 흑연화 MPCF는 높은 방전 용량과 우수한 충방전 효율을 가진다. 0~1 V 전위영역에서 25 mA/g의 정전류로 충방전할 때의 MPCF/Li 전지의 초기 방전 용량은 300 mAh/g이며, 충방전 효율은 90% 이상을 나타낸다. LiCoO<sub>2</sub>를 정극 활물질로, 혼합 탄소재료를 부극 활물질로 사용하여 원통형 Li ion 2차전지를 제작하였다. Li ion 2차전지의 수명 특성을 향상하기 위하여, 흑연화 MPCF에 이중 탄소 재료를 10 wt% 혼합하였다. 혼합 탄소재료를 사용한 Li ion 2차전지의 수명 성능은 흑연화 MPCF만을 사용한 전지보다 우수하였다.

**Abstract** – Mesophase pitch-based carbon fibers(MPCF) have been investigated as an anode active material for lithium ion secondary battery. Graphitized MPCF gives high discharge capacity and good Ah efficiency. MPCF/Li cell shows an initial discharge capacity of 300 mAh/g and Ah efficiency above 90% at a current density of 25 mA/g at 0~1 V. Cylindrical lithium ion secondary battery was fabricated using mixed carbon anode and LiCoO<sub>2</sub> cathode. In order to improve the cyclability of lithium ion secondary battery, other carbons were added to the MPCF up to 10 wt%. The cycle performance of lithium ion secondary battery using mixed carbons was superior to those using graphitized MPCF.

**Key words** : Cathode, Anode, Active material, Stage phase, Intercalation deintercalation, Charge-discharge

#### 1. 서 론

리튬 금속 부극을 사용하는 리튬 2차전지는 1970년대부터 연구개발이 시작되었지만, 안전성 및 수명에 치명적인 결함이 있어 현재까지도 상용화되지 못하였다. 1991년에 Sony Energytech에 의해 정극 활물질로 LiCoO<sub>2</sub>, 부극 활물질로 탄소를 사용한 Li ion 2차전지가 세계 최초로 상용화 되었다. Li ion 2차전지는 휴대폰, 노트북 컴퓨터, 캠코더 등의 소형 전자기기 분야에서 널리 사용되고 있으며, 전기자동차 및 부하평준화(load leveling) 용도로 대용량 리튬 2차전지가 전세계적으로 연구개발중이다.<sup>1)</sup> Li ion 2차전지용 부극 활물질인 탄소재료는 저결정성 탄소 및 고결정성 탄소를 대별되며, 저결정성 탄소는 고분자 및 비액정계 피치를 전구체로 사용하여 주로 저온 소성에 의해 제조된 soft carbon의 저온 소성탄 및 hard carbon이 주류를 이루고 있다. 고결정계 탄소재료는 천연 흑연, 열분해 탄소, 액정피치계 탄소섬유(MPCF)의 고온 소성체 및 탄소미소구체(meso-carbon microbeads: MCMB)의 고온 소성품 등이 있다. 그러나 고결정성 탄소를 사용하는 Li ion 2차전지는 충방전 사이클에 따른 결정 구조의 붕괴와 집전체

와의 접촉 불량에 기인한 수명 감소가 문제점으로 지적되고 있다.<sup>2)</sup>

본 연구에서는 Li ion 2차전지용 부극 활물질로 흑연화 MPCF를 사용하였다. 흑연화 MPCF는 mesophase pitch를 melt blown 방법에 의해 단섬유로 방사, 최적의 안정화 과정을 거친 후, 분쇄한 다음 고온 열처리하여 제조되는 것으로 알려져 있으며, 높은 충방전 용량 및 초기 충방전 효율을 나타낸다. 이것은 core내에 lamellar 구조를 지닌 방사상 조직(radial-like texture)을 가지고 있다.<sup>3-6)</sup> 먼저 PVdF 함량에 따른 흑연화 MPCF 전극을 제조하여 MPCF/Li 전지를 구성하였다. 흑연화 MPCF 전극의 충방전 반응 메커니즘과 수명 성능을 평가하여 최적 PVdF 함량을 결정하였다. 또한 흑연화 MPCF를 사용한 Li ion 2차전지는 부극 활물질이 원통상의 탄소섬유분말만이기 때문에 집전체와의 결합력이 약하여 수명 성능이 좋지 못하다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 carbon black 같은 도전제를 첨가하여 전지 수명 성능을 개선코저 하였지만, 부극 충전밀도가 낮으며, 수명 성능이 크게 향상되지 못하였다. 따라서 흑연화 MPCF에 입도가 작은 각종 탄소재료를 혼합한 탄소물질을 부극 활물질로 사용하여, 탄소섬유간의 공극을 메워 집전체와의 결합력이 우수한 부극을 제작하여 Li ion 2차전지의 수명 성능을 개선하고자 하였다. 흑연화 MPCF 분말에 입도가 작은 이중 탄소재료를 90:10 중량

<sup>†</sup>E-mail: Sbcbt@chollian.dacom.co.kr

비로 혼합한 탄소물질을 부극 활물질로,  $\text{LiCoO}_2$ 를 정극 활물질로 사용하여 원통형 Li ion 2차전지를 제작하여 충방전 특성을 평가하였다.

## 2. 실험

### 2.1. MPCF/Li 전지 제조 및 충방전 측정

본 실험에 사용된 부극 활물질인 흑연화 MPCF(Petoca Co., 3000°C 열처리)의 평균 직경은 약 8~10  $\mu\text{m}$ , 평균 길이는 약 50  $\mu\text{m}$ 이다.<sup>3,6</sup> 부극 제조는 다음과 같다. 먼저, 흑연화 MPCF와 결합제인 PVdF(polyvinylidene fluoride)에 NMP(N-methylpyrrolidone) 용매를 넣고 균일하게 혼합하여 부극 합제를 제작하였다. 이때 PVdF 함량은 3, 5, 7.5, 10, 12 wt%로 하였다. 이어서 부극 합제를 집전체인 전해동박(福田金屬, 10  $\mu\text{m}$ )에 도포 건조(120°C, 1시간)한 후, roll press기로 전극을 압착하여 부극을 제작하였다. Lithium foil(FMC)을 대극으로 하여 MPCF/Li 전지를 구성하였으며, PVdF 함량에 따른 충방전 수명 성능을 평가하였다. 이때 전해액은 1 M  $\text{LiPF}_6/\text{EC-DEC}$ (1:1 v/o, Merck Co.)을 사용하였다. 충방전 사이클 조건으로 충전은 정전류 100 mA/g, 충전 상한 전압 0 V, 충전시간은 3시간이며, 방전은 정전류 100 mA/g, 방전 하한전압 1500 mV로 설정하여 실시하였다. MPCF/Li 전지의 전류 및 용량은 부극 활물질 중량을 기준으로 표시하였다.

### 2.2. $\text{LiCoO}_2$ /MPCF 전지 제조 및 충방전 측정

흑연화 MPCF에 입도가 작은 이중 탄소재료를 혼합한 탄소물질을 부극 활물질로 사용하여, Li ion 2차전지의 수명 성능을 개선하고자 하였다. 부극은 흑연화 MPCF에 이중 탄소재료를 90:10 중량비로 혼합한 탄소물질 92.5 wt%와 PVdF 7.5 wt% 및 NMP 용매를 균일하게 혼합하여 제작하였다. Table 1에 첨가되는 각종 탄소재료의 물성을 나타내었다.

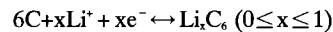
정극은 다음과 같이 제작하였다. 먼저 정극 활물질  $\text{LiCoO}_2$  85 wt%와 도전제 Lonza KS-6 12 wt% 및 결합제인 PVdF 3wt%를 NMP 용매에 균일하게 혼합하여 정극 합제를 제작하였다. 이것을 Al foil(AL Foils Co., 20  $\mu\text{m}$ )에 도포 건조(100°C, 1시간)한 후, 정극을 제작하였다. 상기 정극 및 부극을 사용하여 원통형 Li ion 2차전지(18650형)를 제작하여 충방전 수명 성능을 평가하였다. 이때 정극 및 부극 활물질의 중량비는 1.6~1.7:1로 하였으며, 전해액은 1 M  $\text{LiPF}_6/\text{EC-DEC}$ (1:1 v/o, Merck Co.)을 사용하였다. Li ion 2차전지의 충방전 사이클 조건은 다음과 같다. 충전 조건은 정전류 100 mA/g-충전 상한전압 4.2 V, 충전시간 2.5시간이고, 방전 조건은 정전류 50 mA/g-방전 하한전압 2.7 V로 설정하여 실시하였다.  $\text{LiCoO}_2$ /MPCF 전지의 전류 및 용량은 정극 활물질 중량을 기준으로 표시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. MPCF/Li 전지의 충방전 특성

Fig. 1은 0~1 V 전위영역에서 25 mA/g의 정전류로 충방전할 때의 PVdF 함량에 따른 MPCF/Li 전지의 초기 충방전 곡선이다. 흑연화 MPCF 전극의 초기 개방회로전압(open circuit voltage)은 약 3.0 V 전후이며, 평균 충전전압은 0.10~0.12 V이며, 평균 방전전압은 0.18~0.19 V이다. 충전 곡선에서 흑연화 MPCF는 250 mV 이하의 전위에서 긴 전위평탄영역이 나타나며, 이때 대부분의 Li ion이 흑연 구조내로 intercalation된다.<sup>3,7</sup> PVdF 함량이 증가함에 따라 충방전 용량은 점차 감소하며, 충방전 효율은 PVdF 함량이 3 wt%인 경우를 제외하곤 모두 90% 이상을 유지한다. 따라서 흑연화 MPCF의 높은 충방전 용량은 흑연화 MPCF의 높은 흑연화도 때문이며, 높은 초기 충방전 효율은 흑연화 MPCF의 작은 표면적 때문인 것으로 생각된다.<sup>3,7</sup> 일반적으로 초기 싸이클에서의 충방전 용량 차이를 비가역 용량(irreversible capacity)이라 부르며, 초기 싸이클 이후에는 관측되지 않는다. 일반적으로 비가역 용량은 초기 충전동안에 흑연 표면에서 일부 전해액 성분의 분해 반응 및 초기 방전동안에 흑연내에 잔류하는 리튬 때문인 것으로 알려져 있다.<sup>13</sup>

Fig. 2는 MPCF/Li 전지의 충방전 전압을  $\text{Li}_x\text{C}_6$ 에서 x값, 즉 리튬 농도에 대하여 도시하여 나타낸 곡선이다. 이때  $\text{Li}_x\text{C}_6$ 내의 리튬 함량 x는 인가 전기량과 활물질 중량으로부터 계산하였다. 일반적으로 흑연은 다음 식과 같이 가역적으로 Li ion을 intercalation 및 deintercalation 하면서 일련의 상 조성이 형성된다.



Li ion의 intercalation 반응은 주로 0.25 V 이하의 전위에서 일어나며, 다층의 전위평탄영역을 나타내며, 각 전위평탄영역은 stage 변화를 나타낸다. 0.25 V 이상의 전위에서는 리튬이 전체의 흑연층간에 매우 묽은 농도로 존재하는 단일상의 영역(dilute stage-1 phase)이 존재한다. 0.19 V 부근의 전위평탄영역은 단일상 영역으로부터 stage-4의 변화에 대응하고 있다. 0.19~0.10 V는 stage-4로부터 stage-3에의 변화를 나타내며, 0.10~0.07 V는 stage-3에서 stage-2L 및 stage 2L에서 stage-2의 2개의 변화가 나

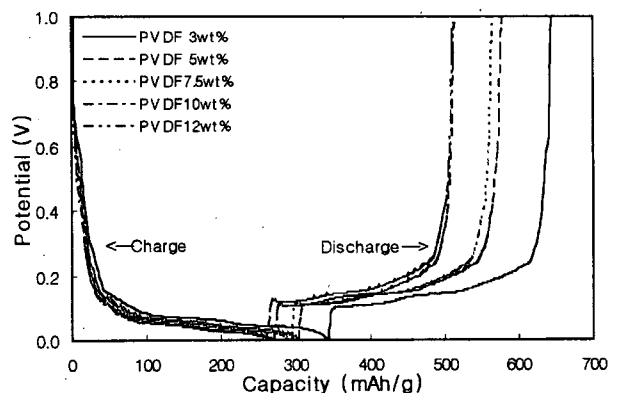


Fig. 1. Initial charge-discharge curves of MPCF/Li cells.

Table 1. Typical properties of carbon materials

	MCMB 6-10	MCMB 6-28	LBN-18	LB-40
Maker	Osaga Gas Co., Ltd.		Tokai Carbon Co., Ltd.	
Carbon kind	carbon	artificial graphite	natural graphite	artificial graphite
Shape	sphere	sphere	flat	flat
Particle size	6 $\mu\text{m}$	6 $\mu\text{m}$	13.9 $\mu\text{m}$	7.3 $\mu\text{m}$
HTT*	1000°C	2800°C	—	—

\*HTT(Heat treatment temperature).

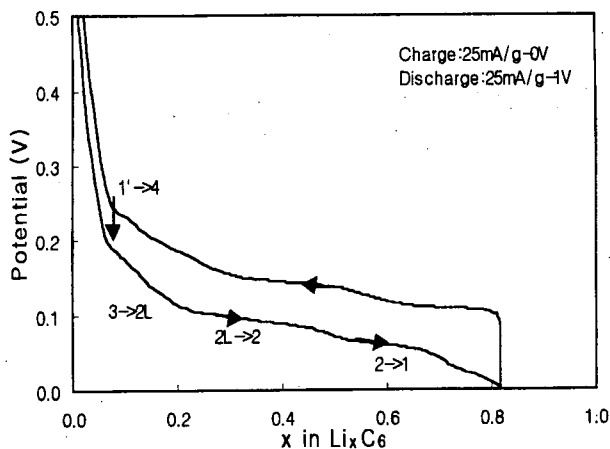


Fig. 2. Potential vs.  $x$  in  $\text{Li}_x\text{C}_6$  plot of MPCF/Li cell.

타난다. 0.07 V 이하의 전위에서는 stage-2에서 stage-1로의 변화를 나타낸다. stage-2에서 stage-1로의 전이는  $\Delta x=1/2$ 의 범위에서 확장되기에 쉽게 관측할 수 있다. 흑연질 탄소재료의 stage phase는 흑연의 결정 구조에 의존한다.<sup>2,9-14)</sup>

Fig. 3은 0~1 V 전위에서 25 mA/g의 정전류로 충방전할 때, 인가 전기량을 그때의 전위로 미분한 값을 전위에 대하여 나타낸  $dQ/dV$  곡선이다.  $dQ/dV$  곡선에서의 각 피크는 2종의 stage의 공존에 의해 나타나는 것으로 알려져 있다.<sup>11-12)</sup> Li ion의 intercalation에 따라 흑연화 MPCF 전극이  $\text{LiC}_6$ 로 환원할 때 190, 90, 60 mV 부근의 전위에서, Li ion의 deintercalation에 따른 산화 과

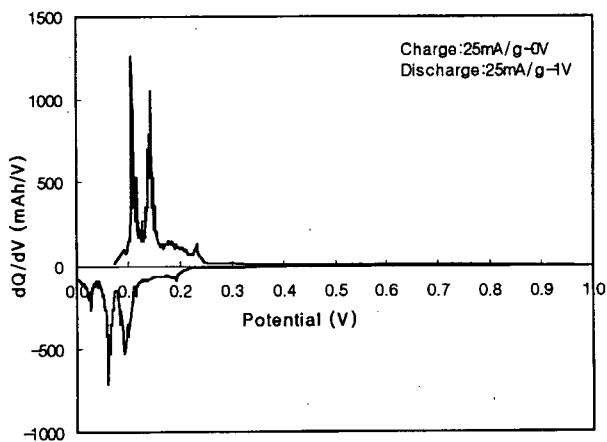


Fig. 3.  $dQ/dV$  plot of MPCF/Li cell.

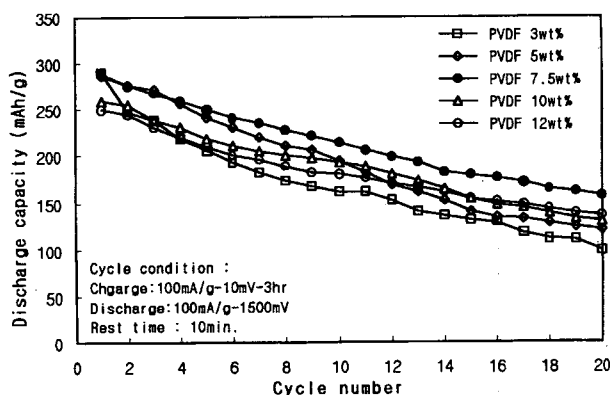


Fig. 4. Discharge capacity vs. cycle number of MPCF/Li cell.

정에서 105, 143, 230 mV 부근에서 3개의 피크를 관측할 수 있었다. 따라서 가역적인 3개의 산화 환원 반응이 존재하는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4는 PVdF 함량에 따른 흑연화 MPCF 부극의 충방전 사이클에 따른 방전용량 곡선이다. MPCF/Li 전지의 충방전 사이클에 따른 수명 성능은 PVdF 함량이 작은 전극과 높은 전극 모두 열화하며, PVdF 함량이 7.5 wt%인 전극의 경우가 가장 우수함을 알 수 있었다. 이것은 PVdF 함량이 낮은 전극의 경우, 활물질과 집전체간의 결합력이 약하며, 충방전 사이클 경과에 따라 활물질층이 집전체로부터 쉽게 이탈하여 방전 용량 감소가 큰 것으로 생각된다. PVdF 함량이 점차 증가함에 따라 활물질과 집전체간의 결합력이 점차 증대되지만, 7.5 wt% 이상에서는 결합력 증대에 크게 기여하지 않는다. 그러나 PVdF 함량이 7.5 wt% 이상의 전극의 경우 오히려 탄소섬유 표면에 많은 PVdF가 덮혀 있어 Li ion의 intercalation 및 deintercalation 반응을 방해하기 때문에 수명 성능이 좋지 못한 것으로 생각된다. 충방전 사이클에 따른 방전 용량 감소는 대극인 리튬 표면에서의 부동태 피막의 형성과 흑연의 결정 구조 변화로 활물질층이 집전체로부터 점차 이탈되기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 전극 반응에 직접 영향이 없는 결합력의 증가는 전지의 에너지 밀도를 저하시키기 때문에, 결합제의 종류와 함량의 선정은 종합적으로 판단하는 것이 필요하다.<sup>15)</sup>

### 3.2. $\text{LiCoO}_2$ /MPCF 전지의 충방전 특성

Fig. 5는 혼합 탄소물질을 부극 활물질로 사용한  $\text{LiCoO}_2$ /MPCF 전지의 초기 충방전 곡선이다. 초기 개방회로전압(OCV)은 0~0.2 V이며, 충전 초기의 급격한 전위 변화는 전해액 분해에 의한 비가역 반응 때문이며, 이는 초기 사이클때의 충방전 효율이 2사이클 이후의 충방전 효율보다 낮은 원인이 된다. 충전 곡선에서 3.82~3.83 V 부근의 전위평탄영역은  $\text{LiCoO}_2$ 로부터 Li ion이 deintercalation하여 흑연내로 intercalation하는 반응을 나타내며, 역으로 방전 곡선에서 3.744 V 부근의 전위평탄영역은 흑연으로부터 Li ion이 deintercalation하여  $\text{LiCoO}_2$ 내로 intercalation하는 반응을 나타낸다. 따라서 전위평탄영역의 길이가 전지 용량을 좌우하게 된다. 각 전지의 초기 충방전 효율은 88% 이상이며, 이후 충방전 사이클에서는 98% 이상을 유지하게 된다.

Fig. 6에  $\text{LiCoO}_2$ /MPCF 전지의 충방전 사이클에 따른 방전용량 추이를 나타내었다. Li ion 2차전지의 수명 성능은 MCMB 6-10을 첨가한 전지를 제외한 다른 전지는 MPCF만을 사용한 전지보다 우수함을 알 수 있었다. 흑연화도가 낮은 MCMB 6-10을 첨가한 전지의 경우, 유기 전해액간의 부반응으로 인하여 MPCF만을 사용한 전지보다 수명 성능이 좋지 못한 것으로 생각된다. 그

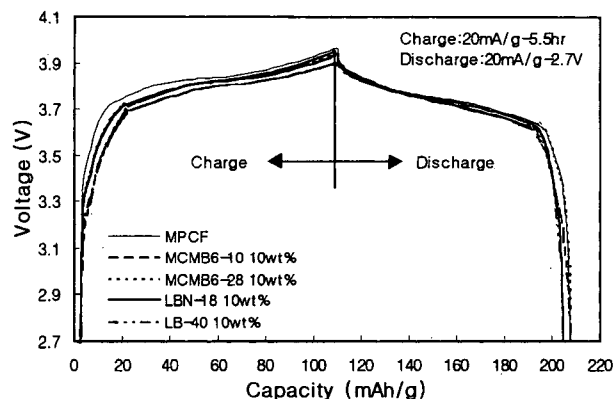


Fig. 5. Initial charge-discharge curve of  $\text{LiCoO}_2$ /MPCF cell.

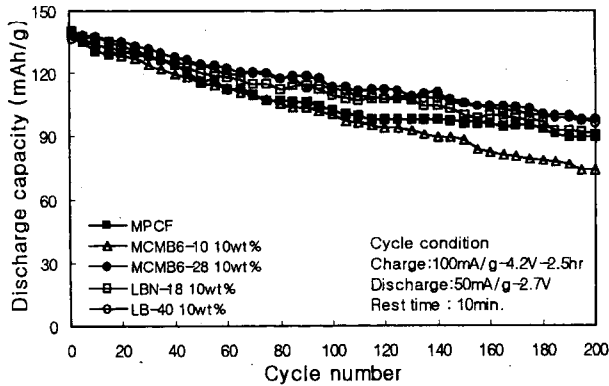


Fig. 6. Discharge capacity vs. cycle number of  $\text{LiCoO}_2/\text{MPCF}$  cell.

그러나 MPCF에 입도가 작은 이중 흑연계 탄소물질을 혼합한 탄소물질을 부극 활물질로 사용한 Li ion 전지의 수명 성능은 크게 향상되었다. 이것은 탄소재료간의 입도 분포 차이에 인하여 입도가 작은 이중 흑연계 탄소재료가 탄소섬유간의 공극을 메워 활물질간의 밀착성을 증대 시켰으며, 또한 활물질과 집전체와의 결합력이 향상되어 Li ion의 intercalation 및 deintercalation 반응이 향상되었기 때문인 것으로 생각된다.<sup>16-17)</sup>

#### 4. 결 론

본 연구에서 흑연화 MPCF 부극을 사용한 Li ion 2차전지의 충방전 성능을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 흑연화 MPCF 부극의 초기 방전용량은 약 300 mAh/g이며, 충방전 효율은 92% 이상이다. 또한 MPCF 부극의 수명 성능은 PVdF 함량이 7.5 wt%인 경우가 가장 우수하였다.

2.  $\text{LiCoO}_2/\text{MPCF}$  전지의 초기 싸이클에서 충전시 3.82~3.83 V에서, 방전시 3.744 V 근처에서 전위평탄영역이 형성되며, 88% 이상의 높은 초기 충방전 효율을 나타낸다.

3. MPCF에 입도가 작은 이중 흑연계 탄소물질을 혼합한 탄소물질을 부극 활물질로 사용하여 Li ion 2차전지의 수명 성능을 향상 시켰다. 이것은 입도가 작은 이중 흑연계 탄소재료가 탄소

섬유간의 공극을 메워 활물질간 및 집전체와의 결합력을 증대시켜, Li ion의 intercalation 및 deintercalation 반응이 향상되었기 때문인 것으로 생각된다.

#### 참고문헌

1. M. Yoshio and A. Kozawa, "Lithium ion 2차전지-재료와 응용," 105-142, 일간공업신문사, 동경 (1996).
2. G. Pistoia, "Lithium Batteries-New Materials, Developments and Perspectives," 5, 1-47, Elsevier, New York (1994).
3. T. Tamaki, "34회 전지토론회," 89-91, 전기화학협회, 일본 (1993).
4. T. Tamaki and M. Tamaki, "36회 전지토론회," 105-106, 전기화학협회, 일본 (1995).
5. N. Imanishi, H. Kashiwagi, T. Ichikawa, Y. Takeda and O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **140**(2), 315 (1993).
6. T. Ohsaki, M. Kanda, Y. Aoki, H. Shiroki and S. Suzuki, *J. Power Sources*, **68**, 102 (1997).
7. T. Iijima, K. Suzuki and Y. Matsuda, *일본전기화학*, **61**(12), 1383 (1993).
8. A. Mabuchi, H. Fujimoto, K. Tokumitsu and T. Kasuh, *J. Electrochem. Soc.*, **142**(9), 3049 (1995).
9. Ping Liu and Haoqing Wu, *J. Power Sources*, **56**, 81 (1995).
10. H. Momose, H. Honbo, S. Takeuchi, K. Nishimura, T. Horiba, Y. Muranaka, Y. Kozono and H. Miyadera, *J. Power Sources*, **68**, 208 (1997).
11. N. Takami, A. Satoh, M. Hara and T. Ohsaki, *J. Electrochem. Soc.*, **142**(8), 2564 (1995).
12. 오승모, "제2회 전지기술심포지움," 135-145, 한국공업화학회, 한양대, 서울 (1997).
13. 윤성호, "제1회 리튬이차전지 강습회," 45-66, 한국과학기술원, 대전 (1997).
14. T. Zhang, J. R. Dahn and J. N. Reimers, *Physical Review B*, **51**(2), 734 (1995).
15. M. Terasaki, H. Yoshida and T. Fukunaga, "GS News," **53**, 2, 23 (1994).
16. K. Kitoh, K. Mori and H. Nemoto, "36회 전지토론회," 119-120, 전기화학협회, 일본 (1995).
17. T. Maeda, H. Kurokawa, M. Fujimoto, T. Nohma and K. Nishio, "36회 전지토론회," 119-120, 전기화학협회, 일본 (1995).