

리튬이온 2차 전지 부극용 탄소재료

양 갑 승 · 김 찬

1. 서 론

‘반도체는 뇌, 박막액정화면(TFT-LCD)은 눈, 2차 전지는 심장’ 이것은 제2의 반도체라고 불리는 2차 전지의 중요성을 나타내는 말이다. 고도정보화 사회의 도래, 그리고 멀티미디어(multimedia)의 급격한 발전에 따른 이동통신용 기기, 휴대형 전자기기 및 복합기능을 겸비한 새로운 정보단말기기 등의 소형 고성능화 및 빠른 보급은 소형화, 경량화, 고용량화, 충전시간 단축 등이 요구되는 새로운 전지의 출현을 요구하고 있다. 또한 세계적으로 환경오염 문제가 심각해지고 있는 시점에서 에너지 절약과 청정 에너지의 관점으로부터 전력용 또는 자동차용의 새로운 전지가 강력히 요망되어지고 있다.

2차 전지로는 납축전지, 니카드(Nickel-Cadmium) 전지, 니켈수소 전지, 리튬 2차 전지(리튬금속 전지), 리튬이온 2차 전지, 폴리머 전지 등 10여개 되지만, 리튬이온 2차 전지가 단연 크게 주목을 받고 있고 리튬이온 전지에 대한 기대가 전세계적으로 상당히 높아지고 있다. 그 이유는 가벼운 것과 용량이 크다는 것 때문인데, 같은 크기의 전지에서 니카드 전지의 용량이 1이라면 니켈수소 전지는 2, 리튬이온 전지는 3이나 된다.¹ 또한 경량인 데서 오는 잇점으로 이동통신용 기기 및 휴대형 전자기기의 용도로 매우 적절하게 쓰일 수 있다. 리튬이온 2차 전지의 특징을 살펴보면 다음과 같다.²

① 작동전압이 3.6~3.7 V로 높다; 이 수치는 니카드 전지나 니켈수소 전지 3개를 직렬 연결하였을 때 얻는 값과 동일하다.

② 고에너지 밀도; 이 때문에 소형 경량화가 가능하고 동일용량에서 니카드 전지와 비교해 무게는 1/2, 부피는

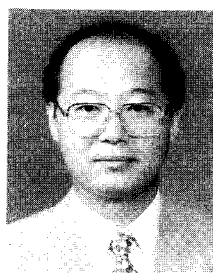
40~50% 작아질 수 있으며 니켈수소 전지와 비교해 무게 1/2, 부피는 20~30%로 작아질 수 있는 것이다.

③ 비메모리 효과(non-memory effect); 니카드 전지와 같이 적은 방전, 그 후의 충전을 반복할 경우 용량이 줄어드는 메모리 효과가 없다.

④ 1~2시간으로 급속 충전이 가능하고 500회의 충방전이 가능하다.

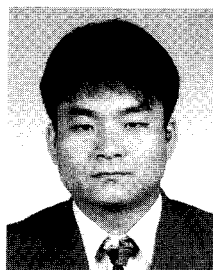
⑤ 거의 100%에 달하는 높은 충전효율을 갖는다.

⑥ 넓은 사용온도 범위; -30 °C ~ +70 °C에서 충방전이 가능하다.



양갑승

1971~ 한양대학교 섬유공학과(학사)
1978
1978~ 한양대학교 섬유공학과(석사)
1980
1982~ North Carolina State
1988 University(공학박사)
1989~ 전남대학교 섬유공학과 부교수
현재



김 찬

1985~ 전남대학교 섬유공학과(학사)
1993
1994~ 전남대학교 섬유공학과(석사)
1996
1997~ 일본 신슈대학교 공학부
현재

Carbon Materials for an Anode of Lithium Ion Batteries

전남대학교 섬유공학과(Kap Seung Yang, Department of Textile Engineering, Chonnam National University, 300, Yongbongdong, Pukgu, Kwangju, 500-757, Korea)

일본 신슈대학교 공학부(Chan Kim, Faculty of Eng., Department of Electrical & Electronic Eng., Shinshu University, 500, Wakasato, Nagano-city, 380, Japan)

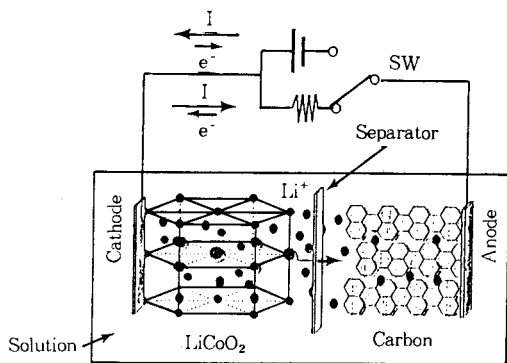


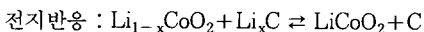
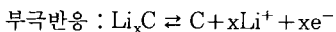
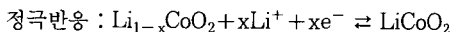
그림 1. 리튬 이온 전지의 기본원리와 구조.

이와 같은 전지기능을 기준으로 살펴본 것 이외에도 수은, 카드뮴, 납 등의 공해물질로부터 탈피하였다는 큰 특징이 있다.

1.1 리튬이온 2차 전지의 메카니즘

리튬이온 2차 전지는 정극(正極, cathode), 부극(負極, anode), 분리막(separator), 유기전해액으로 구성되어 있다. 정극에는 주로 Cobalt酸 리튬을, 부극은 탄소재료를 이용하고 있다. 두 가지 모두 층상구조의 물질이고 충방전 반응은 정극과 부극간의 리튬이온의 이동에 의하여 행해진다. 그 모델을 그림 1에 나타내었다.

반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



분리막으로는 폴리에틸렌(polyethylene) 또는 폴리프로필렌(polypropylene)의 微細多空質막이 주로 사용되고 있다. 유기전해액이란 유기용매에 이온原因 용질을 용해시킨 것이지만, 리튬전지용 유기전해액은 그림 1에 나타낸 것처럼 리튬이온을 한 쪽 전극에서 다른 쪽 전극으로 이동시키는 매체라는 점, 그리고 사용환경이 폭 넓은 점, 이온의 이동을 원활하고 폭넓게 할 수 있어야 한다는 점에서 다른 전지의 전해액과는 그 의미가 약간은 다르다. 리튬전지용 유기용매로는 propylene carbonate, ethylene carbonate 등이 이용되고 있으며 용질로는 인산리튬 등이 사용되고 있다.

탄소재료에는 다양한 형태, 구조 그리고 조직 등이 존재하게 되고, 그와 같은 부극활물질로서는 특성이 크게 다른 것으로 보고되고, 활발한 연구에 의한 탄소재료의 구조와 리튬의 삽입, 탈리 반응과의 관계가 명확하게 되고 있다. 또한 탄소재료의 또 다른 성능 향상을 목표로

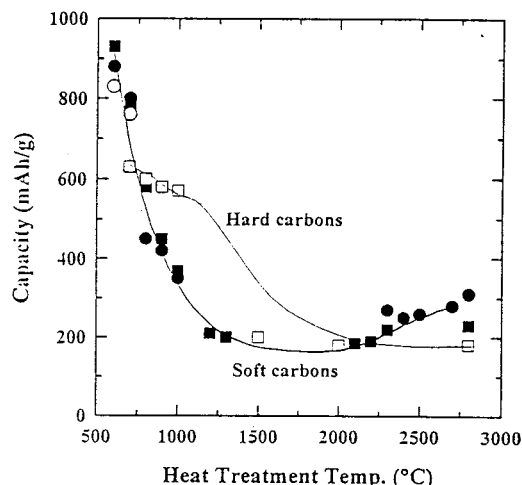


그림 2. 탄소재료의 열처리 온도와 부극용량과의 관계.

해서는, 지금까지와는 다른 구조를 갖는 탄소재료의 개발이나 전자상태, 구조를 개질하기 위해 보론, 질소, 실리콘, 인 등의 이종원소가 도핑된 탄소재료에 관한 연구도 행해지고 있다.

여기에서는 탄소재료의 구조를 리튬 삽입량과, 리튬 삽입 거동으로 大別해서 각각의 탄소재료에 관한 지금까지의 연구성과를 정리하고자 한다. 다음의 내용은 주로 일본 탄소재료학회에서 펴낸 “리튬이온 2차 전지 부극(負極)용 탄소재료”의 내용 중에서 발췌한 것이다.³

2. 탄소재료의 구조와 리튬 흡장량과의 관계

넓은 범위의 형태, 구조 그리고 조직을 갖는 탄소재료를 어떠한 파라메타로서 평가하는 것은 기대하는 기능이나 용도에 의해서 다르지만, 리튬의 삽입, 탈리의 거동의 결정은 쉽지 않다.

그림 2는 Dahn 등에⁴ 의해서 보고된, 탄소재료의 열처리 온도에 따른 부극용량을 나타낸 것이다.

Dahn은 탄소재료를 soft carbon(易黑鉛化性 炭素)과 hard carbon(難黑鉛化性 炭素)으로 나누어서 논의하고 있다.

Soft carbon의 경우, 열처리 온도가 높은 것에서는 흑연구조가 발달하고 있는 것을 기대할 수 있고, 그것은 300 mAh/g에 가까운 용량을 갖는다. 열처리 온도가 저하하면 용량은 감소하고, 1500 °C 부근에서 극소를 나타낸다. 그러나 더욱 저온으로 되면 용량은 다시 증가하고, 1000 mAh/g 부근의 값까지 증가한다. 이와 같은 극소를 나타내는 용량의 변화는 횡축을 탄소재료의 면간격(d_{002}) 또는 결정자의 크기(L_c) 등의 구조 파라메타로 하여 리튬의 삽입, 탈리의 양(負極容量)은 그 탄소재료의 구조

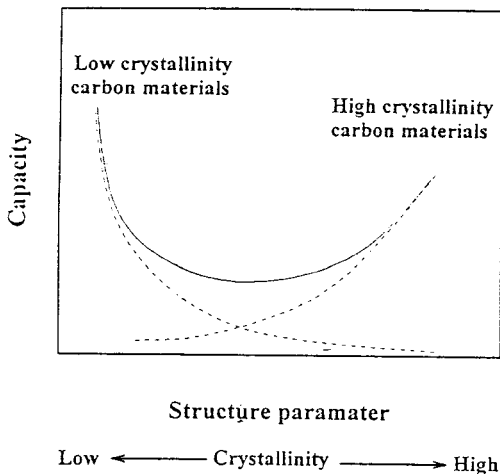


그림 3. 탄소재료의 결정성을 나타내는 파라메타와 부극용량과의 관계(개념도).

파라메타에 의해서 결정되고 있는 것을 시사하고 있다.

그림 2에 있어서, hard carbon에서는 고온 처리 후에도 용량은 증가하지 않고, soft carbon에 있어서의 극소에 가까운 값을 보이고 있다. 소위 hard carbon이라고 부를 수 있는 탄소재료에 있어서는 3000 °C 가까운 고온 처리에 의해서도 흑연구조의 발달이 억제되는 것은 잘 알려져 있다. Dahn 등이 사용한 hard carbon을 2800 °C 에서 처리했을 때 soft carbon의 1600 °C 처리에 상당하는 구조를 갖고 있는 것은 충분히 있을 수 있는 현상으로 추측되고, 역시 용량이 구조에 의존하고 있는 것이 확인된다.

현재, 탄소재료는 다양하여서, 그것들의 고온처리에 따른 구조변화를 보면, soft와 hard(또는 易黑鉛化性과 難黑鉛化性)로 대별하는 것은 어렵고, 그 중간에 위치하는 탄소재료도 많다. 그림 3에 실선으로 나타낸 바와 같이 전체 탄소재료의 결정성과 용량을 하나의 관계로 표시할 수 있을 것으로 생각된다.

3. 高結晶性 탄소재료

3.1 흑 연

탄소재료 중에서 그 구조 및 물성이 잘 밝혀져 있는 흑연은 리튬의 intercalation, deintercalation 반응에 의한 전위변화가 적고, 가역성이 우수하여 부극재료써 가장 유력한 후보의 하나이다.

전기화학적으로 흑연에 리튬 intercalation에 관하여 많은 연구 보고가 있다.⁵⁻⁷ 그림 4 및 그림 5는 리튬의 삽입에 따른 전극 전위의 변화 및 X선 회절의 변화이다. 리튬 intercalation은 주로 0.25 V(Li/Li⁺) 이하의 전위

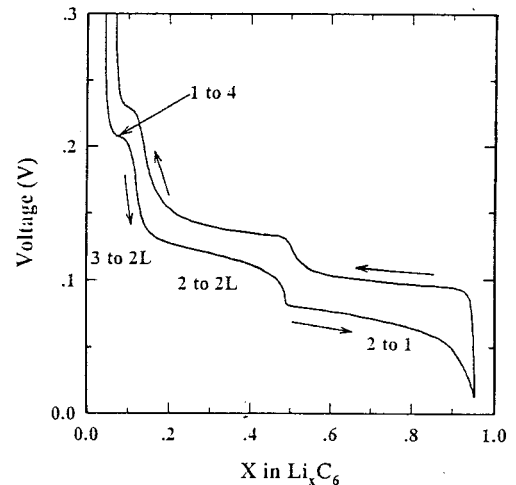


그림 4. 흑연/리튬금속 전지의 충방전 곡선(방전곡선의 평탄부에 대응하는 중간 화합물의 stage 구조변화를 나타내고 있다).⁵

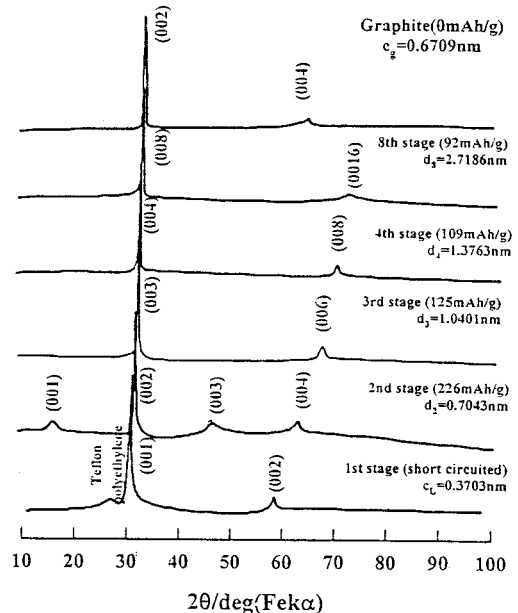


그림 5. 리튬 intercalation에 따른 X선 분광도형 변화(1 M LiClO₄EC/DME (1:1) 전해액 중, 회절선에 대응하는 Miller지수는 각 stage 구조의 반복주기 d_n 으로 결정).⁷

에서 일어난다. Dahn 등은⁵ 각 전위범위에 있어서 리튬 삽입에 따른 XRD 패턴의 변화를 상세하게 조사하였고, 그것에 의해서 리튬 삽입에 따른 구조와 전위변화의 관계를 보고하였다. 0.25 V 이상의 전위에 있어서는 리튬의 삽입과 함께 002 회절선이 연속적으로 저각측으로 이동하고 있는 것이 관측되고, 흑연층간이 연속적으로 넓어지고 있는 것을 확인할 수 있다. 흑연에 리튬의 상온, 상압 하에서 전기화학적 intercalation량은 최대 372 mAh/g

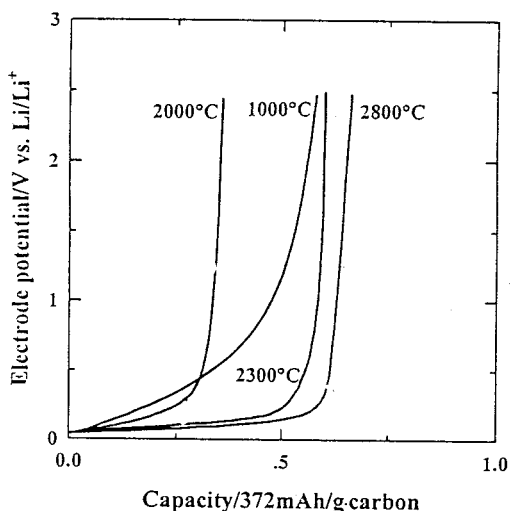


그림 6. 각각의 온도에서 열처리한 MCMB에 대한 충전곡선.⁹

(LiC_6 에 상당)로 계산되고, 흑연과 같이 intercalation에 의하여 리튬의 흡착하는 한 이 값을 초과하는 것은 없는 것으로 알려져 있다.

3.2 탄소재료의 결정성의 영향

그림 6은 mesocarbon microbead (MCMB)의 처리온도에 의한 리튬 탈리반응의 전위변화를 나타내고 있다. 탄소재의 처리온도가 감소하고 결정성이 저하하는 것에 따라서 충전전 곡선에 있어서 흑연에서 관측된 것과 같은 stage변화에 대응한 반응 전위변화의 단계가 확실하게 나타나지 않고, 완만한 전위변화를 나타내는 것으로 된다.^{5,8,9} 저온처리 시료에 있어서는 층간의 넓이를 나타내는 002 회절선이 저각측으로 서서히 이동하는 것이 관측되고, stage변화를 나타내는 2상 공존영역이 관측되지 않는다. 이와 같은 결과를 설명하기 위해서, 탄소재의 흑연화 정도와 리튬 intercalation량과의 관계에 관해서 많은 연구가 행해졌다. 결정성 또는 흑연화 정도는 처리온도, 면간격(d_{002}), 결정자 크기(L_a 및 L_c), 그리고 분말 XRD 패턴으로 구한 난층구조(亂層構造)의 존재비율 P , 흑연적층 존재비율 P_1 (흑연화도 $P_1 = 1 - P$ 의 관계가 있다) 등의 각각의 파라메타를 사용하여 정리된다.

Dahn 등은¹⁰ P 값과 리튬의 삽입, 탈리량과의 사이에는 그림 7(a)와 같고, Inagaki는¹¹ Dahn의 data를 P_1 에 환산하는 것에 따라서 몇 개의 발표되어 있는 d_{002} 값을 실험적으로 얻은 d_{002} 와 P_1 과의¹² 관계를 사용해서 환산하고, P_1 과 리튬의 삽입, 탈리량과의 사이에 그림 7(b)와 같은 관계가 있는 것을 보였다. 흑연화가 비교적 진행된 탄소재료는 $0 < P < 0.5$ ($0.5 < P_1 < 1.0$)의 범위이고, 리튬량 x (in Li_xC_6)는 P 또는 P_1 과 직선적 관계가 보여졌다.⁷ Li-NMR 등의 분석 결과로부터 난층구조를 함유한 탄소재($0.1 < P_1 < 0.4$)에 있어서 Li의 존재상태

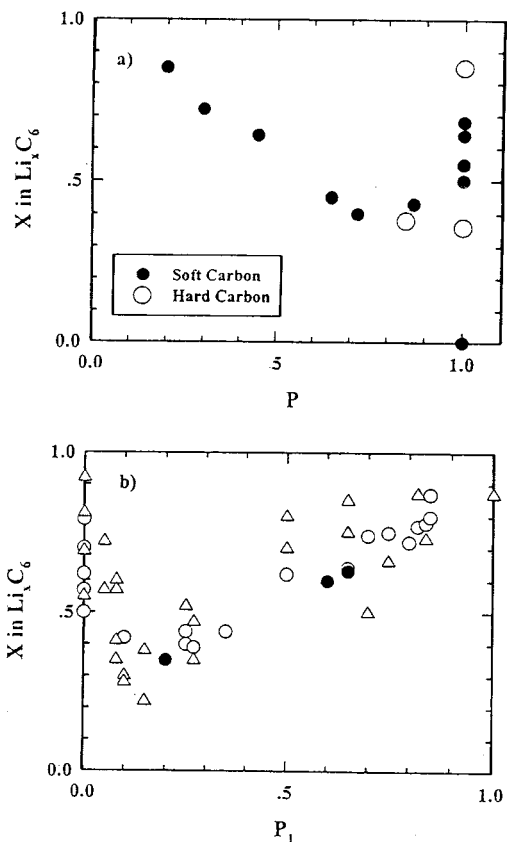


그림 7. 탄소재료 중의 흑연구조의 발달정도와 부극용량과의 관계. (a) 난층구조의 비율 P 에 대한 관계,¹⁰ (b) 흑연구조의 비율 P_1 에 대한 관계.¹

에는 2종류로 되고(그림 8), 흑연층간($0 \sim 0.25$ V)으로 intercalation된 리튬(41 ppm)과 난층구조(亂層構造)를 갖고 있는 층간($0.25 \sim 1.3$ V)의 것(27 ppm)으로 추측했다. 이것은 금속리튬이나 리튬카바이드 Li_2C_2 의 262 ppm이나 246 ppm과는 크게 다르고, 리튬은 탄소층면과 전하이동이 있는 것으로 추측된다. 또한, $P_1 < 0.1$ 의 경우는 다른 특별한 존재상태가 관측되고 있다.

Laser Raman 분광법에 의해서 구해진 파라메타와 용량과의 관계도 보고되고 있다.¹³ 그림 9는 육각망면(六角網面)내의 진동에 유래하는 1580 cm^{-1} 의 Raman peak의 반각폭(半角幅) Δ 와 리튬 intercalation량과의 관계를 나타낸 것으로서 반각폭이 작은 것이 용량이 크게 되고 있는 경향이 보여지고 있다. Raman peak의 폭이 좁은 것은 결정성이 높은 것으로 되고, 리튬 intercalation에 대한 결정성의 영향을 나타내고 있다.

3.3 탄소재료의 모폴러지의 영향

탄소재료에는 섬유, 球, sheet상 등의 다양한 형태의 것이 있고, 또한 구조, 조직에 있어서도 다양하다.¹⁴ 탄소재에 리튬 intercalation은 층간을 넓히는 것으로 진행하

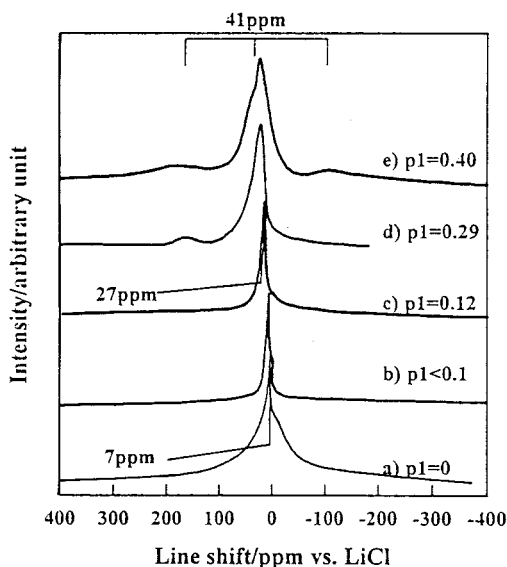


그림 8. 리튬이 삽입된 MCMB의 ^7Li -NMR 스펙트럼(MCMB는 각각의 온도에서 열처리하였으며, P_1 값을 가지고 있다).⁸

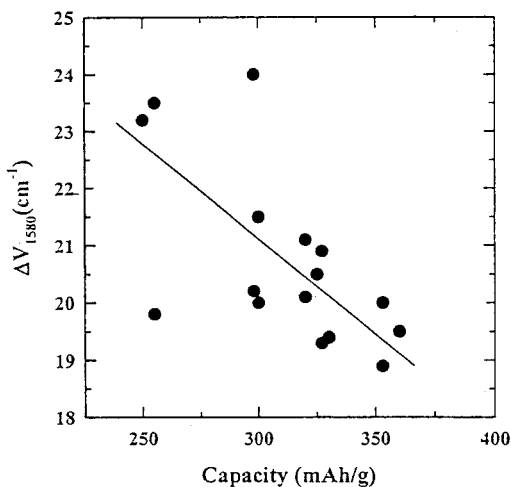


그림 9. 각종 탄소재료의 Raman peak 반각폭 ΔV_{1580} 과 부극용량과의 관계.¹³

고, 체적변화를 수반해서 일어나고, 게다가 리튬은 흑연 층면에는 존재하지 않는 edge면에서도 삽입, 탈리하는 것으로 알려져 있다. 그런데 탄소재료의 결정성과 관계없는 형태 및 조직도 또한 전극반응에 큰 영향을 미치는 것으로 추측된다.

Imanishi 등은¹⁵ 다양한 형태의 mesophase pitch계 탄소섬유에 있어서 1M LiClO_4 PC/THF 전해액을 이용한 경우 리튬 intercalation 반응의 흡장량, cycle 특성, 그리고 섬유형상의 intercalation 반응에 의한 파괴 등의 탄소섬유 조직에 큰 영향을 미치는 것을 보고하고 있다.

섬유단면에 있어서 방사상에 흑연층이 발달된 섬유에 있어서는 큰 비가역 용량을 나타내고, 가역 용량은 매우 적다. 이것은 전해액에서 분해반응이 일어나기 때문으로 생각되고 있다. 또한 탈리 후에 탄소섬유의 형상을 조사한 결과 방사상으로 발달된 흑연층이 벗겨져 떨어지는 것이 확인되었다. 다른 3개의 시료에 대해서는 이와 같은 섬유의 큰 파괴는 보이지 않지만, 섬유단면에 불규칙적으로 흑연층이 발달되어 있는 섬유가 가장 cycle 특성이 좋고, 다음에 흑연층이 섬유축에 대해서 동심원상으로 발달된 섬유였으며, 단면조직이 zigzag-radial로된 섬유 순으로 용량이 낮아지는 것으로 나타났다.

이상과 같은 모폴로지는 탄소재료 중의 리튬의 확산에 관계하는 속도론적인 문제나, 전극의 기계적인 구조상의 문제, 전해액의 분해반응에 관계된 문제 등으로 인해 일어나는 여러 결과가 종종 그 모폴로지에 근거하여 설명되는 이상적인 예측으로부터 벗어나기 때문에 기초연구가 혼선을 겪기는 하지만, 실제로 전극을 제조할 때에는 전극재로 사용된 탄소재료의 기계특성, 반응 표면적 등이 매우 중요한 요소가 되는 것도 확인되었다.

3.4 탄소재료 표면에 있어서 전해액의 분해반응

리튬금속을 전해액에 침지한 경우 리튬표면에 전해액이 분해되어 리튬이온을 함유한 부도체막이 생성되고, 리튬금속이 그이상 전해액과 반응하지 않게 된다. 그렇기 때문에 매우 활성이 큰 리튬금속은 안정성에 문제가 있어 탄소를 리튬 2차 전지의 부극재로 사용하게 되었다.¹⁶⁻¹⁸ 탄소재료를 부극에 이용한 경우, 리튬금속에 있을 수 있는 전해액의 분해가 탄소재료의 환원(리튬의 삽입반응)에 따른 탄소표면에 관찰되고, 같은 부도체막이 생성되는 것으로 추측된다. 이와 같은 부도체막의 생성은 적외선 분광,¹⁹ 투과전자 현미경 관찰²⁰ 등에 의해서 확인되고 있다. 그러나 사용하는 탄소재료와 전해액의 조합에 의해서 이같은 부도체막은 생성되는 것은 아니고, 전해액의 분해에 의해서 가스발생이 우선적으로 일어나고, 그 분해가 계속되는 것으로 알려져 있다. 그 예로, 고결정성 탄소재료에 있어서 PC계의 전해액의 분해반응이 있다.²¹ PC를 전해액으로 사용한 경우 그 분해에 의한 탄산가스나 프로필렌가스 등의 발생이 일어나고, 리튬의 intercalation 반응은 연속적으로 진행하지 않는 것으로 알려져 있다. 고결정성 탄소재료에 있어서는 PC에 EC를 첨가한 계 또는 EC에 diethylenecarbonate (DEC) 등의 용고점이 낮은 용매를 첨가한 계의 전해액을 이용한 경우에 리튬 intercalation 반응이 진행되는 것이 확인되고 있다. Shu 등은^{22,23} PC에 EC를 첨가한 계에 의해서 흑연표면상에서 일어나는 분해반응은 그림 10과 같은 유기리튬 화합물과 같은 리튬이온 도전성이 있는 부도체막의 생성이나 탄산리튬의 생성, PC의 분해에 의한 프로필렌가스의 발생 반응이 일어나는 것으로 제안하고 있다.

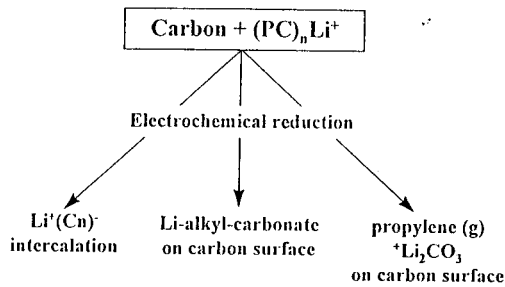


그림 10. 탄소재료 표면에서의 전해액 PC와 리튬이온의 반응 생성물.²²

4. 低結晶性 탄소재료

4.1 충방전 거동

저결정성 탄소재료(그림 2에 있어서 1200 °C 이하의 처리온도에 상당, 또한 그림 7에 있어서 $P=1$ 또는 $P_1=0$ 부근에 상당)에는 흑연결정으로의 intercalation에 의해 결정되는 이론용량(372 mAh/g)을 초월하는 것이 보고되어지고 있다. 그 충방전에 따른 전위변화의一例를 그림 11에²⁴ 나타냈다. 리튬삽입 반응은 흑연보다도 높은 전위 1 V 전후에서 일어나기 시작하고, 넓은 전위범위에서 진행하고, 그 전위변화는, 리튬금속의 석출전위 0 V 까지 반응이 진행된다. 리튬의 탈리반응에 있어서도 전위 변화는 넓은 전위범위에서 반응이 진행된다.

저결정성 탄소재료의 충방전 거동의 특징은 다음과 같이 결론지을 수 있다. 즉, 리튬 흡장량이 372 mAh/g을 초월하고, 리튬삽입, 탈리 반응이 넓은 전위범위에서 진행되는데, 최초의 리튬 삽입량과 탈리량의 차(불가역 용량)가 고결정성 탄소재료에 비해서 큰 값을 나타내는 것이 특징이다. 그러나 실제에는 충방 전거동의 특징은 저결정성 탄소재료의 조제조건이나 원재료에 크게 의존하게 되고, 저결정성 탄소재료를 일괄해서 논의하는 것은 타당하지 않다.

4.2 리튬 흡장 메카니즘

Mabuchi 등은²⁵ 그림 11 및 13의 MCMB의 결과로부터 저결정성 탄소재료에 있어서 리튬의 흡장반응 모델을 그림 14(a)와 같이 제안했다. 즉, 리튬 흡장반응에는 흑연층간의 리튬의 intercalation과 세공에의 리튬충진의 2개의 방식이 존재하는 것으로 추측했다.

石川 등도²⁶ 유사한 기구를 제안하고 있다. 그는 가교 처리된 석유펄치로부터 만든 탄소재료에 삽입된 리튬 NMR 측정 등으로부터 리튬은 우선 탄소망 평면간 부분에 흡장되고, 이어 미세한 세공에 리튬 클러스터와 같은 상태로써 높은 밀도로 격납되는 것으로 추측하고 있다. 그의 충방전 곡선은 고결정성 재료에서 보이는 0.25 V 이하의 전위에서도 평탄부의 존재도 나타나게 되고, 이

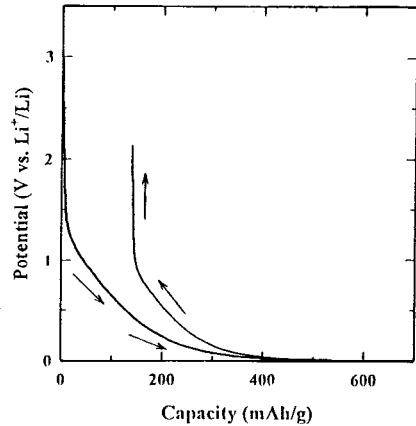


그림 11. 저결정성 탄소재료에 있어서 충방전 곡선의 예.²⁴

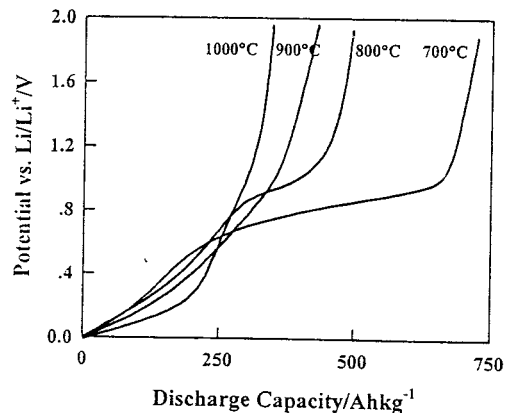
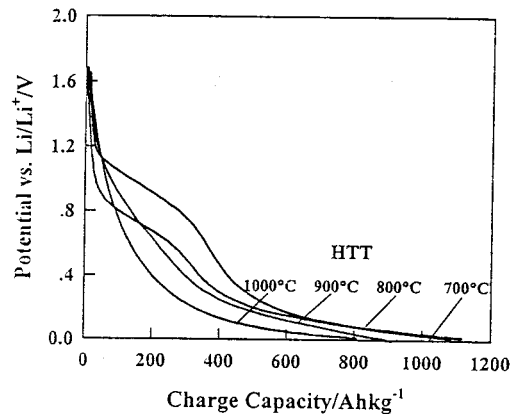


그림 12. 저온에서 가열처리된 MCMB에 대한 충방전 곡선.²⁵

부분이 층간에 흡장에 상당하고, 다른 저결정성 재료도 같은 모양의 높은 전위에서의 삽입은 클러스터로 해서 미세공으로 격납되는 것으로 생각하고 있다.

한편, Noguchi 등은²⁷ poly(*p*-phenylene) 973 K 탄

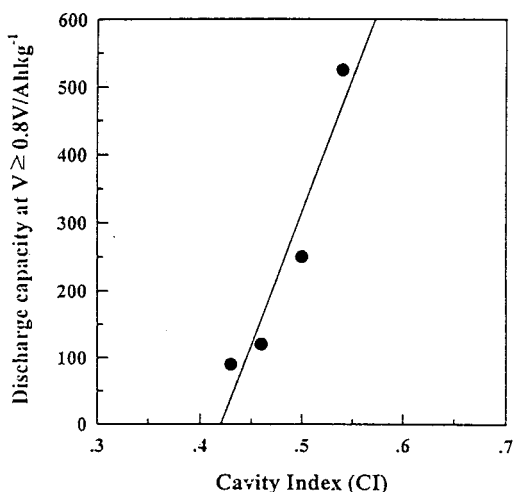


그림 13. MCMB의 공극률 (cavity index (CI))과 0.8 V 이상의 전위에 있어서 부극용량과의 관계.²⁵

화물이 큰 용량을 갖는 것을 그림 14(b)와 같은 탄소 육원환의 바로 위에 리튬이온이 삽입된 모델을 제안했다. 이구조의 조성은 LiC_2 에 상당하고, 그 리튬삽입에 의한 1117 mAh/g에 상당하는 것으로 된다. 층간에 리튬은 층면과 전하이동을 하고 있는 이온성의 것과 서로 공유결합에 가까운 상호작용을 갖고 있는 것의 2종류가 있고,⁷ Li-NMR의 측정으로부터 추측하고 있다.

이것에 대해 Dahn⁴ 저결정성 탄소재료 중에는 육각망 평면이 평행하게 적층되어 있을 확률은 매우 낮고, 그림 14(c)와 같이 망면의 양측에 리튬이온이 부착해서 얻는 것에 큰 용량이 기인하고 있다. 망면상 리튬이온간의 거리는 층간에서의 intercalation의 경우와 같은 0.435 nm로 되고 L_a 에 의한 최대의 리튬이온량은 LiC_3 에 상당하게 된다.

이와 같은 저결정성 탄소재료 중에 리튬의 삽입기구에 대해서는 아직 정설은 없다. 위에 서술한 것과 같은 종래에 제안되고 있는 모델은 크게 기공 또는 세공으로 도핑되는 것과, 망면간에 intercalation되는 것으로 나누는 것이 가능하다. 전자의 도핑기구가 주체로 된다면, 탄소 매트릭스 등과 같은 전하이동을 가능하게 하는 것을 명확하게 할 필요가 있다. 또한 후자의 intercalation을 주체로 해서도, 고결정성 재료로의 intercalation과 거의 같은 배열을 망면간에서 얻는 것은 곤란하다.

Endo는²⁸ 저결정성 탄소재료에서도, 리튬의 삽입에 의해 망면간격이 명확하게 증가하고 있는 것을 투과전자현미경 격자상 관찰로부터 실증하고 있다.

어느 것에서도 저결정성 탄소재료 중에 대량의 리튬삽입을 하나의 기구로 구하는 것은 무리하게 된다. 급후 더욱 많은 분석수단을 사용한 연구가 기대된다. 특히 host로 되는 탄소재료의 구조, 조직 그리고 전자구조의 정확

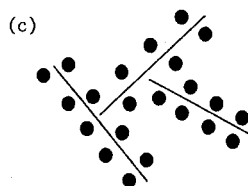
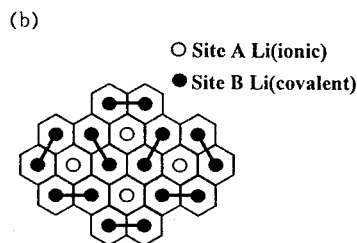
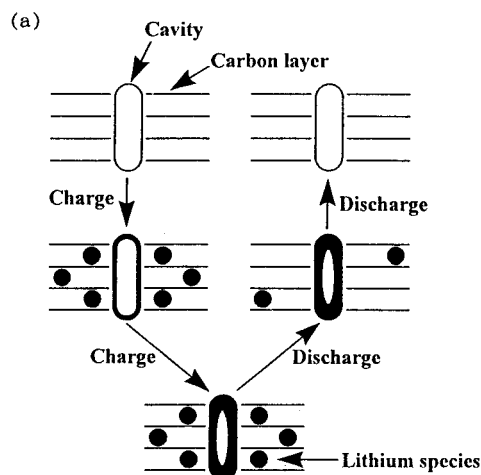


그림 14. 저결정성 탄소재료 중에 리튬 흡장 모델. a) Mabuchi에 의한 층방전 과정으로 리튬이온의 위치, b) Noguchi에 의한 육각망 평면에 대한 리튬이온의 상대위치,²⁷ c) Dahn에 의한 육각망 평면에 대한 리튬이온의 위치.

한 파악, 삽입된 리튬상태의 정확한 이해를 목표로 한 연구가 기대된다.

5. 異種元素를 도핑한 탄소재료

5.1 보론도핑의 영향

보론(B)은 육각망 평면 중의 탄소원자를 치환(固溶)할 수 있는 유일한 원소로 되는 것이 알려져 있다. 그런데, 탄소보다 하나의 전자가 적은 보론을 도핑하는 것에 의해 탄소재의 전자물성이 변하고, band구조 중에 hole이 형성되는 것이 알려져 있다. 리튬 흡장반응은 리튬으

로부터 탄소상의 전자의 이동을 수반해서 진행되는 것으로 생각되고, 탄소상에서의 hole의 형성이 리튬 흡장량 또는 반응전위의 변화를 생성하는 것은 당연할 것으로 추측된다.

Dahn 등은²⁹ 리튬 intercalation에 의해서 band 구조가 변화하지 않는다고 반증한 Rigid Band Model에 기반해서, 흑연에의 보론도핑에 의한 Fermi level 변화로부터 리튬 intercalation 반응 초기단계에 있어서 전위변화 곡선의 이론적 계산을 했다. 그 결과 약 1.2 V 부근에 가역용량이 나타나는 것을 예측했다. 그래서 B₂O₃와 흑연의 고상반응에 의해서 합성된 보론을 도핑된 시료(0.62 wt%)에 있어서 1.2 V 부근에 보론 도핑량에 비례한 리튬 흡장반응이 나타나는 것을 확인했다.

B₂O₃나 B₄C과 탄소재료와의 고상반응에서는 보론 고용에는 한계가 있는 것으로 보인다. 여기서, 보다 많은 보론을 도핑한 탄소재를 CVD법 등에 의해서 합성한 것이 보고되었다.^{30,31} 고상반응에 의해서 보론을 도핑한 시료에서 리튬삽입 초기단계에 있어서 2.0 V~1.2 V에 새로운 용량을 보였다. 또한 충방전 전체의 전위도 같은 처리온도의 탄소재에 비해 높게 나타나고, 전체 리튬의 삽입, 탈리량도 intercalation에 기초한 이론용량을 초월하고 있다. 보론 도핑량의 증가와 함께 1.2 V 이상의 용량이 증가하고, 전체 리튬의 삽입, 탈리량은 증가했다.

5.2 그외 원소의 도핑의 영향

한편, Dahn 등은³² 역으로 doner로 작용하는 질소를 탄소재에 CVD법에 의해 도핑하고, 리튬 intercalation 반응 거동을 조사했다. 도핑량의 증가에 비례해서 용량의 감소가 확인되는 반응전위의 저하가 보고되고, 앞서의 보론도핑 효과의 고찰과는 다르게 나타났다.

보론과 질소의 양쪽을 같은 원자비로 탄소재에 도핑된 시료에 대한 연구도 행해졌다.³³ BC₂N은 그것의 하나로 되고, 반응전위는 순수한 탄소재보다 높은 0.8 V 부근의 전위에 평탄부가 있다. 그러나 전체의 용량으로해서는 흑연의 이론용량을 초월하는 것은 얻어지지 않았다.

실리콘의 도핑은 실리콘 함유 유기화합물의 열분해나 CVD법에 의해서 행하고, 도핑량의 증가에 따른 리튬흡장량의 증가가 보고되고 있다.³⁴ 리튬의 삽입에 따라서 1.4 V 부근에 전위가 감소하고 있다. 실리콘량의 증가에 따라, 특히 약 0.4 V에 있어서 반응량이 증가하는 것이 확인되고 있다. 그래서, 실리콘 도핑량에 비례해서 용량이 증가하는 것이 확인되었다.

인도핑은 H₃PO₄나 P₂O₅와 탄소의 고상반응에 의해서 일어난다.^{35,36} 도핑량과 용량의 관계는 **그림 15**와 같이 4 wt% 부근에 있어서 용량이 최대로 되고, 그 값은 흑연의 이론용량을 초월하는 약 500 mAh/g으로 된다. 이 용량의 증가는 0 V 및 0.8 V에서 보여졌다. ¹³P-NMR이나 XPS 측정으로부터, 인은 탄소입자 내부에서는 주

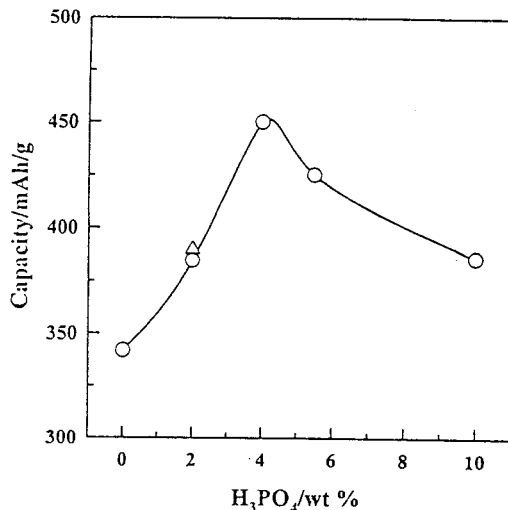


그림 15. 탄소재료 중에 인 도핑량과 부극용량과의 관계.³⁵

로 인산디페닐형의 결합을 형성해서 존재하게 되고, 표면에서는 환원된 화합물을 형성하는 것으로 추측된다.

6. 탄소재료의 Band 구조와 리튬 Intercalation

탄소재료내의 리튬의 intercalation은 리튬의 흡장과 동시에 탄소재의 환원을 수반해서 진행하고 있다. 이와 같이 탄소재의 Fermi level 부근의 band 구조를 조사하는 것은 매우 중요한 것으로 생각된다. 지금까지는 탄소재료의 리튬의 삽입, 탈리반응 거동을 이해하기 위한 수단으로써, 결정성 등의 구조에서부터 연구가 행해졌다. 그러나 삽입, 탈리반응 거동에 직접 영향을 주는 탄소재의 band 구조에 연구가 최근 시도되며, 주목받고 있다.

7. 결 론

이상과 같은 탄소재에 있어서 리튬 흡장반응에 관한 다양한 분야에서 활발한 연구가 행해지고, 흑연에의 리튬 intercalation 반응과 같은 모양으로 무정형 탄소나 이종 원소를 도핑한 리튬 흡장 메카니즘이 해명되는 것은 먼 장래의 것이 아닌 것으로 생각한다. 이러한 관점에서 host 탄소재료의 결정구조만으로 보지 않고, 그 에너지 band 구조에도 주목하는 것이 필요하게 되고, 또한 흡장된 리튬의 상태분석도 좀 더 상세하게 검토할 필요가 있다. 또 이러한 메카니즘의 해명과 함께 신탄소재의 개발이 진행되고, 다종다양한 탄소재로부터 리튬이온 2차 전지에 최적인 부극재료가 등장할 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. A. M. Christ and C. A. Vincent, *J. Appl. Electrochem.*, **26**, 255 (1996).
2. I. Unchida and H. Sato, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L139 (1995).
3. 稻垣道夫, “リチウムイオン二次電池負極としてのカーボン材料”, 炭素材料學會, p. 3-21, 1996.
4. J. R. Dahn, *22nd Biennial Conference on Carbon*, San Diego (1995).
5. J. R. Dahn, R. Fong, and M. J. Spoon, *Phys. Rev.*, **B42**, 6424 (1990).
6. J. R. Dahn, *Phys. Rev.*, **B44**, 9170 (1991).
7. T. Ohzuku, Y. Jwakoshi, and K. Sawai, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2490 (1993).
8. 辰巳國昭, 今村武司, 赤井智子, 岩下哲雄, Karim Zaghib, 鹽山洋, 澤田吉裕, 第6回カーボンアロイ研究會, 第1回電池用炭素材料研究會要旨集, p. 43, 1995.
9. K. Tatsumi, N. Jwashita, H. Sakaebe, H. Shioyama, S. Higuchi, A. Mabuchi, and A. Fujimoto, *J. Electrochem. Soc.*, (to be submitted).
10. J. R. Dahn, A. K. Sleigy, H. Shi, J. N. Reimers, Q. Zhong, and B. M. Way, *Electrochim. Acta.*, **38**, 1179 (1993).
11. 稻垣道夫, 第35回電池討論會講演要旨集, p. 27, 1994.
12. N. Imanishi and M. Inakaki, *Carbon*, **31**, 1107 (1995).
13. 片桐元, 岩永光, 石田英之, 永田博業, 新田芳明, 第35回電池討論會講演要旨, p. 41, 1994.
14. 稻垣道夫, 菱山幸肩, “ニューカーボン材料-構造の構築と機能の發現”, p. 1, 技報堂出版, 1994.
15. N. Imanishi, T. Ichikawa, Y. Takeda, O. Yamamoto, and M. Inagaki, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 315 (1993).
16. D. Aurbach, M. L. Daroux, P. W. Faguy, and E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1611 (1995).
17. K. Kanamura, H. Tamura, S. Shiraishi, and Takebara, *Denki Kagaku*, **61**, 1377 (1993).
18. K. Kanamura, H. Tamura, S. Shiraishi, and Takebara, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 340 (1995).
19. D. Aurbach, Y. Eia-Eli, O. Chusid (Youngman), Y. Carmeli, M. Babai, and H. Yamin, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 603 (1994).
20. 竹井勝二, 懸井一馬, 岩堀徹, 上井敏治, 古堅眞澄, *Denki Kagaku*, **61**, 421 (1993).
21. A. N. Dey and B. P. Sallivan, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 222 (1970).
22. Z. X. Shu, R. S. McMillan, and J. J. Murray, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 922 (1993).
23. Z. X. Shu, R. S. McMillan, and J. J. Murray, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, L101 (1993).
24. 園部直弘, 石川實, 岩崎陵夫, 第35回電池討論會講演要旨, p. 47, 1994.
25. A. Mabuchi, K. Tokumitsu, H. Fujimoto, and T. Kasuh, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1041 (1995).
26. M. Noguchi, K. Miyashita, and M. Endo, *Carbon*, **155**, 315 (1992).
27. 増子二郎, 石田實, 永井愛作, 中馬 寛, 第6回カーボンアロイ研究會, 第1回電池用炭素材料研究會要旨集, p. 49, 1995.
28. K. Sato, M. Noguchi, A. Demachi, N. Oki, and M. Endo, *Science*, **264**, 556 (1994).
29. J. R. Dahn, J. N. Reimers, A. K. Sleigh, and T. Tiedje, *Phys. Rev.*, **B45**, 3773 (1992).
30. B. M. Way, J. R. Dahn, T. Tiedje, K. Myrtle, and M. Kasrai, *Phys. Rev.*, **B46**, 1697 (1992).
31. B. M. Way and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 907 (1994).
32. W. J. Weydanz, B. M. Way, T. van Buuren, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 900 (1994).
33. M. Morita, T. Hanada, H. Tsutsumi, Y. Matsuda, and M. Kawaguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1227 (1992).
34. A. W. Wilson and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 326 (1995).
35. 小丸篤雄, 東秀人, 西美緒, 青木正裕, 電池化學協會秋季大會要旨集, p. 132, 1991.
36. 小丸篤雄, 東秀人, 西美緒, 青木正裕, 電池化學協會秋季大會要旨集, p. 203, 1993.