

sSn으로 캡슐화된 그래파이트 복합체의 리튬이온전지 부극 특성

안중호 · G. X. Wang*

안동대학교 신소재공학부, *ISEM/University of Wollongong, Australia

Electrochemical Properties of Tin-Encapsulated Graphite as Anode in Lithium-Ion Batteries

Jung-Ho Ahn and G.X. Wang*

Department of Materials Engineering, Andong National University,
388 Songchun-dong, Andong, Gyungbuk 760-749, Korea

*Institute for Superconducting & Electronic Materials, University of Wollongong, NSW 2522, Australia
(Received 24 September 2002 ; Accepted form 10 January 2003)

Abstract The Sn - graphite composites were prepared by chemical encapsulation method for anode materials in Li-ion batteries. EDS and XRD analysis confirmed the presence of Sn in the graphite structure. Cyclic voltammometry (CV) measurement shows extra reduction and oxidation peaks, which might be related to the formations of Li_xSn alloy compounds. Graphite-tin composite electrodes demonstrated higher Lithium storage capacities than graphite electrodes. Due to the nature of fine Sn particles on graphite surface, the graphite-tin composite electrodes have shown a good cycle properties.

Keywords : Lithium-ion battery, Graphite anode, Anode materials, Composite powder.

1. 서 론

리튬이온 전지는 현재 사용되고 있는 2차전지(축전지) 중 가장 높은 에너지 밀도를 가지고 있다. 특히 경량 및 높은 에너지밀도로 인해 최근 휴대전화, 노트북 컴퓨터 등 휴대용 전자기기의 에너지원으로 중요성이 점증되고 있다. 리튬 2차 전지의 고용량화를 결정 짓는 부극 활물질(active material)로는 90년대 일본에서 개발된 탄소재료가 현재 사용되고 있다^{1,2}. 이론적으로 리튬은 6개의 원자가 1개의 탄소원자와 LiC_6 를 형성하며 탄소결정내에 가역적으로 삽입(intercalation) 및 추출(deintercalation)되며 이론적으로 372 mAh/g의 용량을 가질 수 있다. 실제의 상용 탄소 부극재는 300~320 mAh/g 정도의 가역충방전 용량을 가진다^{3,6}. 그러나 리튬을 부극으로 사용하는 리튬전지는 이론적으로 3860 mAh/g의 이론용량을 가질 수 있기 때문에 현재 보다 10배 이상 높은 에너지용량도 가능하다. 따라서 새로운 리튬이온 전지용

부극재료의 개발이 크게 필요하다.

이러한 필요성에 의해 최근 각국에서 금속간화합물이나 주석산화물과 같은 새로운 부극재료에 대한 관심이 높아지고 있다. 특히 주석(Sn)은 Li과 반응하여 이론용량이 990 mAh/g에 이를 수 있기 때문에 리튬이온용 새로운 부극재료로 가장 많이 연구되고 있다^{7,8}. 그러나 주석은 리튬과 반응시 부피팽창률이 400%에 이르러 충방전 중 부극재료가 분화(desintegration)되어 사이클이 진행 됨에 따라 용량이 현저하게 감소하는 단점이 있다. 이를 극복하기 위해 주석산화물의 나노결정립화^{9,10}, 원층금속을 포함하는 주석금속간화합물의 나노결정립화^{11,12} 등이 시도되어 사이클 특성이 다소 개선은 되었으나 실용화에는 크게 미흡하였다. 한편, 현재 상용되고 있는 탄소계 부극재가 비교적 우수한 사이클 특성을 가지는 것은 초기 충방전시 전기화학적으로 안정한 표면을 형성하기 때문이다. 따라서 사이클 특성이 우수한 탄소와 고용량이 가능한 주석의 복합화를 생각해 볼 수 있

다. 이런 관점에서 볼밀링으로 합성한 탄소와 주석의 나노복합체는 높은 초기 충방전용량을 나타내주었으나 볼밀링에 의해 유도된 부극재의 과도한 반응성으로 인해 사이클 특성이 낮게 보고 되었다¹³⁾. 따라서 본 연구에서는 볼밀링을 통하지 않고 화학적인 방법으로 나노 혹은 마이크론 급의 미세한 주석입자를 모재의 표면에 복합화 시킬 수 있는 캡슐화공정(encapsulation)^{14,15)}을 통해 C-Sn의 복합체를 합성하여 리튬 저장의 전기화학적 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

원료분말은 Aldrich Chemicals사에서 구입한 입도 3~10 μm 의 합성 그래파이트였다. 그래파이트 분말의 주석 캡슐화(encapsulation)공정은 일종의 촉매방법으로 55°C의 NaOH 용액에 SnCl_2 을 첨가하여 행하였다. 공정 중 NaH_2PO_4 와 NaNO_2 를 환원제 및 합성제로 첨가하였으며, 주석의 양은 SnCl_2 농도를 조정하여 정하였다. 준비된 분말은 진공건조 후 400°C에서 1시간 동안 가열하였으며, 합성된 분말의 최종 조성은 C-5 wt% Sn 및 C-10 wt% Sn으로 하였다. 합성된 분말은 X-선 회절, 주사전자현미경, EDS분석을 하였다.

C-Sn 분말의 Li이온 전지 부극으로서의 전기화학적 특성측정은 다음과 같이 행하였다. 먼저 합성된 분말을 무게비로 5%의 polyvinylidene fluoride(PVDF) 바인더와 함께 섞어 dimethyl phthalate에 용해 시켜 슬러리를 제조하였다. 슬러리는 직경 $\phi 12$ mm의 Cu 디스크 위에 도포 시켜 진공 건조하였다. 측정용 cell은 테프론으로 외형을 만들어 고순도 아르곤 분위기 하에서 조립하였다. 반대극은 고순도 리튬금속을 사용하였으며, 전해액은 MERCK사의 1 M LiPF_6 와 ethylene carbonate(EC)- dimethyl carbonate(DMC)의 부피비로 1:1 혼합액을 사용하였다. 충방전 실험은 0.25 A/m², 0 - 1.5 V(Li/Li⁺)에서 행하였다. Cyclic voltammogram(CV) 곡선은 0.2 mV sec⁻¹의 조건으로 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

합성된 C-Sn 분말의 입도는 3~10 μm 로 원료인 그래파이트 분말과 크게 다르지 않았다. 그림 1은 그

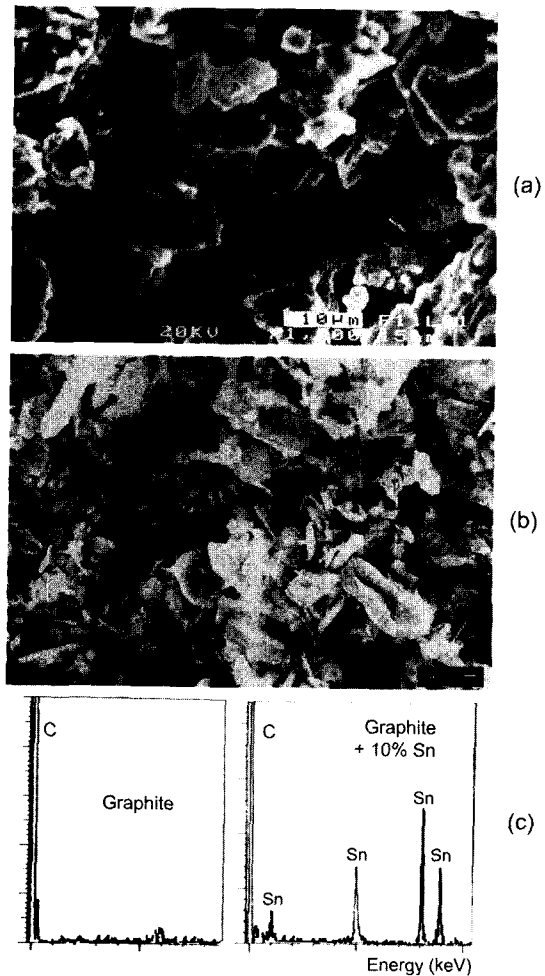


Fig. 1. SEM morphologies of graphite powders before (a) and after (b) Sn-encapsulation (10% Sn composition), and corresponding EDAX peaks.

라파이트 분말의 주석 캡슐화(C-10 wt%Sn 조성) 전후 분말형상 주사전자 현미경 사진이다. 사진에서 보는 바와 같이 주석 캡슐화 후 분말의 형상은 원료 분말에 비해 변화하지 않았으나 주석이 밝은 상으로 그래파이트 분말표면에 코팅층을 이루며 나타나고 있다. EDS 분석 결과 주석의 함량은 10.9 wt% 및 4.8%였다. 캡슐화 공정에 의해 그래파이트 표면에 복합화된 주석은 나노결정립 등의 미세한 형태로 되어 있을 것으로 생각된다^{14,15)}. 주석의 결정립 크기를 투과전자현미경으로 관찰하려 하였으나 시편준비의 어려움으로 인해 확인하지는 못하였으며, XRD로 정성적으로 조사하였다. 그림 2는 캡슐화 공정을 거친

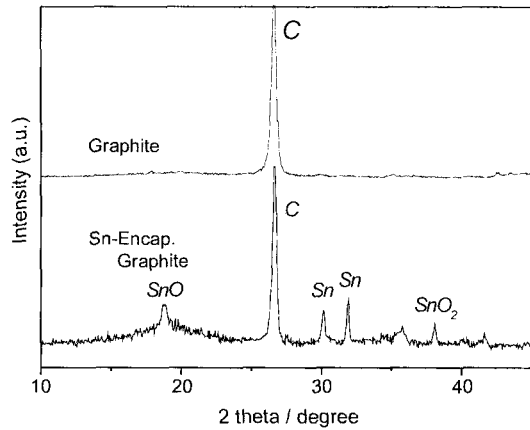


Fig. 2. The x-ray diffraction patterns of (a) graphite and (b) 10% Sn-graphite composites.

C-10%Sn 복합분말의 X선 회절 결과이다. 그림에서와 같이 합성된 C-Sn 복합분말은 (002) 회절선이 강하게 나타나는 전형적인 2H 그래파이트 회절선이 나타났으며, d002 면간 거리는 3.35 Å이었다. 또한 그래파이트와 함께 주석의 회절선이 나타나 주석이 복합되어 있음을 알 수 있으며, 이외에 SnO와 SnO₂의 회절선도 관찰되었다. 특히 SnO의 회절선은 피크 폭이 상당히 넓어져 있어 극히 미세한 결정립의 형태로 있는 것으로 생각된다. 이것은 건조 전 그래파이트 분말표면에 Sn(OH)₂의 형태로 남아있던 O가 건조가열(400°C) 중 주석과 반응하여 산화한 것에 기인한다. 일반적으로 주석은 400°C 이내 산화성 조건에서 가열시 비정질 혹은 나노결정립의 SnO와 SnO₂가 형성되는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 주석산화물의 경우 Li 이온의 삽입 추출(intercalation-deintercalation)시 Sn으로의 환원반응이 일어나며 전극재로서의 성능에 큰 영향이 없을 것으로 생각되어 본 연구에서는 별도의 환원처리를 하지 않았다.

C-Sn 복합분말의 전기화학적 특성은 리튬금속을 상대 전극으로 하여 측정하였으며, 그림 3에는 Sn이 복합화되지 않은 그래파이트와 C-Sn 복합분말의 CV 곡선 측정 결과가 제시되어 있다. 그림 중의 위 곡선은 Li의 추출(deintercalation)을 나타내며 아래 곡선은 Li의 삽입(intercalation) 과정을 나타낸다. 그림에서와 같이 Sn이 복합화되지 않은 그래파이트 부극에서는 한 쌍의 산화·환원(redox) 반응이 일어남을 알 수 있다. 즉 리튬의 삽입반응은 0 V(vs. Li/Li⁺)에 아

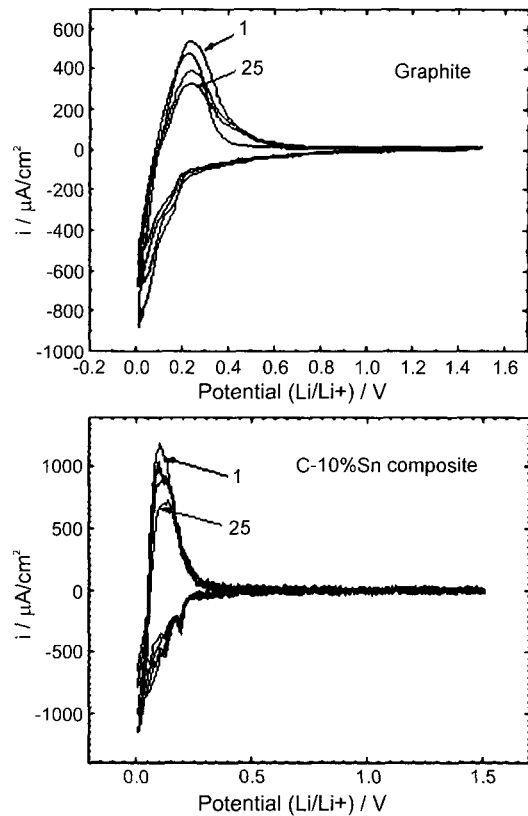


Fig. 3. Cyclic voltammograms of graphite and Sn-graphite composites (The numbers indicate cycle numbers).

주 가까운 값에서 일어나며, 반면 리튬의 추출반응은 -0.2 V에서 일어나고 있다. 한편, C-Sn 복합분말의 경우 반응피크가 추가적으로 관찰되며 보다 날카로운 모양을 하고 있다. 이러한 추가적인 CV 곡선 피크는 Li 금속이 Sn과 반응하여 다양한 Li_xSn_y의 화합물을 형성하는 것과 관련이 있을 것으로 생각된다. 피크의 위치가 사이클 반복에도 불구하고 크게 변화하지 않는 것으로 미루어 Li 이온의 반복적 출입 후에도 부극재의 결정구조가 크게 바뀌지 않음을 알 수 있다. 또한 곡선의 모양도 사이클 반복에도 비교적 가역적이어서 우수한 사이클 특성이 가능할 것으로 예상된다.

그림 4에는 Sn이 복합화되지 않은 그래파이트와 C-Sn 복합분말의 충방전 곡선이 표시되어 있다. 먼저 그래파이트 부극은 첫번째 사이클에 의한 리튬삽입시 350 mAh/g의 용량을 가지고 있으며, 이는 상용되는 탄소계 부극과 유사한 값이다. 첫번째 탈 리튬 반

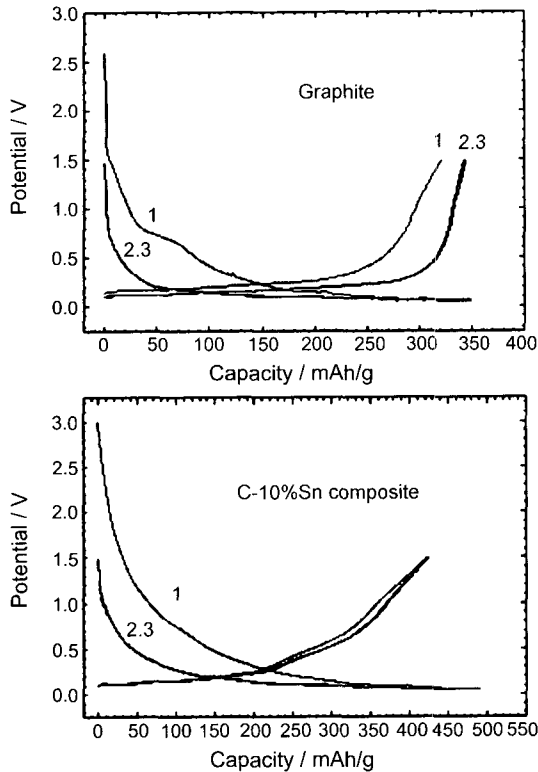


Fig. 4. The charge/discharge profiles of graphite and Sn-graphite composites (The numbers indicate cycle numbers).

응에서는 약 25 mAh/g의 용량 감소를 보이고 있는데, 이는 잘 알려진 바 대로 첫 충방전시 전극에 passivation film이 형성되는 것과 연관이 있는 것으로 생각 된다. 특히 첫 충방전시 0.25~1.5 V에 나타난 후, 후속 사이클 곡선에서 나타나지 않는 완만한 곡선은 passivation film과 연관이 있는 것으로 알려져 있다. 한편 10% Sn이 복합화된 그래파이트 부극의 경우 첫번째 사이클에 의한 리튬삽입 용량이 495 mAh/g으로 Sn을 첨가하지 않은 경우에 비하여 약 41%의 용량 증가를 보이고 있다. 그러나 첫 사이클 시의 탈리튬 용량은 Sn을 첨가하지 않은 경우보다 큰 60 mAh/g의 감소를 보이고 있다.

이러한 경향은 그림 5의 사이클 수에 따른 리튬삽입(intervalation)용량곡선에서 보다 분명히 알 수 있다. 즉, 리튬삽입 용량은 Sn 첨가량이 0%, 5%, 10% 증가 할수록 350, 410, 495 mAh/g으로 크게 증가하고 있다. 그러나 Sn을 첨가한 부극의 경우 그래파이트 부극에 비해 첫 사이클 후 용량이 보다 크

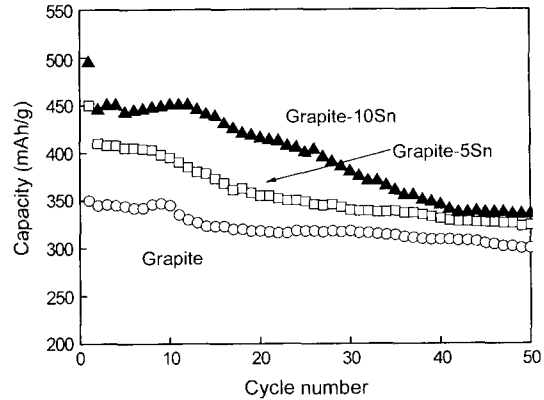


Fig. 5. The lithium intercalation capacity versus cycle number.

게 열화 되었다. 특히 5% Sn 첨가시 보다는 10% 첨가시 이러한 경향이 보다 분명히 나타났으며, 이것은 서론에서 설명한 바대로 다양한 Li_xSn_y 화합물의 형성에 따른 부피팽창 등에 기인한 것으로 생각된다. 첫 사이클의 용량(~500 mAh/g)으로 볼 때 이론 용량이 990 mAh/g인 $Li_{12}Sn_5$ 보다는 Li:Sn의 원자비가 보다 작은 다른 Li_xSn_y 화합물이 형성된 것으로 생각 된다. 정확한 생성상에 대하여는 *in-situ* X선 회절조사 등으로 향후 조사되어야 할 것이다. 그러나 Sn을 첨가한 부극은 40여회 사이클 후에도 비교적 안정된 사이클 특성을 보이며, 가역 용량도 기존의 그래파이트 부극 보다 10% 정도 높게 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 기존의 리튬이온용 부극재료로 쓰이는 그래파이트에 캡슐화공정을 통해 Sn을 복합화시켜 그 전기화학적 특성을 조사하였다. 이는 Sn의 높은 충방전 용량을 유지하면서 탄소재의 안정된 사이클 특성을 유지하려는 목적에서였다. 그래파이트에 Sn첨가량을 5 wt%, 10 wt% 증가 시킴에 따라 첫 사이클의 리튬삽입 용량이 40% 이상 증가하였으며, 50회의 사이클 후에도 비교적 우수한 사이클 특성과 가역 용량도 기존 그래파이트 부극 보다 10% 정도 높은 값을 보여주었다. 향후의 연구를 통하여 최적 Sn의 첨가량과 적절한 Sn-C 복합화 공정을 적용한다면 보다 우수한 특성의 리튬이온용 부극재료가 가능할 것으로 생각된다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R05-2001-000-00788-0)지원으로 수행되었으며, 호주 Australia Research Council(ARC)의 지원에도 감사 드립니다.

참고문헌

1. M. B. Armand: *Material for Advanced Batteries*, D. W. Murphy, J. Broadhead and B. C. Steele (Ed.), Plenum Press, New York, (1980) 145.
2. D. Guymard and J. M. Tarascon: *J. Electrochem. Soc.*, **139** (1992) 937.
3. J. B. Goodenough, A. Manthiram and B. Wnetrzewski: *J. Power Sources*, **43/44** (1993) 269.
4. H. Katz, W. Bogel and J-P. Buchel: *J. Power Sources*, **72** (1998) 43.
5. I. Kuribayashi, M. Yokoyama and M. Yamashita: *J. Power Sources*, **54** (1995) 1.
6. T. Ohzuku, Y. Iwakoshi and K. Sawai: *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993) 2490.
7. N. Takami, A. Satoh, M. Hara and T. Ohsaki: *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 2564.
8. A. Claye and J. E. Fisher: *Electrochim. Acta*, **45** (1999) 107.
9. Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa and T. Miyasaka: *Science*, **276** (1997) 1395.
10. J. O. Besenhard, J. Yang and M. Winter: *J. Power Sources*, **68** (1997) 87.
11. J. Yang, M. Wachtler, M. Winter and J. O. Besenhard: *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2** (1999) 161.
12. O. Mao, R. L. Turner, I. A. Courtney, B. D. Frederickson, M.I. Buckett, L.J. Krausse and J.R. Dahn: *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2** (1999) 547.
13. G. X. Wang, J-H Ahn, L. Lindsay, L. Sun, D. H. Bradhurst and S. X. Liu: *J. of Power Sources*, 97-98 (2001) 211.
14. B. Veeraraghavan, A. Durairajan, B. Haran, B. Popov and R. Guidotti: *J. Electrochem. Soc.*, **149** (2002) A675.
15. P. Yu, J. A. Ritter, R. E. White and B. N. Popov: *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000) 1280.