

유기용매 전해조를 이용한 리튬이차박막전지용 Sn 음극의 제조

김동훈[†] · 도철훈^{†,*} · 이정훈[†] · 이덕준[†] · 하경화[†] · 진봉수[†] · 김현수[†] · 문성인[†] · 황영기^{††}

[†]한국전기연구원 전지연구그룹, ^{††}경남대학교 화학공학과

(2008년 10월 31일 접수 : 2008년 11월 17일 채택)

Preparation and Characterization of a Sn-Anode Fabricated by Organic-Electroplating for Rechargeable Thin-Film Batteries

Dong-Hun Kim[†], Chil-Hoon Doh^{†,*}, Jeong-Hoon Lee[†], Duck-Jun Lee[†], Kyeong-Hwa Ha[†], Bong-Soo Jin[†], Hyun-Soo Kim[†], Seong-In Moon[†], Young-Ki Hwang^{††}

[†]Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon, Gyeongnam, 641-120, Korea

^{††}Gyeongnam University, Masan, Gyeongnam, 631-701, Korea

(Received October 31, 2008 : Accepted November 17, 2008)

초 록

박막 리튬이차전지의 고용량 음극을 개발하기 위하여, Sn(II) 아세테이트를 포함한 유기전해조 도금법을 이용하여 Sn 박막전극을 제조하였다. Li⁺와 Sn²⁺를 포함한 전해조에 대한 순환전위전류시험 결과 3종류의 환원 반응이 나타났으며, 2.0~2.5 V 영역이 Ni 집전체 표면에 대한 Sn의 석출 반응에 해당한다. 수계전해액에 대한 Sn²⁺의 표준환원전위는 2.91 V vs. Li⁺/Li⁰ 인데 반해 유기전해조에서는 보다 낮은 전위에서 환원반응이 일어났다. 이는 유기전해질의 고저항과 Sn²⁺의 낮은 농도에 기인한 과전위의 결과로 생각된다. 제조한 전극의 물리적 특성 및 전기화학적 특성을 연구하였다. 석출한 Sn 전극을 150°C로 열처리하여 보다 높은 결정성을 얻을 수 있었고, 이를 Sn/Li 전지로 구성하여 전기화학적 실험을 한 결과 0.25 V와 0.75 V에서 각각 합금화-탈합금화 과정을 확인 할 수 있었다. 제조한 전극의 두께를 전기량을 통하여 계산한 바 7.35 μm였으며, 가역용량은 400 μAh/cm²을 얻었다.

Abstract : Sn-thin film as high capacitive anode for thin film lithium-ion battery was prepared by organic-electrolyte electroplating using Sn(II) acetate. Electrolytic solution including Li⁺ and Sn²⁺ had 3 reduction peaks at cyclic voltammogram. Current peak at 2.0~2.5 V region correspond to the electroplating of Sn on Ni substrate. This potential value is lower than 2.91 V vs. Li⁺/Li⁰, of the standard reduction potential of Sn²⁺ under aqueous media. It is the result of high overpotential caused by high resistive organic electrolytic solution and low Sn²⁺ concentration. Physical and electrochemical properties were evaluated using by XRD, FE-SEM, cyclic voltammogram and galvanostatic charge-discharge test. Crystallinity of electroplated Sn-anode on a Ni substrate could be increased through heat treatment at 150°C for 2 h. Cyclic voltammogram shows reversible electrochemical reaction of reduction(alloying) and oxidation(de-alloying) at 0.25 V and 0.75 V, respectively. Thickness of Sn-thin film, which was calculated based on electrochemical capacity, was 7.35 μm. And reversible capacity of this cell was 400 μAh/cm².

Keywords : Thin film, Anode, Sn, Organic electrolyte-electroplating.

*E-mail: chdoh@keri.re.kr

1. 서 론

최근 NT(Nano-technology), IT(Information technology)와 BT(Bio-technology)의 융합 발달에 의해 마이크로일렉트로닉스(Microelectronics) 산업이 부각되고 있다. 마이크로 일렉트로닉스 산업의 발전은 소자 및 기기의 경량화 및 소형화를 가속 시키고 있으며, 소형화 된 소자에 적합한 전류와 전력을 가진 초소형 전원 시스템으로서 리튬이차박막전지의 연구가 진행되고 있다. 1983년에 Kanehori 등¹⁾이 화학적 증기 증착법(CVD, chemical vapor deposition) 법으로 제조한 박막전극으로 박막전지의 가능성을 제시한 이후로 RF-스퍼터링,²⁾ 전자빔 증착기 (electron -beam evaporation,³⁾ 물리적 증기 증착법,⁴⁾(PVD, physical vapor deposition), 회전 코팅법(spin-coating),⁵⁾ 펄스 레이저 증착법(PLD,pulsed laser deposition)⁶⁾등의 다양한 방법을 이용하여 박막전지 구성요소 및 박막전지를 개발하고 있다. 리튬이차전지용 상용 음극재료인 탄소계 전극을 대체할 수 있는 새로운 음극재료로서 Sn계 화합물이 연구되고 있으며, Sn 금속,^{8,9)} Sn 산화물,⁶⁻⁸⁾ Sn 합금,⁹⁻¹²⁾ Sn 인화물,^{13,14)} Sn 인산염¹⁵⁻¹⁷⁾ 등이 보고 되었다. Sn 재료는 리튬과 합금을 형성하여 최대 Li₂₂Sn₅의 상태로 충전될 수 있어서 고용량 특성을 나타낸다. 평균전위는 0.38 V 이며, 리튬의 확산계수는 5.9 × 10⁻⁷ cm²/sec로 보고되었다.¹¹⁾ Li-Sn 합금재료의 조성, 밀도, 녹는점, 이론비용량, 전위 및 확산계수를 Table 1에 나타내었다.

본 연구에서는 유기용매 전해조를 이용한 도금법을 적용하여 비수계 조건에서 박막전극을 제조하고 전기화학적 특성을 연구하였다.

2. 실 험

본 연구에 사용한 주석박막전극은 유기용매 전해조를 이용한 전기도금법으로 제작하였다. 유기전해질은 1 M 농도의 LiPF₆가 용해된 ethylene carbonate(EC)와 diethyl carbonate(DEC)의 1 : 1 체적비율 용액 (Techno Semicam Co.) 이었으며, 유기전해질 50 ml에 Sn(II) 아세테이트 (0.5 g, Aldrich, 97%)를 넣고 교반기를 이용하여 45°C에서 400 rpm으로 24시간 동안 용해하여 전해조를 구성하였다. 집전체로 사용한 Ni 박판의 작업전극과 리튬금속의 기준전극 및 상대전극을 사용하여 유기용매 전해조에서 3.2~2.0 V 까지의 전압구간에서 20μA/cm²의 전류를 10시간 동안 인가하여 유기전해액 속에 있는 주석이온을 Ni 집전체 표면에 석출시켜 Sn 전극을 제조하였다. 전극제조 시 사용한 유기용매 전해조를 Table 2에 나타내었다.

전기도금법으로 제조한 Sn 전극의 결정구조는 X선 회절 분석법 (X'pert pro, philips Co., Netherlands)으로 확인하였으며, 미세 표면형상을 확인하기 위해 FE-SEM (field emission electron microscopy, Hitachi S-4200, Japan)을 이용하였다.

제조한 Sn 전극의 전기화학적 특성 및 충·방전 특성을 분석하기 위해 전기도금법으로 제조한 Sn(Ni) 전극과 리튬금속전극(FMC, 직경 10 mm) 및 EC(ethylene carbonate)와 DEC(dimethyl carbonate)를 1 : 1의 부피

Table 2. Sn electroplating condition in this work

Bath	50 ml 1 M LiPF ₆ in EC/DEC = 1/1(vol%) + 0.5 g Sn(II) acetate
Current density	20 μA/cm ²
Anode	Li

Table 1. Properties of Li-Sn alloy materials

starting material	alloy material	density (g/ml)	melting point (°C)	theoretical capacity (mAh/g)	specific capacity (mAh/g)	Plateau Potential (V[Li/Li ⁺])	diffusion coefficient (cm ² /s)
Sn	-	7.29	-	-	-	-	-
Sn	Li ₂ Sn ₅	Li _{0.4} Sn ₁	6.11	319	88.3	0.76	-
Sn	Li ₁ Sn ₁	Li ₁ Sn ₁	5.10	485	213.3	0660	8.0 × 10 ⁻⁸
Sn	Li ₃ Sn ₂	Li _{1.5} Sn ₁	-	465	-	-	-
Sn	Li ₇ Sn ₃	Li _{2.33} Sn ₁	3.67	500	463.6	0.530	5 × 10 ⁻⁷
Sn	Li ₅ Sn ₂	Li _{2.5} Sn ₁	3.54	698	492.5	0.485	5.0 × 10 ⁻⁷
Sn	Li ₁₃ Sn ₅	Li _{2.6} Sn ₁	3.46	716	509.6656.0	0485	-
Sn	Li ₇ Sn ₂	Li _{3.5} Sn ₁	2.96	783	656.0	0.420	-
Sn	Li ₄ Sn ₁	Li ₄ Sn ₁	-	684	-	-	-
Sn	Li ₂₂ Sn ₅	Li _{4.4} Sn ₁	2.56	758	790.2	0.380	5.9 × 10 ⁻⁷
SnO	Li ₂₂ Sn ₅ Sn ₅ /5Li ₂ O	Li _{4.4} Sn ₁ /Li ₂ O	-	-	875.36	-	-
SnO ₂	Li ₂₂ Sn ₅ Sn ₅ /5Li ₂ O	Li _{4.4} Sn ₁ /2Li ₂ O	-	-	728.43	-	-

비로 혼합한 유기용매 (Techno Semichem Co.)에 1 M의 LiPF_6 를 용해한 전해을 이용하여 CR-2032형의 코인형 전지를 구성하였다. 구성된 전지의 전기화학적 특성을 분석하기 위해 potentiostat/galvanostat(VSP, principle applied research, U.S.A.)를 이용하여 0.2 mV/s의 주사속도로 0~3.0 V의 구간에서 순환전위전류시험을 행하였으며, 사이클 특성은 $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류값으로 0.1~2.0 V 구간의 충전전 시험으로 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 집전체인 Ni 박판 표면에 Sn 석출을 확인하기 위해 Sn(II) 아세테이트를 용해한 유기용액 전해조와 용해하지 않은 전해조를 이용하여 각각의 경우에 대해 cyclic voltammogram을 비교한 결과이다. Sn 이온을 함유하고 있지 않은 결과에서는 0~3.0 V 전압 구간에서 아무런 반응이 일어나지 않음을 알 수 있었다. Sn(II) 아세테이트를 용해하여 Li^+ 와 Sn^{2+} 를 포함한 전해조에 대한 순환전위전류시험 결과에서는 3종류의 환원 반응이 나타났다. 2.0~2.5 V 부근의 반응은 Ni 집전체 표면에 Sn이 석출되는 반응에 해당한다. Sn^{2+} 의 표준환원전위는 -0.14 V vs. H^+/H_2 이며, Li^+/Li^0 기준전극 전위 -3.05 V vs. H^+/H_2 의 관계로부터, Sn^{2+} 의 표준환원전위는 2.91 V vs. Li^+/Li^0 에 해당한다. 수계전해액에 대한 Sn^{2+} 의 표준환원전위는 2.91 V vs. Li^+/Li^0 인데 반해 유기전해조에서는 보다 낮은 전위에서 환원반응이 일어났다. 이는 유기전해질의 고저항과 Sn^{2+} 의 낮은 농도에 기인한 과전위의 결과로 생각된다. 0 V부근의 환원 봉우리와 0.7 V 부근의 산화 봉우리는 식 1의 반응에 따라 Sn이 리튬과 합금화되는 가역적 반응이다.¹⁰⁾

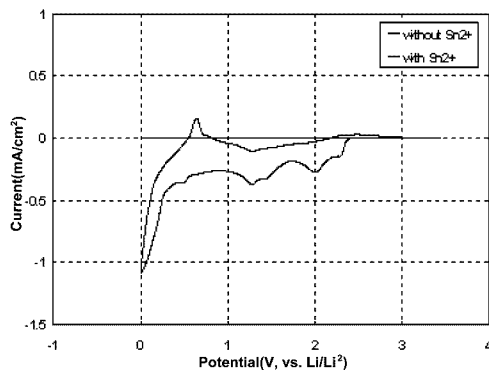


Fig. 1. Cyclic voltammogram of the Ni substrate with/without Sn ion in the organic electrolyte.

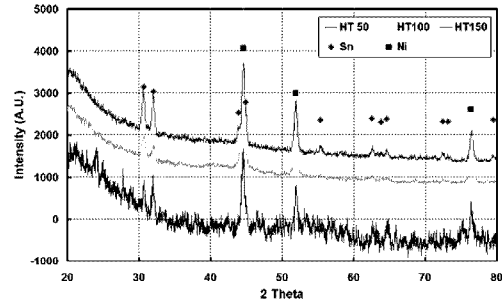


Fig. 2. XRD pattern of electroplated Sn thin film on the Ni substrate at various temperature of heat treatment.

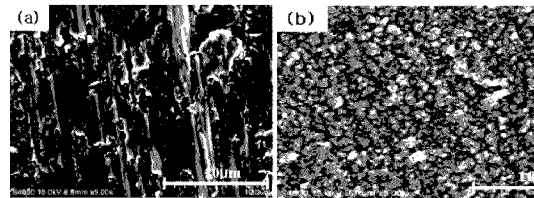


Fig. 3. FE-SEM image of (a) Ni substrate and (b) electroplated Sn substrate.

Fig. 1의 결과를 통해 2.0~2.5 V 전압구간에서 Sn이 석출되는 것을 확인하여 개회로전위에서 2.0 V까지 정전류 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 를 인가하여 Ni 집전체 표면에 Sn을 석출시켰다. Fig. 2는 유기용매 전해조에서 Ni 집전체 표면에 Sn을 석출시킨 후 50, 100, 150°C에서 각각 2시간동안 열처리한 전극의 XRD 회절 패턴을 나타낸 결과이다. 석출시킨 Sn전극의 결과에서 전형적인 Sn 봉우리들이 관찰되었고 열처리 온도가 증가함에 따라 결정화도가 높아지는 것을 알 수 있었다. 150°C로 열처리한 전극을 이용하여 박막전극의 특성을 조사하였다.

Fig. 3은 FE-SEM 미세표면 사진으로서 그림 3a는 Sn을 석출시키기 전의 Ni 집전체의 사진이고, Fig. 3b는 유기용매 전해조에서 전기도금법을 이용하여 제조한 Sn 전극의 FE-SEM 사진이다. (a)와 (b)를 비교한 결과, 유기용매에 녹아있던 Sn이 50~500 nm 크기로 Ni 박판 집전체 표면전체에 균일하게 석출한 것을 알 수 있었다. 이는 나노입자들이 증착된 것 같이 막을 형성하고 있어 전지를 구성하였을 때 높은 용량특성을 나타낼 것이라고 생각된다.

Fig. 4는 전기도금법으로 제조한 Sn 음극을 이용하여 구성된 전지에 대해 주사속도 0.2 mV/sec로 측정된 순환전위전류곡선을 나타낸 결과이다. 0.25 V에 나타난 환원 봉우리와 0.75 V부근의 산화 봉우리는 각각 Li-Sn이 합금화-탈합금화가 되는 과정에서 생긴 것

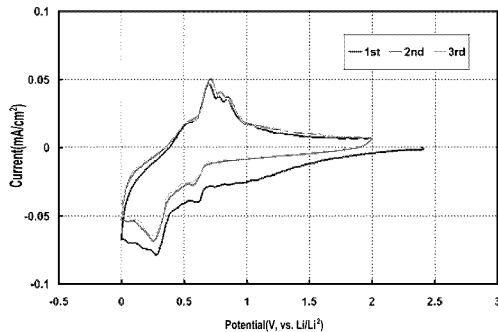


Fig. 4. Cyclic voltammograms of electroplated Sn/Li cell. Scan rate: 0.2 mVs⁻¹

이다.^{12,14} 이러한 가역적인 봉우리와 함께 초기 환원 과정의 1.4~0.9 V 영역에서 완만한 비가역 봉우리가 나타남을 알 수 있었다. 이는 유기용매의 분해와 SEI layer의 형성에 기인된다고 사료된다.¹⁰

Fig. 5a는 전지의 전위변화도를 나타낸 그림이다. 충전 시 석출한 Sn 전극은 0.64 V, 0.37 V vs. Li/Li⁺에서 평탄 구간을 형성하였으며, 방전 시에는 0.55 V와 0.7 V 영역에 각각 전위평탄구간이 나타남으로서 가역적 반응임을 알 수 있었다. 이 때 가역용량 420 μAh/cm² 값과 Sn의 밀도 5.76 g/cm³을 이용하여 두께를 추정한 결과 유기전해조 도금법으로 석출한 Sn의 두께는 7.35 μm이었고, 0.43 mg Sn이 석출되었음을 알 수 있었다. 패러데이 법칙과 실제 석출량 및 인가한 전류 값으로 식(2)를 이용하여 전석 효율을 구하였으며, 전석효율은 95.3% 였다.

$$\text{전석 효율(\%)} = \frac{\text{실제석출량}}{\text{이론석출량}} \times 100 \quad (2)$$

Fig. 5 (b)는 싸이클 특성으로서 400 μAh/cm²의 용량을 나타내었으며, 싸이클의 진행에 따라 급속한 용량의 감소를 나타내었다. 전지 구성의 최적화를 통한 싸이클 특성의 개선이 필요하다.

4. 결 론

Sn 박막전극을 Ni 집전체 위에 Sn(II) 아세테이트를 포함한 유기전해조 도금법을 이용하여 제조 할 수 있었으며, 본 박막전극의 전기화학적 특성을 연구하였다. 제조한 Sn 박막전극은 150°C의 열처리보다 높은 결정성을 나타내었다. 유기전해조 도금법으로 제조한 Sn 전극의 두께는 7.35 μm 였으며, Sn/Li 전지를 구성하여 전기화학적 특성을 평가한 결과 0.25 V의 합금화 봉우리와 0.75 V의 탈합금화 봉우리를 나타내었

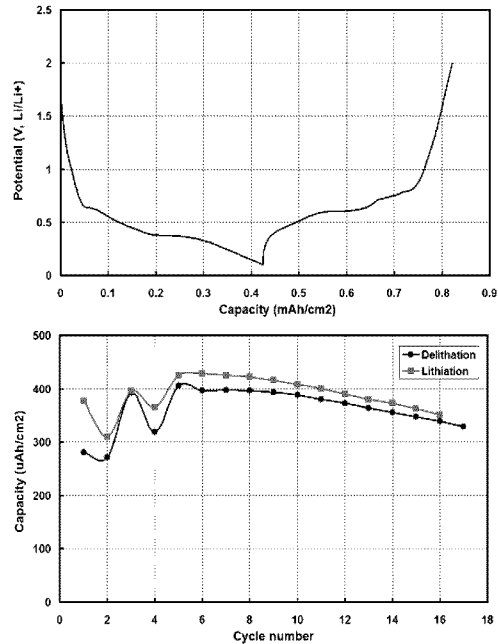


Fig. 5. Potentiogram (a) and cycle pattern (b) of electroplated Sn/Li cell at 50 μAcm⁻².

다. 충·방전 시험을 하여 400 μA/cm²의 가역용량을 가짐을 알 수 있었다. 그러나 사이클이 진행 됨에 따라 급격한 용량 감소를 일으켰다. 유기전해조 도금법으로 제조한 Sn 음극을 박막전지에 적용하기 위해서는 Sn 박막의 두께 감소와 구성의 최적화를 통한 사이클 특성의 개선이 필요하다.

참고문헌

1. K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi, and T. Kudo, 'Thin Film Solid Electrolyte and its Application to Secondary Lithium Cell', *Solid State Ionics*, **9-10**, 1445 (1983).
2. 문희수, 정상현, 김영일, 박종완, '산소량에 따른 SnOx 박막의 음극 특성', *J. Korean Electrochem. Soc.*, **3**, 178 (2000).
3. R. Z. Hu, Y. Zhang, and M. Zhu, 'Microstructure and Electrochemical Properties of Electron-beam Deposited Sn-Cu tThin Film Anodes for Thin Film Lithium-ion Batteries.', *Electrochimica Acta*, **53(8)**, 3377 (2008).
4. N. J. Dudney 'Solid-state Thin-film Rechargeable Batteries.', *Materials Science and Engineering B*, **116**, 245 (2005).
5. J. P. Maranchi, A. F. Hepp, and P. N. Kumta, 'LiCoO₂ and SnO₂ Thin Film Electrode for Lithium-ion Battery Applications', *Materials Science and Engineering B*, **116**, 327 (2005).
6. Hui Xia, Songbai Tang, and Li Lu, 'Properties of

- Amorphous Si Thin Film Anodes Prepared by Pulsed Laser Deposition', *Materials Research Bulletin*, **42** 1301 (2007)
7. J. W. Park, S. Rajendran, and H. S. Kwon, 'Effect of Substrate Morphology and Ageing on Cycle Performance of a Sn-anode Fabricated by Electroplating', *J. Power Sources*, **159**, 1409 (2006).
 8. L. Y. Beaulieu, S. D. Beattie, T. D. Hatchard, and J. R. Dahn, 'The Electrochemical Reaction of Lithium with tin Studied by in Situ AFM', *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A419 (2003).
 9. L. Y. Beaulieu, T. D. Hatchard, A. Bonakdarpour, M. D. Fleischauer, and J. R. Dahn, 'Reaction of Li With Alloy Thin Films Studied by in Situ AFM', *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A1457(2003).
 10. M. Inaba, T. Uno, and A. Tasaka, 'Irreversible Capacity of Electrodeposited Sn Thin Film Anode', *J. Power Sources*, **146**, 473 (2005).
 11. M. Winter and J. O. Besenhard, 'Electrochemical Lithiation of tin and Tin-based Intermetallics and Composites', *Electrochim. Acta*, **45**, 31 (1999).
 12. N. Tamura, R. Ohshita, M. Fujimoto, S. Fujitani, M. Kamino, and I. Yonezu, 'Study on the Anode Behavior of Sn and Sn-Cu Alloy Thin-film Electrodes', *J. Power Sources*, **107**, 48 (2002).
 13. S. J. Lee, H. Y. Lee, S. H. Jeong, H. K. Baik, and S. M. Lee, 'Performance of Tin-containing Thin-film Anodes for Rechargeable Thin-film Batter', *J. Power Sources*, **111**, 345 (2002).
 14. T. Takamura, K. Sumiya, J. Suzuki, C. Yamada, and K. Sekine, 'Enhancement of Li dOping/undoping Reaction Rate of Carbonaceous Materials by Coating with an Evaporated Metal Film', *J. Power Sources*, **81-82**, 368 (1999).
 15. N. Kuwata, R. Kumar, K. Toribami, T. Suzuki, T. Hattori, and J. Kawamura, 'Thin Film Lithium Ion Batteries Prepared Only by Pulsed Laser Deposition', *Solid State Ionics*, **177**, 2827 (2006).