

SnO₂ 첨가에 의한 리튬이차전지용 카본전극의 전지특성 개선

양승진, 김정석

서울시립대학교 신소재공학과

(Study on the Improvement of Cell Performance for the Carbon Electrode by Impregnating SnO₂)

Seung-Jin Yang and Jung-Sik Kim

Department of Materials Science & Engineering, The University of Seoul, Seoul

Abstract

mesocarbon microbeads (MCMB) 카본 분말에 제2상 첨가물로서 소량의 주석산화물 (SnO₂)을 균일하게 분산 첨가시킴으로서 리튬이차전지의 부극재료로 사용되는 카본 분말의 전지 성능을 개선하였다. 주석산화물 첨가 방법은 전하적정법을 사용하여 Sn을 MCMB 분말에 삼입시키고, 다시 삼입된 Sn이 산화되도록 대기 중에서 250°C로 1시간 동안 후열처리를 하였다. 주석산화물이 첨가된 MCMB 카본분말로 Li/MCMB 전지 cell을 만들어 충방전시험을 수행한 결과, raw MCMB로 만든 전극보다 더 우수한 충방전 용량과 사이클 특성을 나타내었다. 즉, 주석산화물 삼입에 의해 표면개질된 MCMB 카본 분말은 기존의 MCMB에 비해 높은 초기 방전용량과 충전용량을 나타내었고, 또한 높은 가역특성과 좋은 cycleability를 보였다. 삼입된 SnO₂의 양이 증가할수록 높은 가역용량을 나타내었고 비가역용량 역시 높은 값을 나타내었다.

1. Introduction

리튬이차전지의 부극재료로서 사용되고 있는 카본 재료는 환원과정(충전) 동안 Li 원자가 카본층 사이로 들어가거나, 혹은 카본 표면과 micropore 등에 nano-scale cluster들을 형성하게 되어 Li-금속에서 발생하는 수지상(dendrite)이 형성되지 않는다. 또한, 충전율(rechargeability)이 비교적 우수하고 안전하며 고에너지 밀도를 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 일반 대기 분위기에서도 제조 가능하다는 장점을 지니고 있다.[1] 그러나, Li 금속의 무게 당 에너지 밀도(3.9 Ah/g)에 비하여 다소 떨어지기 때문에 용량에 대한 제한이 뒤따른다. 카본전극의 재료는 제조하는 원료 및 전구체(organic precursor)나 열분해 공정에 따라 매우 다양한 형태의 결정 구조를 갖게 되고, 그 종류에 따라 Li-intercalation이 상당히 달라지므로 다양한 용량과 가역특성을 나타낸다.[2] 일반적으로 어느 한 종류의 카본재료가 부극 재료로서 우수한 특성을 지니면 상대적으로 다른 분야에서는 떨어지는 특성을 지닌 것으로 나타나고 있다. 일반적으로, 전극재료는 전해액과 접하고 있기 때문에 일부의 전해질 분해가 전극 표면에서 일어나 충방전 특성을 저하시킬 수 있다. 마찬가지로, 탄소전극의 경우 전해액과 부반응에 의하여 solid-electrolyte interface (SEI) film이 형성되고 충방전시 심한 부피변화로 인하여 초기 비가역용량이 크며 사이클 수명 열화를 일으킨다.[3] 이러한 문제는 전극재료의 표면을 개질시키는 방법에 의하여 카본표면 결정구조를 변조함으로써 비가역용량을 최소화시키고 사이클 수명열화 방지 등의 리튬이온 전지의 성능을 향상시킬 수 있다.

본 연구에서는 리튬이차전지의 음극재료로서 사용되고 있는 mesocarbon microbeads (MCMB) 카본 분말에 제2상 첨가물로서 소량의 주석산화물을 전하적정법으로 균일하게

분산 첨가시킴으로서 카본전극 표면을 개질시켰으며, 이에 따른 전극의 전기화학적 특성 변화에 관하여 고찰하였다.

2. Experimental

MCMB 분말 표면에 Sn을 삽입(impregnation)시키기 위해 습식공정법인 전하적정법을 사용하였다. 각각의 물비를 달리한 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 용액에 MCMB 분말을 혼합시킨 후, 60°C의 온도에서 pH가 9가 될 때까지 침전제로서 0.1mol의 NaOH 수용액을 첨가하면서 교반시켰다. 침전된 MCMB 분말을 에탄올로 수회 세척하고 거름종이로 거른 후, 110°C에서 24시간 동안 건조시켰다. Sn이 삽입된 MCMB 분말을 대기 분위기의 250°C에서 1시간 동안 열처리시켜 삽입(impregnation)된 Sn을 주석산화물(SnO_2)이 주된 상임)로 산화시켰다. 전지 cell test를 하기 위하여 반쪽전지를 구성하였으며, 작업전극(working electrode)은 위에서 설명된 주석산화물이 삽입된 MCMB 카본전극을 사용하고, 상대전극(counter electrode)은 리튬금속을, 그리고 기준전극(reference electrode)은 Li/Li^+ 를 사용하였다. 전극간의 접촉을 방지하기 위한 분리막(separator)으로는 Celgard 2400 microporous sheet(Hoechst Celanese Co.)를 사용하였다. 전해질은 ethylene carbonate(EC)와 diethylene carbonate(DEC)가 50:50으로 혼합된 용액에 1.1M LiPF_6 를 용해시켜서 사용하였다. 충·방전 시험은 Potentiostat/Galvanostat(EG&G 263)을 이용하였으며, 충·방전 전위는 2.0 V ~ 0.0 mV(vs. Li/Li^+)에서 수행하였다.

3. Results and Discussion

Fig.1은 raw MCMB와 SnO_2 -impregnated MCMB의 첫 번째 충·방전 곡선을 비교하여 나타낸 그래프이다. 삽입된 주석산화물의 양이 많아질수록 초기 방전용량이 점점 증가하여 12.8wt% SnO_2 impregnated MCMB의 경우 raw MCMB에 비해 약 59%의 방전용량 증가를 보였다. 충전용량의 경우, 역시 삽입된 주석산화물의 양이 많아질수록 점점 증가하였고, 12.8wt% SnO_2 impregnated MCMB의 경우 raw MCMB에 비해 약 35%의 충전용량 증가를 보였다. 그러나 삽입된 주석산화물의 양이 많아질수록 초기 충·방전 용량의 손실(비가역용량)이 증가함을 알 수 있다.

첫 번째 방전곡선을 비교하여 보면 raw MCMB는 약 0.7V 부근에서 리튬이온이 MCMB 내부로 intercalation되는 과정에서 전극표면에서 전해질과 반응하여 얇은 부동태막(passivation film)이 전극표면에 형성되는 extra plateau가 나타남을 볼 수 있는 반면, SnO_2 -impregnated MCMB의 경우에는 이러한 extra plateau가 좀더 높은 전위인 약 1.2V 부근에서 나타나는 것이 관찰되었다. 일반적으로 리튬과 카본 재료를 사용한 음극의 전극표면에서 생기는 부동태 막은 주로 리튬 알킬카보네이트와 리튬 카보네이트가 생성되는 것으로 알려져 있고, 리튬을 기준으로 하여 0.9V 보다 약간 낮은 전위에서 생성되는 것으로 알려져 있다.[2] 그에 비해 리튬과 주석산화물을 사용한 음극의 전극표면에서 발생하는 부동태 막은 리튬 옥사이드가 생성되며, 0.9 V 보다 약간 높은 전위에서 생성되는 것으로 알려져 있다.[4] 본 실험에서는 약 1.2V 부근에서 이러한 extra plateau가 나타나는 것이 관찰되었다.

Fig.2는 raw MCMB와 SnO_2 -impregnated MCMB의 가역용량(reversible specific charge capacity)과 비가역용량(irreversible specific charge capacity)을 비교한 그래프이다. 여기서, 가역용량은 첫 번째 사이클(cycle)의 방전용량과 두 번째 사이클의 방전용량의 평균값으로 나타내고, 비가역용량은 첫 번째 사이클의 방전용량과 충전용량의 차이로 나타낸다. Raw MCMB의 가역용량은 214mAh/g이었고 삽입된 주석산화물의 양이 증가할

수록 가역용량은 점점 증가하여 12.8wt% SnO₂ impregnated MCMB의 경우, 282 mAh/g으로 raw MCMB에 비해 약 32% 높은 가역용량 보였다. 삽입된 주석산화물의 양이 증가할수록 비가역용량 역시 점점 증가하여 12.8wt% SnO₂ impregnated MCMB의 비가역 용량은 194 mAh/g으로, 87 mAh/g인 raw MCMB에 비해 약 120% 정도의 매우 높은 비가역 용량을 보였다.

Fig.3과 Fig.4는 raw MCMB와 SnO₂-impregnated MCMB의 충·방전 횟수에 따른 방전용량과 충전용량을 각각 비교하였다. 삽입된 주석산화물의 양이 증가할수록 전체적인 충·방전 용량이 증가함을 알 수 있다. 일반적으로 주석산화물을 음극으로 사용한 리튬이온 이차전지는 카본 전극에 비해 초기 방전용량이 매우 높게 나오는 반면, 초기 방전용량의 손실 역시 매우 크고 가역특성이 떨어져 사이클 성능이 낮은 것으로 알려져 있다.[5] 본 실험에서는 첫 번째 충·방전 특성이 높은 충전용량과 높은 용량손실을 보여 주석산화물 음극과 유사한 충·방전 특성을 보였으나, 두 번째 사이클 이후부터는 높은 가역특성과 뛰어난 cycleability를 보여, 주석산화물을 삽입시켜 표면개질시킨 MCMB의 충·방전 특성과 가역특성이 우수함을 알 수 있었다.

4. conclusion

본 연구결과들에 대해서 요약해보면 아래와 같다.

1. 주석산화물 삽입에 의해 표면개질된 MCMB 카본 분말은 기존의 MCMB에 비해 높은 초기 방전용량과 높은 초기 충전용량을 나타내었다. 삽입된 주석산화물의 양이 많아질수록 높은 가역용량을 나타내었고 비가역용량 역시 높은 값을 나타내었다. 12.8wt%의 SnO₂ impregnated MCMB는 30% 정도의 가역용량이 증가하였고, 120% 정도의 높은 비가역용량 증가를 나타내었다.
2. 주석산화물을 삽입시켜 표면개질시킨 카본 전극은 높은 초기 충·방전 손실을 나타내었지만, 두 번째 사이클 이후부터는 낮은 충·방전 손실을 보였고, 기존의 MCMB에 비해 높은 충·방전 용량을 나타내어, 높은 가역특성과 좋은 cycleability를 보였다.

Acknowledgements

본 연구는 중소기업청 2003년도 산학연 공동기술개발 컨소시엄사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

- [1] Z. X. Shu, R. S. McMillan and J. J. Murray, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140(4), p.922-927 (1993).
- [2] J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu and J. S. Xue, *Science*, vol.270, p.590-593 (1995).
- [3]. J. S. Kim and Y. T. Park, *J. Power Sources*, vol.91, p.172-176 (2000).
- [4] J. Read, D. Foster, J. Wolfenstine and W. Behl, *J. Power Sources*, vol.96, p.277-281 (2001).
- [5] H. Li, X. Huang, and L. Chen, *J. Power Sources*, vol.81-82, p.335-339 (1999).

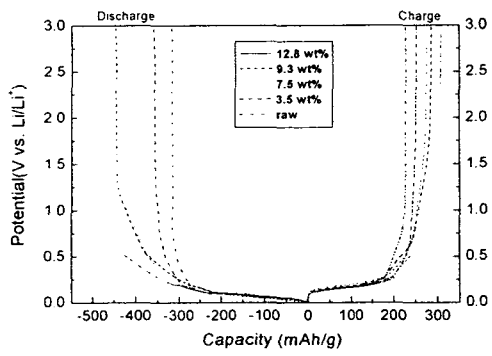


Fig.1. 1st charge/discharge profiles of the raw MCMB and the SnO₂ impregnated MCMBs.

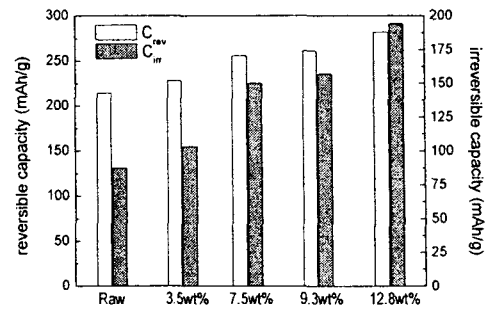


Fig.2. Reversible (C_{rec}) and irreversible capacities (C_{irr}) of the raw MCMB and the SnO₂ impregnated MCMBs.

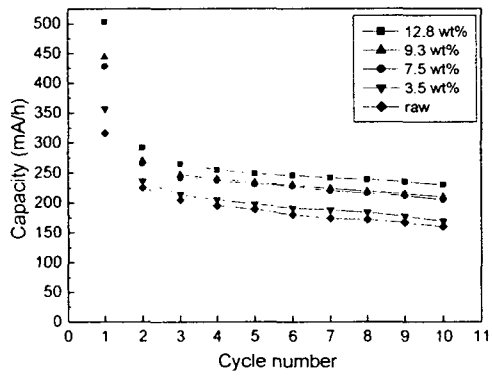


Fig.3. Cycleability of the raw MCMB and the SnO₂ impregnated MCMBs as a discharge capacity vs. cycle number.

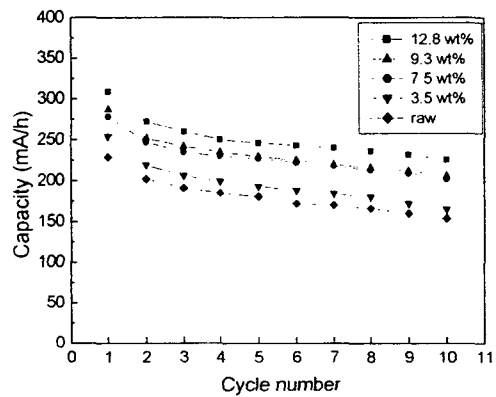


Fig.4. Cycleability of the raw MCMB and the SnO₂ impregnated MCMBs as a charge capacity vs. cycle number.