

유동상 화학증착에 의한 리튬이차전지 전극용 탄소재료의 표면개질

류덕현** · 이증기† · 박달근 · 윤경석* · 조병원* · 설용건**

한국과학기술연구원 청정기술연구센터, *전지·연료전지센터, **연세대학교 화학공학과

(2000년 5월 19일 접수 : 2000년 6월 26일 채택)

Surface Modification of Synthetic Graphite as an Electrode by Fluidized-bed Chemical Vapor Deposition for Lithium Secondary Batteries

D. H. Ryu**, Joong Kee Lee[†], D.Park, K. S. Yun*, B.W.Cho* and Y.G.Shul**

Clean Technology Reserach Center, *Battery and Fuel Cell center, Korea Institute of Science and Technology P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul, Korea,

**Dept. of Chemical Eng.,Yonsei University

(Received May 19, 2000 : Accepted June 26, 2000)

초 록

리튬 이차 전지의 성능은 부극으로 쓰이는 탄소재료의 표면의 미세 구조에 크게 의존한다. 본 연구에서는 이러한 표면 구조의 개질을 위해 유동상 화학증착법을 도입하여 금속 및 금속 산화물을 탄소재료 표면에 코팅하여 그 성능을 전기 화학적으로 평가하였다. 주석산화물을 코팅한 탄소 전극은 원래의 탄소 전극에 비해 용량의 상승을 나타내었으나 사이클이 진행됨에 따라 주석산화물이 코팅된 전지의 용량은 심각한 부피 변화에 의해 저하되어 사이클 수명이 감소되었다. 그러나, 부피 변화를 완화시켜주는 비활성 매트릭스 역할을 하는 구리를 주석 산화물 위에 코팅함으로써 부피 변화에 의한 용량 저하를 감소시킬 수 있었다.

Abstract : The synthetic carbon was coated with tin oxide and copper by fluidized-bed chemical vapor deposition method. $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ and $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ were employed as the metallic organic precursor, respectively. The modified synthetic carbons were used for lithium secondary battery anode to investigate their coating effects on electrochemical characteristics as alternative anode materials for lithium secondary batteries. The electrode which prepared by the synthetic carbons(MCMB) coated with tin oxide gave the higher capacity than that of raw material. Their capacity decreased with the progress of cycling possibly due to severe volume changes. But the cyclability was improved by coating with copper on the surface of the tin oxide coated carbon, which plays an important role as an inactive matrix buffering volume changes.

Key words : Lithium secondary batteries, Synthetic graphite, CVD, Fluidized-bed, Surface modification

1. 서 론

리튬 이차 전지는 고전압(high voltage)과 높은 비에너지(specific energy) 때문에 휴대용 전자제품의 구동 전원으로서 폭넓게 사용되고 있다. 이러한 기술의 성공은 전극으로 금속 리튬 대신에 리튬 삽입 능력(intercalation capability)을 가지고 있는 탄소계 물질을 사용함으로써 이루어졌다. 리튬 이차 전지의 급속한 발달과 더불어 탄소 재료의 리튬 doping/undoping 성능을 개선하기 위한 많은 연구가 진행되어 오고 있지만, 대부분의 연구들은 탄소전극재료 전구체들의 탄화조건을 제어하여 탄소 구조를 개선하는데 집중되어 있고, 단지 금속 및 금속산화물의 코팅에 의한 탄소재료의 표면개질에 대한 연구는 상대적으로 많지 않았다.¹⁻³⁾

리튬이 삽입된 탄소 전극의 전기화학적 행동들은 표면에 피막(passivation film)의 형성에 의해 제어된다. 이 표면의 피막들의 조성에 있어서 작은 변화들조차도 거시적 전극 특성에 상당한 변화를 수반하게 된다. 이와 같이 전기화학적 반응이 전극과 전해질의 계면에서 발생하기 때문에, 본 연구는 탄소재료의 표면 개질을 통하여 계면에서의 리튬 이온의 전하전달 능력을 향상시켜 결과적으로 전지의 고성능화를 이루고자 하였다. 이를 위해 유동상 화학증착법(fluidized CVD method)을 도입 적용하여 주석산화물과 구리를 탄소 재료 표면에 증착시켰으며, 반쪽 전지를 구성하여 그 전기화학적 특성들에 대하여 조사하였다. 유동상 화학증착법은 입자를 유체에 의해 부유된 상태에 있게 하여 유기금속화합물의 전구체가 열에 분해되면서 입자표면에 박막 혹은 클러스터 형태의 금속 혹은 금속산화물을 형성시키는 기술이다.

[†]E-mail : leejk@kist.re.kr

2. 실험

2.1. 시료 전처리

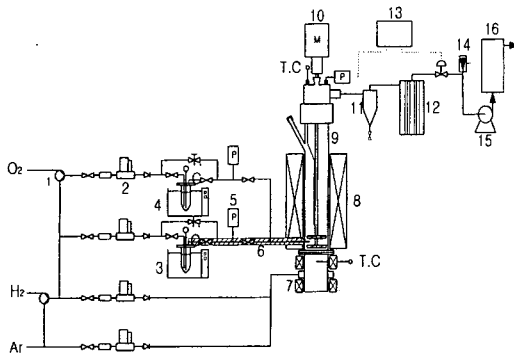
활물질로서 평균 입도가 10 μm이고 2800°C에서 열처리된 MCMB1028(Osaka gas)을 사용하였으며, 표면에 존재하는 습기 또는 오염물을 제거하기 위해 80°C vacuum oven에서 하루동안 건조시켰다.

2.2. 실험 장치

유동상 화학증착 장치는 전구체인 유기금속(metallic organic compounds)성분을 공급하기 위한 시스템, 전극재료를 유동화 상태로 만들어서 균일한 코팅효과를 가능하게 하는 가스분산판, 교반기 시스템으로 구성되어있다. Fig. 1은 실험에 사용된 유동상 화학증착 장치의 개략도이며, 그 구체적인 구성 요소는 다음과 같다.

유동화 및 전구체 동반가스 공급시스템은 전극재료의 유동화에 필요한 가스량과 유기금속 전구체의 증기압에 따른 정확한 공급을 위해 운반가스를 MFC(mass flow controller)를 사용하여 조절하였다. 유기금속 전구체 공급은 증착물질의 저장과 공급을 위한 장치로 bubbler에 고체 또는 액체의 증착물질을 넣고 온도를 높여 증기화된 증착물을 공급하는 장치로 구성되어 있다. 유동상 반응기는 직경 2인치 quartz관으로 제작되어 있으며, 이곳은 화학증착에 의한 전구체 분해 반응과 전극재료의 유동화가 동시에 일어나서 전극재료의 표면 개질이 진행되는 부분으로 전구체 분사를 위한 노즐관, 층내 물질인 전극재료의 공급부, 유동화에 따른 층내 물질 혼합을 더욱 용이하게 하기 위한 교반기와 화학증착 반응에 필요한 에너지 공급을 위한 히터가 반응기 외벽에 설치되어 있다. 비산물질 catching 시스템은 사이클론과 200 mesh stainless steel망으로 제작된 필터로 구성되어 있다.

이 시스템은 유동상 화학증착 반응시 비정상 또는 정상상태 조업에서 비산되어 날아가는 미세 전극물질을 포집하고, 반응압력조절에 필요한 압력조절 밸브의 보호를 위해 설치하였다. 압력제어시스템은 개질 조건 설정을 위해 혹은 재료의 전처리를 위해 반응기 압력조절부분으로 압력센서, 압력조절밸브, 진공펌프 등으로 구성되었다. 또한 미반응가스 처리시스템을 진공펌프 후단에 설치하였는데, 가연성 미반응가스 및 미반응 전구체 분해물을 연소와 scrubbing을 통하여 폐가스를 안전하게 처리하여 방출시키는 기능을 지니고 있다.

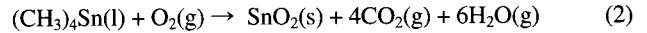
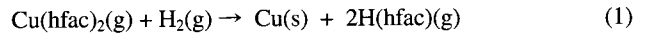


- 1. 3-Way valve
- 2. Mass flow controller
- 3. Bath 1 (Cu source)
- 4. Bath 2 (Sn source)
- 5. Pressure gauge
- 6. Line heater
- 7. Preheater
- 8. Heater
- 9. Reactor
- 10. Stirrer
- 11. Cyclone
- 12. Filter
- 13. Pressure controller
- 14. Angle valve
- 15. Vacuum pump
- 16. Exhaust gas treatment system

Fig. 1. Schematic diagram of fluidized chemical vapor deposition process

2.3. 유동상 화학증착 반응

유동상 화학증착법은 입자 형태의 시료를 유동화시켜 증착하고자 하는 금속을 건식법으로 입자 표면에 균일하게 코팅시킬 수 있다는 장점이 있다. 본 실험에서는 유동상 화학증착 공정을 이용하여 주석산화물과 구리를 탄소 입자의 표면에 증착하였다. 금속 전구체로는 구리와 주석산화물 각각 Cu(hfac)₂, (CH₃)₄Sn을 사용하였고, 반응기 내부 온도는 각각 460°C와 540°C로 유지하였으며, 온도의 설정은 문헌을 참고하였으며,^{4,5)} 측정된 내부 온도는 유동화를 일으키는 가스의 온도로 탄소재료 자체의 온도와는 차이가 있다. 반응 및 운반 기체는 아르곤, 수소(구리의 경우), 산소(주석산화물의 경우)를 사용하였다. 이에 대한 반응식은 다음과 같다.



2.4. 시료의 분석

시료의 코팅 정도와 분포 등의 탄소 입자의 표면 형상을 관찰하기 위해 SEM 분석을 시행하였다. SEM은 HITACHI사의 S-4200 모델을 사용하였다.

탄소 재료를 기준으로 코팅된 물질의 양을 분석하기 위해 시료를 벌크 조성으로 ICP분석을 하였다. 분석원소는 주석과 구리에 대하여 시행하였으며, ICP는 ASH사의 Thermo Jarrel POLYSCAN 61E를 사용하였다.

2.5. 전극 제조 및 전지 조립

활물질(active material)을 제조하기 위해 탄소재료와 결합체인 PVdF(polyvinylidene fluoride) [6 wt% in NMP (1-methyl-2-pyrrolidinone)]를 94:6의 wt% 비율로 섞고 적당량의 아세톤을 첨가하여 고속 교반기(5000 rpm)로 균일하게 교반한 후, 전류 집전체인 Cu foil에 디핑법을 이용하여 코팅하였다. 전극을 80°C에서 하루 동안 건조시킨 후 rolling press를 사용하여 압착한 후 전극의 크기를 2×2 cm²로 자른 후 활물질의 양을 기록하고 80°C, 진공 하에서 하루 건조시킨다.

전지 조립은 습도가 0.3% 이하인 dry room에서 행하였다. 전지는 반쪽 전지(half cell)를 구성하여, 금속 코팅된 탄소 전극의 전기화학적 특성을 알아보았다. 작업 전극으로 탄소 전극, 상대 전극으로 리튬 foil, 분리막으로 전해질이 함침된 PE(polyethylene)를 사용하였다. 전해질의 유기 용매로는 EC:EMC:DMC (1:1:1) in 1 M LiPF₆(lithium hexafluorophosphate)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SEM, ICP를 통한 금속 코팅된 탄소 재료의 분석

본 연구에서는 3종류 시료를 제조하여 전기화학적 특성을 조사하였는데, Table 1은 ICP 분석에 의한 것으로 코팅된 금속의 탄소재료에 대한 무게비(wt%)를 의미하고 있다. Table 1에서 CS0는 raw MCMB를 의미하며, SN1은 주석산화물만 코팅되었을 경우, CS1은 주석산화물을 코팅한 후에 다시 구리를 코팅하

Table 1. Elemental contents of metal coated MCMB1028

	Element Analysis	
	Cu(wt%)	Sn(wt%)
CS0		
SN1		1.67
CS1	0.14	1.83

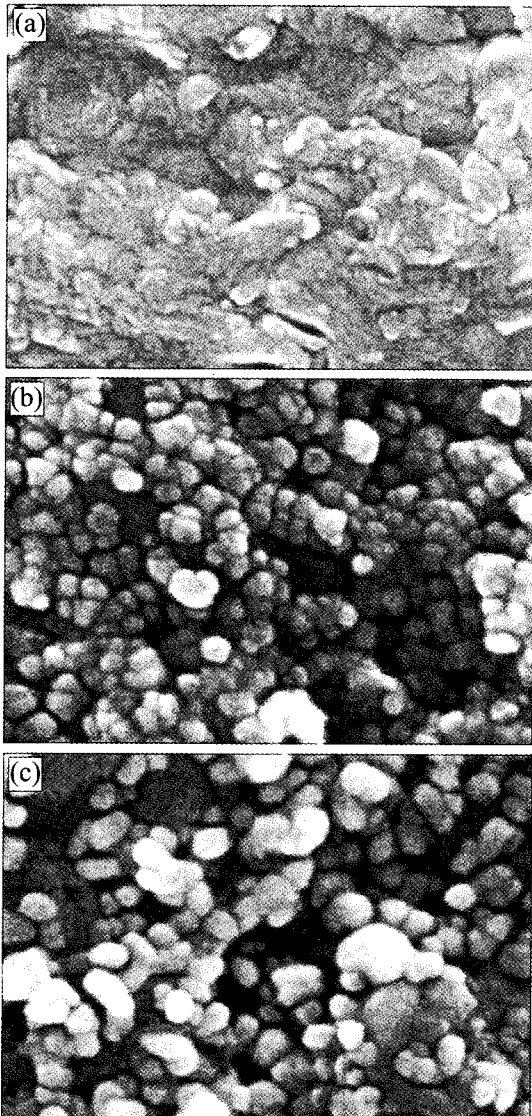


Fig. 2. SEM photographs of surface-modified MCMB1028($\times 100$ K). (a) Raw MCMB, (b) MCMB coated with SnO_2 , (c) MCMB coated with SnO_2 & Cu

였을 경우를 나타낸다.

SEM을 이용하여 구리와 주석산화물로 코팅된 MCMB 1028 입자 하나의 표면 형상을 10만배의 배율로 확대하여 Fig. 2에 나타내었다. (a)는 raw MCMB1028의 표면을 나타낸 것이며, (b)는 주석산화물만 코팅되었을 경우로서 입자의 크기가 일정하게 균일한 분포를 나타냄을 관찰할 수 있으며, (c)는 주석산화물을 코팅한 후 다시 구리를 코팅하였을 때의 표면 형상으로 주석산화물 위에서 size가 큰 구리의 분포를 확인할 수 있다. 유동상 화학증착법에 의해 탄소재료 표면에 증착된 주석산화물은 약 50 nm 정도의 지름을 갖는 구형을 나타내었으며, 구리는 약 200 nm 정도의 지름을 갖는 구형입을 관찰할 수 있다. 또한 탄소재료 표면에 코팅된 금속의 분포가 균일함을 확인할 수 있다.

ICP와 SEM 분석에 의해 관찰할 수 있듯이 주석산화물의 경우 그 전구체인 $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ 의 증기압이 상대적으로 높고, 이온화 경향이 높아 비교적 짧은 시간에 많은 양을 증착시킬 수 있었으나, 구리의 경우는 전구체인 $\text{Cu}(\text{hfac})_2$ 의 증기압이 낮고, 또한 탄소재료 표면과 접합력이 낮아 구리를 증착시키는 조건을 설정하는데 많은 시행오차를 겪었다.

3.2. 전기화학적 방법에 의한 금속 코팅된 탄소 전극의 특성 분석

금속 코팅된 MCMB 1028의 전기화학적 특성을 알아보기 위해 첫 번째 사이클의 충전방전 곡선을 Fig. 3에 나타내었다. MCMB 1028에 코팅된 주석산화물의 함량이 증가할수록 충전 및 방전 용량 모두 증가함을 관찰할 수 있으며, 특히 충전 시 0.8 V~0.9 V 전위에서 곡선이 평탄하게 진행됨을 관찰할 수 있는데, 이것은 첫 번째 충전 사이클에서만 나타나는 것으로서 반응이 비가역 과정으로 진행되고 있음을 의미한다. 이러한 비가역 과정은 주석산화물 중의 주석을 환원시키는데 많은 리튬 이온의 소비로 인한 것으로 사료되며, 이로 인해 결과적으로 초기 효율의 감소를 초래하는 것으로 판단된다. Fig. 4는 산화 환원 과정이 진행되는 동안 금속 코팅된 MCMB 1028의 전기화학적 특성을 순환전류(cyclic voltammetry)법에 의해 나타낸 그래프이다. 0.7 V 전위 근방에서 주석산화물에 의한 커다란 환원 피크를 관찰할 수 있는데, 이러한 피크는 앞에서 언급하였듯이 주석산화물이 주석으로의 환원하는 과정에서 발생한다. Courtney and Dahn^{6,7)}에 의하면, 첫 번째 충전 과정동안 리튬은 산소(초기에 주석과 결합됨)와 결합하고, 그로 인해 산화물이 붕괴되면

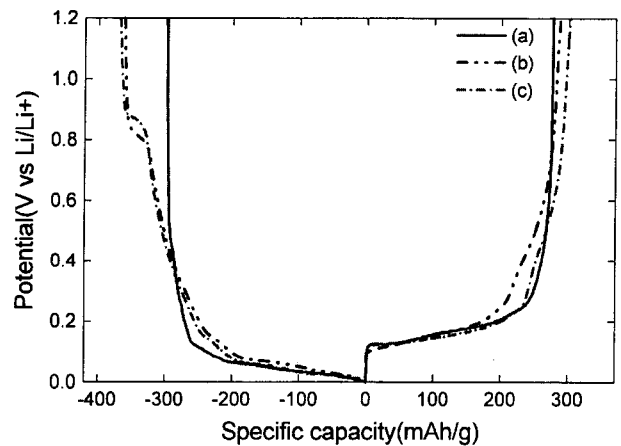


Fig. 3. 1st charge-discharge curves of surface-modified MCMB 1028.1M LiPF_6 in EC/EMC/DMC(1:1:1) electrolyte at current density of C/24(0.0 V \leftrightarrow 1.2 V). (a) Raw MCMB, (b) MCMB coated with SnO_2 , (c) MCMB coated with SnO_2 & Cu

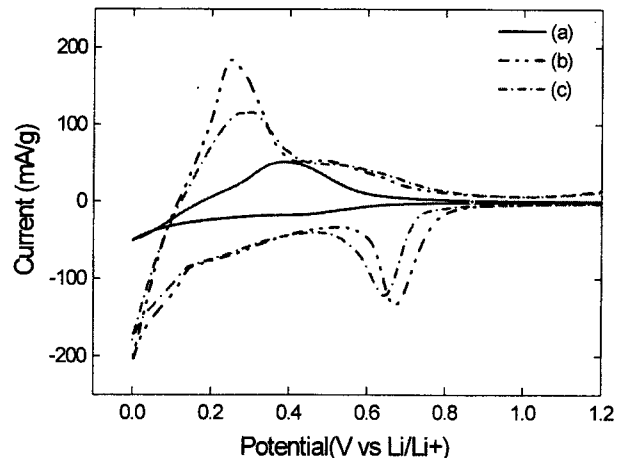


Fig. 4. Cyclic voltammograms of surface-modified MCMB1028 with scan rate of 0.1 mV/s(0.0 V \leftrightarrow 3.0 V). (a) Raw MCMB, (b) MCMB coated with SnO_2 , (c) MCMB coated with SnO_2 & Cu

서 주석과 Li₂O를 형성하며, 이러한 반응에 의해 생긴 주석은 Li_{4.4}Sn의 이론적 조성 한계까지 리튬과 결합할 수 있다.



위의 비가역 용량은 주석산화물 중 주석과 결합된 산소의 양이 증가할수록 커지게 된다. 이것은 산소의 양이 많을수록 주석을 환원시키는데 그만큼 많은 양의 리튬이 필요하기 때문이다. 따라서 이러한 주석산화물에 의한 비가역 반응을 최소화하기 위해서는 주석산화물 중의 산소의 함량을 줄여야 하며, 이것은 벌크 상태에서의 주석산화물의 반응과 매우 유사한 방식으로 진행되었다. 또한 본 실험에서는 위의 반응의 결과에 의해 생긴 주석이 리튬과 결합하여 Li_xSn이 생성되는 합금반응(alloying reaction) 이외에도 탄소재료와 리튬에 의한 삽입반응(intercalation reaction)이 병행하여 충방전 반응을 진행하게 된다. 이러한 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

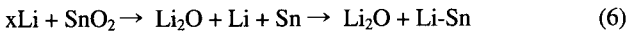


Fig. 5는 사이클에 따른 방전 용량을 나타낸 그림으로 C/5의 속도로 충방전을 진행시켰을 때의 결과를 나타낸 그림이다. 초기에는 용량에 있어 뚜렷한 차이가 없으나 30사이클 이상 진행되었을 경우 주석산화물만 코팅되었을 때는 용량이 Raw MCMB에 비해 저하됨을 확인할 수 있다. 이것은 리튬과 주석이 합금반응을 진행하면서 심각한 부피 변화에 의한 것으로 사료된다.⁸⁾ 그러나 주석산화물을 코팅한 후에 구리를 다시 코팅하였을 경우 사이클 특성이 향상되었음을 확인할 수 있다. 마찬가지로 벌크 상태에서 주석산화물의 부피 변화에 의한 사이클 특성이 구리를 도입함으로써 해결되었다. 이는 구리가 비활성 매트릭스(inactive matrix) 역할을 하기 때문인 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 즉, 벌크 상태 뿐만 아니라 탄소재료에 구리를 코팅함으로써 인해 전지의 사이클 특성이 개선되었음을 확인할 수 있었다.

피막층(passivation layer)의 전기적 특성을 알아보기 위해 임피던스를 측정된 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 주파수는 100 KHz~1 mHz의 범위에서 측정하였으며, 각각의 전지는 2nd

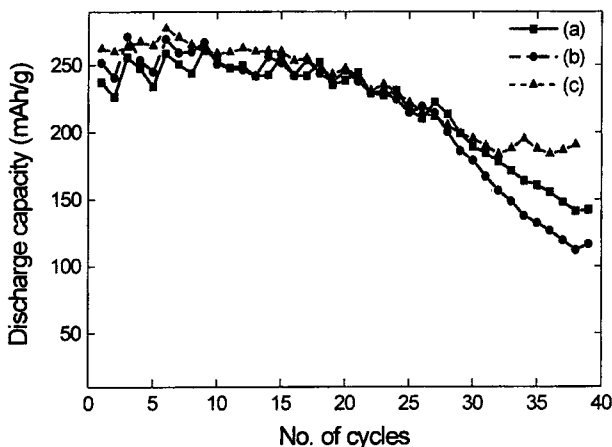


Fig. 5. Cycling performance of surface-modified MCMB. 1 M LiPF₆ in EC/EMC/DMC(1:1:1) electrolyte at current density of C/5(0.0 V ↔ 1.2 V). (a) Raw MCMB, (b) MCMB coated with SnO₂, (c) MCMB coated with SnO₂ & Cu

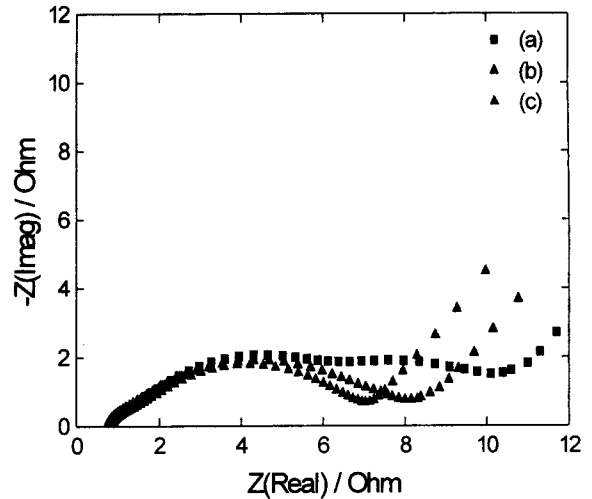


Fig. 6. Electrochemical impedance spectroscopy of surface-modified MCMB. (a) Raw MCMB, (b) MCMB coated with SnO₂, (c) MCMB coated with SnO₂ & Cu

cycle의 충전 시 0.7 V 전위에서 금속 코팅한 MCMB를 음극으로 사용하여 AC impedance를 비교 측정하였다. 그림에서 보듯이 주석산화물이 코팅된 양이 증가할수록 임피던스가 줄어들었음을 확인할 수 있었으며, 이는 금속 및 금속산화물의 코팅으로 기존의 탄소재료와 전해질에 의해 생긴 표면 피막 이외에 금속산화물과 리튬 이온에 의한 또다른 형태의 피막의 형성으로 인해 이온 전도도가 향상되었음을 의미한다.

4. 결 론

본 실험을 통해 유동상 화학증착 방식으로 금속 및 금속산화물이 코팅된 탄소 전극의 특성을 알아보았다. 주석산화물이 코팅된 탄소 전극의 경우 주석산화물을 음극으로 사용한 벌크 상태에서와 유사한 방식으로 리튬과 가역적으로 반응하였다. 리튬은 먼저 무정형 Li₂O와 주석을 형성하여 비가역 반응을 진행하고, 여기서 형성된 주석이 리튬과 결합하여 합금반응을 진행하게 되며, 이때 리튬이 탄소에 삽입되는 반응(intercalation reaction)이 동시에 병행하는 것으로 판단되었다. 주석 산화물이 코팅된 전극은 사이클이 진행되는 동안 전기화학 공정에서 형성된 합금의 밀도차에 의해 상당한 부피 변화를 일으켜 사이클 수명이 감소하였지만,¹⁰⁾ 구리가 비활성 매트릭스로서의 역할을 하여 이러한 부피의 팽창/수축 반응을 완화시켜주는 역할을 해주었다. 또한 탄소재료의 표면에 코팅된 금속에 의해 형성된 피막층에서의 이온 전도성이 향상되어 전지의 성능이 개선되었다.

이러한 결과들로부터 탄소재료에 코팅된 금속 입자의 분포를 균일하게 하고, 그 성분 함량을 최적화 할 수 있다면 현재 연구되고 있는 대부분의 리튬 이차 전지 부극으로 사용되고 있는 탄소재료의 성능 및 수명에서 향상된 특성을 보일 것으로 사료된다.

참고문헌

1. A. Mabuchi, K. Tokumitsu, H. Fujimoto, T. Kasuh, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1041 (1995)
2. N. Takami, A. Satoh, M. Hara, T. Ohsaki, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2564 (1995).
3. Tsutomu Takamura, Koji Sumiya, Junji Suzuki, Chikayoshi Yamada,

- Kyoichi Sekine, *J. Power Sources*, **81-82**, 368 (1999)
4. B. Jayant Baliga, Sorab K. Ghandhi: *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 941 (1976)
 5. T. P. Chow, M. Ghezzi, B. J. Baliga: *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1040 (1982)
 6. I. A. Courtney, J. R. Dahn, *Progress in Batteries and Battery Materials* **16**, 214 (1997).
 7. I. A. Courtney, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2045 (1997).
 8. J. Wang, I. D. Raistrick, R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 457 (1986).
 9. M. Winter, J. O. Besengard, M. E. Spahr, P. Novak, *Adv. Mater.* **10**, 725 (1998).
 10. R. Retoux, T. Brousse, D. M. Schleich, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2472 (1999).