

The Electrochemical Characteristics of Surface-modified Carbonaceous Materials by tin Oxides and Copper for Lithium Secondary Batteries

Joong Kee Lee*, D. H. Ryu*, Y. G. Shul*, B. W. Cho and D. Park

Clean Technology Research 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, Shinchon, Seoul, Korea

*e-mail: leejk@kist.re.kr

(Received November 28, 2000; accepted January 19, 2001)

Abstract

Lithium intercalated carbon (LIC) are basically employed as an anode for currently commercialized lithium secondary batteries. However, there are still strong interests in modifying carbon surface of active materials of the anode because the amount of irreversible capacity, charge-discharge capacity and high rate capability are largely determined by the surface conditions of the carbon. In this study, the carbonaceous materials were coated with tin oxide and copper by fluidized-bed chemical vapor deposition (CVD) method and their coating effects on electrochemical characteristics were investigated. The electrode which coated with tin oxides gave the higher capacity than that of raw material. Their capacity decreased with the progress of cycling possibly due to severe volume changes. However, the cyclability was improved by coating with copper on the surface of the tin oxides coated carbonaceous materials, which plays an important role as an inactive matrix buffering volume changes. An impedance on passivation film was decreased as tin oxides contents and it resulted in the higher capacity.

Keywords : Lithium Secondary Batteries, Fluidized-Bed CVD, Surface Modification.

1. 서 론

현재 휴대용 정보기기의 구동 전원으로 널리 사용되고 있는 리튬 이차 전지의 부극으로 리튬 금속, 탄소재료 및 리튬 alloys 등이 널리 연구되어 왔다. 금속들 중에서 리튬은 high voltage 와 high energy density와 lightest weight를 갖는 전극 재료로서 대단히 각광받아 왔다. 리튬은 존재하는 금속들 중에서 표준 전위가 -3.045 V로 가장 낮은 전기음성도를 갖기 때문에 양이온을 형성하기에 가장 쉽게 전자를 공여하는 음극 재료이다. 그러나 리튬 금속은 충·방전 반응이 진행되는 동안 리튬 금속의 표면에 dendrite의 형성으로 인한 사이클 수명의 감소 및 안정성 측면에서 이차전지로 사용하기에는 상당한 문제를 안고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 음극 반응에 intercalation 현상이 활용되는 rocking-chair 개념이 도입되었다[1-3]. 즉, 리튬 금속을 낮은 전기화학 전위에서 리튬 이온을 가역적으로 흡수 방출할 수 있는 탄소 host 구조로 대체하는 것이다. 이러한 전지는 리튬 금속 전지에 비해 energy density에 있어서 낮은 감소를 보이며, 사이클 수명 및 안정성 측면에서의 개선을 가져왔다. 그러나 이를 역시 첫 번째 충전과정 및 사이클이 진행되는 동안 비가역 반응에 의한 용량 손실 문제를 안고 있다.

따라서 탄소 재료의 대안적인 물질들이 조사되었고, 결국 리튬 금속을 대신할 수 있는 리튬 alloys의 사용에 관심이 기울여지게 되었다. 리튬 alloys의 이론적 specific charges와 charge densities는 lithiated graphites(LiC₆)보다 높으며, 몇몇 리튬

metal alloys의 packing densities, 즉 charge densities는 금속 리튬에 가깝다[4-8]. LiC₆에 비해 리튬 alloys의 또 다른 특징은 host metal이 적절히 선택된다면, 작동 전위가 리튬 금속의 전위보다 더 높다는 것이다. 이러한 장점에도 불구하고 현재 상업용 리튬 이차 전지에서 탄소 재료가 anode로 널리 사용되는 이유는 금속이 리튬과 alloying 반응을 진행하면서 부피와 구조에 있어 상당한 변화를 수반하기 때문이다. lithium-free와 lithiated host 사이의 부피 차는 전형적으로 100~300% 정도이다. 결과적으로 리튬 alloys의 경우 용량은 높지만 alloying/dealloying 반응의 반복에 따른 상당한 부피 변화로 인해 morphological 변화를 일으켜 사이클 수명의 감소 문제를 일으키게 된다[9].

많은 연구가들은 비가역 용량, 충·방전 용량 및 high rate capability가 탄소의 표면 상태에 크게 의존하기 때문에 탄소의 표면 개질에 관심을 가져오고 있다. 본 연구에서는 대안적인 부극 물질의 개발을 위해 탄소재료 표면에 유동상 화학기상 증착법을 도입하여 주석산화물 및 구리를 코팅함으로써 그 전기화학적 효과를 검증하고자 하였다. 즉, 기존의 탄소재료와 리튬 alloys의 장점을 결부시킨 리튬이차전지용 전극활물질을 제조하여 전기화학적 특성을 검증하였다.

2. 실험

2.1. 시료

활물질로서 평균 입도가 $10 \mu\text{m}$ 이고 2800°C 에서 열처리된 MCMB1028(Osaka gas)을 사용하였으며, 표면에 존재하는 습기 또는 오염물을 제거하기 위해 80°C vacuum oven에서 하루 동안 건조시켰다.

2.2. 표면 개질 장치

유동상 화학증착 장치는 전구체인 유기금속(metallic organic compounds)성분을 공급하기 위한 시스템, 전극재료를 유동화 상태로 만들어서 균일한 코팅 효과를 가능하게 하는 가스분산판, 교반기 시스템으로 구성되어 있다. 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, 충내 물질인 전극재료의 공급부, 유동화에 따른 충내 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 처리하여 방출시키는 기능을 지니고 있다.

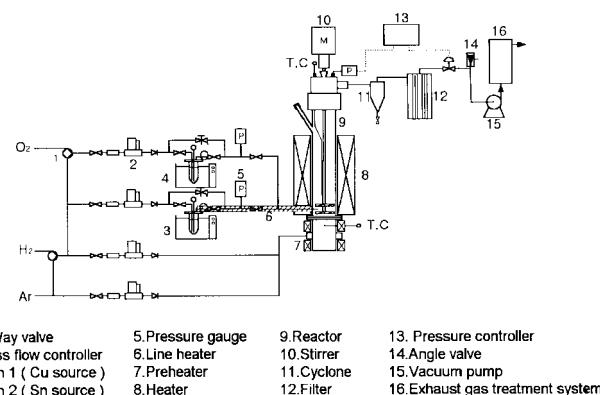


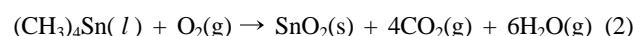
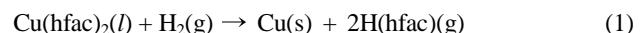
Fig. 1. Schematic diagram of fluidized chemical vapor deposition process.

Table 1. Properties of Cu & Sn precursor

$\text{Cu}(\text{hfac})_2$	$(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$
Solid	Liquid
Decomposition at $T > 400^\circ\text{C}$	Decomposition at $T > 400^\circ\text{C}$
Vapor pressure ~ 10 torr at 100°C	Vapor pressure 100 torr at 25°C
Melting point at $85\text{--}89^\circ\text{C}$	Melting point at -54°C
Boiling point at 220°C	Boiling point at 78°C
Specific gravity 1.35	Specific gravity 1.31
Formula weight 447.64	Formula weight 178.83

2.3. 유동상 화학증착 반응

본 실험에서는 유동상 화학증착 공정을 이용하여 주석산화물과 구리를 MCMB1028의 표면에 증착하였다. 금속 전구체로는 구리와 주석산화물 각각 $\text{Cu}(\text{hfac})_2$, $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ 을 사용하였으며, 그 특성을 Table 1에 제시하였다. 온도의 설정은 문헌을 참고하였으며[10-11], 측정된 내부 온도는 유동화를 일으키는 가스의 온도로 탄소 재료 자체의 온도와는 차이가 있다. 반응 및 운반 기체는 질소, 수소(구리의 경우), 산소(주석산화물의 경우)를 사용하였다. 이에 대한 반응식은 다음과 같다.



2.4. 시료의 분석

유동상 화학 기상 증착법에 의해 탄소재료 표면에 코팅된 금속 및 금속산화물의 분포와 입자 크기 및 무게비 및 조성 등을 SEM(Hitachi, S-4200), XRD(Rigaku, RINT/DMAS-2500), ICP(ASH, Thermo Jarrel POLYSCAN 61E), EPMA(Jeol, JXA-8600) 등을 이용하여 알아보았다.

2.5. 전극 제조 및 전지 조립

음극 활물질(active material)을 제조하기 위해 금속 코팅된 탄소재료와 결합제인 PVdF(polyvinylidene fluoride) [13 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 mesh에 디핑 법을 이용

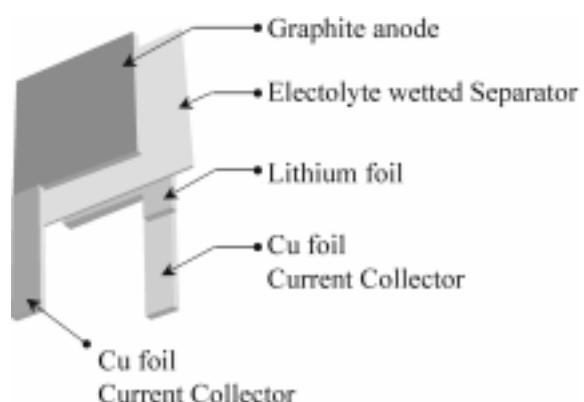


Fig. 2. Schematic diagram of Li secondary batteries.

Table 2. Properties and preparation of metal coated carbons

	Element Analysis		Sample preparation method (Fluidized CVD reaction conditions)
	Cu (wt%)	Sn (wt%)	
CS0*	—	—	—
SN1	—	1.37	tin oxides coating at Ca. 500°C for 30 min
SN2	—	0.93	tin oxides coating at Ca. 500°C for 10 min
CS1	0.14	1.83	tin oxides coating at Ca. 500°C for 40 min and subsequently copper coating at Ca. 450°C for 2hrs

CS0*: raw MCMB

하여 코팅하였다. 전극을 80°C에서 하루 동안 건조시켜 rolling press를 사용하여 압착한 후 전극의 크기를 2×2 cm²로 자른 후 80°C, 진공 하에서 하루 건조시켰다. 완성된 전극두께는 집 전체 두께를 포함하여 100 μm이다.

전지 조립은 습도가 0.3% 이하인 dry room에서 행하였으며, 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 PP(poly-propylene)를 사용하였다. 전해질의 유기 용매로는 1 M LiPF₆(lithium hexafluorophosphate) 염이 용해되어 있는 EC : EMC : DMC (1 : 1 : 1)를 사용하였다. Fig. 2에 전지 조립 구성도를 나타내었다.

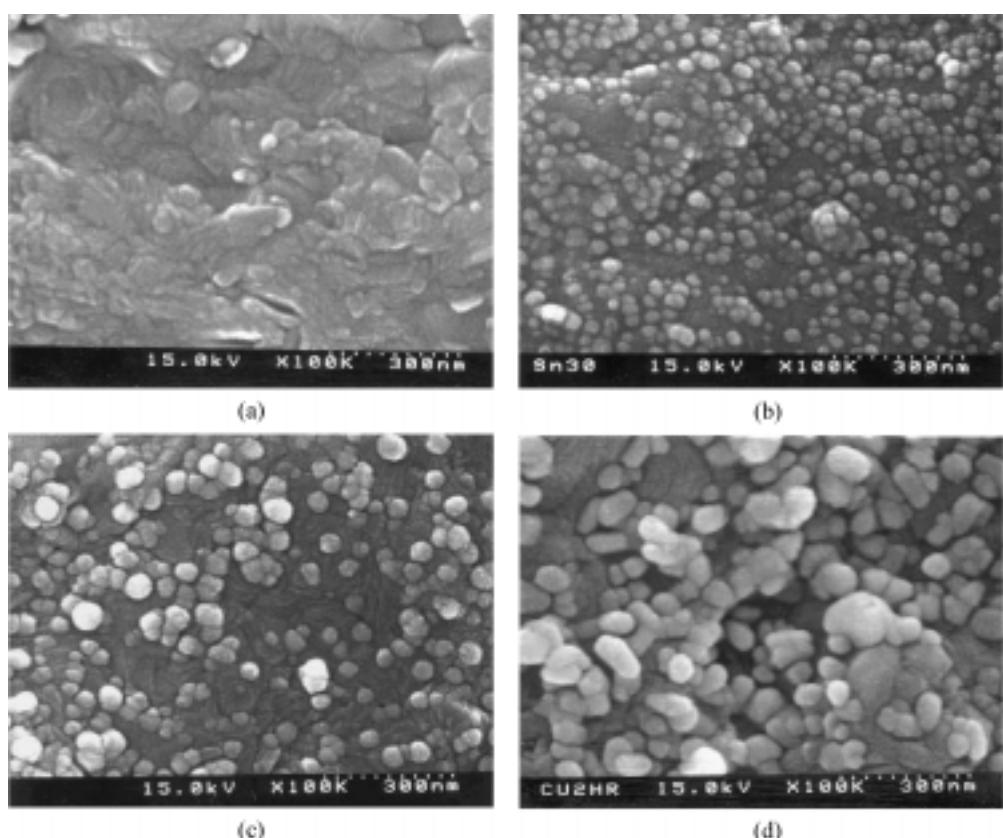
3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 코팅된 주석산화물의 양 및 구리 첨가에 따른 효과를 알아보기 위해 4가지 sample에 대한 전기화학적 특성을 조사하였다.

3.1. 시료 분석

ICP 분석에 의해 탄소재료에 대한 무게비 및 반응 조건을 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 CS0는 raw MCMB를 의미하며, SN1은 1.37 wt%의 주석 산화물만 코팅되었을 경우, SN2는 0.93 wt%의 주석 산화물만 코팅되었을 경우, CS1은 1.83 wt%의 주석산화물 및 0.14 wt%의 구리를 함께 코팅하였을 경우를 나타낸다.

SEM을 이용하여 구리와 주석산화물로 코팅된 MCMB 1028 입자의 표면 형상을 Fig. 3에 나타내었다. (a)의 raw MCMB 1028는 표면이 매끄러운 형상을 하고 있으며, (b), (c)는 주석 산화물만 코팅되었을 경우로서 코팅된 주석 산화물 입자의 크기가 일정함을 관찰할 수 있으며, MCMB1028의 표면 위에서 비교적 균일한 분포를 나타냄을 알 수 있다. (c)는 (b) 그림에 비하여 주석산화물의 분포 밀도가 낮음을 관찰할 수 있으며, (d)는 높은 분포 밀도를 갖는 주석산화물 위에서 size가 큰 구리의 분포를 확인할 수 있다. 또한 유동상 화학증착법에 의해 raw MCMB1028의 표면에 증착된 주석산화물은 약 50 nm 정도의 지름을 갖는 구형을 나타내며, 구리는 약 200 nm 정도의 지름을 갖는 구형의 형상을 띠고 있음을 관찰할 수 있다. 이

Fig. 3. SEM photographs of surface-modified MCMB1028 ($\times 100K$): (a) CS0 (b) SN1 (c) SN2 (d) CS1.

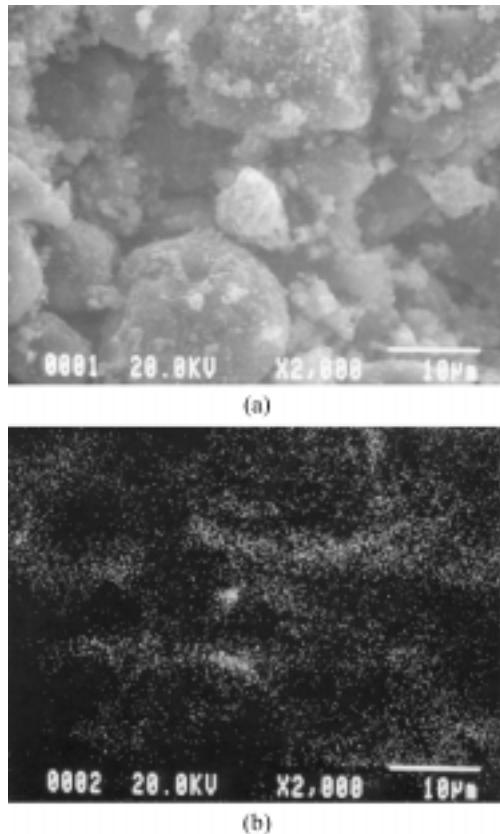


Fig. 4. (a) SEM photographs of tin oxides coated MCMB and (b) corresponding EPMA mapping of Sn.

렇듯 탄소재료 표면에 코팅된 양에 따라 금속 및 금속 산화물의 입자 분포가 cluster 형태로 비교적 균일하게 분산되어 있음을 확인할 수 있다.

Fig. 4는 주석산화물만 코팅된 MCMB1028의 SEM image 및 대응하는 주석의 EPMA mapping을 나타낸 그림이다. EPMA는 탄소 표면 위에서 분포되어 있는 주석 및 구리 같은 구성 원소의 정성 및 정량 분석을 하는데 사용하는 방법으로 성분의 특성 X-ray 스펙트럼을 측정하여 그것을 mapping에 의해 standard intensity와 비교하는 방식이다. 그림에서 주석이 탄소재료 입자 표면 위에서 비교적 고른 분포를 나타내고 있음을 알 수 있다. Fig. 5는 주석산화물과 구리를 코팅한 시료의 SEM image 및 그에 대응하는 주석과 구리 각각의 EPMA mapping을 나타낸 그림으로 주석이 높은 분포 밀도를 나타내며 폭넓게 분포되어 있음을 역시 확인할 수 있으며, 구리는 낮은 분포 밀도를 나타내고 있는데, 이것은 적은 코팅 양에 의한 것으로 사료된다.

3.2. 전기화학적 특성 분석

3.2.1 주석산화물의 코팅된 양에 따른 효과

금속 코팅된 MCMB 1028의 주석 산화물의 양에 따른 전기화학적 특성을 알아보기 위해 각각 0.93%, 1.37%, 1.83%의 주석 함유율을 갖는 탄소 전극들에 대해 정전류(Galvanostatic)법으로 전기화학적 실험들을 실시하였다. Fig. 6은 주석산화물이 코팅된 탄소 전극의 첫 번째 사이클과 두 번째 사이클에서의

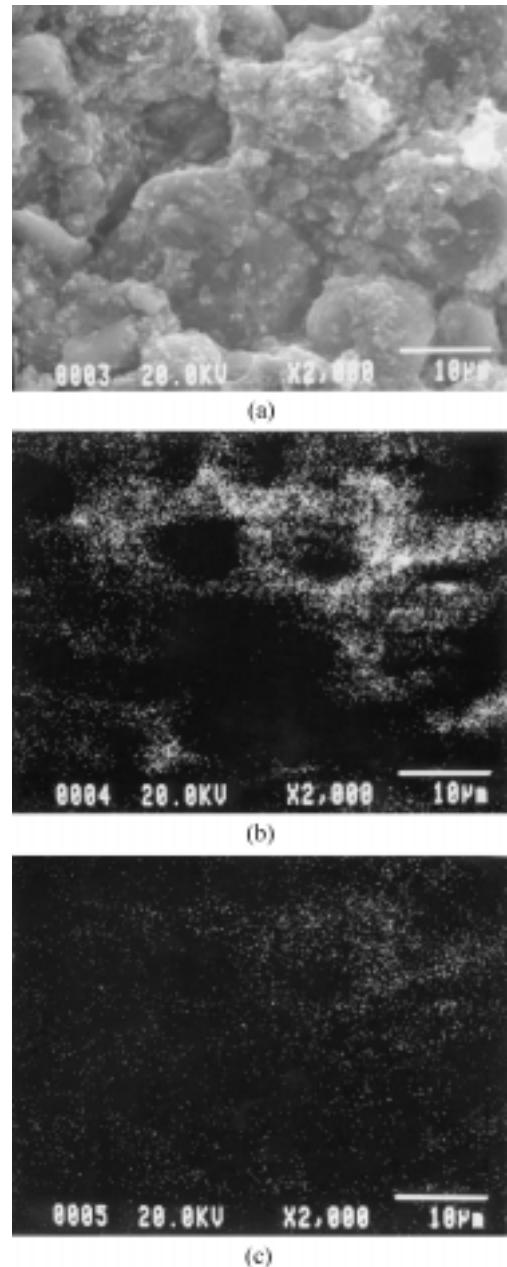


Fig. 5. (a) SEM photographs of tin oxides and copper coated MCMB and corresponding EPMA mapping of (b) Sn & (c) Cu.

충·방전 curve로서 첫 번째 사이클의 충전시 약 0.8V 전위 극저에서 평탄 전위를 관찰할 수 있으며, 코팅된 양이 증가할수록 평탄 전위는 증가함을 확인할 수 있다. 즉, 충전 용량이 증가함을 확인할 수 있다. 이것은 첫 번째 사이클의 충전 과정에서만 나타나는 것으로서 두 번째 사이클 이후에는 관찰되지 않는다. 즉, 반응이 비가역적으로 진행되고 있음을 의미하고 있다. 이러한 비가역 과정은 주석산화물 중의 주석을 환원시키는데 따른 리튬의 소비로 인한 것으로, 이로 인해 충전 용량이 커져 결과적으로 초기효율의 감소를 초래하게 된다. 이것은 Fig. 7의 CV curve에서도 관찰할 수 있다. 코팅된 주석산화물의 양에 따라 첫 번째 사이클의 환원 peak가 0.7V 전위 극방에서 증가함을 관찰할 수 있는데, 이것은 충·방전 curve

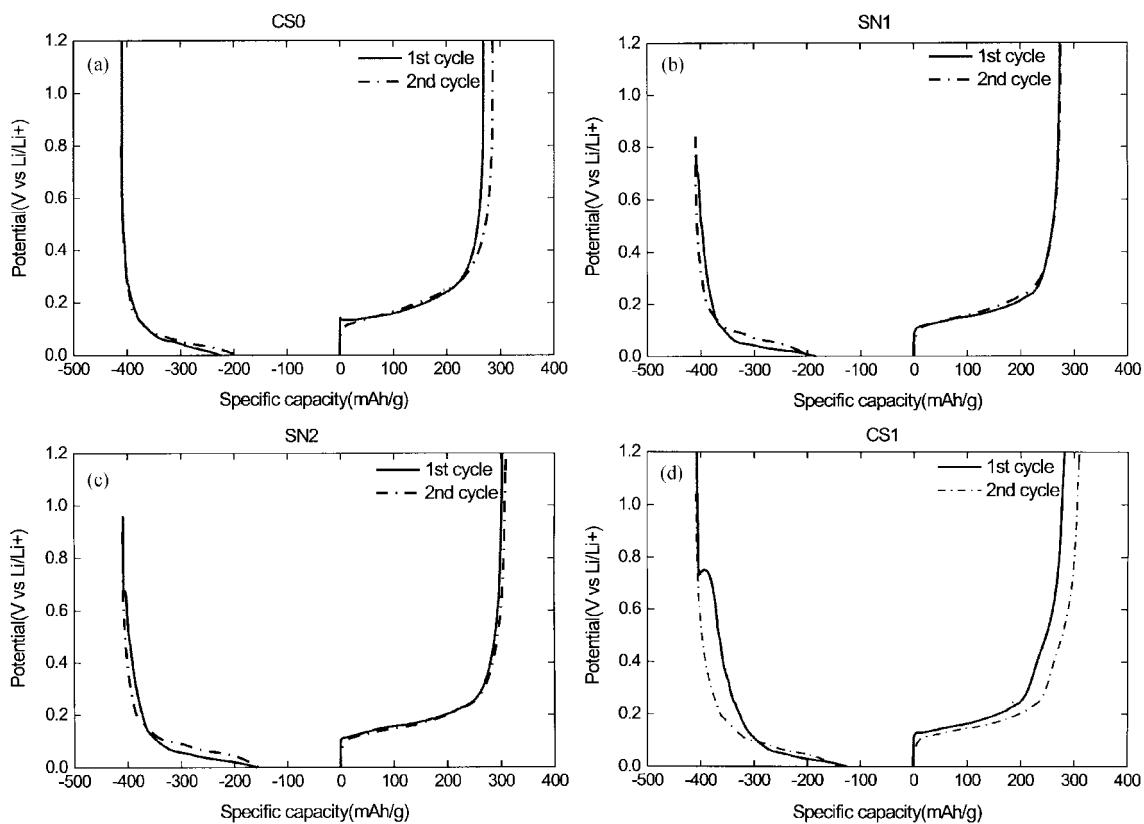


Fig. 6. 1st, 2nd charge/discharge curves of surface-modified MCMB1028. (a) CS0 (b) SN1 (c) SN2 (d) CS1.

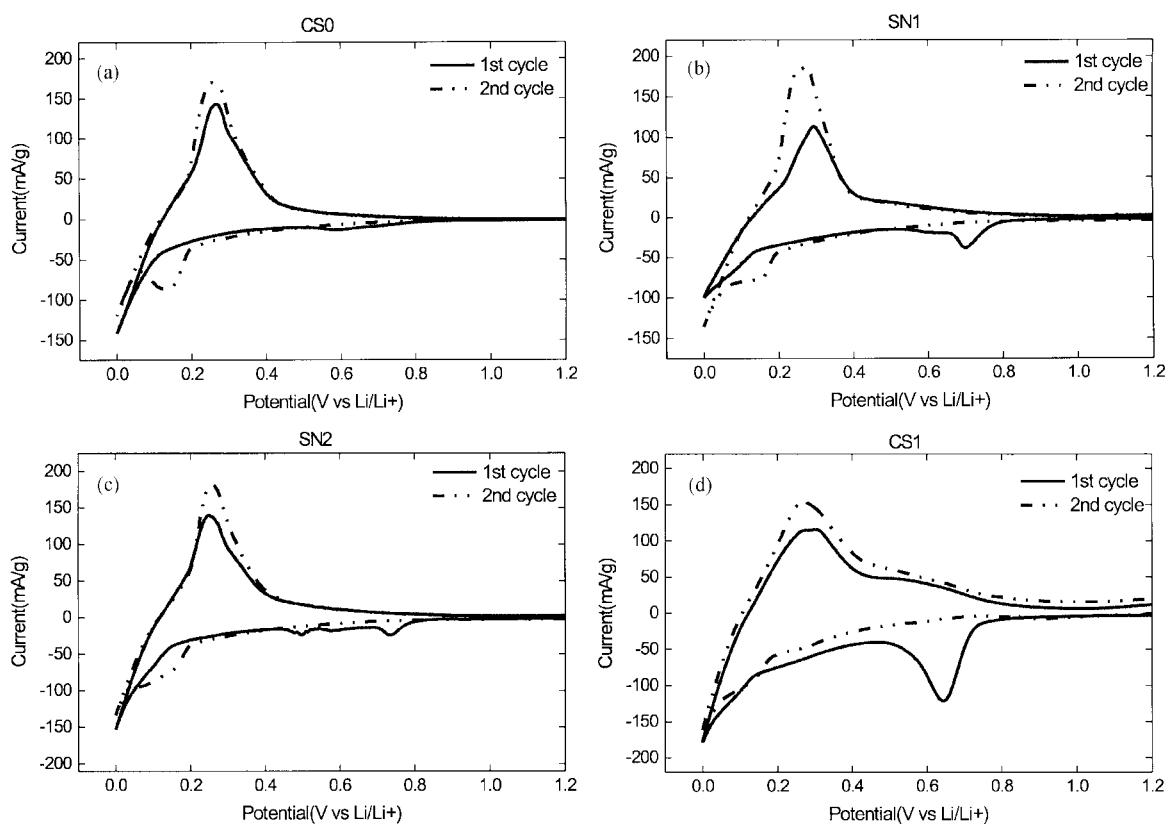


Fig. 7. Cyclic voltammograms of surface-modified MCMB1028 with scan rate of 0.1 mV/s (0.0 V ⇌ 3.0 V); (a) CS0 (b) SN1 (c) SN2 (d) CS1.

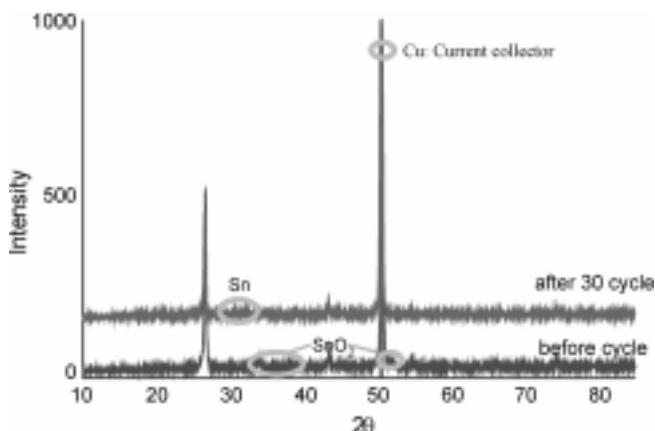


Fig. 8. X-ray diffraction diagrams of the carbon electrode before and after cycle.

의 평탄 전위에서와 마찬가지로 비가역 과정에 의해 리튬이 산화되어 소비되고 있음을 의미하며, 역시 두 번째 사이클 이후에는 관찰되지 않음을 확인할 수 있다.

Courtney and Dahn[12-13]에 의하면, Li-Sn alloy의 경우, 첫 번째 충전 과정동안 리튬은 산소(초기에 주석과 결합된)와 결합하고, 그로 인해 산화물이 붕괴되면서 주석과 amorphous상의 Li_2O 를 형성하며, 이러한 반응에 의해 환원된 주석은 $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 의 이론적 조성 한계까지 리튬과 결합하는 alloying 반응을 진행하게 되는 것으로 보고되고 있다.

주석산화물이 코팅된 탄소재료의 경우, 이와 같은 mechanism으로 반응이 진행됨을 확인할 수 있는데, Fig. 8은 이러한 주석산화물이 주석으로 환원되었음을 나타내고 있는 XRD data이다. 사이클 전의 주석산화물은 30 사이클이 진행된 후에는 그 peak를 관찰할 수 없으며, 단지 환원된 주석 peak만을 확인할 수 있다.

또한 본 실험에서는 위의 반응의 결과에 의해 생긴 주석이 리튬과 결합하여 Li_xSn 이 생성되는 합금반응(alloying reaction)이외에도 탄소재료와 리튬에 의한 전형적인 삽입반응(intercalation reaction)이 병행하여 충·방전 반응을 진행하게 된다. 이러한 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



3.2.2. 구리 첨가에 따른 효과

Fig. 9는 C-rate를 C/5로 정전류 실험을 진행하였을 경우의 사이클 성능을 나타낸 그래프이다. 그림에서 알 수 있듯이 주석 산화물만 코팅된 MCMB1028의 경우 초기 사이클에서는 raw MCMB에 비하여 상승된 용량을 보여주지만 사이클이 진행됨에 따라 사이클 특성의 저하를 확인할 수 있다. 또한 코팅된 주석산화물의 양이 증가할수록 방전 용량 역시 증가함을 알 수 있다. Li-Sn alloy anode의 경우 주석산화물만 코팅되었을 경우에는 사이클이 진행됨에 따라 주석이 aggregation 형태로 존재하려는 경향 및 alloying/dealloying 반응이 진행되면서 상당한 부피 변화에 의한 morphological 변화를 일으켜 결과적으로 사이클 수명의 감소를 일으키는 것으로 보고되고 있다

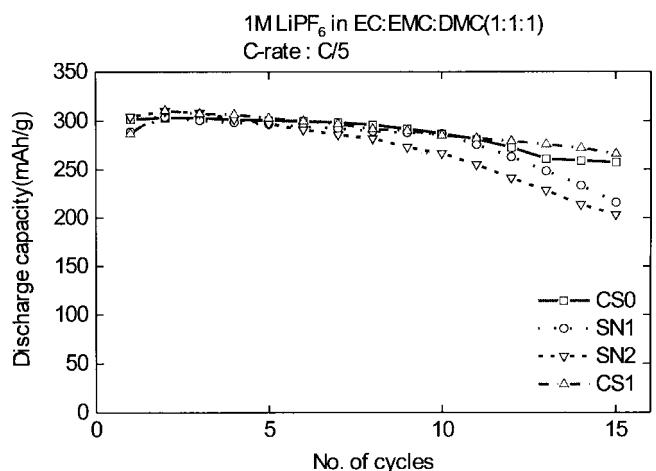


Fig. 9. Cycle performances of surface-modified MCMB1028.

[9]. 본 실험에서도 탄소재료에 주석산화물을 코팅하여 사이클 특성이 저하되는 것으로 보아 Li-Sn alloy anode와 그 mechanism이 비슷함을 확인할 수 있다. 이러한 lithium alloy의 사이클 성능을 개선하기 위해 lithium metal alloy의 경우, 순수한 금속 대신에 intermetallic이나 composite host를 도입 적용하였는데, 기본 개념은 충·방전시 특정 단계 즉, 특정 전위에서 composite나 intermetallic의 한 성분은 리튬을 저장할 수 있는 (수축, 팽창하는) reactant로서의 역할을 하게 되며, 다른 성분은 비활성으로서 reactant의 팽창을 완화시켜주는 matrix 역할을 하게 된다는 것이다[8, 14]. Li-Sn alloy anode의 경우 주석 산화물의 상당한 부피 변화에 의한 사이클 수명의 감소를 해결하기 위해 inactive matrix로서 구리를 첨가하여 사이클 수명을 개선하였다. 본 연구에서도 이러한 기본적 개념에서 출발하여 실험한 결과, 그림에서 보듯이 주석산화물이 코팅된 탄소재료에 구리를 첨가함으로서 인하여 사이클 수명의 감소 문제를 해결할 수 있게 되었다.

3.2.3. SEI(Solid electrolyte interphase)에서의 변화

Fig. 10은 2번째 충·방전 사이클에서의 AC impedance 및 EVS (Electrochemical voltage spectroscopy) curve를 나타내고 있다. 산화 환원 과정의 모든 전위에 있어서 주석산화물이 코팅된 전극의 semicircle의 지름 즉, impedance가 raw material에 비해 급격히 감소함을 확인할 수 있으며, 코팅된 주석산화물의 양이 증가할수록 계면에서의 임피던스는 감소함을 확인할 수 있다. CS1 시료의 코팅된 주석산화물 양이 SN1 시료의 주석산화물 양보다 많지만 impedance가 증가하여 측정된 이유는 리튬과 반응을 하는 즉, 활성인 주석산화물에 비해 리튬과 반응을 하지 않는 즉, 비활성인 구리의 첨가로 인해 초래된 결과로 사료된다. 즉, 구리의 첨가는 사이클 수명을 개선하지만 impedance는 증가시킴을 확인할 수 있다. 또한 SN1과 SN2를 비교하였을 경우, 코팅된 주석산화물의 양이 증가할수록 계면에서의 impedance는 감소함을 확인할 수 있다.

3.2.4. C-rate에 따른 효과

주석 산화물이 코팅된 탄소재료의 C-rate에 따른 특성을 알아보기 위해 각각 C/5, C/3, C/2에 대하여 정전류법으로 실험을 실시하여 사이클 중 maximum discharge capacity를 Fig. 11

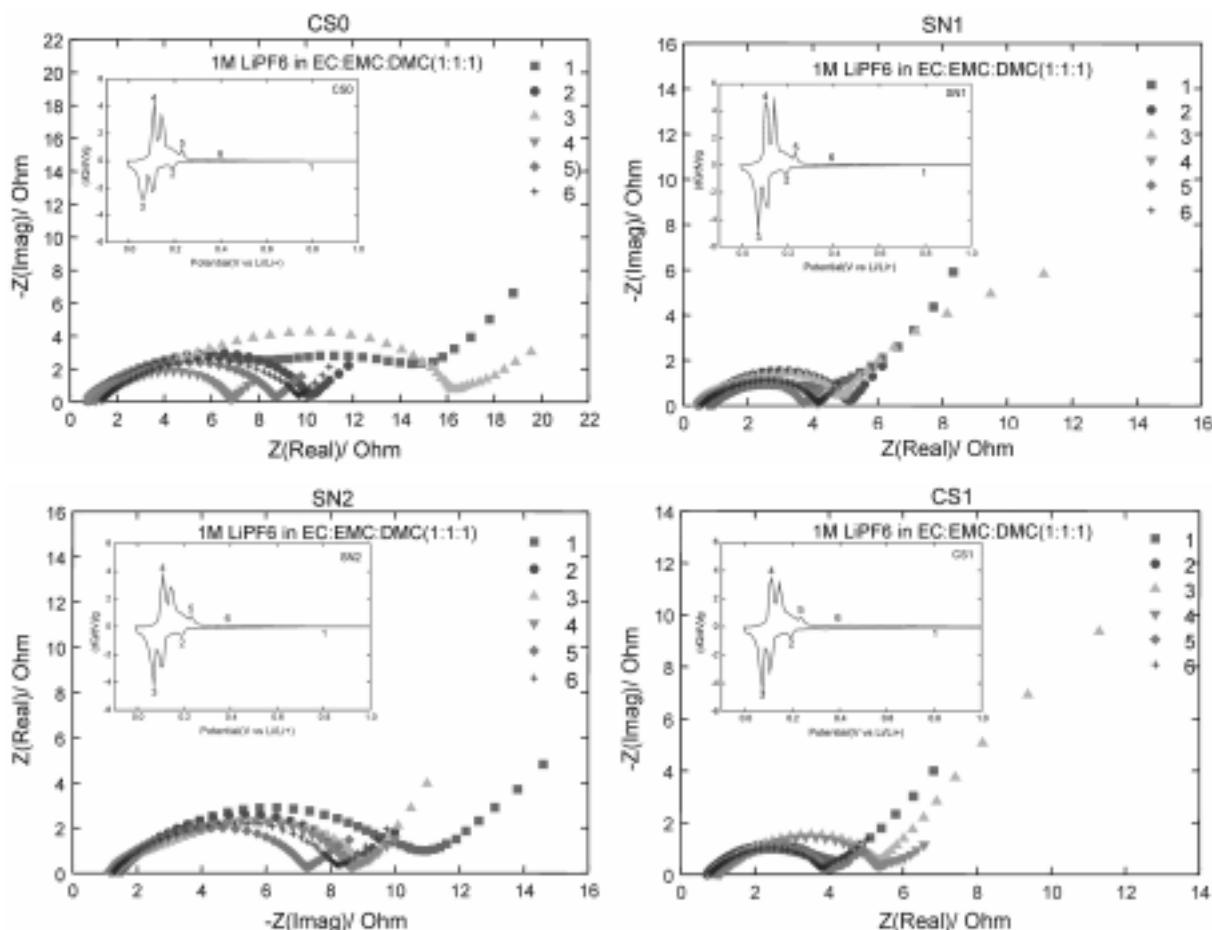


Fig. 10. Nyquist plots of surface-modified MCMB1028 at 2th cycle.

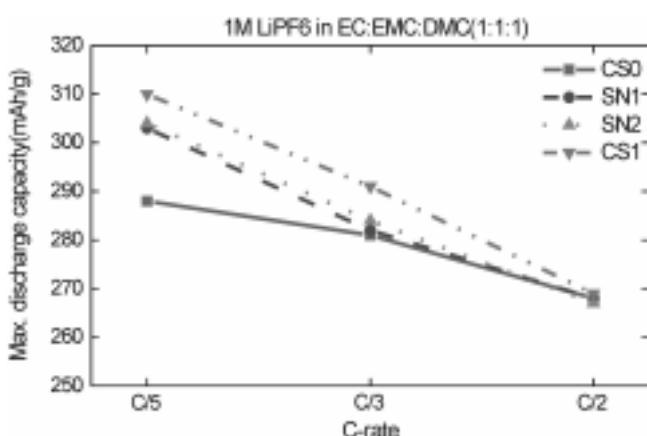


Fig. 11. C-rate effect of surface-modified MCMB1028.

의 그래프에서 비교하여 도시하였다. 그림에서 보면 코팅된 주석산화물의 양이 증가할수록 방전 용량이 증가하는 경향을 보이고 있지만, 고율 방전으로 갈수록 방전 용량의 차이가 줄어들 수 있다. 이것은 저율 방전시에는 코팅된 주석산화물이 리튬과 alloying reaction을 일으키기에 충분한 시간을 갖게 되어 용량증가로 나타나지만, 고율 방전에서는 주석산화물과 리튬과의 alloying 반응속도가 리튬의 방출속도보다 상대적으로 느려져서 코팅 효과의 영향을 덜 받게 되어 결과적으로 raw

material과 용량에 있어 큰 차이가 없는 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구는 현재 상용화되어 널리 쓰이고 있는 리튬 이차 전지용 탄소 부극의 대체 물질 개발을 위해 탄소재료 표면에 유동상 화학기상증착법을 도입하여 주석산화물 및 구리를 코팅함으로써 그 전기화학적 효과를 검증하고자 하였으며, 그 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 유동상 화학기상증착법에 의해 탄소 재료 표면에 코팅된 주석산화물 및 구리는 cluster 형태로 탄소 재료 표면에서 비교적 균일한 분포를 나타내었으며, 주석산화물은 50 nm, 구리는 200 nm 정도의 크기를 갖는 구형의 형상을 나타내고 있었다.
- 코팅된 주석산화물의 양이 증가할수록 첫 번째 사이클의 충전 과정에서 리튬의 산화 및 주석의 환원에 의한 비가역 반응은 두드러지게 나타났으며, 이로 인해 초기효율에 있어서의 감소를 초래하였다.
- 주석산화물만 코팅되었을 경우 초기 사이클에서는 raw MCMB에 비하여 상승된 용량을 보여주지만 사이클에 진행됨에 따라 리튬과 주석의 합금 반응의 반복에 의한 부피변화 및 morphological 변화로 인한 사이클 특성의 저하를

- 확인할 수 있었다. 그러나 이러한 사이클 수명의 감소를 해결하기 위해 inactive matrix로서 구리를 첨가하여 사이클 수명을 개선하였다.
- 저온 방전시에는 코팅된 주석산화물이 리튬과 alloying reaction을 일으키기에 충분한 시간을 갖게 되지만, 고온 방전에서는 상대적으로 이러한 반응 시간이 줄게 되어 금속 코팅 효과의 영향을 덜 받게 되었다.
 - 코팅된 주석산화물의 양이 증가함에 따라 계면에서의 impedance는 감소함을 확인할 수 있었으며, 또한 주석산화물이 코팅될 경우 전도성의 증가로 인해 용량이 상승되는 것으로 판단되었다. 그러나 비활성 matrix 역할을 하는 구리의 첨가는 사이클 수명은 개선시켰지만 계면에서의 impedance는 증가시키는 결과를 초래하였다.

참고문헌

- [1] Murphy, D. W.; Cardies, J. N. *J. Electrochem. Soc.* **1979**, 126, 349.
- [2] Lazzari, M.; Scrosati, B. *J. Electrochem. Soc.* **1980**, 127, 773.
- [3] Auborn, J. J.; Barberio, Y. L. *J. Electrochem. Soc.* **1987**, 134, 638.
- [4] Yang, J.; Winter, M.; Besenhard, J. O. *Solid State Ionics* **1996**, 90, 281.
- [5] Besenhard, J. O.; Yang, J.; Winter, M. *J. Power Sources* **1997**, 68, 87.
- [6] Brandt, K. *J. Power Sources* **1995**, 54, 151.
- [7] Brndt, K. *Solid State Ionics* **1994**, 69, 173.
- [8] Winter, M.; Besenhard, J. O.; Spahr, M. E.; Novak, P. *Adv. Mater.* **1998**, 10, 725.
- [9] Dey, N. *J. Electrochem. Soc.* **1971**, 118, 1547.
- [10] Baliga, B. J.; Ghandhi, S. K. *J. Electrochem. Soc.* **1976**, 123, 941.
- [11] Chow, T. P.; Ghezzo, M.; Baliga, B. J. *J. Electrochem. Soc.* **1982**, 129, 1040.
- [12] Courtney, I. A.; Dahn, J. R. *Progress in Batteries and Battery Materials* **1997**, 16, 214.
- [13] Courtney, I. A.; Dahn, J. R. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, 144, 2045.
- [14] Huggins, R. A. "Handbook of battery Materials", Part III, ch. 4. ed. Besenhard, J. O. Wiley-VCH, Weinheim, 1999, 359.