

## 리튬 이온 전지 음극 재료용 SnCo의 전기화학적 특성

김기태\*, 강용목\*, 이용주\*, 이기영\*\*, 이재영\*

\*한국과학기술원 재료공학과, \*\*LG 화학 배터리 연구센터

## Electrochemical Properties of SnCo for an Anode Material of Li Ion Batteries

Ki-Tae Kim\*, Yong-Mook Kim\*, Yong-Ju Lee\*, Ki-Young Lee\*\*, Jai-Young Lee\*

\*Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, 373-1 Guseong-Dong, Yuseong-Gu, Daejeon, South Korea

\*\*Battery Research Center, LG Chemical Ltd., Research Park, 104-1, Moonji-Dong, Yuseong-Gu, Daejeon, South Korea

### ABSTRACT

SnCo alloy powder prepared by high energy ball milling is examined as an anode material for lithium-ion batteries. As the ball-milling time increased, the crystallinity of SnCo decreased. XRD and TEM SADP showed that nanocrystalline and amorphous phase coexisted after 16 h ball-milling. As the crystallinity decreased, the cycleability increased. At first cycle, there are 4 plateau potentials. The observation of voltage plateau at about 0.68 V confirms the formation of Sn-Li alloy and Co metal. It is considered that The plateau potentials below 0.68 V were reaction between Li and Sn. The change of chemical diffusion coefficient showed that the structure of SnCo alloy abruptly changed at first cycle, and maintained after 2nd cycle.

**주요기술용어** : SnCo, Ball-milling(볼밀링), Chemical Diffusion Coefficient(화학적 확산계수), Amorphous phase(비정질상)

### 1. 서 론

최근 휴대폰, PDA, 노트북 등 휴대용 전자제품과 고기능성 소형 정보통신 장비의 사용이 증가함에 따라 대용량, 고성능의 에너지원에 대한 수요가 급증하고 있다. 현재 상용화되어 있는 이

차 전지중 가장 많이 사용되고 있는 것은 리튬 이온 이차전지이다. 리튬 이온 이차전지는 양극으로는 전이금속 산화물, 특히  $\text{LiCoO}_2$ 를 사용하고 있고, 음극으로는 탄소계 재료를 사용하고 있다. 따라서 이들 활물질의 개발이 리튬 이온 이차전지의 고용량화에 필수적인 요구조건이라 할

수 있다. 그중에서도 탄소계 재료는 리튬이 가역적으로 탈·삽입되며, 평형 전위(plateau potential)이 낮으며, 사이클 특성 등의 제반특성이 매우 우수하다. 그러나 이론 용량이 372 mAh/g으로 제한되어 있어, 고용량화를 위해서는 새로운 음극소재의 개발이 필수적이다. 탄소계 재료를 대체할 재료로서 최근 리튬과 금속간 화합물을 형성할 수 있는 합금계 재료에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.

리튬 합금은 1958년 Harris가 LiBr/PC 전해질 내에서 백금전극에 리튬을 전해도금할 때 전극이 뒤틀리는 현상을 발견한 후 많은 연구가 진행되었다<sup>1)</sup>. 리튬과 합금을 형성하는 금속(예 : Sn, Pb, Al, Au, Pt, Zn, Cd, Ag, Mg)은 용량이 900 mAh/g 이상으로 탄소계 재료보다 매우 높다. 그러나 탄소계 재료가 intercalation/deintercalation 반응을 일으키는데 비해 리튬 합금은 화학적 반응을 통해 리튬과 결합하기 때문에 부피팽창이 크다는 단점이 있다. 충·방전중에 생기는 큰 부피팽창은 합금 내부에 큰 응력을 유발시켜 crack을 발생시킨다. 따라서 일반적으로 리튬 합금은 사이클 특성이 나쁘다. 많은 연구자들이 합금이 리튬과 결합할 때 일어나는 부피팽창을 억제하기 위한 연구를 수행하였다. Winter 등은 금속 host의 입자크기를 작게 유지하면 리튬과 결합시 부피팽창이 수백 %이라 하더라도 절대 부피 변화(absolute volume change)는 피할 수 있다고 보고하였다<sup>2)</sup>. 그러나 입자크기가 작아지면 계면이 증가하기 때문에 SEI의 생성에 의한 비가역 용량이 증가하며, 사이클이 진행됨에 따라 큰 계면 에너지를 줄이기 위해 입자들이 뭉쳐지는 경향이 있다. Besenhard 등은 reactant/matrix 복합 구조를 제안하였다<sup>3)</sup>. 이 복합구조는 reactant 부분이 리튬과 결합할 때 matrix 부분이 buffer 역할을 하여 부피팽창을 억제하는 것이다. 많은 연구자들이 여러 재료에 대하여 reactant/matrix 구조를 형성하여 실험한 결과 단일상에 비하여 뛰어난 사이클 특성을 나타내었다<sup>5, 6)</sup>. 그러나 현재까지 탄

소계 재료를 대체할 사이클 특성은 나타내지 못하고 있다.

본 연구에서는 reactant/matrix 구조를 형성하기 위하여 reactant 부분으로는 Sn을, matrix 부분으로는 Co를 이용하여 복합구조를 형성하였다. 또한 효과적으로 부피팽창을 억제하기 위하여 나노입자가 비정질 상에 의해 둘러싸인 구조를 형성하였다. 제조한 SnCo 활물질에 대하여 구조적 및 전기화학적 분석을 함으로써 리튬 이온 이차전지의 음극 활물질로서의 가능성을 확인하였다.

## 2. 실험방법

Sn과 Co의 합금은 기계적 합금법(mechanical alloying) 방법의 일종인 볼밀링법을 이용하여 합성하였다. 연성이 뛰어난 Sn은 기계적 합금법을 사용할 수 없으므로 공정 제어 첨가물(processing control agent)로 탄소를 첨가하였다. Sn, Co, 그리고 C를 원하는 몰 비로 칭량한 분말을 스테인리스 스틸 볼과 함께 스테인리스 스틸 용기에 밀봉하였다. 이때 볼 : 시편 분말의 무게비는 7 : 1 이며 스테인리스 스틸 용기 내부는 Ar으로 유지하여 볼밀링 시에 합금이 산화하는 것을 막았다. 볼밀링한 분말은 막자사발에서 분쇄한 후 325 mesh의 체로 걸러 균일한 입자 분포를 유지하게 하였다. 전극의 제조시 SnCo 합금을 활물질로, 전기 전도도를 향상시키기 위한 도전제로는 Acetylene black을, 그리고 결합제(binder)로는 PVdF(Poly Vinylidene Fluoride)를 사용하였다. 활물질, 도전제, 그리고 결합제의 비는 85 : 10 : 5 으로 하였다. 결합제를 NMP에 완전히 녹인 후 합금 분말과 도전제인 Acetylene black을 섞어서 슬러리(slurry)를 만들었다. 제조한 슬러리를 집전체인 copper ex-met 위에 균일한 두께로 바르고 진공 오븐에서 130 °C에서 3 시간동안 건조하여 NMP를 완전히 제거하였다. NMP를 제거한 전극을 200 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 압축하였다. 이렇게 제조한

전극을 양극으로 하고 리튬 금속 박(foil)을 음극으로 하는 코인 셀(coin-type cell)을 만들어 충·방전 실험을 수행하였다. Coin cell은 전해질로는 1 M LiPF<sub>6</sub>를 EC : DEC가 1 : 1로 혼합된 것을 사용하였고 Celgard 2400 polypropylene 막을 separator로 사용하여 Ar 분위기의 글로브 박스(glove box)내에서 cell을 조립하였다. TOYO 사의 TOSCAT-3000U 충·방전 시험기를 이용하여 전극의 충·방전 거동, cycle life 특성 등을 측정하였다. 충·방전 방식은 정전류 방식을 사용하였고 충·방전 속도는 0.1 C에서 2 C까지 변화시켰으며, 충·방전 전압은 0.001 V ~ 1.5 V vs Li/Li<sup>+</sup> 사이에서 인가하였다. 모든 충·방전 실험은 상온에서 실시하였다. Morphology를 분석하기 위해 SEM과 TEM 관찰을 하였다. 구조적인 분석은 XRD와 TEM의 SADP 분석을 하였고, 활물질 내부로의 Li의 화학적 확산 계수를 구하기 위하여 정전류 방법을 이용하였다. 정전류 실험에서 contition time은 4 시간동안 유지하였으며 이때 전위는 1.57 - 0.38 V vs. Li/Li<sup>+</sup>로 인가하였다. Induction 전류는 10

μA를 인가하였으며 3600 초동안 전압의 변화를 관찰하였다.

### 3. 실험결과

Fig. 1은 SnCo 합금의 볼밀링 시간에 따른 XRD pattern의 변화를 나타낸 것이다. 볼밀링 시간이 8시간 이하일 때는 Sn과 Co 상의 peak가 존재하고 있으며, 볼밀링 시간이 증가할수록 결정성이 떨어지고 있다. 16시간 이후에는 steady state에 도달했으며 SnCo의 상이 형성되었음을 알 수 있다. 그리고 16시간 볼밀링한 경

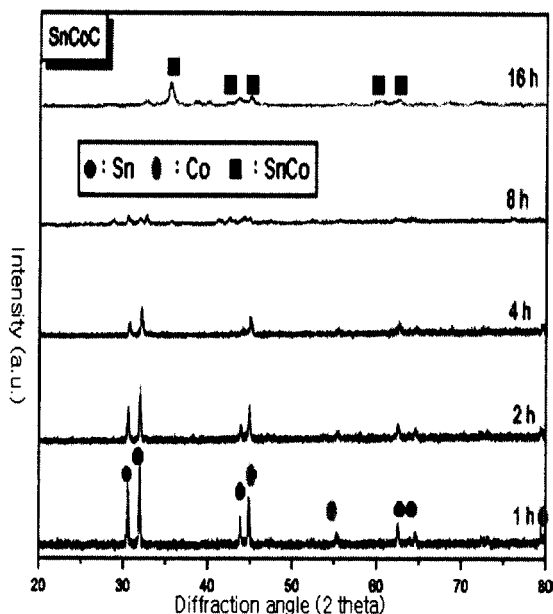


Fig. 1. X-ray diffraction profiles taken at different times during the high energy ballmilling of SnCo poeder.

Fig. 2. SEM morphology of the ball-milled SnCo.

Fig. 3. TEM SADP of 16 h ball-milled SnCo.

우 peak의 폭이 broad한데 이로부터 입자의 크기가 매우 작거나 결정성이 떨어질 것으로 예상된다. 볼밀링 시간의 변화에 따른 morphology의 변화를 살펴보기 위하여 SEM 관찰한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 1시간동안 볼밀링한 Fig. 2 (a)는 입자가 수십  $\mu\text{m}$  이었으며, 16시간 동안 볼밀링한 (b)의 경우 입자 크기가 수  $\mu\text{m}$  크기로 작아졌으며, 작은 입자들이 뭉쳐져 있는 형상을 나타내고 있다. 이러한 경향은 일반적인 볼밀링의 경향과 동일하다. 16시간동안 볼밀링한 시편의 미세구조를 자세히 분석하기 위하여 TEM SADP분석을 하였다. Fig. 3의 SADP을 보면 hollow ring과 spot이 공존하고 있다. 이는 두 개 이상의 상이 공존하고 있음을 의미한다. Hollow ring은 비정질 상을 의미하고, spot은 분석한 결과 space group이 P6/mmm인 hexagonal 상으로 분석되었다. 이는 SnCo의 구조와 동일하다. 즉 이상의 결과에서 입자 크기가 나노인 SnCo가 비정질 상에 의해 둘러싸인 구조를 가짐을 알 수 있다. HRTEM을 통하여 미세 구조를 분석한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 수십

Fig. 4. TEM micrograph of 16 h ball-milled SnCo.

nm 크기의 입자들이 비정질 상에 의해 둘러싸여 있는 morphology가 잘 나타나 있다. 즉 볼밀링이 진행됨에 따라 합금화가 이루어지면서 동시에 구조는 비정질 상과 나노 입자가 공존하는 구조가 형성되었음을 알 수 있다. 이상의 구조는 리튬이 삽입시에 부피팽창을 효과적으로 억제할 수 있을 것으로 예상된다.

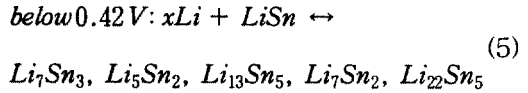
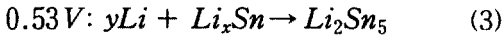
SnCo의 충·방전 곡선을 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 첫 번째 방전 특성은 두 번째 이후의 방전특성과 매우 다른 거동을 보였으며, 충전특성은 사이클에 따라 큰 변화를 보이지 않았다. 첫 번째 방전시 용량은 약 640 mAh/g이었는데 이는 이론용량의 약 79 %이며, 초기 coulombic efficiency는 83 % 이었다. 첫 번째 방전시에는 4개의 plateau potential이 나타났는데 이중 0.68 V potential은 첫 번째 방전에서만 나타났다. Winter 등은 SnSb를 충·방전시켰을 때 첫 번째 방전에서 0.75 V에서 다음의 반응이 일어난다고 보고하였다<sup>4)</sup>.



즉 합금과 리튬이 결합할 때 리튬과 반응하는 상과 리튬과 반응하지 않는 상이 리튬에 의해 분해된다는 것이다. 이때 형성되는 Sb와  $Li_xSn$ 은 입자크기가 수십 나노가 된다고 알려져 있다. 따라서 SnCo의 경우에서도 이와 유사한 다음의 반응이 일어날 것으로 예상된다.



이때 Sn과 결합하는 Li의 양은 capacity를 몰비로 바꾸어 계산하였을 때 0.3 이하이다. 0.68 V 이하의 plateau potential은 일반적으로 잘 알려진 Sn과 Li의 반응으로 각 전위에 따른 반응은 다음의 수식으로 나타낼 수 있다.

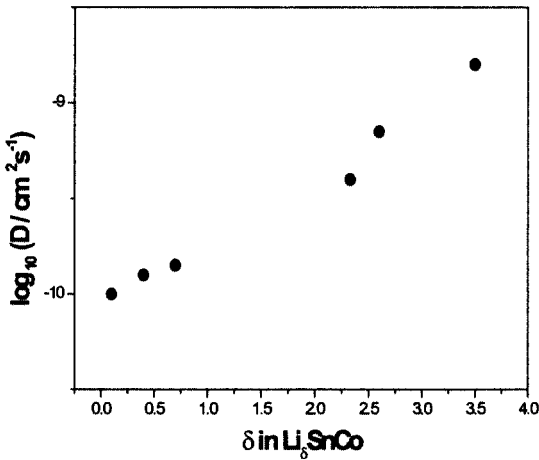


0.42 V 이하에서는 하나의 plateau potential이 나타나는 것이 아니라 완만한 기울기를 나타내고 있다. 이는 상온에서 리튬의 확산이 느리기 때문에 potential 변화에 따라 단일상이 형성되지 않고 여러 상이 공존하기 때문인 것으로 알려져 있다<sup>4)</sup>. 따라서 0.42 V 이하의 반응을 나타내는 수식 (5)에서도 Li-Sn의 단일한 합금이 나타나는 것이 아니라 여러 상이 나타내었다.

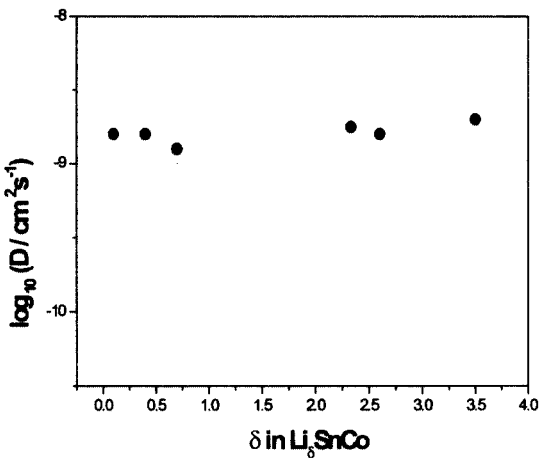
SnCo의 사이클 특성을 Fig. 6에 나타내었다. 순수한 Sn은 초기 용량은 900 mAh/g 이상이였으나 5번째 사이클 이내에 큰 용량감소가 일어났다. 이에 비하여 SnCo는 초기 용량은 Sn에 비하여 낮지만 사이클 특성은 크게 개선되었다.  $C_{60}/C_1$ 이 60 %이었는데 이는 기존의 reactant/matrix 구조로 만든 합금중에서도 가장

Fig. 5. Charge/discharge curve of 16h ball-milled SnCo.

Fig. 6. Cycle life performance of Sn and 16 h ball-milled SnCo.



(a) at 1st discharge



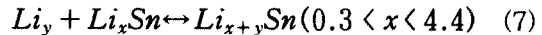
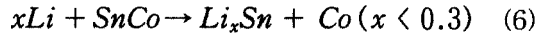
(b) at 2nd discharge

Fig. 7. Chemical diffusion coefficient of Li in 16 h ball-milled SnCo.

우수한 값이다. SnCo가 사이클 특성이 개선된 것은 Sn이 리튬과 반응할 때 리튬과 반응하지 않는 Co가 buffer 작용을 하여 충·방전중에 발생하는 부피팽창이 상당히 억제되었기 때문으로 예상된다.

SnCo 내부에서 Li의 확산거동을 살펴보기 위하여 화학적 확산 계수를 구하였다. Fig. 7에 SnCo에서 Li의 첫 번째 사이클과 두 번째 사이클에서의 화학적 확산 계수를 구한 값을 그래프

로 나타내었다. 첫 번째 사이클에서 Li의 양이 0.8 이하이었을 때  $10^{-10} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ 이었으나 2.0 이가 10배 증가한 결과로 활물질의 구조가 급격해 상이었을 때는  $10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ 이었다. 이는 확산속도가 변화했음을 의미한다. 두 번째 사이클에서는 리튬의 양에 상관없이  $10^{-8.5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ 이 유지되었다. 따라서 화학적 확산 계수의 변화를 살펴보면 첫 번째 사이클에서 리튬이 들어감에 따라 큰 부피변화가 일어나고 그 이후에는 큰 변화가 일어나지 않는다고 할 수 있다. 이상의 결과에서 SnCo가 리튬과 결합기구는 다음의 식으로 나타낼 수 있다.



이때 식 (6)의 반응은 첫 번째 방전에서만 나타나는 비가역 반응이고 식 (7)은 반응이 진행됨에 따라 가역적으로 일어나는 반응이다. 따라서 첫 번째 사이클에서 리튬이 들어감에 따라 큰 부피팽창이 일어나고, 그 이후에는 조성의 변화는 일어나지만 큰 부피팽창은 일어나지 않으며 가역적으로 충·방전이 일어날 것으로 예상된다. 그러나 이러한 사실을 명확하게 하기 위해서는 충·방전 후의 구조적 분석이 수행되어야 한다.

#### 4. 결 론

리튬 이온 이차전지의 음극 소재로서 SnCo를 볼밀링법으로 제조하였다. 볼밀링 시간이 증가함에 따라 결정성은 떨어졌으며 16시간 이후에는 steady state에 도달하였다. 16시간 볼밀링한 경우 나노 입자주위를 비정질상이 둘러싸는 구조가 형성되었다. 초기 용량은 660 mAh/g으로 나타났다으며 사이클 특성은  $C_{90}/C_1$ 이 60 %이었다. 충·방전중 첫 번째 사이클의 0.68 V에서 나타난 plateau는 비가역 반응이었으며, 그 이후의 반응은 가역적으로 나타났다.

## 참 고 문 헌

- 1) W. S. Harris, Electrochemical studies in cyclic esters, thesis No. UCRL-8381, University of California, 1958.
- 2) M. Winter, J. O. Besenhard, J. H. Albering, J. Yang, M. Wachtler, Progress in Batteries and Battery Materials 17, 1998, pp. 208.
- 3) J. O. Besenhard, M. Winter, J. Yang, M. Wachtler, R. Andreaus, W. Sitte, I. Rom, 49th Annual Meeting of ISE, Kitakyushu, September 13-18, 1998.
- 4) J. Yang, M. Wachtler, P. Warbichler, M. Winter, J. O. Besenhard, Meeting "Batteries" of the Division of Applied Electrochemistry der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), Poster S. 98, Vienna, September 24-26, 1997 (in German).
- 5) D. K. Kim, H. Kim, K. -J. Sohn, and T. Kang : "Nanosized Sn-Cu-B alloy anode prepared by chemical reduction for secondary lithium batteries" Journal of Power Sources, Vol. 104, 2002, p 221.
- 6) L. Fang, and B. V. R. Chowdari : "Sn-Ca amorphous alloy as anode for lithium ion battery", Journal of Power Sources, Vol. 97-98, 2002, p 181.