

금속 코팅된 흑연 입자로 제조된 전극의 전기화학적 특성

최원창* · 이중기† · 변동진* · 조병원

한국과학기술연구원 나노환경 연구센터

*고려대학교 공과대학 재료공학과

(2002년 9월 26일 접수 : 2002년 12월 24일 채택)

Electrochemical Characteristics of Metal Coated Graphite for Anodic Active Material of Lithium Secondary Battery

Wonchang Choi*, Joong Kee Lee†, Dongjin Byun*, and Byungwon Cho

Eco-Nano Research Center, KIST, Seoul 130-650

*Dept. of Materials Science, Korea University, Seoul 136-701

(Received September 26, 2002 : Accepted December 24, 2002)

초 록

리튬이차전지 음극활물질로 사용되는 합성흑연입자에 여러종류금속을 코팅하여 그 전기화학적특성을 조사하였으며, 구체적인 코팅방법으로는 가스분산스프레이 코팅법을 적용하였다. 본 연구범위내에서 금속을 코팅한 입자로 제조된 전극은 충방전시 형성되는 계면저항을 감소시킴으로서 결과적으로 원시료에 비해서 높은 방전용량을 나타내었다. CV실험을 통해서 은과 주석은 리튬과의 합금반응을 확인할 수 있었으나, 2.5 중량% 이하의 낮은 코팅량을 고려했을 때, 높은 분산도를 지닌 금속 물질의 코팅을 통한 전극 활물질 표면의 균일한 전도도의 증가가 주요원인인 것으로 사료되었다. 단일계 금속으로 코팅하였을 경우 은코팅한 전극활물질이 가장 높은 방전용량과 사이클특성을 나타내었고, 은을 기본으로 하는 이성분계에서는 은-니켈전극이 가장 높은 고율특성을 나타내었다.

Abstract: Various kinds of metals were coated on synthetic graphite in order to investigate the relationship between film characteristics and their electrochemical performance. Gas suspension spray coating method was employed for the coating of synthetic graphite. In our experimental range, all of the metal coated synthetic graphite showed the higher capacity than that of raw material at high C-rate mainly due to decrease in impedance of passivation film. In cyclic voltammetry experiments, silver-coated and tin-coated graphite anodes found the lithium-alloy reaction. Considering smaller amount of metal coating, the most increase in discharge capacity was caused by improvement of conductivity of the electrode. When single-component metal was coated, silver-coated graphite anode exhibited the highest discharge capacity and better cycleability. Double components of silver-nickel coated active material showed the highest discharge capacity, rate capability and the best cycle performance in the range of our experiments.

Key words : Synthetic graphite, Metal coating, Anode, Lithium secondary battery

1. 서 론

최근의 탄소재료의 새로운 응용 분야 중의 하나는 리튬 이차 전지의 부극 소재로서의 활용이다. 리튬 이차 전지는 납축전지와 비교하였을 때 3배 정도의 높은 에너지 밀도와 3.6 V의 작동전압, 그리고 긴 수명을 가지고 있으며 점점 그 수요가 급증하고 있는 휴대전화와 노트북 등의 이동체 통신용 구동 전원으로 폭넓게 사용되고 있다. 이러한 기술의 성공은 음극으로 사용되었던 금속 리튬 대신에 리튬 삽입 능력(intercalation capability)를 갖고 있는 탄소계 물질을 음극으로 사용함으로써

이루어졌다¹⁻⁴⁾. 이를 통하여 전지수명 및 안정성을 향상시킬 수 있고 가격 면에서도 유리하게 되었다. 그러나 이론 용량이 3600 mAh/g인 금속 리튬을 탄소계물질로의 대체는 낮은 충전 밀도와 matrix의 존재 때문에 에너지 밀도의 감소를 초래하게 되었다. 따라서 음극으로서의 탄소계 물질은 금속 리튬에 가까운 전위에서 리튬 이온을 가역적으로 흡수할 수 있어야 하는데 이러한 성질은 탄소의 결정구조에 크게 의존하여 리튬 이차 전지의 충·방전 특성, voltage profile, cyclic stability에 영향을 미친다⁵⁾.

고성능 전극을 개발하기 위하여 탄소 재료의 리튬 삽입 능력을 개선하기 위한 많은 연구가 진행되어 오고 있지만, 대부분의 연구^{6,7)}들은 탄소 전극 재료 전구체들의 탄화 조건을 제어함으

†E-mail: leejk@kist.re.kr

로서 탄소 구조를 개선하는 데 집중되어 있고, 탄소에 금속을 코팅함으로써 탄소 재료의 표면을 개질하는 연구는 상대적으로 많지 않았으며, 주석 산화물이나 금속은을 탄소 표면에 분산시켜 용량을 증가시키거나 금속 구리를 코팅하여 안정된 사이클 특성을 얻어낸 연구들이 발표되어 왔다¹⁰⁻¹²⁾.

Carbon을 anode로 사용하는 데 있어서의 가장 큰 문제는 첫 번째 충·방전 사이의 큰 비가역 손실과 graphite의 부적절한 high rate 특성 때문이다. 이 비가역 손실은 주로 carbon 표면에 SEI(Solid Electrolyte Interface) 또는 피막의 형성으로 나타나는 전해질의 분해 때문이다^{8,9)}. 약간의 리튬은 SEI 형성과 정에서 소비된다. 이것은 리튬 이온 전지에 있어 중요한 결과이다. 상업용 리튬 이온 이차 전지에서 리튬 이온의 유일한 원천은 리튬 전이 금속 산화물이기 때문에 SEI 형성으로 인한 리튬의 소비는 용량 손실로 이끌게 된다. 그러므로 첫 번째 리튬의 intercalation 반응동안 carbon에서 발생하는 비가역용량은 실제 전지에서 최소화되어야 한다. 이러한 SEI의 화학적 조성과 형성에 대한 많은 연구가 수행되어져 왔다.

본 실험에서는 입자에 원하는 물질을 코팅하는 분체 코팅 공정 기술을 이용하여 탄소 재료의 전자 전도도를 높이고자 표면 개질을 하였다. 은, 니켈, 주석 및 구리를 탄소 재료 표면에 단일 성분 및 이성분계로 코팅하였으며, XRD, SEM, AAS, BET 분석을 통하여 코팅된 탄소 입자의 상태를 관찰하였으며, 제조된 입자로부터 반쪽 전지를 구성하여 그 전기화학적 특성들에 대하여 조사하였다.

2. 실험

2.1. 탄소 재료의 표면 코팅

탄소 입자 사이의 응집 방지 및 축 방향으로의 입자의 흐름을 향상시키기 위해 직경 72 mm, 높이 155 mm인 원통형으로 제작된 구획 (draft tube)이 내장되어 있는 높이가 482 mm, 윗 직경이 300 mm이고 아랫직경이 200 mm인 반응기에 탄소 입자를 부유시킨 상태에서 스프레이 노즐을 이용하여 금속염을 분무함으로써 탄소 입자의 표면을 개질하였다. 표면 개질에 사용한 탄소는 2800°C에서 제조된 10 μm의 직경을 갖는 구형의 입자였으며 코팅에 사용한 금속염들은 Ag(NO₃), Cu(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂, 및 SnCl₂였고, solvent로는 에탄올을 사용하였다. 단일 물질의 코팅비는 2.5 wt%였고, 이성분계 물질의 코팅의 경우 1:1의 조성 비율로 탄소 입자에 대하여 2 wt%의 코팅을 행하였고, 이를 Table 1에 나타내었다. 코팅을 마친 MCMB1028 입자는 불필요한 질화물과 염화물 등을 제거하기 위해 수소분위기에서 열처리를 하였으며, 열처리 온도와 열처리 시간은 각각 500°C와 5시간이었다.

2.2. 시료 분석

XRD (Rigaku社, model Miniflex)를 사용하여 제조된 입자의 결정구조를 조사하였고, 2θ 값이 20°에서 70° 사이에서 X-ray 회절 패턴이 얻어졌다.

입자의 크기와 표면형상은 Scanning electron microscopy (HITACHI社, model S-4200)로 분석하였다.

입자의 비표면적을 측정하기 위해 Accelerated Surface Area and Porosimetry System(micromeritics ASAP-2010)을 사용하였으며, 120°C에서 4시간의 전처리를 한 후 질소가스를 흡탈착시켜 비표면적 및 기공의 부피와 평균직경을 측정하였다.

기본 시료를 기준으로 코팅된 물질의 양을 분석하기 위해 시

료를 벌크 조성으로 ICP분석 및 AAS 분석을 하였다. 분석원소는 Sn (ICP), Ag, Cu, Ni (AAS)에 대하여 시행하였다.

2.3. 전기화학적 특성 평가

코팅된 탄소 입자를 음극 활물질로 사용하여 탄소 전극을 제조하여 반쪽 전지를 구성하여 전기화학적 특성을 알아보았다.

활물질(Active material)을 제조하기 위해 탄소재료와 결합제인 PVdF (polyvinylidene fluoride) [13wt% in NMP (1-methyl-2-pyrrolinone)]를 94:6의 wt% 비율로 섞고 적당량의 아세톤을 첨가하여 고속 교반기(5000 rpm)로 균일하게 교반한 후, 전류 집전체인 Cu exmet에 디핑법을 이용하여 코팅하였다. 전극을 80°C에서 12시간 동안 건조시킨 후 rolling press를 사용하여 압착하여 전극의 크기를 2×2 Cm²로 자르고, 80°C의 진공 하에서 하루 이상 건조시켜 전극을 제조하였다. 전지 조립은 습도가 0.3% 이하인 dry room에서 행하였으며 전지는 반쪽 전지(half cell)로 만들어 금속 코팅된 탄소 전극의 특성을 알아보았다. Working electrode로 탄소 전극, counter electrode로 리튬 foil, 분리막으로 전해질이 wetting된 PE (poly-ethylene)를 사용하였다. 전해질로는 1 M LiPF₆ 염이 용해되어 있는 EC based 용매로서 다른 용매와의 혼합액을 사용하여 전기화학적 실험을 실행하였으며, EC:EMC:DMC(1:1:1)의 부피비로 구성되어 있다.

제조된 전지의 충·방전 특성을 조사하기 위하여 Won A Tech의 WBC3000 충·방전 시험기에 시험용 전지를 연결하여 충·방전 시험을 실시하였다. 충·방전 시험은 정전류법(Galvanostatic)을 사용하였고, 충전과 방전(cut off: 0.0-1.2 V) 각각 종료 후 20분의 rest time을 부가하여 전기화학적 평형에 이르게 하여 시험을 진행시켰다. C-rate를 C/5, C/3, C/2로 하여 각각의 rate에 따른 cycle 특성을 알아보았다. 또한 WBC3000에 2전극으로 cell을 연결하여 scan rate 0.1 mV, cut off voltage를 0.0-2.0 V로 하여 CV(cyclic voltammetry) 특성 실험을 실시하였다.

3.1. 표면 개질된 탄소의 특성 평가

은, 니켈, 구리, 주석 등의 단일 및 이성분 금속염을 코팅한 후 열처리를 통하여 염을 제거한 MCMB 1028의 ICP 및 AAS에 의한 원소 분석 결과와 BET 표면적의 변화를 Table 1에 나타내었다. Table 1에 제시된 수치는 코팅된 금속의 탄소 재료에 대한 무게비(wt%)를 의미하고 있으며, 이성분의 금속염을 코팅할 때의 코팅 물질간의 조성비는 1:1이었다. 코팅시 uniformity를 고려하여 주입 용액의 solvent의 양을 충분히 하였으며, 탄소 재료 입자의 순환이 반응기 내부에서 매우 원활하였기 때문에 주입된 금속염이 입자에 골고루 코팅이 되었음을 확인할 수 있었으며, 코팅 물질의 주입량이나 주입 시간만으로 코팅 조성을 상당히 정확히 조절할 수 있었으며, 열처리를 통하여 질화물 및 염화물이 모두 제거되었음을 확인할 수 있었다. 또한, Raw MCMB 1028에 비하여 코팅을 했을 때 BET 표면적은 상대적으로 증가하였으며, 다른 물질의 코팅에 비하여 니켈을 코팅했을 때 BET 표면적이 약간 증가함을 확인할 수 있었다.

SEM을 이용하여 은, 니켈, 구리, 주석의 단일 성분 코팅 및 이성분이 복합 코팅된 MCMB 1028 입자의 표면 형상을 5만배의 배율로 확대한 SEM 사진을 Fig. 1에 나타내었다. (a)는 raw MCMB의 표면 형상을 나타낸 것으로서 표면이 매끄러운 구조를 갖고 있음을 관찰할 수 있으며, (b)는 MCMB 입자의

Table 1. Elemental analysis and BET surface area of metal-coated MCMB 1028.

Sample	Elemental Analysis (wt%)				BET Surface Area (m ² /g)
	Ag	Ni	Cu	Sn	
Raw MCMB					1.9923
2.5 wt% Ag-coated	2.46				2.7650
2.5 wt% Ni-coated		2.67			4.7694
2.5 wt% Cu-coated			2.74		2.7138
2.5 wt% Sn-coated				0.61	2.1498
2 wt% Ag/Ni-coated	1.08	1.04			3.6809
2 wt% Ag/Cu-coated	1.03		1.02		2.8944
2 wt% Ag/Sn-coated	1.02			0.98	2.3612

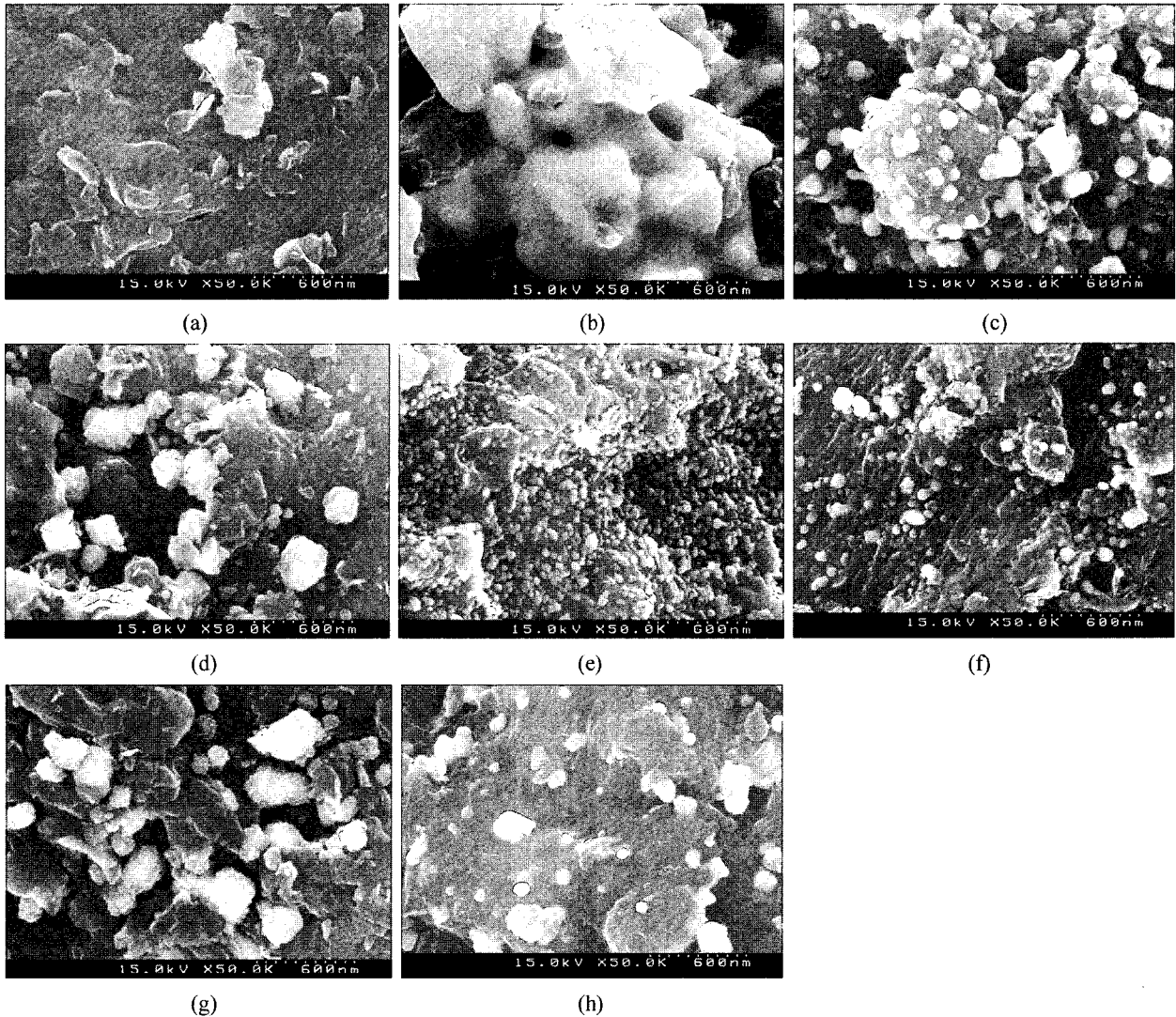


Fig. 1. SEM photographs of surface-modified MCMB 1028 ($\times 50$ K) (a) raw MCMB, (b) 2.5 wt% Ag-coated, (c) 2.5 wt% Ni-coated, (d) 2.5 wt% Cu-coated, (e) 2.5 wt% Sn-coated, (f) 2 wt% Ag/Ni-coated, (g) 2 wt% Ag/Cu-coated, and (h) 2 wt% Ag/Sn-coated.

표면을 은 입자가 전체적으로 uniform 하게 뒤덮고 있음을 관찰할 수 있었으며, (c)는 약 80 nm 정도의 크기를 갖는 니켈 덩어리들이 균일하게 표면을 덮고 있음을 관찰할 수 있었으며, (d)는 130 nm 정도의 크기를 갖는 꽤 큰 덩어리들의 구리 입자가 표면에 붙어 있음을 확인할 수 있었으며, (e)는 60 nm 이

하의 지름을 갖는 작은 주석 입자의 덩어리들이 표면에 붙어 있음을 관찰할 수 있었다. 은과 니켈을 함께 코팅한 (f)의 경우, 은을 단독으로 코팅하였을 때 전체적으로 탄소 재료의 표면을 덮고 있던 모습이 사라지고, 니켈을 단독으로 코팅하였을 때처럼 입자들이 덩어리의 형태로 탄소 재료 표면에 코팅되었음을

확인할 수 있었으며, 은과 구리를 함께 코팅한 (g)와 은과 주석을 함께 코팅한 (h)의 경우도 각각 구리와 주석을 단독으로 코팅하였을 때와 비슷한 분포를 갖는 덩어리의 형태로 코팅되었음을 확인할 수 있다. 은을 단독으로 코팅하였을 경우를 제외하고는 코팅 물질들과 MCMB 입자의 표면사이에서 wetting이 상대적으로 적었으며, 이성분계의 경우 은의 표면 morphology가 다른 금속에 의해 영향을 받음을 확인할 수 있었다. Fig. 2는 EPMA를 이용하여 코팅된 은의 back scattered image를 나타낸 그림으로 코팅물질이 높은 분포 밀도를 나타내며 골고루 분포되어 있음을 확인할 수 있다.

코팅된 금속의 종류와 코팅된 양에 따른 XRD pattern을 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. 2 theta의 범위가 약 26° 근처에서 carbon의 전형적인 main peak가 관찰되고 있으며, JCPDS reference에 의하면 은의 경우 38.116°, 44.277°, 64.426°에서, 니켈의 경우 44.505°, 51.844°, 76.366°에서 main peak가 나타나며 구리와 주석의 경우 각각 43.295°, 50.431°, 74.127°와 36.010°, 34.249°, 62.538°에서 main peak가 나타난다. 본

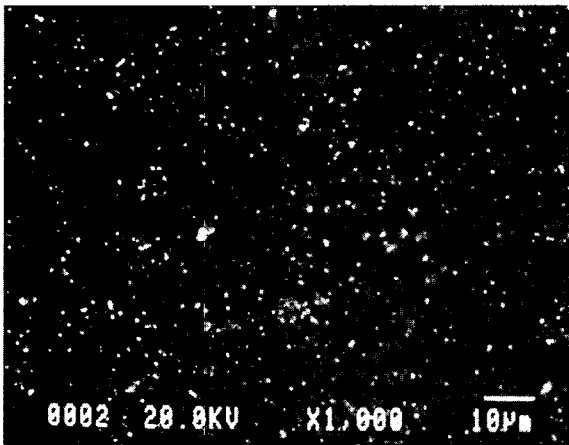


Fig. 2. EPMA mapping of Ag-coated MCMB 1028.

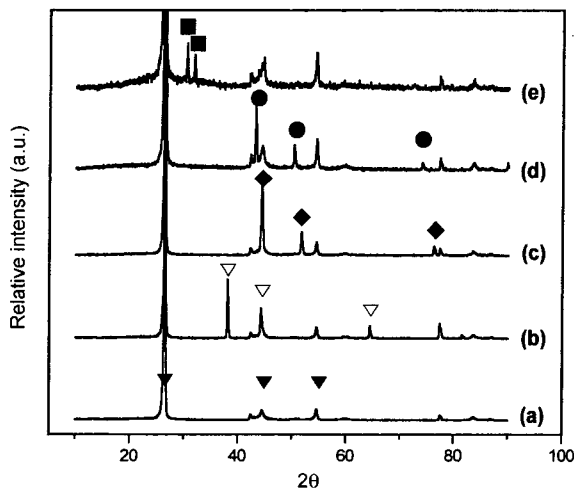


Fig. 3. X-ray diffraction diagrams for surface-modified MCMB 1028 by single-component metal (a) raw MCMB, (b) 2.5 wt% Ag-coated, (c) 2.5 wt% Ni-coated, (d) 2.5 wt% Cu-coated, and (e) 2.5 wt% Sn-coated (raw MCMB: ▼, Ag: ▽, Ni: ◆, Cu: ●, Sn: ■).

XRD data에서는 탄소 입자 자체의 강한 결정성으로 인해 상대적으로 작은 peak가 나타나긴 했지만 Fig. 3에서 은, 니켈, 구리 주석 등의 단일 코팅물에서 reference와 일치하는 뚜렷한 peak가 나타나 금속이 탄소 입자에 존재하고 있음을 확인할 수 있었으며, Fig. 4의 이성분계의 XRD data에서는 각각의 금속에 해당하는 peak 이외에 다른 peak가 존재하지 않아 이성분계의 코팅 및 질화물과 염화물을 제거하기 위한 열처리 과정에서 생성된 금속입자는 두 금속의 합금이 아니라 각각의 금속으로서 존재함을 확인할 수 있었다.

3.2. 표면개질 전극재료의 충·방전 특성

Fig. 5에 은, 니켈, 구리, 주석을 단일 성분으로 하여 2.5 wt%를 코팅한 탄소 전극에 대해 C-rate를 C/5로 하여 충·방전 실험을 하여 첫 번째 사이클과 두 번째 사이클에서의 curve를 나타내었으며, Fig. 6에서는 이성분계 코팅에 대하여 니켈, 구리, 주석을 1:1의 조성비로 2wt%를 코팅한 이성분계 탄소 전극에 대한 첫 번째 사이클과 두 번째 사이클에서의 충·방전 curve를 나타내었다. 금속을 코팅한 모든 전극들이 충·방전시 raw MCMB와 동일한 pattern을 보였으며 리튬과 합금 반응을 하는 것으로 알려진 은과 주석의 경우에도 탄소 활물질에 비해 상대적으로 적은 양 때문에 전형적인 탄소 전극의 충·방전 curve를 나타냄을 확인할 수 있다. 또한, 모든 전극이 첫 번째 사이클의 충전과 방전 용량 사이에 비가역 용량을 나타냄을 알 수 있는데, 이는 첫 사이클의 충전시 탄소 전극의 표면과 전해질의 사이에 SEI film이 형성되면서 소비된 리튬이온 때문에 나타나며, 이 양을 Table 2에 나타내었다. 표면을 개질한 탄소 전극을 통하여 생성된 다른 성질의 SEI film에 의해, 금속을 코팅한 전극이 raw MCMB 전극에 비해 첫 사이클에서의 충·방전 효율이 증가했으며, 다른 금속에 비해 은이 코팅된 전극에서 생성된 SEI film이 높은 충·방전 효율을 나타냄을 확인할 수 있다.

Fig. 7과 Fig. 8에 산화·환원 과정이 진행되는 동안 금속이 코팅된 탄소전극의 전기화학적 특성을 순환전류법에 의해 실험

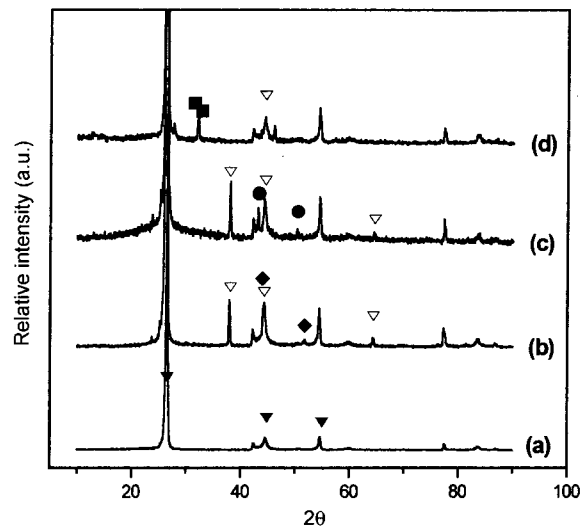


Fig. 4. X-ray diffraction diagrams for surface-modified MCMB 1028 by double-component metal (a) raw MCMB, (b) 2 wt% Ag/Ni-coated, (c) 2 wt% Ag/Cu-coated, and (d) 2 wt% Ag/Sn-coated (raw MCMB: ▼, Ag: ▽, Ni: ◆, Cu: ●, Sn: ■).

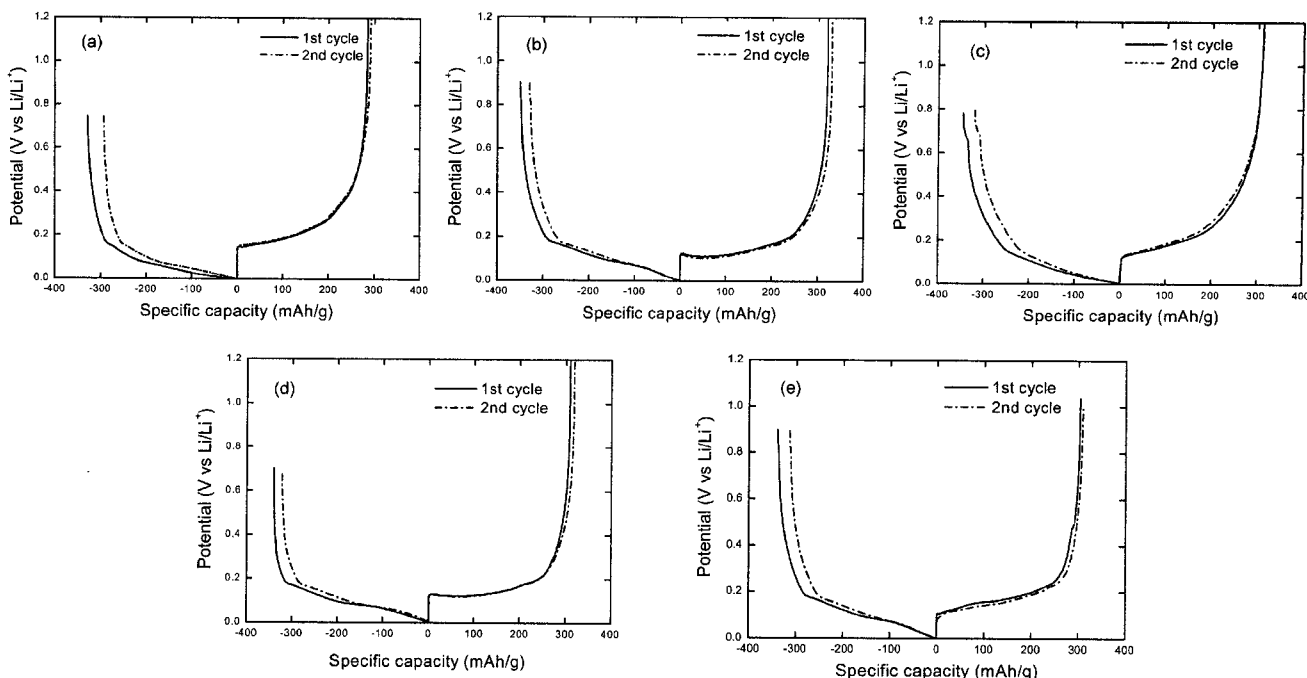


Fig. 5. 1st, 2nd charge/discharge curves of surface-modified MCMB 1028 by single-component metal (a) raw MCMB, (b) 2.5 wt% Ag-coated, (c) 2.5 wt% Ni-coated, (d) 2.5 wt% Cu-coated, and (e) 2.5 wt% Sn-coated.

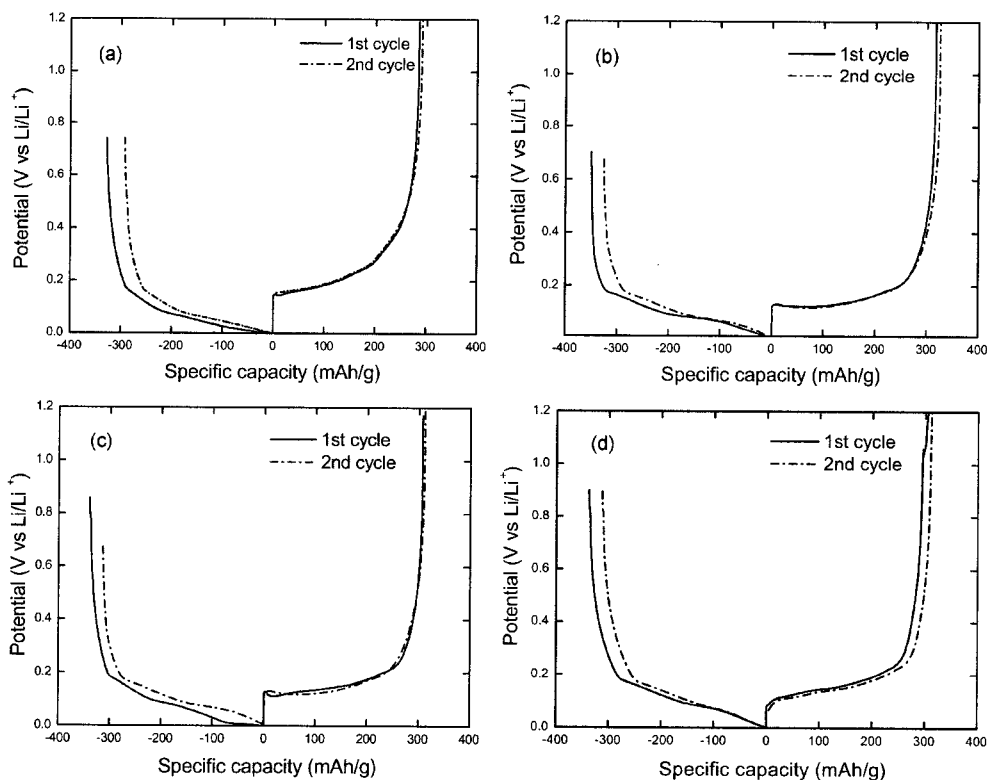


Fig. 6. 1st, 2nd charge/discharge curves of surface-modified MCMB 1028 by double-component metal (a) raw MCMB, (b) 2 wt% Ag/Ni-coated, (c) 2 wt% Ag/Cu-coated, and (d) 2 wt% Ag/Sn-coated.

한 결과를 나타내었다. 그림에서 모두가 산화·환원 과정을 보면 은과 주석이 코팅된 탄소전극을 제외한, 구리나 니켈이 코팅

된 탄소 전극은 raw MCMB로 제작한 탄소 전극과 같은 유형의 산화 환원 peak을 나타내어 니켈과 구리가 충·방전 반응에

Table 2. 1st charge/discharge capacities and initial efficiency of surface-modified MCMB 1028.

Coated Materials	Coated Percents (wt%)	Discharge Capacity (mAh/g)	Charge Capacity (mAh/g)	Efficiency (%)
	0	285.43	321.43	89
Ag	2.5	319.71	350.94	91.1
Ni	2.5	311.34	340.64	90.2
Cu	2.5	309.31	340.64	90.8
Sn	2.5	303.83	339.47	89.5
Ag/Ni	2(1/1)	317.28	350.19	90.6
Ag/Cu	2(1/1)	307.28	339.91	90.4
Ag/Sn	2(1/1)	305.14	338.29	90.2

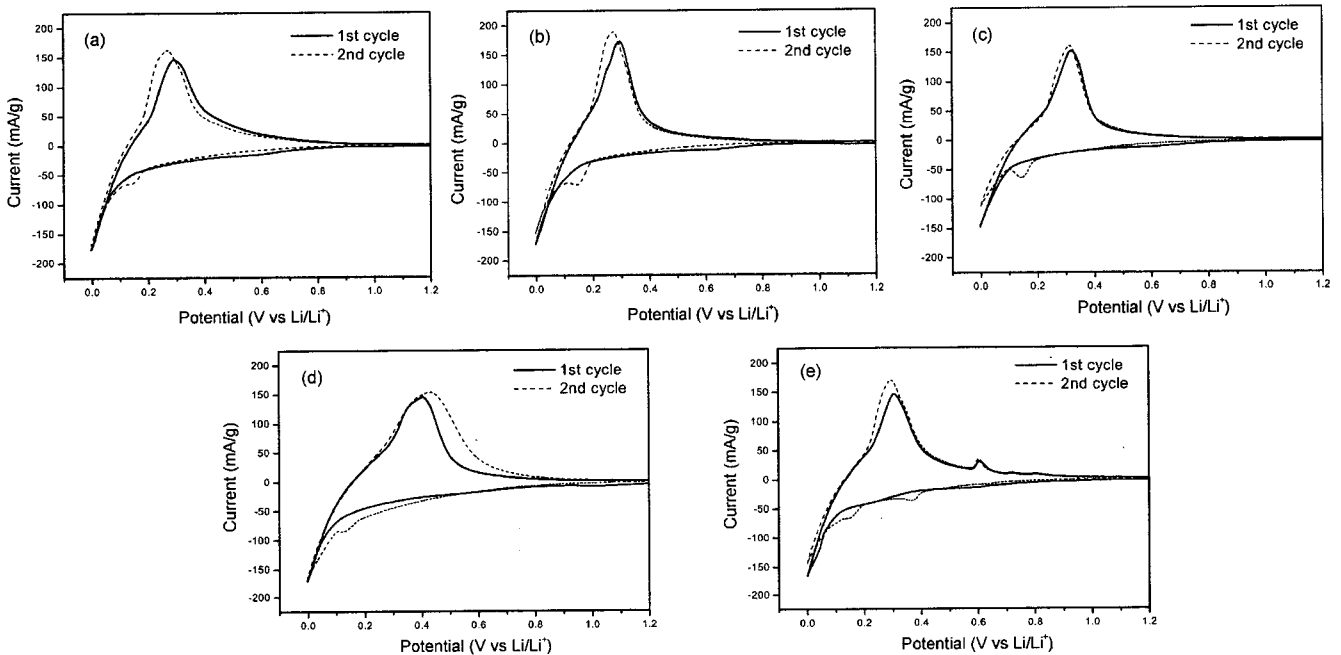


Fig. 7. Cyclic voltammograms of surface-modified MCMB 1028 by single-component metal with scan rate of 0.1 mV/s (a) raw MCMB, (b) 2.5 wt% Ag-coated, (c) 2.5 wt% Ni-coated, (d) 2.5 wt% Cu-coated, and (e) 2.5 wt% Sn-coated.

직접 참가하지 않았음을 확인할 수 있으며 리튬과 합금 반응을 일으켜 용량을 증가시키는 것으로 알려진 은과 주석이 코팅된 전극의 경우에도, 은과 주석이 1 wt%가 코팅된 이성분계 전극의 경우에는 합금 반응에 의한 용량의 기여가 탄소의 전형적인 탈삽입 반응에 의한 기여에 비해 상대적으로 적어 그 영향이 잘 나타나지 않았다. Fig. 9는 리튬과 합금 반응을 일으키는 은과 주석^{10,12}에 대한 CV 측정 결과로서, (a)는 raw MCMB와 은이 각각 2.5 wt%, 5 wt%가 코팅된 전극에 대한 CV 측정 결과를 나타낸다. 탄소에서 나타나는 전형적인 peak와 겹치기 때문에 합금 반응에 의한 부차적인 peak가 눈에 잘 띄지는 않지만, 0.4 V 부근에서 합금 반응에 의한 peak가 나타남을 알 수 있으며, 은의 코팅량을 증가시킴에 따라 부차적인 peak가 더욱 뚜렷해짐을 통해 합금 반응에 의한 peak임을 실험을 통해 확인할 수 있었다. (b)는 주석이 2.5 wt%가 코팅된 전극의 CV 결과를 나타내며 0.37 V와 0.6 V 부근에서 lithium alloy 반응에 의한 peak가 나타남을 확인할 수 있다.

Fig. 10은 C-rate를 C/5로 하여 2.5 wt%의 단일 성분의 금속이 코팅된 전극과 1:1의 조성비로 이성분의 금속이 2

wt%가 코팅된 전극에 대하여 정전류를 인가하여 실험을 진행하였을 경우의 사이클 성능을 나타낸 그래프이다. 그림에서 알 수 있듯이 금속을 코팅한 경우 raw MCMB에 비하여 초기 용량이 상승하였으며 사이클 특성 또한 개선되었음을 알 수 있다. 다른 금속들에 비하여 은을 코팅하였을 때 가장 높은 초기 용량과 가장 우수한 사이클의 특성을 나타내었으며, 니켈 또한 뚜렷한 용량 증가와 사이클 개선이 나타나고 있음을 관찰할 수 있다. 이에 비해 구리의 경우는 초기 용량은 높았지만 다섯 번째 사이클에서 용량 감소가 다른 물질들에 비해 컸으며, 그 이후에는 용량의 감소가 거의 없는 사이클 특성을 보여주었다. 은과 주석의 경우, 리튬과 합금을 형성하여 이차 전지의 방전용량을 증가시키는 것으로 알려져 있으나^{10,12}, 본 실험의 코팅량은 상대적으로 탄소에 비해 적은 양이었으며, 구리와 니켈은 리튬과 합금을 형성하지 않기 때문에 코팅에 따른 방전용량의 증가는 일어나지 않는다. 가장 낮은 정전류인 C/5에서 이미 방전용량이 raw MCMB에 비해 증가한 것은 코팅된 금속에 따른 전자 전도도의 증가¹³로 인해 충방전시 삽입, 탈삽입 되는 리튬의 양을 증가시켜 나타난 것으로 사료되어진다. 금속이 코팅된 탄

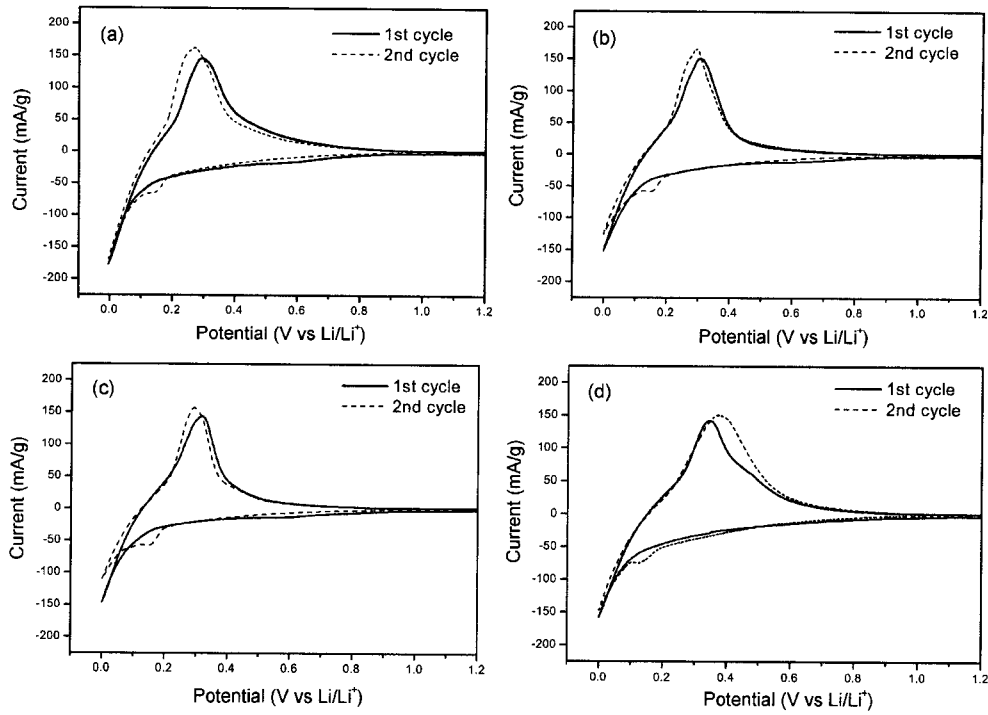


Fig. 8. Cyclic voltammograms of surface-modified MCMB 1028 by double-component metal with scan rate of 0.1 mV/s (a) raw MCMB, (b) 2 wt% Ag/Ni-coated, (c) 2 wt% Ag/Cu-coated, and (d) 2 wt% Ag/Sn-coated.

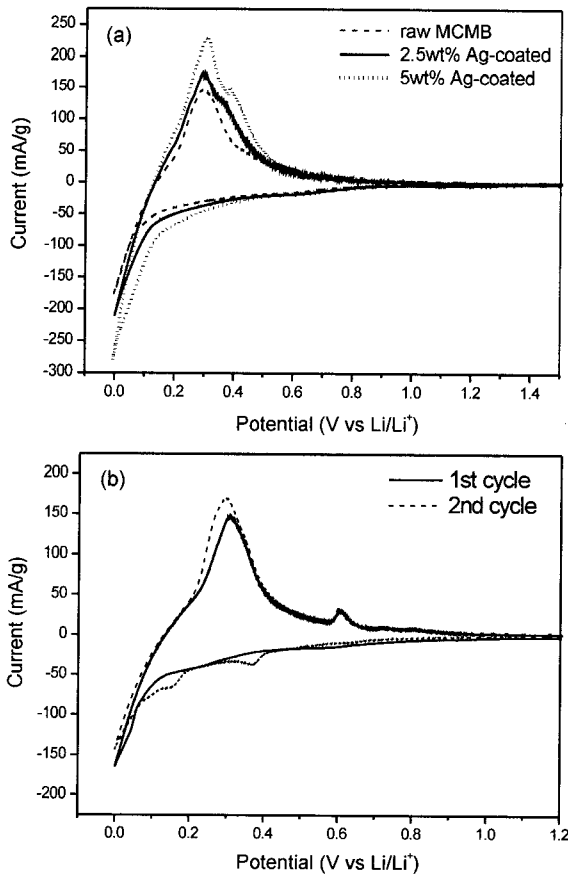


Fig. 9. Cyclic voltammograms of surface-modified MCMB 1028 forming Li-alloy reaction (a) Ag-coated and (b) 2.5 wt% Sn-coated.

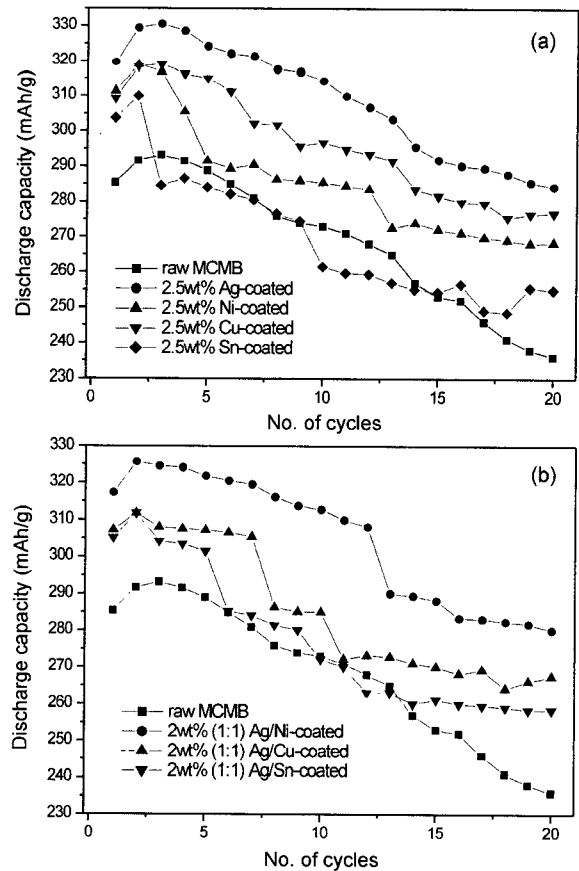


Fig. 10. Cycle performances of surface-modified MCMB 1028 (a) single-component metal-coated MCMB 1028 and (b) two-component metal-coated MCMB 1028.

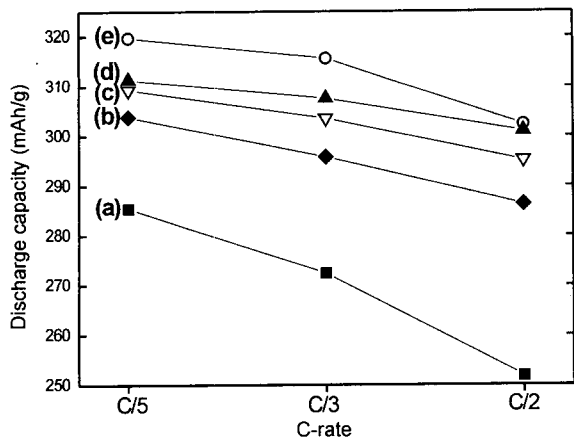


Fig. 11. C-rate effect of single-component metal-coated MCMB1028 (a) raw MCMB, (b) 2.5 wt% Sn-coated, (c) 2.5 wt% Cu-coated, (d) 2.5 wt% Ni-coated, and (e) 2.5 wt% Ag-coated.

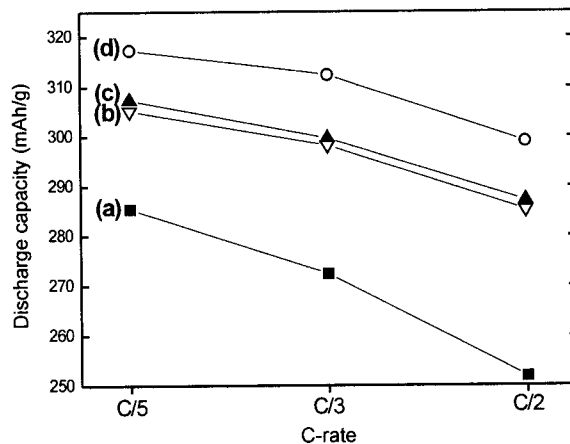


Fig. 12. C-rate effect of double-component metal-coated MCMB 1028 (a) raw MCMB, (b) 2 wt% Ag/Sn-coated, (c) 2 wt% Ag/Cu-coated, and (d) 2 wt% Ag/Ni-coated.

소 재료의 C-rate에 따른 특성을 알아보기 위해 각각 C/5, C/3, C/2에 대하여 정전류법으로 실험을 실시하였으며 Fig. 11과 Fig. 12는 2.5 wt%의 단일 물질이 코팅된 탄소 전극과 이성분의 금속이 1:1의 조성비로 2 wt%가 코팅된 전극을 C-rate 별로 용량을 측정하여 나타낸 것이다. 구리와 니켈의 경우, 충·방전 반응 및 용량에 기여를 하지 않기 때문에, 구리와 니켈의 코팅시 단위 무게당 충·방전 용량은 감소하게 되고 은과 주석의 경우

탄소에 비해 상대적으로 적은 코팅으로 인해 은과 주석의 합금 반응에 의한 용량의 증가는 그리 크지 않게 된다. C/5에서 표면을 개질한 모든 전극의 용량이 raw MCMB 전극의 용량보다 상당히 높은 것을 볼 수 있어 C/5에서 이미 고율 특성이 발현됨을 확인할 수 있으며 이는 코팅된 금속으로 인해 전자전도도가 개선되었기 때문에 고율 방전시 우수한 특성을 나타냈다고 생각된다. 정전류 값이 높아질수록 표면을 개질한 전극의 용량

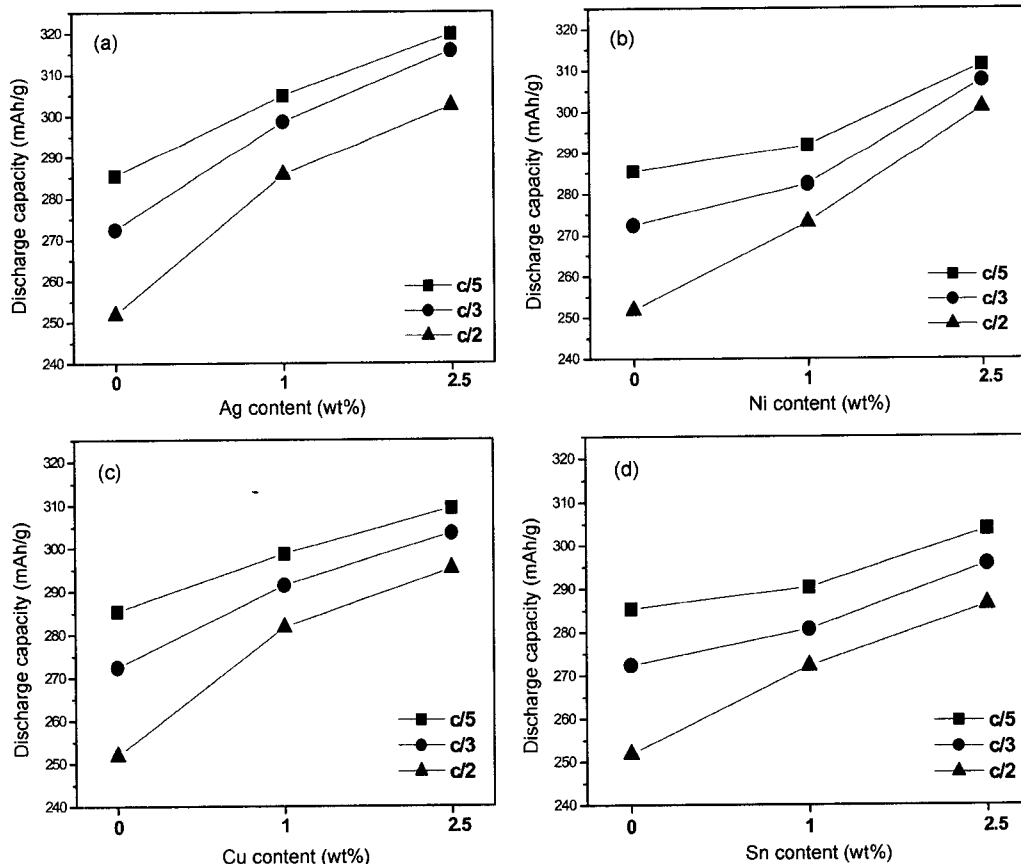


Fig. 13. C-rate effect of surface-modified MCMB1028 with increase of coating amount (a) Ag-coated, (b) Ni-coated, (c) Cu-coated, and (d) Sn-coated.

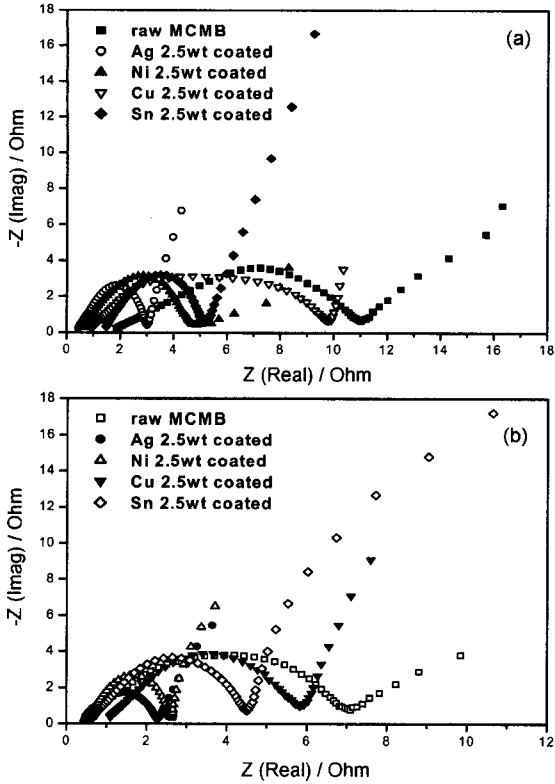


Fig. 14. Nyquist plots of single-component metal-coated MCMB 1028 at 2nd cycle at the voltage of (a) oxidation peak and (b) reduction peak.

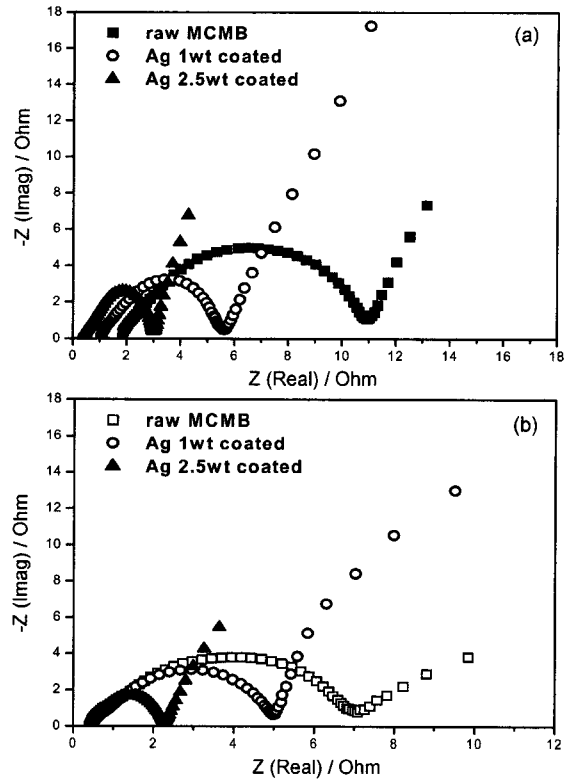


Fig. 16. Nyquist plots of Ag-coated MCMB1028 with increase of coating amount at 2nd cycle at the voltage of (a) oxidation peak and (b) reduction peak.

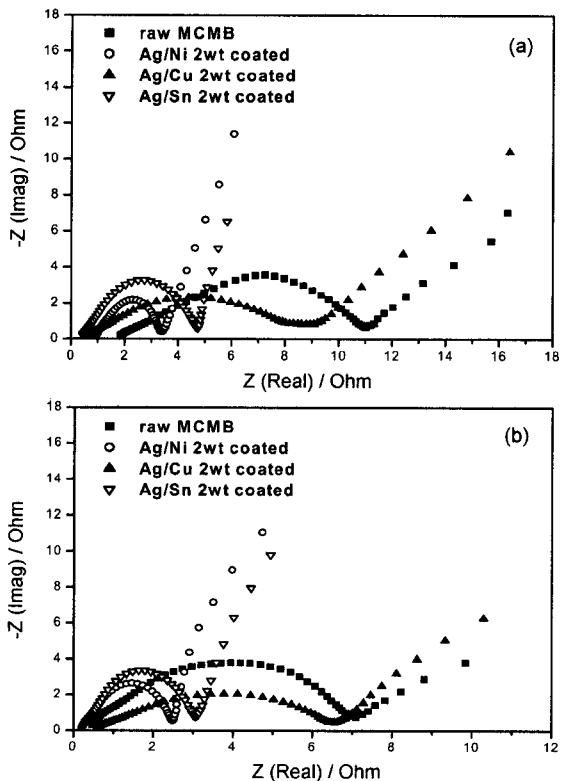


Fig. 15. Nyquist plots of double-component metal-coated MCMB 1028 at 2nd cycle at the voltage of (a) oxidation peak and (b) reduction peak.

은 raw MCMB 전극의 용량에 비해 상대적으로 높아졌으며, 단일 성분의 전극에서는 은과 니켈을 코팅한 전극이 상대적으로 C-rate 특성이 좋았으며, 이성분계에서도 은과 니켈을 코팅한 전극이 가장 좋은 고율 특성을 나타내었다. Fig. 13은 은, 니켈, 구리, 주석을 단일성분으로 하여 1 wt%와 2.5 wt% 코팅한 전극들에 대하여 C-rate를 달리하여 측정된 방전 용량을 나타내었다. 실험이 행해진 코팅 조건에서는 두 전극 모두 고율 특성이 개선되어 금속의 코팅량이 증가할수록 방전용량이 증가함을 알 수 있다.

Fig. 14와 Fig. 15는 단일 물질이 2.5 wt%가 코팅된 물질과 이성분을 2 wt% 코팅한 물질에 대한 첫 번째 사이클에서의 AC impedance curve를 나타내고 있다. 각각의 물질에 대하여 CV curve의 산화·환원 peak가 나타난 전위에서 측정하였으며, 산화·환원 과정의 모든 전위에 있어서 표면개질한 전극의 semicircle의 지름 즉, impedance가 raw material에 비해 많이 감소함을 확인할 수 있었고, 이러한 impedance의 급격한 감소가 리튬 이온의 탈·삽입시에 전자전도에 기여를 하여 고율 방전시 탈삽입되는 리튬의 양의 증가를 나타낸 것으로 생각된다. Fig. 16과 17은 각각 은과 니켈이 1 wt%와 2.5 wt%가 코팅된 전극에 대해 산화·환원 peak가 나타난 전위에서 impedance를 측정한 것으로서, 코팅된 금속의 양이 증가할수록 계면에서의 impedance가 감소함을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

가스분산 스프레이 방법을 통하여 탄소 입자의 표면에 금속 성분의 입자를 균일하게 분산시킬 수 있었으며, CV 특성을 통

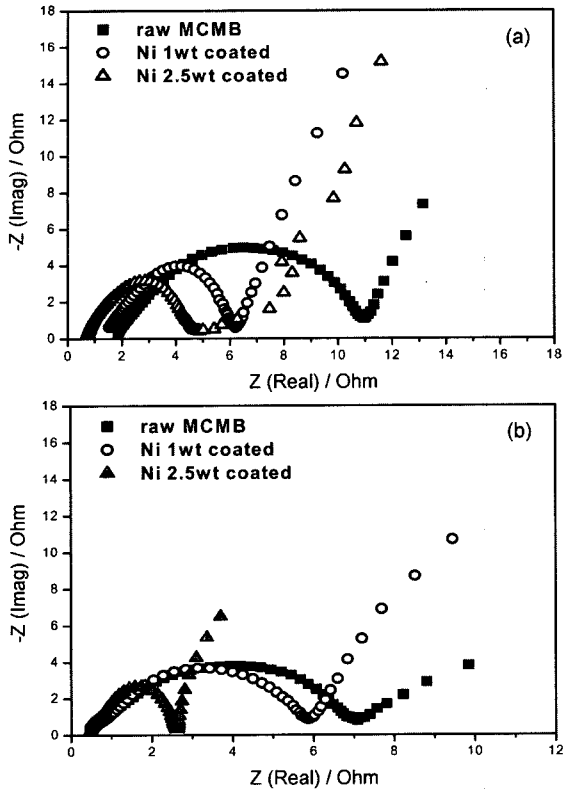


Fig. 17. Nyquist plots of Ni-coated MCMB1028 with increase of coating amount at 2nd cycle at the voltage of (a) oxidation peak (b) reduction peak.

해 은과 주석에서 Li-alloy 반응이 일어남을 확인할 수 있었으나, 충·방전 곡선을 통해 뚜렷한 용량의 기여가 나타나지 않았다. 그러나, C-rate 특성 실험과 계면 저항 실험을 통하여 코팅된 금속에 의한 전자 전도도의 증가를 확인할 수 있었으며, 실험치의 가장 낮은 정전류값에서도 고율 특성이 발견되어 방전 용량이 증가하였음을 확인할 수 있었다.

단일 성분의 금속을 코팅하였을 경우, 다른 금속들에 비하여 은을 코팅하였을 때 가장 높은 초기 용량과 가장 좋은 사이클의 특성을 보였으며, 은과 니켈을 같은 비율로 2 wt% 코팅을

한 전극이 코팅량에 비해 초기 용량과 사이클 특성에서 가장 높은 효과를 보였다. 은과 니켈을 코팅한 경우 가장 우수한 고율 특성을 나타내었으며, 계면 저항의 측정에서도 은과 니켈을 코팅한 경우 가장 우수한 계면 저항의 감소를 얻었다.

본 연구는 금속에 의한 리튬 이차 전지용 음극 활물질인 탄소 재료의 표면개질을 통해 활물질의 계면 저항을 감소시켜 탄소 재료의 단점이었던 낮은 고율 특성을 개선할 수 있었다. 그러나 탄소 재료의 표면에 분산된 금속 입자들에 의하여 형성되는 SEI film의 조성이나 충·방전시에 미치는 SEI film의 영향에 대해서 추후 연구에서 계속되어야 할 것이다.

감사의 글

본 연구는 21C 프론티어 나노소재사업 (NM02-2202-001-2-1-0)과 KIST-2000 사업의 연구비지원에 의하여 수행되었습니다.

참고문헌

1. Armand M. B. In: Van Gool W, editor, Fast ion transport in solids, Elsevier, 1973, p 665.
2. Murphy D. W., Carides JN., *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 349 (1979).
3. Lazzari M, Scrosati B., *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 773 (1980).
4. Auborn J. J., Barberio Y. L., *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 638 (1987).
5. S. Flandrois, B. Simon, *Carbon*, **165**, 37 (1999).
6. Imanishi N., Kashiwagi H., Ichikawa T., Takeda Y., Yamamoto O., Inagaki M., *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 315-20 (1993).
7. Oberlin A. In: Thrower P.A., editor, Chemistry and physics of carbon, Vol. 22, New York: Marcel Dekker, Inc, 1989, p 1.
8. Fong R., Von Sacken U., Dahn J. R., *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2009 (1990).
9. Ohzuku T., Iwakoshi Y., Sawai K., *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2490 (1993).
10. H. Momose, H. Honbo, S. Takeuchi, K. Nishimura, T. Horiba, Y. Muranaka, Y. Kozono, H. Miyadera, *J. Power Sources*, **68**, 208 (1997).
11. J. Read, D. Foster, J. Wolfenstine, W. Behl, *J. Power Sources*, **96**, 277 (2001).
12. K. D. Kepler, J. T. Vaughey, M. M. Thackeray, *J. Power Sources*, **81**, 383 (1999).
13. L. Shi, Q. Wang, h. Li, Z. Wang, X. Huang, L. Chen, *J. Power Sources*, **102**, 60 (2001).