

금속산화물 첨가방법에 의한 리튬이차전지 부극재료의 충방전 특성 개선

김 정 식[†]

서울시립대학교 신소재공학과
(2003년 10월 17일 접수; 2003년 11월 12일 승인)

Enhancement on the Charge-discharge Property of Carbon Anode by the Addition of Metal Oxides in Li-ion Secondary Batteries

Jung-Sik Kim[†]

Department of Materials Science and Engineering, The University of Seoul, Seoul 130-743, Korea
(Received October 17, 2003; Accepted November 12, 2003)

초 록

본 연구에서는 리튬이차전지의 음극재료로서 사용되고 있는 Mesocarbon Microbeads (MCMB) 카본 분말에 제2상 첨가물로서 소량의 주석산화물(SnO_2)을 균일하게 분산 첨가시킴으로써 카본전극 표면을 개질시켰으며, 이에 따른 전극의 전기화학적 특성 변화에 관하여 고찰하였다. 주석산화물 첨가 방법은 전하적정법을 사용하여 Sn을 MCMB 분말에 삽입시키고, 다시 삽입된 Sn이 산화되도록 대기 중에서 250°C 로 1시간동안 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 삽입에 의해 표면개질된 MCMB 카본 분말은 기존의 MCMB에 비해 높은 초기 방전용량과 충전용량을 나타내었고, 또한 높은 가역특성과 좋은 cycleability를 보였다. 삽입된 SnO_2 의 양이 증가할수록 높은 가역용량을 나타내었고 비가역용량 역시 높은 값을 나타내었다.

ABSTRACT

In the present study effects of SnO_2 -impregnation on the cell performance of Mesocarbon Microbeads (MCMB) electrode in the Li-ion battery have been investigated. Sn element was impregnated into MCMB powders by the chemical titration, and then post annealed at 250°C for 1 h in ambient atmosphere to be transformed as tin-oxide. From the measurement for the cell performance with the half cell in which the SnO_2 -impregnated MCMB was used as an anode, the SnO_2 -impregnated MCMB showed higher charge/discharge capacities, higher reversible specific charge capacity and better cycleability than a raw MCMB. As the amount of impregnated SnO_2 increased, both reversible and irreversible capacities increased.

Key words : Li-ion battery, Carbon electrode, Metal oxide addition, Anode

1. 서 론

비디오 카메라, 무선전화기, 핸드폰, 노트북 컴퓨터 등 각종 휴대용 전자기기가 일상생활에 급속히 보급되면서 전원 공급원으로 사용되는 이차전지의 수요가 크게 증가되었고, 그 중에서 리튬 이차전지는 용량이 크고 에너지밀도가 높은 우수한 전지 특성 때문에 국내외적으로 활발한 연구개발이 진행되어 현재 이차전지 중에서 가장 광범위하게 사용되고 있다. 리튬 이온전지에 대한 연구개발은 크게 정극(cathode) 및 부극(anode)재료, 전해질(electrolyte)에 관한 연구로 나눌 수 있다. 이 중에서 리튬이차전지의 부

극재료로서 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.¹⁻⁴⁾ 그러나, Li 금속의 무게 당 에너지 밀도(3.9 Ah/g)에 비하여 다소 떨어지기 때문에 용량에 대한 제한이 뒤따른다. 카본 전극의 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.⁵⁾ 일반적으로 어느 한 종류의 카본재료가 부극 재료로서 우수한 특성을 지니면 상대적으로 다른 분야에서는 떨어지는 특성을

[†]Corresponding author : Jung-Sik Kim
E-mail : jskim@uos.ac.kr
Tel : +82-2-2210-2758 Fax : +82-2-2215-5863

지닌 것으로 나타나고 있다. 예를 들어, phenolic resin으로부터 얻어진 Mesocarbon Microbeads (MCMB)와 Poly-P-Phenylene (PPP)같은 저온에서 처리된 탄소를 이용한 anode의 경우 LiC_6 , graphite를 사용한 전지보다 2.5배 이상의 높은 용량을 나타낸 것으로 보고되었다.⁶⁻⁸⁾ 그러나, 저온에서 열처리된 탄소는 충·방전에 따른 비가역 용량 손실이 큰 것으로 나타났다.

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.^{9,10)} 이러한 문제는 전극재료의 표면을 개질시키는 방법에 의하여 카본표면 결정구조를 변조함으로써 비가역용량을 최소화시키고 사이클 수명열화 방지 등의 리튬이온 전지의 성능을 향상시킬 수 있다. 최근에는 표면코팅, 열처리에 의한 표면산화 등의 표면개질 방법에 의하여 카본표면 결정구조를 변조하거나 HF, CO_2 와 같은 기체를 표면에 흡착시켜서 비가역용량을 최소화하려는 연구가 활발히 진행되었다.¹¹⁻¹³⁾

본 연구에서는 리튬이차전지의 음극재료로서 사용되고 있는 Mesocarbon Microbeads (MCMB) 카본 분말에 제2상 첨가물로서 소량의 주석산화물을 전하적정법으로 균일하게 분산 첨가시킴으로써 카본전극 표면을 개질시켰으며, 이에 따른 전극의 전기화학적 특성 변화에 관하여 고찰하였다.

2. 실험방법

전기화학적 특성 실험을 위해 사용된 부극재료는 Osaka Gas Ltd.로부터 공급받은 MCMB 분말을 사용하였다. 전극제조를 위해 MCMB 분말에 전도제로써 Vulcan XC-72R를 3 wt% 정도 첨가시킨 다음, Polyvinylidene Fluoride (PVDF)를 N-Methylpyrrolidinone (NMP)에 용해시켜서 만든 결합제 용액과 잘 혼합시켜서 점성이 큰 슬러리(viscous slurry)를 만들었다. 그리고, 슬러리를 구리박판에 약 0.2~0.3 mm 정도의 두께로 도포한 후, 항온 진공건조기로 100°C에서 6시간 정도 건조시켜서 카본전극을 만들었다.

MCMB 분말 표면에 Sn을 삼입(impregnation)시키기 위해 습식공정법인 전하적정법을 사용하였다. 각각의 몰비를 달리한 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 용액에 MCMB 분말을 혼합시킨 후, 60°C의 온도에서 pH가 9가 될 때까지 침전제로서 0.1 mol의 NaOH 수용액을 첨가하면서 교반시켰다. 침전된 MCMB 분말을 에탄올로 수회 세척하고 거름종이로 거른 후, 110°C에서 24시간동안 건조시켰다. Sn이 삼입된 MCMB 분말을 대기 분위기의 250°C에서 1시간동안 열처

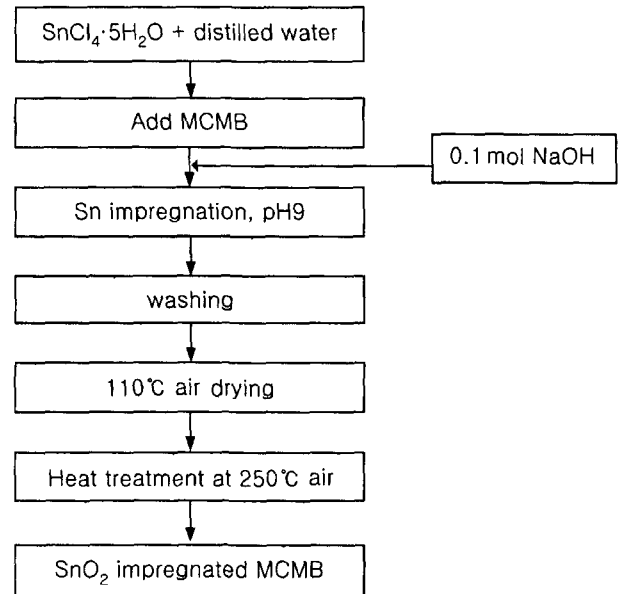


Fig. 1. Flow chart for the experimental procedure of tin-oxide impregnation in MCMB powders.

리시켜 삼입(impregnation)된 Sn을 주석산화물(SnO_2 이 주된 상임)로 산화시켰다. 주석산화물 삼입에 의한 MCMB 분말의 표면개질 과정을 Fig. 1에 도식적으로 나타내었다.

전지 cell test를 하기 위하여 반쪽전지를 구성하였으며, 작업전극(working electrode)은 위에서 설명된 주석산화물이 삼입된 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 1.1 M LiPF_6 를 용해시켜서 사용하였다. 충·방전 시험은 Potentiostat/Galvanostat(EG&G 263)을 이용하였으며, 충·방전 전위는 2.0~0.0 mV(vs. Li/Li^+)에서 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

습식공정법(전하적정법)을 사용하여 각각 8.55×10^{-4} mol, 2.25×10^{-3} mol, 2.97×10^{-3} mol, 7.13×10^{-3} mol의 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 수용액에 MCMB 분말을 혼합하여 반응시킨 후, MCMB 분말에 삼입된(impregnated) Sn의 양을 알아보기 위해 EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 분석을 통한 정량 분석을 실시하였다. Fig. 2는 2.25×10^{-3} mol의 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 용해시킨 수용액에 반응된 MCMB 분말에 대한 EDS 분석 결과이다. 이와 같이 EDS에 의해서 Sn 성분을 분석한 결과를 이용하여 250°C에서 산화열처리된 Sn-impregnated MCMB 분말의 경우, 모든 Sn이 SnO_2

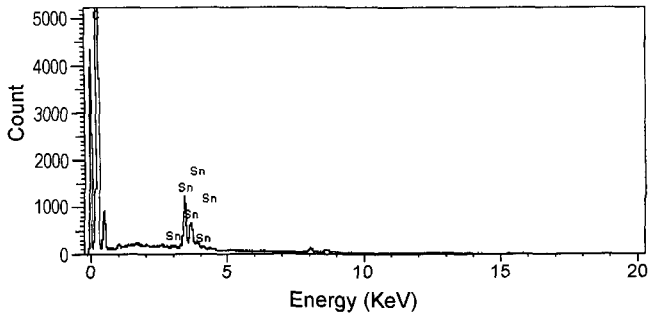


Fig. 2. EDS spectra for MCMB powders titrated at 2.25×10^{-3} mol $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ solution.

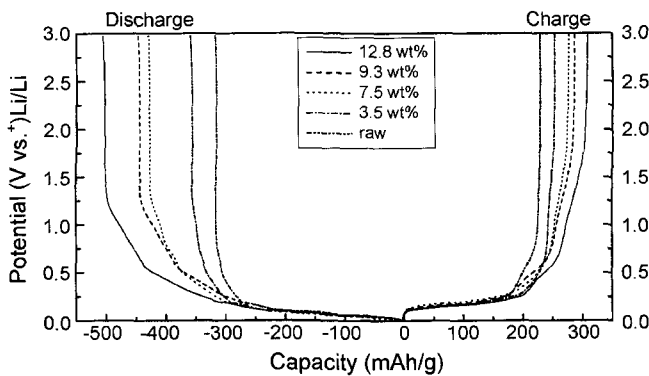


Fig. 3. 1st charge/discharge profiles of the raw MCMB and the SnO_2 impregnated MCMBs.

로 산화된 것으로 가정하여 주석산화물 조성비를 계산한 결과 각각 3.5 wt%, 7.5 wt%, 9.3 wt%, 그리고 12.8 wt%의 SnO_2 가 MCMB 분말에 삽입된 것으로 나타났다.

Fig. 3은 raw MCMB와 SnO_2 -impregnated MCMB의 첫 번째 충·방전 곡선을 비교하여 나타낸 그래프이다. 삽입된 주석산화물의 양이 많아질수록 초기 방전용량이 점점 증가하여 12.8 wt% SnO_2 impregnated MCMB의 경우 raw MCMB에 비해 약 59%의 방전용량 증가를 보였다. 충전용량의 경우, 역시 삽입된 주석산화물의 양이 많아질수록 점점 증가하였고, 12.8 wt% 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 0.7 V 부근에서 리튬이온이 MCMB 내부로 intercalation되는 과정에서 전극표면에서 전해질과 반응하여 얇은 부동태 막(passivation film)이 전극표면에 형성되는 extra plateau가 나타남을 볼 수 있는 반면, SnO_2 -impregnated MCMB의 경우에는 이러한 extra plateau가 좀더 높은 전위인 약 1.2 V 부근에서 나타나는 것이 관찰되었다. 일반적으로 리튬과 카본 재료를 사용한 음극의 전극표면에서 생기는 부동태 막은 주로 리튬 알킬카보네이트와 리튬 카보네이트

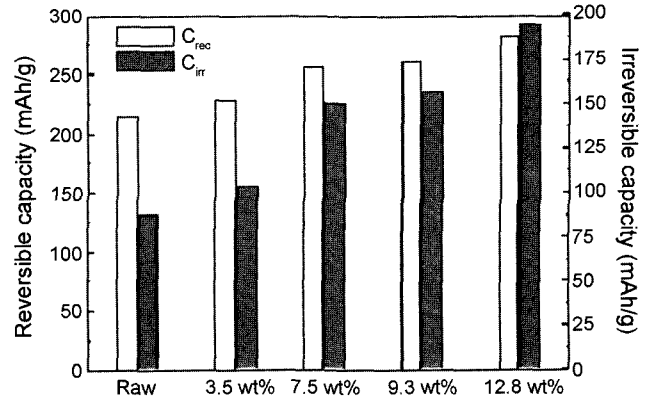


Fig. 4. Reversible (C_{rec}) and irreversible capacities (C_{irr}) of the raw MCMB and the SnO_2 impregnated MCMBs.

가 생성되는 것으로 알려져 있고, 리튬을 기준으로 하여 0.9 V 보다 약간 낮은 전위에서 생성되는 것으로 알려져 있다.⁵⁾ 그에 비해 리튬과 주석산화물을 사용한 음극의 전극표면에서 발생하는 부동태 막은 리튬 옥사이드가 생성되며, 0.9 V 보다 약간 높은 전위에서 생성되는 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾ 본 실험에서는 약 1.2 V 부근에서 이러한 extra plateau가 나타나는 것이 관찰되었다.

Fig. 4는 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 214 mAh/g이었고 삽입된 주석산화물의 양이 증가할수록 가역용량은 점점 증가하여 12.8 wt% SnO_2 impregnated MCMB의 경우, 282 mAh/g으로 raw MCMB에 비해 약 32% 높은 가역용량 보였다. 삽입된 주석산화물의 양이 증가할수록 비가역용량 역시 점점 증가하여 12.8 wt% SnO_2 impregnated MCMB의 비가역 용량은 194 mAh/g으로, 87 mAh/g인 raw MCMB에 비해 약 120% 정도의 매우 높은 비가역 용량을 보였다.

Figs. 5와 6에 raw MCMB와 SnO_2 -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 리튬 이온 이차전지는 카본 전극에 비해 초기 방전용량이 매우 높게 나오는 반면, 초기 방전용량의 손실 역시 매우 크고 가역특성이 떨어져 사이클 성능이 낮은 것으로 알려져 있다.¹⁵⁾ 본 실험에서는 첫 번째 충·방전 특성이 높은 충전용량과 높은 용량손실을 보여 주석산화물 음극과 유사한 충·방전 특성을 보였으나, 두 번째 사이클 이후부터는

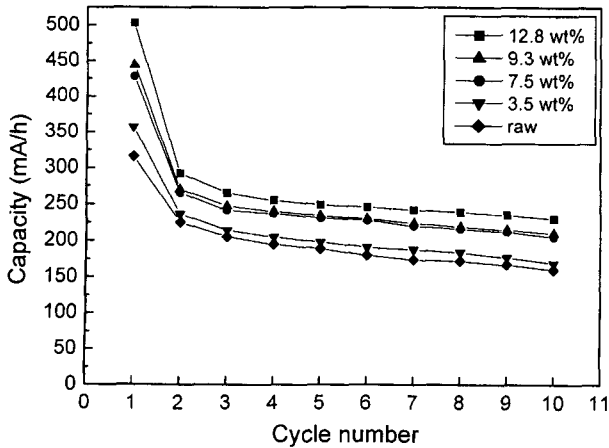


Fig. 5. Cycleability of the raw MCMB and the SnO₂ impregnated MCMBs as a discharge capacity vs. cycle number.

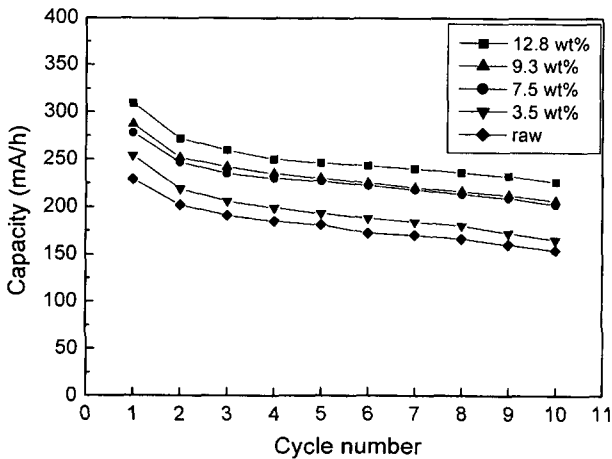


Fig. 6. Cycleability of the raw MCMB and the SnO₂ impregnated MCMBs as a charge capacity vs. cycle number.

높은 가역특성과 뛰어난 cycleability를 보여, 주석산화물을 삽입시켜 표면개질시킨 MCMB의 충·방전 특성과 가역특성이 우수함을 알 수 있었다.

4. 결 론

MCMB(Mesocarbon Microbeads) 카본 분말에 제2상 첨가물로서 소량의 주석산화물(SnO₂)을 균일하게 분산 첨가시키는 방법에 의해 표면개질시킨 카본전극재료의 전기화학적 반응특성을 고찰하였다. 주석산화물이 삽입된 MCMB 카본분말로 Li/MCMB 전지 cell을 만들어 충방전 시험을 수행한 결과, raw MCMB로 만든 전극보다 더 우수한 충방전 용량과 사이클 특성을 나타내었다. 본 연구 결과들에 대해서 요약해보면 아래와 같다.

1. 묽은 SnCl₄ · 5H₂O 수용액에 MCMB 분말을 혼합하

고 NaOH 용액으로 pH를 9 정도로 조절하여 Sn을 삽입시키고, 후속 산화열처리를 수행함으로써 3~13 wt% 범위의 주석산화물이 삽입된 카본분말을 얻을 수 있었다.

2. 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. 12.8 wt%의 SnO₂ impregnated MCMB는 30% 정도의 가역용량이 증가하였고, 120% 정도의 높은 비가역용량 증가를 나타내었다.

3. 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.

감사의 글

이 논문은 2002년도 서울시립대학교 학술연구조성비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, and D. D. L. Chung, "Lattice Vibrations in Graphite and Intercalation Compounds of Graphite," *Mater. Sci. and Eng.*, **31** 141-52 (1977).
2. R. Kanno, Y. Takeda, T. Ichikawa, K. Nakanishi, and O. Yamamoto, "Carbon as Negative Electrodes in Lithium Secondary Cells," *J. Power Sources*, **26** 535-43 (1989).
3. M. Y. Song and M. Shon, "Variation of the Electrochemical Properties of LiMn₂O₄ with the Calcining Temperature," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [6] 523-27 (2002).
4. Z. X. Shu, R. S. McMillan, and J. J. Murray, "Electrochemical Intercalation of Lithium into Graphite," *J. Electrochem. Soc.*, **140** [4] 922-27 (1993).
5. J. R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, and J. S. Xue, "Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials," *Sci.*, **270** 590-93 (1995).
6. W. Xing, J. S. Xue, and J. R. Dahn, "Optimizing Pyrolysis of Sugar Carbons for Use as Anode Materials in Lithium-ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **143** 3046-52 (1996).
7. T. Zheng, W. R. McKinnon, and J. R. Dahn, "Hysteresis during Lithium Insertion in Hydrogen-containing Carbons," *J. Electrochem. Soc.*, **143** [7] 2137-45 (1996).
8. W. Xing, J. S. Xue, T. Zheng, A. Gibaud, and J. R. Dahn, "Correlation between Lithium Intercalation Capacity and Microstructure in Hard Carbons," *J. Electrochem. Soc.*, **143** [11] 3482-91 (1996).
9. E. Peled, C. Menachem, D. Bar-Tow, and A. Melman, "Improved Graphite Anode for Lithium-ion Batteries," *J. Electrochem. Soc.*, **143** L4-7 (1996).

10. J. S. Kim and Y. T. Park, "Characteristics of Surface Films Formed at a Mesocarbon Microbead Electrode in a Li-ion Battery," *J. Power Sources*, **91** 172-76 (2000).
11. J. S. Kim, W. Y. Yoon, K. S. Yoo, G. S. Park, C. W. Lee, Y. Murakami, and D. Shindo, "Charge-discharge Properties of Surface-modified Carbon by Resin Coating Li-ion Battery," *J. Power Sources*, **104** 175-80 (2002).
12. T. D. Tran, L. C. Murguia, X. Song, and K. Kinoshita, "Lithium Intercalation Behaviour of Surface-modified Carbonaceous Materials," pp. 82-91, in *Electrochem. Soc. Proc. Series, PV97-18, Batteries for Portable Applications and Electric Vehicles*, Ed. by C. F. Holmers and A. R. Landgrebe, Electrochem. Soc., Pennington, NJ, 1997.
13. T. Takamura, K. Sumiya, J. Suzuki, C. Yamada, and K. Sekine, "Enhancement of Li Doping/undoping Reaction Rate of Carbonaceous Materials by Coating with an Evaporated Metal Film," *J. Power Sources*, **81-82** 368-72 (1999).
14. J. Read, D. Foster, J. Wolfenstine, and W. Behl, "SnO₂-carbon Composites for Lithium-ion Battery Anodes," *J. Power Sources*, **96** 277-81 (2001).
15. H. Li, X. Huang and L. Chen, "Structure and Electrochemical Properties of Anodes Consisting of Modified SnO," *J. Power Sources*, **81-82** 335-39 (1999).