

## 구형 초미립 금속산화물의 Carbothermal 환원에 의한 Sn-Sb계 분말 합성 및 리튬 이차 전지 음극재료 특성 평가

홍성현<sup>†</sup>, 배종수\*, 진영미\*\*, 권해웅\*\*\*

\*한국기계연구원 신기능재료연구본부, \*\*한국기계연구원 첨단재료연구본부, \*\*\*부경대 재료공학과

### Fabrication of Sn-Sb Based Powder by Carbothermal Reduction of Spherical Ultrafine Metal Oxides

SEONG-HYEON HONG<sup>†</sup>, JONG-SOO BAE\*, YOUNG-MI CHIN\*\*, HAE-WOONG KWON\*\*\*

*\*New Functional Materials Research Division,*

*\*\*Advanced Materials Research Division, Korea Institute of Machinery and Materials, 66 Sannam, Changwon, Gyeongnam, 641-831, Korea*

*\*\*\*Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University, San 100, Yongdang, Nam-Gu, Busan, 641-010, Korea*

#### ABSTRACT

In this study, carbothermal reduction method was employed to synthesis Sn-Sb alloy powders from chief metal oxides with ultrafine sizes. The Sn-Sb powders consisting of ultrafine particles were formed at 800~900°C by reduction of oxides. Those powders have high initial discharge capacities (570~637 mAh/g) and discharge capacities of those powders maintain initial capacity after 20 cycle due to existence of ultrafine particles in powders and alloying effect of Sn-Sb.

**KEY WORDS** : lithium ion battery(리튬이온이차전지), SnSb powder(SnSb 분말), reduction(환원), anode powder(음극분말), cycle test(사이클 시험)

#### 1. 서 론

리튬 이온 전지는 휴대전화, 캠코더, 노트북 등 휴대 정보통신기기의 고성능 에너지원으로 사용되고 있다. 휴대전자기기의 사용시 편리함을 위하여 소형화 및 장시간 동안 연속 사용할 수 있는 고용량의 리튬이차 전지가 요구되고 있다.

리튬 이온 전지의 용량과 cycle 수명은 양극재료 뿐만 아니라 음극재료의 역할이 중요하다. SONY 사에 의하여 개발된 음극용 탄소계 재료는 현재 까지 사용되고 있으며 탄소계 재료의 용량 증가 연구가 지속적으로 수행되고 있다<sup>1,2)</sup>.

탄소계 재료는 리튬이 가역적으로 탈·삽입되며, 평형 전위(plateau potential)가 낮으며, 사이클 특성 등의 제반특성이 매우 우수하다. 이러한 탄소계 음극재료는 거의 모든 리튬 이온 전지에 사

<sup>†</sup>Corresponding author : shhong@kmail.kimm.re.kr

용되어 왔으나, 대부분의 전자장치는 고에너지 밀도를 필요로 하기 때문에 이론밀도가 372 mAh/g 인 탄소계 음극 재료는 한계가 있다. 따라서 고용량의 신 음극재료에 대한 연구가 요구되어 왔다.

리튬 금속과 합금을 형성하는 금속중 Sn 및 Si 등의 용량이 탄소계 재료보다 매우 높은 것으로 알려져 있다<sup>3-9</sup>. 그러나 탄소계 재료가 intercalation /deintercalation 반응을 일으키는데 비해 리튬 합금은 화학적 반응을 통해 리튬과 결합하기 때문에 부피팽창이 크다는 단점이 있다. 충·방전 중에 생기는 큰 부피팽창은 합금 내부에 큰 응력을 유발시켜 균열을 발생시킨다. 많은 연구자들이 합금이 리튬과 결합할 때 일어나는 부피팽창을 억제하기 위한 연구를 수행하였다.

Winter 등은 금속 host의 입자 크기를 작게 유지하면 리튬과 결합시 부피팽창이 수 백%라 하더라도 절대적 부피 변화 (absolute volume change) 는 피할 수 있다고 보고하였다<sup>9,10</sup>. 나노 결정립화는 사이클 특성향상과 고용량화의 두 가지 측면에서 효과적인 것으로 예상하였다. 왜냐하면 나노 결정립재료는 미세한 결정립 덕분에 충방전시 수반되는 재료의 부피팽창을 완충시키고, 나노결정립재료는 느슨한 원자배열구조를 가지는 입계의

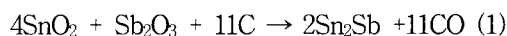
분율이 높으므로 보다 많은 수의 Li 이온이 입계에 intercalation을 하게 되고 따라서 높은 용량을 기대할 수 있다. 최근, Hailei Zhao에 의하여 carbothermal법에 의한 음극용 Sn-Sn계 분말의 제조가 처음으로 시도되어 많은 주목을 받고 있으며<sup>11,12</sup> 이러한 자료에 대한 재현성 및 제조 공정에 대한 자세한 연구가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 구형의 초미립 Sn계 산화분말에 초미립 Sb계 산화물 분말 및 나노 탄소를 첨가하여 carbothermal 법으로 환원시켜 분말을 얻는 공정을 자세히 연구하였다. 또한, 제조된 초미립 Sn-Sb계 분말을 사용하여 리튬이차전지를 제조하여 음극 재료로서의 특성을 연구하였다.

## 2. 실험 방법

본 실험에 사용한 시료는 다음의 Table 1과 같다. Fig. 1에 사용된 원료의 조직 사진을 나타내었으며 Table 1에 제시된 자료와 유사하게 비표면적이 큰 초미세 입자들임을 알 수 있다. 초미립자를 원료로 사용하여 환원 열처리시 분말상호간의 반응성이 용이하도록 하였으며 환원 후 분말이 미세하게 되도록 하였다.

구상의 입자로 가정하여 분말의 비표면적으로부터  $6/[(\text{비표면적}) \times \text{밀도}]$ 에 의하여 분말의 크기를 계산한 결과, 구상 SnO<sub>2</sub> (S를 약 75 m<sup>2</sup>/g로 가정) 및 Carbon black은 각각 12 nm, 15 nm의 크기를 가지는 것으로 계산되었다. Carbothermal 반응은 다음과 같은 반응식(1)에 따른다고 가정하여<sup>11,12</sup> 반응에 필요한 SnO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 탄소의 무게를 정량하였다.



내용적 307 cc의 스테인레스 밀링자에 원료 분말 50 g, 직경이 6 mm인 스테인레스제 강구 약 1000 g, 120 cc의 n-Hexane을 첨가하여 120 rpm의 회전 속도로 24시간 동안 혼합한 후 건조하였다.

탄소가 혼합된 산화물분말을 불활성 분위기에

Table 1 Specifications of raw materials

Powder, Grade	Characterizations		Maker
	Particle size (μm)		
SnO <sub>2</sub> , SN-100P (sphere)	Particle size (μm)	0.01~0.03	Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.
	Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	70~80	
	true density	6.6	
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ANTIS-P	purity (%)	99.6	Il Sung Antimony Co., Ltd.
	whiteness (%)	99.0	
	Particle size(μm)	0.3~0.8	
Carbon, Corax N220	Particle size (nm)	20~25	Korea Carbon Black Co., Ltd.
	Specific surface area(m <sup>2</sup> /g)	115	

구형 초미립 금속산화물의 Carbothermal 환원에 의한 Sn-Sb계 분말 합성 및 리튬 이차 전지 음극재료 특성 평가

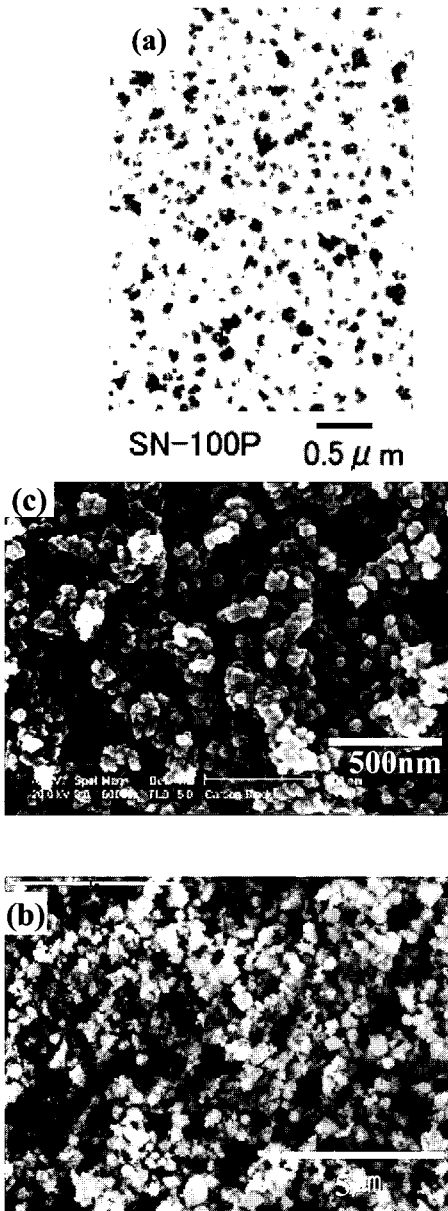


Fig. 1 Microstructure of raw materials; (a) SnO<sub>2</sub>, (b) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and (c) carbon black

서 분당 10℃의 가열 속도로 1000℃까지 가열하면서 열중량분석(TGA, Thermogravimetry Analysis) 및 시차 열분석(DTA, Differential Thermal Analysis)을 실시하였다.

TGA-DTA 결과를 바탕으로 하여 관찰로를 이

용하여 1 ℓ/분의 유동성 Ar 분위기 중에서 분당 7℃의 승온 속도로 800℃ 및 900℃까지 가열하고 각각 온도에서 2시간 동안 환원 열처리를 한 후 유발에서 분쇄를 하였다. 환원된 분말의 결정구조 분석은 diffractometer를 이용한 X선 회절분석을 하였다. Cu 타겟(CuKα선, λ=1.5418 Å)을 이용하고 관전압 36 kV, 관전류 26 mA, 스캔 속도 5°/분의 조건으로 측정하였다. 미세 조직 관찰을 위하여 분말에 에탄올을 적당량 부어 초음파로 1시간 동안 분산시킨 후 약 70℃의 온도에서 건조시켰다. 시편 홀더위에 탄소 테이프를 붙이고 그 위에 건조된 분말을 도포하여 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM, JXA- 8600)에 의해 관찰되었다.

분말의 리튬이온전지 음극 재료로서의 전기 화학적 특성은 다음과 같이 측정하였다. 합성된 분말 80 중량%, 전도성 카본블랙 20 중량%, Polyvinylidene fluoride(PVDF) 바인더 10 중량%가 되도록 함께 혼합한 후 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)을 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 슬러리를 Cu 호일 위에 도포시켜 80℃, 진공 분위기에서 12시간 동안 건조한 후 100 kg/cm<sup>2</sup> 압력으로 롤링 하였다. 도포된 전극은 직경 14.6 mm 펀치로 펀칭하였으며 Coin cells(type 2016)형 시험용전지를 제조하였다. Counter 및 reference 전극으로는 리튬금속을 사용하였다. 전해액은 1M LiPF<sub>6</sub>과 ethylene carbonate(EC)-dimethyl carbonate(DMC)의 부피비로 1:1 혼합액을 사용하였다. 충·방전 실험은 WBCS3000((주) 원아텍)을 사용하였고, 충방전 조건은 0.2 mA/cm<sup>2</sup>, 0.01 V-2.5 V (Li/Li<sup>+</sup>)에서 행하였다.

### 3. 실험 결과

#### 3.1 Carbothermal법에 의해 제조된 Sn-Sb계 분말의 합성

Fig. 2는 SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C 분말을 혼합하여 볼링한 분말의 조직 사진이다. 분말들의 혼합 상태를 살펴보면 초기 원료들이 본래의 nm 크기대로

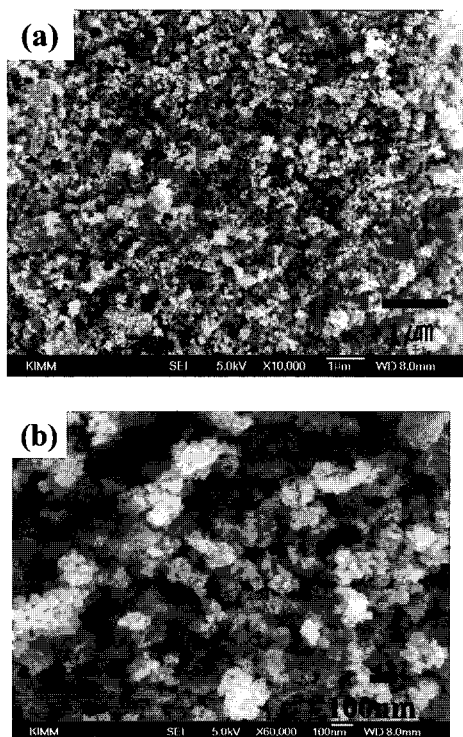


Fig. 2 FE-SEM micrographs of  $\text{Sn}_2\text{O-Sb}_2\text{O}_3\text{-C}$  powder prepared by ball milling; (a) X30,000 and (b) X60,000

균질하게 혼합되어 있음을 알 수 있으며 약 0.3~0.8  $\mu\text{m}$  크기의 입자들도 일부 관찰되었다.

Fig. 3은  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-C}$ 계 혼합 분말의 TGA-DTA의 결과를 보여준다.

Fig. 3의 무게 감량 곡선에서 알 수 있듯이 578°C~655°C의 구간 및 848°C~877°C의 구간에서 비교적 큰 무게 감량이 발생한다. 578°C~655°C의 구간에서는 주로  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 가 C에 의해 환원이 활발히 일어나 CO 기체를 발생시켜서 무게 감소가 발생한다<sup>11)</sup>. 848°C~877°C의 구간에서 저온에서 환원하기 어려운  $\text{SnO}_2$ 가 C에 의해 환원이 활발히 되면서 무게 감소가 발생한다<sup>11)</sup>.

Fig. 4는  $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-C}$  혼합분말을 TGA 결과를 토대로 환원이 활발히 발생하는 것으로 예상되는 800°C 및 900°C에서 2시간 동안 열처리하여 얻은 환원 분말들의 X선 회절 패턴도이다. 800°C에서 열처리된 분말은 주로 SnSb상이 검출되어

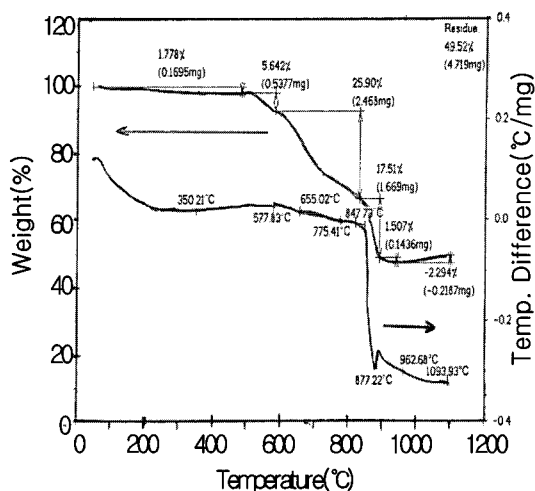


Fig. 3 TGA-DTA of  $\text{Sn}_2\text{O-Sb}_2\text{O}_3\text{-C}$  powder prepared by ball milling

$\text{Sb}_2\text{O}_3$  및  $\text{SnO}_2$  상의 피크가 약하게 검출되었다. 800°C에서 제조된 분말은 일부 환원이 안 된 산화물 분말을 함유한 SnSb계 분말임을 알 수 있다. 900°C에서 제조된 분말은  $\text{SnO}_2$ 와  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 이 모두 탄소에 의해 환원되어 SnSb상과 Sn 상으로 구성되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 5는 900°C에서 2시간 환원 처리된 Sn-Sb계 분말의 FE-SEM 사진이다. 큰 입자들은 수  $\mu\text{m}$

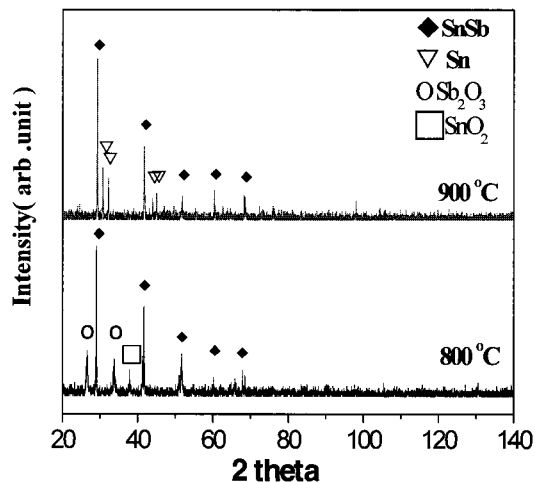


Fig. 4 XRD patterns of Sn-Sb based powders prepared by carbothermal reduction

구형 초미립 금속산화물의 Carbothermal 환원에 의한 Sn-Sb계 분말 합성 및 리튬 이차 전지 음극재료 특성 평가

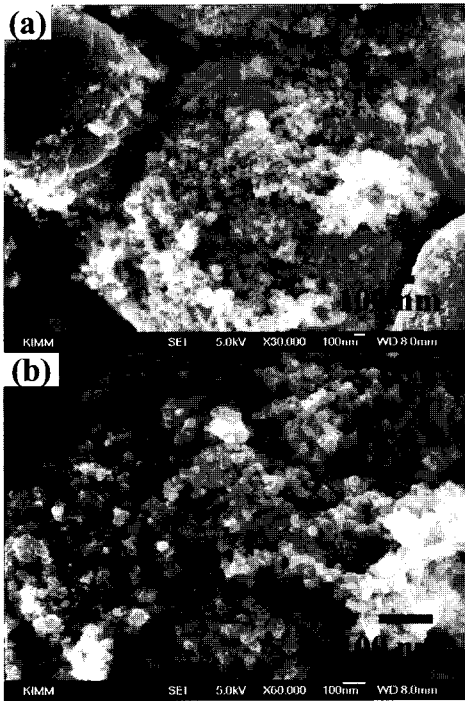


Fig. 5 FE-SEM micrographs of Sn-Sb based powders reduced by carbothermal heat-treatment at 900°C for 2 h; (a) X30,000 (b) X60,000

의 크기를 나타내었으며 사이사이에 수십 nm 크기의 입자들이 혼재된 미세조직을 보여 준다.

### 3.2 합성된 Sn-Sb계 분말의 전지 특성 평가

SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C계 혼합 분말을 800°C 및 900°C에서 carbothermal 환원 후 제조된 분말의 전기 화학적 특성을 Fig. 6에서 나타내었다. 초기 방전 용량은 570~637 mAh/g의 값을 나타내었으며 초기 비가역 용량이 매우 작았으며 사이클 증가에 따른 방전용량의 감소는 미미하였고 20 사이클이 지나도 비교적 일정하게 유지되었다.

일반적으로 Sn만 단독으로 음극재료로 사용할 경우 cycle 특성이 나쁘다. 그 이유는 Sn이 Li와 반응하면서 충방전이 이루어 질 때 탈리과정에서 부피팽창이 크게 일어나기 때문이다<sup>10)</sup>.

Fig. 6의 결과와 같이 사이클 특성이 우수한 이유는 Sn에 Sb를 합금화하였고 매우 미세한 분말

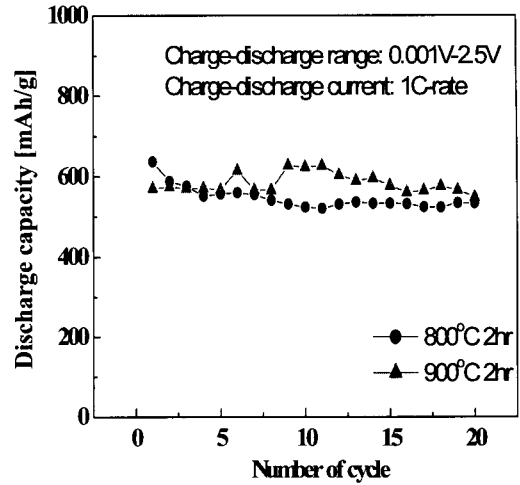


Fig. 6 Discharge capacity versus cycle number of Sn-Sb electrode prepared by carbothermal heat-treatment at 800~900°C for 2 h

들이 혼재되어 있는 Sn-Sb계 분말을 음극 재료로 사용했기 때문인 것으로 사료된다. 음극재료의 입자 크기를 작게 유지하면 리튬과 결합시 절대적 부피 변화 (absolute volume change)를 작게 할 수 있는 것으로 보고되어 있다<sup>9)</sup>. Fig. 5에서 존재하는 작은 나노 크기의 입자들이 이러한 역할을 하여 사이클 특성을 유지하는 데 하나의 기여를 하는 것으로 판단된다.

한편, 본 연구의 Sn-Sb계는 Besenhard 등이 제안한 reactant/matrix 복합구조를 이룰 수 있는

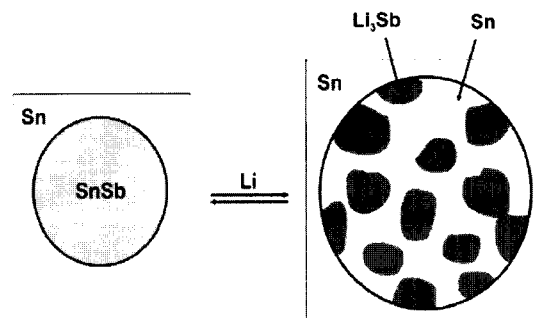


Fig. 7 Model for the first step of the reaction of the SnSb phase with Li. This step is followed by lithiation of Sn<sup>7)</sup>

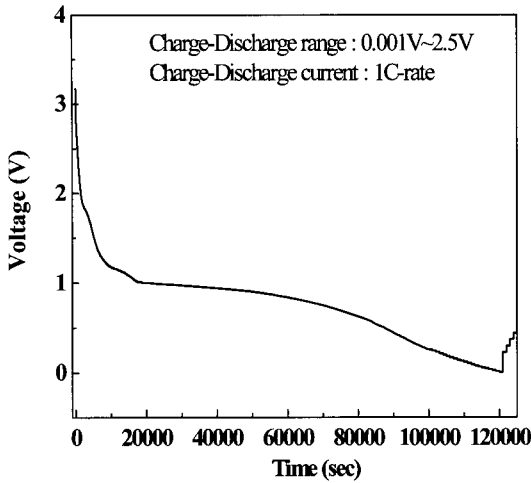
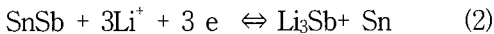


Fig. 8 Voltage versus cycle time of SnSb electrode prepared by carbothermal reduction at 800°C for 2 h

합금계이다<sup>7,9)</sup>. SnSb를 충·방전 시켰을 때 다음 반응이 일어난다고 보고되어 있다<sup>7,9,13)</sup>.



즉, Fig. 7과 같이 리튬이 Sn-Sb 합금 상에 들어갈 때  $\text{Li}_3\text{Sb}$ 이 형성되면서 그 주위에 생기는 matrix 부분으로 Sn이 buffer 역할을 하게 되어 부피 팽창을 억제하게 되어 사이클 특성이 우수하게 된다.

본 연구에서 제조된 Sn-Sb계 분말은 상기 기구에 적합한 시스템이며 분말 중에 미세한 입자들도 공존하므로 사이클 특성이 우수한 것으로 판단된다.

Fig. 8은 800°C에서 carbothermal 환원된 된 Sn-Sb계 분말의 전압-시간 곡선이다. 시간의 증가에 따라 전극의 plateau 전압 약 1.0 V 근처에서 전압 강하없이 유지되다가 전압 강하가 일어난다.

#### 4. 결 론

Carbothermal reduction 방법으로 초미립  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  및 C의 혼합 분말을 900°C에서 2시간 동안

열처리하여 완전히 환원된 Sn-Sb계 분말을 합성할 수 있었다. 합성된 분말은 SnSb상 및 Sn상으로 구성되어 있었으며 수십 nm에서 수  $\mu\text{m}$ 의 다양한 크기를 가졌다. Sn-Sb계 분말의 전지 특성 평가를 실시한 결과, 초기 방전용량이 570~637 mAh/g의 값으로 매우 높은 값을 나타내었다. 또한 cycle이 진행되어도 분말중 미세한 입자들이 존재하고 Sn-Sb의 복합화에 기인하여 부피팽창이 억제되어 방전 용량이 거의 일정하게 유지되었다.

#### 참 고 문 헌

- 1) 안중호, “나노결정립분말을 이용한 리튬2차 전지용의 새로운 전지재료”, 한국분말야금학회지, Vol. 9, No. 5, 2002, pp. 370-374.
- 2) M. Endo, C. Kim, K. Nishimura, T. Fujino, and K. Miyashita, “Recent development of carbon materials for Li ion batteries, Carbon, Vol. 38, No. 2, 2000, pp. 183-197.
- 3) Nikolay Dimov, Satoshi Kugino, and Masaki Yoshio, “Carbon-coated silicon as anode material for lithium ion batteries: advantages and limitations”, Electrochimica Acta, Vol. 48, No. 11, pp. 1579-1587.
- 4) Z. S. Wen, J. Yang, B. F. Wang, K. Wang, and Y. Liu, “High capacity silicon/carbon composite anode materials for lithium ion batteries”, Electrochemistry Communications, Vol. 5, No. 2, 2003, pp. 165-168.
- 5) Chunsheng Wang, A. John Appleby, and Frank E. Little, “Electrochemical study on nano-Sn,  $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$  and  $\text{AlSi}_{0.1}$  powders used as secondary lithium battery anodes”, Journal of Power Sources, Vol. 93, No. 1-2, 2001, pp. 174-185.
- 6) D. G. Kim, H. Kim, H. -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,

- No. 2, 2002, pp. 221-225.
- 7) Irmgard Rom, Mario Wachtler, Ilse Papst, Mario Schmied, Jürgen O. Besenhard, Ferdinand Hofer, and Martin Winter, "Electron microscopical characterization of Sn/SnSb composite electrodes for lithium-ion batteries", *Solid State Ionics*, Vol. 143, No. 3-4, 2001, pp. 329-336.
- 8) N. Pereira, L. C. Klein, and G. G. Amatucci, "Particle size and multiphase effects on cycling stability using tin-based materials", *Solid State Ionics*, Vol. 167, No. 1-2, 2004, pp. 29-40.
- 9) J.O. Besenhard, J. Yang, and M. Winter, "Will advanced lithium-alloy anodes have a chance in lithium-ion batteries?", *Journal of Power Sources*, Vol. 68, No. 1, 1997, pp. 87-90.
- 10) J. Yang, M. Winter, and J.O. Besenhard, "Small particle size multiphase Li-alloy anodes for lithium-ion batteries", *Solid State Ionics*, Vol. 90, No. 1-4, 1996, pp. 281-287.
- 11) Hailei Zhao, D.H.L. Ng, Zhongqin Lu, and Nangang Ma, "Carbothermal synthesis of  $\text{Sn}_x\text{Sb}$  anode material for secondary lithium-ion battery", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 395, No. 1-2, 2005, pp. 192-200.
- 12) Hailiei Zhal, Chaoli Yin, Dickon H.L. Ng, and Weihua Qiu, "Electrochemical properties of carbothermal synthesized SnSb anode materials for Li-ion batteries", *Proceedings of The 5th Asian Conference on Electrochemistry (ACEC 2005)*, Shanghai (China), 2005, pp. O-4-23.
- 13) J. Yang, Y. Takeda, N. Imanishi, J. Y. Xie, and O. Yamamoto, "Intermetallic  $\text{SnSb}_x$  compounds for lithium insertion hosts", *Solid State Ionics*, Vol. 133, No. 3-4, 2000, pp. 189-194.