

균일 침전법에 의한 MWNT/SnO₂ 나노복합음극재의 제조

한원규 · 좌용호* · 오승탁** · 조진기*** · 강성군†

한양대학교 신소재공학부, *한양대학교 정밀화학공학과

서울산업대학교 신소재공학과, *한국 산업기술 대학교 신소재 공학부

Preparation and Characteristics of MWNT/SnO₂ Nano-Composite Anode by Homogeneous Precipitation Method

Won-Kyu Han, Yong-Ho Choa*, Sung-Tag Oh**, Jin-Ki Cho*** and Sung-Goon Kang†

Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, South Korea

*Department of Fine Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea

**Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University of Technology, Seoul 139-743, Korea

***Department of advanced materials Engineering, Korea Polytechnic University, 2121 Siheung, Kyonggi-do, Korea

(2008년 3월 4일 접수 : 2008년 4월 7일 채택)

Abstract Multi-walled carbon nanotube (MWNT)/SnO₂ nano-composite (MSC) for the anode electrode of a Li-ion battery was prepared using a homogeneous precipitation method with SnCl₂ precursors in the presence of MWNT. XRD results indicate that when annealed in Ar at 400°C, Sn₆O₄(OH)₄ was fully converted to SnO₂ phases. TEM observations showed that most of the SnO₂ nanoparticles were deposited directly on the outside surface of the MWNT. The electrochemical performance of the MSC electrode showed higher specific capacities than a MWNT and better cycleability than a nano-SnO₂ electrode. The electrochemical performance of the MSC electrode improved because the MWNT in the MSC electrode absorbed the mechanical stress induced from a volume change during alloying and de-alloying reactions with lithium, leading to an increase in the electrical conductivity of the composite material.

Keywords MWNT/SnO₂ nano-composite; battery; anode; SnO₂

1. 서 론

리튬 이온 이차전지는 용량이 높고, 사이클 안정성이 우수하여, 3C라 불리는 캠코더와 노트북, 휴대폰의 에너지원으로 각광받고 있다. 그러나 현재 상용화된 흑연계 탄소의 경우에 이론 용량값인 372 mAh/g에 거의 접근한 350 mAh/g 정도의 용량을 나타내고 있다.¹⁾ 이렇게 이론 용량이 적은 이유는 탄소 전극의 경우 6개 당 1개의 리튬이온이 삽입되는 구조를 가지고 있기 때문이다. 그러므로 고용량의 차세대 리튬 2차 전지를 개발하기 위해서는 새로운 음극활물질의 개발이 필수적이다.

차세대 리튬 이온 전지의 음극 재료로서 거론되는 물질로는 전이금속 산화물, 질화물, insertion compound 등이 있으며, 특히 금속 Li와 합금을 형성 할 수 있는 금속계 재료들이 높은 에너지 밀도를 보이므로 가장 많은 연구가 수행되고 있다. 이 중에서 Sn의 경우에는 저렴한 가격 뿐만 아니라, 제조의 용이성으로 인하여 많은 연구

가 되었으나,²⁾ 초기 비가역 용량이 크며, Li 합금계의 고질적인 문제인 충방전 중에 발생하는 큰 부피팽창으로 인하여 전극에 균열이 발생 및 진행됨에 따라 전극에 탈리가 발생하여 cycle특성이 나빠지는 특징이 있다.

이러한 alloying시 발생하는 큰 부피팽창을 제어하기 위하여 지금까지 다양한 연구자에 의하여 여러가지 해결책들이 제시 되었다. 그 중 대표적인 방법이 입자를 미세화 하거나 비정질화 하여, 절대 부피팽창을 줄이고자 하였으며,³⁾ 리튬과 합금을 이루는 원소보다 반응성이 약하거나, 반응성이 없는 원소를 첨가하여 합금 부피 팽창을 수용할 수 있는 matrix로서 사용하고자 하였다.⁴⁾ 그러나 아직까지 단일 방법으로 부피팽창을 원하는 수준까지 조절하지 못하였으며, 근래에는 여러가지 방법이 복합적으로 사용되고 있다.

본 연구에서는 SnO₂의 cycle 특성을 향상 시키기 위해서 균일 침전법을 적용하여 수 나노 크기의 SnO₂입자를 합성하였다. 또한 MWNT (Multi Wall Carbon Nano Tube)을 buffer layer로 도입하였다. MWNT의 경우 자체적으로 Li와 결합하여 250~360 mA/h 정도의 용량을 가지고 있을 뿐만 아니라, 뛰어난 기계적 특성과, 전기전

†Corresponding author

E-Mail : rajadragons@empal.com (S. G. kang)

도성을 지니고 있으므로 효과적인 buffer layer 및 도전체의 역할을 수행할 수 있을 것이라 생각된다. 따라서 MWNT/SnO₂ nano-composite을 합성함으로써, 전지의 용량 및 가역특성을 동시에 향상 시키고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 SnO₂, MWNT 및 MWNT/SnO₂ nano-composite anode 전극의 제조

MSC (MWNT/SnO₂ nano-composite anode) 전극을 제조하기 위하여 본 실험에서는 균일 침전법을 사용하였다. 제조된 MSC 전극의 cycle 향상 정도를 비교하기 위하여 nano-SnO₂ 전극과, MWNT 전극을 합성하였다. Nano-SnO₂ anode 전극의 합성은 SnCl₂·5H₂O를 증류수에 혼합한 후 26% 암모니아수를 이용하여 pH=8.1로 적정한 후 상온에서 24시간동안 aging을 하였다. 그 후 filtering을 하여 분말을 회수 하였다. MWNT는 CVD법으로 제조 되었으며, 이때 합성 조건은 C₂H₂, H₂, Ar 가스를 각각 10, 200, 1000 sccm의 유량으로 혼합한 후 800°C에서 10분 반응시켜 제조하였다. MSC 전극의 경우 수용액상에 MWNT를 분산한 후 앞의 nano-SnO₂ 합성방법과 동일한 방법을 사용하여 합성하였다. 이때, MWNT의 분산성 향상을 도모하기 위하여 PDDA (poly-diallyldimethylammonium chloride), PEI (poly-ethyleneimine), PAA (poly-acrylic acid), PSS (polystyrene sulfonic acid)의 Surfactant를 사용하였고 이러한 제조 공정을 Fig.1에 도식화 하였다. 제조된 물질은 X-Ray Diffractometer (XRD, Rigaku, DMax2500), Transmission Electron Microscopoe (TEM, JEOL, JEM-3010)을 사용하여 결정 구조 및 Sn 산화물의 크기, 분포를 확인 하였으며, MWNT 표면에 Surfactant의 코팅 유무를 확인하기 위하여

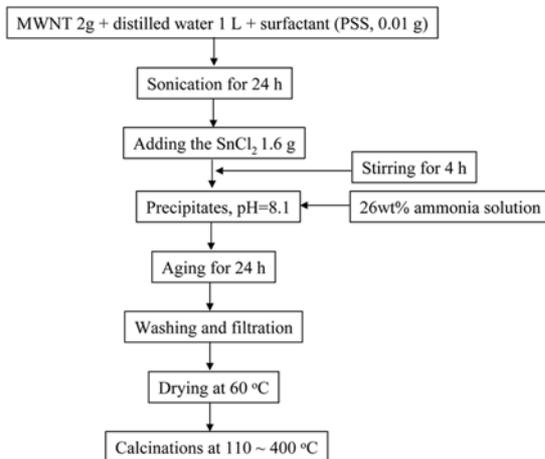


Fig. 1. The flow chart for the synthesis of MWNT/SnO₂ nano-composite by homogeneous precipitation.

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS, VG, ESCALAB220i)을 측정하였다. 또한 MWNT 분산에 적합한 계면활성제를 찾기 위하여 제타전위측정기 (Zeta potential measurement, USA, ELS-8000)을 사용하였다. 이때 pH조절은 1N 농도의 NaOH 및 HCl을 사용하였으며, pH범위는 2-12에서 측정하였다.

2.2 전기화학적 특성 평가

합성된 SnO₂, MWNT 및 MSC의 전기화학적 측정은 CR 2032 코인형 셀 (coin-type cell)을 사용하였다. 음극 활물질 20 mg과 12 mg의 conducting binder (Teflonized acetylene black (TAB))를 혼합한 후 Cu mesh에 부착하였다. 300 kg/cm²의 압력으로 압착한 후 진공 오븐에서 120°C에서 24시간 건조 시킨후 사용하였다. 전지의 조립은 아르곤 분위기에 있는 글로브 박스 안에서 조립되었으며, 이때 사용된 전해질은 1M LiPF₆-ethylene carbonate

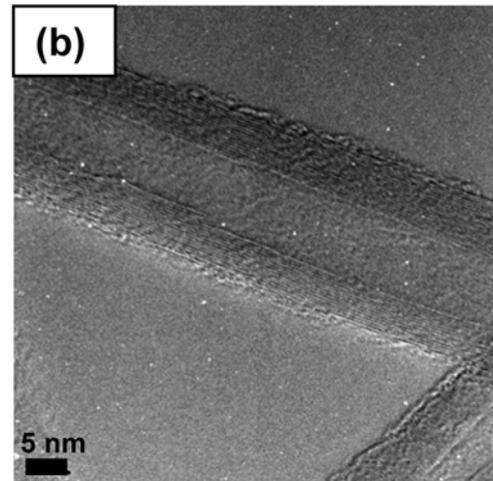
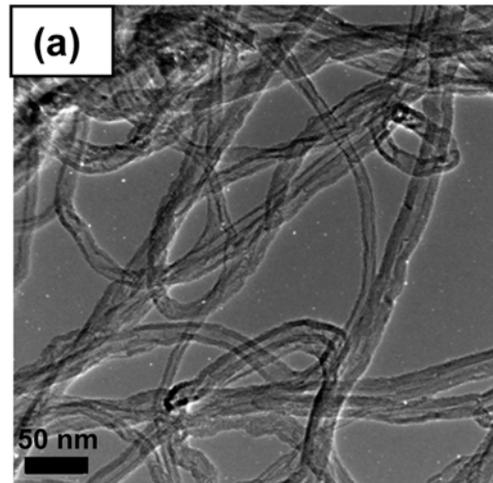


Fig. 2. Representative HR-TEM micrographs showing (a) low-magnification and (b) high-magnification views.

(EC)/dimethyl carbonate (DMC)을 1:1로 혼합된 전해질을 사용하였다. 조립된 전지의 충 방전 실험은 실온에서 40 mA/g의 전류 밀도로 0.1 V-1.2 V의 전위영역에서 테스트 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세구조 및 상 분석

Fig.2(a)에 제조된 CNT의 미세구조를 나타낸 TEM사진이다. 합성된 CNT의 경우 수 마이크로 미터의 길이를 가지고 있으며, 지름은 약 10~25 nm를 가지고 있다. Fig.2(b)에 CNT의 HR image를 나타내었다. 자세히 살펴보면 15~20층의 grapheme layer가 관찰되는 것을 알수 있다. 이로서 본 실험에 합성된 CNT의 경우는 MWNT임을 확인하였다.

이렇게 합성된 MWNT의 경우 일반적으로 소수성의 성질을 가진다. Nano-SnO₂ 음극 활물질이 MWNT에 균일하게 분포되어 있는MSC전극을 제조하기 위해서는 수용액 상태에서 MWNT의 균일한 분산이 필수적이다. 따라서 적절한 계면활성제의 선택이 필요하다. Fig.3 에 PDDA, PEI, PAA, PSS등의 계면 활성제 종류에 따라 MWNT의 zeta전위값을 나타내었다. Kim⁽⁵⁾ 및 Li⁽⁶⁾의 연구 결과에 의하면 raw MWNT의 isoelectric point(IEP)는 전처리 및 제조 방법에 따라 많은 차이가 있지만 pH=5~8의 값을 가지고 있다. 일반적으로 cationic type의 계면활성제를 첨가하게 되면 IEP값이 상승하게 되며, 반대로 anionic type의 계면활성제의 경우는 IEP값을 낮추어 pH범위에서 negative값을 가지게 된다. 본 실험에서는 PSS라는 anionic type의 계면활성제를 선택 하였는데, 이는 침전 반응시 Sn⁺⁺이온과 chemisorption반응을 유도하여 SnO₂의 균일한 성장을 유도하기 위함이다. 선택된 PSS경우에는 sulfonate (SO₃⁻)를 가지고 있으므로 pH 전 영역에서 일정한

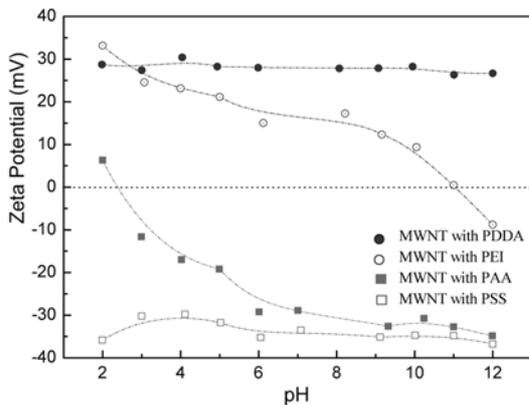


Fig. 3. Zeta potential as a function of pH for treated MWNT with PDPA, PEI, PAA, and PSS.

negative값을 가지며, 본 실험에서는 약 -30 mV값을 나타내었다. Fig.4에는 PSS가 실제 MWNT위에 코팅이 되어있는지 XPS를 사용하여 확인하였다. PSS경우는 앞서서도 언급했듯이 SO₃⁻을 가지고 있으므로 XPS 측정시 sulfur의 유무로서 PSS의 흡착 여부를 확인 할수 있다. 측정결과 대략 164 eV에서 sulfur의 2p peak이 측정 되었으며, 이 결과로서 MWNT위에 PSS가 코팅 되었음을 확인 하였다.

PSS로 개질된 MWNT을 수용액상에 분산 시킨 후 일

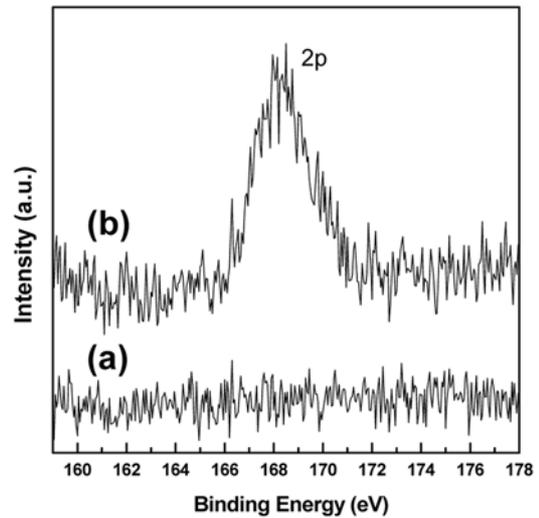


Fig. 4. XPS spectra of (a) raw MWNT materials (b) PSS - treated MWNT.

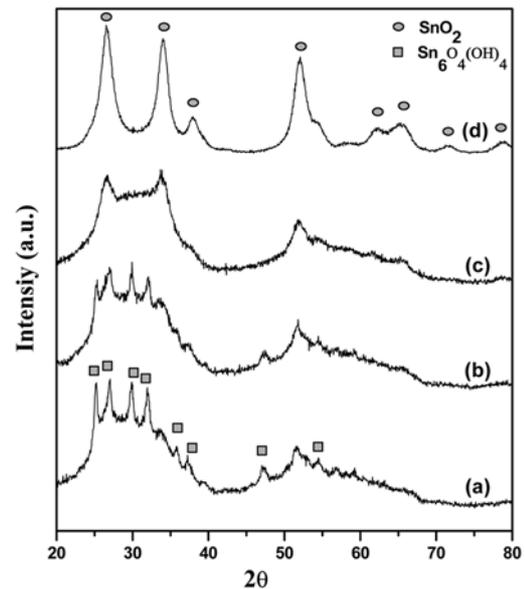


Fig. 5. XRD patterns of the SnO₂/MWNT nano-composite before cycling, which were annealed at (a) no-treatment, (b) 110°C, (c) 200°C, (d) 400°C.

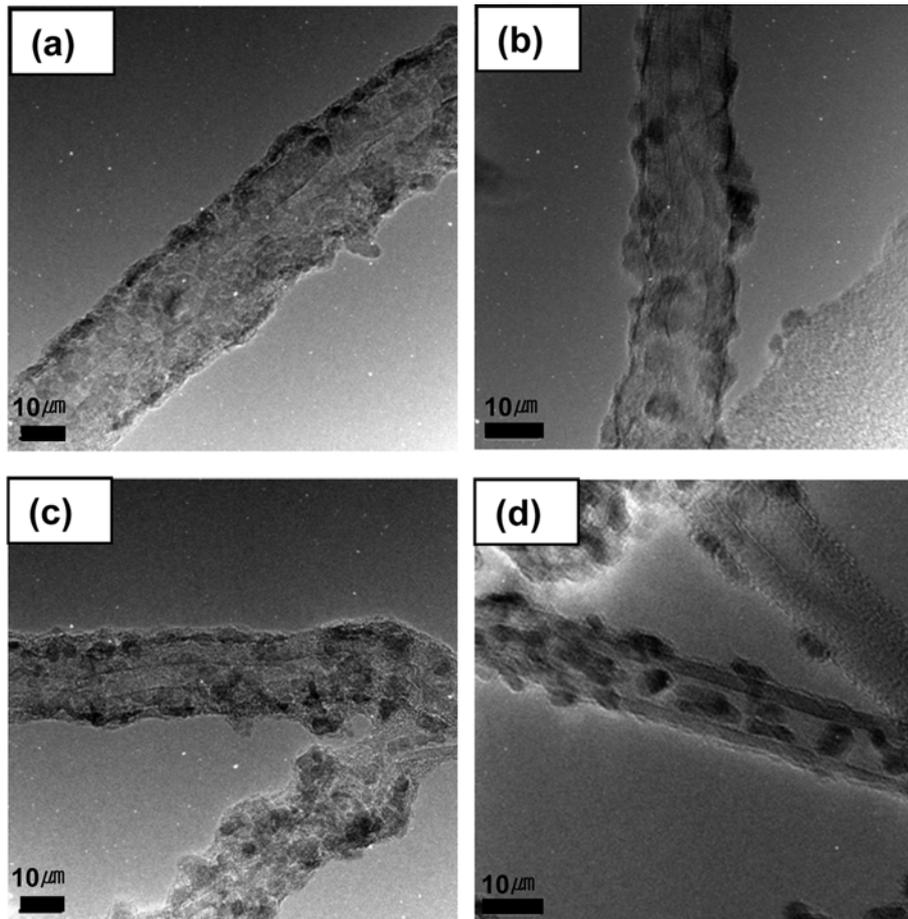


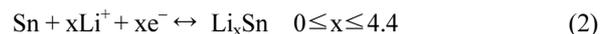
Fig. 6. Representative HR-TEM micrographs of the SnO₂/MWNT nano-composite before cycling, (a) as-prepared, annealed at (b)110°C, (c) 200°C and (d) 400°C.

정량의 SnCl₂ · 2H₂O을 첨가하여 Sn⁺⁺와 chemisorption반응을 일으킨후 암모니아수를 사용하여 침전시켜 얻은 MSC전극의 상분석 및 미세구조 사진을 Fig.5 및 Fig.6에 나타내었다. MSC전극의 XRD측정결과 Sn₆O₄(OH)₄가 형성 되었음을 확인 하였으며, TEM관찰결과 Sn₆O₄(OH)₄ 입자가 MWNT위에 일정하게 분포되어 있음을 확인 할 수 있다. 이때 입자의 크기는 대략 3-5 nm로 측정이 되었다. 이차전지의 경우 습도에 민감하기 때문에 제조된 MSC전극에 존재하는 결합수를 완전히 제거하기 위하여 200°C, 300°C, 400°C로 열처리한 후 XRD측정하였다. 측정결과 400°C에 도달하면 결합수가 제거된 단일상의 SnO₂상이 형성되는 것을 확인 할 수 있으며, 미세구조의 경우 입자의 크기가 처음의 3~5 nm에서 열처리후 약 8 nm까지 성장하는 것을 확인 할수 있었다.

3.2 전기화학 평가

앞 절에서 합성된 SnO₂, MWNT 및 MSC 전극의 전기화학적 거동을 조사하였다. 우선 Fig.7(a), (b)에 nano-SnO₂ 및 MWNT의 charge/discharge 결과를 각각 나타내

었다. Nano-SnO₂ 전극을 살펴보면 약 0.9 V 영역에서 plateau 이 발견되며, 이 반응은 식(1)에서 나타낸 것 처럼 Sn 과 Li₂O 가 형성되는 반응으로 알려져 있다. 또한 식(1)의 반응 결과 생성되는 Li₂O은 SnO₂전극에서 나타나는 초기 비가역용량의 원인이기도 하다.⁷⁾ 이렇게 형성된 Sn의 경우 식(2)에서 나타낸 것 처럼 Li과 alloying 되어 Li-Sn alloy을 형성한다. 이때 큰 부피 팽창이 발생 되어 전극의 cycle특성을 떨어 뜨리는 원인이 된다.⁸⁾



MWNT의 경우에도 마찬가지로 약 0.85 V에서 뚜렷한 plateau가 나타남을 확인 할수 있다. 이는 MWNT표면에서 SEI (solid-electrolyte interphase)형성이 원인으로 알려져 있으며, 이러한 현상은 MWNT의 초기 비가역용량의 원인으로 작용한다.⁹⁾ 또한 dioxygen molecules (O=C-O) 또는 MWNT의 표면의 oxygenated functional groups (-C=O and -C-O)등의 환원 역시 초기비가역용량의 원인으로 생각되고

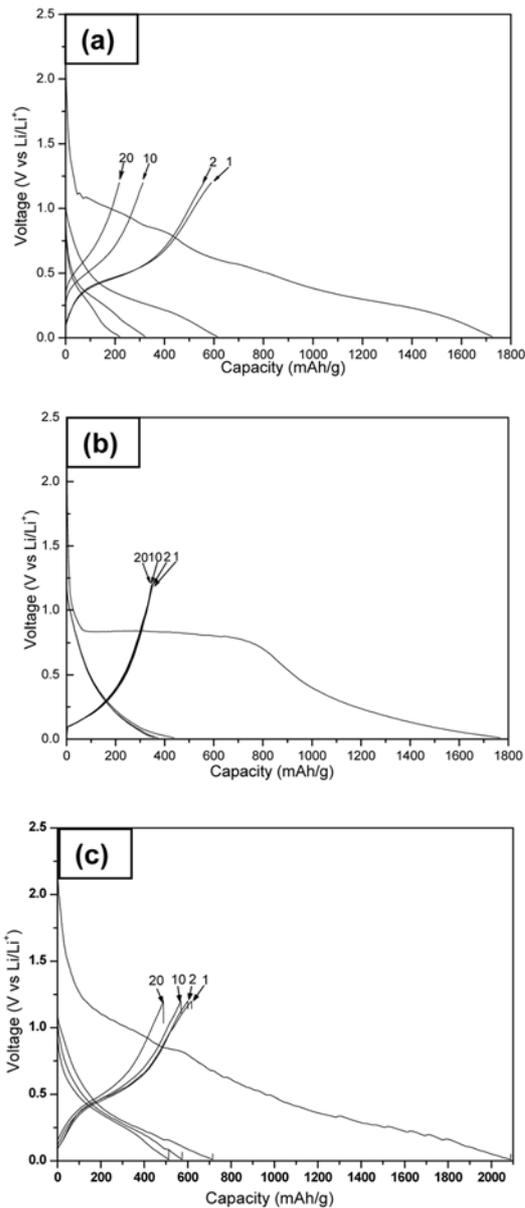


Fig. 7. Discharge-charge curves of the various anode materials: (a) SnO₂, (b) MWNT, (c) MSC electrode.

있다.¹⁰⁾ 본 실험에서의 MWNT전극의 초기 비가역 용량은 약 1310 mAh/g 으로 측정 되었으며, 1번째 discharge 이후의 cycle특성은 20 cycle이 경과한 후에도 약98%을 유지하는 것으로 나타났다.

앞에서 언급한 nano-SnO₂ 전극의 경우는 용량이 높음에도 cycle특성은 좋지 않음을 확인 하였으며, MWNT 전극의 경우에는 cycle특성이 좋으나 용량이 낮은 것을 확인하였다. 이러한 두 전극의 장점을 하이브리드화한 MSC전극의 charge/discharge 결과를 Fig.7(c)에 나타내었다. 전체적으로 nano-SnO₂ 전극과 비슷한 모양을 하고

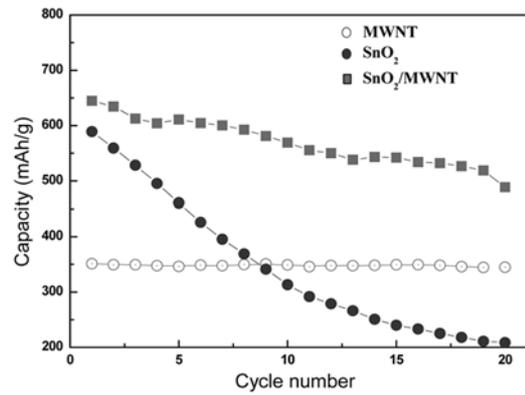


Fig. 8. The charge capacity vs cycle number. The current density was 60 mA/g.

있으며 0.85 V에 나타나는 plateau로 보아 MWNT의 특징도 같이 가지고 있는 것으로 보인다. MSC전극의 capacity fading의 경우 20 cycle지난 후 용량이 약500 mAh/g로 nano-SnO₂ 전극이 20 cycle경과후에 대략200 mAh/g 와 비교하여 볼 때 약 2.5배의 용량이 향상된 것으로 나타났다. 이러한 결과는 MWNT가 nano-SnO₂ 전극의 Li alloying시 발생하는 부피팽창을 효과적으로 흡수하였을 뿐만 아니라 MWNT가 nano-SnO₂ 전극을 연결시켜 전기적으로 단락되는 현상을 줄이기 때문이라 생각된다. 또한 MWNT가 자체적으로 가지는 용량 역시 cycle향상에 한 원인이라 추측된다.

Fig. 8에 cycle 진행에 따른 capacity값을 나타낸 그래프이다. 앞에서 언급하였듯이 용량감소 기울기가 nano-SnO₂전극에 비하여 완만하게 감소되고 있으나 20cycle부근에서 용량 감소폭이 변화는 것으로 보아 추가적인 전극의 개선이 필요할 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 nano-SnO₂ 전극의 cycle특성을 향상시키기 위하여 MWNT와 composite을 형성하였다. 또한 충·방전시 발생되는 nano-SnO₂ 전극의 agglomera을 억제하기 위하여 MWNT위에 SnO₂을 직접 침전시켰다. 제조된 MWNT/SnO₂ nano-composite을 400°C 에서 열처리하면 Sn₆O₄(OH)₄에서 SnO₂로 상변화 됨을 확인하였으며, 이때 SnO₂ 입자의 크기는 약 8 nm정도 이었다. Nano-SnO₂, MWNT, MWNT/SnO₂ nano-composite 전극의 전기화학 test 결과 MWNT/SnO₂ nano-composite는 nano SnO₂ 전극 보다 향상된 cycle특성을 보였으며, MWNT전극보다 높은 용량을 나타내었다. 이러한 결과를 보이는 이유로는 SnO₂전극의 부피팽창을 MWNT가 효과적으로 완충작용을 하였으며, MWNT가 각각의 SnO₂

nano입자를 이어주는 전도체의 역할을 하였기 때문이라
생각된다.

감사의 글

이 연구는 한국과학재단 특정기초연구(과제번호 R01-
2007-000-20703-0)지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. T. Tran, J. Feikert, X. Song and K. Kinosbita, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 3297 (1995).
2. Y. Idota, A. Matsufuji, Y. Mackawa and T. Miyasaka, *Science*, **276**, 1395 (1997).
3. I. Rom, M. Wachtler, I. Papst, M. Chimed, J.O. Besenhard, F. Hofer and M. Winter, *Solid State Ionics*, **143**, 329 (2001).
4. W.J. Weydanz, M. Wohlfahrt-Mehrens and R.A. Huggins, *J. PowerSources*, **81**, 237 (1999).
5. B. Kim, H. Park and W. M. Sigmund, *Colloid Surface A*, **256**, 123 (2005).
6. Y. -H. Li, S. Wang, Z. Luan, J. Ding, C. Xu and D. Wa, *Carbon*, **41**, 1057 (2003).
7. I. A. Courtney and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2943 (1997).
8. I. A. Courtney, W. R. McKinnon and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 59 (1999).
9. W. Chen, J. Y. Lee and Z. Liu, *Electrochem Commun*, **4**, 260 (2002).
10. E. Frackowiak, S. Gautier, H. Gaucher, S. Bonnamy and F. Beguin, *Carbon*, **37**, 61 (1999).