에너지공학, 제19권 제1호(2010)
Journal of Energy Engineering, Vol. 19, No. 1, pp. 16~20 (2010)

리튬이온이차전지 음극활물질로써 주석을 첨가한 열분해탄소의 합성과 특성평가

황윤주* · **박상호**** · **김애란*** · **M. R. Jisha*** · **Maria Christy***** · **서은경***** · **남기석*,***†**

*전북대학교 수소·연료전지공학과(특성화대학원), **삼성SDI, ***전북대학교 반도체·화학공학부

(2010년 3월 16일 접수, 2010년 3월 24일 수정, 2010년 3월 24일 채택)

Synthesis and Characterization of Tin-Pyrolyzed Carbon Composites as Anode Material for Lithium Ion Secondary Batteries

Yun Ju Hwang*, Sang Ho Park, Ae Rhan Kim*, M. R. Jisha*, Maria Christy***, Eun-Kyung Suh*** and Kee Suk Nahm*,***†**

**Department of Hydrogen and Fuel Cells Engineering, Specialized Graduate School, Chonbuk National University,*

***Energy Business Division Development Team, Samsung SDI,*

****Division of Semiconductor and Chemical Engineering, Chonbuk National University*

(Received 16 March 2010, Revised 24 March 2010, Accepted 24 March 2010)

요 약

본 연구에서는 바이오매스로 커피원두를 이용하여 합성한 카본재료에 도전재로 주석을 이용하였다. 주석을 첨가하는 방법에 따라 단순 혼합, 화학적인 방법을 이용하여 혼합체를 만들어 시료를 합성하였다. 시료에 대한 XRD를 이용하여 주석과 탄소가 혼합된 구조를 가지고 있음을 확인하였고 SEM을 통한 합성된 시료 구입자크기(12~85 ㎛)와 형태를 확인하였다. 충·방전 테스트를 실시하여 15사이클에서 카본블랙을 사용했을 때(105 mAh/g)보다 주석을 화학적으로 혼합을 시킨 시료의 경우(191 mAh/g)가 방전용량이 더 높게 나타나는 것을 볼 수 있었고, 주석을 단순 혼합을 실시한 경우에서는 카본블랙과 비슷한 용량(131 mAh/g)을 보였다.

주요어 : 리튬이온이차전지, 열분해탄소, 주석, 음극활물질, 도전재

Abstract — In present work, tin-carbon mixtures by using carbon from pyrolyzed coffee seeds were synthesized. Synthesis methods includes simple mixing and chemical mixing. X-ray diffraction pattern indicated carbon and tin mixture peaks and scanning electron microscope images showed particles size of 12~85 ㎛ and shape. Charge discharge test were carried out. Tin-carbon mixture by chemical mixing indicated higher discharge capacity of 191 mAh/g than commercial carbon black(105 mAh/g) for 15cycles. Tin-carbon mixture by simple mixing indicated similar performance to carbon black.

Key words : lithium ion secondary batteries, pyrolytic carbon, tin, anode material, conductive additive

1. 서 론

리튬이온이차전지는 1991년 일본의 소니사에서 전이금속 산화물과 탄소재료를 이용하여 처음 상용화시

†To whom corresponding should be addressed.
School of Chemical Engineering, Chonbuk National University 664-14, 1-Ga Deockjin-Dong, Deockjin-Gu, Jeonju-city, Jeonbuk, Republic of Korea, 561-756
Tel : +82-63-270-2311; E-mail : nahmks@jbnu.ac.kr

킨 이후, 휴대용 전자기기의 고성능과 고밀도 특성에 부응하면서 기존의 니켈수소전지나 니켈카드뮴전지를 제치고 대표적인 이차전지로 대두되었다 [1]. 리튬이차전지는 휴대용 기기의 급속한 발달에 따라 성능과 디자인 측면의 장점을 발판으로 빠르게 시장을 확대하여왔다. 현재는 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 캠코더, 휴대용 멀티미디어 플레이어(portable multimedia player), MP3, 디지털 카메라, 블루투스 등의 사용되고 있는데 전자기기의 휴대화로 인해 적용범위는 계속 확대될 것으로 기대된다. 또한 지속적인 성능향상에 따라 하이브리드 전기자동차(HEV)등 중대형 전지시장도 리튬이차전지가 주도하게 될 것으로 예상된다. 리튬이차전지는 같은 용량의 니켈카드뮴 또는 니켈수소전지에 비하여 질량은 절반이지만 부피는 니켈카드뮴의 40～50%, 니켈수소전지의 20～30%정도로 최근의 소형화 경량화에 적합한 모습을 보여주고 있다. 평균전압이 3.7 V로서 니켈카드뮴전지나 니켈수소전지의 3배정도 높은 작동전압을 가지고 있다. 수은, 납, 카드뮴등과 같은 오염물질을 사용하지 않아 환경오염의 문제를 줄일 수 있다. 리튬금속을 직접적으로 사용하지 않기 때문에 안정하며, 메모리효과가 없다. 하지만 리튬이차전지는 고전압, 고용량 전지지만 과충전, 과방전, 과전류시 발화를 일으키기 때문에 이때, 전류를 차단하는 전자회로를 셀에 부착하여 사용해야하는 단점을 가지고 있다 [2].

리튬이온이차전지의 전극은 리튬이온과 전자의 이동이 이루어지므로 전자전도성과 이온전도성을 가져야한다 [3]. 도전재를 이용함으로써 전도성을 향상 시키고 사이클 수명에 영향을 미치고 충・방전용량을 증가시키며 충・방전 속도도 영향을 미치고 있다 [4]. 많은 연구에서는 다양한 도전재를 이용하고 있는데 가장 많이 쓰이는 카본블랙, 케첸블랙, 탄소나노튜브 등이 이용되고 있다.

본 논문에서는 열분해 탄소를 사용하였는데, 이는 유기 전구체를 이용하여 불활성 가스 중에서 400~1,000℃로 열처리하는 열분해법을 이용하여 탄소를 합성한 것으로 큰 충방전 용량을 나타내는 특징을 가지고 있다 [5,6]. 이러한 열분해 탄소의 전기화학적 특성은 열분해과정 중의 환경과 표면상태의 영향을 많이 받으며 나노사이즈의 기공과 다공성의 탄소물질은 좋은 특성을 나타낸다. 또한 저온에서 열분해를 진행한 탄소는 비가역적 용량을 크게 나타내는 특징을 가지고 있다. 이렇게 합성된 열분해 탄소를 이용하여 전극을 구성하기 위하여 도전재로써 주석을 사용하였는데 주석을 혼합하는 방법에 따라 단순혼합과 화학적 혼합방법 [7]을 이용하였고, 혼합한 시료를 이용하여 전극을 만들고 셀을 조립하여 기존의 카본블랙을 도전재로 이용한 경우와 비교해보았다.

2. 실 험

2-1. 열분해 탄소의 합성

열분해 탄소의 합성은 원료로 커피원두를 사용하였고, 세척하여 건조시킨 후, 잘게 분쇄하였다. 준비된 원료를 관형로를 이용하여 질소분위기에서 900℃ 열처리하였다. 이때 온도는 실온에서 시작하여 5℃/min으로 승온 시키고 1시간 유지시켰다. 열처리가 끝난 탄소는 0.2 M HCl용액에서 24시간 교반시키되, 10시간은 60～70℃로 가열시켰다. 산처리를 진행시킴으로써 불순물이 제거한 열분해탄소를 여과하고, 증류수로 pH 7이 될때까지 세척시킨 후 120℃에서 12시간 건조시킨다.

2-2. 주석-탄소 혼합체 합성

주석과 합성한 탄소(비표면적 123 m^2/g, H/C비 32)를 혼합한 시료의 합성은 두 가지 방법을 이용하여 합성하였다. 물리적으로 단순히 혼합만 시킨 시료와 화학적으로 반응시켜 주석을 혼합한 시료를 합성하여 특성을 비교하였다. 단순 혼합한 시료의 경우, 아게이터를 이용하여 상용 주석과 탄소를 혼합시켜 합성하였다. 화학적 반응을 이용하여 혼합한 시료는 0.01 M의 HCl용액을 이용하여 0.06 M의 $SnCl_2$ 용액을 제조하였다. 제조된 용액에 합성된 탄소를 첨가하여 혼합한 후, 0.15 M $NaBH_4$용액을 첨가하였다. 반응을 시킨 시료는 여과하고 증류수로 세척하여 120℃에서 건조시켰다.

2-3. 주석-탄소 혼합체의 특성분석

합성된 시료는 구조분석을 위하여 XRD(X-ray Diffraction D/max 2500, Rigaku)를 측정하고 형태와 입자크기는 FE-SEM(Field emission scanning electron microscope S-4700, Hitach)으로 관찰하였다.

전기화학적 분석은 합성한 시료를 이용하여 시료 92%/PVdF(polyvinyldendifruoride) 8%를 NMP(N-methylpyrrolidone)를 이용하여 슬러리 상태로 반죽

하여 구리 호일에 코팅하여 만들었다. 순수 탄소의 경우는 주석 대신에 상용 카본블랙을 첨가제로 이용하였다. 전극을 100℃에서 진공상태에서 12시간 건조시켰다. 제조한 전극에 금속리튬호일(Cyprus Foote Mineral)을 상대전극으로 하고 전해질로는 1M $LiPF_6$ EC(ethylene carbonate)/DMC(Dimethylene carbonate) 1:1(v/v) (테크노케미컬사)을 사용하였고 분리막으로는 Teklon사(Entek Membrane, porous UDPE membrane)을 사용하여 아르곤분위기의 glove box에서 2032 코인형 전지(Hosen)로 제작하였다. 충 · 방전 테스트는 30℃에서 0.002 ~ 2.5 V의 전압범위에서 0.2 mA의 전류밀도를 주어 충 · 방전기(BTS 2004, Japan)를 이용하여 진행하였다.

3. 결 과

Fig. 1은 합성된 시료의 구조적 특성을 알아보기 위한 X선 회절분석 결과이다. 먼저 탄소만으로 이루어진 (a)를 살펴보면 전형적인 탄소 피크인 20~30°에서 나타나는 (002) 피크와 43°부근에서 나타나는 (110)를 확인할 수 있었다. 그리고 주석을 첨가한 (b), (c)의 경우에는 탄소 피크가 나타나면서 주석의 피크가 같이 나타나는 것을 확인할 수 있는데, 주석의 피크는 JCPDF 파일(PDF No.04-0673)을 이용하여 비교하였다. 이는 화학적으로 합성된 것이 아니라 탄소와 주석 두 물질이 혼합되었음을 나타낸다.

활물질의 입자 크기 및 입자의 형태는 전기화학적 특성을 좌우하는 인자가 된다. 일반적으로 입자가 작아지면 전기화학적 용량이 크게 나타난다. 그 이유는 입자의 크기가 커지면 커질수록 충 · 방전시 리튬이온이 삽입 · 탈리될 때 큰 저항을 받게 되고 전기적 응답속도도 늦어지기 때문이다. 그래서 구조내의 저항이 크면 같은 조성을 가지는 재료라고 해도 그 전기적 특성이 다르게 나타난다. Fig. 2는 합성된 시료의 입자크기 및 형태를 살펴보기 위하여 SEM을 측정한 이미지이다. 합성된 탄소의 경우 입자크기가 약 12~85 ㎛정도를 나타내고 있는 것을 확인할 수 있었

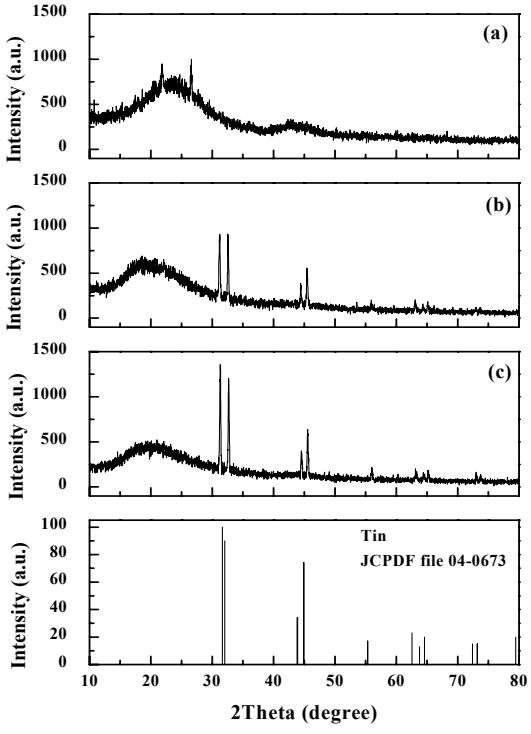

Fig. 1. 합성된 시료의 X선 회절분석
(a)탄소, (b)주석-탄소 혼합체(단순혼합),
(c)주석-탄소 혼합체(화학적 혼합)

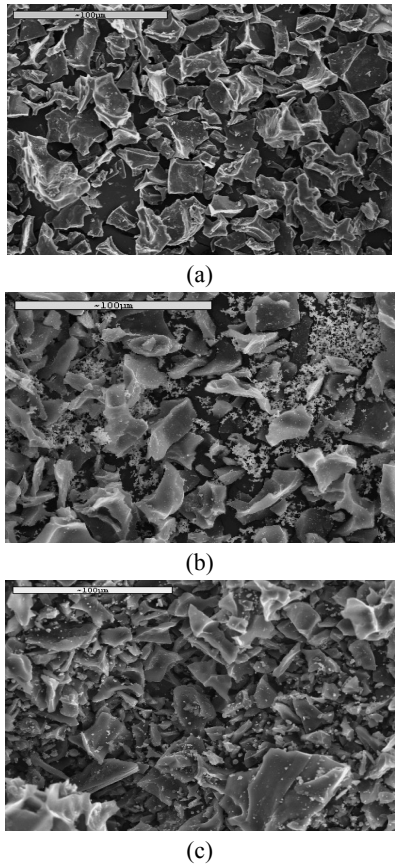

Fig. 2. 합성된 시료의 SEM 이미지
(a)탄소, (b)주석-탄소 혼합체(단순혼합),
(c)주석-탄소 혼합체(화학적 혼합)

다. 주석을 첨가한 시료의 경우 기존의 탄소에 주석 입자가 혼합되어 있는 것을 확인할 수 있었는데, 주석의 입자 크기는 (b)의 경우는 2.1~6.2 ㎛, (c)는 1.4~3.5 ㎛인 것을 확인하였다. (c)는 (b)에 비하여 더 작은 주석입자가 균일하게 혼합되어 있었다.

합성한 시료의 전기화학적인 특성을 알아보기 위하여 충·방전 테스트를 진행하였다. Fig. 3은 합성한 시료의 충·방전 곡선을 나타낸다. 기존의 탄소재료(372 mAh/g)보다 높은 용량을 나타내는 것을 확인할 수 있는데, 열분해 탄소의 경우 H/C 비율 [8,9], 기공도 및 비표면적 [10,11]이 전기화학적 특성에 영향을 준다. 이는 활성이 높은 -COOH, -OH, +O, $-CO_2$ 물질들이 넓은 보호막을 형성하고 수소의 양과 비례하여 큰 용량을 나타내는 특징과 반응면적의 증가로 설명할 수 있다. 다음으로 첫 사이클의 용량이 두 번째 사이클로 진행되면서 용량이 감소되는 것을 확인할 수 있다. 리튬금속을 사용한 양극으로부터 리튬이 빠져나와 음극으로 삽입되고 다시 양극으로 탈리되는 과정이 완벽하게 이루어지지 못하는 것을 의미하는데, 이는 충·방전이 진행되면서 탄소내의 수소와 리튬이 결합하게 되고 $C_2H_2Li_2$와 같은 유기리튬 분자를 형성하여 충전시 탄소구조 내로 삽입되었던 리튬이온이 빠져나오지 못하여 충·방전 과정 중에 비가역용량을 나타낸다고 보고되었다 [12,13].

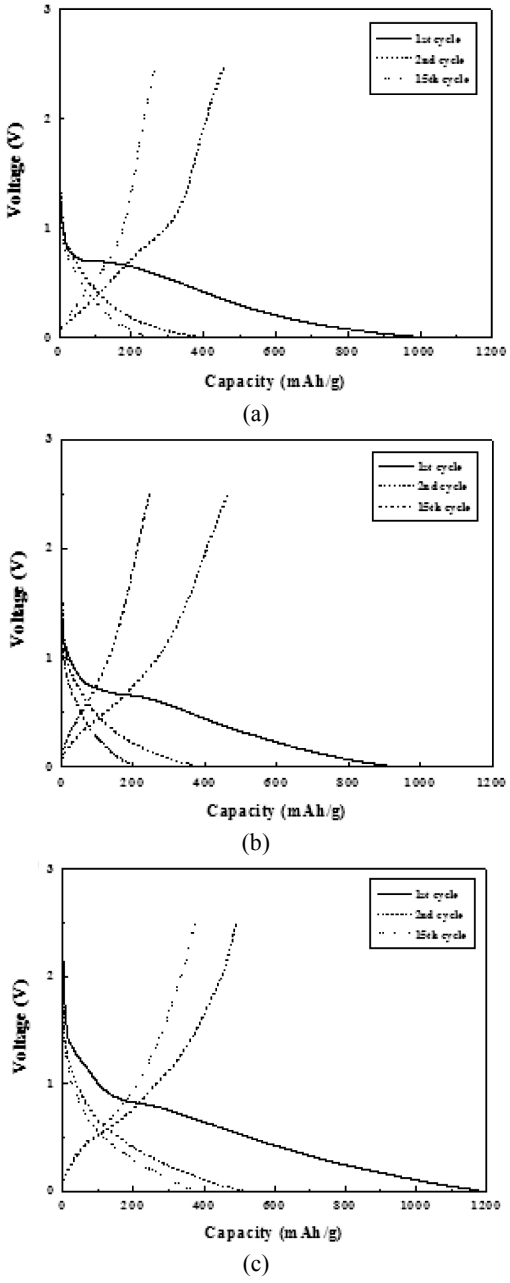

Fig. 3. 합성된 시료의 충방전 곡선
(a)탄소(카본블랙), (b)주석-탄소 혼합체(단순혼합), (c)주석-탄소 혼합체(화학적 혼합)

Fig. 4는 사이클이 진행됨에 따라 방전용량의 변화를 비교한 그래프이다. (c)에서 가장 큰 용량(1,179 mAh/g)을 나타내었다. 이는 주석이 충·방전 용량에 영향을 주어 용량 증가가 일어난 것으로 볼 수 있다. 그리고 열분해탄소의 특징인 높은 비가역용량을 모든 시료에서 나타내는 것을 볼 수 있었다. (b)의 경우 사이클 안정성이 가장 좋게 나타났는데 2번째 용량(264 mAh/g) 대비 15번째 용량(131 mAh/g) 감소가 가장 작게 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

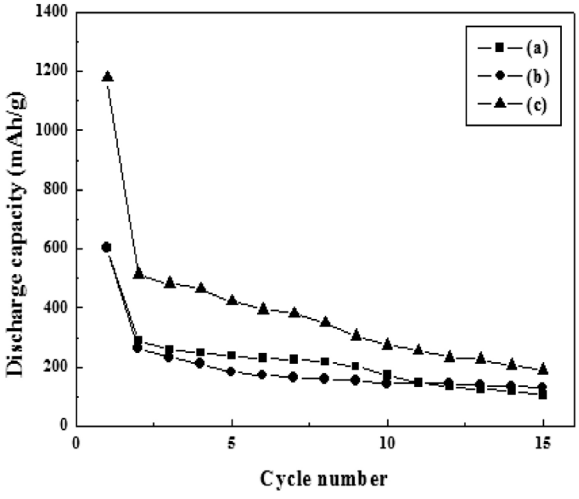

Fig. 4. 사이클에 따른 방전용량 비교
(a)탄소(카본블랙), (b)주석-탄소 혼합체(단순혼합), (c)주석-탄소 혼합체(화학적 혼합)

4. 결 론

이 연구에서는 바이오매스로 커피원두를 이용하여 탄소를 합성하고 이를 이용하여 실험을 진행하였다. 실험은 주석을 탄소와 혼합하는 방법에 따라 단순혼합과 화학적으로 혼합하는 방법을 이용하여 특성을 비교하였다. 합성한 시료는 구조분석을 통하여 탄소와 주석 두 물질이 혼합된 구조를 확인하였고, SEM을 통하여 혼합된 모습을 확인하였다. 충 · 방전 테스트를 통하여 전기화학적 거동을 확인하였으며, 그 결과 화학적으로 혼합시킨 시료에서 1,179 mAh/g으로 가장 큰 용량을 보였고, 주석을 단순 혼합하였을 때, 사이클 안정성이 향상된 것을 확인하였다.

감사의 글

본 논문은 지식경제부의 출연금으로 수행한 특성화대학원사업과 지식경제부 신재생에너지기술개발사업의 일환(2009T100100606)으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. M. Endo; C. Kim; K. Nishimura; T. Fujino; K. Miyashita. Recent development of carbon materials for Li ion batteries, Carbon, 2000, 38, 183-197.
2. Victory V. Avdeev; Alevtina P. Savch enkova; Ludumila A. Monyakina; Irina V. Nikol'sk aya; Alexey V. Khvostov. Intercalation reactions and carbide formation in graphite-lithium system, Journal of Physical Chemistry Solids, 1995, 57, 947-949.
3. Qingtang Zhang; Gongchan Peng; Guoping Wang; Meizhen Qu; Zuo Long Yu. Effect of mesoporous carbon containing binary conductive additives in lithium ion batteries on the electrochemical performance of the LiCoO2 composite cathodes, Solid State Ionics, 2009, 180, 698-702.
4. Shintaro Kuroda; Norio Tobori; Mio Sakuraba; Yuichi Sato. Charge-discharge properties of a cathode prepared with ketjen black as the electro-conductive additive in lithium ion batteries, 2003, 119-121, 924-928.
5. Yun Ju Hwang; Soo Kyung Jeong; Kee Suk Nahm; Jae Sun Shin; A. Manuel Stephan. Pyrolytic carbon derived from coffee shells as anode materials for lithium batteries, 2007, 68, 182-188.
6. Yun Ju Hwang; Soo Kyung Jeong; Jae Sun Shin; Kee Suk Nahm; A. Manuel Stephan. High capacity disordered carbons obtaind from coconut shells as anode materials for lithium batteries, 2008, 448, 141-147.
7. Jim Yang Lee; Ruifen Zhang; Zhaolin Liu. Dispersion of Sn and SnO on carbon anodes, 2000, 90, 70-75.
8. A. Ahmadpour; D. D. Do. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation, Carbon, 1996, 34, 471-479.
9. Zhonghua Hu; M. P. Srinivasan; Yaming Ni. Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons, Carbon, 2001, 39, 877-886.
10. Carlos Moreno-Castilla; Francisco Carrasco-Marín; M.Victoria López-Ramón; Miguel A. Alvarez-Merino. Chemical and physical activation of olive-mill waste water to produce activated carbons, Carbon, 2001, 39, 1415-1420.
11. Suna Balci. Thermal decomposition of sepiolite and variations in pore structure with and without acid pre-treatment, Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 1996, 66, 72-78.
12. M.A. Ferro-García; J. Rivera-Utrilla; J. Rodríguez-Gordillo; I. Bautista-Toledo. Adsorption of zinc, cadmium, and copper on activated carbons obtained from agricultural by-products, Carbon, 1988, 26, 363-373.
13. Tao Zhang; W. R. Mckinnon; J. R. Dahn, Hysteresis during lithium insertion in hydrogen-containing carbons, Journal of electrochemical society, 1996, 143, 2137-2145.