

전기 폭발법에 의한 Sn계 리튬이차전지용 음극 분말의 제조 및 전기 화학적 특성

홍성현*[†]

*한국기계연구원 부설 재료연구소 분말기술 연구그룹

Synthesis and Electrochemical Properties of Sn-based Anode Materials for Lithium Ion Battery by Electrical Explosion Method

SEONGHYEON HONG*[†]

**Powder Materials Technology Group, KIMS, Korea Institute of Machinery and Materials,
66 Sangnam, Changwon, Gyeongnam, 641-831, Korea*

ABSTRACT

Nano-sized Sn powder was prepared by pulsed wire evaporation method. The Sn powder and carbon black were charged in jar and ball milled. The milling time was varied with 10 min., 1h, 2h, and 4h, respectively. The milled powders were dried and the shape and size were observed by FE-SEM. Nano-sized Sn powders were plastic-deformed and agglomerated by impact force of balls and heat generated during the SPEX milling. The agglomerated Sn powder also consisted of many nano-sized particles. Initial discharge capacities of milled Sn electrode powders with carbon powder were milled for 10 min., 1h, 2h, and 4h were 787, 829, 827, and 816 mAh/g, respectively. After 5 cycle, discharge capacities of Sn electrode powders with carbon powder milled for 10 min., 1h, 2h, and 4h decreased as 271, 331, 351, and 287 mAh/g, respectively. Because Sn electrode powders milled for 2h consist of uniform and fine size, the cyclability of coin cell made of this powders is better than others.

KEY WORDS : Electrical explosion method(전기폭발법), Tin(주석), Anode(음극), Lithium ion battery(리튬이차전지), Electrochemical property(전기화학적 특성)

1. 서 론

리튬이온 이차전지는 IT산업을 비약적으로 발전

시킨 핵심 부품이다. 리튬 이온 이차전지는 타 소형 이차전지에 비해 규격당 에너지 밀도가 높아 휴대폰, PDA, 노트북컴퓨터 등 휴대용 정보통신기기를 보다 작고 가볍게 만들 수 있었다. 또한, 최근 개발되는 수소 연료전지 자동차는 수소를 기본 원료로 연료전지에서 전기를 발생하고 리튬이차전지에 전

[†]Corresponding author : shhong@kims.re.kr

[접수일 : 2011.6.21 수정일 : 2011.8.10 게재확정일 : 2011.8.22]

기를 저장하며 PDU(power drive unit)가 전기 흐름을 제어하며 이 전기의 힘으로 모터를 돌려 구동시키는 무공해 자동차로 알려져 있다. 보다 우수한 수소 연료 전지 자동차의 개발을 위하여 전지의 성능 향상이 필수적이다.

전지의 성능은 전극재료와 전해질의 전기화학적 특성에 의해 결정된다. 현재 양극재료는 Li-Co-O계, Li-Mn-O계, Li-Ni-O계, Li-Fe-P-O계, Li-Mn(또는 Ni)-Co-O계 등의 화합물을 사용하고 있는데 이미 많은 연구가 행해져 이제 에너지 용량 증대의 한계에 도달했다고 평가되고 있다^{1,2)}. 최근, 유향을 음극 재료로 사용하여 성능을 극대화하는 연구가 활발히 진행되고 있다³⁾.

현재 상용화 되고 있는 리튬 이온 2차 전지의 탄소 음극재료는 90년대 일본에서 개발된 탄소재료가 현재 사용되고 있다. 이론적으로 리튬은 6개의 원자가 1개의 탄소원자와 LiC₆을 형성하며 탄소결정내에 가역적으로 삽입(intercalation) 및 추출(deintercalation)되며 이론용량은 372mAh/g이나 300mAh/g - 320mAh/g 정도의 낮은 가역적 충방전 용량을 가진다⁴⁾.

그러나 리튬 이차 전지의 성능 향상을 위하여 높은 에너지 용량을 가지는 새로운 음극재료 개발이 필요한 실정이다. 탄소 음극 재료를 대체 할 수 있는 새로운 음극재료에 대한 연구가 많이 진행되고 있으며 그 중에서 주석을 함유하는 주석 산화물이 90년대 중반 일본 Fuji Photo Co.에서 연구된 이래 탄소를 대체할 수 있는 후보소재로 부각되어 많은 연구가 이루어졌다⁵⁾. 주석은 Li와 반응하여 이론용량이 990mAh/g로 높기 때문에 많이 연구되고 있다⁶⁾. 이들 주석산화물들은 일반적으로 매우 높은 초기 방전용량을 가진다. 첫 충방전 시 주석산화물 중의 산소는 Li 과 반응하여 LiO₂ 와 미세한 크기로 환원된 Sn 형성하게 되며 이 Sn이 다시 Li과 반응하여 Li-Sn 화합물을 형성하게 된다^{7,8)}. 그러나 계속적인 충방전에 따라 Sn과 Li이 합금-탈합금화를 반복하면서 생성상들 간의 큰 부피변화의 차이로 분말입자들이 점차 떨어져 나가게 됨으로 사이클 특성에 문제로 실제 적용에는 한계가 있다^{9,10)}.

본 연구에서는 전극재료의 부피 팽창을 최소화

하기 위해서 나노 결정립화를 통한 Sn계 분말 제조를 시도하였다. 기상법으로 나노크기의 Sn 분말을 제조하였고 탄소와 함께 볼밀링하여 밀링 시간에 따른 분말의 미세 조직 및 상변화를 조사하였다.

구체적으로 나노 크기의 Sn계 분말을 전기폭발법(Pulsed wire evaporation method)을 이용하여 제조하였다¹¹⁾. 전기폭발법은 펄스파워를 이용하여 커패시터(capacitor)에 충전된 고전압, 대전류를 금속도선에 순간적으로 방전함으로써 증발, 응축시켜 분말을 제조하는 방법이다¹²⁾. 제조된 분말을 탄소와 혼합하여 밀링 하여 나노 Sn계 분말을 제조하였으며 리튬 이차 전지용 half cell을 제조하여 전지 특성을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1 분말제조 및 분말 특성 평가

나노크기의 Sn계 분말의 제조에는 Fig. 1과 같은 전기폭발법(pulsed wire evaporation method) 장치를 이용하였다. 전기폭발법은 증발-응축법의 일종으로 펄스파워를 이용하여 커패시터(capacitor)에 충전된 고전압, 대전류를 금속도선에 순간적으로 방전함으로써 증발, 응축시켜 분말을 제조하는 방법이다. 분말시료는 0.45mm의 Sn 금속 wire를 질소분위기에서 10⁻⁶초의 짧은 순간에 대전류를 흘려 주어 폭발시킴으로써 제조하였다. 시료제조를 위한 power supply의 voltage는 20kV이다. 이 공정은 시

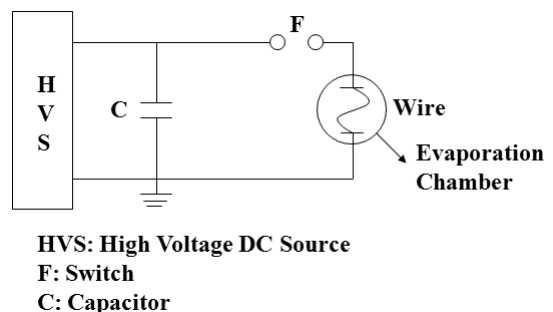
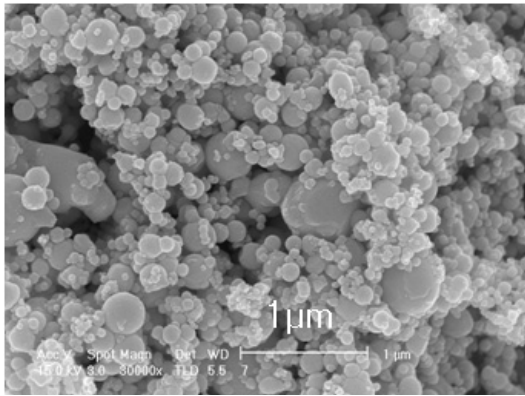
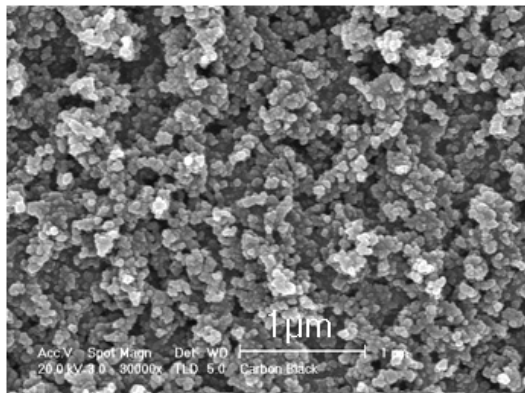


Fig. 1 The schematic illustration for equipment of pulsed wire evaporation



(a)



(b)

Fig. 2 Field emission SEM micrographs of (a) Sn powder and (b) carbon powder, respectively

간당 5kW의 적은 에너지 소비와 제조 분말 외에 부산물이 전혀 없는 환경 친화적인 방법이다.

나노 Sn 분말과 카본은 서로 불용성이고, SPEX milling법은 일반 볼밀링과는 달리 3차원적으로 혼합하는 방법이므로 볼밀링에 비해 짧은 시간에 충분한 효과를 기대할 수 있기 때문에 이 분말을 합성하기 위한 방법으로 SPEX milling법을 채택하였다.

전기 폭발법으로 제조된 분말과 카본블랙을 89.5% : 10.5%의 무게비로 총 5g을 볼밀링 용기(내부 직경 38mm, 내부 높이 57mm)에 장입하고 동시에 직경 12.7mm의 강구 2개와 직경 6.35mm의 강구 4개 및 핵산을 충전 하였다.

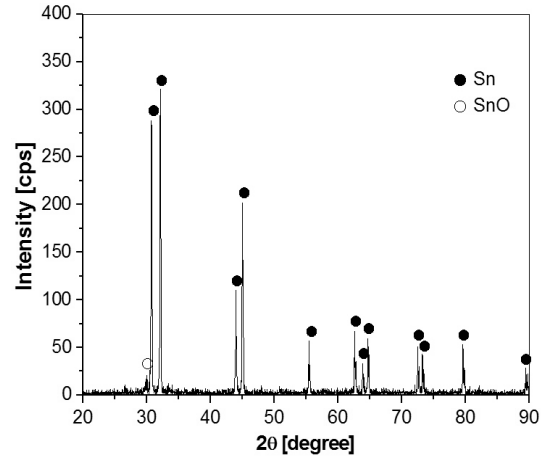


Fig. 3 The X-ray diffraction patterns of Sn powder produced by pulsed wire evaporation method

SPEX milling법으로 각각 10분, 1시간, 2시간, 4시간 동안 밀링 하였다. 전기폭발법 및 SPEX milling한 분말을 X-선 회절시험으로 상분석, 주사전자현미경으로 분말의 특성을 분석하였다.

2.2 전기화학적 특성평가

나노 Sn 분말의 리튬이온전지 음극으로서의 전기화학적 특성은 다음과 같이 측정하였다. 합성된 분말은 무게비로 10%의 전도성 카본블랙과 10%의 Polyvinylidene fluoride(PVDF) 바인더와 함께 섞어 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP)에 용해시켜 슬러리를 제조하였다. 슬러리를 Cu foil 위에 도포 시켜 120°C, 진공 분위기에서 12시간 건조 후 100kg/cm² 압력으로 롤링 하였다. 도포된 전극은 직경 ϕ 14.6mm 펀치로 펀칭하였다. 측정용 cell은 coin cells(type 2016) 사용하였다. 전해액은 1M LiPF₆와 ethylene carbonate (EC)-dimethyl carbonate(DMC)의 부피비로 1:1 혼합액을 사용하였다. 충·방전 및 CV 실험은 WBCS3000 ((주) 원아텍)을 사용하였고, 충방전 조건은 0.2mA/cm², 0.01V-2.5V(Li/Li⁺)에서 행하였다.

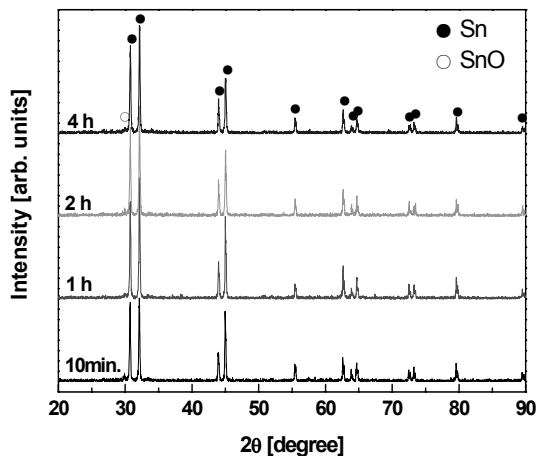


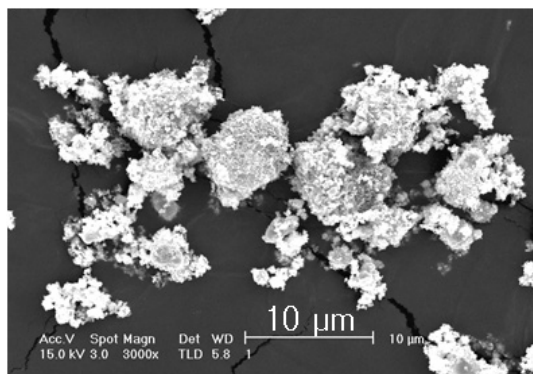
Fig. 4 The X-ray diffraction patterns of Sn powder with carbon as a function of SPEX milling time

3. 실험결과

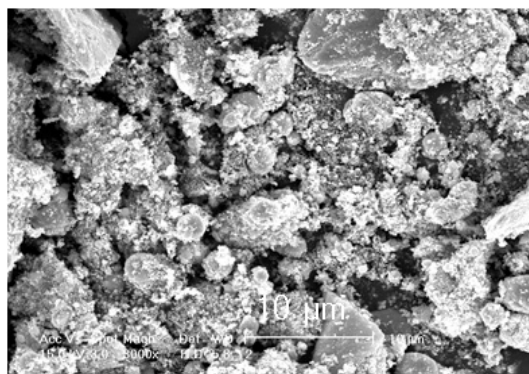
3.1 합성된 Sn계 분말의 분석

Fig. 2는 전기폭발법으로 제조된 Sn 분말과 SPEX milling에 사용된 카본블랙의 field emission SEM 사진이다. Fig. 2(a)의 전기폭발법으로 제조된 Sn 분말은 구형의 형상을 하고 있으며 약 수십 nm - 500nm의 다양한 크기를 하고 있다. 입도분석결과, 평균분말크기는 137nm이었고 59nm에서 662nm사이의 입자들로 구성되어 있었다. Fig. 2(b)는 SPEX milling에 사용된 카본블랙은 약 50nm 이하의 크기이고 서로 응집된 것을 볼 수 있다.

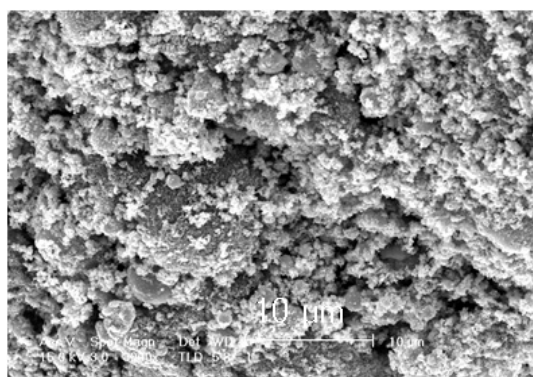
Fig. 3은 전기폭발법으로 제조된 Sn 분말의 X-선 회절결과이다. 순수한 Sn 상과 미량의 Sn 산화



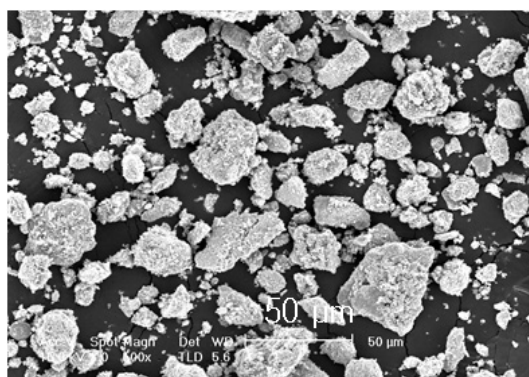
(a) 10min



(b) 1h



(c) 2h



(d) 4h

Fig. 5 Field Emission SEM micrographs of Sn powder SPEX milled for each time, 10 min., 1h, 2h, 4h, respectively

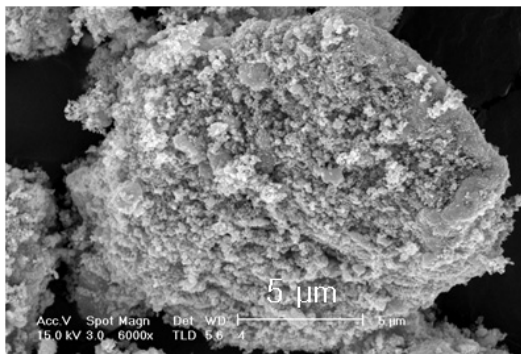


Fig. 6 The morphology of Sn powder SPEX milled for 4h

물이 혼재하고 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 전기폭발법으로 제조된 분말에 카본블랙을 넣어 각각 10분, 1시간, 2시간, 4시간 동안 SPEX milling한 분말의 X-선 회절 결과이다. 밀링 시간에 관계없이 Sn상과 미량의 SnO 상이 혼재하고 있는 것을 관찰할 수 있다.

Fig. 5는 전기폭발법으로 제조된 분말에 카본블랙을 넣어 각각 10분, 1시간, 2시간, 4시간 동안 SPEX milling한 분말의 Field Emission SEM 사진이다. 밀링하기 전 약 60-500nm 크기의 Sn 분말이 10분 동안 밀링 하였을 때, 작은 입자들로 구성된 약 5-7 μ m 크기로 응집되어 있는 형상을 보여주었다. 응집된 분말의 주위를 나노 크기의 카본블랙 입자가 둘러싸고 있는 것을 EDS를 통해 확인할 수 있었다. 1시간 동안 밀링한 경우, Sn 분말의 크기가 매우 작은 입자들로 구성된 응집체의 크기가 수 μ m에서 10 μ m까지 커진 것을 관찰할 수 있었고, 2시간의 경우는 1시간 밀링한 경우보다 응집체의 크기가 작아진 것을 알 수 있었다.

4시간 밀링한 경우는 Sn 분말이 매우 작은 입자들로 구성된 20-50 μ m 크기의 응집체로 커진 것을 Fig. 6에 나타내었다. 나노 Sn 분말이 음극재료로 사용되기 위해서 나노 Carbon 분말이 연성이 좋은 Sn 분말에 코팅된 상태가 가장 좋을 것으로 예상된다. 즉, 나노 Carbon 분말이 나노 Sn 분말 주위에 둘러싸고 있는 상태로 존재할 경우, 충방전 시험 시 나타나는 리튬 이온의 흡장-탈리 시 Sn 분말의 부

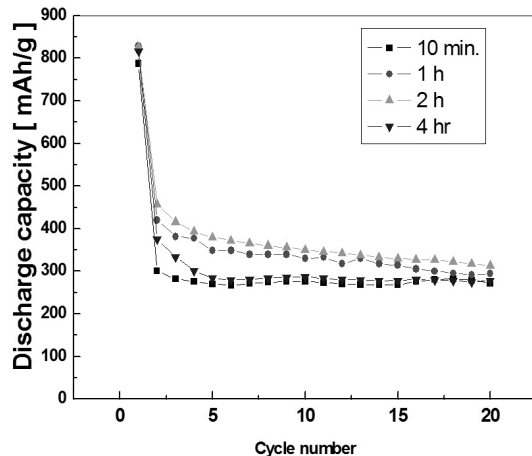


Fig. 7 Discharge capacity of Sn electrode with cycle number. Sn powder and carbon were SPEX milled for each time, 10 min., 1h, 2h, 4h, respectively

피팽창을 좀 더 완화시킬 수 있고, 나노분말의 비표면적이 크므로 많은 수의 Li 이온이 분말 속으로 쉽게 이동할 수 있기에 높은 용량을 기대할 수 있을 것으로 사료된다.

3.2 합성된 Sn계 분말의 전기화학적 특성 평가

위와 같이 합성된 분말은 무게비로 10%의 전도성 카본블랙과 10%의 polyvinylidene fluoride(PVDF) 바인더와 함께 섞어 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP)에 용해시켜 교반하여 전극을 제조하고 Sn 계 음극 재료의 전지성능을 평가하였다.

Fig. 7은 Sn 분말과 카본을 각각의 시간동안 SPEX 밀링 하여 제조된 Sn계 전극의 사이클 수에 따른 방전용량 곡선이다. 10분, 1시간, 2시간 및 4시간 동안 불밀링하여 제조된 전극들의 첫 번째 초기 방전 용량은 각각 787mAh/g, 829mAh/g, 827mAh/g, 816 mAh/g으로 비슷하였지만 1시간 및 2시간 동안 밀링한 분말들의 특성이 다소 높았다. 10분, 1시간, 2시간 및 4시간 동안 불밀링하여 제조된 전극들의 2번째 방전용량(괄호안은 초기 용량대비 %값)은 각각 301mAh/g(38.2%), 421mAh/g(50.8%), 456mAh/g(55.1%), 375mAh/g(46%)으로 방전 용량의 감소가

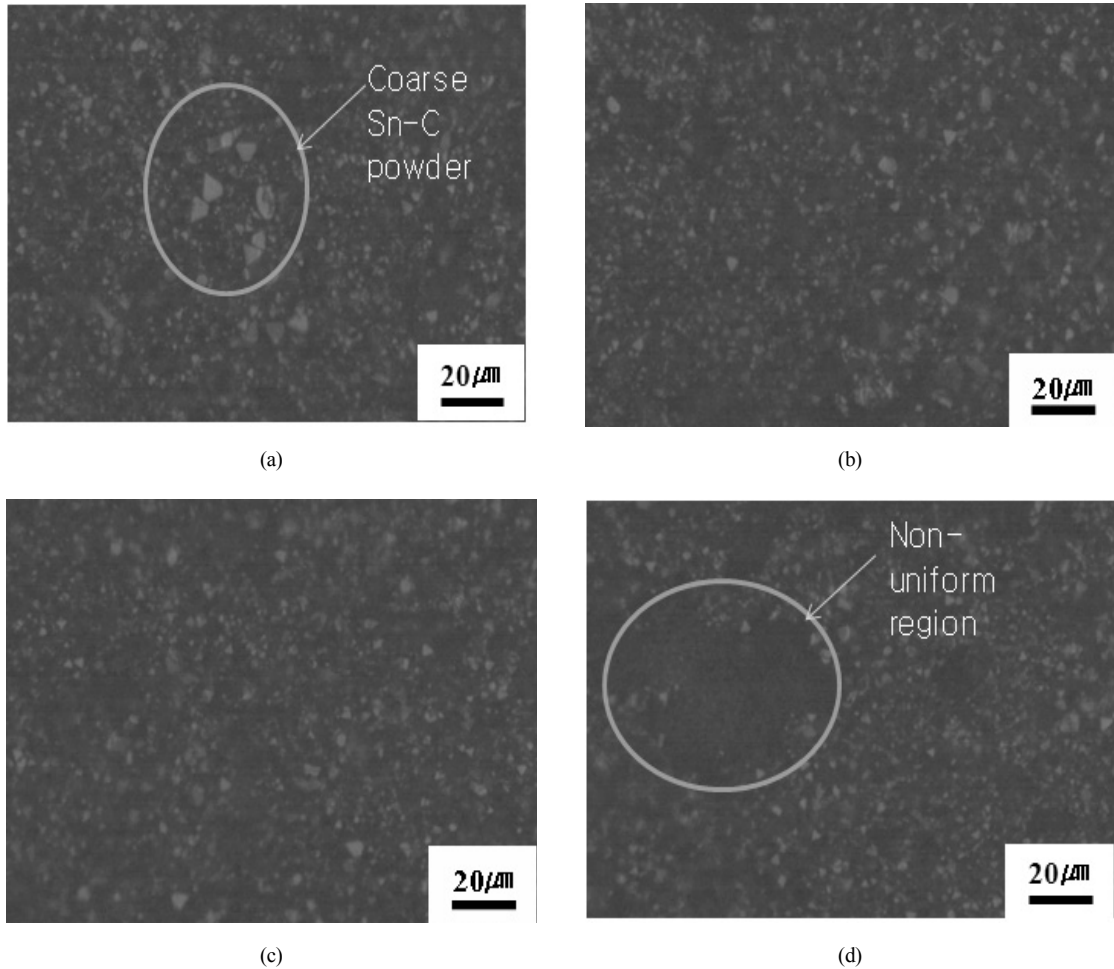


Fig. 8 Optical micrographs of slurry-coated anodes using Sn-C powders prepared with different milling time. (a) 10min., (b) 1h, (c) 2h, (d) 4h

밀링시간이 2시간, 1시간, 4시간, 10분의 순서로 적었다. 10분, 1시간, 2시간 및 4시간 동안 불밀링하여 제조된 전극들의 5번째 방전용량(괄호안은 초기 용량대비 %값)은 각각 271mAh/g(34.4%), 349mAh/g(42.1%), 380mAh/g(47.5%), 284mAh/g(34.8%)으로 방전 용량의 감소가 밀링시간이 2시간, 1시간, 4시간, 10분의 순서로 적었다. Fig. 7에서 알 수 있듯이 10사이클 이하까지는 밀링시간이 2시간, 1시간, 4시간, 10분의 순서로 방전 용량의 감소가 적었다. 즉, 밀링시간이 1시간 내지 2시간 실시한 경우 초기 사이클 특성이 10분, 또는 4시간 동안 불밀링한 경우

보다 우수하였다.

10분, 1시간, 2시간 및 4시간 동안 불밀링하여 제조된 전극들의 20번째 방전용량(괄호 안은 초기 용량대비 %값)은 각각 272mAh/g(34.5%), 294mAh/g(35.5%), 314mAh/g(37.9%), 277mAh/g(33.9%)으로 방전 용량의 감소가 밀링시간이 2시간, 1시간, 10분, 4시간의 순서로 적었으나 모두 낮은 값을 나타내었으며 큰 차이가 없었다.

Fig. 8은 밀링시간에 따른 도포된 Sn-C 전극표면의 광학현미경 사진이다. 10분 동안 밀링한 분말로 제조한 전극은 조대한 Sn-rich 응집체(밝은 부

분)가 관찰되었으며, 1시간 및 2시간 조건의 전극은 응집체의 크기가 작고 균일하게 분산되어 있었고, 4시간의 경우, 불균일한 미세 조직이 관찰되었다. Fig. 7의 방전 그래프에서 1시간 및 2시간 동안 밀링한 분말로 제조한 전극이 약 10 사이클까지 보다 우수한 사이클 특성을 보여주었는데, 이것은 위의 광학현미경 사진의 결과와 같이 Sn 응집체의 크기가 작고 균일하게 분포할수록 리튬이온의 Sn으로의 흡장/탈리반응이 용이한 것으로 사료된다. 반면, Sn 분말 응집체가 작고 균일하게 분포되지 않고 Fig. 8(a)과 같이 조대한 Sn 응집체를 형성하거나 Fig. 8(d)과 같이 불균일한 조직 분포를 하고 있으면 전지 성능이 저하하는 것을 확인할 수 있었다.

리튬이차전지의 Sn계 음극재의 사이클 특성의 저하 원인으로 Sn 분말과 전해질과의 반응으로 인한 SEI(solid electrolyte interface)층의 형성으로 Li이온과의 음극재 분말과의 더 이상의 반응이 어려워지는 경우가 있으며, 다른 경우는 Sn 분말 속으로 Li이온이 들어가고 나오는 반복적인 상황에서 Sn의 팽창에 의한 균열의 형성 등이 보고되고 있다^{12,13)}.

10분간 불밀링한 경우는 높은 연성을 지닌 Sn 분말과 탄소분말의 혼합 시간이 부족하여 균일하게 혼합된 Sn-C 분말을 얻기가 어려웠고 연성의 Sn 분말이 불밀링 시 초기 단계 응집에 의하여 일부 조대한 분말이 있었기 때문에 초기 사이클 시험 시 조대한 분말의 팽창, 또는 Sn 분말 주위에 탄소입자들의 균일하게 분포되지 못하여 전해질과 Sn 분말과의 반응에 의하여 SEI 층이 형성이 용이하여 Li이온과의 반응이 어려워져서 초기 사이클 특성이 현저히 나쁜 것으로 판단된다. 밀링시간이 4시간으로 긴 경우, Sn 분말과 탄소의 혼합 분말이 조대한 응집체를 형성한 부위가 많아지므로 균일한 미세조직을 이루지 못하여 사이클 시험 시 부피의 팽창에 의한 균열의 발생으로 초기 사이클 특성이 낮은 것으로 판단된다.

이에 반하여 1시간 내지 2시간 동안 밀링된 분말은 탄소가 보다 균일하게 분포된 미세한 Sn계 분말 혼합체를 얻을 수 있어서 10분 또는 4시간 불밀링

한 경우보다 초기 10사이클까지 사이클 특성이 우수한 것으로 판단된다. 그러나 본질적으로 탄소가 균일하게 도포된 미세한 Sn 분말을 얻지 못하였기 때문에 사이클 시간이 길수록 분말 표면에 SEI 층이 생겨서 20 사이클 후에는 밀링 조건에 관계없이 낮은 방전 용량을 보여주는 것으로 판단된다.

4. 결 론

- 1) 전기폭발법으로 제조된 Sn 분말은 약 60~500nm 크기의 구형이었다. 제조된 Sn 분말을 각각 10분, 1시간, 2시간, 4시간 동안 카본블랙과 함께 SPEX milling한 결과 밀링시간에 따른 상변화는 관찰할 수 없었으나 밀링시간이 4시간으로 증가하면 작은 입자들로 구성된 약 20~50 μ m 정도의 조대한 응집체를 형성하였다.
- 2) 밀링시간에 따른 전지 성능시험 결과, 10분, 1시간, 2시간 및 4시간 동안 불밀링하여 제조된 전극들의 첫 번째 초기 방전용량은 각각 787mAh/g, 829mAh/g, 827mAh/g, 816mAh/g으로 비슷하였지만 1시간 및 2시간 동안 밀링한 분말들의 특성이 다소 높았다. 1시간 및 2시간 동안 밀링한 분말로 제조한 전극은 5 사이클 후의 방전용량은 약 349~380mAh/g으로 10분 또는 4시간 불밀링한 분말로 제조된 전극의 방전 용량인 약 271~284mAh/g보다 우수한 사이클 특성을 보여주었으며 20 사이클 후에는 방전 용량의 차이가 감소하였다.
- 3) Sn-C 전극의 광학 현미경 사진에서, 10분 동안 밀링한 분말로 제조한 전극은 조대한 Sn-rich 응집체가 관찰되었으며, 1시간 및 2시간 조건의 전극은 응집체의 크기가 작고 균일하게 분산되어 있었고, 4시간의 경우 불균일한 미세조직을 보였다.

후 기

본 연구는 재료연구소 기본 연구 사업의 일환으로 수행된 결과입니다.

참 고 문 헌

- 1) J. W. Fergus, "Recent Developments in Cathode Materials for Lithium Ion Batteries", J. of Power Sources, Vol. 195, No. 4, 2010, p. 939.
- 2) 유지현외 8, "리튬 전지용 유황전극의 탄소나노튜브 조성에 따른 전기화학적 특성", 한국수소 및 신에너지학회, Vol. 22, No. 1, 2011, p. 83.
- 3) 권익현, 김훈욱, 송명엽, "LiMn_{1.92}Co_{0.08}O₄, LiNi_{1-y}Co_yO₂의 합성과 그들의 혼합물의 전기 화학적 특성", 한국수소 및 신에너지학회, Vol. 15, No. 1, 2004, p. 62.
- 4) M. Wakihara, "Recent Developments in Lithium Ion Batteries", Materials Science and Engineering, Vol. 33, No. 4, 2001, p. 109.
- 5) B. Scrosati, "Recent Advances in Lithium Ion Battery Materials", Electrochimica Acta, Vol. 45, No. 15, 2000, p. 2461.
- 6) G.X. Wang, J. H. Ahn, M.J. Lindsay, L. Sun, D.H. Bradhurst, S.X. Dou, H.K. Liu, "Graphite-Tin Composites as Anode Materials for Lithium-ion Batteries", J. of Power Sources, Vol. 97, 2001, p. 211.
- 7) K. Wan, F.Y. Li, Z. Gao, K. S. Siow, "Tin-based Oxide Anode for Lithium-ion Batteries with Low Irreversible Capacity", J. of Power Sources, Vol. 75, No. 1, 1998, p. 9.
- 8) P.A. Connor, J.T.S. Irvine, "Novel Tin Oxide Spinel-based Anodes for Li-ion Batteries", J. of Power Sources, Vol. 97, 2001, p. 223.
- 9) D. G. Kim, H. Kim, H. -J. Sohn, T. Kang, "Nanosized Sn-Cu-B Alloy Anode Prepared by Chemical Reduction for Secondary Lithium Batteries", J. of Power Sources, Vol. 104, No. 2, 2002, p. 221.
- 10) J. -H. Ahn, G. X. Wang, J. Yao, H. K. Liu, S. X. Dou, "Tin-based Composite Materials as Anode Materials for Li-ion Batteries", J. of Power Sources, Vol. 119, 2003, p. 45.
- 11) F. Tepper, "Nanosize powders produced by electro-explosion of wire and their potential applications", Vol. 43, No. 4, 2000, p. 320.
- 12) W. N Choi, J. Y. Lee, B. H. Jung, H. S. Lim, "Microstructure and electrochemical properties of a nanometer-scale tin anode for lithium secondary batteries", J. of Power Sources, Vol. 136, No. 1, 2004, p. 154.
- 13) A. Fernández, F. Martín, J. Morales, J. R. Ramos-Barrado, L. Sánchez, "Beneficial effects of Mo on the electrochemical properties of tin as an anode material for lithium batteries", Electrochimica Acta, Vol. 51, No. 17, 2006, p. 3391.