

## 아크방전으로 제조된 나노입자를 이용한 리튬이온전지 음극재료의 연구

The Research on the Nanoparticles Prepared by Arc-Discharge Method as  
Anode Materials for Lithium Ion Batteries

김형조\* · Kelimu Tulugan\* · 김형진\*\* · 박원조\*\*\*\*

Hyeong-Jo Kim\*, Kelimu Tulugan\*, Hyung-Jin Kim\*\* and Won-Jo Park\*\*\*\*

(접수일 : 2012년 11월 28일, 수정일 : 2013년 01월 07일, 채택확정 : 2013년 01월 21일)

**Abstract :** Tin and Tin oxide nanoparticles were prepared by arc-discharge nanopowder process. The negative electrode were fabricated using Tin and Tin oxide nanopowder. The microstructure and electrochemistry properties were investigated and compared between Tin and Tin oxide. The oxidation film has microstructure of core/shell type and the shell which was attached around Tin nanoparticle consisted of amorphous SnO<sub>2</sub>. The shape of Tin oxide nanoparticles was formed with irregular shape in comparison with Tin particle. Initial discharge capacity of Tin oxide electrode possessed about 1000mAh/g, which is about 320mAh/g higher than Tin electrode. Irreversible capacity of Tin electrode is much higher than Tin oxide. The cycle performance of Tin oxide electrode was indicated that is better than Tin. The Tin negative electrode lost most of capacity after 4 cycle but Tin oxide electrode still retained the capacity. The Tin oxide does show some promise as Li-ion battery anode due to their large reversible capacity at low potentials.

**Key Words :** Nanoparticle, Tin, Tin oxide, Arc-Discharge Method, Anode Material, Lithium Ion Battery

### 1. 서 론

리튬이온전지는 20세기 후반에 들어와 휴대용 전자기기의 발전에 큰 활력을 준 휴대용 전원장치이다. 리튬이온전지의 급격한 공급과 수요가 커지면서 용량과 수명이 향상된 전지필요성이 증가하고 있다. 리튬이온전지의 용량과 사이클 수명은 양극재료뿐만 아니라 음극재료의 역할이 중요하다.

다. 지금까지도 널리 사용되고 있는 흑연계열의 음극물질은 사이클 측면에서는 우수한 특성을 나타내고 있지만, 전지의 용량 (372mAh/g LiC<sub>6</sub>) 측면에서 한계를 나타내고 있다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 최근에는, 높은 이론용량을 지니고 있는 재료를 이용한 음극재료의 개발이 활발하게 진행되고 있다. 그러나 금속으로 이루어져 있는 음극물질로 적용하였을 때 전지 내부에서 사

\*\*\*\* 박원조(교신저자) : 경상대학교 에너지기계공학과  
E-mail : wjpark@gnu.ac.kr, Tel : 055-772-9113

\*김형조, Kelimu Tulugan : 경상대학교대학원 정밀기계공학과

\*\*김형진 : 경상대학교 기계시스템공학과

\*\*\*\* Won-Jo Park(corresponding author) : Department of Energy Mechanical Engineering, Gyeongsang National University.  
E-mail : wjpark@gnu.ac.kr, Tel : 055-772-9113

\*Hyung-Jin Kim, Kelimu Tulugan : Department of Precision Mechanical Engineering, Graduation School, Gyeongsang National University.

\*\*Hyung-Jin Kim : Department of Mechanic System Engineering, Gyeongsang National University.

이클이 진행되는 동안 리튬이온의 삽입/탈리 반응에 의하여 전극의 부피가 팽창하며 전극내부에 균열이 발생하여 전지단락이 발생한다. 그러나 금속입자 크기를 작게 유지하면 리튬과 결합 시 부피팽창이 수 백%라 하더라도 절대적 부피 변화를 피할 수 있다고 나타났다.<sup>1, 2)</sup> 또한 음극재료의 나노결정립화는 사이클 특성향상과 높은 용량 두 가지 특면에서 효과적인 것으로 예상하였다. 나노결정립 재료는 미세한 결정립 때문에 충방전 시 수반되는 재료의 부피팽창을 완충시키고, 나노결정립 재료는 느슨한 원자배열구조를 가지는 입계의 분율이 높으므로 보다 많은 수의 Li 이온이 입계에 삽입 되면서 높은 용량을 기대할 수 있다.<sup>3)</sup> 그래서 Silicon, Tin, Graphite 계열 등의 리튬이온 전지 음극재료에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이 중에서도 Sn 계열의 화합물을 이용한 활물질인  $Li_{4.4}Sn$ 는 고용량을 이끌어 낼 수 있다.<sup>4)</sup> 본 연구에서는 주석과 산화주석 나노분말을 아크방전 방식으로 제작하여 입자의 구조 및 특성을 조사하고 실제로 리튬이온전지의 음극으로 제작하여 전기화학적 특성 및 사이클 특성을 조사하였다.

## 2. 실험방법

주석과 산화주석 나노분말 제작방법은 주석 마이크로 분말을 다이 프레스(die-pressing)를 이용하여 타깃 벌크를 제작한다. 챔버 내의 분위기는 Table 1에 나타낸 것과 같이 먼저 진공상태로 만든 후에 Sn 나노분말 제작 시 1:1 비율로 혼합된 Ar,  $H_2$  가스를  $SnO_2$  나노분말 제작 시에는 2:1 비율로 혼합된 Ar, Air이 혼합된 가스를 주입하고 Sn 벌크는 음극, 텅스텐 막대는 양극으로서 역할을 하여 90A의 전류를 통하여 두 전극 사이에서 연소되어 타깃 벌크를 증발 시킨다 (Fig. 1). 증발 후에 입자들은 부동태화 과정을 거치게 된다. 나노입자의 구조는 XRD, TEM 시험을 통하여 분석하였다. 리튬이온전지의 음극물질을 제작하기 위하여 Al 나노분말과 acetylene black 그리고 PVDF를 80 wt% : 10 wt% : 10%의 비율로 고르게 혼합한 후에 NMP 용액을 이용하여 혼합된 분말과

Table 1 Condition of Nano powder manufacturing

Cathode	Anode	Gas mixture	Current
W rod	Sn Bulk	Ar: $H_2=1:1$	90A

Cathode	Anode	Gas mixture	Current
W rod	Sn Bulk	Ar: Air=2:1	90A

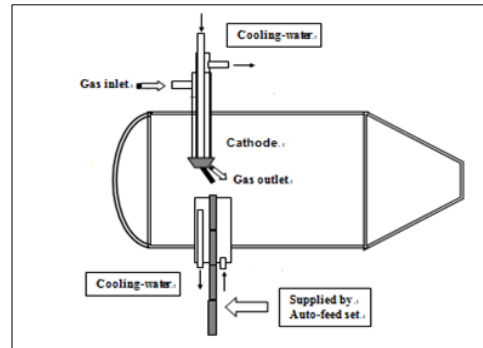


Fig. 1 Schematic of Arc-discharge nano powder machine

교반하여 슬러리를 제조한다. 준비된 슬러리는 집전체 역할을 하는 copper foil에 도포하였고 진공 건조기에서  $120^\circ C$ 의 온도에서 8시간 동안 건조시켰다. 제작된 음극물질의 전기화학 특성 및 전지 성능을 측정하기 위하여 Ar 분위기의 글러브 박스에서 half cell을 제작하였다. 전해질은 1:1의 부피 비로 혼합된 Ethylene Carbonate/Diethyl Carbonate 혼합용매에 1 M LiPF<sub>6</sub>염이 용해된 전해액을 사용하였다. 전지의 분리막으로 Celgard2400 polypropylene membrane을 사용하였다.

## 3. 주석과 산화주석의 구조적 특성

주석과 주석산화물의 결정 구조 특성을 조사하기 위하여 X-선 회절분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2(A) 아크방전으로 제작된 나노 구조화된 주석분말의 XRD 결과는 주석 피크만을 보이고 있다. 같은 방식으로 제작된 산화주석 분말의 XRD 분석 결과는  $SnO_2$  피크 외에도 Sn 성분이 함유된 것으로 보이는 XRD 피크가 나타났다. 그러므로 아크방전 방식으로 산화주석 제조 시, 산

화주석뿐만 아니라 산소와 반응하지 않은 주석입자도 존재하는 것으로 예상된다. 실제로 Sn과 SnO<sub>2</sub> 분말들의 화학적 특성 및 산화특성을 조사하기 위하여 열 분석인 DSC (differential scanning calorimetry), TGA (thermogravimetric analysis) 결과를 각각 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. 먼저 SnO<sub>2</sub>

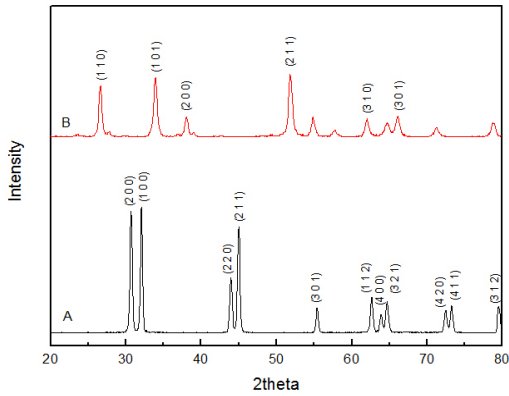


Fig. 2 XRD patterns of Sn nanoparticle(A) and SnO<sub>2</sub> nanoparticles(B)

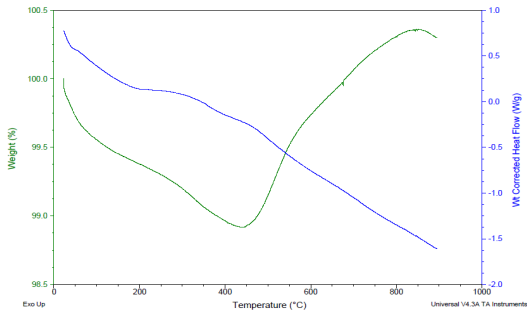


Fig. 3 DSC-TGA curve of SnO<sub>2</sub> nanoparticles

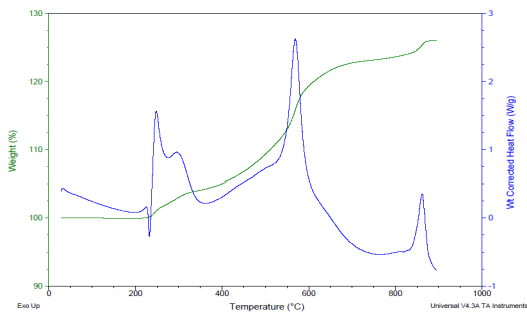


Fig. 4 DSC-TGA curve of Sn nanoparticles

열중량분석(TGA) 결과에서 산화주석의 중량이 400°C에서 가장 낮은 값을 나타내었다. 이와 반대로 Sn의 TGA 결과에서는 온도가 상승함에 따라 지속적으로 중량이 상승하는 것으로 나타났다.

각 나노분말의 녹는점 및 산화특성을 조사하기 위하여 시차 주사열량 분석법(DSC)을 수행하였고 아크방전 방식으로 제작된 산화주석 나노분말의 산화 환원 피크가 나타나지 않았으며 뿐만 아니라 산화주석의 실제 녹는점은 약 1127°C로 시험 온도 범위에 벗어나는 온도이기 때문에 녹는점 끊는점의 피크 또한 나타나지 않았다(Fig. 3). Sn 나노분말의 DSC 결과를 이해하면, 아크방전으로 SnO<sub>2</sub> 나노분말 제작 시에 발생하는 과정을 추측할 수 있다. Sn 나노분말을 DSC 시험 수행 시에 제일 먼저 240°C 부근에서 환원 피크가 나타났으며 이것은 산화주석이 용융되는 지점으로서 실제 주석의 녹는점과 거의 일치한다. 580°C 부근에서는 1차적으로 주석이 산화되는 산화피크를 볼 수 있다. 또한 870°C에서 산화피크가 형성되었는데 이 지점에서 대부분의 나노주석입자들이 완전히 산화되는 것으로 추측할 수 있다(Fig. 4).

Fig. 5(A)에서 Sn 입자들은 구 형태의 모양을 지니고 있으며 30~50nm 정도의 입자의 크기를 갖고 있는 것으로 나타났다.

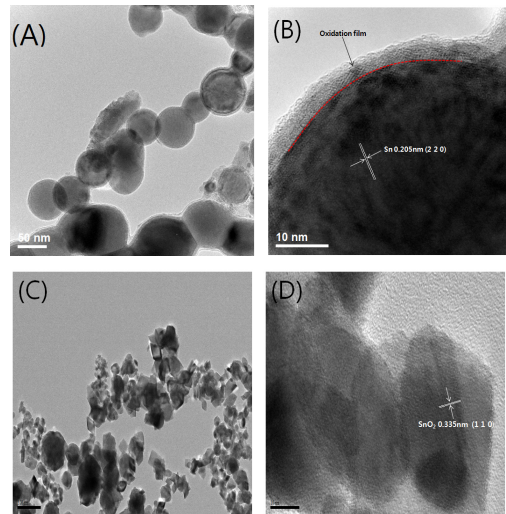


Fig. 5 TEM images of Sn(A), SnO<sub>2</sub>(C) morphology and HRTEM images of Sn(B), SnO<sub>2</sub>(D)

Fig. 5(B)에서 Sn 입자들에 HRTEM 분석을 수행하였을 때 Sn 나노입자 주변에 약 4nm 정도 두께의 산화피막이 형성된 것을 볼 수 있는데 이 피막은 아크플라즈마에 의해 벌크 혼합물이 모두 증발된 후 나노분말의 화학적인 안정성을 높이기 위해 수행되는 부동태화과정 중에 챔버 안으로 주입되는 공기와 반응하여 산화피막이 형성된 것으로 추측할 수 있다.

이 피막은 아크플라즈마에 의해 벌크 혼합물이 모두 증발된 후 나노분말의 화학적인 안정성을 높이기 위해 수행되는 부동태화과정 중에 챔버 안으로 주입되는 공기와 반응하여 산화피막이 형성된 것으로 추측할 수 있다. 또한 이것은 XRD 시험에서 결정질로 검출되지 않은 것으로 보아 비정질형태로 존재한다고 사료된다. Fig. 5(C)의 SnO<sub>2</sub> TEM 분석결과에서 산화주석 입자들은 주석 입자들에 비하여 불규칙하고 다양한 입자 형태를 지니고 있다는 것으로 나타났다.

실제로 Fig. 5(D)에서 산화주석입자를 HRTEM 으로 관찰하였을 때 0.355nm의 격자상수를 지니고 있는 산화주석입자가 관찰되었고 입자주변에 비정질 형태의 산화막이 존재하고 있는 것을 확인할 수 있다.

#### 4. 금속간 화합물의 전기화학적 특성

순수 주석 및 산화주석 나노분말로 제작된 음극재료의 전기화학적 특성을 조사하기 위하여 정전류법의 충방전 시험을 수행하였다. Fig. 6은 주석분말의 음극재료의 충방전 시험 결과이다. 초기 방전과정에서 0.4 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 부근에서 평탄전위가 형성되었고 이 부근의 전위에서 거의 대부분의 리튬이온의 삽입(Li<sup>+</sup> intercalation)이 이루어지면서 리튬이온과 주석의 합금(Sn+4.4Li<sup>+</sup>+4.4e<sup>-</sup>→Li<sub>4.4</sub>Sn)이 형성되어 초기 방전과정에서 680mAh/g의 용량이 나타났다. 그러나 사이클이 진행되면서 높은 비가역용량이 발생하였다. 이러한 높은 비가역용량이 발생하는 이유는 음극의 활물질 입자들이 리튬과 반응하여 합금화(alloying)되는 과정에서 급격한 부피팽창이 일어나면서 전극에 균열이

발생하여 전극물질들이 미분쇄될뿐만 아니라 전극물질 표면에서 리튬 dendrite가 성장하면서 음극 활물질의 손실이 발생한다. 또한 리튬이온과 전해액의 분해반응에 의해 생성되는 SEI(Surface Electrolyte Inteface)형성들과 같은 요인들에 때문에 사이클이 진행됨에 따라 높은 비율로 용량이 감소하였다.<sup>5)</sup>

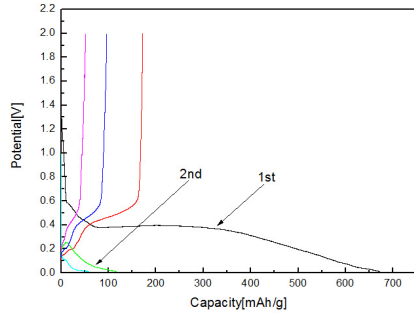
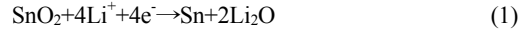


Fig. 6 Charge/discharge curve of Tin anode

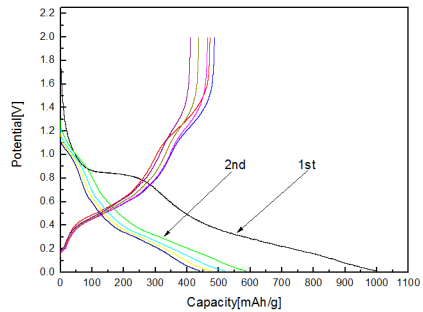
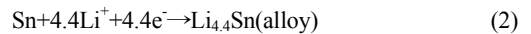


Fig. 7 Charge/discharge curve of Tin Oxide anode



SnO<sub>2</sub> 나노분말로 제작된 음극의 전기화학적 특성을 조사하기 위해 Fig. 7에 정전류법 충방전 시험결과를 나타내었다. 첫 번째 사이클의 방전과정에서 0.9 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)와 0.4 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 2개의 전위구간에서 평탄전위가 발생한 것을 확인하였다. 먼저 0.9 V 부근에서 (1)의 화학반응식과 같이 산화주석이 리튬과 반응하여 주석이 석출된 후에 식 (2)의 반응식과 같이 석출된 주석은 0.4 V 이

하의 전위에서 리튬과 반응하여 합금을 형성하여 전자를 발생시킨다.<sup>6)</sup>

SnO<sub>2</sub> 나노분말로 제작된 음극의 초기 방전용량은 약 1000mAh/g 으로 Sn 음극의 초기 방전용량보다 약 200mAh/g 이상으로 높으며 비가역 용량 또한 산화주석이 순수 주석보다 더 낮다는 것을 알 수 있다.

실제로 산화주석과 주석음극 사이클 성능 및 전지용량 차이를 조사하기 위하여 Fig. 8에 충방전 사이클 성능을 측정한 그래프를 나타내었다. 초기 방전용량은 SnO<sub>2</sub> 음극이 Sn 음극보다 약 300mAh/g 정도 높게 측정되었으며, 비가역 용량 또한 산화주석이 순수주석 음극보다 400mAh/g 정도 낮게 측정되었다.

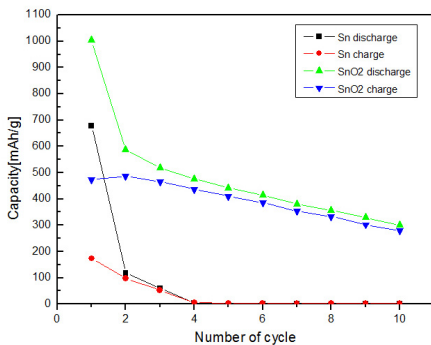


Fig. 8 Cycle performance of Sn, SnO<sub>2</sub> anode

순수주석 음극의 높은 비가역 용량이 발생함으로써 충방전 사이클이 진행됨에 따라 용량감소가 현저하게 나타났으며 4 사이클 이후에는 용량이 0에 가까워진 것을 알 수 있다. 이러한 이유는 앞 절에서 설명한 것과 같이 주석이 리튬이온과 반응할 때 빠른 속도로 전극물질의 부피팽창이 발생하면서 전극물질이 분해되고 크랙이 발생하여 몇 사이클 지나지 않아 전지로서의 능력을 상실하게 된다고 볼 수 있다. 그러나 더 높은 용량을 지니고 있는 SnO<sub>2</sub> 음극의 경우에는 먼저 산화주석이 리튬과 반응하여 전자를 발생시킨 후에 석출된 주석이 리튬과 반응한다. 또한 산화주석이 리튬과 반응 시에 발생하는 Li<sub>2</sub>O 금속이 음극 내에서 비활성 물질(inactive matrix)로 작용하여 전

극의 부피팽창 및 크랙 발생을 억제하여 Sn 음극보다 더 우수한 사이클 성능을 나타낸다.

## 5. 결 론

본 연구에서는 주석과 산화주석 나노분말을 Arc Discharge 방식으로 제조하였다. 제조된 분말을 리튬이온전지에 적용하기 위해 나노입자들의 미세구조 및 전기화학적 특성을 조사하여 연구를 진행하였다.

제조된 분말의 XRD 결과는 산화주석 나노분말의 경우 SnO<sub>2</sub> 피크 외에도 Sn 성분이 함유된 것으로 보이는 XRD 피크가 나타났다. TEM 분석결과 Sn 나노입자주변에 부동태화 과정에서 생성된 비정질형태의 산화주석 피막이 나타났다. 주석음극의 충방전 시험 결과는 사이클이 진행됨에 따라 비가역용량이 증가하여 용량감소가 현저하게 나타났으나 SnO<sub>2</sub> 나노분말로 제작된 음극의 초기 방전용량은 약 1000mAh/g 으로 Sn 음극의 초기 방전용량보다 약 200mAh/g 이상으로 높으며 비가역 용량 또한 산화주석이 순수 주석보다 더 낮게 나타났다.

## 후 기

본 연구는 교육과학기술부 및 한국산업기술평단의 지역혁신인력양성사업, 경상대학교 2단계 BK사업으로 수행된 연구결과이며 이에 관계자 여러분께 감사드립니다.

## 참고문헌

1. J. O. Besenhard, J. Yang and M. Winter, 1996, "Will advanced lithium-alloy anodes have a chance in lithium-ion battery?", Journal of Power Sources, Vol. 68, No. 1, pp. 87-97. 1996.
2. J. Yang, M. Winter and J. O. Besenhard, 1996, "Small particle size multiphase Li-alloy anodes for lithium-ion batteries", Solid State Ionics, Vol. 90, No. 1-4, pp. 281-287.

3. S. H. Hong, J. S. Bae, Y. M. Chin and H. W. Kwon, 2006, "Fabrication of Sn-Sb Based Powder by Carbothermal Reduction of Spherical Ultrafine Metal Oxides", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 17, No 3, pp. 324-330.
4. T. Brousse, R. Retoux, U. Herterich and D. M. Schleich, 1998, "Thin-Film Crystalline SnO<sub>2</sub>-Lithium Electrode", J. Electrochem. Soc., Vol. 145, No. 1.
5. F. Belliard, P. A. Connor and J. T. S. Irvine, 2000, "Novel tin oxide-based anodes for Li-ion batteries", Solid state Ionic Vol. 135, pp. 163-167.
6. J. Read, D. Foster, J. Wolfenstine and W. Behl, 2001, "SnO<sub>2</sub>-carbon composites for lithium-ion battery anodes", J. Power Sources, Vol. 96, pp. 277-281.