

리튬이온전지용 주석산화물이 도포된 흑연전극의 사이클 성능

강대혁* · 김형선 · 조원일 · 조병원 · 주재백**†

나노환경연구센터 한국과학기술연구원, *파인셀(주), **화학공학과 홍익대학교

(2001년 12월 31일 접수 : 2002년 3월 8일 채택)

The Cycling Performance of Graphite Electrode Coated with Tin Oxide for Lithium Ion Battery

Tae-Hyuk Kang*, Hyung-Sun Kim, Won-Il Cho, Byung-Won Cho and Jeh-Beck Ju**†

Nano Environment Research Center, KIST, P.O.Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

*Anode Research Team, Finecell(Co.), Sung Nam city, Kyung Ki Do, Korea

**Department of Chemical Engineering, Hong Ik University, Seoul, Korea

(Received December 31, 2001 : Accepted March 8, 2002)

초 록

졸겔법을 이용하여 주석산화물을 흑연입자 표면에 도포하고 400~600°C에서 열처리하여 미세결정구조를 갖는 리튬이온 전지용 주석산화물 전극을 제조하였다. 도포된 주석산화물의 양은 2.25 wt%~11.1 wt%로 조절하여 실험한 결과 주석산화물의 함량에 따라 방전용량이 증가하고 또한 초기의 비가역 용량도 증가함을 알 수 있었다. 사이클에 따른 주석산화물 전극의 방전용량은 propylene carbonate(PC) 계 전해액에서도 초기 사이클에서 350 mAh/g 이상, 30 사이클 후에는 300 mAh/g을 나타낸 반면, 표면개질이 되지 않은 흑연전극의 경우에는 140 mAh/g의 방전용량을 나타내었다. 충방전 속도를 C/5에서 C/2로 빠르게 했을 때 주석산화물 전극과 흑연전극의 방전용량은 초기 용량의 92%, 77%로 각각 나타났다. 이러한 전극 특성의 향상은 주석산화물이 리튬이온과 반응하여 형성된 리튬 옥사이드(Li₂O) 부동태 피막이 흑연전극의 탈리 현상을 막고 또한 환원된 주석이 흑연입자간의 전기전도를 원활하게 하여 전극의 전류분포를 향상시키기 때문인 것으로 해석되었다.

Abstract : Tin oxide was coated on graphite particle by sol-gel method and an electrode with this material having microcrystalline structure for lithium ion battery was obtained by heat treatment in the range 400~600°C. The content of tin oxide was controlled within the range of 2.25 wt%~11.1 wt%. The discharge capacity increased with the content of tin oxide and also initial irreversible capacity increased. The discharge capacity of tin oxide electrode showed more than 350 mAh/g at the initial cycle and 300 mAh/g after the 30th cycle in propylene carbonate(PC) based electrolyte whereas graphite electrode without surface modification showed 140 mAh/g. When the charge and discharge rate was changed from C/5 to C/2, The discharge capacity of tin oxide and graphite electrode showed 92% and 77% of initial capacity, respectively. It has been considered that such an enhancement of electrode characteristics was caused because lithium oxide(Li₂O) passive film formed from the reaction between tin oxide and lithium ion prevented the exfoliation of graphite electrode and also reduced tin enhanced the electrical conduction between graphite particles to improve the current distribution of electrode.

Key words : Lithium battery, Sol-gel, Tin oxide, Graphite particle, Passive film

1. 서 론

전자, 통신, 컴퓨터 산업의 급속한 발달과 함께 신뢰성이 높은 고성능 소형 2차 전지 개발의 필요성이 대두되고 있다. 이중 리튬 2차 전지는 높은 에너지 밀도로 인하여 이러한 요구에 부응하여 왔으나 리튬금속의 안전성이 문제가 있다. 현재의 리튬 이온전지는 이러한 문제점을 해결하기 위하여 리튬의 삽입

과 탈리가 가능한 탄소계 재료를 사용하고 있으나 리튬금속이 가지는 3600 mAh/g의 용량에 비하여 흑연계 탄소재료는 이론적 충전용량이 LiC₆의 구조를 가질 때 372 mAh/g 정도로 많은 에너지의 손실을 감수해야 한다. 이에 따라 다양한 탄소재료가 개발되고 있는데 가장 기본적으로 요구되는 특성은 고용량으로 리튬금속에 가까운 전위에서 리튬 이온에 대한 가역적인 반응을 나타내야 한다는 것이다. 이러한 성질은 탄소재료의 결정구조에 많이 의존하는데 특히 충방전, 사이클 안정성 등이 이러한 미세 구조 특성에 영향을 받는다.¹⁾ 따라서 지금까지의 연

†E-mail: jbj@wow.hongik.ac.kr

구 방향은 주로 탄소재료 자체의 구조에 관한 것이 많았는데 이는 탄소재료를 만드는 전구체의 종류에 따른 탄화조건을 변화시켜 탄소의 결정구조를 개선하는데 집중되었고 탄소의 표면층을 개질하는 연구는 많지 않았다.²⁻⁴⁾

리튬의 삽입과 탈리가 가능한 탄소전극의 전기화학적 거동은 초기 전해질의 분해 반응에서 생성되는 부동태 피막(passive film)에 의해 영향을 받는다. 이 부동태 피막의 작은 조성 변화 및 그 형상의 변화에 의해서도 거시적인 전극의 특성은 많은 영향을 받게 되며 이같은 부동태 피막 특성은 전해액으로 사용되는 유기용매와 전극표면의 미세구조에 의해서 영향을 받는다.⁵⁾ 특히 탄소재료 중 결정구조가 발달한 흑연계의 경우, 전해액에 더욱 민감하여 propylene carbonate(PC) 등을 사용하였을 때 리튬이온과 용매의 공동 삽입으로 인한 결정격자의 파괴가 부동태 피막 형성시에 나타나게 됨에 따라 용량의 현저한 감소가 따르게 된다.⁶⁾ 따라서 이와 같은 탄소재료의 단점을 해결하기 위한 연구가 활발히 진행중인데 이는 주로 리튬과 금속간 반응을 하는 물질에 대해서 이루어지고 있다. 이 중 가장 많이 연구되고 있는 것은 금속산화물 중 주석산화물에 대한 것으로 그 메커니즘이 잘 알려져 있다. 특히 주석산화물을 음극을 사용한 경우에는 리튬이온과 금속산화물내의 산소와 반응하여 리튬 옥사이드를 형성하여 탄소재료와는 다른 조성의 부동태 피막을 형성하게 된다.^{7,8)} 그러나 이러한 새로운 음극재료의 연구는 미미하여 아직 상용화 단계에 이르지 못하였고 현재까지 상용화된 리튬이온전지 음극의 대부분은 흑연계 탄소재료이다.

본 연구에서는 졸겔법을 이용하여 주석산화물을 흑연계 입자 표면에 도포하고 열처리하는 하는 방법을 통해 이를 표면개질함으로써 전기 반응시에 발생하는 부동태 피막을 제어하고자 하였다. 또한 환원된 주석이 리튬과의 금속간 반응을 통해 전극의 성능에 미치는 효과와 전지의 성능에 미치는 영향을 조사함으로써 리튬 2차 전지의 음극재료로서 가능성을 확인하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 주석산화물의 도포 및 물성 분석

졸 용액을 만들기 위하여 전구체(precursor)로서 염화 제2주석($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Junsei Chem. Co., Japan)을 사용하였고 용매로 에탄올을 사용하였다. 8.37 g~16.74 g의 염화 제2주석을 200 ml 에탄올에 넣고 교반하여 졸 상태를 만든 후 점차 겔화시켰다. 흑연(SFG6, Lonza, $\sim 6 \mu\text{m}$) 입자 표면에 주석산화물을 도포하기 위하여 젖은 상태의 일정한 점도를 갖는 습윤 겔이 될 때까지 교반한 후 흑연입자를 넣어주고 24시간 이상 혼합 교반하였다. 교반이 끝난 후 입자를 진공 여과하고 80°C 온도에서 건조하였다. 상기의 과정을 여러 번 반복하고 최종적으로 건조된 입자를 다시 공기 분위기의 전기로에서 400~600°C의 온도로 열처리하여 주석산화물이 입혀진 흑연입자를 제조하였다. 여러 제조 조건하에서 얻어진 주석산화물이 입혀진 양은 inductively coupled plasma(ICP, Thermo Jarrel Polyscan 61E, ASH Co.)를 이용하여 측정하였고 주석의 양을 기초로 하여 화학 당론적으로 시료중의 주석산화물의 양을 계산하였다. 열처리된 주석 산화물의 구조 및 결정화도 분석은 x-ray diffraction(XRD, RINT/DMAS-2500, RIGAKU)을 이용하였다.

2.2. 주석산화물 전극의 제조

주석산화물이 도포된 흑연입자를 전극 활물질로 하여 바인더

로 사용하는 PVdF 용액(6 wt% polyvinylidene fluoride/1-methyl-2-pyrrolidinone) 과 함께 아세톤을 혼합한 후 고속 교반기를 이용하여 4000 rpm에서 15분간 교반하였다. 일정한 점도가 되면 집전체인 구리 grid 위에 침적법으로 캐스팅하였다. 이때 주석산화물이 도포된 흑연입자의 양은 92%로 조절하였으며 주석산화물이 도포되지 않은 흑연입자를 사용한 전극에는 도전재로서 acethylene black을 3 wt% 첨가하여 흑연입자의 양을 91 wt%로 조절하였다. 제조된 전극은 80°C에서 건조한 후 110°C에서 압연기를 이용하여 압연한 후 전극의 크기가 2.5×3.5 cm가 되도록 절단한 후, 80°C 진공 오븐에서 24시간 이상 건조하였다.

2.3. 반 전지 조립 및 특성 시험

제조된 흑연전극의 전극특성 실험을 위해 조립된 반전지의 구성은 상대전극으로는 리튬 금속 박판을, polypropylene(Cellgard 2400)을 분리막으로 이용하였으며 사용된 용매는 EC(ethylene carbonate, Merck), DMC(dimethyl carbonate, Merck), PC(propylene carbonate, Merck)이며 이를 일정한 비율로 혼합하여 1 M의 LiPF₆(Hashimoto Co.)이 포함된 전해용액을 제조하였다. 제작된 반전지는 플라스틱 알루미늄 백에 진공 포장하였다. 상기의 모든 과정은 dry room(상대습도 1.5% 이하)에서 실시하였다. 전지의 충방전 특성은 Maccor battery tester를 이용하여 1.0 V~0 V vs. Li/Li⁺ 전위구간에서 흑연재료의 이론적 충전 용량인 372 mAh/g으로 하여 계산된 전류값을 인가하였다. 제조된 전극들의 임피던스 및 계면특성을 측정하기 위하여 Zahner IM6를 사용하였으며 이때 섭동전위는 5 mV로 하고 65 kHz~0.1 Hz의 주파수 범위에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 주석산화물의 조성분석

졸 용액의 농도에 따른 주석산화물의 양을 ICP로 분석한 결과 2.25 wt%의 양이 포함되어 있었다. 졸 용액의 농도에 관계없이 이같이 일정한 양을 나타낸 것은 여과과정에서 감압 여과를 하여 이때 흑연입자 표면 위에 일정한 양의 습윤 겔만 침적되는 현상 때문으로 사료된다. 따라서 다양한 주석산화물의 양에 따른 전극의 영향을 고찰하기 위하여 졸겔법으로 주석산화물을 입혀주는 과정을 여러 번 반복한 결과, 주석산화물이 흑연입자 표면에 2.25 wt%로부터 11.1 wt%의 양까지 도포된 전극들을 얻을 수 있었다. ICP로 분석된 주석산화물의 양과 온도를 기준으로 시료의 명칭을 정하여 그 예를 Table 1에 나타내었다. 시료에 포함된 주석산화물의 양을 앞에, 열처리 온도를 괄호 내에 표시하였다.

3.2. X-ray diffraction patterns

Fig. 1에 주석 산화물이 입혀진 흑연입자들의 X선 회절 패턴을 나타내었다. 400°C로 열처리한 경우, 주석산화물이 미세 결정구조로 되어 있음을 알 수 있고 열처리 온도가 증가할수록

Table 1. Notations of various samples.

시료명	주석산화물의 양	열처리 온도
2.25(400)	2.25wt%	400°C
2.25(500)	2.25wt%	500°C
2.25(600)	2.25wt%	600°C
2.25(800)	2.25wt%	800°C

주석산화물이 더 결정화된 구조로 변함을 알 수 있다. 특이한 것은 800°C로 열처리하였을 때 흑연입자에 대한 피크가 사라지고 오직 주석산화물 피크들만 남게 되는데 이것은 전형적인 주석산화물의 구조인 cassiterite 형태와 일치한다. 이상의 열처리 온도 실험결과 800°C에서는 흑연입자가 완전히 사라지기 때문에 시료의 열처리 온도의 한계를 600°C로 설정하였다.

3.3. 충방전 특성

Fig. 2는 주석산화물을 입히지 않은 흑연전극과 2.25(400) 및 2.25(600) 전극의 첫 번째 사이클에서의 방전곡선을 나타낸 것이다. 흑연전극에 비하여 주석산화물이 도포된 전극의 방전용량이 더 크게 나타나고 있으며 또한 600°C에서 열처리된 전극이 400°C에서 열처리된 전극보다 더 발달된 결정구조로 인해 방전용량이 크게 나타나고 있다. 방전곡선의 기울기는 흑연전극에 비하여 완만한 형태를 보이고 있는데 이는 초기에 리튬 이온과

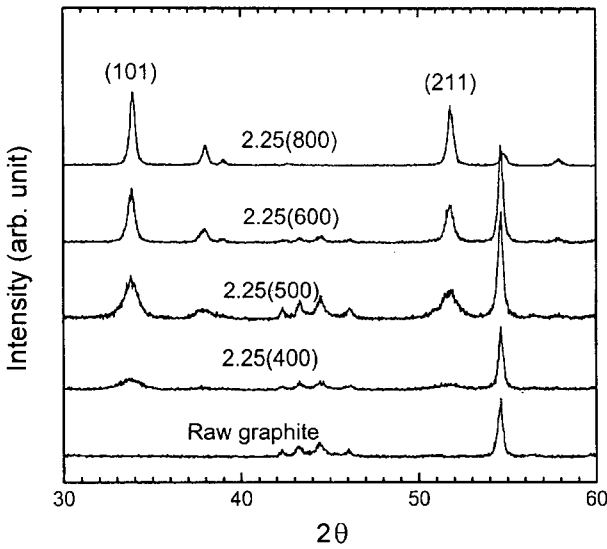


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of tin oxide and graphite particle with heat treatment temperature.

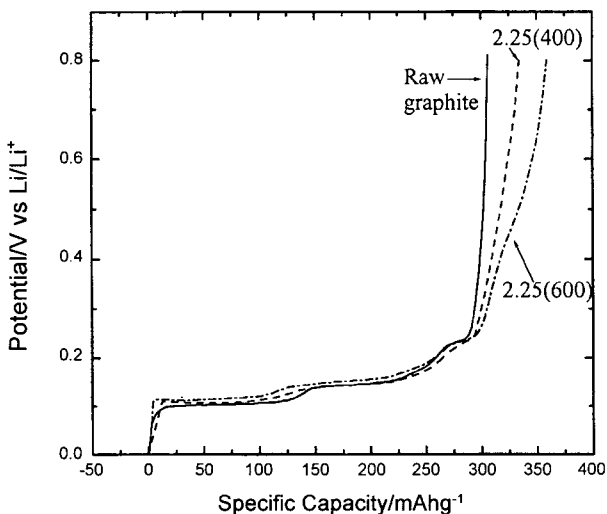


Fig. 2. Discharge curves of raw graphite and tin oxide electrode (electrolyte : 1 M LiPF₆/EC:DMC(1:1), rate : C/5).

주석산화물과의 반응으로 환원된 주석과 리튬 이온과의 금속간 반응을 하기 때문인 것으로 사료되며 흑연에서의 리튬 층간반응과 주석과 리튬 이온의 금속간 반응이 0.25 V vs. Li/Li⁺의 전위 부근에서 분리되는 것을 알 수 있다. Fig. 3은 주석산화물이 3.30 wt%부터 10.5 wt% 까지 도포된 전극을 500°C에서 열처리한 전극에 대하여 충방전 곡선을 나타낸 것으로써 주석산화물의 양이 증가할수록 비가역 용량이 증가하고 있으며 이는 주석산화물이 리튬이온과 반응하여 리튬 옥사이드를 생성하는 양이 많아지기 때문이다. 또한 방전용량도 따라서 증가하고 있는데 흑연전극의 이론적인 용량인 372 mAh/g 보다 더 크게 나타나는 것으로 보아 부반응으로 인한 리튬이온의 양은 상대적으로 작은 것임을 알 수 있다.

3.4. 사이클 특성

Fig. 4는 흑연전극과 주석산화물 전극의 사이클에 따른 방전

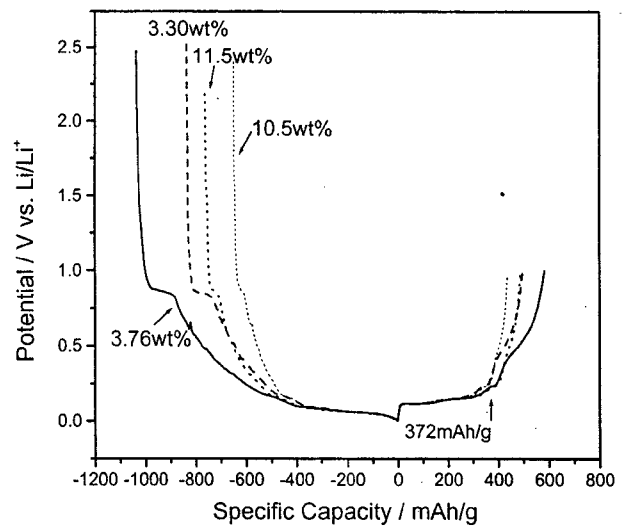


Fig. 3. Charge and discharge curves of tin oxide electrode with tin oxide contents(electrolyte: 1 M LiPF₆/EC:PC:DMC (1:1:3), rate : C/5).

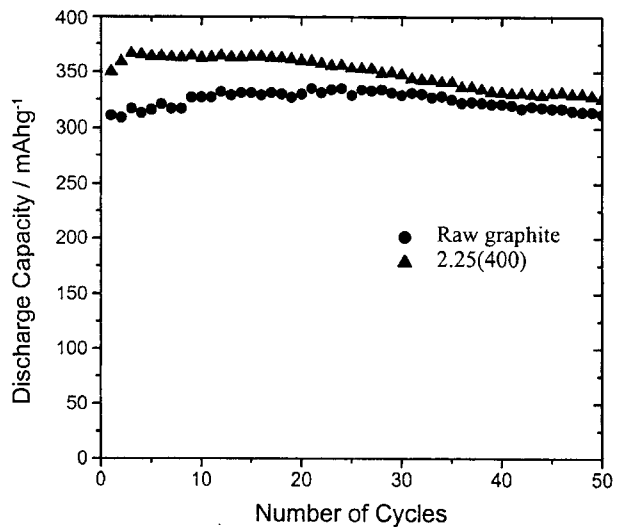


Fig. 4. Cycling performance of raw graphite and tin oxide electrode (electrolyte : 1 M LiPF₆/EC:DMC(1:1), rate : C/5).

용량을 나타낸 것으로서 초기에는 주석산화물 전극의 용량이 크게 나타나고 있으나 사이클이 진행됨에 따라 두 전극간의 용량의 차이는 감소하는 것으로 나타났다. Fig. 5는 같은 전극들에 대해 PC가 첨가된 전해액에서 사이클 성능을 나타낸 것으로 주석산화물이 도포된 전극은 안정된 사이클 특성을 나타내고 있는 반면에 흑연전극은 방전용량이 급격히 감소하고 있다. 이같은 현상은 안정한 부동태의 생성여부가 그 원인이 된다. 주석산화물 전극의 경우에 리튬 옥사이드로 구성된 부동태 피막이 사이클 특성에 영향을 주며 전극 자체가 안정한 구조를 유지함으로써 PC 전해액에 덜 민감하게 반응하는 것으로 사료된다. 부동태 피막의 형성은 유기용매의 분해반응에 기인되며⁹⁾ 또한 리튬 옥사이드가 이온 전도성이 우수한 물질이라는 점에서¹⁰⁾ 이와 같은 현상은 이유있는 것으로 이해되어 진다. Fig. 6은 microcrystalline 구조를 갖는 2.25(400) 전극과 결정형 구조가 발달된 2.25(600) 전극에 대한 사이클 특성을 나타낸 것이다.

그림에서 보는 바와 같이 2.25(600) 전극의 경우에 사이클이 진행됨에 따라 결정구조가 파괴되어 방전용량이 감소되는 것으로 나타났다. Fig. 7은 2.25(400) 전극에 대하여 충방전 속도에 따른 방전용량을 나타낸 것이다. C/5로 저속 충방전했을 때 350 mAh/g의 용량이었으나 C/2로 고속 충방전했을 때 300 mAh/g으로 감소하였다. 그러나 충방전 속도를 2배 이상 높였음에도 C/5에 대하여 85%의 방전용량을 보임으로써 기존의 흑연전극 보다는 우수하게 나타났다.

3.5. 주석산화물 전극과 흑연전극의 임피던스 비교

초기의 비가역 반응에 의해 형성된 부동태 피막이 충방전 특성 및 사이클 성능에 미치는 영향을 파악하기 위하여 이 반응이 종료되는 시점에서 두 전극의 임피던스를 비교하여 Fig. 8에 나타내었다. 전극반응의 저항은 순수한 흑연전극에 비하여 주석산화물이 도포된 전극이 두 배이상의 작은 값을 갖는 것을 알

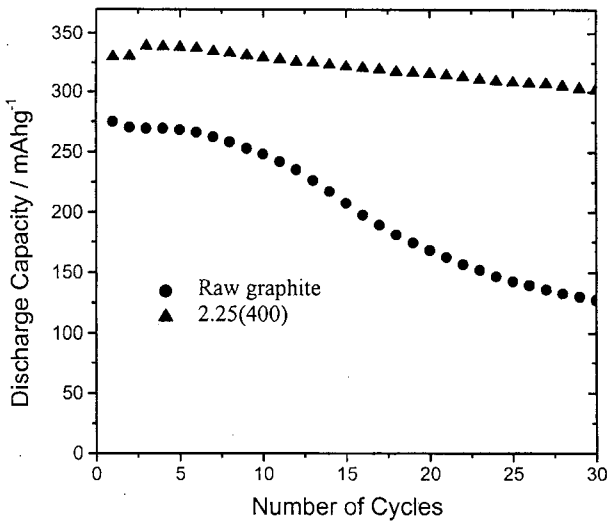


Fig. 5. Cycling performance of raw graphite and tin oxide electrode (electrolyte : 1 M LiPF₆/EC:PC:DMC(1:1:3), rate : C/5).

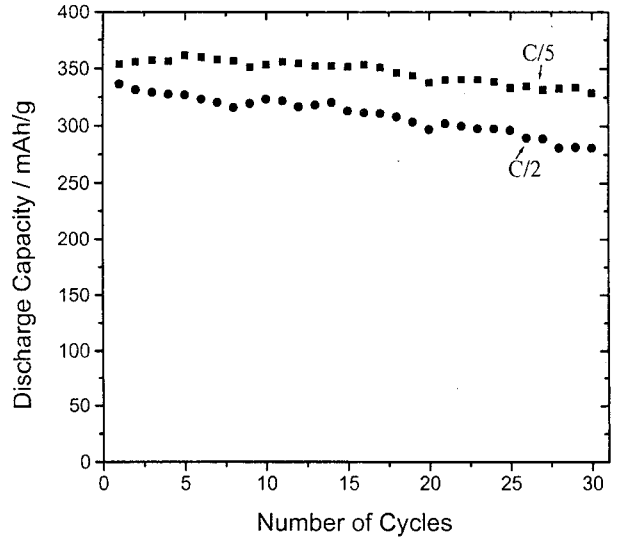


Fig. 7. Cycling performance of 2.25(400) electrode at different rate (electrolyte : 1 M LiPF₆/EC:PC:DMC(1:1:3)).

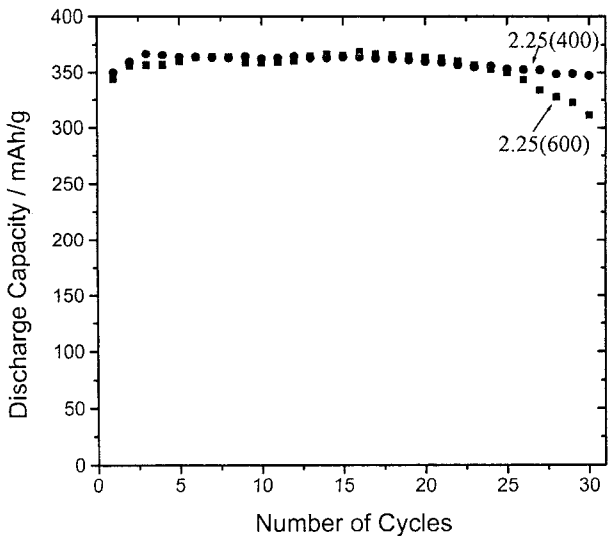


Fig. 6. Cycling performance of 2.25(400) and 2.25(600) electrode (electrolyte : 1 M LiPF₆/EC:PC:DMC(1:1:3), rate : C/5).

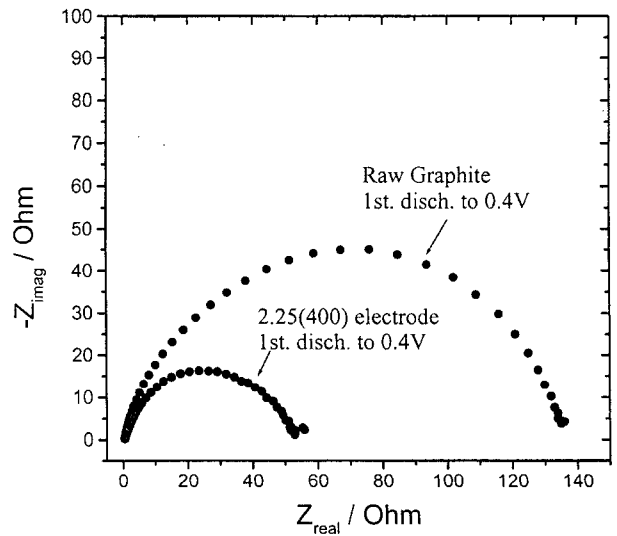


Fig. 8. Electrochemical impedance spectroscopy of graphite and tin oxide electrode.

수 있는데 이것으로부터 주석산화물 전극에서 생성되는 피막이 더 안정하며 좋은 이온 전도도를 갖음을 알 수 있다. 이상의 결과에서 주석산화물과 리튬이온과의 반응생성물인 리튬 옥사이드로 인해 흑연 입자간의 계면 저항이 감소되고 따라서 이와 같은 내부 저항의 감소로 인하여 장기적으로 충방전 특성이 우수하고 고율의 충방전에도 우수한 특성을 갖는 것으로 사료된다.

4. 결 론

흑연입자의 표면위에 졸겔법으로 일정량의 주석산화물을 도포한 후 이를 400~600°C에서 열 처리한 결과, 온도증가에 따라 microcrystalline구조에서 보다 더 결정화된 cassiterite 구조로 발전하였다. 주석산화물이 도포된 흑연전극은 순수한 흑연전극에 비하여 우수한 사이클 특성 및 충방전 특성을 보였으며 특히 흑연전극이 취약한 PC계 전해질에서도 주석산화물과 리튬이온과의 반응으로 형성된 부동태 피막으로 인하여 안정된 특성을 나타내었다. 흑연입자에 도포된 주석산화물의 양이 많을수록 전극의 비가역 용량이 증가하였으나 전체적으로 순수한 흑연전극에 방전용량이 크게 나타났다. 온도처리에 다른 주석산화물 전극의 사이클 특성은 400°C에서 처리된 전극이 600°C에서 처리된 전극에 비하여 우수하게 나타났는데 이는 잘 발달된 결정구조를 갖는 전극일수록 충방전이 계속됨에 따라 구조가 쉽게 파괴되는 취약성을 나타내었다. 임피던스 방법을 이용하여 측정된 주석산화물 전극과 전해액간의 계면저항은 순수한 흑연전극에 비하여 현저히 낮았으며 이와 같은 특성이 고율 충방전

에서도 우수한 전극특성을 나타낸다는 사실을 뒷받침하고 있다.

감사의 글

본 연구는 KIST2000 프로그램과 2000년도 한국대학교육협의회 대학교수 국내교류 연구비 지원에 의하여 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. Flandrois and B. Simon, *Carbon*, **165**, 37(1999).
2. A. Mabuchi, K. Tokumitsu, H. Fujimoto and T. Kasuh, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1041(1995).
3. N. Takami, A. Satoh, M. Hara and T. Ohsaki, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2546(1995).
4. T. Takamura, K. Sumiya, J. Suzuki, C. Yamada and K. Sekine, *J. Power Sources*, **81-82**, 368(1999).
5. Z. X. Shu, R. S. McMillan and J.J. Murray, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, L101(1993).
6. D. Aurbach and Y. Ein-Eli, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1746(1995).
7. Ian A. Courtney and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2045(1997).
8. M. Winter and J. O. Besenhard, *Electrochimica Acta*, **45**, 31(1999).
9. H. Lee, X. Huang and L. Chen, *J. Power Sources*, **81-82**, 340(1999).
10. M. Wakihara and O. Yamamoto, "Lithium Ion Batteries", Wiley-VCH, Tokyo(1998).