

산화주석에 의해 표면개질된 리튬이차전지용 흑연 재료의 전기화학적 특성

이영석[†] · 심규윤^{*}

순천대학교 공과대학 화학공학과 & 나노기술센터

*삼성 SDI

(2001년 10월 10일 접수, 2001년 11월 9일 채택)

The Electrochemical Characteristics of Surface Modified Graphite Materials by Tin-oxide for Lithium Secondary Batteries

Young-Seak Lee[†] and Kyu-Yoon Shem^{*}

Department of Chemical Engineering, Nanotechnology Center, Sunchon National University, Chonnam 540-742, Korea

*Energy Lab., CRD center, Samsung SDI, Sungshung-dong, Chonan, Chungnam 330-300, Korea

(Received 10 October 2001; accepted 9 November 2001)

요 약

주석산화물을 spray dryer 방법으로 흑연재료의 표면에 석출하여 리튬이차전지의 음극활물질을 제조하고 그 전기화학적 특성을 조사하였다. TGA/DSC 열분석을 통해 염화주석의 주석산화물로 산화반응이 470 °C에서 일어남을 알 수 있었다. 음극활물질의 세공구조 및 표면특성은 XRD, SEM, EPMA 분석을 통해 알아보았다. 또한 제조된 음극활물질의 전기화학적 특성은 1 M의 LiClO₄-EC/DEC(1 : 1) 용액을 전해질로 이용하여 조사하였다. Spray dryer 방법에 의하여 흑연시료 상에 균일하게 분산된 주석산화물의 미세 입자를 얻을 수 있었다. 표면에 주석산화물이 석출된 천연흑연의 충·방전 용량은 염화주석을 첨가하지 않는 천연흑연보다 고용량을 가졌다. 또한, 표면에 석출된 주석산화물의 양이 증가할수록 방전용량은 크게 나타나지만 효율이 감소하는 것을 알 수 있었다. 이것은 주석의 양이 많아질수록 형성되는 LiO₂의 양이 많아져 소모되는 Li⁺ 이온이 많아진 것으로 사료된다.

Abstract – The graphite materials were coated with tin oxide by spray dryer method and their coating effects on the electrochemical behaviors were investigated for improving performance of carbon negative electrode in lithium secondary battery. TGA/DSC thermal analyses of SnCl₂ showed that the oxidation reaction of SnCl₂ into tin oxide is occurred at 470 °C. The microstructure and surface properties of the prepared negative electrode materials were discussed on the basis of XRD, SEM, EPMA analyses. Their electrochemical behaviors were also investigated in 1 M LiClO₄-EC/DEC(1 : 1) solution at the room temperature. It was possible to obtain fine particle of tin-oxide uniformly dispersed on graphite substrate such as natural graphite and graphite fiber powder using spray dryer method. Natural graphite electrode coated with tin-oxide had the higher charge/discharge capacity than that of raw materials. Its charge capacity value increased with an increase in the tin-oxide content. However, the efficiency decreased with an increase in the tin-oxide content. This is thought that Li⁺ ion is much consumed because the more tin-oxide, the more LiO₂ content.

Key words: Lithium Secondary Battery, Graphite Materials, Tin-Oxide, Charge/Discharge Property, Spray Dryer Method

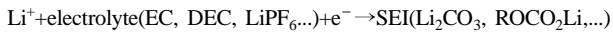
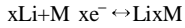
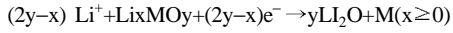
1. 서 론

휴대 전자 기기의 발달에 따라 충방전 가능한 리튬이차전지는 에너지 밀도가 높고 싸이클 수명이 길며 자기 방전성이 낮을 뿐만 아니라, 작동 전압이 높아 대단한 각광을 받아왔다. 리튬은 본래 산화/환원 전위가 -3.03 V이고 지구상에 존재하는 가장 가벼운 금속으로서 단위 전기량 당의 중량이 작으며 에너지 밀도가 높은 특성을 갖고 있기 때문에 리튬

을 부극 활물질로 이용할 때 가장 높은 기전력이 얻어진다. 그러나 금속 리튬은 충·방전이 진행되는 동안 리튬의 dendrite 형성으로 인한 구조적인 요인으로 인하여 자기 방전이 크며 내부 단락에 의한 발열에 의해 가스 분출 및 발화에 이르는 경우도 있다. 이와 같은 결점을 개선하는 목적으로 Li dendrite 생성을 억제하는 새로운 전해액 계와 리튬 합금 부극 등이 연구되고 있지만[1-3], 아직까지 미해결 상태로 남아 있다. 리튬이차전지의 문제점을 보완하기 위한 목적으로 리튬 이차전지의 부극으로서 리튬 금속 대신 탄소 재료 및 리튬 합금 등이 널리 연구되고 있으며[4, 5], 최근, 이론적인 용량이 372 mAh/g인 LiC₆로 제한적인 흑연계 음극 활물질에 비해 상대적으로 고용량인 금속 산화물 계로의 접

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: leeyes@sunchon.ac.kr

근이 활발하게 이루어지고 있다[6-8]. 그 중 Sn계 화합물을 이용한 활물질인 Li_2SnS_5 는 고용량을 얻을 수 있는 매력적인 재료이다. 그러나 SnO 나 SnO_2 의 주석 산화물은 그 고용량에도 불구하고 높은 비가역 용량과 방전전압의 상승으로 인한 사용 전류 밀도가 낮은 단점을 가지고 있으며, 다음과 같은 Li_2O , SEI(solid electrolyte interface) 형성과 충방전 합금화 반응의 수축 팽창으로 인하여 주석 표면에서 microcracking이 진행되는 것으로 알려져 있다[9].



이러한 금속 활물질의 열화는 LiC_6 의 흑연내 층간 탈삽입 반응과 비교하여 안정성이 매우 낮고 수명 저하의 직접적인 요인으로 작용한다. 따라서 최근에는 이러한 금속 활물질의 열화를 억제하기 위하여 매우 작은 입자로 제조한 금속 활물질의 연구가 진행 중에 있다. 매우 작은 입자의 활물질인 경우, Li 이온의 산화 환원 반응에 의한 수축 팽창이 결정 구조의 심한 크랙킹 현상을 억제해 주는 것으로 알려졌다[10]. 이처럼 비가역 용량, 충·방전 용량 등이 탄소재의 표면 상태에 크게 의존하기 때문에 탄소재의 표면 개질은 많은 연구자들에 의해 크게 주목되어 오고 있다.

그러므로, 본 실험에서는 새로운 대안적인 부극 물질을 개발할 목적으로 spray dryer 방법을 통해 균일한 주석 산화물의 미세 입자를 흑연 표면상으로 석출하고자 하였으며, 이와 같이 제조된 부극 물질의 전기화학적 특성을 검토하고자 하였다. 즉, 활물질 제조시 안정한 방출 용량과 낮은 평탄 전압을 갖도록 하기 위하여 흑연계 활물질을 모재로 사용하였으며, 주석 산화물 미세 입자의 첨가량을 달리한 다양한 복합계 활물질을 제조했을 뿐만 아니라 그들의 전기 특성을 비교하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

균일하고 미세한 주석 산화물 입자를 흑연 표면에 석출시키기 위하여 먼저 spray dryer 장치의 반응 용기에 흑연재료 분말을 투입하였다. 그 후 내부 온도를 120 °C로 유지하면서 강제 대류에 의한 공기의 유동 순환을 따라 모재 분말을 강제 순환시킴과 동시에 반응용기 외부에서 공기 순환 노즐을 통해 SnCl_2 수용액을 강하게 분사하였다. 흑연 분말 표면에 달라붙은 SnCl_2 용액 방울은 고온열풍 대류 분위기에서 급속히 건조되었으며 흑연 모재 표면에는 SnCl_2 미세 입자가 균일하게 분산될 수 있도록 하였다. 모재로서는 일본흑연(주)의 천연 흑연(LB-CEB, 이하 NG)과 Petoca(주)의 흑연 섬유 분말(이하 GFP)을 모재로 사용하였다. 천연 흑연 및 흑연 섬유 분말의 물리적인 특성 값들을 Table 1에 나타냈다. 천연 흑연 혹은 흑연 섬유 분말 300 g을 반응조에 투입하고 흑연 무게 대비 5%, 10%, 20%의 SnCl_2 을 시약용 에탄올에 용해시킨 후 분말이 순환하는 반응조 내에 용액을 분사시키면서 건조시켰다. 건조 후 SnCl_2 의 산화를 위해 공기 분위기에서 열처리하였다.

2-2. 전극 제조 및 조립

음극 활물질(active material)을 제조하기 위해 얻어진 흑연·주석 복합계 활물질 분말(50 μm 이하)를 취하여 PVDF(poly vinylidene fluoride)

를 결합제로 하여 섞고 적당량의 아세톤을 첨가한 다음 고속 교반 반응기로 균일하게 교반한 후 전류 집전체인 Cu mesh에 디핑법을 이용하여 코팅하였다. Dry room에서 반쪽전지를 구성하여 주석 산화물이 표면석출된 탄소 전극의 전기 화학적 특성을 알아보았다. 작업전극으로 탄소전극, 상대전극으로 리튬 foil, 그리고 분리막으로 전해질이 함침된 PP(poly propylene)를 사용하였다. LiClO_4 염이 용해되어 있는 EC(ethyl carbonate): DMC(dimethyl carbonate)(1 : 1)를 전해액으로 coin cell을 제조하였으며 CC/CV mode로서 재료의 충·방전특성을 평가하였다.

2-3. 분석 및 평가

Spray dryer 장치의 반응 용기에 의해 흑연 재료 표면에 석출된 주석 및 주석 산화물의 분포, 입자 크기 및 조성 등을 알아보기 위하여 다음과 같은 분석을 하였다. 열분석(TGA/DSC)은 800 °C까지 3 °C/min의 승온 속도로 공기 분위기 하에서 실험하였으며, 이를 통하여 SnCl_2 로부터 주석 산화물로 변화 온도를 측정하였다. 제조된 음극 활물질 들은 XRD(Rigaku, RINT/DMAS-2500)분석을 통해 그 특성을 관찰하였다. 이때 회절 분석에 사용된 X-선은 Ni-filter로 단색화시킨 $\text{CuK}\alpha(1.54056 \text{ \AA})$ 선이었으며, 사용된 전압과 전류는 각각 40 KV와 35 mA였다. 또한, SEM(hitachi, S-4200)으로 모재 흑연 표면에 석출된 SnO_2 의 형상을 관찰하고 EPMA(Jeol, JXA-8600) mapping을 통해 분산 상태를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 천연 흑연 및 흑연 섬유 분말의 표면에 석출된 주석 산화물의 양에 따른 효과를 알아보기 위하여 각각의 시료에 대한 분석 및 전기 화학적 특성을 조사하였다.

3-1. 시료분석

SnCl_2 의 산화반응 온도 및 시간 등 그 조건을 결정하고자 DSC와 TGA 분석을 수행하였으며, Fig. 1에 공기 분위기 하에서의 결과를 나타냈다. Fig. 1로부터 SnCl_2 는 250 °C 부근에서 용융되기 시작한 후 470 °C 근처에서 산화 반응에 의한 산화 생성물이 만들어짐을 알 수 있었다. 따라서 spray dryer 장치에 의해 천연 흑연 및 흑연 섬유 분말에 SnCl_2 수용액을

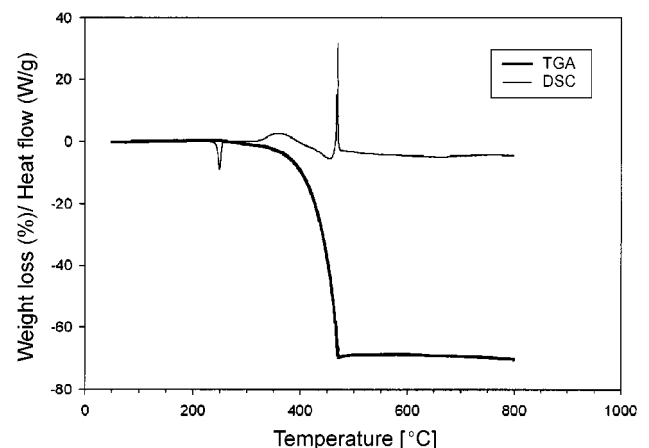


Fig. 1. DSC and TGA curves of SnCl_2 under air condition.

Table 1. Physical properties of natural graphite and graphite fiber powders used in this study

Materials	Properties	Fixed carbon[wt%]	Volatile matter[wt%]	Average size[μm]	Density[g/cm ³]
Natural graphite		>97	2.5-3	-15	2.20
Graphite fiber powders		99.5	<0.5	$\phi 15, <L 70$	2.08

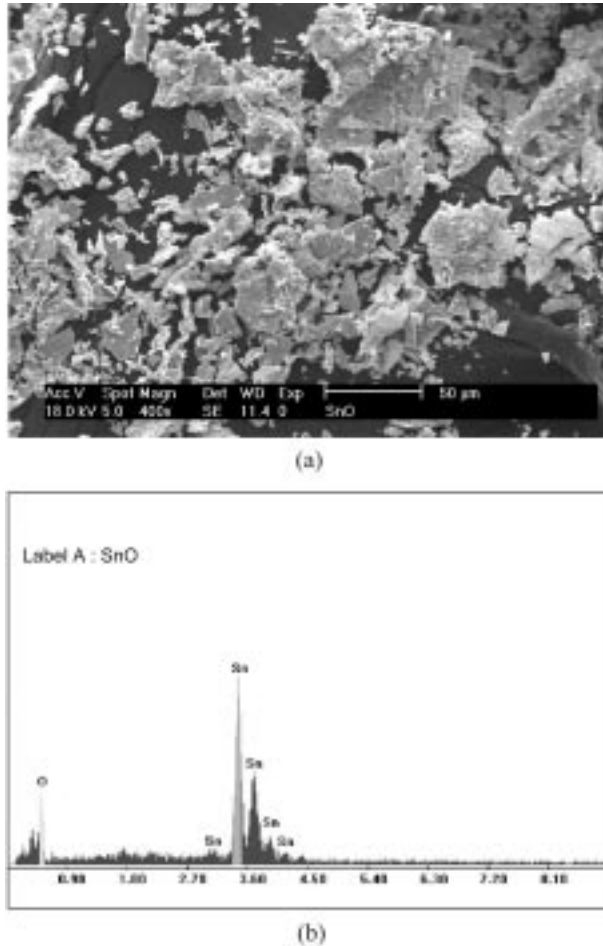


Fig. 2. SEM and EDX results of SnCl_2 after oxidation reaction.

분사한 후의 열처리하는 470°C 의 온도에서 30분 동안 공기 분위기에서 수행함으로써 충분히 진행될 수 있다는 것을 예비 실험을 통해 알 수 있었다. TGA 결과로부터 SnCl_2 에서 SnO 및 SnO_2 로의 산화 반응에 대한 중량 감소는 69% 정도임을 알 수 있었다. 또한, 다음의 XRD 결과에서도 확인할 수 있었다. 또한 SnCl_2 의 산화반응 이후의 표면 형상 및 정성 분석을 위한 SEM/EDX 결과를 Fig. 2에 나타냈었는데, 산화 반응 후 얻어진 생성물 표면의 성분 분석 결과 역시 주석 산화물임을 알 수 있었다.

주석 산화물이 표면 석출된 흑연 재료의 결정 구조 특성을 조사하기 위하여 X-선 회절 분석을 실시하여 Fig. 3에 나타냈다. Fig. 3(a)에서 보는 바와 같이 천연 흑연은 예리한 회절선을 나타내어 잘 발달된 층간 구조를 갖는 것을 확인할 수 있으며 SnO_2 의 피크도 확인할 수 있었다. 즉, 결정성이 좋은 흑연에 SnO_2 가 검출되었고 SnCl 계열은 검출되지 않음을 알 수 있다. Fig. 3(b)의 흑연 섬유 분말은 흑연 자체도 탄소섬유를 $2,300^\circ\text{C}$ 에서 흑연화 처리하여 얻기 때문에 결정성이 천연흑연에 비해 좋지 않았다. 이 경우에도 또한 SnO_2 결정상이 검출되었으며, 주석 산화물 계열이라고 추정되는 또 다른 많은 peak들이 검출됨을 알 수 있었다.

Fig. 4는 각각 흑연 무게 대비 20%의 SnCl_2 가 첨가되어 주석 산화물로 코팅된 천연 흑연과 흑연 섬유 분말의 SEM 결과 및 이에 대응하는 주석의 EPMA mapping을 나타낸 사진이다. EPMA는 각 성분의 특성 X-ray 스펙트럼을 측정하고 그것을 mapping에 의해 표준 강도(standard intensity)와 비교하는 방식으로 얻어지는 것으로서, 탄소 표면에 분포되어 있는 주석 같은 원소의 정성 및 정량분석을 하는데 주로 사용되는 방법이다. Fig. 4의 (a)를 보면 천연 흑연의 경우 flake상의 층진 밀도(tap density)가 낮아 흑연 섬유 분말에 비해 동일 무게당 소재의 표면적이

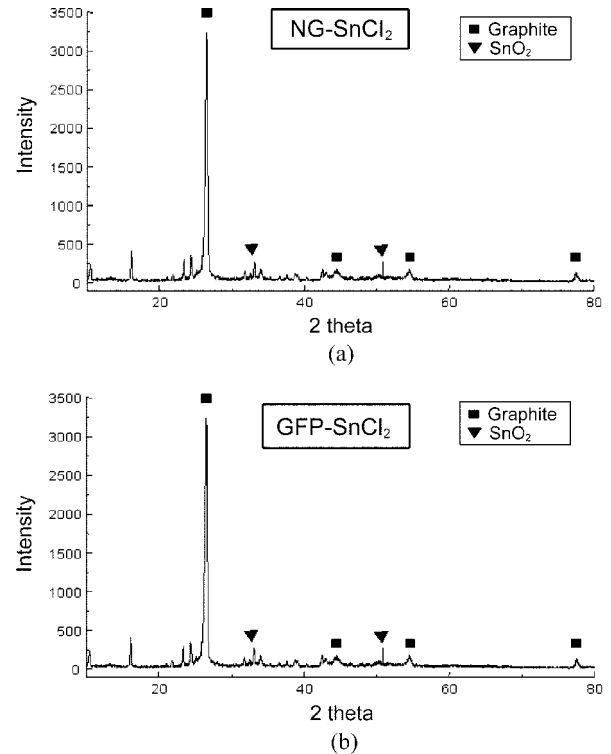


Fig. 3. XRD patterns of tin oxide coated natural graphite and graphite-fiber powder.

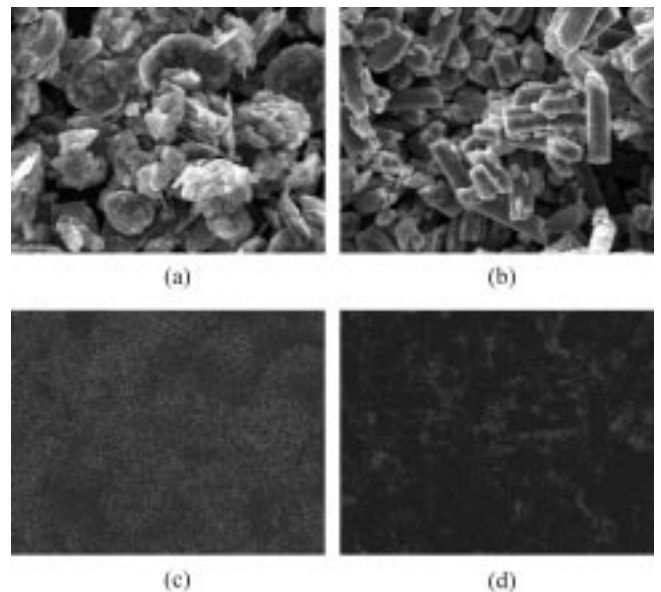


Fig. 4. SEM photographs of tin oxides coated NG(SnCl_2 20%)(a), GFP (SnCl_2 20%)(b) and corresponding EPMA mappings of Sn on NG (SnCl_2 20%)(c), GFP(SnCl_2 20%)(d).

넓으므로 SnCl_2 수용액에서 주석 산화물 석출시 매우 작은 입자로서의 구현이 가능하여 (c)와 같이 주석의 균일한 분포가 가능했던 것으로 판단된다. 반면에 흑연 섬유의 경우에는 milling을 하더라도 fiber 형태로 존재하는 것이 많아 분말상의 천연 흑연 분말에 비해 층진 밀도(tap density)가 높으며 동일 무게 당 표면적이 작은 특성이 있다. 따라서 동일 조건에서 주석 산화물이 석출될 경우 주석의 고른 분포가 불가능하여 흑연 섬유 분말과 섞여 있는 덩어리 형상을 갖게 되며, (d)와 같이 주

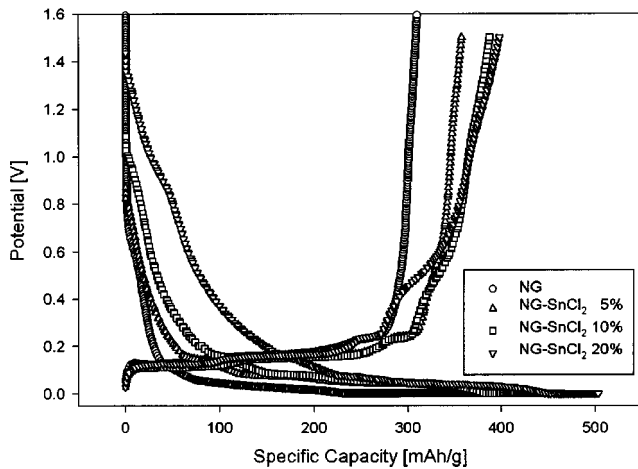


Fig. 5. Charge-discharge curves of NG with various SnCl_2 contents during the first charge and discharge cycle.

석의 분포가 편중된 형상을 갖게 될 뿐 아니라 주석 산화물로 흑연 섬유 입자를 둘러싸는 형상을 갖는 형태의 입자가 생성된 것으로 사료된다.

3-2. 전기화학적 특성 분석

천연 흑연 및 흑연 섬유 분말의 주석 산화물 양에 따른 전기화학적 특성을 알아보기 위하여 각각 흑연 대비 5%, 10%, 20%의 SnCl_2 함유율을 갖는 흑연 전극에 대해 정전류법으로 전기화학적 특성을 알아보았다.

Fig. 5는 주석 산화물이 표면 석출된 탄소 전극에 대하여 번째 사이클에서의 충·방전 곡선이다. Fig. 5에서 알 수 있듯이, 천연 흑연은 0.25 V 이하에서 주요한 Li^+ 이온의 층간삽입(intercalation)이 이루어진다. 그 이상의 potential에서의 반응은 흑연 edge면에서 발생하는 Li^+ 이온과 전해액의 분해반응에 의해 생성되는 SEI의 반응으로 사료되며[11, 12], 이 부분에서는 실제 리튬의 삽입 반응은 일어나지 않으며 에너지 소비 단계라 할 수 있다. 일반적으로 흑연계 전극에서는 0.8 V(vs. Li/Li^+) 부근에서 비가역 반응이 나타나는데, 본 실험의 결과에 따르면 주석 산화물 양이 증가할수록 비가역 부분이 확대되는 것을 알 수 있다. 즉, 주석의 첨가량이 많아질수록 방전 용량은 크게 나타나지만 효율(1st cycle, 방전/충전)이 86%, 83%, 79%로서 감소하는 것을 볼 수 있다. 비가역 반응 부분이 확대되면 충방전 효율이 감소해야 함에도 불구하고 방전 용량은 오히려 증가하는 경향을 보이고 있는데, 이는 주석의 첨가량이 많아질수록 기본 천연 흑연 충방전 거동이 오른쪽으로의 이동이 커지고 동시에 주석과 Li와의 합금 반응의 양이 커지는 것으로 생각된다. 즉, 주석의 양이 많아질수록 형성되는 LiO_2 의 양이 많아져 소모되는 Li^+ 이온이 많아진 원인으로 판단된다. Courtney와 Dahn의 경우에도 리튬-주석 합금의 경우에 있어서 첫 번째 충방전 동안 리튬은 산소와 결합하는데, 그로 인하여 산화물이 붕괴되고 주석과 비결정상의 Li_2O 를 형성하며 이 반응에 의해 환원된 주석은 이론적 조성 한계인 $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 까지 합금화 반응을 진행하는 것으로 보고하고 있다[13].

Fig. 5에서 천연 흑연에 SnCl_2 20%를 첨가한 활물질이 가장 높은 방전 용량을 보여주었으므로 동일한 방법으로 흑연 섬유 분말에 SnCl_2 20%를 첨가한 활물질을 제조하여 그 전기 특성을 관찰한 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 그 결과 천연 흑연에 주석을 첨가한 경우에는 흑연의 방전 용량을 대부분 방출한 이후 SnO_2 의 방전 현상이 이루어짐을 알 수 있었으나, 흑연 섬유 분말에 주석을 첨가한 경우에는 오히려 Li^+ 이온의 대부분이 방전되는 0.25 V 지점이 상당히 앞쪽으로 이동한 상태에서 Li-

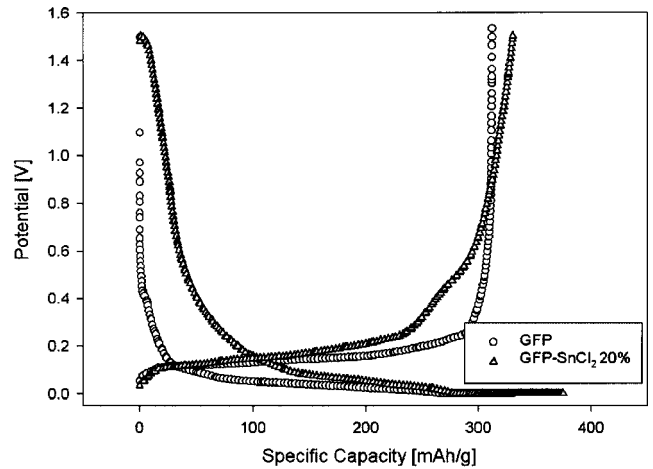


Fig. 6. Charge-discharge curves of GFP and $\text{GFP}(\text{SnCl}_2$ 20%) during the first charge and discharge cycle.

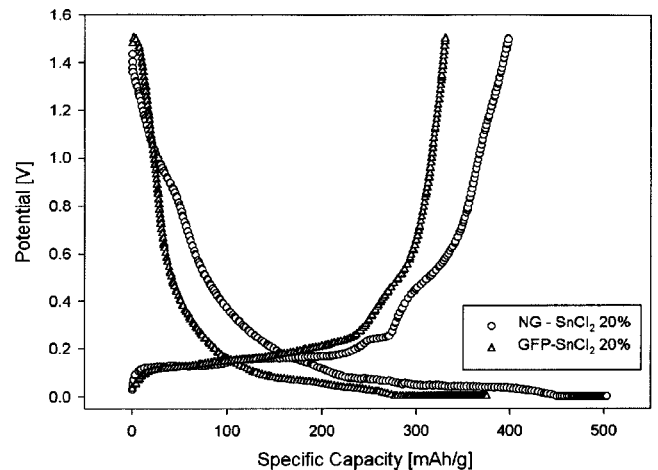


Fig. 7. Charge-discharge curves of $\text{NG}(\text{SnCl}_2$ 20%) and $\text{GFP}(\text{SnCl}_2$ 20%) during the first charge and discharge cycle.

Sn 합금에서의 Li^+ 이온 방전 현상이 나타남을 알 수 있었다. 동일한 조건으로 제조된 흑연-주석 복합 활물질의 충방전 거동의 차이를 Fig. 7에서 확실히 관찰할 수 있다. Fig. 7은 SnCl_2 20%가 첨가된 2가지 흑연-주석 복합 활물질의 충방전 거동으로서, 천연흑연을 모체로한 활물질의 경우가 상대적으로 높은 흑연 이용률을 보이고 있다. 주석의 이용률 또한 Fig. 7에서 비교해 볼 때 상대적으로 낮은 이용률을 볼 수 있다. 실험에 사용된 천연 흑연 모체나 흑연 섬유 분말 모체 모두 비슷한 방전 용량을 가진 재료임에도 불구하고 흑연 섬유의 경우, 흑연 및 주석의 이용률이 낮은 것은 앞서 설명된 Fig. 4의 각 활물질의 SEM사진의 결과 분석을 통해서도 역시 그 이유를 유추할 수 있다. 또한, Fig. 7에서 흑연-주석 복합 음극 활물질 제조 중 사용하는 모체의 선택에 따라 그 충방전 거동의 큰 차이를 보였다. 이는 앞서 설명된 것처럼 사용한 모체의 형상에 크게 영향받기 때문인 것으로 판단된다.

4. 결 론

(1) Spray dryer를 사용함으로써 흑연 모체에 균일한 분포를 가진 주석 산화물 미세입자의 석출이 가능하였으며 이어지는 건조, 산화 공정을 통해 주석 산화물의 미세결정이 복합된 흑연-주석 복합계 음극 활물질을 합성하였다.

(2) 천연 흑연을 모재로 하고 20%의 SnCl_2 를 모재 표면에 석출시킨 NG-Sn20%는 방전 용량이 400 mAh/g, 그리고 초기 방전 효율이 80%로서 주석 처리하지 않은 천연 흑연 모재(309 mAh/g, 79%)에 비해 8% 정도의 방전 용량의 향상을 보였다.

(3) 동일한 실험 조건으로 흑연 섬유 분말 표면에 20%의 SnCl_2 를 석출시킨 GFP-Sn20%는 방전 용량이 330 mAh/g, 그리고 초기 방전효율이 88%의 결과를 볼 수 있었다. 이 경우 주석을 처리하지 않은 흑연 섬유 분말(312 mAh/g, 94%)과 비교하여 약 20 mAh/g의 방전 용량 향상과 6%의 효율 저하가 발생하였다.

감 사

이 논문은 2001년도 순천대학교 공과대학 학술재단 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

- Dominey, L. A.: "Lithium Batteries," ed. Elsevier Science B. V., Netherlands (1994).
- Rao, B. M. L.: *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1490(1977).
- Beck, J. R. and Rommers, P. J.: in *Proc. 11th Intern. Power Sources Symp.*, **37**, Brighton(1978).
- Kim, H. J. and Lee, C. T.: *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **9**(7), 1059(1998).
- Kim, H. J. and Lee, C. T.: *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **9**(7), 1065(1998).
- Nagaura, T. and Tazawa, K.: *Prog. Batteries Sol. Cells*, **9**, 20(1990).
- Idota, Y., Kubota, T., Matsufuji, A., Maekawa, Y. and Miyasaka, T.: *Science*, **276**, 1395(1997).
- Lin, W. F., Huang, X. J., Xiang, Z. X., Li, H. and Chen, L. Q.: *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 59(1998).
- Li, H., Huang, X. and Chen, L.: *J of Power Sources*, **81**, 335(1999).
- Besenhard, J. O., Yang, J. and Winter, M.: *J of Power Sources*, **68**, 87(1997).
- Aurbach, D., Ein-Eli, Y., Chusid, O., Carmeli, Y., Babai, M. and Yamin, H.: *J. of Electrochem. soc.*, **141**, 603(1994).
- Winter, M., Novak, P. and Monnier, A.: *J. of Electrochem. soc.*, **142**, 603(1995).
- Courtney, I. A. and Dahn, J. R.: *J. of Electrochem. soc.*, **144**, 2045(1997).