

아연복합산화물 음극활물질과 리튬이차전지 특성

황민지^{1,2} · 이원재¹ · 도철훈^{1,*} · 손영국²

¹한국전기연구원 전지연구센터

²부산대학교 재료공학부

(2013년 5월 14일 접수 : 2013년 5월 20일 채택)

Zinc Based Anode Materials and Its Application to Lithium Ion Rechargeable Batteries

Min Ji Hwang^{1,2}, Won Jae Lee¹, Chil Hoon Doh^{1,*}, and Yeong Guk Son²

¹Battery Research Center, Korea Electrotechnology Research Institute, Bulmosanro 10-12, Seongsangu, Changwon, Gyeongnam 642-120, Korea

²Department of Materials Science and Engineering, Busandaehakro 63-2, Geumjeonggu, Busan 609-735, Korea

(Received May 14, 2013 : Accepted May 20, 2013)

초 록

현재 리튬이온전지의 음극활물질로 사용하는 흑연은 이론 비용량이 372 mAh/g이고 진밀도는 2.2 g/ml이다. 현재의 상용 리튬이차전지보다 더 높은 에너지밀도를 갖는 전지의 개발을 위해 기존의 흑연을 대체하기 위한 신소재로서 실리콘과 주석 등에 대한 많은 연구가 진행되고 있으며, 아연도 가능성 있는 후보 재료의 하나이다. 아연재료의 이론 비용량과 진밀도는 412 mAh/g과 7.14 g/ml이다. 본 연구에서는 인듐과 니켈을 포함하는 아연계 재료를 합성하고자 하였으며, 균질한 혼합 조성을 얻고자 금속 이온의 sol을 제조하고 gel화하여 소결제조 함으로써 화학적 분산으로 균질한 혼합조성을 가지는 아연계 재료를 제조하고 아연계 음극활물질의 리튬이차전지의 1차 방전 비용량은 910 mAh/g이고 31회, 62회에서는 365 mAh/g, 78 mAh/g의 높은 비용량을 나타내었다. 이와 함께 1차 Ah 효율은 45%였으며, 2회 부터는 정량적인 효율을 나타내었다. 낮은 초기 Ah 효율을 높이고자 리튬 금속을 전극에 부착함으로써 비가역 비용량을 해소 할 수 있었다.

Abstract : Graphite is a commercial anode material to have the specific capacity of 372 mAh/g and the true density of 2.2 g/ml. Many effort had been pouring to find out the better material than graphite. Good candidates are silicon, tin, etc. Zinc is also a plausible candidate to have the specific capacity of 412 mAh/g and the true density of 7.14 g/ml. In this study, the Zn based anode material including indium and nickel as minor additives was synthesised. In order to get the homogeneously mixed Zn-In-Ni composite material, the sol-gel method was used. The anode prepared by Zn-In-Ni composite material has the 1st specific capacity of 910 mAh/g. Through prolonged charge-discharge cycling, the specific capacities were reduced to 365 (at 31st cycle) and 378 mAh/g (at 62th cycle). The 1st Ah efficiency was 45% and Ah efficiencies were exhibited at the prolonged cycle.

Keywords : Zn-In-Ni alloy, Lithium secondary battery, Sol-Gel method

*E-mail: chdoh@keri.re.kr

1. 서 론

휴대폰, 노트북 PC와 같은 mobile IT의 전원으로써 사용되고 있는 리튬이차전지의 용도가 최근에는 전력 저장장치까지 그 적용을 넓혀가고 있다. 그 중 지구온난화를 막기 위한 수단으로서 전기자동차(EV) 등 무공해 수송수단의 개발이 활발히 진행되고 있다. 기존 전기자동차의 성능을 보다 향상시키기 위해서는 고에너지 밀도를 가지는 전극물질 및 전지의 개발이 필요하다.^{1,2)} 현재 상용 리튬이차전지 음극은 탄소 재료를 기본으로 하고 있다. 흑연의 이론 용량은 372 mAh/g으로 리튬금속의 3860 mAh/g에 견주어 용량이 작고, 또 고율충전 시 입자의 미분화가 발생하여 안전에 다소 문제가 있으므로³⁾ 흑연 음극을 대체할 재료로 실리콘(Si),⁴⁾ 주석(Sn),⁵⁾ 아연(Zn)⁶⁾ 등을 이용한 음극재료가 개발되고 있다.

그 중 아연은 7.14 g/ml의 진밀도로 2.2 g/ml의 흑연보다 높아 고에너지 밀도의 리튬이차전지를 제조할 수 있으며, 낮은 전위의 구간에서 LiZn(0.18 V), Li₂Zn₃(0.24 V), LiZn₂(0.5 V), Li₂Zn₅(0.64 V)의 조성으로 가역적 합금을 형성하여 음극 소재로 적용하기에 적합하다.⁷⁾ 하지만 아연은 알려진 대로 충방전 시 덴드라이트를 형성하고 리튬과 합금화를 이루는 과정에서 높은 부피 팽창률로 인해 기계적 응력이 가해져 전극내부와 표면에 균열이 발생하여 전극으로부터 활물질이 탈락되어 전기적 접촉성 저하되어 사이클 용량이 급격하게 퇴화하는 단점이 있다.⁸⁾ 때문에 이를 해결하기 위하여 리튬과 반응하지 않고 매트릭스로 작용하는 비활성 재료와의 합금화를 통하여 아연의 용해를 최소화하여 아연 음극을 좀 더 가역적으로 만들고자 한다.⁹⁾

본 연구에서는 인듐과 니켈을 포함하는 아연계 재료를 합성하고자 하였으며, 균질한 혼합 조성을 얻고자 금속 이온의 sol을 제조하고 gel화하여 소결제조함으로써 화학적 분산으로 균질한 혼합조성을 가지는 아연계 재료를 제조하고자 하였다. 합성한 재료를 결정구조분석(XRD), 표면형상분석(FE-SEM)과 입도분석(PSA)을 통하여 물리적 성질을 분석하였다. 합성한 아연계 음극 복합체를 이용하여 도전재 및 결합제와 함께 복합 전극을 제조하고, 리튬금속상대전극 및 유기 전해액과 함께 아연계 음극 활물질의 리튬이차전지를 제조하여 고율방전 특성과 수명특성을 관찰함으로써 전기화학적 특성을 확인하였다.

2. 실험

아세트산 아연(Zn(CH₃COO)₂, Aldrich) 3.958 g, 아세트산 인듐(In(CH₃COO)₃, Aldrich) 0.437 g, 아세트산

니켈(Ni(CH₃COO)₂, Aldrich) 0.124 g을 90:7.5:2.5의 원자조성비에 따라 증류수 50 ml에 용해하고 환원제인 구연산(1몰 비율, 3.842 g)로 첨가하여 80°C에서 교반하여 용해하였다. 제조한 금속 이온 복합 용액에 N,N'-methylene-bis-acrylamide(Aldrich) 0.0616 g과 acrylamide(Aldrich) 1.421 g을 첨가하여 금속이온 복합 졸을 제조하였다. 졸을 100°C 오븐에 12 시간 동안 건조하여 겔 상태로 만든 후 300°C에서 5시간 동안 아르곤 분위기에서 열처리를 하였다. 제조한 금속이온 복합체를 분쇄하고 550°C 온도로 3시간 동안 아르곤 분위기에서 2차 열처리하여 Zn-In-Ni 복합체 음극활물질을 제조하였다. Fig. 1은 Zn-In-Ni 복합체 음극활물질을 제조하는 공정을 개략적으로 나타내었다. 합성한 Zn-In-Ni 활물질의 표면형상을 관찰하고 입자 크기를 관찰하기 위하여 주사현미경 분석 SEM(Scanning Electron Microscopy, S-4800 Hitachi)을 수행하였다. Zn-In-Ni의 분말 및 분말의 결정 구조를 확인하고자 Philips X-pert PRO MPD 모델을 이용하여 XRD 회절 시험을 실시하였다. X-ray 선원은 Cu-K선($\lambda=1.5406\text{\AA}$)을 사용하였으며, 10~80°의 범위에서 0.02°/sec 주사속도로 측정하였다. 원재료의 입자크기를 분석하기 위해 PSA를 수행하였다. Malvern Hydro 2000MU 모델을 사용하고, 증류수의 용매로 측정하였다.

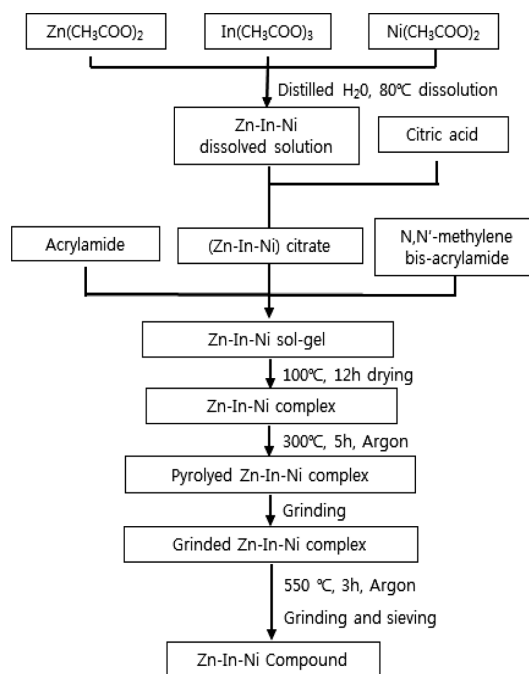


Fig. 1. Synthetic scheme of Zn-In-Ni composite compounds by citric acid modified Sol-Gel method.

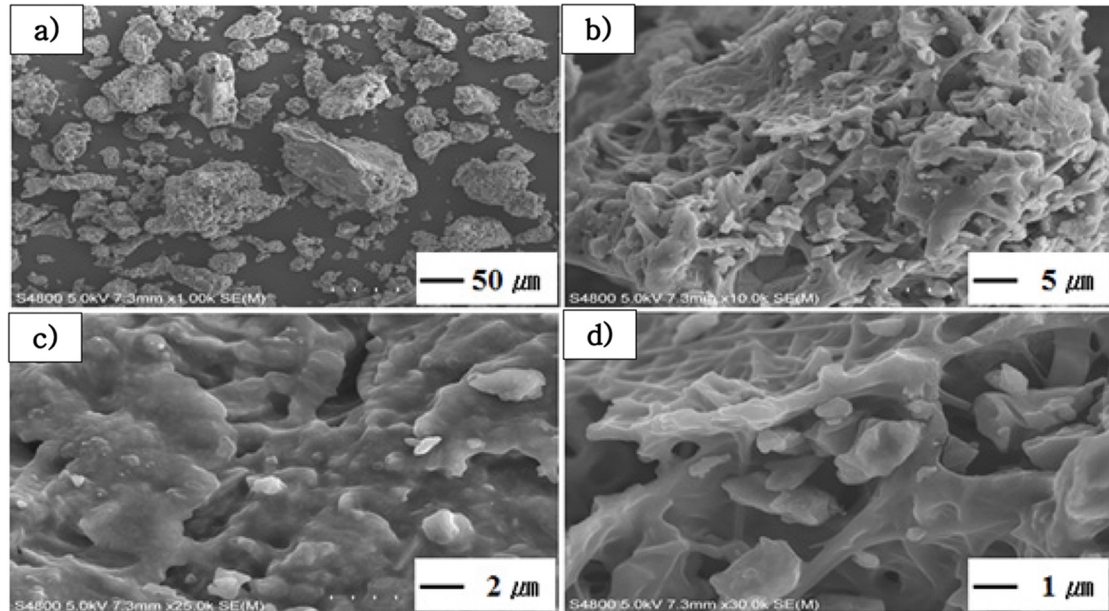


Fig. 2. SEM image of Zn-In-Ni composite material at 550°C.

제조한 음극활물질의 전기화학적 특성을 분석하기 위하여 음극활물인 아연 복합체를 도전재(super p. black) 및 유기계 결합제 PVDF(polyvinylidene fluoride)를 70:15:15의 중량비로 극판을 제조하였다. 충방전 시험의 비용량은 70%의 음극활물질을 기준하여 구한 값이다. 먼저 PVDF를 NMP(N-methylpyrrolidone, 99%, Aldrich Co.)용매에 혼합기(Thinky Mixer-AR-250)를 사용하여 10분간 용해시킨 후 활물질을 넣고 20분 동안 교반시켜 균질한 슬러리를 제조하였다. 제조한 슬러리를 doctor blade로 구리 집전체(10 μm)에 도포한 후, NMP 용매를 100°C 건조기에서 20분 동안 증발 건조한 다음 고온 압착기로 전극을 압착하여 고밀도화 하였다.

2032 코인형 리튬이차전지의 조립은 14 mm 크기의 음극, Li metal 상대전극과 1.2 M의 LiPF₆염이 용해된 EC/EMC(1/1 vol %)+2% VC 전해액(PANAX E-Tech Co., Ltd.)과 glass micro-fiber filter (Whatman International Ltd., 두께 300 μm) 분리막을 사용하였다. 전지 제작의 모든 공정은 금속 리튬의 산화 등 수분의 영향을 피하기 위해 내부 수분 함량 10 ppm 이하의 드라이룸 내에서 실시하였다. 셀 조립 후 전극과 분리막에 전해액이 충분히 스며들도록 하기 위해서 24시간 동안 숙성하였다. 이 후 표기에 있어서 작업 전극(working electrode)에 리튬이 들어가는 반응을 충전(charge), 빠져나오는 반응을 방전(discharge)이라고 하였다.

충방전 실험은 TOYO사 TOSCAT-3100U 모델의

충방전 기기를 사용하였다. 충방전은 0.005~1.5 V의 전압구간에서 0.2C 율로 충방전을 실시하였고, 율 특성을 조사하기 위해 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C, 2C, 3C, 5C, 10C, 0.2C 순으로 각 5회 혹은 2회씩 충방전 시험을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 Zn-In-Ni 복합체의 SEM 사진을 나타내었다. Fig. 2a에서 1차 입자는 10~50 μm 로 2차 입자와 함께 뭉쳐있고, 입자의 크기와 형상이 다양하였다. Zn-In-Ni 복합체 재료의 입도 분포는 3~42 μm로 광범위하게 나타남을 입도분석(PSA)으로 확인하였다. d(10), d(50), d(90)은 각각 2.9, 16.2, 42.1 μm였으며, Fig. 3에 나타난 바와 같다. Fig. 4는 합성한 Zn-In-Ni의 X선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. ZnO의 결정구조는 JCPDS 번호 01-079-0208에 나타나 있으며, hexagonal 결정구조를 가지고 space group은 P6₃mc(186)이며, a,b와 c는 2.8274 Å, 5.2194 Å이다. 이에 따라서 ZnO의 (100), (002), (101) 면의 2θ 값은 31.619, 34.335, 36.1으로 주어진다. 합성한 Zn-In-Ni 복합체 2θ 값 31.79, 34.23, 36.08에서 피크를 나타내었다. 이에 따라서 Zn-In-Ni 복합체 재료의 (100)과 (002)면의 2θ 값으로부터 a, b와 c는 각각 2.8126 Å 및 5.2350 Å으로 확인할 수 있으며, ZnO의 결정구조 상수에 비교하여 a 및 b 축은 0.5% 짧아진 격자상수를 나타내고 c 축

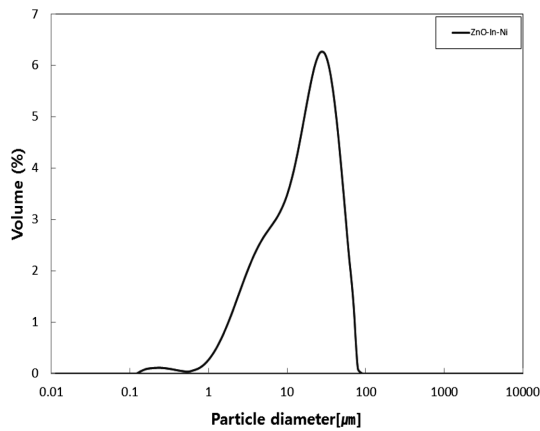


Fig. 3. PSA result of Zn-In-Ni composite material.

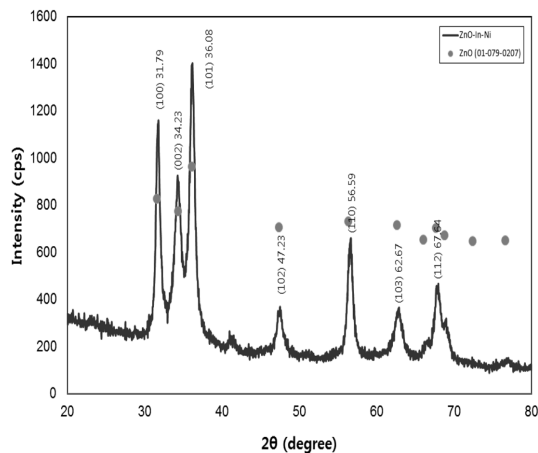


Fig. 4. XRD pattern of Zn-In-Ni composite material.

은 0.3% 길어진 격자상수를 나타내었다. JCPDS data base로부터 구한 NiO, Ni, In_2O_3 , In의 XRD 패턴을 Zn-In-Ni 복합체의 XRD 패턴과 비교한 바 존재를 확인하기 어려웠다. 이러한 결과로 미루어 Ni와 In이 ZnO의 결정구조에 포함된 결과로 사료된다. 전반적으로 ZnO와 유사한 경향을 나타내어서 ZnO의 유사 결정구조를 가지는 것으로 확인 할 수 있다. Fig. 5는 Zn-In-Ni 복합체를 음극활물질로 리튬 금속을 상대전극으로 한 리튬이차전지의 충방전 시간에 따른 전압과 전류를 나타낸 것이다. 0.2C 율의 전류로 충방전 전압은 0.005~1.5 V로 하여 전기화학 시험을 행하였다. 1차 충방전의 평탄 전위가 0.4 V 영역에서 나타났으며, 이후의 충방전에서는 나타나지 않는 비가역의 특성을 나타내었다. 전극 재료 표면에서 전해액과의 비가역적 분해 반응에 기인하는 것으로 사료된다. 이후의 충방전은 반응 전위 구간이 전기량에 따라 전위

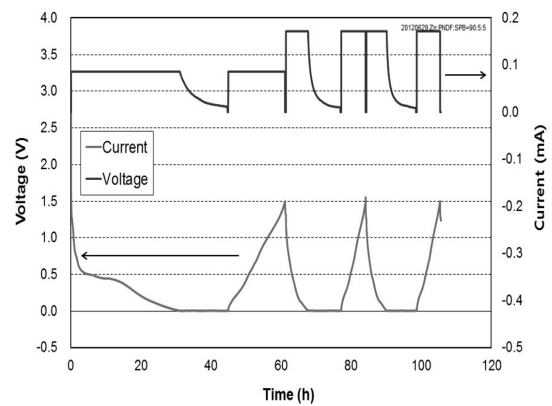


Fig. 5. Current and voltage plot of Zn-In-Ni composite/Li cell by the galvanostatic charge and discharge.

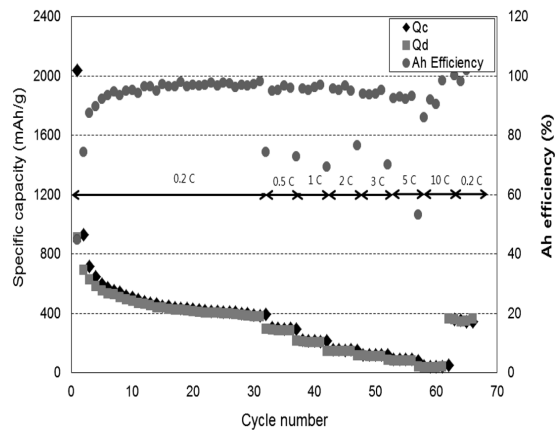


Fig. 6. Cycle performance and rate capability of Zn-In-Ni composite/Li cell.

가 비례하여 증가 혹은 감소하는 capacitive property를 나타내었다. Fig. 6은 Zn-In-Ni 복합체 음극활물질에 전지의 충방전 특성으로서 충전 및 방전 비용량과 Ah 효율을 싸이클 수에 대하여 나타낸 것이다. 1차 충전 및 방전 비용량은 2036 및 916 mAh/g으로서 1차 비가역 비용량은 1120 mAh/g이었고, 1차 효율은 45%였다. 31회의 방전 비용량은 379 mAh/g이고 62회의 방전 비용량은 365 mAh/g을 나타내어 이후 안정한 충방전 특성을 나타내었으며, 금속계 음극활물질의 문제점인 높은 초기 비가역 비용량이 아연계 음극활물질에서도 나타났다. Fig. 7은 평균 입도가 56 μm 인 순수 아연을 음극활물질로 리튬 금속을 상대전극으로 한 리튬이차전지의 충방전 시간에 따른 전압과 전류를 나타낸 것이다. 초기 충전과정의 0.5 V에서 전해액 분해 반응에 기인하는 것으로 사료되는 전위 평탄 영역과 함께 0.2 V 영역에서 넓은 전위 평탄 영역을 나

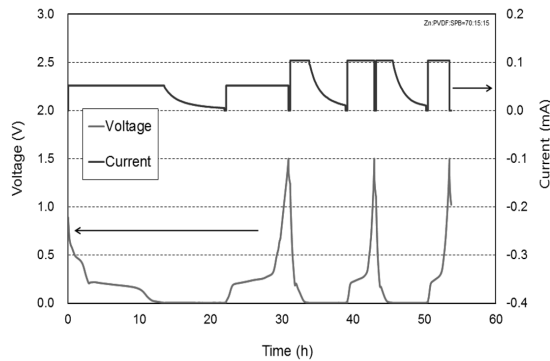


Fig. 7. Current and voltage of Zn/Li cell by the galvanostatic charge and discharge.

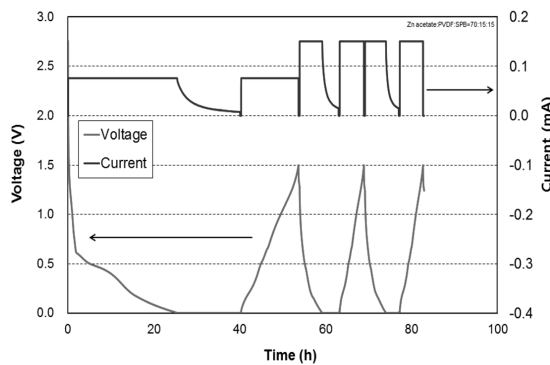


Fig. 8. Current and voltage of Zn acetate/Li cell by the galvanostatic charge and discharge.

타내었다. 0.2 V영역의 전위 평탄 영역은 2회 이후의 충방전에서도 지속적으로 나타나서 Zn-In-Ni 복합체의 특성을 나타낸 Fig. 5의 전위 평탄 영역의 특성과는 차이를 나타내었다. Zn-In-Ni 복합체 음극활물질을 사용한 전지의 결과와 비교 했을 때 초기 방전 시간이 1/2배 수준이고 초기 방전 비용량이 324 mAh/g으로서 Zn-In-Ni 복합체의 65% 수준이었다. 순수 아연의 초기 비가역 비용량은 272 mAh/g으로 나타났다. Fig. 8은 평균 입도가 0.2 μm 인 아세트산 아연을 음극활물질로 사용하고 리튬 금속을 상대전극으로 한 리튬이차전지의 시간에 따른 전압과 전류를 나타낸 것이다. 초기 충전과정의 반응전위 0.6 V와 0.4 V 영역에 전위 평탄 영역이 나타났다. Zn-In-Ni 복합체를 음극활물질로 적용한 전지의 시간에 따른 전압과 전류 패턴을 비교 했을 때 초기 방전 시간은 40 시간으로 유사하였지만, 아세트산 아연을 음극활물질로 한 리튬이차전지의 1차 과정의 충전과 방전의 비용량은 각각 1100 mAh/g과 500 mAh/g으로서 비가역 비용량은 600 mAh/g였고 Ah 효율은 45%였다. 10회의 방전 비

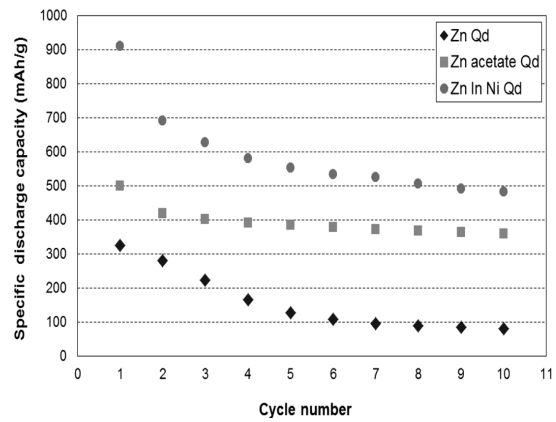


Fig. 9. Cycle performances of (a) Zn-In-Ni composite/Li cell, (b) Zn/Li cell, (c) Zn(OAc)₂/Li cell.

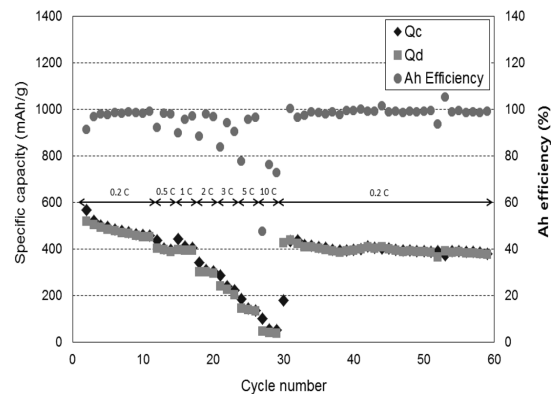


Fig. 10. Cycle performance and rate capability of Li doped Zn-In-Ni composite/Li cell.

용량이 359 mAh/g으로서 싸이클의 진행에 따라 비용량이 급격히 퇴화하는 것을 확인하였다. Fig. 9는 순수 아연, 아세트산 아연, Zn-In-Ni 복합체를 음극활물질로 하여 제조한 리튬이차전지를 0.2C 율의 전류로 충방전 시험한 결과로부터 방전비용량을 싸이클 수에 대하여 함께 나타낸 것이다. Zn-In-Ni 음극활물질의 초기 방전 비용량은 910 mAh/g, 아세트산 아연의 초기 방전 비용량은 500 mAh/g, 순수 아연의 초기 방전 비용량은 320 mAh/g으로 수명에 따른 방전 비용량이 Zn-In-Ni 복합체가 가장 높고 싸이클 특성 또한 가장 좋은 결과를 나타낸다. 아세트산 아연의 경우도 410 mAh/g 수준에서 좋은 충방전 수명 특성을 나타내었다. Fig. 10은 Zn-In-Ni 복합체 음극활물질을 사용한 전지의 충방전 특성으로서 방전 비용량과 Ah 효율을 싸이클 수에 대하여 나타낸 것이다. Zn-In-Ni 복합체 음극활물질 전극의 초기 비가역 비용량을 해소하고자 복합체

전극에 리튬 금속을 부착하여 cell 구성시 전해액의 도입에 따라 리튬 금속이 복합체 전극과 전기화학적으로 반응하도록하여 Ah 효율을 정량적으로 향상하고자 하였다. 리튬 금속의 적용을 통하여 비가역 비용을 해소한 전극의 초기 충전 비용량은 590 mAh/g이고 초기 방전 비용량이 536 mAh/g을 나타내어 초기 효율은 91% 수준으로 향상할 수 있었다. 율별 시험 후 회복을 또한 리튬 금속을 도핑하지 않았을 때 보다 높은 용량을 나타내었다.

4. 결 론

리튬이차전지용 음극 활물질인 Zn-In-Ni 복합체를 졸겔법으로 합성하고 재료의 물리적 분석과 전기화학적 특성을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

졸겔법으로 300°C에서 5시간, 550°C에서 3시간 동안 열처리하여 합성한 Zn-In-Ni 음극활물질은 XRD 분석 결과 ZnO의 산화물 형태로 확인하였다. SEM 분석 결과 입자의 크기와 형태가 다양하였으며, 2차 입자들이 서로 응집되어 복합체의 1차 입자를 형성하였음을 확인하였다. 재료의 평균 입도는 약 16 μm 였다. 순수 아연 활물질의 경우 초기 충전 비용량 597 mAh/g과 방전 비용량 325 mAh/g을 나타내었고, 아세트산 아연 활물질의 초기 충전 비용량은 1100 mAh/g과 방전 비용량 500 mAh/g이었다. 아세트산 아연에 전이금속 첨가제로 아세트산 인듐과 아세트산 니켈을 넣어 졸겔법으로 합성한 Zn-In-Ni 복합체를 음극활물질로 적용하였을 때는 초기 충전 비용량 2036 mAh/g과 방전 비용량 910 mAh/g을 나타내서 순수 아연과 아세트산 아연을 음극활물질로 적용하였을 때 보다 초기 충전과 방전 비용량이 높았다. Zn-In-Ni 복합체가 상대적으로 높은 용량을 나타내는 것은 인듐과 니켈이 아연의 구조를 안정화하여 아연과 리튬의 전기화학 반응을 원활히하고 부피 팽창에 따른 응력을 완화하여

사이클 수명도 향상한 것으로 생각 할 수 있었다. Zn-In-Ni 복합체 음극활물질 전극의 초기 효율은 45%의 수준으로 높은 Ah 효율의 양극과 함께 리튬이차전지로 제조할 때 용량 부조화 발생의 원인이 된다.

이를 보완하기 위하여 리튬을 전기화학적으로 미리 충전 시키는 개념을 도입하여 리튬이 도핑 된 Zn-In-Ni 복합체 음극활물질을 제조하고 전지로 제조하여 전기화학특성을 평가하였다. 그 결과 초기 효율이 91% 수준으로 향상된 결과를 얻을 수 있었고, 율 특성 시험 후 회복 용량도 우수한 결과를 얻을 수 있었다. 이를 통하여 Zn-In-Ni 복합체 재료는 기존의 상용화된 흑연계 보다 높은 용량을 나타내는 리튬이차전지용 음극활물질로 확인하였다.

References

1. Jung-Ki Park: Principles and applications of lithium secondary batteries, Hongrunc science Publication Co., Seoul, (2012); 박정기, 리튬이차전지의 원리와 응용, 홍릉과학출판사, 서울 (2010).
2. Yosio Masaki: Li ion secondary batteries (2002); 요시오 마사키: 리튬이온 2차전지, 제 2판 (2002).
3. T. Ohzuku, Y. Iwakashi, and K. Sawai, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2490 (1993).
4. C. J. Wen and R. A. Huggins, *J. Solid State Chem.*, **37**, 271 (1981).
5. C. J. Wen and R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1181 (1981).
6. T. Fujieda, S. Takahashi and Shunichi Higuchi, *J. Power Sources*, **40**, 283 (1992).
7. F. Belliard, J. T. S. Irvine, *J. Power Sources*, **97**, 219 (2001).
8. N. Jayaprakash, K. Sathiyarayanan, N. Kalaiselvi, *Electrochimica Acta*, **52**, 2453 (2007).
9. C. W. Lee, K. Sathiyarayanan, S. W. Eom, M. S. Yun, *J. Power Sources*, **160**, 1436 (2006).