

전해도금법을 이용한 SnO₂ 제조 및 후 열처리가 전지 특성에 미치는 영향

김령희[†] · 권혁상[†]
한국과학기술원 신소재공학과

Preparation of SnO₂ Film via Electrodeposition and Influence of Post Heat Treatment on the Battery Performances

Ryong-Hee Kim[†], Hyuk-Sang Kwon[†]

Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology,
291 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34141, Republic of Korea

Abstract SnO₂ was electrodeposited on nodule-type Cu foil at varying current density and electrodeposition time. Unlike the previous research results, when the anodic current is applied, the SnO₂ layer was not electrodeposited and the substrate is corroded. When the cathodic current was applied, the SnO₂ layer could be successfully deposited. At this time, the surface microstructure of the powdery type was observed, which showed similar crystallinity to amorphous and had a very large surface area. Crystallinity increased after low-temperature heat treatment at 250°C or lower. As a result of evaluating the charge/discharge performances as an anode material for lithium ion battery, it was confirmed that the capacity of the heat treated SnO₂ was increased more than 2 times, but it still showed a limit point showing initial low coulombic efficiency and low cyclability. However, it was confirmed that the battery performances may be enhanced through optimizing the electrodeposition process and introducing post heat treatment.

(Received March 3, 2017; Revised March 17, 2017; Accepted March 27, 2017)

Key words : Electrodeposition, Tin dioxide, Heat treatment, Li-ion battery

1. 서 론

세계적으로 대기 오염에 대한 심각성이 부각됨에 따라 자동차 업계에서도 전기자동차 개발에 경쟁적으로 참여하고, 여기에 모바일 시장의 급성장과 맞물려 리튬 이온 이차전지는 고용량의 클린 에너지원으로서 주목 받고 있다.

현재 상용화된 리튬 이온 이차전지의 음극으로 사용되는 그래파이트는 실제 전지에서 구현되는 용량이 이론용량(372 mAh · g⁻¹)에 거의 근접하여 한계에 도달하였기 때문에 리튬 이온 이차전지의 고용량화를 위해서는 더 높은 용량을 갖는 대체 음극 재료의 개발이 필수적으로 요구된다.

SnO₂는 활발히 연구되고 있는 차세대 음극소재 중 하나로 그 이론용량(781 mAh · g⁻¹)이 그래파이트의

2배 이상으로 높고[1], 충전 전압도 0.5 V_{Li/Li+} 수준으로 Li₄Ti₅O₁₂나 TiO₂ 등 여타 산화물 소재에 비하여 낮은 편이기 때문에 에너지 밀도 관점에서 강점이 있는 소재라고 할 수 있다. 또한, Li ion과 반응하여 Li₂O와 순수 Sn을 형성시킨 이후에 순수 Sn과 같은 충전 거동을 보인다. 따라서, 초기 충전 전 반응에서 형성된 Li₂O는 Sn의 부피팽창을 완충시켜주는 작용을 하여 순수 Sn 보다는 전극의 부피 팽창이 심각하지 않다. 그러나, Li 이온이 충전되고 방전되는 과정에서 부피변화가 100% 이상으로 여전히 상용화에는 큰 어려움이 있다[2].

SnO₂는 주로 evaporation[3], chemical vapor deposition[4], sputtering[5] 등의 기상법으로 제조된다. 그러나, 기상 제조법의 경우는 액상 제조법에 비하여 공정 단가가 높다. 또한, 고온에서 산화시켜

[†]Corresponding author. E-mails : rh611@hanmail.net, hskwon@kaist.ac.kr

제조한 SnO_2 [6]의 경우에는 제조된 SnO_2 의 정확한 양을 측정하기 어렵기 때문에 리튬이온이차전지용 활물질로 적용하기에는 어려움이 있다. 리튬이온이차전지용 활물질을 전해도금법으로 제조할 경우, 기존의 파우더 공정과는 달리, 혼합공정 및 tape-casting 공정을 생략할 수 있기 때문에 제조 공정을 단순화할 수 있다. 뿐만 아니라 도전제나 바인더가 차지하는 부피를 활물질로 채울 수 있기 때문에 에너지밀도 관점에서도 이점이 있다. 특히, Sn계 소재는 전해도금 시 전착 특성이 매우 우수하기 때문에 전해도금법으로 음극 활물질을 제조하여 특성을 평가하기에 알맞은 소재라 할 수 있다. 2004년에 Chang 등이 Cu foil에 SnO_2 층을 전해도금하여 그 특성을 평가하였고[7], 2009년에 Chou 등은 전해도금법으로 SnO_2 전극을 제조할 때에 O_2 gas를 발생시켜 meso-scale의 tube를 제조하여 전지 특성을 평가하기도 하였다[8]. 그러나, 전해도금법에 의한 SnO_2 전극 제조 및 전지 특성 평가에 관한 연구 결과는 아직 많이 부족하다.

이에, 본 연구에서는 전해도금법으로 SnO_2 박막을 제조하고, 전해도금 조건에 따라 제조된 박막의 미세구조를 변화시켰다. 또한, 후 열처리를 실시함에 따라 전지 성능이 어떻게 변화하는 지 관찰하였다.

2. 연구방법

2.1 전해도금

전해도금은 일반적인 2전극 시스템으로 수행되었다. 집전체 역할을 하는 작동전극으로는 $20\ \mu\text{m}$ 두께의 nodule-type Cu foil을 사용하였다. Nodule-type Cu foil은 표면 nodule에 의한 mechanical interlocking effect로 인하여 일반 smooth-type Cu foil에 비하여 활물질과 집전체 간의 접착력이 좋은 것으로 알려져 있다[9, 10]. 도금 되는 면적이 $1\ \text{cm}^2$ 되도록 punching 하였고, 도금액이 스며들지 않도록 고안된 홀더에 장착하여 사용하였다. 도금 전에 Cu foil 표면 산화막을 제거하기 위하여 10 wt% 황산 용액에 30초간 침지하였다.

대전극으로는 순수 Sn 메탈 표면을 Si-C 연마지로 연마한 후에 산세처리(30초간 10 wt% 황산에 침지) 후에 사용하였다.



Fig. 1. Accessories of electrode holder for electrodeposition [11].

전해도금 용액은 $25\ \text{mM}\ \text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $50\ \text{mM}$ nitric acid, $100\ \text{mM}$ sodium nitrate를 증류수에 혼합하여 제조하였다. Sn^{1+} 이온을 Sn^{2+} 로 쉽게 산화시키기 위하여 용액 온도를 85°C 로 고정하고, air를 $50\ \text{sccm}$ 의 속도로 지속적으로 공급하며 도금 실험을 진행하였다. 또한, 실험의 신뢰도를 향상시키기 위하여 1회 사용한 도금 용액은 폐기하였다. 전해도금 시 전류밀도는 $+10\ \text{mA} \cdot \text{cm}^{-1} \sim -20\ \text{mA} \cdot \text{cm}^{-1}$ 로 변화시켰으며 인가 시간은 $200 \sim 3600\ \text{s}$ 로 다양하게 변화시켰다. 전류는 EG&G사의 potentiostat (model 273A)를 사용하여 인가하였다.

2.2 열처리

열처리 전 후의 결정구조 및 전지 성능 변화를 관찰하기 위하여 후 열처리를 실시하였으며 그 때의 온도는 $100, 250^\circ\text{C}$ 로 변화시켰다. 열처리 시간은 3시간으로 고정하였고, 승온 속도는 $3^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 로 하였다. 250°C 이상의 고온에서 열처리한 경우, Cu 집전체의 산화 문제가 발생할 수 있기 때문에 열처리 온도는 저온으로 제한하였다. 모든 열처리 실험은 산소 분위기의 box furnace에서 실시하였다.

열처리 전후 결정성 변화를 확인하기 위하여 X-ray diffraction(XRD, Bruker AXS D8 Advance X-ray diffractometer) 분석을 하였고 $1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 의 속도로 스캔하였다($\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ radiation, $\lambda = 1.54\ \text{\AA}$). 또한, scanning electron microscopy(SEM, Hitachi, S-5500)로 미세구조를 관찰하였다. 또한, SEM에 연결된 energy-dispersive spectroscopy(EDS)로 도금층의 조성을 확인하였다.

2.3 전기화학 특성평가

전지 성능 평가를 위해서 수분이 1 ppm 이하로 조절되는 글러브 박스에서 2016-type coin cell로 조립하였고, 충방전기(Toscat-3100, Toyo System)를 사용하여 평가하였다. 정극은 앞서 기술한 전해도금 공정을 통하여 제조한 SnO₂를 사용하였고, 부극은 Li metal을 사용하였다. 정극과 부극을 전기적으로 절연시켜주는 분리막은 polyethylene계 membrane으로 사용하였다. 1 M LiPF₆ 염을 ethylene carbonate와 dimethyl carbonate가 1:1로 혼합되어 있는 유기용매에 녹여 전해액으로 사용하였다. 80 mA · g⁻¹의 전류밀도로 충방전하였으며, Li⁺ 충전 시 종지전압은 0.005 V_{Li/Li⁺}이고, 종지전압에서 전류밀도 값이 4 mA · g⁻¹이 될 때까지 전압을 유지하여 Li이 충분히 SnO₂ 내로 삽입될 수 있도록 유도하였다. (CC/CV 충전). Li+ 방전 시에는 종지전압을 1.0 V_{Li/Li⁺}로 하였다(CC방전).

3. 연구결과 및 고찰

전해도금 시 인가한 전류밀도에 따른 미세조직 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 앞서 발표된 연구결과들과는 달리[7, 12, 13], anodic current를 인가한 경우(Fig. 2(a))에는 도금 시간이 200 s로 짧았음에도 불구하고 기판의 nodule 형상을 알아볼 수 없을 뿐 아니라 부식된 형태의 표면형상과 유사한 것을 확인할 수 있다. 실제 도금 전 후에 기판의 무게 변화를 측정해 보았을 때, cathodic current를 인가한 경우 무게 증가량이 수 mg · cm⁻²인 것에 반하여 anodic current를 인가하였을 경우에는 질량 증가량이 미미하여 기판에 전착층이 형성되기 보다는 Cu

foil이 부식되었을 가능성이 크다. 10 mA의 cathodic current를 인가한 경우 (Fig. 2(b))에는 기판 형상과 유사한 입자 형상의 미세구조를 나타내는 것을 확인하였으며, cathodic current를 20 mA로 증가시킨 경우 (Fig. 2(c))에는 과전압 증가로 전착 층이 더욱 powdery한 미세구조를 나타냄을 확인하였다.

전착 층의 상 및 조성을 확인하기 위하여 XRD와 EDS 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 전착 층의 XRD 패턴을 보면 강한 Cu 기판 peak으로 인하여 비정질 구조인 것처럼 보인다. 실제 도금 공정을 통해 얻은 SnO₂는 결정화도가 낮은 것으로 알려져 있다[8]. EDS 분석 결과를 보면, anodic current를 인가한 경우에는 역시 Sn이 검출되지 않고, C만 검출되었다(Fig. 3 (b)). 이로서 anodic current를 인가한 경우에 도금이 잘 이루어지지 않고 Cu 기판의 부식만 진행된 것을 한번 더 확인할 수 있다. Cathodic current를 인가한 경우에는 Sn이 검출되었으며, 도금 후 세정공정이 완전하지 않아 표면에서 C이 소량 검출되었다.

활물질 loading 양을 증가시키기 위하여 전류밀도는 -10 mA · cm⁻¹로 고정된 상태에서 도금 시간을 증가시켰다(Fig. 4). 도금 시간을 1800 s로 증가시킨 경우, 도금층 전착량이 1 mg · cm⁻² 수준에서 1.45 mg · cm⁻² 수준으로 증가하였고, 3600 s로 증가시킨 경우에도 2.6 mg · cm⁻² 수준으로 증가하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 도금시간 증가에 따라 미세구조는 점점 더 powdery하게 변화한 것을 확인할 수 있다. 이는 nodular한 기판을 사용한 경우, smooth한 기판을 사용한 경우보다 전류 집중이 쉽게 일어나기 때문인 것으로 판단된다. 도금 시간을 늘려 3600 s로 인가하여 제조한 시료의 XRD 패턴을 보

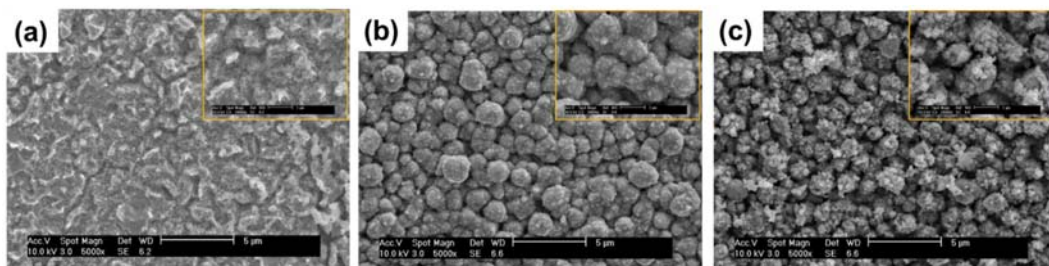


Fig. 2. SEM images of SnO₂ fabricated by electrodeposition at various current density: (a) 10 mA · cm⁻² for 200 s, (b) -10 mA · cm⁻² for 1200 s, (c) -20 mA · cm⁻² for 600 s.

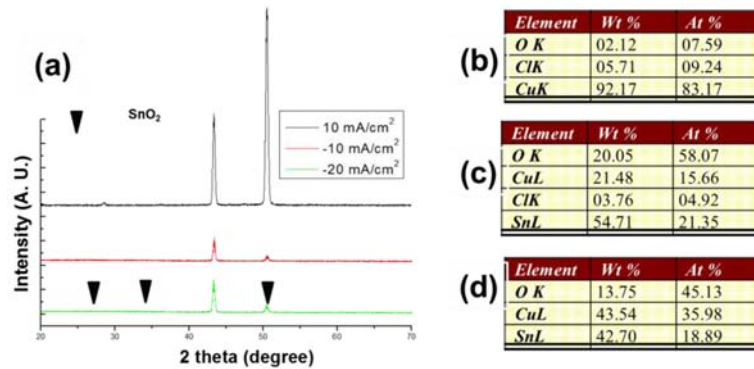


Fig. 3. (a) XRD patterns of SnO₂ electrodeposits. EDS element analyses of SnO₂ fabricated with applying (b) 10 mA · cm⁻² (c) -10 mA · cm⁻² (d) -20 mA · cm⁻².

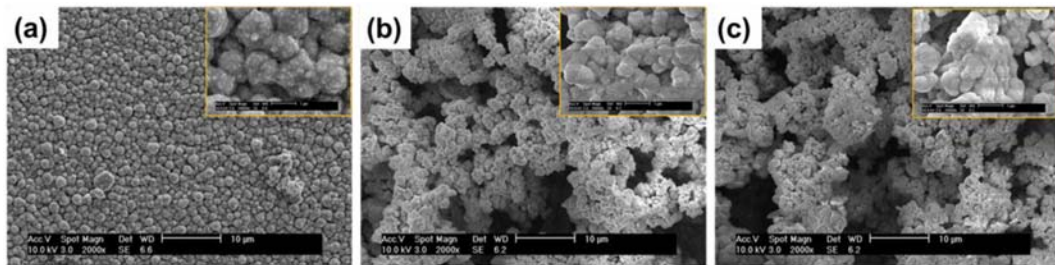


Fig. 4. SEM images of SnO₂ fabricated by electrodeposition at -10 mA · cm⁻²: (a) for 1200 s, (b) for 1800s, (c) for 3600 s.

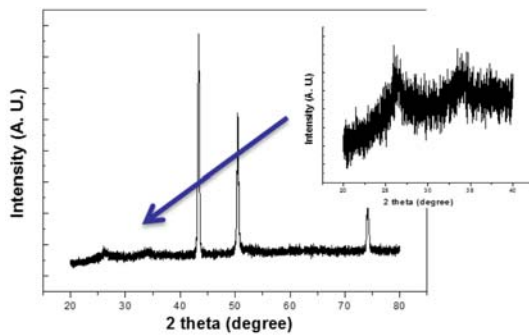


Fig. 5. XRD patterns of SnO₂ fabricated by electrodeposition at -10 mA · cm⁻² for 3600 s.

면(Fig. 5) SnO₂의 두께가 증가함에 따라 기판 peak으로 인하여 잘 나타나지 않던 SnO₂에 부합하는 peak이 관찰되었고, 이로서 열처리 공정을 거치지 않더라도 P4₂/mm 결정 구조를 갖는 tetragonal rutile 상의 SnO₂가 전해도금법으로 제조되었음을 확인할 수 있었다.

도금된 SnO₂의 전기화학 특성을 평가하기 위하여

충방전 실험을 실시한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. -10 mA · cm⁻¹의 전류를 3600 s 동안 인가하여 2.6 mg · cm⁻² 수준의 전착량을 얻은 시료를 coin cell로 제조하여 평가하였다. Open Circuit Voltages (OCV)는 2.5 V_{Li/Li}⁺ 수준이었으며 작동전극의 전압이 0.005 V_{Li/Li}⁺가 될 때까지 anodic current를 인가하여 Li⁺이 SnO₂에 삽입되도록 충전을 실시하였다. 이후, cathodic current를 인가하여 Li⁺이 활물질로부터 탈리되는 방전 반응을 순차적으로 진행시켜 전지 특성을 관찰하였다. 효율은 Fig. 6에서 보는 바와 같이 33%로 매우 낮게 나타났다. V초기 충전에서 1.0 V_{Li/Li}⁺ 부근에서 평탄전위가 크게 나타나지 않은 것으로 보아 Li₂O의 생성보다는 powdery한 미세구조 및 비정질 유사한 특성으로 인하여 Li 이온이 이론용량 이상으로 SnO₂ 소재로 삽입된 후에, 방전 반응에서는 낮은 전극 전기전도도로 인하여 Li⁺이온이 충분히 빠져 나오지 못한 것으로 판단된다. 실제, 흑연의 경우 저항이 수 µΩ 수준이나 SnO₂의 경우는

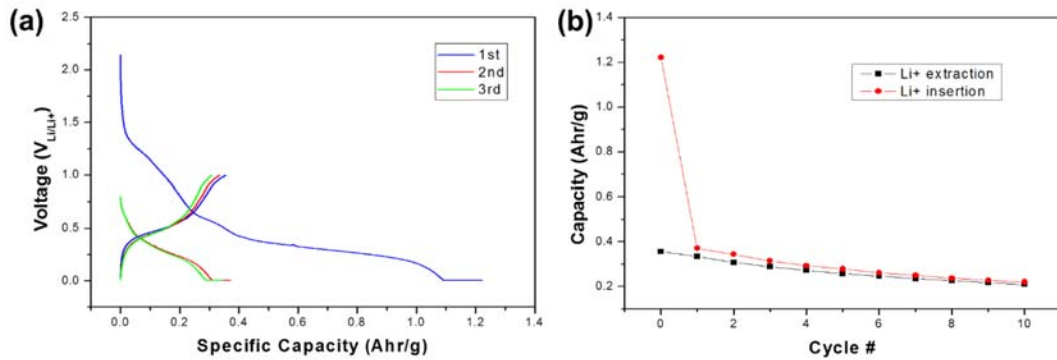


Fig. 6. Electrochemical properties of SnO₂ electrodeposit: (a) charge/discharge profiles and (b) cycle performance.

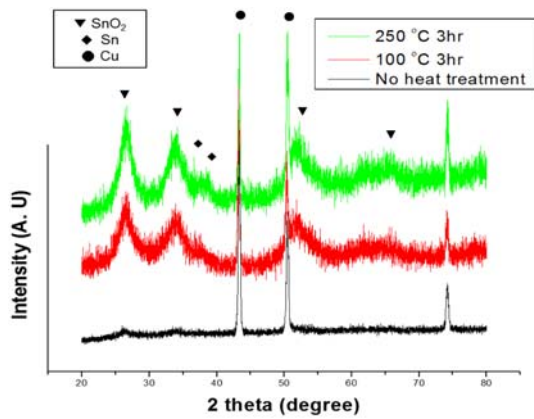


Fig. 7. XRD patterns of SnO₂ after heat treatment.

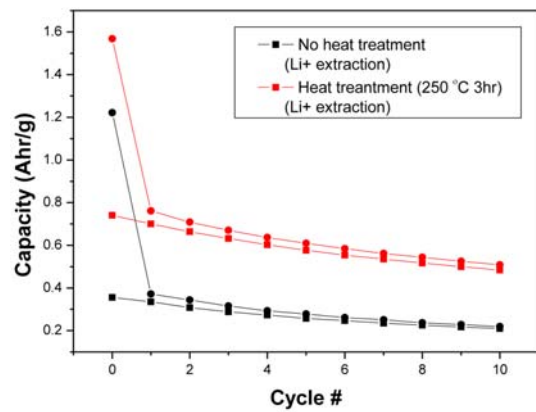


Fig. 8. Cycle performances of SnO₂ before and after heat treatment.

수 mΩ 수준으로 도전재가 없이 전지 성능을 구현하기 쉽지 않다. 이후, 방전 cycle부터는 Sn의 충방전 곡선을 나타냄을 확인할 수 있다.

후열처리가 전지성능에 미치는 영향을 확인하기 위하여 산소 분위기에서 추가 열처리를 진행하였다. 열처리 후의 시료를 XRD 분석한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 100°C에서 열처리한 경우와 250°C에서 열처리한 경우 모두 SnO₂ 상이 명확하게 관찰되며 열처리 온도가 증가함에 따라 SnO₂ 상뿐 아니라 Sn 상의 intensity도 증가함을 확인할 수 있다.

열처리가 전지성능에 어떤 영향을 미쳤는지 확인하기 위하여 열처리 시료에 대해서도 동일 조건으로 충방전 실험을 실시하였다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 용량이 증가된 것을 확인할 수 있다. 이는 결정성의 증가와 관련이 있는 것으로 보인다. 그러나, 초기효율과 수명특성 면에서 여전히 흑연에는 미치지

못하는 결과를 얻었다.

4. 결 론

전해도금 시 전류밀도 및 전류 인가 시간을 변화시켜 nodule-type의 Cu foil에 SnO₂를 전착시켰다. 기존에 발표된 연구결과와 달리, anodic 전류를 인가한 경우에는 SnO₂ 층이 전착되지 않고 기판이 부식되는 현상이 나타났다. Cathodic current를 인가한 경우 성공적으로 SnO₂ 층을 전착시킬 수 있었고, 이 때는 비정질과 유사한 수준의 결정성을 나타내었고 표면적이 매우 넓은 powdery한 형태의 표면 미세구조를 관찰할 수 있었다 250°C 이하의 저온 열처리를 실시한 이후에 결정성이 증가하였다. 리튬이온전지용 음극재로서의 충방전 성능을 평가한 결과, 열처리로 용량밀도가 2배 이상 증가하는 것을 확인

할 수 있었지만 여전이 33% 수준의 낮은 초기용량과 낮은 수명특성을 나타내는 한계점을 나타내었다. 그러나, 도금 공정의 최적화 및 후열처리의 도입을 통하여 전지 성능이 증가될 가능성이 있음을 확인하였다.

References

1. I. A. Courtney and J. R. Dahn : J. Electrochem. Soc. **144** (1997) 2045.
2. J. Yang, Y. Takeda, N. Imanishi and O. Yamamoto : J. Electrochem. Soc. **146** (1999) 4009.
3. S. C. Nam, Y. H. Kim, W. I. Cho, B. W. Cho, H. S. Chun and K. S. Yun : Electrochem. Solid-State Lett. **2** (1999) 9.
4. T. Brousse, R. Retoux, U. Herterich and D. M. Schleich : J. Electrochem. Soc. **45** (1998) 1.
5. S. C. Nam, Y. S. Yoon, W. I. Cho, B. W. Cho, H. S. Chun and K. S. Yun : Electrochem. Commun. **3** (2001) 6.
6. M. Law, H. Kind, B. Messer, F. Kim and P. D. Yang : Angew. Chem. Int. Ed. **41** (2002) 2405.
7. S. T. Chang, I. C. Leu, C. L. Liao, H. Yen and M. H. Hon, J. Mater. Chem. **14** (2004) 1821.
8. S. Chou, J. Wang, H. Liu and S. Dou : Electrochemistry Communications **11** (2009) 24.
9. J. W. Park, S. Rajendran and H. S. Kwon : J. Power Sources **159** (2006) 1409.
10. N. R. Shin, Y. M. Kang, M. S. Song, D. Y. Kim and H. S. Kwon : J. Power Sources **186** (2009) 201.
11. J. H. Kim, Ph.D. Thesis, p.79, Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST), Daejeon (2008).
12. C. Li, W. Wei, H. Wang, S. Wu, S. Fang and R. Chen : Journal of Physics: Conference Series **152** (2009) 012035.
13. S. T. Chang, I. C. Leu and M. H. Hon : Journal of Crystal Growth **273** (2004) 195.