

Synthesis of SnSb alloys using high energy ball-milling and its lithium electrochemical behavior

Dae Kyung Kim and Hyukjae Lee[†]

School of Materials Science and Engineering, Andong National University, Andong 36729, Korea

(Received August 28, 2018)

(Revised September 17, 2018)

(Accepted September 20, 2018)

Abstract SnSb alloy powders with excess Sn or Sb are fabricated by the high energy ball-milling of pure Sn and Sb powders with different Sn/Sb molar ratios, and then their material properties and lithium electrochemical performances are investigated. It is revealed by X-ray diffraction that SnSb alloys are successfully synthesized, and the powder size is decreased via ball-milling. Charge-discharge test using a coin-cell shows that the best result, in terms of the cyclability and the capacity after 50 cycles, comes from the electrode composed of Sn : Sb = 4 : 6, i.e. the capacity of 580 mAh g⁻¹ after 50 cycles. When the electrode is composed of Sn : Sb = 3 : 7, however, the capacity is noticeably decreased by the restrained Sn reaction with Li-ion. The pure SnSb alloy powders (Sn : Sb = 5 : 5) results in the second best performance. In the case of Sn-rich SnSb alloys, the initial capacity is relatively high, but the capacity is quickly fading after 20 cycles.

Key words Li-ion batteries, Anode, Tin, Antimony, Alloys

고에너지 볼밀을 이용한 SnSb 합금 분말 제조와 리튬 전기화학적 특성

김대경, 이혁재[†]

안동대학교 신소재공학부, 안동, 36729

(2018년 8월 28일 접수)

(2018년 9월 17일 심사완료)

(2018년 9월 20일 게재확정)

요약 알곤 분위기 하에서 다양한 몰 비의 Sn과 Sb 혼합분말에 대한 고에너지 볼밀을 시행하여 잔류 Sn, Sb 입자를 지닌 SnSb 합금결정상을 가지는 분말을 제조한 후, 그 소재적 특성과 리튬전기화학적 거동을 조사하였다. 시작 분말 내 Sn, Sb의 양 조절을 통해 잔류 Sn, Sb 상을 지닌 SnSb의 합금분말의 합성과 볼밀링에 의한 입자크기의 감소가 X-선 회절 분석과 입도 분석에 의해 확인되었다. Li 금속을 상대전극으로 하여 합성된 SnSb 합금분말에 대한 Li 이온의 충방전 실험 결과, 시작 분말에서 Sn과 Sb의 몰 비를 4 : 6으로 하여 소량의 잔류 Sb를 지닌 SnSb 합금분말에서 가장 좋은 사이클 특성을 보여, 40 mA g⁻¹의 정전류 하에서 50회 충방전 후 580 mAh g⁻¹의 용량을 보였으며, SnSb 합금상만을 가진 분말이 다음으로 좋은 충방전 특성을 보였다. 그러나 Sn : Sb = 3 : 7 합금분말에서는 Sn과 Li-ion의 반응이 억제되어 낮은 용량을 보였다. 잔류 Sn 상이 포함된 SnSb 합금 분말은 초기의 높은 용량을 지속하지 못하고 20회 이상의 충방전 시 급격한 용량 감소를 보였다.

1. 서론

높은 에너지 밀도와 출력을 가지고 있는 리튬이차전지는 그 효율성으로 인해 초기의 소형 전자기기용 전력원에서 전기자동차와 대형 에너지 저장장치까지 그 응용범위를 빠르게 확장하고 있다[1, 2]. 이러한 대형화에 따라 보다 높은 에너지 밀도를 지닌 리튬이차전지 개발의 필요성이 지속적으로 제기되어 향상된 전하저장 용량과 작

동전압을 지닌 전극물질의 개발이 전세계적으로 이루어지고 있다. 특히 지속적인 개발이 이루어진 양극물질에 비해 음극물질은 초기의 탄소계 물질(이론용량 372 mAh g⁻¹)이 현재까지도 상용화된 거의 모든 리튬이차전지에 쓰이고 있는 실정이다. 고용량의 차세대 음극소재로 주목받고 있는 물질은 리튬과 반응하여 합금을 형성하는 금속물질들로 기존의 탄소계 물질들에 비해 2~10배 이상의 에너지 저장 밀도(Si: 4200 mAh g⁻¹, Sn: 992 mAh g⁻¹, Sb: 660 mAh g⁻¹)를 구현할 수 있다[3]. 그러나 리튬이온과 금속물질의 합금 반응에 따른 심각한 부피변화(120~300%)는 지속적인 충방전 시 전극 내 균열 형성

[†]Corresponding author
E-mail: hlee@anu.ac.kr

과 전기적 단락 등을 일으켜, 결국은 전극의 파쇄 (pulverization) 및 이에 따른 급격한 용량감소를 유발함으로써 상용화의 걸림돌이 되어 왔다[3].

이러한 문제점을 해결하기 위한 방안은 크게 전기화학적으로 활성/비활성 물질들을 이용해 금속간화합물 (intermetallic compound)를 만들어 활물질의 부피변화를 감내하도록 하는 방법과[4, 5] 활물질의 크기를 나노 사이즈까지 줄여 각 입자들의 부피변화가 전체 전극에 끼치는 영향을 최소화하는 방법[6, 7]으로 나누어 진다. 음극물질의 성능적인 측면에서만 보면 위 두가지 방법을 동시에 사용하는 것이 최선이겠지만 나노 구조를 형성하기 위해서는 그만큼의 노력과 비용이 들기 때문에 상용화 및 사업성 측면의 고려가 필요하다.

다양한 금속간화합물 중에서 리튬과 합금반응이 가능한 Sn과 Sb 간의 금속간화합물인 SnSb 합금은 비활성 물질이 없어 용량의 감소가 없으면서도 준수한 수준의 사이클 안정성을 보인다. 이는 리튬과 Sn, Sb의 반응이 서로 다른 전압에서 이루어짐에 따라 반응하지 않는 상이 반응하는 상의 부피변화를 지탱해 줄 버퍼(buffer)로써 작용하여 지속적인 충방전에도 전반적인 전극 구조의 안정성이 유지되기 때문이다[8-10]. 또한 방전 시 Li-Sn, Li-Sb 합금으로 나뉘어진 상들은 충전 시 탈리(delithiation) 과정을 통해 원래의 SnSb 상으로 돌아올 수 있다. 최근의 SnSb 합금을 리튬이차전지의 음극재로 이용한 연구는 주로 습식 공정을 이용한 나노구조의 SnSb 합금에 집중되어 있어, SnSb 나노튜브[10], SnSb 나노파이버[13], SnSb 나노로드[14], SnSb 나노크리스탈[15, 16] 등의 활물질을 이용하여 높은 수준의 용량과 안정성을 보여 주었다. 그럼에도 불구하고 실제 공정 상의 복잡함과 이에 따른 비용 문제로 인해 상용화의 가능성은 그리 높지 않은 상태이다.

본 연구의 목적은 단순한 건식 볼 밀링법을 이용해 SnSb 합금과 잔류 Sn, Sb 상을 지닌 복합분말을 제조하여 리튬이차전지 음극재로서의 성능을 알아보는 것이다. 용량에 대해 장점을 가지고 있는 Sn과 사이클 안정성에 장점을 가지고 있는 Sb 상이 SnSb 합금 분말과 복합체를 이루고 있을 시의 리튬전기화학적 특성변화를 조사하기 위해, 과량의 Sn 혹은 Sb 분말이 들어있는 시작분말로 SnSb + Sn 혹은 SnSb + Sb 분말을 제조한 후 충방전 시험을 실시하여 리튬전기화학적 특성을 순수한 SnSb 합금과 비교 분석하였다.

2. 실험

2.1. 재료

SnSb + Sn, Sb 분말 합성을 위해 순수한 Sn 분말

(Aldrich, 99%)과 Sb 분말(Aldrich, 99.5%)을 일정한 몰 비로 혼합한 후 전도성을 향상시키기 위한 20 wt%의 Ketjen Black(Lion Akzo) 탄소 분말과 stainless steel ball(직경 12 mm) 함께 80 mL 용량의 hardened steel vial에 넣은 후, 진동밀(SPEX Sample Prep., 8000M Mixer/Mill)을 이용해 12시간 동안 Ar 분위기 하에서 고 에너지 볼밀을 시행하였다(볼과 분말의 무게비는 20 : 1). Ketjen Black은 전도성을 향상시키기 위한 목적만이 아니라 연한 Sn이 볼밀링 시 서로 뭉쳐져서 비 정상적으로 부피가 커지는 현상을 막기위한 목적으로도 쓰였다. 합성된 SnSb + Sn, Sb 분말의 소재적 특성을 파악을 위해, X선 회절(XRD, Rigaku D-Max2000), 입도분석기(Malvern Instrument, Mastersize 2000), 주사전자현미경(Tescan, MYRA 3XM)을 이용한 상분석, 분말입도 분석, 분말 형상 분석을 실시하였다.

2.2. 전기화학 분석

SnSb + Sn, Sb 음극재의 리튬이온에 대한 충방전 시험은 CR2032 코인셀을 만들어 실시하였다. 70 wt%의 SnSb + Sn, Sb 활물질과 20 wt%의 PAA 바인더, 10 wt%의 Super-P 전도제를 혼합하여 NMP(N-methyl-2pyrrolidinone) 용매를 이용해 슬러리로 만든 후 에탄올로 세척한 유리판에 놓인 구리포일 집전체 위에서 Doctor Blade를 이용해 슬러리를 도포하였다. 도포 후 진공오븐에서 80°C로 12시간 동안 진공건조를 시키고나서 roll press를 이용해 압착하여 최종 로딩량 $\sim 0.8 \text{ mg cm}^{-2}$ 인 작동전극을 제조하였다. CR2032 코인셀은 작동전극 외에 상대전극으로 리튬금속 포일, 전해액은 1.3 M LiPF₆를 녹인 ethylene carbonate와 dimethyl carbonate(EC/DMC, 3 : 7 부피), 분리막으로는 Celgard 2400을 사용하여 알곤 분위기의 글러브박스 안에서 제작하였다. 글러브 박스 내 산소농도와 습도는 0.5 ppm과 0.1% 이하로 유지하였다.

충방전 실험은 정전류 조건(40 mA g⁻¹)을 이용해 0~2.5 V(vs. Li⁺/Li) 전압 범위에서 50회 시행하였다. 또한 출력에 따른 용량 변화를 알아보기 위해 80, 160, 840, 1600, 4200 mA g⁻¹으로 10회씩 충방전을 실시하여 율속 특성을 조사하였다. 모든 충방전 평가는 조립한 셀을 24 시간 동안 aging 한 후 배터리 충방전기(WonA Tech, WBCS3000)을 이용해 상온에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Sn과 Sb의 비를 9 : 1에서 3 : 7까지 변화시키면서 합성한 합금 분말의 X선 회절 분석 결과를 보이고 있다. Sn과 Sb의 비를 5 : 5로 하여 합성한 경우, Sn과

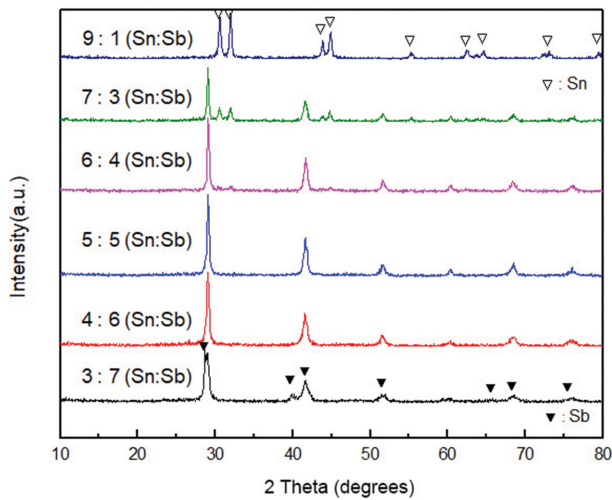


Fig. 1. XRD patterns of high energy ball-milled Sn and Sb powder mixtures. The 5 : 5 (Sn : Sb) powder shows the peaks belongs to pure SnSb alloy phase only.

Sb에 해당하는 회절피크는 보이지 않고 SnSb 합금 회절 피크만이 측정되어 모든 Sn과 Sb가 1 : 1로 반응하여 순수한 SnSb 합금이 만들어졌음을 알 수 있다. Sn과 Sb의 비가 6 : 4일 경우에는 30° 부근에 Sn 피크가 나타나기 시작하여 소량의 Sn이 반응하지 않고 남았음을 보이며 시작 분말 내 Sn의 양이 늘어남에 따라 Sn 피크의 강도는 점차적으로 늘어나, Sn과 Sb의 비가 9 : 1인 경우에는 Sn 상이 대부분인 분말을 이루고 있다. 반면, Sn과 Sb의 비가 4 : 6인 경우에는 합성 후 분말에서 SnSb 합금 피크만이 보이고 있다. 이는 SnSb 합금과 순수한 Sb 상의 회절피크가 거의 같은 구간에 존재하여 소량의 Sb 상으로는 뚜렷하게 구분되는 Sb 피크를 찾아내기 어려운 것으로 보인다. Sn과 Sb의 비가 3 : 7인 경우에는 보다 명확하게 Sb 피크가 보이고 있다. 결국 Sn과 Sb의 비가 5 : 5일 때는 SnSb 합금이 고에너지 볼밀에 의해 성공적으로 합성되며, Sn과 Sb의 비가 5 : 5가 아닌 경우에는 정량비(1 : 1)에 따라 최대한의 SnSb 합금이 만들어 지고 남은 Sn 혹은 Sb들은 잔류 된 상태로 혼합분말에 남아 있음을 확인하였다.

Fig. 2에는 합성된 각 분말들의 입도 분포가 보이고 있다. 시작 분말로 이용된 Sn, Sb 분말의 입도분석 결과, D50은 Sn이 238 μm, Sb가 16 μm로 매우 큰 차이를 보였으나 고에너지 밀링공정에 의해 합금화되면서 입자가 큰 Sn 분말의 분쇄가 동시에 이루어져 거의 대부분의 합성분말 입자는 200 μm 이하의 크기를 보인다. 각 분말의 입도 분포를 좀 더 자세히 살펴보면, 전반적으로 Sn 양이 늘어남에 따라 분말의 입자크기가 늘어나고 있으며 입자들의 분포도 10 μm 이상의 크기로 치우쳐 있는데 반하여 Sn의 양이 적은 경우에는 보다 넓은 입도 분포를 보여 10 μm 이하의 크기를 가지는 입자들이 늘

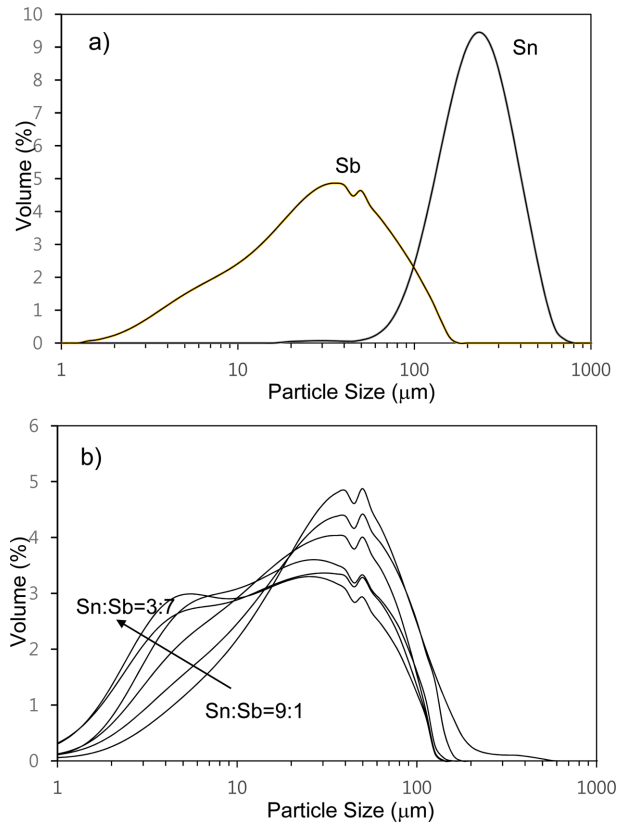


Fig. 2. Particle size distributions of a) Sn and Sb powders and b) ball-milled Sn and Sb powder mixtures.

어나고 있다. 이는 시작 분말 내 상대적으로 큰 Sn의 입자크기로 인한 영향으로 볼 수 있으나, 전반적인 합성 분말의 입자 크기가 Sb 시작분말에 비해서도 비슷하거나 적은 것을 보아 볼밀링에 의한 입자크기 감소 역시 일어난다고 볼 수 있다. 또한 연한 Sn의 성질에 따른 볼 밀링 시 뭉침 현상으로 인해 잔류 Sn이 남아 있는 분말 (Sn/Sb > 1)들이 10 μm 이상의 범위에서 좁은 피크를 보이는 입도분포를 가지게 된다. 실제로 Sn과 Sb의 비가 9 : 1인 경우 볼밀링 후 Sn 입자들끼리 서로 뭉쳐 수 mm 크기의 구형입자를 형성하는 경우가 간혹 보였으며, 이 경우 뭉쳐진 거대 Sn 입자를 제외한 분말을 가지고 분석 및 실험을 행하였다.

Fig. 3에 보이는 주사전자현미경 사진에서도 Sn의 양이 늘어남에 따라 분말의 크기가 늘어나는 것을 확연하게 볼 수 있으며, 특히 Sn과 Sb의 비가 9 : 1인 분말은 수백 μm가 넘는 입자들이 존재하여 이를 가지고 그대로 전극을 만들 시 매우 쉽게 파쇄될 가능성이 있어 모든 분말들은 전극을 만들기 전 체질을 통해 과도하게 조대해진 입자를 제거한 후 전극을 제조하였다.

Fig. 4a에는 CR2032 코인셀에 40 mA g⁻¹(= 0.05C)의 정전류를 가하며 시행한 충방전 시험의 결과가 보인다. 셀의 초기 용량은 780~911 mAh g⁻¹ 사이의 값을 보여

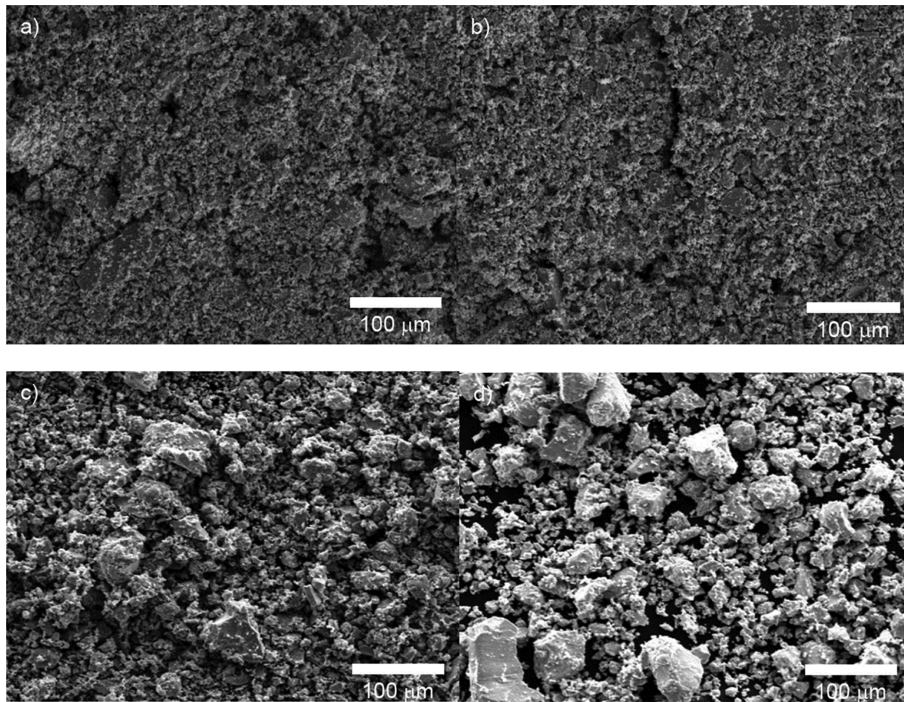


Fig. 3. SEM Images of the ball-milled powders. a) Sn : Sb = 3 : 7, b) Sn : Sb = 5 : 5, c) Sn : Sb = 7 : 3, and d) Sn : Sb = 9 : 1.

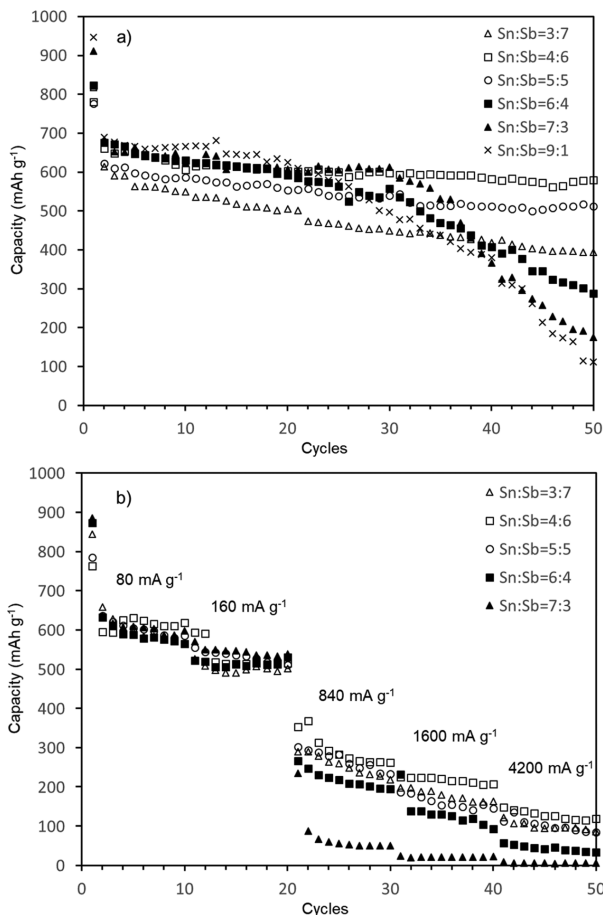


Fig. 4. a) galvanostatic cycling performance at a current density of 40 mA g^{-1} . b) rate performance at various current densities.

이론용량보다 높은 값을 보이고 있는데 이는 도전재로 쓰인 비정질 탄소와 전환반응(conversion reaction) 소재에서 보이는 리튬 저장 기구에 의한 것이다[17, 18]. 첫 번째 사이클에서는 전극 표면에서의 SEI 생성과 표면 산화물의 환원 등에 따른 비가역 반응[15]에 따라 매우 큰 비가역 용량손실이 발생하여 70~80% 정도의 쿨롱효율(coulombic efficiency)을 보이며, 이후 사이클에서도 충방전 시 부피변화에 따른 소재적 열화와 지속적인 SEI 형성 및 전해액 분해 등의 부반응에 의한 용량 감소를 보여 50 사이클 후 첫 사이클 용량 대비 지속용량은 Sn : Sb = 3 : 7, 4 : 6, 5 : 5인 경우 각각 48, 74, 65%를 보이며 두 번째 사이클 대비 지속용량은 63, 87, 82%를 보이고 있어, Sn : Sb = 4 : 6 전극에서 가장 좋은 사이클 특성을 가진다. 반면 잔류 Sn이 있는 전극(SnSb + Sn)은 사이클이 진행됨에 따라 용량이 급격히 감소되는 경향을 보여 Sn : Sb = 6 : 4, 7 : 3, 9 : 1의 경우 초기에 비교적 높은 수준을 보인 용량이 20~30 이상의 사이클에서 급격히 감소된다(Fig. 4a). 결국 50 사이클 후 SnSb + Sn 전극의 첫 사이클 대비 지속용량은 Sn : Sb = 3 : 7, 4 : 6, 5 : 5일 때 각각 34, 19, 11%를 보이며 두 번째 사이클 대비 지속용량은 42, 25, 16%가 된다.

충방전 사이클 중 일정 사이클 이상에서 급격히 낮아지는 SnSb + Sn 전극의 용량은 대부분 리튬과의 합금반응에 의한 부피변화에 따른 파쇄(pulverization)의 결과로서 Sb에 비해 보다 높은 수준의 Sn 입자의 부피변화가 SnSb 합금의 시너지효과에도 불구하고 큰 영향을 끼

쳤음을 알 수 있다. 특히 잔류 Sn의 입자가 상대적으로 큰 사실도 이러한 경향을 보다 심화 시킨 것으로 보인다. SnSb 합금 혹은 SnSb + Sb 전극에서는 초기를 제외하고 높은 용량과 비교적 안정적인 사이클 특성을 보이며, 특히 Sn : Sb = 4 : 6 전극이 가장 좋은 사이클 특성을 보여서 50 사이클 이후에도 580 mAh g⁻¹의 용량을 유지하였다. 그러나 Sn : Sb = 3 : 7 전극은 초기 용량을 포함한 전반적인 방전용량이 Sn : Sb = 5 : 5, 4 : 6 전극에 비해 낮고 사이클 진행됨에 따른 용량의 손실도 상대적으로 많다. 결국 SnSb 합금 자체의 리튬이온 충방전 특성은 Sb 단독 전극에 비해 좋은 것으로 보이나, 소량의 잔류 Sb가 있을 전극은 순수한 SnSb 전극에 비해 보다 향상된 사이클 특성을 가진다. Sn : Sb = 5 : 5, 4 : 6 분말 사이에 입자 크기의 차이가 미비한 수준임을 고려할 때, 단순한 입자크기의 차이가 아닌 소량의 잔류 Sb 상이 사이클 특성을 향상시킨다고 생각할 수 있다.

율속변화에 따른 각 전극의 결과는 Fig. 4b에 보이고 있다. Sn : Sb = 9 : 1 전극은 높은 전류밀도 하에서 용량이 급격히 감소하여 0이 되어 그림에 포함하지 않았다. 낮은 전류밀도 하에서는 각 전극의 용량에 큰 차이가 없어 보이나 전류밀도가 높아짐에 따라 SnSb + Sn 전극들의 용량이 보다 급격하게 떨어져 Sn과 Sb의 비가 7 : 3 이상인 경우, 4200 mA g⁻¹의 전류밀도에서는 거의 무의미한 수준의 용량을 가진다. 반면 Fig. 4a에서 가장 높은 안정성을 보인 Sn : Sb = 4 : 6 전극은 같은 전류밀도 하에서 118 mAh g⁻¹의 용량을 가진다. 나노 크기의 입자의 SnSb 전극에서 율속에 따른 용량의 변화가 상대적으로 적은 결과가 나온 것과 비교하면[15, 16] 본 실험에서 보이는 율속성능은 미흡한 수준이나 율속특성이 입자의 크기에 매우 민감하다는 점을 감안할 경우 Sn : Sb = 4 : 6 전극이 840 mA g⁻¹의 전류밀도 하에서 250 mAh g⁻¹의 용량을 보이는 점은 상대적으로 우수하다고 볼 수 있다. 잔류 Sn이 있는 Sn : Sb = 6 : 4, 7 : 3 전극은 상대적으로 큰 입자 크기와 Sn 부피변화에 따른 파쇄 등의 효과가 중첩되어 매우 낮은 율속특성을 보인다.

각 전극에서 일어나는 반응을 보다 자세히 알아보기 위해 Sn : Sb = 7 : 3, 5 : 5, 3 : 7의 세 전극을 선택하여 첫 번째, 두 번째, 다섯 번째 사이클의 충방전곡선(voltage profile)과 차분용량곡선(differential capacity plot)을 Fig. 5와 6에 보였다. Sn과 Li의 반응 시 나타나는 중간상의 수가 Li와 Sb의 반응 시 나타나는 중간상에 비해 많으므로 그 반응과정 역시 복잡하여, Fig. 5에서 Sn : Sb = 7 : 3 전극이 Sn : Sb = 3 : 7 전극에 비해 충방전 시 보다 많은 평탄면을 가지고 있으며 차분용량곡선에서도 보다 많은 수의 피크가 존재한다. Sn : Sb = 3 : 7 전극의 차분용량곡선(Fig. 6a)을 보면 방전 시 0.7 V, 충전 시 1.2 V 근처에 피크가 있어, 이 전압 영역에서 Sb와 Li의 합금

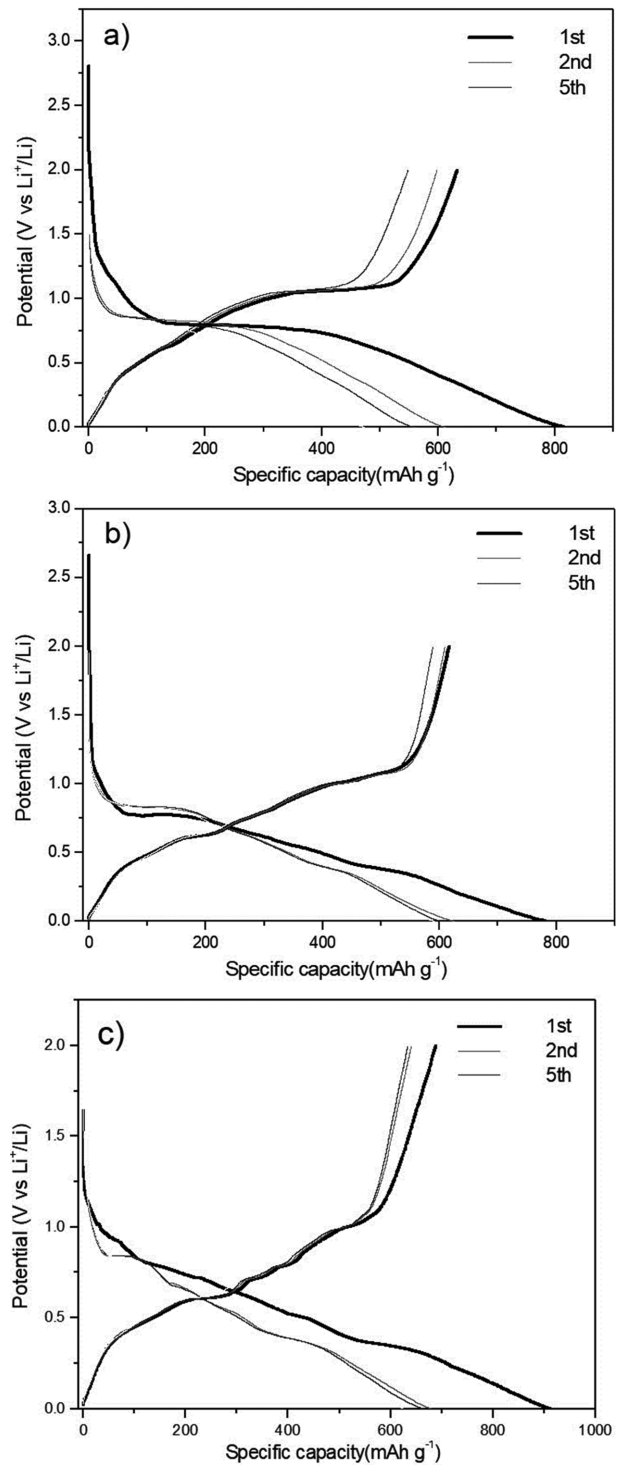


Fig. 5. Discharge-charge voltage profiles of selected electrodes at 40 mA g⁻¹. a) Sn : Sb = 3 : 7. b) Sn : Sb = 5 : 5. c) Sn : Sb = 7 : 3.

반응과 역반응이 일어나고 있음을 알려준다. 반면에 Sn : Sb = 7 : 3과 5 : 5 전극(Fig. 6b, 6c)의 차분용량곡선에서, 충전곡선의 0.5~0.8 V 그리고 방전곡선의 0.3~0.7 V 사이의 4개의 피크는 Sn과 Li의 합금반응과 그 역반응의 피크에 해당한다. 또한 두 차분곡선 중에서 Sn : Sb =

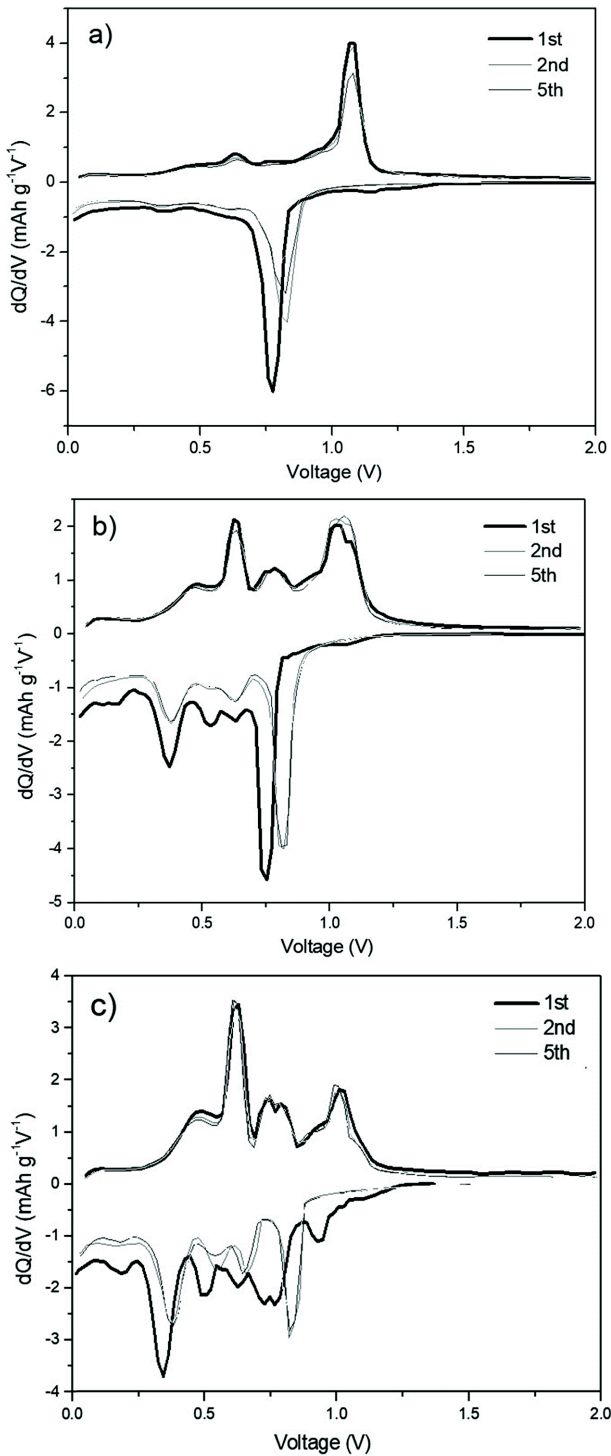
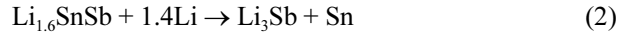


Fig. 6. Differential capacity plots of selected electrodes at 40 mA g^{-1} . a) Sn : Sb = 3 : 7. b) Sn : Sb = 5 : 5. c) Sn : Sb = 7 : 3.

5 : 5 전극의 차분용량곡선에서 Sb와 Li의 반응에 해당하는 고전압 영역의 피크가 보다 크게 보이고 있다. Fig. 6의 차분용량곡선에서 나타나는 반응 피크들의 위치는 Li_3Sb 와 Li_2Sn 합금 형성에 관한 연구 결과와 일치하고 있어 각 전압에 해당하는 반응을 예상할 수 있다[19, 20].

SnSb 합금은 Li과의 반응 시 다음과 같은 반응 과정

을 거친다.



SnSb 전극의 방전 시 Li은 먼저 고전압 범위에서 Sb와 반응을 하게 되며(0.7 V), 이때 보다 연한 상을 지닌 Sn은 그 자리에 그대로 남아 Sb 합금반응이 진행되는 동안 높은 전기전도성을 담보하게 된다. 이후 낮은 전압 범위에서(0.5~0.8 V) Sn과 Li이 반응하여 다양한 Li_xSn 상을 만드는 동안 생성된 Li_3Sb 상은 Li_xSn 상 생성에 따른 부피변화를 감내해 주는 버퍼역할을 하게 된다. 충전 시에는 낮은 전압범위에서부터 반대의 반응이 순차적으로 일어나게 되며 이러한 Li_3Sb 상과 Li_xSn 상의 순차적 생성으로 인한 시너지 효과가 부피팽창에 의한 전극의 열화를 감소시킨다. 이러한 점을 고려할 때 Sn : Sb = 4 : 6 전극과 같이 소량의 잔류 Sb가 있는 경우, 생성된 과량의 Li_3Sb 상이 Li_xSn 상 생성에 따른 부피변화에 따른 전극의 열화를 보다 잘 견딜 수 있어 Sn : Sb = 5 : 5에 비해 좋은 사이클 특성을 가진다고 보인다.

Sn : Sb = 7 : 3 전극의 차분용량곡선에서는 Li과 Sn, Sb의 반응 피크가 모두 보이고 있어 위에서 기술한 반응들이 순차적으로 일어났음을 알 수 있다. 그럼에도 불구하고 20 사이클 이상에서 급격한 용량감소가 일어나는 것은 잔류 Sn 상이 야기하는 부피팽창과 이에 따른 파쇄의 결과로 볼 수 있다. 특히 Sn 금속 자체의 무른 성질로 인해 잔류 Sn 입자들은 서로 뭉치는 경향을 가져 기 생성된 Li_3Sb 상의 버퍼 효과를 받기는 더욱 어려워질 것이므로 사이클이 진행됨에 따라 파쇄현상이 급격히 늘어날 것이다. 반면, Sn : Sb = 3 : 7 전극은 Li과 Sn 사이의 반응 피크가 매우 미약하게 보이고 있어 잔류 Sb 상의 양이 많을 시, Sn과 Li의 반응이 제한적으로 일어났음을 의미한다. 고전압에서의 반응에 따라 생성된 다량의 Li_3Sb 상이 Li과 Sn 상의 반응을 위한 Li 이온의 이동을 방해하는 역할을 하는 등의 원인일 생각해 볼 수 있으나, 정확한 원인 파악을 위해서는 추가 연구가 필요하다. 결국 고용량을 지닌 Sn과 Li 이온의 제한된 반응으로 인해 Fig. 4a에서 Sn : Sb = 3 : 7 전극의 방전 용량이 초기부터 낮게 나왔다고 생각할 수 있으며 상대적으로 소량인 Sn이 전기전도도를 향상시키는데 기여하는 정도도 낮았을 것으로 추측된다.

Fig. 7은 50회 충방전이 끝난 각 전극에 대하여 실시한 X선 회절 분석의 결과이다. 대부분의 전극에서 충방전 시험 전(Fig. 1)과 비교하여 큰 차이가 없는 것으로 보이나 Sn : Sb = 6 : 4 전극에서는 충방전 전에 매우 미

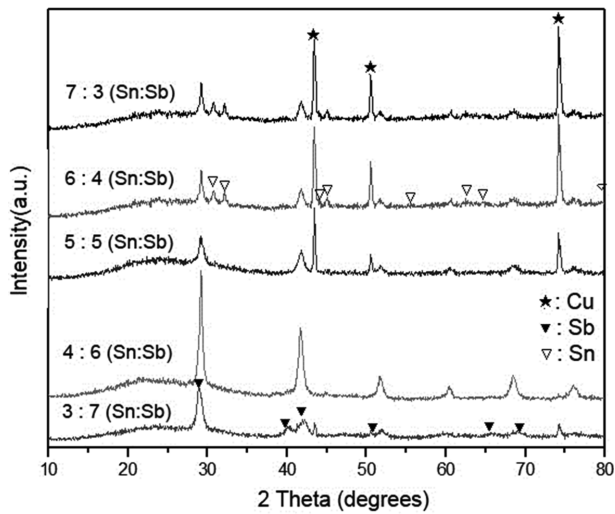


Fig. 7. XRD patterns of electrodes after 50 cycles. The Cu peaks come from the current collector made of Cu.

세하게 보이던 Sn 피크들의 강도가 높아져 있어 충방전 중 잔류 Sn 입자들의 뭉침 현상들이 일어남을 암시한다.

4. 결 론

본 연구에서는 고에너지 볼밀을 이용하여 SnSb + Sn, Sb 복합분말을 제조한 후 이들에 대한 리튬 전기화학적 특성을 충방전 실험을 통해 조사하였으며 그 결과는 다음과 같다.

고에너지 볼밀링에 의해 SnSb 합금의 합성은 쉽게 이루어 졌으며, 시작 분말에서 Sn과 Sb 분말 양 조절에 따라 반응하지 않고 남은 잔류 Sn, Sb와 SnSb 합금 복합분말을 얻을 수 있었다.

충방전 실험 결과 소량의 잔류 Sb가 포함된 SnSb 합금 전극(Sn : Sb = 4 : 6)이 가장 좋은 사이클 특성을 보였으며 순수한 SnSb 합금 전극이 그 다음으로 좋은 사이클 특성을 보였다.

SnSb + Sn 전극은 20회 이상의 충방전 시 Sn-Li 합금 반응에 의한 부피변화와 이에 따른 파쇄효과에 의해 급격한 용량손실을 보였다.

차분용량곡선 분석결과 잔류 Sb 함유량이 많은 SnSb 전극(Sn : Sb = 3 : 7)에서는 Sn-Li 반응이 억제되어 일어나며 이에 따른 용량감소가 일어났다.

감사의 글

이 논문은 2017년도 안동대학교 특별연구지원사업에 의하여 연구되었음.

References

- [1] R. Van Noorden, "A better battery", *Nature* 507 (2014) 26.
- [2] D. Larcher and J.M. Tarascon, "Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage", *Nat. Chem.* 7 (2015) 19.
- [3] C.M. Park, J.H. Kim, H. Kim and H.J. Sohn, "Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries", *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 3115.
- [4] X.L. Wang, M. Feyngenson, H.Y. Chen, C.H. Lin, W. Ku, J.M. Bai, M.C. Aronson, T.A. Tyson and W.Q. Han, "Nanospheres of a new intermetallic FeSn5 phase: Synthesis, magnetic properties and anode performance in Li-ion batteries", *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 11213.
- [5] Y. Gu, F.D. Wu and Y. Wang, "Confined volume change in Sn-Co-C ternary Tube-in-Tube composites for high-capacity and long-life lithium storage", *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 893.
- [6] I. Kovalenko, B. Zdyrko, A. Magasinski, B. Hertzberg, Z. Milicev, R. Burtovyy, I. Luzinov and G. Yushin, "A major constituent of brown algae for use in high-capacity Li-ion batteries", *Science* 334 (2011) 75.
- [7] A.M. Chockla, K.C. Klavetter, C.B. Mullins and B.A. Korgel, "Tin-seeded silicon nanowires for high capacity Li-Ion batteries", *Chem. Mater.* 24 (2012) 3738.
- [8] S.C. Chao, Y.F. Song, C.C. Wang, H.S. Sheu, H.C. Wu and N.L. Wu, "Study on microstructural deformation of working Sn and SnSb anode particles for Li-ion batteries by in situ transmission X-ray microscopy", *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 22040.
- [9] H.L. Zhao, C.L. Yin, H. Guo, J.C. He, W.H. Qiu and Y. Li, "Studies of the electrochemical performance of Sn-Sb alloy prepared by solid-state reduction", *J. Power Sources* 174 (2007) 916.
- [10] S.F. Fan, T. Sun, X.H. Rui, Q.Y. Yan and H.H. Hng, "Cooperative enhancement of capacities in nanostructured SnSb/carbon nanotube network nanocomposite as anode for lithium ion batteries", *J. Power Sources* 201 (2012) 288.
- [11] H. Li, G.Y. Zhu, X.J. Huang and L.Q. Chen, "Synthesis and electrochemical performance of dendrite-like nano-sized SnSb alloy prepared by co-precipitation in alcohol solution at low temperature", *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 693.
- [12] J.U. Seo and C.M. Park, "Nanostructured SnSb/MOx (M = Al or Mg)/C composites: hybrid mechanochemical synthesis and excellent Li storage performances", *J. Mater. Chem. A* 48 (2013) 15316.
- [13] S. Das, T.N. Guru Row and A.J. Bhattacharyya, "Probing the critical role of Sn content in SnSb@C nanofiber anode on Li storage mechanism and battery performance", *ACS Omega* 2 (2017) 9250.
- [14] Y. Wang and J.Y. Lee, "One-step, confined growth of bimetallic Tin-antimony nanorods in carbon nanotubes grown in situ for reversible Li⁺ ion storage", *Angew. Chem., Int. Ed.* 45 (2006) 7039.
- [15] M. He, M. Walter, K.V. Kravchyk, R. Erni, R. Widmer and M.V. Kovalenko, "Monodisperse SnSb nanocrystals for Li-ion and Na-ion battery anodes: synergy and dissonance between Sn and Sb", *Nanoscale* 7 (2015)

- 455.
- [16] M. Walter, S. Doswald and M.V. Kovalenko, "Inexpensive colloidal SnSb nanoalloys as efficient anode materials for lithium- and sodium-ion batteries", *J. Mater. Chem.* 4 (2016) 7053.
- [17] Y.F. Zhukovskii, P. Balaya, E.A. Kotomin and J. Maier, "Evidence for interfacial-storage anomaly in nanocomposites for lithium batteries from first-principles simulations", *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 058302.
- [18] Y.-Y. Hu, Z. Liu, K.-W. Nam, O.J. Borkiewicz, J. Cheng, X. Hua, M.T. Dunstan, X. Yu, K.M. Wiaderek, L.-S. Du, K.W. Chapman, P.J. Chupas, X.-Q. Yang and C.P. Grey, "Origin of additional capacities in metal oxide lithium-ion battery electrodes", *Nat. Mater.* 12 (2013) 1130.
- [19] F.J. Fernández-Madrigal, P. Lavela, C.P. Vicente, J.L. Tirado, J.C. Jumas and J. Olivier-Fourcade, "X-ray diffraction, ^7Li MAS NMR spectroscopy, and ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy study of SnSb-based electrode materials", *Chem. Mater.* 14 (2002) 2962.
- [20] L. Aldon, A. Garcia, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, F.J. Fernández-Madrigal, P. Lavela, C.P. Vicente and J.L. Tirado, "Lithium insertion mechanism in Sb-based electrode materials from ^{121}Sb Mössbauer spectrometry", *J. Power Sources* 119-121 (2003) 585.