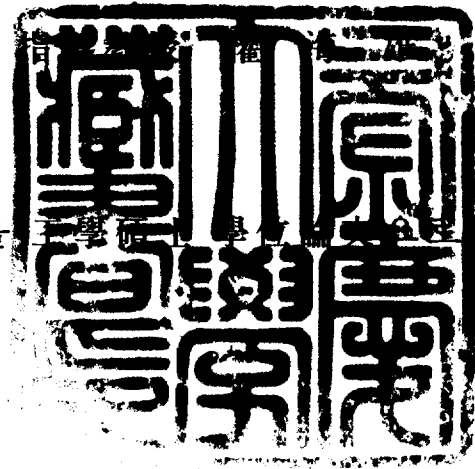


工學碩士學位論文

리튬 이차전지 음극용 Co계 및 Sn계
분말합성 및 전기화학적 특성평가

이 論文을 工學碩士學位 學位 全로 提出 함



2006年 2月

釜慶大學校 大學院

機械工學 學·研協同科程

陳 英 美

陳英美의 工學碩士 學位論文을 認准함

2005年 12月 22日

主 審 工學博士 南 起 祐 (南起祐)

委 員 工學博士 文 昌 權 (文昌權)

委 員 工學博士 權 海 雄 (權海雄)

차 례

Abstract

1. 서론	1
2. 이론적 배경	3
2.1 이차전지	3
2.1.1 이차전지의 종류	4
2.1.2 리튬이차전지의 원리	8
2.1.3 리튬이차전지의 구조	10
2.1.4 양극 활물질과 음극 활물질	14
2.1.5 분말의 나노화/복합화	19
2.1.6 전지의 이론적인 비용량 계산법	21
2.2 액상환원법 (chemical reduction)	22
2.3 탄소 열 환원법 (carbothermal reduction)	23

3. 실험 방법	25
3.1 액상환원법에 의한 Co계 분말의 제조	25
3.1.1 CTAB를 첨가한 분말의 제조	26
3.1.2 CTAB를 첨가하지 않은 분말의 제조	27
3.1.3 열 중량 분석, 시차열분석	29
3.1.4 탄소 코팅 열처리	29
3.1.5 분말 특성 평가	31
3.1.6 전기 화학적 특성평가	33
3.2 탄소 열 환원법에 의한 Sn계 분말의 제조	34
3.2.1 사용원료	34
3.2.2 볼밀링(ball milling)을 이용한 C 혼합	37
3.2.3 열 중량 분석, 시차열분석	38
3.2.4 탄소 열 환원법	39
3.2.5 분말 특성 평가	40
3.2.6 전기화학적 특성 평가	41

4. 결과 및 고찰	42
4.1 액상환원법에 의한 나노 Co계 분말합성	42
4.1.1 액상환원법에 의한 Co 분말 제조시 CTAB 첨가 유무에 따른 분말의 특성	42
4.1.2 액상환원법에 의해 제조된 분말의 탄소 코팅 열처리된 분말의 특성	47
4.1.3 액상환원법에 의한 나노 코발트계 분말의 전지 특성 평가	55
4.2 탄소 열 환원법에 의해 제조된 Sn계 분말의 합성	62
4.2.1 볼밀링(ball milling)에 의한 $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-C}$ 분말의 혼합	62
4.2.2 혼합된 분말의 열분석 특성 평가	64
4.2.3 탄소 열 환원법에 의한 SnSb합성	68
4.2.4 합성된 SnSb 분말의 전지 특성 평가	74
5. 결론	81
【참고문헌】	83

<학술활동>

<감사의 글>

Synthesis and electrochemical properties of Co and Sn based powders for anode in lithium ion battery

Young Mi Chin

**MR Interdisciplinary Program of Mechanical Engineering,
Graduate School
Pukyong National University**

Abstract

There is a lot of interest in several different types of lithium-based rechargeable batteries, due to the expectation of high specific energies and energy densities. With only a few exceptions, elemental lithium is now generally replaced in the negative electrode of rechargeable consumer batteries by materials with a lower lithium activity because of potential problems with safety and loss of capacity upon cycling due to the instability of the lithium/ electrolyte interface. Recently, Co oxide based material shows high discharge performance in anode materials. And Sn_xSb alloy/intermetallic exhibits excellent electrochemical properties as both Sn and Sb can be alloyed with lithium ($\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$: 994 mAh/g, Li_3Sb : 660mAh/g), and thus attracted many attentions of scientists.

In this study, nano-sized Co powder was prepared by chemical reduction method. Dissolved NaBH_4 was added into an aqueous solution of cobalt chloride to reduced Co ions. Reaction products were washed by distilled water and acetone. On the other hand, carbothermal reduction method was employed to synthesis the Sn_xSb alloy intermetallic powders with a view to forming submicrometer-sized Sn_xSb particles from inexpensive oxides.

The anode powder electrodes were prepared by dispersing powders, carbon and polyvinylidene fluoride(PVDF) binder in N-methyl-2-pyrrolidone(NMP) to form slurry, which was spread on the copper foil. The cells were charged and discharged at a current density of 0.2 mA/cm^2 showed voltage behavior over the voltage range 0.001 V-2.5 V versus Li/Li^+

Nano cobalt powder has a high discharge capacity due to high surface area. The prepared Co based powder has no crystalline peaks in XRD, indicating amorphous structure. The discharge capacity of powder is as high as 902 mAh/g due to high specific area. But, discharge capacity of powder decreased drastically with cycle.

On the other hand, the Sn-Sb powder was successfully formed by carbothermal reaction of Sn-Sb oxides and carbon. The low specific surface area of Sn-Sb powder consisting of nano crystalline SnSb and Sn particles of SnSb will lead to improvement of cycle-ability. Especially, the polycrystalline characteristic of SnSb particles is considered to be beneficial to the cycling stability. The large amount of grain-boundaries inside the particles can buffer the volume change during the lithiation and delithiation process.

1. 서론

이차 전지는 대용량 전력 저장 장치인 전기 자동차나 전지 전력 저장 시스템등과 진보한 3C 제품인 휴대 전화, 캠코더, 노트북 등의 휴대 전자 기기의 소형의 고성능 에너지원으로 사용되고 있다. 휴대 전자 기기의 소형화와 장시간 연속 사용을 목표로 하는 부품의 경량화와 저 소비 전력화에 대한 연구가 필요하다. 따라서 소형이면서 고용량을 실현할 수 있는 이차 전지가 요구되고 있다. 이차 전지로서의 리튬 이온 전지는 니켈 망간전지나 니켈 카드뮴 전지보다 에너지 밀도가 높고 면적당 용량이 크다. 또한 자기 방전율이 낮으며 수명이 길다. 게다가 메모리 효과가 없어서 사용의 편리성과 장수명의 특성을 지닌다.

이차 전지들 중에서 뛰어난 리튬 이온 전지는 대부분 전기 화학적 성능이 우수하다. 전기 화학적 성질인 리튬 이온 전지의 용량과 cycle 수명은 양극 재료뿐만 아니라 음극 재료에서도 중요하다. 최근 몇 년 동안 리튬 이온 전지용 새로운 음극 재료의 개발에 대한 관심은 증가하였는데,^[1] 그 종류에 하나로 탄소계 재료가 고용량 음극 재료로써 개발되었다.

탄소계 재료는 리튬이 가역적으로 탈·삽입되며, 평형 전위(plateau potential)가 낮으며, 사이클 특성 등의 제반 특성이 매우 우수하다. 이러한 탄소계 음극 재료는 거의 모든 리튬 이온 전지에 사용되어 왔으나,^[1] 대부분의 전자 장치는 고 에너지 밀도를 필요로 하기 때문에 이론 밀도가 372 mAh/g 인 탄소계 음극 재료는 리튬 이온 전지의 고용량을 얻기에 결정적인 장애물로 여겨져 왔다. 따라서 고 용량의 신 음극 재료에 대한 연구가 요구되어 왔다.

리튬 합금은 1958년 Harris가 LiBr/Pc 전해질 내에서 백금 전극에 리튬을 전해 도금할 때 전극이 뒤틀리는 현상을 발견한 후 많은 연구가 진행되었다.^[2] 리튬 금속 합금을 형성하는 금속 (예 : Sn, Pb, Al, Au, Pt, Zn, Cd, Ag, Mg)

은 용량이 900 mAh/g 이상으로 탄소계 재료보다 매우 높다. 그러나 탄소계 재료가 intercalation/detercalation 반응을 일으키는데 비해 리튬 합금은 화학적 반응을 통해 리튬과 결합하기 때문에 부피 팽창이 크다는 단점이 있다. 충·방전 중에 생기는 큰 부피 팽창은 합금 내부에 큰 응력을 유발시켜 crack을 발생시킨다. 따라서 일반적으로 리튬 합금은 사이클 특성이 나쁘다. 많은 연구자들이 합금이 리튬과 결합할 때 일어나는 부피 팽창을 억제하기 위한 연구를 수행하였다.

Winter 등은 금속 host의 입자 크기를 작게 유지하면 리튬과 결합 시 부피 팽창이 수백 %이라 하더라도 절대 부피 변화 (absolute volume change)는 피할 수 있다고 보고하였다.^[5] 나노 결정립화는 cycle 특성 향상과 고 용량화의 두 가치 측면에서 효과적일 것으로 예상하였다. 왜냐하면 나노 결정립 재료는 미세한 결정립 덕분에 충방전시 수반되는 재료의 부피 팽창을 완충되고, 나노 결정립 재료는 느슨한 원자 배열 구조를 가지는 입계의 분율이 높으므로 보다 많은 수의 Li 이온의 입계에 intercalation을 하게 되고 따라서 높은 용량을 기대할 수 있다^[22].

따라서 본 연구에서는 이론 밀도가 다소 높은 Co 계 및 Sn계의 음극 재료에 관한 연구를 하였다. Co계 분말은 새로운 시도로 액상 환원법에 의해 나노 크기의 분말을 제조하였고 Sn계 분말은 Sn계 산화 분말에 Sb계 산화물 분말을 첨가하여 탄소 열 환원법으로 환원시켜 분말을 얻었다. 이들 분말들을 제조/분석/환원 열처리 등을 실시하여 리튬 이온 전지의 새로운 음극 재료로서의 적합성을 연구하였다.

2. 이론적 배경

2.1 이차 전지

배터리는 1차 전지와 2차 전지로 나뉘어 진다. 1차 전지는 한번만 사용하는 전지로 수은 (현재는 생산 중단-공해 문제) 망간, 알카라인 리튬 전지가 있으며, 2차 전지는 전기 화학 반응을 이용해 충전과 방전을 연속적으로 반복함으로써 반영구적으로 사용할 수 있는 화학 전지로서 납축전지, 리튬계 이차 전지, 니켈-카드뮴 이차 전지, 니켈-수소 이차 전지 등이 있다. 또한, 이차 전지의 구조를 흔히 전지 셀이라고 하는데 전지 셀은 집전체라는 극판상에 양극 활물질 또는 음극 활물질이 도포된 양극과 음극 사이에 분리막이 삽입된 것을 말하며 이차 전지는 전지 셀에 전해액을 주입하여 사용되고 있다. 리튬 이온 전지에서의 분리막은 전기 전도를 차단하고, 리튬 이온을 전도 할 수 있는 분리막으로 구성되며, 전극과 분리막 재료의 void에는 리튬 이온 전도를 위한 리튬염 함유 유기 전해액이 함침 되어 있다.

2차 전지는 충전이 300~500회이며 매일 1번 충·방전할 경우 1년~1.5년의 배터리 수명을 갖게 된다. 배터리는 어느 순간에 사용하지 못하는 것이 아니고 점차적으로 사용 시간이 줄어들게 되며 최근에 1차 전지를 충전하여 사용하는 경우도 있으나 분명히 배터리 외부 설명에 충전하지 말도록 배터리 제조 회사는 경고성 표기를 해놓았다. 이것은 충전할 경우 전지 내부의 +극과 -극이 연결되면서 단락이 일어나며 사용기기의 고장 발생의 원인이 된다.

2.1.1 이차전지의 종류

[소형 2차 전지]

소형 2차 전지는 핸드폰, 노트북 컴퓨터, 캠코더나 power tool 등에 사용된다. 현재 상용화되고 있는 전지로서는 Ni-Cd, Ni-MH, Li-ion 전지가 있다. 형태는 장난감, 사진기 등에 사용되는 1차 전지와 유사하다. 소형 2차 전지는 대형 전지와 달리 maintenance가 필요 없으므로 "sealed 전지" 라고도 한다.

▶ 작동 원리별 분류

1) 소형 Ni-Cd battery (니켈 카드뮴 배터리)

대형 2차 전지가 2차 대전 당시 유럽에서 개발된 데 비해, 소형 2차 전지는 1960년대 유럽에서 상용화 되었다. Ni(OH)_2 를 양극으로, Cd 을 음극으로 사용하는 전지이며, 알칼리 수용액을 전해질로 사용한다. 납축전지와 Ni-Cd 전지의 가장 큰 차이점은 전해질을 황산 대신 알칼리 수용액을 사용한다는 점이다. 알칼리 수용액은 황산과 같은 산성 수용액보다 전도성이 뛰어나다는 장점이 있다.

Ni-Cd 전지의 전압은 1.2 V인데, (비교- 건전지 : 1.5 V, 납축전지 2.0 V) Ni-Cd 전지에서는 전지를 다 사용하기 전에 충전하면 memory effect 때문에 다음 충 방전 시에 용량이 줄어드는 현상이 발생한다.

Memory effect의 단적인 예는 전기면도기처럼 매일 일정 시간 사용하고 곧바로 충전하는 기기에서의 이상 동작 현상을 들 수 있다. 본인이 면도하고 난 후 충전 후에 , 다른 사람이 면도하려고 하였는데 면도기가 작동하지 않는 것이다.

Memory라고 말할 수 있는 현상은 전지 (예를 들어 Ni-Cd 전지)를 강제

방전함으로써 memory를 지울 수 있다. Memory effect는 Cd(카드뮴)금속 고유의 특성이다. 카드뮴 금속은 수정과 같은 결정 구조를 이루고 있는데 방전이 일어나면서, 반응이 일어난 부분은 결정 구조가 흐트러져 비정형 구조로 변한다. 비정형 구조와 결정 구조 사이의 경계는 충전과 방전을 거듭하면서 끊어지고, 이러한 경계가 memory effect의 원인이 된다.

2) Ni-MH battery (니켈 수소 전지)

1970년대에 "수소 저장 합금 (Hydrogen Storage Alloy)" 이 개발되었다. 수소저장 합금이란 압력과 온도의 변화에 따라 수소를 흡수했다가 방출했다가 하는 금속 합금이다. 이에 따라 1990년대 초에 Ni-Cd 전지에서 음극인 Cd을 수소 저장 합금으로 대체하여 memory effect를 피하고, Cd이라는 공해 물질도 쓰지 않게 되고, 또한 용량도 증대시켜 Ni-MH 전지가 상용화 되었다. 전압도 Ni-Cd와 동일한 1.2 V로서 기존 전지와 호환이 가능하였다.

단점은, 가격이 비싸고 출력이 떨어진다는 것이다. 따라서 아직까지 power tool과 같은 고 전류를 요구하는 응용 기기에서는 Ni-MH가 Ni-Cd보다 불리하다.

3) Li-ion 전지

Li-ion 전지는 Ni-Cd, Ni-MH 전지와는 성격이 다르다. 일단 전압이 3.6 V로 기존 전지의 3배나 된다. 전해질로는 수용액 대신에 유기 용매를 사용한다. 그 이유는 전지 내부의 전해질에서 산화 환원 반응이 일어날 때, 전해액이 수용액일 경우 1.35 V에서 분해가 일어나므로 대신에 4 V 이상의 전위차에서도 분해 없이 안정한 유기 용매를 전해질로 사용한다. Li-ion 전지는 현

재 양극으로는 LiCoO_2 를 사용하고, 음극은 카본이나 graphite를 사용한다.

충전 시에는 LiCoO_2 속에 있는 Li 이온이 빠져 나와서 음극의 결정 속으로 들어간다. 방전 시에는, 역반응이 일어난다. Graphite 격자 구조 속에 있는 Li 이온이 빠져 나와 전해질 속을 이동하여 양극의 결정 구조 속으로 들어간다. 즉, 충방전시에 Li 이온이 양극과 음극 사이를 왔다 갔다 하게 된다. 이런 이유로 초기에는 Li이온이 그네를 타는 것처럼 왔다 갔다 한다고 하여 "Swing 전지" 또는 흔들의자처럼 왔다 갔다 한다 하여 "rocking chair concept에 의한 전지" 등으로 불렸으나, 일본에서 Li-ion 전지로 명명하였다. Li-ion 전지에는 순수한 Li 금속은 포함되어 있지 않다. Li 금속은 매우 반응성이 높은 금속이며, 물에 닿으면 폭발적인 반응을 일으켜 위험할 수 있다.

[대형 2차 전지]

대형 2차 전지에는 "납축전지 (Lead Acid Battery)" 와 또한 대형 Ni-Cd (Nickel-Cadmium Battery)가 있다. 대형 전지는 용도별로 분류해 보기로 한다.

▶ 용도별 분류

1) SLI (Starting, Lighting and Ignition)

자동차에 쓰이는 납축전지가 대표적인 예이다. 대형 전지는 자동차처럼 box 형태의 모습을 취하고 있다. 비행기에서는 납축전지보다 고급품인 Ni-Cd가 사용된다. 생산 현장이나 골프장에서 쓰이는 전기 자동차는 납축전지를 사용하지만, 자동차 SLI 용으로 쓰이는 납축전지와는 성능이 다르다.

2) UPS (Uninterrupted Power Supply)

전기가 나갔을 때, 비상조치로서 장비에 전원을 공급할 목적으로 전지가 사용된다. 납축전지가 여러 개 조합된 형태를 취하고 있으며 부피도 크다.

3) 기타

이밖에 Load-leveling 등에도 쓰인다.

대형 전지 사업의 특징 대형 전지는 부피가 크고 무겁다. 또한 에너지 저장소인 전지를 원거리 수송하는 것은 근본적으로 위험하다. 이런 이유 때문에 공급자와 수요자의 지리적 거리가 짧아지는 경향이 짙어 사업이 계속 localized 되고 있는 특징을 보이고 있다.

2.1.2 리튬 이차 전지의 원리

재료의 화학 반응시 필수적으로 전자 이동(electron transfer) 현상이 수반되며, 각 재료에 따라서 고유한 electrochemical potential ($-\Delta G/nF$)에서 반응이 일어난다. 동일하지 않은 재료는 모두 전위가 다르므로 전위차가 발생하고, 상이한 재료간의 전위차를 이용하는 것이 전지의 기본 원리이다.

리튬 이온 전지는 intercalation chemistry를 이용한 전지로서, 전기 화학적으로 lithium을 intercalation 할 수 있는 양극 및 음극 재료와 lithium ion을 transport 할 수 있는 매질로서 비양성자성극성유기용매를 사용한다. 그 원리의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다.

양극에 리튬을 포함하고 있는 화합물을 사용하고 이 양극의 리튬은 충전시 양극으로부터 탈 도프하고 방전시 양극으로 도프 된다. 이와 같이 리튬의 도프·탈 도프가 가능한 재료로 양극에 사용되는 대표적인 재료가 코발트산 리튬이다.

충전시는 리튬 이온이 양극에서 탈 도프하여 음극 흑연의 층간으로 이동하고 방전시는 흑연층 사이에서 리튬 이온을 이동시켜 양극층 사이로 되돌아온다. 충방전에 따른 변화는 전극이나 전해액은 화학 반응을 일으키지 않고 리튬 이온이 양극과 음극 사이를 이동하는 것이다.

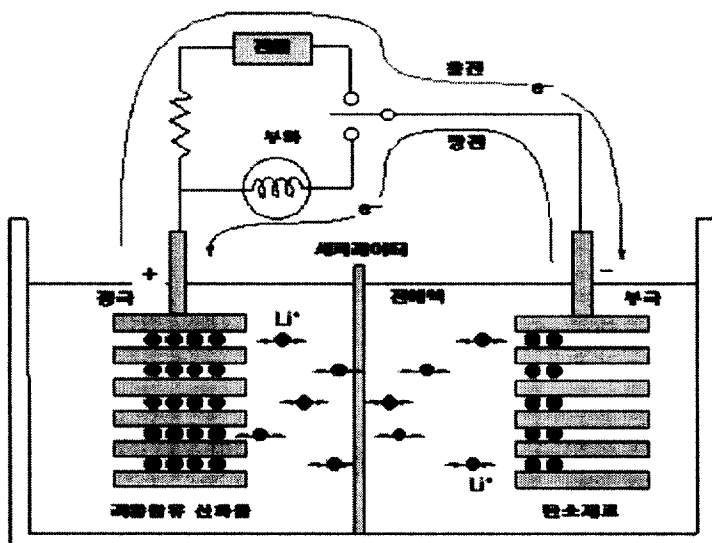


Fig. 1 리튬 이온 전지 원리의 개략도

2.1.3 리튬 이차 전지의 구조

전지의 내부 구성은 Table. 1에 나타나 있듯이 양극, 음극, 격리막 및 전해액으로 이루어져 있으며, 크게 구분하면 전극과 전해질로 구성된 것이 화학 전지라 할 수 있다. 전극은 기본적으로 산화/환원이 일어날 수 있는 물질을 핵심 소재로 하여 구성되어 있으며 전해질은 전지내의 전기 흐름을 완성시켜 주기 위한 전도성 매질이라 할 수 있다. 여기서 이차 전지용 활물질은 전극을 구성하는 핵심 전극 재료로서, 전기 화학적으로 산화/환원이 일어날 수 있는 물질에 해당한다.

현재 최고의 전지 시스템으로 각광받고 있는 Li-ion 전지 분야는 1980년대에 제안된 rocking chair 개념에 근거하여 설계되었으며, 이 개념에 따르면 음극과 양극 활물질은 리튬 이온을 흡수/배출 할 수 있는 이온 및 전자전 도성 매질로 구성되고 전해질 (액체 및 고체)은 이온 전류가 흐를 수 있는 이온 전도성 매질로 구성되어 있으며 사용된 양극 활물질의 전극 전위가 리튬 금속의 것에 대해 noble 한 쪽의 값을 가져야 한다.

그렇다면 리튬 이온이 제거된 상태로 초기 충전시 리튬 이온을 흡수 할 수 있는 부류의 양극 활물질은 MnO_2 , $LiMn_2O_4$, V_xO_y , Carbon, $(CF)_n$, Polyaniline, Polypyrrole, Polyacene 등을 들 수 있으며 리튬 이온이 흡장된 상태로 초기 충전시 리튬 이온이 제거 될 수 있는 부류의 것은 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$ 와 그들의 고용체 화합물이 있다.

또, 음극 활물질은 양극 활물질과 상보적인 형태를 가지면서 전위가 리튬의 전극 전위에 가까운 값을 가져야 하는데 MnO_2 와 같은 재료는 Li_xAl 와 같이 초기 충전시 리튬 이온을 제거할 수 있는 재료가 짝이 되어야하며, $LiCoO_2$ 같은 재료는 탄소 재료나 SnO_x 같은 산화물로 초기 충전 때 리튬 이온이 저장 될 수 있는 매질이 짝을 이루게 된다.

현재 상용화되어 있는 리튬 이온 이차 전지는 SONY Engerytec에서 채택하였던 시스템을 그대로 따르고 있는데 거기서 일부 제조사가 탄소 재료를 흑연질 재료로 바꿔 쓸 뿐이다. 이에 맞서 1996년도에 Fuji Photo Film의 자회사인 Celltec에서 ATCO (amorphous tincomposite oxides)를 음극으로 사용한 새로운 시스템을 제안하였으나 별 성과를 거두지 못한 상태이며 최근 음극재의 주력은 천연 흑연에서 인조 흑연으로 넘어간 후 대부분의 전지 메이커들이 인조 흑연을 채용한 상태이다.

최근 흑연에 규소 산화물을 소량 첨가하여 용량을 확대한 제품들도 선보이고 있다. 양극 활물질의 경우 대부분의 시장을 LiCoO_2 가 석권하고 있으며 가격이 저렴한 LiMn_2O_4 등이 연구되어 시제품으로 나온 후 HEV등의 용도에 시험적으로 적용되고 있고 리튬에 니켈이나 황 등을 중심으로 한 활물질도 개발되고 있으나 실제 양산에 적용되기는 요원한 실정이다. 전해액의 경우는 solvent와 salt로 크게 구분 할 수 있으나 salt로는 LiPF_6 이 대다수의 제품에 사용되고 있고 solvent의 경우는 기업의 전압 및 온도 범위 등 제품 특성에 맞게 다양하게 사용되고 있다

Table. 1 이차 전지의 구조

전지의 구조	특징
집전체	활물질의 전기 화학 반응에 의해 생성된 전하를 모으거나 전기 화학 반응에 필요한 전자를 공급하는 역할
합제	합제는 활물질 및 결합제로 구성된 합성체이다.
음극	음극 집전체와 음극 합제로 구성되며 기능적으로는 전기 화학 적인 반응에 의해 전자를 생성하고 소모할 수 있으며 집전체를 통하여 외부 회로에 전자를 제공하는 역할
음극 합제	음극 활물질과 이를 고정하기 위한 결합제와 전자 전도성을 향상시키기 위한 도전재로 구성
결합제	0V-4.5V의 전기 화학 반응에서 안정한 화학 물질로서 리튬 이온 전지에서 결합제는 활물질의 페이스트화, 활물질 상호 접착, 집전체와의 접착, 활물질 팽창 및 수축에 대한 완충 효과 등의 역할
양극재료	구조적으로 Van der Waals 층 사이로 이온이 이동할 수 있는 층상 화합물 또는 3차원 구조의 이온 이동 통로를 가진 재료가 대부분. LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 등과 이들의 변이 구조 재료가 개발
양극	양극 집전체와 양극 합제로 구성되며 기능적으로는 전기 화학 반응에 의해 전자를 생성하고 소모할 수 있음 집전체를 통하여 외부 회로에 전자를 제공하는 역할
전해액	양극 및 음극에서 리튬 이온을 운송하는 매질의 역할. 유기 용매에 리튬염이 용해된 전해질을 사용.
격리막	양극과 음극이 직접 접촉하여 쇼트 되는 일이 없도록 분리하는 부자재뿐만 아니라, 안정성 향상에 중요한 역할

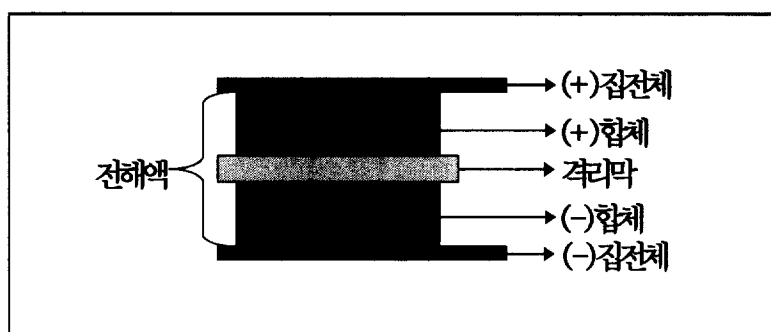


Fig. 2 리튬 이온 전지의 개략도

2.1.4 양극 활물질과 음극 활물질

(1) 양극 활물질

리튬 이온 전지는 Li-CIC가 아닌 탄소질 재료 자체를 음극 활물질로 사용하고, 양극 활물질에 리튬 화합물을 사용하는 것이 보통이다. 양극 활물질은 구조적으로 Vander Waals 층 사이로 이온이 이동할 수 있는 층상 화합물 또는 3차원 구조의 이온 이동 통로를 가진 재료가 대부분이다. 리튬 이온 전지의 양극 재료로는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 등과 이들의 변이 구조 재료가 개발되고 있다.

양극은 양극 집전체와 양극 합제로 구성되며 기능적으로는 전기 화학 반응에 의해 전기를 생성하고 소모할 수 있으며 집전체를 통하여 외부 회로에 전자를 제공하는 역할을 한다.

양극 활물질은 함유하고 있는 리튬이 전기 화학적으로 자유로이 도프, 탈도프가 가능해야 한다. 양극 활물질은 세라믹 재료로서 전자 전도성이 낮아 별도의 도전재를 사용하여야 하며 카본 블랙이나 흑연 분말을 사용한다. 전지에서 양극은 최소한 1 V이상에서 작용하므로 리튬 이온과 탄소 재료의 반응이 없어 탄소 재료는 우수한 도전재로서의 역할을 한다.

(2) 음극 활물질

음극 재료로는 리튬 금속이 3860 mAh/g의 비용량을 가져 에너지 밀도면에서 우수하나 충방전에 따른 결정의 형성으로 수명이 짧고 열 폭주 등의 안전성의 문제로 인하여 실제로 사용상에 불리하다. 리튬의 전위와 유사한 LIC (Lithium Intercalated Carbon)는 용량 면에서 리튬보다 작으나 수명과 안정성면에서 우수하다. LIC재료로서는 흑연이나 탄소가 이용된다.

리튬 이온 전지의 음극용 카본으로서는 흑연, CVD에 의한 열분해 흑연, PAN계, 핏치계, 레이온계, 페놀계 등의 탄소 섬유, 코크스, 유리상 카본, 폴리머의 저온 탄화물 등의 탄소질 재료가 사용된다. 이것들을 대별하면 흑연계, 코크스계의 소프트 카본계, 하드 카본계로 나눌 수 있다. 크게는 흑연계와 탄소계로 대별되며 흑연계를 채택한 회사는 Sanyo, Matsushita, A&T Battery, Shin-Kobe, GS, Moli, Mitubshi, Hitachi Maxel, Sony, SOD, LG Chem, STC 등이며 탄소계를 채택한 회사는 Sony, Hitachi Maxel, A&T Battery 등이다.

음극은 음극 집전체와 음극 합제로 구성되며 기능적으로는 전기 화학적인 반응에 의해 전자를 생성하고 소모할 수 있으며 집전체를 통하여 외부 회로에 전자를 제공하는 역할을 한다. 음극 합제는 음극 활물질과 이를 고정하기 위한 결합제와 전기 전도성을 향상시키기 위한 도전재로 구성된다.

결합제는 0~4.5 V의 전기 화학 반응에서 안정한 화학물질로서 리튬이온전지에서 결합제는 활물질의 페이스트화, 활물질의 상호 접착, 집전체와의 접착, 활물질 팽창 및 수축에 대한 완충 효과 등의 역할을 한다.

Fig. 3은 리튬 금속 전지와 리튬 이온 전지의 충방전 메커니즘을 비교한 그림이다. 리튬 금속을 2차 전지 음극에 사용하면 위와 같이 에너지 밀도가 높고 자기 방전율이 낮다는 장점은 있으나 실제 전지를 충방전시켜 사용할 때에는 몇 가지 심각한 문제점이 발생한다.

첫째로 리튬 금속은 방전시에 전해액에서 리튬 이온으로 용해되었다가 충전시에 다시 리튬 금속으로 음극에서 석출되는데 그 석출 형태가 문제이다. 방전 이전의 상태인 균일 평면상의 리튬으로 복귀하면 문제가 없지만 실제로는 바늘 모양 또는 나무 가지 모양 결정(dendrite)이나 미립자 결정으로 형성되는 경우가 많다. 이러한 dendrite는 충전이 진행됨에 따라 계속 성장하여 결국 격리막(separator)을 관통하여 양극에 도달, 내부 단락이나 사이클 특성

열화의 원인이 된다. 그리고 큰 전류로 충전시킬수록 dendrite가 형성되기 쉬우므로 금속 충전을 행하면 사이클 특성이 급격히 저하된다. 사이클이 진행됨에 따라 리튬의 석출 형태가 dendrite 증가로 이어지면 음극의 리튬 금속 표면층이 두꺼워져 반응성이 높아지고 외부 단락 등의 오작동시 격심한 방전이 일어나 발화 위험성이 증대된다. 리튬 금속의 융점은 179 °C 정도이므로 이러한 경우 연소도기 쉽고 고온시의 안전성 확보가 어렵게 된다.

둘째로 리튬 금속은 부하 특성이 나쁜데, 즉 작은 부하에 대해서는 리튬의 고 에너지 밀도 특성이 충분히 발휘되는데 반하여 고부하 방전시에는 음극 이용률이 낮아져서 에너지 밀도가 저하된다. 한편 사이클 특성은 고부하 방전시에는 비교적 양호한 특성을 보이나 저 부하 방전시에는 현저히 열악해진다. 따라서 리튬 금속을 음극에 사용하면 부하 특성과 사이클 특성을 양립시키는 것이 매우 어렵다.

이러한 문제점을 인하여 리튬 금속 2차 전지는 상용화가 이루어지지 못하였으며 리튬 금속 대신 리튬 이온의 전기 화학적 층간 충전/방전이 가능할 뿐만 아니라 전기 화학적 전위도 리튬 금속과 유사한 값을 갖는 탄소를 음극 재료로 사용하는 리튬 이온 2차 전지가 개발되기 시작하였다. 즉 리튬 금속 2차 전지의 경우 충방전이 진행됨에 따라 리튬 금속의 dimension이 변화하고 음극에서는 리튬 금속이 dendrite형으로 계속 석출되어 전지 단락의 원인이 되지만, 층간 화합물인 탄소 재료를 음극에 사용하면 충방전시 리튬의 이동만 생길 뿐 전극 물질은 원형을 유지하기 때문에 전지의 수명이 향상될 수 있다는 장점이 생긴다.

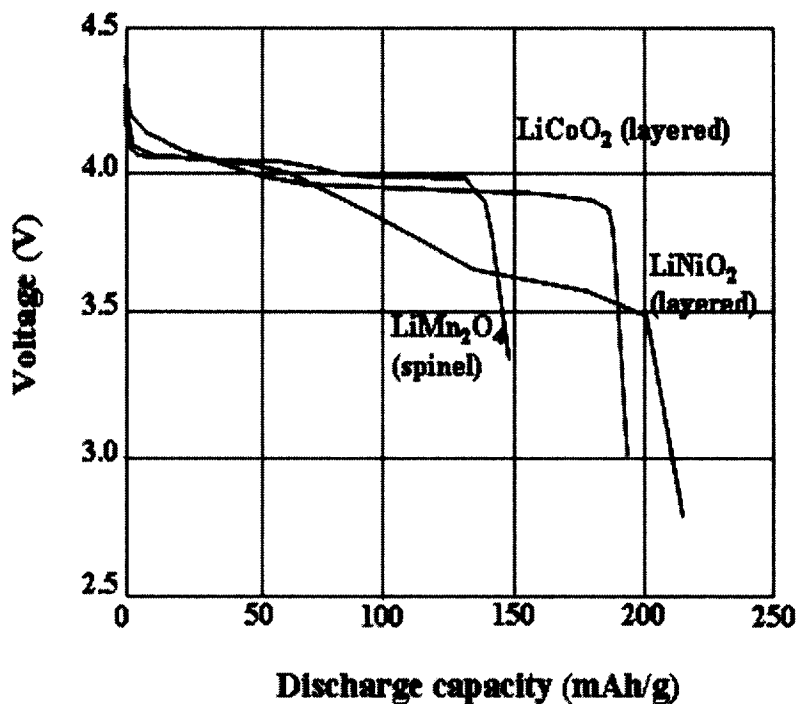
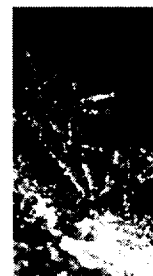
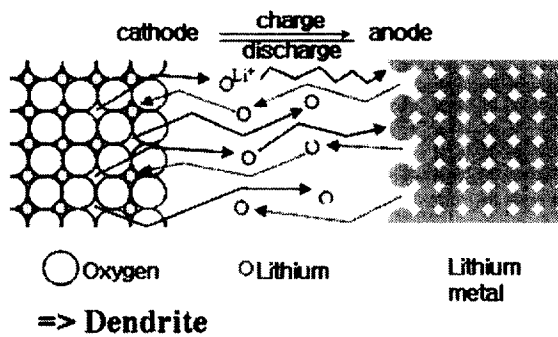


Fig. 3 Voltage VS discharge capacity of cathode electrode.

Table. 2 Type and specific of cathode electrode

	LiCoO ₂	LiNiO ₂	LiNi _{1-x} Co _x O ₂	LiMn ₂ O ₄
Structure	Layered	Layered	Layered	Spinel
Preparation	Easy	Difficult	Difficult	Difficult
Cost	High	Moderate	Moderate	Low
Capacity (mAh/g)	135	160	195	120
Cycle Life	Long	Moderate	Long	Moderate
Safety	Good	Fair		Excellent

**Electrode of Li
metal**



**Electrode of
Carbon
material**

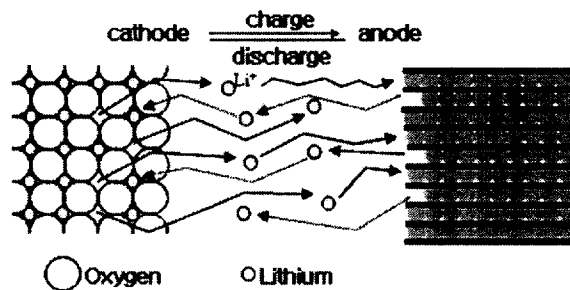


Fig. 4 Difference of Li-metal anode and carbonaceous anode.

2.1.5 분말의 나노화, 복합화

Fig. 5에 제시된 것처럼 탄소 재질은 초기 전지의 비용량은 작으나 사이클 증가하여도 비용량이 감소가 적으므로 현재 사용하고 있다. Si이나 Al과 같은 금속 분말은 초기 비용량이 크나 사이클 수에 따라 비용량이 급격히 감소한다. 이에 대한 원인은 충전/방전시 Li이온이 삽입/탈리에 따라서 분말의 팽창이 발생하며 특히, 입계에서 균열이 발생하여 효율이 떨어지는 것으로 파악되고 있다. 또한 Fig. 6과 같이 분말의 나노화와 복합화를 실시하여 분말의 전지적 특성 향상을 기대한다.

(1)분말의 나노화 : 일반적인 μm 급의 분말은 Li 이온의 삽입/탈리에 따라 분말 내의 입계 또는 분말 간에 팽창이 심하여 균열이 발생되기 용이하므로 분말을 나노화하여 분말 내의 입계를 거의 없게 만들고 입자 간에 보다 느슨한 구조를 만들어 팽창에 의한 균열 발생을 억제하는 방안이다. 또한, 나노화가 되면 비표면적이 증가하여 Li 이온의 삽입이 용이하므로 초기 전지의 비용량도 증가할 가능성이 크다.

(2)분말의 복합화 : 제3 원소를 첨가하여 충전/방전 시 분말의 팽창을 완화하여 사이클 수에 따른 비용량의 감소를 방지하는 방안이다.

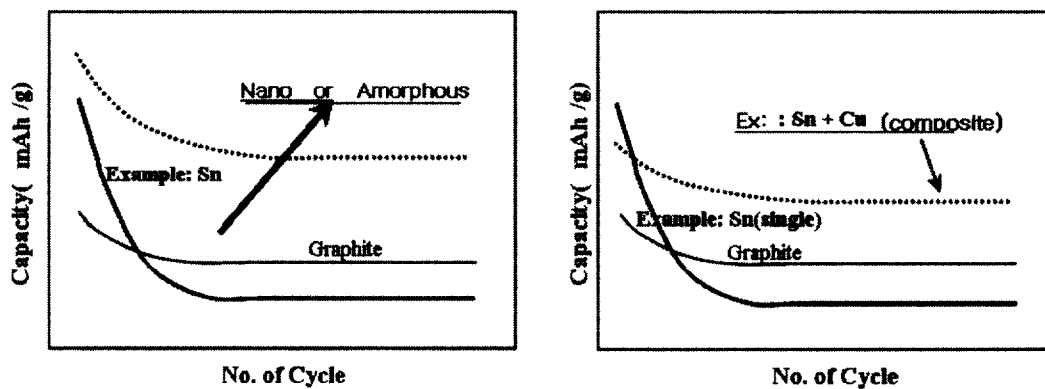


Fig. 5 Necessity for nano-powder or amorphous powder, and composite powder for anode

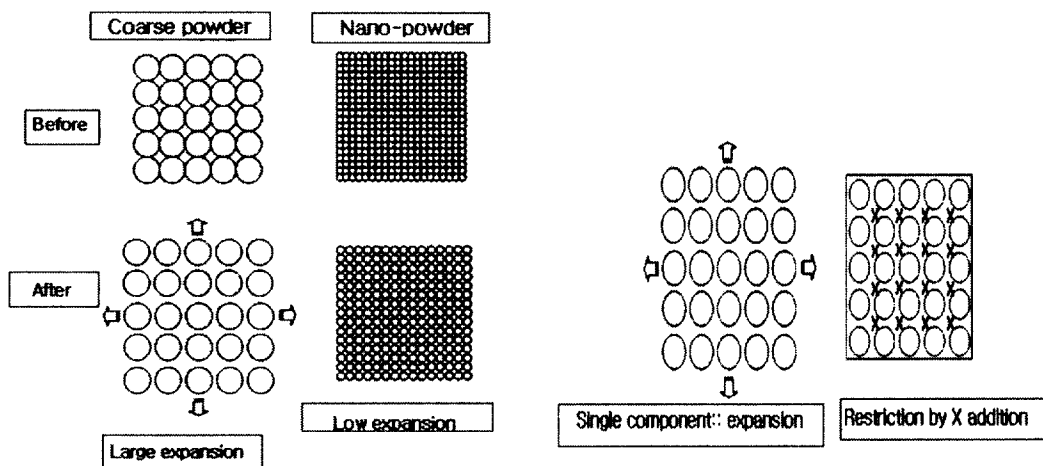


Fig. 6 Advantage of nano-scale and composites

2.1.6 전지의 이론적인 비용량 계산법

Anode 활물질 결정 구조 내에 들어갈 수 있는 Li 원자의 개수만큼 전자가 생기므로 여기에 전자 한 개가 가지는 전하량을 곱하면 활물질 전체에서 발생할 수 있는 이론적인 전하량을 구할 수 있다.

$$Q = F \frac{Z}{M}$$

Q : 활물질 단위 무게 당 전하량 (C/g 또는 Ah/kg, mAh/g)

F : 패러데이 정수 (전자 1몰의 전하량, 9.65×10^4 C/mol, 26.8 Ah/mol)

전자 한 개의 전하량은 밀리컨의 기름방울 실험을 통해 정확하게 측정되었다.

1.602×10^{-19} C = 4.45×10^{-23} Ah (1 C = 1 A 전류가 1초 동안 흐른 전하량을 의미함)

$(6.022 \times 10^{23} / \text{mol}) \times 1.602 \times 10^{-19}$ C (4.45×10^{-23} Ah) = 9.65×10^4 C/mol (26.8 Ah/mol)

Z : 활물질 원자 1개당 결합 가능한 Li 원자 개수

M : 활물질 분자량 (g/mol)

예) Co metal

Z : 1 M : 58.93 g/mol

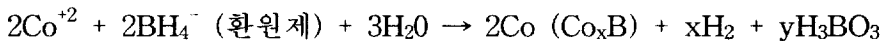
$$Q = 26.8 \times \frac{1}{58.93} = 0.454776853 \text{ Ah/g} \approx 455 \text{ mAh/g}$$

2.2 액상 환원법(chemical reduction)^[24, 25]

금속염을 수용액이나 유기 용매에 녹여서 금속 이온이 이온 상태로 존재하게 한 후 sodium borohydride(NaBH_4), KBH_4 , hydrazine(N_2H_4)과 같은 무기 환원제를 첨가하여 금속 이온을 환원시켜 나노 금속 분말을 석출시키고 물이나 유기 용제로 세척 후 필터링하여 금속 나노 분말을 제조하는 공법이다. 일례로 물에 용해된 Co이온이 환원제에 의하여 환원되어 Co 나노 분말이 형성되게 된다.

-공정 흐름도: 금속염(예: Co질산염, Cu질산염 등) 수용액에 환원제 첨가 → 나노 분말 석출(비정질) → 필터링/세척 → 건조 → 나노 크기의 균일 혼합된 복합 나노 분말 → 전지 성능 시험

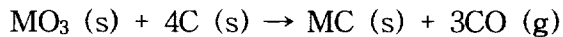
-환원 반응 기구 일례



이러한 공법으로 제조된 분말은 비정질상이며 입자 크기는 수십 nm급 수준인 것으로 알려져 있다. 상온 근처의 온도에서 분말이 제조되고 대량으로 나노 분말이 제조될 수 있으므로 개발 시 양산화 가능성이 높은 공법이다.

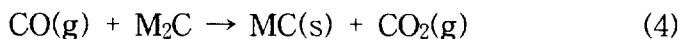
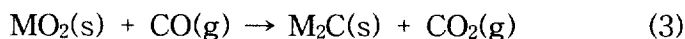
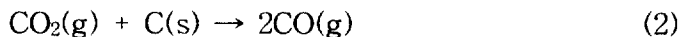
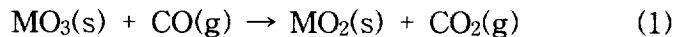
2.3 탄소 열 환원법(carbothermal reduction)

탄소 열 환원법^[7]은 탄화물, 질화물 혹은 붕화물과 같은 세라믹 분말을 상업적으로 제조하는데 유용한 공정이며, 실리콘 카바이드의 경우는 거의 전량 탄소 열 환원법에 의해서 제조되어 진다. W. Gruner^[6,7]에 따르면, tungsten carbide 의 탄소 열 환원 모델의 전반적인 반응은 다음식과 같다. (M = Metal)



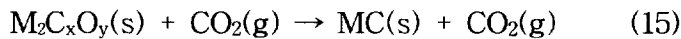
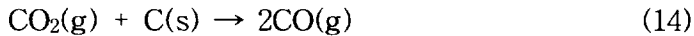
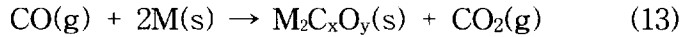
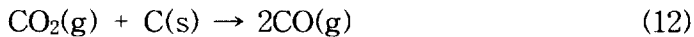
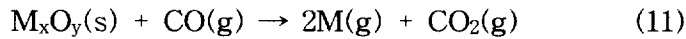
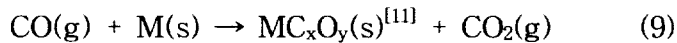
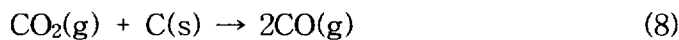
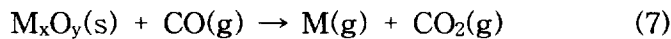
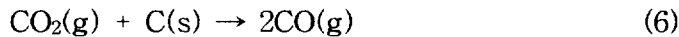
실제로 tungsten carbide는 위의 식과 같이 직접적으로 생성되지는 않고 아래의 반응식과 같은 경로를 거쳐 생성되어진다. MO_3 과 carbon 입자사이의 고상반응에 의해서 생성된 $\text{CO}(\text{g})$ 중에 일부는 carbon과 반응하여 $\text{CO}_2(\text{g})$ 를 생성시키고, 식(2)과 같이 일부는 산화물 내부로 확산해 들어간다. 산화물 내부에서 일부는 산화물 내의 산소와 결합하여 $\text{CO}_2(\text{g})$ 로 변환되어 방출되고(식 3) 일부는 분해되어 C와 O로 존재한다(식 9).

이러한 반응이 진행될 때, $\text{CO} (\text{g})$ 가 산화물 내에서 분해되는 속도 V_a 보다 산화물 내의 산소와 반응하여 $\text{CO}_2 (\text{g})$ 로 방출되는 속도 V_b 가 훨씬 빠르다면 식(1, 2, 3, 4)과 같은 형성 반응을 일으킨다^[7,8].



또한, 생성된 $\text{CO}(\text{g})$ 가 산화물 내에서 분해되는 속도 V_a 보다 산화물 내의 산소와

반응하여 $\text{CO}_2(\text{g})$ 로 방출되는 속도 V_b 가 훨씬 느릴 경우에는 식(5-15)과 같은 형성반응을 일으킨다.^[7,8,9,10]



이러한 반응이 계속 진행되어 산화물 내의 산소의 함량은 감소되고, 탄소함량은 증가되어 MC_xO_y 와 같은 oxycarbide가 형성되어지고 최종적으로 tungsten carbide가 형성된다.

이와 같이 탄소 열 환원 반응에서 초기 고상 반응에 의해 형성된 $\text{CO}(\text{g})$ 는 전반적인 환원/침탄 반응에 중요한 영향을 미친다. 따라서 일반적인 분말 야금에 있어서의 중요한 공정 변수로 인지되는 입자 크기와 혼합도 등 이외에 탄소 열 환원 반응에 있어서의 탄화물을 제조시에는 반응에 의해 생성되어지는 $\text{CO}(\text{g})$ 도 중요한 변수로 작용되어진다.

3. 실험 방법

3.1 액상 환원법에 의한 Co계 분말의 제조

본 실험에 사용한 시용한 시료는 아래의 Table. 3에 나타내었다.

Table. 3 List of raw materials.

sample	molecular formula	purity	manufacturing company
Cobalt (Ⅱ) chloride hexahydrate	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	97.0 %	Samchun,pure.chemical Co., Ltd.
Sodium borohydride	NaBH_4	98.0 %	Samchun,pure.chemical Co., Ltd.
Cetyltrimethylammoni um bromide	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$	99.0 %	Samchun,pure.chemical Co., Ltd.

3.1.1. CTAB(Cetyltrimethylammonium bromide-양이온성 계면 활성제)를 첨가한 분말의 제조

Fig. 7에 나타낸 장치를 이용하여 3000 cc 용량의 비커 2개에 각각 증류수를 500 cc 넣고 약 30 분가량 고순도 질소 (N_2)로 충분히 퍼징하였다. 이때 질소 투입구 외에 가스가 빠져나갈 수 있는 작은 구멍을 제외하고 모두 고무 마개로 나머지 구멍을 막아 이물질의 침입을 차단하였다. 퍼징된 증류수에 계속 질소를 흘려보내면서 용질인 cobalt (II) chloride hexahydrate와 계면 활성제인 cetyltrimethylammonium bromide(이하 CTAB)를 동시에 한쪽 비커에 장입하였고 또 다른 비커에는 환원제인 sodium borohydride를 장입하였다.

각 각의 비커에 magnetic bar를 넣어 교반을 시키면서 서서히 녹였다. 이때 용질이 담긴 비커에는 CTAB로 인해 많은 기포가 생성되어 끓어오름이 있으므로 교반 속도에 주의를 기울였다.

질소를 주입하면서 교반시켜 완전히 분말들이 녹여 침전물이 보이지 않을 정도가 되면 환원제 용액이 든 비커의 용액을 서서히 용질과 계면 활성제가 들어있는 비커에 적하시켰다. CTAB로 인해 순식간에 끓어올라 넘칠 수도 있기 때문에 조금씩 여러 번에 나누어 끓어오름을 방지하였다. 이때 순식간에 반응이 일어나서 본래의 용액의 색(용질 용액-붉은색, 환원제 용액-투명한색)에서 검은색으로 변함을 볼 수 있었다.

이렇게 하여 완전히 두 용액을 반응시키고 나면 이 용액을 Fig. 8의 필터링 장치에 넣고 분말을 걸러냈다. 세척은 증류수로 2회, 에탄올로 1회 실시 하였다. 세척 후 분말은 약 80 °C의 오븐에서 건조시켰다.

3.1.2. CTAB(Cetyltrimethylammonium bromide-양이온성 계면 활성제)를 첨가하지 않은 분말의 제조

Fig. 7에 나타낸 장치를 이용하여 3000 cc 용량의 비커 2개에 각각 증류수를 500 cc 넣고 약 30분가량 고순도 질소 (N_2)로 충분히 퍼징하였다. 이때 질소 투입구 외에 가스가 빠져나갈 수 있는 작은 구멍을 제외하고 모두 고무마개로 나머지 구멍을 막아 이물질의 침입을 차단하였다. 퍼징된 증류수에 계속 질소를 흘려보내면서 용질인 Cobalt (II) chloride hexahydrate를 한쪽 비커에 장입하였고 또 다른 비커에는 환원제인 sodium borohydride를 장입하였다.

각 각의 비커에 magnetic bar를 넣어 교반을 시키면서 서서히 녹였다.

질소를 주입하면서 교반시켜 완전히 분말들이 녹여 침전물이 보이지 않을 정도가 되면 환원제 용액이 든 비커의 용액을 서서히 용질이 들어있는 비커에 적하시켰다. 이때 순식간에 반응이 일어나서 본래의 용액의 색(용질 용액-붉은색, 환원제 용액-투명한색)에서 검은색으로 변함을 볼 수 있었다.

이렇게 하여 완전히 두 용액을 반응시키고 나면 이 용액을 Fig. 8의 필터링 장치에 넣고 분말을 걸러냈다. 세척은 증류수로 2회, 에탄올로 1회 실시 하였다. 세척 후 분말은 약 80 °C의 오븐에서 건조시켰다.

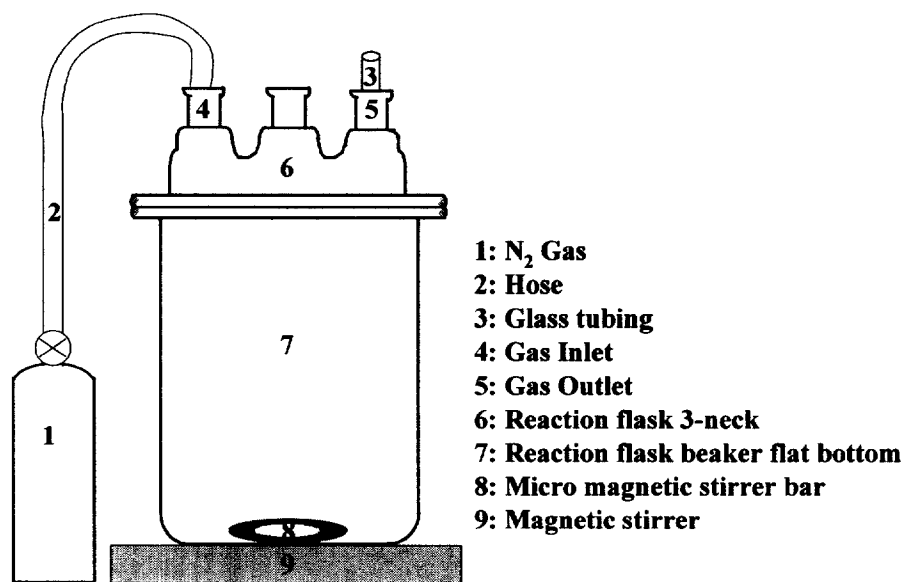


Fig. 7 Schematic diagram of chemical reduction.

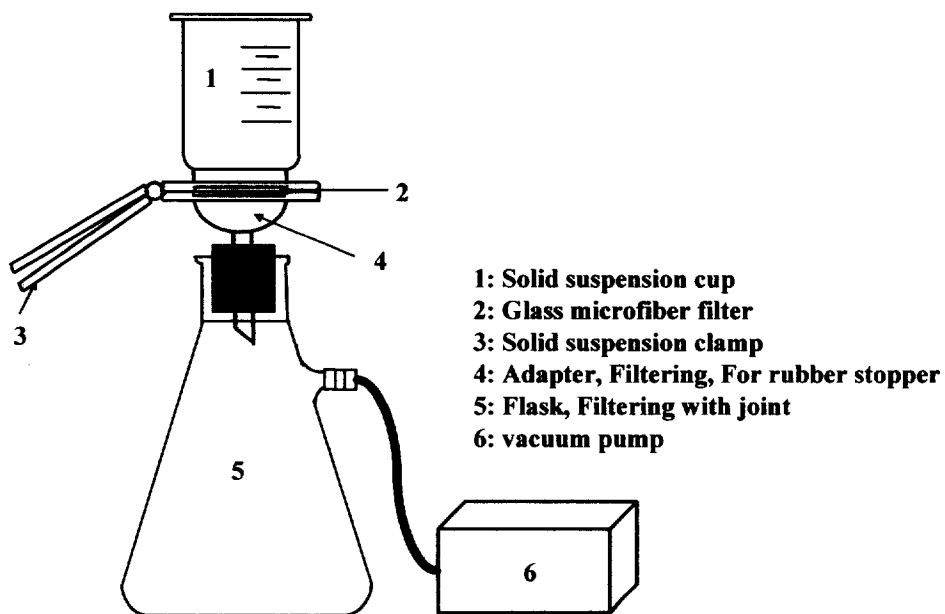


Fig. 8. Schematic diagram of Filtering.

3.1.3. 열 중량 분석, 시차 열분석 (TGA : Thermogravimety Analysis ,SDT2960(TA Instruments, 미국) - DTA : Thermogravimety Analysis - Differential Thermal Analysis, STA409pc(Netzsche, 독일))

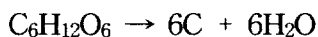
온도-무게 변화량의 곡선으로부터 시료의 열 변화 상태를 알고 정성 및 정량 분석을 하기위해 TGA를 실시하였고, 온도의존성을 측정하기 위해 DTA를 실시하였다.

실험에 실시한 온도 범위는 분당 10 ℃의 가열 속도로 ~1000 ℃ 구간이고 저울 감도는 0.1 μg 이었다.

3.1.4 탄소 코팅 열처리

액상 환원법에 의해 제조되어 건조된 분말을 Fig. 9에 나타낸 로터리 로에서 열처리를 하여 탄소 코팅시켰다. 이때 탄소 코팅제로 사용된 분말은 포도당 (glucose, C₆H₁₂O₆, ORIENTAL CHEMICAL. INDUSTRIES, Extra pure)이다.

포도당은 다음의 반응식으로 탄소 코팅이 이루어진다.



Co계 분말과 C₆H₁₂O₆의 분말의 무게 비를 80 : 20으로 하여 C₆H₁₂O₆의 분말의 무게를 정했다. 이때 열처리 시 C₆H₁₂O₆의 무게 감량이 60 %인 것을 감안하여 분말의 무게를 측정했다. 이렇게 정해진 분말은 증류수에 침전물이 보이지 않을 때까지 스푼으로 저어 녹인 후 건조된 Co계 분말과 같이 녹였다. 이렇게 녹인 분말은 초음파 세척기를 이용하여 약 1 시간 가량 분산시킨 후에 건조시켜 완전 건조되면 로터리 로에 넣고 고순도 Ar 분위기에서 열처리 하였다.

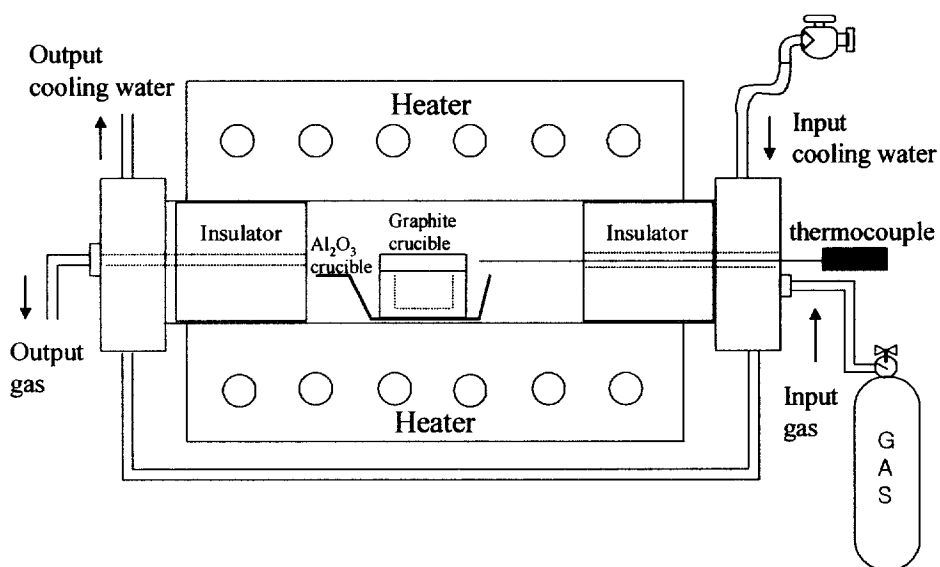


Fig. 9. Schematic diagram of reaction equipment.

3.1.5 분말 특성평가

- (1) 비표면적 특성 평가 (BET, Surface Characterizing Analyzer, ASAP2010 & TriStar3000 (Micromeritics, 미국))

본 실험에 사용된 BET 장치는 Static 방법에 의해 측정된다.

$$2 \frac{P_1 V_d}{T_d} = \frac{P_2 V_d}{T_d} + \frac{P_2 V_s}{T_s} + \frac{P_2 V_i}{T_i} + \frac{760}{273} V_a$$

P_1, V_d, T_d : Manifold system pressure with adsorbate gas, volume, temp.

P_2 : Total system pressure after the adsorbate gas expand into

V_s, V_i, V_a : The volume of free space about sample,

The interconnecting tubing, the gas removed by adsorption.

BET 장치를 이용하여 분말의 비표면적과 미세 기공 분석을 실시하였다.

- (2) 결정 구조 해석 (X-ray diffraction, Rigaku, RINT 2500)

시료의 결정 구조분석은 diffractometer를 이용한 X선 회절법에 의해 통상 θ - 2θ 법으로 X선 회절 분석을 하였다. X 선원에는 CuK α 선 ($\lambda=1.5418\text{\AA}$)을 이용하고 관 전압 36 kV, 관 전류 26 mA, scan speed = 5° (main peak 측정 시 scan speed = 0.2°), step size = 0.02° (main peak 측정 시 scan speed= 0.01°), $2\theta = 20\sim 150^\circ$ 의 조건으로 측정하였다.

(3) 미세 조직 관찰

미세 조직 관찰을 위하여 여러 공정에서 만들어진 미량의 분말에 에탄올을 적당량 부어 초음파로 1 시간 가량 분산시킨 후 약 70~80 ℃의 온도에서 에탄올이 증발할 때까지 건조시켜 시편 준비를 하였다. 준비된 분말은 carbon tape을 붙인 시편 홀더 위에 살짝 도포시킨 후에 전계 방사형 주사 전자 현미경(FE-SEM, JXA-8600)과 투과 전자 현미경 (TEM, JEM-2000FXI)에 의해 관찰되었다.

3.1.6 전기 화학적 특성 평가

탄소 코팅된 Co 분말의 리튬 이온 전지 부극으로서의 전기 화학적 특성은 다음과 같이 측정하였다. 합성된 분말은 무게비로 20 %의 전도성 카본블랙과 10 %의 Polyvinylidene fluoride(PVDF) 바인더와 함께 섞어 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)에 용해시켜 슬러리를 제조하였다. 슬러리를 Cu foil 위에 도포시켜 80 ℃, 진공 분위기에서 12 시간 동안 건조한 후 100 kg/cm² 압력으로 롤링 하였다. 도포된 전극은 직경 Φ 14.6 mm 펀치로 펀칭하였다. 측정용 cell은 Coin cells(type 2016)형을 이용하였다. Counter 및 reference 전극으로는 리튬 금속을 사용하였으며, 전해액은 1M LiPF₆과 ethylene carbonate(EC)-dimethyl carbonate(DMC)의 부피비로 1:1 혼합액을 사용하였다. 충·방전 및 CV 실험은 WBCS3000((주) 원아텍)을 사용하였고, 충방전 조건은 0.2 mA/cm², 0.01-2.5V(Li/Li⁺)에서 행하였고, Cyclic voltammogram(CV) 실험은 1 mV/sec의 조건으로 행하였다.

3.2 탄소 열 환원법에 의한 SnSb계 분말의 제조

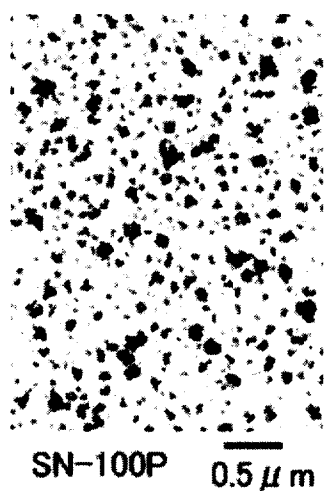
3.2.1 사용 원료

본 실험에 사용한 시료는 아래의 Table. 4와 같다.

Table. 4 List of raw materials.

sample	molecular r formula	specific			manufacturing company
SN-100P (sphere)	SnO ₂	particle size(μm)		0.01~0.03	Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.
		surface area(m ² /g)		70~80	
		ture density		6.6	
FS-10P (needle)	SnO ₂	particle size (μm)	major axis	0.2~20	Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.
			minor axis	0.01~0.02	
		aspect ratio		20~30	
		surface area (m ² /g)		25~35	
ANTIS- P	Sb ₂ O ₃	purity(%)		99.6	Il Sung Antimony Co., Ltd.
		brightness(%)		99.0	
		particle size(μm)		0.3~0.8	
Corax N220	C	particle size(nm)		20~25	Korea Carbon Black Co., Ltd.
		surface area(m ² /g)		115	

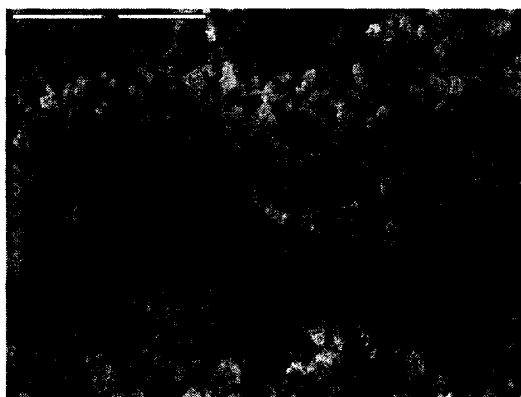
Fig. 10에 사용 원료의 조직 사진을 나타내었다. 모두 나노 크기의 입자들로써 리튬 이온 이차 전지의 음극용 재료로 쓰이기에 적합하다.



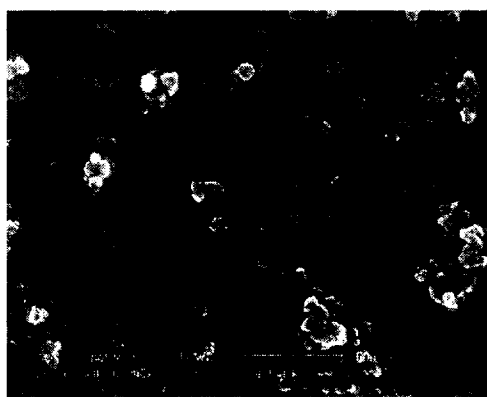
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 10 Microstructure of raw materials.

(a) SnO_2 (sphere) (b) SnO_2 (needle) (c) Sb_2O_3 (d) carbon black

Table. 4에 나타난 내용을 바탕으로 구상 SnO₂와 C의 비표면적을 이용하여 분말의 형상이 구형임을 가정하여 입자 크기를 구하면 다음과 같다.

구상 SnO₂ (S를 약 75로 가정)

$$d = \frac{6}{s \cdot \rho} \quad (s : \text{BET Surface Area (m}^2/\text{g)}, \rho : \text{density (g/cm}^3))$$

$$\begin{aligned} d &= \frac{6}{s \times 10^{18} \text{ nm}^2/\text{g} \times \rho \times 10^{-21} \text{ g/nm}^3} \\ &= \frac{6}{7 \times 10^{18} \text{ nm}^2/\text{g} \times 75 \times 10^{-21} \text{ g/nm}^3} \\ &= 11.43 \text{ nm} \end{aligned}$$

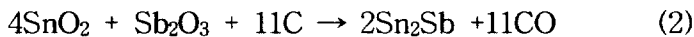
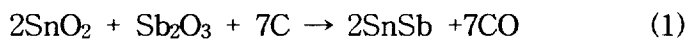
Carbon black의 경우

$$d = \frac{6}{s \cdot \rho} \quad (s : \text{BET Surface Area (m}^2/\text{g)}, \rho : \text{density (g/cm}^3))$$

$$\begin{aligned} d &= \frac{6}{s \times 10^{18} \text{ nm}^2/\text{g} \times \rho \times 10^{-21} \text{ g/nm}^3} \\ &= \frac{6}{3.6 \times 10^{18} \text{ nm}^2/\text{g} \times 115 \times 10^{-21} \text{ g/nm}^3} \\ &= 14.49 \text{ nm} \end{aligned}$$

3.2.2 볼 밀링(ball milling)을 이용한 탄소 혼합

SnO₂(SN-100P, Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.) 분말과 Sb₂O₃(FS-10P, Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.)분말을 환원 반응을 위해 필요한 carbon black (Corax N220, Korea Carbon Black Co., Ltd.)과 다음 반응식에 맞추어 계산 후 측량하였다.



위의 두 반응식 중 전기 특성 평가 결과 특성이 좋다고 보고 된 (2)식을 기준으로 총 분말량 50 g 기준 (4 mole SnO₂ ≒ 58.73 wt% = 29.37 g, 1 mole Sb₂O₃ ≒ 25.41 wt% = 14.21 g, 11 mole C ≒ 12.87 wt% = 6.44 g)으로 계산하여 장입하였다.

50 g으로 측량된 분말과 분말 : ball = 1 : 20 이 되도록 무게를 측정한 직경이 6 Φ인 스틸 볼 약 1000 g를 307 cc sus jar에 장입하여 기계적 볼 밀링을 실시하였다. 이 때 볼밀링시 볼과 sus jar의 마모로 인한 불순물의 혼입을 최소화하기 위하여 밀링 조제로서 약 120 cc의 n-Hexane(C₆H₁₄, 99.5 %, Oriental Chemical Industries)을 첨가 하여 약 120 rpm의 회전 속도로 24 시간 동안 혼합하였다.

3.2.3. 열 중량 분석, 시차 열분석 (TGA : Thermogravimety Analysis ,SDT2960(TA Instruments,미국) - DTA : Thermogravimety Analysis - Differential Thermal Analysis, STA409pc(Netzsche, 독일))

온도-무게 변화량의 곡선으로부터 시료의 열 변화 상태를 알고 정성 및 정량 분석을 하기 위해 TGA를 실시하였고, 온도의존성을 측정하기 위해 DTA를 실시하였다.

실험에 실시한 온도 범위는 분당 10 ℃의 가열 속도로 ~1000 ℃ 구간이고 저울 감도는 0.1 μ g 이었다.

3.2.4 탄소 열 환원법

TGA-DTA 결과를 바탕으로 하여 Fig. 9에 제시된 로타리로 (Rotary furnace)를 이용하여 Ar 분위기 중에서 $7\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 세 온도 구간에서 각각 2 시간씩 3회 환원 열처리를 실시하였다. Ar gas는 고순도를 사용하였고 유량은 $1\text{ }\ell/\text{min}$ 으로 일정하게 하였다. 가열 전에 로 안을 Ar 분위기로 만들어 위해 가열 전 20 분 정도 Ar 가스를 흘려 보내주었다.

3.2.5 분말 특성 평가

(1) 결정 구조 해석 (X-ray diffraction, Rigaku, RINT 2500)

시료의 결정 구조 분석은 diffractometer를 이용한 X선 회절법에 의해 통상 θ - 2θ 법으로 X선 회절 분석을 하였다. X 선원에는 CuK α 선 ($\lambda=1.5418\text{\AA}$)을 이용하고 관 전압 36 kV, 관 전류 26 mA, scan speed = 5° (main peak 측정 시 scan speed = 0.2°), step size = 0.02° (main peak 측정 시 scan speed = 0.01°), $2\theta = 20\sim 150^\circ$ 의 조건으로 측정하였다.

SnSb의 결정립 크기 (crystalline size)는 SnSb의 주 피크에 대해 scan speed = 0.1° 로 측정하여 반가폭(FWHM)을 오리진으로 구하여 밑의 식과 같이 Sherrer식^[12]를 이용하여 SnSb의 결정립 크기를 계산하였다.

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

(β : 반가폭, θ : 회절각도, λ : Cu target에서 나오는 X-선의 파장 $1.5\text{\AA}$)

(2) 미세 조직 관찰

미세 조직 관찰을 위하여 여러 공정에서 만들어진 미량의 분말에 에탄올을 적당량 부어 초음파로 1 시간 가량 분산 시킨 후 약 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 의 온도에서 에탄올이 증발할 때까지 건조시켜 시편 준비를 하였다. 준비된 분말은 carbon tape을 붙인 시편 홀더 위에 살짝 도포 시킨 후에 전계 방사형 주사 전자 현미경(FE-SEM, JXA-8600)과 투과 전자 현미경 (TEM, JEM-2000FXI)에 의해 관찰되었다.

3.2.6. 전기 화학적 특성 평가

탄소 열 환원법에 의해 제조된 SnSb 분말의 리튬 이온 전지 부극으로서의 전기 화학적 특성은 다음과 같이 측정하였다. 합성된 분말은 무게비로 20 %의 전도성 카본 블랙과 10 %의 Polyvinylidene fluoride(PVDF) 바인더와 함께 섞어 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP)에 용해시켜 슬러리를 제조하였다. 슬러리를 Cu foil 위에 도포시켜 80 ℃, 진공 분위기에서 12 시간 동안 건조한 후 100 kg/cm² 압력으로 롤링 하였다. 도포된 전극은 직경 Φ 14.6 mm 펀치로 펀칭하였다. 측정용 cell은 Coin cells(type 2016)형을 이용하였다. Counter 및 reference 전극으로는 리튬 금속을 사용하였으며, 전해액은 1M LiPF₆과 ethylene carbonate(EC)- dimethyl carbonate(DMC)의 부피비로 1 : 1 혼합액을 사용하였다. 충·방전 및 CV 실험은 WBCS3000((주) 원아텍)을 사용하였고, 충방전 조건은 0.2 mA/cm², 0.01-2.5 V(Li/Li⁺)에서 행하였고, cyclic voltammogram(CV) 실험은 1 mV/sec의 조건으로 행하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 액상 환원법에 의한 나노 코발트계 분말 합성

4.1.1 액상 환원에 의한 Co 분말 제조시 CTAB 첨가 유무에 따른 제조 분말의 특성

Fig. 11은 액상 환원법에 의해 제조한 분말의 X-선 회절 분석 결과이다. Fig 1에 나타나듯이 제조된 분말에서의 X-선 회절 분석 결과 결정질 상이 발견되지 않는 비정질 구조임을 알 수가 있다.

Fig. 12는 액상 환원법에 의해 제조된 분말의 결정립의 크기와 미세 조직의 모양을 전계 방사형 주사 전자 현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope)으로 관찰한 사진이다. (a)~(c) 사진은 CTAB를 첨가하지 않은 분말의 조직 사진이고, (d)~(f) 사진은 CTAB를 첨가한 분말의 조직 사진이다. 이 분말들은 조직 관찰을 위해 초음파 세척기를 이용해 분산 시킨 다음, 건조시켜 관찰하였다.

액상 환원법을 이용하면 용매 속에 녹아있는 용질과 환원제가 순식간에 반응이 일어나므로 결정립의 크기가 미세하게 되는 효과를 얻을 수 있는데, Fig. 12를 보면 잘 나타나있다. 결정립의 크기는 CTAB 첨가 분말의 경우 약 100 nm에서 약 10~20 nm 정도의 크기로 다양한 분포를 보이고, CTAB가 첨가되지 않은 분말의 경우 약 ~20 nm 정도의 크기로 미세한 분말 분포를 보인다. 약 10,000 배율에서 관찰시 결정립들의 크기가 다소 커 보였으나, 30,000 배율과 60,000 배율로 관찰 결과 큰 결정립이 아닌 미세한 분말들이 모여 큰 결정으로 보인 것임을 알 수 있다.

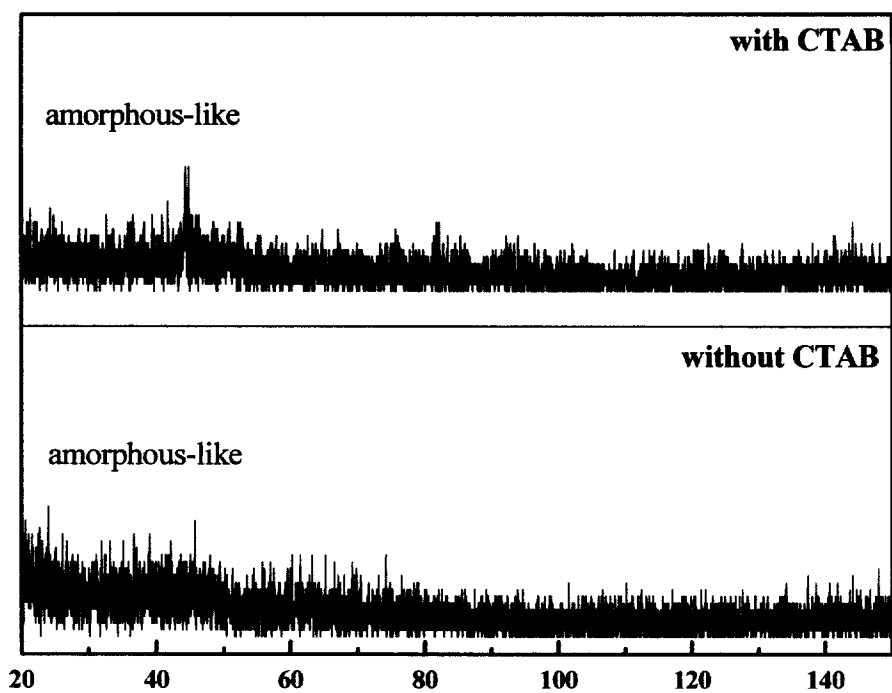
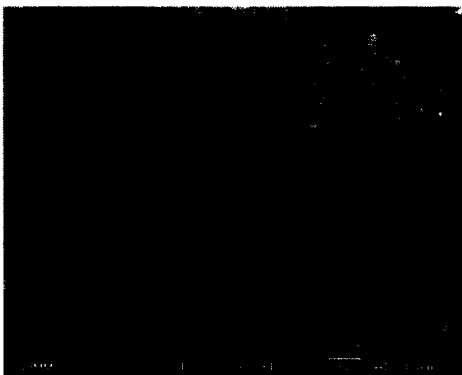


Fig. 11 XRD patterns of Co based powders prepared by chemical reduction.



(a)



(d)



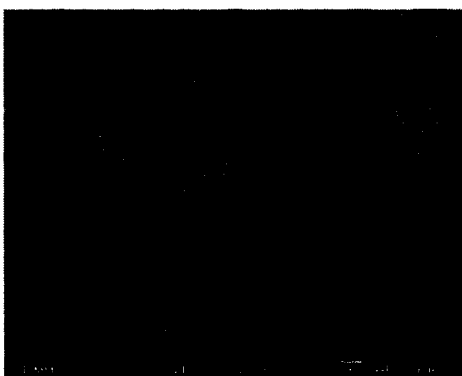
(b)



(e)



(c)



(f)

Fig. 12 FE-SEM micrographs of Co based powders prepared by chemical reduction.((a)~(c) without CTAB, (d)~(f) with CTAB)

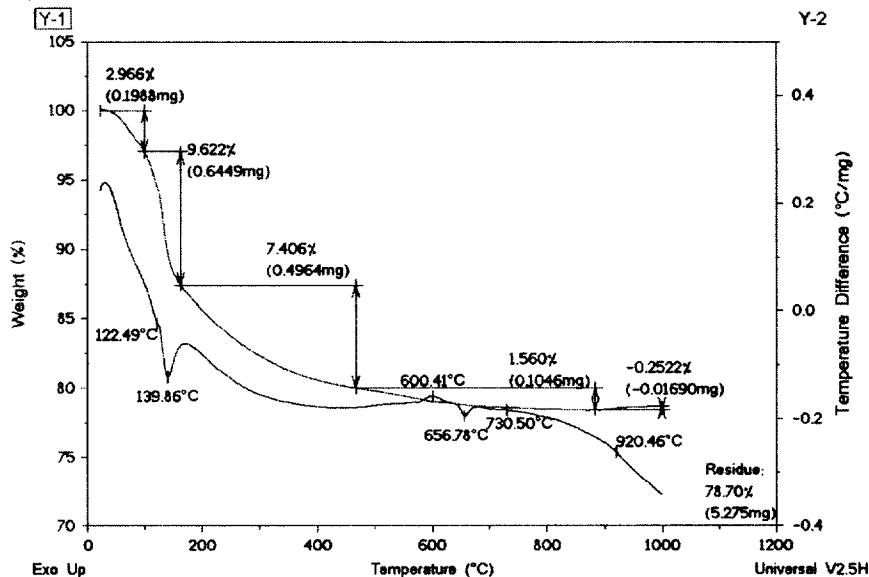
Fig. 13은 액상 환원법으로 제조된 Co 분말의 CTAB 첨가 유무에 따른 TGA-DTA 결과이다. 액상 환원이 일어난 직 후에 건조한 후의 분말을 Ar 분위기에서 10 °C/min의 승온 속도로 1000 °C까지 온도를 올려 측정한 데이터이다. (a)는 CTAB가 첨가된 분말이고 (b)는 CTAB가 첨가되지 않은 분말이다. 두 그래프를 비교해 보면 (a) 그래프에서 보이는 139.86 °C의 흡열 peak가 (b) 그래프에서는 보이지 않는다. 이 139.86 °C의 온도는 CTAB의 분해 반응에 의한 흡열 peak로 추정된다.

또한 (a),(b) 모두에서 온도 가열 초반부(< 200 °C)에 급격한 무게 감소를 보이는데, 이는 액상 환원 시 사용한 미세거된 증류수·에탄올과 분말 보관시의 흡착된 수분의 증발 때문으로 예상된다.

약 656.78 °C~730.50 °C의 부근에서 Co의 결정화가 일어남이 예측되는데 이것은 700 °C에서 열처리 후 측정한 XRD 결과에서 확인이 가능하다.

Sample: 05-923; 1; with CTAB

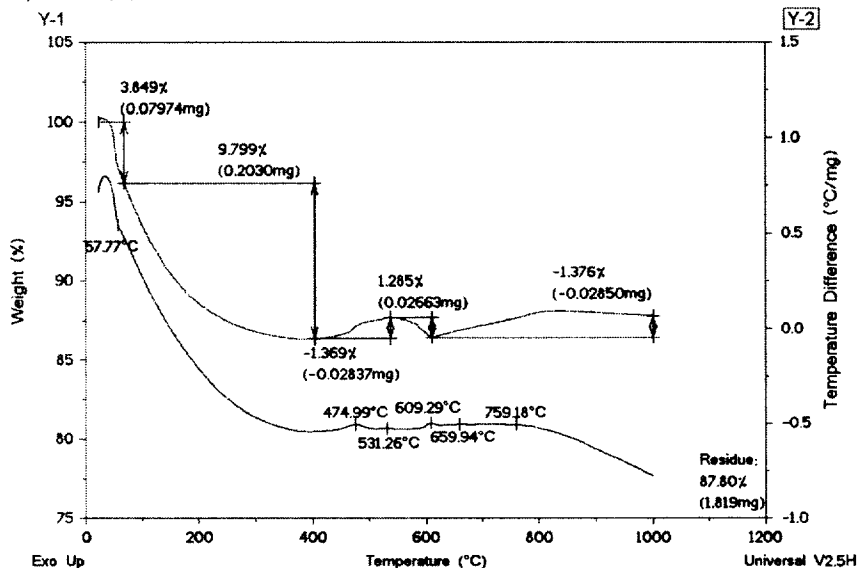
TGA-DTA File: C:\TA\Data\05923-1-withctab.01



(a)

Sample: 05-923; 2; without CTAB

TGA-DTA File: C:\TA\Data\05923-2-withoutctab.01



(b)

Fig. 13 TGA-DTA of Co based powders prepared by chemical reduction.

((a) with CTAB, (b) without CTAB)

4.1.2 액상 환원에 의해 제조된 Co 분말의 탄소 코팅·열처리된 분말의 특성

Fig. 14는 액상 환원 후 분말에 glucose를 첨가하여 Ar 분위기에서 500 °C 1 시간동안 탄소 코팅·열처리 한 분말의 X-선 분석 결과이다. glucose는 열처리시 무게 감량이 약 60 %이므로 무게 감량을 감안하여 분말과의 비를 분말 : glucose = 80 : 20으로 하여 첨가 하였다. 500 °C의 낮은 온도에서 열처리시 액상 환원 직후와 마찬가지로 결정화 되지 못하고 비정질임을 알 수 있다.

Fig. 15는 500 °C에서 탄소 코팅·열처리 된 분말의 결정립의 크기와 미세조직의 모양을 전계 방사형 주사 전자 현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope)으로 관찰한 사진이다. (a)~(c) 사진은 CTAB를 첨가하지 않은 분말의 조직 사진이고, (d)~(f) 사진은 CTAB를 첨가한 분말의 조직 사진이다. 이 분말들은 조직 관찰을 위해 초음파 세척기를 이용해 분산 시킨 다음, 건조시켜 관찰하였다. 분말의 조직 사진을 보면 CTAB 첨가된 분말과 첨가되지 않은 분말의 크기가 확연히 다를 수 있다. CTAB를 첨가함으로써 입자의 미세화를 기대하였으나 FE-SEM으로 관찰시 CTAB를 첨가한 분말이 첨가하지 않은 분말보다 입자 크기가 큰 것을 관찰하였다. 따라서 Fig. 16에서와 같이 TEM으로 다시 분말의 조직을 관찰한 결과 CTAB 첨가 분말에 약 15~20 nm 정도의 탄소 코팅 층이 생긴 것을 볼 수 있었다. 이것은 CTAB를 첨가하지 않은 분말에는 나타나지 않은 것으로 보아 CTAB가 반응을 일으켜 분말 주위에 탄소 코팅 층을 형성한 것으로 보인다.

또한 BET 측정 결과, CTAB가 첨가된 분말은 장비의 진공 유지가 어려워서 측정이 불가능했고, CTAB가 첨가되지 않은 분말의 BET 비표적은 3.8041 m²/g이었다.

BET를 이용한 입자 크기는 다음의 식을 이용하여 계산하였다.

$$d = \frac{6}{s \cdot \rho} \quad (s : \text{BET Surface Area (m}^2/\text{g)}, \rho : \text{density (g/cm}^3))$$

$$\begin{aligned} d &= \frac{6}{s \times 10^{18} \text{ nm}^2/\text{g} \times \rho \times 10^{-21} \text{ g/nm}^3} \\ &= \frac{6}{3.8041 \times 10^{18} \text{ nm}^2/\text{g} \times 8.789 \times 10^{-21} \text{ g/nm}^3} \\ &= 179.4567759 \text{ nm} \end{aligned}$$

따라서 CTAB가 첨가되지 않은 분말의 크기는 BET 측정결과 약 179.46 nm로 보인다.

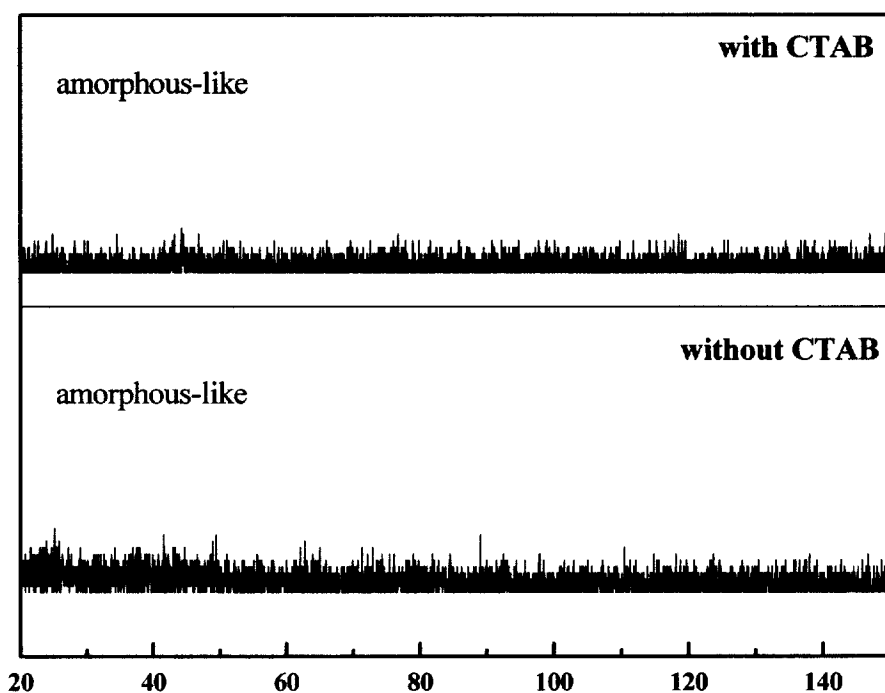
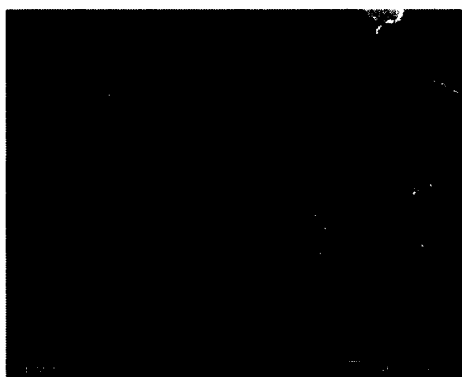


Fig. 14 XRD patterns of carbon-coated Co based powders [500 °C, 1 hr.]



(a)



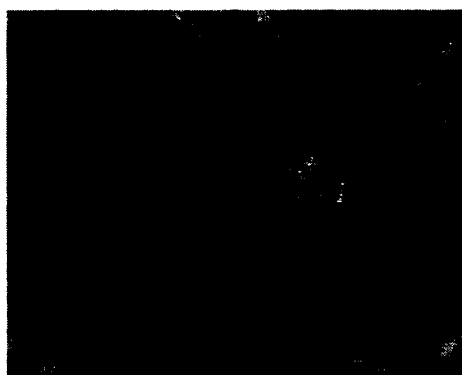
(d)



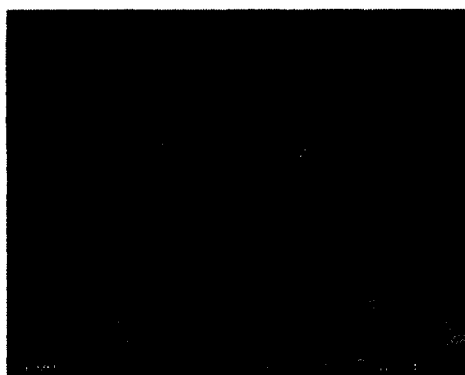
(b)



(e)



(c)

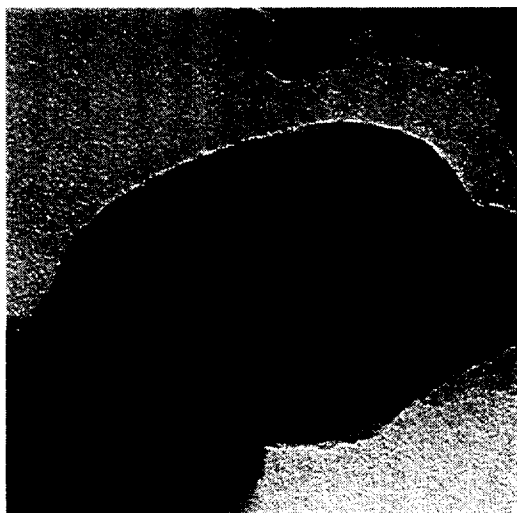


(f)

Fig. 15 FE-SEM micrographs of carbon-coated Co based powders
[500 °C, 1 hr.] ((a)~(c) without CTAB, (d)~(f) with CTAB)



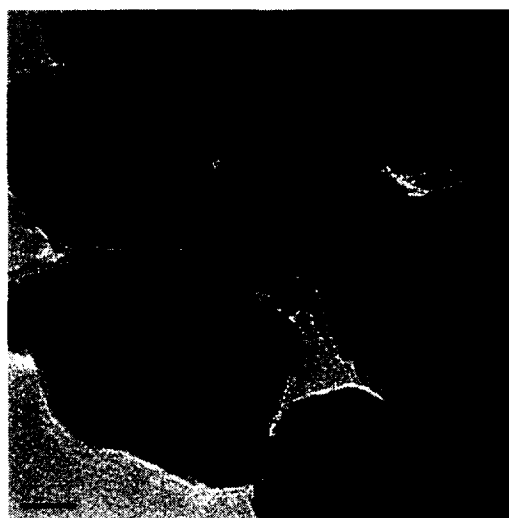
(a)



(b)



(c)



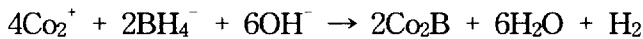
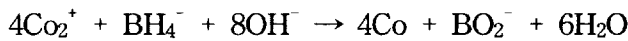
(d)

Fig. 16. TEM micrographs of carbon-coated Co based powders
[500 °C, 1 hr.] ((a),(b) with CTAB, (c),(d) without CTAB)

Fig. 17은 500 ℃보다 높은 온도인 700 ℃에서 탄소 코팅·열처리 한 분말의 X-선 분석 실험 결과이다. 500 ℃에서와 달리 700 ℃에서는 뚜렷한 Co 결정 peak가 나타난다. 이 때 나타난 Co 결정상의 주 peak에서 scherrer equation 식을 인용하여 결정립 크기를 구해보면 CTAB를 첨가한 분말의 경우 크기가 32.51 nm, CTAB를 첨가하지 않은 분말의 경우 크기가 25.22 nm로 CTAB를 첨가한 분말의 크기가 더 큰 것으로 계산된다.

액상 환원에 의한 Co 분말의 반응 기구는 다음과 같다.

Saida et al.^[13]에 따르면 다음 식으로 반응이 일어난다.



위의 식에서 보는 바와 같이 환원제인 BH_4^- 와 Co 가 반응하면 Co_2B 복합상 또는 Co 단상이 나타날 수 있음을 볼 수 있다. 본 실험에서는 Co_2B 복합상이 아닌 단상이 나오는 것으로 보아 B가 O 또는 H_2O 와 결합한 것으로 예상된다.

Fig. 18은 700 ℃에서 탄소 코팅·열처리한 분말의 조직 사진이다. 사진을 보면 500 ℃에서 더욱 결정립이 성장하였음을 알 수 있다. 또한 앞에서 보여 주듯이 CTAB 첨가된 분말이 첨가 되지 않은 분말보다 결정립의 크기가 크다는 것을 보여준다. 700 ℃에서 열처리한 분말 역시 CTAB의 반응으로 인한 탄소 코팅 층 형성에 의해 분말 크기가 커졌음이 예상된다. 그리고 결정의 형태가 많이 다름을 볼 수 있는데 CTAB가 첨가되지 않은 분말의 경우 둥근 구형을 띄는 반면에 CTAB가 첨가된 분말의 경우는 모서리가 있는 각형을 띤다.

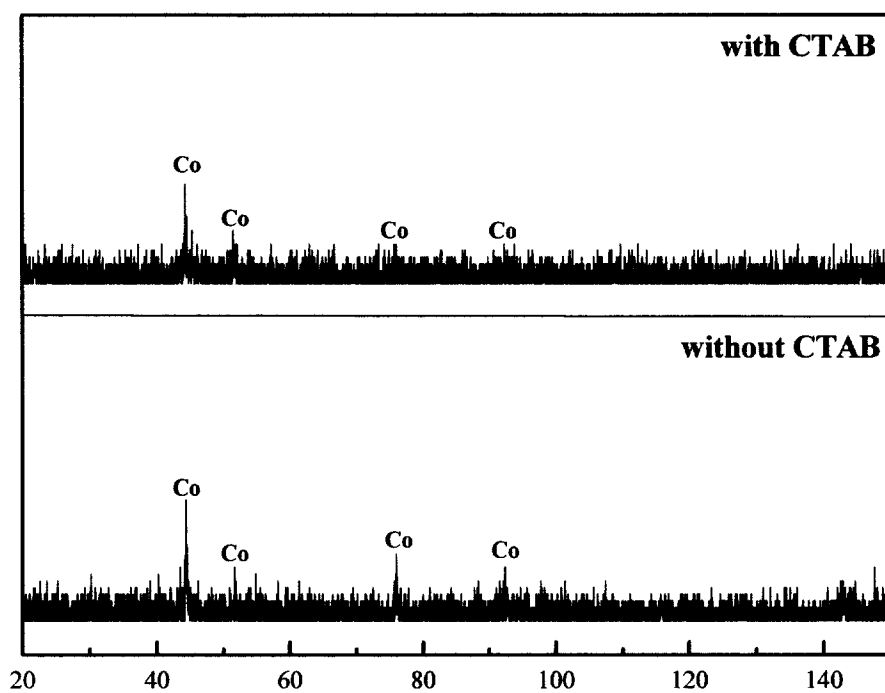
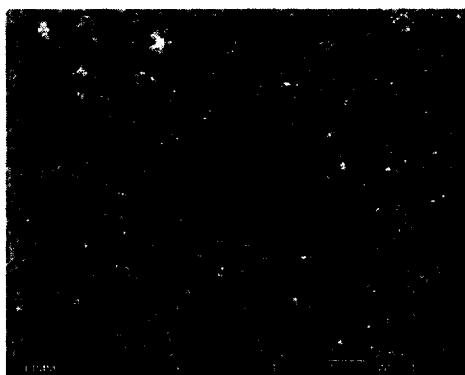


Fig. 17 XRD patterns of carbon-coated Co based powders [700 °C, 1hr.]



(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 18 FE-SEM micrographs of carbon-coated Co based powders
[700 °C, 1 hr.] ((a),(b) without CTAB, (c),(d) with CTAB)

4.1.3 액상 환원법에 의한 나노 코발트계 분말의 전지 특성 평가

Fig. 19는 500 °C에서 1 시간 탄소 열처리 한 분말의 CTAB 첨가 유무와 carbon 첨가량에 따른 전지 특성 평가를 제시한 그림이다. carbon첨가량에 따라 초기 방전 용량을 비교해보면, CTAB를 첨가한 분말의 경우, carbon 함량이 10 %일 때 약 1130 mAh/g로 20 %일 때 약 1230 mAh/g보다 낮음을 알 수 있다. 또한 carbon 함량이 높을수록 초기 충방전을 뿐만 아니라 일정 사이클 후의 방전용량이 다소 높은 것을 알 수 있다.

한편, CTAB 첨가 유무에 따른 분말의 전지 특성 평가 결과, 같은 20 % carbon 함량을 가진 두 분말에서 CTAB를 첨가한 분말 초기 방전 용량이 약 1230 mAh/g, CTAB를 첨가하지 않은 분말 초기 방전 용량이 약 902 mAh/g 로 다소 높음을 보여준다.

따라서 전지 특성 평가 결과 CTAB를 첨가한 경우가 CTAB를 첨가하지 않은 경우보다 carbon 함량이 20 %인 경우가 carbon 함량이 10 %인 경우보다 초기 충방전 뿐만 아니라 cycling 후에도 방전 용량이 다소 높음을 확인할 수 있었다.

이렇게 초기 방전 용량에 비해 cycle이 진행됨에 따라 용량이 작아지는 이유는 입자 크기가 작아지면 cycle이 진행되는 동안 계면이 증가하기 때문에 SEI(Solid eletrolyte interphase)의 생성에 의한 비가역 용량이 증가와 사이클이 진행됨에 따라 큰 계면 에너지를 줄이기 위해 입자들이 뭉쳐지는 경향이 있기 때문이다.^[14]

리튬 금속 표면의 SEI는 리튬 이온 전도성이 있지만, 전해액을 더 이상 환원시키지 않기 때문에 전기 전도성이 없는 것으로 생각된다. 리튬 이온이 탄소 입자 표면의 부동태막을 통과하여 입자 내로 들어가면, 상대 음이온은 탄소 입자 위의 부동태막의 전해액 측에 남게 된다.

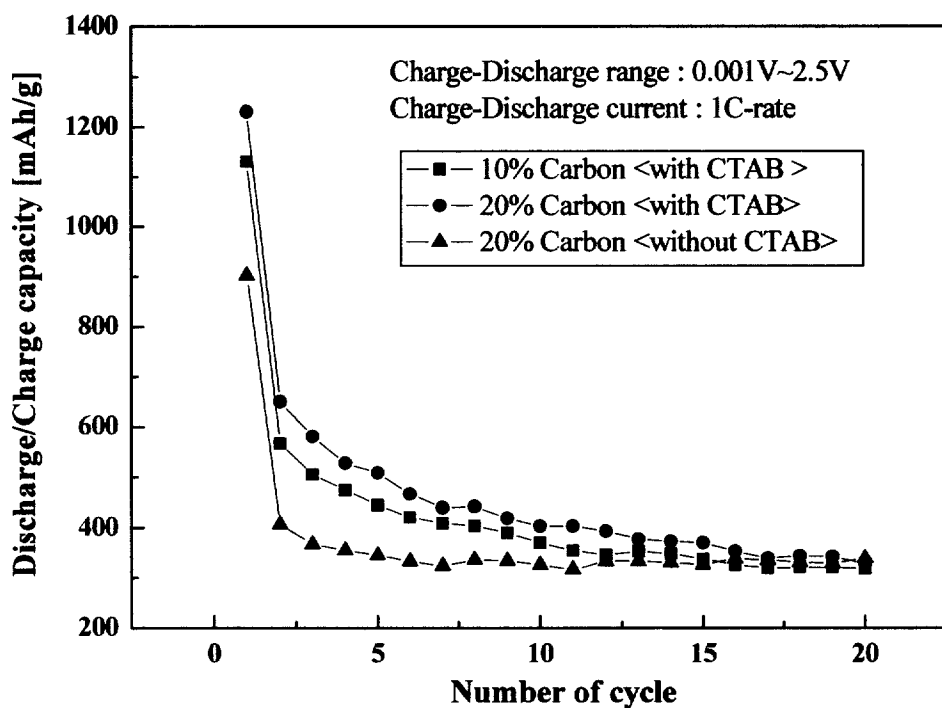


Fig. 19 Discharge capacity versus cycle number of Co electrode by carbon-coating heating treatment at 500 °C for 1 hr.

[Effect of CTAB and content of C]

Fig. 20은 CTAB 첨가 유무와 탄소 함량을 달리하여 제조된 전극을 준비한 시편의 전압-시간 곡선이다. CTAB와 10 % 카본이 첨가된 전극과 CTAB가 첨가되지 않고 20 % 탄소가 첨가된 전극의 첫 cycle의 plateau 전압은 약 0.7 V로 CTAB와 20 % 탄소가 첨가된 전극의 plateau 전압인 약 1.0 V 보다는 다소 낮지만 plateau 구간이 거의 없이 급격한 전압 강하가 생기는 것을 알 수 있다. 이는 CTAB와 20 % 탄소가 첨가된 전극이 CTAB와 10% 탄소가 첨가된 전극과 CTAB가 첨가되지 않고 20% 탄소가 첨가된 전극보다 방전 전 영역에 걸쳐서 반응 물질과 생성 물질이 미치는 영향 및 전지 내부 저항 등이 상대적으로 적다는 것을 의미한다.

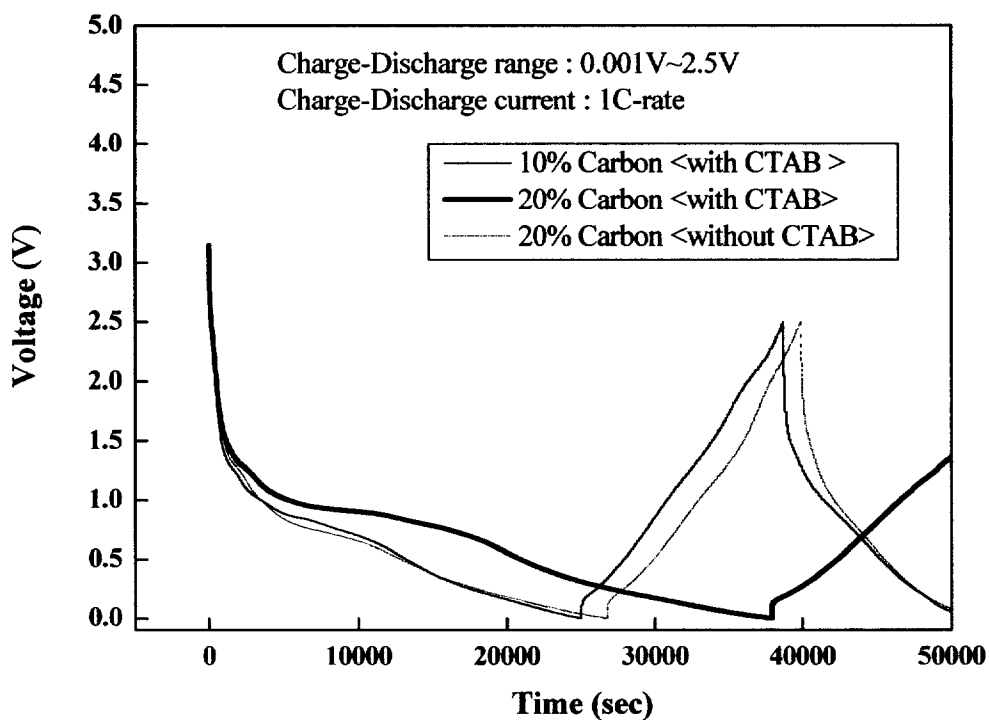


Fig. 20 Voltage of Co electrode versus cycle time of Co electrode by carbon-coating heating treatment at 500 °C for 1 hr.

[Effect of CTAB & content of C]

Fig. 21은 700 °C에서 1 시간 탄소 열처리 한 분말의 CTAB 첨가 유무에 따른 전지 특성 평가를 제시한 그림이다. 초기 방전 용량이 500 °C에서 열처리 한 경우의 절반 정도 값에 밖에 미치지 않았지만, cycle 특성은 500 °C에서의 열처리 분말에 비해 유지된다. 초기 특성이 떨어지는 이유는 FE-SEM에서 관찰되는 것처럼 분말끼리 neck이 형성되어 고상 소결이 일어나 네트워크가 형성된다. 따라서 비표면적이 떨어지게 되고 초기 방전 용량도 떨어지게 된다.

하지만 cycle 특성이 많이 떨어지지 않고 어느 정도 유지되는 이유는 탄소 코팅 층 때문인 것으로 예상된다.

같은 20 % 탄소 함량을 가진 두 분말에서 CTAB를 첨가한 분말의 초기 방전 용량이 약 556.83 mAh/g로, 500 °C에서 열처리했을 때와 달리 CTAB를 첨가하지 않은 분말의 초기 방전 용량인 약 628.48 mAh/g에 비해 다소 낮음을 보여준다. 하지만 cycle 특성은 CTAB 첨가 분말이 조금 더 좋은 것으로 나타난다.

Fig. 22는 CTAB 첨가 유무에 따라 제조된 전극을 준비한 시편의 전압-시간 곡선이다. CTAB의 첨가 유무와 관계없이 전극의 plateau 전압인 약 1 V로 거의 동일하게 일정 시간 유지되다가 CTAB가 첨가되지 않은 분말이 먼저 전압 강하가 생긴다. 전압 강하는 500 °C에서 열처리 한 분말보다 늦게 일어났다.

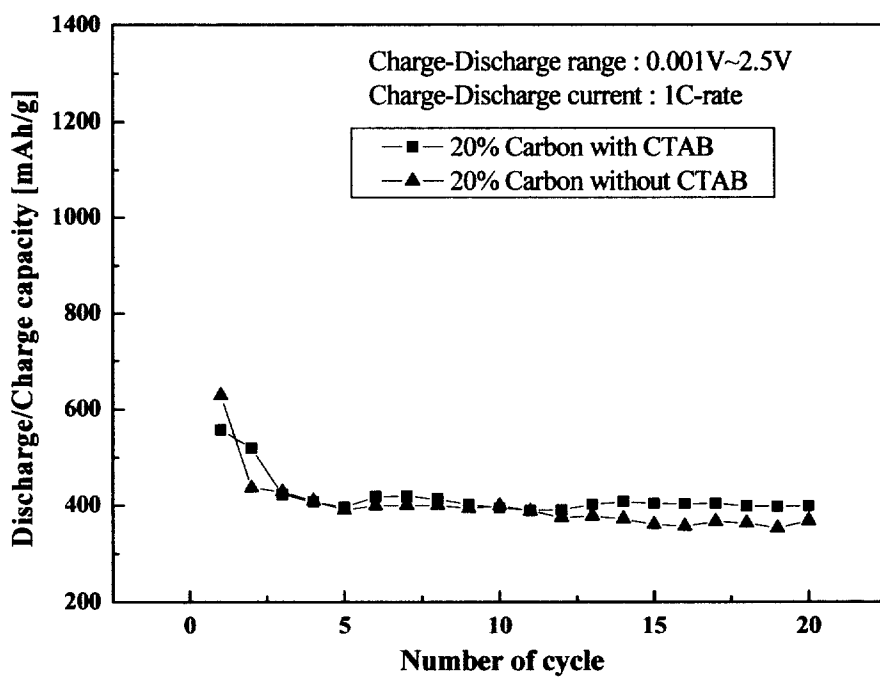


Fig. 21 Discharge capacity versus cycle number of Co electrode by carbon-coating heating treatment at 700 °C for 1 hr.

[Effect of CTAB]

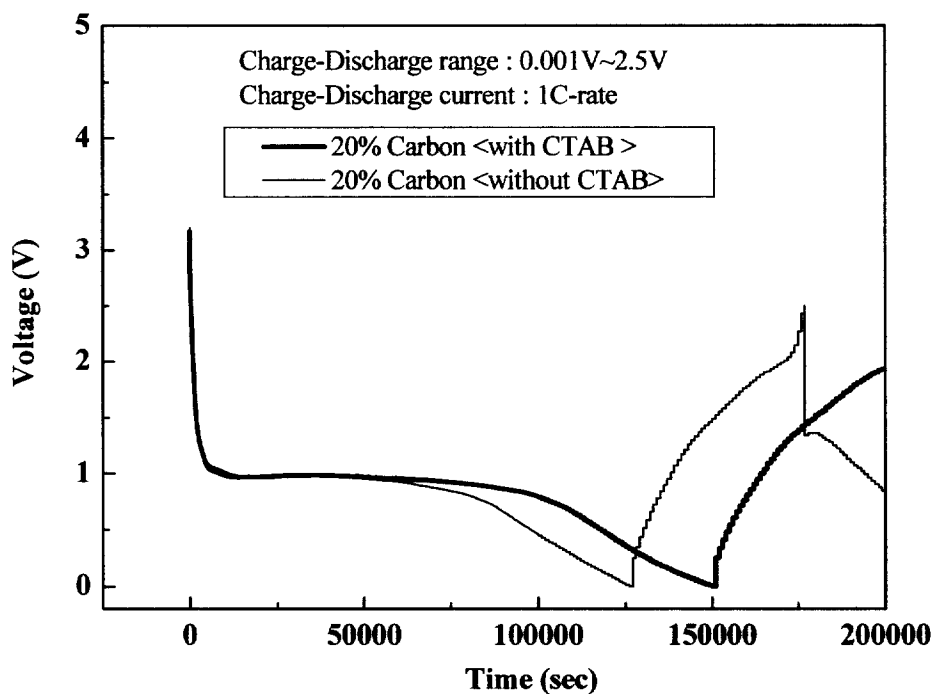


Fig. 22 Voltage of Co electrode versus cycle time of Co electrode by carbon-coating heating treatment at 700 °C for 1 hr.

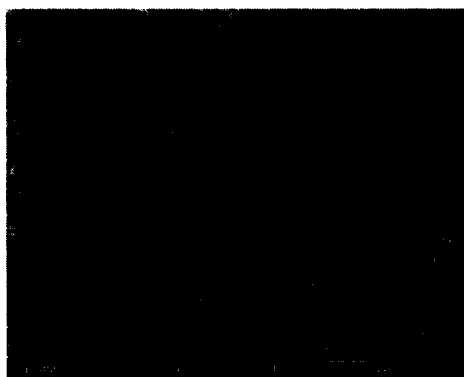
[Effect of CTAB]

4.2 탄소 열 환원법에 의해 제조된 Sn계 분말의 합성

4.2.1 볼 밀링에 의한 $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-C}$ 분말의 혼합

Fig. 23은 초기 원료인 $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-C}$ 분말을 SnO_2 의 형상에 따라 각각 볼 밀링한 분말의 조직 사진이다. 분말들의 혼합 상태를 살펴보면 초기 원료들이 본래의 nm 크기대로 균질하게 혼합되어 있음을 알 수 있다.

초기의 SnO_2 의 형상인 침상과 구상의 형태가 뚜렷이 관찰된다.



(a)



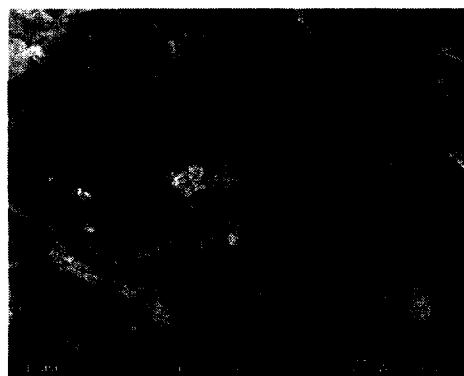
(d)



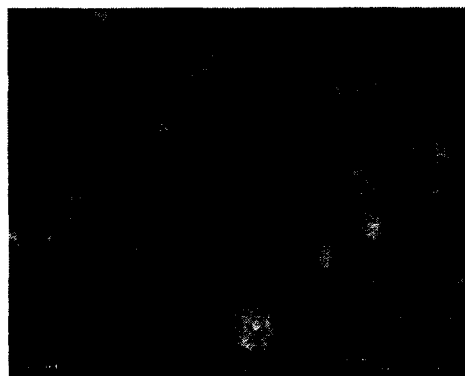
(b)



(e)



(c)



(f)

Fig. 23 FE-SEM micrographs of Sn based powders prepared by ball milling. ((a)~(c) needle, (d)~(f) sphere)

4.2.2 혼합된 분말의 열분석 특성 평가

TGA-DTA는 $\text{SnO}_2(\text{needle})\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-C}$, $\text{SnO}_2(\text{sphere})\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-C}$ 의 혼합으로 각각 측정되었다. 그 결과는 Fig. 24에 보여준다.

탄소 열 환원에서는 모든 측정 시스템 동안 명백한 흡열 반응을 보여준다^[16]. (a)과 (b) 그래프에서 보여지는 (a) $514.51\text{ }^\circ\text{C} \sim 611.25\text{ }^\circ\text{C}$, (b) $577.83\text{ }^\circ\text{C} \sim 655.02\text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도 구간에서는 Sb_2O_3 이 C에 의해 환원이 SnO_2 보다 먼저 일어나는 구간이다. 그것은 Sb와 Sb_2O_3 의 melting point 부근이다.(Sb m.p : $630.5\text{ }^\circ\text{C}$, Sb_2O_3 m.p : $656\text{ }^\circ\text{C}$ ^[15]) 또한 (a) $816.40\text{ }^\circ\text{C} \sim 865.18\text{ }^\circ\text{C}$, (b) $847.73\text{ }^\circ\text{C} \sim 877.22\text{ }^\circ\text{C}$ 구간에서는 급격한 무게감량과 확실한 흡열반응 peak가 보이는데, 이는 Sb_2O_3 과 혼합된 SnO_2 가 C에 의해 환원되는 구간이다. 이것은 SnO_2 가 Sb_2O_3 과 비교하여 탄소에 의한 환원이 어려울 것이라는 것을 의미한다^[16].

Hailei Zhao 등에 따르면, $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-C}$ 분말을 볼밀링하여 탄소 열 환원하면 Sb_2O_3 상과 Sb 상이 관찰된다. 여기서 관찰된 Sn 입자들에서는 약간의 기공들이 관찰되는데, 이것은 탄소 열 환원 공정이 일어나는 동안에 CO 가스들의 형성되기 때문이다.

탄소와 Sb_2O_3 의 반응은 Sb_2O_3 이 탄소와 비교해서 엄청나게 낮은 m.p 때문에 추정된다. 탄소 입자의 표면 안으로 확산이 일어난다. 그런 다음에 Sb_2O_3 의 계면에서 탄소와 반응이 일어난다. 반응이 계속적으로 일어남에 따라 생성물 층의 두께가 두꺼워진다. Sb_2O_3 은 탄소의 계면 안에 생성물 층을 뚫고 지난다. 그리고 Sb가 생성되고 탄소와 반응한다. CO 가스들은 이 반응의 생성물로서 Sb 입자들 안쪽에 형성된다. 그리고 이 반응으로 인해 생긴 CO 가스들이 Sb 입자 안에 기공으로 존재하게 된다. 이 기공들은 Sb 입자들의 기계적인 분쇄를 더욱 유리하게 만든다.

$\text{SnO}_2\text{-C}$ 혼합물들은 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 후, 구형 Sn 입자의 일부가 SnO_2

의 입자 안에 분산되어 있다. 이것은 반응이 미처 일어나지 못했기 때문이다. (SEM 사진으로는 관찰이 어렵다.)^[16]

SnO₂는 탄소에 의해 SnO₂-Sb₂O₃-C 일 때 SnO₂-C보다 더 낮은 온도에서 환원이 가능하다. 이것은 액상 무게 변화의 영향 때문이라고 생각된다.

Fig. 22의 상태도에서 환원 반응 후의 상을 예측하기 위하여 SnSb상에서 Sn과 Sb상의 wt %를 각각 구하였다.

$4\text{SnO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3 + 11\text{C} \rightarrow 2\text{Sn}_2\text{Sb} + 11\text{CO}$ 식에서 반응후의 Sn₂Sb의 무게비

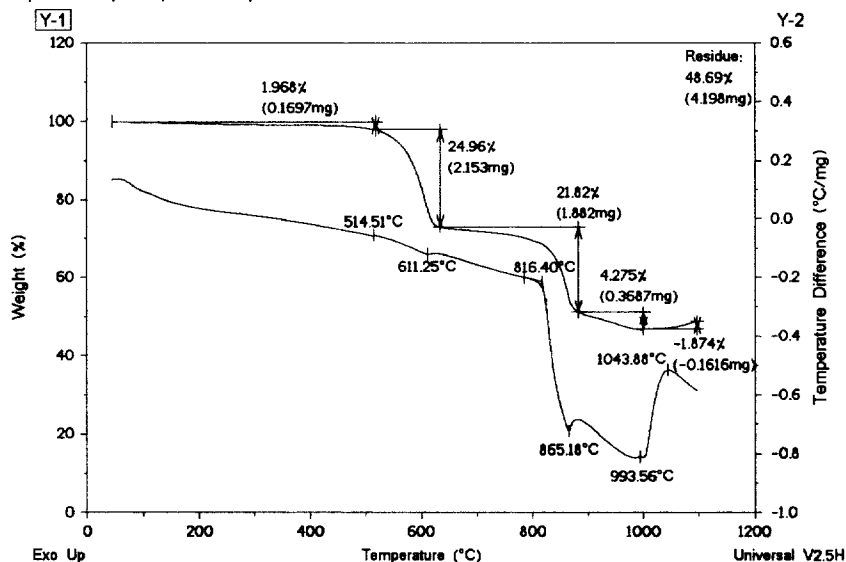
$$\text{Sn wt \%} = \frac{2 \times 118.69}{118.69 \times 2 + 121.75} \times 100\% = 66.1 \text{ wt \%}$$

$$\text{Sb wt \%} = \frac{121.75}{118.69 \times 2 + 121.75} \times 100\% = 33.9 \text{ wt \%}$$

위의 수치에 맞게 상태도를 확인하면 SnSb상과 Sn상이 나타날 것이 예상된다.

Sample: 05-730; SnSb; needle shape

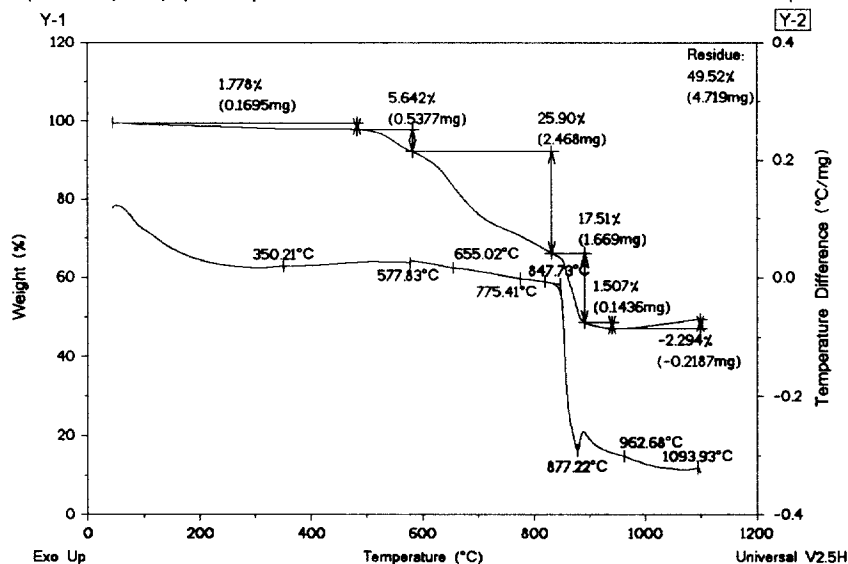
TGA-DTA File: C:\...05730-snsb-needle.01



(a)

Sample: 05-730; SnSb; Sphere shape

TGA-DTA File: C:\TA\Data\05730-sphere.01



(b)

Fig. 24 TGA-DTA of Sn based powders prepared by ball milling.

((a) SnO_2 -needle , (b) SnO_2 -sphere)

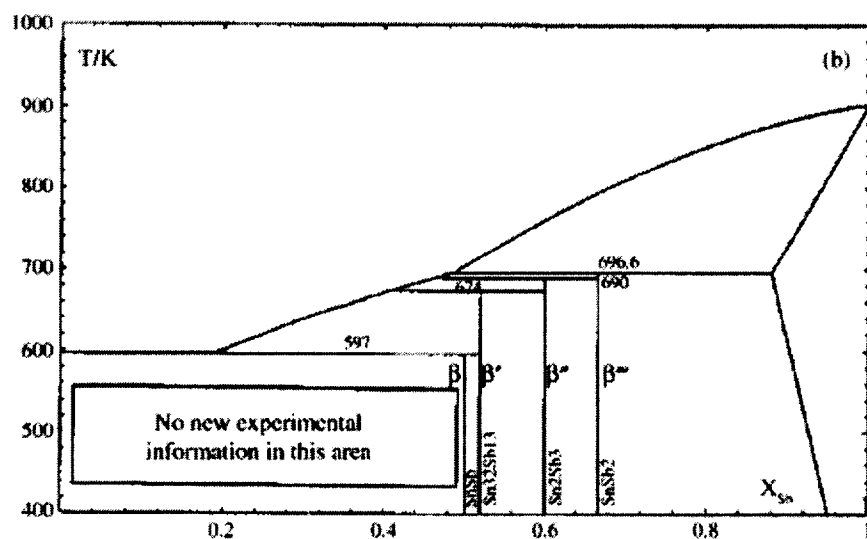
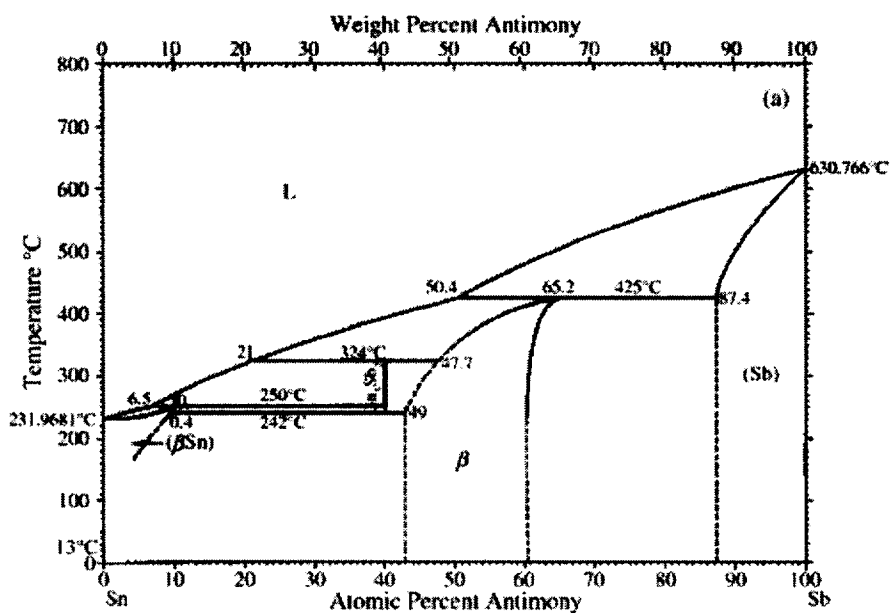


Fig. 25 Phase diagrams of Sn-Sb binary system, (a) proposed by Predel and Schwermann^[17] (b) proposed by Vassiliev et al^[18].

4.2.3 탄소 열 환원법에 의한 SnSb 합성

Fig. 26 는 $\text{Sn}_2\text{O}-\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{C}$ 혼합 분말을 DTA에서 확인한 SnO_2 와 Sb_2O_3 이 모두 흡열 반응이 일어나는 즉, 탄소 열 환원이 일어나는 구간 근처에서 열처리를 한 후의 XRD pattern 이다. DTA의 결과로 짐작할 수 있듯이 800 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 온도에서 SnO_2 와 Sb_2O_3 이 모두 탄소에 의해 환원되어 SnSb상과 Sn 상이 보임을 알 수가 있다. 고온에서 열처리한 후 측정된 XRD에 의해서 SnSb를 제외하고는 Sn상만이 발견되는 것은 Fig. 25의 Sn-Sb 상태도와 일치한다. 따라서 $\text{SnO}_2-\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{C}$ 분말은 800 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 온도에서 SnSb의 상을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

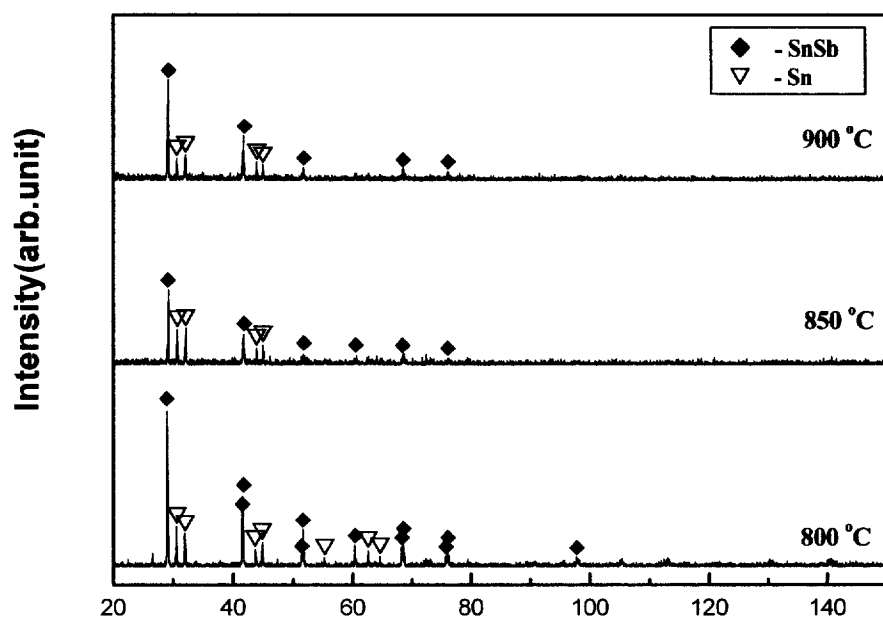


Fig. 26 XRD patterns of Sn based powders by carbothermal reduction.

Fig. 27과 Fig. 28은 각각 850 °C · 900 °C, 2 시간 열처리한 분말들의 사진이다. (a)~(b)는 침상 구조의 SnO₂가 혼합된 분말이고 (c)~(d)는 구상 구조의 SnO₂가 혼합된 분말이다.

작은 분말들은 나노 사이즈이지만, 큰 입자들은 수 μm 의 크기를 나타낸다. 또한 볼 밀링 직후의 FE-SEM사진과는 달리 침상 혼합 분말들이 구형으로 성장을 했다. 이것은 표면적을 최소화하기 위하여 안정한 상인 구형으로 성장한 것이다. 구상 혼합 분말과 침상 혼합 분말의 크기를 비교해보면 큰 입자들의 크기가 구상 혼합 분말이 약 수백 nm의 크기로 약 수십 nm인 침상 혼합 분말에 비해 큰 것으로 관찰된다. 이것은 나중에 전지 특성 평가에도 영향을 미치게 된다.

Fig. 27과 Fig. 28에서 보이는 입자들의 크기는 작은 입자는 수십 nm이지만, 큰 입자들은 수 μm 입자의 크기를 나타낸다.

여기에 나타난 큰 입자들은 이차 리튬 이온 배터리의 음극 재료용으로 사용되기에 다소 크기가 커 보인다.

하지만, Fig 26의 TEM 관찰 결과 큰 입자는 다결정 집합체인 것으로 확인되었다. 따라서 이차 리튬 이온 배터리용 음극 재료로 사용하기에 크기가 문제되지 않음을 확인 할 수 있었다. XRD 결과와 같이 관찰하여 보면 Fig. 16 (b)의 사진에서 회색모재는 SnSb상이고 검은 점은 Sn 상으로 예상된다^[21]. SnO₂가 탄소 열 환원이 되는 과정에서 Sn의 결정화가 일어났다고 추측된다.

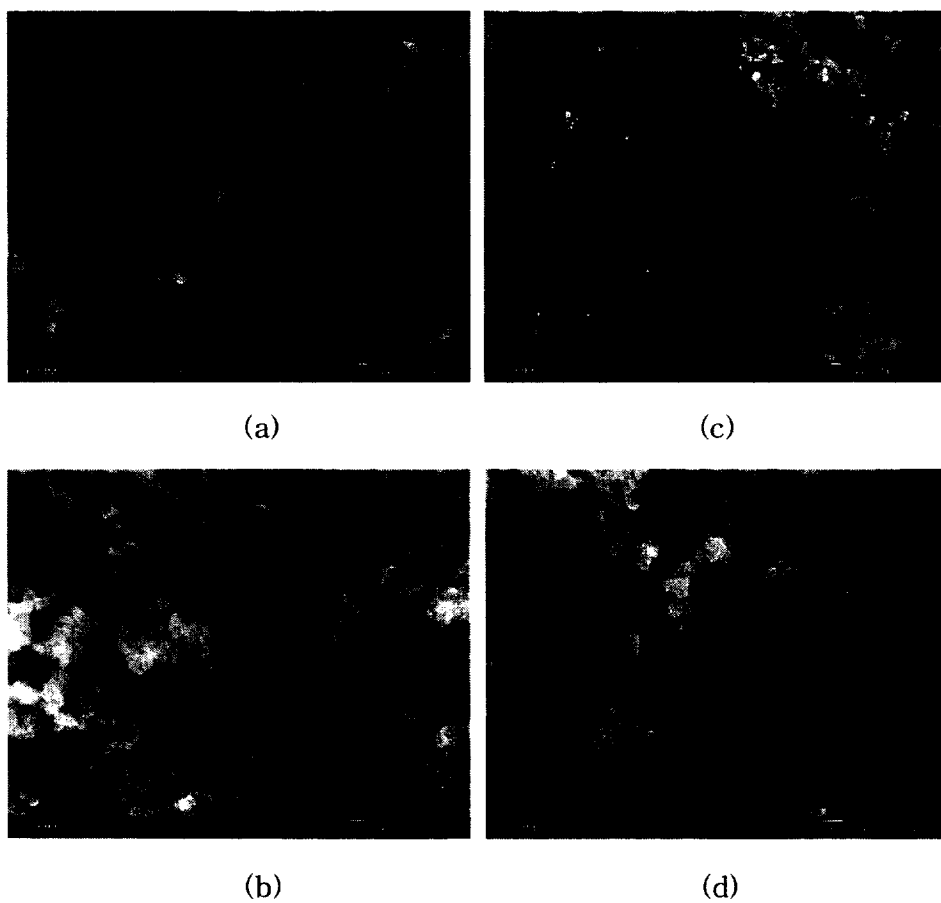
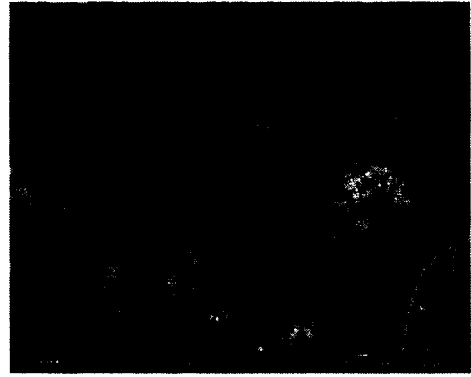


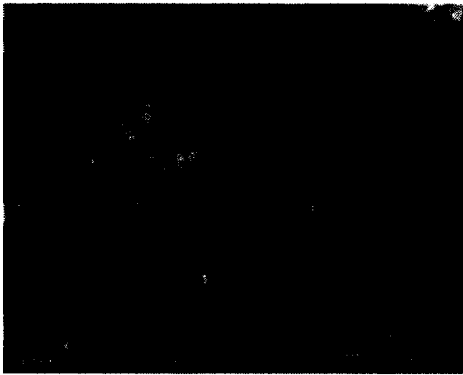
Fig. 27 FE-SEM micrographs of Sn based powders by carbothermal reduction. [850 °C for 2 hrs.] ((a)~(b) needle (c)~(d) sphere)



(a)



(c)



(b)



(d)

Fig. 28 FE-SEM micrographs of Sn based powders by carbothermal reduction. [900 °C for 2 hrs.] ((a)~(b) needle (c)~(d) sphere)



(a)



(b)

Fig. 29. TEM micrographs of Sn based powders by carbothermal reduction [850 °C for 2 hrs.]

4.2.4 합성된 SnSb 분말의 전지 특성 평가

$\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-C}$ 혼합 분말의 탄소 열 환원된 후 전기 화학적 특성은 Fig. 3 1~33에 나타나있다.

SnSb의 분말 크기는 nm 입자뿐만 아니라 상당수의 μm 입자들도 존재한다. 하지만 TEM으로 관찰한 것 같이 분말 속에 nm 크기의 결정들이 석출된 상으로 존재한다.

Fig. 31의 (a)에서 초기 방전 용량을 보면 초기 원료로 침상 SnO_2 를 사용한 분말의 경우 672.32 mAh/g, 초기원료로 구상 SnO_2 가 혼합된 분말의 경우 637.06 mAh/g의 값을 나타낸다.

또한 (b)에서는 초기 방전 용량이 초기원료로 침상 SnO_2 를 사용한 분말의 경우 570.17 mAh/g, 초기 원료로 구상 SnO_2 가 혼합된 분말의 경우 647.08 mAh/g의 값을 나타낸다.

초기 원료를 침상 SnO_2 를 사용한 분말과 구상 SnO_2 를 사용한 분말에서 초기 용량 값과 cycle 특성이 차이는 나지 않지만 초기 원료로 침상 SnO_2 를 사용한 분말의 값이 더 큰 이유는 입자 크기가 구상 혼합 분말에 비해 작기 때문으로 추측된다.

Sn만 단독으로 음극 재료로 사용할 경우 cycle 특성이 나쁘다. 그 이유는 Sn이 Li와 반응하면서 충방전이 이루어 질 때 탈리 과정에서 부피 팽창이 크게 일어나기 때문이다. 이에 대한 대안으로 reactant/matrix 복합 구조를 Besenhard 등이 제안하였다^[19]. 이 복합 구조는 reactant 부분이 리튬과 결합할 때 matrix 부분이 buffer 역할을 하여 부피 팽창을 억제하는 것이다. 많은 연구자들이 여러 재료에 대하여 reactant/matrix 구조를 형성하여 실험한 결과 단일구조에 비해 뛰어난 cycle 특성을 나타내었다. 여기서 나타난 복합 구조의 형태를 SnSb가 띄고 있는데 reactant 부분으로 Sn이 matrix 부분으로 Sb가

작용하여 복합 구조를 형성하게 되었다.

즉, SnSb를 충·방전 시켰을 때 첫 번째 방전에서 다음의 반응이 일어난다고 Winter 등이 보고하였다^[20].



즉 합금과 리튬이 결합할 때 리튬과 반응하는 상과 리튬과 반응하지 않는 상이 리튬에 의해 분해된다는 것이다. 이때 Sb의 Sn의 부피 팽창을 억제하여 cycle 특성이 우수하게 하는데 있다고 하겠다. 이 메커니즘을 도식화 한 것이 Fig. 30이다.

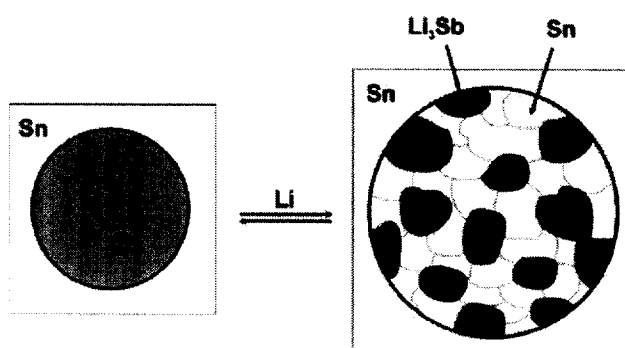
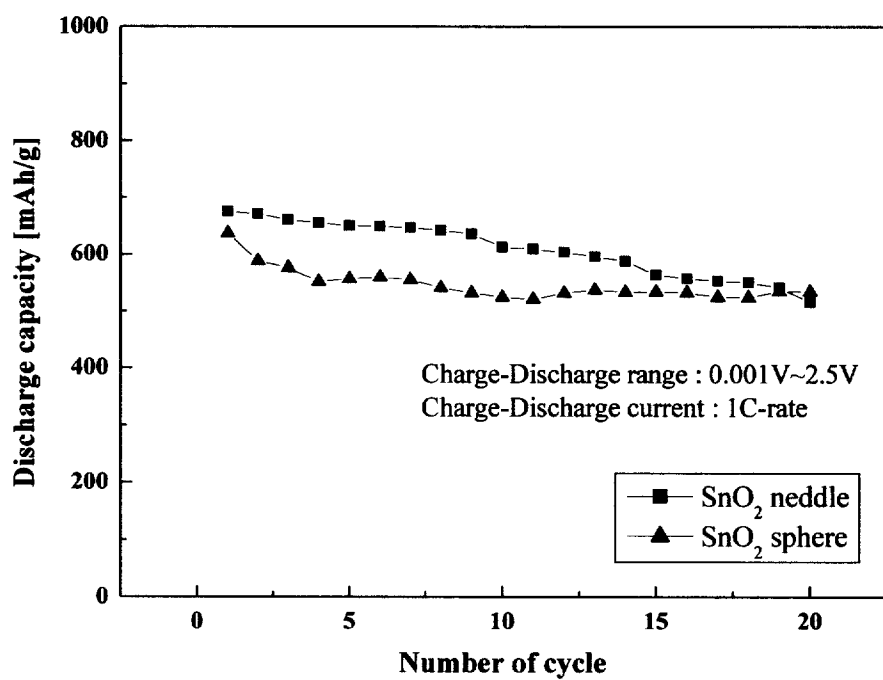
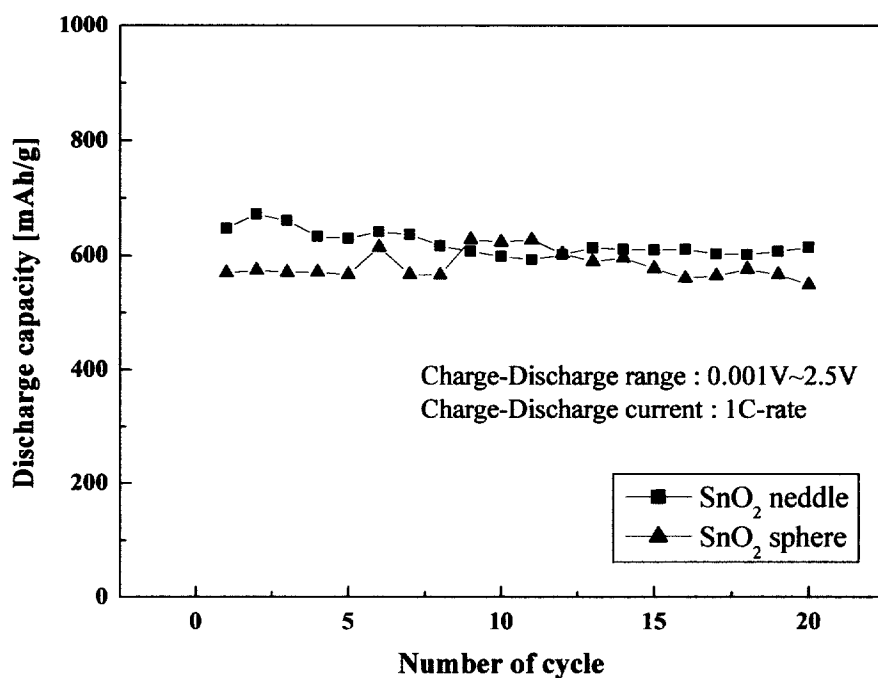


Fig. 30 Model for the first step of the reaction of the SnSb phase with Li.

This step is followed by lithiation of $\text{Sn}^{[23]}$



(a)



(b)

Fig. 31 Discharge capacity versus cycle number of SnSb electrode
by carbothermal reduction [Effect of formation]

(a) 800 °C, 2 hrs. (b) 900 °C, 2 hrs.

Fig. 33은 800 °C에서 탄소 열 환원된 $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-C}$ 혼합 분말의 전압-시간 곡선이다. 침상 SnO_2 혼합 분말의 전극의 plateau 전압이 약 1.0 V로 어느 정도 전압 강하 없이 유지된다. 구상 SnO_2 혼합 분말도 역시 약 1.0 V의 plateau 전압을 가지나 침상 SnO_2 혼합 분말에 비해 일찍 전압 강하가 일어난다.

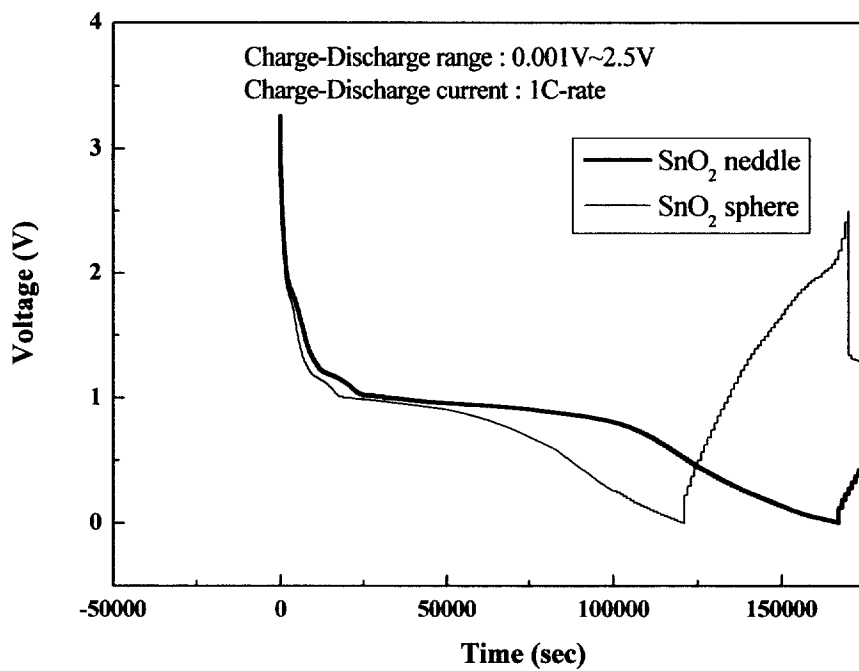


Fig. 33 Voltage versus cycle time of SnSb electrode by carbothermal reduction at 800 °C for 2 hrs. [Effect of formation]

5. 결론

1. Co 이온에 용해된 수용액 중 환원제를 첨가하는 액상 환원법(chemical reduction)으로 나노 크기의 비정질 Co 분말을 합성 할 수 있었다.

제조된 나노 Co분말을 700 ℃이상의 온도에서 열처리 시에 비정질상이 결정화를 이루어 Co 단일상을 얻을 수 있었다.

2. Co 합성시 제조시 첨가된 CTAB 첨가 유무에 따른 분말의 전지 특성 평가 결과, 같은 20 % carbon 함량을 가진 두 음극 재료에서 CTAB를 첨가한 분말의 초기 방전 용량이 약 1230 mAh/g으로 CTAB를 첨가하지 않은 분말의 초기방전용량이 약 902 mAh/g 보다 다소 높음을 보여준다. 이것은 CTAB의 분해로 인한 탄소층 형성에 기인하여 Co상의 팽창 억제 및 Co 표면에 SEI(Solid eletrolyte interphase)의 형성을 억제하기 때문이다.

한편, 음극용 페이스트 제조시 첨가되는 탄소 함량에 따라 500 ℃에서 고순도 Ar 분위기에서 열처리시 CTAB를 첨가한 분말의 경우, C 함량이 10 %일 때 약 1130 mAh/g로 20 %일 때 약 1230 mAh/g보다 낮음을 알 수 있다. 또한 음극용 페이스트 제조시 첨가되는 탄소 함량이 높을수록 초기 충방전을 뿐만 아니라 일정 사이클 후의 방전 용량이 다소 높은 것을 알 수 있다. 혼합된 탄소에 의한 Co 분말의 팽창 억제 효과 때문이다.

3. 입자를 미세화하여 부피 팽창을 최소화 하였음에도 cycle 특성이 좋지 않은 이유는 SEI(Solid eletrolyte interphase)의 생성에 의하여 Li 이온과 전자의 이동을 방해하기 때문이다..

4. 고순도 Ar 분위기에서 700 ℃ 열처리한 분말은 500 ℃에서 열처리한 분말

보다 분말 사이에 neck이 형성되어 고상소결이 일어나 네트워크가 형성되어 비표면적이 떨어지게 되어 초기 방전 용량이 떨어지지만 cycle 특성이 우수하였으며 이는 비표면적이 작아서 SEI 층이 작기 때문이다.

5. 합성된 SnSb 분말의 크기는 수십 nm에서 수십 μm 의 다양한 크기를 가졌고, TEM 으로 관찰시 큰 입자는 미세 다결정 집합체인 것으로 확인되었다.

6. 탄소 열 환원법(carbothermal reduction)으로 SnSb 분말을 합성할 수 있었으며, SnSb분말의 전지 특성 평가를 실시한 결과, 초기 원료로 침상 SnO₂ 및 구상 SnO₂을 사용한 경우 얻어진 SnSb 분말의 초기 방전 용량이 각각 672.32 mAh/g, 637.06 mAh/g의 값으로 매우 높은 값을 나타내었다. 또한 cycle이 진행되어도 크게 초기 방전 용량에서 크게 떨어지지 않음을 볼 수 있다.

7. SnSb 분말을 탄소 열 환원법에 의해 제조한 분말의 경우 침상 SnO₂ 분말은 환원이 일어나면서 표면적을 최소화하기 위해 안정상인 구형으로 성장하였으며, 구상 SnO₂ 분말을 사용한 경우보다 작아서 전기 화학적 특성 평가시 우수한 특성을 나타내었다.

참고문헌

- [1] D. Fauteux, R. Koksang, *J. Appl. Electrochem*, 23, 1 (1993)
- [2] M. Winter, J.O. Besenhard, J. H. Albering, J. Yang, M. Winter, *Progress in barriers and Battery materials* 17, 1998. pp. 208
- [3] Stefan Machill, Takahisa Shodai, Woji Sakurai, Jun-ichi YAmaki, *J. Power Sources*, 73, 216-223 (1998)
- [4] W. S. Harris, *Electrochemical studies in cylicesters, thesis No. UCRL-8381, University of California*, 1958.
- [5] J. Yang, M. Wachtler, P. Warbichler, M. Winter, J. O. Besenhard, *Meeting "batteries" of the Division of Applied Elctrochemistry der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), Poster S. 98. Vienna, September 24+26, 1997 (in German)*
- [6] B. K. Kim, G. H. Ha and D. W. Lee : *J. of Materials Processing Technology*, 63(1-3) (1997) 317
- [7] G. G. Lee, G. H. Ha and B. K. Kim : *J. of the Korean Inst. of Met. & Mater.*, 37 (1999) 1234.
- [8] W. Gruner, S. Stolle, K. Wetzling : Formation of CO_x species during the carbothermal reduction of oxides of Zr, Si, Ti, Cr, W, and Mo, *J. of Refractory metals & hardmetals* 18 (2000) 137-145
- [9] L. M. Berger, W. Gruner, E. Langholf, S. Stolle : On the mechanism of carbothermal reduction processes of TiO₂ and ZrO₂, *J. of Refractory metals & hardmetals* 17 (1999) 235-243
- [10] D. S. Venables, M. E. Brown : *Reduction of tungsten oxides with carbon. Part 1. Thermal analyses, Thermochemica Acta* 282/283(1996)

265-276

[11] D. S. Venables, M. E. Brown : *Reduction of tungsten oxides with carbon. Part 2. Tube furnace experiments, Thermochimica Acta* 282/283(1996) 265-276

[12] 加藤誠軌 : X線 回折 分析, 半島出版社, 1993, 254~256.

[13] Saida, J. Inoue, A. and Masumoto, T. *Trans.*, 22A (1991) 2125-2132

[14] 요시오 마사키, 리튬이온2차 전지 제 2판, 다솜 출판사 (2002) 69-70

[15] David R. Lide Editor-in-Chief, *Handbook of Chemistry and Physics*, 4-40(1913-1915)

[16] Hailei Zhao, D.H.L. Ng, Zhongqin Lu, Nangang Ma, *J. Alloy Comp.* 395 (2005) 192-200

[17] B. Prede; W. Schwermann, *J. Inst. Met.* 99 (1971) 169.

[18] V. Vassiliev, M. Lelaurain, J. Hetz, *J. Alloy Comp.* 247 (1997) 223.

[19] J.O. Besenhard, M. Winter, J. Yang, M. Wachtler, R. Andreaus, W. Sitte, I. Rom, *49th Annual Meeting of ISE, Kitakyushu*, September 13-18, 1998.

[20] J. Yang, M. Wachtler, P. Warbichler, M. Winter, J. O. Besenhard, *Meeting "batteries" of the Division of Applied Electrochemistry der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), Poster S. 98. Vienna, September 24+26, 1997* (in German)

[21] Hailiei Zhal, Chaoli Yin, Dickon H.L. Ng, Weihua Qiu. *The 5th Asian Conference on Electrochemistry(ACEC 2005)*, O-4-23

[22] 안중호, *J. Korean Powder Metallurgy Ins.*, Vol. 9, No5, (2002) 370-374

[23] Irmgard Rom, Mario Wachtler. Ilse Papst, Mario Schmide, Jurgen O.

Besenhard, Ferdinand Hofer, Martin Winter, *Solid State Ionics* 143 (2001) 329-336

[24] Seong-Hyeon Hong, Kiyoshi Ozawa and Yoshio Sakka, *J. the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* 42 (1995), 323

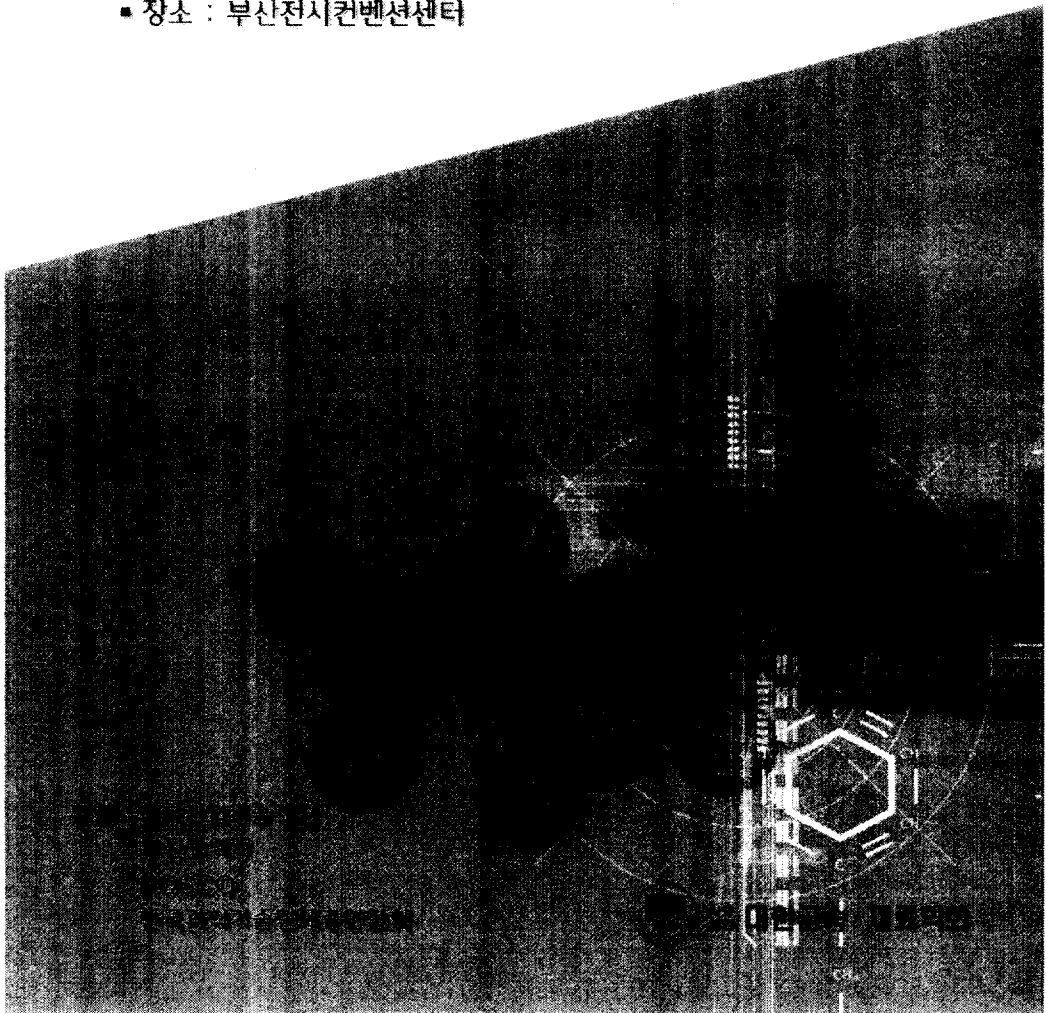
[25] Jianming Lu, D.B. Dreisinger, W.C. Cooper, *Hydrometallurgy* 45 (1997) 305-322

<학술활동>

2004년도 추계학술대회 개요집

2004 Annual Meeting Abstracts

- 날짜 : 2004년 10월 21일(목)~22일(금)
- 장소 : 부산전시컨벤션센터

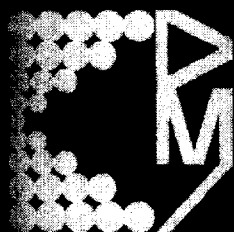


초미립 WC-TiC-Co계 합금의 제조 및 특성평가 (Fabrication and Characterization of Ultrafine WC-TiC-Co Alloys)

부경대 *진영미, 권해웅, 한국기계연구원 임대식, 홍성현, 김병기

본 연구에는 WC-TiC(TaC)-Co계 초경공구 중 TiC 함량이 약 20%로 가장 많이 들어 있는 강 절삭용 및 밀링용 P10 계열의 초경합금과 유사한 조성으로 초미립 분말 [조성: WC-(18-22)TiC-(15-18)TaNbC-(8-10)Co] 사용되었다. 이 초미립 복합분말을 불밀링하여 얻어낸 후 소결은 탄화물입자의 입자성장이 최대한 억제되도록 단시간 소결하는 SPS 장치를 사용하는 방법과 냉간 정수압 성형기를 정수압성형을 하여 일반 진공로를 사용하는 방법 두가지로 하였다. 제조된 소결체에 대하여 SEM, 미세조직의 변화분석 및 보자력과 포화자화, 밀도 측정, 항절력, 경도측정, KIC 측정, 내마모도 측정 실험 실시하였다.

“본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발사업의 일환인 ‘차세대소재성형 기술개발사업단’의 연구비 지원으로 수행되었습니다.”



2004 International Symposium on Powder Materials and Processing

12 November 2004 - 13 November 2004
Dragon Valley Hotel (Yongpyong)

Korean Powder Metallurgy Institute

Densification and mechanical properties of WC-TiC-TaC-Co alloy

Pukyong National University, Young-Mi Chin, Hae-Woong Kwon
Material Technology Dept, Korea Institution of Machinery & Materials
Dae-Sik Im, Seong-Hyeon Hong, Byoung-Kee Kim

1. Introduction

Mechanical properties of WC-TiC-TaC-Co alloys can be effected by size of carbides in alloy. Recently, in order to increase wear resistance and tool life, ultrafine cemented carbide based on WC-Co were developed. In spite of development researches on ultrafine cemented carbides, development of ultrafine WC-TiC-TaC-Co based alloy has never been tried. In this study, ultrafine WC-TiC-TaC-Co composite powders were prepared by ball milling of ultrafine TiC-Co, WC-Co and TaC powder and the densification and mechanical properties of WC-TiC-TaC-Co alloys were studied.

2. Experimental

Ultrafine TiC-5%Co (KIMM), ultrafine WC-Co(Nanotech) and TaC(H.C Starck) powders were used as raw materials. The alloy systems studied in the research were P10 grade [WC-(18-22)TiC-(15-18)TaNbC-(8-10)Co] and P20 grade [(71.4-73.4)WC-(9-11)TiC-(8-10)Ta(NbC)-(7.6-9.6)Co] .

The raw materials, hexane, and cemented carbide balls were charged in stainless jar and milled for 24~72 hours. The milled powders were dried, compacted under the uniaxial pressure 3ton/cm² and then pressed in CIP. In order to degas during sintering schedule, the compacts were held at 1100°C for 30 min in vacuum. The specimens were sintered at 1320°C, 1350°C and 1400°C for 30 min in vacuum.

The mechanical properties such as hardness, transverse rupture strength were measured and fracture surfaces were also investigated by SEM. The density, coercive force and magnetic saturation of sintered specimens were also measured.

3. Results and discussion

1) Densification and mechanical properties of P10 grade

As the sintering temperature increased from 1300°C to 1400°C, the size of carbide increased as shown in Fig. 1. The full densification can be achieved at 1350°C due to fine powder in compact. The hardness of sintered specimen increased as sintering temperature increased from 1300°C to 1350°C~1400 as porosity in sintered specimen decreased. The transverse rupture strength

shows the maximum value in the specimen sintered at 1350°C for 30 min. The fine carbide size and no-porosity contribute to the maximum hardness of specimen sintered at 1350°C

2) Densification and mechanical properties of P20 grade.

The compact specimen was full-densified at above 1350°C and carbides in sintered specimen did not growth rapidly compared with those of P10 grade as shown in Fig. 1 and Fig. 2.

Usually, P10 grade has lower TiC content than P10 grade. TiC particles grow more rapidly than WC particles in liquid phase, and so P20 grade has fine carbide particles.

The hardness and wear resistance of P20 specimen sintered at 1400°C were higher than those of commercial P20 alloy due to fine carbide size.

3. Conclusions

Ultrafine WC-TiC-TaC-Co powder were fully densified at low temperature such as 1350°C. The P20 grade alloy prepared in this study has high hardness and wear-resistance due to fine carbide size.

Acknowledgements

This research was supported by a grant from the Center for Advanced Materials Processing (CAMP) of the 21st Century Frontier R&D Program funded by the Ministry of Science & Technology, Republic of Korea.

Sintering condition	Hardness (kgf/mm ²)	TRS (kgf/mm ²)	K _{IC} (kgf/mm ^{3/2})	Density (%)	Coercive force (Hc)	Magnetic saturation (%)
1320°C, 30min	1485(±39.6)	113.443	9.02(±0.57)	96.21	95	93.83
1350°C, 30min	1646(±14.35)	203.437	10.75(±0.19)	99.16	141	93.55
1400°C, 30min	1597(±6.96)	131.269	11.27(±1.64)	99.38	198	79.84
	1633(±25.18)	133.912	9.94(±0.23)	99.85	195	81.41

Table 1. Properties of ultrafine P10 alloy with sintering condition.

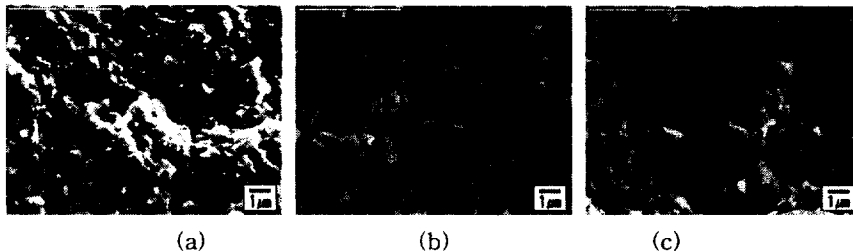


Fig 1. Fracture surface of ultrafine P10 alloy with sintering condition.(Carbide : 0.4 μm)
: (a) 1320°C, 30min (b) 1350°C, 30min (c) 1400°C, 30min

Sintering condition	Hardness (kgf/mm ²)	TRS (kgf/mm ²)	K _{IC} (kgf/mm ^{3/2})	Density (%)	Coercive force (Hc)	Magnetic saturation (%)
1320℃,30min	630 (±9.30)	82.356	10.05 (±0.8)	89.91	270	81.9
	1722.8(±25.6)	89.728	10.3(±0.1)	98.21	256	73.93
1350℃,30min	2038(±16.04)	152.243	11.44(±0.29)	101.83	302	72.4
1400℃,30min	2011.4(±16.98)	133.002	11.35(±0.73)	101.45	281	79.31
	2030(±3.25)	128.409	11.4(±0.2)	101.38	321	63.59

Table 2. Properties of ultrafine P20 alloy with sintering condition.

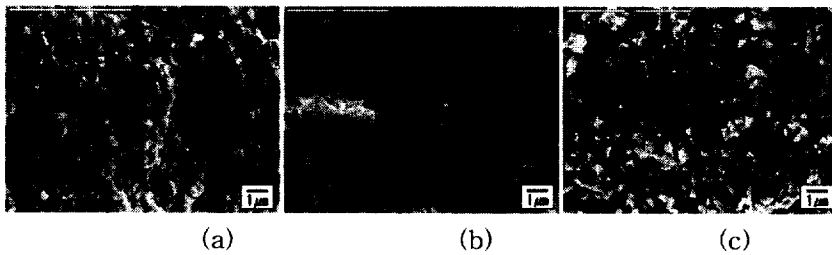


Fig 2. Fracture surface of ultrafine P20 alloy with sintering condition.(Carbide : 0.4 μm)
: (a) 1320℃, 30min (b) 1350℃, 30min (c) 1400℃, 30min

2005 Spring Conference Abstracts

2005년도 대한금속·재료학회
춘계 학술대회 개요집

날짜 : 2005년 4월 21(목) ~ 22일(금)

장소 : 대구전시컨벤션센터(EXCO)

주최 : (사) 대한금속·재료학회

후원 :  대구컨벤션뷰로
한국과학기술단체총연합회



대한금속·재료학회
<http://www.kim.or.kr>

액상환원법에 의한 Co 분말 제조

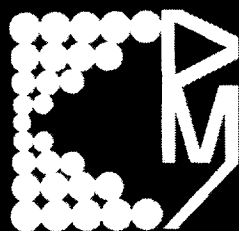
(Fabrication of Co power by liquid phase reduction)

부경대 *진영미, 권해웅, 한국기계연구원 홍성현, 배종수

Co 분말은 주로 산화물 분말의 수소 환원에 의해 제조되고 있다. 수소 환원법에 의한 Co 분말의 제조시 Co 분말 입자의 성장으로 분말의 크기가 마이크로 단위에 미친다.

본 연구에서는 상온 근처에서 간단한 장치로 나노 Co 분말의 제조가 가능한 액상 환원법을 사용하였다. 액상환원법은 반응조건에 따라 자성용 등 기능성 재료에 적합한 나노 분말의 제조가 가능하다. 본 실험에서는 불활성기체 분위기에서 Co계 염화물을 용매에 환원제와 같이 첨가하여 교반 반응시켜 진공 건조하여 Co 분말을 얻어내는 방법을 사용하였다. 이렇게 제조된 분말을 XRD, FE-SEM, 성분 분석, BET 등을 이용하여 분말 특성을 측정하였다.

2005년도
춘계학술강연 및 발표대회
강연 및 발표논문 초록집



일 시 : 2005년 4월 8일(금) ~ 4월 9일(토)

장 소 : 한국생산기술연구원

후 원 : 한국생산기술연구원

(사) 한국분말야금학회
Korean Powder Metallurgy Institute

초미립 TiCN-Co계 분말 제조 (Preparation of ultrafine TiCN-Co Powder)

부경대학교 진영미*, 권해웅, 한국기계연구원 홍성현, 임대식, 김병기

1. 서론

TiCN/Co계의 cermet 재료가 금속 가공 산업에서 절삭 공구로 광범위하게 사용되고 있다. 고속에서 가공되는 금속 재료의 강도가 증가하고, 절삭 공구의 조건들이 고강도 및 고내마모성을 요구함에 따라 초미립 TiCN계 cermet 합금의 개발을 요구하고 있다.

본 연구 개발에서는 초미립 TiCN-Co cermet용 원료를 개발하고자 한다. 초미립 TiCN-Co 복합 분말은 $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 슬러리와 금속염 혼합 수용액의 분무 건조, 하소 열처리 및 환원/침탄/질화공정에 의하여 제조될 수 있다. 본 연구 개발에서 초미립 TiCN-Co cermet 원료가 개발되면 보다 수명이 증가된 절삭공구를 제조할 수 있게 될 것이다.

2. 실험방법

$\text{TiO}(\text{OH})_2$ 슬러리, Co 질산염을 수용액에 분산/용해하여 분무 건조하였으며 N_2 분위기에서 환원/침탄 후 최종 목적 조성이 TiCN-5%Co가 되도록 하였다. 분무 건조시 조건은 용액의 공급량, 노즐의 회전속도 및 가열된 공기의 유입 온도 및 배출구 온도가 각각 20 cc/min, 11,000 rpm, 250°C, 110-130°C이었다.

열 중량 분석 실험결과를 바탕으로 분무 건조된 전구체 염분말을 잔류수분과 비금속 염성분들을 제거하여 초미립 Ti-Co계 복합 산화물 분말을 만들었다. 염제거된 Ti-Co계 복합 산화물 분말, 환원/침탄제로 탄소분말을 24 시간 동안 불밀링을 실시 후 건조하여 탄소가 첨가된 Ti-Co계 복합 산화물 분말을 얻었다.

탄소와 혼합된 Ti-Co 복합분말을 고순도 질소 분위기에서 환원/침탄/질화 실험을 실시하였다. 각각의 단계에서 제조된 하소 환원/침탄된 분말들을 XRD, FE-SEM, TEM으로 상분석 및 미세조직을 분석하였다. 침탄/질화된 분말의 잔류 탄소와 산소량을 측정하기 위하여 탄소 유황 분석기(Carbon-Sulfur Determinator, Rosemount Co., CSA5000)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서는 Ti-Co 혼합염을 분무건조하여 균질화를 시킨 뒤 균질화 된 혼합염에 촉매효과가 있는 Co를 첨가함으로 기존의 공정의 1700°C에서와 달리 1200°C의 저온에서 환원/침탄/질화처리를 하여 TiCN 상을 얻어냈고, 입성장 억제 효과를 얻어냄으로써 초미립분말을 얻을 수 있었다. 탄소의 첨가량을 증가시킨 결과 첨가량에 상관없이 1250°C, 3시간에서 TiCN 상이 나타났고 첨

가량의 증가에 따라 입자가 미세해짐을 알 수 있었다. 하지만, N/C의 비는 감소하는 것으로 보아 C의 자리에 N이 쉽게 치환되기 힘들음을 알 수가 있었다. 반면에 반응온도와 시간의 변화 시에는 N/C의 비의 차이가 없음을 알 수 있었다.

“본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발사업의 일환인 ‘차세대 소재성형기술개발사업단’의 연구비 지원으로 수행되었습니다.”

Proceedings

2005년도 한국입자에어로졸학회 학술대회

- ▶ 일시 : 2005. 7. 7(목) ~ 9(토)
- ▶ 장소 : 용평리조트

주최 : 사단법인 한국입자에어로졸학회

<http://www.kapar.or.kr>

WC-TiC-TaC-Co계 초미립 분말 소결 및 특성평가

진영미 · 권해웅 · 홍성현* · 김병기*

(부경대학교, 부산시 남구 용당동 산 100번지 부경대학교 재료공학과 ,

*한국기계연구원 신기능 재료 연구 본부, 경남 창원시 상남동 66

givebizzang@korea.com, 019-426-8103)

Abstract

Mechanical properties of WC-TiC-TaC-Co alloys can be effected by size of carbides in alloy. Recently, in order to increase wear resistance and tool life, ultrafine cemented carbide based on WC-Co were developed. In spite of development researches on ultrafine cemented carbides, development of ultrafine WC-TiC-TaC-Co based alloy has never been tried. In this study, ultrafine WC-TiC-TaC-Co composite powders were prepared by ball milling of ultrafine TiC-Co, WC-Co and TaC powder and the densification and mechanical properties of WC-TiC-TaC-Co alloys were studied.

1. 서 론

내열 및 고온 내마모 특성이 우수한 WC-TiC-TaC-Co계 초경합금은 강이나 주강 등을 금형소재나 절삭공구로 널리 이용되고 있다. 본 실험에서는 기존의 공정이 아닌 원자·분자상태에서 출발한 새로운 공정인 Mechano-chemical 공정을 사용하여 초미립 TiC-Co와 TaC-Co분말을 합성하여 합성된 초미립 분말과 초미립 WC-Co분말을 습식 볼밀링 공법으로 혼합 후 성형하여 진공분위기에서 소결제조하거나 방전플라즈마를 이용하여 소결 제조를 하였다. 또 제조된 소결체는 미세한 TiC-Co와 TaC-Co분말이 초경합금의 기계적 물성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 SEM, 미세조직의 변화분석, 보자력과 포화자화, 밀도 측정, 항절력, 경도측정, K_{IC} 측정 및 내마모성 측정 실험을 실시하였다.

2. 결과 및 고찰

초미립 WC-TiC(TaC)-Co분말의 방전플라즈마 소결(SPS)에 의한 초미립 소결체 제조연구

소결 중 탄화물입자의 입성장이 최대한 억제되도록 단시간 소결하는 SPS 장치를 사용하여 소결온도까지 승온하여 3분간 소결하였다. 소결 온도가 1300℃까지 밀도는 증가하였으나 1400℃에서 소결시 일부 용융이 발생하여 다이 밖으로 용융체가 일부 용출되었으며 치밀화가 용이하게 되지 않았다. 소결 온도가 증가에 따라 탄화물 입자 크기가 증가하는 경향을 보여주나 단시간 소결이므로 초미립 조직을 유지하였다.(Fig. 1, 3) 항절력은 소결온도 증가에 따라 미세하게 증가하나 상당량이 기공들이 잔류하여 매우 낮은 수준이며 경도는 1300℃에서 최고치를 보여준다.(Fig. 2) Fig. 3은 1300℃에서 SPS 소결된 시편의 파면으로 탄화물 입자가 매우 초미세하며 조대기공은 없고 미세 기공들이 잔류함을 알 수 있다. 이 실험에서 SPS에 의한 초미립 WC-TiC(TaC)-Co계 소결체 제조 가능성을 확인하였다.

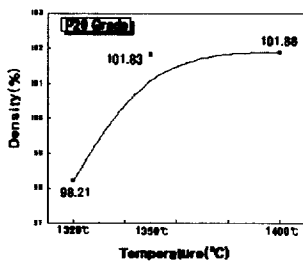


Fig. 1

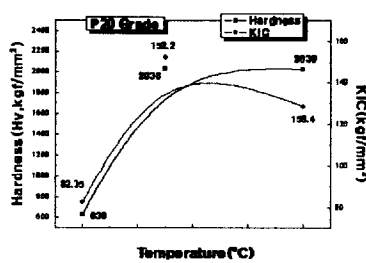


Fig. 2

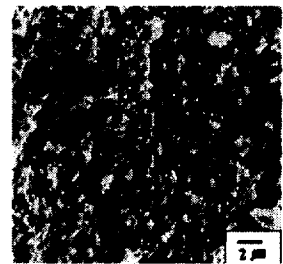


Fig. 3

< Fig. 1 SPS온도 따른 소결체의 밀도/입자크기 Fig.2 SPS온도 따른 소결체의 기계적 특성
Fig. 3 1300℃에서 SPS소결체의 파면 >

초미립 WC-TiC(TaC)-Co 분말의 진공 소결에 의한 초미립 소결체의 기계적 특성평가

초미립 WC-TiC(TaC)-Co 분말을 진공 소결 한 결과 Fig. 5와 같이 기존 유통되는 분말을 사용하여 소결한 합금(Fig. 4)에 비하여 탄화물 크기가 현저히 작음을 알 수 있다. 또한 Fig 6에서 보는 바와 같이 소결체 중 탄화물 크기뿐만 아니라, 마모높이도 훨씬 낮았다. 또한 경도와 항절력 등 기계적 특성이 기존 유통 분말을 사용한 경우보다 우수함을 보여준다. 한편, 초미립 WC-TiC(TaC)-Co 분말을 성형한 후 진공소결을 1400℃, 30분 동안 시편의 밀도 및 기계적 특성치는 Table. 1과 같다. 진공 소결로써 1400℃에서 제조된 시편과 유통 P10시편과 비교한 결과, 항절력은 낮으나 경도 및 내마모성은 다소 증가하는 결과를 얻었다.

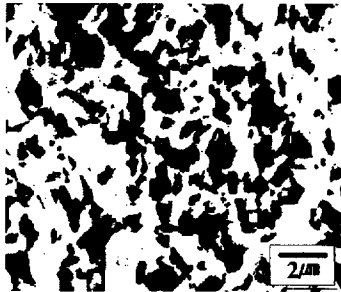


Fig 4.

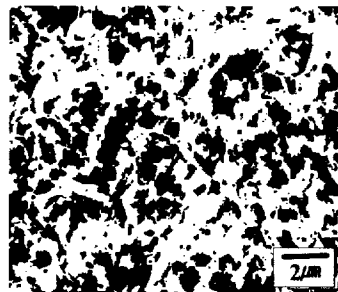


Fig 5.

< Fig 4. 유통되는 분말을 사용한 소결합금의 파단면(탄화물: 1.67 μm),
Fig 5. 본 개발 분말을 사용한 소결합금의 파단면 (탄화물: 0.4 μm) >

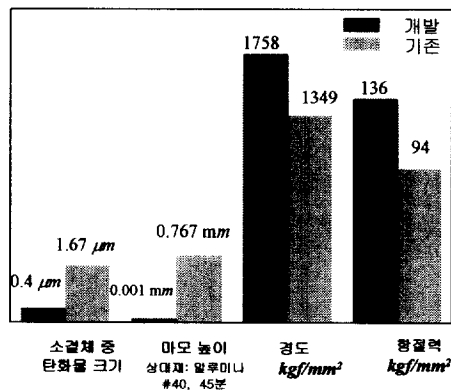


Fig. 6 WC-10TiC-12.12Co 초경합금의 특성

시편구분(사용분말)	밀도 (g/cm^3)	항절력 (kgf/mm^2)	Vickers Hardness (kgf/mm^2)	*마모높이 (mm)
초미립 WC-TiC-TaC-Co계 분말	9.48	70-94	1815±25	0.07
상용 P10 제품	9.97	126.34	1775±5	0.12

**마모높이는 상대재(#40 mesh 알루미늄 분말 cloth)에 45분간 마모시, 30N, 400 rpm

< Table. 1 초미립 WC-TiC-TaC-Co 소결체의 특성평가 >

3. 결 론

1. 진공 분위기에서 초미립 TiC-Co계 복합 oxide의 탄소에 의한 환원/침탄에 의하여

기존 상용 제조 온도인 1700℃보다 매우 낮은 1200℃에서 0.3 μ m 이하의 초미립 TiC-5%Co 분말 제조가 가능하였다.

2. 수소 분위기에서 기존의 공정온도(1500℃)보다 낮은 1050℃에서 6시간동안 환원/침탄하여 완전한 TaC 분말 제조가 가능하였고 제조된 TaC 분말은 약 50 nm ~ 200 nm 이다.

3. 초미립 복합분말의 사용으로 진공 소결시 기존 소결온도(1400℃)보다 낮은 1350℃에서도 소결체의 치밀화가 가능하였다.

4. 초미립 WC-TiC-TaC-Co 분말의 진공 소결체는 기존 상용분말을 사용한 소결체보다 경도, 내마모성이 우수하다.

감사의 글

연구는 과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발사업의 일환인 “차세대소재성형기술개발사업단”의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.



The 56th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry

THE KOREAN
ELECTROCHEMICAL
SOCIETY

Electrochemistry for the Next Generation

2. Announcement & Call for Papers

Date : September 25~30, 2005

Venue : BEXCO, Busan, Korea

www.ise2005.org / ise2005@ise2005.org

NANO-COBALT POWDER PREPARED BY A CHEMICAL REDUCTION FOR SECONDARY LITHIUM BATTERY

**Young-Mi Chin, Hae-Woong Kwon, Seong-Hyeon Hong*, and
Jong-Soo Bae***

*Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National
University, san 100 Yongdang, Nam-Gu, Busan, 608-739, South Korea*

**Powder Materials Research Center, Korea Institute of Machinery & Materials,
66 Sangnam, Changwon, Kyungnam, 641-010, South Korea*

giyebizzang@korea.com

In order to improve the performance and decrease the size of Li-ion batteries, it is necessary to increase the specific capacity and volumetric energy density of both the anode and the cathode materials. Recently, Sn and Si based materials shows high discharge performance in anode materials. Cobalt oxide is a good candidate for high performance anode. In this study, nano-sized Co powder was prepared by chemical reduction and its electrochemical properties were evaluated.

Water containing dissolved NaBH_4 was added into an aqueous solution of cobalt chloride to reduced Co ions. On the other hand, water containing dissolved NaBH_4 was also added into an aqueous solution of

Cobalt chloride with CTAB forming pore in powder. Reaction products were washed by distilled water and acetone. The powders were filtered and dried in N₂ atmosphere. The anode powder electrodes were prepared by dispersing powders, carbon and polyvinylidene fluoride(PVDF) binder in N-methyl-2-pyrrolidone(NMP) to form slurry, which was spread on the copper foil. After drying of coated slurry in vacuum, Li/Co oxide coin cells(type 2016) were assembled. Li foil metal used as counter and reference electrodes. The electrolyte was 1 M LiPF₆ in ethylene carbonate(EC)-diethyl carbonate(DEC). The cells were charged and discharged at a current density of 0.2 mA/cm², showed voltage behavior over the voltage range 0.001 V-2.5 V versus Li/Li⁺.

Cobalt powder with nano-size was successfully fabricated by a chemical reduction process. The XRD pattern of Co powder shows the broad peaks, indicating amorphous structure. The addition of CTAB during chemical reduction leads to less agglomerated structure of powder and increases specific surface area of powder. This Co powder has a high discharge capacity and cycle-ability.

**The Korea-Japan International Symposium on
Powder Science and Technology:
The 43rd Symposium on Powder Science and Technology**

**Proceedings of the 43rd Symposium on
Powder Science and Technology**

November 2 ~ 4, 2005
Pusan National University
Sangnam International House
Busan, Korea

**Organized by
the Organization Committee of the 43rd Symposium on
Powder Science and Technology**

- **Co-organized** by Korea Powder Metallurgy Institute together with 11 Societies of Japan including the Society of Powder Technology, Japan
 - **Cooperated** by Korea Association of Powder Process Industry and Engineering, Korea Pharmaceutical Manufacturers Association together with 13 Societies of Japan including the Society of Chemical Engineers, Japan, Kyusyu Branch
 - **Supported** by Busan Convention & Visitors Bureau, Korea Research Foundation
-

Electrochemical Properties of Nano-Cobalt Powder for Secondary Lithium Battery

O Young-Mi Chin¹, Hae-Woong Kwon¹, Seong-Hyeon Hong², Jong-Soo Bae²

¹Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University,
San 100, Yongdang, Nam-Gu, Busan, 608-739, South Korea

²Powder Materials Research Center, Korea Institute of Machinery and Materials,
66 Sangnam, Changwon, Gyeongnam, 641-831, South Korea

Abstract

Nano-sized Co based powder was prepared by reduction of cobalt ion in solution. The prepared Co based powder has no crystalline peaks in XRD, indicating amorphous structure. The discharge capacity of powder is as high as 902 mAh/g due to high specific area. But, discharge capacity of powder decreased drastically with cycle.

1. Introduction

It is important to improve the performance of Li-ion batteries. The anode materials with high specific capacity must be developed. Recently, Cobalt oxide considered as a good candidate for high performance anode. Nano-sized Co based powder was synthesised by reduction of Co ion and its electrochemical properties were tested in this paper.

2. Experimental

Cobalt chloride was dissolved in an aqueous solution. NaBH₄ dissolved in

water was added into an aqueous solution of cobalt chloride to reduced Co ions. Precipitation product was washed by distilled water and then acetone. The powder was filtered and dried in nitrogen atmosphere.

The anode powder electrode was prepared by mixing powders, carbon an PVDF binder in NMP. The paste was spread on the copper foil. After drying of coated slurry in vacuum, Li/Co oxide coin cells(type 2016) were assembled. Li foil metal used as counter and reference electrodes. The electrolyte was 1 M LiPF_6 in ethylene carbonate(EC)–diethyl carbonate(DEC). The cells were charged and discharged at a current density of 0.2 mA/cm^2 , showed voltage behavior over the voltage range 0.001 V–2.5 V versus Li/Li^+ .

3. Results and Discussion

Fig. 1 shows the XRD pattern of prepared Co based powder. The powder has no crystalline peaks in X-ray diffraction pattern of powder as shown in Fig. 1. The BET value of the powder is $3.804 \text{ m}^2/\text{g}$, indicating high specific area of powder.

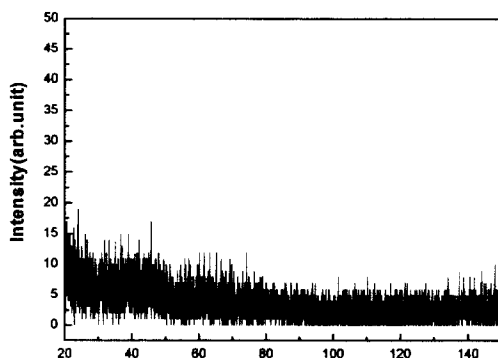


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of Co based powder.

Fig. 2 shows the variation of the discharge capacity of Co based electrode powder with cycle number. The discharge capacity of powder lithium-inserted in the first discharge was about 902 mAh/g, which is

higher than that of carbon (372 mAh/g) due to high intrinsic capacity Co based material and high surface area of powder. The discharge capacity decreased to 400 mAh/g in second cycle, and then to about 370 mAh/g in the 20th cycle.

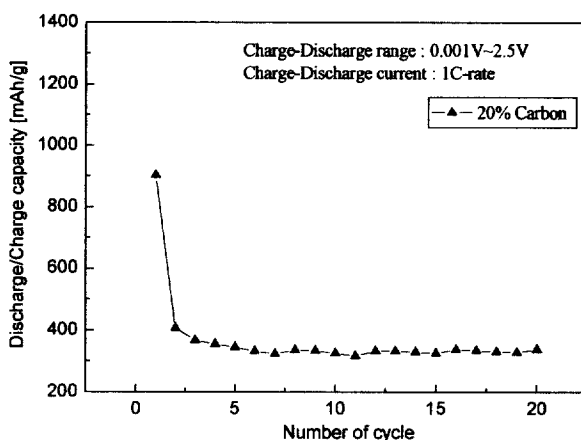


Fig. 2 Variation of the discharge capacity of Co based electrode powder with cycle number.

The voltage profiles for first several cycles of the coin cell using cobalt based powder are shown in Fig. 3. During the first discharging of the coin cell, the potential of the cobalt based electrode decreased drastically to about 0.75 V, then showed a discharge plateau at about 0.75 V, and then continuously decreased to 0.01 V.

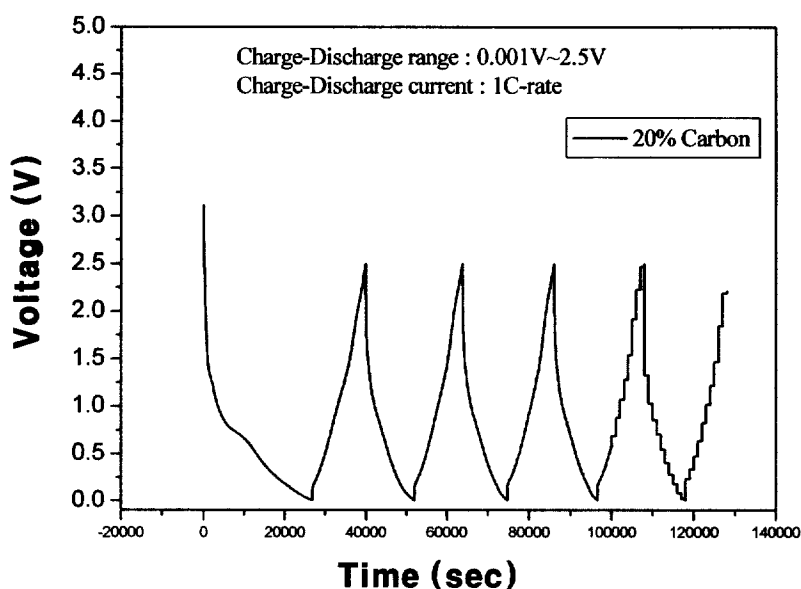


Fig. 3 Voltage profiles for first several cycles of the coin cell.

4. Conclusion

Cobalt powder with high specific area was prepared by a chemical reduction of cobalt ion by NaBH_4 . The Co based powder has amorphous structure due to rapid precipitation. This anode containing Co based powder has a high discharge capacity and cycle-ability was not good.

Keywords: Nano, Cobalt, powder, lithium ion battery, anode

*Young-Mi Chin Tel: +82-55-280-3587, Fax: +82-55-280-3599

E-mail address: giyebizang@korea.com

감사의 글

처음 대학원 진학을 위해 원서를 접수하고 섰던 일이 었그제 같은데 벌써 2년이라는 시간이 지나 마무리하는 시점에 다다랐습니다. 저에게 있어 2년이라는 기간은 힘든 일도 괴로운 일도 많았지만, 그 이상으로 얻은 것과 배운 것이 많았던 시간이었습니다.

우선, 저를 아무것도 모르는 학부 2학년 때 실험실에 받아주셔서 석사 2년 마칠 때까지 실험에서나 공부에서나 언제나 지도와 조언을 아끼시지 않으시고, 그 외적으로도 물심양면으로 많이 보살펴주신 권해웅 교수님께 먼저 감사드립니다.

항상 저를 보면 반겨주시고 신경도 많이 써주시는 남기우 교수님, 수업을 들어보지 못해 안타깝지만 인상이 좋으시고 유머러스하신 문창원 교수님, 자유로우면서도 중요한 핵심은 절대 놓치지 않게 수업을 진행하시는 박 찬 교수님, 밝은 수업분위기만큼 학생들의 마음을 잘 헤아려 주시는 최희락 교수님, 현장에서의 일들과 독일에서의 이야기들로 학교 밖의 생활을 생각해 볼 수 있는 기회를 주셨던 안용식 교수님, 수업을 멋진 말들로 시작하셨던 정해용 교수님, 수업이 처음에 상당히 어려워 힘들어했던 학생들에게 몇 번이고 웃으시면서 설명해주시던 안병현 교수님, 나태해지고 지쳐가는 학생들에게 경각심을 일깨워주시던 배차현 교수님, 매 수업시간마다 많은 자료들을 가지고 열정적으로 수업을 하시던 정호신 교수님, 즐겁게 수업을 하시고 시험 때마다 학생들을 당황하게 하셨던 김부안 교수님, 재료공학에서 필수과목인 재료과학 수업으로 재료공학에 대해 알게 해주셨던 박화순 교수님, 그리고 항상 반듯한 모습으로 멋진 모습을 보여주신 안석환 교수님, 학생들에게 선배처럼 친구처럼 대해주신 이덕보 교수님께도 감사의 마음을 전합니다.

2년 동안 KIMM에서 이론적으로나 실험적으로 저에게 많은 지도를 해주신 홍성현 박사님, 항상 웃으시면서 격려해주시는 김병기 박사님 그 외에 김용진 박사님, 배종수 선생님, 최철진 박사님, 이동원 박사님, 김진천 박사님, 임태수 선생님, 하국현 박사님, 유지훈 박사님, 이재욱 박사님께도 진심으로 감사드립니다.

아무것도 모르는 학부 때 실험실에 들어와서 같이 고생하면서 동생처럼 저를 많이 챙겨주신 김정환 선배님, 석사과정동안 정신적으로 많은 힘이 되어준

정인철 선배님, 좋은 말을 많이 해주시고 필요할 때 도움도 많이 주신 박상언 선배님, 조언을 아끼시지 않으시는 손성우 선배님, KIMM에 가게 된 이후에 들어와서 아직은 많이 친하지는 않지만 학교 갈 때 마다 반겨주는 종일선배와 형식이 그리고 다른 EMMG 선배님들께도 고마운 마음을 전합니다.

연구소에 나와 있어서 자칫 소홀할 수 있는 학교의 일들을 꼼꼼히 챙겨주고 많은 격려를 해주었던 조교 김미정 님, 다른 실험실 선배들에게도 고맙다는 말을 전합니다.

1년 넘게 한 방을 쓰면서 힘든 일, 슬픈 일, 기쁘고 즐거운 일등 모든 일을 같이 해준 장옥정 님, 나태해지거나 힘든 시간에 많은 격려와 조언을 해주신 원한상 선배님, KIMM에 있으면서 외로운 저에게 친언니처럼 보살피 주황지연 님, 후배를 정말 잘 챙겨주시는 조기출 선배님, 실험하다가 힘들 때 언제든지 주저 않고 도와줘서 많은 힘이 됐던 박상빈 님, 배승철 님, 신동규 님, 그리고 논문준비로 실험에 신경 쓰지 못하는 저에게 인상한번 쓰지 않고 도와준 김진선 님께도 감사하다는 말씀드립니다.

매주 저를 보면 반겨주시고 기도와 말씀으로 격려해주시는 목사님과 사모님, 그리고 많은 격려와 관심을 보여주신 장로님들과 권사님들 집사님들께도 감사드립니다.

이른 새벽부터 가족을 위해 새벽기도에 빠지지 않고 기도해주시는 할머니, 항상 딸을 믿어주시고 여태껏 제가 하는 공부에 반대 한 번 없이 믿어주시고, 이른 새벽부터 저녁 늦게까지 저와 제 동생을 위해 고생하시면서도 항상 딸들을 자랑스러워하시고 믿어주시는 부모님께 감사드립니다. 또한, 언니 따라 문과생이었으면서도 주저하지 않고 재료공학 공부를 하면서 많은 도움과 힘이 되었던 사랑하는 후배이자 동생인 지혜에게도 고맙다는 말을 전하고 싶습니다.

석사 과정 2년 동안 저에게 많은 힘과 격려가 되신 제 주위의 모든 분들께 진심으로 감사드립니다.

그리고 마지막으로 제가 어릴 때부터 한 번도 변한 적이 없는 꿈을 위해 지금까지 흔들리지 않게 지켜주시고 보살펴주시고 큰 사랑과 은혜를 베풀어 주신 사랑하는 하나님 아버지께 이 모든 영광을 돌리겠습니다.

2006년 1월 2일

진 영 미 올림