

리튬이온이차전지용 고효율 음극(SiO-Graphite)

신혜민^{††} · 도철훈^{*} · 김동훈[†] · 김효석 · 하경화[†] · 진봉수 · 김현수 · 문성인 · 김기원[†] · 오대희^{††}

한국전기연구원 전지연구그룹, [†]경상대학교 나노신소재공학부, ^{††}부경대학교 공업화학과

(2007년 12월 14일 접수 : 2008년 1월 22일 채택)

High Coulombic Efficiency Negative Electrode(SiO-Graphite) for Lithium Ion Secondary Battery

Hye-Min Shin^{††}, Chil-Hoon Doh^{*}, Dong-Hun Kim[†], Hyo-Seok Kim, Kyung-Hwa Ha[†], Bong-Soo Jin, Hyun-Soo Kim, Seong-In Moon, Ki-Won Kim[†], and Dae-Hui Oh^{††}

Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon, Gyeongnam, 641-120, Korea

[†]Gyeongsang National University, Jinju, Gyeongnam, 660-701, Korea

^{††}Pukyong National University, Pusan, Gyeongnam, 608-829, Korea

(Received December 14, 2007 : Accepted January 22, 2008)

초 록

현재 상용화 되어있는 흑연의 저용량 문제를 해결하기 위해 실리콘이나 주석계 등 고용량 비탄소계 음극전극재료가 연구되고 있다. 이 중 산화실리콘(SiO)은 초기 충전(환원)과정에서 Li이 삽입되면서 Li₂O 생성으로 비가역 비용량이 발생하여 초기 싸이클에서 쿨롱효율이 낮고, 싸이클링에 따라 리튬 탈 삽입 과정의 비용량이 증가하는 특징으로 실제의 전지를 설계할 시 문제점을 가진다.^{1,2)} 본 연구에서는 고용량 특성을 나타내는 비탄소계 실리콘을 포함하는 리튬이차전지용 음극활물질과 흑연의 복합체를 제조하여 흑연으로 실리콘의 부피팽창을 완화시키고, 사이클 특성을 향상시키는 실리콘(SiO-Graphite)재료를 개발하고, 산화실리콘과 흑연 복합체의 높은 비가역 용량의 해소와 싸이클에 따른 리튬 탈삽입 과정의 용량증가를 해소하기 위한 전처리를 통하여 초기 효율을 향상한 전극의 제조에 대하여 연구하였다.

Abstract : A new anode composition material comprising of SiO and Graphite has been prepared by adopting High energy ball milling (HEBM) technique. The anode material shows high initial charge and discharge capacity values of 1139 and 568 mAh/g, respectively. The electrode sustains reversible discharge capacity value of 719 mAh/g at 30th cycle with a high coulombic efficiency~99%. Since the materials formed during initial charge process the nano silicon/Li₄SiO₃ and Li₂O remains as interdependent, it may be expected that the composite exhibiting higher amount of irreversibility(Li₂O) will deliver higher reversible capacity. In this study, constant current-constant voltage (CC-CV) charge method was employed in place of usual constant current (CC) method in order to convert efficiently all the SiO particles which resulted high initial discharge capacity at the first cycle. We improved considerably the initial discharge specific capacity of SiO/G composite by pretreatment(CC-CV).

Keywords : High efficiency negative electrode, SiO/graphite composite, Anode, Lithium ion secondary battery.

1. 서 론

휴대용 전자기기가 급속하게 발전하여 높은 에너지 밀도, 안정성, 소량화, 경량화, 장수명을 가진 2차전지가 요구되고 있다. 리튬이차전지의 성능 향상은 근본적으로 양극, 음극, 전해액의 핵심 3대 구성요소의 성능향상에 기반을 두고 있으며, 그 중 음극재료는 비약적인 비용량의 향상 개발이 진행되고 있다. 현재 상용화 되어있는 음극활물질인 흑연은 이론 용량이 372 mAh/g으로 제한되어 있기 때문에 흑연 음극을 대체할 재료로 실리

콘(Si), 주석(Sn), 알루미늄(Al) 등을 이용한 음극재료 개발이 연구되어 지고 있다.¹⁻³⁾

그 중 실리콘(Si)은 이론용량이 4200 mAh/g 이지만 리튬과 합금화를 이루는 과정의 높은 부피 팽창률로 인해 전극내부와 표면의 크랙이 발생되고 활물질이 탈락되어 전기적 접촉성 저하로 사이클 용량이 급격하게 퇴화한다.⁴⁻¹⁰⁾

실리콘이나 주석계 등 고용량 비탄소계 전극재료들은 대부분 초기 10~20회 싸이클링까지 쿨롱효율이 낮고, 싸이클링에 따라 리튬 탈 삽입 과정의 비용량이 증가하는 특징을 가진다. 산화실리콘(SiO)은 초기 충전(환원)과정에서 Li이 삽입되면서 Li₂O가 생성되어 실리콘의 부피팽창을 완화시켜주는 장점을 지니는 등

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

시에 비가역 비용량이 발생하여 실제의 전지를 설계할 시 문제점으로 나타나게 된다.^{11,12)}

본 연구에서는 고용량 특성을 나타내는 비탄소계 실리콘을 포함하는 리튬이차전지용 음극활물질과 흑연의 복합체를 제조하여 흑연으로 실리콘의 부피팽창을 완화시키고, 사이클 특성을 향상시키는 실리콘(SiO-Graphite)재료를 개발하고, 산화실리콘과 흑연 복합체의 높은 비가역 용량의 해소와 싸이클에 따른 리튬 탈삽입 과정의 용량증가를 해소하기 위한 전처리를 통하여 초기 효율을 향상한 전극의 제조에 대하여 연구하였다.

2. 실험

음극활물질로 사용한 산화실리콘과 흑연과의 복합체는 SiO분말과 흑연(DAG-68)의 기계적 볼밀링으로 제조하였다. 실리콘산화물(silicon monoxide powder, -325 mesh, ALDRICH)과 흑연(DAG-68, SODIFF Advanced Materials Co., Ltd.)을 1:1 중량 비율로 스테인레스 볼(직경 8mm)과 함께 볼과 분말의 중량비율을 10:1로 볼밀링기를 이용하여 아르곤 분위기에서 350 rpm의 회전수로 24시간동안 볼밀링하여 복합물을 제조하고, 복합물을 아르곤 분위기에서 900°C에서 1 시간 열처리하여 고결량 효율과 고비용량과 장수명의 리튬이차전지용 음극활물질을 제조하였다. 음극은 음극활물질과 결합제인 PVDF (polyvinylidene fluoride)를 90:10의 전극 조성으로 극판을 제조하고, Li metal 양극과 1M LiPF₆ in EC/EMC = 1/1(v/v) + 2 wt%VC 전해액을 사용하여 2032형 coin cell을 구성하였다. 제조한 산화실리콘과 흑연 복합체재료의 구조를 살펴보기 위해 XRD (Philips사, PW3710, 10~80° 0.04°/step 0.5 sec/step)를 통하여 X선 회절 분석을 행하였고 전기화학적 특성을 분석하고 초기 비가역 용량을 감소하기 위한 전처리를 위해 TOYO (TOSCAT-3100) 충방전 기기를 사용하였다. 초기 비가역 용량감소를 위한 전처리 시험은 초기 충전(환원)에서 정전류-정전압으로 C/10(C = 372 mAh/g 기준)의 전류로 0 V까지 충전 후 0 V에서 10, 24, 48 시간 각각 유지하여 시험 하였고, 방전은 C/10(C = 372 mAh/g 기준)의 전류로 행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 산화실리콘, 흑연 원재료, 산화실리콘과 흑연(1:1)을 볼밀링 한 열처리 전후 복합체의 XRD 회절 패턴을 나타내었다. 산화실리콘은 비결정질 구조를 나타내었고, 24 시간 흑연과 함께 볼밀링한 복합체는 흑연의 결정특성을 나타내는 peak의 강도가 감소하였다. 또한 열처리 후의 산화실리콘과 흑연 복합체의 XRD pattern에 변화가 없는 것으로 보아 열처리가 결정구조에 큰 영향을 미치지 않았다.

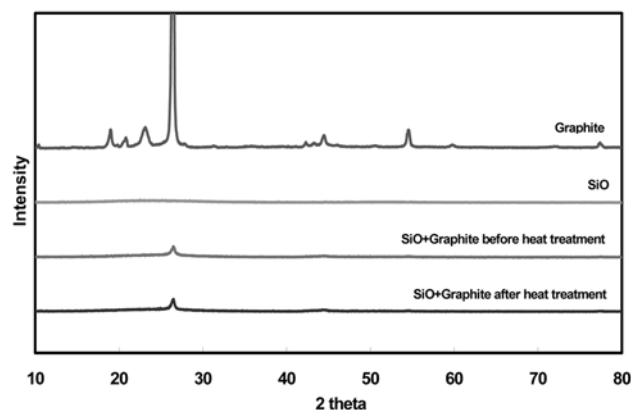


Fig. 1. XRD patterns of SiO-Graphite composite.

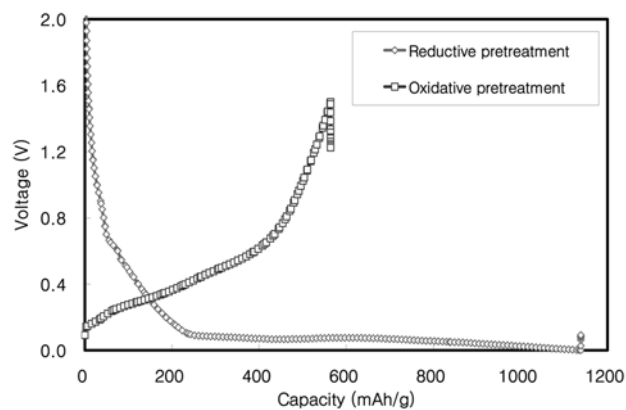


Fig. 2. Voltage profile of SiO-Graphite composite at first cycle.

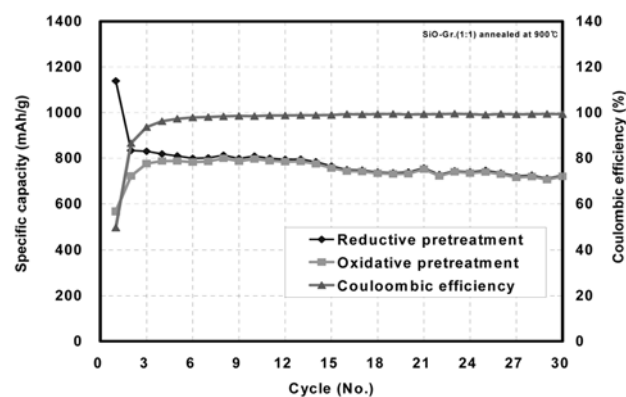


Fig. 3. Cycle performance of SiO-Graphite composite.

Table1. Specific capacities of SiO-Graphite in SiO-G/Li Cell by the reduction of CC-CV.

No.	CV treating time (h)	Electrochemical pretreatment				The 1st redox cycle			
		Specific capacity of reduction (mAh/g)	Specific capacity of oxidation (mAh/g)	Coulombic efficiency (%)	Irreversible specific capacity (mAh/g)	Specific capacity of reduction (mAh/g)	Specific capacity of oxidation (mAh/g)	Coulombic efficiency (%)	Irreversible specific capacity (mAh/g)
1	0	1139	568	50	571	834	722	80	112
2	10	1769	786	44	983	1023	874	85	149
3	24	1700	765	45	935	828	747	90	82
4	48	2068	949	46	1119	833	786	94	47

Fig. 2와 Fig. 3은 정전류로 0 V까지 환원 전처리한 경우에 대한 충방전 전위 변화도와 싸이클에 따른 비용량의 변화도를 나타내었다. 충방전의 전위는 0.5 V이하를 나타내어 리튬이차전지용 음극으로써 좋은 특성을 나타내었다. 환원 전처리 과정의 소요 비용량은 1139 mAh/g 이며 산화 전처리 과정의 방전 비용량은 568 mAh/g으로서 초기 쿨롱 효율은 50%이고 초기 비가역 비용량은 571 mAh/g을 나타내었다. 비가역 비용량은 4~5회의 싸이클까지도 나타나며 4회까지의 누적 비가역 비용량은 789 mAh/g이고 10회까지의 누적 비가역 비용량은 859 mAh/g으로 초기 충방전에서 완전 해소 되지 못하고 싸이클링에 따라 지속적으로 발생하여 실제의 전지를 설계 할 때 문제점이 예상된다. 이를 해결하기 위해 0 V에서 정전압으로 유지하는 전처리를 시도하였다. Fig. 4는 정전류 과정으로 0 V까지 충전한 후 정전압 과정으로 0 V에서 10시간, 24시간, 48시간 동안 환원 전처리한 경우에 대한 환원(충전) 비용량을 나타내었으며, 각각 1769, 1700, 2068 mAh/g으로 환원 전처리 시간의 증가에 따라 환원 비용량이 증가하였다. 이는 정전압 과정에서 지속적으로 리튬의 삽입이 진행되어 전극이 보다 많이 환원한 결과이다.

Fig. 5는 산화(방전) 비용량을 나타낸 것이다. 정전류 과정만 사용한 경우(정전압 0 시간)에는 특징적으로 초기에 낮은 비용량을 나타내고 싸이클의 증가에 따라 증가하지만, 정전압 과정의 채용으로 초기부터 높은 비용량을 나타내도록 할 수 있다. 24시간 동안 정전압 충전한 경우에는 초기의 저 비용량 발현 특

성을 해소 할 수 있었다.

Fig. 6과 Fig. 7은 사이클 횟수에 따른 쿨롱효율과 비가역 용량을 나타내었다. 정전류 전처리에서는 초기 비가역 비용량이 571 mAh/g이었으나, 정전압 전처리 과정의 도입으로 980~1120 mAh/g으로 높일 수 있었다. 정전압 충전의 전처리 과정으로 인하여 초기부터 높은 방전(산화) 비용량을 나타내고, 비가역 비용량의 대부분을 1회 충방전에서 나타내게 할 수 있었다. 정전류-정전압 과정으로 전처리한 전극은 초기부터 고쿨롱 효율

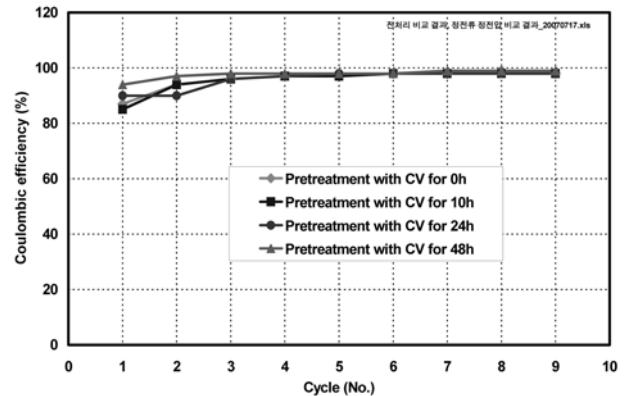


Fig. 6. Coulombic efficiencies of electrochemically pretreated SiO-G/Li Cell.

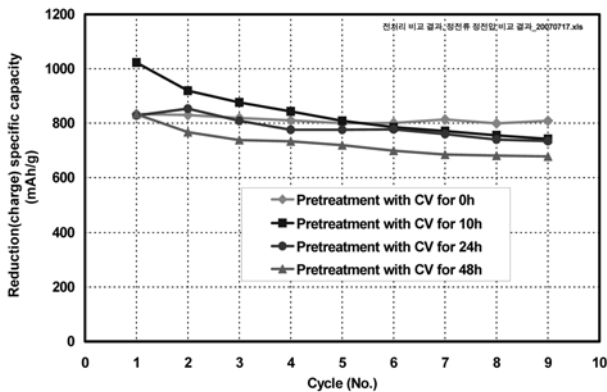


Fig. 4. Reduction(charge) specific capacities of electrochemically pretreated SiO-G/Li Cell.

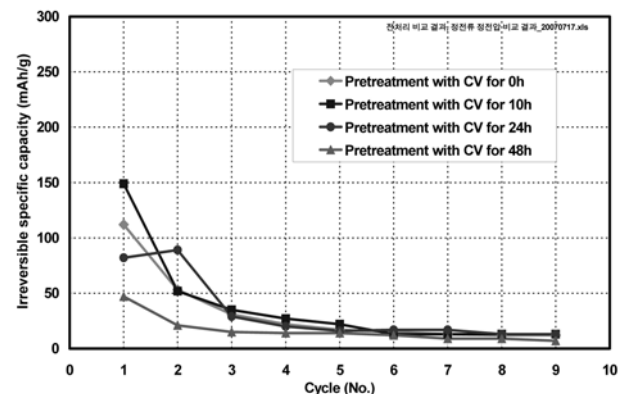


Fig. 7. Irreversible specific capacities of electrochemically pretreated SiO-G/Li Cell.

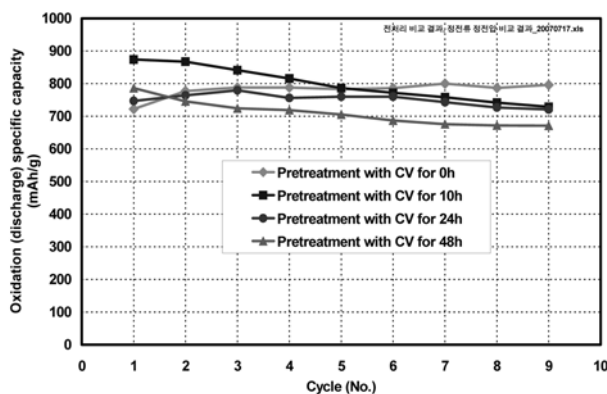


Fig. 5. Oxidation (discharge) specific capacities of electrochemically pretreated SiO-G/Li Cell.

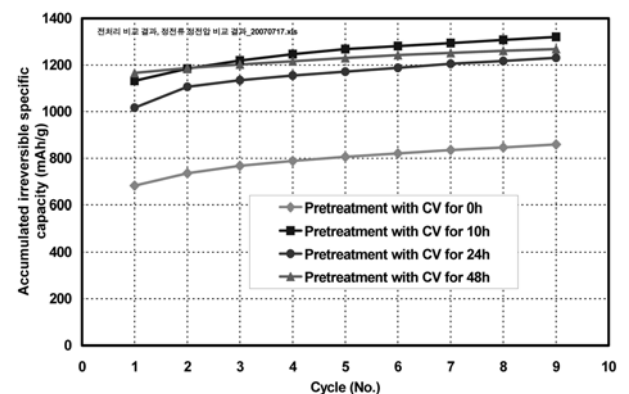


Fig. 8. Accumulated irreversible specific capacities of electrochemically pretreated SiO-G/Li Cell.

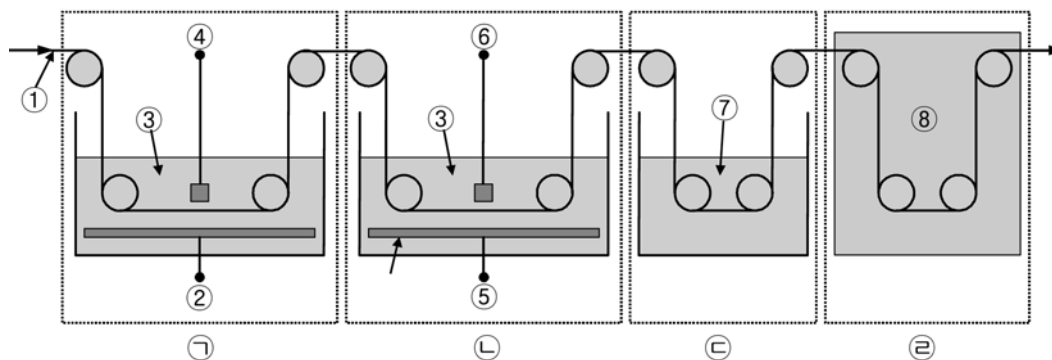


Fig. 9. Pretreatment process scheme.

과 함께 초기부터 일정한 방전(산화) 용량을 나타낼 수 있었다.

전처리과정의 도입은 SiO-Graphite 음극의 초기 비가역용량 발생 문제를 해결하여 높은 쿨롱효율을 제공해주는 방법을 제시한다. 또한 정전압과정을 도입한 전처리 시험에서 분석한 결과 24시간 정전압 유지로 초기 싸이클링에서 산화(방전)비용량이 증가하는 현상을 전처리과정에서 해소할 수 있었다. 나아가 full cell 제조 시 이러한 전처리과정을 도입함으로써 실리콘계 음극활물질의 비가역용량 문제를 해결할 수 있는 한 가지 방법을 제공한다.

Fig. 9에서 ㉠ 환원 전처리 전해조 ㉡ 산화 전처리 전해조 ㉢ 세정조 ㉣ 건조조 ① 전극판 ② 환원 전처리용 리튬 상대전극 ③ 환원 전처리용 유기 전해액 ④ 환원 전처리용 리튬 기준전극 ⑤ 산화 전처리용 리튬 상대전극 ⑥ 산화 전처리용 기준전극 ⑦ 전극판 세정조 ⑧ 전극판 건조를 나타낸다.¹³⁾

Fig. 9에 나타난 전기 제조 과정을 통하여 전기 생산에 적용할 수 있다.

4. 결 론

산화실리콘과 흑연의 1:1 중량비로 혼합한 복합체는 800 mAh/g의 방전(산화) 비용량을 나타내었고, 정전류 충방전에서 싸이클에 따른 방전 비용량과 쿨롱효율의 점진적인 증가 특성을 해소하기 위하여 정전류-정전압 충전의 전처리 과정을 도입한 결과 초기부터 높은 방전(산화) 비용량을 발현하고 비가역 비용량의 대부분을 해소할 수 있었다. 이로써 제조한 높은 쿨롱 효율과 높은 비용량과 우수한 싸이클 수명 특성을 고루 갖춘 비탄소계 기반의 신규 음극을 개발하였으며 제반 전기화학적 특성 분석을 결과 리튬 이차 전지의 음극으로서 탁월한 것을 알 수 있다.

참고문헌

1. M. S. Park, S. Rajendran, Y. M. Kang, K. S. Han, Y. S. Han, J. Y. Lee, "Si-Ni alloy-graphite composite synthesized by arc-melting and

high-energy mechanical milling for use as an anode in lithium-ion batteries", *J. Power sources*, **158**, 650 (2006).

2. F. S. Ke, L. Huang, J. S. Cai, S. G. Sun, "Electroplating synthesis and electrochemical properties of macroporous Sn-Cu alloy electrode for lithium-ion batteries", *Electrochimica Acta*, **52**, 6741 (2007).
3. P. Zuo, G. Yin, "Electrochemical reaction of the SiMn/C composite for anode in lithium ion batteries", *Journal of alloys and compounds*, **414**, 265 (2006).
4. U. Kasavajjula, C. Wang, A. John Appleby, "Nano-and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells", *Journal of Power Sources*, **163**, 1003 (2007).
5. N. Dimov, S. Kugino, M. Yoshio, "Carbon-coated silicon as anode material for lithium ion batteries", *Electrochimica Acta*, Vol. 48, p. 1579, 2003.
6. M. S. Park, Y. J. Lee, Y. S. Han, J. Y. Lee, "Effects of mechanical milling and arc-melting processes on the electrochemical performance of Si-based composite materials", *Materials letters*, **60**, 3079 (2006).
7. 도철훈, 정기영, 진봉수, 김현수, 문성인, 윤문수, 최임구, 박철완, 이경직, "PVD 전구체를 이용한 탄소 도포 실리콘 재료의 개발 및 리튬이차전지 음극특성", *전기전자재료학회논문지*, **19**, 7, 636 (2006).
8. H. Dong, X. P. Ai, H. X. Yang, "Carbon/Ba-Fe-Si alloy composite as high capacity anode materials for Li-ion batteries", *Electrochem. Commun.*, **5**, 952 (2003).
9. P. Patel, I. S. Kim, P. N. Kumta, "Nanocomposites of silicon/titanium carbide synthesized using high-energy mechanical milling for use as anodes in lithium-ion batteries", *Material Science and engineering*, **B 116**, 347 (2005).
10. J. N. Jayaprakash, N. Kalaiselvi, C. H. Doh, "A new class of tailor-made Fe_{0.92}Mn_{0.08}Si₂ lithium battery anodes", *Intermetallics*, **15**, 442 (2007).
11. T. Morita, N. Takami, "Nano Si Cluster-SiO_x-C Composite Material as High-Capacity Anode Material for Rechargeable Lithium Batteries", *J. Electrochem. Soc.*, **153**, 425 (2006).
12. J. H. Kim, H. J. Sohn, H. Kim, G. Jeong, W. Choi, "Enhanced cycle performance of SiO-C composite anode for lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, **170**, 456 (2007).
13. 도철훈, 박철완, 신혜민, 김동훈, 정영동, 진봉수, 김현수, 문성인, 이동준, 이경직, 벨류차미, "고효율 리튬이차전지용 음극, 전극 제조방법 및 리튬이차전지", 특허출원번호 10-2007-0098813 (2007).