

리튬이차전지용 Si/Cu/Graphite 복합체 음극의 전기화학적 거동

김형선* · 정경윤 · 조원일 · 조병원

한국과학기술연구원 이차전지연구센터

(2009년 3월 13일 접수: 2009년 4월 18일 채택)

Electrochemical Behavior of Si/Cu/Graphite Composite Anode for Lithium Secondary Battery

Hyung Sun Kim*, Kyung Yoon Chung, Won Il Cho, and Byung Won Cho

Battery Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received March 13, 2009 : Accepted April 18, 2009)

초 록

탄소 피복된 Si/Cu 분말을 기계적인 볼-밀링(ball-milling) 방법과 고온에서 탄화수소가스 분해 방법에 의해 제조하여 리튬이차전지용 음극으로 사용하였고 이에 대한 전기화학적 거동을 조사하였다. 천연흑연(natural graphite)을 이용하여 탄소 피복된 Si/Cu/graphite 복합체 음극소재를 제조하였으며 천연흑연 음극소재와 전기화학적 특성을 비교하였다. 탄소 피복된 Si/Cu 음극의 가역적 비용량은 초기 10 사이클까지 지속적인 증가를 나타냈다. 탄소 피복된 Si/Cu/graphite 복합체 음극의 가역적 비용량은 0.25 mA/cm^2 전류밀도에서 450 mAh/g 이고 초기 사이클 효율은 81.3%로 나타났다. 복합체 음극의 사이클 성능은 가역적인 비용량값을 제외하고 천연흑연 음극과 유사하게 나타났다.

Abstract : The carbon-coated Si/Cu powders were synthesized by mechanical ball-milling and hydrocarbon gas decomposition methods at high temperature. The carbon-coated Si/Cu powder was used as anode for lithium secondary battery and its electrochemical behavior was investigated. In addition, the carbon-coated Si/Cu/graphite composite anode material was prepared using natural graphite powder and their electrochemical characteristics were compared with natural graphite anode. The specific capacity of carbon-coated Si/Cu anode increased to the initial 10 cycles. The carbon-coated Si/Cu/graphite composite anode exhibited the reversible specific capacity of 450 mAh/g and the first cycle efficiency of 81.3% at 0.25 mA/cm^2 . The cycling performance of the composite anode was similar to that of pure graphite anode except the reversible specific capacity value.

Keywords : Lithium Secondary Battery, Carbon-Coated Si/Cu/Graphite Anode

1. 서 론

최근에 상용 흑연전극을 대체하기 위한 리튬이온전지용 음극개발이 활발히 연구 중에 있다.¹⁻⁵⁾ 흑연은 이론적인 용량의 한계로 인해 고용량을 요구하는 모바일 디지털 융합기기에 부응하는 음극소재로는 미흡하다. 따라서

새로운 고용량 소재들이 많이 등장하고 있는데 그 중에서 실리콘(Si)계 음극소재가 이론적인 용량이 약 $4,200 \text{ mAh/g}$ 으로 흑연소재에 비해 10배 이상 크기 때문에 가장 유망한 소재로 대두되고 있다. 그러나 실리콘 음극소재는 낮은 전기전도도와 지속적인 충/방전 과정에서 발생하는 300%에 가까운 높은 부피 변화 때문에 사이클 성능이 대단히 나빠고 따라서 아직까지 상용화하기에는 무리가 따른다. 많은 연구자들이 이 같은 실리콘의 문제점을 보완하기

*E-mail: kimhs@kist.re.kr

위한 일환으로 실리콘의 합금화, 실리콘의 표면개질, 실리콘 복합체 등의 방법으로 연구를 하고 있다.^{6,8)} 실리콘 소재의 합금화는 리튬과 실리콘과의 삽입반응을 제어함으로써 충/방전 중에 발생하는 과도한 부피변화를 감소시킬 수 있으며 일반적으로 합금재료로는 철, 니켈, 구리 등이 주로 사용되고 있다. 본 연구에서는 수십 마이크로 크기의 Si와 Cu 입자를 아르곤 가스 분위기에서 기계적인 볼-밀링(ball-milling) 방법으로 합금화하고 고온에서 다시 탄화수소가스를 열분해하는 방법으로 탄소 피복된 Si/Cu 입자를 제조함으로써 실리콘계 소재 음극의 문제점을 해결하고자 하였다. 또한 천연흑연을 이용하여 리튬이온전지용 탄소 피복된 Si/Cu/graphite 복합체 음극을 제조하여 이에 대한 전기화학적인 거동이 조사되었다.

2. 실험

수십 마이크로 크기의 Si 입자와 Cu 입자 (99%, Aldrich)를 95 : 5 비율의 무게비로 혼합한 후 알루미늄 단지에 넣고 진공으로 단지 내에 잔류하고 있는 공기를 제거하였다. 혼합된 입자의 산화방지를 위해 glove box 내에서 아르곤 가스로 알루미늄 단지를 충전시킨 후 planetary ball-milling기계 (Pulverisette 7, Fritsch)를 이용하여 400 rpm의 속도로 5시간 동안 볼-밀링 하였다. 볼-밀링된 Si/Cu 입자를 관형로에 장입하고 아르곤과 10 mol%의 프로펠렌 가스가 혼합된 분위기하에 700°C에서 10시간 동안 열처리하는 방법으로 Si/Cu 입자 표면에 탄소층을 형성시켰다. 자세한 탄소 피복 방법 및 확인은 이전의 논문에서 발표한 바 있으며 상기의 열처리 조건에서 약 5~7 nm 두께의 탄소층이 형성되는 것을 확인하였다.⁹⁾ 제조된 탄소 피복 Si/Cu 입자 혹은 구상 천연 흑연입자 (Sodiff Co. Ltd.)와 일정비율로 혼합된 탄소 피복 Si/Cu/graphite 복합체 음극 활물질의 형상은 주사전자현미경(scanning electron microscope, NOVA NanoSEM 200, FEI)을 이용하여 관찰하였다. 전극을 제조하기 위해 상기의 음극 활물질을 이용하고 도전재로는 Denka

carbon black (Denki Kagaku, Japan), 결합제로는 styrene butadiene rubber (40 wt% in water, Zeon)와 sodium carboxymethyl cellulose (1 wt% in water, Sigma) 혼합물을 이용하였다. 전극의 조성은 각각 음극 활물질 92.1 wt%, 도전재 4.6 wt%, 결합제 3.3 wt%의 비율로 스테인레스 컵에 넣고 균질기를 이용하여 약 2,000 rpm의 속도로 30분간 고속으로 혼합하였다. 혼합된 슬러리(slurry)를 10 μ m 두께의 구리판에 닥터레이드를 이용하여 casting 한 후 80°C로 건조하였다. 구리판으로부터 3 × 4 cm의 크기로 극판을 만들고 압연한 후 진공오븐에서 80°C로 24시간 건조하였다. 제조된 전극은 같은 크기의 리튬금속 전극과 함께 드라이룸(dew point: -60°C)에서 알루미늄 파우치(pouch)를 이용하여 조립되었다. 전해액은 1M LiPF₆ in ethylene carbonate/ethyl-methyl carbonate/dimethyl carbonate (volume ratio 1 : 1 : 1) + 2 vol% vinylene carbonate (첨가제)이며 분리막은 Celgard 2400이 사용되었다. 전기화학적 특성 실험은 Maccor 전지 테스트기 (Series 4000, USA)를 이용하여 open circuit voltage로부터 0.005 V vs. Li/Li⁺ 전위구간 범위에서 정전류로 방전하고 이후에는 1.0 V~0.005 V vs. Li/Li⁺ 전위구간에서 충/방전 실험을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 탄소 피복된 Si/Cu 음극소재와 탄소 피복된 Si/Cu/graphite 음극소재들에 대한 형상을 각각 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. 탄소 피복된 Si/Cu 입자의 평균 크기는 1 μ m 이하의 크기를 나타내고 있으나 전체적으로 불균일하게 분포되어있다. 탄소 피복된 Si/Cu/graphite 입자는 평균 10 μ m 이상의 크기를 갖는 흑연입자들 사이에 Si/Cu 입자들이 분포되어 있는 양상을 나타내고 있다. Fig. 2는 탄소 피복된 Si/Cu 음극에 대해서 0.05 V~1.0 V vs. Li/Li⁺ 전위구간에서 0.25 mA/cm²의 전류밀도로 초기 10 사이클에 대한 충/방전 곡선을 나타낸 그림이다. 비용량(specific capacity)은 Si/Cu

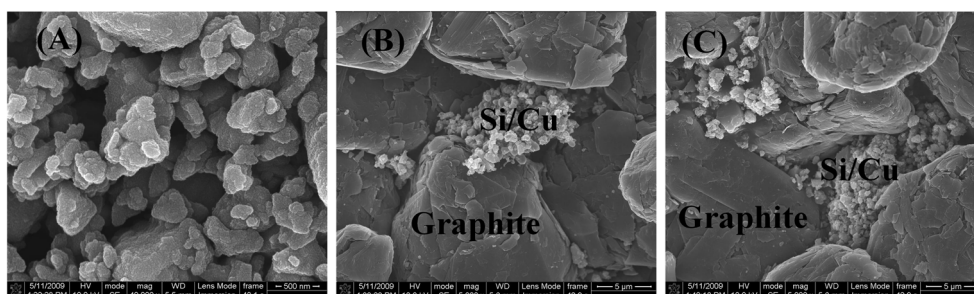


Fig. 1. SEM images of the carbon-coated Si/Cu powder(A), Si/Cu/(10 wt%)/graphite composite powder(B) and Si/Cu/(20 wt%)/graphite composite powder(C).

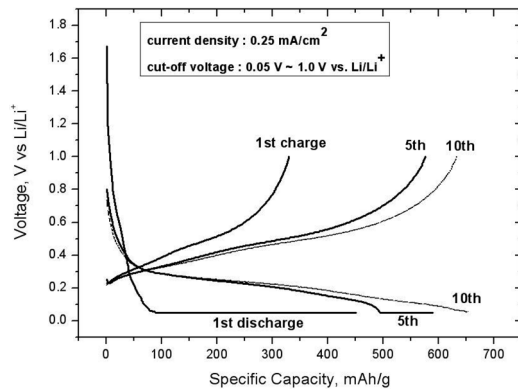


Fig. 2. Charge-discharge voltage curves of the carbon-coated Si/Cu anode.

활물질에 대한 무게를 근거로 하여 계산되었다. 첫 번째 사이클에서 사이클 효율은 75.6%로 나타났다. 이후 사이클이 진행됨에 따라 사이클 효율이 증가되었으며, 가역적인 비용량은 10 번째 사이클에서는 650 mAh/g으로 증가되었다. 모든 사이클에서 충전하는 동안 평탄전위는 발견되지 않고 있다. 결정상을 갖는 실리콘 전극의 경우 0 V vs. Li/Li⁺의 낮은 전위까지 방전하게 되면 리튬삽입에 의해 비정질화된 실리콘이 Li₁₅Si₄ 형태로 재결정화 함으로써 충전시에 0.45 V vs. Li/Li⁺ 전위부근에서 평탄전위가 발견되나 0.05 V vs. Li/Li⁺ 이상의 높은 전위까지 방전하게 되면 충전시에 평탄전위가 발견되지 않고 따라서 실리콘의 재결정화를 억제함으로써 전지성능을 향상시킬 수 있다.¹⁰ Fig. 3은 탄소 피복된 Si/Cu/graphite 복합체 음극에 대해서 같은 조건으로 실험한 결과를 나타낸 그림이다. 복합체 음극의 활물질 조성비는 30 wt%의 탄소 피복 Si/Cu 활물질과 70 wt%의 천연흑연 활물질로 구성되어 있으며 비

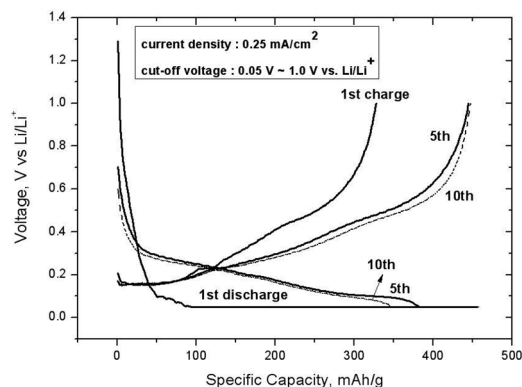


Fig. 3. Charge-discharge voltage curves of the carbon-coated Si/Cu/graphite composite anode.

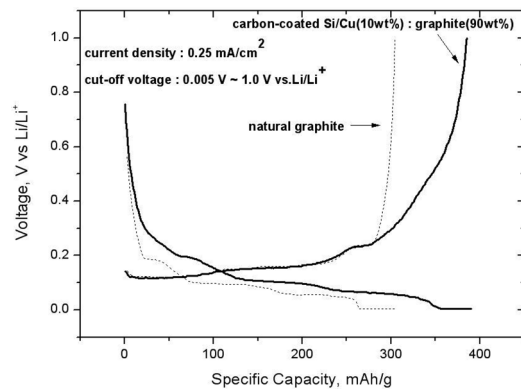


Fig. 4. Charge-discharge voltage curves of the carbon-coated Si/Cu/graphite composite anode and natural graphite anode.

용량은 음극내의 활물질의 무게를 토대로 계산하였다. 첫 번째 사이클에서 복합음극에 대한 사이클 효율은 81.3%로 나타났고 사이클이 10회까지 진행됨에 따라 사이클 효율과 가역적인 비용량은 증대되고 있다. 복합체 음극의 경우에도 방전과정에서 형성된 비정질 형태의 Li-Si 합금이 재결정화하지 않기 때문에 충전과정에서 평탄전위가 발견되지 않고 있다. Li-Si 비정질 합금형태는 방전시에 리튬이 실리콘 내로 삽입되면서 실리콘 원자들은 상대적으로 많은 양의 리튬이온들과 결합에 의해 격자내의 실리콘 원자들의 정렬된 구조적 특성은 없어지게 되고 비정질화 된다.¹¹ Fig. 4는 탄소 피복 Si/Cu 음극소재와 천연 흑연을 10 : 90의 무게비율로 혼합된 복합체 음극과 천연흑연 음극의 충/방전 곡선을 비교하여 각각 나타낸 그림이다. 0.25 mA/cm²의 전류밀도로 0.005 V vs. Li/Li⁺까지 방전한 결과, 비용량값을 제외하고 방전곡선은 유사한 형태를 나타내고 있다. 이를 동일한 전류밀도로 1.0 V vs. Li/Li⁺까지 충전한 결과, 두개의

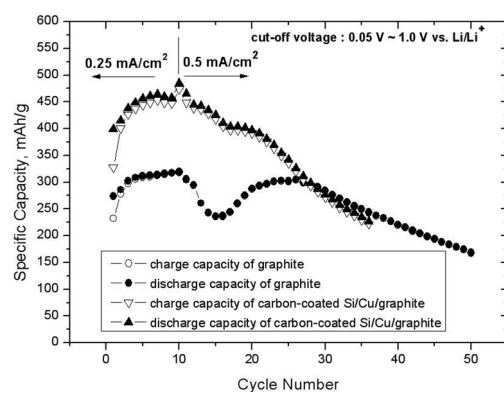


Fig. 5. Cycling performances of the carbon-coated Si/Cu/graphite composite anode and natural graphite anode.

음극들은 0.2 V vs. Li/Li^+ 까지 같은 형태의 충전 곡선을 나타내나 이후에는 탄소 피복 Si/Cu/graphite 음극에서 실리콘 음극소재의 비용량에 해당되는 전위를 나타내고 있다. Fig. 5는 탄소 피복된 Si/Cu 음극소재와 천연 흑연을 30 : 70의 무게비율로 혼합된 복합체 음극과 순수한 천연흑연 음극과의 사이클 성능을 비교한 그림이다. 복합체 음극의 경우에 가역적인 비용량은 0.25 mA/cm^2 전류밀도에서 450 mAh/g 이며, 0.5 mA/cm^2 의 전류밀도에서도 약 20 사이클 까지 급격한 비용량 감소 없이 그 특성이 유지되고 있다. 이 결과로부터 복합체 음극에 형성된 탄소층은 실리콘의 전기전도도를 향상시킬 뿐만 아니라 계속되는 충/방전 과정에서 발생하는 부피변화를 억제하는 역할을 하는 것으로 추론 할 수 있다. 또한 이전의 연구결과인 탄소 피복된 Si 음극에 대한 사이클 특성과 비교해 볼 때,⁹⁾ 구리를 첨가함으로써 용량 감소 폭이 상당히 감소하는 것으로 나타났는데 이는 구리가 실리콘내로 삽입하는 리튬의 양을 제어하고 실리콘 음극 표면에 안정된 solid electrolyte interphase(SEI)를 형성하게 함으로써 나타난 결과로 사료된다. 순수한 천연 흑연의 경우에는 0.25 mA/cm^2 전류밀도에서 300 mAh/g 의 가역적인 비용량값을 나타내고 있으며 높은 전류밀도에서는 복합체 음극과 같이 비용량 값이 사이클이 진행됨에 따라 감소되고 있으나 사이클 효율은 복합체 음극에 비해 우수하게 나타나고 있다. 실리콘 내로 삽입된 리튬이온들은 실리콘과의 강한 친화력에 의해 일부 리튬이온이 실리콘 내에 잔류하게되며 따라서 전기화학적 방법으로 실리콘으로부터 리튬이 완전하게 빠져나오기 어렵고 이는 비가역 용량의 주요한 원인으로 작용하게 된다.¹²⁾ 결과적으로 실리콘내로 삽입된 리튬이온들은 정렬된 Li-Si 합금을 형성하기위해 가역적으로 이동할 수 없게되고 따라서 사이클 효율은 흑연전극에 비해 낮아지게 된다. Fig. 6은 탄소 피복 Si/Cu 음극소재와 천연

흑연을 10 : 90, 20 : 80의 무게비율로 각각 혼합된 복합체 음극들에 대한 충/방전 곡선을 비교하여 나타낸 그림이다. 0.5 mA/cm^2 의 전류밀도로 비정질화된 Li-Si 합금이 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 형태로 재결정화하는 전위범위에 해당되는 $0.005 \text{ V vs. Li/Li}^+$ 까지 방전한 결과, 비용량값을 제외하고 방전곡선은 유사한 형태를 나타내고 있다. 이를 동일한 전류밀도로 $1.0 \text{ V vs. Li/Li}^+$ 까지 충전한 결과, 10 : 90으로 혼합된 탄소 피복 Si/Cu/graphite 복합체 음극은 $0.005 \text{ V vs. Li/Li}^+$ 까지 방전하였음에도 불구하고 평탄전위가 발견되지 않고 있으나 20 : 80의 무게비로 혼합된 탄소 피복 Si/Cu/graphite 복합체 음극은 약 $0.45 \text{ V vs. Li/Li}^+$ 부근에서 재결정화에 따른 평탄전위가 나타나는것을 볼 수 있다. 이는 복합체 음극내에 실리콘 함량이 증가함으로써 방전시에 재결정화된 일부 Li-Si 합금들이 충전시에 리튬성분이 합금으로부터 빠져나오면서 비롯된 결과로 사료된다.

4. 결 론

탄소 피복된 Si/Cu/graphite 음극소재가 기계적 볼-밀링 방법과 고온에서 탄화수소가스의 열분해 방법에 의해 제조되었다. 탄소 피복 Si/Cu/graphite 복합체 음극은 0.25 mA/cm^2 의 전류밀도에서 450 mAh/g 의 가역적 비용량을 나타냈으며 높은 전류밀도 조건에서도 약 20 사이클까지 비용량이 유지되는 것으로 나타났다. 복합체 음극의 개선된 사이클 성능은 실리콘과 구리의 합금형태와 탄소피복에 따른 실리콘의 전기전도도 및 감소된 부피 변화에 기인하는 것으로 판단된다. 또한 탄소 피복 Si/Cu 음극소재와 천연 흑연소재를 20 : 80의 무게비율로 혼합된 복합체 음극에 대해 $0.005 \text{ V vs. Li/Li}^+$ 까지 방전한 결과, 충전과정에 약 $0.45 \text{ V vs. Li/Li}^+$ 전위부근에서 평탄전위가 나타나는 것을 확인하였으며, 따라서 향상된 사이클 성능을 기대하기 위해서는 음극활물질 중에 탄소 피복 Si/Cu 의 함량이 20% 이내로 조절되어야 할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 성장동력기술사업인 “이차전지 핵심소재 및 상용화기술개발사업”의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. A. Netz, R. A. Huggins, and W. Weppner, "The formation and properties of amorphous silicon as negative electrode reactant in lithium systems", J. Power Sources, **119-121**, 95 (2003).

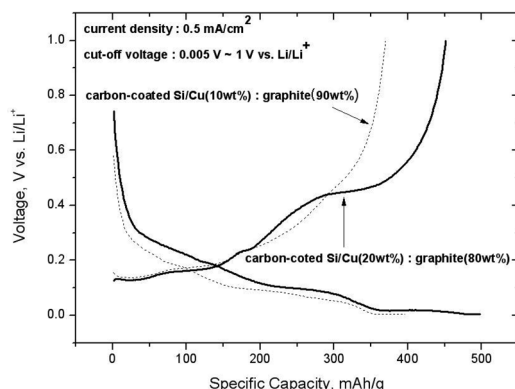


Fig. 6. Charge-discharge voltage curves of the carbon-coated Si/Cu/graphite composite anodes at different weight ratio.

2. I. Kim, G. E. Blomgren, and P. N. Kumta, "Nanostructured Si/TiB₂ Composite Anodes for Li-Ion Batteries", *Electrochemical and Solid-State Letters*, **6**, A157 (2003).
3. Y. Liu, K. Hanai, J. Yang, N. Imanishi, A. Hirano, and Y. Takeda, "Silicon/carbon composite as anode materials for lithium-ion batteries", *Electrochemical and Solid-State Letters*, **7**, A369 (2003).
4. P. Zuo, G. Yin, X. Hao, Z. Yang, Y. Ma, and Z. Gao, "Synthesis and electrochemical performance of Si/Cu/ and Si/Cu/graphite composite anode", *Materials Chemistry and Physics*, **104**, 444 (2007).
5. G. X. Wang, J. H. Ahn, M.J. Lindsay, L. Sun, D. H. Bradhurst, S. X. Dou, and H. K. Liu, "Graphite-Tin composites as anode materials for lithium-ion batteries", *J. Power Sources*, **97-98**, 211 (2001).
6. H. Kim, K. Chung, and B. Cho, "Electrochemical properties of carbon-coated Si/B composite anode for lithium ion batteries", *J. Power Sources*, **189**, 108 (2009).
7. N. Dimov, S. Kugino, and M. Yoshio, "Carbon-coated silicon as anode material for lithium ion batteries : advantages and limitations", *Electrochimica Acta*, **48**, 1579 (2003).
8. D. Q. Shi, J. P. Tu, Y. F. Yuan, H. M. Wu, Y. Li, and X. B. Zhao, "Preparation and electrochemical properties of mesoporous Si/ZrO₂ nanocomposite film as anode material for lithium ion battery", *Electrochemistry Communications*, **8**, 1610 (2006).
9. H. Kim, K. Chung, and B. Cho, "Electrochemical Properties and Structural Analysis of Carbon-Coated Silicon Anode for Lithium Secondary Batteries", *J. Korean Electrochemical Society*, **11**, 37 (2008).
10. M. N. Obrovac and L. Christensen, "Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction", *Electrochemical and Solid-State Letters*, **7**, A93 (2004).
11. X. Q. Yang, J. McBreen, W. S. Yoon, M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, and T. Umeno, "Structural studies of the new carbon-coated silicon anode materials using synchrotron in situ XRD", *Electrochemistry Communications*, **4**, 893 (2002).
12. H. Li, X. Huang, L. Chen, G. Zhou, Z. Zhang, D. Yu, Y. Mo, and N. Pei, "The crystal structural evolution of nano-Si anode caused by lithium insertion and extraction at room temperature", *Solid State Ionics*, **135**, 181 (2000).