

리튬이차전지용 산화실리콘-흑연 복합체 고효율 음극의 전처리 특성

신혜민^{1,***}, A. Veluchamy^{2,***}, 김동훈^{3,****}, 정영동⁴, 김효석⁵, 도철훈⁶, 진봉수⁷, 김현수⁸, 문성인⁹, 김기원¹⁰, 오대희¹¹
한국전기연구원¹, CECRI², 경상대학교³, 부경대학교⁴

Pretreatment of SiO/C Composite Anode of Lithium ion Secondary Battery for High coulombic Efficiency and High Specific Capacity

Hye-Min Shin^{1,***}, Angathevar Veluchamy^{2,***}, Dong-Hun Kim^{3,****}, Young-Dong Chung⁴, Chil-Hoon Doh⁵, Hyo-Seok Km⁶,
Bong-Soo Jin⁷, Hyun-Soo Kim⁸, Seong-In Moon⁹, Ki-Won Kim¹⁰, and Dae-Hui Oh¹¹
Korea Electrotechnology Research Institute¹, Central Electrochemical Research Institute²,
Gyeongsang National University³, Pukyong National University⁴

Abstract : SiO and graphite composite has been prepared by adopting high energy ball milling technique. The anode material shows high initial discharge and charge capacity values of 1138 and 568 mAh/g, respectively. Since the materials formed during initial discharge process the nano silicon/Li₄SiO₃ and Li₂O remains as interdependent, it may be expected that the composite exhibiting higher amount of irreversible capacity(Li₂O) will deliver higher reversible capacity.

In this study, pretreatment method of constant current-constant voltage (CC-CV) provided high coulombic efficiency of SiO/C composite electrode removing the greater part of irreversible capacity.

Key Words : High efficiency negative electrode, SiO/graphite composite, Anode, Lithium ion secondary battery

1. 서 론

휴대기기뿐만 아니라 무선전동공구, 하이브리드 자동차 등의 개발로 충방전을 통해 연속사용이 가능한 2차전지는 사용범위가 갈수록 확대되고 있다. 2차전지의 높은 용량이 요구됨에 따라 기존의 리튬 이온 전지용 전지용 음극 재료인 탄소계 재료는 비용량이 부족하여, 더욱 고용량의 합금계 음극 재료가 개발되고 있다.

실리콘이나 주석계 등 고용량 비탄소계 전극재료들은 대부분 초기 쿨롱효율이 낮고, 사이클 진행에 따라 리튬 탈삽입 과정의 비용량이 통상적으로 증가하는 특징을 가지며 산화실리콘(SiO)은 초기 충전(환원)과정에서 Li이 삽입되면서 Li₂O가 생성되어 실리콘의 부피팽창을 완화시켜주는 장점을 지니는 동시에 비가역 비용량이 발생하여 실제의 전지를 설계할 시 문제점으로 나타난다.[1,2]

본 연구에서는 고용량 특성을 나타내는 비탄소계 실리콘을 포함하는 리튬이차전지용 음극활물질과 흑연의 복합체를 제조하여 흑연으로 실리콘의 부피팽창을 완화시키고, 사이클 특성을 향상시키는 실리콘(SiO-C)재료를 개발하고, 산화실리콘과 흑연 복합체의 높은 비가역 용량의 해소와 사이클에 따른 리튬 탈삽입 과정의 용량증가를 해소하기 위한 전처리를 통하여 초기 효율을 향상한 전극의 제조에 대하여 연구하였다.[3,4]

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 stainless ball과 함께 볼밀링기를 이용하여 아르곤 분위기에서 350 rpm의 회전수로 볼밀링하여 복합물을 제조하고, 복합물을 아르곤 분위기에서 900 °C에서 1 시간 열처리하여 제조하여 고품질 고효율과 고용량과 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)+2wt%VC (EC:ethylene carbonate, EMC:ethyl methyl carbonate, VC:vinylene carbonate) 전해액을 사용하여 2032형 coin cell을 구성하였다. 제조한 산화실리콘과 흑연 복합재료의 구조를 살펴보기 위해 XRD(Philips 사, 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=372mAh/g 기준)의 전류로 0 V까지 충전 후 0 V에서 24 시간 유지하여 시험 하였고, 방전은 C/10 (C=372mAh/g 기준)의 전류로 행하였다.

3. 결과 및 검토

그림 1은 산화실리콘과 흑연(50:50)을 24 시간 아르곤 불활성분위기에서 볼밀링한 복합체의 XRD 회절 패턴을 나타내었다. 산화실리콘은 비결정질 구조를 띄었고, 24 시간 흑연과 볼밀링한 복합체는 볼밀링으로 인해 흑연의 결정특성을 나타내는 peak의 intensity가 낮아졌음을 확인할 수 있었다.

그림 2는 정전류로 0 V까지 환원 전처리한 경우에 대

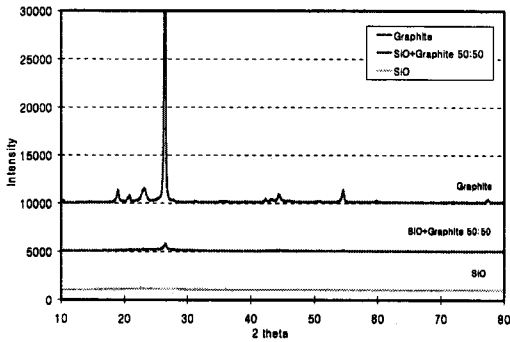


그림 1. 산화실리콘과 흑연 복합체의 XRD 회절 패턴.

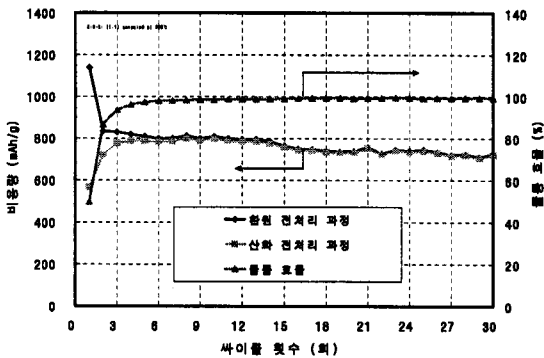


그림 2. 산화실리콘과 흑연 복합체의 사이클 특성

표 1. CC-CV 전처리에 따른 SiO/C 복합체의 비용량

CC-CV 전처리 (h)	전처리			initial cycle		
	환원 비용량 (mAh/g)	산화 비용량 (mAh/g)	비가역 비용량 (mAh/g)	환원 비용량 (mAh/g)	산화 비용량 (mAh/g)	비가역 비용량 (mAh/g)
0	1139	568	571	834	722	112
10	1769	786	983	1023	874	149
24	1700	765	935	828	747	82
48	2068	949	1119	833	786	47

한 사이클에 따른 비용량의 변화도를 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/g 을 나타내었다. 비가역 비용량은 초기 충방전에서 완전 해소 되지 못하고 사이클링에 따라 지속적으로 발생하여 실제의 전지를 설계 할 때 문제점으로 나타나게 된다.

이 문제점을 해결하기 위해 0 V에서 정전압으로 유지하는 전처리를 시도하였다. 그림3 은 정전류 과정으로 0 V 까지 충전한 후 정전압 과정으로 0 V에서 24 시간 동안 환원 전처리한 경우에 대한 환원(충전) 비용량을 나타내었다. 정전류 과정만 사용한 경우(정전압 0 시간)에는 특징적으로 초기에 낮은 비용량을 나타내고 사이클의 증가에 따라 증가하지만, 정전압 과정의 채용으로 초기부터 높은 비용량을 나타내도록 할 수 있다. 24시간 동안 정전

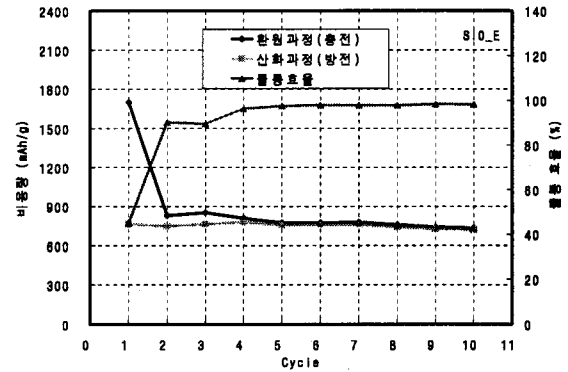


그림 3. 전처리에 따른 산화실리콘과 흑연 복합체의 사이클 특성

압 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 효율과 함께 초기부터 일정한 방전(산화) 용량을 나타낼 수 있었다.

4. 결론

산화실리콘과 흑연의 1:1 중량비로 혼합한 복합체는 568mAh/g의 제1차 방전(산화) 비용량을 나타내었고, 정전류 충방전에서 사이클에 따른 방전 비용량과 쿨롱효율의 점진적인 증가 특성을 보였다. 비가역 용량과 점진적인 쿨롱효율의 증가 특성을 해소하기 위하여 정전류-정전압 충전의 전처리 과정을 도입한 결과 초기부터 높은 방전(산화) 비용량을 발현하고 비가역 비용량의 대부분을 해소 할 수 있었다. 이로써 높은 쿨롱 효율과 높은 비용량과 우수한 사이클 수명 특성을 고루 갖춘 실리콘 기반의 신규 음극을 개발할 수 있었다.

참고 문헌

- [1] 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*, Vol. 15, p. 442, 2007.
- [2] T. Morita, N. Takami, "Nano Si Cluster-SiO_x-C Composite Material as High-Capacity Anode Material for Rechargeable Lithium Batteries", *Electrochemical Society*, Vol. 153, p. 425, 2006.
- [3] 도철훈, 정기영, 진봉수, 김현수, 문성인, 윤문수, 최임구, 박철완, 이경직. "PVD 전구체를 이용한 탄소 도포 실리콘 재료의 개발 및 리튬이차전지 음극특성", *전기전자재료학회논문지*, 19권, 7호, p. 636, 2006.
- [4] 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*, Vol. 170, p. 456, 2007.