알루미늄 실리콘 나노분말을 이용한 리튬이온전지 음극재료에 관한 연구

The Research on Aluminum and Silicon Nanoparticles as Anode Materials for Lithium Ion Batteries

김형조* · Kelimu Tulugan* · 김형진** · 박원조****

Hyeong-Jo Kim*, Kelimu Tulugan*, Hyung-Jin Kim** and Won-Jo Park****

(접수일 : 2012년 11월 28일, 수정일 : 2013년 01월 07일, 채택확정 : 2013년 01월 21일)

Abstract : The electrochemical performance and microstructure of Al-Si, Al-Si/C was investigated as anode for lithium ion battery. The Al-Si nano composite with 5 : 1 at% ratio was prepared by arc-discharge nano powder process. However, some of problem is occurred, when Al nano composite was synthesized by this manufacturing. The oxidation film is generated around Al-Si particles for passivating processing in the manufacture. The oxidation film interrupts electrical chemistry reaction during lithium ion insertion/extraction for charge and discharge. Because of the existence the oxidation film, Al-Si first cycle capacity is very lower than other examples. Therefore, carbon synthesized by glucose ($C_6H_{12}O_6$) was conducted to remove the oxidation film covered on the composite. The results showed that the first discharge cycle capacity of Al-Si/C is improved to 113mAh/g comparing with Al-Si (18.6mAh/g). Furthermore, XRD data and TEM images indicate that Al_4C_3 crystalline exist in Al-Si/C composite. In addition the Si-Al anode material, in which silicon is more contained was tested by same method as above, it was investigated to check the anode capacity and morphology properties in accordance with changing content of silicon, Si-Al anode has much higher initial discharge capacity(about 500mAh/g) than anode materials based on Aluminum as well as the morphology properties is also very different with the anode based Aluminum.

Key Words : Nanoparticle, Arc-discharge Method, Anode Material, Lithium Ion Battery

1. 서 론

현재 리튬이온전지는 휴대용전자기기, 전기자동차 등과 같은 새로운 에너지 산업분야에서 크

게 주목받고 있다. 새로운 에너지 개발에 대한 중요성이 부각되면서 리튬이온전지는 지속적으로 연구 개발되고 있으며 다양한 분야에서 적용되고 있다. 한편 과거에 리튬금속을 리튬이온전지 음극

**** 박원조(교신저자) : 경상대학교 에너지기계공학과
E-mail : wjpark@gnu.ac.kr, Tel : 055-772-9113

*김형조, Telimu Kelimu : 경상대학교대학원 정밀기계공학과

**김형진 : 경상대학교 기계시스템공학과

**** Won-Jo Park(corresponding author) : Department of Energy Mechanical Engineering, Gyeongsang National University.
E-mail : wjpark@gnu.ac.kr, Tel : 055-772-9113

*Hyeong-Jin Kim, Telimu Kelimu: Department of Precision Mechanical Engineering, Graduation School, Gyeongsang National University.

**Hyeong-Jin Kim : Department of Mechanic System Engineering, Gyeongsang National University.

으로 사용하였을 때 발생하였던 여러 가지의 문제점들을 해결 할 수 있는 흑연개열의 음극재료가 개발되면서 리튬이온전지 산업이 급속도로 발전할 수 있었다. 그러나 흑연 음극재료 전지용량(372mAh/g)을 증대시키는 데에 있어서 한계가 나타나는 치명적인 약점을 지니고 있었다. 그러므로 높은 용량을 지닌 음극재료 개발이 요구되고 있는데, 이러한 요구조건을 만족시킬 수 있는 합금 음극이 현재 활발하게 연구 개발되고 있다. 예를 들어 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 은 이론용량이 4200mAh/g에 이르며 알루미늄은 리튬과 AlLi (993mAh/g) Al_2Li_3 (1490mAh/g) 그리고 Al_4Li_9 (2235mAh/g) 3가지 종류의 합금을 형성할 수 있으며 높은 이론용량을 지니고 있다.¹⁾ 또한 1970년 대 Li-Al 합금은 리튬금속 음극을 대체하기 위한 재료로서 활발하게 연구되었지만²⁾ 전지 충방전 사이클이 진행되는 동안에 발생하는 전극의 심각한 부피팽창으로 인해 나타나는 높은 비가역용량 그리고 낮은 전지수명으로 인해 성공하지 못하였다.^{3, 4)} 합금전극의 부피팽창 문제는 흑연음극을 사용하였을 때 보다 훨씬 더 크게 나타나고 실제로 전극에 부피팽창이 발생하게 되면 전극내부에 균열이 발생하여 이로 인해 전극물질이 분해되고 결국에는 전지수명의 급격한 감소로 이어지는 좋지 못한 결과로 이어지게 된다. 그래서 우수한 전지수명과 높은 용량을 지닌 합금음극을 개발하기 위하여 전극의 부피팽창과 같은 문제점들을 해결하기 위한 많은 연구가 활발하게 진행되고 있다. 본 연구에서는 현재 개발 중인 금속 복합재료 음극이 지니고 있는 문제점들을 고찰하기 위하여 나노분말을 아크방전 방식으로 제작하여 리튬이온전지용 음극으로 제작하였다. 그리고 전지의 용량, 사이클 특성 그리고 전기화학 특성을 조사하였으며 또한 카본원소를 함유한 유기물질인 Glucose와 Al-Si 나노분말을 합성하여 카본합성을 시도하여 이것이 실제로 전극에 어떠한 영향을 미치는지 조사하였다.

2. 실험방법

Al-Si 나노분말을 제작하기 위하여 마이크로 사

이즈의 알루미늄과 실리콘 분말을 5 : 1 몰 비율의 비율로 혼합하고 20 MPa의 압력으로 압착하여 벌크 혼합재료를 제작한다. 아크플라즈마를 발생시키기 위하여 벌크는 아크방전 기기의 음극으로 텅스텐 막대를 양극으로 사용한다. 그리고 아크방전 기계의 챔버 내부를 진공상태로 만든 후에 응축가스와 플라즈마 소스로서 0.04MPa의 아르곤과 수소가 1 : 1 몰 비율로 혼합된 가스를 챔버 내부로 주입한다. 두 전극사이에서 아크플라즈마가 점화되는 동안에 아크방전기기의 음극으로 작용하는 합금벌크는 용융되고 일정 시간이 흐른 뒤에 증발되기 시작한다. 합금벌크가 모두 증발된 후에 입자의 안정화를 위하여 부동태화과정을 진행시켰고 이 후에 챔버에서 Al-Si 나노분말을 채집하였다. 또한 위와 동일한 방식으로 Si와 Al 4 : 1의 몰 비율로 혼합된 벌크를 이용하여 Si 기반의 Si-Al 나노분말을 제작하였다.

Al-Si 나노분말과 카본을 합성하기 위하여 glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)와 나노분말을 0.76 : 1 중량 비로 혼합하였다. 혼합된 분말을 8mL의 에틸렌 글리콜 용액에 ultrasonic dispersive 장치를 이용하여 완전히 용해시킨 후에 진공 전기로를 이용하여 150℃에서 12시간 동안 건조시켰다. 건조된 혼합물을 Ar 분위기의 가열로를 이용하여 600℃에서 30분 동안 열처리를 진행하였다. 제작된 Al-Si, Al-Si/C 나노입자의 구조 및 특성은 XRD와 HRTEM 을 이용하여 분석하였다. 리튬이온전지의 전극을 제작하기 위하여 제조된 분말(80wt%), 아세틸렌블랙(10wt%) 그리고 PVDF(10%)를 pestle과 mortar를 이용하여 혼합한 후에 NMP 용액과 다시 혼합하여 슬러리를 제조한다. 제조된 슬러리를 집전체 역할을 하는 copper foil에 도포하였고 진공 전기로를 사용하여 120℃에서 20시간 동안 건조시킨다. 건조된 foil은 직경이 15 mm 의 원형모양으로 펀칭하였다. 제작된 음극물질의 전기화학 특성 및 전지성능을 측정하기 위하여 Ar 분위기의 글러브 박스에서 coin type의 half cell을 제작하였다. 전해질은 1:1 의 부피 비로 혼합된 Ethylene Carbonate/Diethyl Carbonate 혼합용매에 1 M LiPF₆염이 용해된 전해질 용액을 사용하였다. 그

리고 전지의 분리막으로 Celgard 2400 polypropylene membrane을 사용하였다. 조립된 half cell을 압착시킨 후에 24시간 동안 건조한 후에 음극물질의 전기화학특성 및 전지성능을 평가하기 위하여 0 ~ 2.0 V (V versus Li/Li+)범위에서 정전류법 충 방전 시험을 수행하였다.

3. 금속간화합물의 구조

Fig. 1 XRD patterns of nano composites

Si-Al, Al-Si 그리고 Al-Si/C 나노분말의 X-선 회절 분석결과를 Fig. 1에 나타내었다. XRD 분석은 나노분말 제작시에 어떠한 상으로 입자가 존재하고 또한 새로운 상이 형성되었는지를 확인하기 위하여 수행되었다. Al-Si 복합물질의 XRD 분석 결과는 38.5°, 44.9°, 65.5°, 78.5°에서 알루미늄 피크와 28.5°, 47.3°, 56° 실리콘 피크가 나타났고 그 외에 새로운 상은 검출되지 않았다. 또한 Si 기반의 Si-Al XRD 피크는 Al-Si와 거의 동일한 위치에서 피크가 발생하였으나 Si피크의 intensity가 Al-Si에 비해 강하게 측정되었다. Al-Si/C XRD 패턴은 알루미늄 피크의 강도가 전체적으로 감소하였다. 그리고 카본과 합성된 Al_4C_3 결정 상이 검출되었다. 이것은 Al-Si 나노분말의 알루미늄과 glucose에 포함된 탄소원소가 열처리 과정 동안에 합성되어 Al_4C_3 결정질로 합성되었다.

Fig. 2에는 Al-Si, Al-Si/C 와 Si-Al TEM 분석 결과이다. Fig. 2(A)는 Al-Si 나노분말의 morphology 특성을 나타내었다.

Al-Si 나노입자의 직경은 약 50nm~250nm 정도로 이루어져있고 입자형태는 알루미늄 나노입자 표면에 실리콘 나노입자가 부착되어 있는 형태로 관찰되었다. 또한 Fig. 2(B)에 나타난 HRTEM 관찰 결과에서 입자형태가 core/shell 구조를 지니고 있는 나노입자를 관찰하였다. 이것은 나노입자 주변에 산화피막이 형성된 것으로 나노분말 제작시 수행되는 부동태화과정 중에 주입되는 공기와 나노입자가 반응하여 발생하였으며 또한 XRD 시험에서 검출되지 않은 것으로 보아 비정질 형태의 산화물로 존재한다.

Fig. 2 TEM images of Al-Si, Al-Si/C, Al-Si nanoparticles(A, B), Al-Si/C nanoparticles(C, D) Si-Al nanoparticles(E, F)

Fig. 2(C)는 Al-Si/C 나노분말의 morphology 특성은 입자의 형태가 Al-Si 나노 분말에 비해 불규칙한 형태를 지니고 있으며 Al-Si 나노입자 표면에 생성되었던 산화피막이 제거된 것으로 확인하였다. 이것은 카본합성에서 수행되는 열처리 과정 동안에 glucose에 포함되어 있는 원소들이 나노입자에 형성되어있던 산화피막을 환원시킨 것으로

사료된다.

그리고 Silicon 함유량이 높은 Si-Al 나노분말의 TEM 분석결과에서는 많은 양의 Silicon nanowire가 나타났으며, 입자의 크기 또한 훨씬 작아진 것을 알 수 있다. 그리고 알루미늄 나노입자 사이에서 실리콘이 결합되어 서로 연결되어 있는 것처럼 보이는 형상을 확인하였다.

4. 금속간 화합물의 전기화학적 특성

Fig. 3 Charge/discharge voltage profile of Al-Si

Fig. 4 Charge/discharge voltage profile of Al-Si/C

Fig. 3에 Al-Si의 초기 충방전 그래프 이고, Fig. 4는 Al-Si/C의 1st, 2st 충방전 결과이다. 정전류 충방전 시험은 0.1~2.0V 전위 범위에서 전류밀도는 100mA/g로 일정하게 유지하면서 시험을 진행하였다.

Fig. 5 Charge/discharge voltage profile of Si-Al

Al-Si 음극의 초기 충전 방전 용량은 각각 15mAh/g, 17mAh/g으로 리튬이온전지로서 작동할 수 있는 용량을 거의 지니고 있지 않았다.

이렇게 Al-Si 전극이 낮은 전지용량을 지니는 이유를 2 가지로 나눌 수 있는데, 먼저 Al-Si 나노입자 주변에 존재하는 산화피막의 존재로 인해 전극사이의 전기 전도성이 저하되고 리튬과 음극 활물질의 원활한 합금 탈합금화 반응성이 떨어지기 때문에 낮은 전지용량을 발생시킨다고 볼 수 있다. 그러나 앞선 연구에서 본 연구와 동일한 방법으로 제작한 알루미늄 나노분말 또한 비정질 산화피막을 지니고 있었으며 초기 방전용량이 약 900mAh/g으로 높은 용량을 지니고 있었다. 그러므로 비정질 산화피막의 존재가 Al-Si 음극의 낮은 용량을 불러 일으키는 주요한 요소라고 볼 수 없다. 두 번째로 Al-Si 나노입자의 결합구조에 관한 문제이다. 실제로 합금이 리튬과 반응할 때 합금의 결합구조를 깨고 리튬과 반응하여 리튬합금을 형성함으로써 전자를 발생시키는데 Al-Si 합금의 경우 강한 결합구조를 이루고 있기 때문에 리튬과 거의 반응하지 않는 것으로 사료된다. 실제로 다양한 연구에서 알루미늄 기반의 금속간 화합물 중에 전이금속이 존재하고, 이것은 화합물에서 알루미늄의 비율에 따라 비활성 합금이 형성되는 것으로 알려져있다.⁵⁾ 그러므로 Al-Si 나노입자에서 알루미늄 전이금속 결합을 깨기 위해 높은 수준의 활성 에너지가 필요로 하기 때문에 Al-Si 전극이 리튬이온 전지 내에서 비활성 상태

로 존재하는 것으로 사료된다. 그러나 Fig. 5에서와 같이, Silicon을 기반으로 하는 Si-Al 음극의 용량은 약 500mAh/g 으로 훨씬 더 높은 용량을 지니고 있고 0.1V (vs. Li/Li⁺) 부근에서 긴 평탄전위가 형성되었으며, 이 전위부근에서 Si-Al 음과 대부분의 리튬이온이 반응하여 초기 방전용량이 결정된다. 또한 충전과정에서는 0.2V (vs. Li/Li⁺) 부근에서 평탄전위가 발생하여 충전과정이 완료되었다. 그러나 충방전 실험결과에서 알 수 있듯이 Si-Al 음극 또한 매우 높은 비가역용량을 지니고 있으며 이것은 음극의 활물질 입자들이 리튬과 반응하여 합금화(alloying)되는 과정에서 급격한 부피팽창이 일어나면서 전극에 균열이 발생하여 전극물질들이 미분쇄될뿐만 아니라 전극물질 표면에서 리튬 dendrite가 성장하면서 음극활물질의 손실이 발생한다. 그리고 리튬이온과 전해액의 분해반응에 의해 생성되는 SEI (Surface Electrolyte Interface)형성과 같은 요인들로 인하여 사이클이 진행됨에 따라 높은 비율로 용량이 감소하였다.⁶⁾

Al-Si, Al-Si/C 음극의 충방전 사이클 성능을 측정결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그래프에서 나타난 것과 같이 Al-Si 음극은 리튬이온전지의 음극으로서 거의 작동하지 않았음을 알 수 있었으며 Al-Si/C는 약 113mAh/g의 초기 방전 용량을 지니고 있다.

Fig. 6 Cycle performance of Al-Si(○)and Al-Si/C (▽) anode

Fig. 7 Cycle performance of Si-Al anode

그러나 사이클이 진행됨에 따라 비가역 용량이 증가하며 용량감소가 현저하게 나타났다. 실제로 Al-Si 나노입자와 카본을 합성하였을 때 입자주변에 존재하는 산화피막이 제거되었으며 Al₄C₃의 새로운 결정상이 생성되어 리튬이온과 반응하여 초기 충방전 과정에서 Al-Si 음극활물질보다 향상된 용량을 발생시켰지만 사이클이 진행됨에 따라 SEI 피막생성 및 리튬 덴드라이트 형성과 같은 여러 다른 사이드 반응에 의하여 음극 활물질들이 대부분 소비되었다고 볼 수 있다. 그러므로 Al-Si 나노분말과 카본을 합성하였을 때 리튬과 반응할 수 있는 음극활물질들이 충분히 형성되지 않은 것으로 판단하였다. Si-Al 음극은 다른 샘플들에 비해 높은 초기 충방전 용량을 갖고 있지만, 사이클이 진행됨에 따른 Cycle performance가 급격히 감소하였다(Fig. 7). 그러므로 전지성능을 향상시키기 위하여 Si-Al 나노분말 또한 비가역용량을 감소시킬 수 있는 표면개질 방법 및 다른 첨가물질들과의 합성에 관한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

5. 결 론

본 연구에서는 Al-Si 나노분말을 DC arc discharge 방식으로 제조하였다. 또한 제조된 분말에 glucose를 이용하여 카본합성을 통해 Al-Si/C 나노분말을 제조하였다. 또한 제조된 분말을 리튬

이온전지에 적용하기 위해 나노입자들의 미세구조 및 전기화학적 특성을 조사하여 연구를 진행하였다.

제조된 분말의 XRD 결과는 Si-Al 및 Al-Si에서 알루미늄과 실리콘을 제외한 다른 피크는 검출되지 않았지만, Al-Si/C 시험결과에서는 Al_4C_3 의 새로운 결정 상이 검출되었다. 나노입자의 TEM 분석에서는 Al-Si 입자주변에 비정질의 산화피막이 검출되었고 Al-Si/C 나노입자에서는 산화피막이 환원되어 피막이 존재하지 않는 것을 확인하였다. 그리고 Si-Al의 경우에는 silicon nanowire가 우세하게 분포하였다.

Al-Si, Al-Si/C 음극의 충방전 시험결과는 Al-Si 경우 나노입자주변에 존재하는 산화피막과 전이 금속 및 원자간에 높은 결합에너지 때문에 리튬과 삽입탈리 반응이 진행되지 않았기 때문에 전극으로 거의 작동하지 않았지만 Al-Si/C 전극에서는 113mAh/g의 초기방전용량을 지니고 있었다. 그러나 silicon 기반의 Si-Al 음극은 다른 샘플들에 비하여 500mAh/g의 높은 용량을 지니고 있었지만 비가역용량이 매우 높았으며 cycle performance 또한 좋지 못하였다. 그러므로 Si-Al 나노분말 또한 비가역용량을 감소시킬 수 있는 표면개질 방법 및 다른 첨가물질들과의 합성에 관한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

후 기

본 연구는 교육과학기술부 및 한국산업기술재단의 지역혁신인력양성사업, 경상대학교 2단계 BK사업으로 수행된 연구결과이며 이에 관계자 여러분께 감사드립니다.

참고문헌

1. A. J. Mcalister, Bull, 1982, "Alloy Phase Diagrams 3", p. 177.
2. C. J. Wen, B. A. Boukamp, R. A. Huggins and W. Weppner, J. Electrochem, 1979, Soc. 126, p. 2258.

3. R. Benedek and M. M. Thackeray, 2002, J. Power Sources 110, p. 406.
4. M. M. Thackeray, J. T. Vaughey, C. S. Johnson, A. J. Kropf, R. Benedek, L. M. L. Fransson and K. Edstrom, 2003, J. Power Sources 113, p. 124.
5. D. Larcher, L. Y. Beaulieu, O. Mao, A. E. George and J. R. Dahn, J. Electrochem, 2000, Soc. 147, pp. 1703-1708.
6. F. Belliard, P. A. Connor and J. T. S. Irvine, 2000, "Novel tin oxide-based anodes for Li-ion batteries", Solid state Ionic Vol. 135, pp. 163-167.