

나노결정립 Ni_3Sn_4 및 FeSi_2 화합물의 Li저장특성 (Li-Storage Properties of Nanocrystalline Ni_3Sn_4 and FeSi_2 .)

안동대학교 재료공학부 안중호*,
한국기계연구원 김용진, 아주대학교 기계 및 산업공학부 정형식

1. 서론

90년대 상용화되어 휴대전화기, 노트북 PC 등에 폭발적 수요를 가지고 있는 리튬 2차 전지는 높은 에너지 밀도, 높은 사용전압, 긴 사이클 수명 등 특성이 기존 2차전지에 비해 월등하여 차세대 전지로 여겨지고 있다. 리튬 2차 전지는 부극(anode)소재로 금속리튬 대신 리튬이온의 intercalation-deintercalation를 이용하는 새로운 개념의 '리튬이온전지'가 90년대 들어 Sony에 의해 처음 도입되었다. 그러나 현재 사용되고 있는 리튬이온전지의 부극소재인 탄소는 안정성 및 기타 기술적 난제를 극복하여 상용화되고는 있으나 이론용량이 리튬의 1/10에도 못 미치어 보다 고용량의 부극용 신소재 개발이 있다. 본 연구에서는 아직 까지 타 기관에서 연구되지 않은 Ni_3Sn_4 및 FeSi_2 금속간화합물을 고에너지 볼링을 이용하여 합성하고, 이들 화합물의 리튬이온저장능력, 특히 리튬이온전지의 부극소재로서의 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

Ni 및 Sn, Fe 및 Si 원소분말을 각기 Ni_3Sn_4 및 FeSi_2 조성이 되도록 혼합하여 Pulverisette-5 Planetary mill을 사용하여 나노결정립분말을 제조하였다. 이들 분말의 일부는 다시 1000°C 에서 2시간 열처리하여 평균 결정립 크기 μm 급의 분말을 합성하였다. 이들 나노 및 마이크로분말은 리튬이온전지 cell의 부극으로 준비하였다. 전지용량 측정을 위한 충방전실험은 Li을 counter 전극으로 한 2-electrode test cell을 $0.005\sim 2.5\text{V}$ 사이클로, cyclic voltammogram 측정은 Li을 counter 및 reference 전극으로 사용한 3-electrode cell로 0.20mAh/cm^2 의 scan속도로 행하였다. 전해액은 1M의 LiPF_6 를 ethylene carbonate 및 dimethyl carbonate 혼합액에 용해하였으며, separator는 Celgrad 2500을 사용하였다. 모든 분말의 취급, cell의 조립, 전지측정 실험은 Ar 분위기하에서 행하였다.

3. 결과 및 고찰

Pulverisette-5 Planetary mill을 사용하여 150시간 볼링 한 결과, 결정립 크기 10nm 이하의 Ni_3Sn_4 및 FeSi_2 조성 준평형상 분말을 얻었다. 이들 분말 일부를 다시 1000°C 에서 2시간 어닐링하여 평균 결정립 크기 $10\mu\text{m}$ 정도의 Ni_3Sn_4 및 FeSi_2 분말을 얻었다. Ni_3Sn_4 의 경우 볼링한 나노결정립분말 부극은 최초방전 및 충전용량이 각기 1515 및 775 mAh/g인데 반하여 어닐링한 마이크로결정립 분말은 585 및 278 mAh/g이었다. 즉 볼링한 나노결정립의 최초방전용량은 계산된 이론 용량을 크게 초과하는 높은 값을 보여 주었다. 그러나 나노결정립분말은 2차 방전 이후 용량이 급격히 감소하여 수 십회 방전후 가역용량이 30 mAh/g에 불과하였다. 반면 어닐링한 마이크로결정립 분말은 초기용량은 작으나 10여회 충방전 후 가역용량이 250mAh/g의 안정된 값을 가지며 매우 우수한 사이클 특성을 보여 주었다. Cyclic voltammogram, XRD 등의 분석결과 나노결정립의 경우 Ni-Sn화합물의 형성과 관련된 비가역반응에 의해 사이클 특성이 저하되는 것으로 밝혀졌다. FeSi_2 의 경우도 Ni_3Sn_4 와 유사한 결과를 보여 주었다. 즉, 나노결정립분말의 경우 초기방전용량은 매우 크지만 비가역 반응에 의해 사이클 특성이 낮았으나, 마이크로결정립 분말은 초기방전용량은 작지만 우수한 사이클 특성을 보여주었다.

4. 결론

Ni_3Sn_4 및 FeSi_2 화합물의 리튬이온전지 부극재료로서 가능성을 연구하였으며, 그 결과 이들 화합물에 Li-ion이 intercalation-deintercalation 됨을 확인하였다. 볼링한 나노결정립 분말은 초기용량은 컷으나 비가역 반응으로 사이클 특성이 매우 낮았으며, 반면 마이크로결정립분말은 초기용량은 적으나 우수한 사이클 특성을 보여주었다.