

고에너지 볼밀링한 Sn-Ni-Al₂O₃ 부극재료의 Li 저장 특성 Li storage properties of high-energy ball milled Sn-based anode materials

안동대학교 최영목* · 안중호
한국기계연구원 김용진
아주대학교 정형식

서 론

리튬이차전지는 납축전지, Ni-Cd, Ni-MH 전지보다 높은 전압, 높은 에너지 밀도, 긴 수명 때문에 3C 제품을 포함한 휴대전자기기의 에너지원으로 사용되고 있다. 현재의 리튬이온전지의 부극재료로 사용되는 탄소 재료는 최대 용량이 372mAh/g으로 이는 리튬 금속의 이론용량인 3,860 mAh/g 의 1/10 수준이다. 본 연구에서는 나노결정립 Sn기 새로운 리튬 이온 저장 합금을 제조하여 특성을 조사하였다. 나노결정립은 고에너지 볼밀링을 통하였다. Ni-57mass% Sn 합금에 나노크기의 세라믹 분말 Al₂O₃ 첨가해서 리튬 이온이차 전지의 부극재료로써 전기화학적 특성을 조사했다. 고에너지 볼밀링한 Ni-57mass% Sn 분말 및 세라믹 분말이 첨가된 Ni-57mass% Sn 합금은 기존의 탄소재에 비해 초기 방전용량이 높았다. 그러나 첫 번째 충전/방전 사이클 동안 비가역적인 용량 손실이 일어났다. 세라믹 분말이 첨가된 분말은 초기 방전용량의 빠른 감소가 있었다.

실험방법

사용된 원료 분말은 순도 99.9% 이상의 Ni (10 μ m), Sn (38 μ m), Al₂O₃ (0.05 μ m)으로 이들 분말을 Ni-57 mass%Sn 조성으로 혼합하여 압축 및 1200 $^{\circ}$ C 아르곤 분위기에서 소결하였다. 이 분말을 파쇄해서 각각 30wt% Al₂O₃ 첨가해서 Spex mill를 사용하여. SnO₂ 제조를 위해 Sn 분말을 600 $^{\circ}$ C 가열해서 3시간 유지 시켰다. 모든 분말의 취급은 그로브박스안 아르곤 분위기에서 하였다. 볼:분말의 무게비가 10:1이며 사용된 볼은 마텐사이트계 스테인리스강이었다. 밀링된 분말은 Cu K α radiation을 사용한 X선 회절조사 및 주사전자현미경으로 구조를 조사하였다.

전기화학적 특성 조사를 위해 85mass% 전극분말, 10% carbon black, 5% polyvinylidene fluoride (PVDF) 이루어진 슬러리를 만들어 얇은 구리 포일에 도포해서 100 $^{\circ}$ C, 2h 건조해서 압축하였다. 셀 조립은 그로브박스안 아르곤 분위기에서 Celgard 2400 분리막과 1kmol/m³ LiPF₆과 ethylene carbonate(EC)/diethyl carbonate (DEC) 전해액으로 사용해서 만들었다. 리튬 foil이 couter 및 reference 전극으로 사용되었다.

결과 및 고찰

Fig 1 에서 Sn 및 SnO₂에 30% Al₂O₃ 분말이 첨가된 시편을 20시간 밀링했을 때 다른 상의 변화는 없었고 Sn 및 SnO₂가 그대로 남아있었고 broad peak는 결정립의 크기라 작아진 것을 알 수 있고 평균 결정립 크기는 20-50nm 결정립 크기는 Scherrer equation 사용하였다. 그러나 Al₂O₃ peak

관찰 할 수 없었다. Ni-57mass% Sn에 30% Al₂O₃ 첨가된 시편은 20시간 밀링했을 때 NiSn, Ni₃Sn₄, 상을 관찰 할 수 있었다. 불밀링한 후 분말을 600℃ 어닐링한 시편은 NiSn, Ni₃Sn₄, Ni₃Sn₂ 와 같은 NiSn compounds 상이 나타났다.

Fig. 2에서 불밀링한 시편의 voltage vs. capacity curves에서 첫 번째 방전 용량은 Sn+30wt% Al₂O₃ 시편이 1000mAh/g 충전 용량은 200mAh/g 로 다른 시편보다 가장 높았고 다른 시편의 초기 방전 용량은 300-400mAh/g 정도이다. 모든 시편이 첫 번째 충방전 이후 용량의 감소를 보였다. 이는 전해액의 분해 반응이 일어나 전극 표면에 Solid electrolyte phase(SEI) 층의 형성이 주된 요인이고 다른 요인은 나노결정립 재료내부 또는 표면의 결함이 있는 곳에 있는 원자가 리튬 이온과의 특이한 결합 때문이다. 이는 나노결정립 재료의 높은 표면 에너지 때문이다. 다른 요인은 나노 결정립 입자가 높은 표면 에너지를 줄이기 위해 서로 응집 되기 때문이다.

Fig 3. Discharge Capacity vs. Cycle curves에서 NiSn 30wt% Al₂O₃ 첨가된 시편이 Sn 30wt% Al₂O₃ 시편 보다 초기 방전 용량은 낮지만 두 번째 사이클 이후부터는 더 안정한 곡선을 보여준다.

결론

불밀링한 나노결정립 Ni-57mass%Sn 과 연속해서 어닐링한 합금의 리튬 저장특성을 조사하였다. 불밀링한 Sn+30wt% Al₂O₃ 첨가된 시편이 가장 높은 방전 용량을 보였다. 그러나 첫 번째 사이클 이후 용량의 감소를 보였다.

NiSn 30wt% Al₂O₃ 시편은 초기 방전 용량은 400mAh/g 이지만 첫 번째 사이클 이후 안정된 곡선을 보여준다.