

전구체로서 PVDF를 이용한 탄소 도포 실리콘 재료의 개발 및 리튬이차전지 음극 특성

도철훈, 정기영, 진봉수, 김현수, 문성인, 윤문수
한국전기연구원 전지연구그룹

Development of Silicone coated by Carbon driven PVDF and its anode characteristics for Lithium Battery

Chil-Hoon Doh, Ki-Young Jeong, Bong-Soo Jin, Hyun-Soo Kim, Seong-In Moon, Mun-Soo Yun
Battery Research Group, Korea Electrotechnology Research Institute

Abstract : The electrochemical behavior of Si-C material synthesized by heating the mixture of silicon and polyvinylidene fluoride (PVDF). Coin cells of the type 2025 were made using the synthesized material and the electrochemical studies were performed. Si-C/Li cells were made by using the developed Si-C material. Charge/discharge test was performed at 0.1C hour rate. Initial charge and discharge capacities at Si-C material derived from 20 wt.% of PVDF was found to be 1,830 and 526 mAh/g respectively. Initial charge/discharge characteristics of the electrode were analyzed. The level of reversible specific capacity was about 216 mAh/g at Si-C material derived from 20 wt.% of PVDF, IIE, intercalation efficiency at initial charge/discharge, was 68 %. Surface irreversible specific capacity was 31 mAh/g, and average specific resistance was 2.6 ohm*g.

Key Words : Lithium battery, Anode, Silicon, Carbon

1. 서 론

휴대정보통신 산업의 급속한 기술발전이 따라 이들 전원도 고성능의 리튬이차전지로 채용되고 있으며, 수요가 급증하고 있다. 뿐만 아니라 리튬이차전지의 고성능화 개발을 위하여 세계 각국은 기술 경쟁을 하고 있다. 리튬이차전지의 성능향상은 양극, 음극, 전해액의 핵심 3대 구성요소의 성능향상에 의하여 가능하다. 그중 음극재료는 비약적인 비용량의 향상이 진행되고 있다.[1-2] 현재의 흑연 재료는 이론비용량이 372 mAh/g 으로서 밀도가 2.2 g/ml 인 재료이지만, 근래 개발 중인 실리콘의 경우 이론비용량 4200 mAh/g의 현격히 높은 값을 가지며 밀도도 2.33 g/ml 이다. 리튬 인터칼레이션 전위 또한 흑연과 유사한 특징을 나타낸다. 실리콘을 전지 음극으로 사용할 경우 전기 전도도가 반도체 영역인 $\sim 10^{-4}$ S/cm로서 낮고, 리튬 삽입으로 인하여 297 % (Li₂₁Si₅)까지 부피팽창이 일어나는 문제점을 안고 있다[3].

본 연구에서는 고용량 특성의 실리콘(Si) 재료에 PVDF를 도포하고 불활성 분위기하에서 열처리하여 탄소재료가 도포된 실리콘(Si-C)재료를 개발 하였다. 본 Si-C재료는 탄소재료가 실리콘을 sponge형태로 도포하고 있어 리튬이차전지의 음극재료로 적용할 때 탄소 sponge의 탄소망에 의하여 전자전도가 원활하고, 공극에 의하여 리튬이온의 전도가 원활할 뿐만 아니라 실리콘재료의 부피 팽창을 완충하여 리튬이차전지의 성능을 향상할 목적으로 개발 하였다. 개발한 Si-C 전극활물질의 물리적 특성을 분석하였고, 코인형 Si-C/Li cell을 제작하여 전지의 cycle 특성을 분석하였다. Gradual increasing of state of charge(GISOC) 시험법을 이용하여 전극 물질의 리튬 이온 삽입 특성에 관한 IIE(the initial intercalation efficiency)와 전극과 전해질 사이

의 비가역 반응을 나타내는 IICs(the initial irreversible capacity by the surface) 및 가역용량 범위의 총방전 특성을 분석 하였다.[4-6]

2. 실험

음극 활물질로 사용한 Si-C 재료는 Si 분말과 PVDF 고분자를 이용하여 제조 하였다. 용매인 아세톤에 PVDF 고분자를 첨가하고 30분 동안 교반하여 PVDF를 완전히 용해하고, 실리콘을 첨가하여 30분 동안 교반 후 건조하였다. 실리콘의 입도는 2~5 μ m(Atlantic equipment engineers)였다. 이렇게 제조한 Si-PVDF 복합물을 탄화로에서 1000 $^{\circ}$ C로 처리하여 제조하였다. 실리콘과 PVDF의 중량비는 50/50, 80/20, 95/5 로 하였다. 제조한 활물질의 물리적 특성 및 전지의 전기 화학적 특성을 측정하기 위하여 개발한 활물질의 입도를 분석하고 (mastersizer, 0.3~300 μ m, malvern, U.K.), XRD(Philips, PW1830, 0.04 2 θ /sec, 10~120 $^{\circ}$), FESEM(Hitachi, s-4800)의 측정을 통하여 활물질의 구성과 형태의 물리적 특성을 확인하였다. 전극의 제작은 용매인 N-methyl-2-pyrrolidinone(NMP)에 결합제인 PVDF 6 wt.%를 첨가하여 약 1시간동안 교반하여 PVDF를 완전히 용해한 후, 활물질인 Si-C 92 wt.%와 도전제인 Super P Black(SPB) 2 wt.%를 첨가 후 30분간 교반하여 부극 합제를 제조하고, 구리 집전체에 도포하여 110 $^{\circ}$ C 건조기에서 2시간 건조하였다. 제조한 부극을 twin roller를 이용하여 초기 두께 대비 압착율을 약 70 %로 하여 압착하고 60 $^{\circ}$ C에서 24 시간 진공건조 후 실험에 사용하였다. 시험용전지의 제작은 working electrode로 Si-C 극판을 사용하였고, Li metal을 counter electrode로 이용하여 코인형 cell을 제작하였다. 전해액은 1.0 M LiPF₆ +

EC/DMC/EMC/PC (4:3:3:1 vol%) + CIA 004 2.0 wt.%를 사용하였다. 제조한 전지는 24 시간 상온에서 aging을 행한 후에 0~3 V 범위로 C/10 시간율로 cycle 특성을 측정하였다. Gradual increasing of state of charge(GISOC) method를 통하여 초기 충방전 특성을 분석 하였다. GISOC 시험의 방전 상한정압은 3 V였으며, 전류는 C/10 시간율을 적용하고 step increasing은 40분이었다. 또한 합성된 활물질과의 비교를 위하여 Si활물질을 단독으로 사용하여 코인형 Si/Li cell을 제작하고 위의 조건에 따라 cycle 시험 및 GISOC 시험을 행하였다.

3. 결과 및 검토

Si-C 재료의 XRD 및 SEM 분석

개발한 Si-C 재료는 PVDF의 함량 증가에 대해 평균입도가 증가하였으며, 그림 1에 나타낸 XRD 경향을 나타내었고 결정질 실리콘의 특징 peak와 2θ 값이 22도인 영역에서 공존하는 저결정성 탄소재료의 peak로부터 Si-C 재료를 확인할 수 있다. 탄소재료의 평균 연간거리는 4.037Å로 흑연화도 0의 저결정성을 나타내었다. Si-C(1:1) 재료에 대한 SEM 사진을 그림 2에 나타내었으며, 덩어리의 Si 표면을 탄소가 감싸고 있음을 확인할 수 있다.

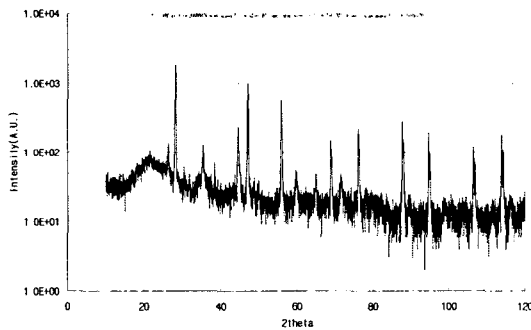


그림 1. Si-C전극재료의 XRD 패턴. (log intensity scale)

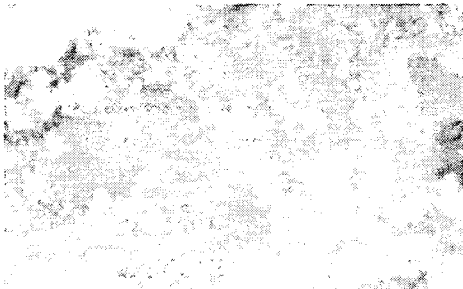


그림 2. Si-C(Si:PVDF=50:50wt.R) 재료의 SEM 사진.

Si-C/Li Cell의 전기화학적 특성

PVDF의 함량별로 Si-C 재료를 이용하여 전극을 제조하고 Li 박막을 counter electrode 이용하여 시험용 cell을 제조하고 cycle 시험 및 GISOC 시험을 통하여 시간에 따른 전위의 변화와 용량 특성 및 초기 충방전 특성을 분석 하였다. Cycle 특성을 확인하기 위하여 Si-C 조성별로 제조한 Si-C/Li 전지를 C/10 시간율의 전류로 0~3V 전위범위에 대해 20회 충방전 하였다. 그림 3에 Si-C(1:1)/Li 전지 사이클

특성을 나타내었다. 초기 충전용량은 1085~1830 mAh/g의 높은 값을 나타내었으나 방전용량은 188~526 mAh/g의 낮은 용량 값을 나타내었다.

GISOC 시험으로 Si-C/Li 전지의 초기 충방전 특성을 분석한 결과를 그림 4에 나타내었다. 가역비용량은 약 168 mAh/g로 나타났으며 가역비용량에 대한 초기 충방전의 intercalation 효율 IIE는 58%였고, 표면 비가역 비용량은 17 mAh/g이었다.

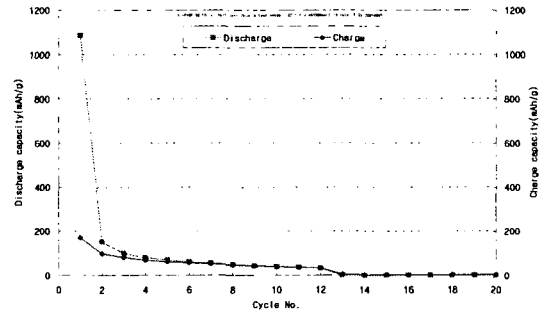


그림 3. Si-C(1:1)/Li cell의 비용량 및 수명 특성

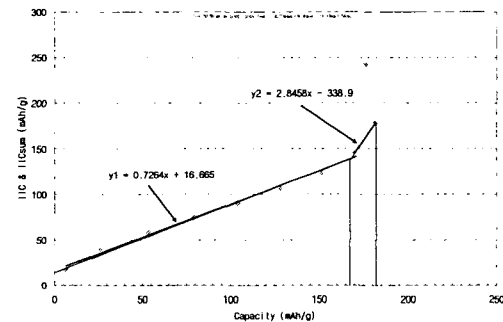


그림 4. Si-C(1:1)/Li cell의 방전용량에 따른 누적 비가역용량

4. 결론

실리콘과 PVDF를 이용하여 Si-C 전극물질을 개발하고 물리적 특성 및 전기 화학적 특성을 분석 하였다. 실리콘 재료에 PVDF를 도포 후 탄화한 Si-C 재료는 XRD 회절분석을 통하여 실리콘과 탄소재료의 공존을 확인할 수 있었으며, PVDF의 함량이 증가 할수록 실리콘 표면에 탄소가 잘 도포되었다. Cycle 시험 및 GISOC 시험을 이용한 전기화학적 분석을 통하여 리튬이차전지용 음극재료로서의 특성을 평가한 바 Si 단독의 재료에 비해서는 특성이 향상된 168 mAh/g을 나타내었으나 흑연의 특성에 못 미치는 결과를 나타내었다.

참고 문헌

- [1] P. Poizot et al., J. M. Tarascon, Nature, **407**, 496, 2000.
- [2] C. H. Doh et al., Electrochemistry Communications, **6**, 965, 2004.
- [3] L. Y. Beaulieu et al., J. Electrochemical Society, **150**, A419, 2003.
- [4] C. H. Doh et al., J. of KIEE., **3-C**, 189, 2003.
- [5] C. H. Doh et al., J. of KIEE., **4-C**, 21, 2004.
- [6] C. H. Doh et al., J. of Power Sources, **101**, 96, 2001.