

본 연구는 한국과학기술정보연구원이 미래창조과학부 과학기술 진흥기금으로 수행하는 2014 ReSEAT프로그램지원에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

### 차세대 리튬 이온전지에 필요한 고성능 실리콘 음극재료

## Review of proton exchange mebrane fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy technique

김유상\*

\*한국과학기술정보연구원 전문연구위원(ReSEAT) (E-mail:kiysjnsc@reseat.re.kr)

**초 록:** 실리콘을 기반으로 한 양극 재료는 리튬 이온전지에서 높은 용량을 위한 재료에 널리 알려져 있지만, 아직까지 극복해야 할 기술적인 문제들이 많이 있다. 이유는 전기화학 공정 중에 발생하는 큰 부피 변화 때문이다. 본 기술 동향에서는, 리튬 이온전지에 사용될 실리콘 기반 재료의 화합물 시스템, 나노 구조 배열, 재료 합성 방법, 전기화학 성능 측면에서 기술하였다. 본 논문은 실리콘을 기반으로 한 재료의 장단점과 성능과 관련한 기본 메커니즘을 이해하는 데에 좋은 자료가 될 것이다. 따라서 리튬 이온전지 연구자들에게 유익한 자료가 될 것으로 사료된다[1].

### 1. 서론

음극 재료 가운데, Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>합금의 기반이 되는 실리콘은 상온에서 흑연보다 10배 높은 3590mAhg<sup>-1</sup>의 이론 용량을 갖는다. 게다가 Si 음극은 Li 금속과 Li<sup>+</sup>사이에서 적당한 0.5V까지의 작동 전위를 나타낸다. 반면에 흑연 음극은 0.05V까지의 작동 전위를 갖는데, 과충전에 의해 리튬이 안정하지 못하게 된다. 그림 1은 Si 음극과 리튬 금속산화물(LiMxOy)을 삽입한 리튬 전지의 충·방전 과정을 나타낸 모식도이다. Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>합금에서 리튬 이온의 삽입과 추출은 370%까지 엄청난 체적 변화를 초래한다. 이때문에 활성 재료와 집전체, 급속한 용량 감소의 구조적 붕괴와 전기적 단선을 일으킨다. 이러한 선행적인 문제 때문에 물리적 방법에서부터 화학적인 방법과 무기적 방법에서부터 유기적인 방법을 포함한 수많은 노력이 시도되었다[2]. 시도 가운데 Si 재료에 고분자, 탄소와 금속과 같은 다른 구성 요소를 혼합하는 전략이 성공적으로 수행되었다. Si 음극의 파손은 주로 리튬을 삽입하거나 추출하는 동안에 일어나는 거대한 부피 팽창과 수축 때문에 생긴다. 이유는 Li/Si의 금속 간 화합물은 나노 구조인 Si상보다도 더욱더 큰 볼 부피를 갖기 때문이다. 반복적인 부피 팽창과 수축에 의해 생기는 거대한 응력은 Si 음극의 균열과 붕괴를 초래하는데, 이는 그림 2에서 보이는 바와 같이 전기적인 접촉의 단선과 우발적인 성능 감소를 초래한다.

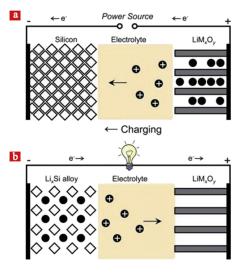


그림 1. Si 음극과 리튬 금속산화물 양극을 갖는 리튬 이온전지의 모식도. (a) 충전과 (b) 방전[3].

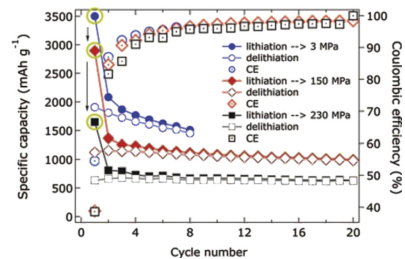


그림 2. 3(청), 150(적)과 230(흑)의 압축압력(MPa)을 갖는 고상의 나노-Si복합체 음극의 전기화학적 성능과 방전 효율(CE; Coulombic Efficiency)[9].

### 2. 본론

Christensen과 Newman은 팽창과 응력을 계산하였고, Sastry와 공동 연구자들은 부식을 제어하는 리튬화 동안의 응력 발생을 모의시험 하였다. Cheng와 공동 연구자들은 구형의 입자에 있어서 정전위와 부식작용하에서 응력 에너지를 계산하였다[5, 6]. 전해액의 분해 때문에 발생한 고체-전해액 계면상(SEI; Solid-electrolyte interphase)의 막이 전기 성능을 감소시키는 심각한 요소로서, 비가역적인 성능 감소를 초래했다. 게다가, 거대한 체적 변화는 고체-전해액 사이(SEI)의 막에 균열을 초래하였으며 Si를 전해액에 노출시켰다. 결과적으로, 활성 Si 입자는 전기적인 절연체인 SEI 막에 둘러 쌓여 전기적 활성을 잃었다. 즉, 성능이

감소하였다.

속이 빈 나노 구형, 나노튜브, 나노와이어 배열과 다공질 구조인 4개의 나노 구조를 다루었다. 속이 빈 나노 구형의 작용기는 나노튜브에 있어서의 작용기와 동일하다. 탈리튬화 하는 동안, 활성 재료의 박막층의 구조를 파괴시키지 않고 팽창시키는 것이다. 이러한 나노 구조는 Si 음극의 부피에 있어서 불균일 변화에 의해 발생한 응력에 부서지지 않고 효과적으로 견뎠다. 또한 Si 전극의 전기화학적 특성도 향상시켰다.

Si 나노와이어(SiNWs)는 최근 리튬 이온전지의 음극으로서 적용을 위한 강한 관심을 끌어 왔다. 점결제나 전도성 첨가제 없이 직접 집전기에 연결될 수 있고, 급속 충전 이송에 필요한 1차원의 전기 통로를 제공할 수 있다. 또 SiNWs는 높은 표면-부피 비율에 기인하여 급속 충전과 방전율을 제공할 수 있고, 합금 반응의 부피 변화를 조절할 수 있다.

SiNWs를 성장시키기 위한 몇몇의 다른 시도가 있었다. Yang과 공동 연구자들은 Cu촉매화 화학적 증착(CVD)법으로써 스테인리스 박막 표면에 SiNWs를 합성하였는데, 수많은 사이클에 있어서 2000mAhg<sup>-1</sup>이상의 높은 비용량을 갖는 1차 사이클에서 89%의 높은 방전 효율을 나타내었다. 동시에, Peng와 공동 연구자들은 리튬 이온 전지에 필요한 박리할 수 있는 음극 재료로서 일직선상의 급속 결정화된 무전해 에칭(MCEE; Metal Crystallized Electroless Etching)의 SiNWs를 입증했다.

박막 음극의 뛰어난 용량을 유지하는 이유는 전도성 지지체 표면에 활성 재료가 강하게 작용하였기 때문이다. 박막 음극은 마그네트론 스퍼터링이나 물리적 증착(PVD)에 의해 제조될 수 있다. 박막 음극의 성능은 석출 비율과 석출 온도, 기지 표면의 거칠기, 막 두께와 어닐링 처리에 크게 의존한다. Takamura 등은 아주 얇은 Ni 표면에 50nm 두께로 석출한 비정질 Si박막은 2000mAhg<sup>-1</sup>이상의 높은 비용량을 나타내었고, 12쿨롱 충전한 1000사이클 이상에서도 사이클 성능이 우수하다고 보고하였다. 하지만 막 두께가 증가할수록 수명은 극적으로 감소하였다. 얇아진 막과 비교하여 더욱더 두꺼워진 막의 성능 감소의 원인은 리튬의 확산 길이, 높아진 전기저항과 리튬 삽입과 추출에 의한 내부 응력의 증가 때문이었다.

### 3. 결론

본 논문에서는 리튬 전지에 있어서 Si 기반의 음극을 기술하였다. Si 기반의 음극은 충전 용량, 쿨롱 효율과 용량 유지에 있어서 종래의 흑연 기반 음극 이상의 상당한 향상을 보였다. 하지만 Si 음극 이전에 극복해야 할 중대한 도전이 실용적인 리튬 전지에 활용되어야 한다. 도전은 Si 기반의 평형 상태를 벗어나고, 충전 상태에서 각별히, 체적적이거나 구조적인 변화를 조절하고 작동하는 전극 제어를 포함한다. 응력 관리와 안정한 부동태를 형성할 수 있다. 사이클이 적합하게 적용된다면 나노 규모의 형상학은 장시간의 사이클 수명과 뛰어난 가역성을 달성하기 위한 잠재력을 지녔다. 코팅된 Si 음극을 제조하는 데 전도성 고분자 탄소 중합체를 사용함으로써 음극의 장수명을 보장할 수 있다. 게다가, 외부 셀은 전기적인 접촉을 수행하는 동안 음극의 팽창을 방지할 수 있고 전해액 분해를 막을 수 있다. 탄소/합금-Si 복합체는 무한한 기대를 보였다. 탄소/합금은 안정된 고체-전해질 사이의 상(SEI)을 제공할 수 있고, Si의 체적 팽창에서 초래된 응력을 조절할 수 있다. 반면에 Si는 Si의 체적 팽창으로부터 더욱더 많은 리튬을 흡수함으로써 높은 용량을 보장할 수 있다.

나노튜브 및 나노와이어와 같은 1차원 나노 구조의 재료는 짧은 확산 거리와 더욱더 넓은 체적 변화를 조절함으로써 전기화학적 성능의 현저한 향상을 나타내었다. 높은 전력 적용에 필요한 이러한 전지의 실용적 가능성을 위하여 미래의 연구에는 높은 성능 비율이 요구된다. 리튬 이온전지가 상용화 시장에 진입하기 위해서는 장기 수명이 가장 중요하다. 이 때문에 향후, 연구자들은 전극의 사이클 수명 확장을 위한 방법을 찾아낼 필요가 있다.

### 참고문헌

1. Bo Liang, Yanping Liu, Yunhua Xu, Journal of Power Sources, 267(2014), pp.361~378