

리튬이온 전지용 Bismuth 합금 기반 음극재 개발

손계영¹, 김재훈^{1,2,3*}¹성균관대학교 기계공학과
16419 경기도 수원시 장안구 서부로 2066²성균관대학교 화학공학과
16419 경기도 수원시 장안구 서부로 2066³성균관대학교 나노과학기술학과
16419 경기도 수원시 장안구 서부로 2066

(2024년 2월 29일 투고; 2024년 3월 9일 수정본 접수; 2024년 3월 10일 채택)

Development of Bismuth Alloy-Based Anode Material for Lithium-Ion Battery

Chi Rong Sun¹ and Jae Hoon Kim^{1,2,3*}Department of Mechanical Engineering, Sung Kyun Kwang University
2066, Seobu-ro, Jangan-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 16419, Republic of KoreaDepartment of Chemical Engineering, Sung Kyun Kwang University
2066, Seobu-ro, Jangan-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 16419, Republic of KoreaAdvanced Institute of Nano Technology, SKKU
2066, Seobu-ro, Jangan-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 16419, Republic of Korea

(Received for review February 29, 2024; Revision received March 9, 2024; Accepted March 10, 2024)

요 약

Bismuth는 적절한 작동 전압(0.8 V)과 높은 체적 용량($3,765 \text{ mAh cm}^{-3}$) 때문에 Li-ion battery (LIBs)의 유망한 음극소재로 여겨진다. 그럼에도 불구하고 Bi의 Li과의 합금화 반응 중 필연적인 부피 팽창은 심각한 용량 손실과 셀 파괴를 초래한다. 이를 해결하기 위해 본 논문에서는 N이 도핑된 탄소에 내장된 비스무트 합금 나노 입자(Bi@NC)의 복합체를 간단한 열분해 방법을 통해 제조하였다. 나노 크기의 Bismuth 합금은 단축된 Li^+ 이온 확산 경로를 통해 반응 동역학을 향상시킬 수 있다. 또한, N 도핑된 탄소 코팅은 Li^+ 이온과의 확장된 합금/탈 합금 반응 동안 Bismuth의 부피 변화를 효과적으로 완충하고 효과적인 전도성 네트워크를 유지한다. 열 중량 분석한 결과 매우 높은 Bismuth 합금 로딩(80.9 wt%)을 보여줬음에도 불구하고 100 cycles까지 315 mAh g^{-1} 용량을 유지하였다.

주제어 : Bismuth, 리튬이온전지, 체적용량

Abstract : Bismuth is a promising anodic for Li-ion batteries (LIBs) due to its adequate operating voltage and high-volume capacity ($3,765 \text{ mAh cm}^{-3}$). Nevertheless, inevitable volume expansion during Bi alloy reactions leads to severe capacity loss and cell destruction. To address this, a complex of bismuth alloy nanoparticles (Bi@NC) embedded in an N doping-carbon coating is fabricated via a simple pyrolysis method. Nano-sized bismuth alloys can improve the reaction dynamics through a shortened Li^+ ion diffusion path. In addition, the N-doped carbon coating effectively buffers the volume change of bismuth during the extended alloy/dealloy reaction with Li^+ ions and maintains an effective conductive network. Based on the Thermogravimetric analysis (TGA) showed high bismuth alloy loading (80.9 wt%) and maintained a high gravimetric capacity of 315 mAh g^{-1} up to 100 cycles with high volumetric capacity of $845.6 \text{ mAh cm}^{-3}$.

Keywords : Bismuth, Lithium-ion batteries, Volumetric capacity

*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jaehoonkim@skku.edu, Tel: +82-31-299-4843, Fax: +82-31-290-5889

doi: 10.7464/ksct.2024.30.1.23 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

지난 수십 년 동안 리튬 이온 배터리(LIB)의 사용은 높은 신뢰성, 긴 수명, 높은 에너지 밀도[1,2] 등으로 인해 에너지 저장 시스템 및 전기 자동차와 같은 대규모 응용 분야에서 점점 더 많은 관심을 받고 있다. 그러나 현대 흑연 기반 삽입 재료와 관련된 낮은 이론적 비용량(372 mAh g^{-1}) 및 안전성 문제(0 V 근처의 Li 덴드라이트 형성으로 인한)는 대규모 에너지 저장 응용 분야에서 해결해야 될 과제이다. 높은 체적 및 중량 에너지 밀도를 갖는 14족 및 15족 원소(Si, Sn 및 Bi 등)[3,4]과 같은 흑연을 대체 가능한 합금 기반 음극재를 개발하기 위해 광범위한 노력이 이루어지고 있다. 예를 들어, 리튬 합금 과정에서 $4,200 \text{ mAh g}^{-1}$ ($\text{Li}_{22}\text{Si}_3$), 993 mAh g^{-1} ($\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$) 및 385 mAh g^{-1} (Li_3Bi)[5,6]의 고용량이 발생된다. 이 중 Bi 저렴한 비용, 환경 적합성 및 무독성 특성으로 인해 대규모 에너지 저장 응용 분야에 가장 선호되는 합금 소재이다. Bi는 다른 합금물질에 비해 이론 용량이 낮지만 다른 합금 재료(Si: $2,190 \text{ mAh cm}^{-3}$; Ge: $2,180 \text{ mAh cm}^{-3}$; Sn: $1,991 \text{ mAh cm}^{-3}$; 및 Sb: $1,889 \text{ mAh cm}^{-3}$) 및 흑연(756 mAh cm^{-3})에 비해 상대적으로 높은 작동 전압(0.8 V 대 Li/Li⁺), 고밀도(9.78 g cm^{-3}) 및 Bi의 극도로 높은 체적 용량($3,765 \text{ mAh cm}^{-3}$)은 체적당 고에너지 밀도 음극재 구현에 특히 유망하다. 그러나, 다른 합금계 물질과 유사하게, Bi는 리튬화 및 탈 리튬화 시 큰 부피 팽창에 매우 취약하여, 셀 분쇄, 전자 접촉 손실 및 급속한 용량 붕괴[7,8]를 초래한다. 또한, Bi 입자의 연속적인 파단은 전해질과 직접 접촉하는 새로운 Bi 표면을 노출시키는 경향이 있다. 이는 고체 전해질 계면(SEI) 층의 형성을 더욱 촉진하고 활물질/전도성 첨가제/집전체 호일[9,10] 사이에 전기적 고립을 발생시킬 수 있다.

합금 기반 재료의 큰 부피 팽창, 입자간 응집 및 기계적 고장을 해결하기 위해 잘 확립된 접근법에는 입자 크기 감소 및 나노 구조 설계, 탄소 코팅 및 전도성 지지체에 합금 나노 입자 증착 등 여러 접근법을 실행하였다. 본 연구에서는 높은 에너지밀도의 Bismuth 질소 도핑된 카본 합금(Bi@NC)을 합성하였다. Bismuth 입자가 탄소 매트릭스에 포함되어 있으며 리튬이온과 반응할 시 부피 팽창을 억제할 수 있다. 합성 후 100 cycles까지 310 mAh g^{-1} 용량을 유지하였으며, $845.6 \text{ mAh cm}^{-3}$ 매우 높은 체적 밀도를 보여줬다.

2. 실험 방법

2.1 Bi@NC 복합체 합성법

Bi@NC 복합체는 단순 열분해 및 특정 온도에서의 하소에 의해 합성되었다. 먼저, 격렬한 교반에 의해 1 g의 PVP (Polyvinylpyrrolidone, average molecular weight : $40,000 \text{ g mol}^{-1}$, Alfa Aesar in USA)를 30 mL ethylene glycol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, $\geq 99\%$, Alfa Aesar in USA)에 용해시켰다. 10분간의 교

반 후, 투명한 용액을 얻은 뒤 0.004 몰의 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Bismuth nitrate pentahydrate, $\geq 98\%$, Sigma Aldrich in USA)를 투명한 용액에 첨가하고 30분 동안 초음파 처리하였다. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 이 완전히 용해될 때까지 아세트산(약 2 mL) 용액을 적신다. 혼합된 용액을 완전히 건조될 때까지 120°C 에서 가열하여 흰색 및 옅은 노란색의 고체 전구체를 얻었다. 전구체를 석영관 열처리로 옮기고 정제된 N_2 가스(99.999% , JC gas) 하에서 $10^\circ\text{C min}^{-1}$ 의 가열 속도로 800°C 에서 2시간 동안 하소 공정을 수행하여 얻은 검은색 고체 전구체를 Bi@NC 복합체로 표시하였다.

2.2 분석방법

Bi@NC 샘플의 탄소 함량 및 Bi 함금 로딩(wt%)은 열중량 분석기(TGA; Q50 TGA, TA Instruments, USA)를 통해 가열 속도 $10^\circ\text{C min}^{-1}$ 및 공기 유속 60 mL min^{-1} 로 $30 \sim 800^\circ\text{C}$ 에서 열중량을 분석하였다. Bi@NC 샘플의 원소 조성 및 화학 상태는 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy; ESCALAB 250Xi, Thermo Fisher Scientific, UK)에 의해 분석되었다. Bi@NC 샘플의 미세 구조 및 표면 이미지는 전계 방출 주사 전자 현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM; JSM-7600F, JEOL, Japan)에 의해 검사되었다.

2.3 전기화학적 특성분석

Bi@NC 시료의 전기화학적 측정은 CR2032형 코인셀로 평가하여 초고순도 Ar 가스로 가득 찬 글로브박스에 조립하였다. 작업전극(양극)은 활물질, acetylene black(도전재) 및 2 wt% Na-CMC (Sodium carboxymethylcellulose)를 첨가한 초순수(바인더)를 70:20:10의 중량비로 혼합하여 제작하였다. 슬러리를 Cu-foil에 코팅하여 진공 오븐에 80°C 에서 24시간 동안 건조하였다. 활성 물질의 질량 하중은 약 $1.0 \sim 1.2 \text{ mg cm}^{-2}$ 이다. 1 M LiPF₆ 전해액은 vinylene carbonate와 fluoroethylene carbonate additives (VC:FEC = 1:5, wt/wt%)가 첨가된 ethylene carbonate와 dimethyl carbonate (EC:DMC = 1:1, v/v%)으로 제작 및 사용하였다. 배터리 셀은 반전지의 경우 0.005 ~ 3 V 전압 윈도우에서 galvanostatic 충전 및 방전이 수행되었고 WBCS 200 배터리 테스터(WonATech Corp., South Korea)를 사용하여 작동되었다.

3. 결과 및 고찰

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 및 polyvinylpyrrolidone (PVP)은 ethylene glycol에 완전히 용해되어 균질하고 투명한 용액을 형성한다. PVP의 역할은 합성 과정에서 입자의 응집을 피하는 것이며, PVP를 금속 전구체 표면에 코팅하기 위한 탄소 및 질소 공급원으로 사용하였다. 아세트산을 첨가하면 안정화 효과를 얻을

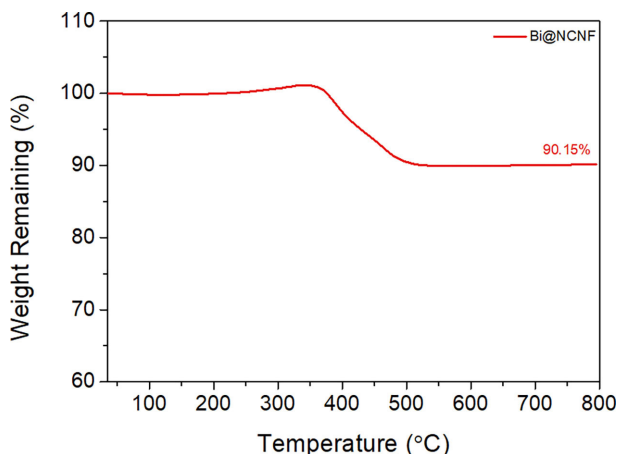


Figure 1. TGA curves of Bi@NC composite.

수 있어 나노입자의 응집을 방지하여 분산과 안정성을 향상시킬 수 있다. 이 투명용액은 24시간 교반 한 고온 조건에서 열분해법으로 구형의 노란색 고체분말로 변하며, 이를 고순도 질소가스 내에서 하소하여 Bi^{3+} 의 환원으로 Bi 합금을 형성했다. 하소 과정 후 흑색 분말을 얻어 탄소 및 질소 공급원에서 생성된 N 도핑된 탄소 매트릭스에 Bi 합금 복합체를 내장하였다. Bi@NC 복합체의 탄소, 금속 Bi의 중량 함량은 TGA에 의해 측정되었다(Figure 1). Bi@NC composite는 250 °C에서 3.7%의 무게 증가를 나타냈으며, 공기와 반응한 후 금속 Bi가 Bi_2O_3 로 산화 반응하여 350 °C까지 지속적으로 온도를 높였다. 탄소가 산화되어 이산화탄소($\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$)가 생성됨에 따라 9.85%의 체중 감소가 350°C에서 500°C로 감소하기 시작했다. 이후 온도를 800 °C까지 높여 최종적으로 80.9 wt%의 금속 Bi 무게를 얻었다.

Bi@NC 복합재 표면의 화학적 환경은 Figure 2에 나타난 바와 같이 XPS를 사용하여 조사되었다. Bi@NC 시료의 고해상도 C 1s 스펙트럼을 Figure 2(a)과 같이 5개의 피크로 분리하였다: C-C at 284.8 eV, C-OH/C-N at 285.9 eV, C-O/epoxy at 286.7 eV, C=O at 287.6 eV과 O=C-O at 288.6 eV. N 1s 스펙트럼은 Figure 2(b)과 같이 pyridine-N oxide 402.6 eV, graphitic N at 401.05 eV, pyrrolic N at 399.5 eV과 pyridinic at 398.32 eV 총 4개 피크로 분리하였다. 따라서, 소성을 수행하여 pyrrolic N 및 pyridinic N을 형성함으로써 질소 원자에 의해 제공되는 과잉 전자의 전도도를 증가시키고, 빠른 Li^+ 이온 채널링 및 N 도핑된 탄소 매트릭스 사이의 상호작용을 향상시켜 전기화학적 성능을 향상시키는 데 유리한 것을 입증하였다 [11,12]. Figure 2(c)에서 Bi 4f 프로파일은 Bi^{3+} 종에 해당하는 $\text{Bi} 4f_{7/2}$ at 158.96 eV 및 $\text{Bi} 4f_{5/2}$ at 164.28 eV에서 총 두가지 주요 피크를 나타냈다[13,14]. 따라서 Bi NP의 가장 바깥 표면은 탄소층과 Bi_2O_3 셀로 덮여 있는 것을 확인할 수 있었다.

복합재의 형태는 Figure 3와 같이 FE-SEM을 사용하여 분석되었다. 전반적으로, 대부분의 Bi 나노입자는 탄소 매트릭스에

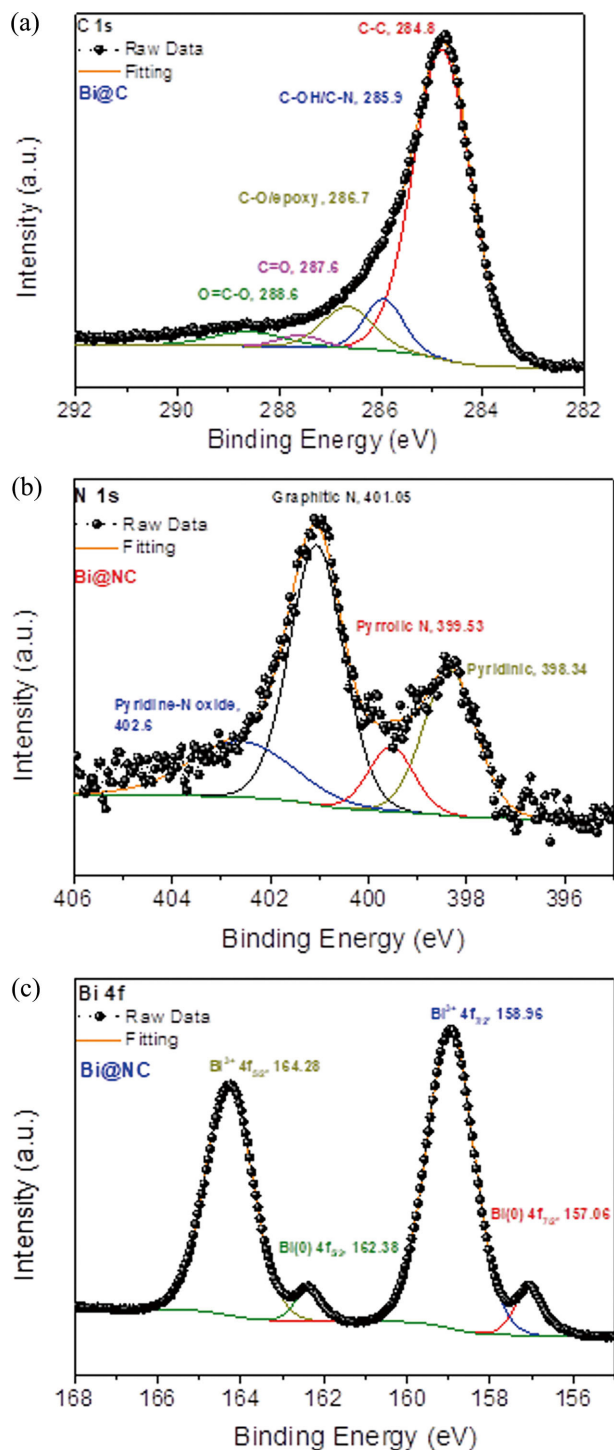


Figure 2. High-resolution XPS spectra of Bi@NC composite for (a) C 1s, (b) N 1s, (c) Bi 4f.

포함되어 있는 것을 확인되었다. 50 ~ 100 nm 범위의 크기를 가진 여러 잔류 Bi 나노입자가 탄소 코팅에 내장되어 있는 것을 최종적으로 확인되었다.

Figure 4에서 나타난 바와 같이 Bi@NC 복합체는 초기 100 사이클 동안 약 310 mAh g^{-1} 까지 용량을 유지할 수 있으며, tap density로 체적 용량 계산할 시 기존 상용화된 graphite 음극재 비해 높은 체적 용량(865.9 mAh cm^{-3})을 보여줬다. 본 연구 결

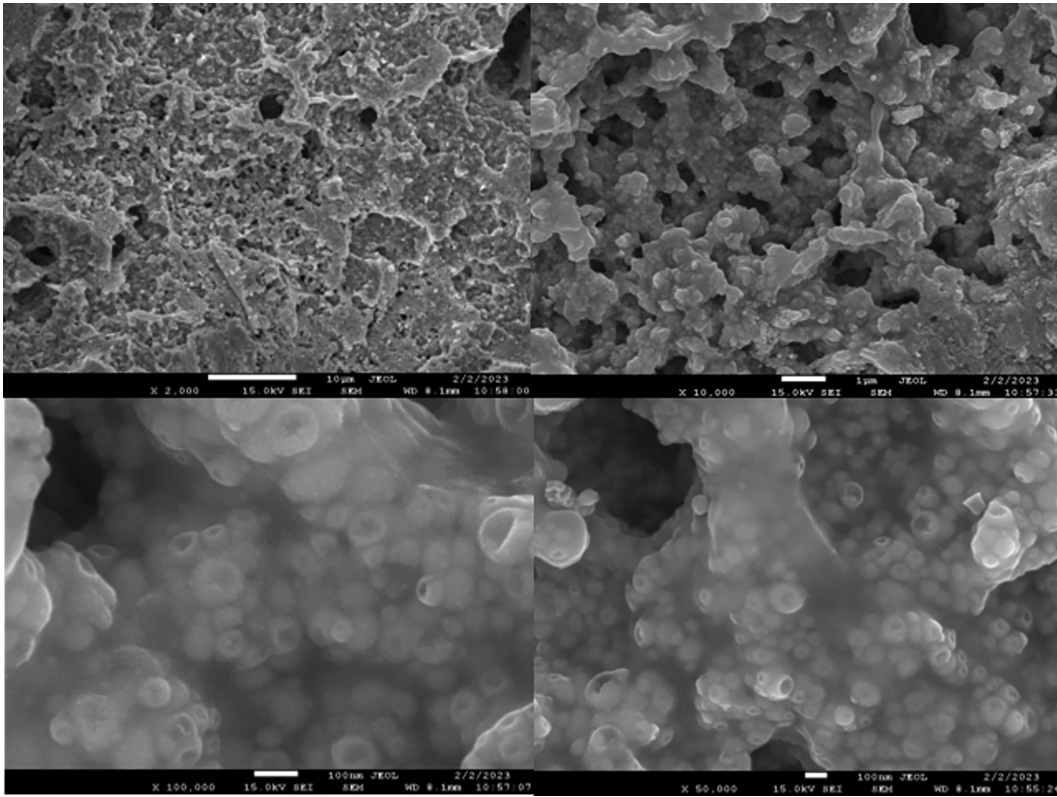


Figure 3. FE-SEM images of Bi@NC.

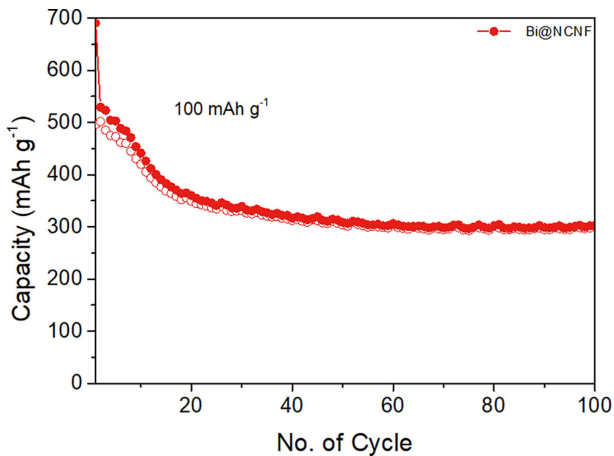


Figure 4. Cycle performance of Bi@NC composite.

과를 토대로 볼 때, 전지 성능이 우수한 Bi 합금 기반 음극재를 생산하기 위해서는 입자 크기를 최대한 줄여, 합금 물질의 부피 팽창을 줄일 수 있는 다른 물질과 합성하는 방법이 합금 기반 물질의 용량을 오랫동안 유지할 수 있는 방법이라고 생각한다.

4. 결 론

본연구는 Bi를 리튬이온과 반응할 시 발생된 부피 팽창을 완충하고 Bi 음극재의 cyclic stability을 향상시키기 위해 co-

pyrolysis 방법으로 Bi N 도핑된 carbon coating composite를 간단하고 빠르게 제조하는 것을 증명하였다. 열중량 분석 결과 낮은 탄소 함유량에도 높은 유지성을 보여줬고 XPS를 통해 물질의 결정구조 및 표면 분석한 결과 Bismuth인 것을 확인하였다. FE-SEM을 통해 합성된 Bi@NC의 구조 및 입자 크기를 확인되었고 50 ~ 100 nm 범위 크기를 갖는 N 도핑 카본 매트릭스에 내장된 Bismuth 입자를 확인하였다. 이는 Bismuth 입자 표면의 비정질 탄소가 부피 팽창을 억제할 수 있으며, 전기 전도도 향상 및 사이클링 안정성을 향상이 된 것을 확인하였다. 그러므로 Bi@NC 셀의 높은 Bismuth loading, 높은 가역 용량, 우수한 장기 사이클링 성능 및 체적 에너지 밀도는 리튬이온 배터리의 고성능 음극재 개발에 대한 새로운 길을 열 수 있을 것이다.

References

- Gür, T. M., "Review of Electrical Energy Storage Technologies, Materials and Systems: Challenges and Prospects for Large-Scale Grid Storage," *Energy Environ. Sci.*, **11**, 2696-2767 (2018).
- Li, M., Lu, J., Chen, Z., and Amine, K., "30 Years of Lithium Ion Batteries," *Adv. Mater.*, **30**, 1800561 (2018).
- Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T., and Yushin, G., "Li-Ion Battery Materials: Present and Future," *Mater. Today*, **18**, 252-264 (2015).
- Scrosati, B., Hassoun, J., and Sun, Y.-K., "Lithium-Ion Batteries.

- A Look into the Future,” *Energy Environ. Sci.*, **4**, 3287-3295 (2011).
5. Liang, S., Cheng, Y. J., Zhu, J., Xia, Y., and Müller-Buschbaum, P., “A Chronicle Review of Nonsilicon (Sn, Sb, Ge)-Based Lithium/Sodium-Ion Battery Alloying Anodes,” *Small Methods*, **4**, 2000218 (2020).
 6. Park, C.-M., Kim, J.-H., Kim, H., and Sohn, H.-J., “Li-Alloy Based Anode Materials for Li Secondary Batteries,” *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 3115-3141 (2010).
 7. Dai, R., Wang, Y., Da, P., Wu, H., Xu, M., and Zheng, G., “Indirect Growth of Mesoporous Bi@C Core-Shell Nanowires for Enhanced Lithium-Ion Storage,” *Nanoscale*, **6**, 13236-13241 (2014).
 8. Hong, W., Wang, A., Li, L., Qiu, T., Li, J., Jiang, Y., Zou, G., Peng, H., Hou, H., and Ji, X., “Bi Dots Confined by Functional Carbon as High-Performance Anode for Lithium Ion Batteries,” *Adv. Funct. Mater.*, **31**, 2000756 (2021).
 9. Zhang, S., “Chemomechanical Modeling of Lithiation-Induced Failure in High-Volume-Change Electrode Materials for Lithium Ion Batteries,” *NPJ Comput. Mater.*, **3**, 1-11 (2017).
 10. Jin, Y., Zhu, B., Lu, Z., Liu, N., and Zhu, J., “Challenges and Recent Progress in the Development of Si Anodes for Lithium-Ion Battery,” *Adv. Energy Mater.*, **7**, 1700715 (2017).
 11. Xue, P., Wang, N., Fang, Z., Lu, Z., Xu, X., Wang, L., Du, Y., Ren, X., Bai, Z., and Dou, S., “Rayleigh-Instability-Induced Bismuth Nanoroad@ Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes as a Long Cycling and High Rate Anode for Sodium-Ion Batteries,” *Nano Lett.*, **19**, 1998-2004 (2019).
 12. Liu, X., Wu, Y., Yang, Z., Pan, F., Zhong, X., Wang, J., Gu, L., and Yu, Y., “Nitrogen-Doped 3D Microporous Graphene Frameworks as Anode for High Performance Lithium-Ion Batteries,” *J. Power Sources*, **293**, 799-805 (2015).
 13. Dharmadhikari, V. S., Sainkar, S., Badrinarayan, S., and Goswami, A., “Characterisation of Thin Films of Bismuth Oxide by X-ray Photoelectron Spectroscopy,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **25**, 181-189 (1982).
 14. Szubka, M., Talik, E., Sadecka, K., Pawlak, D. A., Zajdel, P., and Guzik, A., “Characterization of Raw Materials and Self-Organized Bi₂O₃-Ag Eutectic by X-ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy, and X-ray Photoelectron Spectroscopy,” *Cryst. Res. Technol.*, **52**, 1700044 (2017).