

볼밀링법으로 제조된 흑연-실리콘 복합체의 리튬전지 음전극 특성

강근영 · 신동옥 · 이영기 · 김광만[†]

한국전자통신연구원 부품소재부문 전력제어소자연구실
305-700 대전광역시 유성구 가정로 218
(2013년 3월 27일 접수, 2013년 4월 23일 채택)

Lithium Battery Anode Properties of Ball-Milled Graphite-Silicon Composites

Kun-Young Kang, Dong Ok Shin, Young-Gi Lee and Kwang Man Kim[†]

Research Section of Power Control Devices, Electronics and Telecommunications Research Institute (ETRI),
218 Gajung-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-700, Korea
(Received 27 March 2013; accepted 23 April 2013)

요 약

리튬 2차전지 음전극 활물질로 사용하기 위해, 실리콘(Si) 나노입자(평균입경 100 nm, 0~50 wt%)와 흑연 분말(평균 입경 15 μm)을 사용하여 볼밀링법으로 흑연-실리콘 복합체 분말을 제조하고 그 전기화학적 특성을 조사하였다. 실리콘 함량이 증가할수록 흑연은 볼밀링에 의해 입경이 작아지고 무정형 특성을 보이는 반면, 실리콘 입자는 나노결정성의 변화 없이 무정형 흑연 내에 싸여진 형태로 유지되었다. 저속 사이클릭 볼타메트리 특성상 0.2~0.35 V와 0.55~0.6 V에서 각각 흑연과 실리콘의 전형적 산화피크가 검출되었고 가역성도 우수(첫 사이클 제외)한 반면, 고속 거동에서는 사이클 반복에 따른 비가역성이 현저하게 나타났다. 또한 충방전 초기에는 큰 비가역 용량이 나타나지만 사이클 경과에 따라 감소하였으며, 특히 실리콘을 20 wt% 정도 포함하는 복합체가 50 사이클에서 약 485 mAh g⁻¹의 포화된 방전용량을 나타내었다. 이것은 실리콘을 싸고 있는 흑연의 무정형 상이 실리콘-리튬의 합금/탈합금에 따른 체적 변화를 안정적으로 완충할 수 있는 모폴로지가 재료의 적정 조성(흑연:실리콘=8:2 w/w)에 의해 형성되었기 때문이다.

Abstract – To use as an anode material of lithium secondary battery, graphite-silicon composite powders are prepared by ball-milling with silicon nanoparticles (average diameter 100 nm, 0~50 wt%) and graphite powder (average diameter 15 μm) and their electrochemical properties are examined. As the silicon content increases, the graphite becomes smaller by the ball-milling and amorphous phase appears whereas the silicon do not suffer the change of nanocrystalline phases and embeds within the amorphous phase of graphite. Cyclic voltammetry at low scan rate reveals that typical oxidation peaks of graphite and silicon appear at 0.2~0.35 and 0.55~0.6 V, respectively, with higher reversibility for repeated cycles. In contrast, the high-scan-rate redox behavior is very irreversible for repeated cycles. High irreversible capacity is exhibited in the initial charging-discharging cycles, but it diminishes as the cycle number increases. The saturated discharge capacity achieves about 485 mAh g⁻¹ at 50th cycle for the composite of Si 20 wt%. This is due to the formation of amorphous graphite morphology by the adequate composition (C:Si=8:2 w/w), which efficiently buffers the volume change during alloying/dealloying between silicon and lithium.

Key words: Silicon Nanoparticles, Graphite-silicon Composites, Anode Properties, Lithium Secondary Battery

1. 서 론

최근 실리콘 (Si) 분말재료가 중량당 고용량 특성 (리튬과의 합금 화합물 Li_{4.4}Si로 반응하는데 대한 이론용량 4,200 mAh g⁻¹) [1,2] 때문에 리튬 2차전지의 음극 활물질 재료로서 각광을 받고 있다. 그러나 Li-Si와 Li_{4.4}Si 상간의 전기화학적 반응은 리튬과 합금/탈합금에 따라 완전 리튬화에 대해 체적변화가 최대 400%에 이르는 팽창/수축 현상을 동반한다. 따라서 실제 Li-Si으로 구성되는 전극판에서는

충방전 사이클이 진행됨에 따라 이러한 큰 체적변화가 계속 반복되어 결국 전극판의 열화 및 파괴가 초기에 발생하는 결과를 나타낸다. 이러한 Li-Si 복합체에 대한 최근 총설 [2]에 의하면, 체적변화를 감소 혹은 완충시키기 위해 탄소계 소재와의 복합체를 만들어 사용하는 것이 가장 일반적이다. 그리고 이 탄소계 소재는 지금까지 기계적 볼 밀링법[3-10], 화학적/열적 증착 및 열처리법[11-17], 나노소재 및 나노공정을 통한 나노구조체 제조법[18-26] 등의 방법으로 도입되었으며, 그 종류도 흑연(graphite)[5-10,12-17,27], 그래핀(graphene)[18-21, 28-30], 탄소 나노튜브(carbon nanotube) 혹은 탄소 나노와이어(carbon nanowire), 탄소 나노섬유(carbon nanofiber)[22-26,31-33] 등의 형태

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kwang@etri.re.kr

로 매우 다양하였다. 이렇게 고도로 정밀화된 방법으로 제조된 흑연-실리콘 복합체의 현재까지 성취된 가장 우수한 특성은, 코어-셸(core-shell) 이중원소 나노구조로 실리콘이 코팅된 수직배열형 탄소 나노섬유 음전극이 첫번째 및 100번째 사이클에서 각각 3,650과 3,250 mAh g⁻¹의 가역용량을 나타내는 점[25]이라 할 수 있다. 그러나 이 나노복합체는 고가의 원료를 사용하고 매우 정밀한 과정을 거쳐 제조되므로 실제 리튬 2차전지 산업에 실용적으로 적용하기에는 비용과 시간에 한계가 있을 수 있다. 따라서 이러한 고급재료의 고도 성능을 희생하더라도 저렴하고 신속하게 적절한 성능을 갖는 전극재를 제조할 수 있는 방법이 실용적으로는 더욱 유리하다고 할 수 있다.

볼밀링법은 저렴한 비용으로 신속하고 효율적으로 리튬 2차전지 산업에 대한 경제성을 갖는 흑연-실리콘 복합체를 제조할 수 있는 간단한 방법으로 알려져 있다[10]. 즉 고속교반과 각직성 볼에 의해 재료에 충격력과 전단력이 복합적으로 가해져 기계적으로 실리콘과 탄소로 구성되는 이중 복합체 분말이 제조될 수 있으며, 그 원료의 함량과 주요 볼밀링 조건(대표적으로 밀링 속도와 시간)에 의해 복합체의 모폴로지를 조절할 수 있는 장점도 있다. 즉 Fig. 1에 볼밀링법으로 제조한 흑연-실리콘 복합체의 조성에 따른 가역용량 특성을 비교하였는데, 예를 들면 C.S. Wang 등[3]은 일반적 흑성형 볼밀(planetary ball-mill)을 사용하여 270 rpm으로 150시간 볼밀링하여 실리콘 나노입자(20 mol% 함량)가 얇은 무정형 흑연층 내에 포집된(encapsulated) 복합체로 형성되어 20 사이클에서 794 mAh g⁻¹의 가역용량을 얻었다. 반면에 G.X. Wang 등[4]은 볼밀링 시간을 정교하게 조정하여 실리콘 함량이 20 wt%인 복합체 음전극을 제조하여 20 사이클에서 1,066 mAh g⁻¹의 높은 가역용량을 얻었다. 또한 실리콘 함량이 60 wt%인 경우에 60 rpm으로 2시간 볼밀링하고 1000 °C 열처리를 통해 실리콘 성분이 흑연입자에 코팅된 복합체를 형성시켜 300 사이클에서 600 mAh g⁻¹의 우수한 가역용량[10]을 얻었다. 반면에 500 rpm 이상의 고에너지 볼밀링에서는 밀링 시간의 축소가 중요한데, 예를 들어 20시간의 장시간 고속 볼밀링은 탄소 입자를 심각하게 파괴시켜 전해질과의 계면에 피복층을 형성시키고 여기에 리튬이 상당히 소모되기 때문에 결국 매우 큰 비가역 용량을 초래할 수 있다[4]. 따라서 볼밀링의 속도와 시간에 대한 최적조건의 설정이 중요하다.

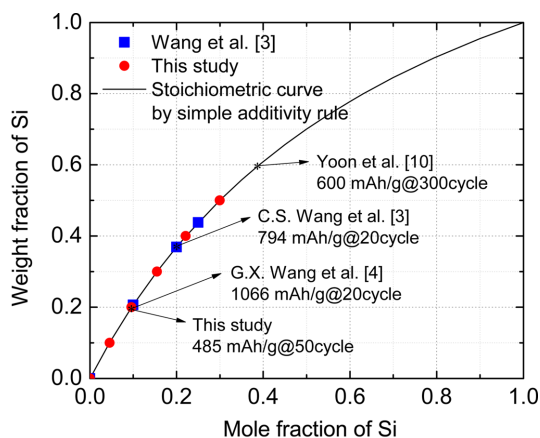


Fig. 1. The composition ranges of graphite-silicon composites prepared by mechanical ball-milling with different milling conditions [3,4,10]. Some representative capacity characteristics such as reversible capacity are also indicated for comparison.

본 연구에서는 실리콘 함량 변화에 따른 전기화학적 성질의 영향을 알아보기 위하여 100 nm 크기의 실리콘 나노입자와 15 μm 크기의 흑연 분말을 함께 고속 볼밀링하여 실리콘-흑연 복합체 분말을 제조 하되, 실리콘 함량을 0~50 wt%의 범위에서 변화시켰다. 여기에서 실리콘 함량은 볼밀링법으로 제조한 흑연-실리콘 복합체에 대한 기존 보고[3-9]에서의 실리콘 함량을 모두 포함하는 범위로서(단 실리콘 함량 60 wt%를 사용한 경우[10] 제외), 대개 흑연상 내에 실리콘 입자가 포함된 형태의 복합체 모폴로지를 보인다. 본 연구에서는 고속(1,000 rpm) 및 단시간(2시간)의 단순한 고에너지 볼밀링 조건하에서 순조롭게 얻어질 수 있는 흑연-실리콘 복합체 분말의 모폴로지, 결정성은 물론 복합체 전극을 제작하여 그 전기화학적 특성을 조사 한다. 결과적으로 실리콘 함량 변화에 따른 복합체의 특성 변화를 관찰하고 이를 통하여 가장 우수한 전기화학적 특성을 도출할 수 있는 최적 함량을 결정하고자 한다.

2. 실험

우선 기본 활물질 소재로는 실리콘 나노분말(Si, Aldrich, >100 nm), 흑연 소재로는 피치(pitch)가 코팅된 천연흑연(Carbonix Inc., XG-15A, 평균입경 15 μm) 분말을 아르곤(Ar) 분위기의 글로브박스 내에서 24시간 이상 충분히 건조시켜 준비하였다. 복합체 분말은 실리콘을 기준으로 0, 10, 20, 30, 40, 50 wt%로 함량을 변화시켜가며 흑연과 실리콘 분말을 혼합, 볼밀링하여 제조하였다. 볼밀링은 고에너지 볼밀(SPEX TH1080) 장치를 이용하였는데, 우선 200 mL 용량의 jar(stainless steel 재질)에 지르코늄(Zr) 볼(직경 10 mm와 5 mm 볼들이 1:1 비율로 혼합된 볼) 150 g과 시료(실리콘과 흑연 배합분말)를 15 g 투입하고 밀링 도중의 산화방지를 위해 글로브박스에서 재료와 볼을 투입한 후 밀봉하였다. 볼밀링 조건을 1,000 rpm으로 15분 볼밀링, 3분 휴식의 방식으로 총 2시간 동안 진행하여 실리콘 조성에 따른 각 흑연-실리콘 복합체 분말 시료들을 제조하였다. 제조된 복합체 분말에 대하여 X선 회절기(X-ray diffractometer, X'pert Pro, Philips, λ=1.54056Å)를 사용하여 결정성을, 주사전자현미경(Jeol JSM-7000F)과 투과전자현미경(CM20, Philips)을 사용하여 모폴로지와 결정성 분포를 조사하였다.

흑연-실리콘 복합체 음전극의 제작은 우선 전극 활물질로서 흑연-실리콘 복합체, 도전재로서 카본블랙(Super P, Timcal), 고분자 결합재로서 poly(vinylidene fluoride) (Aldrich)를 중량비 80:5:15의 비율로 혼합하되 용매는 N-methyl-2-pyrrolidone (Aldrich)을 사용하여 흑성형 볼밀링(250 rpm, 2시간)으로 전극 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리는 doctor blade apparatus (gap 300 μm)를 사용하여 동박(Cu foil, 두께 15 μm) 집전체 위에 균일코팅한 후 100 °C 진공오븐에서 건조하고, 1,000 kgf cm⁻¹의 선압(line pressure)이 유지되는 double-roll press에 통과시켜 두께 45 μm(동박 제외)의 음전극판을 제조하였다. 이렇게 제작된 흑연-실리콘 음전극의 전극밀도는 실리콘이 각각 50, 40, 30, 20, 10, 0 wt% 포함된 시료들에 대해 차례대로 0.91, 0.87, 0.76, 0.68, 0.68, 0.68 g cm⁻³로 결정되었다. 이 음전극의 전기화학적 특성을 측정하기 위해 이 음전극을 채택한 리튬 반전지도 제작하였는데, 동박에 코팅된 흑연-실리콘 음전극판(2.0 cm×2.0 cm), 다공성 polyethylene 분리막(Celgard S-20, 2.5 cm×2.5 cm), 리튬금속 foil (2.2 cm×2.2 cm)을 차례로 겹쳐 알루미늄 파우치 내에 넣고, 전해액(1 M LiPF₆가 ethylene carbonate와 dimethyl carbonate의 동

일 체적 혼합용액에 해리되어 있는 유기용액)을 주입하고 진공밀봉하는 과정을 거쳤다. 이러한 리튬 반전지의 제작은 수분이 거의 없는 초저습 환경(이슬점 온도가 -40°C 이하인 상태)에서 행해졌다.

제작된 리튬 반전지를 이용하여 흑연-실리콘 음전극의 전기화학적 특성을 조사하기 위하여, 우선 potentiostat (Solartron 1480 Multistat + Solartron 1400/1470E)를 사용하여 사이클릭 볼타메트리(cyclic voltammetry) 시험을 실시하였다. 이 때 전위범위 $0.01\sim 3\text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 의 스캔속도는 각각 0.17 과 8.34 mV s^{-1} 의 저속 및 고속 스캔조건으로 실시하였는데, 이 속도들은 대략 galvanostatic 충방전 시험에서의 0.2 와 10 C-rate 에 각각 해당하도록 설정된 값이다. 즉 $0.2\text{ C-rate}=3.0\text{ V/5 h}=0.17\text{ mV s}^{-1}$, $10\text{ C-rate}=3.0\text{ V/0.1 h}=8.34\text{ mV s}^{-1}$ 이다. 또한 흑연-실리콘 복합체 음전극의 충방전 특성을 조사하기 위해 충방전기(Toscat-3000, Toyo Systems)를 사용하여 $0\sim 3\text{ V}$ 범위에서 0.2 C-rate 의 속도로 50 회 이상 충방전을 실시하였다. 이 때의 C-rate 기준은 흑연의 실용용량(practical capacity)을 350 mAh g^{-1} , 실리콘의 실용용량을 $1,000\text{ mAh g}^{-1}$ 로 설정하고 각 성분별에 대한 단순합산 규칙(simple additivity rule)을 적용하여 사용하였다. 또한 고속 충방전 특성(high-rate capability)을 알아보기 위하여, 매 5 사이클마다 전류밀도를 $0.2, 1.0, 2.0, 5.0, 10, 20\text{ C-rate}$ 로 바뀌가며 충방전을 실시하고, 다시 0.2 C-rate 로 회복함에 따른 용량 회복율도 함께 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2과 같은 흑연-실리콘 복합체 분말의 X선회절 패턴 결과를 보면, 흑연의 $\text{C}(002)$ 와 $\text{C}(101)$ 평면에 해당하는 피크가 기계적인 볼밀링에 의해 크게 감소되었는데, 이로부터 흑연의 결정구조가 심각하게 손실되었음을 알 수 있다. 즉 흑연-실리콘 복합체 내부에서는 흑연 성분이 일부분 무정형 탄소처럼 거동하여 실제 리튬과 실리콘의 전기화학적 합금/탈합금 반응에 의한 체적변화 때문에 야기되는 기계적 응력(mechanical stress)을 완화시킬 수 있으리라 예상된다. 이러한 경향은 저속 장시간 볼밀링을 한 경우에 나타나는 흑연 결정평면 피크의 완화[3]와도 거의 일치하는 점이며, 본 연구와 같이 고속 단시간 볼밀링을 하여도 동일한 흑연 밀링효과가 나타나는 것으로 보아, 적어도 흑연입자의 혼합분쇄 측면에서는 볼밀링의 시간-속도

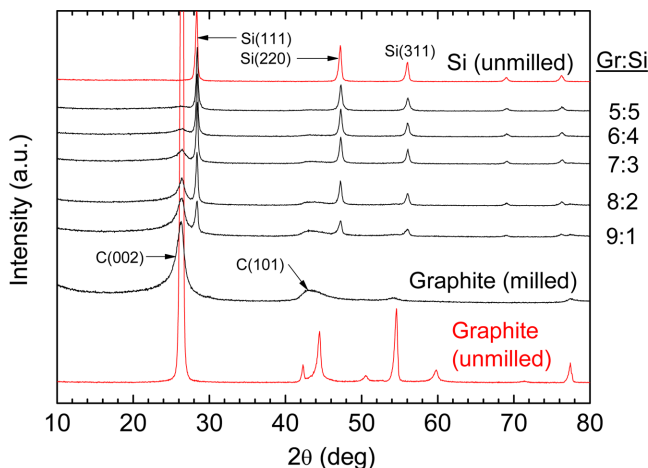


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of graphite-silicon composite powders.

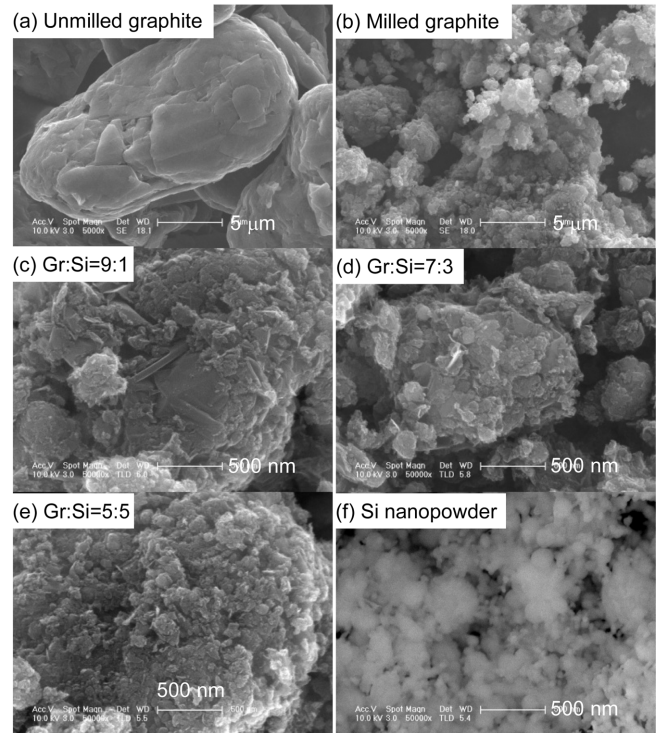


Fig. 3. Scanning electron microscopic images of graphite-silicon composite powders.

중첩효과(ball-milling time-speed superposition effect)가 존재할 수도 있으리라 생각된다. 반면에 실리콘 성분의 주요 결정격자 평면들, 즉 $\text{Si}(111)$, $\text{Si}(220)$, $\text{Si}(311)$ 등은 함량 변화에도 거의 영향받지 않는데, 이는 기계적 밀링에 의해서도 실리콘 나노입자가 거의 파괴되지 않고 크기와 형태가 바뀌지 않음을 의미한다. 따라서 실리콘 나노입자는 그 자체의 결정상을 가지고 음극 활물질로 작용할 수 있어서 부분적으로 무정형화된 흑연과 혼합된 형태로 충방전시 리튬과 전기화학적 합금/탈합금의 과정을 겪으리라 예상된다.

흑연-실리콘 복합체 분말의 모폴로지(Fig. 3의 주사전자현미경 사진 참조)를 관찰한 결과, 흑연은 볼밀링에 의해 결정성이 상당히 완화되고 입자 크기도 작아지며, 실리콘 나노입자는 복합체 표면상에는 그다지 많이 분포하지 않고 있지만 실리콘의 함량이 증가하면서 약간씩 흑연 표면에도 나타나고 있다. 즉 흑연은 볼밀링에 의해서 입자가 잘게 쪼개져(pulverized) 대략 $50\sim 100\text{ nm}$ 정도 나노입자로 구성되며 그 내부는 부분적으로 몇 가지 결정면이 존재하기는 하지만 대부분 무정형을 띠고 있다. 그리고 이 입자들은 자기들끼리 응집체를 구성하고 입자 사이에 비교적 상당한 공극을 형성시키고 있다. 복합체에서 실리콘 함량이 증가함에 따라서는 이 응집체들이 점차 작아지면서 큰 흑연 입자들이 출현하고 있는데, 이는 이전 보고[3]의 경향과 유사하다. 고해상도 모폴로지(Fig. 4의 투과전자현미경 사진 참조)에 의하면 복합체에서 실리콘 함량이 적을 때는 부분적으로 무정형인 흑연상 내에 실리콘 나노입자가 포함되어 있는 형태로 복합체가 조성되며, 또한 예상대로 흑연 함량이 감소함에 따라 흑연층의 두께는 대체로 얇아지는 경향이 나타났다. 그러나 이러한 관찰은 지극히 국부적인 모폴로지의 관찰 결과 중 하나로서 볼밀링 조건, 구체적으로는 볼밀링의 속도와 시간으로 조절되는 복합체의 모폴로지가 분명하게 균일한 흑연층 두께를 보장하지는 못하나 대개 흑연 함

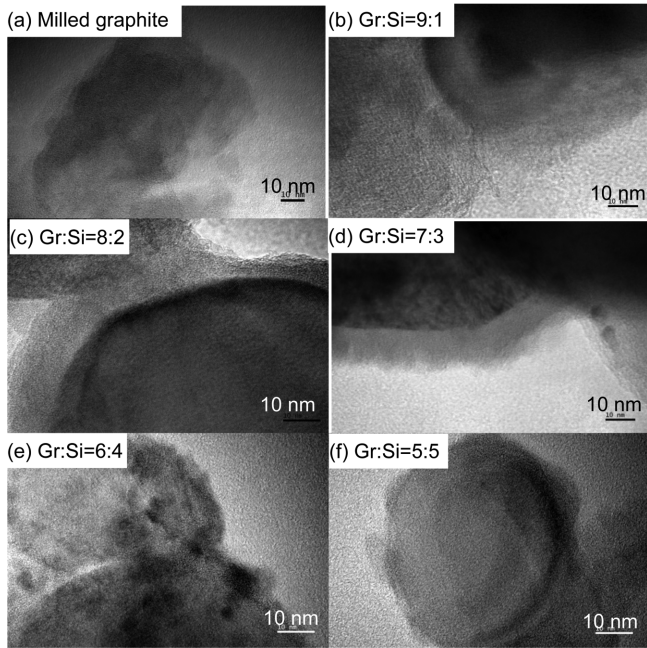


Fig. 4. Transmission electron microscopic images of graphite-silicon composite powders.

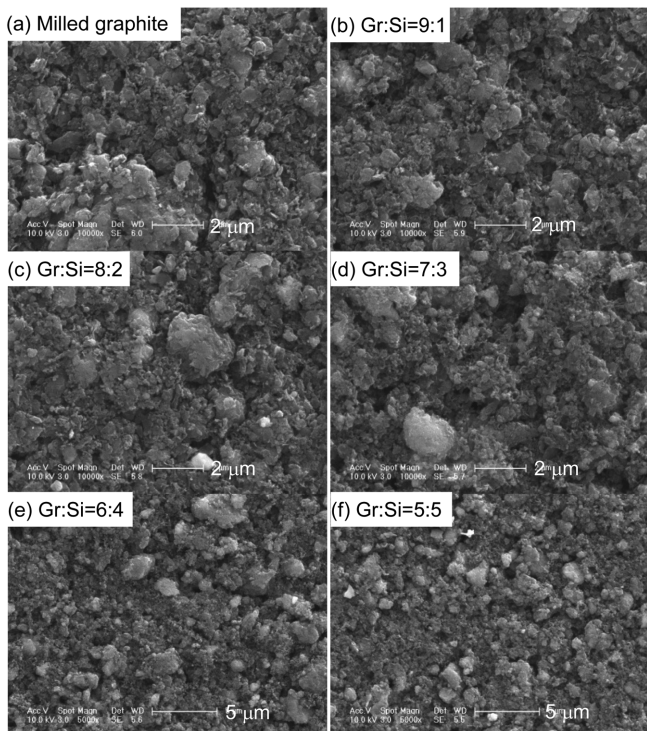


Fig. 5. Scanning electron microscopic surface images of graphite-silicon composite electrodes.

량이 큰 경우 흑연층이 실리콘 입자를 감싸고 있는 경향이 매우 두드러졌다. 이러한 모폴로지는 실리콘 음극 활물질의 충방전 시 나타나는 리튬과의 합금/탈합금에 의한 체적 변화를 완충할 수 있는 흑연소재의 사용 가능성을 지지한다.

한편 도전재 및 결합제와 혼합하여 조성한 흑연-실리콘 복합체 음극의 표면(Fig. 5 참조)은 매우 작은 카본블랙 도전재 입자와의 분

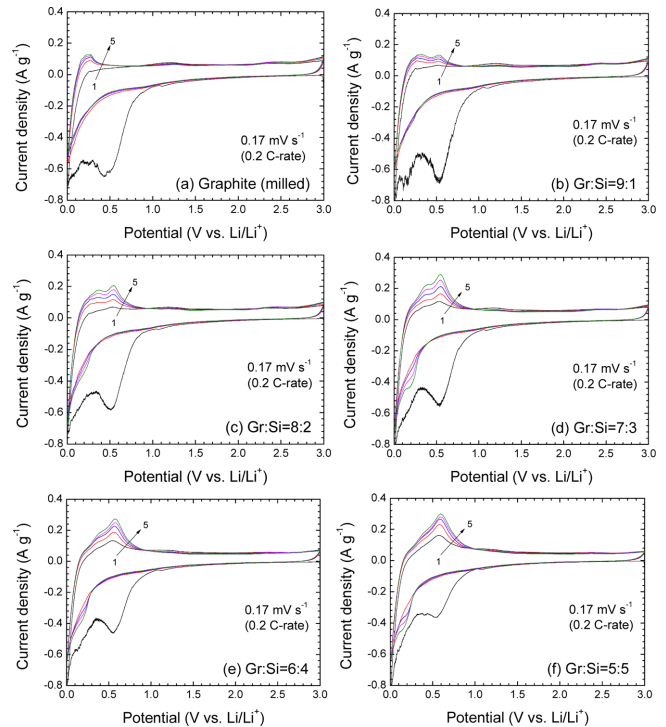


Fig. 6. Cyclic voltammograms of graphite-silicon composite electrodes, recorded at the scan rate of 0.2 C-rate (0.17 mV s⁻¹).

포로서 미시불균일(micro-heterogeneous) 구조를 나타내지만 전체적으로는 흑연 입자와의 응집체를 균일하게 포함하는 거시균일(macro-homogeneous) 구조를 보이며, 실리콘 함량의 증가에 따라서는 이 응집체들의 크기가 작아지고 있다. 이것은 실리콘 함량 증가에 따른 전극밀도의 증가와 관련성을 갖는다. 즉 응집체 크기가 감소함에 따라 미세 균일성이 확장되어 전극의 충전밀도(packaging density)가 증가하며 공극의 평균 크기도 줄어들고 이에 따라 전극밀도가 향상되는 것이다. 참고로 불밀링한 흑연 전극의 0.68 g cm⁻³부터 실리콘 함량 50 wt% 포함한 시료의 0.91 g cm⁻³까지, 실리콘 함량 증가에 따라 전극밀도는 증가하는 경향을 보인다.

흑연-실리콘 복합체 음극의 산화환원 거동을 우선 저속 사이클릭 볼타메트리 결과를 이용하여 분석하면, 흑연의 경우 0.2 V의 산화 피크(Fig. 6(a) 참조)는 Li_xC₆의 탈리튬화(delithiation)[16]에 대응하는 피크로서 실리콘의 함량이 증가함에 따라 0.30~0.35 V의 전위로 shift하다가(Fig. 6(b)-6(e) 참조) 실리콘 함량 50 wt%인 음극에서는 거의 사라지고 있다. 반면에 실리콘의 경우 0.6 V에서 나타나는 산화 피크(Fig. 6(f) 참조)는 Li_xSi_y의 탈리튬화[16]에 대응하는 피크로서 실리콘 함량의 감소에 따라 0.55 V 정도로 피크 전위가 shift하고 있다. 즉 실리콘 함량 20~30 wt%를 함유하는 복합체 음극이 흑연과 실리콘의 탈리튬화 경향을 확연히 보여주고 있으며, 이는 기존의 보고들[4,12,15,16,25]과 일치한다. 또한 이 시료들의 경우 0.2 V에서 나타나는 환원 피크는 흑연과 실리콘의 리튬화(lithiation) 경향을 함께 포함[16]하고 있기 때문이라 생각된다. 한편 사이클 결과에 따라 산화 피크의 세기가 계속 증가하는 경향을 보이므로 사이클릭 볼타메트리에서의 가역성은 그다지 우수하지 못한 것으로 생각되며, 그 중에서도 실리콘의 탈리튬화 경향이 더욱 두드러지는 것으로 보아 이는 실리콘 성분의 탈리튬화에 의해 일어나는 체적변화가 비가역성

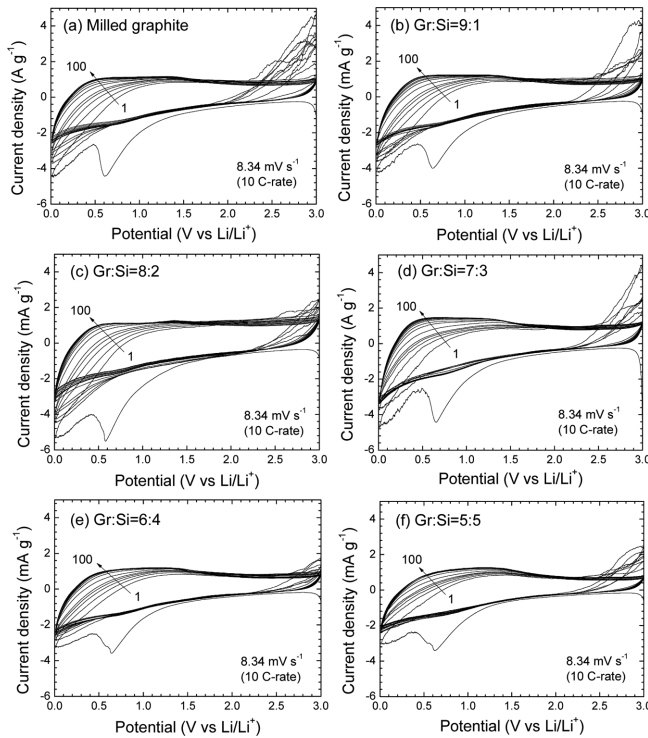


Fig. 7. Cyclic voltammograms of graphite-silicon composite electrodes, recorded at the scan rate of 10 C-rate (8.34 mV s^{-1}).

을 크게 심화시키기 때문이라 생각된다.

고속 사이클릭 볼타메트리 결과에 의하면, 불밀링한 흑연 및 흑연-실리콘 복합체 음전극 모두 초기에 0.6 V에서 나타나는 실리콘의 리튬화에 해당하는 환원 피크 이후에 사이클 경과에 따른 비가역성이 급격히 진행되다가 대략 10 사이클 후부터 안정된 산화환원 거동을 보이고 있다. 이렇게 안정된 거동은 1.3 V/0.8 V 부근의 넓은 산화/환원 피크를 중심으로 전개되고 있는데, 이는 실리콘 음극 활물질에 의한 Li_xSi 의 탈리튬화/리튬화에 해당하는 전기화학적 반응이 고속 스캔에서도 안정적으로 발생하기 때문이다. 초기 사이클 경과에 따른 급격한 비가역성 및 안정화 추세는 초기에 일어나는 실리콘의 체적변화가 점차 완화된 과정을 반영한 것이라 생각할 수 있으며, 이것은 galvanostatic 충방전 특성에서도 동일하게 일어나는 현상이라 예상할 수 있다.

흑연-실리콘 복합체 음전극을 초기에 0.2 C-rate로 충방전한 결과 (Fig. 8 참조)를 보면, 실리콘 함량이 클수록 초기 방전용량이 증가하지만 (실리콘 함량 50 wt% 음전극이 최대 $2,380 \text{ mAh g}^{-1}$) 이 용량 중 다시 충전되는 양은 쿨롱효율 35.8%에 해당하는 854 mAh g^{-1} 의 가역용량을 나타낸다. 오히려 초기 충전용량은 실리콘 함량 30 wt% 음전극이 최대 $1,218 \text{ mAh g}^{-1}$ (초기 쿨롱효율 59.6%)의 가역용량을 나타낸다. 이렇게 방전용량보다 가역용량이 크게 나타나는 적정 실리콘 함량이 존재하는 것은, 흑연-실리콘 복합체 내에서 전기화학적으로 리튬이 삽입되어 일어나는 리튬-실리콘의 합금화 반응에 의해 부피가 팽창한 부분이 충전 시 일어나는 탈합금화에 의해 다시 수축되는데 있어서 적정 함량의 흑연이 완충재 역할을 수행할 수 있기 때문이다. 즉 실리콘의 함량이 낮은 경우에는 흑연 함량이 많아 오히려 흑연 자체가 활물질 역할을 수행할 수 있으며, 실리콘 함량이 높은 경우에는 적은 함량의 흑연으로는 실리콘의 체적변화를 모두 완

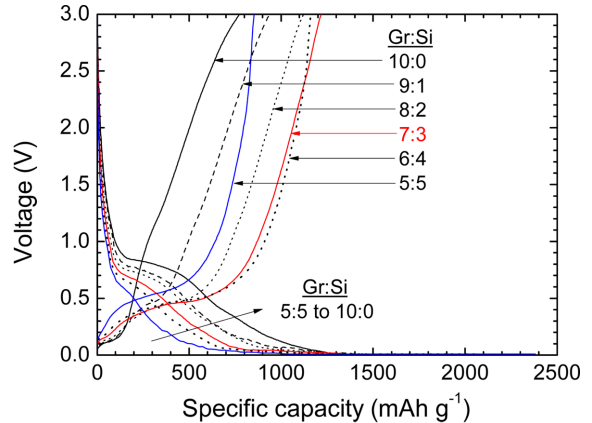


Fig. 8. Initial discharge and charge profiles of graphite-silicon composite electrodes, recorded at a 0.2 C-rate.

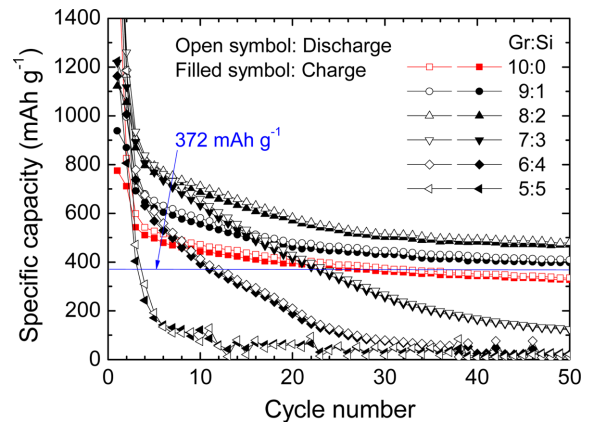


Fig. 9. Cycle performance of graphite-silicon composite electrodes, recorded at a 0.2 C-rate.

충하기가 어렵기 때문이다. 따라서 실리콘 함량 20~40 wt%를 초기 충전곡선상 대략 $1,100\sim1,220 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 높은 가역용량을 나타내도록 하는 적정 함량으로 설정할 수 있다.

한편 Fig. 9와 같은 흑연-실리콘 복합체 음전극의 사이클 특성을 보면, 초기 용량의 급격한 감소 후 서서히 포화되는 경향을 나타내고 있으며, 실리콘이 적정 함량(10~20 wt%) 포함된 음전극은 50 사이클까지 기존 음극재인 흑연의 이온용량(372 mAh g^{-1})보다 높은 충방전 용량을 나타내고 있다. 특히 실리콘 함량 20 wt%인 음전극은 50 사이클까지 485 mAh g^{-1} 의 높은 충방전 용량을 보이므로 본 복합체 음전극 중 리튬 2차전지에 적용할 수 있는 가장 유망한 시료라 할 수 있다. 또한 고율 충방전 특성 (Fig. 10 참조)의 측면에서도 실리콘이 10~20 wt% 포함된 음전극이 가장 우수한 고율 특성 및 용량 회복을 보이고 있다. 따라서 이상에서 측정된 모든 전기화학적 특성을 종합하면 실리콘의 최적 함량은 20 wt%로 결정될 수 있다. 이상의 결과에 부연하면 이러한 복합체 음전극의 가역용량은 사실 기존의 흑연-실리콘 복합체 음극 특성에 관한 보고에 나타난 값보다 매우 낮은 값이지만, 기존의 복잡한 미세공정을 통해 제조한 나노구조체 [18-26]보다 음전극 활물질 시료의 제조상 불밀링과 같은 단순한 방법으로 제조할 수 있기 때문에, 상당한 용량의 희생은 있을 수 있지만 제조 비용과 시간 측면에서 매우 유리하므로 실제 리튬 2차전지 음전극 활물질로의 활용성은 충분하리라 생각된다.

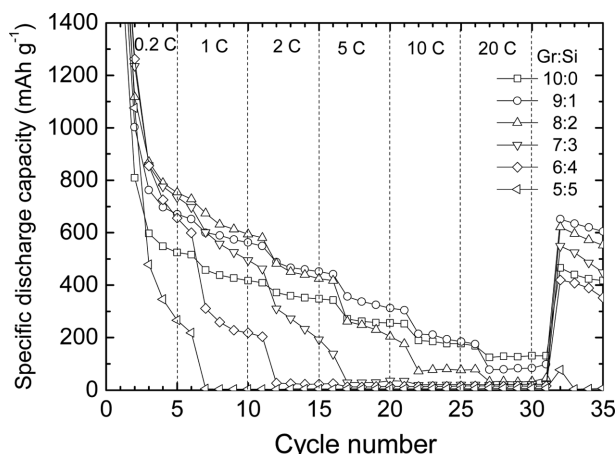


Fig. 10. High-rate capability results of graphite-silicon composite electrodes.

4. 결 론

본 연구에서는 리튬 2차전지 음극극 활물질로 사용하기 위해, 평균입경 100 nm의 실리콘 나노입자와 평균입경 15 μm 의 흑연 분말을 볼밀링법으로 혼합, 파쇄하여 흑연-실리콘 복합체 음극 활물질을 제조하고 그 결정성, 모폴로지, 산화환원 거동 및 충방전 특성 등을 조사하였다. 이렇게 제조된 흑연-실리콘 복합체 내에서 실리콘 입자는 나노결정성의 변화 없이 무정형 흑연 내에 싸여진 형태로 분석되었으며, 리튬-실리콘의 전기화학적 반응에 따른 실리콘의 체적변화를 흑연이 완충하는 구조로 해석할 수 있었다. 결과적으로는 실리콘을 20 wt% 포함하는 흑연-실리콘 복합체가 50 사이클에서 약 485 mAh g^{-1} 의 포화된 방전용량을 나타내었는데, 이 조성이 음극 활물질 실리콘 성분과 완충재 흑연 성분의 적절한 역할분배가 가장 잘 이루어지는 지점이기 때문이다.

감 사

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 신기술융합형 성장동력사업의 지원을 받아 수행된 연구입니다(2012K001259).

References

1. Boukamp, B. A., Lesh, G. C. and Huggins, R. A., "All-Solid Lithium Electrodes with Mixed-Conductor Matrix," *J. Electrochem. Soc.*, **128**(3), 725-729(1981).
2. Kasavajula, U., Wang, A. J. and Appleby, A. J., "Nano- and Bulk-Silicon-Based Insertion Anodes for Lithium-ion Secondary Cells," *J. Power Sources*, **163**(2), 1003-1039(2007).
3. Wang, C. S., Wu, G. T., Zhang, X. B., Qi, Z. F. and Li, W. Z., "Lithium Insertion in Carbon-Silicon Composite Materials Produced by Mechanical Milling," *J. Electrochem. Soc.*, **145**(8), 2751-2758(1998).
4. Wang, G. X., Yao, J. and Liu, H. K., "Characterization of Nanocrystalline Si-MCMB Composite Anode Materials," *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**(8), A250-A253(2004).
5. Dimov, N., Kugino, S. and Yoshio, M., "Mixed Silicon-Graphite

- Composites as Anode Material for Lithium Ion Batteries. Influence of Preparation Conditions on the Properties of the Material," *J. Power Sources*, **136**(1), 108-114(2004).
6. Yoshio, M., Kugino, S. and Dimov, N., "Electrochemical Behaviors of Silicon Based Anode Material," *J. Power Sources*, **153**(2), 375-379(2006).
 7. Yoshio, M., Tsumura, T. and Dimov, N., "Silicon/Graphite Composites as an Anode Material for Lithium Ion Batteries," *J. Power Sources*, **163**(1), 215-218(2006).
 8. Jo, Y. N., Kim, Y., Kim, J. S., Song, J. H., Kim, K. J., Kwag, C. Y., Lee, D. J., Park, C. W. and Kim, Y. J., "Si-Graphite Composites as Anode Materials for Lithium Secondary Batteries," *J. Power Sources*, **195**(18), 6031-6036(2010).
 9. Hwang, S.-S., Cho, C. G. and Kim, H. S., "Polymer Microsphere Embedded Si/Graphite Composite Anode Material for Lithium Rechargeable Battery," *Electrochim. Acta*, **55**(9), 3236-3239 (2010).
 10. Yoon, Y. S., Jee, S. H., Lee, S. H. and Nam, S. C., "Nano Si-Coated Graphite Composite Anode Synthesized by Semi-Mass Production Ball Milling for Lithium Secondary Batteries," *Surf. Coatings Tech.*, **206**(2-3), 553-558(2011).
 11. Ng, S.-H., Wang, J., Wexler, D., Konstantinov, K., Guo, Z.-P. and Liu, H.-K., "Highly Reversible Lithium Storage in Spheroidal Carbon-Coated Silicon Nanocomposites as Anodes for Lithium-ion Batteries," *Angew. Chem. Intern. Ed.*, **45**(41), 6896-6899 (2006).
 12. Zhang, T., Gao, J., Fu, L. J., Yang, L. C., Wu, Y. P. and Wu, H. Q., "Natural Graphite Coated by Si Nanoparticles as Anode Materials for Lithium Ion Batteries," *J. Mater. Chem.*, **17**(13), 1321-1325(2007).
 13. Wang, W., Datta, M. K. and Kumta, P. N., "Silicon-Based Composite Anodes for Li-ion Rechargeable Batteries," *J. Mater. Chem.*, **17**(30), 3229-3237(2007).
 14. Lee, J.-H., Kim, W.-J., Kim, J.-Y., Lim, S.-H. and Lee, S.-M., "Spherical Silicon/Graphite/Carbon Composites as Anode Materials for Lithium-ion Batteries," *J. Power Sources*, **176**(1), 353-358(2008).
 15. Martin, C., Alias, M., Christien, F., Crosnier, O., Bélanger, D. and Brousse, T., "Graphite-Grafted Silicon Nanocomposite as a Negative Electrode for Lithium-ion Batteries," *Adv. Mater.*, **21**(46), 4735-4741(2009).
 16. Fuchsichler, B., Stangl, C., Kren, H., Uhlig, F. and Koller, S., "High Capacity Graphite-Silicon Composite Anode Material for Lithium-ion Batteries," *J. Power Sources*, **196**(5), 2889-2892 (2011).
 17. Lai, J., Guo, H., Wang, Z., Li, X., Zhang, X., Wu, F. and Yue, P., "Preparation and Characterization of Flake Graphite/Silicon/Carbon Spherical Composite as Anode Materials for Lithium-ion Batteries," *J. Alloys Comp.*, **530**, 30-35(2012).
 18. Wang, X.-L. and Han, W.-Q., "Graphene Enhances Li Storage Capacity of Porous Single-Crystalline Silicon Nanowires," *ACS Appl. Mater. Interf.*, **2**(12), 3709-3713(2010).
 19. Lee, J. K., Smith, K. B., Hayner, C. M. and Kung, H. H., "Silicon Nanoparticles-Graphene Paper Composites for Li Ion Battery Anodes," *Chem. Commun.*, **46**(12), 2025-2027(2010).
 20. Xiang, H., Zhang, K., Ji, G., Lee, J. Y., Zou, C., Chen, X. and Wu, J., "Graphene/Nanosized Silicon Composites for Lithium Battery Anodes with Improved Cycling Stability," *Carbon*, **49**(5), 1787-1796(2011).

21. Ren, J.-G., Wu, Q.-H., Hong, G., Zhang, W.-J., Wu, H., Amine, K., Yang, J. and Lee, S.-T., "Silicon-Graphene Composite Anodes for High-Energy Lithium Batteries," *Energy Tech.*, **1**(1), 77-84(2013).
22. Cui, L.-F., Yang, Y., Hsu, C.-M. and Cui, Y., "Carbon-Silicon Core-Shell Nanowires as High Capacity Electrode for Lithium Ion Batteries," *Nano Lett.*, **9**(9), 3370-3374(2009).
23. Wang, W. and Kumta, P. N., "Nanostructured Hybrid Silicon/Carbon Nanotube Heterostructures: Reversible High-Capacity Lithium-Ion Anodes," *ACS Nano*, **4**(4), 2233-2241(2010).
24. Cui, L.-F., Hu, L., Choi, J. W. and Cui, Y., "Light-Weight Free-Standing Carbon Nanotube-Silicon Films for Anodes of Lithium Ion Batteries," *ACS Nano*, **4**(7), 3671-3678(2010).
25. Klankowski, S. A., Rojas, R. A., Cruden, B. A., Liu, J., Wu, J. and Li, J., "A High-Performance Lithium-ion Battery Anode Based on the Core-Shell Heterostructure of Silicon-Coated Vertically Aligned Carbon Nanofibers," *J. Mater. Chem. A*, **1**(4), 1055-1064 (2013).
26. Zhou, X.-Y., Tang, J.-J., Yang, J., Xie, J. and Ma, L.-L., "Silicon@Carbon Hollow Core-Shell Heterostructures Novel Anode Materials for Lithium Ion Batteries," *Electrochim. Acta*, **87**, 663-668(2013).
27. Alias, M., Crosnier, O., Sandu, I., Jestin, G., Papadimopoulos, A., le Cras, F., Schleich, D. M. and Brousse, T., "Silicon/Graphite Nanocomposite Electrodes Prepared by Low Pressure Chemical Vapor Deposition," *J. Power Sources*, **174**(2), 900-904(2007).
28. Chou, S.-L., Wang, J.-Z., Choucair, M., Liu, H.-K., Stride, J. A. and Dou, S.-X., "Enhanced Reversible Lithium Storage in a Nanosize Silicon/Graphene Composite," *Electrochem. Commun.*, **12**(2), 303-306(2010).
29. Kim, K. M., Lee, Y.-G. and Kim, S. O., "Electrode Properties of Graphene and Graphene-Based Nanocomposites for Energy Storage Devices," *Korean. Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **48**(3), 292-299(2010).
30. Zhou, X., Yin, Y.-X., Wan, L.-J. and Guo, Y.-G., "Facile Synthesis of Silicon Nanoparticles Inserted into Graphene Sheets as Improved Anode Materials for Lithium-ion Batteries," *Chem. Commun.*, **48**(16), 2198-2200(2012).
31. Zhang, Y., Zhang, X. G., Zhang, H. L., Zhao, Z. G., Li, F., Liu, C. and Cheng, H. M., "Composite Anode Material of Silicon/Graphite/Carbon Nanotubes for Li-ion Batteries," *Electrochim. Acta*, **51**(23), 4994-5000(2006).
32. Vovk, O. M., Na, B. K., Cho, B. W. and Lee, J. K., "Electrochemical Characteristics of Amorphous Carbon Coated Silicon Electrodes," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**(4), 1034-1039(2009).
33. Martin, C., Crosnier, O., Retoux, R., Bélanger, D., Schleich, D. M. and Brousse, T., "Chemical Coupling of Carbon Nanotubes and Silicon Nanoparticles for Improved Negative Electrode Performance in Lithium-ion Batteries," *Adv. Funct. Mater.*, **21**(18), 3524-3530 (2011).