

PVDF 전구체를 이용한 탄소 도포 실리콘 재료의 개발 및 리튬이차전지 음극특성

Development of Silicon Coated by Carbon with PVDF Precursor and Its Anode Characteristics for Lithium Batteries

도철훈^{1,a}, 정기영¹, 진봉수¹, 김현수¹, 문성인¹, 윤문수¹, 최임구², 박철완², 이경직²
(Chil-Hoon Doh^{1,a}, Ki-Young Jeong¹, Bong-Soo Jin¹, Hyun-Soo Kim¹, Seong-In Moon¹, Mun-Soo Yun¹, Im-Goo Choi², Cheol-Wan Park², and Kyeong-Jik Lee²)

Abstract

Si-C materials were synthesized by the heating the mixture of silicon and polyvinylidene fluoride (PVDF). The electrochemical properties of the Si-C materials as the high capacitive anode materials of lithium secondary batteries were evaluated by the galvanostatic charge-discharge test through 2032 type Si-C/Li coin cells. Charge-discharge tests were performed at C/10 hour rate(C = 372 mAh/g). Initial discharge and charge capacities of Si-C/Li cell using a Si-C material derived from PVDF(20 wt.%) were found to be 1,830 and 526 mAh/g respectively. The initial discharge-charge characteristics of the developed Si-C electrode were analyzed by the electrochemical galvanostatic test adopting the capacity limited charge cut-off condition(GISOC). The range of reversible specific capacity, IIE(intercalation efficiency at initial discharge-charge) and IICs(surface irreversible specific capacity) were 216 mAh/g, 68 % and 31 mAh/g, respectively.

Key Words : Lithium battery, Anode, Silicon, Carbon, PVDF

1. 서론

고성능 리튬이차전지의 채용을 포함한 휴대정보 통신 기기는 급속한 기술의 발전과 함께 산업 규모가 급증하고 있다. 현존 최고성능의 리튬계 이차 전지를 보다 고성능화 하기 위하여 세계는 무한 기술 경쟁을 하고 있으며, 용도와 특성 별로 세분화 발전하고 있다. 리튬이차전지의 성능향상은 근본적으로 양극, 음극, 전해액의 핵심 3대 구성요소의 성능향상에 기반을 두고 있다. 그 중 음극재료는 비약적인 비용량의 향상이 진행되고 있다[1-7]. 특성 및 가격에서 우수한 현재의 흑연재료는 이론 비용량이 372 mAh/g 으로서 밀도가 2.62 g/ml인

재료이다. 흑연을 대체할 수 있는 보다 우위 특성의 재료를 개발하기 위하여 근래 집중 개발 중인 실리콘의 경우 이론 비용량이 4200 mAh/g이며 흑연에 비해 11.3 배의 현격히 높은 비용량을 가지며, 밀도도 2.33 g/ml으로서 흑연에 상당하는 특성을 가진다. 그럼 1은 리튬이차전지의 음극 후보로 연구 진행 중인 재료들을 리튬의 전위에 대하여 평균 충방전 전압을 나타낸 것으로 실리콘을 전지 음극으로 사용할 경우 리튬 인터칼레이션 전위가 160 mV 수준으로 흑연과 유사한 특징을 나타낸다. 실리콘의 전기전도도는 반도체 영역인 $\sim 10^{-4}$ S/cm 로서 낮고, 리튬 삽입으로 인하여 297 % ($\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ level alloying)까지 부피팽창이 일어나는 특징이 있다[8].

본 연구에서는 고용량 특성의 실리콘(Si) 재료에 polyvinylidenefluoride(PVDF)를 도포하고 불활성 분위기하에서 열처리하여 탄소재료가 도포된 실리콘(Si-C)재료를 개발하고, 전지 적용 특성 연구하

1. 한국전기연구원 재료응용연구단 전지연구그룹
(경남 창원시 성주동 28-1)

2. ㈜소디프신소재 소재사업부

a. Corresponding Author : chdoh@keri.re.kr

접수일자 : 2005. 9. 23

1차 심사 : 2006. 3. 6

심사완료 : 2006. 6. 7

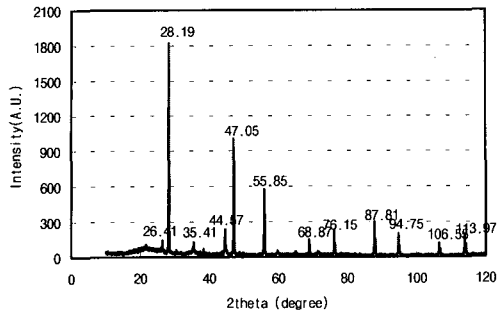


그림 3. Si-C전극재료의 XRD 패턴(normal intensity scale).

Fig. 3. XRD pattern exhibited by Si-C(normal intensity scale).

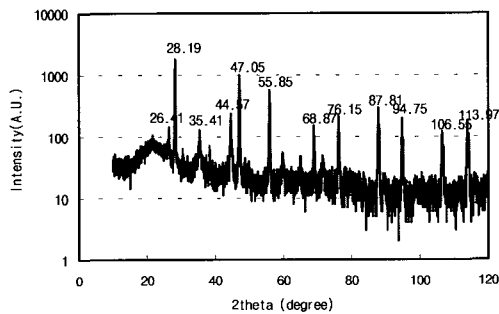


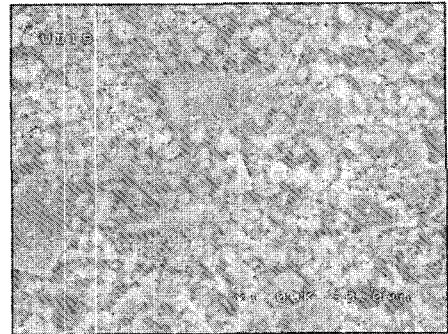
그림 4. Si-C전극재료의 XRD 패턴(log intensity scale).

Fig. 4. XRD pattern exhibited by Si-C(log intensity scale).

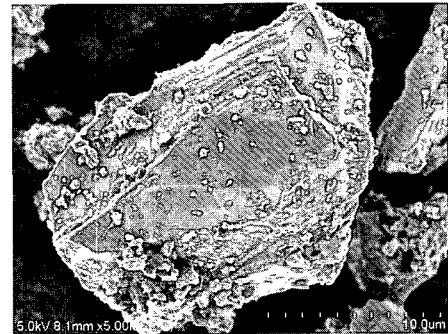
3. 결과 및 고찰

3.1 Si-C 재료의 입도, XRD, FE-SEM의 분석

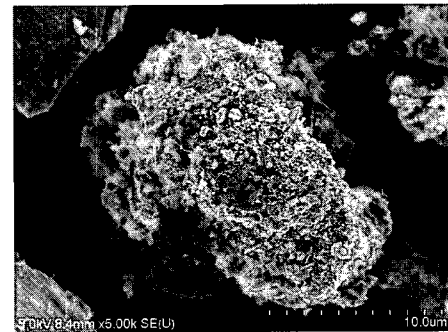
본 연구의 Si-C는 그림 2에 나타난 바와 같이 PVDF의 함량이 증가 할수록 평균 입도가 약 12 μm , 16 μm , 22 μm 로 증가 하는 것으로 나타났다. 이는 Si 입자에 도포되는 탄소의 함량이 증가하는데 기인한 결과이다. 그림 3에 나타난 XRD 회절분석 결과에서 결정질 실리콘의 특징적인 peak 들을 확인 할 수 있다. 그러나 공존하는 탄소 재료는 결정성이 낮은 관계로 그림 3에서는 확인이 용이하지 않다. 그림 3에서 intensity 값을 로그 scale로 나타내어 낮은 intensity를 용이하게 확인할 수 있도록 나타난 그림 4에서는 탄소재료의 공존을 확인



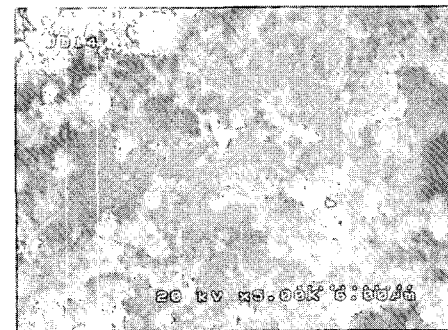
(a) X 1000 ; Si only



(b) X 5000 ; Si : PVDF = 95 : 5 wt.%



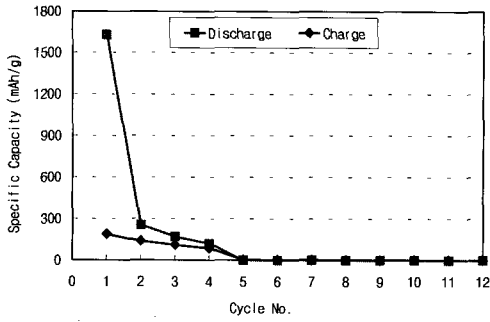
(c) X 5000 ; Si : PVDF = 80 : 20 wt.%



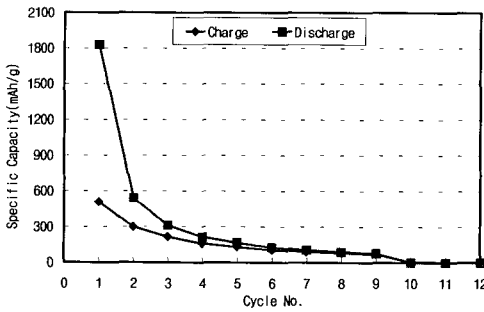
(d) X 5000 ; Si : PVDF = 50 : 50 wt.%

그림 5. Si-C전극재료의 FESEM 이미지.

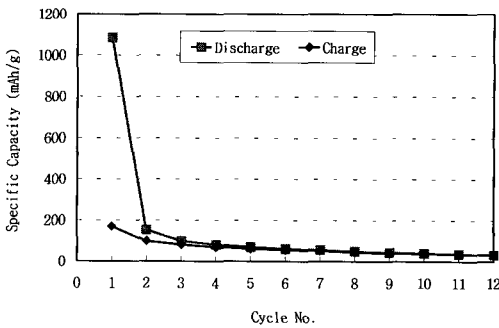
Fig. 5. FESEM images of Si-C materials.



(a) Si : PVDF = 95 : 5 wt.%



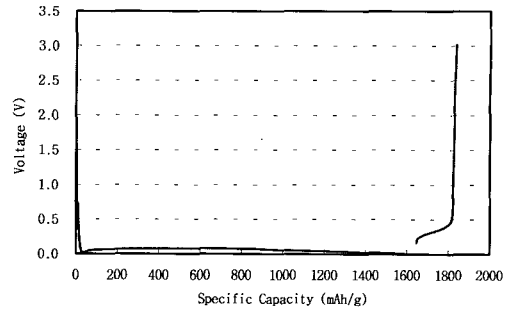
(b) Si : PVDF = 80 : 20 wt.%



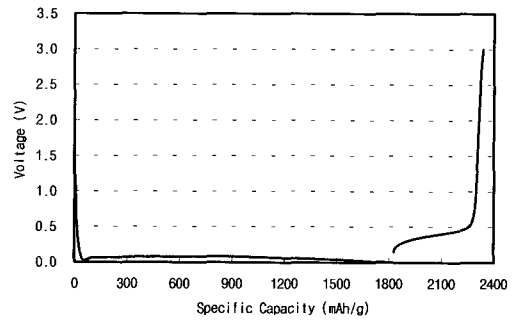
(c) Si : PVDF = 50 : 50 wt.%

그림 6. Si-C/Li cell의 비용량 및 수명 특성.
Fig. 6. Specific capacity and cycleability behavior of Si-C/Li cells.

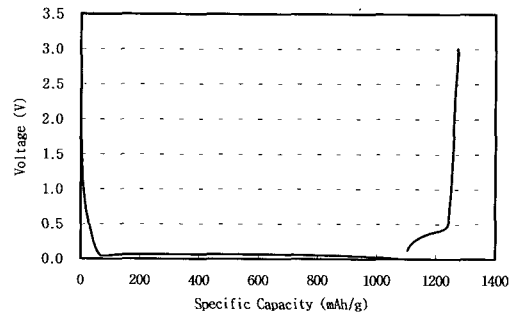
할 수 있다. 2θ 값이 22도인 영역에서 저결정성의 탄소가 Si의 특성 peak와 함께 나타남을 알 수 있다. 평균 면간거리(d_{002})는 1.54056 Å의 값을 적용하면 4.037 Å으로 흑연화 정도를 나타내는 흑연화도[12] 값은 0으로 나타남으로서 저결정성을 나타내었다. Si-C 재료에 대한 FESEM 분석 결과를 그림 5에 나타내었다. 그림 5(a)에 나타난 실리콘과 비교하여 그림 5(b)~5(d)로 나타난 탄소 도포 실리콘의 경우 실리콘 표면에 탄소재료가 형성되어



(a) Si : PVDF = 95 : 5 wt.%



(b) Si : PVDF = 80 : 20 wt.%



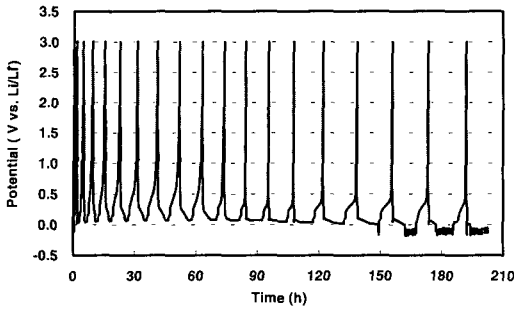
(c) Si : PVDF = 50 : 50 wt.%

그림 7. Si-C/Li cell의 초기 충방전 특성.
Fig. 7. The first charge-discharge behavior of Si-C/Li cells.

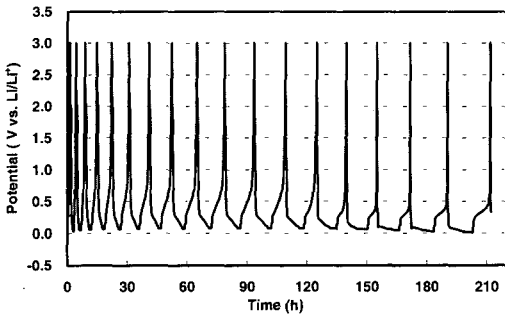
있음을 확인 할 수 있다. 그림 5(b)에 나타난 PVDF 5 wt.%.를 사용한 경우의 재료는 탄소가 실리콘 표면을 충분히 도포하지 못함을 알 수 있으며, 그림 5(c) 및 그림 5(d)에 나타난 PVDF 20 및 50 wt.%.를 사용한 경우에는 탄소재료가 실리콘 표면을 감싸고 있음을 확인 할 수 있다.

3.2 Si-C/Li Cell의 전기화학적 특성

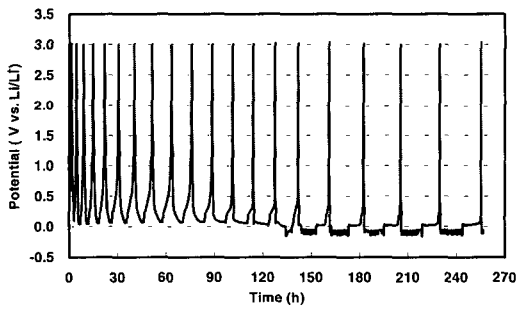
충방전 사이클 특성을 확인하기 위하여 Si-C 조



(a) Si : PVDF = 95 : 5 wt.%



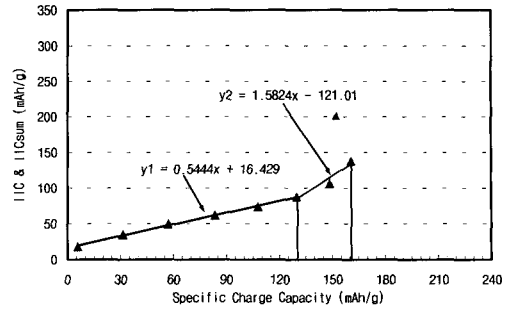
(b) Si : PVDF = 80 : 20 wt.%



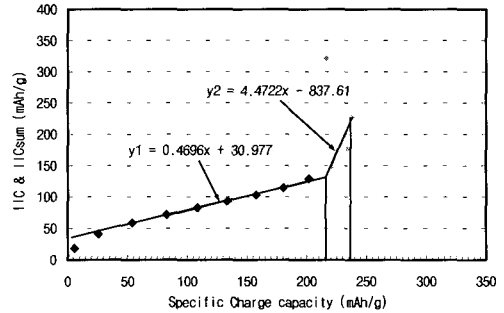
(c) Si : PVDF = 50 : 50 wt.%

그림 8. GISOC법에 의한 Si-C/Li cell의 전위 특성.
Fig. 8. Potential profiles of Si-C/Li cells by GISOC charge-discharge test.

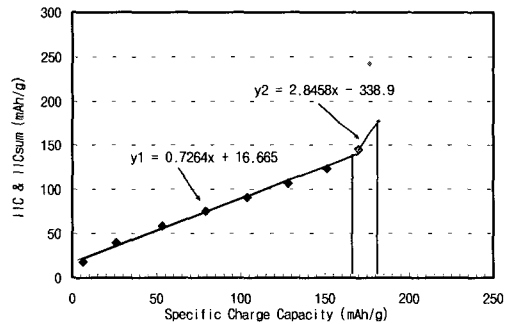
성별로 제조한 Si-C/Li 전지를 C/10 시간율의 전류로 0~3 V 전위범위에 대해 20회 충방전하였다. 그림 6은 실리콘에 대한 PVDF 함량별로 달리 제조한 Si-C/Li 전지의 사이클 특성을 나타내었다. 충방전 시험 결과로부터 비용량 변화를 확인하면 PVDF의 함량이 감소할수록 전지의 용량 감소가 급속하였다. 초기 충방전 용량을 분석한 결과 그림 7과 같이 함량에 따라 1085~1830 mAh/g의 초기 충전 비용량을 보였으며, 방전 비용량은 188~526



(a) Si : PVDF = 95 : 5 wt.%



(b) Si : PVDF = 80 : 20 wt.%



(c) Si : PVDF = 50 : 50 wt.%

그림 9. Si-C(Li) cell의 방전용량에 따른 누적 비가역용량 특성.
Fig. 9. The accumulated Irreversible capacity of Si-C/Li cells against discharge capacity.

mAh/g을 나타내었다. PVDF의 함량이 5 wt.%에서 20 wt.%로 증가 할때 충방전 용량이 증가하였으나 50 wt.%에서는 낮은 충방전 용량을 나타내었다. Si-PVDF 전구체로부터 Si-C 재료를 제조시 시험범위 내에서 PVDF의 함량을 20 wt.% 첨가한 경우 상대적으로 좋은 결과를 나타내었다.

GISOC의 정전류 충방전 시험을 통해 PVDF의 함량증가에 따른 Si-C/Li 전지의 초기 충방전 특성

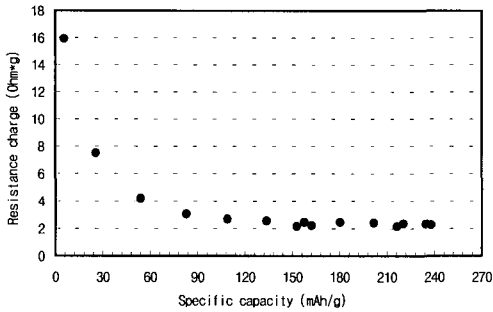


그림 10. Si-C(Si:PVDF=80:20 wt.%)Li cell의 충전용량에 따른 비저항 특성.

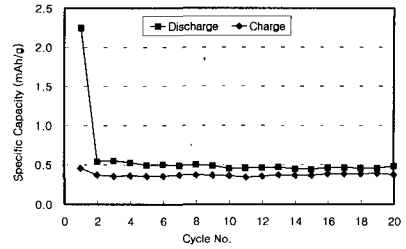
Fig. 10. Specific resistance of Si-C(Si:PVDF=80:20 wt.%)Li cells against specific charge capacity.

표 1. Si-C/Li cell의 GISOC 특성.

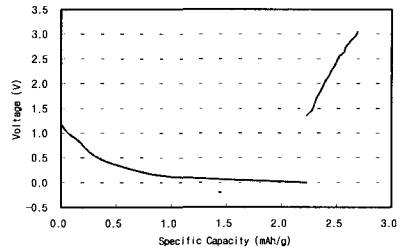
Table 1. GISOC characteristics of Si-C/Li cells.

PVDF content in Si-PVDF composite for Si-C wt.%	Reversible specific capacity range mAh/g	Initial Intercalation Efficiency (IIE) %	Initial Irreversible specific capacity (IICs) mAh/g	Specific resistance ohm*mg
5	130	64.75	16.4	2.5
20	216	68.05	31	2.6
50	168	57.92	16.7	2.4

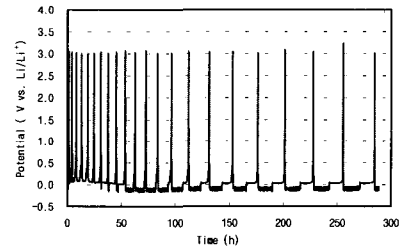
을 분석하였으며, 결과를 그림 8, 9 및 10에 나타내었다. 각 그림은 전위-시간 변화도, 충전 및 방전 비용량과 비가역 비용량의 관계도 및 비용량에 따른 비저항의 변화를 나타내었다. 그림 9의 결과에서 Si-C/Li 전지의 가역 비용량 범위는 PVDF 함량 5 wt.%인 Si-C 재료의 경우 약 130 mAh/g으로 나타났으며, 20 wt.% 에서는 약 216 mAh/g, 50 wt.% 에서는 약 168 mAh/g의 결과를 보였다. 각 가역범위에 대한 초기 충전시의 intercalation 효율 IIE는 64.75 %, 68.05 %, 57.92 %로 나타났으며, 표면 비가역 비용량은 16.4 mAh/g, 31.0 mAh/g, 16.7 mAh/g을 나타내었다. Si-C/Li 전지의 GISOC의 정전류 충전 시험에서 각 step별 충전의 총지로부터 비저항을 구하였으며, 대표 경향으로서 Si-C(Si:PVDF=80:20 wt.%)Li cell의 비저항 변화를 그림 10에 나타내었다. 충전의 초기에



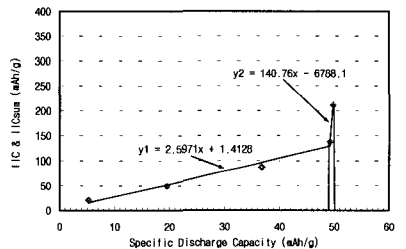
(a) Capacity plot against cycle number



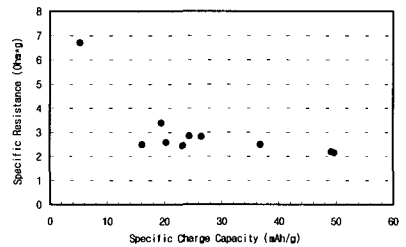
(b) Voltage plot against specific capacity



(c) Potential profile of GISOC test



(d) Accumulated irreversible capacity plot against discharge capacity



(e) Specific resistance plot

그림 11. Si/Li cell의 전기화학적 특성.

Fig. 11. Electrochemical properties of Si/Li cell.

는 비저항이 높았으나, 리튬 삽입의 진행에 따라 저항이 급격히 감소하여 수렴하였다. 함량에 따른 각 전지의 평균 비저항은 2.53 ohm*g, 2.57 ohm*g, 2.39 ohm*g 으로 유지하였다. 각각 GISOC 시험의 전기화학적 특성을 PVDF 함량별로 종합하여 표 1에 나타내었다.

개발한 Si-C 활물질과 실리콘 활물질과의 비교를 위하여 실리콘을 활물질로 단독 사용하여 SiLi cell을 제작하고 cycle 시험 및 GISOC 시험을 행하였으며, 결과를 그림 11에 나타내었다. 실리콘 활물질을 단독으로 사용시 충방전이 제대로 이루어지지 않는 것을 확인 할 수 있었다. GISOC 시험에서 가역 비용량 범위는 약 49.3 mAh/g으로 나타났으며, 초기 충방전의 intercalation 효율을 IIE는 27.8 %로 나타났다. 표면 비가역 비용량은 1.41 mAh/g을 나타내었다. 평균 비저항은 3.01 ohm*g 으로 Si-C 재료에 비해 높은 값은 나타내었다. 비교 결과로부터 탄소도포 실리콘재료의 경우 실리콘 단독재료에 비해 특성을 향상 할 수 있었다.

4. 결론

실리콘과 polyvinylidene fluoride(PVDF)를 이용하여 Si-C 전극 활물질을 개발하고 물리적 특성 및 전기 화학적 특성을 분석하였다. 실리콘 재료에 PVDF를 도포 후 탄화된 Si-C 재료는 XRD 회절분석을 통하여 실리콘과 탄소재료의 공존을 확인 할 수 있었으며, PVDF의 함량이 증가할수록 실리콘 표면에 탄소재료가 잘 도포되는 것을 FE-SEM 분석을 통해 확인 할 수 있었다. 전압 제어 및 GISOC 제어의 정전류 충방전 시험을 통하여 전기화학적 특성을 분석하였으며, PVDF 함량 20 wt.%로부터 제조한 Si-C 재료를 이용한 경우 높은 비용량을 나타내었다. GISOC 시험을 통해 구한 평균 비저항은 모든 PVDF 함량의 Si-C 재료에서 유사하였다. 개발한 Si-C 재료의 전기화학적 특성은 본 연구의 비교예인 Si 단독 재료를 사용한 경우와 비교하여 특성을 현저히 향상 할 수 있었다.

참고 문헌

[1] C. Berthier, W. Gorecki, M. Minier, M. B. Armand, J. M. Chabagno, and P. Rigaud,

"Microscopic investigation of ionic conductivity in alkali metal salts-poly(ethylene oxide) adducts", Solid State Ionics, Vol. 11, p. 91, 1983.

[2] M. A. Ratner and D. F. Shriver, "Ion transport in solvent-free polymers", Chemical Reviews, Vol. 88, p. 109, 1988.

[3] D. G. H. Ballard, P. Cheshire, T. S. Mann, and J. E. Przeworski, "Ionic conductivity in organic solids derived from amorphous macromolecules", Macromolecules, Vol. 23, p. 1256, 1990.

[4] B. S. Jin, C. H. Doh, S. I. Moon, M. S. Yun, J. K. Jeong, H. D. Nam, and H. G. Park, "Characteristics of MCMB anode with VGCF as a conducting agent for LPB", J. of Korean Electrochemical Society, Vol. 7, p. 143, 2004.

[5] P. Poizot, S. Larulle, S. Grugeon, L. Dupont, and J. M. Tarascon, "Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries", Nature, Vol. 407, p. 496, 2000.

[6] G. X. Wang, Y. Chen, K. Konstantinov, M. Lindsay, H. K. Liu, and S. X. Dou, "Investigation of cobalt oxides as anode materials for Li-ion batteries", J. of Power Sources, Vol. 109, p. 142, 2002.

[7] C. H. Doh, N. Kalaiselvi, C. W. Park, B. S. Jin, S. I. Moon, and M. S. Yun, "Synthesis and electrochemical characterization of novel high capacity $Si_{3-x}Fe_xN_4$ anode for rechargeable lithium batteries", Electrochemistry Communications, Vol. 6, p. 965, 2004.

[8] L. Y. Beaulieu, S. D. Beattie, T. D. Haichard, and J. R. Dhan, "The electrochemical reaction of lithium with tin studied by *In Situ* AFM", J. Electrochemical Society, Vol. 150, p. A419, 2003.

[9] C. H. Doh, B. S. Jin, C. W. Park, S. I. Moon, and M. S. Yun, "A study on the initial irreversible capacity of lithium intercalation using gradually increasing state of charge", J. of KIEE., Vol. 3-C, p. 189, 2003.

- [10] C. H. Doh, C. W. Park, B. S. Jin, S. I. Moon, and M. S. Yun, "A study on the electrochemical properties of carbon nanotube anodes using a gradual increasing state of charge method", J. of KIEE., Vol. 4-C, p. 21, 2004.
- [11] C. H. Doh, H. S. Kim, and S. I. Moon, "A study on the irreversible capacity of initial doping/undoping of lithium into carbon", J. of Power Sources, Vol. 101, p. 96, 2001.
- [12] Kim K., "Carbon", John Wiley & Sons, New York, p. 60, 1988.