

건식 분쇄 공정으로 Si 입도 제어를 통한 고용량 리튬이온전지 음극 소재의 개발

전도만^{1,3}, 나병기^{2,*}, 이영우^{1,*}

¹충남대학교 응용화학공학과
대전광역시 유성구 대학로 99

²충북대학교 화학공학과
충북 청주시 서원구 충대로 1

³(주)EG

충남 금산군 추부면 서대산로 459

(2018년 7월 25일 접수; 2018년 8월 28일 수정본 접수; 2018년 8월 28일 채택)

Development of High Capacity Lithium Ion Battery Anode Material by Controlling Si Particle Size with Dry Milling Process

Do-Man Jeon^{1,3}, Byung-Ki Na^{2,*}, and Young-Woo Rhee^{1,*}

¹Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University
99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea

²Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University
1 Chungdae-ro, Seowon-gu, Cheongju, Chungbuk 28644, Korea

³EG Corporation

459 Seodaesanro, Chubumyeon, Geumsangun, Chungnam 32710, Korea

(Received for review July 25, 2018; Revision received August 28, 2018; Accepted August 28, 2018)

요 약

현재 리튬이온전지의 음극 소재 활물질로는 흑연이 주로 사용되고 있다. 그러나 흑연의 최대 이론 용량이 372 mA h g^{-1} 으로 제한되기 때문에 차세대 고용량 및 고에너지 밀도의 리튬이온전지 개발을 위해서는 새로운 음극 소재 활물질이 필요하다. 여러 음극 소재 활물질 중에서 Si의 최대 이론 용량은 4200 mA h g^{-1} 으로 흑연의 최대 이론 용량보다 약 10배 이상 높은 값을 나타내고 있지만 부피 팽창율이 거의 400%로 크기 때문에 사이클이 진행될수록 비가역 용량이 증가하여 충전 대비 방전 용량이 현저히 감소하는 현상을 나타내고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위한 방법으로 Si 음극 소재 활물질의 입자 크기를 조절하여 기계적 응력 및 반응상의 체적 변화를 감소시켜 사이클 특성을 다소 향상시킬 수 있다. 따라서 Si 입자의 부피 팽창율에 따른 충전 및 방전 용량의 감소를 최소화하기 위해 공정 시간 및 원가 절감이 우수한 건식 방법으로 Si를 분쇄하여 사이클 특성 향상에 관한 연구를 진행 하였다. 본 논문에서는 진동밀을 이용하여 Si를 나노 크기로 제어하고 실험 변수에 따른 재료들의 물리화학적 특성과 전기화학적 특성을 측정하였다.

주제어 : 건식분쇄공정, 리튬이온전지, 음극소재, 실리콘, 방전용량

Abstract : Currently graphite is used as an anode active material for lithium ion battery. However, since the maximum theoretical capacity of graphite is limited to 372 mA h g^{-1} , a new anode active material is required for the development of next generation high capacity and high energy density lithium ion battery. The maximum theoretical capacity of Si is 4200 mA h g^{-1} , which is about 10 times higher than the maximum theoretical capacity of graphite. However, since the volume expansion rate is almost 400%, the irreversible capacity increases as the cycle progresses and the discharge capacity relative to the charge is remarkably reduced. In order to solve these problems, it is possible to control the particle size of the Si anode active material to reduce the mechanical stress and the volume change of the reaction phase, thereby improving the cycle characteristics. Therefore, in order to minimize the decrease of the charge / discharge capacity according to the volume expansion rate of the Si particles, the improvement of the cycle characteristics was carried out by pulverizing Si by a dry method with excellent processing time and cost. In this paper, Si is controlled to nano size using vibrating mill and the physicochemical and electrochemical characteristics of the material are measured according to experimental variables.

Keywords : Dry milling process, Lithium ion battery, Anode material, Silicon, Discharge capability

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: nabk@chungbuk.ac.kr, ywrhee@cnu.ac.kr; Tel: +82-43-261-2373, +82-42-821-5688; Fax: +82-43-269-2370, +82-42-822-6637

doi: 10.7464/kset.2018.24.4.332 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. 서론

일반적인 리튬이온전지 음극 소재 활물질로는 전기전도도가 우수하고 안정적인 수명특성을 보이는 흑연이 사용되고 있다. 하지만 이론 용량이 372 mA h g⁻¹으로 제한적이기 때문에 HEV, PHEV, EV 등 고용량을 필요로 하는 분야에 적용하기에는 한계가 있어 흑연을 대체할 수 있는 Li-금속 합금계 등의 고용량의 음극활물질이 연구되고 있다. Al, Sn 등의 합금계 음극 소재 활물질은 높은 이론 용량을 보여 주목받고 있으며 특히 Si은 매우 높은 이론 용량(4200 mA h g⁻¹)을 가지고 있어 차세대 음극 소재 활물질로 각광받고 있다. 하지만 전기전도도가 나쁘고 Li 이온의 삽입과 탈리 시 400%의 부피변화가 발생하며 결국 전극에 균열이 발생하고 부서져 입자간의 전기적 접촉이 떨어지게 됨으로써 용량이 급격하게 감퇴하게 된다[1].

Si의 단점을 보완하고자 Si의 부피변화를 완화할 수 있는 연구가 다방면으로 진행되고 있다. Si의 입자 크기를 나노 크기로 줄이면 기계적 응력이 감소되어 부피팽창을 완화할 수 있다[2].

금속재료의 미립화를 위해 습식 볼밀에 의한 분쇄와 건식 진동밀에 의한 분쇄 두 가지가 있다. 두 가지 분쇄기술 모두 미립화가 가능하지만 습식 볼밀에 의한 공정을 통해 1.0 μm의 미립화 된 Si을 확보하는데 7일, 0.5 μm의 미립화된 Si을 확보하는데 14일 정도 소요된다. 반면에 건식 진동밀에 의해서는 최대 2일 정도 소요되어 공정기간이나 원가절감에 상대적으로 우수하다[3].

결정 Si은 Li과 합금화 반응 시 부피변화가 매우 크지만 무정형의 Si은 규칙적이지 않고 내부에 빈 공간이 있어 Si과 Li 이온의 합금화 반응 시 부피변화를 완화시킬 수 있다. Si의 결정구조를 변화시키는 것도 단점을 보완하는 방법이다[4].

따라서 Si을 미립화(< 0.5 μm), 비정질화하기 위해 진동밀을 이용하여 입도를 제어하는 연구를 진행하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험 개요 및 시료 준비

고용량의 음극 소재 활물질로 다뤄지는 금속재료 중에는 Sn, SiO, Si 등 여러 물질이 있지만 가격이 비싸고 양산이 어려운 문제점이 있다. 하지만 Si은 가격이 저렴하고 어디서든 쉽게 구할 수 있는 장점이 있기 때문에 연구 재료로 검토하였다.

Figure 1은 출발 물질 Si 칩에서부터 건식 분쇄 공정과 분급

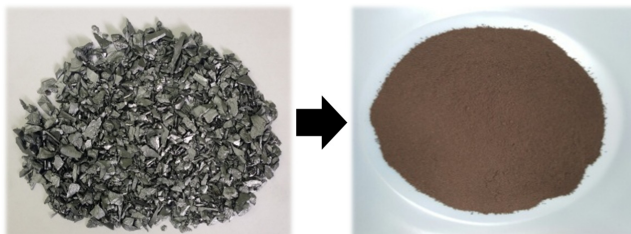


Figure 1. Particle size change of Si after milling and classification process.

과정을 거쳐 분말 상태로 전환시키는 공정을 개략적인 모식도로 나타낸 것이다. 최대 < 3 mm 칩 형태의 다결정 Si을 음극 소재 활물질로 사용하기에 적합한 D₅₀ < 0.5 μm 크기로 제어 하였다. 표면이 개질되면서 시각적으로 보여지는 색깔도 은백색에서 짙은 갈색으로 변화였다.

2.2. 실험 장치

고용량의 금속재료에 대한 미립화를 위해 도입된 기술은 건식 진동밀에 의한 분쇄이다. 건식 진동밀에 의해서는 완전한 분쇄가 하루 정도가 소요되어 공정기간 단축에 따른 원가절감에 있어서 습식 분쇄 공정보다 우수하다[5].

따라서 진동밀을 이용하여 다결정 Si의 입도를 최적화하였다. 사용한 진동밀은 회분식반응기로 용량은 각각 2 L와 4.5 L, 회전수는 1200 rpm이며 최대 진폭은 6 m이다.

스테인레스 재질의 용기에 쇠막대와 Si 칩을 장입하고 1차로 조분쇄를 진행하였고, 같은 재질 및 부피의 용기에 직경이 13 mm인 쇠볼과 1차 조분쇄로 산출된 Si 분말을 장입하여 2차 미분쇄를 하였다. 1차 및 2차 모두 산화 방지를 위해 내부를 N₂ 분위기로 전환하여 연속적으로 각각 8 h 분쇄하였다.

Si 입도제어를 위한 최적의 조건을 설정하기 위하여 공정을 진행할 때 Si과 쇠막대 및 쇠볼의 무게 그리고 실험 시간의 조건들을 변경하였다.

분급 및 해쇄는 압축공기를 이용하는 공기 제트밀 방식으로 진행하였다. 공기 제트밀은 일반적으로 문제되는 발열현상이 없고 습식 공정에서 필요로 하는 스프레이 건조 공정이 없기 때문에 원하는 분말을 쉽게 얻을 수 있고 그에 따른 공정의 단순화로 인한 설비에 대한 투자비용을 대폭 줄일 수 있는 장점이 있다[6,7].

2.3. 분석

분쇄 공정 및 분급 과정으로 산출된 Si 분말의 입도는 입자 크기분포 분석기(particle size distribution, PSD) (Microtracs3500)를 이용하여 측정하였다. Si 분말과 분산제를 증류수에 넣고 초음파 분쇄기로 6 min 동안 분산 시킨 후 측정하였다.

또한 물질의 크기 및 표면 상태의 구조를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM) (FEI Quanta 400) 분석을 실시하였고 결정구조는 X선회절분석(x ray diffraction, XRD) (BRUKER D8 ADVANCE)을 이용하여 분석하였다[8].

2.4. 전극 제조 및 전지 조립

전기화학적 특성을 측정하기 위하여 활물질은 입도를 제어한 Si, 도전재로는 활물질의 전도성을 향상시키기 위한 super-P, 바인더는 1.5 wt% PAA-CMC를 사용하였다. 활물질 : 도전재 : 바인더 = 50 : 35 : 15 wt% 비율로 조성하였고 유발기를 이용하여 혼합하였다. 점도는 소량의 NMP를 첨가하면서 조절하였다. 집전체로 사용되는 구리호일에 150 μm의 닥터블레이드를 이용하여 도포하였고 80 °C 건조기에서 2 h 동안 건조하였다. 전극 두께를 압착하여 충전율을 0.6 mg cm²로 맞추고 건

공건조기에서 120 °C로 24 h 동안 건조하였다.

전지 조립은 리튬 금속의 발화 위험성을 고려하여 Ar 분위기의 글러브 박스에서 진행하였다. 상대 전극으로는 리튬 금속(99.9%)을 사용하였고 분리막으로는 polyethylene (PE) (W-scope COD 20A)를 사용하였다. 전해질로는 1 M lithium hexafluorophosphate (LiPF₆) 염이 용해된 ethylene carbonate (EC), ethyl methyl carbonate (EMC)가 3 : 7의 부피비로 구성되어 있는 혼합액에 10 wt% fluoroethylene carbonate (FEC)를 첨가한 것을 사용하였고 전지 조립은 코인 타입의 CR2032를 사용하였다.

조립한 코인셀은 충방전기(PNE solution PESC050.1)를 사용하여 전기화학적 특성을 평가하였다. 전압범위 0.05 ~ 1.5 V에서 정전류 및 정전압으로 0.2 C (720 mA g⁻¹) 충전하고 정전류로 0.2 C 방전시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 입도 제어

Figure 2는 Si의 양과 매체의 무게, 분쇄 시간 변화에 따른 입도 분포를 그래프로 나타낸 것이다. 같은 조건에서는 그래프의 모양이 대체적으로 비슷한 형태를 나타내고 있어서 동일한 조건에서의 결과는 재현성을 확인하였다. 매체의 무게와 반응시간을 고정하고 Si의 양만 조절하였을 때 평균입도는 좋아졌음을 알 수 있다. 이는 매체와 반응물의 충분한 접촉이 가능해졌기 때문이라고 볼 수 있다. 하지만 Si의 양과 반응시간을 고정하고 매체의 무게를 늘렸을 때에는 평균 입도가 더 광범위하게 분포하였다.

제한된 반응 공간에서 매체의 증가는 최대한의 에너지를 도출하기에는 불과 볼의 거리가 가까워서 분쇄 에너지가 분말의 내부에 전달되지 않았기 때문이다. 분쇄 공정이 진행되는 동안 운동량의 변화량으로 매체가 분말에 전달하는 힘이 그 이상의 에너지를 전달하지 못하게 되면 충격량은 그에 비례하기 때문에 이후에는 더 이상의 분쇄는 진행되지 않게 된다[9].

Table 1에는 분쇄 조건 변경에 따른 각 공정에서 산출된 Si 입자들의 비표면적을 측정된 결과이다. 전지평가에서 고수명을 유지하기 위해서는 음극 소재 활물질의 비표면적을 줄이는 것이 중요한 요소 중의 하나이다[10]. 같은 조건(Si 250

Table 1. Average particle size and BET analysis after ball milling of Si

Si (g)	Steel ball (kg)	Time (h)	D50 (μm)	SSA (m ² g ⁻¹)
100	3	8	0.297	9.3
100	4.5	12	0.455	15.6
110	3	8	0.334	7.8
250	4.5	12	0.452	9.0
250	4.5	12	0.374	9.3
250	4.5	12	0.356	9.6
Average			0.378	10.1

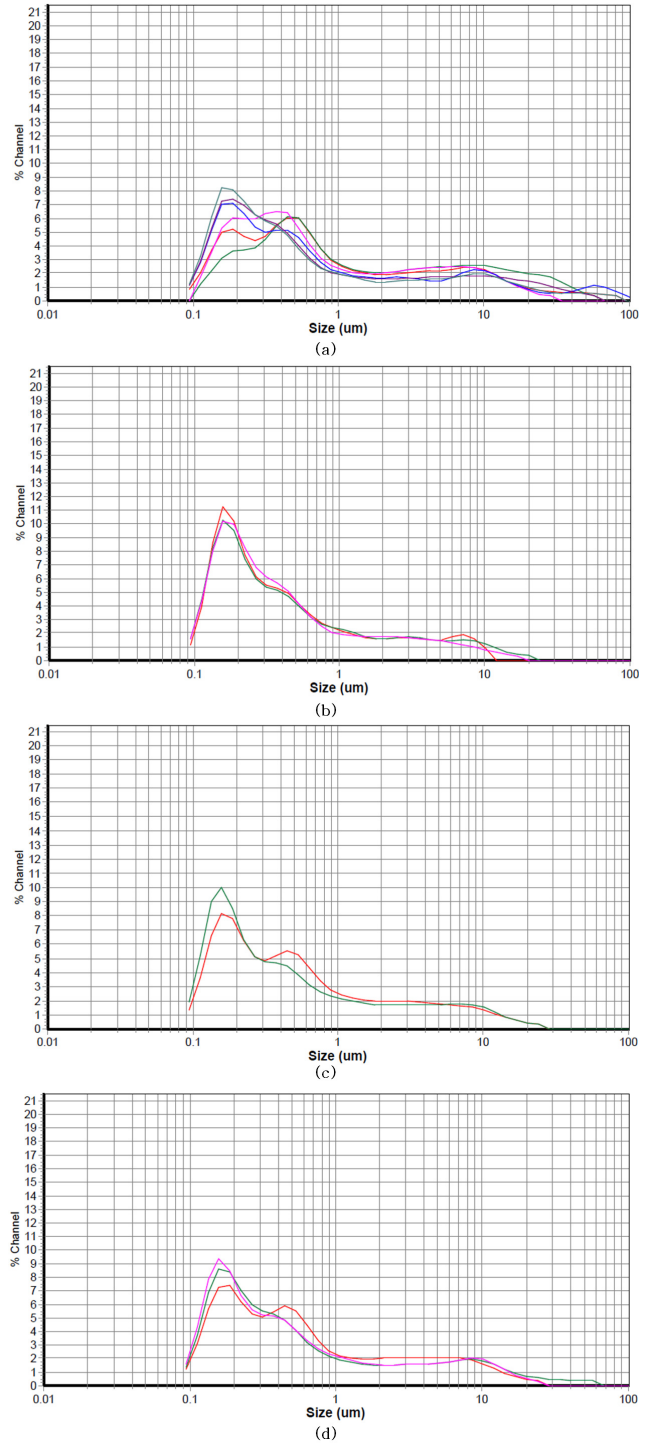


Figure 2. Particle size distribution of Si after ball milling with different material ratios: (a) Si 50 g / steel ball 3 kg / 8 h, (b) Si 100 g / steel ball 3 kg / 8 h, (c) Si 110 g / steel ball 3 kg / 8 h, (d) Si 250 g / steel ball 4.5 kg / 12 h.

g, 쇠볼 4.5 kg, 12 h)으로 3회 반복 실험에서 비표면적은 9.0 ~ 9.6 m² g⁻¹로 비슷한 경향을 나타내었다. 평균적으로는 입도 D₅₀ = 0.378 μm에서 비표면적 10.1 m² g⁻¹을 나타내고 있다.

Figure 3에 진동밀을 이용하여 D₅₀ = 0.297 μm인 Si의 XRD 측정 결과와 SEM 이미지를 분석하여 나타내었다. 분쇄 전과

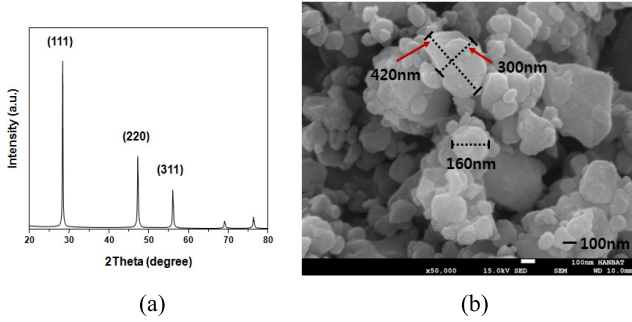


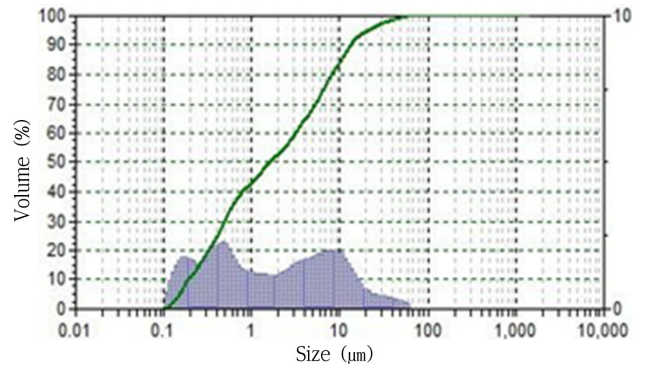
Figure 3. Analysis of Si particle after ball milling, (a) XRD pattern, (b) SEM image.

후 2θ 값의 변화는 거의 없는 것으로 확인하였다. 입자의 크기는 0.1~0.5 μm 정도로 입자의 크기와 모양이 불규칙한 것을 알 수 있다. 입자의 크기는 미립화가 되었지만 일정한 모양이 아니기 때문에 전극 제조 시에 슬러리 코팅이 문제가 되어 전극 평가가 용이하지 않을 수 있다[11]. 따라서 분급 공정을 통하여 일정한 입도를 조절하는 것이 필요하다.

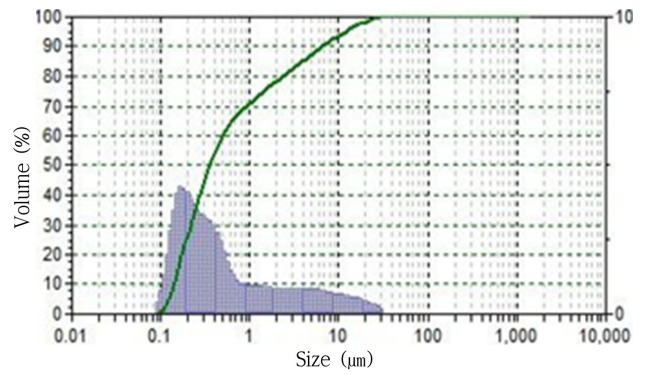
Figure 4는 입도 제어 공정을 입도 분포 그래프와 함께 단계별로 나타내었다. 2차 미분쇄 된 입도 분포 그래프에는 1차 조분쇄에서 나타난 다중 피크에서 단일 피크로 변화한 것으로 보아 대체적으로 고른 입도 분포를 보인다고 할 수 있다. 2차 미분쇄 공정으로 0.5 μm 이하의 Si 입자를 전체의 70% 이하로 제어하였지만 SEM 분석 결과를 보면 여전히 1 μm 이상의 큰 Si 입자들이 존재하는 것을 확인할 수가 있다. 1차 조분쇄에서는 평균 입도 분포가 0.4 μm < Si < 0.5 μm를 보였고, 2차 미분쇄에서는 평균 입도 분포가 0.3 μm < Si < 0.4 μm를 나타내어 최적화 된 조건에서는 시간이 증가할수록 평균 입도의 미립화가 보여지는 것을 알 수 있다. 1 μm 이상의 큰 Si 입자들을 제거하기 위해 분쇄된 Si에 분급 공정을 진행하였다. 최종 단계로 갈수록 그래프의 형태는 왼쪽으로 치우치면서 급격한 기울기를 나타내었고 좁은 범위에서 전체 입자를 포함하게 되었다. 전체적으로 고른 입자 분포를 나타내었다.

Table 2에는 분급 전 및 분급 후의 입자 크기를 비교하여 나타내었다. 분급 전에는 평균 입도에서 D₅₀ = 0.269 μm를 나타내어 Si 미립화(< 0.5 μm)를 만족하였고 분급 후에는 거의 모든 입도에서 D₉₀ = 0.315 μm를 나타내어 전체적으로 미립화 조건을 충족하였다. 고른 입자 분포는 전지 특성 평가에서 중요한 요소이다. 전극 제조 시에 분산이 용이하여 우수한 슬러리 코팅을 보여주게 되고 무엇보다도 고른 입자 분포는 일관된 전지의 수명과 관련성이 깊다[12]. 따라서 사업성 검토에 있어서도 중요한 공정으로 인식되고 있다. 하지만 분쇄된 시료에 대하여 분급 공정을 운전하게 되면 수율은 약 23%로 아직은 낮은 수준이기 때문에 앞으로 수율의 개선과 잔여물에 대한 처리 방안에 대해서는 꾸준히 연구를 해야 할 것이다.

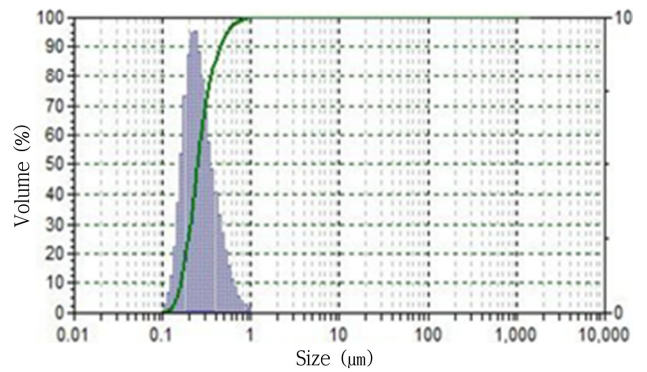
Figure 5는 분급 공정 전과 후의 Si 입자 크기의 이미지를 SEM 분석으로 나타내었다. 분쇄 공정만으로는 전체적으로 균질한 입도 제어가 어렵다. 하지만 분급 공정을 거치게 되면 크고 불규칙한 입자들이 전체적으로 고른 입자들로 제어되었



(a)



(b)



(c)

Figure 4. Particle size distribution of Si after (a) 1st pulverization, (b) 2nd pulverization, (c) classification.

Table 2. Comparison of Si particle size before and after classification

%Tile	Before (μm)	After (μm)
10.00	0.135	0.122
50.00	0.269	0.187
90.00	2.426	0.315

음을 확인할 수 있다. 최종적인 입자 크기로 D₅₀ = 0.187 μm, D₉₀ = 0.315 μm를 달성하였다. 분급 Si에 대한 순도 분석을 통해 함량 99.9%를 확인하였고 불순물로 여겨지는 Fe은 0.04%, K은 0.002% 그리고 Mn은 0.001% 함유량을 나타내었다.

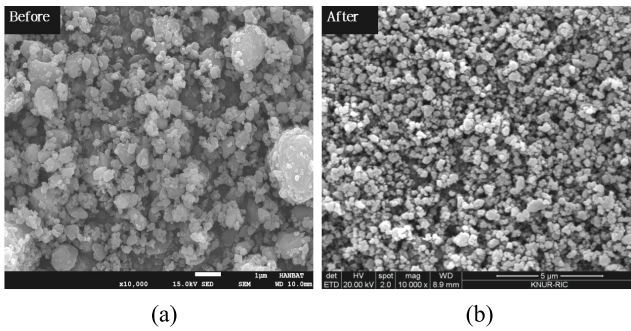


Figure 5. SEM images of Si particles: (a) before and (b) after classification process.

3.2. 특성 평가

Figure 6에 2차 분쇄된 Si ($D_{50} = 0.297 \mu\text{m}$) 음극 소재 활물질의 충전과 방전 수명 특성 및 쿨롱 효율 그래프를 10 사이클까지 측정하여 나타내었다.

초기 사이클의 리튬 삽입 용량은 3631 mA h g^{-1} 이고 리튬 탈리 용량은 3250 mA h g^{-1} 이며 비가역적 용량은 381 mA h g^{-1} 이다. 초기 쿨롱 효율은 89%로 진동밀을 통해 얻은 Si의 효율이 매우 높은 것을 알 수 있다[13].

10 사이클 후에도 높은 충전용량(2284 mA h g^{-1})과 방전용량(2227 mA h g^{-1})을 나타내지만 Si의 부피 팽창에 따른 급격한 비가역 용량의 증가로 10 cycle까지의 방전용량 효율은 68.5%로 낮아 이를 보완할 수 있는 추가적인 실험이 필요하다. 초기 비가역적 용량은 전해질이 분해되어 활물질 표면에 전극전해질계면막(solid electrolyte interphase, SEI)층이 형성되기 때문에 효율이 좋지 않게 나타나지만 두 번째 사이클부터는 안정화가 진행되어 각 사이클에서의 효율은 92~97%로 상대적으로 낮은 비가역 용량을 나타내고 있다[14].

Figure 7은 평균 입도 차이에 따른 Si 음극 소재 활물질의 충전과 방전 전압곡선을 비교하여 나타내었다. $D_{50} = 0.230 \mu\text{m}$ (3841 mA h g^{-1}) 소재는 $D_{50} = 0.297 \mu\text{m}$ (3250 mA h g^{-1}), $D_{50} = 0.300 \mu\text{m}$ (3043 mA h g^{-1}) 보다 더 높은 방전용량을 나타내었다. 하지만 초기 효율(89.7%)과 10 사이클(78.8%)까지의 수명 특성은 $D_{50} = 0.300 \mu\text{m}$ 소재가 가장 좋은 값을 보여

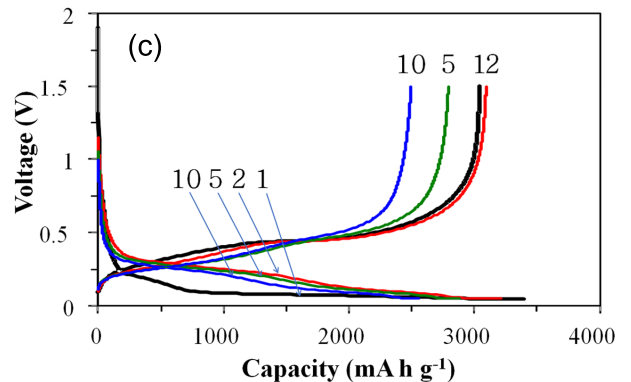
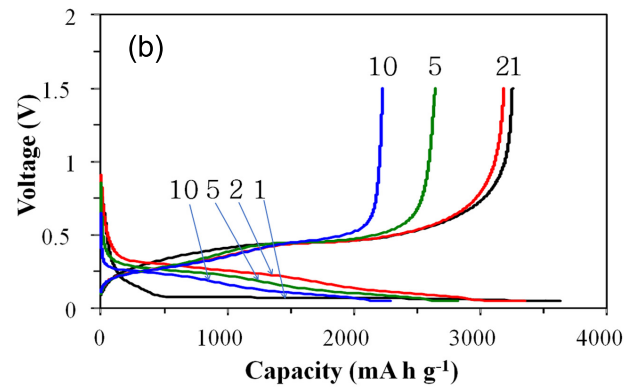
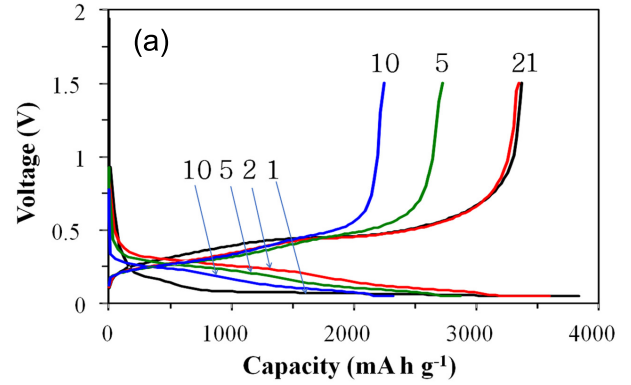
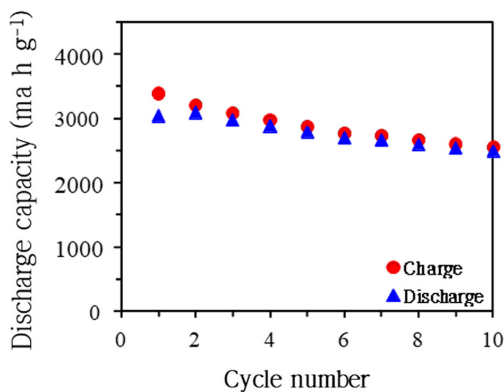


Figure 7. Charge/discharge curves of Si anodes with particle size of (a) $D_{50} = 0.230 \mu\text{m}$, (b) $D_{50} = 0.297 \mu\text{m}$, (c) $D_{50} = 0.300 \mu\text{m}$.

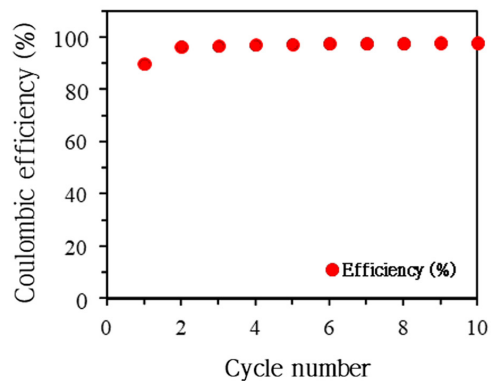


Figure 6. Electrochemical capacity and coulomb efficiency characteristics of secondary pulverized Si up to 10 cycles.

Table 3. Electrochemical properties of second pulverized Si and commercialized Si

	D ₅₀ = 0.297 μm	A company product	D company product	L company product
Initial charge capacity (mA h g ⁻¹)	3631	3354	980.6	976.8
Initial discharge capacity (mA h g ⁻¹)	3250	2472	151.9	296.3
Initial coulombic efficiency (%)	89.5	73.7	15.5	30.3

주었다. 평균 입도가 작으면 방전용량은 높게 나타나지만 효율은 오히려 사이클이 진행 될수록 오히려 더 좋지 않은 결과를 나타내었다. 평균 입도는 개선되었지만 전체적으로 큰 입자들이 있기 때문이다. 음극 소재 활물질로 활용되기 위해서는 평균입도보다는 전체적인 입도의 제어가 필요하다.

Table 3은 2차 분쇄한 Si (D₅₀ = 0.297 μm)과 현재 미국에서 상용화되고 있는 Si (D₅₀ = 0.05 μm) 및 중국에서 상용화 되고 있는 D사와 L사의 Si에 대한 초기 충전과 방전 용량 및 효율을 비교하여 나타내었다. 제조된 Si 음극 소재 활물질의 초기 방전 용량은 3043 mA h g⁻¹이고 쿨롱 효율은 89.7%로 기존 상용화 제품의 초기 방전용량 2472 mA h g⁻¹와 쿨롱 효율 74% 대비 매우 우수한 것으로 나타났다. 입도 차이가 크지만 입자의 크기가 작다고 하여 좋은 결과를 나타내지는 않았다. 오히려 작을수록 입자간의 응집력이 커지고 Li 이온의 삽입과 탈리가 용이하지 않기 때문이다[15]. 중국에서 상용화 되고 있는 D사와 L사의 Si은 50 사이클까지 측정하였으나 초기 3 사이클에서 두 회사의 제품 모두 수명이 다했다. 직접적인 비교가 불가능할 정도로 큰 차이를 보여주었다. 비교적 비슷한 입자 크기임에도 불구하고 큰 차이점을 보인 것은 결정구조 및 순도가 기인한 것으로 여겨진다[16]. 따라서 전지 특성의 향상을 위해서는 입자의 크기를 최적화로 제어하는 것이 요구되어진다.

4. 결론

Si을 미립화(< 0.5 μm)와 비정질화하기 위해 건식 방법으로 진동밀을 이용하여 칩 형태의 다결정 Si을 나노 크기 정도로 입도를 제어하였다. Si의 전체 질량이 같을지라도 입자수가 많거나 입자질량이 크면 진동에너지의 흡수가 많이 일어나서 1차 조분쇄보다 2차 미분쇄에서 입자가 더 고르게 된다. 하지만 시간에 비례하여 입자 크기를 제어하기 위해서는 입자구조와 충돌방향을 모두 고려해야만 가능하다. PSD 분석을 통해서 그래프의 기울기가 급격하고 모양이 왼쪽으로 치우치며 단일 피크 나타난다면 분쇄 공정이 최적화가 되고 있다는 것을 의미한다고 볼 수 있다. 입도가 제어된 Si 음극 소재 활물질의 초기 충전과 방전 용량은 3631 mA h g⁻¹과 3250 mA h g⁻¹이고 쿨롱 효율은 89%로 기존 상용화 제품의 2472 mA h g⁻¹, 74% 대비 매우 우수한 것으로 나타났다. 이는 입도

제어를 통한 다결정 Si의 먼간 거리가 넓어져 Li 이온의 이동이 용이해졌기 때문에 XRD 분석 결과를 통해 알 수 있다. Si을 음극 소재 활물질로 활용하기 위해서는 입자의 형상, 입도, 순도 등이 복합적으로 고려되어야 한다.

감사

본 연구는 산업통상자원부 및 한국산업기술평가관리원의 소재부품기술개발사업(벤처형전문소재 기술개발사업, 10049609, 10 Ah 탑재 1500 mA h g⁻¹급 비탄소계 리튬이온전지 음극소재 개발)의 일환으로 수행하였음.

References

- Jang, S. M., Miyawaki, J., Tsuji, M., Mochida, I., and Yoon, S. H., "The Preparation of A Novel Si-Cnf Composite as an Effective Anodic Material for Lithium-Ion Batteries," *Carbon.*, **47**(15), 3383-3391 (2009).
- Kim, H. J., Seo, M. H., Park, M. H., and Cho, J. P., "A Critical Size of Silicon Nano-Anodes for Lithium Rechargeable Batteries," *Angew Chem Int Edit.*, **49**(12), 2146-2149 (2010).
- Kwon, W. T., Kim, S. R., Kim, Y. H., Lee, Y. J., Shin, D. G., Won, J. Y., and Oh, S. C., "The Effect of Liquid Medium on Silicon Grinding and Oxidation during Wet Grinding Process," *J. Korean Ceramic Soc.*, **51**(2), 121-126 (2014).
- Bourderau, S., Brousse, T., and Schleich, D. M., "Amorphous Silicon as a Possible Anode Material for Li-Ion Batteries," *J. Power Sources.*, **81-82**, 233-236 (1999).
- Kang, K. Y., Shin, D. O., Lee, Y. G., and Kim, K. M., "Lithium Battery Anode Properties of Ball-Milled Graphite-Silicon Composites," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**(4), 411-417 (2013).
- Benjamin, J. S., Arzt, E., and Schultz., "New Materials by Mechanical Alloying Techniques," *Dgm Informationsgesellschaft.*, 3-18 (1989).
- Schwarz, R. B., "Introduction to the Viewpoint Set on: Mechanical Alloying," *Scripta Mater.*, **34**(1), 1-73 (1996).
- Courtney, I. A., and Dahn, J. R., "Electrochemical and in Situ X-Ray Diffraction Studies of The Reaction of Lithium with Tin Oxide Composites," *J. Electrochem. Soc.*, **144**(6), 2045-52 (1997).
- Yadav, T. P., Yadav, R. M., and Singh, D. P., "Mechanical Milling: A Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials And Nanocomposites," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **2**(3), 22-48 (2012).
- Tichapondwa, S. M., Focke, W. W., Fabbro, O. D., and Muller, E., "Suppressing Hydrogen Evolution by Aqueous Silicon Powder Dispersions by Controlled Silicon Surface Oxidation," *Propell Explos Pyrot.*, **38**(1), 48-55 (2013).
- Lee, K. L., Jung, J. Y., Lee, S. W., Moon, H. S., and Park, J. W., "Electrochemical Characteristics of A-Si Thin Film

- Anode for Li-Ion Rechargeable Batteries,” *J. Power Sources.*, **129**(2), 270-274 (2004).
12. Hwang, J. K., Jo, C. S., Hur, K. H., Lim, J., Kim, S. S., and Lee, J. W., “Direct Access to Hierarchically Porous Inorganic Oxide Materials with Three-Dimensionally Interconnected Networks,” *J. Am. Chem. Soc.*, **136**(45), 16066-16072 (2014).
 13. Song, D. O., Lee, S. H., Kim, K. M., Ryou, M. H., Park, W. H., and Lee, Y. M., “Soluble Polyimide Binder for Silicon Electrodes in Lithium Secondary Batteries,” *Appl. Chem. Eng.*, **26**(6), 674-680 (2015).
 14. Yang, J., Takeda, Y., Imanishi, N., Capiglia, C., Xie, J. Y., and Yamamoto, O., “ SiO_x -Based Anodes for Secondary Lithium Batteries,” *Solid State Ionics.*, **152-153**, 125-129 (2002).
 15. Shuhei, Y., Yuta, M., Daisuke, S., Masakazu, H., Takayuki, D., and Minoru, I., “Adsorbed Water on Nano-Silicon Powder and its Effects on Charge and Discharge Characteristics as Anode in Lithium-Ion Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, **164**(1), A6084-A6087 (2017).
 16. Ryu, J. H., Kim, J. W., Sung, Y. E., and Oh, S. M., “Failure Modes of Silicon Powder Negative Electrode in Lithium Secondary Batteries,” *Electrochem. Solid St.*, **7**(10), A306-A309 (2004).