

구형 나노 실리카를 사용한 다공성 실리콘/탄소 음극소재의 전기화학적 특성

이호용 · 이종대[†]

충북대학교 화학공학과
28644 충북 청주시 서원구 충대로 1
(2016년 4월 5일 접수, 2016년 5월 20일 수정본 접수, 2016년 6월 1일 채택)

Electrochemical Characteristics of Porous Silicon/Carbon Composite Anode Using Spherical Nano Silica

Ho Yong Lee and Jong Dae Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 1, Chungdae-ro, Seowon-gu, Cheongju, Chungbuk, 28644, Korea
(Received 5 April 2016; Received in revised form 20 May 2016; accepted 1 June 2016)

요 약

본 연구에서는 리튬이온 전지용 실리콘 음극소재의 사이클 안정성 및 율속 특성 향상을 위해 다공성 실리콘/탄소 복합소재의 전기화학적 특성을 조사하였다. 나노 실리카 제조는 스토퍼 방법을 사용하고 교반 속도, 교반 온도 및 NH_3/TEOS 비율을 조절 하여 100~500 nm 크기의 구형 실리카를 합성하였다. 구형 나노 실리카의 마그네슘 열환원과 산처리 과정을 통해 다공성 실리콘을 얻고, 제조된 다공성 실리콘에 Phenolic resin을 탄소전구체로 사용하여 최종적으로 다공성 실리콘/탄소 복합물질을 합성하였다. 또한 LiPF_6 (EC:DMC:EMC=1:1:1 vol%) 전해액에서 다공성 실리콘/탄소 음극소재의 충·방전, 순환전압 전류, 임피던스 테스트 등의 전기화학적 특성을 조사 하였다. 다공성 실리콘/탄소 복합소재의 음극활물질로서 코인 전지의 성능을 조사한 결과 초기용량 및 40사이클 용량 보존율은 각각 2,006 mAh/g, 55.4%를 나타내었다.

Abstract – In this study, the electrochemical characteristics of porous silicon/carbon composite anode were investigated to improve the cycle stability and rate performance in lithium ion batteries. In this study, the effect of TEOS and NH_3 concentration, mixing speed and temperature on particle size of nano silica was investigated using Stöber method. Nano porous Si/C composites were prepared by the fabrication processes including the synthesis of nano SiO_2 , magnesiothermic reduction of nano SiO_2 to obtain nano porous Si by HCl etching, and carbonization of phenolic resin. Also the electrochemical performances of nano porous Si/C composites as the anode were performed by constant current charge/discharge test, cyclic voltammetry and impedance tests in the electrolyte of LiPF_6 dissolved inorganic solvents (EC:DMC:EMC=1:1:1 vol%). It is found that the coin cell using nano porous Si/C composite has the capacity of 2,006 mAh/g and the capacity retention ratio was 55.4% after 40 cycle.

Key words: Stöber method, Nano Silica, Porous Silicon, Anode, Lithium ion battery

1. 서 론

리튬이차전지는 1991년 상용화된 이후 주로 휴대폰, 노트북 등의 전력원으로 사용되어 왔으며, 현재는 모바일 IT 산업의 핵심 부품으로 자리매김하고 있다. 리튬이차전지는 다른 이차전지에 비해 작동전압 및 에너지 밀도가 높을 뿐 아니라 장시간 사용할 수 있어 휴대용 정보 통신 기기의 다양한 요구조건을 충족시킬 수 있는 우수한 특성을 지니고 있다. 최근에는 리튬이차전지의 기술을 더욱 발전시켜

수송 장치, 전력저장 장치 등으로 그 응용분야를 확대하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[1,2].

현재 리튬이차전지의 음극소재로서 상용되고 있는 Graphite의 경우에는 372 mAh/g 비교적 높은 이론 용량과 우수한 안정성에도 불구하고, 리튬이차전지의 다양한 응용에서는 이론적 용량의 한계에 부딪히고 있다. 그 외에도 낮은 율속 특성의 문제점 등이 대두되면서 리튬이차전지의 다양한 장치의 적용에 어려움이 있어, 이론용량이 높은 다른 음극소재의 개발이 이루어지고 있다[3,4]. Graphite 외에 리튬이차전지의 음극소재로 각광받고 있는 소재 중의 하나인 실리콘은 기존의 탄소계 소재보다 10배 가량 높은 4,200 mAh/g의 이론용량을 가지고 있다. 또한 리튬과의 전위차가 낮고 풍부한 매장량을 가진 친환경 물질이라는 장점을 갖기 때문에 다양한 장치의 적용 등에 있어서 적합한 물질로 대두되고 있다[5].

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jdlee@chungbuk.ac.kr

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.

실리콘은 높은 이론 용량에 비해 리튬이온의 삽입/탈리 시에 400%에 달하는 큰 부피팽창으로 활물질의 파쇄가 일어나게 된다. 이때 부가적으로 형성되는 새로운 SEI막이나 전기적으로 단락된 부분들로 인해 저항이 증가하여 급격한 용량감소가 발생한다. 또한 전기전도도가 낮아져 전극 수명 특성이 저하되는 문제점을 가지고 있다. 이러한 실리콘의 문제를 해결하기 위해 구조 및 입자 크기 제어를 통한 부피팽창 감소나 특정 형태의 제조를 통한 리튬이온 확산경로 단축에 관한 연구가 진행되고 있다[6,7]. 또한 기공구조를 갖는 실리콘을 합성하여 리튬이온의 빠른 이동성을 제공하고 버퍼층 역할을 통해 부피팽창을 완화하거나 부피팽창의 완충체로서 비활성 탄소층 표면개질을 통해 전기 전도도 향상 및 SEI층 안정화하는 등 고용량 리튬 이온 이차전지에 적합한 실리콘계 음극 소재를 개발하기 위해 많은 연구가 진행 중이다[8,9]. 현재 널리 사용되는 구형 실리콘 제조방법 중 대표적인 것은 Stöber method이다. 이 방법은 졸-겔 반응에서 나타나는 가수분해반응과 축합반응을 수반하는 것으로, NH_3 촉매 하에서 TEOS를 물과 알코올 상에서 다양한 교반 온도 및 교반 속도로 반응시켜 50 nm~2 μm 의 크기를 가지는 균일한 구형의 콜로이드 실리콘 입자를 얻을 수 있다고 보고된 바 있다[10-12].

본 연구에서는 리튬이차전지 음극소재로 실리콘의 단점을 개선하기 위하여, Stöber 등에 의해 보고된 실리콘 합성기술을 활용하여, 100~500 nm의 크기의 구형 실리콘을 제조하였다. 제조된 구형 실리콘에 마그네슘 열 환원법을 이용해 다공성 실리콘을 합성한 후 Phenol resin을 첨가하여, 다공성 실리콘/탄소 음극소재를 제조하였다. 제조된 다공성 실리콘/탄소 음극 복합소재의 특성은 FE-SEM, BET, XRD 등의 분석을 통해 조사하였다. 또한 LiPF_6 (EC:DMC:EMC=1:1:1 vol%) 전해액에서 PVdF 바인더를 사용하여 코인 전지를 제조한 후 충·방전, 사이클, 율속, 순환전압 전류, 임피던스 테스트 등의 전기화학적 특성을 분석함으로써, 리튬이차전지의 음극소재로서의 특성을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 구형 나노 실리콘 제조

스토버 방법을 통해 교반 속도, 교반 온도, NH_3 /TEOS 비율을 조절하여 크기가 제어된 구형의 나노 실리콘을 제조하였다[10]. 실험방법으로는 에탄올 용매에 증류수, NH_3 를 첨가하여 30분 동안 교반한 후, TEOS (Tetraethyl orthosilicate, Sigma Aldrich)를 첨가하여 6시간 더 교반을 실시하였다. 교반 후, 80 °C 오븐에서 24시간 건조하여 100~500 nm로 크기가 제어된 구형 실리콘을 얻었다.

2-2. 다공성 실리콘 제조

마그네슘 열 환원법을 이용해 다공성 실리콘을 합성하였다[13].

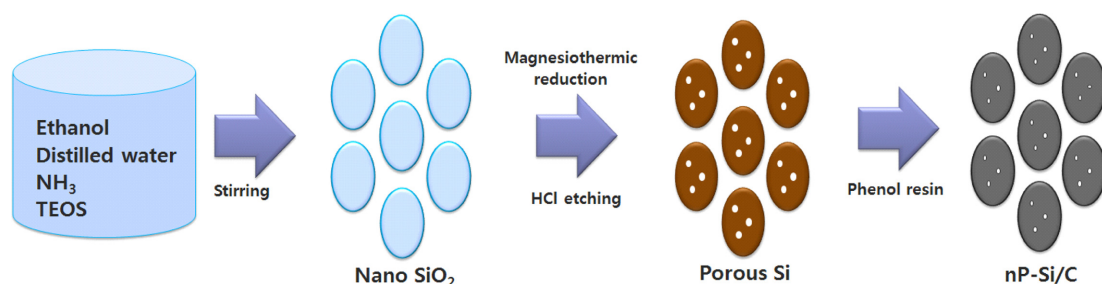


Fig. 1. Schematic diagram of the preparation process of nP-Si/C.

크기가 100~500 nm로 제어된 구형 실리콘과 마그네슘(Sigma Aldrich)을 1 : 2의 몰 비율로 혼합하여 700 °C, 아르곤 가스 분위기 하에서 소성하였다. 소성 후 HCl (35wt%, Sigma Aldrich)로 6시간 산처리한 다음 증류수로 수세하여 pH 7을 맞추고 80 °C 오븐에서 건조하여 다공성 실리콘을 제조하였다.

2-3. 다공성 실리콘/탄소 제조

탄소전구체를 Phenolic resin으로 하여 다공성 실리콘/탄소 합성물을 제조하였다[14]. 아세톤 용매에 Phenolic resin을 녹인 후 준비된 다공성 실리콘을 1:4 wt% 비율로 첨가하여 12시간 교반시켜 충분히 분산시킨 후 80 °C 오븐에서 건조시켜 아세톤을 날려주었다. 건조된 물질을 800 °C에서 탄화하여 최종적으로 다공성 실리콘/탄소 합성물을 합성하였다. 다공성 실리콘/탄소 합성물의 개념도를 Fig. 1에 나타내었다.

2-4. 리튬이차전지 제조 및 전기화학적 특성 분석

제조된 다공성 실리콘/탄소 활물질의 전기화학적 특성을 확인하기 위하여 Li metal을 상대전극으로 하여 코인셀을 제조하였다. 전극은 활물질(nP-Si/C), 도전재(Super P)와 바인더(PVdF)를 60:20:20의 중량비로 하여 NMP (1-methyl-2-pyrrolidinone, Sigma Aldrich)로 점도를 조절하면서 슬러리를 제조한 후 구리 호일에 코팅해 제조하였다. 제조된 나노 크기의 구형 실리콘 및 다공성 실리콘, 다공성 실리콘/탄소 음극소재의 입자 표면을 SEM (Scanning Electron Microscope, S-2500C, Hitachi)을 통해 확인하였다. 다공성 실리콘/탄소의 결정구조를 확인하기 위해 XRD를 측정하였으며, 크기가 제어된 실리콘의 비표면적과 기공특성을 N_2 흡착실험을 통해 BET 측정하였다. 또한 실리콘/탄소 합성 물질의 탄소함량을 확인하기 위하여 TGA (SDT-2960, TA-Instruments)분석을 실시하였다. 제작된 전지의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 사이클, 율속 테스트, 순환전압 전류, 임피던스를 진행하였다. WBCS 3000 Battery Cycler (Won A Tech)를 이용하여 cut-off 전압 0.01 V~1.5 V로 하여 충·방전 테스트를 실시하였고, 속도 특성을 확인하기 위하여 0.1C, 0.5C, 0.8C, 1C의 다양한 C-rate에서 테스트를 진행하였다. 구동전압을 0~1.5 V로 하고 1 mV/sec의 scan rate를 가하여 순환 전압 전류 테스트(CV)를 실시하였으며, 100 KHz~0.01 Hz의 범위에서 ZIVE LAB MP2 (Won A Tech)를 사용하여 임피던스 시험을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 나노 실리콘 및 다공성 실리콘/탄소 합성물 물성 분석

구형 실리콘의 크기를 제어하기 위한 변수로 교반 속도와 시간, 교반 온도 및 NH_3 /TEOS의 비율을 조절하여 100~500 nm의 직경을

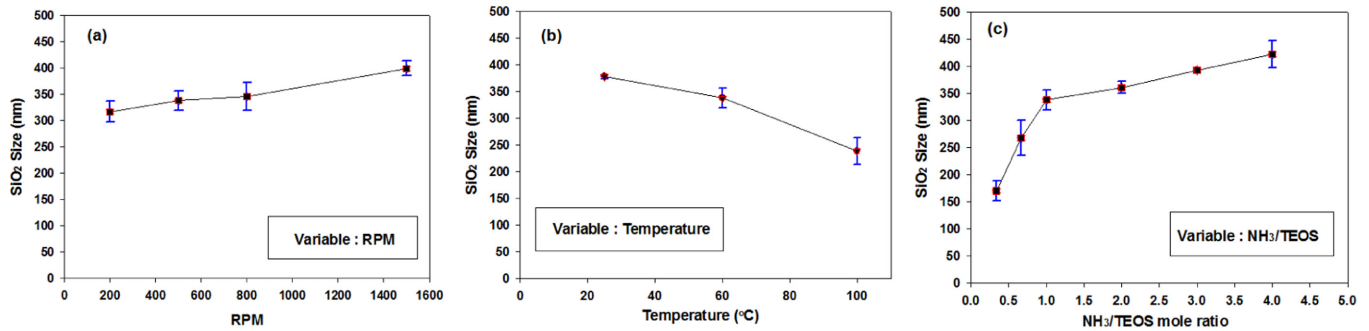


Fig. 2. Effects of (a) mixing speed, (b) temperature and (c) mole ratio of NH₃/TEOS on particle size.

가진 구형 실리카를 제조하였다. 제조된 구형 실리카 입자의 크기를 확인하기 위하여 FE-SEM 표면특성을 분석하였으며, 변수에 따른 구형 실리카의 크기 분포를 Fig. 2에 정리하였다. Fig. 2(a)를 보면 구형 실리카의 크기는 RPM이 증가할수록 크기가 증가함을 확인하였고, 교반속도를 200~1500 rpm으로 조절하여 선택적으로 100~500 nm 크기를 가지는 구형 실리카를 제조할 수 있었다. Fig. 2(b)는 교반 온도를 20~100 °C으로 달리하여 제조한 구형 실리카 입자를 분석한 결과이며, 구형 실리카의 크기는 온도에 영향을 받으며 온도가 증가할수록 입자크기는 작아짐을 보였다. Fig. 2(c)는 구형 실리카 전구체인 TEOS와 NH₃의 비율을 달리하여 제조한 실리카 입자의 크기를 나타낸 것이다. NH₃의 함량이 증가할수록 크기가 증가했으며, TEOS와 NH₃의 비율을 조절하여 선택적으로 100~500 nm 크기를 가지는 구형 실리카를 제조할 수 있었다. Fig. 3는 TEOS와 NH₃의 비율에 따라 제조된 실리카의 SEM 이미지이며 100~500 nm 크기의 직경을 가진 구형 실리카를 관찰할 수 있었다.

실험 결과를 통해 구형 실리카 크기를 결정하는 변수로 알려진 교반속도, 교반온도, NH₃/TEOS 비율 중 실리카의 선택적 크기 제어에 크게 영향을 미치는 인자로서 TEOS와 NH₃의 몰비 임을 알 수 있었다. 이는 졸-겔 반응에서 나타나는 가수분해반응과 축합반응을 수반하는 것으로, NH₃ 촉매 하에서 TEOS를 물과 알코올 상에서 다양한 교반 온도 및 교반 속도로 반응시켜 50 nm~2 μm의 크기를 가지는 균일한 구형의 콜로이드 실리카 입자를 얻을 수 있다고 보고된 스토퍼 방법과 동일함을 확인하였다[11,12].

100~500 nm 크기로 제조된 구형 실리카의 비표면적 및 기공크기

Table 1. Specific surface area and average pore size of SiO₂ nanoparticle

SiO ₂	Specific surface area	Average pore size
100 nm	21.7 m ² /g	25.2 nm
300 nm	10.7 m ² /g	11.5 nm
500 nm	6.6 m ² /g	9.3 nm

분석을 실시하여 Table 1에 나타내었다. 분석결과 실리카의 크기가 커질수록 비표면적 및 평균기공크기가 감소함을 확인하였으며, 제조된 실리카는 메조기공을 가짐을 확인하였다. 본 실험에서는 비표면적 10.7 m²/g 평균기공크기 11.5 nm를 가지는 300 nm 크기의 구형 실리카를 사용하여 실리콘/탄소 합성물을 제조하였다.

제조된 300 nm 크기의 구형 실리카와 마그네슘의 열 환원을 통해 합성한 다공성 실리콘을 Fig. 4(a)에 나타내었다. 다공성 실리콘은 표면에 미세한 기공을 갖고 있으며, 실리콘의 결정구조가 망쳐있는 것으로 확인되었다. 이는 SiO₂와 Mg가 반응하여 생성된 MgO가 산 처리 과정에서 에칭 되어 기공이 형성된 것으로 생각된다. Fig. 4(b)는 제조된 다공성 실리콘에 Phenolic resin으로 표면을 탄화시켜 얻은 다공성 실리콘/탄소 합성물의 FE-SEM 분석결과를 나타낸 것이며 탄소가 실리카 입자들을 둘러싼 것을 관찰하였다. 이는 Phenolic resin을 통한 탄소코팅이 이루어 졌으며 다공성 실리콘/탄소가 적절히 합성되었음을 보여준다. 다공성 실리콘/탄소 합성물 내부에 실리카가 존재하는지 확인하기 위하여 X선 회절 분석(XRD, X-ray Diffraction)을 실시하여 Fig. 5에 도시하였다. 실리카 데이터에서 2θ=28°, 47°, 56°에서 피크가 관찰되었고 이는 (111), (220), (311)의

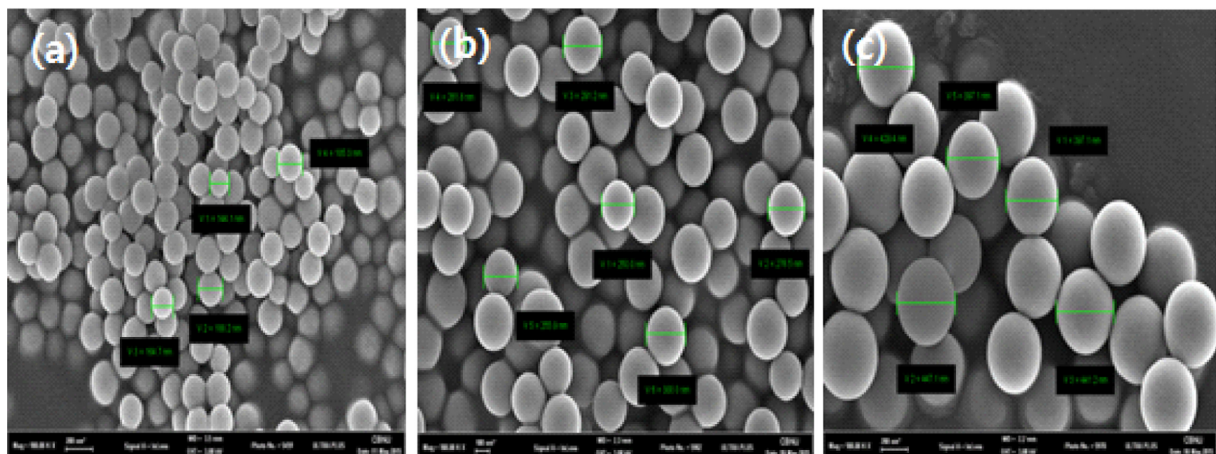


Fig. 3. SEM image of SiO₂ nanoparticles (a) NH₃/TEOS=1/3, (b) NH₃/TEOS=1/1 and (c) NH₃/TEOS=4/1.

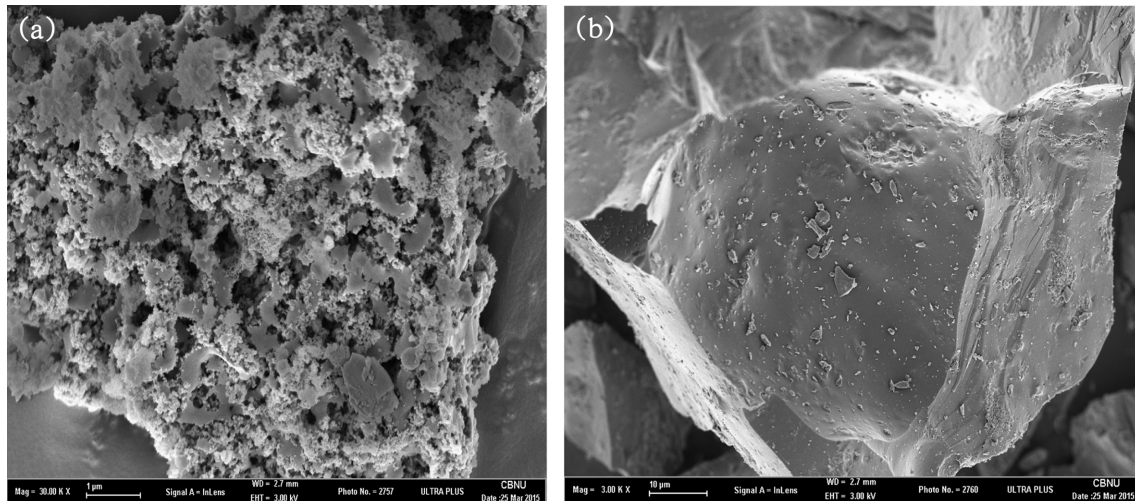


Fig. 4. SEM image of (a) porous Si, (b) nP-Si/C composite.

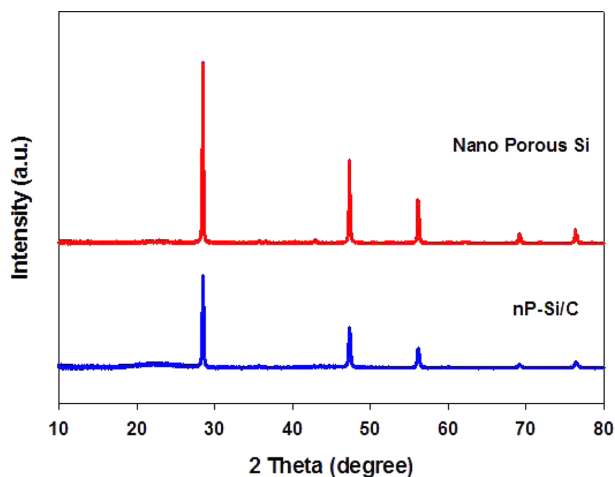


Fig. 5. XRD patterns of porous Si and nP-Si/C composite.

실리콘 특성피크를 나타내는 것을 확인하여 다공성 실리콘이 합성되었음을 확인하였다. 다공성 실리콘/탄소 데이터에서는 $2\theta=20\sim30^\circ$ 에서 완만하게 생성된 피크를 통해 무정형의 탄소가 합성되었음을 확인할 수 있었으며, 실리콘의 주요 피크 또한 동일하게 관찰되었으나 탄소 코팅으로 인해 피크 값이 상대적으로 작아진 결과를 나타내었다[15].

실리콘과 Phenolic resin의 비율을 1:4 wt%로 하여 제조한 다공성 실리콘/탄소 합성물의 탄소 함량을 조사하기 위해 TGA 분석을 하였으며 이에 대한 결과를 Fig. 6로 나타내었다. 공기 분위기 하에서 승온 속도를 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 가열하면서 탄화온도를 $5\sim1000^\circ\text{C}$ 까지 측정된 결과, $300\sim600^\circ\text{C}$ 부근에서 무게 변화가 급격히 일어났음이 관찰되었다. 이는 제조된 다공성 실리콘/탄소 합성물의 탄소의 함량이 대략 63.3%임을 보여주며, 합성 시 첨가된 Phenolic resin의 비율을 고려했을 때 적절히 합성되었음을 알 수 있다. 또한 900°C 이상에서 합성물의 함량이 증가하는 것이 관찰되었는데 이는 남아있던 실리콘이 공기 중 산소와 반응하여 SiO_2 가 형성되었기 때문이다.

3.2. 다공성 실리콘/탄소 합성물 전기화학적 특성

리튬이차전지의 성능을 평가하기 위해 전기화학적 분석기법으로 충·방전 시험을 사용하여 측정하였다. 전극 소재인 다공성 실리콘/

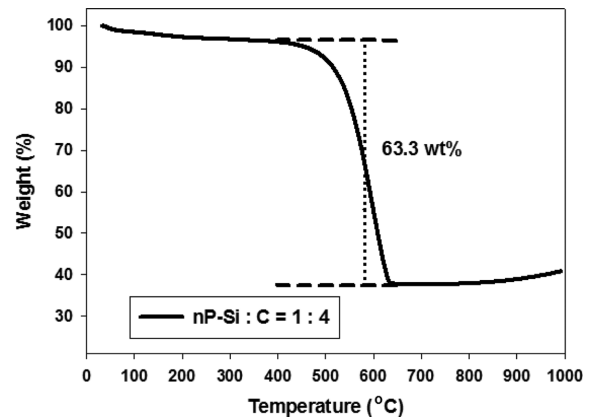


Fig. 6. TGA curve of nP-Si/C composite under air atmosphere.

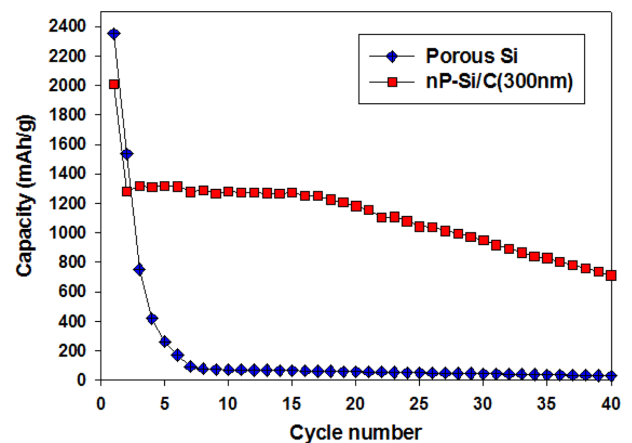


Fig. 7. Cycle performances of nP-Si/C composite from 2nd to 40th cycle.

탄소와 다공성 실리콘은 300 nm를 가지는 구형 실리콘을 전구체로 하여 전극을 제조한 것으로 충·방전 특성을 비교 분석한 데이터를 Fig. 7로 나타내었다. Fig. 7에 나타난 바와 같이 다공성 실리콘 및 다공성 실리콘/탄소 합성물의 초기용량 및 초기 가역 용량은 각각 2351, 2006 mAh/g, 65, 64%으로 차이가 없음을 확인하였다. 두 번째 사이클부터 40번째 사이클까지의 용량유지율을 살펴보면 실리콘의 경우 5사이클 이후 방전량이 0에 가까웠으며, 탄소코팅을 한 경우

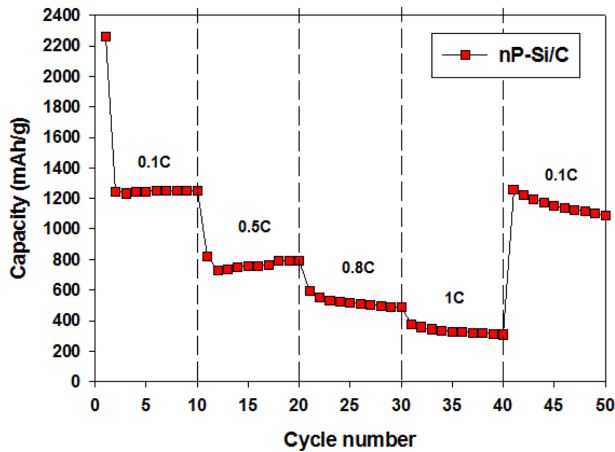


Fig. 8. Rate performances of nP-Si/C composite.

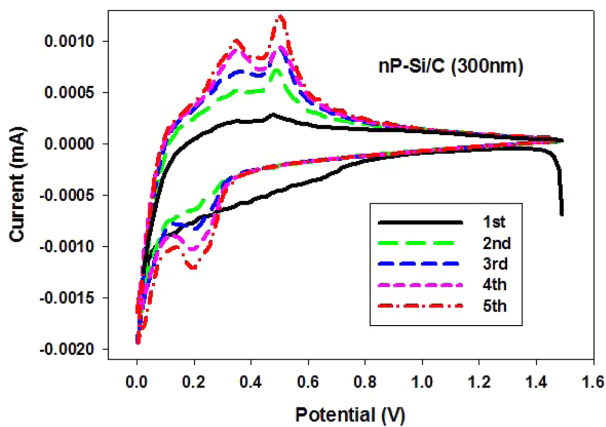


Fig. 9. Cyclic voltammograms of nP-Si/C composite.

용량유지율이 55.4%, 40 cycle 에서도 710 mAh/g의 높은 용량을 보였다. 실리콘 음극소재의 경우 Chen [9] 등에 의해 보고된 바와 같이 급격한 부피팽창으로 인한 파쇄로 인해 구조가 무너졌기 때문에 5cycle 이후 방전용량이 나타나지 않았다고 생각된다. 또한 NuLi [5] 등에 의해 보고된 바와 같이 탄소 코팅된 실리콘 활물질은 전기 전도도가 향상되어 리튬이온의 빠른 탈·삽입을 유도해 안정적인 사이클 특성을 나타내는 것으로 보이며, 충·방전 시 발생하는 부피팽

창을 완화시켜주어 전극의 형태를 유지함으로써 전지의 안정성을 개선시켜주는 것으로 생각된다.

다공성 실리콘/탄소 합성물을 다양한 C-rate에서의 용량 특성 및 사이클 특성을 알아보고자 용속 특성 시험을 실시하였다. Fig. 8에 보인 바와 같이 C-rate는 0.1C, 0.5C, 0.8C, 1C로 변화시킨 다음 용량 보존율을 확인하기 위해 다시 0.1C를 측정하였다. 0.1C에서 1246 mAh/g, 0.5C에서 823 mAh/g, 0.8C에서 593 mAh/g, 1C에서 377 mAh/g의 용량을 나타내었고 다시 0.1C에서 1259 mAh/g의 용량을 보였으며, 각 C-rate에서의 효율은 90% 이상으로 안정하게 유지됨을 확인하였다. 이는 Zhang [7] 등에 의해 보고된 바와 같이 다공성 형태의 실리콘과 탄소코팅으로 인한 구조적 안정성 및 리튬이온 확산경로 단축으로 인해 다양한 C-rate에서도 용량유지율이 90% 이상 나타난 것으로 생각된다.

300 nm 구형 실리카를 전구체로 하여 합성한 다공성 실리콘/탄소 코인셀의 순환 전압 전류 시험 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 전압범위는 0~1.5 V로 하였으며 Scan rate는 1 mV/s로 고정하여 5 cycle 동안의 특성을 분석하였다. Fig. 9의 첫 번째 사이클을 살펴보면 방전부분의 0.5~0.75 V에서 시작하는 넓은 영역에서 나타나는 피크는 첫 번째 충/방전 시 전해액과 전극이 반응하여 SEI (solid electrolyte interface) 막의 형성을 나타내는 피크이며, 2번째 사이클부터는 형성된 SEI층에 의해 리튬의 탈삽입이 고르게 일어나 피크가 사라짐을 보인다. 이는 2 cycle 이후 다공성 실리콘/탄소 합성물 전극에 SEI층이 안정되게 형성되었으며 이는 사이클 안정성에 긍정적인 영향을 미치는 것으로 보인다. 0.3 V 이후 나타나는 피크는 리튬이온이 실리콘에 삽입됨에 따라 일어나는 합금반응(Li_xSi)에 대한 결과이다. 그리고 0.37 V, 0.55 V에서 나타나는 피크에서 환원반응에 의해 합금상(Li_xSi)을 이루던 실리콘과 리튬이 탈 합금반응이 일어난다는 것을 확인할 수 있다[16].

다공성 실리콘 및 다공성 실리콘/탄소 합성물의 향상된 전기화학적 특성을 분석하기 위하여 시행한 임피던스 측정 결과를 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10에서 보인 바와 같이 다공성 실리콘과 다공성 실리콘/탄소 합성물의 사이클 전 전극 셀의 저항 값은 각각 367, 295 ohm으로 측정되었으며 이는 전해질과 활물질, 분리막 등과의 저항을 나타내고 있다. 다공성 실리콘과 다공성 실리콘/탄소 합성물의 1사이클 후 저항값은 각각 247 ohm, 50 ohm 값을 나타내었다. 실험결과 다공성 실리콘/탄소 합성물이 다공성 실리콘에 비해 개선된 저항특

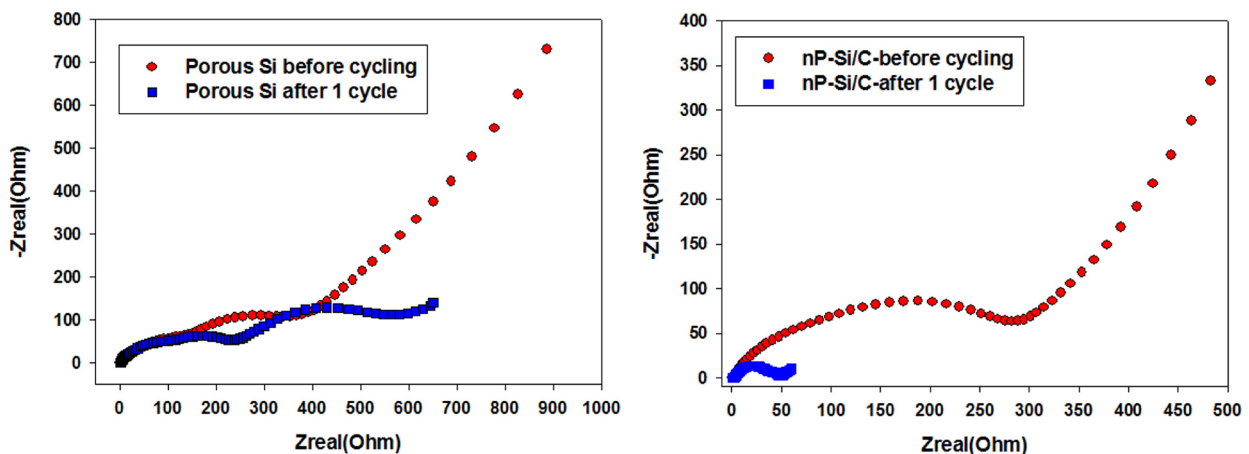


Fig. 10. Nyquist plots of porous Si and nP-Si/C composite.

성을 보였는데 이는 탄소코팅으로 인해 SEI 층이 적절히 형성되었으며, 전기전도도가 향상되어 Li 이온과 전자의 이동을 원활하게 하였기 때문에 저항값이 감소되었다고 생각된다.

4. 결 론

본 연구는 리튬이차전지의 음극소재로 실리콘의 응용성을 조사하기 위하여 교반 속도와 시간, 교반 온도 및 NH_3/TEOS 의 비율을 조절하여 100~500 nm의 크기를 가지는 구형 실리카를 선택적으로 제조하였다. 크기가 300 nm로 제어된 실리카를 마그네슘 열 환원하여 다공성 형태의 실리콘을 제조하고, 실리콘의 특성을 향상시키기 위하여 탄소코팅을 통해 최종적으로 전도성이 향상된 다공성 실리콘/탄소 합성물을 얻었다.

스토버 방법을 통해 제조된 구형 실리카의 크기를 FE-SEM을 통해 확인한 결과 교반속도와 NH_3/TEOS 비율이 증가할수록, 교반온도가 감소할수록 구형 실리카의 입자크기가 500 nm로 커짐을 확인하였고, 실리카의 크기가 증가할수록 비표면적과 기공크기는 감소함을 보였다. 300 nm 크기를 가지는 구형 실리카로부터 제조된 다공성 실리콘/탄소 합성물의 전기화학적 특성을 살펴보면 초기용량 2,006 mAh/g, 40사이클 용량 보존율 55.4%라는 우수한 특성을 보였다. 또한 임피던스 테스트를 통해 저항을 측정한 결과 다공성 실리콘에 비해 다공성 실리콘/탄소의 저항이 감소하였는데 이는 전기전도도가 향상되어 Li 이온과 전자의 이동이 원활하게 하여 확산속도가 증가하였기 때문에 나타난 결과이다.

감 사

이 논문은 2015년도 충북대학교 학술연구지원사업의 교내연구비 지원 및 연구개발특구진흥재단의 2015년 “이차전지용 탄소계 음극재 제품화 사업”지원사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. Jeon, B. J., Kang, S. W. and Lee, J. K., “Electrochemical Characteristics of Silicon Coated Graphite Prepared by Gas Suspension Spray Method for Anode Material of Lithium Secondary Batteries,” *Korean J. Chem. Eng.*, **23**(5), 854-859 (2006).
2. Park, J. Y. and Lee, J. D., “Electrochemical Characteristics of Silicon/Carbon Composites with CNT for Anode Material,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(1), 16-21(2016).
3. Ma, C., Ma, C., Wang, J., Wang, H., Shi, J., Song, Y., Guo, Q. and Liu, L., “Exfoliated Graphite as a Flexible and Conductive Support for Si-based Li-ion Battery Anodes,” *Carbon*, **72**, 38-46(2014).
4. Ko, H. S., Choi, J. E. and Lee, J. D., “Electrochemical Characteristics of Lithium Ion Battery Anode Materials of Graphite/SiO₂,” *Appl. Chem. Eng.*, **25**(6), 592-597(2014).
5. Zheng, Y., Yang, J., Wang, J. and NuLi, Y., “Nano-porous Si/C Composites for Anode Material of Lithium-ion Batteries,” *Electrochimica Acta*, **52**, 5863-5867(2007).
6. Lv, P., Zhao, H., Gao, C., Zhang, T. and Liu, X., “Highly Efficient and Scalable Synthesis of SiO_x/C Composite with Core-shell Nanostructure as High-performance Anode Material for Lithium ion Batteries,” *Electrochimica Acta*, **152**, 345-351(2015).
7. Zhou, R., Fan, R., Tian, Z., Zhou, Y., Guo, H., Kou, L. and Zhang, D., “Preparation and Characterization of Core Shell Structure Si/C Composite with Multiple Carbon Phases as Anode Materials for Lithium ion Batteries,” *Journal of Alloys and Compounds*, **658**, 91-97(2016).
8. Yuan, Q., Zhao, F., Zhao, Y., Liang, Z. and Yan, D., “Evaluation and Performance Improvement of Si/SiO_x/C Based Composite as Anode Material for Lithium ion Batteries,” *Electrochimica Acta*, **115**, 16-21(2014).
9. Ma, X., Liu, M., Gan, L., Tripathi, P. K., Zhao, Y., Zhu, D., Xu, Z. and Chen, L., “Novel Mesoporous Si@C Microspheres as Anodes for Lithium-ion Batteries,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 4135-4142(2014).
10. Stober, W., Fink, A. and Bohn, E., “Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range,” *Journal of Colloid and Interface Science*, **26**, 62-69(1968).
11. Green, D. L., Jayasundara, S., Lam, Y. F. and Harris, M. T., “Chemical Reaction Kinetics Leading to the First Stober Silica Nanoparticles - NMR and SAXS Investigation,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, **315**, 166-179(2003).
12. Sada, E., Kumazawa, H. and Koresawa, E., “Reaction Kinetics and Size Control in the Formation of Monosized Silica Spheres by Controlled Hydrolysis of Tetraethyl Orthosilicate in Ethanol,” *The Chemical Engineering Journal*, **44**(3), 133-139(2003).
13. Hwa, Y., Kim, W. S., Yu, B. C., Kim, J. H., Hong, S. H. and Sohn, H. J., “Facile Synthesis of Si Nanoparticles Using Magnesium Silicide Reduction and Its Carbon Composite as a High-performance Anode for Li ion Batteries,” *Journal of Power Sources*, **252**, 144-149(2014).
14. Tao, H. C., Fan, L. Z. and Qu, X., “Facile Synthesis of Ordered Porous Si@C Nanorods as Anode Materials for Li-ion Batteries,” *Electrochimica Acta*, **71**, 194-200(2012).
15. Zhang, Y., Jiang, Y., Li, Y., Li, B., Li, Z. and Niu, C., “Preparation of Nanographite Sheets Supported Si Nanoparticles by in Situ Reduction of Fumed SiO₂ with Magnesium for Lithium ion Battery,” *Journal of Power Sources*, **281**, 425-431(2015).
16. Wu, X., Wang, Z., Chen, L. and Huang, X., “Ag-enhanced SEI Formation on Si Particles for Lithium Batteries,” *Electrochem. Commun.*, **5**, 935-939(2003).