

CNT와 CNF 복합첨가에 따른 Si/SiO₂/C 음극활물질의 전기화학적 특성

서진성 · 윤상호 · 나병기[†]

충북대학교 화학공학과
28644 충북 청주시 서원구 충대로 1
(2020년 10월 21일 접수, 2020년 11월 12일 수정본 접수, 2020년 11월 13일 채택)

Electrochemical Characteristics of Si/SiO₂/C Anode Material for Lithium-Ion Battery According to Addition of CNT and CNF Compounds

Jin-Seong Seo, Sang-Hyo Yoon and Byung-Ki Na[†]

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

(Received 21 October 2020; Received in revised form 12 November 2020; Accepted 13 November 2020)

요 약

차세대 리튬이차전지용 음극활물질로 각광을 받고 있는 실리콘은 높은 이론용량을 가지고 있어 상용화를 하기 위해 많은 연구가 진행되었다. 하지만 실리콘은 충방전시 부피팽창이 심하고, 전기전도도가 낮은 단점을 가지고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 실리콘 표면에 SiO₂를 형성시키고, 탄소를 코팅함으로써 실리콘의 부반응을 억제시키고 전기전도도를 향상시켰다. 추가적으로 CNF와 CNT를 복합적으로 첨가하여 부피팽창에 대한 완충효과를 부여하고 전기전도도를 향상시켰다. 제조된 샘플은 XRD, SEM, EDS로 물리적 특성 분석을 실시하였으며, 전기화학적 특성은 전기전도도, EIS, CV 그리고 사이클 테스트를 통해 분석하였다. (Si/SiO₂/C)+CNT&CNF 복합체의 경우 다른 샘플들에 비하여 높은 전기전도도 및 낮은 전하전달저항을 보여주었으며, 사이클테스트 결과 첫 번째 사이클에서 1528 mAh/g 그리고 50번째 사이클에서 1055 mAh/g의 용량을 가졌으며 83%의 용량 유지율을 보여주었다.

Abstract – Silicon is a promising next-generation anode material for lithium-ion battery, and it has been studied for commercialization due to the high theoretical capacity. However, it has problems of the volume change during charge-discharge and the poor electrical conductivity. To solve these problems, formation of SiO₂ and carbon coating on the surface of silicon crystal were performed to protect the side reaction and enhance the electrical conductivity of silicon. CNT and CNF were also added to mitigate the volume change and increase the conductivity. Physical properties of as-prepared samples were analyzed by XRD, SEM, and EDS. Electrochemical characteristics were investigated by electrical conductivity measurement, EIS, CV and cycle performance test. (Si/SiO₂/C)+CNT&CNF showed high electrical conductivity and low charge-transfer resistance, and the capacity was 1528 mAh/g at 1st cycle and 1055 mAh/g at 50th cycle with 83% capacity retention.

Key words: Lithium ion battery, Anode material, Si, SiO₂, Carbon coating, CNF, CNT

1. 서 론

리튬이차전지는 소형 전자기기 및 휴대형 IT 기기들을 중심으로 발전되어 왔다. 현재는 휴대용 전자기기뿐만 아니라 무선 전동공구, 하이브리드 자동차 등 그 사용 범위가 날이 갈수록 확대되고 있고 특히 중대형 전지가 큰 기대를 모으고 있다. 하이브리드 자동차

(HEV)외에 플러그인 하이브리드(PHEV) 및 전기자동차(EV), 로봇용 전지 또는 태양력, 조력, 풍력 등에서 생산된 에너지를 저장하는 시스템인 ESS 분야에서도 핵심요소로 인식되고 있다[1,2].

현재 상용화되어 있는 음극재료인 흑연은 이론용량이 372 mAh/g으로 리튬 금속을 음극으로 사용했을 때 보다 10%정도 밖에 되지 않는 낮은 용량을 가지기 때문에 고출력, 고용량을 요구하는 산업계에서 이러한 저용량의 문제를 해결하기 위해 기존 탄소 재료 구조에 대한 연구가 많이 진행되고 있다[3]. 리튬과 합금화 반응을 이루는 음극재료들은 흑연계 물질에 비해 더 큰 용량을 가지고 수지상을 형성하지 않아 안정성에 대해서 좋은 결과를 나타내고 있다. 리튬과 합금 반응하는 음극재료로는 Sn[4], Ti[5], Al[6], Ni[7],

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: nabk@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.

Zn[8], Sb[9] 그리고 Pb[10]와 같은 금속과 무기물이다. 그렇지만 일반적으로 금속계열 음극활물질은 충·방전 시 상변화에 의한 부피 팽창의 문제로 기계적 손상이 발생하고 균열이 생겨 활물질이 분쇄되고 도전재와의 접촉 손실, 불균일한 입도 분포, SEI층의 반복적인 성장으로 인한 계면의 불안정 등의 문제가 발생한다[11-13].

본 연구에서는 Si 음극재료의 급격한 용량 감소 문제를 개선하기 위하여 (Si/SiO₂/C)+CNT&CNF를 제조하였다. 먼저 Si 표면에 비활성상인 SiO₂를 버퍼층으로 작용시켰다. 리튬과 반응하는 활성상인 리튬과 반응하지 않는 비활성상에 둘러싸이게 함으로써 활성상의 부피팽창 및 수축을 완화시키도록 하였다. 이후 Si/SiO₂에 탄소코팅을 하여 사이클 반복 시 지속적인 부반응에 의해 발생 가능한 전기적 고립을 방지하였다. Si이 리튬이온과 반응 시 큰 부피변화를 수반하여 입자 내에 균열이 발생하고 반응에 참여하는 리튬이온의 양이 증가할수록 균열이 더 일어나기 때문에 전기적으로 고립되는 부분이 생기고 용량감소가 일어나기 때문이다. Si/SiO₂/C 제조 후 CNT (carbon nanotubes)와 CNF (carbon nanofiber)를 복합첨가하여 복합체 사이에 연결고리 역할 및 부피팽창에 대한 완충역할을 하도록 하였고 첨가비율을 조절하여 그에 따른 수명특성의 상관관계를 확인하였다.

2. 실험방법

2-1. 전극 제조

전극 활물질 합성을 위해 (주)EG사의 Poly-Si (<300 nm)를 사용하여 Si 표면에 SiO₂층을 형성하였다. 열처리를 위해 관형가열로를 사용하였으며 승온속도 5 °C/min으로 공기 분위기하에서 600 °C와 700 °C의 2가지 조건으로 2시간 열처리를 진행하였고 이후 자연냉각 하였다.

Si/SiO₂ 제조 후 PVC (polyvinyl chloride)를 탄소 전구체로 하여 탄소코팅을 진행하였다. C-Si 복합체 활물질을 합성하기 위하여 Poly-Si와 PVC를 THF (tetrahydrofuran)용액에 넣고 6시간 이상 교반시켜 충분히 용해시킨다. 이때 자력 교반기 위에서 진행되고 교반 온도는 70 °C로 하여 용해와 동시에 THF가 증발될 수 있도록 한다. 시간이 지날수록 용액의 유동성이 없어져 겔이 되면 알루미늄 나 보트에 옮겨 담아서 완전히 굳을 때까지 자력 교반기에서 70 °C로 건조한다. 건조된 복합체의 열처리를 위해 관형가열로를 사용하였으며 승온속도 5 °C/min으로 Ar 분위기하에서 900 °C로 2시간 열처리를 진행하였고 이후 상온에서 냉각하였다. 열처리 후 시료를 분쇄 및 분급과정을 거쳤다. 분급과정에서는 200메쉬 체망을 사용하였다.

Si/SiO₂/C 제조 후 CNT와 CNF를 첨가하여 최종적으로 (Si/SiO₂/C)+CNT&CNF를 제조하였다. 이때 CNT와 CNF 각각의 특성을 확인하기 위해 CNT만 첨가한 활물질과 CNF만 첨가하여 비교하였고 첨가비율을 10%, 30%, 50%로 하여 실험을 진행하였다.

2-2. 전지 조립 및 셀 테스트

전기화학적 특성을 측정하기 위한 음극의 제조를 위하여, 활물질로 Si, Si/SiO₂, Si/SiO₂/C, (Si/SiO₂/C)+CNT&CNF 4가지 조건으로 하여 50 wt%를 사용하였다. 활물질의 전도성을 향상시키기 위한 도전재로 Super P를 30 wt%를 사용하였으며 바인더로 PAA-SBR을 20 wt% 사용하였다. 이때 PAA를 35 wt%(Mw : 100,000)만 사용하였을 때는

막의 치밀함과 구리 집전체와의 접착력이 좋지 않기 때문에 SBR 50 wt%를 한 방울 첨가함으로써 이를 개선하였다. 즉, 활물질, 도전재, 바인더를 50 : 30 : 20 wt%의 비율로 혼합시켜 슬러리를 제조하였다. 만들어진 슬러리는 구리 집전체에 닥터블레이드를 이용해 두께가 약 150 μm가 되도록 고르게 도포하였으며, 전극은 3.5±0.1 mg/cm²으로 Loading 무게를 유지하였다. 도포된 집전체는 강제 순환식 오븐에서 약 2시간 동안 건조시킨 후, 에너지 밀도를 높이기 위해서 전극 두께가 50~60 μm가 되도록 압착하였다. 압착된 전극은 120 °C 진공 건조기에서 24시간동안 건조하였다.

전지 조립은 리튬 금속과 공기 중 수분과의 반응으로 인한 발화 위험성을 고려하여, 아르곤 기체가 채워진 글로브 박스에서 진행되었다. 전지는 코인 타입의 CR2032로 제작하였으며, 상대 전극으로는 구리 메쉬에 접합시킨 리튬 금속(99.9%)를 사용하였다. 분리막으로는 폴리에틸렌(W-SCOPE KOREA, COD 20A)을 사용하였고, 전해질로는 1 M LiPF₆ 염이 용해된 EC : EMC (3 : 7 v/v, Donghua Electrolyte Co.)에 10% FEC가 첨가되어 있는 혼합액을 사용하였다.

제작된 전지의 전기화학적 특성을 평가하기 위하여 배터리테스터(Won-A Tech. Co., WBCS-3000L)를 이용하여 Si, Si/SiO₂, Si/SiO₂/C, (Si/SiO₂/C)+CNT&CNF 음극활물질의 성능을 평가하였다. 전기화학적 특성으로는 사이클 특성, 초기 충·방전 곡선 및 효율 등을 살펴보았다. 셀 조립 후 24시간의 휴지기를 거쳐 전기화학적 평형이 되도록 하고, 정전류법을 이용해 충·방전 테스트를 진행하였다. 반쪽전지는 음극활물질의 성능을 가장 정확하게 평가할 수 있는 방법이다. 작동전압 및 전류밀도는 0.01 V~1.5 V, 0.2 C-rate로 설정하였고, 충방전 곡선에서 전압에 따른 용량을 변화를 볼 수 있고 환원 피크를 통한 SEI (solid electrolyte interface)층 형성 유무를 확인하였다. 사이클 특성은 1번째 사이클부터 50사이클까지의 용량 변화를 통해 수명특성 및 용량 유지율을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Poly-Si를 SiO₂로 만들기 위하여 공기 분위기에서 600 °C, 700 °C의 온도대로 설정하여 TGA (thermo gravimetric analysis, TA Instrument, SDT-2960) 분석을 실행하였다. 온도 유지시간은 2시간 이상으로 하여 Si이 완전히 SiO₂가 되는 시간을 분석하였다.

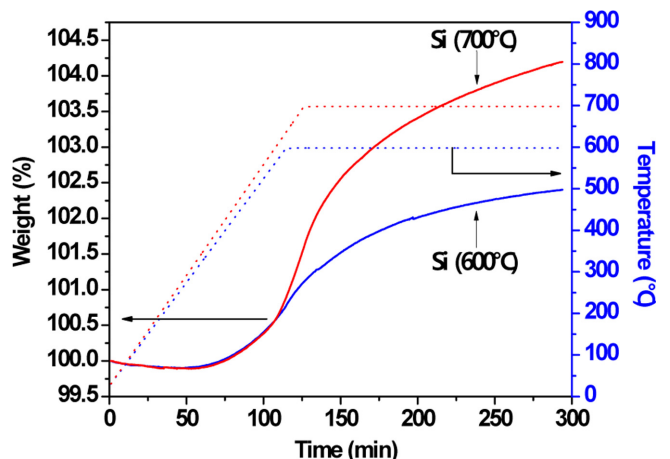


Fig. 1. TGA curves of Si at the setting temperatures of 600 °C and 700 °C with 5 °C/min under air condition.

결과를 보면 600 °C 설정 시료는 시작 후 110분까지 승온하고 이후 시간에 온도가 유지되고, 700 °C 시료는 125분까지 승온하고 이후 온도가 유지된다. 시료의 무게비를 보면 2가지 시료 모두 50분 부근에서 무게가 상승하는 것으로 보아 Si가 SiO₂로 되는 시작점임을 알 수 있고 600 °C 시료는 천천히 무게가 상승하고 700 °C 시료는 상대적으로 빠르게 무게가 상승함을 볼 수 있다[14,15]. 이를 통해 온도가 높을 때 더 빨리 SiO₂가 형성됨을 알 수 있지만 2시간 이후 까지 계속해서 무게가 상승하는 것으로 보아 완전히 SiO₂가 되는 시간은 2시간 이상 열처리해야 함을 알 수 있다.

Si에 SiO₂ 형성 유무를 TGA를 통하여 확인할 수 있었지만 Si⁴⁺의 피크는 확인할 수 없었다. 이를 확인하기 위해 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy, VG Science, ESCALAB 2010) 분석을 실시하였고 Fig. 2에 나타내었다. 분석결과 99 eV 부근은 Si⁺의 피크로 볼 수 있는데 Si가 가장 높게 나타났고 Si/SiO₂ (600 °C, 2 h)과 Si/SiO₂ (700 °C, 2 h)조건을 동일하게 확인할 수 있었다. 103 eV 부근의 Si⁴⁺의 피크는 Si가 가장 낮게 나타났고 Si/SiO₂ (600 °C, 2 h) 조건이 Si보다 높게 나왔으며 Si/SiO₂ (700 °C, 2 h)조건이 가장 높은 강도를 보임으로써 Si⁴⁺가 가장 많이 형성되었고 이를 통해 SiO₂가 가장 많이 형성되었다는 것을 확인할 수 있다[16].

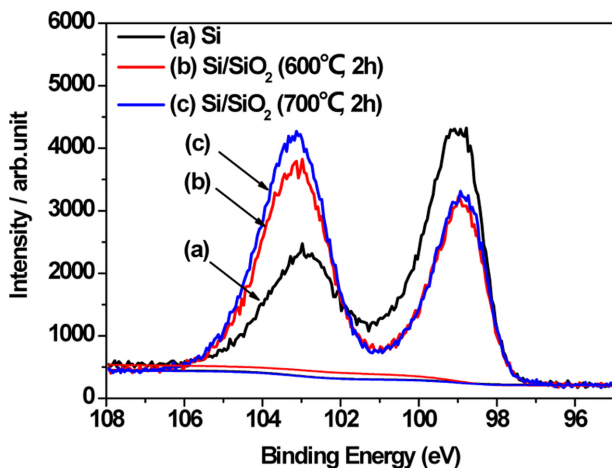


Fig. 2. XPS spectra of (a) Si, (b) Si/SiO₂ heated at 600 °C for 2 h and (c) Si/SiO₂ heated at 700 °C for 2 h.

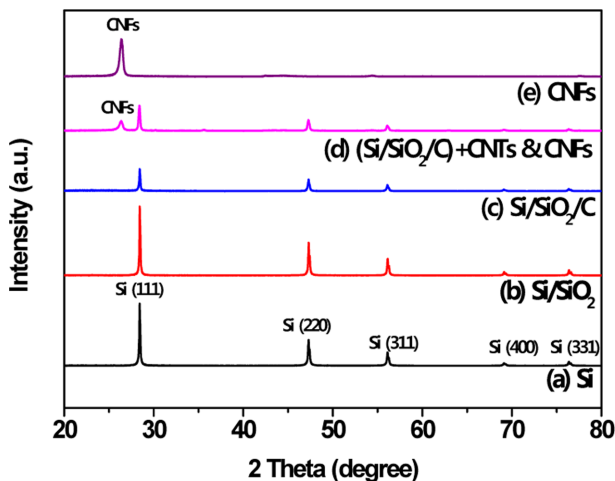


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of (a) Si, (b) Si/SiO₂, (c) Si/SiO₂/C, (d) (Si/SiO₂/C)+CNT&CNF and (e) CNF.

Fig. 3은 X선 회절 분석(X-ray diffraction, Brunker, Brunker-D-5005) 결과를 나타내었다. Si는 주요 회절 피크는 28.5°, 47.5°, 56.2°, 69.2°, 76.4° 부근에서 피크들이 나타났다. 이 피크들로부터 Si 결정 상인 (111), (220), (311), (400), (331)면들을 확인할 수 있다[17]. Si/SiO₂ 조건은 Si와 유사한 피크 보였으며 Si/SiO₂/C 조건은 탄소가 소량으로 코팅된 점과 결정구조가 무정형이기 때문에 탄소 피크를 확인하기 어려운 점이 있다. 전체적으로 탄소가 포함되어 있기 때문에 Si의 강도보다 낮아진 것을 확인할 수 있었다.

시료의 결정학적 형태를 관찰하기 위하여 FE-SEM (field-emission scanning electron microscopy, Carl Zeiss, LEO-1530)을 사용하였다. 시료는 Si, Si/SiO₂, Si/SiO₂/C, CNT, CNF, (Si/SiO₂/C)+CNT & CNF 6 가지 조건으로 하였고 모두 100,000배의 비율로 관찰하였다. Fig. 4(a)는 Si의 입자크기는 50~300 nm 크기로 다양한 분포를 보였으며 입자는 대체로 둥근형태를 보이고 있다. (b)는 Si/SiO₂는 Si를 공기분위기 하에 700 °C에서 2시간 열처리한 시료인데 입자크기와 형태 모두 Si와 큰 차이가 없었다. (c)는 Si/SiO₂/C의 이미지로 Si/SiO₂에 50% 비율로 탄소를 코팅하였는데 SEM으로 탄소코팅 층을 확인하기에는 어려움이 있다. (d)는 CNT 이미지, (e)는 CNF 이미지이다. (f)는 CNT와 CNF가 복합첨가된 Si/SiO₂/C 활물질의 이미지를 나타내었다. Si/SiO₂/C 활물질에 CNF와 CNT를 복합첨가하고 혼합과정을 거치기 때문에 잘게 부서진 상태로 입자 사이에 고르게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

Si, Si/SiO₂, Si/SiO₂/C, (Si/SiO₂/C)+CNT & CNF 4가지 시료의 EDS (energy dispersive spectroscopy, Carl Zeiss, LEO-1530) 분석을 하여 Si, C, O의 함량을 비교 분석하고자 하였다. Fig. 5(a)는 Si의 분석 결과인데 wt%비율로 Si 96.3%, O 1.00%, C 2.70%가 측정되었다. 기본적으로 Si에 O와 C가 소량 포함되어 있음을 확인하였다. Fig. 5(b)는 Si/SiO₂ 시료로 Si를 공기 분위기 하에 700 °C에서 2시간 열처리하였다. Fig. 5(a)와 비교하였을 때 Si는 90.9%로 감소하였고 O는 5.91%로 증가하였다. Fig. 5(c)는 Si/SiO₂/C 조건으로 Si는 60.2%, O는 3.54%, C는 36.3%로 탄소비율이 증가하였다. Fig. 5(d)는 (Si/SiO₂/C)+CNT & CNF 조건으로 CNT와 CNF가 복합첨가되었기 때문에 탄소비율이 55.1%로 크게 증가하였고 Si는 41.9%, O는 3.00%로 확인할 수 있었다. Fig. 6은 Si, Si/SiO₂, Si/SiO₂/C, (Si/SiO₂/C)+CNT & CNF 4가지 조건에 대한 교류 임피던스를 측정된 결과이다. 임피던스 측정은 사이클레스트가 완전히 끝난 후 1.5 V 전압에서 이루어졌으며 고주파수 작은 반원 앞쪽 부분은 내부저항 R_Ω으로 전해질, 전극, 단자대의 저항성분 등 배터리의 전극과 내부를 연결하는 전체 저항을 의미하며, 작은 반원은 CPE(Q)로 전지 사용 시 음극표면에 생성되는 부동화막의 성분을 나타낸다. 큰 반원은 R_{ct}로 전하전달 저항이며, 뒤쪽 저주파수 영역에서 관찰되는 비스듬한 직선은 Warburg 저항으로 리튬이온의 확산으로 인한 저항이다[18]. 임피던스 분석은 충·방전이 50사이클까지 끝난 후에 실시하였다. Si는 가장 큰 반원을 보이며 전하전달 저항이 큰 것을 알 수 있었고, 탄소코팅과 CNT, CNF 복합첨가 과정을 거치면서 전기전도도가 향상되었고 반원이 점차적으로 줄어드는 것으로 보아 전하전달 저항이 감소하였다고 볼 수 있다. Fig. 7은 Si, Si/SiO₂, Si/SiO₂/C, (Si/SiO₂/C)+CNT&CNF 4가지 조건에 대한 CV (cyclic voltammetry)를 측정된 결과이다. CV곡선을 통해 리튬의 산화·환원 전압범위를 알 수 있으며 환원피크를 통해 SEI층 형성 유무를 확인할 수 있다. 분석 결과는 첫째 사이클의 산화·환원 피크인데 4가지 조건 모두 0.2 V에

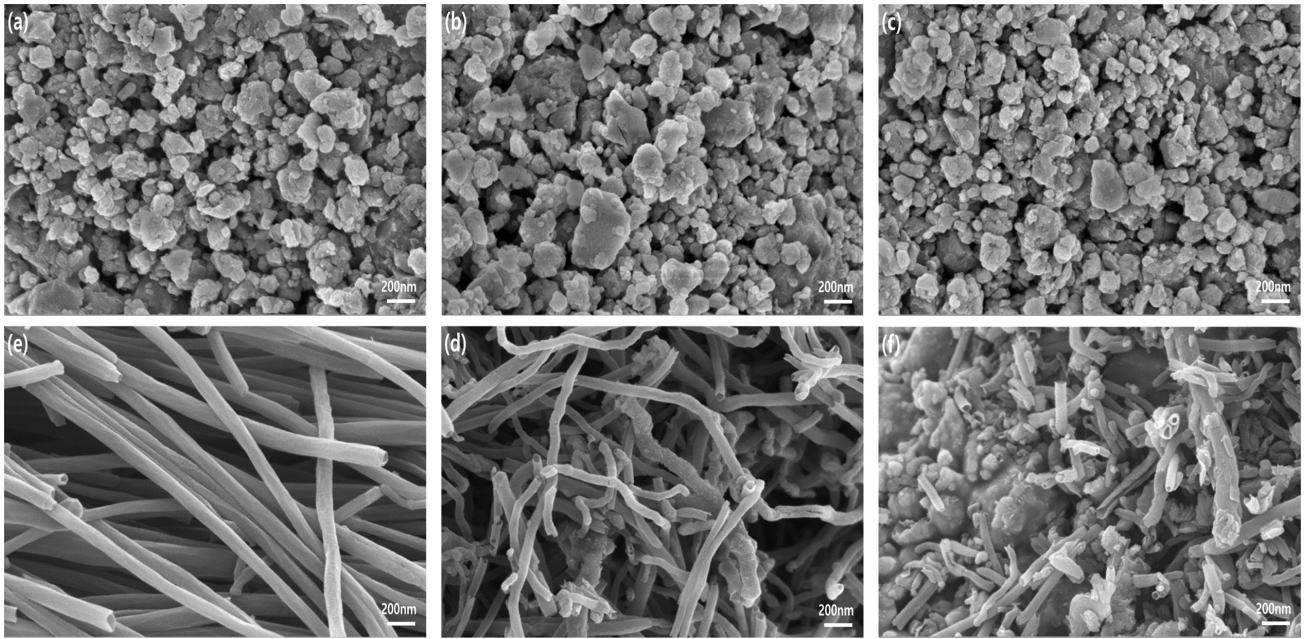


Fig. 4. SEM images of (a) Si, (b) Si/SiO₂, (c) Si/SiO₂/C, (d) CNT, (e) CNF and (f) (Si/SiO₂/C)+CNT&CNF.

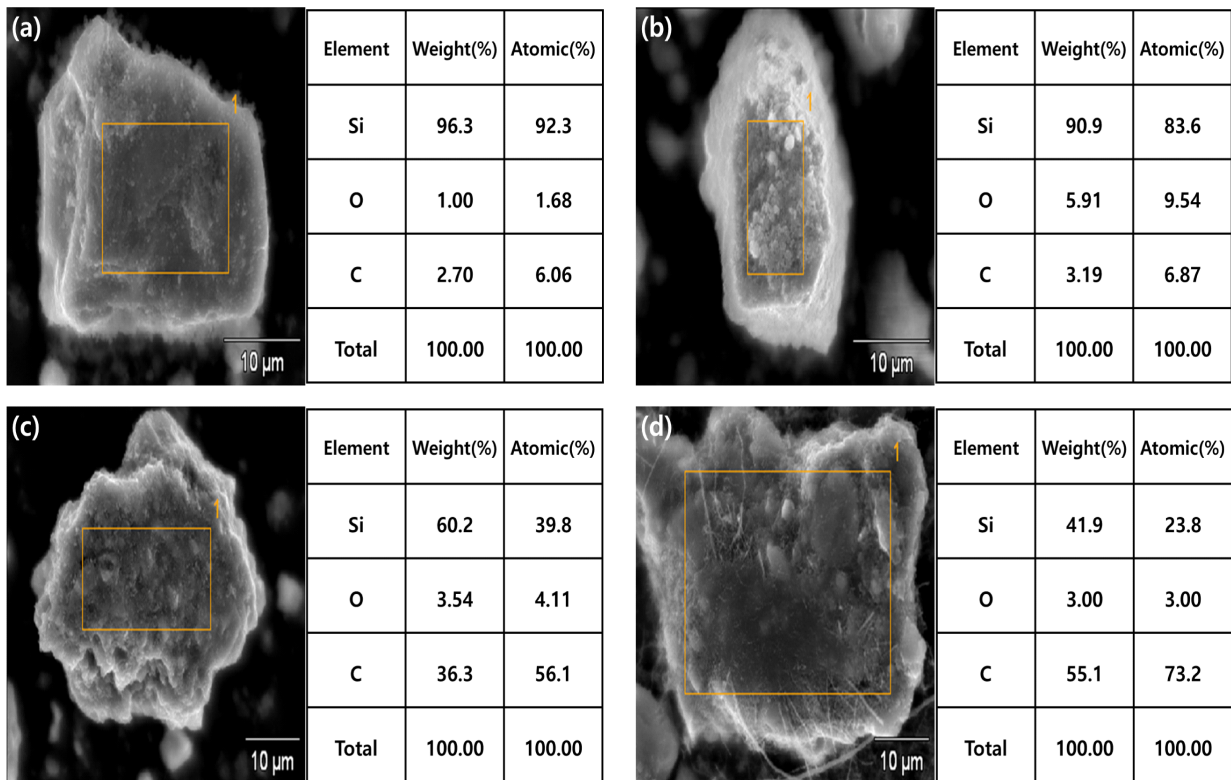


Fig. 5. EDS analysis of (a) Si, (b) Si/SiO₂, (c) Si/SiO₂/C and (d) (Si/SiO₂/C)+CNT&CNF.

서 환원피크가 나타나는 것으로 보아 SEI층이 형성되었음을 알 수 있었다[19]. Fig. 8은 Si, Si/SiO₂, Si/SiO₂/C, (Si/SiO₂/C)+CNT & CNF 4가지 조건에 대한 2번째 사이클 후 CV를 측정한 결과이다. Fig. 7에서 나타난 환원피크를 보이지 않고 0.2 V 부근에서 환원피크와 0.3 V, 0.5 V 부근에서 산화피크가 발생한 것을 확인하였다. 이는 전해질의 침투로 인하여 전기화학적으로 활성화가 되었음을

의미한다[20]. 최종활물질인 (Si/SiO₂/C)+CNT & CNF의 피크가 가장 작게 나타났는데 C, CNT, CNF를 첨가함에 따라 Si의 이론용량이 감소하였기 때문으로 판단된다.

Fig. 9은 Si/SiO₂에 10, 30, 50 wt%탄소코팅을 한 3가지 조건과 Si/SiO₂/C에 CNT와 CNF를 복합첨가한 1조건을 분체저항 분석장치를 이용하여 전기전도도를 측정하였다. 압력은 26, 52, 77, 103, 129,

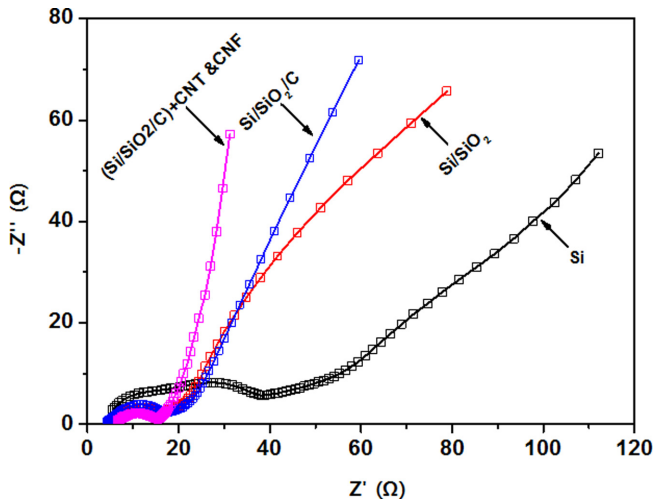


Fig. 6. Electrochemical impedance spectra of (a) Si, (b) Si/SiO₂, (c) Si/SiO₂/C and (d) (Si/SiO₂/C)+CNT&CNF electrodes after 50 cycles.

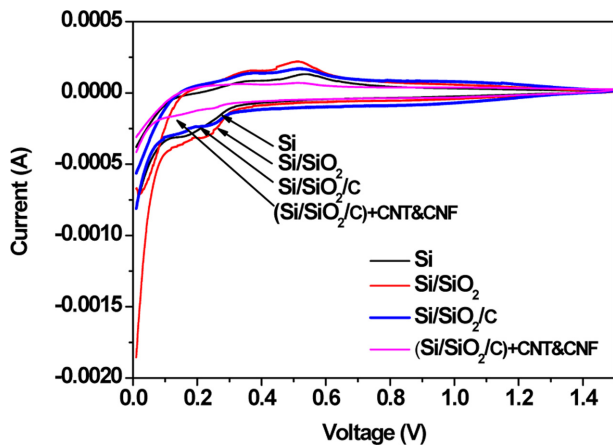


Fig. 7. Cyclic voltammetry of Si, Si/SiO₂, Si/SiO₂/C and (Si/SiO₂/C)+CNT&CNF from 0.01 to 1.5 V at a scan rate of 0.5 mV/s after 1st cycle.

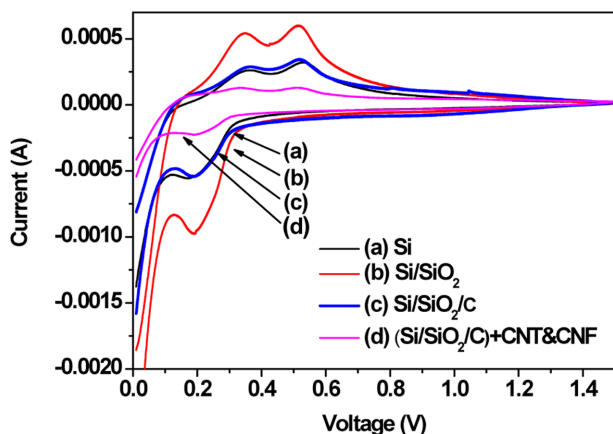


Fig. 8. Cyclic voltammetry of Si, Si/SiO₂, Si/SiO₂/C and (Si/SiO₂/C)+CNT&CNF from 0.01 to 1.5 V at a scan rate of 0.5 mV/s after 2nd cycle.

155, 181, 206, 232, 258 MPa에서 그에 따른 분체저항을 측정된 후 이를 전기전도도로 환산하였다. 탄소코팅 비율이 10%에서 50%로

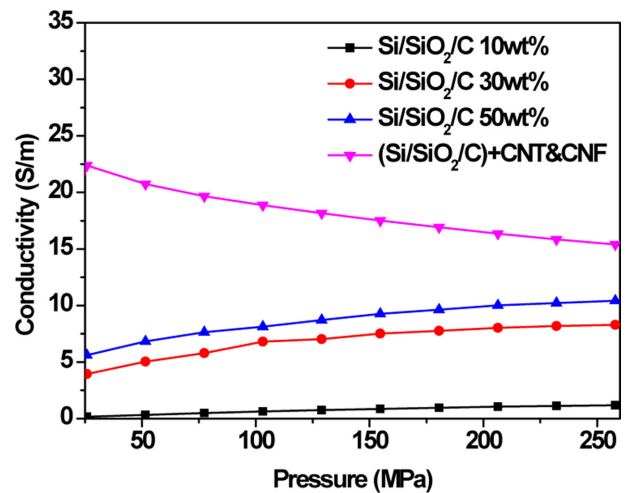


Fig. 9. Electrical conductivity of Si/SiO₂/C with C contents of 10, 30, and 50 wt% and (Si/SiO₂/C)+CNT&CNF.

증가함에 따라 전기전도도는 향상되었으나 SiO₂층 없이 Si/C한 경우보다는 상대적으로 낮은 전기전도도를 보였다. 이는 SiO₂가 비활성상이기 때문으로 보여진다[21]. Si/SiO₂/C에 CNT와 CNF를 복합 첨가한 조건은 오히려 낮은 압력에서 높은 전기전도도를 보이다 압력이 높아질수록 전기전도도가 감소하였는데 이는 CNT와 CNF 고유의 구조가 붕괴되면서 전기전도도가 감소된 것으로 판단된다.

Fig. 10(a)-(d)는 Si, Si/SiO₂, Si/SiO₂/C 그리고 (Si/SiO₂/C)+CNT&CNF 복합체들의 사이클 테스트 결과를 나타낸 결과들이다. Fig. 10(a)는 Si에 표면에 산화물 SiO₂층을 통해 리튬과의 반응 중에 비활성상인 산화리튬 및 규산리튬을 형성시켜 Si의 부피변화를 완화시키는 완충역할을 하도록 하여 용량은 Si보다 감소하나 개선된 용량 유지 특성을 확인하고자 하였다. 1번은 기존의 Si, 2번은 Si를 600 °C에서 2시간동안 열처리하여 Si/SiO₂를 형성시킨 조건, 3번은 Si를 700 °C에서 2시간동안 열처리하여 Si/SiO₂를 형성시킨 조건이다. 1번 Si 음극활물질을 실험한 결과 1번째 사이클에서 3693 mAh/g이고 50번째 사이클에서 1030 mAh/g으로 27.9%가 유지되었다. 2번 Si/SiO₂ (600 °C, 2 h) 조건은 4번째 사이클까지 용량이 나오지 않다가 5번째 사이클부터 1992 mAh/g의 용량을 보였고 50번째 사이클에서 349 mAh/g으로 17.5% 유지되었다. 3번 Si/SiO₂ (700 °C, 2 h)조건은 1번째 사이클에서 2405 mAh/g이고 50번째 사이클에서 588 mAh/g으로 24.4% 유지되었다. SiO₂층을 형성시킨 조건이 초기용량과 수명특성이 Si에 비해 좋지 않았지만 이후 탄소코팅을 하고 CNT, CNF를 첨가하였을 때 우수한 수명특성을 얻기 위해서는 필요한 공정으로 판단된다[17,22].

Fig. 10(b)는 Si를 700 °C에서 2시간동안 열처리하여 제조한 Si/SiO₂에 PVC를 원료로 탄소코팅하여 Si/SiO₂/C 활물질을 제조하였다. 탄소코팅 비율은 10, 30, 50 wt%로 하여 비교실험을 진행하였다. 1번은 Si/SiO₂/C활물질로 탄소코팅 비율은 10 wt%이다. 1번째 사이클에서 4042 mAh/g이고 50번째 사이클에서 599 mAh/g로 14.8% 유지되었다. 탄소코팅을 하였음에도 수명특성은 개선되지 않았다. 2번은 Si/SiO₂/C활물질로 탄소코팅 비율은 30 wt%로 하였다. 1번째 사이클은 4024 mAh/g이고 50번째 사이클에서 620 mAh/g로 초기 10사이클까지는 Si보다 개선되었지만 이후 급격한 용량감소를 보였다. 3번은 Si/SiO₂/C활물질로 탄소코팅 비율은 50 wt%로 하였

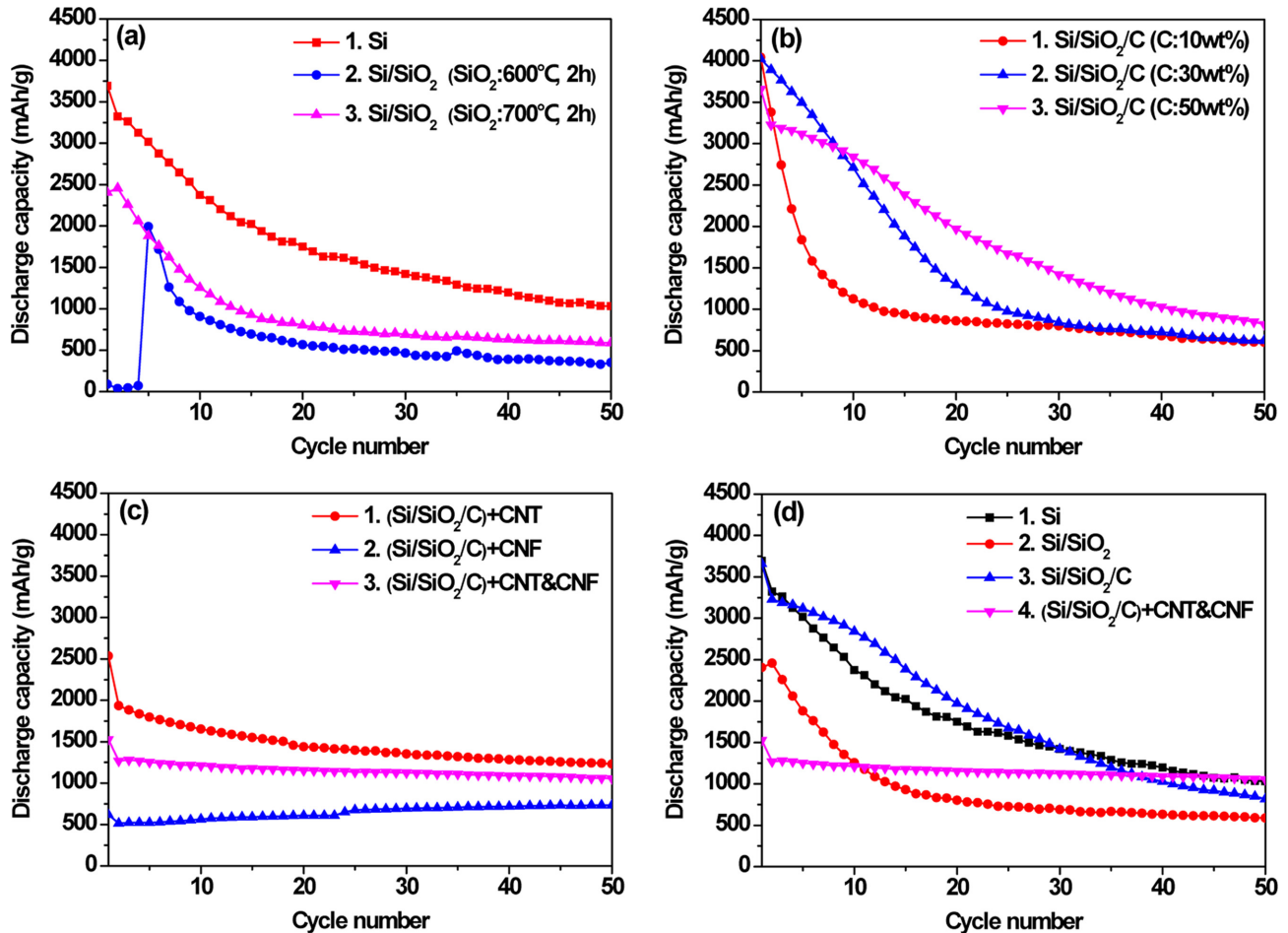


Fig. 10. Cycle performances of Si-based composites of (a) Si and Si/SiO₂ with heat treatment of SiO₂ at 600 °C for 2h and at 700 °C for 2h, (b) Si and Si/SiO₂/C with C contents of 10, 30, and 50 wt%, (c) Si, Si/SiO₂, Si/SiO₂/C and (Si/SiO₂/C)+CNT & CNF and (d) Si, Si/SiO₂, Si/SiO₂/C and (Si/SiO₂/C)+CNT & CNF at 0.2 C-rate during 50 cycles.

다. 1번째 사이클은 3657 mAh/g이고 50번째 사이클은 817 mAh/g로 22.3% 유지하였다. 초기 25번째 사이클까지는 Si와 비교하였을 때 25번째 사이클까지는 개선된 용량을 보였지만 이후 용량이 감소하여 Si와 비슷한 유지율을 보였다[23].

Fig. 10(c)는 50% 탄소코팅된 Si/SiO₂/C 활물질을 이용하여 CNT, CNF, CNT&CNF 복합첨가 실험한 결과이다. 1번은 Si/SiO₂/C에 CNT를 첨가한 조건으로 1번째 사이클에서 2594 mAh/g이고 50번째 1229 mAh/g로 48.5%가 유지가 되었다. 기존의 Si와 비교했을 때 약 20%정도의 개선된 수명특성을 보였다. 2번은 Si/SiO₂/C에 CNF를 첨가하였는데 초기 1번째 사이클에서 618 mAh/g로 낮은 용량을 보였으나 사이클이 진행됨에 따라 용량이 점차 증가하여 734 mAh/g로 오히려 첫 번째 사이클보다 18%가량 증가된 용량을 보였다. 이는 CNF 구조에 따른 특성으로 보여지는데 활물질간 접촉이 사이클이 진행됨에 따라 더 원활히 이루어짐으로써 전도성이 개선되었고 그에 따라 용량이 증가하는 것으로 판단할 수 있다. 3번은 Si/SiO₂/C에 CNT와 CNF를 복합첨가한 조건이다. 초기 첫 번째 사이클을 제외하고 2번째 사이클은 1270 mAh/g이고 50번째는 1055 mAh로 가장 우수한 수명특성을 보였다[24,25].

Fig. 10(d)는 Si, Si/SiO₂, Si/SiO₂/C, (Si/SiO₂/C)+CNT&CNF 4 가지 활물질의 사이클 특성을 종합하여 나타내었다. 코팅을 하지

않은 Si와 Si/SiO₂ 및 Si/SiO₂/C 시료를 비교하였을 때는 사이클이 진행됨에 따라서 용량이 감소하였다. 하지만 CNT와 CNF를 첨가할 경우에는 SiO₂와 탄소코팅을 하였을 경우에 매우 안정적인 용량 유지율을 보여주고 있다[26].

4. 결 론

본 연구에서는 Si를 공기 분위기하에 700 °C 2시간 열처리하여 Si/SiO₂층을 형성시켰다. SiO₂층은 리튬과의 반응 중 비활성상인 산화리튬 및 규산리튬을 형성시켜 Si 부피변화를 완화시키는 완충 역할을 할 수 있게 제조되었다. 그 후 제조된 Si/SiO₂ 복합체에 PVC를 원료로 탄소코팅 함으로써 충방전시 부반응에 의한 분해를 방지하였으며, 전기전도도를 향상시켰다. 추가적으로 CNF와 CNT를 복합첨가하여 Si/SiO₂/C 사이에 전기전도도 및 완충 작용을 할 수 있게 제조하여 우수한 전극의 수명과 용량특성의 결과를 얻을 수 있었다. (Si/SiO₂/C)+CNT&CNF 샘플이 가장 높은 전기전도도를 보여주었으며, 임피던스 분석결과 전하전달 저항이 가장 낮게 측정되었다. 이를 통해서 전기전도도가 높아질수록, 전하전달저항이 낮아져 전기화학적 특성이 향상됨을 확인하였다. 이러한 결과는 수명 특성 및 용량특성을 향상시켰으며, 사이클테스트를 통하여 Si, Si/

SiO₂, Si/SiO₂/C, (Si/SiO₂/C)+CNT&CNF 4가지 조건의 수명특성을 비교하였다.

최종 복합체인 (Si/SiO₂/C)+CNT&CNF 샘플이 초기 첫 번째 사이클을 제외하고 2번째 사이클부터 보면 1270 mAh/g이고 50번째는 1055 mAh/g로 용량유지율이 83%로 가장 우수한 수명특성을 보여 주었다.

감 사

본 연구는 2020년도 중소벤처기업부의 기술개발사업 지원에 의한 연구임[과제번호: S2719254].

References

1. Park, H. Y., Yeom, D. H., Kim, J. G. and Lee, J. K., "MnO/C Nanocomposite Prepared by One-Pot Hydrothermal Reaction for High Performance Lithium-Ion Battery Anodes," *Korean J. Chem. Eng.*, **32**(1), 178-183(2015).
2. Meng, X., Xu, Y., Cao, H., Lin, X., Ning, P., Zhang, Y., Garcia, Y. G. and Sun, Z., "Internal Failure of Anode Materials for Lithium Batteries – A Critical Review," *Green Energy Environ.*, **5**(1), 22-36(2020).
3. Jo, Y. J. and Lee, J. D., "Effect of Petroleum Pitch Coating on Electrochemical Performance of Graphite as Anode Materials," *Korean J. Chem. Eng.*, **36**(10), 1724-1731(2019).
4. Kim, S. C., Park, Y. K., Kim, B. H., Kim H. G., Lee, W. J., Lee, H. and Jung, S. C., "Facile Precipitation of Tin Oxide Nanoparticles on Graphene Sheet by Liquid Phase Plasma Method for Enhanced Electrochemical Properties," *Korean J. Chem. Eng.*, **35**(3), 750-756(2018).
5. Li, L., Fang, C., Wei, W., Zhang, L., Ye, Z., He, G. and Huang, Y., "Nano-ordered Structured Regulation in Delithiated Si Anode Triggered by Homogeneous and Stable Li-Ion Diffusion at the Interface," *Nano Energy*, **72**, 104651(2020).
6. Ren, Y., Liu, Z., Pourpoint, F., Armstrong, R., Grey, C. P. and Bruce, P. G., "Nanoparticulate TiO₂(B) : An anode for Lithium-Ion Batteries," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **124**(9), 2206-2209(2012).
7. Liu, H., Wang, G., Liu, J., Qiao, S. and Ahn, H. J., "Highly Ordered Mesoporous NiO Anode Material for Lithium Ion Batteries with an Excellent Electrochemical Performance," *J. Mater. Chem.*, **21**, 3046-3052(2011).
8. Bresser, D., Mueller, F., Fiedler, M., Krueger, S., Kloepsch, R., Baither, D., Winter, M., Paillard, E. and Passerini, S., "Transition-Metal-Doped Zinc Oxide Nanoparticles as a New Lithium-Ion Anode Material," *Chem. Mater.*, **25**(24), 4977-4985(2013).
9. Kim, H. S. and Cho, J. P., "Template Synthesis of Hollow Sb Nanoparticles as a High-Performance Lithium Battery Anode Material," *Chem. Mater.*, **20**(5), 1679-1681(2008).
10. Chen, Z., Cao, Y., Qian, J., Ai, X. and Yang, H., "Pb-Sandwiched Nanoparticles as Anode Material for Lithium-Ion Batteries," *J. Solid State Electrochem.*, **16**, 291-295(2012).
11. Cheng, X. B., Zhang, R., Zhao, C. Z. and Zhang, Q., "Toward Safe Lithium Metal Anode in Rechargeable Batteries : A Review," *Chem. Rev.*, **117**(15), 10403-10473(2017).
12. Sacchi, R. L., Dudney, N. J., More, K. L., Parent, L. R., Arslan, I., Browning, N. D. and Unocic, R. R., "Direct Visualization of Initial SEI Morphology and Growth Kinetics during Lithium Deposition by In Situ Electrochemical Transmission Electron Microscopy," *Chem. Commun.*, **50**, 2104-2107(2014).
13. Shi, P., Zhang, X. Q., Shen, X., Zhang, R., Liu, H. and Zhang, Q., "A Review of Composite Lithium Metal Anode for Practical Applications," *Adv. Mater. Technol.*, **5**(1), 1900806(2020).
14. Majeed, M. K., Ma, G., Cao, Y., Mao, H., Ma, X. and Ma, W., "Metal-Organic Frameworks-Driven Mesoporous Si/SiO₂@NC Nanosphere as a Long-Lifespan Anode Material for Lithium-Ion Batteries," *Chem. Eur. J.*, **25**(51), 11991-11997(2019).
15. Tao, H. C., Yang, X. L., Zhang, L. L. and Ni, S. B., "Chemically Activated Graphene/porous Si@SiO₂ Composite as Anode for Lithium Ion Batteries," *Mater. Chem. Phys.*, **149**(3), 528-534(2014).
16. Si, Q., Hanai, K., Ichikawa, T., Phillipps, M. B., Hirano, A., Imanishi, N., Yamamoto, O. and Takeda, Y., "Improvement of Cyclic Behavior of a Ball-Milled SiO and Carbon Nanofiber Composite Anode for Lithium-Ion Batteries," *J. Power Sources*, **196**, 9774-9779(2011).
17. Tao, H. C., Yang, X. L., Zhang, L. L. and Ni, S. B., "Double-Walled Core-Shell Structured Si@SiO₂@C Nanocomposite as Anode for Lithium-ion Batteries," *Ionics*, **20**, 1547-1552(2014).
18. Lee, J. H., Kim, S. H. and Kim, W., "A Research on the Estimation Method for the SOC of the Lithium Batteries Using AC Impedance," *Trans. Korean Inst. Power Electron.*, **14**(6), 457-465(2009).
19. Ge, M., Rong, J., Fang, X., Zhang, A., Lu, Y. and Zhou, C., "Scalable Preparation of Porous Silicon Nanoparticles and Their Application for Lithium-Ion Battery Anodes," *Nano Res.*, **6**(3), 174-181(2013).
20. Zeng, K., Li, T., Qin, X., Liang, G., Zhang, L., Liu, Q., Li, B. and Kang, F., "A Combination of Hierarchical Pore and Buffering Layer Construction for Ultra Stable Nanocluster Si/SiO₂ Anode," *Nano Res.*, **13**(11), 2987-2993(2020).
21. Yuan, Q. and Zhao, F., "Evaluation and Performance Improvement of Si/SiO₂/C Based Composite as Anode Material for Lithium Ion Batteries," *Electrochim. Acta*, **115**, 16-21(2014).
22. Wang, K., Tan, Y., Li, P., Xue, B. and Sun, J., "Facile Synthesis of Double-Layer-Constrained Micron-Sized Porous Si/SiO₂/C Composites for Lithium-Ion Battery Anodes," *ACS Appl. Mater. Inter.*, **11**(41), 37732-37740(2019).
23. Zhu, M., Yang, J., Chen, H. and Pan, F., "Novel Hybrid Si Nanocrystals Embedded in a Conductive SiO₂@C Matrix from One Single Precursor as a High Performance Anode Material for Lithium-Ion Batteries," *J. Mater. Chem. A*, **5**, 7026-7034(2017).
24. Shao, L., Shu, J., Wu, K., Lin, X., Li, P. and Shui, M., "Low Pressure Preparation of Spherical Si@C@CNT@C Anode Material for Lithium-Ion Batteries," *J. Electroanal. Chem.*, **727**, 8-12(2014).
25. Zhang, M., Hou, X., Wang, J., Li, M. and Hu, S., "Interweaved Si@C/CNTs&CNFs Composites as Anode Materials for Li-Ion Batteries," *J. Alloys Comp.*, **588**, 206-211(2014).
26. Liu, X. M., Huang, Z., Oh, S. W., Zhang, B. and Mam P. C., "Carbon Nanotube CNT-Based Composites as Electrode Material for Rechargeable Li-Ion Batteries," *Compos. Sci. Technol.*, **72**, 121-144(2012).