

수열 합성법으로 제조된 구형의 실리콘/탄소 음극소재의 전기화학적 특성

최나현 · 이종대[†]

충북대학교 화학공학과
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로1
(2021년 3월 17일 접수, 2021년 4월 2일 수정본 접수, 2021년 4월 19일 채택)

Electrochemical Performances of Spherical Silicon/Carbon Anode Materials Prepared by Hydrothermal Synthesis

Na Hyun Choi and Jong Dae Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 1 Chungdaero, Seowongu, Cheongju, Chungbuk, 28644, Korea
(Received 17 March 2021; Received in revised April 2 March 2021; Accepted 19 April 2021)

요 약

본 연구에서는 수열 합성법을 이용하여 나노 실리콘이 포함된 구형의 탄소 복합체를 합성하고, 석유계 피치로 코팅하여 제조된 음극 소재의 전기화학 특성을 조사하였다. 수크로스의 몰 농도를 변화시켜 수열합성한 후, 유기 용매로 THF를 사용하여 피치로 코팅된 음극 복합소재를 제조하였다. 제조된 음극 소재는 SEM, EDS, XRD 및 TGA를 사용하여 물리적 특성을 분석하였으며, 1.0 M LiPF₆ (EC : DMC : EMC = 1 : 1 : 1 vol%) 전해액에서 사이클, 율속, 순환전압전류 및 임피던스 테스트를 통해 리튬이차전지의 전기화학 성능을 조사하였다. 1.5 M의 수크로스와 피치를 사용하여 제조된 실리콘/탄소 소재는 구형 형태를 보였으며, 1756 mAh/g의 높은 초기 용량, 50 사이클 후 82 %의 용량 유지율 및 2 C/0.1 C에서 81%의 우수한 속도 특성을 확인할 수 있었다.

Abstract – In this study, a spherical carbon composite material containing nano-silicon was synthesized using hydrothermal synthesis, and coated with petroleum pitch to prepare an anode material to investigate the electrochemical characteristics. Hydrothermal synthesis was performed by varying molar concentration, and the pitch was coated using THF as an organic solvent to prepare a composite material. The physical properties of anode materials were analyzed using SEM, EDS, XRD and TGA, and the electrochemical performances were investigated by cycle, C-rate, cyclic voltammetry and electrochemical impedance tests in 1.0 M LiPF₆ electrolyte (EC : DMC : EMC = 1 : 1 : 1 vol%). The pitch-coated silicon/carbon composite (Pitch@Si/C-1.5) with sucrose of 1.5 M showed a spherical shape. In addition, a high initial capacity of 1756 mAh/g, a capacity retention ratio of 82% after 50 cycles, and an excellent rate characteristic of 81% at 2 C/0.1 C were confirmed.

Key words: Hydrothermal synthesis, Silicon, Pitch, Anode materials, Lithium ion batteries

1. 서 론

화석 연료 고갈로 인한 지구의 기후 문제를 해결하기 위해 이를 대체하는 신재생 에너지 저장장치인 리튬 이온 배터리가 주목받고 있다. 리튬 이온 배터리는 높은 에너지 밀도와 작동 전압, 환경 친화적인 장점으로 인해 스마트폰과 같은 휴대용 전자기기 및 전기자동차 등의 에너지 저장 장치에 활용되고 있다. 최근 들어 다양한 전자 기기들이 대용량 리튬 이온 배터리를 사용하면서 높은 용량

및 안정성을 포함한 고성능 전원의 요구 사항과 급속 충전에 대한 시장의 수요가 증가하며 이에 대한 관심이 높아지고 있다[1].

리튬 이온 배터리는 양극, 음극, 분리막 및 전해질로 이루어져 있으며 그 중 실리콘 기반의 음극 소재는 높은 이론적 용량(4200 mAh/g)으로 인해 기존 탄소계 물질을 대체하고 있다. 하지만 충·방전 과정에서 빠른 부피변화와 구조적 불안정성으로 인해 전하 전달 저항이 발생하여 낮은 사이클 수명을 가지기 때문에 이러한 단점을 보완하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다[2]. 실리콘의 부피팽창을 완화하여 음극의 장기 안정성 개선을 위한 나노 구조(나노 입자, 나노 와이어, 나노 튜브)의 실리콘 및 다공성 실리콘의 제조[3], 또는 core-shell 구조 등을 갖는 실리콘 기반 탄소 복합소재를 제조하는 방법 등이 있다[4]. 안정성을 개선하기 위해 실리콘 복합소재에 사용되는 탄소 전구체는 석탄계 피치[5], 석유계 피치[6], 수크로스,

[†]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.

페놀 레진, PVA와 PVC 등이 있다. 리튬이차전지용 음극소재로 실리콘/탄소 복합소재를 사용하는 경우, 석유계 피치나 페놀레진을 코팅하여 실리콘/탄소 복합소재를 제조한 연구에서는 용량 유지율과 속도 특성 개선에 효과적이라는 연구들이 보고되고 있다[7,8].

수열합성 공정을 통해 실리콘 나노 입자 또는 수용성 금속염과 함께 탄소 나노 복합체가 형성된다[9]. Hu 등[10]은 수열합성법을 사용하여 나노 실리콘 주변에 얇은 탄소와 SiO_x 층을 형성했으며 사이클 안정성이 크게 향상되었다고 보고하였다. 나노 실리콘이 잘 분산된 탄소 매트릭스를 제조하기 위해 Shen 등[11]은 계면활성제가 포함된 실리콘 탄소 복합소재를 제조하여 우수한 용량 유지율을 보고하였다. 또한 Shin 등[12]은 나노 실리콘의 크기에 따른 탄소 구조 내 분산 특성을 비교하였으며, 이러한 연구들은 수열 합성 음극 소재 활용성 및 실리콘 분산 특성을 제시하고 있지만, 전기화학 성능에 대한 전구체의 조성 및 입자 특성에 대한 연구가 좀 더 보완되어져야 한다.

본 연구에서는 리튬 이온 배터리의 음극 소재로 안정성 및 용량을 개선하기 위해 피치로 코팅된 구형의 실리콘/탄소 복합소재를 제조하였다. 수크로스의 물 농도를 변화시켜 나노 실리콘과 수열합성한 후, 안정성을 개선하기 위해 석유계 피치로 습식 코팅하여 음극 소재를 제조하였다. 탄소 전구체로 사용된 수크로스의 물 농도 및 피치 코팅에 따른 실험을 진행하였으며, 제조된 음극 소재는 SEM, EDS, XRD와 TGA를 사용하여 물리적 특성을 분석하였다. 또한 전기화학 성능은 사이클, 율속, 순환전압전류와 임피던스 테스트를 통해 조사하였다.

2. 실험

2-1. 수열합성을 통한 구형의 실리콘/탄소 복합소재 제조

실리콘/탄소 복합소재는 탄소 전구체로 수크로스를 사용하였으며, 수열 합성과 탄화 공정을 통해 제조하였다. 실리콘/탄소 소재 제조를 위해 증류수를 용매로 한 수크로스 용액에 실리콘(100 nm, Avention)과 분말을 균일하게 분산시키기 위해 에탄올(99.5%, SAMCHUN)을 첨가하였다. 혼합 용액을 50 °C에서 1시간 교반한 후 Teflon-lined stainless autoclave에 넣어 190 °C 6시간 동안 수열 합성하였다. 생성물을 필터를 통해 증류수와 에탄올을 사용하여 여러 번 수세 과정 후 오븐에서 건조하였으며, 아르곤 가스 분위기 하에 1000 °C에서 6시간 동안 열처리하였다. 용매의 양을 일정하게 하고 1.0 M 및 1.5 M의 수크로스를 사용하여 실리콘/탄소 복합소재를 합성하였으며, 각각의 소재는 Si/C-1.0과 Si/C-1.5로 표기하였다.

2-2. 석유계 피치로 코팅된 실리콘/탄소 음극소재 제조

석유계 피치로 코팅된 실리콘/탄소 복합소재를 제조하기 위하여 연화점 250 °C의 피치와 THF (99.5%, OCI Company Ltd.)를 사용하여 음극소재를 제조하였다. 100 ml의 THF 용매에 피치를 실리콘/탄소 복합소재 대비 10 wt% 첨가하여 10분간 초음파세척기(60 Hz, 100 W, JEIO TECH)로 분산시켰으며, 제조된 구형의 실리콘/탄소 복합소재를 첨가하여 ultrasonic cleaner로 30분간 처리한 후 24시간 동안 교반하였다. 혼합된 용액은 하루 동안 오븐에서 건조하였으며, 아르곤 가스 분위기 하에 500 °C에서 30분, 1000 °C에서 1시간 동안 열처리하여 피치로 코팅된 실리콘/탄소 음극소재를 제조하였다[13]. 피치가 코팅된 복합소재는 수크로스의 물 농도에 따라 Pitch@Si/C-1.0과 Pitch@Si/C-1.5로 표기하였으며, 음극 복합소재 제조에 관한 개념도를 Fig. 1에 나타내었다.

2-3. 리튬이차전지 물성 및 전기화학적 특성 분석

피치로 코팅된 실리콘/탄소 음극소재의 물성 분석을 위해 표면 형태 및 입자 형상을 조사하기 위하여 SEM (Scanning electron microscope, LEO-1530, Carl Zeiss)을 사용하였고, EDS (Energy dispersive x-ray spectrometer, Bruker-NS7)를 통해 원소 분포도를 분석하였다. 또한 결정구조를 확인하기 위해 XRD (High resolution x-ray diffraction, Bruker-D-5005)를 사용하였으며, 또한 합성된 탄소의 함량은 TGA (thermogravimetric analysis, SDT-2960, TA-Instruments)를 통해 확인하였다.

피치로 코팅된 실리콘/탄소 음극소재를 활물질로 사용한 전극은 활물질, 도전재(Super P), 바인더(PAA)를 8:1:1, 6:2:2 및 5:2:3의 중량비로 균일하게 혼합하고, 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP, Sigma Aldrich) 용매에 분산시킨 후, 집전체인 구리 호일 위에 micrometer applicator를 이용해 슬러리를 도포하여 제조하였다. 전극은 상온에서 12 시간 동안 건조하였으며, roll press를 이용하여 두께의 80%까지 압연 후 2시간 진공 건조하였다. 상대 전극으로 0.51 mm의 Li metal, 분리막은 Celgard 2400을 사용하였다. 전기화학적 특성을 조사하기 위하여 전해액으로 1.0 M LiPF₆ (EC : DMC : EMC = 1 : 1 : 1 vol%)을 사용하여 코인 셀을 제조하였다. 제조된 전지는 안정화 후 테스트하였으며, 초기 충·방전 효율은 0.1 C-rate의 전류를 인가하였다. 사이클 테스트는 전압 범위 0.05~1.5 V (vs. Li/Li+)에서 50 사이클까지의 안정성 및 용량을 조사하였다. 율속 특성 조사를 위한 C-rate 테스트는 0.1, 0.2, 0.5, 1 및 2 C로 인가되는 전류 값을 변경하면서 전지 용량을 확인하였다. 제조된 전지의 전기화학 테스트는 CWBCS 3000 Battery Cycler (Won A Tech)를 이용하였으며, CC/CV(constant current/constant voltage) 복합 모드를 적용하였다. 임

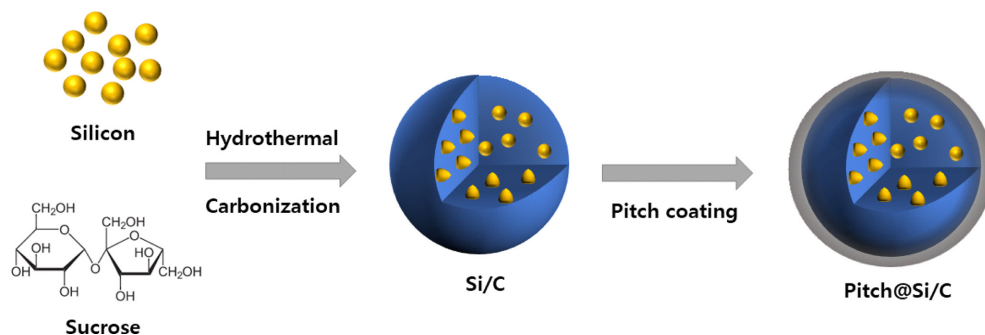


Fig. 1. Schematic diagram of the synthesized Pitch@Si/C composite.

피턴스는 1000 KHz~0.01 Hz의 범위에서 측정하였고, ZIVE LAB MP2 (Won A Tech)를 사용하여 0.1 mV/s scan rate로 순환전압전류를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 피치로 코팅된 실리콘/탄소 음극소재의 물리적 특성

리튬 이온 배터리의 음극재로서 석유계 피치로 코팅된 실리콘/탄소 복합소재의 입자 형태 및 표면 특성을 확인하기 위하여 분석한 SEM 사진을 Fig. 2에 나타내었다. 실리콘과 수크로스의 수열 합성을 통해 구형의 탄소 입자가 생성되었으며, 3~6 μm 의 크기를 가지는 것을 확인하였다. 또한, 1.0 M에 비해 1.5 M의 수크로스 몰 농도로 제조된 복합소재는 탄소 전구체의 양이 증가함에 따라 수열 합성된 탄소 구체가 많이 발견되었으며, 피치로 코팅하였을 경우 실리콘과 탄소 구체가 고르게 묻혀진 것을 알 수 있었다. 탄소 구체 내의 나노 실리콘의 분포를 확인하기 위해 EDS mapping 분석을 수행하여 Fig. 3에 나타내었다. 1.5 M의 수크로스 제조된 복합소재는 탄소 구체 내 실리콘이 분산된 형태를 보였으며, 수열 합성을 통해 생성된 결합력이 강한 탄소 입자는 실리콘의 부피 변화를 완충하는 역

할을 할 수 있다고 보고된다[12]. 하지만 분산되지 않은 실리콘 나노 입자가 주변에 분포하고 있으며, 수열 합성 과정 중에 구형의 탄소체가 생성되지 못하여 분산되지 않은 실리콘 표면 미세한 탄소층이 함께 발견되었다. 이러한 탄소 구체 밖으로 분리되어 있는 실리콘은 리튬의 삽입·탈리 과정에서 부피팽창으로 인해 전극의 균열을 발생시킬 수 있기 때문에[12], 이와 같은 현상을 개선하기 위하여 피치로 코팅된 음극 소재를 제조하였다[14].

피치가 코팅된 실리콘/탄소 복합소재의 결정구조를 확인하기 위하여 XRD 분석을 하여 Fig. 4에 도시하였다. 복합소재는 28.2°, 47.2°, 55.9°, 68.9°, 76.2°에서 실리콘의 주요 피크가 관찰되었으며, (111), (220), (311), (400) 및 (331)의 결정면을 나타내는 것을 알 수 있었다. 이는 JCPDS Card JCPDS No. 77-2111와 일치한다. 또한 21-26°의 범위에서 넓은 피크를 보이며, 비정질 탄소의 형태와 방향족 구조를 포함하는 것을 확인하였다[15]. 높은 수크로스의 몰 농도와 피치 코팅에 따라 실리콘 피크는 감소하는 결과를 보였다.

제조된 음극 소재의 TGA 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. TGA 분석은 5 °C/min의 승온 속도로 5~1000 °C의 온도 구간에서 공기 분위기 하에 측정되었다. 450~650 °C 구간에서 탄소의 연소로 인한 무게 손실이 관찰되었으며, Si/C-1.0, Si/C-1.5, Pitch@Si/C-1.0

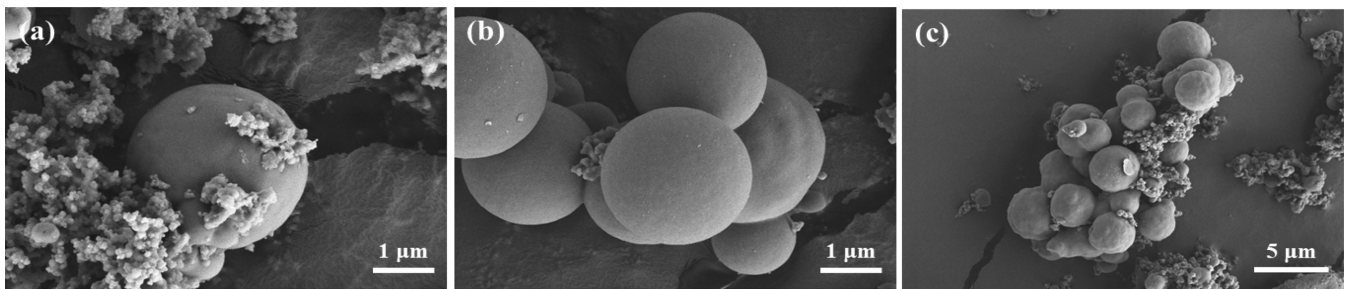


Fig. 2. SEM images of (a) Si/C-1.0, (b) Si/C-1.5 and (c) Pitch@Si/C-1.5.

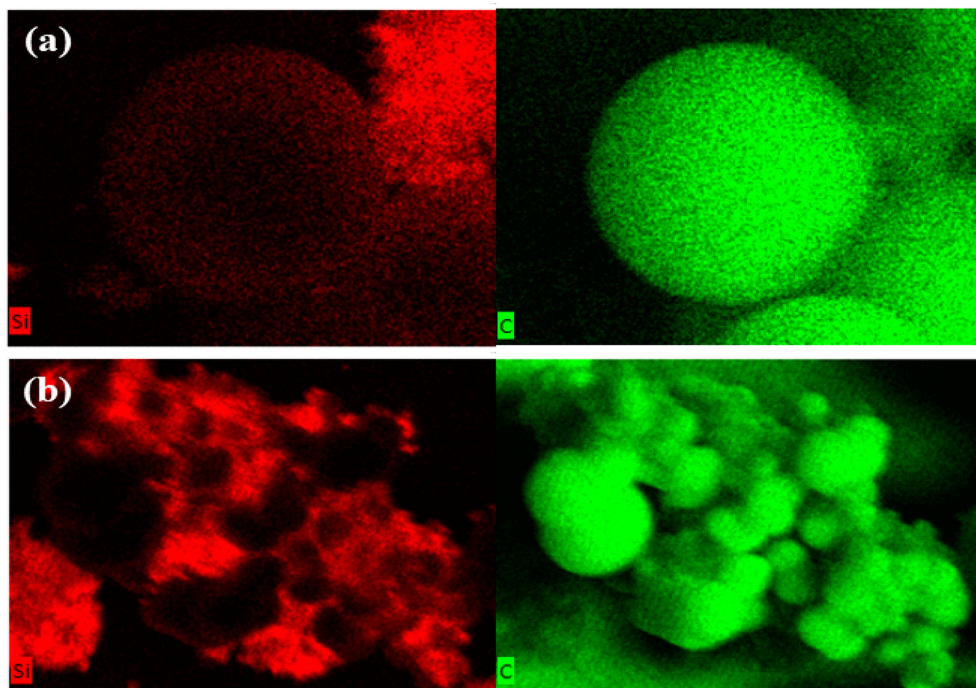


Fig. 3. EDS mapping images of (a) Si/C-1.5 and (b) Pitch@Si/C-1.5.

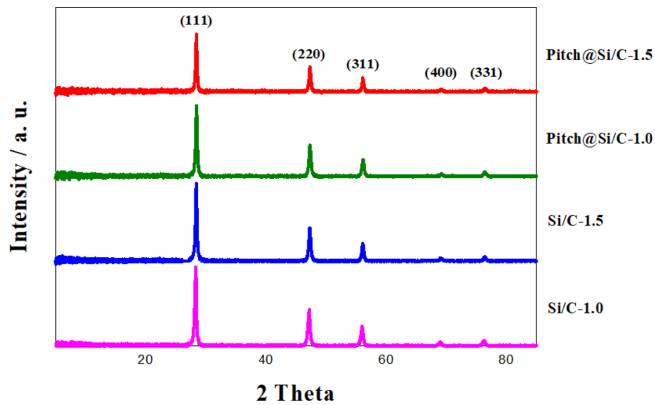


Fig. 4. XRD patterns of the Pitch@Si/C composite.

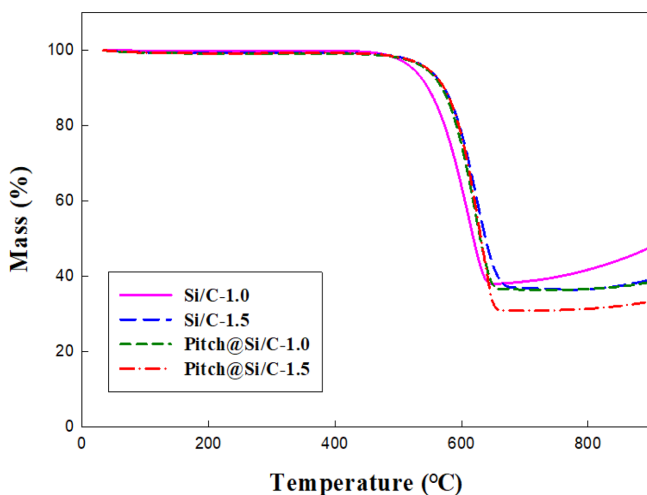


Fig. 5. TGA curves of the Pitch@Si/C composite.

및 Pitch@Si/C-1.5는 61%, 62%, 62%, 68%의 무게 변화를 나타내었다. 또한 700 °C 이후 TGA 곡선 증가는 실리콘의 산화반응으로 SiOx가 형성되어 나타난 무게 증가로 생각된다.

3-2. 피치로 코팅된 실리콘/탄소 음극소재의 전기화학적 특성

수열 합성으로 제조된 실리콘/탄소 복합 음극소재에 대해 전극물질 조성에 따른 전기화학적 성능을 평가하기 위하여 0.1 C에서의 사이클 테스트 결과를 Fig. 6에 제시하였다. 활물질로 1.5 M의 수크로스로 제조된 실리콘/탄소 복합소재를 사용하였으며, 활물질, 도전재 및 바인더의 조성을 8:1:1, 6:2:2 및 5:2:3으로 변화시켜 실험하였다. 충·방전 시 첫 사이클에서 SEI층이 형성되면서 두 번째 사이클부터 안정된 용량을 가지므로 2 사이클 대비 50 사이클 용량을 기준으로 사이클 안정성을 나타내었다. 6:2:2의 조성을 갖는 전극은 1281 mAh/g의 높은 초기 용량을 보이지만 56 %의 낮은 사이클 안정성을 보였으며, 도전재와 바인더의 조성이 증가한 5:2:3 전극은 전지의 용량이 6:2:2 전극에 비해 우수하고, 사이클 안정성도 71%로 우수한 효율을 나타내었다. 실리콘, 수크로스 및 흑연을 수열 합성하여 음극 복합소재를 제조한 Jeong 등[16]의 연구에 따르면 도전재 및 바인더의 함량이 증가할수록 용량 및 안정성이 개선된 결과를 나타내었으며, 본 연구의 전기화학적 특성과 유사한 경향을 확인하였다. Karker 등[17]의 연구에서는 바인더 함량이 증가

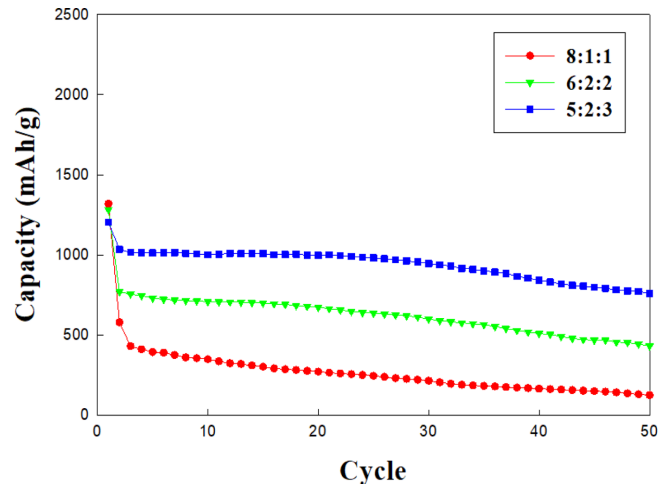


Fig. 6. Cycle performances of the Si/C-1.5 composite with different electrode compositions (active material : carbon black : binder = 8:1:1, 6:2:2 or 5:2:3).

함에 따라 비가역 용량이 감소하고, 전극의 기계적 강도가 증가하여 안정성이 개선되며, 바인더 함량이 높은 전극은 활물질의 실리콘 표면 산화물이 PAA 바인더의 카복시 작용기와 강하게 상호작용하여 안정한 SEI층의 형성에 기여한다고 보고하였다. 또한, PAA는 균일한 전극을 제조하는 분산제로서 중요한 역할을 하며, 선형 고분자 사슬이 카복시 작용기와 수소 결합으로 중합체를 형성하여 부분적으로 가교결합이 발생하여 전극의 부피팽창을 완화할 수 있다[18]. 이를 통해 전극 제조 시 PAA 바인더의 조성이 증가할수록 실리콘의 팽창으로 인한 균열이 완화되기 때문에 사이클 안정성이 증가되는 것이라고 생각된다.

전극물질 조성에 관한 연구에서 가장 우수한 안정성을 보인 활물질, 도전재 및 바인더가 5:2:3의 조성을 갖는 전극을 사용하여, 수크로스의 몰 농도 및 피치 코팅에 따른 실험을 진행하였다. 음극소재의 수크로스 몰 농도 1.0, 1.5 M 및 피치 코팅에 따른 0.1 C에서의 충·방전 특성을 Fig. 7에 나타내었다. Si/C-1.0 및 Si/C-1.5의 초기 용량은 1383 mAh/g, 1203 mAh/g이며, 사이클 안정성은 57%, 71%로

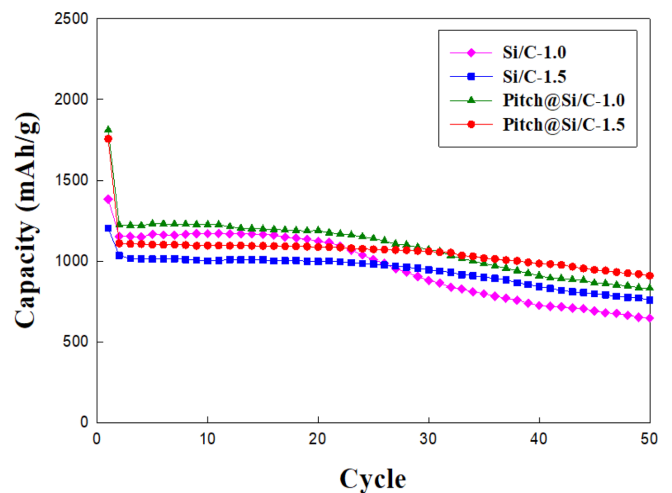


Fig. 7. Cycle performances of the Pitch@Si/C composite.

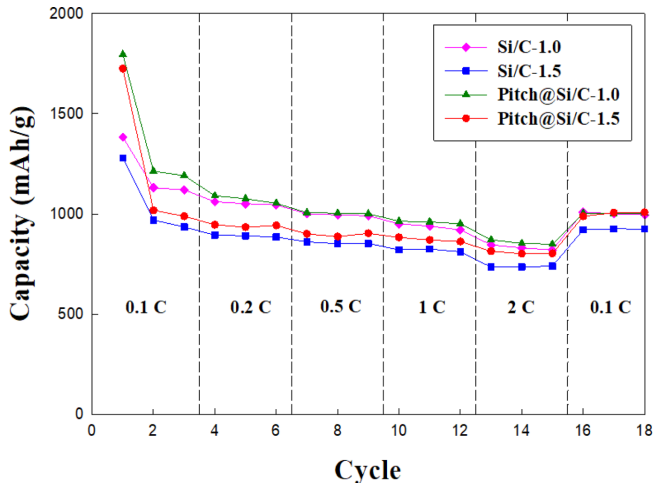


Fig. 8. Rate performances of the Pitch@Si/C composite.

확인되었다. Pitch@Si/C-1.0과 Pitch@Si/C-1.5 음극 소재는 초기용량 1810 mAh/g, 1756 mAh/g을 나타내었으며, 사이클 안정성은 68%, 82%의 효율을 보였다. 피치로 코팅된 음극 복합소재는 용량과 사이클 안정성이 개선되었으며, Pitch@Si/C-1.5가 사이클 안정성이 가장 우수하였다. Jo 등[19]의 연구에 따르면, 코팅 소재로 연화점이 높은 피치를 사용하면 탄화 수율이 증가하면서 코팅층이 고르게 형성되며, 피치를 10 wt% 코팅했을 경우 음극 소재는 우수한 전기화학 성능을 나타낸다고 보고하였다. 이를 통해 연화점 250 °C의 피치를 수열 합성된 실리콘/탄소 소재에 10 wt% 조성으로 코팅하여 음극 소재의 안정성을 개선하였다. 또한, 실리콘과 글루코스를 수열 합성한 연구 결과[20]와 THF 용매 하에 실리콘과 흑연, 피치를 사용하여 제조된 음극 복합소재의 전기화학적 결과[21]와 비교하였을 때, 본 연구에서 얻은 피치가 코팅된 실리콘/탄소 음극소재의 용량 및 사이클 안정성이 더 우수하였으며, 이는 당류와 피치를 함께 사용하여 실리콘 복합소재를 제조하는 것이 좋은 전기화학 성능을 나타낼 수 있다고 생각된다.

음극 복합소재의 다양한 C-rate에서의 용량 특성을 나타내기 위하여 Fig. 8에 율속 테스트를 도시하였으며, C-rate를 0.1 C에서 2 C로 변경시켜 측정하였다. 코팅되지 않은 Si/C-1.0은 2 C 대비 0.1 C 68%의 용량 유지율을 보이는 것을 확인하였으며, 피치가 코팅된 Si/C-1.5의 경우 0.1 C에서 989 mAh/g, 0.2 C에서 943 mAh/g, 0.5 C에서 903 mAh/g, 1 C에서 862 mAh/g, 2 C에서 803 mAh/g의 용량을 나타내었다. 특히 2 C/0.1 C에서 81%의 용량 유지율을 보여 코팅되지 않은 소재에 비해 고율속에서 우수한 특성을 보였다. 이러한 속도 특성은 나노 크기의 실리콘이 포함된 탄소 구조를 피치로 코팅함으로써 구조적으로 안정된 결과로 생각된다.

제조된 음극 소재의 사이클 전과 50 사이클 후의 저항 특성을 확인하기 위하여 임피던스 실험 분석 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 1000 KHz~0.01 Hz 범위에서 측정하였으며, 곡선은 고주파 영역에서 반원과 저주파 영역에서 경사진 직선을 나타낸다. 사이클 전 Si/C-1.5는 가장 큰 저항값을 보였으며, Pitch@Si/C-1.5는 497 ohm의 저항을 나타내었다. 첫 사이클 이후 안정적인 SEI층이 형성되면서, 50 사이클 후 Pitch@Si/C-1.5는 42 ohm으로 낮은 저항 특성을 보였으며, 저주파 영역에서 피치가 코팅되지 않은 소재에 비해 수직에 가까운

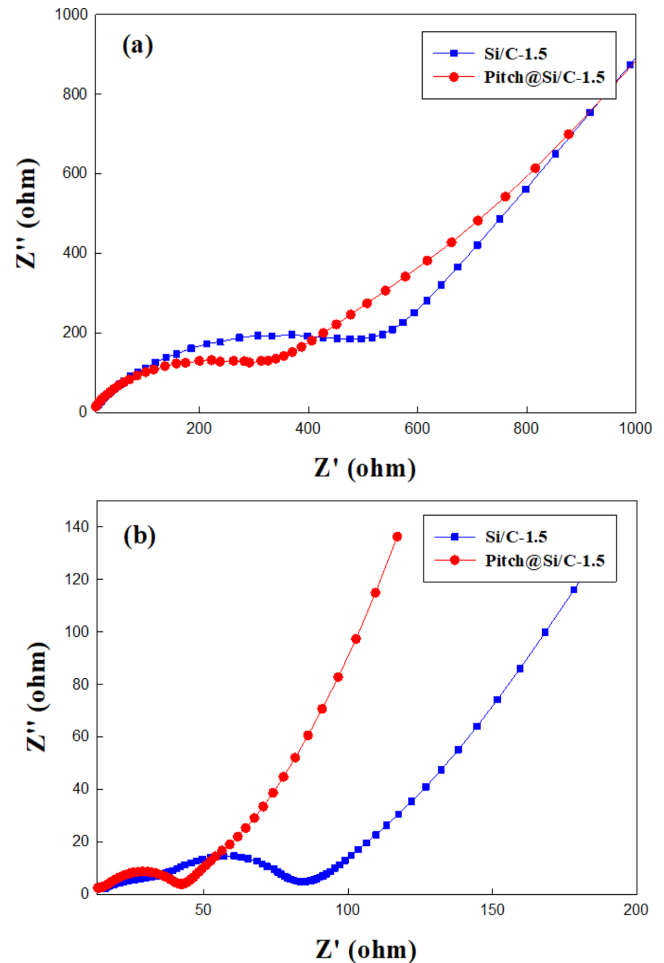


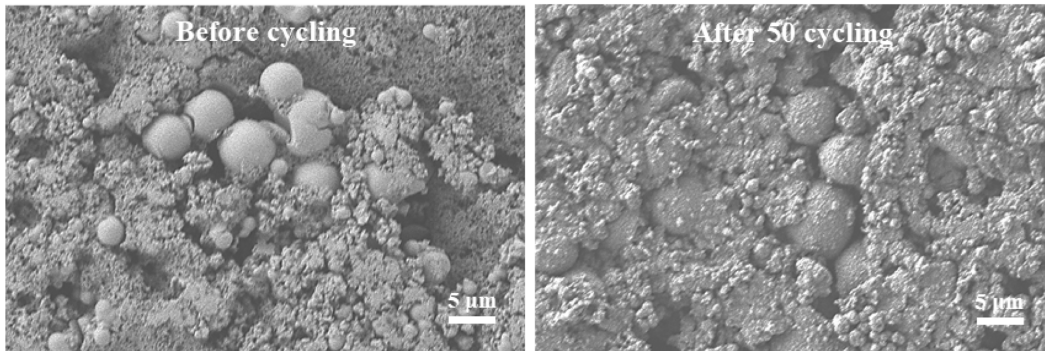
Fig. 9. Nyquist plots of the Pitch@Si/C composite (a) before and (b) after 50 cycles.

직선이 관찰되어 리튬 이온 확산의 향상을 확인하였다.

전기화학 반응에 의한 전극의 표면 및 단면 형태를 조사하기 위하여, 50 사이클 전·후의 SEM 사진을 Fig. 10에 나타내었다. Pitch@Si/C-1.5 음극소재가 우수한 사이클 성능을 나타낸 바와 같이 사이클 후 활물질의 구형 구조와 전극 두께의 변화는 거의 없으며, 이는 안정적으로 형성된 SEI층으로 인해 리튬의 삽·탈리 과정에서 음극 활물질의 파괴 변화를 완화하여 나타내는 결과로 생각된다[22].

셀 내부에서 발생하는 산화 환원 반응의 특성을 조사하기 위해, 피치로 코팅된 실리콘/탄소 음극 소재로 제조한 코인 셀을 0~2.5 V의 구동 전압과 0.1 mV/s의 scan rate로 5 사이클 동안 순환 전압 전류 실험을 수행하여, Fig. 11에 나타내었다. 첫 번째 사이클에서 전해질이 분해되어 생성된 SEI 층의 형성으로 인해 나타난 0.6~0.8 V 구간의 피크는 두 번째 사이클 이후에는 나타나지 않았다. 이로부터 두 번째 사이클 후 안정적인 SEI층 형성으로 인해 리튬 이온의 삽입·탈리 가역성이 개선됨을 알 수 있었다[23]. 리튬 이온의 삽입에 의한 피크가 0.1~0.3 V에서 나타나며, 0.1~0.6 V 구간에서는 리튬 이온의 탈리가 이루어진 것을 확인하였다. Si에서 Li_xSi 의 가역적 변환과 관련된 산화·환원 반응 피크는 음극 소재가 양호하게 합성되었음을 보여준다.

(a) Top view of Pitch@Si/C-1.5 electrode



(b) Cross-section of Pitch@Si/C-1.5 electrode

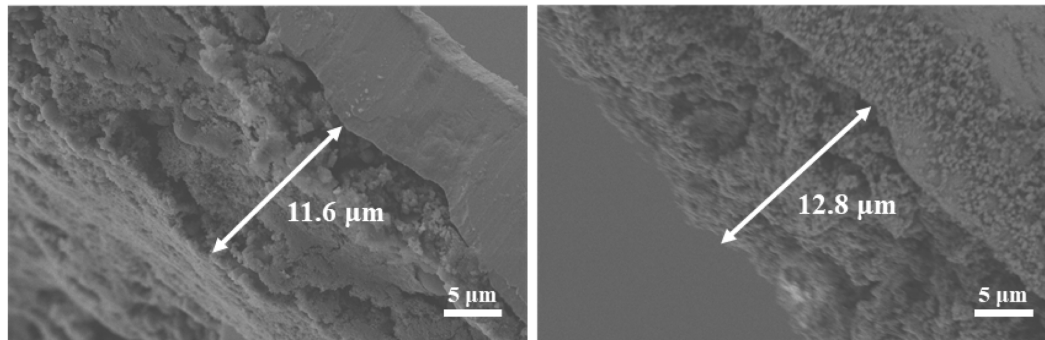


Fig. 10. (a) Top-view and (b) cross-sectional SEM images of the Pitch@Si/C-1.5 electrode at before cycling and after 50 cycles.

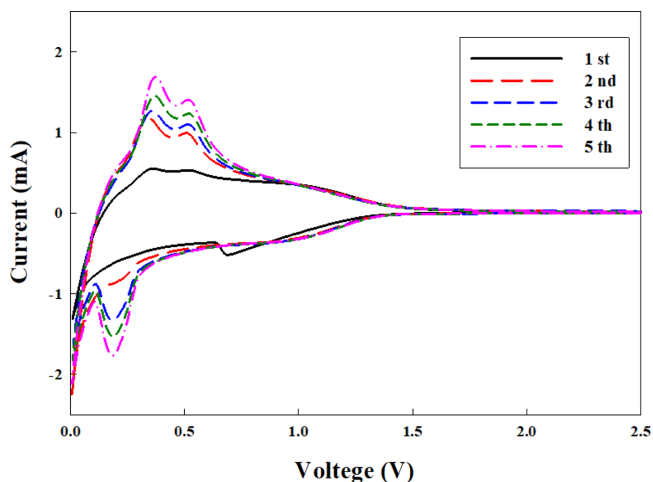


Fig. 11. The cyclic voltammetry profiles of the Pitch@Si/C composite.

4. 결 론

본 연구에서는 실리콘과 수크로스를 수열 합성하여 복합소재를 합성하고, 피치로 코팅하여 리튬이차전지용 피치가 코팅된 실리콘/탄소 음극소재를 제조하였다. 수크로스의 몰 농도와 피치 코팅에 따른 음극 복합소재의 물성 및 전기화학 특성을 조사하였다. 활물질, 도전재 및 바인더의 조성이 5:2:3인 Si/C-1.5는 가장 우수한 용량과 안정성을 보였으며, 이와 같은 5:2:3 전극 조성을 사용하여 피치로 코팅된 Si/C-1.5를 0.1 C에서 전기화학 테스트한 결과 50 사이클 후 909 mAh/g의 가역 용량, 82%의 용량 보존율과 2 C/0.1 C

에서 81%의 속도 특성을 나타내었다. 1.5 M의 수크로스를 사용하고, 실리콘/탄소 복합소재를 피치로 코팅하였을 때, 제조된 음극 복합소재 중 가장 우수한 용량 및 사이클 안정성 결과를 얻었다. 따라서 수열 합성과 피치 코팅에 의해 제조된 복합소재는 고용량 및 장기 안정성이 요구되는 리튬이차전지용 음극 활물질로 활용될 수 있음을 확인하였다.

감 사

이 논문은 충북대학교 국립대학육성사업(2020)지원을 받아 작성되었음.

References

1. Kobayashi, N., Inden, Y. and Endo, M., "Silicon/soft-carbon Nanohybrid Material with Low Expansion for High Capacity and Long Cycle Life Lithium-ion Battery," *J. Power Sources*, **326**, 235-241(2016).
2. Lee, S. Y. and Lee, J. D., "Electrochemical Characteristics of Silicon/Carbon Anode Materials using Petroleum Pitch," *Korean Chem. Eng. Res.*, **56**(4), 561-567(2018).
3. Zhao, C., Wada, T., De Andrade, V., Gürsoy, D., Kato, H. and Chen-Wiegart, Y. C. K., "Imaging of 3D Morphological Evolution of Nanoporous Silicon Anode in Lithium Ion Battery by X-ray Nano-tomography," *Nano Energy*, **52**, 381-390(2018).
4. Yang, T., Tian, X., Li, X., Wang, K., Liu, Z., Guo, Q. and Song, Y., "Double Core-Shell Si@C@SiO₂ for Anode Material of Lith-

- ium-Ion Batteries with Excellent Cycling Stability,” *Chem. Eur. J.*, **23**(9), 2165-2170(2017).
5. Wang, Y. X., Chou, S. L., Kim, J. H., Liu, H. K. and Dou, S. X., “Nanocomposites of Silicon and Carbon Derived from Coal Tar Pitch: Cheap Anode Materials for Lithium-ion Batteries with Long Cycle Life and Enhanced Capacity,” *Electrochim. Acta*, **93**, 213-221(2013).
 6. Lee, J. H., Kim, W. J., Kim, J. Y., Lim, S. H. and Lee, S. M., “Spherical Silicon/graphite/carbon Composites as Anode Material for Lithium-ion Batteries,” *J. Power Sources*, **176**(1), 353-358(2008).
 7. Lee, S. H. and Lee, J. D., “Electrochemical Characteristics of Silicon/Carbon Anode Materials using Petroleum Pitch,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **56**(4), 561-567(2018).
 8. Jo, Y. J. and Lee, J. D., “Electrochemical Performance of Graphite/Silicon/Carbon Composites as Anode Materials for Lithium-ion Batteries,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **56**(3), 320-326(2018).
 9. Titirici, M. M., Antonietti, M. and Thomas, A., “A Generalized Synthesis of Metal Oxide Hollow Spheres Using a Hydrothermal Approach,” *Chem. Mater.*, **18**(16), 3808-3812(2006).
 10. Hu, Y. S., Demir-Cakan, R., Titirici, M. M., Müller, J. O., Schlögl, R., Antonietti, M. and Maier, J., “Superior Storage Performance of a Si@SiO_x/C Nanocomposite as Anode Material for Lithium-ion Batteries,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**(9), 1645-1649(2008).
 11. Shen, T., Xia, X. H., Xie, D., Yao, Z. J., Zhong, Y., Zhan, J. Y., Whang, D. H., Wu, J. B., Wang, X. L. and Tu, J. P., “Encapsulating Silicon Nanoparticles Into Mesoporous Carbon Forming Pomegranate-structured Microspheres as a High-performance Anode for Lithium ion Batteries,” *J. Mater. Chem. A*, **5**(22), 11197-11203(2017).
 12. Shin, H. J., Hwang, J. Y., Kwon, H. J., Kwak, W. J., Kim, S. O., Kim, H. S. and Jung, H. G., “Sustainable Encapsulation Strategy of Silicon Nanoparticles in Microcarbon Sphere for High-Performance Lithium-Ion Battery Anode,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **8**(37), 14150-14158(2020).
 13. Han, Y. J., Hwang, J. W., Kim, K. S., Kim, J. H., Lee, J. D. and Im, J. S., “Optimization of the Preparation Conditions for Pitch Based Anode to Enhance the Electrochemical Properties of LIBs,” *J. Ind. Eng. Chem.*, **73**, 241-247(2019).
 14. Choi, S. H., Nam, G., Chae, S., Kim, D., Kim, N., Kim, W. S., Ma, J., Sung, J., Han, M. S., Ko, M., Lee, H. W. and Cho, J., “Robust Pitch on Silicon Nanolayer-embedded Graphite for Suppressing Undesirable Volume Expansion,” *Adv. Energy Mater.*, **9**(4), 1803121(2019).
 15. Zheng, M., Liu, Y., Xiao, Y., Zhu, Y., Guan, Q., Yuan, D. and Zhang, J., “An Easy Catalyst-free Hydrothermal Method to Prepare Monodisperse Carbon Microspheres on a Large Scale,” *J. Phys. Chem. C*, **113**(19), 8455-8459(2009).
 16. Jeong, S., Li, X., Zheng, J., Yan, P., Cao, R., Jung, H. J., Wang, C., Liu, J. and Zhang, J. G., “Hard Carbon Coated Nano-Si/graphite Composite as a High Performance Anode for Li-ion Batteries,” *J. Power Sources*, **329**, 323-329(2016).
 17. Karkar, Z., Guyomard, D., Roué, L. and Lestriez, B., “A Comparative Study of Polyacrylic Acid (PAA) and Carboxymethyl Cellulose (CMC) Binders for Si-based Electrodes,” *Electrochim. Acta*, **258**, 453-466(2017).
 18. Komaba, S., Shimomura, K., Yabuuchi, N., Ozeki, T., Yui, H. and Konno, K., “Study on Polymer Binders for High-capacity SiO₂ Negative Electrode of Li-ion Batteries,” *J. Phys. Chem. C*, **115**(27), 13487-13495(2011).
 19. 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).
 20. Cakan, R. D., Titirici, M. M., Antonietti, M., Cui, G., Maier, J. and Hu, Y. S., “Hydrothermal Carbon Spheres Containing Silicon Nanoparticles: Synthesis and Lithium Storage Performance,” *Chem. Commun.*, **32**, 3759-3761(2008).
 21. Zuo, P., Yin, G., Yang, Z., Wang, Z., Cheng, X., Jia, D. and Du, C., “Improvement of Cycle Performance for Silicon/carbon Composite Used as Anode for Lithium ion Batteries,” *Mater. Chem. Phys.*, **115**(2-3), 757-760(2009).
 22. Shen, T., Xia, X. H., Xie, D., Yao, Z. J., Zhong, Y., Zhan, J. Y., and Wang, D. H., Wu, J. B., Wang, X. L. and Tu, J. P., “Encapsulating Silicon Nanoparticles into Mesoporous Carbon Forming Pomegranate-structured Microspheres as a High-performance Anode for Lithium ion Batteries,” *J. Mater. Chem. A*, **5**(22), 11197-11203(2017).
 23. Li, M., Hou, X., Sha, Y., Wang, J., Hu, S., Liu, X. and Shao, Z., “Facile Spray-drying/pyrolysis Synthesis of Core-shell Structure Graphite/silicon-porous Carbon Composite as a Superior Anode for Li-ion Batteries,” *J. Power sources*, **248**, 721-728(2014).