

## 리튬이온 이차전지에서 Si/CNT/C 음극 복합소재의 전기화학적 성능에 대한 바인더 및 전해액의 효과

최나현 · 김은비 · 염태호\* · 이종대†

충북대학교 화학공학과  
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1  
\*청주대학교 에너지광기술융합학부  
28503 충청북도 청주시 청원구 대성로 298  
(2021년 12월 30일 접수, 2022년 2월 9일 수정본 접수, 2022년 2월 9일 채택)

## Effect of Binder and Electrolyte on Electrochemical Performance of Si/CNT/C Anode Composite in Lithium-ion Battery

Na Hyun Choi, Eun Bi Kim, Tae Ho Yeom\* and Jong Dae Lee†

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University,  
1 Chungdaero, Seowongu, Cheongju, Chungbuk, 28644, Korea  
\*Division of Energy & Optical Technology Convergence, Cheongju University,  
298 Daesungro, Cheongwongu, Cheongju, Chungbuk, 28503, Korea  
(Received 30 December 2021; Received in revised form 9 February 2022; Accepted 9 February 2022)

### 요 약

본 연구에서는 고용량 음극 소재로 활용되는 실리콘의 부피팽창을 개선하기 위해 Si/CNT/C 음극 복합소재를 제조하였다. Si/CNT는 표면 개질에 의한 양전하 실리콘과 음전하 CNT의 정전기적 인력에 의해서 제조되었고, 수열합성에 의해서 구형의 Si/CNT/C 복합소재를 합성하였다. 전극 제조는 poly(vinylidene fluoride) (PVDF), polyacrylic acid (PAA) 및 styrene butadiene rubber (SBR) 바인더를 사용하였고, 1.0 M LiPF<sub>6</sub> (EC:DMC:EMC = 1:1:1 vol%) 전해액 및 fluoroethylene carbonate (FEC)가 첨가된 전해액을 사용하여 전지를 제조하였다. Si/CNT/C 음극 복합소재는 SEM, EDS, XRD 및 TGA를 사용하여 물리적 특성을 분석하였으며, 사이클, 율속, dQ/dV 및 임피던스 테스트를 통해 리튬이온 배터리의 성능을 조사하였다. 활물질로 Si/CNT/C 복합소재, 바인더로 PAA/SBR, 전해액으로 FEC 10 wt%가 첨가된 EC:DMC:EMC 용매를 사용했을 경우, 50 사이클 후 914 mAh/g의 높은 가역 용량과 83%의 용량 유지율 및 2 C/0.1 C에서 70%의 속도 특성을 보여주었다.

**Abstract** – In this study, silicon/carbon nanotube/carbon (Si/CNT/C) composites for anode were prepared to improve the volume expansion of silicon used as a high-capacity anode material. Si/CNT were prepared by electrostatic attraction of the positively charged Si and negatively charged CNT and then hydrothermal synthesis was performed to obtain the spherical Si/CNT/C composites. Poly(vinylidene fluoride) (PVDF), polyacrylic acid (PAA), and styrene butadiene rubber (SBR) were used as binders for electrode preparation, and coin cell was assembled using 1.0 M LiPF<sub>6</sub> (EC:DMC:EMC = 1:1:1 vol%) electrolyte and fluoroethylene carbonate (FEC) additive. The physical properties of Si/CNT/C anode materials were analyzed using SEM, EDS, XRD and TGA, and the electrochemical performances of lithium-ion batteries were investigated by charge-discharge cycle, rate performance, dQ/dV and electrochemical impedance spectroscopy tests. Also, it was confirmed that both capacity and rate performance were significantly improved using the PAA/SBR binder and 10 wt% FEC-added electrolyte. It is found that Si/CNT/C have the reversible capacity of 914 mAh/g, the capacity retention ratio of 83% during 50 cycles and the rate performance of 70% in 2 C/0.1 C.

Key words: Silicon, Carbon nanotube, Hydrothermal synthesis, FEC, Binder

### 1. 서 론

소형 전자기기, 전기 자동차(EV) 및 ESS 저장장치 시장이 발전함에 따라, 높은 에너지 밀도 및 환경친화적인 장점을 갖는 리튬 이

† 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.

온 배터리가 많이 사용되고 있다. 그러나 리튬 이온 배터리에 사용되는 흑연 음극의 제한된 용량은 고에너지 밀도를 갖는 전지를 개발하는 데에 어려움이 있다. 이러한 저 에너지 밀도를 갖는 흑연 음극 배터리는 1회 충전으로 갈 수 있는 전기자동차의 주행거리를 제한할 수 있다. 따라서 대규모의 전기차 시장에 대응하기 위해 고에너지 밀도 음극 제조 연구가 필요하다[1].

높은 매장량을 가지는 실리콘은 상온에서 높은 이론용량(3,572 mAh/g,  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ )과 낮은 작동 전압으로, 현재 고용량 배터리 음극 소재로 주목받고 있다. 리튬화/탈리튬화가 진행되면서 큰 부피 팽창이 발생하여, 충·방전 시 전극 손상으로 인한 급격한 용량 감소를 초래하기 때문에 이를 해결하는 것이 매우 중요하다[2]. 실리콘 음극의 단점을 해결하기 위해 전극과 전지 제조 과정에서 바인더 및 전해액 첨가제에 따른 연구가 이루어지고 있다. 수계 바인더인 polyacrylic acid(PAA) 및 carboxymethyl cellulose(CMC) 등을 사용해 강한 수소 결합으로 활물질과 결합하여 음극의 부피팽창을 완화하는 연구가 진행되고 있으며[3], 전해액 첨가제인 fluoroethylene carbonate(FEC)를 사용하여 높은 환원 전위로 인한 안정한 SEI 층 형성으로 실리콘 음극 특성을 개선하는 많은 연구가 보고되고 있다[4].

전기화학적 성능을 개선하기 위한 다양한 실리콘 음극활물질의 연구로 실리콘 입자의 나노화, 실리콘 섬유 및 실리콘/탄소 복합소재 활용 등이 있다. 나노 실리콘은 벌크 실리콘에 비해 리튬화 공정에서 내부 기계적 응력을 완화하여 전기화학적 성능을 개선할 수 있다[5]. 나노 실리콘을 활용한 실리콘/탄소 복합소재에 사용되는 탄소 매트릭스는 실리콘의 부피 팽창을 완화하고 전기 전도도를 향상시킬 수 있으며, 주로 흑연, 그래핀 및 탄소 나노튜브(CNT) 등과 같은 흑연화 정도가 높은 탄소나 피치 및 당류 등의 비정질 탄소가 사용된다[6,7]. 우수한 전기 전도성 및 기계적 안정성을 갖는 CNT는 실리콘/탄소 음극 복합소재의 높은 성능을 나타낸다고 보고되고 있다[7]. 또한, 비정질 탄소의 전구체로 당류를 사용하여 간단한 수열 합성 공정을 통해 사이클 안정성이 개선된 복합소재를 제조할 수 있다[8].

본 연구에서는 리튬 이온 배터리의 용량과 안정성을 개선하기 위해, 실리콘과 CNT, 수크로스를 사용하여 음극 소재를 합성하고, 바인더와 전해액을 변수로 하여 전지 특성을 조사하였다. 표면 개질된 실리콘과 CNT의 정전기적 반응을 통해 Si/CNT를 제조한 후, 수크로스와 수열 합성하여 Si/CNT/C 음극 복합소재를 제조하였고, SEM, EDS, XRD와 TGA를 사용하여 물리적 특성을 분석하였다.

전극은 PVDF, PAA 및 SBR 바인더를 사용하여 제조하였으며, 1.0 M  $\text{LiPF}_6$  (EC:DMC:EMC=1:1:1 vol%)와 FEC가 첨가된 전해액을 사용해 전지를 제조한 후 사이클, 율속, dQ/dV 및 임피던스 테스트를 통하여 전기화학적 성능을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 정전기적 반응을 통한 Si/CNT 복합소재 제조

표면 개질에 의하여 음전하의 CNT (multiwall, diameter ~15 nm, length ~5  $\mu\text{m}$ , Carbon nano-material Technology)와 양전하의 실리콘(30 nm, CN-VISION) 사이의 정전기적 반응을 사용하여 Si/CNT 복합소재를 제조하였다. 0.4 g의 실리콘과 0.04 g의 cetyltrimethylammonium bromide (CTAB, Sigma Aldrich)를 증류수 80 mL에 용해한 후 4시간 초음파를 처리하였으며, 질산 처리된 CNT 0.04 g과 sodium dodecylbenzene sulfonate (SDBS, Sigma Aldrich) 0.04 g을 증류수 60 mL에 용해하고 4시간 초음파를 처리하여 두 용액을 준비하였다. 표면 개질된 실리콘 용액에 CNT 용액을 한 방울씩 떨어트리면서 12시간 동안 교반하였다. 이후, 원심분리와 24시간 동결 건조를 통해 Si/CNT 복합소재를 제조하였다.

### 2-2. 수열 합성법을 활용한 Si/CNT/C 음극 복합소재 제조

탄소 전구체로 수크로스(SAMCHUN chemical,  $\geq 99\%$ )를 사용하여 수열 합성법을 통해 Si/CNT/C 복합소재를 제조하였다. 제조된 Si/CNT와 실리콘 기준으로 5배의 수크로스를 증류수에 넣어 30분 초음파를 처리하고, 상온에서 1시간 교반하였다. 혼합 용액을 Teflon-lined stainless autoclave에 넣어 200  $^{\circ}\text{C}$ 에서 10시간 동안 수열 합성하였다. 생성물은 진공 여과를 통해 증류수와 에탄올을 사용하여 여러 번 수세하였고, 60  $^{\circ}\text{C}$  오븐에서 건조시킨 후에, 아르곤 가스 분위기 하에 750  $^{\circ}\text{C}$ 에서 6시간 동안 열처리하였다. 최종적으로 제조된 복합소재는 Si/CNT/C로 명명하였으며, 음극 복합소재 제조에 관한 개념도를 Fig. 1에 나타내었다. 비교를 위해 CNT 부착 공정 없이 위의 수열 합성법으로 제조하여 Si/C로 표기하였다.

### 2-3. 리튬이차전지 물성 및 전기화학적 특성 분석

제조된 Si/CNT/C 복합소재의 물성을 분석하기 위해, FE-SEM (Scanning electron microscope, LEO-1530, Carl Zeiss)을 활용하여 입자 크기 및 소재 형태를 조사하였고, EDS (Energy dispersive x-ray spectrometer, Bruker-NS7)를 통해 원소 분포를 확인하였다. 또

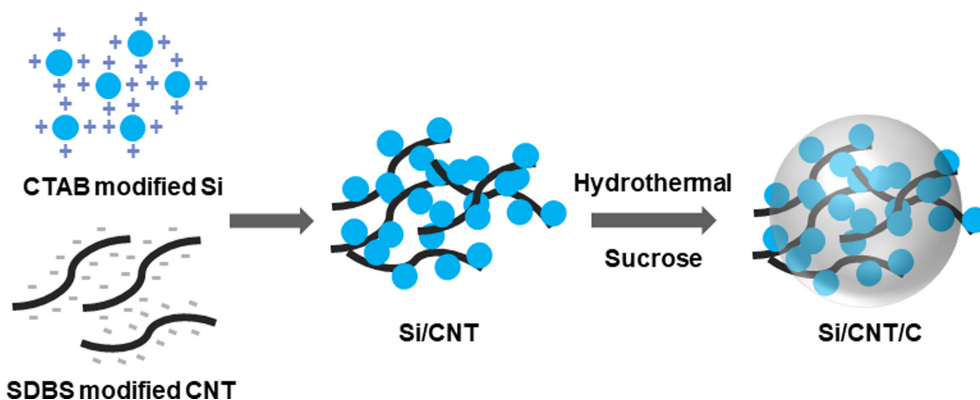


Fig. 1. Schematic diagram of the synthesis process of Si/CNT/C composites.

한, 결정구조를 특성화하기 위해 XRD (High resolution x-ray diffraction, Bruker-D-5005)를 사용하였으며, 실리콘 및 탄소의 함량은 TGA (Thermogravimetric analysis, SDT-2960, TA-Instruments)을 통해 분석하였다.

전기화학적 특성은 아르곤 분위기에서 조립된 코인 셀(CR2032)을 사용하여 조사하였다. 전극을 제조하기 위해, 제조된 활물질과 도전재(Super P), 바인더(PAA, PAA/SBR 또는 PVDF)를 사용하여 60%, 20%, 20%의 중량비로 혼합한 후 용매에 분산시켰다. 제조된 슬러리를 집전체인 구리 호일 위에 도포하고, 잔류 용매를 제거하기 위해 상온에서 12시간 동안 건조하였다. 두께를 조절하기 위해 roll press를 이용하여 70%까지 압연 후, 120 °C에서 2시간 진공 건조하였다. 상대 전극으로 Li metal, 분리막은 Celgard 2400을 사용하고, 1.0 M LiPF<sub>6</sub> (EC:DMC:EMC=1:1:1 vol%) 전해액 또는 10 wt%의 FEC 첨가제가 추가된 전해액을 사용하여 전지를 제조하였다.

제조된 전지는 24시간 안정화 후 테스트하였고, WBCS 3000 Battery Cycler (Won A Tech)를 이용하여 CC/CV (constant current/

constant voltage) 복합 모드를 적용하였다. 사이클 테스트는 전압 범위 0.05-1.5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)에서 사이클의 용량과 수명을 조사하였고, 율속 특성은 0.1, 0.2, 0.5, 1 및 2 C로 인가되는 전류량을 변경하면서 전지 용량을 확인하였다. 또한, 1000 kHz~0.01 Hz의 범위에서 임피던스를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. Si/CNT/C 음극 소재의 물리적 특성

제조된 리튬 이온 배터리 음극용 Si/CNT/C 복합소재의 입자 특성을 분석하기 위해 SEM 사진을 Fig. 2에 나타내었다. SEM 분석 결과 Fig. 2(a)에서 실리콘과 CNT가 부착되어 균일하게 분산되어 있음을 확인하였다. 이는 실리콘에 양이온성 계면활성제인 CTAB을 사용해 표면 개질하여 양으로 전하 되었고, 음이온성 계면활성제인 SDBS로 인해 CNT가 음전하로 표면 개질되기 때문에, 정전기적 반응으로 인해 효과적으로 부착된 것으로 생각된다[9]. 수크로스를

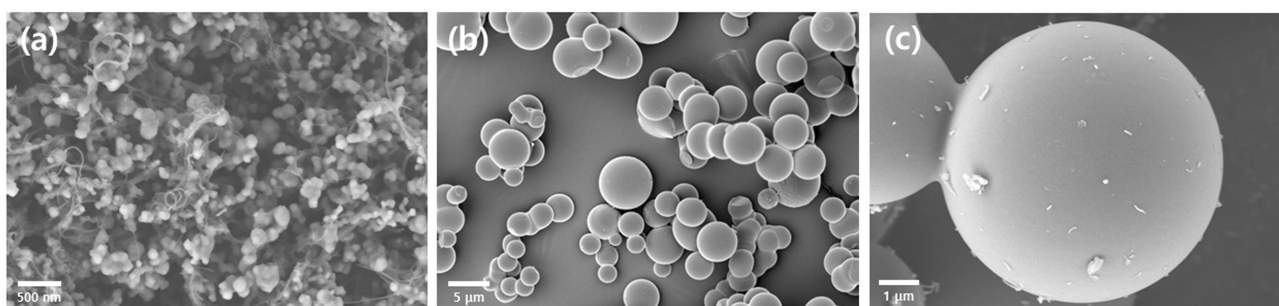


Fig. 2. SEM images of (a) Si/CNT, (b) Carbon spheres and (c) Si/CNT/C.

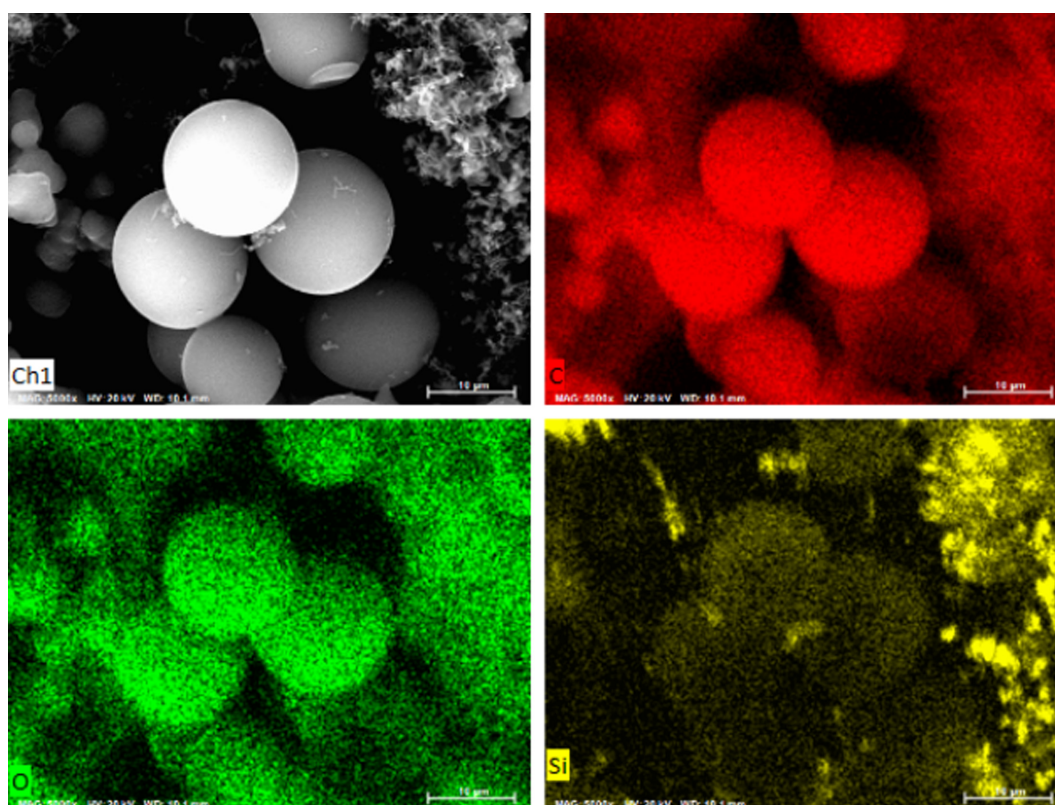


Fig. 3. EDS mapping images of Si/CNT/C composites.

사용하여 수열 합성하면 Fig. 2(b)와 같이 탄소 구체가 생성될 수 있으며, Fig. 2(c)에서 Si/CNT와 수크로스를 수열 합성한 복합소재는 구형의 탄소체가 Si/CNT를 감싸는 형태를 나타내었다. 실리콘 및 탄소의 분포를 확인하기 위해 EDS mapping 분석을 수행하고 결과를 Fig. 3에 제시하였다. SEM과 유사하게 형성된 탄소 구체 내 실리콘이 균일하게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 일부 수크로스와 복합화 되지 못한 Si/CNT가 함께 발견되었으며, 이는 수열 합성을 위한 Si/CNT 대비, 탄소 전구체 양이 좀 더 증가되면 감소시킬 수 있을 것이라고 생각된다[10].

음극 복합소재의 결정구조를 확인하기 위해 XRD 분석을 하여 Fig. 4에 도시하였다. 복합소재에서 실리콘은 28.2°, 47.2°, 55.9°, 68.9°, 76.2°에서 주요 피크가 나타났으며, (111), (220), (311), (400) 및 (331)의 결정구조를 나타낸다[11]. 또한, 22-25°에서 넓은 피크는 비정질 탄소 구조를 나타내고, CNT 피크는 26.4°, 42.9°에서 미세하게 관찰되며, 이는 (002) 및 (100)의 결정구조를 갖는 것을 확인하였다[12]. 이를 통해 실리콘, CNT와 비정질 탄소가 음극 복합소재 내에 포함되어 있음을 알 수 있다.

제조된 음극 소재는 5 °C/min의 승온 속도로 25~900 °C의 온도 구간에서 공기 분위기 하에서 TGA 분석하여 Fig. 5에 결과를 나타

내었다. Si/CNT, Si/CNT/C 복합소재는 450~650 °C 구간에서 탄소의 연소로 인한 무게 손실이 관찰되었으며, 83, 31 wt%의 잔류량으로 보아, 연소되지 않은 실리콘의 함량이 증가됨을 알 수 있었다. 이는 Si/CNT와 수크로스로 형성된 Si/CNT/C가 Si/CNT보다 탄소의 비율이 증가하게 되며, 이에 따른 상대적인 실리콘의 함량은 감소하기 때문인 것으로 생각된다. 또한, 700 °C 이후 TGA 곡선 무게 증가는 실리콘이 산화됨에 따라 SiO<sub>2</sub>가 형성된 결과로 생각된다[13].

### 3-2. Si/CNT/C 음극 소재의 전기화학적 특성

음극 복합소재에 대해 전기화학 반응 및 산화-환원 피크를 조사하기 위해 dQ/dV 그래프를 Fig. 6에 나타내었다. Si/CNT/C와 Si/C 음극 복합소재 전극은 실리콘의 산화-환원 피크를 나타내며, 0.23 및 0.08 V에서 두 개의 환원 피크를, 0.3 및 0.49 V에서 두 개의 산화 피크를 갖는다. 환원 피크는 결정질 Si (0.23 V)의 비정질화 및 비정질 Li<sub>x</sub>Si에서 Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub> (0.08 V)로의 상전이에 해당하며, 산화 피크는 Li<sub>x</sub>Si (0.3 V) 및 Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub> (0.49 V)에서 탈합금을 확인할 수 있다[14,15].

수열합성을 통해 제조된 음극 복합소재에 대해 전기화학적 성능을 평가하기 위하여, 0.1 C에서 사이클 테스트하여 결과를 Fig. 7에 제시하였다. 사이클 안정성은 전지의 활성화를 통한 안정적 SEI 층을

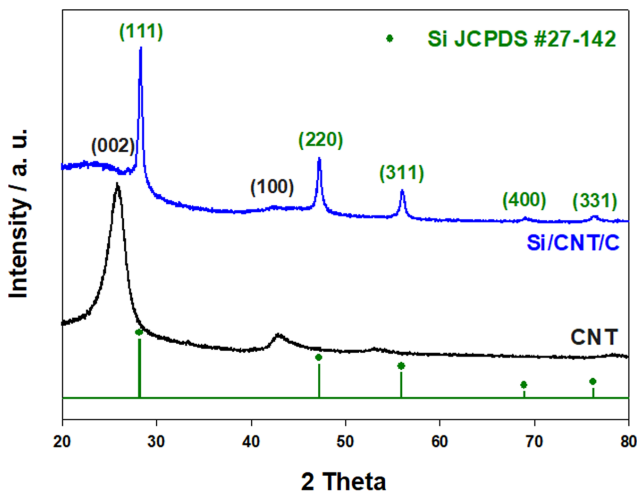


Fig. 4. XRD patterns of Si/CNT/C composites.

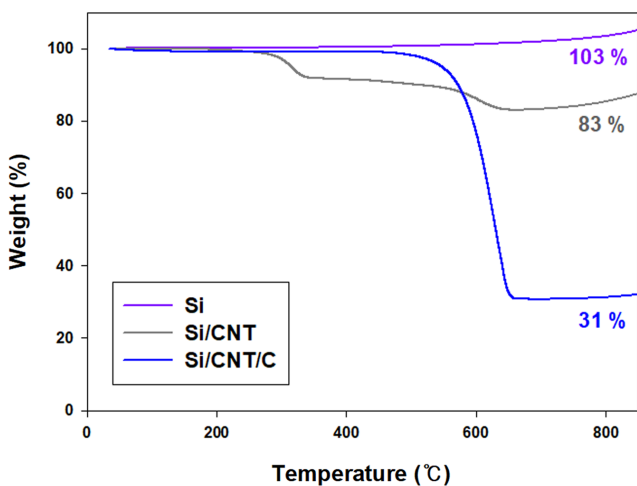


Fig. 5. TGA curves of Si/CNT/C composites.

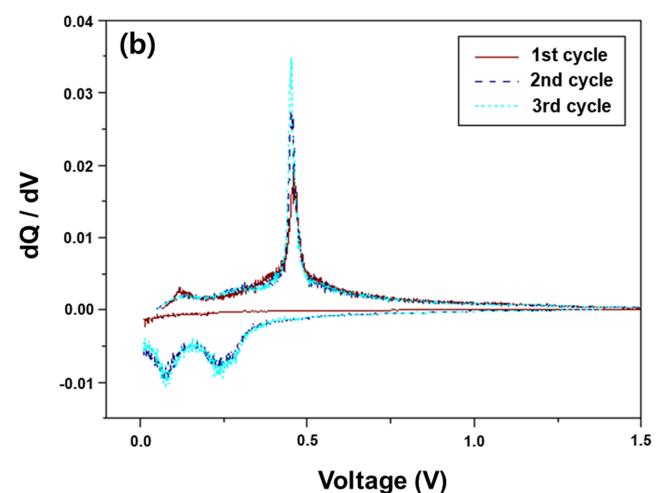
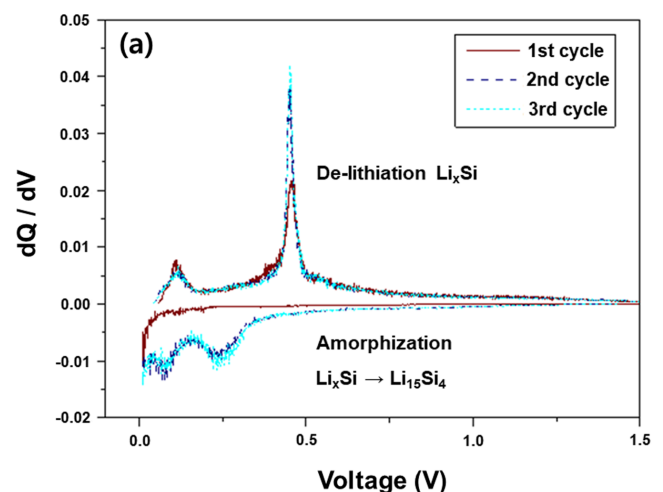


Fig. 6. Differential capacity plots of (a) Si/CNT/C and (b) Si/C microspheres.



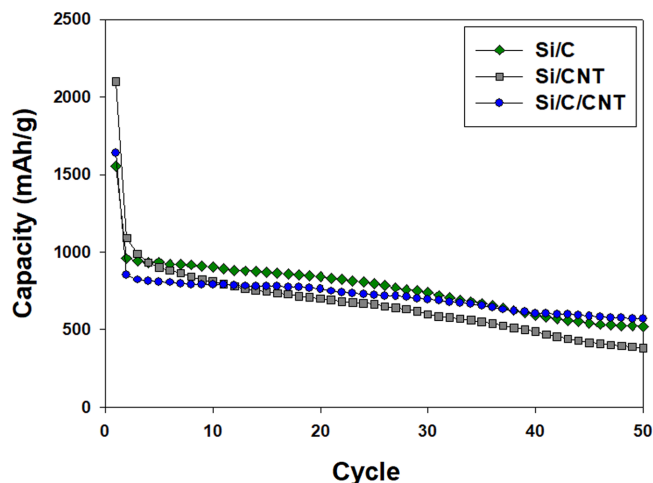


Fig. 7. Cycle performances of the anode materials.

형성하는 5 사이클 대비 50 사이클에서의 용량을 기준으로 나타내었다. Si/C 복합소재는 1,557 mAh/g, Si/CNT 복합소재는 2,102 mAh/g, Si/CNT/C 복합소재는 1,638 mAh/g의 초기 가역 용량을 나타내었다. 또한, 사이클 안정성은 각각 56, 42, 70%로, CNT가 소량 첨가된 Si/CNT/C 복합소재가 우수한 사이클 특성을 보였다. Park 등[16]의 연구에서 보고한 바와 같이, CNT와 비정질 탄소를 포함하는 실리콘 복합소재는 본 연구에서의 결과와 유사한 높은 용량 및 수명을 보인다.

가장 우수한 전기화학 특성을 나타낸 Si/CNT/C 음극 복합소재에 대하여, 바인더에 따른 사이클 특성 평가 실험을 진행하였으며, 0.1 C 조건에서 수행된 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 유계 바인더인 PVDF와 수계 바인더인 PAA, SBR을 사용하였고, SBR 바인더의 첨가 및 조성에 따른 전기화학 특성을 확인하였다. PAA 바인더에 대한 초기 용량은 1638 mAh/g을 보였으며, 사이클 안정성은 70%를 나타내었다. 유계 바인더 PVDF는 실리콘 사이의 반데르발스 힘이 약하기 때문에, 사이클이 진행되면서 실리콘의 큰 부피 변화를 완충하기 어려워 실리콘의 분해와 전기 접촉 손실을 유발할 수 있다

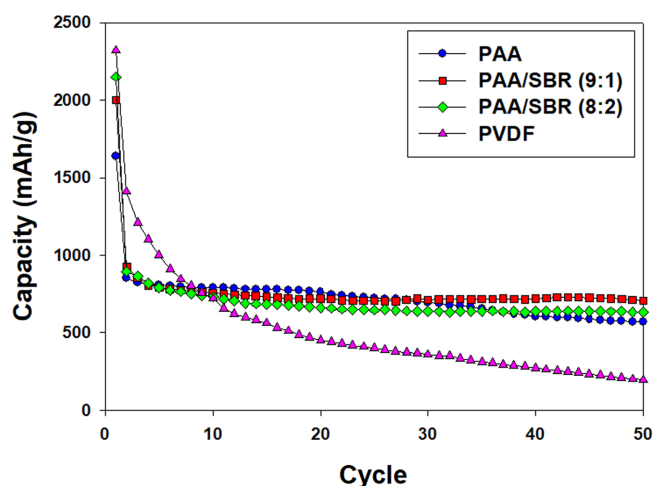


Fig. 8. Cycle performances of the Si/CNT/C composites according to binders.

[17]. 반면에, 수계 바인더 PAA는 바인더와 실리콘 사이에 강한 수소 결합을 형성할 수 있는 카르복실 산으로 구성되며, 기계적 특성이 잘 변하지 않는다고 보고되며[17,18], 이러한 이유로 PAA 바인더를 사용했을 때, PVDF 바인더에 비해 안정성이 향상된다고 생각된다. 안정성을 보다 개선하기 위해 PAA 바인더에 SBR 바인더를 10, 20 wt% 첨가하여 실험하였으며, PAA/SBR (9:1)과 PAA/SBR (8:2)에 대한 음극 소재의 초기 용량은 2,001, 2,151 mAh/g, 사이클 안정성은 89, 80%를 나타내었다. 극판과의 접착력이 우수한 SBR 바인더는 PAA 바인더의 낮은 취성을 보강할 수 있어, PAA 바인더를 단독으로 사용한 경우에 비해 개선된 안정성을 나타낸다. 하지만 많은 양의 SBR 바인더의 사용은 리튬 이온 확산을 방해하고 활물질 표면 장벽 형성으로 인해 사이클 성능을 악화시킬 수 있어, SBR을 10 wt% 첨가했을 때 우수한 성능을 나타내는 것으로 생각된다[19].

활물질로 Si/CNT/C 복합소재와 PAA/SBR (9:1) 바인더로 전극을 제조하여, 전해액 및 첨가제에 따른 사이클 특성을 평가한 결과를 Fig. 9에 제시하였다. EC:DMC:EMC + FEC 10 wt% 전해액에 대한 Si/CNT/C 복합소재는 2,208 mAh/g의 초기 용량을 나타내었고, EC:DMC:EMC 전해액에 비해 초기 효율이 15% 향상되었다. 또한, 50 사이클에서 914 mAh/g의 높은 가역 용량과 83%의 용량 유지율을 보였다. FEC 첨가제는 EC:DMC:EMC 용매에 비해 환원 전위가 높아 먼저 분해되어 활물질 표면에 균일한 SEI층을 형성할 수 있으며, 쿨롱 효율과 용량 유지율을 향상시킬 수 있다고 보고된다[20]. 따라서, EC:DMC:EMC + FEC 10 wt% 전해액이 EC:DMC:EMC 전해액과 유사한 안정성을 보이지만 용량이 개선된 사이클 특성을 보이는 것으로 생각된다.

다양한 C-rate에서 음극 복합소재의 용속 테스트 결과를 Fig. 10에 도시하였다. 우수한 전기화학적 특성을 보인 Si/CNT/C 복합소재를 활물질로 사용하고, PAA/SBR (9:1) 바인더를 사용해 제조한 전극을 기준으로 하여, EC:DMC:EMC 전해액과 EC:DMC:EMC + FEC 10 wt% 전해액에 대해 속도 특성을 조사하였다. FEC가 첨가된 전해액은 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 0.1 C에서 1,130, 1,060, 972, 894, 781, 976 mAh/g을 나타내었고, 2 C/0.1 C에서 70%의 용량 유지율과, 0.1 C/0.1 C에서 86%의 용량 회복율을 보였다. FEC가 첨가된 전해액은

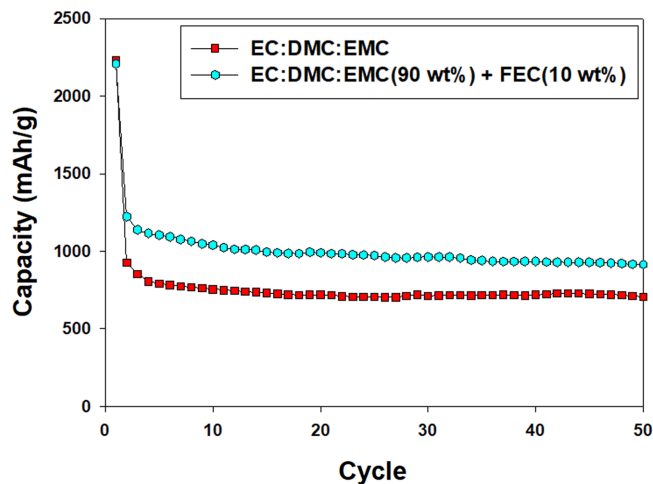


Fig. 9. Cycle performances of the Si/CNT/C composites with and without FEC.

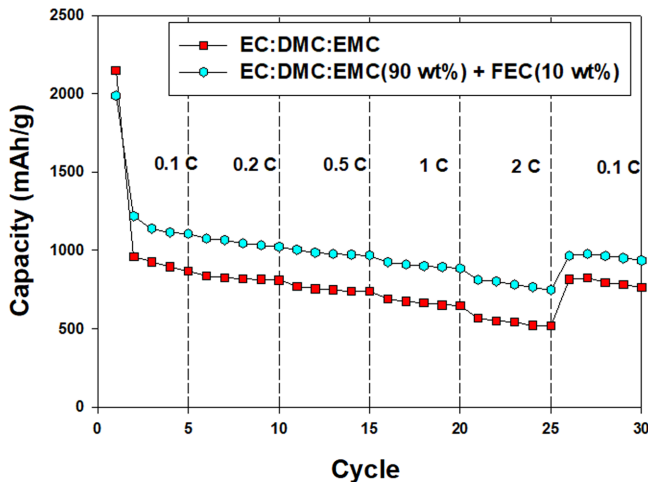


Fig. 10. Rate performances of the Si/CNT/C composites with and without FEC.

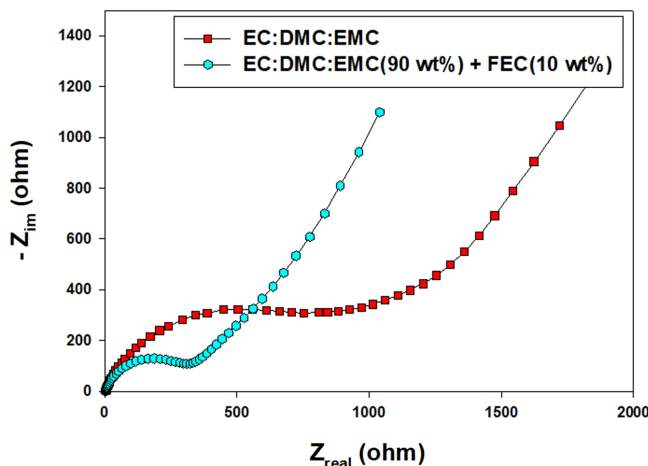


Fig. 11. Nyquist plots of the Si/CNT/C composites with and without FEC.

지속적인 전해질 분해를 방지하여 FEC가 첨가되지 않은 전해액에 비해 11%의 속도특성의 개선으로, 고 율속에서 우수한 특성을 나타내는 것으로 생각된다.

음극 복합소재의 임피던스를 1000 kHz~0.01 Hz 범위에서 측정한 결과를 Fig. 11에 제시하였다. 고주파 영역에서 반응은  $R_{ct}$ 로 전극과 계면 사이의 전하 전달 저항이며, 저주파 영역에서 관찰되는 경사진 직선은 Warburg 저항으로 리튬 이온의 확산을 나타낸다 [21]. FEC가 첨가된 전해액의  $R_{ct}$ 는 310 ohm을 보이며, 이는 우수한 사이클 안정성, 쿨롱 효율 및 속도 성능과 함께 낮은 저항 특성을 나타낸다는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 실리콘의 부피 팽창 문제를 해결하기 위해 CNT를 부착하여 Si/CNT 복합소재를 만들고, 탄소 전구체로 수크로스 및 수열 합성하여 Si/CNT/C 음극 복합소재를 제조하였다. 실리콘과 CNT를 계면활성제를 사용해 표면 개질하여 정전기적 반응을 통해 부착하였으며, 음극 소재의 안정성을 개선하기 위해 수열 합성하였

다. 표면 개질과 수열합성에 의해 제조된 Si/CNT/C 복합소재는 구형의 입자 형태와 탄소 구체 내 실리콘이 균일하게 분산된 형태를 나타내었다. 제조된 소재를 사용하여 바인더(PVDF, PAA, PAA/SBR)와 전해액 및 첨가제에 따른 전기화학적 특성을 조사하였다. 활물질로 Si/CNT/C 복합소재, 바인더로 PAA/SBR(9:1), 전해액으로 1.0 M LiPF<sub>6</sub> [EC:DMC:EMC (90 wt%) + FEC (10 wt%)]을 사용해 제조된 전지는 50 사이클에서 914 mAh/g의 우수한 가역 용량과 83%의 용량 유지율을 보였으며, 2 C/0.1 C에서 70%의 속도 특성을 보였다.

#### 감 사

이 논문은 충북대학교 국립대학육성사업(2021)지원을 받아 작성되었음.

#### References

1. Eshetu, G. G., Zhang, H., Judez, X., Adenusi, H., Armand, M., Passerini, S. and Figgemeier, E., "Production of High-energy Li-ion Batteries Comprising Silicon-containing Anodes and Insertion-type Cathodes," *Nat. Commun.*, **12**, 5459(2021).
2. Piwko, M., Kuntze, T., Winkler, S., Straach, S., Härtel, P., Althues, H. and Kaskel, S., "Hierarchical Columnar Silicon Anode Structures for High Energy Density Lithium Sulfur Batteries," *J. Power Sources*, **351**, 183-191(2017).
3. 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).
4. Etacheri, V., Haik, O., Goffer, Y., Roberts, G. A., Stefan, I. C., Fasching, R. and Aurbach, D., "Effect of Fluoroethylene Carbonate (FEC) on the Performance and Surface Chemistry of Si-Nanowire Li-Ion Battery Anodes," *Langmuir*, **28**(1), 965-976(2012).
5. Xu, Z. L., Liu, X., Luo Y., Zhou, L. and Kim, J. K., "Nanosilicon Anodes for High Performance Rechargeable Batteries," *Prog. Mater. Sci.*, **90**, 1-44(2017).
6. Su, M., Liu, S., Tao, L., Tang, Y., Dou, A., Lv, J. and Liu, Y., "Silicon@graphene Composite Prepared by Spray-drying Method as Anode for Lithium Ion Batteries," *J. Electroanal. Chem.*, **844**(2), 86-90(2019).
7. Zhang, Y., Li, K., Ji, P., Chen, D., Zeng, J., Sun, Y., Zhang, P. and Zhao, J., "Silicon-multi-walled Carbon Nanotubes-carbon Microspherical Composite as High-performance Anode for Lithium-ion Batteries," *J. Mater. Sci.*, **52**, 3630-3641(2017).
8. Shao, D., Tang, D., Mai, Y. and Zhang, L., "Nanostructured Silicon/porous Carbon Spherical Composite as a High Capacity Anode for Li-ion Batteries," *J. Mater. Chem. A*, **1**, 15068-15075(2013).
9. Zhou, S., Zhang, M. and Xian, X., "Si@CNTs@melamine-formaldehyde Resin-based Carbon Composite and Its Improved Energy Storage Performances," *J. Appl. Polym. Sci.*, **138**(3), 49688(2021).
10. Choi, N. H. and Lee, J. D., "Electrochemical Performances of Spherical Silicon/carbon Anode Materials Prepared by Hydrothermal Synthesis," *Korean Chem. Eng. Res.*, **59**(3), 326-332(2021).
11. Yang, X. Q., McBreen, J., Yoon, W. S., Yoshio, M., Wang, H., Fukuda, K. and Umeno, T., "Structural Studies of the New Car-

- bon-coated Silicon Anode Materials Using Synchrotron-based in situ XRD," *Electrochem. Commun.*, **4**(11), 893-897(2002).
12. Lee, D. Y., Lee, M. H., Kim, K. J., Heo, S., Kim, B. Y. and Lee, S. J., "Effect of Multiwalled Carbon Nanotube (M-CNT) Loading on M-CNT Distribution Behavior and the Related Electromechanical Properties of the M-CNT Dispersed Ionomeric Nanocomposites," *Surf. Coat. Technol.*, **200**(5-6), 1920-1925(2005).
  13. Lee, H. Y. and Lee, J. D., "Electrochemical Characteristics of Porous Silicon/Carbon Composite Anode Using Spherical Nano Silica," *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(4), 459-464(2016).
  14. Zhang, W. J., "Lithium Insertion/extraction Mechanism in Alloy Anodes for Lithium-ion Batteries," *J. Power Sources*, **196**(3), 877-885(2011).
  15. Li, X., Cho, J. H., Li, N., Zhang, Y., Williams, D., Dayeh, S. A. and Picraux, S. T., "Carbon Nanotube-Enhanced Growth of Silicon Nanowires as an Anode for High-Performance Lithium-Ion Batteries," *Adv. Energy Mater.*, **2**(1), 87-93(2012).
  16. Park, B. H., Jeong, J. H., Lee, G. W., Kim, Y. H., Roh, K. C. and Kim, K. B., "Highly Conductive Carbon Nanotube Micro-spherical Network for High-rate Silicon Anode," *J. Power Sources*, **394**, 94-101(2018).
  17. Chen, H., Wu, Z., Su, Z., Hencz, L., Chen, S., Yan, C. and Zhang, S., "A Hydrophilic Poly (methyl vinyl ether-alt-maleic acid) Polymer as a Green, Universal, and Dual-functional Binder for High-performance Silicon Anode and Sulfur Cathode," *J. Energy Chem.*, **62**, 127-135(2021).
  18. Komaba, S., Shimomura, K., Yabuuchi, N., Ozeki, T., Yui, H. and Konno, K., "Study on Polymer Binders for High-capacity SiO Negative Electrode of Li-ion Batteries," *J. Phys. Chem. C*, **115**(27), 13487-13495(2011).
  19. Ha, S., "Electrochemical and Thermal Behavior of Energy Storage and Conversion Systems: Lithium Ion Batteries and PEM Fuel Cells," *ProQuest*, 3664028(2015).
  20. Xu, C., Lindgren, F., Philippe, B., Gorgoi, M., Björefors, F., Edström, K. and Gustafsson, T., "Improved Performance of the Silicon Anode for Li-ion Batteries: Understanding the Surface Modification Mechanism of Fluoroethylene Carbonate as An Effective Electrolyte Additive," *Chem. Mat.*, **27**(7), 2591-2599(2015).
  21. Lee, J. H., Kim, S. H., Kim, W. and Choi, W. J., "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).

#### Authors

**Na Hyun Choi:** Master, Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea; skgus013@naver.com

**Eun Bi Kim:** Master course, Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea; eunbi1924@naver.com

**Tae Ho Yeom:** Professor, Department of Energy & Optical Technology Convergence, Cheongju University, Cheongju 28644, Korea; thyeom@cju.ac.kr

**Jong Dae Lee:** Professor, Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea; jdlee@chungbuk.ac.kr