

정전기적 자가결합법으로 제조된 2차원 티타늄 카바이드(MXene)/실리콘 음극 복합소재의 전기화학적 특성

김동민 · 이종대[†]

충북대학교 화학공학과
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1
(2024년 6월 24일 접수, 2024년 7월 5일 수정본 접수, 2024년 7월 5일 채택)

Electrochemical Characteristics of 2-Dimensional Titanium Carbide(MXene)/Silicon Anode Composite Prepared by Electrostatic Self-assembly

Dong Min Kim and Jong Dae Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 1 Chungdaero, Seowongu, Cheongju, Chungbuk, 28644, Korea
(Received 24 June 2024; Received in revised from 5 July 2024; Accepted 5 July 2024)

요 약

본 연구에서는 고성능 리튬이온전지용 음극 소재로써 2차원 구조의 티타늄 카바이드(MXene)와 나노 실리콘의 정전기적 결합을 통한 MXene/Si 음극 복합소재를 제조하였다. LiF/HCl을 이용하여 Ti_3AlC_2 MAX를 에칭해 $Ti_3C_2T_x$ MXene을 제조하였으며, 정전기적 결합을 형성하기 위해 나노 실리콘의 표면을 CTAB (Cetyltrimethylammonium bromide)을 활용하여 양전하로 대전하였다. MXene/Si 음극 복합소재는 제조된 MXene과 대전된 실리콘의 간단한 혼합 공정을 통해 성공적으로 제조되었다. 제조된 복합소재의 물리적 특성과 전기화학적 특성을 MXene과 실리콘의 조성비에 따라 조사하였으며, 전극의 안정성을 평가하기 위해 충·방전 사이클 후의 전극 표면을 분석하였다. MXene/Si 복합소재는 MXene 대비 실리콘 조성 비율이 2, 3 및 4로 증가할수록 1962.9, 2395.2 및 2504.3 mAh/g의 높은 초기 방전용량을 나타내었다. MXene과 실리콘 조성비가 1 : 4인 MXene/Si-4는 100 사이클에서 1387.5 mAh/g의 가역 용량과 74.5%의 용량 유지율을 나타내었으며, 4.0 C의 높은 율속에서도 700.5 mAh/g으로 높은 용량을 발현하였다. 이러한 결과를 통해 정전기적 결합으로 제조된 MXene/Si 복합소재는 고성능 리튬이온배터리용 음극소재로 적용 될 수 있다.

Abstract – In this study, the MXene/Si composite was prepared by electrostatic assembly with 2-dimensional structured titanium carbide (MXene) and nano silicon for anode material of high-performance lithium-ion battery. $Ti_3C_2T_x$ MXene was synthesized by etching the Ti_3AlC_2 MAX with LiF/HCl, and the surface of nano silicon was charged to positively using CTAB (Cetyltrimethylammonium bromide). The MXene/Si anode composite was successfully manufactured by simple mixing process of synthesized MXene and charged silicon. The physical and electrochemical properties of prepared composite were investigated with MXene-silicon composition ratio, and the surface of electrode after cycles was analyzed to evaluate stability of the electrode. The MXene/Si composites demonstrated high initial discharge capacities of 1962.9, 2395.2 and 2504.3 mAh/g as the silicon composition ratio increased to 2, 3 and 4 compared to MXene, respectively. MXene/Si-4, which is MXene and silicon ratio with 1 : 4, exhibited 1387.5 mAh/g of reversible capacity, 74.5% of capacity retention at 100 cycles and high capacity of 700.5 mAh/g at high rate of 4.0 C. As the results, the MXene/Si composite prepared by electrostatic-assembly could be applied to anode materials for high-performance LIBs.

Key words: MXene, Nano silicon, Electrostatic self-assembly, Anode materials, LIBs

1. 서 론

전기 자동차(Electric Vehicle, EV) 및 대용량 에너지 저장 시스템(Energy Storage System, ESS)의 수요가 증가함에 따라 고성능 리튬 이온 배터리(Lithium-ion Batteries, LIBs)의 개발이 필요하다. 실리콘은 높은 이론적 용량(~4200 mAh/g)과 낮은 작동 전위(~0.4 V vs. Li^+/Li)로 차세대 LIBs 용 음극소재로써 활발히 연구되고 있는 소재이

[†]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.

며, 기존의 상용 음극재인 흑연을 대체하여 리튬 이온 배터리의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다[1]. 그러나 충·방전 과정에서 실리콘 격자 내로 리튬 이온 삽입·탈리되며 최대 300%의 부피팽창이 발생하고, 이는 실리콘 입자의 구조적 붕괴를 유발한다. 이로 인해 실리콘 입자에 균열이 발생하고, 생성된 균열을 따라 불안정한 고체 전해질 계면(Solid Electrolyte Interphase, SEI)이 반복적으로 형성되며 전극의 저항 증가와 전기적 단락 초래 및 급격한 용량 감소를 보인다[2]. 이러한 실리콘의 불안정한 사이클 안정성을 개선하기 위하여 나노 구조 실리콘, 실리콘-탄소 복합소재, 실리콘-금속 합금 및 SiO_x 등이 개발되었다[3]. 나노 사이즈의 실리콘은 입자 크기가 감소함에 따라 부피팽창에 의한 응력이 최소화되어 수명 특성이 향상되며[4], 탄소, 금속 및 실리콘 산화물 등의 안정한 물질을 활용하여 제조된 복합소재는 충·방전 중 실리콘의 부피팽창을 효과적으로 완화하고 전도성을 향상하여 전기화학적 성능 및 사이클 수명을 향상시킬 수 있다고 보고되었다[5].

MXene은 2차원 구조의 전이 금속과 탄소 또는 질소의 복합체로써 $M_{n+1}X_nT_x$ ($n = 1, 2, \text{ or } 3$)의 형태를 갖는 층 구조의 물질이다. 이때 M은 Ti, Mo 및 V와 같은 전이금속, X는 탄소 또는 질소이고, T_x 는 -F, -OH, =O와 같은 표면 작용기를 나타낸다. MXene은 MAX 상(phase)의 물질에서 알칼리 금속(A)을 제거함으로써 제조되며, 우수한 전기 전도성 및 물리적 안정성을 보이고 합성 과정에서 형성된 표면 작용기에 의해 물리화학적 특성이 뛰어난 장점이 있다[6]. 최근 MXene을 촉매, 센서, 커패시터 등의 다양한 분야에 적용하기 위한 연구가 진행되었으며, 각 분야에서 우수한 성능을 보이는 것으로 보고되었다[7]. 또한 MXene 특유의 층 구조는 금속 이온의 확산을 용이하게 함으로써 우수한 충·방전 속도 및 효율을 나타내어 금속 이온 배터리용 전극 소재로서의 활용이 연구되고 있다. 그중 리튬 이온 배터리용 음극 소재로 다양한 MXene 물질 중에서 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 가 주목받고 있는데, 이는 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 의 간단한 제조 공정, 뛰어난 전기전도도, 기계적 안정성, 낮은 이온 확산 저항 및 낮은 작동 전압 등에 기인한다[8]. 그러나 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 의 전기화학적 용량이 낮아 이를 보완하기 위해 고용량의 실리콘을 도입하여 복합소재의 성능을 향상시키는 연구가 활발히 진행되고 있다[9]. Zhang 등의 연구[10]에 의하면 MXene 표면에 실리카 코팅 및 환원한 뒤 탄소층을 코팅하여 제조된 음극 복합소재는 1674 mAh/g의 높은 초기 용량과 81.3 %의 초기

쿨롱 효율을 보였으며, 장기 사이클 안정성이 우수한 것으로 보고되었다.

본 연구에서는 고성능 리튬이온배터리용 음극 소재로써 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (MXene)과 나노 실리콘의 결합력 향상을 위해 표면 개질을 통한 정전기적 자가결합법으로 음극 복합소재를 제조하였으며, MXene과 실리콘의 비율에 따른 전기화학적 성능을 비교하였다. MAX 상의 Ti_3AlC_2 소재를 LiF/HCl로 에칭하여 2차원 구조의 MXene을 제조하였으며, CTAB을 이용하여 나노 실리콘 표면을 개질한 뒤 MXene과 결합하여 MXene/Si 복합소재를 제조하였다. 제조된 복합소재는 SEM, EDS, XRD 및 XPS를 사용해 물리적 특성을 분석하고, 음극 하프 셀을 제조하여 충·방전 사이클, 율속 테스트, EIS 및 dQ/dV plot을 통해 전기화학적 특성을 분석하였다. MXene/Si 복합소재는 간단한 합성 공정을 통해 성공적으로 제조되었으며, 2000 mAh/g 이상의 초기 방전 용량과 안정적인 사이클 특성 및 뛰어난 고속 충방전 특성을 보여 고성능 리튬이온배터리용 음극소재로 적용될 수 있음을 보였다.

2. 실험

2-1. 2차원 구조의 MXene/Si 복합소재 제조

MAX 상의 Ti_3AlC_2 (Aladdin, 98%, 200 mesh)를 LiF (Thermo Fisher Scientific, 97%)와 HCl (SAMCHUN, 35.0~37.0%)을 사용하여 에칭하여 2차원 구조의 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene을 제조하였다. LiF 2.0 g을 9 M HCl 20 mL에 첨가한 뒤 30분간 교반하여 완전히 용해시켜 에칭 용액을 제조하였다. 제조된 에칭 용액에 1.0 g의 Ti_3AlC_2 를 천천히 첨가한 뒤 40 °C에서 48시간 에칭하여 Al을 제거한 뒤 물과 에탄올 (SAMCHUN, 99.0%, Anhydrous)로 여러 번 원심분리하여 pH를 중화하였다. 원심분리 후 얻어진 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene을 60 °C에서 건조하여 MXene powder를 제조하였다.

MXene/Si 복합소재를 제조하기 위하여 실리콘의 표면을 양전하로 개질하였다. 나노 실리콘(SkySpring Nanomaterials, 99 %, ~100 nm) 0.4 g을 80 mL의 증류수에 분산시킨 뒤 N-Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB, SAMCHUN, 99.0%) 0.04 g을 첨가하여 4시간 초음파 처리하였으며, 제조된 CTAB-Si는 원심분리 후 60 °C에서 건조하였다. 제조된 MXene과 CTAB-Si를 20 mL의 증류수에 분산시킨

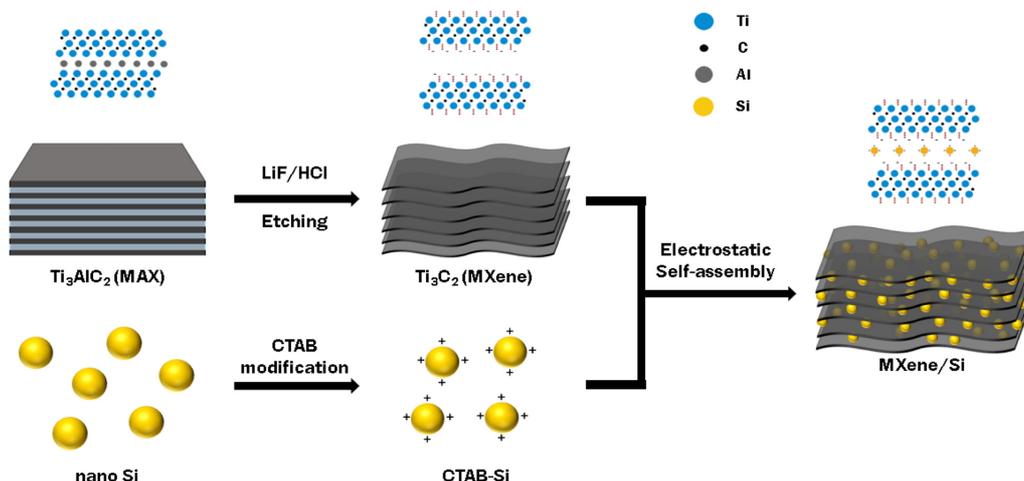


Fig. 1. Schematic diagram for synthesis process of MXene/Si composite.

뒤 2시간 교반하여 정전기적 결합하였으며, 원심분리 후 60 °C에서 건조하여 MXene/Si 복합소재를 제조하였다. 이때 MXene과 CTAB-Si를 1:2, 1:3, 1:4의 중량비로 조절하여 복합소재를 제조하였으며, 각각 MXene/Si-2, MXene/Si-3 및 MXene/Si-4로 명명하였다. MXene/Si 음극 복합소재의 제조 개념도를 Fig. 1에 나타내었다.

2-2. 물성 분석

제조된 복합소재는 입자의 표면 및 형태를 Scanning electron microscope (SEM, Ultra Plus, Carl Zeiss)를 통해 확인하였으며, 표면 원소 분포를 Energy dispersive x-ray spectrometer (EDS, FlatQUAD, Bruker)를 이용해 확인하였다. X-ray diffraction (XRD, JP/SmartLab, Rigaku) 분석을 통해 결정구조를 분석하였고, 소재의 화학적 결합상태를 분석하기 위해 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS, PHI Quantera-II, Ulvac-PHI)를 사용하였다. 제조된 복합소재의 실리콘 함량을 비교하기 위하여 Thermo gravimetric analysis (TGA, TG 209 F1 Libra, NETZSCH) 분석을 하였다.

2-3. 전기화학적 특성 분석

MXene/Si 복합소재의 전기화학적 특성을 조사하기 위해 Li metal을 상대전극으로 하여 코인 셀(CR2032)을 제조하였다. 제조된 MXene/Si 소재, Super P, PAA 및 SBR을 중량비 80 : 10 : 9 : 1로 혼합하여 증류수에 분산시켰다. 제조된 슬러리를 9 μm 두께의 Cu foil 위에 도포한 뒤 건조하였으며, Roll press를 이용해 80% 압연 후 120 °C에서 2시간 진공 건조하여 전극을 제조하였다. 제조된 전극을 이용하여 Ar 분위기에서 전지를 제조하였으며, 분리막으로 Celgard 2400, 전해액으로 1 M LiPF₆ (EC : DEC = 1 : 1, FEC 10 vol%)를 사용하였다. 제조된 전지는 24시간 안정화 후 테스트를 진행하였다. WBCS 3000 Battery Cycler (Won A Tech)를 사용하여 충방전 사이클, 율속 테스트 및 dQ/dV 그래프를 조사하였고 ZIVE LAB MP2 (Won A Tech)를 사용하여 1000 kHz-0.01 Hz 범위에서 저항 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 제조된 MXene 및 MXene/Si 복합소재의 물리적 특성

제조된 MXene/Si 음극 복합소재의 SEM 및 EDS 이미지를 Fig. 2에

나타내었다. Fig. 2(a)는 Ti₃AlC₂ MAX이며, Fig. 2(b)는 (a)의 MAX를 LiF/HCl로 에칭하여 제조된 Ti₃C₂T_x MXene의 SEM 이미지로 MXene 특유의 층 구조가 형성되어 있음을 확인하였다. Fig. 2의 (a)와 (b)를 비교하였을 때, 에칭 공정을 통해 MAX 상의 Ti₃AlC₂가 Ti₃C₂T_x MXene으로 성공적으로 에칭되었음을 확인할 수 있었다. Fig. 2(c, d)는 정전기적 자가결합법을 이용하여 제조된 MXene/Si 복합소재의 SEM 이미지이며, MXene 표면 및 층간에 나노 실리콘이 결합되어 있음을 확인할 수 있다. MXene/Si 복합소재의 제조 시 CTAB를 사용하여 나노 실리콘의 표면을 양전하로 개질하여 진행하였는데, Zhang 등[19]의 연구에 따르면 에칭 과정에서 MXene 표면에 형성된 음전하의 작용기(-O, -OH, -F)에 의해 양전하로 개질된 실리콘과의 정전기적 결합 형성이 용이하다고 보고되었으며, 본 연구에서 제조된 MXene/Si 복합소재 또한 MXene과 Si 간 정전기적 결합을 형성하여 간단한 혼합 공정으로 복합소재를 제조할 수 있었다. Fig. 2(e)는 제조된 MXene의 EDS mapping 이미지이며, C 및 Ti로 구성된 MXene 표면에 O와 F가 분포되어 있음을 보여주었다. 이는 에칭 공정을 거치며 -O, -OH 및 -F 작용기와 산화티타늄의 형성에 의한 것으로 생각된다[11]. 또한 MAX의 구성 성분인 Al이 검출되지 않아 에칭이 성공적으로 진행되었음을 확인할 수 있었다.

MXene의 에칭 및 복합소재의 제조에 따른 결정구조 변화를 확인하기 위해 수행한 XRD 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 에칭 전후의 MAX와 MXene을 비교하였을 때, 에칭 후 MAX 피크(JCPDS No. 52-0875)가 크게 감소하고 9° 부근에서 MXene (002) 피크가 나타난 것을 확인할 수 있다. 또한 MAX (104) 피크의 감소는 MAX의 Al층이 제거되고 Ti₃AlC₂ 상이 Ti₃C₂T_x 상으로 변화되었음을 보이며 [12], 이를 통해 LiF/HCl을 활용한 에칭 공정으로 MXene이 제조되었음을 확인할 수 있다. MXene/Si 복합소재의 XRD 패턴에서는 결정성 실리콘의 피크(JCPDS No. 27-1402)와 MXene (002) 피크가 확인되었다. 이를 통해 정전기적 자가결합법을 활용한 MXene/Si 복합소재가 성공적으로 제조되었음을 알 수 있었다.

Fig. 4는 제조된 MXene/Si 복합소재의 XPS 분석 결과이다. Ti 2p의 결합 에너지는 Ti-C (453.6, 460.2 eV), Ti-O (458.3, 464.5, 464.8 eV), Ti(II) (454.5, 462.1 eV) 및 Ti(III) (455.7, 463.6 eV)로 나눌 수 있으며, Ti와 Si의 직접적인 결합이 관찰되지 않아 MXene 표면의 작용기를 통한 정전기적 결합이 형성되었음을 알 수 있다. C 1s 결합 에

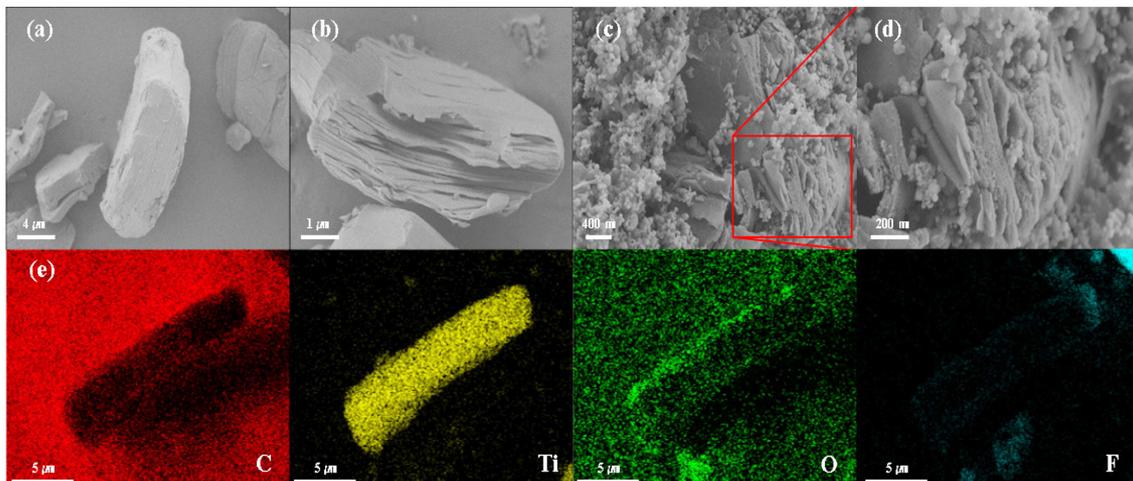


Fig. 2. SEM images of (a) Ti₃AlC₂ MAX, (b) Ti₃C₂T_x MXene, (c, d) MXene/Si composite. (e) EDS mapping images of Ti₃C₂T_x MXene.

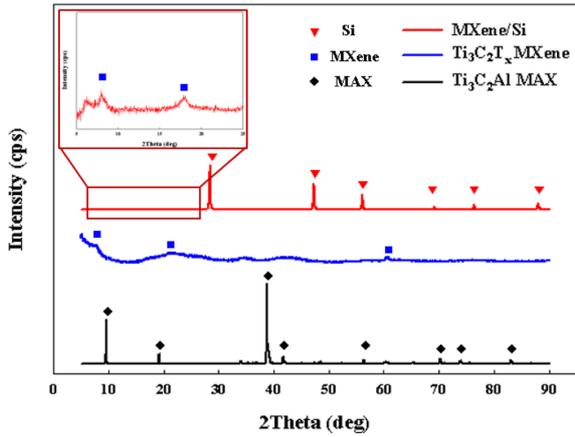


Fig. 3. XRD patterns of Ti_3AlC_2 MAX, $Ti_3C_2T_x$ MXene and MXene/Si composite.

너지는 Ti-C-O (284.1 eV), C-C (285.0 eV) 및 C-O-Si (288.2 eV) 결합으로 나뉘었으며, MXene 표면에 형성된 -O, -OH와 같은 산소가 포함된 작용기를 통해 Si와의 결합이 형성되었음을 확인할 수 있다. Si 2p 결합 에너지는 Si-Si (98.3, 99.0 eV) 및 Si-O (102.7 eV)로 나타났으며, 이를 통해 정전기적 결합을 이용해 MXene/Si 복합소재가 제조되었음을 확인하였다[13,14].

3-2. MXene/Si 음극 복합소재의 전기화학적 특성

MXene/Si 음극 복합소재의 실리콘 비율에 따른 용량 및 수명 특

성을 조사하기 위해 충·방전 테스트 및 율속 테스트를 진행하여 Fig. 5에 결과를 도시하였다. 음극활물질로 MXene과 Si의 혼합 비율을 각각 1:2, 1:3, 1:4로 하여 제조된 MXene/Si-2, MXene/Si-3 및 MXene/Si-4를 비교하였으며, 0.05-2.0 V의 전압 범위에서 진행되었다. Fig. 5(a)의 충·방전 테스트에서 실리콘의 비율이 2, 3 및 4로 증가함에 따라 각 음극 활물질의 초기 용량은 1962.9, 2395.2 및 2504.3 mAh/g으로 증가하였다. 이는 활물질에 포함되어 있는 실리콘의 중량비가 증가함에 따라 초기 방전용량이 증가한 것으로 생각된다. 초기 용량이 가장 우수한 MXene/Si-4은 초기 C.E (Coulombic Efficiency)이 71.1%이나 5사이클 이후 98% 이상으로 상승하여 100사이클 간 평균 C.E는 98.5%를 보였다. 또한 5 사이클 대비 100 사이클에서의 용량 유지율은 74.5%로 100 사이클에서도 1387.5 mAh/g의 높은 용량과 99.4%의 C.E를 나타내었다. Fig. 5(b)에 나타난 율속 테스트는 0.1~4.0 C (1 C = 3760 mA/g)의 율속 범위에서 성능을 조사하였으며, 각 율속에서 5 사이클씩 진행되었다. MXene/Si-2, MXene/Si-3 및 MXene/Si-4 모두 4.0 C의 높은 율속에서도 안정적인 충방전이 진행되었으며, 4.0 C에서 각각 355.6, 491.5 및 700.5 mAh/g의 용량을 나타내었다. 이는 상용 흑연의 방전용량보다 높은 수치이며 4.0 C에서 0.1 C로 율속을 회복하였을 때 각각 81.2, 84.5 및 88.6%의 용량 회복율을 보여주었다. 충·방전 테스트에서 안정적인 수명 특성을 보여준 MXene/Si-4는 0.1 C 대비 0.5, 1.0, 2.0 및 4.0 C에서 각각 80.7, 66.7, 50.0 및 33.7%의 용량 유지율을 나타내었다. MXene/Si 음극 복합소재가 높은 실리콘 조성비에서도 이러한 안정적인 수명 특성 및 율속 특성을 보인 것은 정전기적 자가결합법에 의해 안정적인

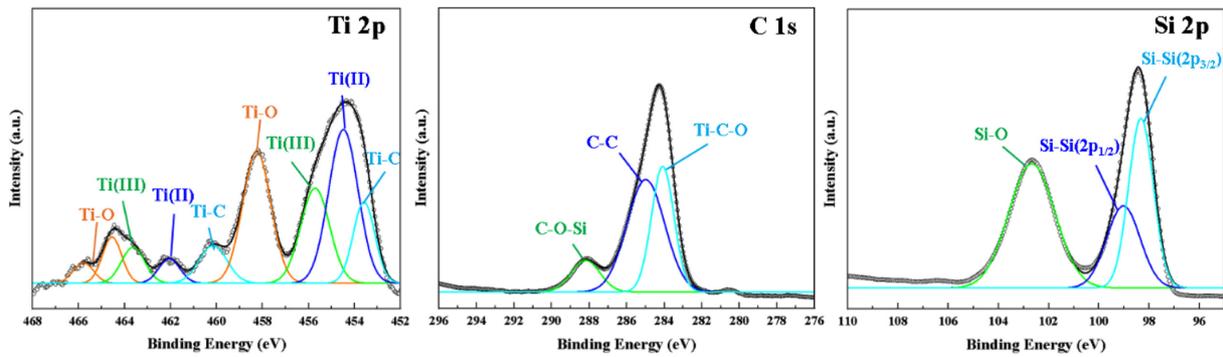


Fig. 4. XPS spectra of MXene/Si composite for Ti 2p, C 1s and Si 2p.

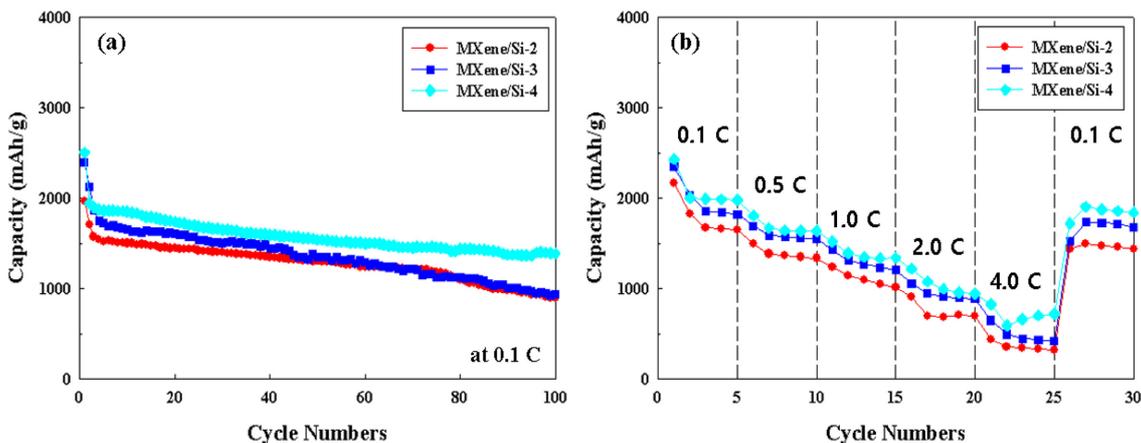


Fig. 5. (a) Cycling and (b) rate performances of MXene/Si composite for various Si composition (1 C = 3760 mA/g).

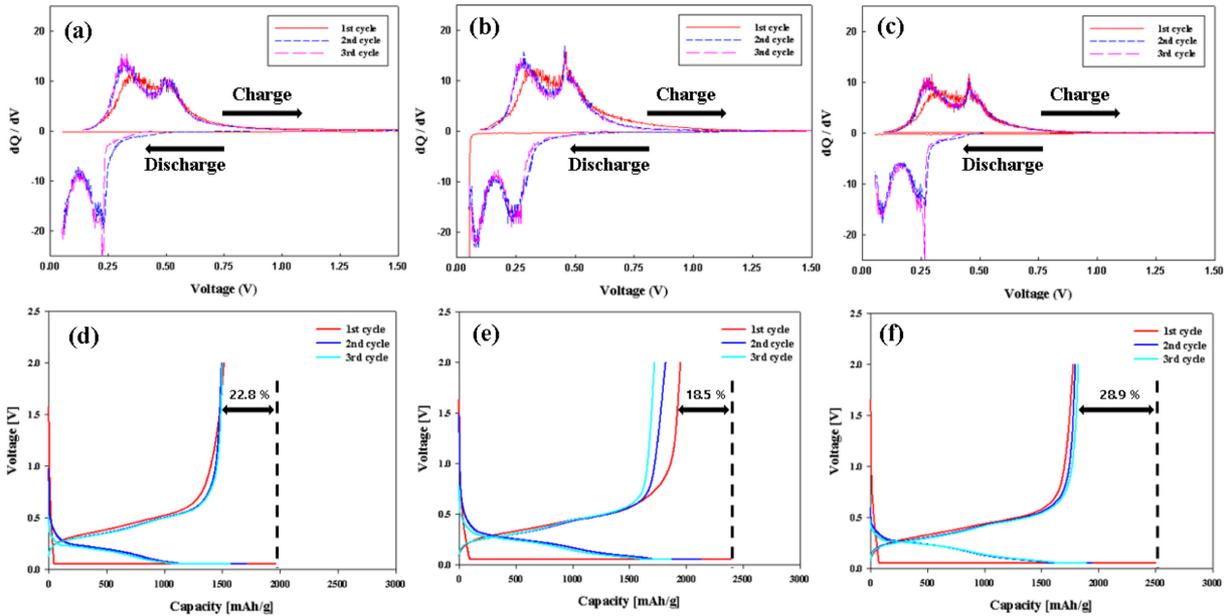


Fig. 6. Differential capacity vs. voltage plots for 1st to 3rd cycles of (a) MXene/Si-2, (b) MXene/Si-3 and (c) MXene/Si-4. Discharge-charge profiles of (d) MXene/Si-2, (e) MXene/Si-3 and (f) MXene/Si-4.

MXene-Si 간 결합이 형성되어 활물질의 안정성이 향상되었기 때문이며[15], MXene의 기계적 안정성, 우수한 전도성 및 층 구조에 기 인하여 Li⁺ 이온의 삽입 탈리가 유리하기 때문으로 생각된다[16].

MXene/Si 복합소재의 산화-환원 반응을 조사하기 위해 3 사이클 까지의 dQ/dV 곡선을 Fig. 6(a-c)에 나타내었다. 실리콘 조성비에 관계없이 첫번째 사이클의 환원 반응에서 실리콘의 합금화 피크가 거의 관찰되지 않았는데, 이는 첫번째 사이클에서의 SEI층 형성에 의한 것으로 생각되며, 이후 2, 3 사이클에서는 0.1-0.3 V와 0.1-0.6 V에서 각각 리튬 이온의 삽입에 따른 실리콘의 합금화 및 탈리에 의한 탈 합금화 피크가 관찰되었다[17]. 사이클이 진행됨에 따라 리튬 합금화, 탈 합금화 피크가 감소되지 않고 잘 일치하였는데, 이는 첫 번째 사이클에서 SEI층이 안정적으로 형성되어 이후 사이클에서 추가적으로 비가역적인 리튬 이온의 소모가 이루어지지 않았기 때문으로 생각된다[19]. Yan 등[9]의 연구에 따르면 MXene을 사용한 음극 활 물질은 MXene 표면에 형성된 -F 작용기에 의해 표면에 안정적인

LiF가 풍부한 SEI 층이 형성되어 전극의 수명 특성이 크게 향상된다 고 보고되었다. MXene/Si 복합소재의 3 사이클까지의 충전전 곡선을 Fig. 6(d-f)에 도시하였다. 실리콘 조성비가 2, 3 및 4로 증가함에 따라 첫 사이클에서의 비가역적 용량 감소는 각각 22.8, 18.5, 28.9%로 측정되었다. 이러한 초기의 비가역적 용량 감소는 활물질의 높은 실리콘 조성에 의한 것으로 생각되며, 가장 높은 초기 용량 및 용량 감소율을 보인 MXene/Si-4 (f)는 이후 사이클에서 용량 감소가 거의 발생하지 않아 첫 사이클에서의 SEI 층 형성이 안정적으로 형성되었음을 알 수 있다[18]. 모든 실리콘 조성비에서 방전 및 충전 곡선의 평탄구역이 0.5 V 이하에서 발생하였으며, 이는 대부분의 방전 및 충전 용량이 MXene 표면 및 층간에 삽입된 실리콘에 의해 발생되었기 때문으로 생각된다[19].

MXene/Si 복합소재의 실리콘 조성비에 따른 저항 특성을 분석하기 위하여 1000 kHz-0.01 Hz 범위에서 EIS 분석을 진행하여 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7(a)는 실리콘 조성비에 따른 전극의 저항 특성을

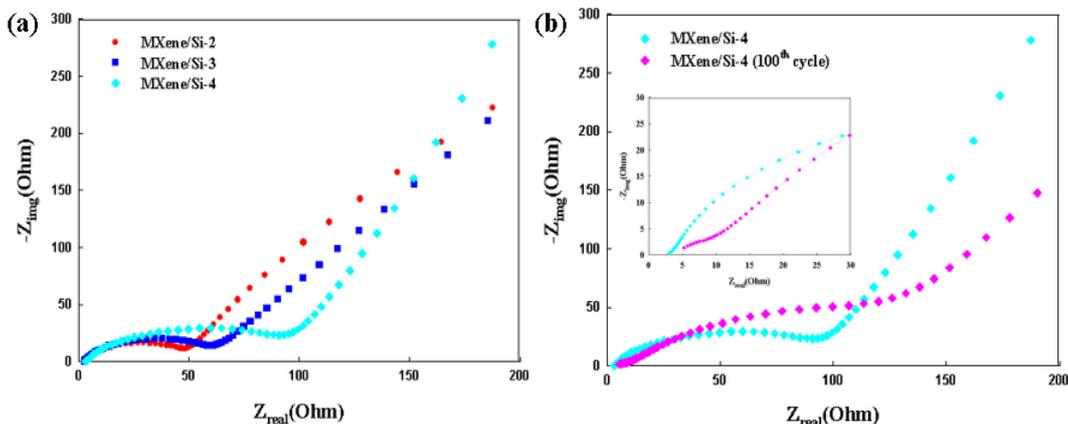


Fig. 7. EIS of the MXene/Si composites. (a) MXene/Si electrodes for various Si composition. (b) Before and after cycling of MXene/Si-4 electrode.

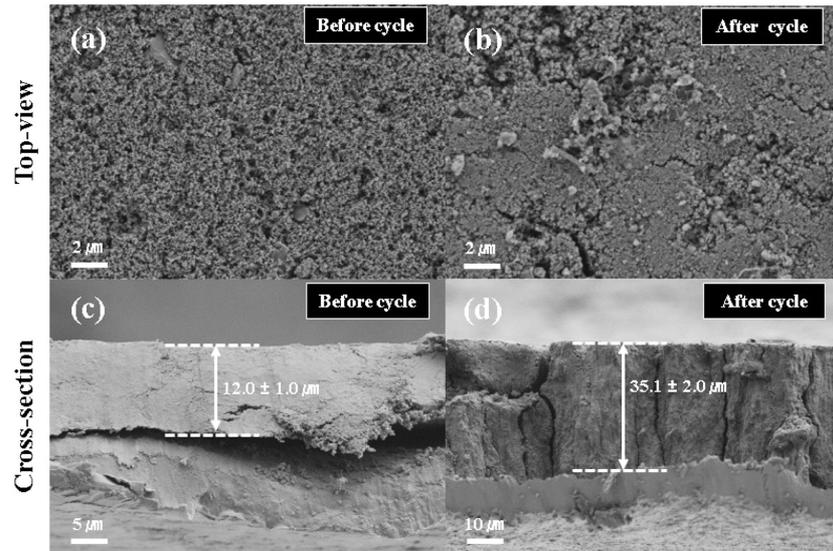


Fig. 8. Top-view and cross-sectional SEM images of MXene/Si-4 electrode for (a, c) before and (b, d) after 100 cycles at 0.1 C.

도시하였다. 전극 계면에서의 전하 전달 저항을 나타내는 R_{ct} 값은 실리콘 조성비가 2, 3 및 4로 증가함에 따라 52.7, 69.9 및 113.6 Ω 로 증가하였다. 이는 활물질 내 실리콘 함량의 증가에 따라 전극의 계면 저항이 증가하였기 때문이다. 저주파수 영역에서 리튬 이온 확산 저항을 나타내는 Z_w (Warburg Impedance)의 기울기를 비교하였을 때, MXene/Si-4의 곡선 기울기가 45°에 더 가깝게 나타났으며, 이는 MXene/Si-2와 MXene/Si-3 전극에 비해 MXene/Si-4 전극 내에서 리튬 이온의 확산이 더 용이하게 이루어지는 것을 의미한다[20]. 사이클 특성이 우수한 MXene/Si-4 전극에 대해 충·방전 사이클 전·후 저항 특성을 측정하여 Fig. 7(b)에 나타내었다. 100 사이클의 충·방전 이후 R_{ct} 값은 113.6 Ω 에서 185.4 Ω 로 증가하였으며, 전극 표면에 형성된 SEI층에 의한 R_{SEI} 값은 8.6 Ω 로 측정되었다[21].

MXene/Si-4 전극의 100 사이클의 충·방전 전·후 전극 표면 및 두께를 비교하여 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8(a, b)에 나타난 사이클 전·후 전극의 표면 형태를 비교하였을 때, 사이클 전 형성되어 있던 공극들이 사이클 이후 실리콘의 팽창 및 SEI층 형성으로 사라지고 비교적 매끈한 표면 형상을 띠는 것을 확인 할 수 있다. 100 사이클 이후에도 전극 표면에 큰 균열이 발생하지 않아 충방전 실험 결과(Fig. 5)와 같은 안정적인 사이클 성능을 보인 것으로 생각된다. 충·방전 전·후 전극의 두께를 비교하였을 때(c, d), 사이클 이전 12.0 \pm 1.0 μm 에서 35.1 \pm 2.0 μm 로 증가하였다. MXene/Si 전극은 나노 실리콘 전극에 비해 정전기적 결합을 통해 전극의 안정성이 개선되었음을 알 수 있으며[22], MXene/Si 복합소재로 제조된 전극은 높은 실리콘 조성 비율에서도 안정적인 수명 특성을 보이는 것을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 에칭 공정으로 제조된 음전하의 MXene을 제조하고, CTAB을 활용하여 양전하로 개질된 나노 실리콘과 정전기적 자가 결합된 MXene/Si 음극 복합소재를 제조하여 MXene과 실리콘의 조성비에 따른 복합소재의 물리적, 전기화학적 특성을 조사하였다. MAX 상의 Ti_3AlC_2 를 에칭함으로써 표면에 음전하의 작용기가 분포된 MXene을 제조하였으며, 양전하로 개질된 실리콘과의 정전기

적 결합을 통해 복합소재가 성공적으로 합성되었다. 제조된 MXene/Si 복합소재는 실리콘 조성비가 증가할수록 높은 초기용량을 보였으며, MXene/Si-4를 이용해 제조된 전지는 2504.3 mAh/g의 초기 용량과 100 사이클에서 1387.5 mAh/g, 74.5%의 용량 유지율을 나타내었다. 또한 MXene/Si-4는 4.0 C의 높은 율속에서도 안정적으로 700.5 mAh/g의 높은 가역용량을 발현하였으며, 100 사이클 후 우수한 저항 특성 및 안정적인 전극 표면 특성을 보였다. 이러한 결과를 통해 본 연구에서 제조된 MXene/Si 복합소재가 고성능 리튬이온전지의 음극 활물질로 적용될 수 있음을 확인하였다.

감 사

본 연구는 2022년도 중소벤처기업부의 기술개발사업 지원에 의한 연구임[RS-2022-00140827].

References

- Chen, B., Chen, L., Zu, L., Feng, Y., Su, Q., Zhang, C. and Yang, J., "Zero-strain High Capacity Silicon/carbon Anode Enabled by a MOF-derived Space-confined Single-atom Catalytic Strategy for Lithium-ion Batteries," *Adv. Mater.*, **34**(21), 2200894(2022).
- Qiao, Y., Hu, Y., Liu, W., Zhang, H., Shang, H., Qu, M., Peng, G and Xie, Z., "Synergistic Carbon Coating of MOF-derived Porous Carbon and CNTs on Silicon for High Performance Lithium-ion Batteries," *J. Electroanal. Chem.*, **888**, 115014(2021).
- Feng, K., Li, M., Liu, W., Kashkooli, A., Xiao, X., Cai, M. and Chen, Z., "Silicon-Based Anodes for Lithium-Ion Batteries: From Fundamentals to Practical Applications," *Small*, **14**(8), 1702737 (2018).
- Bitew, Z., Tesemma, M., Beyene, Y. and Amare, M., "Nano-structured Silicon and Silicon Based Composites as Anode Materials for Lithium Ion Batteries: Recent Progress and Perspectives," *Sustainable Energy and Fuels*, **6**(4), 1014-1050(2022).
- Luo, W., Chen, X., Xia, Y., Chen, M., Wang, L., Wang, Q., Li, W. and Yang, J., "Surface and Interface Engineering of Silicon-Based Anode Materials for Lithium-Ion Batteries," *Adv. Energy*

- Mater.*, **7**(24), 1701083(2017).
6. Zhang, T., Pan, L., Tang, H., Du, F., Guo, Y., Qiu, T. and Yang, J., "Synthesis of Two-dimensional $Ti_3C_2T_x$ MXene Using HCl+LiF Etchant: Enhanced Exfoliation and Delamination," *J. Alloys and Compd.*, **695**, 818-826(2017).
 7. Li, X., Wang, C., Cao, Y. and Wang, G., "Functional MXene Materials: Progress of Their Applications," *Chemistry-An Asian Journal*, **13**(19), 2742-2757(2018).
 8. Tian, Y., An, Y. and Feng, J., "Flexible and Freestanding Silicon/MXene Composite Papers for High-Performance Lithium-Ion Batteries," *ACS Appl. Mater. Inter.*, **11**(10), 10004-10011(2019).
 9. Yan, Y., Zhao, X., Dou, H., Wei, J., Sun, Z., He, Y., Dong, Q., Xu, H. and Yang, X., "MXene Frameworks Promote the Growth and Stability of LiF-Rich Solid-Electrolyte Interphases on Silicon Nanoparticle Bundles," *ACS Appl. Mater. Inter.*, **12**(16), 18541-18550(2020).
 10. Zhang, Y., Mu, Z., Lai, J., Chao, Y., Yang, Y., Zhou, P., Li, Y., Yang, W., Xia, Z. and Guo, S., "MXene/Si@SiOx@C Layer-by-layer Superstructure with Autoadjustable Function for Superior Stable Lithium Storage," *ACS Nano*, **13**(2), 2167-2175(2019).
 11. Zhang, F., Jia, Z., Wang, C., Feng, A., Wang, K., Hou, T., Liu, J., Zhang, Y. and Wu, G., "Sandwich-like Silicon/ $Ti_3C_2T_x$ MXene Composite by Electrostatic Self-assembly for High Performance Lithium Ion Battery," *Energy*, **195**, 117047(2020).
 12. Kim, Y., Kim, S., Seo, D., Chae, Y., Anayee, M., Lee, Y., Gogotsi, Y., Ahn, C. and Jung, H., "Etching Mechanism of Monoatomic Aluminum Layers during MXene Synthesis," *Chem. Mater.*, **33**(16), 6346-6355(2021).
 13. Naslund, L., Persson, P. and Rosen, J., "X-ray Photoelectron Spectroscopy of Ti_3AlC_2 , $Ti_3C_2T_z$ and TiC Provides Evidence for the Electrostatic Interaction Between Laminated Layers in Max-phase Materials," *J. Phys. Chem. C*, **124**(50), 27732-27742(2020).
 14. Zhou, H., Zhang, J., Liu, J., Feng, S., Li, C., Marsili, E. and Zhang, X., "Silicon Nanospheres Supported on Conductive MXene Nanosheets as Anodes for Lithium-Ion Batteries," *ACS Appl. Energy Mater.*, **6**(1), 160-169(2023).
 15. Cui, Y., Wang, J., Wang, X., Qin, J. and Cao, M., "A Hybrid Assembly of MXene with NH_2 -Si Nanoparticles Boosting Lithium Storage Performance," *Chem.-Asian J.*, **15**(8), 1376-1383(2020).
 16. Naguib, M., Come, J., Dyatkin, B., Presser, V., Taberna, P., Simon, P., Barsoum, M. and Gogotsi, Y., "MXene: A Promising Transition Metal Carbide Anode for Lithium-ion Batteries," *Electrochem. Commun.*, **16**(1), 61-64(2012).
 17. Choi, N., Kim, E., Yeom, H. and Lee, J., "Effect of Binder and Electrolyte on Electrochemical Performance of Si/CNT/C Anode Composite in Lithium-ion Battery," *Korean Chem. Eng. Res.*, **60**(30), 1-7(2022).
 18. An, Y., Tian, Y., Zhang, Y., Wei, C., Tan, L., Zhang, C., Cui, N., Xiong, S., Feng, J. and Qian, Y., "Two-Dimensional Silicon/Carbon from Commercial Alloy and CO_2 for Lithium Storage and Flexible $Ti_3C_2T_x$ MXene-Based Lithium-Metal Batteries," *ACS Nano*, **14**(12), 17574-17588(2020).
 19. Ding, N., Xum, J., Yao, Y., Wegner, G., Lieberwirth, O. and Chen, C., "Improvement of Cyclability of Si as Anode for Li-ion Batteries," *J. Power Sources*, **192**(2), 644-651(2009).
 20. Nangir, M., Massoudi, A. and Tayebifard, S., "Investigation of the Lithium-ion Depletion in the Silicon-silicon Carbide Anode/electrolyte Interface in Lithium-ion Battery via Electrochemical Impedance Spectroscopy," *J. Electroanal. Chem.*, **873**, 114385(2020).
 21. Paloukis, F., Elmasides, C., Farmakis, F., Selinis, P., Neophytides, S. and Georgoulas, N., "Electrochemical Impedance Spectroscopy Study in Micro-grain Structured Amorphous Silicon Anodes for Lithium-ion Batteries," *J. Power Sources*, **331**, 285-292(2016).
 22. Yang, H., Jiang, T. and Zhou, Y., "Enhanced Lithium Storage Performance in Si/MXene Porous Composites," *Inorganics*, **11**(7), 279(2023).

Authors

Dong Min Kim: Master course, Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea; ark4732@naver.com

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