

단일 분무 열분해 공정을 이용한 코어@셸 구조의 Si@C 나노 분말 합성 및 리튬 이온 전지 음극소재 적용

정승호^{1†}, 이재섭^{1,2†}, 조중상^{1,3*}

¹충북대학교 공업화학과
28644 충북 청주시 서원구 충대로 1

²고려대학교 신소재공학과
02841 서울특별시 성북구 안암로 145

³충북대학교병원 의생명연구원
28644 충북 청주시 서원구 충대로 1

(2024년 7월 15일 투고; 2024년 8월 20일 수정본 접수; 2024년 8월 21일 채택)

Synthesis of Core@Shell-Structured Silicon@Carbon Nanoparticles by One-Pot Spray Pyrolysis Process and Application as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries

Seong Ho Jung^{1†}, Jae Seob Lee^{1,2†}, and Jung Sang Cho^{1,3*}

¹Department of Engineering Chemistry, Chungbuk National University
1 Chungdae-ro, Seowon-gu, Cheongju, Chungbuk 28644, Republic of Korea

²Department of Materials Science and Engineering
145 Anam-ro, Seongbuk-gu, Seoul 02841, Republic of Korea

³Biomedical Research Institute, Chungbuk National University Hospital
Chungbuk 28644, Republic of Korea

(Received for review July 15, 2024; Revision received August 20, 2024; Accepted August 21, 2024)

요약

고용량 및 고에너지 밀도의 리튬 이온 전지 수요가 증가함에 따라 기존 흑연 음극을 대체할 고용량 실리콘 음극이 주목받고 있다. 하지만, 실리콘은 충·방전 동안 ~360%의 큰 부피 팽창 및 낮은 이온 전도도와 전기 전도도로 인해 저조한 수명 및 율속 특성을 나타낸다. 해당 문제를 해결하기 위해, 본 연구에서는 Pluronic-F127을 활용한 단일 분무 열분해 공정을 통해 코어@셸 구조의 실리콘@탄소 나노 분말(Si@C NPs)을 합성한다. 분무 용액 내 Pluronic-F127은 실리콘 나노 입자/dextrin 응집체 형성 억제와 동시에 열분해됨으로써 나노 분말 합성에 기여한다. 또한 dextrin으로부터 유래된 비정질 탄소는 실리콘 입자 표면에 코팅되어 소재 내 전자 이동 경로 역할과 실리콘 나노 입자간 전기적 접촉을 강화한다. 그 결과, Si@C NPs는 1.0 A g⁻¹에서 50 사이클 후 1,912 mA h g⁻¹의 방전 용량 및 높은 율속 특성(3.0 A g⁻¹에서 방전 용량 1,493 mA h g⁻¹)을 나타내었다. 따라서 본 연구에서 제시한 분무 열분해 공정 기반 실리콘@탄소 복합 나노 분말 합성 전략은 실리콘 음극 소재 성능 향상에 새로운 방향을 제시할 수 있을 것으로 기대한다.

주제어 : 리튬 이온 전지, 실리콘 음극, 분무 열분해, Pluronic-F127, 탄소 코팅

Abstract : As the demand for lithium-ion batteries with high capacity and high energy density has rapidly increased, silicon anodes (theoretical capacity = 3,570 mA h g⁻¹) have garnered attention as potential replacements for conventional graphite anodes (theoretical capacity = 372 mA h g⁻¹). However, silicon anodes suffer from severe volume expansion (~360%) during lithiation, low ionic conductivity (10⁻¹⁴ ~ 10⁻¹³ cm² S⁻¹), and low electrical conductivity (10⁻² S cm⁻¹), resulting in poor cycling and rate performance. To address these issues, this study synthesized core@shell-structured silicon@carbon nanoparticles (Si@C NPs) via a one-pot spray pyrolysis process using Pluronic-F127. Pluronic-F127 in the spray solution contributes to the synthesis of nanoparticles by preventing the formation of silicon nanoparticle/dextrin agglomerates and by undergoing pyrolysis simultaneously. Additionally, dextrin derived amorphous carbon was coated on the surface of the silicon nanoparticles to act as an electron transport pathway

[†]Both authors contributed equally to this work with first authorship.

*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jscho@cbnu.ac.kr, Tel: +82-43-261-2489, Fax: +82-43-262-2380
https://doi.org/10.7464/ksct.2024.30.3.220 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

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.

within the anodes and enhance the electrical contact between the silicon nanoparticles. The Si@C NPs exhibited a discharge capacity of 1,912 mA h g⁻¹ after 50 cycles at 1.0 A g⁻¹ and high rate capabilities (discharge capacity of 1,493 mA h g⁻¹ at 3.0 A g⁻¹). The silicon@carbon composite nanoparticle synthesis strategy based on the spray pyrolysis process presented in this study is expected to offer a new direction for improving the performance of silicon anode materials.

Keywords : Lithium-ion batteries, Silicon anode, Spray pyrolysis, Pluronic-F127, Carbon coating

1. 서 론

최근 전기차(electric vehicle; EV) 및 에너지 저장 시스템(energy storage system; ESS)과 같은 중대형 전지 수요가 급증함에 따라 높은 용량 및 에너지 밀도를 갖는 리튬 이온 전지 수요가 증가하고 있다[1-5]. 현재 상용 리튬 이온 전지에 사용되는 흑연(graphite)은 372 mA h g⁻¹의 낮은 이론용량으로 인해 고용량 및 고에너지 밀도 전지를 위한 음극소재로서 적합하지 않은 상황이다[1,6]. 이에 따라 흑연을 대체할 고용량 음극 소재가 요구되며, 그 중, 흑연 대비 10배 이상의 높은 이론용량(3,570 mA h g⁻¹)과 낮은 작동전압(0.4 V vs. Li⁺/Li)을 갖는 실리콘(Si)이 차세대 음극소재로 주목받고 있다[7]. 하지만 실리콘 음극의 상용화를 위해 두 가지 큰 문제를 해결해야 한다. 첫 번째는 리튬화 과정 중 약 360%에 달하는 실리콘의 큰 부피 팽창률로써, 이는 반복적인 충·방전 과정동안 소재 내 균열 및 붕괴를 초래하고 뒤이어 무분별한 solid electrolyte interphase (SEI)층 형성 및 전지의 내부저항 증가, 급격한 용량 저하 문제를 야기한다[8,9]. 두 번째는 소재 내 전하종의 느린 확산과 율속 특성 저하를 초래하는 실리콘의 낮은 전기전도도(10⁻² S cm⁻¹) 및 이온전도도(10⁻¹⁴ ~ 10⁻¹³ cm² S⁻¹)이다[9]. 따라서, 해당 문제점 해결 및 실리콘 음극 상용화를 위해 실리콘 입자 나노화, 탄소 복합화, 소재 내 기공 도입 등의 음극소재 설계 및 복합체 합성 등의 연구가 활발히 진행되고 있다[10-14].

그 중, 율속 특성 향상을 위해 소재 내 전해질 침투를 용이하게 하는 다공성 구조체 합성 연구가 보고되고 있다[14]. 특히, 양친매성 블록 공중합체인 Pluronic-F127 [PEG-PPG-PEG (PEG: poly(ethylene glycol), PPG: poly(propylene glycol))]을 기공형성제로 활용한 연구들이 보고되고 있다[14-17]. Pluronic-F127은 수용액 내 임계농도(0.34 mM, 298.15 K)에 도달 시, 소수성 PPG 블록 핵과 친수성 PEG 블록 표면으로 구성된 micelle을 자발적으로 형성하고 400 °C 이상의 온도에서 미량의 잔류 탄소만 제외하고 열분해되는 특성을 갖는다[18-21]. 예를 들어, Shao et al.은 Pluronic-F127과 glucose를 활용한 수열 합성 및 소성 공정을 통해 다공성 실리콘/탄소 복합체를 합성했으며, 합성된 다공성 나노 구조체는 0.4 A g⁻¹의 전류 밀도에서 100 사이클 후 1,607 mA h g⁻¹의 방전 용량을 나타냈다[22]. 하지만 분무 열분해 공정을 이용하여 탄소가 코팅된 코어@셸 구조의 실리콘@탄소 복합 나노 분말을 단일, 연속공정으로 합성하기 위한 방법은 현재까지 보고된 바 없다.

본 연구에서는 Pluronic-F127을 활용한 단일 분무 열분해

공정을 통해 코어@셸 구조의 실리콘@탄소 나노 분말(Si@C NPs)을 합성하고 합성 메커니즘을 규명한다. 또한 Si@C NPs와 실리콘/탄소 복합 마이크로스피어(Si/C MSs), 순수 실리콘 나노 분말(Bare Si)와의 물리화학 및 전기화학적 특성 비교를 통해 dextrin에서 기인한 비정질 탄소 코팅과 전극 내 균일 분포가 가능한 나노 입자 합성 전략이 실리콘 음극의 전기화학적 성능에 미치는 영향을 상세히 조사한다.

2. 실험 방법

2.1 단일 분무 열분해 공정을 통한 코어@셸 구조의 Si@C 나노 분말 합성

Si@C NPs의 합성을 위해 증류수 200 mL에 Pluronic-F127 ((C₃H₆O·C₂H₄O)_x, Sigma-Aldrich, M_w = 12,600 g mol⁻¹) 3.5 g과 실리콘 나노 입자(Luoyang Tongrun Info Technology. Co., Ltd., >99%, ϕ = 50 ~ 100 nm) 5.0 g을 첨가하여 2 h 동안 초음파 분산기를 통해 분산시켰다. 이후 dextrin hydrate (C₆H₁₀O₅·nH₂O, Daejung, Extra Pure) 30 g을 넣고 12 h 동안 교반시켜 분무 용액을 준비하였다. 준비된 용액을 분무 열분해 공정(반응부 온도: 700 °C, 운반 기체: N₂, 유량: 10 L min⁻¹)에 도입하여 최종적으로 코어@셸 구조의 Si@C NPs를 합성하였다. 또한 Si@C NPs의 전기화학적 성능을 비교하기 위해 Pluronic-F127을 포함하지 않은 분무 용액을 동일한 공정 조건에 적용하여 Si/C MSs를 합성하였다.

2.2 분석방법

단일 분무 열분해 공정을 통해 합성된 Si@C NPs, Si/C MSs의 형태 및 물리화학적 특성은 다음과 같은 분석 방법을 통해 분석되었다. 구조체의 형상은 전계방출형 주사전자현미경(field-emission scanning electron microscope, FE-SEM, ZEISS, Ultraplus)과 전계방출형 투과전자현미경(field-emission transmission electron microscope, FE-TEM, JEM-2100F, JEOL)을 통해 관찰되었다. 또한 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, XRD, D2 Phaser, Bruker AXS)를 통해 구조체의 결정구조를 분석하였고, Al Kα (1,486.6 eV) 선을 이용한 X-선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, Thermofisher scientific spectrometer)를 활용하여 조성 분석을 진행하였다. 구조체 내 탄소 함량은 열중량분석(thermogravimetric analysis, TGA; 공기 분위기하에서 10 °C min⁻¹의 승온 속도로 800 °C까지 측정)과 유기원소분석기

(elemental analyzer, EA, Vario micro cube)를 이용하여 정량화되었다. 구조체의 비표면적 및 기공 크기 분포는 질소 흡탈착 등온선을 기반으로 한 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 및 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 방법을 이용하여 측정하였다.

2.3 전기화학적 특성 분석

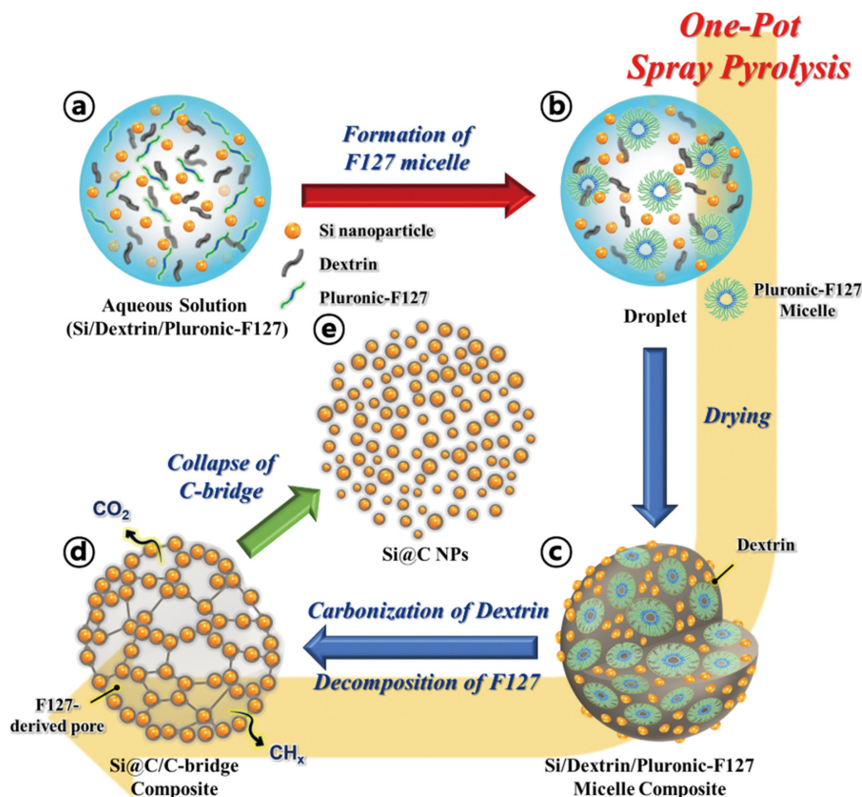
Si@C NPs, Si/C MSs 및 Bare Si의 전기화학적 특성 분석을 위해 리튬 금속을 상대 전극으로 하여 CR2032 코인셀을 제조하였다. 전극 제조를 위해 활물질과 도전재(Super-P®, C, Alfa Aesar), 바인더(poly(acrylic acid); PAA, Sigma-Aldrich, Mw = 450,000 g mol⁻¹)를 6:2:2의 중량비(wt%)로 증류수와 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리는 Cu 호일에 doctor blade를 사용하여 15 μm의 두께로 도포한 후 60 °C의 오븐에서 12 h 동안 건조하였다. 이후 원형 디스크($\phi = 14$ mm)로 펀칭하여 전극을 제조했으며, 전극의 활물질 로딩함량은 ~1.5 mg cm⁻²로 고정시켰다. 전지 제조는 Ar으로 채워진 글로브 박스 내에서 CR2032 코인셀을 사용하여 진행하였다. 분리막은 마이크로기공을 갖는 폴리프로필렌 필름(Celgard2400®, Wellcos)을 사용하였고, 전해액은 VC 1.0 wt%, LiPO₂F₂ 1.0 wt%, FEC 12.5 wt%를 첨가제로 포함하는 ethylene carbonate/ethyl methyl carbonate/dimethyl carbonate(부피비 2:4:4) 혼합물에 1.15 M의 LiPF₆를 용해시켜 사용하였다. 제조된 전지는 WBCS3000 (WonATech) 충방전기를 이용하여 0.01 ~ 1.2 V의 전압범위에서 정전류/정전압(constant current/constant voltage;

CC/CV) 모드로 수명 및 율속 특성 분석을 수행하였고, 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)은 동일한 전압 범위에서 0.1 mV s⁻¹의 전압 스캔 속도로 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 코어@셸 구조의 Si@C NPs 합성기전

단일 분무 열분해 공정을 통해 합성한 코어@셸 구조의 Si@C 나노 분말(Si@C NPs)의 합성기전을 Scheme 1에 나타내었다. 증류수에 실리콘 나노 입자와 탄소 공급원으로서의 dextrin, 실리콘 입자의 응집을 억제하기 위해 Pluronic-F127을 균일하게 분산시킨 수용액을 Scheme 1(a)에 도식화하였다. 수용액 교반 과정 중 양친매성 Pluronic-F127은 실리콘 나노 입자의 분산을 도와줄 뿐만 아니라 Pluronic-F127 micelle을 자발적으로 형성하고, 초음파 분무를 통해 실리콘 나노 입자와 dextrin, Pluronic-F127 micelle로 구성된 액적이 형성된다(Scheme 1(b)). 형성된 액적은 분무 열분해 공정 초반부에 Pluronic-F127 micelle 매트릭스 내 실리콘 나노 입자와 dextrin이 복합된 마이크로스피어로 건조된다(Scheme 1(c)). 연속된 가열과정 중 열분해가 진행됨에 따라, dextrin은 비정질 탄소로 전환되어 실리콘 나노 입자 표면에 코팅되고, Pluronic-F127은 CO₂, CH_x 등의 가스 생성물로 열분해되어 마이크로스피어 내 큰 기공을 형성하여 실리콘@탄소 나노 입자들과 얇은 탄소 브릿지로 상호 연결된 구조체를 형성한다(Scheme 1(d))[22-



Scheme 1. Formation mechanism of core@shell-structured silicon@carbon nanoparticles (Si@C NPs).

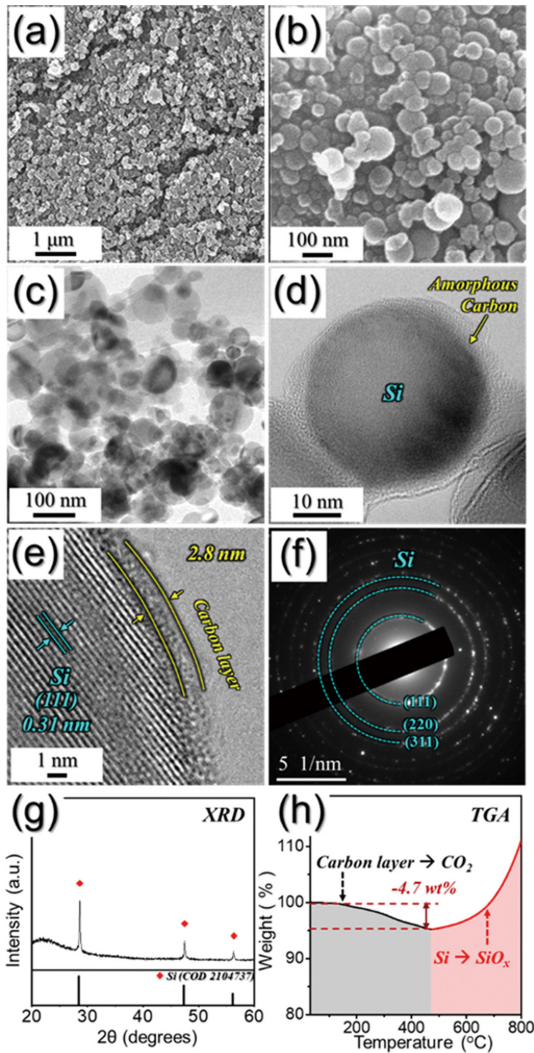


Figure 1. Morphologies, SAED, XRD patterns, and TGA curve of Si@C NPs: (a, b) FE-SEM, (c, d) TEM images, (e) HR-TEM image, (f) SAED, (g) XRD pattern, and (h) TGA curve.

24]. 이후 탄소 브릿지가 붕괴되며 최종적으로 코어@셸 구조의 Si@C NPs가 합성된다(Scheme 1(e)).

3.2 Si@C NPs의 형태학적 및 물리화학적 특성 분석

단일 분무 열분해 공정을 통해 합성된 코어@셸 구조의

Table 1. Elemental analysis results of Si@C NPs and Si/C MSs

Sample	Carbon (wt%)	Nitrogen (wt%)
Si@C NPs	3.3	0.9
Si/C MSs	1.9	0.7

Si@C NPs의 형태학적 및 물리화학적 특성 분석을 수행하여 Figure 1에 나타내었다. Figure 1(a)의 저배율 FE-SEM 이미지에서 실리콘 나노 입자와 dextrin 유래 탄소의 응집 없는 나노 입자가 확인되었으며, 고배율 FE-SEM과 TEM 이미지들 (Figure 1(b) 및 (c))을 통해 평균 70 nm 크기의 구형 나노 입자의 분포를 확인하였다. Figure 1(d) 및 (e)에 나타낸 고배율 및 고해상도 TEM 이미지는 실리콘 나노 입자 내 실리콘 (111) 결정면에 해당하는 0.31 nm 격자간격과 입자 표면에 코팅된 2.8 nm 두께의 dextrin 유래 비정질 탄소층을 나타내었다. Figure 1(f)의 selected area electron diffraction (SAED) 패턴은 실리콘 (111), (220), 및 (311) 결정면에 해당하는 명확한 회절 고리를 나타내었으며, Figure 1(g)의 XRD 분석 결과 또한 $2\theta = 28, 47,$ 및 56° 위치에서 실리콘 (111), (220), 및 (311) 결정면에 대한 피크가 관찰되었다. 이는 열분해 과정동안 실리콘 결정상이 변화없이 잘 유지되었음을 시사한다. 또한 22° 에서 비정질 탄소에 해당하는 브로드한 회절 피크가 관찰되었다. Si@C NPs의 열적 특성 및 탄소 함량은 공기 분위기하에서 수행한 TG 분석을 통해 확인되었다. Figure 1(h)에 나타낸 TG 분석 결과, $200 \sim 460^\circ\text{C}$ 영역에서 실리콘 표면 탄소층 연소에 기인한 4.7 wt%의 무게 감소가 관찰되었다. 뒤이어 460°C 이상의 온도부터 실리콘 산화 반응($\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_x$)에 의한 무게 증가가 지속적으로 관찰되었다. 또한 TGA 결과로부터 얻어진 무게 감소치는 EA (Table 1)를 통해 정량화된 탄소(3.3 wt%) 및 질소 함량(0.9 wt%)의 합과 거의 일치하였다. 전반적인 위 결과는 코어@셸 구조의 Si@C 나노 입자의 형성을 확인하며, 전극 내 균일 분포가 가능한 나노 입자 형태와 비정질 탄소 코팅층의 존재가 전기화학적 특성 향상에 기여할 것으로 예상된다.

Si@C NPs 내 여러 원소의 화학적 결합 상태를 분석하기 위해 XPS 분석을 수행하여 Figure 2에 나타내었다. XPS survey 스펙트럼(Figure 2(a))은 Si 2p, Si 2s, 및 C 1s의 원자 오비탈에

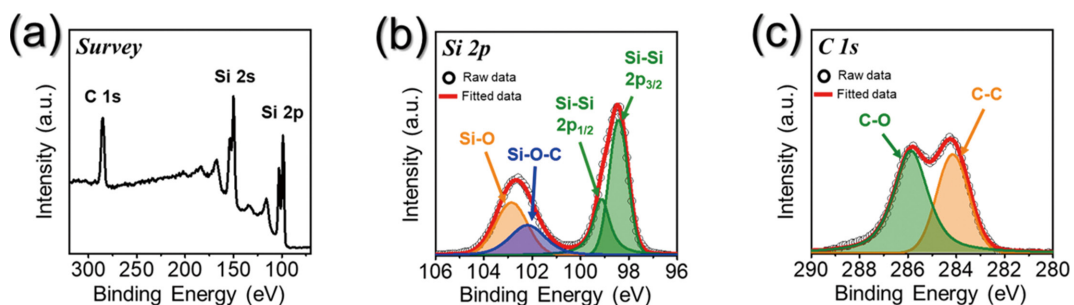


Figure 2. (a) XPS survey spectrum, and (b, c) core-level XPS spectra of Si@C NPs: (b) Si 2p and (c) C 1s.

해당하는 광전자 신호의 존재를 나타내었다. Figure 2(b)에 나타난 고해상도 Si 2p 스펙트럼은 98.5 및 99.2 eV에서 실리콘에서 기인한 Si-Si 2p_{3/2} 및 Si-Si 2p_{1/2} 결합 피크를 나타내었다 [25]. 또한 실리콘 나노 입자의 표면 산화로 형성되는 SiO_x 박막 관련 Si-O 결합과 SiO_x 박막과 비정질 탄소 층의 결합에 대한 Si-O-C 결합 피크가 각각 102.9 및 102.2 eV에서 관찰되었다 [25,26]. Figure 2(c)의 C 1s 스펙트럼은 284.2 및 285.9 eV에서 dextrin 유래 비정질 탄소 형성과 SiO_x 표면 탄소 코팅을 검증하는 C-C 및 C-O 피크를 나타내었다 [27].

3.3 Si/C MSs의 형태학적 및 물리화학적 특성 분석

Pluronic-F127을 통해 합성한 코어@셸 구조의 Si@C NPs의

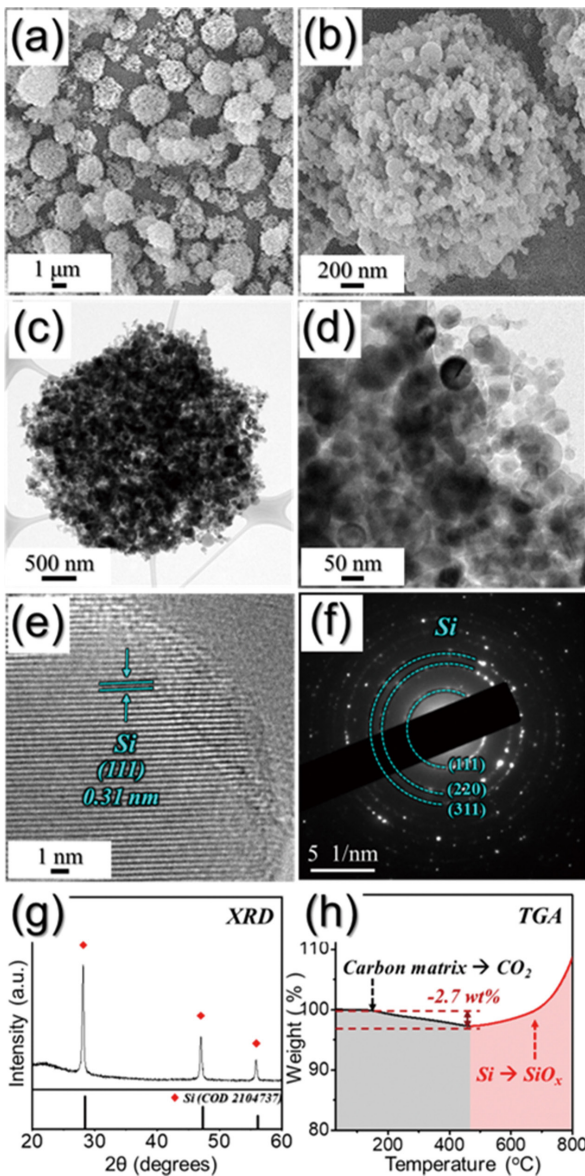


Figure 3. Morphologies, SAED, XRD patterns, and TGA curve of Si/C MSs: (a, b) FE-SEM, (c, d) TEM images, (e) HR-TEM image, (f) SAED, (g) XRD pattern, and (h) TGA curve.

전기화학적 성능 비교를 위해, 실리콘/탄소 복합 마이크로스피어 (Si/C MSs)를 합성하고 형태학적 및 물리화학적 특성 분석 결과를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3(a)와 (b)의 FE-SEM 이미지를 통해 평균 2 μm 직경을 갖는 구형의 다공성 입자형성을 확인하였으며, Figure 3(c)와 (d)의 TEM 이미지들을 통해 비정질 탄소 매트릭스 내 실리콘 나노 입자가 복합된 다공성 마이크로스피어 형성을 확인하였다. Figure 3(e)에 나타난 고해상도 TEM 이미지는 Si@C NPs의 결과(Figure 1(e))와 유사하게 실리콘의 (111) 결정면에 해당하는 0.31 nm 격자 간격을 보여주었으며, Figure 3(f)와 (g)의 SAED 및 XRD 패턴은 실리콘 결정상에 해당하는 (111), (220), (311) 결정면에 해당하는 명확한 회절 고리 및 피크를 나타내었다. Si/C MSs의 TG 결과, 2.7 wt%의 탄소 매트릭스 연소에 해당하는 무게 감소가 관찰되었으며 EA 결과(Table 1)의 탄소 (1.9 wt%) 및 질소 함량 (0.7 wt%)의 합과 거의 일치하였다. 반면, Si@C NPs의 탄소 함량보다 낮은 수치는 Pluronic-F127의 열분해 후 미량의 잔류 탄소의 부재로 인한 결과이다. 질소 흡-탈착 등온선 기반의 비표면적 분석 결과, Si/C MSs의 비표면적은 37 m² g⁻¹으로 측정되었다(Figure 4(a)). 또한 Si/C MSs의 기공 크기 분포 곡선은 실리콘 입자 사이 및 Si/C MSs 구조체간 공극에 해당하는 메조 및 매크로 기공 분포를 나타냈으며, 메조 다공성 구조가 잘 형성됨을 시사한다(Figure 4(b)).

3.4 Si@C NPs, Si/C MSs 및 Bare Si의 전기화학적 특성 분석결과

Si@C NPs, Si/C MSs 및 Bare Si 전극을 적용한 CR2032 코인셀을 제조하여 LIBs 음극 특성 평가를 진행하였다. CV 분석은 0.1 mV s⁻¹의 주사 속도로 0.001 ~ 1.2 V의 전압 범위에서 진행하여 Figure 5(a)에 나타내었다. Si@C NPs 전극을 적용한 LIBs는 첫 cathodic 스캔동안 1.02, 0.01 V에서 두개의 cathodic 피크와 0.57 V에서 브로드한 한 개의 피크를 나타내었다. 첫 cathodic 스캔 시 1.02 V에서 관찰된 피크는 결정성 실리콘의 활성화에 기인하며, 0.57 V의 브로드한 피크는 SEI 층 형성 반응에 기인한다 [22,28]. 또한, 0.01 V의 피크는 결정성 Li₁₅Si₄ 상을 형성하는 결정성 실리콘과 리튬의 합금화 반

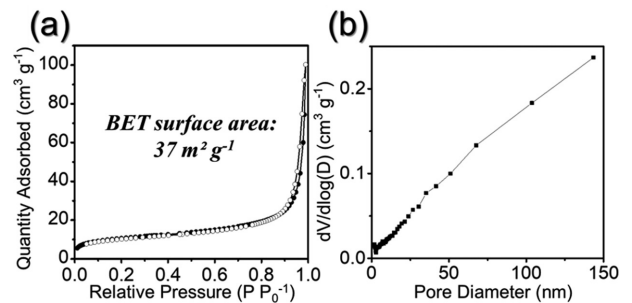


Figure 4. (a) N₂ adsorption-desorption isotherms, and (b) BJH desorption pore-size distribution of Si/C MSs.

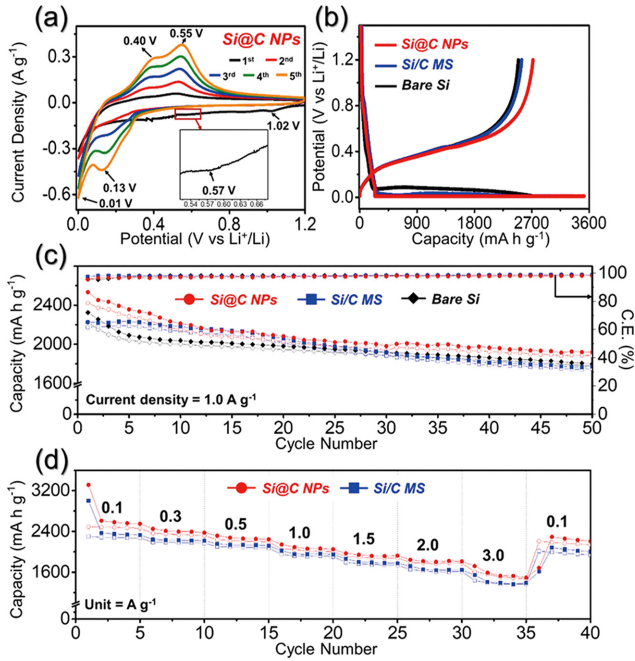


Figure 5. Electrochemical properties of Si@C NPs, Si/C MSs, and Bare Si: (a) CV curves of Si@C NPs, (b) initial Galvano discharge/charge curves at a current density of 0.1 A g⁻¹, (c) cycling performance at a current density of 1.0 A g⁻¹, (d) rate performance of Si@C NPs and Si/C MSs obtained at different current densities.

응(Si + Li → Li_xSi → Li₁₅Si₄) 및 비정질 탄소 층 내 리튬 이온 삽입에서 기인한다[28-30]. Anodic 스캔동안 관찰된 0.40 및 0.55 V의 피크는 각각 탄소층으로부터의 리튬 탈리, 결정성 Li₁₅Si₄에서 비정질 Li_xSi 및 Li_xSi에서 비정질 실리콘으로의 상전환 반응에 해당한다[28-30]. 이후 스캔부터 0.13/0.01 및 0.40/0.55 V에서 각각 비정질 실리콘과 리튬의 합금 및 탈합금 반응에 대한 cathodic 및 anodic 피크들이 관찰된다[28-30]. CV 피크관찰 결과, 결정성 실리콘 나노 입자의 합금화 반응 동안 입자 심부 및 표면부의 반응 차이가 발생하여 초기 5 사이클에 걸쳐 점진적으로 개선되어 CV 피크의 강도가 증가함을 관찰하였다[31-33]. CV 측정 결과를 검증하기 위해 0.1 A g⁻¹의 전류밀도에서 Si@C NPs, Si/C MSs 및 Bare Si의 초기 갈바노 방전/충전 프로파일(initial Galvano discharge/charge profile)을 얻어 Figure 5(b)에 나타내었다. 실리콘과 리튬의 합금/탈합금화 반응에 해당하는 방전/충전 plateau가 CV 곡선의 피크 위치와 동일한 전압에서 관찰되었다. 예를 들어, Si@C NPs, Si/C MSs 및 Bare Si에 해당하는 방전 전압 프로파일은 약 0.02 V까지 가파른 감소를 보였으며, 뒤이어 Li₁₅Si₄ 상 형성 및 비정질 탄소 층으로의 리튬 이온 삽입에 해당하는 길고 뚜렷한 전압 plateau 구간을 나타내었다. 또한 충전 전압 프로파일은 0.3 ~ 0.55 V까지 Li₁₅Si₄에서 비정질 실리콘으로의 상전환과 리튬 이온 추출에 대한 전압 plateau 구간을 나타내었다. Si@C NPs, Si/C MSs 및 Bare Si의 초기 방전/충전 용량은 각

각 3,522/2,720, 3,348/2,542 및 3,020/2,489 mA h g⁻¹이며, 초기 쿨롱 효율(initial Coulombic efficiency; ICE)은 각각 77.2, 75.9 및 82.4%로 계산되었다. Bare Si은 탄소의 부재로 인해 가장 높은 ICE를 나타내었다. Si@C NPs은 비정질 탄소 함량(3.3 wt%)이 Si/C MSs의 것(1.9 wt%)보다 높음에도 불구하고 Si/C MSs보다 높은 ICE를 나타내었다. 또한, Si@C NPs의 초기 방전 용량이 Si/C MSs, 및 Bare Si와 비교하여 가장 높게 관찰되었으며, 이는 실리콘 나노 입자 표면 비정질 탄소 코팅층에 의한 활물질간 전기적 접촉 향상과 리튬 이온 확산이 쉬운 나노 크기의 입자 형태에서 기인한다. Figure 5(c)에서는 Si@C NPs, Si/C MSs 및 Bare Si 음극의 사이클링 안정성 평가 결과를 나타내었다. Si@C NPs, Si/C MSs 및 Bare Si 음극의 수명 특성은 1.0 A g⁻¹의 전류밀도 하에서 조사되었으며, 1.0 A g⁻¹에서의 특성 평가 전 0.1 및 0.5 A g⁻¹에서 두 사이클씩 활성화 과정을 수행하였다. 관찰된 바와 같이, Si@C NPs 음극은 50 사이클 후 1,912 mA h g⁻¹의 가역 방전 용량을 보여준 반면, Si/C MSs 및 Bare Si 음극은 각각 1,771 및 1,800 mA h g⁻¹의 상대적으로 낮은 방전 용량을 나타내었다. Bare Si은 dextrin에서 기인한 비정질 탄소의 부재로 인해 30 사이클까지 세 실리콘 음극 중 가장 낮은 방전 용량을 나타내었다. 또한, Si/C MSs는 마이크로 크기의 입도에서 기인한 낮은 사이클 안정성으로 30 사이클 이후부터 가장 낮은 방전 용량을 나타내었다. 또한, Si@C NPs의 구조적 장점을 더욱 확인하기 위해 0.1 ~ 3.0 A g⁻¹ 범위의 다양한 전류밀도에서 Si@C NPs 및 Si/C MSs의 율속 특성을 평가하였다(Figure 5(d)). Si@C NPs 음극은 0.1, 0.3, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 및 3.0 A g⁻¹의 전류밀도에서 각각 2,549, 2,375, 2,245, 2,049, 1,925, 1,812 및 1,493 mA h g⁻¹의 방전 용량을 나타내었다. 또한, 0.1 A g⁻¹의 전류밀도로 다시 회복하였을 때는 2,209 mA h g⁻¹의 가역적인 방전 용량을 유지하였다. 반면, Si/C MSs 음극은 모든 전류밀도에 걸쳐 Si@C NPs보다 낮은 2,331, 2,217, 2,117, 1,947, 1,774, 1,643 및 1,388 mA h g⁻¹의 방전 용량을 보여주었다. 향상된 수명 및 율속 특성은 Si@C NPs의 아래 구조적 이점에서 기인한다. Pluronic-F127의 열분해로부터 형성된 Si@C NPs의 나노 입자 형태는 전극 내 균일한 분산이 가능하여 복합 마이크로스피어 대비 리튬 이온 확산 거리를 감소시키고 빠른 전기화학적 반응을 촉진하였다. 또한 실리콘 나노 입자 표면에 코팅된 dextrin 유래 비정질 탄소층은 실리콘 나노 입자간 전기적 상호 연결을 강화하고 신속한 전자 전달을 위한 전자 수송 경로를 제공하여 소재의 산화 환원 동역학을 개선함으로써 율속 특성 향상에 기여함을 확고하게 입증하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 Pluronic-F127을 사용한 단일 분무 열분해 공정을 통해 합성한 코어@셸 구조의 Si@C 나노 분말을

LIBs 음극소재로 적용하고 전기화학적 특성을 평가하였다. Pluronic-F127의 열분해로부터 형성된 나노 입자 형태는 전극 내 균일한 분산이 가능하여 리튬 이온 확산 거리 단축과 빠른 산화 환원 동역학 향상을 촉진하였다. 또한 실리콘 나노 입자 표면에 코팅된 dextrin 유래 비정질 탄소층은 실리콘 나노 입자 간 전기적 상호 연결을 강화하고 신속한 전자 전달을 위한 전자 수송 경로를 제공하여 소재의 율속 특성을 개선시킨 결과, Pluronic-F127 없이 합성한 실리콘/탄소 복합 마이크로스피어 및 순수 실리콘 나노 분말보다 향상된 전기화학적 성능을 나타내었다. 즉, Si@C NPs를 적용한 LIBs는 1.0 A g⁻¹의 일정한 전류밀도에서 50 사이클 후 1,919 mA h g⁻¹의 가역 방전 용량을 유지하였으며, 3.0 A g⁻¹의 높은 전류밀도에서도 1,493 mA h g⁻¹의 방전 용량을 나타내었다. 본 연구에서 제시한 분무 열분해 공정 기반 실리콘@탄소 복합 나노 분말 합성 전략은 실리콘 음극 소재 성능 향상에 새로운 방향을 제시할 수 있을 것으로 기대한다.

감 사

본 과제(결과물)는 교육부와 한국연구재단의 재원으로 지원을 받아 수행된 3단계 산학협력 선도대학 육성사업(LINC3.0)의 연구결과입니다.

References

- Park, B. K. and Kim, K. J., "Reasonable Design of Polymeric Binders in Silicon Anode for LIB," *J. Korean Batt. Sci.*, **2**(1), 1-12 (2022).
- Sun, C. R. and Kim, J. H., "Development of Bismuth Alloy-Based Anode Material for Lithium-Ion Battery," *Clean Technol.*, **30**(1), 23-27 (2024).
- Kim, H.-S., Kim, B., and Kim, D.-W., "Pre-Leaching of Lithium and Individual Separation/Recovery of Phosphorus and Iron from Waste Lithium Iron Phosphate Cathode Materials," *Clean Technol.*, **30**(1), 28-36 (2024).
- Liu, Y., Lee, D. J., Lee, Y., Raghavan, P., Yang, R., Ramawati, F., and Ahn, J.-H., "Biomass-Derived Three-Dimensionally Connected Hierarchical Porous Carbon Framework for Long-Life Lithium-Sulfur Batteries," *Clean Technol.*, **28**(1), 97-102 (2022).
- Kim, D.-W. and Kim, H.-S., "Efficient Selective Recovery of Lithium from Waste LiFePO₄ Cathode Materials Using Low Concentration Sulfuric Solution and 2-step Leaching Method," *Clean Technol.*, **29**(2), 87-94 (2023).
- Hwa, Y., Kim, W.-S., Hong, S.-H., and Sohn, H.-J., "High Capacity and Rate Capability of Core-Shell Structured Nano-Si/C Anode for Li-Ion Batteries," *Electrochim. Acta*, **71**(1), 201-205 (2012).
- Park, H. and Lee, J. K., "Silicon/Carbon Composites Having Bimodal Mesopores for High Capacity and Stable Li-Ion Battery Anodes," *Clean Technol.*, **27**(3), 223-231 (2021).
- Li, X., Zhang, M., Yuan, S., and Lu, C., "Research Progress of Silicon/Carbon Anode Materials for Lithium-Ion Batteries: Structure Design and Synthesis Method," *ChemElectroChem*, **7**(21), 4289-4302 (2020).
- Xiao, Z., Wang, C., Song, L., Zheng, Y., and Long, T., "Research Progress of Nano-Silicon-Based Materials and Silicon-Carbon Composite Anode Materials for Lithium-Ion Batteries," *J. Solid State Electrochem.*, **26**(1), 1125-1136 (2022).
- Kim, H., Baek, J., Kim, J., Park, J., Kim, M., and Lee, G., "Study on the Anode Material for Li-Ion Battery Using Si@C Prepared by Low-Cost Thermal Coating Process," *J. Energy Eng.*, **31**(4), 43-51 (2022).
- Xu, Y., Zhu, Y., and Wang, C., "Mesoporous Carbon/Silicon Composite Anodes with Enhanced Performance for Lithium-Ion Batteries," *J. Mater. Chem. A*, **2**(1), 9751-9757 (2014).
- Jin, Y., Zhu, B., Lu, Z., Liu, N., and Zhu, J., "Challenges and Recent Progress in the Development of Si Anodes for Lithium-Ion Battery," *Adv. Energy Mater.*, **7**(23), 1700715 (2017).
- 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).
- Park, J., Kim, G.-P., Nam, I., Park, S., and Yi, J., "One-Pot Synthesis of Silicon Nanoparticles Trapped in Ordered Mesoporous Carbon for Use as an Anode Material in Lithium-Ion Batteries," *Nanotechnology*, **24**(1), 025602 (2013).
- Wang, M.-S., Lei, M., Wang, Z.-Q., Zhao, X., Xu, J., Yang, W., Huang, Y., and Li, X., "Scalable Preparation of Porous Micron-SnO₂/C Composites as High Performance Anode Material for Lithium Ion Battery," *J. Power Sources*, **309**(1), 238-244 (2016).
- Wang, Z.-Q., Wang, M.-S., Yang, Z.-L., Bai, Y.-S., Ma, Y., Wang, G.-L., Huang, Y., and Li, X., "SnO₂/Sn Nanoparticles Embedded in an Ordered, Porous Carbon Framework for High-Performance Lithium-Ion Battery Anodes," *ChemElectroChem*, **4**(2), 345-352 (2017).
- Wang, M.-S., Song, W.-L., Wang, J., and Fan, L.-Z., "Highly Uniform Silicon Nanoparticle/Porous Carbon Nanofiber Hybrids towards Free-Standing High-Performance Anodes for Lithium-Ion Batteries," *Carbon*, **82**(1), 337-345 (2015).
- Prasanthan, P. and Kishore, N., "Self-Assembles of Pluronic Micelles in Partitioning of Anticancer Drugs and Effectiveness of This System towards Target Protein," *RSC Adv.*, **11**(1), 22057-22069 (2021).
- Dou, Q., Karim, A. A., and Loh, X. J., "Modification of Thermal and Mechanical Properties of PEG-PPG-PEG Copolymer (F127)

- with MA-POSS,” *Polymers*, **8**(9), 341 (2016).
20. Anand, U. and Mukherjee, S., “Microheterogeneity and Microviscosity of F127 Micelle: The Counter Effects of Urea and Temperature,” *Langmuir*, **30**(4), 1012-1021 (2014).
 21. Li, G., Hao, J., Li, H., Fan, D., and Sui, W., “Determination of the Critical Micellar Temperature of F127 Aqueous Solutions at the Presence of Sodium Bromide by Cyclic Voltammetry,” *Colloid Polym. Sci.*, **293**(1), 787-796 (2015).
 22. 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**(1), 15068-15075 (2013).
 23. Ji, H., Chen, Q., Hua, K., Ma, Q., Wang, R., Zhang, L., and Zhang, C., “Si Nanoparticles Embedded in Porous N-Doped Carbon Fibers as a Binder-Free and Flexible Anode for High-Performance Lithium-Ion Batteries,” *J. Alloys Compd.*, **936**(1), 168256 (2023).
 24. Samsudin, E. M., Hamid, S. B. A., Juan, J. C., and Basirun, W. J., “Influence of Triblock Copolymer (Pluronic F127) on Enhancing the Physico-Chemical Properties and Photocatalytic Response of Mesoporous TiO₂,” *Appl. Surf. Sci.*, **355**(1), 959-968 (2015).
 25. Fang, M., Wang, Z., Chen, X., and Guan, S., “Sponge-Like Reduced Graphene Oxide/Silicon/Carbon Nanotube Composites for Lithium Ion Batteries,” *Appl. Surf. Sci.*, **436**(1), 345-353 (2018).
 26. Wang, Q., Meng, T., Li, Y., Yang, J., Huang, B., Ou, S., Meng, C., Zhang, S., and Tong, Y., “Consecutive Chemical Bonds Reconstructing Surface Structure of Silicon Anode for High-Performance Lithium-Ion Battery,” *Energy Storage Mater.*, **39**(1), 354-364 (2021).
 27. Zhang, X., Zhou, L., Huang, M., Yang, C., Xu, Y., and Huang, J., “Synthesis of Porous Si/C by Pyrolyzing Toluene as Anode in Lithium-Ion Batteries with Excellent Lithium Storage Performance,” *Ionics*, **25**(1), 2093-2102 (2019).
 28. Xu, Y. H., Yin, G. P., Ma, Y. L., Zuo, P. J., and Cheng, X. Q., “Nanosized Core/Shell Silicon@Carbon Anode Material for Lithium Ion Batteries with Polyvinylidene Fluoride as Carbon Source,” *J. Mater. Chem.*, **20**(1), 3216-3220 (2010).
 29. Tao, Y., Tian, Y., An, Y., Wei, C., Li, Y., Zhang, Q., and Feng, J., “Green and Facile Fabrication of Nanoporous Silicon@Carbon from Commercial Alloy with High Graphitization Degree for High-Energy Lithium-Ion Batteries,” *Sustain. Mater. Technol.*, **27**(1), e00238 (2021).
 30. Zuo, X., Wang, X., Xia, Y., Yin, S., Ji, Q., Yang, Z., Wang, M., Zheng, X., Qiu, B., Liu, Z., Zhu, J., Müller-Buschbaum, P., and Cheng, Y.-J., “Silicon/Carbon Lithium-Ion Battery Anode with 3D Hierarchical Macro-/Mesoporous Silicon Network: Self-Templating Synthesis via Magnesiothermic Reduction of Silica/Carbon Composite,” *J. Power Sources*, **412**(1), 93-104 (2019).
 31. Schnabel, M., Harvey, S. P., Arca, E., Stetson, C., Teeter, G., Ban, C., and Stradin, P., “Surface of SiO₂ Thickness Controls Uniform-to-Localized Transition in Lithiation of Silicon Anodes for Lithium-Ion Batteries,” *ACS Appl. Mater. Interf.*, **12**(24), 26757-27820 (2020).
 32. Graf, M., Berg, C., Bernhard, R., Haufe, S., Pfeiffer, J., and Gasteiger, H. A., “Effect and Progress of the Amorphization Process for Microscale Silicon Particles under Partial Lithiation as Active Material in Lithium-Ion Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, **169**(2), 020536 (2022).
 33. Shen, C., Ge, M., Luo, L., Fang, X., Liu, Y., Zhang, A., Rong, J., Wang, C., and Zhou, C., “In Situ and Ex Situ TEM Study of Lithiation Behaviours of Porous Silicon Nanostructures,” *Sci. Rep.*, **6**(1), 31334 (2016).