

고용량 고안정성 리튬 이차전지 음극소재를 위한 이중 중공을 갖는 실리콘/탄소 복합체의 설계

박흥열, 이정규*

동아대학교 화학공학과(BK21 FOUR Graduate Program)
49315 부산광역시 사하구 낙동대로 550번길 37 (하단동)

(2021년 8월 13일 접수; 2021년 8월 22일 수정본 접수; 2021년 8월 27일 채택)

Silicon/Carbon Composites Having Bimodal Mesopores for High Capacity and Stable Li-Ion Battery Anodes

Hongyeol Park, and Jung Kyoo Lee*

Department of Chemical Engineering (BK21 FOUR Graduate Program), Dong-A University
37 550 beon-gil, Nakdong-daero, Saha-gu, Busan 49315, Korea

(Received for review August 13, 2021; Revision received August 22, 2021; Accepted August 27, 2021)

요 약

실리콘은 상용 흑연(Graphite, Gr) 음극재 대비 약 10배 정도 높은 이론용량을 가지나 전기전도도가 낮고 충·방전 시 큰 부피 변화로 수명이 짧은 문제가 있다. 실리콘의 문제점 해결 방안으로 전도성 탄소와 복합체 형성과정에서 실리카 나노입자 템플레이트를 이용해 복합체 내부에 이중 중공을 갖는 실리콘 나노입자/중공탄소(SiNP/HC) 소재를 제조하였다. 비교를 위해 중공을 갖지 않는 SiNP/C 복합체를 제조하여 SiNP/HC 복합체와의 물리·화학적 특성과 음극소재로서의 전기화학적 특성을 X-ray 회절기, X-선 광전자 분광기, 비표면적과 기공분포 분석을 위한 질소 흡/탈착 실험, 주사형 전자현미경 및 투과형 전자현미경으로 비교·분석하였다. SiNP/C 복합체 대비 SiNP/HC는 사이클 후에도 전극의 큰 부피변화 없이 월등히 우수한 수명 특성과 효율을 보였다. 흑연과 혼합한 하이브리드형 SiNP/HC@Gr 복합체는 SiNP/HC와 비교해 낮은 용량에서 더욱 개선된 수명 특성과 효율을 보였다. 따라서 복합체 내부에 실리콘의 부피팽창을 수용하는 중공을 갖는 실리콘/탄소 복합체를 설계하는 것이 수명특성 확보에 유효함을 확인하였다. 복합체 내부에 많은 중공의 존재로 비표면적이 커서 과도한 SEI층 형성에 따른 낮은 초기 효율의 문제점이 있으므로 이에 대한 보완 연구가 필요할 것으로 사료된다.

주제어 : 리튬 이차전지, 음극, 실리콘, 중공 탄소

Abstract : In order to address many issues associated with large volume changes of silicon, which has very low electrical conductivity but offers about 10 times higher theoretical capacity than graphite (Gr), a silicon nanoparticles/hollow carbon (SiNP/HC) composite having bimodal-mesopores was prepared using silica nanoparticles as a template. A control SiNP/C composite without a hollow structure was also prepared for comparison. The physico-chemical and electrochemical properties of SiNP/HC were analyzed by X-ray diffractometry, X-ray photoelectron spectroscopy, nitrogen adsorption/desorption measurements for surface area and pore size distribution, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, galvanostatic cycling, and cyclic voltammetry tests to compare them with those of the SiNP/C composite. The SiNP/HC composite showed significantly better cycle life and efficiency than the SiNP/C, with minimal increase in electrode thickness after long cycles. A hybrid composite, SiNP/HC@Gr, prepared by physical mixing of the SiNP/HC and Gr at a 50:50 weight ratio, exhibited even better cycle life and efficiency than the SiNP/HC at low capacity. Thus, silicon/carbon composites designed to have hollow spaces capable of accommodating volume expansion were found to be highly effective for long cycle life of silicon-based composites. However, further study is required to improve the low initial coulombic efficiency of SiNP/HC and SiNP/HC@Gr, which is possibly because of their high surface area causing excessive electrolyte decomposition for the

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jklee88@dau.ac.kr; Tel: +82-51-200-7718; Fax: +82-51-200-7728

doi: 10.7464/ksct.2021.27.3.223 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.

formation of solid-electrolyte-interface layers.

Keywords : Lithium-ion battery, Anode, Silicon, Mesoporous carbon

1. 서론

리튬이온 이차전지(Li-ion Batteries, LIB)는 휴대용 전자기기, 전기자동차 및 에너지저장시스템의 에너지 저장장치로서의 수요 증가로 그 시장이 크게 확대될 것으로 전망되고 있다. 이러한 수요 증가에 맞추어 리튬이온 이차전지의 출력밀도 및 에너지밀도의 향상에 대한 필요성이 증대되고 있다. 특히 기존 연소엔진 자동차의 주행거리 수준을 확보하기 위해 전기차용 LIB의 셀 단위 에너지밀도가 350 Wh kg^{-1} 이상으로 향상되어야 한다[1-3]. LIB의 에너지 밀도 향상을 위해서는 고용량 전극 소재의 개발이 필수적인데, 지금까지 높은 작동전압에서 고용량을 발휘하는 양극소재들이 개발되고 있다[2-5]. 반면에 아직까지 LIB 음극소재로는 작동전압이 낮고 수명특성이 우수한 저가의 흑연이 주로 사용되고 있는데, LIB의 에너지밀도 향상을 위해 이론용량이 372 mAh g^{-1} 로 낮은 흑연을 대체할 고용량 음극소재의 개발·적용이 필요하다[6]. 다양한 이차전지 음극 소재 후보군 중 실리코는 흑연(graphite, Gr)보다 열배 가량 높은 이론용량(3570 mAh g^{-1} , $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$)을 가지며 작동전압이 비교적 낮아($0.4 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$) 차세대 고용량 음극소재로서 매우 우수한 특성을 가지고 있다[7,8]. 고용량 실리코 음극소재가 개발되면 기존 LIB의 에너지밀도 향상이 가능할 뿐만 아니라, 차세대 Li-S 및 Li-O₂ 이차전지 시스템 상용화의 문제점 중 하나인 리튬 금속 음극을 대체할 수 있는 잠재력이 있다[2,9-12].

그러나 실리코는 전도성이 낮으며 완충된 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 는 실리코와 비교해 순 부피팽창이 280%에 달해 충·방전 반복 시에 전극파쇄를 야기해 수명이 짧은 문제가 있다[13]. 이와 같은 실리코의 LIB 음극소재로서의 문제점을 해결하기 위해 다양한 구조의 실리코/탄소 복합체의 개발노력이 경주되고 있으나 아직까지 상업적용이 되지 못하고 있는 실정이다[6]. 현재는 이론용량이 실리코 보다 낮으나 부피팽창이 적은 SiO가 고용량 음극소재로 상업적용 되고 있으나 초기 비가역이 커서 흑연에 소량(약 5~10%) 혼합해 사용되는 것으로 알려져 있는데, LIB의 에너지밀도 향상 정도가 미미하다는 문제가 있다[3]. 전기전도성이 낮고 부피팽창이 큰 실리코를 고용량 음극소재로 개발하기 위해 다양한 실리코/탄소 복합체가 연구되고 있는데, 그 중에서 실리코의 부피팽창이 구조내부에서 수용이 가능하도록 실리코와 전도성 탄소 구조체 사이에 충분한 빈 공간이 배치되도록 실리코/탄소 복합체를 설계하는 방안이 많이 시도되고 있다[14-17].

본 연구에서는 실리코 나노입자(SiNP)의 부피 변화에 대한 문제점을 해결하기 위한 방안으로 실리코 나노입자와 탄소 구조체 사이뿐만 아니라 탄소 구조체 내부에도 중공을 형성시킨 실리코 나노입자/중공탄소(silicon/hollow carbon, SiNP/HC) 복합체를 제조하여 고용량 음극소재로서의 전기화학적 특성을 분

석하였다. 비교를 위해 복합체 내부에 중공을 갖지 않는 단순히 탄소를 코팅한 실리코/탄소(SiNP/C) 복합체를 제조하여 SiNP/HC 복합체와의 전기화학적 특성을 비교하였다. 또한 제조한 SiNP/HC 복합체와 흑연을 혼합한 하이브리드 복합체(SiNP/HC@Gr)를 제조하여 수명특성 개선 효과를 분석하였다.

2. 실험방법

2.1. 실리코/탄소 복합체의 제조

실리코 나노입자(0.5 g, 50~100 nm, (주)KCC, 한국)를 증류수(15.0 mL)와 함께 40 mL 바이알에 넣고 초음파 분산기를 이용하여 충분히 분산시켰다. 이후 수크로스(sucrose, 2.34 g, 99.5%, Sigma-Aldrich)와 황산(0.14 mL)을 첨가하고 교반하여 용해한 후, 가열 교반기를 이용한 오일조에서 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 6 h 동안 교반하며 수크로스의 축합반응을 수행하고 수분을 완전히 증발시켜 진한 갈색 복합체 겔을 얻었다. 얻어진 겔은 공기 중의 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 6 h 동안 방치하여 겔의 내부 축합반응을 추가로 촉진시키고 수분을 증발시켰다. 이후 샘플을 회수하여 튜브 가열로 내에서 아르곤 가스 분위기 하에서 $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 속도로 승온하여 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1 h 유지한 후, $850 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 4 h 동안 탄화과정을 거쳐 실리코/탄소(SiNP/C) 복합체를 제조하였다. 실리코/중공탄소(SiNP/HC) 복합체 제조를 위해 실리코 나노입자(0.5 g)와 실리카 나노입자(15 nm, Sigma-Aldrich, 1.07 g)를 증류수(10.0 mL)와 함께 40 mL 바이알에 넣고 초음파 분산기를 이용하여 충분히 분산시켰다. 이후 증류수(1.0 mL)에 분산된 테트라 에틸 오르도 실리케이트(tetraethylorthosilicate, TEOS, 0.03 mL, 98%, Sigma-Aldrich)를 시린지 펌프를 이용해 30분에 걸쳐 상기 바이알 용액에 주입하였다. 그 후 30분간 추가 교반 후, 수크로스(1.0 g)와 황산(0.07 mL)를 넣고 10 min 동안 교반하여 용해하였다. 이후 가열교반기를 이용한 오일조에서 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 6 h 동안 교반하며 수크로스의 축합반응을 수행하고 수분을 완전히 증발시켜 진한 갈색 복합체 겔을 얻었다. 얻어진 겔은 공기 중의 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 6 h 동안 방치하여 겔의 내부 축합반응을 추가로 촉진시키고 수분을 증발시켰다. 이렇게 얻어진 샘플을 회수하여 위에서 기술한 방법과 동일하게 열처리 하여 복합체를 얻었다. 이후 시료를 회수하여 불산(hydrofluoric acid) 수용액에 넣고 교반하여 실리카를 에칭하여 제거하였다. 회수된 샘플은 세척액의 pH가 6이 될 때까지 증류수로 세척하고 공기 중의 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 건조하여 실리코/중공탄소(SiNP/HC) 복합체를 제조하였다. 제조한 SiNP/HC 복합체와 상용 흑연을 질량비 50:50으로 혼합하여 하이브리드 형 SiNP/HC@Gr 복합체를 준비하였다.

2.2. 복합체의 특성 분석

X-선 회절기(Rigaku Miniflex 600, 40 kV, 15 mA, Cu K α radiation, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)를 이용해 얻은 X-선 회절(XRD) 패턴으로 복합체의 결정 구조를 분석하였다. 복합체의 조성 분석을 위해 Al K α (1486.6 eV)선을 이용한 X-선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, thermo scientific spectrometer)를 사용하였다. 흡착장치(Micromeritics ASAP 2000)를 이용해 액체질소 온도에서 질소 흡/탈착 등온선을 얻어 복합체의 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 비표면적과 Barrett-Joyne-Halenda (BJH) 법에 따른 기공분포를 분석하였다. 복합체의 구조와 형상 및 원소 분포는 에너지 분산 분광(energy dispersive spectroscopy, EDS) 기능을 갖는 주사 전자현미경(scanning electron microscopy, SEM, JEOL JSM-35CF, 10 kV)과 투과 전자현미경(transmission electron microscopy, TEM, JEOL JEM-2010, 200 kV)을 사용하여 분석하였다. 복합체의 탄소 구조 분석을 위해 라만 분광분석(WITech alpha 300R spectrometer, 532 nm laser)을 수행하였다. 충·방전 전/후의 전극의 두께변화 측정을 위해 전극의 단면을 SEM으로 분석하였다. 복합체 중의 실리콘 함량은 열중량 분석기(thermogravimetric analysis, TGA)를 이용해 공기 분위기하에서 샘플을 $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 속도로 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지 승온하여 분석하였다.

2.3. 전기화학적 특성 분석

전기화학적 특성을 분석하기 위하여 CR-2016 코인 셀을 사용하였다. 작동 전극으로 SiNP/C, SiNP/HC 및 SiNP/HC@Gr 복합체를 사용하였으며 상대 전극으로 Li 금속을 사용하였다. 작동 전극은 80 wt%의 음극 활물질, 10 wt%의 도전제(Super P Li, Timcal Ltd.) 그리고 10 wt%의 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol, PVA)로 구성된 페이스트를 집전체인 구리포일 위에 코팅하여 준비하였다[9]. 이때 전극의 음극 활물질 로딩량은 $1.5 \sim 2.0 \text{ mg cm}^{-2}$ 범위가 되도록 하였다. 분리막은 폴리프로필렌으로 만들어진 셀가드 2400을 사용하였다. 전해액으로 1.2 M LiPF $_6$ 리튬염을 포함하는 유기용매로 ethylene carbonate/fluoroethylene carbonate/dimethyl carbonate/diethyl carbonate (EC:FEC:DMC:DEC)의 혼합물(2:1:3:4 v/v/v/v) (아임조이, 한국)을 사용하였다. 코인 셀의 조립은 Ar로 채워진 글러브박스 내에서 수분이 1 ppm 이하의 조건에서 수행하였다. 전기화학적 특성분석을 위해 반쪽전지를 제작하여 galvanostat/potentiostat 기능을 갖는 충·방전기(WBCS3000, WonATech, 한국)를 이용해 정전류 충전 및 방전 시험은 전압범위 0.02 ~ 1.5 V (vs. Li $^+$ /Li), 전류밀도는 $100 \sim 500 \text{ mA g}^{-1}$ 의 조건에서 수행하였으며, 정전압 순환 분석(cyclic voltammetry, CV)은 0.1 mV s^{-1} 속도로 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 복합체의 물리·화학적 특성 분석결과

본 연구에서 사용한 실리콘 나노입자와 실리콘/탄소 복합체의 XRD 분석 결과를 Figure 1(a)에 나타내었다. 실리콘 나노입

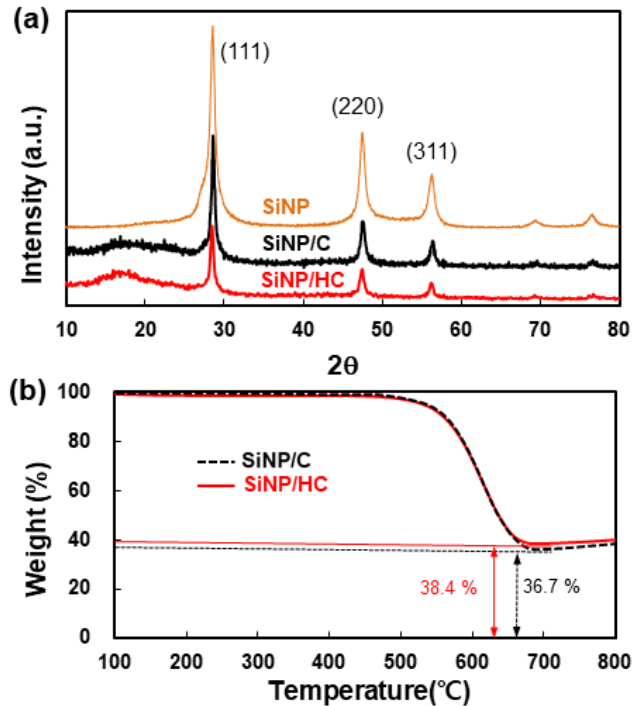


Figure 1. (a) XRD patterns of SiNP, SiNP/C and SiNP/HC samples, and (b) TGA profiles of SiNP/C and SiNP/HC composites run in Air flow.

자에서 관찰되는 2θ 값 28.5°, 47.3° 및 56.2°에서 결정형 실리콘의 (111), (220) 및 (311) 면의 특성 피크가 SiNP/C 및 SiNP/HC 복합체에서 관찰되었다. 이와 함께 SiNP/C와 SiNP/HC 복합체에서는 2θ = 10 ~ 25° 범위에서 피크 크기가 작고 넓은 무정형 탄소에 의한 피크가 관찰되었다. Figure 1(b)에 SiNP/C와 SiNP/HC 복합체에 대해 공기 흐름 하에서 얻은 TGA 분석결과를 나타내었는데, 연소에 의해 산화된 탄소의 무게 감소로부터 SiNP/C와 SiNP/HC 복합체 중의 실리콘 함량은 각각 36.7과 38.4 wt%로 분석되었다.

언어진 SiNP/HC 복합체의 조성 확인을 위해 XPS 분석을 실시하여 그 결과를 Figure 2(a)에 도시하였다. 주요 원소로는 Si, C 및 O가 나타났으며, Figure 2(a) 내부에 나타난 Si 2p 분석결과에 따르면 98.8 eV에서 금속 Si 0 과 102.8 eV에서 Si-O 산화물 피크가 관찰되었다. 불산 에칭으로 실리콘 나노입자 표면의 산화물 층이 제거 되었더라도 공기 중에서 다시 실리콘 표면이 산화되었음을 확인하였다. Figure 2(b)에 SiNP/HC 복합체의 라만 분석결과를 나타내었는데, 280, 500 및 900 cm^{-1} 에서 나타나는 피크는 결정성 실리콘을 나타내는 피크이며, 300 ~ 450 cm^{-1} 에서 관찰되는 무정형 SiO $_x$ 피크는 거의 나타나지 않았다[18]. 진동수 1340과 1580 cm^{-1} 에서 나타나는 피크는 일반적인 탄소소재에서 나타나는 피크로 확인되었다. 진동수 1340 cm^{-1} 에서 나타나는 피크는 D-band로서, sp 3 결합을 이루는 비결정성 탄소(disordered carbon)에서 나타나는 피크이며, 1580 cm^{-1} 에서 나타나는 피크는 G-band이며, sp 2 결합을 이루는 결정성 탄소(ordered carbon)에서 나타나는 피크이다[19]. I $_D$ /I $_G$ 비율을 계산해보면 실리콘/중공탄소 복합체의 값이 1.04로 결정성이

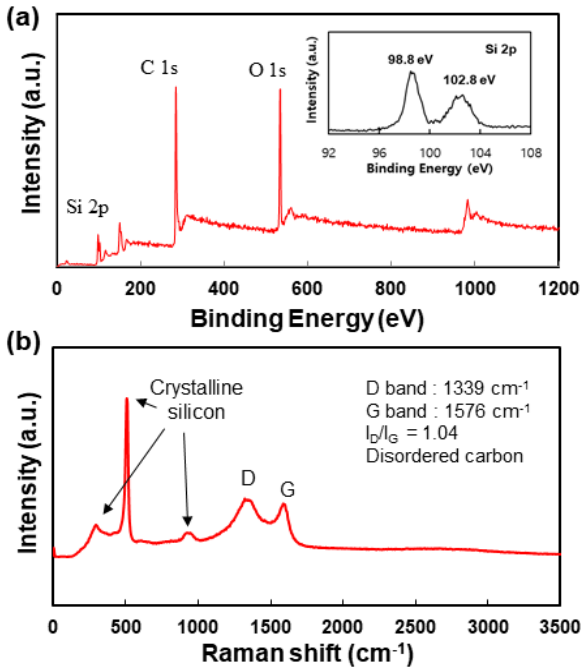


Figure 2. (a) XPS spectrum (inset shows the Si 2p region) and (b) Raman spectroscopy of SiNP/HC composite.

약한 비결정성 탄소로 확인되었다[20,21].

SiNP/C와 SiNP/HC 복합체의 N₂ 흡착에 의한 BET 흡착등온선과 BJH에 따른 기공분포를 각각 Figure 3(a)와 (b)에 도시하였다. 실리카 나노입자와 TEOS를 템플레이트로 사용해 복합체 내부와 실리콘 나노입자와 탄소 지지체 사이에 중공을 갖도록 설계된 SiNP/HC 복합체에서 SiNP/C 복합체와 비교해 N₂ 흡착량이 훨씬 많으며, SiNP/HC 복합체는 P/P₀ = 0.45 ~ 0.99 범위에서 흡·탈착 히스테리시스(hysteresis)가 뚜렷하게 관찰되어 복합체 내부에 중공(mesopore)이 발달되어 있음을 알 수 있다. 반면에 SiNP/C 복합체는 전 범위의 P/P₀에서 N₂ 흡착량이 낮은 수준에서 거의 일정하게 나타났다. SiNP/C와 SiNP/HC 복합체의 BET 표면적은 각각 316과 443 m² g⁻¹로 측정되었는데, SiNP/C 복합체는 주로 미세기공(micropore)가, SiNP/HC 복합체는 주로 메조기공을 포함하는 것으로 해석된다. Figure 3(b)에 비교한 바와 같이 SiNP/HC는 3 ~ 5 nm와 7 ~ 40 nm 크기의 두 종류의 중공을 가지며, 총 기공부피 0.50 cm³ g⁻¹ 중에서 대부분이 메조기공(0.38 cm³ g⁻¹)으로 분석되었다. 반면에 SiNP/C 복합체의 총 기공부피는 0.13 cm³ g⁻¹로 낮으며 중공부피(0.01 cm³ g⁻¹)가 적고 대부분이 미세기공을 갖는 것으로 분석되었다. SiNP/C와 SiNP/HC 복합체의 평균 기공크기는 각각 3.1 및 8.3 nm로 나타났다.

Figure 4에 SiNP/C와 SiNP/HC 복합체의 입자 형상을 관찰한 SEM 사진으로, SiNP/C 복합체(Figure 4(a))는 높은 밀도로 응집된 매우 큰 입자형태를 보였다. Figure 4(b)에서 보듯이 SiNP/HC는 입자크기가 2 ~ 5 μm 범위이며 확대 사진인 Figure 4(c)에서 보듯이 실리카 템플레이트가 제거된 곳에서 큰 기공이 관찰되고 표면이 거친 형태를 띠었다. Figure 4(d)에 Figure 4(b)의 전체 영역에서 측정된 EDS 원소 분석결과 C와 Si의 원

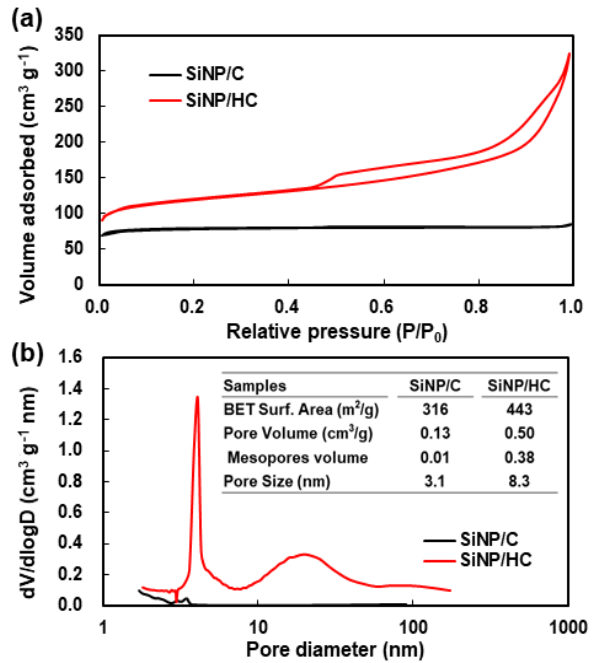


Figure 3. (a) Nitrogen adsorption/desorption isotherms, and (b) BJH pore size distribution (inset shows textural properties) of SiNP/C and SiNP/HC composites.

소% 함이 99.82%로 나타나 실리카 템플레이트가 완전히 제거되고 그 외의 불순물이 거의 없는 것으로 확인되었다. 실리콘의 함량은 33.6 wt%로 나타나 TGA 분석에 의한 함량(38.4 wt%)보다 조금 적게 분석되었다. 복합체들의 상세 구조를 TEM으로 분석하여 Figure 5에 비교하였다. SiNP/C 복합체에서 실리콘 나노입자가 모두 탄소층으로 코팅되어 있으며 실리콘 나노입자와 탄소층 사이의 공극이 거의 존재하지 않는 것을 확인할 수 있다(Figure 5(a) 및 (b)). SiNP/HC 복합체에서는 실리콘 나노입자와 탄소층 사이에 크기가 작은 공극이 존재하고 탄소층 내부에는 비교적 큰 중공이 분포하는 것을 확인할 수 있다(Figure 5(c) 및 (d)). 복합체들의 상세 구조를 TEM 분석결과와는 위에서 설명한 BET 분석결과와 잘 일치하는 것으로 해석된다.

3.2. 복합체의 전기화학적 특성 분석결과

다음으로 SiNP/C와 SiNP/HC 복합체 전극으로 반쪽전지를 구성하여 전기화학적 특성분석을 실시하였다. Figure 6(a)는 일반적인 탄소 코팅처리를 실시하여 내부에 중공이 거의 존재하지 않는 SiNP/C 복합체의 5회 실시한 CV 분석 결과이다. 0.7 V에서 시작하는 넓은 영역에서 나타나는 환원피크는 첫 번째 충전 시 전해액의 분해에 따른 Solid-Electrolyte-Interface (SEI) 층의 형성에 기인하는데, 2번째 스캔 이후에는 관찰되지 않으므로 비가역적인 과정임을 알 수 있다. 이후 0.22 V 이하에서 나타나는 환원피크는 실리콘과 리튬이온의 얼로이 형성반응으로 Li_xSi로 리튬을 저장하는 데에 기인한다[13]. 반면, 산화스캔에서는 0.26과 0.51 V에서 Li_xSi 합금상에서 단계적으로 리튬이온이 탈리하는 산화피크가 나타났다[13]. Figure 6(b)는 SiNP/HC

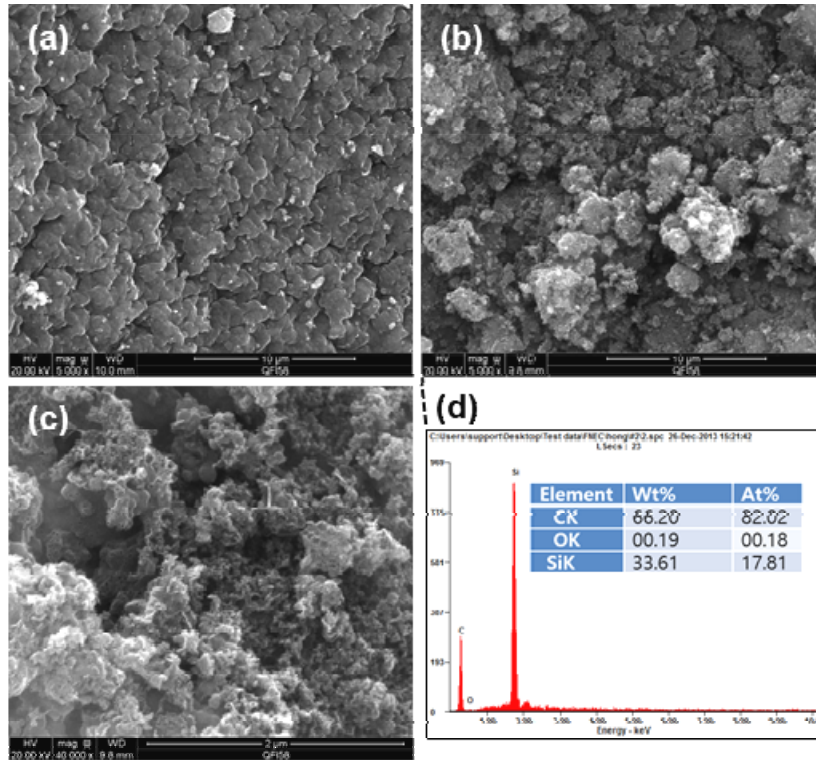


Figure 4. SEM images of (a) SiNP/C, (b) SiNP/HC, (c) SiNP/HC at high magnification and (d) EDS spectrum (inset shows EDS element composition) on image in (b).

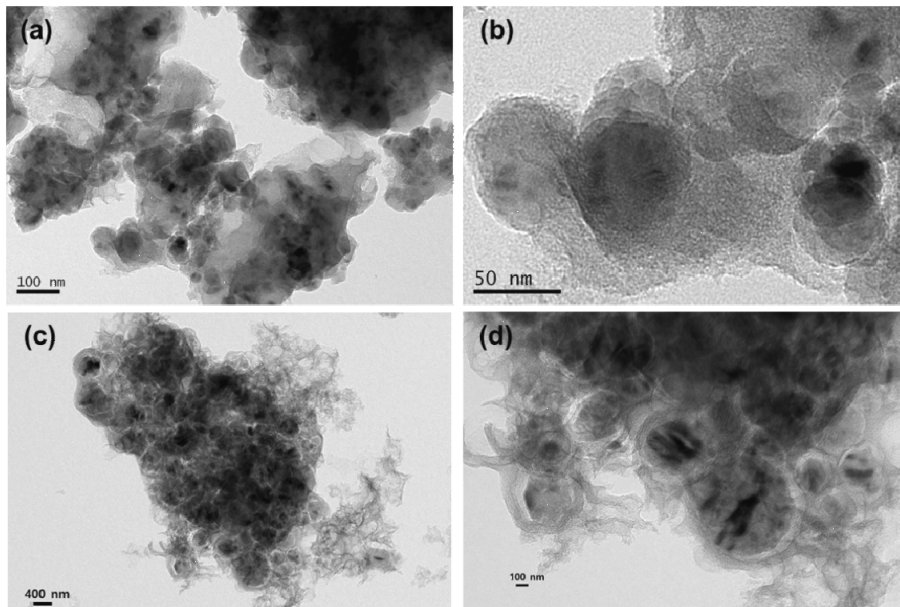


Figure 5. TEM images of (a, b) SiNP/C, and (c, d) SiNP/HC composites at different magnification.

복합체의 CV 분석 결과인데, 첫 번째 환원스캔 시 SiNP/C의 경우 보다 넓은 1.0 ~ 0.3 V 전압범위에서 SEI 형성에 따른 비가역적 환원피크가 관찰되었는데, 이는 SiNP/HC의 비표면적이 커서 전해액 분해반응이 더 많이 진행된 결과로 판단된다. SiNP/C 복합체와 달리 Li_xSi 합금상 형성에 따른 환원피크는 3 번째 스캔 이후부터 0.21 V에서 발달하였다. 산화 스캔에서는 0.18, 0.35 및 0.49 V에서 피크가 관찰되었는데, 가장 낮은 전

압에서 관찰되는 피크는 복합체 내의 탄소에 저장된 리튬의 탈리에 의한 것이고 이보다 높은 전압의 두 피크는 Li_xSi 에서 단계적으로 리튬이 탈리되어 나타나는 것이다. SiNP/C와 SiNP/HC 복합체 모두에서 스캔 횟수가 증가함에 따라 산화/환원 전류가 증가하는데 이는 사이클 초기 전극의 활성화 과정이 진행되어 나타나는 현상으로 알려져 있다[22].

Figure 7에 SiNP/C와 SiNP/HC 복합체의 충·방전 사이클 안

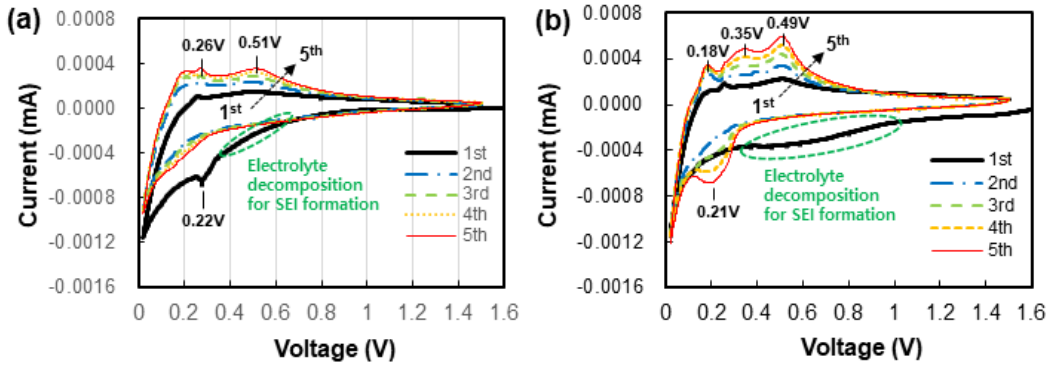


Figure 6. Cyclic voltammograms of (a) SiNP/C and (b) SiNP/HC composites.

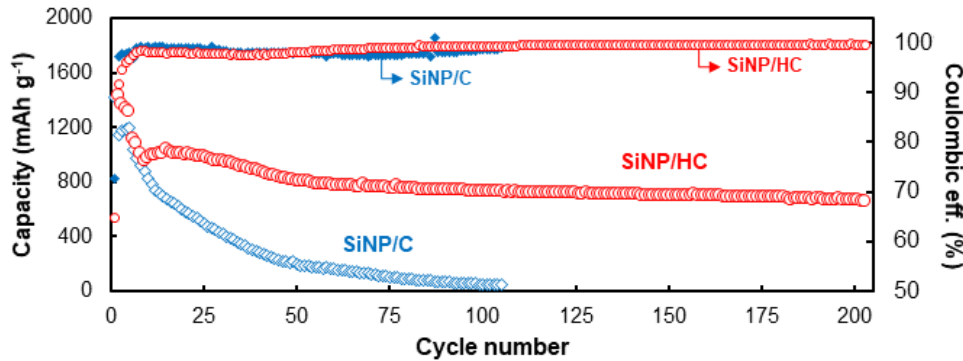


Figure 7. Cycling performances of SiNP/C and SiNP/HC composites (1 ~ 5 cycles at the current of 100 mA g⁻¹ followed by at 500 mA g⁻¹ cycled with the cut-off voltage range of 0.02 ~ 1.5 V Li⁺/Li).

정성을 비교하였다. 초기 5 사이클은 전류밀도 100 mA g⁻¹에서, 이후에는 전류밀도를 500 mA g⁻¹로 높여 충·방전 사이클 시험을 수행하였다. 전류밀도 100 mA g⁻¹에서, 실리콘 함량이 조금 높은 SiNP/HC는 1317 ~ 1430 mAh g⁻¹, SiNP/C는 1141 ~ 1195 mAh g⁻¹의 충전용량(Lithiation)을 보였다. 전류밀도 500 mA g⁻¹에서 SiNP/C 복합체는 50 사이클까지 용량이 급격히 감소하고 100 사이클 이후에는 50 mAh g⁻¹로 매우 낮게 나타나 용량 유지율이 5.7%로 매우 저조하였다. 반면에 SiNP/HC 복합체는 전류밀도 500 mA g⁻¹에서 950 ~ 1000 mAh g⁻¹의 용량에서 안정화된 후, 50 사이클에서 808 mAh g⁻¹로 용량이 소폭 감소하였다. 50 사이클 이후에는 용량의 감소가 미미하여 200 사이클 이후에도 654 mAh g⁻¹의 높은 용량을 유지함으로써 81%의 우수한 용량 유지율을 보였다. SiNP/HC 복합체의 초기 효율은 64.9%로 SiNP/C 복합체(72.8%) 보다 낮게 나타났는데, 이는 SiNP/HC의 비표면적이 커서 전해액의 분해가 더 많이 진행되어 나타난 결과로 해석된다. SiNP/C 복합체는 이후 사이클 동안 쿨롱(Coulomb) 효율이 < 99%로 낮은 반면에 SiNP/HC 복합체는 용량이 안정화된 이후의 70 사이클부터는 효율이 > 99% 이상으로 증가하고 200 사이클 이후에는 99.7% 이상으로 높아 우수한 사이클 안정성을 뒷받침하고 있다. Figure 8에 SiNP/C와 SiNP/HC 복합체 전극의 사이클 전과 후의 전극 두께를 SEM으로 측정된 것인데, SiNP/C 복합체 전극은 약 100 사이클 후에 전극 두께가 약 60% 증가하였으나, SiNP/HC 복합체 전극은 200 사이클 이후에도 전극 두께가 17.9%정도로

미약하게 증가하여 증공의 존재로 부피팽창이 복합체 내부에 효과적으로 수용된 것을 간접적으로 알 수 있다. 따라서 실리콘 나노입자의 큰 부피팽창이 수용되도록 실리콘/복합체 내부에 충분한 증공을 포함하면 전극 파쇄에 따른 수명 단축의 문제를 해결할 수 있을 것으로 판단된다. 그러나 복합체 내부의 증공의 발달하고 비표면적이 증가하여 초기 비가역이 낮은 문제점이 추가적으로 보완되어야 될 것으로 사료된다.

현재 상업적으로 고용량 실리콘/탄소 복합체와 상용 흑연을 혼합해 용량이 낮더라도 수명특성 등을 개선하고자 하는 방안이 고려되고 있다[24]. 본 연구에서 SiNP/HC 복합체와 흑연을 질량비 50:50으로 혼합한 SiNP/HC@Gr 복합체를 제조하여 그 전기화학적 특성을 SiNP/HC와 비교하여 그 결과를 Figure 9에 나타내었다. Figure 9(a)는 SiNP/HC 복합체의 초기 세 사이클에 대한 충·방전 전압분포를 나타내었는데, 첫 번째 충전(lithiation) 과정에서 1.0 - 0.3 V (vs. Li⁺/Li) 완만한 플래토(plateau)가 형성되는데, 이는 Figure 6(b)의 CV 분포에서 관찰된 바와 같이 전해액 분해에 따른 초기 비가역적 SEI 형성에 따른 것으로 해석된다. 이후 0.3 V 이하에서 Li_xSi 합금상 형성에 따른 매우 긴 충전 플래토가 나타났다. 두 번째 및 세 번째 충전과정에서는 앞서 나타나는 전압 플래토가 관찰되지 않는 반면에 전극계면 저항 증가 등에 따른 과전압 형성으로 Li_xS 합금상 형성의 충전 전압이 첫 번째 보다 조금 높게 형성되었다. 방전 과정에서는 Figure 6(b)의 CV 분포에서와 유사하게 0.2 ~ 0.4 V 및 0.4 ~ 0.6 V 범위에서 두 개의 전압 플래토가 관찰되었다. Figure

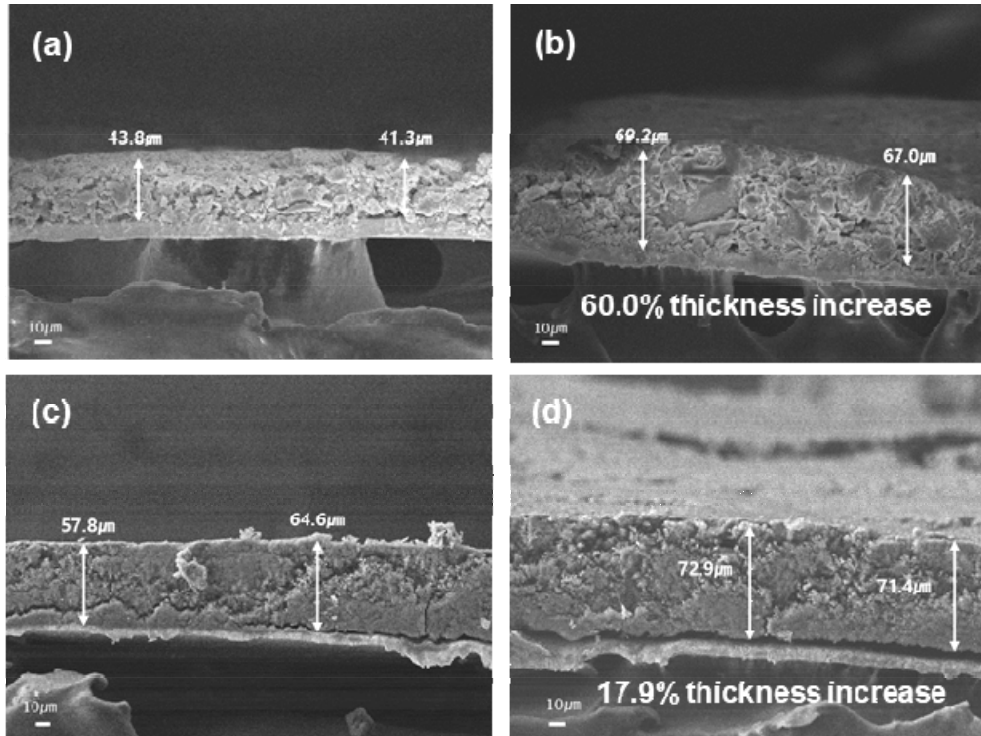


Figure 8. SEM images of electrode cross sections of (a) SiNP/C pristine, (b) SiNP/C after cycle, (c) SiNP/HC pristine and (d) SiNP/HC after cycle.

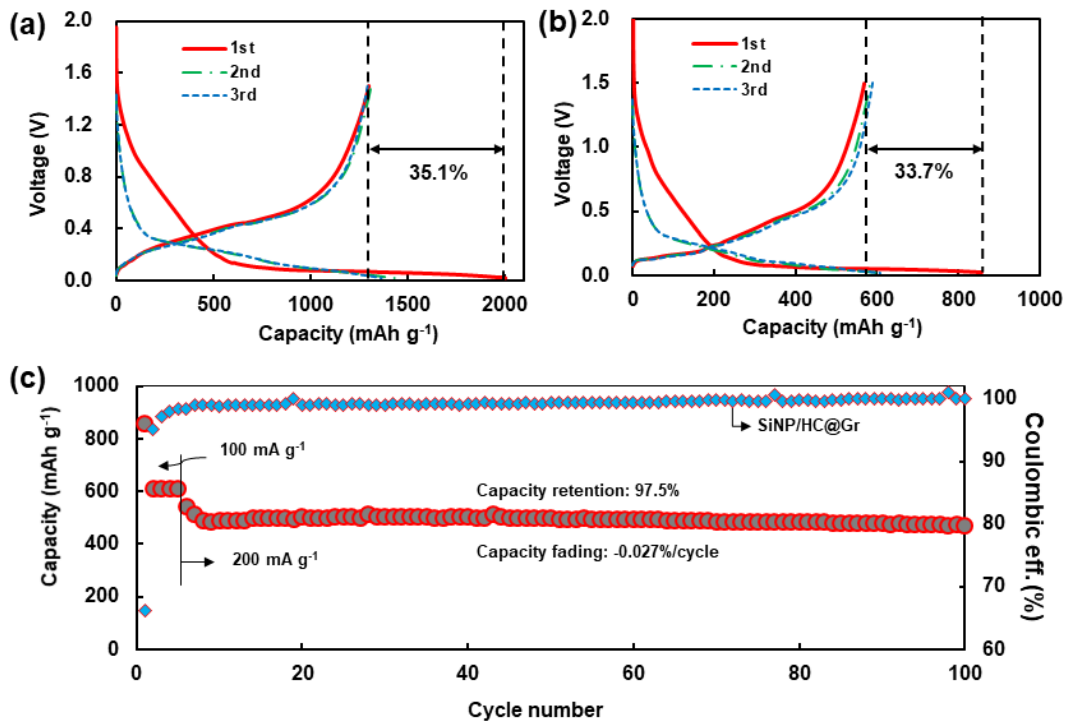


Figure 9. Charge/discharge voltage profiles of (a) SiNP/HC and (b) SiNP/HC@Gr composites, and (c) cycling performance of the SiNP/HC@Gr composite.

9(b)에서 알 수 있듯이 SiNP/HC@Gr 복합체에서도 첫 번째 충전과정에서 SEI 층 형성에 따른 큰 비가역 용량이 관찰되었으며, 초기 비가역이 33.7%로 여전히 높은 수준이나 SiNP/HC 복합체에서 보다 조금 낮게 나타났다. 초기 충전 전압은 SiNP/HC

와 유사하나 이후의 전압은 흑연과 유사하여, 실리콘에 리튬이 먼저 저장되고 이후에 흑연에 리튬이 저장되는 것으로 해석된다. 또한 방전 전압분포를 보면 SiNP/HC@Gr 복합체에서 SiNP/HC 복합체 보다 낮은 전압에서 방전이 시작되고 점차 전

압이 증가하는 경향으로, 흑연에 저장된 리튬이 먼저 탈리되고 이후에 순차적으로 Li_xSi 합금상에서 리튬이 탈리되는 것으로 해석된다[23]. Figure 9(c)에 나타낸 바와 같이 SiNP/HC@Gr 복합체는 전류밀도 100 mA g^{-1} 에서 610 mAh g^{-1} 정도의 가역용량을 보였으며 전류밀도 200 mA g^{-1} 에서는 용량이 조금 감소하였으나 480 mAh g^{-1} 정도의 용량에서 안정화되어 100 사이클 이후에도 471 mAh g^{-1} 의 용량을 보였다. 따라서 전류밀도 200 mA g^{-1} 에서 용량 유지율이 97.5% 매우 높고 사이클 당 용량 감소율이 -0.027% /사이클로 매우 낮아 SiNP/HC와 비교해 용량은 낮으나 사이클 안정성이 획기적으로 개선된 것을 확인할 수 있다. 특히, 20사이클 이후부터 쿨롱 효율이 $> 99\%$ 로 증가하고 이후 지속적으로 증가되어 100 사이클 후에도 99.9% 이상의 효율을 보여 매우 우수한 사이클 성능을 보였다. 따라서 복합체 내부에 증공을 포함하는 SiNP/HC는 용량은 높으나 사이클 안정성이 다소 부족하였는데, 전도성이 우수하고 사이클 안정성이 우수한 흑연과 복합체를 형성함으로써 SiNP/HC@Gr은 용량이 다소 낮으나 수명특성이 월등히 향상된 복합체 전극을 제공할 수 있는 것을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 실리콘 나노입자가 리튬 이차전지 음극소재로 사용될 때 발생하는 부피팽창에 따른 짧은 수명과 낮은 전기전도도 문제를 이중 증공을 갖는 SiNP/HC 복합체 설계를 통해 해결하고자 하였다. BET, XPS, SEM 및 TEM 분석을 통해 제조된 SiNP/HC 복합체 내부에 실리콘의 부피팽창을 수용하기에 충분한 이중 증공이 형성되었음을 확인하였다. 증공을 갖지 않는 SiNP/C 복합체와 비교해 SiNP/HC 복합체는 충·방전 반복 시 훨씬 적은 전극 두께 증가를 보였으며, 높은 용량에서 매우 우수한 사이클 수명과 효율을 보였다. 또한 상용 흑연과 혼합한 SiNP/HC@Gr 복합체는 SiNP/HC와 비교해 용량은 적지만 용량 감소율이 -0.027% /사이클로 매우 낮고 쿨롱 효율이 $> 99.9\%$ 로 높게 나타내 매우 우수한 사이클 성능을 보였다. 실리콘/탄소 복합체 내부에 증공을 형성시키면 부피팽창에 따른 전극파쇄 없이 장수명 특성을 확보하는데 효과적임을 확인하였다. 그러나 복합체 내부에 많은 증공의 존재로 비표면적이 커서 과도한 SEI층 형성에 따른 낮은 초기 효율의 문제점이 있으므로 이에 대한 보완 연구가 필요할 것으로 사료된다.

감사

본 연구는 동아대학교의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사합니다.

References

1. Thackeray, M. M., Wolverton, C., and Isaacs, E. D., "Electrical Energy Storage for Transportation - Approaching the Limits of, and Going Beyond, Lithium-Ion Batteries,"

- Energy Environ. Sci.*, **5**(7), 7854-7863 (2012).
2. Lee, J. H., Yoon, C. S., Hwang, J. Y., Kim, S. J., Maglia, F., Lamp, P., Myung, S. T., and Sun, Y. K., "High-Energy-Density Lithium-Ion Battery Using a Carbon-Nanotube-Si Composite Anode and a Compositionally Graded $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ Cathode," *Energy Environ. Sci.*, **9**(6), 2152-2158 (2016).
3. Schmich, R., Wagner, R., Höppl, G., Placke, T., and Winter, M., "Performance and Cost of Materials for Lithium-Based Rechargeable Automotive Batteries," *Nat. Energy*, **3**(4), 267-278 (2018).
4. Sun, Y. K., Chen, Z., Noh, H. J., Lee, D. J., Jung, H. G., Ren, Y., Wang, S., Yoon, C. S., Myung, S. T., and Amine, K., "Nanostructured High-Energy Cathode Materials for Advanced Lithium Batteries," *Nat. Mater.*, **11**(11), 942-947 (2012).
5. Manthiram, A., Knight, J. C., Myung, S. T., Oh, S. M., and Sun, Y. K., "Nickel-Rich and Lithium-Rich Layered Oxide Cathodes: Progress and Perspectives," *Adv. Energy Mater.*, **6**(1), 1501010 (2016).
6. Lee, J. K., Oh, C., Kim, N., Hwang, J. Y., and Sun, Y. K., "Rational Design of Silicon-Based Composites for High-Energy Storage Devices," *J. Mater. Chem. A.*, **4**(15), 5366-5384 (2016).
7. Huggins, R. A., "Lithium alloy negative electrodes," *J. Power Sources*, **81-82**, 13-19 (1999).
8. Beattie, S. D., Larcher, D., Morcrette, M., Simon, B., and Tarascon, J. M., "Si Electrodes for Li-Ion Batteries - A New Way to Look at an Old Problem," *J. Electrochem. Soc.*, **155**(2), A158-A163 (2008).
9. Chae, C., Noh, H. J., Lee, J. K., Scrosati, B., and Sun, Y. K., "A High-Energy Li-Ion Battery Using a Silicon-Based Anode and a Nano-Structured Layered Composite Cathode," *Adv. Funct. Mater.*, **24**(20), 3036-3042 (2014).
10. Park, H., Yoon, N., Kang, D., Young, C., and Lee, J. K., "Electrochemical Characteristics and Energy Densities of Lithium-Ion Batteries Using Mesoporous Silicon and Graphite as Anodes," *Electrochim. Acta*, **357**, 136870 (2020).
11. Yang, Y., McDowell, M. T., Jackson, A., Cha, J. J., Hong, S. S., and Cui, Y., "New Nanostructured Li_2S /Silicon Rechargeable Battery with High Specific Energy," *Nano Lett.*, **10**(4), 1486-1491 (2010).
12. Lee, S. K., Oh, S. M., Park, E., Scrosati, B., Hassoun, J., Park, M. S., Kim, Y. J., Kim, H., Belharouak, I., and Sun, Y. K., "Highly Cyclable Lithium-Sulfur Batteries with a Dual-Type Sulfur Cathode and a Lithiated Si/SiO_x Nanosphere Anode," *Nano Lett.*, **15**(5), 2863-2868 (2015).
13. Obrovac, M. N., and Krause, L. J., "Reversible Cycling of Crystalline Silicon Powder," *J. Electrochem. Soc.*, **154**(2), A103-A108 (2006).
14. Magasinski, A., Dixon, P., Hertzberg, B., Kvit, A., Ayala, J., and Yushin, G. J. N. M., "High-performance Lithium-Ion

- Anodes Using a Hierarchical Bottom-Up Approach,” *Nat. Mater.*, **9**(4), 353-358 (2010).
15. Wu, H., Zheng, G., Liu, N., Carney, T. J., Yang, Y., and Cui, Y., “Engineering Empty Space between Si Nanoparticles for Lithium-Ion Battery Anodes,” *Nano Lett.*, **12**(2), 904-909 (2012).
 16. Hertzberg, B., Alexeev, A., and Yushin, G., “Deformations in Si-Li Anodes Upon Electrochemical Alloying in Nano-Confined Space,” *J. Am. Chem. Soc.*, **132**(25), 8548-8549 (2010).
 17. Liu, N., Lu, Z., Zhao, J., McDowell, M. T., Lee, H. W., Zhao, W., and Cui, Y., “A Pomegranate-Inspired Nanoscale Design for Large-Volume-Change Lithium Battery Anodes,” *Nat. Nanotechnol.*, **9**(3), 187-192 (2014).
 18. Kanzawa, Y., Hayashi, S., and Yamamoto, K., “Raman Spectroscopy of Si-rich SiO₂ Films: Possibility of Si Cluster Formation,” *J. Phys.: Condens. Matter*, **8**(26), 4823-4835 (1996).
 19. Reich, S., and Thomsen, C., Raman Spectroscopy of Graphite,” *Phil. Trans. R. Soc. A.*, **362**(1824), 2271-2288 (2004).
 20. Dalton, S., Heatley, F., and Budd, P. M., “Thermal Stabilization of Polyacrylonitrile Fibres,” *Polymer*, **40**(20), 5531-5543 (1999).
 21. Kormann, M., Gerhard, H., and Popovska, N., “Comparative Study of Carbide-Derived Carbons Obtained from Biomorphic TiC and SiC Structures,” *Carbon*, **47**(1), 242-250 (2009).
 22. Kim, N., Park, H., Yoon, N., and Lee, J. K., “Zeolite-Templated Mesoporous Silicon Particles for Advanced Lithium-Ion Battery Anodes,” *ACS Nano*, **12**(4), 3853-3864 (2018).
 23. Yoon, N., Young, C., Kang, D., Park, H., and Lee, J. K., “High-Conversion Reduction Synthesis of Porous Silicon for Advanced Lithium Batteries,” *Electrochim. Acta*, **391**, 138967 (2021).
 24. Li, P., Kim, H., Myung, S. T., and Sun, Y. K., “Diverting Exploration of Silicon Anode into Practical Way: A Review Focused on Silicon-Graphite Composite for Lithium Ion Batteries,” *Energy Storage Mater.*, **35**, 550-576 (2021).