Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 22, No. 3, 2019, 112-121
https://doi.org/10.5229/JKES.2019.22.3.112

Research Paper
pISSN 1229-1935
eISSN 2288-9000

리튬이차전지용 음극활물질로서 Micro sized Silicon/CNT/Carbon 복합입자의 전기화학적 특성

신민선 · 이태민 · 이성만*

강원대학교 신소재공학과

(2019년 7월 13일 접수 : 2019년 8월 12일 수정 : 2019년 8월 12일 채택)

Electrochemical Performance of Micro Sized Silicon/CNT/Carbon Composite as Anode Material for Lithium Ion Batteries

Min-Seon Shin, Tae-Min Lee, and Sung-Man Lee*

Department of Advanced Materials Science and Engineering, Kangwon National University, Chuncheon, Gangwon-Do, 24341, Republic of Korea

(Received July 13, 2019 : Revised August 12, 2019 : Accepted August 12, 2019)

초 록

본 연구에서는 마이크로 크기의 실리콘 입자와 탄소나노튜브를 활용하여 고용량을 갖는 실리콘/탄소나노튜브/탄소 복합입자를 제조하여 리튬이차전지용 음극활물질로서의 적용가능성을 확인하고자 하였다. 실리콘/탄소나노튜브/탄소 복합입자 제조를 위해 분무건조 방식을 이용하여 실리콘입자가 탄소나노튜브에 의해 균일하게 분산되어 비정질탄소로 결합된 구조를 갖는 구형의 복합입자를 제조하였다. 제조한 복합입자는 실리콘 입자 주변에 탄소나노튜브의 네트워크 구조를 형성하며 비정질 탄소에 의해 실리콘 입자와 탄소나노튜브의 입자들이 결합한 상태를 유지하는 구조로 이루어진다. 이러한 복합입자의 구조적인 특성으로 인해 계속적인 충방전 과정에서 실리콘의 부피팽창이 효과적으로 완충되고 이에 따라 전기적 접촉 손실 및 SEI 막 형성에 따른 비가역 반응이 제어되어 우수한 수명 특성 및 충전출력 특성을 갖는 것으로 나타난다.

Abstract : In this study, silicon / carbon nanotube / carbon composite particles with high capacity were fabricated by using micro-sized silicon particles and carbon nanotubes as an anode material for lithium ion batteries. The silicon / carbon nanotube / carbon composite particles were prepared by spray drying method to prepare spherical composite particles. The composite particles have the network structure of the carbon nanotubes around the silicon particles, in which the silicon particles and the carbon nanotubes are bonded by amorphous carbon. It appears that the volume expansion of silicon is effectively buffered and the electrical contact is maintained in the network structure of the composite particles during charge–discharge cycles.

Keywords : Micro-Sized Si, Carbon Nanotube, High Capacity, Anode Materials, Li-Ion Batteries

1. 서 론

리튬이차전지는 전기 에너지를 화학에너지로 변환하여 에너지를 저장하는 가장 유용한 에너지 저장 시스템으로 알려져 있다. 최근에는 고성능 IT 기기, 전기자동차(EV), 에너지저장시스템(ESS) 등의 시장이 점차 확대됨에 따라 리튬이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있으며 이에 따라 고에너지밀도를 갖는 리튬

*E-mail: smlee@kangwon.ac.kr

이차전지의 개발이 요구되고 있다. 현재 상용화된 리튬이차전지의 음극활물질은 흑연으로 우수한 사이클 및 높은 쿨롱효율 특성을 나타내지만 낮은 이론 용량으로 인한 전지의 에너지 밀도 상승의 한계가 있어 이를 대체하기 위한 고용량을 갖는 소재가 요구되고 있다.[1-3)]

실리콘은 고용량을 갖는 음극활물질 중 가장 유망한 소재로 자원이 풍부하고 리튬과 반응시 이론적 최대 용량이 4200 mAh g^{-1}(3579 mAh g^{-1}, @R.T)으로 흑연보다 10배 이상의 용량을 가져 이를 이용한 음극활물질의 개발이 이루어지고 있다. 그러나 실리콘은 리튬과 반응 시 300% 이상의 부피 팽창으로 인해 활물질의 구조 붕괴 및 활물질이 전류집전체로부터 탈리로 인한 전기적 접촉 손실로 인한 전극의 수명 특성이 저하되는 문제가 있다. 이러한 실리콘의 문제점을 해결하고자 나노 크기의 실리콘을 적용하여 리튬과 반응 시 절대적인 부피팽창정도를 줄이고, 탄소 매트릭스 내에 실리콘 입자가 분산되어 실리콘의 부피팽창을 완충하는 방법 등 실리콘의 부피팽창을 최소화 및 완충하는 구조를 갖는 연구가 이루어지고 있다.[4-10)] 그러나 나노 실리콘은 분산이 어렵고 큰 비표면적으로 인한 과도한 SEI 막 형성 및 고가의 제조 비용으로 인해 실제 적용이 어려운 실정이다.

마이크로 크기의 실리콘은 반도체 산업 및 태양광 산업으로부터 나온 폐슬러지를 이용하여 저가의 공정비용으로 고순도 및 저가의 실리콘 분말 제조가 가능하다. 이에 따라, 나노 크기의 실리콘 입자의 사용으로 인한 문제점들을 개선하고자 마이크로 크기의 실리콘을 이용한 연구들이 진행중이다.[11-13)] 그러나, 마이크로 실리콘은 충방전과정에서 절대 부피팽창정도가 크고 리튬이온과의 반응 시 발생하는 기계적 응력으로 인해 Si 입자의 미분화로 인해 입자간 전기적 접촉 손실 및 미분화된 입자의 새로운 표면이 드러나게 되어 계속적인 SEI 막의 형성으로 인한 리튬 손실반응이 크게 발생하게 된다. 이러한 문제점을 개선하고자 그래핀으로 실리콘 입자 표면을 감싼 구조를 갖는 입자를 제조하여 충방전시 Si 입자가 파괴되어도 계속적으로 전기적 접촉을 유지하고 마이크로 실리콘 입자 표면이 전해질에 직접적으로 노출되는 것을 최소화하여 수명특성을 개선한 연구가 있었다.[12)] 그러나 Si 입자 표면에 그래핀 증착을 위한 Ni 코팅 및 에칭공정이 요구되며 고품질의 그래핀 증착을 위해 CVD 방법이 요구되며 다수의 공정으로 인한 고비용 발생, 유독가스 사용 및 낮은 수득율의 문제가 있고 산화된 그래핀을 이용하여 마이크로 실리콘 입자와 혼합하여 음극에 적용한 연구[13)]가 있었으나 활물질의 입자화 개념부재로 인해 전극제조시 바인더 및 도전재 과다 사용으로 실제 전지 적용에는 한계가 있어 보다 구형의 활물질 형상을 가지며 간단하고 저비용 공정 개발을 통한 장수명 특성을 갖는 고용량 음극소재의 개발이 요구된다. 탄소나노튜브(Carbon nano tube)는 나노미터(nm)의 직경을 가진 튜브 형상의 탄소 동소체로 전기적, 열적, 기계적 특성이 우수한 것으로 알려져있다. 이러한 탄소나노튜브는 리튬이차전지에서 전극 내에 도전재로 사용되어 전자전도도를 향상시키는 역할로 사용되어지고 있다.[14)]

본 연구에서는 저가의 마이크로 크기의 실리콘 입자가 탄소나노튜브에 의해 형성된 네트워크 구조내에 분산되고 이들 구성요소들이 비정질 탄소에 의해 결합된 구조를 갖는 복합입자를 제조하였다. 제조한 복합입자의 물성 분석 및 전기화학적 특성 평가를 통해 충방전 사이클 과정에서 실리콘 입자의 부피팽창 및 마이크로 크기의 실리콘 입자가 미분화되어 발생할 수 있는 전극의 열화 거동을 조사하였다.

2. 실 험

2.1 실험재료

본 연구에서는 실리콘/탄소나노튜브/탄소 복합입자 제조를 위해서 폐실리콘 슬러지로부터 얻어진 실리콘 분말의 분쇄는 Planetary mill(PULVERISETTE 7)을 사용하여 Air 분위기에서 지르코니아 용기(Zirconia vial(45 ml))에 BPR(Ball/Powder Ratio) 20 : 1 (wt%)로 2 mm와 1 mm 지르코니아 볼(Zirconia ball)과 함께 장입하고 알코올을 첨가하여 1000RPM에서 1 min 동안 실리콘 분말의 미세화를 진행하였다. 미세화된 실리콘 분말(평균입경(D50) : 700 nm, 탄소나노튜브(평균직경 : 20 nm, 평균입경(D50) : 20 μm), 석유계 핏치(Petroleum pitch, POSCO CHEMICAL), 폴리비닐알코올(PVA (Poly(vinyl alcohol)), Sigma Aldrich, mw 9000)를 이용하여 복합입자를 제조하였다.

2.2 실리콘/탄소나노튜브/탄소 복합입자 제조

탄소나노튜브 분말의 분산을 위해 THF (Tetrahydrofuran)에 첨가 후, 고압분산기(NLM100, ILSHIN AUTOCLAVE)을 이용하여 100MPa에서 실시하였고 석유계 핏치와 미세화된 실리콘 분말을 첨가하여 혼합용액을 제조하였다. 이후 혼합용액에 폴리비닐알코올(PVA (Poly(vinyl alcohol))이 용해된 수용액에 첨가한 후, 60°C의 진공 분위기 하에서 THF용매를 증발하여 석유계 핏치에 의해 실리콘 입자와 탄소나노튜브 입자가 결합되어 수용액 중에 분산된 용액을 제조하였다. 제조된 분산용액을 분무건조장비(Spray dryer, KL-8, 서강엔지니어링)를 이용하여

160ºC의 열풍온도에서 분무건조하여 구형의 조립입자를 얻었고 이를 아르곤(Ar)가스 분위기에서 1000ºC 열처리한 후 노냉하여 실리콘/탄소나노튜브/탄소 복합입자를 제조하였다.

2.3 실리콘/탄소나노튜브/탄소 복합입자 물성 및 전기화학적 특성 분석

제조한 실리콘/탄소나노튜브/탄소 복합입자의 결정상을 분석하기위해 XRD(X-PERT PRO system, PANanalytical) 분석을 실시하였고, 복합입자의 형상과 표면분석을 위해UHR-SEM(Ultra High Resolution Scanning Electron Microscope, S-4800, Hitachi)을 통해 분석을 실시하였다. 출발물질인 실리콘과 탄소나노튜브 및 제조한 복합입자의 입자 크기 및 분포를 알아보기 위해 입도분석(Mastersize2000, Malvern)을 실시하였고, 제조한 복합입자의 비표면적 및 기공 분석을 위해 BET(ASAP2020, Micromeritics)분석을 실시하였다.

제조한 실리콘/탄소나노튜브/탄소 복합입자의 전기화학적 특성을 알아보기 위해 전극을 제조하였다. 전극 조성비는 활물질(실리콘/탄소나노튜브/탄소 복합입자) : 도전재(Super-P, TIMCAL) : 바인더 = 80:5:15 (wt ratio) 조성으로 D.I. water 용매에 PAA (Poly(acrylic acid))를 바인더로 사용하여 slurry를 제조하여 Cu foil에 도포하였다. 압착공정을 실시한 이후 진공분위기에서 12시간 동안 건조하여 전극을 제조하였다. 제조한 전극의 전기화학적 특성 평가를 위해 2032 type coin cell을 제조하여 평가를 진행하였다. 기준전극으로는 Li metal, 전해질은 1M $LiPF_6$ 리튬염이 용해된 EC/DEC (1:1 vol%) + FEC 10 wt%을 사용하여 전기화학적 특성 평가를 실시하였다. 충·방전 평가를 위해 30ºC 항온박스에서 Wonatech사의 Wbsc 전기화학시험 장치로 전기화학적 특성을 평가였다. 충·방전 실험은 100 mA g^{-1}의 전류 밀도에서 0.01 V까지 정전류(CC mode) 방식으로 충전(lithiation)한 뒤, 정전압(CV mode) 방식으로 초기 전류 밀도의 10%까지 충전(lithiation)하였다. 이후, 방전(delithiation) 시에는 100 mA g^{-1}의 전류 밀도에서 2 V까지 정전류(CC mode) 방식으로 방전(delithiation)하여 2회 실시하였다. 수명 특성은 985.5 mA g^{-1}의 전류 밀도에서 정전류(CC mode)방식으로 0.01V까지 충전(lithiation)하였다. 이 후, 충전(lithiation)과 동일한 전류 밀도로 1.5 V까지 정전류(CC mode) 방식으로 방전(delithiation)하였다. 50번째 사이클 후 전극의 표면을 관찰하기 위해 Ar 분위기의 glove box 내에서 제조한 cell을 분해하여 전극을 DMC(DiMethyl Carbonate)용액으로 남아있는 전해질을 제거한 뒤 건조하여 전극 표면의 SEI film을 확인하였으며 아세트산을 이용하여 SEI film을 제거하여 UHR-SEM을 통해 표면을 관찰하였다. 임피던스 시험은 IM6 (ZAMAN)를 사용하였으며, 100 KHz~0.01 Hz의 범위에서 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1 (a) 와 (b)는 폐실리콘 슬러지로부터 얻어진 실리콘을 볼밀링(ball milling)하여 미세화된 실리콘 입

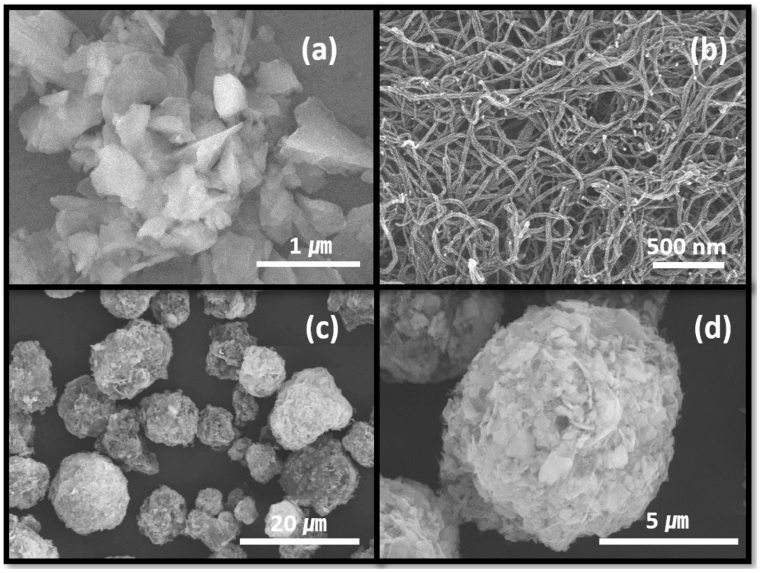

Fig. 1. SEM images of (a) ball milled silicon particles, (b) CNT and (c, d) Si / CNT / carbon composite particles.

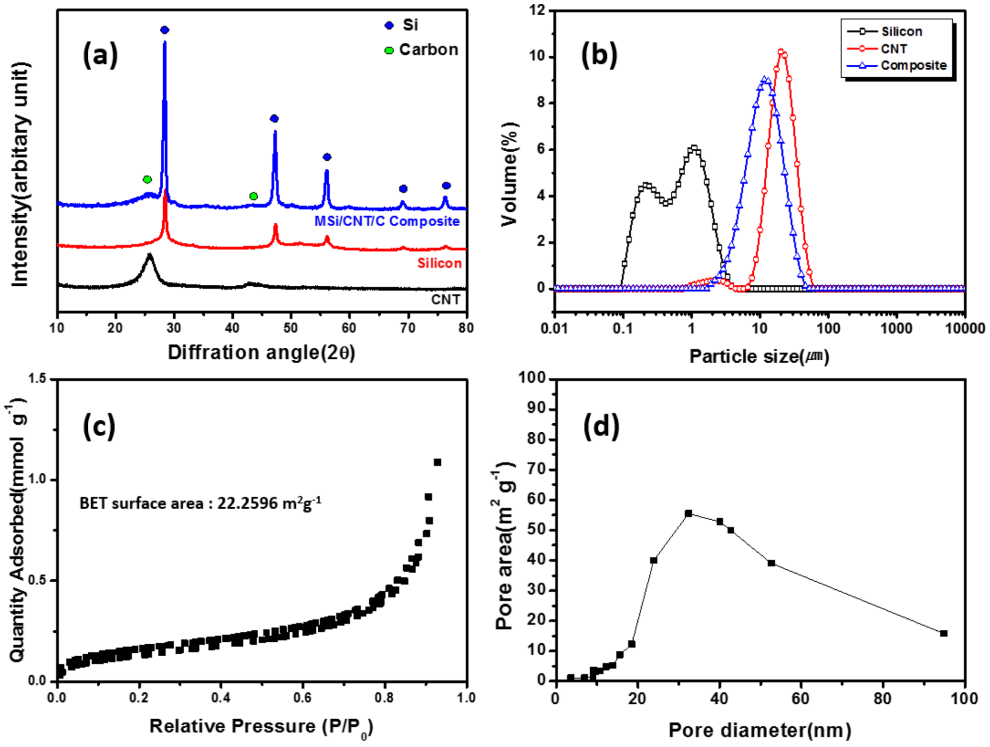

Fig. 2. (a) XRD patterns of silicon, CNT and Si / CNT / carbon composites. (b) PDA of silicon, CNT and Si / CNT / carbon composites. (c) Nitrogen isotherm plot of Si / CNT / carbon composite particles. (d) pore distribution of Si / CNT / carbon composite particles.

자와 탄소나노튜브의 SEM 이미지를 나타낸다. 미세화된 실리콘은 무정형으로 전형적인 볼밀링에 의해 파쇄된 입자의 형상을 나타내며 탄소나노튜브는 엉켜있는 형상을 보여준다.

Fig. 1 (c) 와 (d)는 제조된 실리콘/탄소나노튜브/탄소 복합입자의 SEM 이미지이다. 미세화된 실리콘입자와 탄소나노튜브가 조립화되어 구형의 형상을 갖는 것을 알 수 있다. Fig. 2(a)는 원료물질로 사용된 실리콘 과 탄소나노튜브, 제조된 실리콘/탄소나노튜브/탄소 복합입자의 X선 회절패턴 결과를 나타낸다. 실리콘/탄소나노튜브/탄소 복합입자에서도 출발물질인 실리콘과 탄소나노튜브의 X선 회절피크가 관찰되며 출발물질 이외의 불순물 또는 실리콘-탄소 결합에 의한 실리콘카바이드(SiC) 피크는 관찰되지 않았다.

Fig. 2(b)는 실리콘입자 와 탄소나노튜브 출발물질과 복합입자의 입도분석결과를 나타낸다. 실리콘/탄소나노튜브/탄소 복합입자 제조에 사용된 실리콘은 bimodal 형태의 입도분포를 갖는 것을 알 수 있고 평균입경(d(0.5))은 700 nm이나 입도분포의 각 피크를 기준으로 약 0.2 μm의 미세한 크기의 입자와 약1 μm 크기의 실리콘 입자가 혼재되어 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 2 (c), (d)는 실리콘/탄소나노튜브/탄소 복합입자의 BET 비표면적 분석결과를 나타낸다. 복합입자의 비표면적은 22.2596 m^2g^{-1}을 나타내고 20~60 nm의 범위에서 기공분포가 존재함을 알 수 있다.

Fig. 3은 실리콘/탄소나노튜브/탄소 복합입자의 수명특성 및 비가역용량 분석과 사이클 진행에 따른 전극 팽창률을 나타낸다. Fig. 3(a)를 통해 실리콘/탄소나노튜브/탄소 복합입자의 초기 가역용량은 1971 mAh g^{-1}이고 초기 효율은 83.2%인 것을 알 수 있고, 정전류 방식으로 충방전이 이루어진 5번째 사이클부터 50번째 사이클까지 용량유지율(50번째 방전용량/5번째 방전용량 *100, (%))은 84.7%를 나타내는 것을 알 수 있다. Fig. 3(b)에 나타낸 사이클 진행에 따른 비가역 용량 분석을 통해 30번째 사이클 이후부터 비가역 용량이 비교적 작지만 점차 증가하는 것을 알 수 있고 이러한 수명특성의 열화원인을 분석하고자 사이클 진행에 따른 비가역 용량을 비가역 반응 원인에 따라 구분하여 나타내었다. 실리콘계 음극활물질의 사이클 진행에 따른 열화는 주로 SEI 막 형성 및 성장과 활물질간

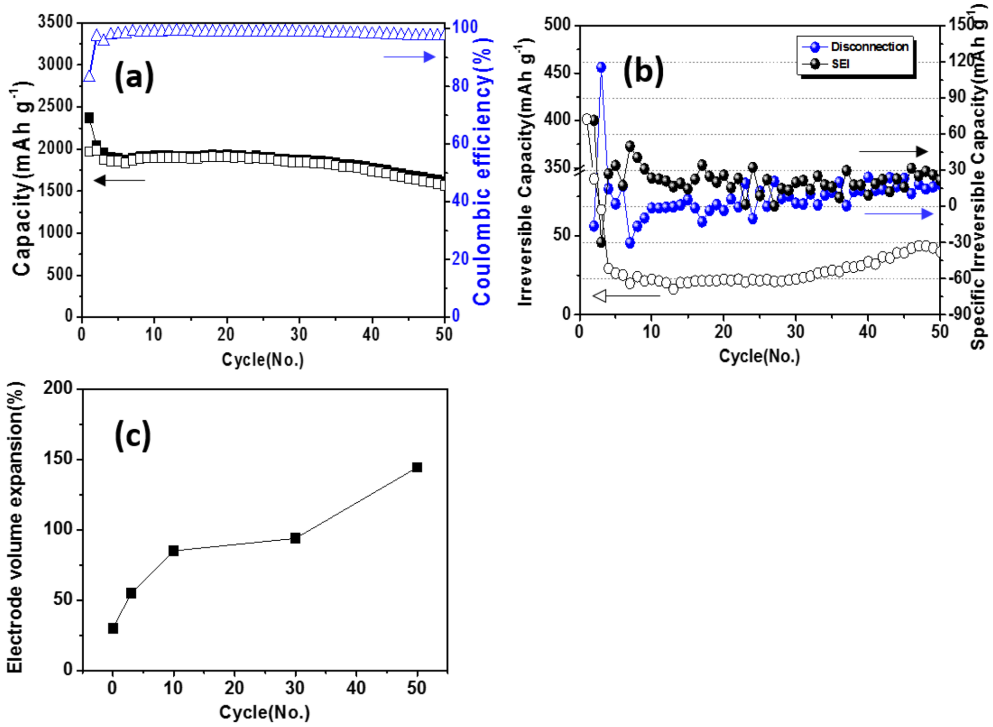

Fig. 3. (a) Cycle performance and coulombic efficiency of Si / CNT / carbon composite particles (b) Irreversible capacity related to disconnection and SEI formation of Si / CNT / carbon composite particles (c) Volume expansion rate of fully lithiated electrode as a function of cycle.

혹은 활물질과 집전체사이의 전기적 접촉 손실에 의한 것으로 알려져 있다.[15] 사이클 진행에 따른 충전 및 방전 용량 변화에 있어SEI 막 형성에 따른 비가역 반응은 충전(Lithiation)시에 나타나므로 SEI 막에 의한 비가역 용량은 n+1번째 충전용량과 n 번째 방전용량의 차이로 나타내었고, 전기적 접촉 손실(disconnection)에 따른 비가역 용량은 주로 방전(Delithiation)시에 팽창된 실리콘 입자가 수축되면서 입자간 접촉 손실로 인해 나타나므로, n 번째 방전용량과 n+1 번째 방전용량의 차이로 나타내었다.[16]

사이클이 진행됨에 따라 비가역 용량이 나타나는데 특히 전기적 접촉 손실에 의한 비가역 용량은 30 번째 사이클부터 점차 증가하는 것을 알 수 있다.

Fig. 3(c)는 사이클 진행에 따른 전극 팽창률을 나타낸 것이다. 초기 10번째 사이클까지 전극 팽창률이 증가 후, 유지되다가 30번째 사이클 이후부터 전극 팽창률이 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 사이클 진행에 따른 비가역용량 분석결과 (Fig. 3(b))와 연관지어볼 때 초기 10사이클까지는 복합입자 내부의 실리콘 입자의 부피팽창이 계속적으로 반복되어 SEI 막의 파괴 및 재형성에 따른 비가역 반응이 증가하는 것으로 나타나고 이후 30번째 사이클을 기점으로 복합 입자의 구조적 안정성이 크게 저하된 것에 기인한 것으로 사료된다. Fig. 4(a)는 사이클 진행에 따른 충방전 곡선을 나타낸 것으로 방전시 cut-off 전압에 도달 후 cell 전압이 감소하여 나타나는 과전압이 사이클이 진행됨에 따라 증가함을 알 수 있다. Fig. 4(b)에 나타낸 바와 같이 이러한 방전 과전압은 30번째 사이클이후 크게 증가하는 것으로 나타나는데, 이는 전기적 접촉 손실에 따른 비가역적 용량 과 전극의 부피 팽창률이 30 사이클 이후 크게 증가하는 Fig. 3의 결과와 잘 일치하는 것으로 나타난다.

Fig. 4 (c),(d) 는 사이클 진행에 따른 복합입자 전극의dQ/dV 분석결과를 나타낸다. 사이클 진행에 따른 전극의 열화 거동 분석을 위해 충전 영역 (Fig. 4(d))을 4영역으로 나누었고 이는 리튬과 반응한 실리콘 상 (R1 : $Li_{0.99}Si$, R2 : $Li_{2.2}Si$, R3 : $Li_{3.5}Si$, R4 : $Li_{3.75}Si$)에 따라 구분되어진다.[17] 각 영역의 면적을 계산하여 충전 용량을 알 수 있고 이를 통해 사이클 진행에 따라 리튬과 반응 실리콘 상의 형성 여부를 알

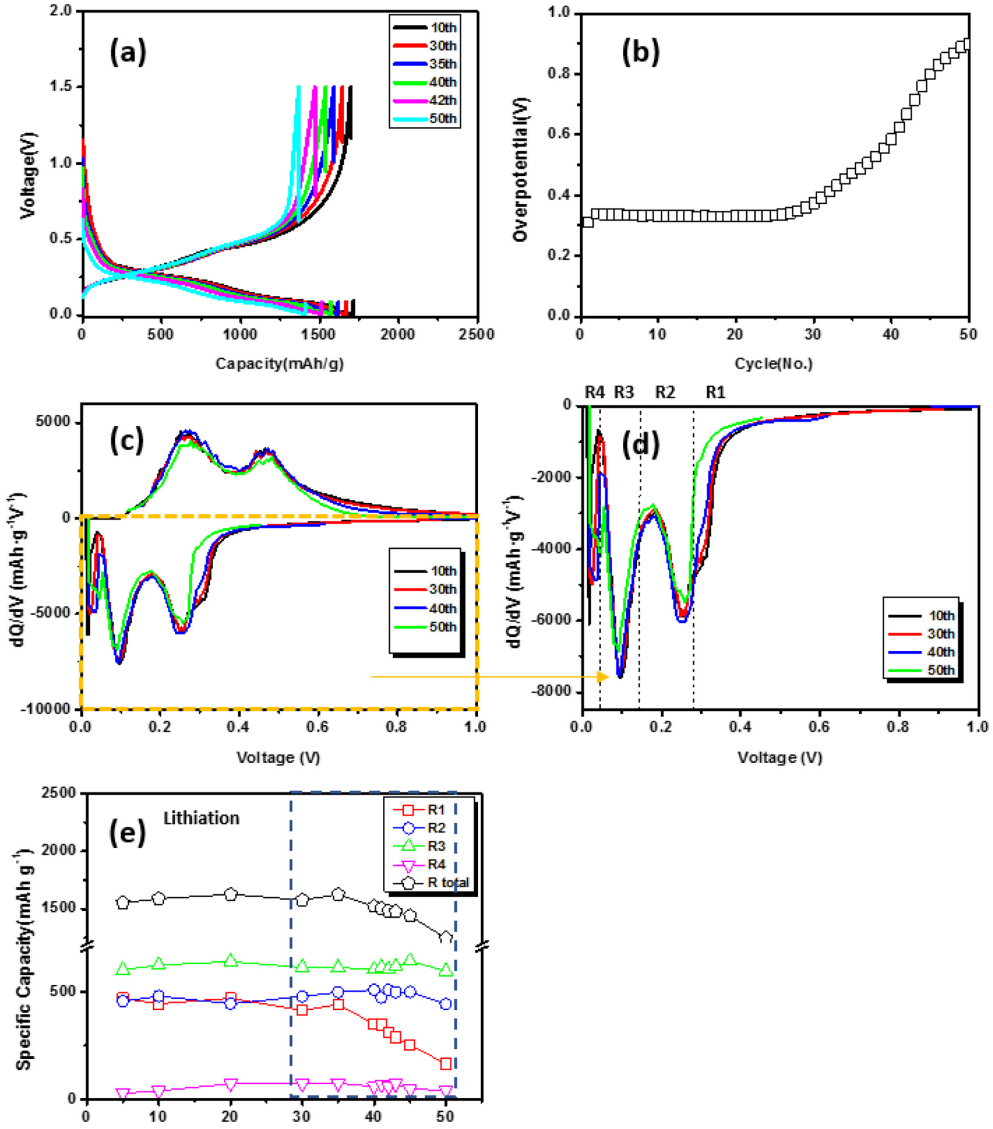

Fig. 4. (a) Charge-discharge curves Si / CNT / carbon composite electrode (b) Overpotential as measured by the voltage drop at the cut-off voltage (i.e., 1.5V) as a function of cycle (c) Differential capacity curves (dQ/dV curves) for selected cycles (d) dQ/dV curves for lithiation reactions for selected cycles (e) Specific capacity variation of R1-R4 region marked in Fig. 4 (d) as a function of cycle for composite electrode.

수 있고 이러한 결과를 Fig. 4 (e)에 나타내었다.

전체적으로 사이클이 진행되는 동안 용량이 유지되다가 30 사이클 이후 점차 감소하는 것으로 나타나는데 이러한 용량 감소는 Fig. 4(d) 의 dQ/dV 곡선에서 R1 영역($Li_{0.99}Si$ 상)에 해당하는 용량 변화 거동과 밀접한 관계가 있는 것처럼 보인다. 이는 충전반응시 실리콘 입자가 리튬과 반응하면서 팽창하였다가, 방전반응시 팽창되었던 실리콘 입자가 수축하면서 복합입자간 또는 복합입자 내부에서 실리콘입자가 전기적 접촉을 잃어 실리콘 입자들이 충분히 방전되지 못한 채로 다음 사이클에서 충전반응이 진행되고 이러한 반응들이 계속적으로 반복되어 R1영역($Li_{0.99}Si$ 상) 반응이 감소하여 충전용량이 점차 감소하게 된다.[17] 이러한 결과를 통해 30 사이클 이후 수명특성 저하는 실리콘의 부피팽창 및 수축으로 인해 발생하는 전기적 접촉 손실로 인한 비가역 반응이 주원인으로 생각할

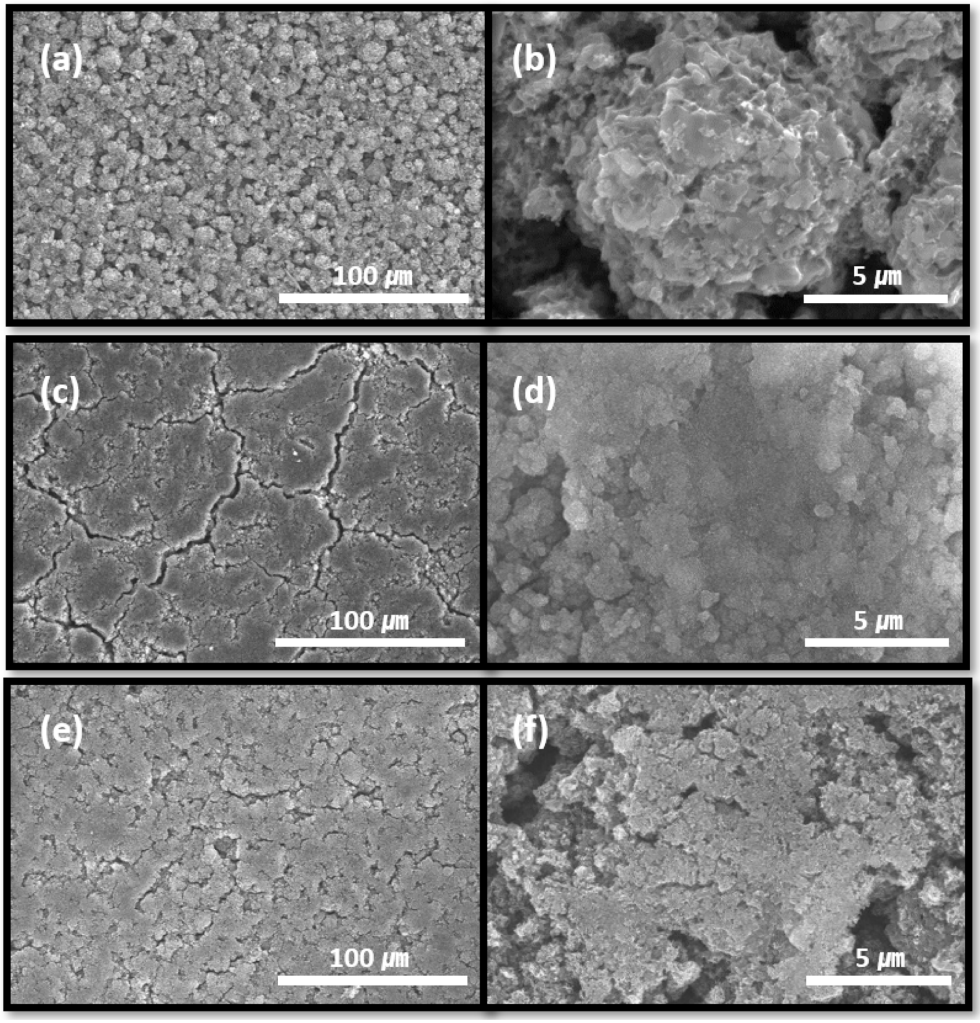

Fig. 5. SEM images of composite electrode; (a, b) before cycling, (c, d) after 50th cycle and (e,f) after removing SEI film on the surface of composite electrode after 50th cycle.

수 있으며 이러한 결과는 Fig. 3(a-c)의 분석결과와 일치하는 경향을 나타낸다.

충방전 실시 전과 50번째 사이클 후 전극의 표면을 관찰하여 Fig. 5((a)-(d))에 나타내었다. 충방전 실시 전의 전극 표면(Fig. 5 (a)-(b)) 관찰을 통해 다공성 구조를 가지고 복합입자는 형상을 유지하는 것을 알 수 있다. 50번째 사이클 후의 전극 표면(Fig. 5 (c)-(d)) 관찰을 통해 SEI 막 층이 두텁게 형성되고 표면에 형성된 크랙(crack)을 확인할 수 있다. 이는 충방전 과정에서 실리콘입자의 부피팽창으로 인해 SEI막의 파괴와 재생성이 반복되어 SEI막이 점차 두꺼워지고 이후 계속적인 충방전과정에서 부피팽창에 의해SEI막이 파괴되어 전극 표면에 크랙이 형성된 것으로 보인다. 50번째 사이클 이후, 전극 내의 복합입자 형상 관찰을 위해 전극의 SEI막을 제거하여 전극 표면(Fig. 5(e)-(f))을 관찰한 결과, 전극의 표면의 크랙은 SEI막 제거 전의 경우와는 달리 연속적인 큰 크랙은 관찰되지 않은 것을 확인 할 수 있고 이를 통해 Fig. 5 (c)에서 관찰된 전극 표면의 크랙은 두꺼운 SEI 막의 파괴에 의해 형성된 것임을 알 수 있다. 또한, Fig. 5 (f)에 나타낸 전극 표면관찰을 통해 계속적인 충방전과정에서 복합입자의 구조가 붕괴된 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 사이클 진행에 따른 복합입자 전극의 임피던스 분석 결과를 나타낸다. Fig. 6(a)에 나타난 바와

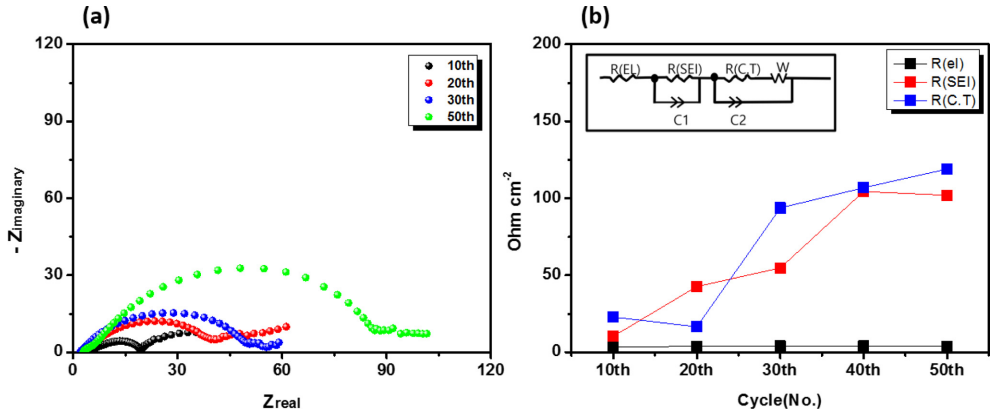

Fig. 6. (a) Nyquist plots of composite electrode after selected cycles (b) Electrochemical impedance parameters obtained from fitting the Nyquist plots with the aid of an appropriate electric equivalent circuit as shown in the inset of Fig. 6 (b).

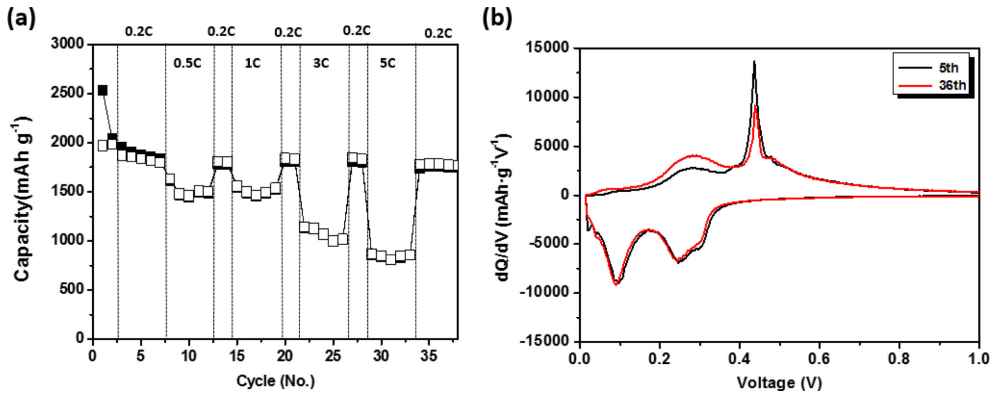

Fig. 7. (a) Rate capability of composite electrode for charging with various rates from 0.2 to 5 C. (b) dQ/dV curves of 5th cycle and 36th cycle in which the charge/discharge was carried out at 0.2C rate.

같이 사이클이 진행됨에 따라 반원이 점차 증가하는 것을 알 수 있다. 고주파 영역에서의 반원은 SEI 막에 의한 저항성분(SEI film resistance)이고, 저주파영역은 전하이동저항(Charge transfer resistance)에 의한 것으로 알려져 있다.[18,19] Fig. 6(b)의 삽입도에 주어진 등가회로를 이용한 데이터 적합(data fitting)을 통해 정량적 분석을 실시한 결과 30 사이클이후 SEI 막에 의한 저항성분 및 전하이동저항이 크게 증가하는 것으로 나타난다. 이는 사이클이 진행되면서 실리콘 입자의 부피팽창 및 수축으로 인해 전극 표면에서 SEI 막의 파괴 및 재형성과 복합입자 내부로 전해질이 침투하여 계속적으로 SEI 막을 형성하여 전극의 저항이 점차 증가[20]하는 것과 관련된 것으로 보이고 이러한 결과는 Fig. 4의 수명특성 결과 및 Fig. 5의 전극 표면관찰결과와 유사한 경향을 나타낸다. 이로써 복합입자의 구조적 안정성은 30 사이클 이후에 크게 저하되는 것으로 나타난다.

Fig. 7은 복합입자 전극의 충전 출력특성을 나타낸다. 수명특성이 저하되는 시점인 30 번째 사이클 전에서 충전 출력 특성을 실시하여 충전출력특성의 신뢰성을 확보하고자 하였다. 복합입자 전극의 충전출력특성을 확인하기 위해 0.2C, 0.5C, 1C, 3C, 5C 의 속도로 충전반응을 진행 후, 0.2C 로 방전하여 실시하였다. 충전 출력특성을 비교하고자 0.2C 의 충전속도에서 1872 mAh g^{-1}의 가역용량을 기준으로 각 충전속도에서의 가역용량을 비교한 결과, 각 77.5%(0.5C), 77.4%(1C), 53%(3C), 43%(5C)의 용량 유지율을 나타내었고, 또한, 높은 충전전류밀도(5C)로 사이클 진행후 낮은 충전전류밀도(0.2C)로 충방전 사이클을 진행한 후 저율 충전시 초기과정에서 나타내었던 가역

용량이 회복되는 것으로 나타났다. 또한, Fig. 7(b)에 나타낸 바와 같이 0.2 C 에서 실시된 5번째와 36번째 사이클에 대한 dQ/dV 곡선에 있어 반응거동 및 면적이 거의 유사하게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이러한 우수한 충전출력특성 및 반응 거동은 탄소나노튜브 자체의 높은 전자전도도 특성과 복합입자 내의 탄소나노튜브 네트워크 구조에 의한 마이크로 크기의 실리콘 입자의 분산 및 실리콘 입자의 부피 팽창에 대한 완충 효과로 복합입자 내부의 안정적인 구조가 유지된 결과로 사료된다.

그러나 30 사이클 이후 전극 특성이 점차 열화되는 것으로 나타나는데 이는 복합 입자의 구성 요소인 탄소 나노튜브, 실리콘 및 비정질 탄소의 함량 비율 조절을 통해 해결 가능할 것으로 사료되며 이에 대한 추가적인 연구는 향후 진행될 예정이다.

4. 결 론

본 연구에서는 마이크로 크기의 실리콘 입자와 탄소나노튜브를 활용하여 실리콘 입자가 탄소나노튜브에 의해 균일하게 분산되어 비정질탄소에 의해 결합된 구조를 갖는 구형의 복합입자를 제조하였고 이의 전기화학적 특성 평가를 실시한 결과, 높은 가역용량(1971 mAh g^{-1})을 나타내고 우수한 용량유지율(84.7%) 및 충전출력특성을 갖는 것을 알 수 있었다. 이는 탄소나노튜브의 네트워크 구조에 의한 실리콘 입자의 분산 및 실리콘 입자의 부피 팽창에 대한 완충 효과로 복합입자 내부의 안정적인 구조가 유지되어 우수한 수명 특성 및 충전 출력특성을 나타낸다. 그러나, 30 사이클 진행 후 반복되는 실리콘의 부피팽창에 의해 복합입자의 구조가 붕괴되어 복합입자 내부에서 입자간 전기적 접촉 손실이 발생하고, 실리콘 입자에 대한 새로운 SEI 막 형성등이 전극 열화의 주된 원인 인 것으로 나타난다.

감사의 글

이 논문은 2017년도 전임교원 기본연구비 지원사업(D 1001181-01-01)의 지원을 받아 연구가 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Sato, K., Noguchi, M., Demachi, A., Oki, N., Endo, E., ‘A Mechanism of Lithium Storage in Disordered Carbons’ *Science*, **264**, 556 (1994).
2. Dahn, J. R., Zheng, T.; Liu, Y. H.; Xue, J. S., ‘Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials’ *Science,* **270**, 590 (1995).
3. Yazami, R., ‘Surface Chemistry and Lithium Storage capability of the Graphite- Lithium Electrode’ *Electrochimica Acta*, **45**, 87 (1999).
4. K.M. Abraham, ‘Prospects and Limits of Energy Storage in Batteries’ *J. Phys. Chem. Lett.* 830-844 (2015).
5. Hee-chul Jung, Young-Ugk Kim, Min-Seok Sung, Yoon Hwa, Goojin Jeong, Geun-Bae Kim and Hun-Joon Sohn, ‘Nanosize Si anode embedded in super-elastic nitinol (Ni–Ti) shape memory alloy matrix for Li rechargeable batteries’ *J. Mater. Chem*., **21**, 11213-11216 (2011).
6. L.J. Chen, ‘Graphene filled polymer nanocomposites’ *Journal of materials*, **57**, No, 9, 24-31 (2004).
7. Namhyung Kim, Sujong Chae, Jiyoung Ma, Minseong Ko and Jaephil Cho, ‘Fast-charging high-energy lithium-ion batteries via implantation of amorphous silicon nanolayer in edge-plane activated graphite anodes’ *Nature Communications*, **8**, 812 (2017).
8. Xiang Han, Huixin Chen, Ziqi Zhang, Donglin Huang, Jianfang Xu, Cheng Li, Songyan Chen and Yong Yang, ‘Carbon-coated Si micrometer particles binding to reduced graphene oxide for a stable high-capacity lithium-ion battery anode’ *J. Mater. Chem. A*, **4**, 17757 (2016).
9. Maziar Ashuri, Qianran He and Leon L. Shaw, ‘Silicon as a potential anode material for Li-ion batteries: where size, geometry and structure matter’ *Nanoscale*, **8**, 74 (2016).
10. A. Magasinski, P. Dixon, B. Hertzberg, A. Kvit, J. Ayala and G. Yushin, ‘High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach’ *Nature materials*, **9**, 353-358 (2010).
11. Nian Liu, Zhenda Lu, Jie Zhao, Matthew T. McDowell, Hyun-Wook Lee, Wenting Zhao and Yi Cui, ‘A pomegranate-inspired nanoscale design for large-volume-change lithium battery anodes.’ *Nature Nanotechnology*, **9**, 187-192 (2014).
12. Yuzhang Li, Kai Yan, Hyun-Wook Lee, Zhenda Lu, Nian Liu and Yi Cui, ‘Growth of conformal graphene cages on micrometre-sized silicon particles as stable battery anodes’ *nature energy*, **1**, 15029 (2016).
13. Byeongyong Lee, Tianyuan Liu, Sun Kyung Kim, Hankwon Chang, Kwangsup Eom, Lixin Xie, Shuo Chen, Hee Dong Jang, Seung Woo Lee, ‘Submicron silicon encapsulated with grapheme and carbon as a scalable anode for lithium-ion batteries’ *Carbon* **119**, 438-445 (2017).
14. Ji-Su Yun, Boyun Jang, Sung-Soo Kim, and Hyang-Yeon Kim, ‘Electrochemical Properties of SiOx Anodes with Conductive Agents for Li Ion Batteries’ *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng*., **32**, 3, 179-186 (2019).
15. Hui Wu, Yi Cui, ‘Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries’ *Nano Today*, **7**, 414-429 (2012).
16. Magali Gauthier, Driss Mazouzi, David Reyter, Bernard Lestriez, Philippe Moreau, Dominique Guyomard and

Lionel Rou, ‘A low-cost and high performance ball-milled Si-based negative electrode for high-energy Li-ion batteries’ *Energy Environ. Sci*., **6**, (2013).
17. Taeho Yoon, Cao Cuong Nguyen, Daniel M. Seo, Brett L. Lucht, ‘Capacity Fading Mechanisms of Silicon Nanoparticle Negative Electrodes for Lithium Ion Batteries’ *J. Electrochemical Society*, **162**, 12, A2325-A2330 (2015).
18. E. Barsoukov, J.H. Kim, C.H. Yoon, H. Lee, ‘Effect of Low-Temperature Conditions on Passive Layer Growth on Li Intercalation Materials In Situ Impedance Study’ *J. Electrochem. Soc*., **145**, 2711-2717 (1998).
19. T. Piao, S.M. Park, C.H. Doh, S.I. Moon, ‘Intercalation of Lithium Ions into Graphite Electrodes Studied by AC Impedance Measurements’ *J. Electrochem. Soc*., **146**, 2794-2798 (1999).
20. J.Guo, A. Sun, X.Chen, C.Wang, A.Manivannan, ‘Cyclability study of silicon–carbon composite anodes for lithium-ion batteries using electrochemical impedance spectroscopy’ *Electrochimica Acta*., **56**, 3981-3987 (2011).