

흑연과 실리콘 일산화물의 혼합물로 구성된 리튬이온 이차전지용 음극의 사이클 성능개선 연구

김해빈 · 김태훈 · 류지현*

한국산업기술대학교 지식기반기술·에너지대학원

(2019년 11월 5일 접수 : 2019년 11월 14일 수정 : 2019년 11월 15일 채택)

Improvement of Cycle Performance of Graphite-Silicon Monoxide Mixture Negative Electrode in Lithium-ion Batteries

Haebeen Kim, Tae Hun Kim, and Ji Heon Ryu*

Graduate School of Knowledge-Based Technology and Energy, Korea Polytechnic University, 237 Sangidaehak-ro,
Siheung-si, Gyeonggi-do, 15073, Korea

(Received November 5, 2019 : Revised November 14, 2019 : Accepted November 15, 2019)

초 록

우수한 수명특성을 지니는 흑연과 높은 용량을 지니고 있는 실리콘 일산화물의 혼합전극을 제조하여 리튬이온 이차전지용 음극으로 적용하여 이의 사이클 성능에 대하여 평가하였다. 천연흑연과 실리콘 일산화물을 9:1의 질량비로 혼합하여 제조한 전극은 480 mAh g^{-1} 의 가역용량으로 천연흑연에 비하여 33% 이상의 높은 용량을 나타내었다. 그러나, 실리콘 일산화물의 부피변화로 인하여 용량의 퇴화가 지속적으로 발생하였다. 본 연구에서는 전극 및 전해질의 구성에 변수들을 적용하여 각각의 변수가 영향을 주는 전기화학적 특성을 파악하고 이를 통하여 사이클 수명을 향상시킬 수 있는 방안을 모색하고자 하였다. 전극 제조 시에 poly(vinylidene fluoride) (PVdF) 바인더에 비하여 carboxymethyl cellulose (CMC) 바인더는 가장 우수한 사이클 특성을 나타내었으며, CMC와 styrene-butadiene rubber (SBR)을 함께 사용하는 SBR/CMC 바인더의 경우에는 CMC 단독 바인더를 사용하는 경우와 유사한 사이클 특성과 동시에 속도특성에서 장점을 지니고 있었다. 전해액 첨가제로 fluoroethylene carbonate (FEC)를 적용하는 경우에 수명특성이 크게 개선되었다. FEC의 함량이 10 질량%로 높아지게 되면 전지의 속도특성이 저하되기 때문에 5 질량%의 사용이 적절하였다. 또한 전극의 로딩값을 낮추게 되면 사이클 특성을 크게 향상시킬 수 있었으며, 집전체를 사포로 연마하여 거칠기를 증가시키는 것도 사이클 특성의 개선을 가져올 수 있었다.

Abstract: Mixture electrodes of a graphite having a good cycle performance and a silicon monoxide (SiO) having a high capacity are fabricated and their cycle performances are evaluated as negative electrodes for lithium-ion batteries. The electrode prepared by mixing the natural graphite and carbon-coated SiO in a mass ratio of 9:1 shows a reversible capacity of 480 mAh g^{-1} , 33% higher than that of graphite. However, the capacity deteriorates continuously upon cycling due to the volume change of silicon monoxide. In this study, the factors that can improve the cycle performance have been discussed through the change in the configurations of the electrode and the electrolyte. The electrode using the carboxymethyl cellulose (CMC) binder shows the best cycle performance compared to the conventional binders. The electrode

*E-mail: ryujh@kpu.ac.kr

sing the CMC and styrene-butadiene rubber (SBR) binder not only has almost the similar cycle characteristics with the electrode using the CMC binder but also has the better rate capability. When the fluoroethylene carbonate (FEC) is used as an electrolyte additive, the cycle life is improved. However, the electrolyte with 5 wt% of FEC is appropriate because the rate capability decreases when the content of FEC is increased to 10 wt%. In addition, when the mass loading of the electrode is lowered, the cycle performance is greatly improved. Also, enhanced cycle performance is achieved using the roughened Cu current collector polished by abrasive paper.

Keywords : Silicon Monoxide, Graphite, Mixture Electrode, Cycle Performance, Lithium-Ion Batteries

1. 서 론

이차전지 시장은 휴대용 전원에 이어 전기자동차 및 전력 저장용 시장의 성장과 더불어 계속해서 확대되고 있으며 리튬이온 이차전지가 시장의 성장을 주도하고 있다. 여기에 더욱 높은 에너지 밀도에 대한 시장에서의 요구로 인하여 높은 용량을 지니는 새로운 전극소재에 항상 높은 관심이 집중되어 왔다.¹⁾ 특히 음극 활물질로는 흑연계 재료가 대부분 사용되어 왔으나, 흑연이 가지는 372 mAh/g의 이론용량의 제한을 넘어서는 높은 용량의 합금계 음극소재가 그 후보군으로 큰 주목을 받으며 많은 연구가 진행되어 오고 있다.¹⁻⁴⁾ 그러나, 충전과 방전 사이에 발생하는 큰 부피변화로 인하여 전극의 수명이 빠르게 열화하여 사이클 수명이 매우 부족하여 상업적인 활용에 있어서는 가장 큰 장애가 되어 왔다.⁵⁻⁸⁾ 이러한 합금계 음극의 수명을 향상시키기 위한 방안으로 다양한 방안이 적용되어 왔으며, 나노구조의 활물질을 활용하거나 다른 재료들과 복합재료를 제조하는 형태를 사용하는 등 활물질 자체를 변형하는 방법과 더불어 전극 및 전지의 구성에 있어서 변화를 적용하는 방안들도 함께 시도되어 오고 있다.⁸⁻¹⁵⁾ 기존의 흑연전극에서 사용되어 오던 바인더가 아닌 새로운 바인더를 적용하거나 전해액 첨가제를 사용하는 등 전지설계 및 구성에 있어서 다양한 기술의 적용을 통하여 전지의 수명을 향상시키고자 하여 왔다.¹⁶⁻²⁸⁾

실리콘 산화물(silicon oxide, SiO_x)계 음극의 경우에는 Si 음극과는 달리 첫 사이클에서 리튬과의 반응이 진행되면서 Li₂O와 Li_xSiO_y 등의 매트릭스 상을 비가역적으로 생성하면서, 그 사이에 위치하는 나노크기의 Si를 형성시키게 된다. 이렇게 형성된 Si가 다시 리튬과 반응하면서 전하를 가역적으로 저장하는 역할을 수행한다. 매트릭스 상에 둘러싸인 미립자의 형태로 Si가 형성된 후 리튬과 반응하기 때문에 사이클 수명이 개선되어 알려져 있다. 이와 같이 형성된 Si는 리튬과 약 0.23 V와 0.08 V (vs. Li/Li⁺) 부근에서 반응하면서 비정질상의 Li_xSi를 형성하지만, 리튬과 충분히 반응되어 충전심도가 매우 깊어지게 되면 충전

부 말단에서 Li₁₅Si₄ 결정상이 형성될 수 있다.²⁹⁻³⁷⁾ 충전과정에서 Li₁₅Si₄ 상이 형성될 때까지 충전(lithiation) 되는 경우에는 방전(delithiation) 과정의 전압곡선에서 0.45 V (vs. Li/Li⁺)에 잘 발달된 평탄부(plateau)가 발견되는 특징이 있으나 이러한 결정상의 생성은 사이클 성능에는 나쁜 영향을 주는 것으로 알려져 있다.³¹⁻³³⁾ 이러한 실리콘 산화물계 음극의 경우에는 실리콘의 경우보다 우수한 사이클 특성을 가지고 있음에도 불구하고 여전히 상업적인 활용에 있어서는 수명특성이 부족할 뿐만 아니라, 낮은 초기효율을 나타내고 있기 때문에 아직까지는 기존의 음극 활물질인 흑연을 중심으로 제조한 전극에 소량을 투입하는 혼합전극으로 적용을 진행하고 있다.³⁸⁾

본 연구에서는 실리콘 산화물(SiO_x)중에서도 Si와 O의 원자비가 거의 동일한 양(0.95 < x < 1.05)을 지니고 있는 실리콘 일산화물(silicon monoxide, SiO)을 사용하였다. 우수한 사이클 성능을 가진 흑연과 높은 이론용량을 갖는 탄소가 코팅된 SiO를 활물질로 사용하여 이의 혼합전극에 대한 사이클 성능에 대하여 연구하였다. 천연흑연과 SiO를 9:1의 비율로 혼합하여 기존의 음극보다 높은 용량을 가지는 음극을 구성하는 경우에 사이클 특성에 영향을 줄 수 있는 전극 및 전해질의 구성에 변수들을 적용하여 각각의 변수가 영향을 주는 전기화학적 특성을 파악하고 이를 통하여 사이클 수명을 향상시킬 수 있는 방안을 모색하고자 하였다.

2. 실험

활물질로는 천연흑연과 탄소가 코팅된 SiO를 사용하여 전극을 제조하였다. 천연흑연과 SiO는 SERON사의 AIS1800C 주사전자 현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)을 통하여 크기와 형태를 확인하였다. 전극제조과정에서 활물질은 천연흑연과 SiO를 9:1의 질량비로 혼합하여 사용하였으며, 도전체인 카본블랙(Super-P)과 바인더를 각각 93:2:5의 질량비로 혼합하여 사용하였다.

전극은 3종류의 바인더를 사용하여 각각 제조하였

으며 이의 특성을 비교하고자 하였다. 사용된 바인더는 poly(vinylidene fluoride) (PVdF, KF1100, Kureha), CMC (carboxymethyl cellulose, EQ-Lib-CMC, MTI Corp.), 그리고 SBR (styrene-butadiene rubber, BM-408B, ZEON)과 CMC를 1:1(w/w) 비율로 조합한 SBR/CMC 바인더에 대해서 각각 진행되었고 바인더는 전극 구성비 중에서 5질량%로 고정되었다. PVdF 바인더를 사용한 경우에는 N-methylpyrrolidone (NMP)에 녹여서 전극을 제조하였고, CMC 단독과 SBR/CMC 바인더를 적용한 경우에는 증류수와 에탄올을 3:1의 부피비로 혼합한 용매를 사용하여 전극을 제조하였다.³⁹⁾ 특별하게 언급되지 않은 경우에는 SBR/CMC 바인더를 사용한 전극을 사용하여 평가를 진행하였다.

각각 구성성분을 93:2:5의 질량비로 혼합한 뒤 용매와 함께 믹서를 이용하여 슬러리로 제조하였다. 슬러리는 baker blade를 이용하여 집전체인 구리 호일에 코팅하고 85°C에서 15분간 건조시켰다. 전극의 활물질 로딩무게는 $5.6 \pm 0.2 \text{ mg cm}^{-2}$ 으로 제조되었다. 건조된 전극을 압착한 후에 지름 11 mm의 원형으로 펀칭한 후에 120°C에서 8시간 동안 진공 건조를 진행시키고 나서 전지조립을 위해 아르곤 가스가 채워진 글러브 박스 내로 투입하였다.

전기화학적 성능을 평가하기 위해서 금속 리튬을 반대전극으로 사용하여 반쪽전지를 제조하였다. 기준 전해액은 1 M LiPF₆ 염을 ethylene carbonate (EC)와 ethylmethyl carbonate (EMC)를 1:1의 부피비로 혼합한 조성의 용매에 녹인 후 5 질량% fluoroethylene carbonate (FEC)를 첨가제로 사용하여 제조하였다. 또한, 전해액 특성을 비교하기 위하여 FEC가 사용되지 않은 전해액과 10 질량%의 FEC가 첨가된 전해액을 사용하여서도 각각 전지를 제조하였다. 분리막은 폴리프로필렌(C2400, Celgard)을 사용하였으며, 전지조립에 대한 전 과정은 Ar 가스로 채워진 비활성 분위기의 글러브 박스 내에서 진행되었다.

전기화학 실험은 25°C에서 Wonatech사의 WBCS3000 충방전기를 사용하여 진행하였다. 사이클 특성을 확인하기 위해 전극 내 활물질 무게대비 200 mA g⁻¹의 정전류(constant current, CC)를 0 V (vs. Li/Li⁺)의 전압에 도달할 때 까지 흘려준 후에 0 V의 정전압(constant voltage, CV)에서 전류가 20 mA g⁻¹에 도달할 때까지 CC/CV방식으로 충전(lithiation)을 진행한 후에, 방전(delithiation)은 정전류(CC) 모드로 200 mA g⁻¹의 전류를 인가하여 1.2 V (vs. Li/Li⁺)에 도달할 때까지 진행하였다.

속도특성 실험은 충전 전류를 20, 200, 400, 800 mA g⁻¹으로 전류의 크기를 증가시키면서 0 V (vs.

Li/Li⁺)까지 정전류로 각 3 사이클씩 진행하였으며, 방전은 충전과 동일한 크기의 전류로 1.2 V (vs. Li/Li⁺)까지 진행하였다.

전극의 로딩무게에 따른 영향을 비교하기 위하여 흑연-SiO₂ 혼합음극을 전극 로딩을 낮추어 $3.1 \pm 0.2 \text{ mg cm}^{-2}$ 으로 제조한 후에 동일한 조건 하에서 사이클 성능을 비교하였다. 그리고 성능비교를 위해 활물질로 천연흑연만을 사용하여 제조한 전극을 앞의 흑연-SiO₂ 혼합음극과 동일하게 활물질 로딩무게를 5.6 ± 0.2 및 $3.1 \pm 0.2 \text{ mg cm}^{-2}$ 으로 각각 제조하였으며, 동일한 조건 하에서 사이클 성능을 비교하였다.

그리고, 전지의 수명을 개선하기 위하여 구리 집전체의 표면의 거칠기를 변화시켜서 성능을 비교하였다. 구리 집전체의 표면의 거칠기를 변화시키기 위해 1000 메쉬의 사포(abrasive paper)로 집전체 표면을 연마하였고, 이를 SEM과 HUVITZ사의 HRM330 광학현미경을 통해 형상을 확인하였고, 연마된 집전체를 이용한 후에 동일한 과정을 통하여 전극제조 및 전지 조립을 수행한 후에 사이클 성능을 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

활물질로 사용된 천연흑연 및 탄소가 코팅된 SiO₂의 주사전자 현미경 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 천연흑연의 입도는 약 10 μm 정도이며 SiO₂의 경우 좀 더 작은 입도를 지니고 있으며 1 μm 정도의 미립자를 다수 포함하고 있는 형태를 지니고 있었다. 이러한 두 재료를 9:1의 질량비로 혼합하여 제조한 전극을 사용하여 제조한 반쪽전지의 충방전 곡선과 용량차분곡선을 Fig. 2의 (a)와 (b)에 각각 도시하였다. 첫 사이클에서 충전(lithiation)과 방전(delithiation)용량은 각각 579와 480 mAh g⁻¹으로 나타났으며, 초기 쿨롱효율은 SiO₂로 인하여 다소 낮은 수치인 82.7%로 나타났지만, 가역용량은 천연흑연이 지니고 있는 360 mAh g⁻¹ 보다 33% 높은 용량의 구현이 가능하였다. 그러나, 사이클이 진행될 수록 성능이 퇴화되어 용량이 지속적으로 감소하는 형태를 나타내고 있었다. 흑연에서 반응이 주로 발생하는 전압영역(방전기준 0.27 V 이하)에서의 변화보다는 SiO₂에서 반응이 발생하는 전압영역에서의 전압곡선의 변화가 크게 발생하고 있으며, 또한 용량의 감소도 주로 발생하고 있었다. 문헌에 따르면 사이클의 진행에 따라 SiO₂ 입자에서 크랙이 발생하면서 분극이 감소하였다가, 전극의 열화로 인하여 다시 분극이 증가하게 된다고 알려져 있으며, 본 연구에서 얻어진 흑연-SiO₂ 전극에서도 용량차분곡선을 보게 되면, 0.14와 0.17 V (vs. Li/Li⁺)에서 흑연의 반응으로 인해 나타나는 피크가 첫 사이클 이후 분극이

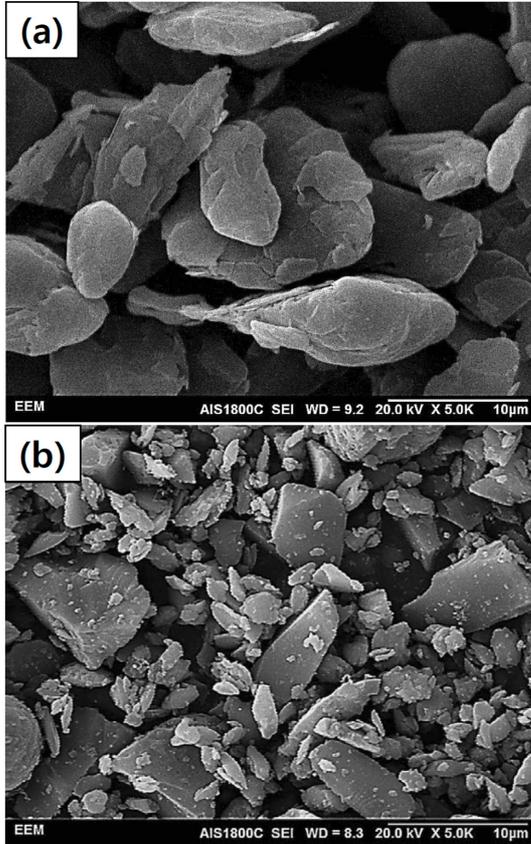


Fig. 1. SEM images of (a) natural graphite and (b) carbon-coated silicon monoxide powders.

감소하면서 낮은 값으로 이동하였다가, 사이클이 계속 진행됨에 따라 분극이 증가하게 되면서 높은 값으로 이동하는 형태를 보이고 있다.³¹⁻³²⁾ 초기에 전극에서 나타나는 분극의 감소는 충전과정에서 충전심도를 깊어지게 만들면서 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 결정상의 형성을 진행시키게 된다. 충전 시에 형성된 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 상으로 인하여 SiO의 방전과정 중 전압곡선에서 0.45 V (vs. Li/Li^+)에서 평탄부를 나타내게 되며, 이로 인하여 용량차분곡선에서 해당 전압에서 점차 피크가 성장하게 된다.³³⁾ 그러나 이러한 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 결정상의 생성은 전극의 열화를 가속화시키는 역할을 하게 되므로 점차 0.45 V (vs. Li/Li^+)에서 반응이 감소하게 되며 피크의 크기도 감소하게 된다.³¹⁻³³⁾ 흑연-SiO 전극에서도 SiO에서 나타나는 퇴화거동과 매우 유사한 형태로 퇴화가 진행되고 있으며, 이는 예상한 바와 같이 전극의 주요한 퇴화원인은 흑연보다는 SiO에 의하여 기인하는 것으로 판단할 수 있을 것이다.

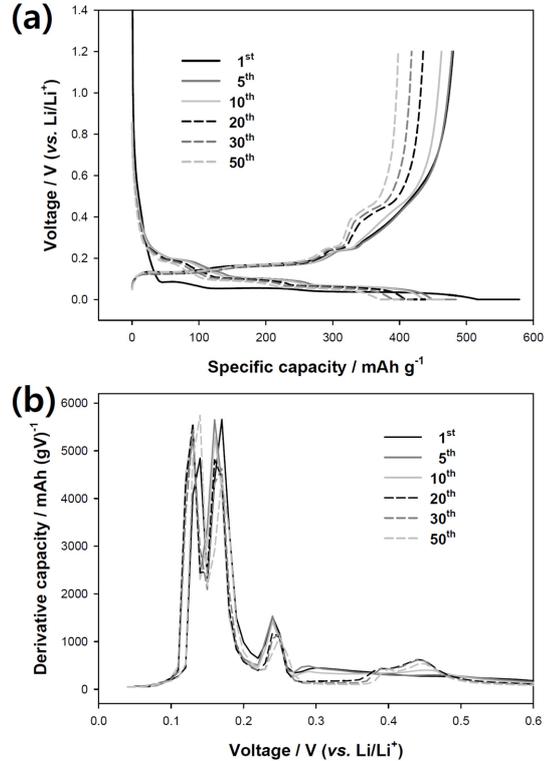


Fig. 2. (a) The galvanostatic charge/discharge voltage profiles and (b) derivative capacity plots from the Li/graphite-SiO mixture half cell.

이와 같이 흑연-SiO 혼합전극의 사이클 수명에서도 SiO의 부피변화가 주요한 원인으로 파악되었기 때문에 다른 종류의 바인더를 적용하여 이에 대한 영향을 파악하고자 하였다. 앞서 사용한 SBR/CMC 바인더 이외에 기존에 많이 사용되었던 PVdF 바인더 및 합금계 음극에서 사이클 특성 개선에 효과가 있는 CMC 바인더를 함께 비교하였다. Fig. 3(a)에 나타낸 사이클 성능에 대한 실험의 결과에서 보듯이, PVdF 바인더를 사용한 경우에는 수 사이클 이후 급격한 용량퇴화를 겪었으며 40 사이클에서는 186 mAh g^{-1} 으로 초기 용량의 40% 수준으로 빠르게 퇴화되었다. 단독 CMC 바인더를 적용한 경우는 초기에 용량을 제대로 발현하지는 못하였으나 10 사이클에서부터는 CMC/SBR 바인더를 사용한 경우와 유사한 용량을 나타내었으며, 사이클 성능은 CMC/SBR보다 큰 차이는 아니지만 우수한 특성을 나타내었다. 이는 CMC 바인더가 활물질과의 결합력이 크고 기계적으로 튼튼하여 SBR보다 합금계 음극의 사이클 수명향상에 유리한 바인더 특성을 지니고 있음에 기인하는 것이다. 그러나,

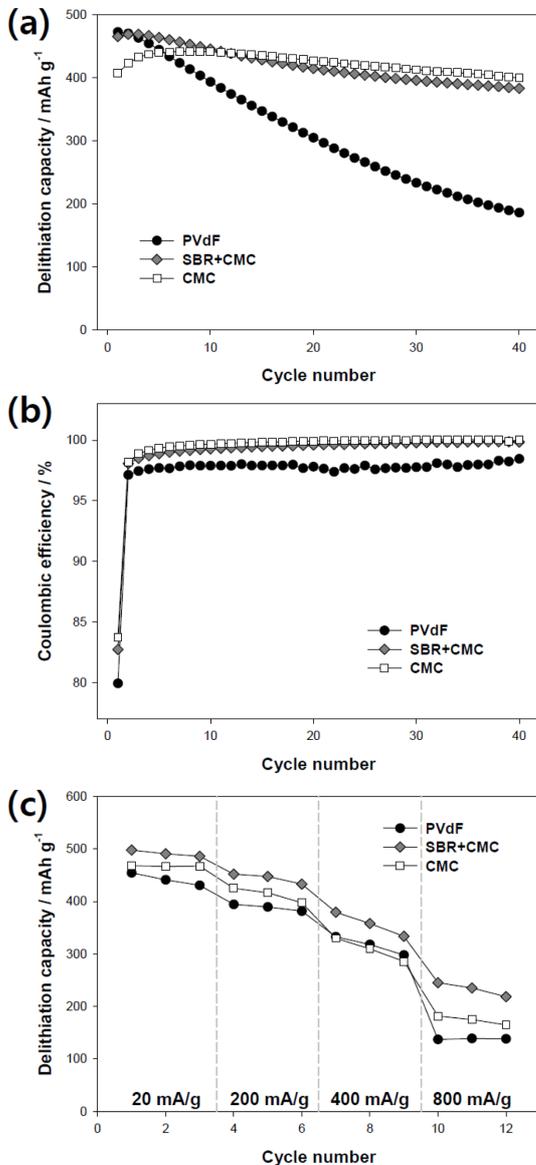


Fig. 3. (a) Cycle performances, (b) Coulombic efficiencies, and (c) rate capabilities of the Li/GS-mixture half cells according to the type of binder.

본 연구에서 사용한 흑연-SiO 전극의 경우에는 흑연의 양이 많기 때문에 그 특성차이는 크지 않은 것으로 판단된다. 또한 Fig. 3(b)에서 나타낸 바와 같이 쿨롱효율에서도 CMC와 CMC/SBR 바인더의 경우 PVdF에 비하여 초기 사이클 부터 이후 사이클 까지 높은 효율을 나타내고 있다. PVdF 바인더를 사용한 전극의 경우에는 초기효율이 79.9%로 CMC의 83.7%

나 CMC/SBR의 82.7%보다 약 3%정도 낮은 값을 가지고 있으며, 효율이 안정된 10사이클에서도 97.9%로 CMC의 99.7%나 SBR/CMC의 99.3%보다 매우 열악한 특성을 나타내었다. CMC를 단독으로 바인더를 사용할 경우 전극이 딱딱해지는 특성으로 전극제조 공정상에서 어려움을 겪을 수 있을 뿐만 아니라, Fig. 3(c)에서 알 수 있듯이 속도특성에서 SBR/CMC 보다는 불리하게 된다. 하지만, CMC 바인더의 경우가 반쪽전지의 사이클 수명 및 쿨롱효율이 우수하기 때문에 실질적으로 완전전지의 수명을 확보하기 위해서는 CMC의 함량이 높아져야 할 것으로 더욱 우수한 특성을 지닐 것으로 판단되었다.

SEI (Solid Electrolyte Interphase)는 음극과 전해질 사이의 추가적인 분해 반응을 막아주기 때문에 안정적인 SEI가 형성되는 것은 전지의 성능에 큰 영향을 미친다. 전해액에 첨가제를 첨가함으로써 보다 안정적인 SEI를 형성시킬 수 있기 때문에 적절한 전해액 첨가제의 사용이 필수적이라 할 수 있다.¹⁷⁻²⁰ 안정적인 SEI 필름의 형성을 위하여 음극의 피막 형성제로 적절한 첨가제인 FEC를 사용하지 않은 전해액과 5 질량% 및 10 질량%를 각각 적용한 전해액을 사용하여 전기화학적 성능을 비교하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 첨가제를 사용하지 않은 경우에 비하여 FEC를 투입한 경우의 수명이 크게 향상되었으며 5 질량% 와 10 질량%의 경우에 사이클 수명에서는 큰 차이가 나타나지는 않았다. 초기효율의 경우에는 큰 차이가 나타나지는 않았으나, 첨가제가 사용되지 않은 경우가 초기효율이 83.3%로 FEC를 5 질량% 및 10 질량%를 적용한 경우의 82.7%와 82.3% 보다 높은 효율을 가지고 있었다. 그리고 첨가제 함량에 따라 속도특성을 측정된 결과 FEC가 사용되지 않은 경우에는 속도특성이 가장 낮게 나타났으며, FEC를 사용한 경우에는 10 질량%가 적용되면 오히려 5 질량%를 사용한 경우보다 속도특성이 저하되는 특성을 나타내었다. 이는 과량의 첨가제로 인하여 피막이 두껍게 생성되는 것으로 인한 것으로 예상할 수 있을 것이다. 첨가제의 사용량이 증가하게 되면 사이클 수명이 조금은 더 개선될 수 있었으나, 첨가제를 적게 투입할 수록 비용적으로 유리하며 속도특성 결과를 고려하게 되면 5 질량% 부근의 FEC를 전해액 첨가제로 사용하는 것이 적합한 것으로 판단되었다.

전극이 코팅되는 무게량에 따라 사이클 수명을 평가한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 앞서 나타낸 결과들은 전극 로딩값이 약 5.6 mg cm⁻² (high loading)으로 맞추어져 있었으며 이와 비교하기 위하여 흑연전극 및 흑연-SiO 혼합전극을 각각 3.1 mg cm⁻² (low loading)의 로딩으로 앞의 전극들에 비하여 60% 수준

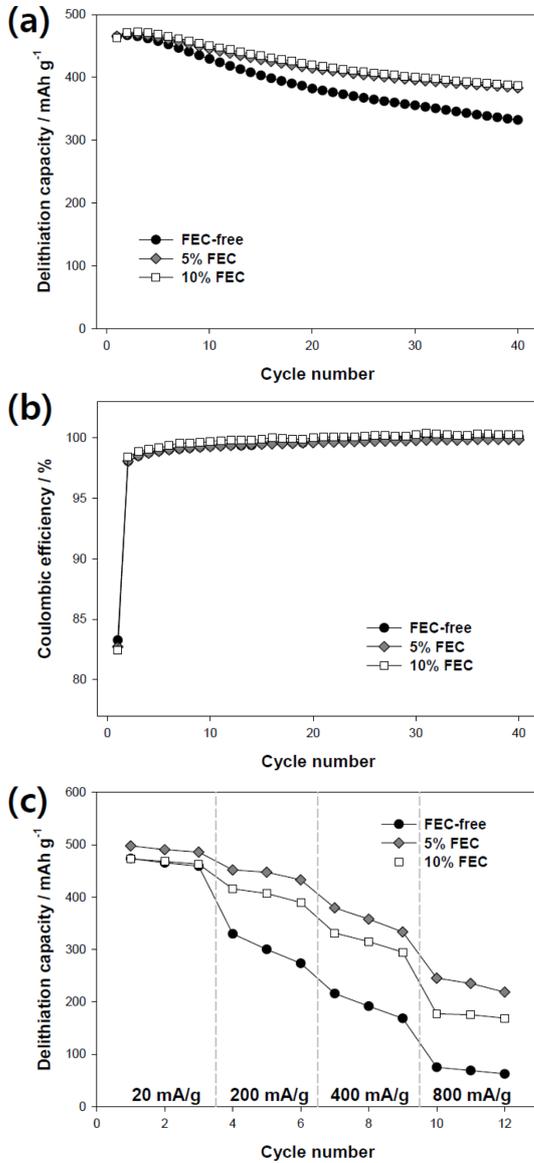


Fig. 4. (a) Cycle performances, (b) Coulombic efficiencies, and (c) rate capabilities of the Li/GS-mixture half cells according to the electrolyte additive.

으로 전극을 제조하였다. 전극 로딩값이 작은 전극 (low loading)의 경우가 높은 전극 (high loading)에 비하여 사이클 특성이 크게 개선될 결과를 얻을 수 있었다. 흑연전극의 경우에는 100번째 사이클에서 324 mAh g⁻¹의 용량이 나타내던 높은 로딩의 전극에 비하여 낮은 로딩의 경우 353 mAh g⁻¹의 용량이 유지되어 용량의 퇴화가 거의 나타나지 않는 우수한 특

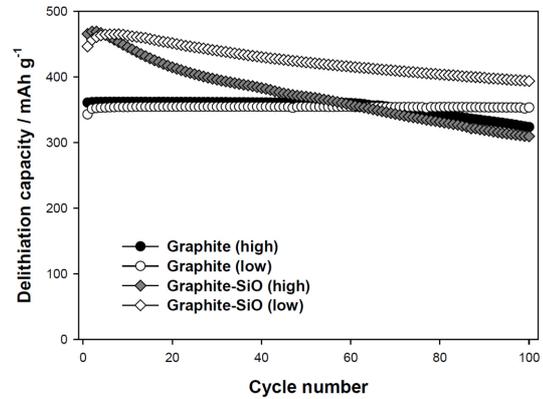


Fig. 5. Cycle performances of the Li/graphite and Li/graphite-SiO mixture half cells according to the mass-loading of the electrode.

성이 발견되었다. 흑연-SiO 혼합전극의 경우에서도 마찬가지로 낮은 로딩의 전극의 용량유지율이 우수하였으며, 낮은 로딩의 전극의 경우에는 394 mAh g⁻¹의 용량이 유지되는 반면에 높은 로딩의 전극이 100번째 사이클에서 309 mAh g⁻¹의 용량만이 남아있게 되어 낮은 로딩의 전극의 78%에 불과할 정도로 큰 차이를 나타내었다. 100번째 사이클에서 흑연전극의 로딩차이에 의한 용량차이가 29 mAh g⁻¹ 정도 였으나, 흑연-SiO 혼합음극에서는 85 mAh g⁻¹으로 더욱 큰 차이를 나타내었기에, 흑연-SiO 전극의 경우에 로딩차이에 의한 효과가 더욱 큰 것을 확인하였다. 그러나 로딩값을 낮추게 되면 전지의 에너지 밀도가 낮아지기 때문에 SiO를 사용하여 전지의 에너지 밀도를 높이는 효과가 상쇄되기 때문에 적절한 로딩값의 선정을 필요로 할 것이다.

집전체의 형태가 전지 성능에 영향을 미친다는 것은 이미 잘 알려진 사실이다.²⁵⁻²⁷ 본 연구에서도 이 방법을 적용시키기 위하여 1000 mesh의 사포로 구리 집전체의 표면을 연마하였다. 연마 방향은 일정하지 않고 무작위로 행해졌다. Fig. 6에서 SEM 을 통해 각 집전체의 표면을 확인하였다. Fig. 6(a)의 아무 처리도 하지 않은 순수한 구리 집전체의 표면에 비해 Fig. 6(b)의 연마된 구리 집전체의 표면은 무작위한 방향으로 매우 거칠어진 형상을 나타내고 있다. 이는 Fig. 6(c, d) 에 나타난 바와 같이 광학현미경의 3D 프로파일 기능을 통해 각 집전체간의 거칠기 차이를 상대적으로 확인할 수 있었다. 순수한 구리 집전체의 경우 가장 높은 곳과 낮은 곳의 높이 차이가 약 0.2 μm이었으나, 연마된 구리 집전체의 경우 약 0.5 μm로 측정되어 연마된 구리 집전체가 확연하게 거

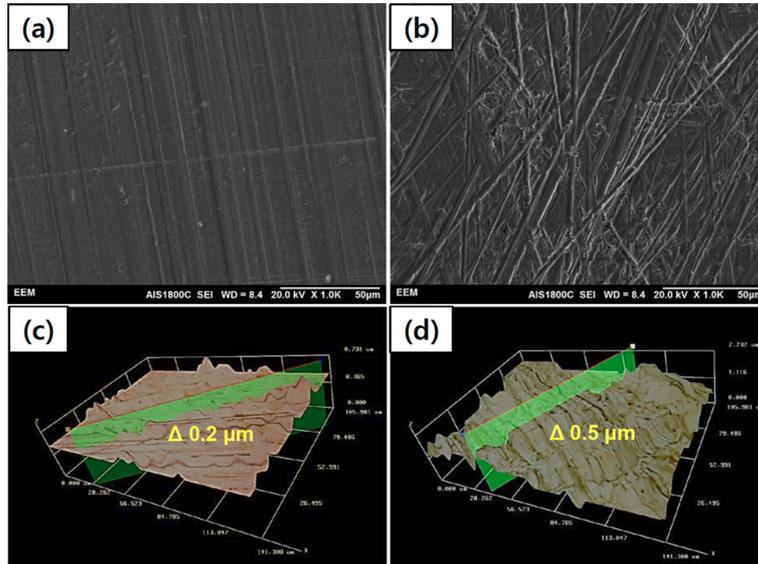


Fig. 6. SEM images and 3D-profiles from optical microscope of the (a, c) bare Cu foil and (b, d) polished Cu foil current collectors with abrasive paper (1000 mesh).

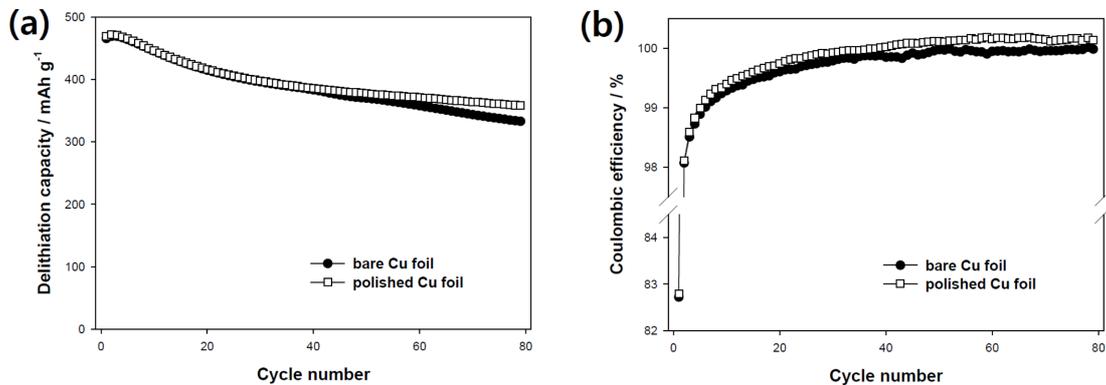


Fig. 7. (a) Cycle performances and (b) Coulombic efficiencies of the Li/graphite-SiO mixture half cells with the bare and polished Cu current collectors.

칠어진 것을 확인하였다. 이 두 집전체를 사용하여 제조한 전극의 사이클 특성에 대하여 실험하였고 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 초기에는 거의 차이가 나타나지 않았지만 50 사이클 이후에는 조금씩 차이가 발생하게 되어 연마된 구리 집전체를 사용하는 경우가 용량유지 및 쿨롱효율에서 큰 차이는 아니지만 우수한 특성을 나타내고 있음을 확인하였다. 이러한 결과는 집전체의 거칠기를 변화시키는 방법에 대한 다양한 연구가 진행되어 왔으며 문헌에서와 같이 거칠기가 높아진 집전체를 사용한 경우가 사이클 성능이

개선되는 것을 확인하였다.²⁵⁻²⁷⁾ 그러나 흑연의 비중이 높은 흑연-SiO 혼합전극에서는 그 개선정도의 차이가 크게 나타나지는 않았다.

본 연구의 다양한 조건에서의 사이클 성능평가를 통하여 흑연-SiO 혼합전극의 사이클 수명에 영향을 주는 여러 인자를 비교하여 나타내었다. 사이클 수명의 향상을 바인더, 전해액 첨가제, 로딩값, 집전체 특성들이 영향을 주고 있었으며, 공정성, 비용, 에너지 밀도 등을 고려하여 상황에 맞는 최적의 조건을 선정하는 것이 필요할 것이다.

4. 결 론

본 연구에서는 천연흑연과 SiO를 9:1의 질량비로 혼합하여 활물질로 사용한 리튬이온 이차전지용 음극의 사이클 성능에 영향을 주는 인자에 대하여 평가하였다. 전극제조 시의 바인더의 종류, 전해액 첨가제의 적용과 함량, 전극로딩 무게, 집전체 거칠기 조정 등 다양한 조건의 비교실험을 통하여 사이클 성능과 속도 특성 등을 통하여 전기화학적 성능을 파악하였다.

1. 음극의 제조 시에 사용되는 바인더의 종류에 따라서 비교한 결과로, PVdF의 경우에는 용량의 퇴화가 가장 빠르게 진행되었으며, SBR/CMC 바인더와 CMC 바인더의 경우에는 이보다 개선된 사이클 성능을 나타내었다. CMC 만을 바인더로 적용한 전극의 경우가 SBR/CMC를 사용한 경우보다 조금 더 양호한 사이클 수명을 나타내었으나, 속도특성에서는 SBR/CMC의 조합이 가장 우수하였다.

2. 전해액 첨가제의 사용에서 FEC를 첨가하는 경우에 사이클 수명이 크게 향상되었고 함량이 5%와 10%에서 큰 차이가 나타나지는 않았지만, 10%의 FEC가 사용되는 경우에는 5%에 비하여 속도특성이 저하되었다.

3. 사이클 수명은 전극의 로딩무게에 의존하고 있어서, 이 값이 낮추게 되면 사이클 수명을 크게 개선할 수 있다. 그리고, 흑연만이 활물질로 사용된 전극에 비하여 SiO와 혼합음극에서 그 차이가 더욱 확연하게 나타났다.

4. 집전체의 거칠기를 변화시키기 위하여 #1000 메쉬의 사포를 이용하여 Cu 호일을 연마하게 되면 이의 거칠기가 증가하게 되고, 이를 사용하여 제조한 전극의 경우에 사이클 수명을 더욱 향상시킬 수 있었다

Acknowledgments

본 논문은 한국연구재단 이공분야 기초연구사업 (NRF-2016R1D1A1B03936087) 및 2019년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 과학기술인력교류활성화지원사업 성과임 (NRF-2019H1D2A2013693)

References

1. J.M. Tarason, M. Armand, 'Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries' *Nature*, **414**, 359 (2001).
2. S.R. Sivakumar, J.Y. Nerkar, A. G. Pandolfo, 'Rate capability of graphite materials as negative electrodes in lithium-ion capacitors' *Electrochem. Acta*, **55**, 3330 (2010).
3. T.-H. Kim, J.-S. Park, S.K. Chang, S. Choi, J.H. Ryu, and H.-K. Song, 'The Current Move of Lithium Ion Batteries Towards the Next Phase' *Adv. Energy Mater.*, **2**, 860 (2012).
4. C.-M. Park, J.-H. Kim, H. Kim, and H.-J. Sohn, 'Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries' *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 3115 (2010).
5. X. Zuo, J. Zhu, P. Müller-Buschbaum, Y.-J. Cheng, 'Silicon based lithium-ion battery anodes: A chronicle perspective review', *Nano Energy*, **31**, 113 (2017).
6. M.N. Obrovac, and V.L. Chevrier, 'Alloy Negative Electrodes for Li-Ion batteries' *Chem. Rev.*, **114**, 11444 (2014).
7. J.H. Ryu, J.W. Kim, Y.-E. Sung, and S.M. Oh, 'Failure Modes of Silicon Powder Negative Electrode in Lithium Secondary Batteries' *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, A306 (2004).
8. A. Casimir, H. Zhang, O. Ogoke, J.C. Amine, J. Lu, and G. Wu, 'Silicon-based anodes for lithium-ion batteries: Effectiveness of materials synthesis and electrode preparation' *Nano Energy*, **27**, 359 (2016).
9. J. Entwistle, A. Rennie, and S. Patwardhan, 'A review of magnesiothermic reduction of silica to porous silicon for lithium-ion battery applications and beyond' *J. Mater. Chem. A*, **6**, 18329 (2018).
10. B.M. Bang, H. Kim, and S. Park, 'Structuring of Bulk Silicon Particles for Lithium-Ion Battery Applications' *J. Electrochem. Sci. Tech.*, **2**, 157 (2011).
11. N. Umirov, D.-H. Seo, K.-N. Jung, H.-Y. Kim, and S.-S. Kim, 'Ni added Si-Al Alloys with Enhanced Li⁺ Storage Performance for Lithium-Ion Batteries' *J. Electrochem. Sci. Technol.*, **10**, 82 (2019).
12. J.-I. Lee, and S.Park, 'High-performance porous silicon monoxide anodes synthesized via metal-assisted chemical etching' *Nano Energy*, **2**, 146 (2013).
13. J. W. Kim, J. H. Ryu, K. T. Lee and S. M. Oh, 'Improvement of silicon powder negative electrodes by copper electroless deposition for lithium secondary batteries' *J. Power Sources*, **147**, 227 (2005).
14. Y. S. Jung, K. T. Lee, J. H. Ryu, D. Im, and S. M. Oh, 'Sn-Carbon Core-Shell Powder for Anode in Lithium Secondary Batteries' *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A1452 (2005).
15. S.-M. Kim, B. Lee, J. G. Lee, J. B. Lee, J. H. Ryu, H.-T. Kim, Y. G. Kim, and S. M. Oh, 'Poly(phenanthrenequinone)-Poly(acrylic acid) Composite as a Conductive Polymer Binder for Submicrometer-Sized Silicon Negative Electrodes', *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **19**, 87 (2016).
16. J. Li, R. B. Lewis, and J. R. Dahn, 'Sodium Carboxymethyl Cellulose A Potential Binder for Si Negative Electrodes for Li-Ion Batteries', *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10**, A17 (2007).
17. N.-S. Choi, S.-Y. Ha, Y. Lee, J. Y. Jang, M.-H. Jeong, W. C. Shin, and M. Ue, 'Recent Progress on Polymeric Binders for Silicon Anodes in Lithium-Ion Batteries', *J.*

- Electrochem. Sci. Technol.*, **6**, 35 (2015).
18. Z. Karkar, D. Guyomard, L. Roue, and B. Lestriez, 'A comparative study of polyacrylic acid (PAA) and carboxymethyl cellulose (CMC) binders for Si-based electrodes', *Electrochim. Acta*, **258**, 453 (2017).
 19. A. Magasinski, B. Zdyrko, I. Kovalenko, B. Hertzberg, R. Burtovyy, C. F. Huebner, T. F. Fuller, I. Luzinov, and G. Yushin, 'Toward Efficient Binders for Li-Ion Battery Si-Based Anodes: Polyacrylic Acid', *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 3004 (2010).
 20. P. Parikh, M. Sina, A. Banerjee, X. Wang, M. S. D'Souza, J.-M. Doux, E. A. Wu, O. Y. Trieu, Y. Gong, Q. Zhou, K. Snyder, and Y. S. Meng, 'Role of Polyacrylic Acid (PAA) Binder on the Solid Electrolyte Interphase in Silicon Anodes', *Chem. Mater.*, **31**, 2535 (2019).
 21. J.-S. Bridel, T. Azais, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, and D. Larcher, 'Key Parameters Governing the Reversibility of Si/Carbon/CMC Electrodes for Li-Ion Batteries', *Chem. Mater.*, **22**, 1229 (2010).
 22. T. Jaumann, J. Balach, M. Klose, S. Oswald, U. Langklotz, A. Michaelis, J. Eckert, and L. Giebeler, 'SEI-component formation on sub 5 nm sized silicon nanoparticles in Li-ion batteries: the role of electrode preparation, FEC addition and binders', *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 24956 (2015).
 23. H. Zhao, X. Yu, J. Li, B. Li, H. Shao, L. Li, and Y. Deng, 'Film-forming electrolyte additives for rechargeable lithium-ion batteries: progress and outlook', *J. Mater. Chem. A*, **7**, 8700 (2019).
 24. C. Xu, F. Lindgren, B. Philippe, M. Gorgoi, F. Bjorefors, K. Edstrom, and T. Gustafsson, 'Improved Performance of the Silicon Anode for Li-Ion Batteries: Understanding the Surface Modification Mechanism of Fluoroethylene Carbonate as an Effective Electrolyte Additive', *Chem. Mater.*, **27**, 2591 (2015).
 25. S.-H. Moon, S.-J. Kim, M.-C. Kim, J.-Y. So, J.-E. Lee, Y.-K. Shin, W.-G. Bae, and K.-W. Park, 'Stress-relieved Si anode on a porous Cu current collector for high-performance lithium-ion batteries' *Mater. Chem. Phys.*, **223**, 152 (2019).
 26. X. Ke, Y. Cheng, J. Liu, L. Liu, N. Wang, J. Liu, C. Zhi, Z. Shi, and Z. Guo, 'Hierarchically Bicontinuous Porous Copper as Advanced 3D Skeleton for Stable Lithium Storage' *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 13552 (2018).
 27. S. Choi, T.-H. Kim, J.-I. Lee, J. Kim, H.-K. Song, and S. Park, 'General Approach for High-Power Li-Ion Batteries: Multiscale Lithographic Patterning of Electrodes' *ChemSusChem*, **7**, 3483, (2014).
 28. S. Lee, N. Go, J.H. Ryu, and J. Mun, 'Multidimensional Conducting Agents for a High-Energy-Density Anode with SiO for Lithium-Ion Batteries' *J. Electrochem. Sci. Technol.*, **10**, 244 (2019).
 29. Z. Liu, Q. Yu, Y. Zhao, R. He, M. Xu, S. Feng, S. Li, L. Zhou, and L. Mai, 'Silicon oxides: a promising family of anode materials for lithium-ion batteries' *Chem. Soc. Rev.*, **48**, 285 (2019).
 30. T. Kim, S. Park, and S. M. Oh, 'Solid-State NMR and Electrochemical Dilatometry Study on Li⁺ Uptake/Extraction Mechanism in SiO Electrode' *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A1112 (2007).
 31. K. W. Kim, H. Park, J. G. Lee, J. Kim, Y.-U. Kim, J. H. Ryu, J. J. Kim, and S. M. Oh, 'Capacity variation of carbon-coated silicon monoxide negative electrode for lithium-ion batteries' *Electrochim. Acta*, **103**, 226 (2013).
 32. K. W. Kim, J. G. Lee, H. Park, J. Kim, J. H. Ryu, Y.-U. Kim, and S. M. Oh, 'Effect of Lithium Bis(oxalate)borate as an Electrolyte Additive on Carbon-coated SiO Negative Electrode' *J. Korean Electrochem. Soc.*, **17**, 49-56, 2014.
 33. M.N. Obrovac and L. Christensen, 'Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction' *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, A93 (2004).
 34. A. Hohl, T. Wieder, P.A. van Aken, T.E. Weirich, G. Denninger, M. Vidal, S. Oswald, C. Deneke, J. Mayer, H. Fuess, 'An interface clusters mixture model for the structure of amorphous silicon monoxide (SiO)' *J. Non-Cryst. Solids*, **320**, 255 (2003).
 35. Y. Nagao, H. Sakaguchi, H. Honda, T. Fukunaga, T. Esaka, 'Structural analysis of pure and electrochemically lithiated SiO using neutron elastic scattering' *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1572 (2004).
 36. T. Izawa, A. F. Arif, S. Taniguchia, K. Kamikubo, H. Iwasaki, and T. Ogi, 'Improving the performance of Li-ion battery carbon anodes by in-situ immobilization of SiO_x nanoparticles' *Mater. Res. Bull.*, **112**, 16 (2019).
 37. T. Hirose, M. Morishita, H. Yoshitake, and T. Sakai, 'Investigation of carbon-coated SiO phase changes during charge/discharge by X-ray absorption fine structure' *Solid State Ionics*, **304**, 1 (2017).
 38. H.-M. Shin, C.-H. Doh, D.-H. Kim, H.-S. Kim, K.-H. Ha, B.-S. Jin, H.-S. Kim, S.-I. Moon, K.-W. Kim, and D.-H. Oh, 'High Coulombic Efficiency Negative Electrode(SiO-Graphite) for Lithium Ion Secondary Battery' *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **11**, 47 (2008).
 39. J. Jung, J. Jang, O. B. Chae, T. Yoon, J. H. Ryu, and S. M. Oh, 'Reinforcement of an electrically conductive network with ethanol as a dispersing agent in the slurry preparation step' *J. Power Sources*, **287**, 359 (2015).