

탄소가 코팅된 일산화규소(SiO) 음극에서 전해질 첨가제로서 Lithium Bis(oxalato)borate의 영향

김건우² · 이재길¹ · 박호상¹ · 김종정¹ · 류지현³ · 김영욱⁴ · 오승모^{1,*}

¹서울대학교 화학생물공학부, ²삼성SDI 전지사업부

³한국산업기술대학교 지식기술기반 에너지대학원, ⁴삼성SDI 중앙연구소

(2013년 12월 23일 접수 : 2014년 1월 22일 채택)

Effect of Lithium Bis(oxalato)borate as an Electrolyte Additive on Carbon-coated SiO Negative Electrode

Kun Woo Kim², Jae Gil Lee¹, Hosang Park¹, Jongjung Kim¹,
Ji Heon Ryu³, Young-Ugk Kim⁴, and Seung M. Oh^{1,*}

¹Department of Chemical and Biological Engineering, Seoul National University, 599 Gwanangno,
Gwanak-gu, Seoul 151-744, Korea

²Technology team, Samsung SDI Co., Ltd, Cheonan-si, Chungcheongnam-do, 330-300, Korea

³Graduate School of Knowledge-based Technology and Energy, Korea Polytechnic University,
Siheung, Gyeonggi 429-793, Korea

⁴Energy 1-Lab., Samsung SDI Co. Ltd., Yongin, Gyeonggi-do 446-577, Republic of Korea

(Received December 23, 2013 : Accepted January 22, 2014)

초 록

탄소가 코팅된 일산화규소(C-coated SiO) 전극에서 전해질 첨가제로서 lithium bis(oxalato)borate (LiBOB)의 영향을 조사하였다. 전해질 조성은 1.3 M LiPF₆/ethylene carbonate (EC), fluoroethylene carbonate (FEC), diethyl carbonate (DEC) (5:25:70 v/v/v)이며, 여기에 LiBOB을 0.5 wt. % 첨가한 것과 첨가하지 않은 2가지 전해질을 사용하였다. LiBOB을 첨가하지 않은 전해질에서 C-coated SiO 전극은 초기에 저항이 작은 피막이 형성되어 결정질의 Li₁₅Si₄를 형성할 때까지 합금화가 진행되며 동시에 큰 부피 변화를 보였다. 따라서 입자의 균열이 발생하고, 전극의 저항이 증가하여 충방전이 진행됨에 따라 용량이 빠르게 감소하였다. 반면에 LiBOB이 첨가된 전해질에서는 초기에 LiBOB의 환원분해에 의해 저항이 큰 피막이 형성되어, 합금화 반응이 원활히 진행되지 못하였다. 따라서 결정질 Li₁₅Si₄도 생성되지 못하였고, 결과적으로 부피변화도 적게 발생하므로 입자의 균열과 전극 저항의 증가도 적게 나타났다. 이러한 효과로 사이클 후반부에서 용량감소가 적었고, 사이클 성능도 좋은 결과를 보였다. 반면 피막 저항에 의한 영향이 줄어드는 45°C에서는 LiBOB 첨가에 관계없이 합금화 반응이 유사하게 진행되며 비슷한 사이클 성능을 나타내었다.

Abstract : As an electrolyte additive, the effects of lithium bis(oxalato)borate (LiBOB) on the electrochemical properties of a carbon-coated silicon monoxide (C-coated SiO) negative electrode are investigated. The used electrolyte is 1.3 M LiPF₆ that is dissolved in ethylene carbonate (EC), fluoroethylene carbonate (FEC), and diethyl carbonate (DEC) (5:25:70 v/v/v) with or without 0.5 wt. % LiBOB. In the LiBOB-free electrolyte, the film resistance is not so high

*E-mail: seungoh@snu.ac.kr

in the initial period of cycling that lithiation is facilitated to generate the crystalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ phase. Due to repeated volume change that is caused by such a deep charge/discharge, cracks form in the active material to cause a resistance increase, which eventually leads to capacity fading. When LiBOB is added into the electrolyte, however, more resistive surface film is generated by decomposition of LiBOB in the initial period. The crystalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ phase does not form, such that the volume change and crack formation are greatly mitigated. Consequently, the C-coated SiO electrode exhibits a better cycle performance in the later cycles. At an elevated temperature (45°C), wherein the effect of film resistance is less critical, the alloy ($\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ phase) formation is comparable for the LiBOB-free and added cell to give a similar cycle performance.

Keywords : lithium-ion battery, silicon monoxide, surface film, volume change, electrolyte additive

1. 서 론

리튬 이온 전지는 모바일 기기의 전원 공급원으로 널리 사용되어 왔다. IT 서비스의 고도화 및 기기 발달에 따라 더 높은 에너지 밀도를 가진 전지에 대한 수요가 점차 늘어나는 추세이다. 전기 자동차 또는 ESS (energy storage system) 등과 같이 대용량 특성이 필요한 분야로 응용 범위가 넓어지면서 단위 셀이나 배터리 팩 사이즈는 커지게 되고 에너지 밀도, 가격, 그리고 안전성 등의 품질에 대한 요구도 증가하고 있다.

흑연은 음극 활물질로 사용되고 있는데 수명과 안정성 등의 특성은 비교적 양호하지만 이론용량이 낮은 (372 mA h g^{-1} , LiC_6) 단점이 있으므로 에너지 밀도가 높은 전지에 사용될 음극 소재로는 주목 받지 못한다. 그 대안으로 실리콘(Si)은 이론용량(3579 mA h g^{-1} , $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$)이 높기 때문에 흑연을 대체할 물질로 각광받고 있다. 게다가 실리콘은 가격이 저렴하며 매장량이 풍부할 뿐만 아니라 흑연과 비슷한 전압에서 충방전 한다는 장점도 있다.

하지만 실리콘을 음극 활물질로 사용하기에는 극복해야 할 심각한 문제가 있는데, 그것은 충방전 시 발생하는 매우 큰 부피 변화와 그에 따른 급격한 수명 퇴화이다. 부피변화는 실리콘의 분쇄현상(pulverization)을 일으키고 동시에 이때 드러난 새로운 표면에 비전도성 피막(SEI, solid electrolyte interphase)의 형성을 야기하며, 그 결과 전극과 활물질 간의 저항이 증가하고 가역 용량은 감소하게 된다.

이러한 문제를 해결하기 위해 여러 방안들이 제시되고 있다. 절대적인 부피 변화를 줄이기 위하여 Si를 나노크기 입자로 사용하는 방법,¹⁻³⁾ 부피변화를 완충해 줄 수 있는 복합물의 형성,⁴⁻⁹⁾ 접착력과 탄성이 좋은 바인더의 사용,¹⁰⁻¹³⁾ 그리고 안정한 SEI 형성을 위한 첨가제 사용¹⁴⁻¹⁷⁾ 등이 있다.

그 중 실리콘의 산화물인 일산화규소(SiO)는 순수 실리콘(Si)을 대체할 물질로 주목 받고 있다. SiO 는 첫 번째 사이클에서 활성화되면서 Li_2O 와 리튬 실리케이

트를 형성하는 것으로 알려져 있다.^{18,19)} 이러한 비가역 반응 때문에 첫 사이클에서 큰 비가역 용량을 보이며, 쿨롱효율도 낮은 단점이 있지만 이때 생성된 물질들이 부피변화에 대한 완충작용을 하므로 수명특성이 향상된다. 하지만 SiO 에서도 여전히 큰 부피 변화는 극복해야 할 문제이다. 최근에는 부피 변화에 의한 저항 증가 문제를 극복하기 위해 SiO 입자 표면에 탄소를 코팅하여 전도성을 향상 시키고 있다. 또한 부피 변화에 의해 새롭게 드러난 표면에서 SEI가 지속적으로 생성되면 수명 퇴화가 가속되므로 안정적인 SEI의 형성을 위한 여러 첨가제도 검토되고 있다. Fluoroethylene carbonate(FEC), vinylene carbonate(VC) 그리고 lithium bis(oxalato) borate(LiBOB) 등이 안정적인 SEI를 형성하는 것으로 알려져 있다.^{16,20,21)} 이 중 LiBOB는 흑연이나 Si 전극에서 저항은 크지만 안정한 SEI를 형성하며 수명 특성을 향상시키는 것으로 보고되고 있다.^{14,22-25)}

본 연구에서는 전해질에 LiBOB이 첨가된 경우 탄소가 코팅된 일산화규소 전극의 사이클 특성에 미치는 영향을 알아보았다. 특히 LiBOB가 있을 때와 없을 때, 각각 생성되는 SEI 층의 저항 차이를 토대로 활물질이 겪는 상변이와 부피변화가 어떻게 달라지는지 비교하고, 그 차이가 사이클 특성과 어떤 관련이 있는지 분석하였다.

2. 실험방법

활물질로 탄소가 약 40 nm 코팅된 SiO 를 사용하였다. 전극 제조를 위하여 C-coated SiO 분말을 바인더(polyimide)와 9:1 질량비로 N-methylpyrrolidinone(NMP) 용매에 섞어서 슬러리를 제조하고, 이를 구리 호일에 코팅하고, 300°C 에서 1시간 동안 건조한 후 압연하였다. 전해질의 조성은 $1.3 \text{ M LiPF}_6 / \text{EC:FEC:DEC} = 5:25:70 \text{ (v/v/v)}$ 이며, 여기에 LiBOB 0.5 wt.% 추가 여부로 구분하여 사용하였다. LiBOB 유/무에 따라 전해질을 각각 LiBOB-added, LiBOB-free라고 명명하였다.

전기화학적 특성 분석을 위해 2032-type 코인셀을 구성하였으며 모든 셀은 아르곤이 채워진 글러브 박스(VAC Co. model HE-493/Mo-5)에서 제작되었다. 전극을 1.1 cm 지름으로 펀칭하여 질량을 측정하고, 120°C 진공 오븐에서 12시간 동안 건조 후 사용하였다. 코인셀은 복합 전극, 분리막(Celgard, PP/PE/PP), 리튬 금속 전극을 차례로 적층하고, 전해질을 주입하여 반쪽 전지로 구성하였다.

조립된 반쪽 전지를 충방전시험장치(Toyo, TYS-31TU01SCR)를 이용하여 25°C와 45°C에서 정전류/정전압 충방전을 진행하였다. 전해질 함습을 위해 24시간 상온 보관 후 0.05 C 정전류로 충방전하는 화성단계, 0.1 C 정전류로 충방전하는 pre-cycling을 진행하였다. 이후에 방전은 정전류/정전압 방식으로써 0.5 C 정전류로 진행하다가 전압이 5 mV에 이르면 정전압을 유지하고 전류가 0.05 C가 되면 종료하며, 충전은 1.4 V까지 정전류 0.5 C로 진행하였다. 1 C를 1200 mA g⁻¹으로 계산하였고, 전압 범위는 0.005 V~1.4 V (vs. Li/Li⁺)이었다.

본 논문에서 사용한 셀은 반쪽 전지로 음극 물질을 리튬 대비 양극으로 사용하였으며, 전압을 내리는 과정은 실리콘과 리튬의 합금화 반응(alloying, lithiation), 전압을 올리는 과정은 그 반대인 비합금화 반응(de-alloying, de-lithiation)으로 나타내었다.

교류 임피던스 실험은 CHI 660B를 이용하였다. 조건은 5 mV의 진폭으로 범위는 5 mHz에서 100 KHz이다. 주어진 사이클의 합금화(alloy)가 완료된 후 전압 안정화를 위해 5시간 이상 방치 후 측정 하였다. 전극의 결정 구조 분석은 ex-situ X 선 회절분석(X-ray diffraction, XRD, Bruker, D8)을 통해 얻었다. 시료의 외부 공기에 의한 오염을 방지하기 위해 글러브 박스 안에서 셀을 분해 후 분리된 전극을 DMC 용액으로 씻어 말려 준비하였다. 단, LiBOB-added 조건에서 사용된 전극은 표면의 LiBOB를 깨끗이 제거하기 위해 gamma-butyrolactone (GBL)과 DMC 1:1 혼합용액으로 충분히 세척 후 DMC로 추가 세척하였다. 건조된 전극을 전극 면이 베릴리움(Be) 윈도우를 향하도록 하고, 그 뒷면은 kapton 테이프로 밀봉한 상태로 XRD 분석을 수행하였다. 조건은 Cu K_α 1.5406 Å, 40 mA, 40 kV 이었다.

전극의 표면은 전계 방출 주사 전자 현미경(Field-emission scanning electron microscopy, FE-SEM, JEOL JSM-6700F)으로 관찰하였다. 시료 세척은 XRD 분석에서와 동일한 방식으로 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1에서 전해질에 LiBOB가 첨가된 경우 (LiBOB-added) 사이클 초기의 가역 용량은 낮지만

사이클 진행에 따른 용량 유지율은 첨가하지 않은 경우(LiBOB-free)보다 더 우수하다. 첫 번째 사이클에서 LiBOB-free의 경우 합금화(alloying, lithiation) 용량은 1958 mA h g⁻¹ 이고, 비합금화(de-alloying, de-lithiation) 용량은 1413 mA h g⁻¹으로 충방전 효율은 72.2%이며, LiBOB-added 경우 각각 1723 mA h g⁻¹, 1239 mA h g⁻¹, 71.9%를 나타낸다. 첫 번째 사이클에서 두 조건 모두 비가역 용량이 큰 이유는 처음 lithiation 반응 중에 Li₄SiO₄, Li₂O 등을 형성하는 비가역 반응이 일어나기 때문이다. 두 조건 모두 비합금화 용량은 2번째 사이클부터 계속 증가하는데 LiBOB-free의 경우 14번째 사이클까지 증가하면서 최대 1570 mA h g⁻¹의 용량이 발현되지만, 그 이후 용량이 급격히 감소하면서 100번째

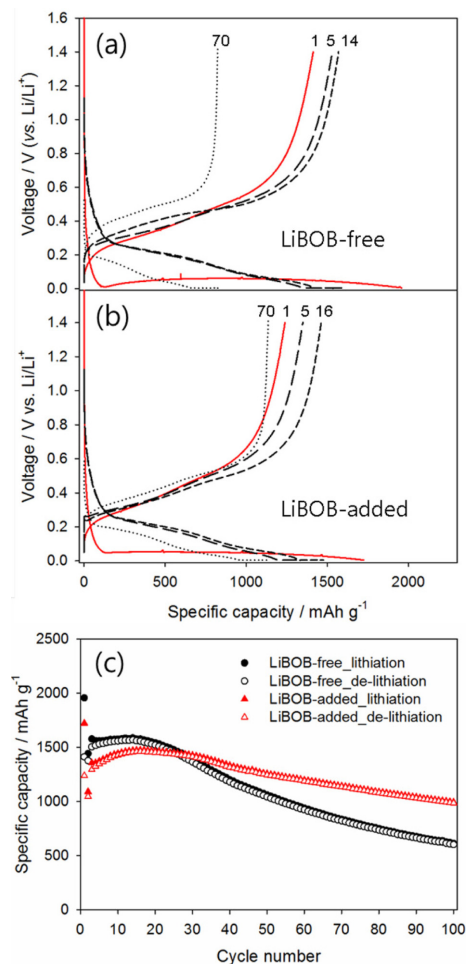


Fig. 1. Galvanostatic charge-discharge voltage profiles obtained from Li/C-coated SiO cell: (a); in LiBOB-free electrolyte, (b); in LiBOB-added electrolyte, and (c); cycle performance in two electrolytes.

사이클에서는 604 mA h g^{-1} 의 용량을 보이고 있다. 반면에 LiBOB-added의 경우는 16번째 사이클에서 약 1462 mA h g^{-1} 으로 가장 높으며, 이후 조금씩 퇴화하면서 100번째 사이클에서는 987 mA h g^{-1} 까지 감소하면서 LiBOB-free보다 380 mA h g^{-1} 이상 높은 용량을 나타내고 있다. 용량뿐만 아니라 전압 곡선에서도 차이를 확인할 수 있다. Fig. 1(a), (b)의 전압곡선을 보면 LiBOB-free의 경우 5번째와 14번째 사이클에서 0.3 V, 0.5 V 부근의 전위 평탄부(plateau)가 변하는 반면에 LiBOB-added의 경우는 대체로 초기의 곡선 형태가 유지되는 것을 알 수 있다.

초기 사이클 과정 중, 두 전해질에서 나타난 용량 차이를 분석을 위해 임피던스 분석을 수행하였다(Fig. 2). 두 조건의 셀을 동일한 합금화 심도로 맞추기 위해 각각 1800 mA h g^{-1} 씩 합금화 반응을 시킨 후 측정하였다. 그 결과 LiBOB-added에서는 고주파 영역에서 큰 반원이 나타나고, 중간 영역에도 반원이 나타나는 반면에, LiBOB-free에서는 고주파 영역의 원이 LiBOB-added 경우보다 작고 중간 주파수 영역에서 반원의 크기도 매우 작았다. C-coated SiO 전극은 복합물질로서 매우 복잡한 구조이므로 임피던스 결과를 정확하게 설명하는 것은 어렵지만, 일반적으로 고주파 영역에 있는 반원은 SEI에 의한 저항을 뜻하고 중간에 있는 반원은 전하 이동(charge-transfer)에 대한 저항을 나타낸다고 알려져 있으므로,²⁶⁾ 이를 적용해보면, LiBOB-added 경우 LiBOB-free의 경우보다 피막 저항과 전하이동 저항이 더 크다는 것을 확인할 수 있다. 이는 전해질 첨가제로서 LiBOB에 의해 저항이 큰 SEI가 형성되었기 때문으로 볼 수 있으며, 기존 연구에서 LiBOB가 첨가제 또는 전해질 염으로 사용될 경우 내부저항이 증가한다는 보고에도 부합한다.²³⁾ 이처럼 저항이 큰 피막이 형성되었기 때문에 사이클 초기에 LiBOB-free 조건 대비 용량이 감소되었다는 것을 알 수 있다.

SEI의 저항에 의한 용량 감소는 용량차분곡선을 통

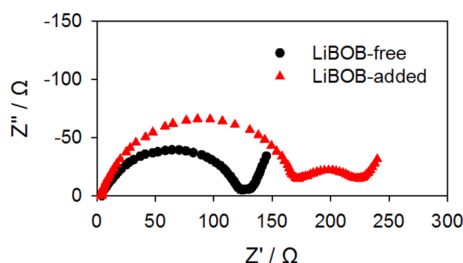


Fig. 2. Nyquist plots obtained from Li/C-coated SiO cell. The impedance data were obtained at 25°C after the 1st lithiation up to 1800 mA h g^{-1} .

해서도 확인할 수 있다. Fig. 3(a)에서 LiBOB-free 조건의 셀은 사이클이 진행되면서 14번째 사이클까지는 합금화 곡선에서 0.06 V, 0.21 V 부근에 있는 2개의 피크가 증가한다. 반면에 비합금화 반응 곡선에서는 14번째 사이클까지는 0.3 V 부근의 피크가 낮아지고 0.5 V 부근의 피크가 증가하지만 그 이후에는 0.5 V 부근의 피크가 감소한다. 초기에 합금화 반응에서 피크가 증가하는 것은 합금화 반응 면적이 점차 증가하는 것으로 해석할 수 있다.²⁷⁾ 그리고 5번째 사이클에서는 0.3 V 부근의 피크가 0.5 V 부근의 피크보다 크지만 용량이 가장 큰 14번째 사이클에서는 0.5 V 부근의 피크만 크게 나타나는 것으로 보아, 사이클이 진행됨에 따라 활물질 표면 또는 내부 구조의 변화가 발생하고 있음을 예상할 수 있다. 이러한 피크의 변화는 실리콘의 결정화와 관련이 있는 것으로 알려져 있다.^{28,29)} 즉 비정질 실리콘은 상온에서 충분히 합금화된다면 결정질 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 상이 생성되며, 이때 비합금화 반응을 하게 되면 용량차분곡선에서 0.4~0.45 V 부근에서 1개의 큰 피크가 나타난다. 본 실험에서 C-coated SiO에서도 14번째 사이클에서는 실리콘이 리튬과 충분히 합금화되면서 결정질 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 상이 형성되었다가 비합금화되면 다시 비정질로 전환되어 용량차분곡선에서는 비합금화 시 0.5 V 부근에서 큰 피크가 나타나는 것으로 판단된다. 이처럼 LiBOB-free의 경우 초기에는 합금화 심도가 낮은 수준에서 사이클이 진행되므로 결정화가 발생하지 않고 용량도 낮지

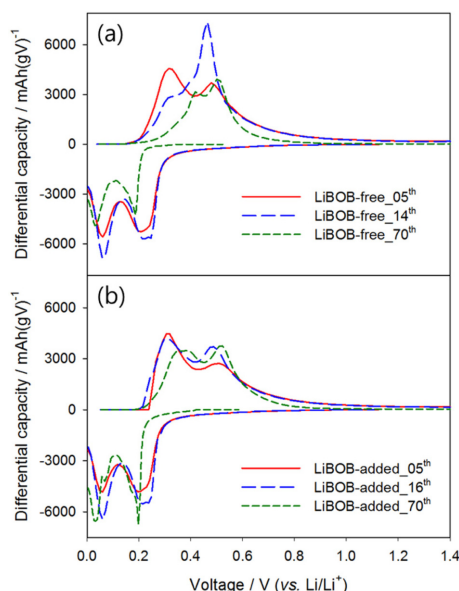


Fig. 3. Differential capacity (dQ/dV) plots of C-coated SiO electrode at 25°C.

만, 사이클이 진행되면서 균열에 의한 반응 면적 증가 등의 원인에 의해 저항이 감소²⁷⁾하면서 반응 면적 및 합금화 심도가 증가되어 용량도 증가하고, 결정화도 발생한다.

그러나 LiBOB-added에서는 그러한 변화가 나타나지 않는다. Fig. 3(b)을 보면 LiBOB-added의 경우 가장 용량이 높은 16번째 사이클에서도 비합금화 반응에서 0.3 V, 0.5 V 부근에서 2개의 완만한 피크가 보이는 것으로 보아, 16번째 합금화 반응 완료 시 비정질 Li_xSi 를 유지하는 것으로 보인다. 즉 LiBOB-added 조건에서는 LiBOB-free 경우보다 리튬과의 합금화 반응이 충분히 진행되지 않으므로 합금화 완료 시에도 여전히 비정질 Li_xSi 상을 유지하며 가역용량도 낮다.

LiBOB-free와 LiBOB-added 두 조건에서 합금화 심도차이에 의한 결정질 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 상 형성 여부는 XRD를 통해 확인할 수 있다. Fig. 4는 두 조건의 셀을 20번째 합금화 반응 후 얻은 전극의 XRD 결과인데, LiBOB-free에서는 결정질 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 에 해당하는 회절 피크가 명확하게 나타나고 있지만, LiBOB-added 전해질에서는 결정화 정도가 매우 낮고 대체로 비정질 상을 유지하고 있다. LiBOB-added 전해질에서는 결정질 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 을 형성할 만큼 충분히 합금화가 진행되지 않았음을 확인할 수 있다.

합금화 심도 차이는 전극 형태 변화에도 영향을 끼칠 수 있다. 실리콘계 활물질은 리튬과의 합금화 정도에 비례하여 부피가 팽창하게 된다.^{18,30)} LiBOB-free의 경우 전극저항이 낮으므로 높은 심도로 리튬과 반응을 하게 되면서 결정화와 함께 부피변화가 크게 발생할 것이다. 반면에 LiBOB-added의 경우는 낮은 심도로 리튬과 합금화 되므로 비정질 상태를 유지하며 부피 변화 또한 작을 것이다. 따라서 부피 팽창에 의한 새로운 SEI 형성 또한 더 적게 발생할 것이다. Fig. 5

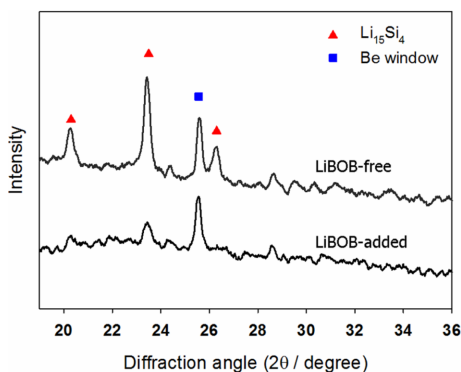


Fig. 4. XRD patterns of C-coated SiO electrode. The samples were obtained after the 20th lithiation in two electrolytes.

에서 사이클 진행에 따른 전극 표면 상태를 비교해 보면 LiBOB-free의 경우 100번째 사이클에서 활물질이 작게 부서져 있지만 LiBOB-added의 경우 활물질 형상이 비교적 잘 유지되고 있다.

부피 팽창에 의해 새롭게 표면이 드러나고 지속적으로 표면 피막(SEI)이 생성되면 전극 저항이 증가하여 용량 퇴화가 진행된다.³¹⁾ 본 실험에서 LiBOB-free의 경우 충방전이 진행되면서 결정화와 큰 부피 변화의 기계적 스트레스를 겪으면서 더 많이 분쇄현상이 발생하게 되어 새로운 표면이 드러나고 추가적인 SEI 형성 반응도 많이 일어날 것이다. 따라서 LiBOB-free 조건의 셀은 초기에 저항이 작기 때문에 합금화 심도가 높아서 용량이 크지만 사이클 후반부에서는 많은 활물질이 전기전도성을 잃게 되면서 리튬과 반응하지 못하는 죽은 입자(dead particles)를 형성하게 되어 용량 퇴화가 급격히 진행된다. 반면 LiBOB-added 조건의 셀은 C-coated SiO 전극 표면에 저항이 큰 피막이 형성되면서 합금화 심도가 낮으므로 사이클 초기에 용량이 LiBOB-free대비 작은 현상이 나타난다. 낮은 합금화 심도 덕분에 충방전 중에 발생하는 결정화와 부피 변화가 작아서 결국에는 활물질의 균열이 줄어들고, 전기전도성이 유지되므로 장기 사이클에서 더 좋은 수명 특성을 나타내는 것으로 볼 수 있다.

용량 퇴화의 직접적인 원인이 되는 죽은 입자의 존재를 확인하기 위해 ex-situ XRD분석을 진행하였다. Fig. 6에 LiBOB-free와 LiBOB-added 조건에서 100번째 비합금화 반응 후 전극의 XRD 결과를 비교하였다. LiBOB-free에서는 결정질 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 상이 남아 있는

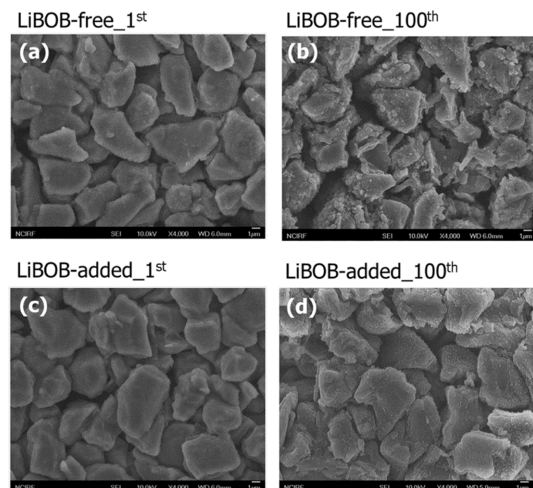


Fig. 5. FE-SEM images of C-coated SiO electrodes. The samples were obtained after the 1st and 100th delithiation in two electrolytes.

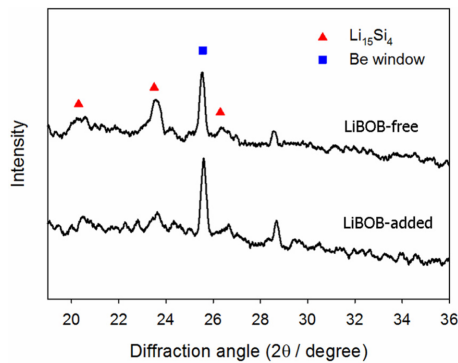


Fig. 6. XRD patterns of C-coated SiO electrode. The samples were obtained after the 100th de-lithiation.

것을 확인 할 수 있는데 이는 일부 활물질은 여전히 많은 양의 리튬을 저장한 상태인 결정질 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 형태의 죽은 입자로 남아있다는 것을 의미한다. 반면에 LiBOB-free의 경우 비정질 상태를 유지하는 것으로 보아 결정질 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 형태의 죽은 입자가 거의 없는 것으로 판단할 수 있다. 즉 사이클이 반복되면서 LiBOB-free에서는 결정화와 큰 부피 변화에 의한 기계적 스트레스가 가중되면서, 전기전도성 손실로 인한 죽은 입자의 양이 증가하고 용량 퇴화가 빠르게 진행 되지만, LiBOB-added의 경우 결정화와 부피변화가 작 으므로 그러한 용량퇴화가 완화된 것이다. 즉 전해질 첨가제로 LiBOB를 적용 시 셀 저항 증가에 의한 충방전 용량 차이에 의해 셀 수명 특성이 변한다는 것을 알 수 있다.

그렇다면 실리콘과 리튬의 합금화 반응이 충분히 이루어져서 비슷한 수준으로 합금화가 진행될 경우 수명 특성이 어떻게 영향을 받는지 알아보기 위해 고온에서 충방전 실험을 진행하였다. 고온에서는 상온에서 보다 합금화 반응이 더 원활하므로 LiBOB-added, LiBOB-free 조건 모두 충분히 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 상까지 진행될 수 있을 것으로 예상할 수 있다. 수명 평가는 45°C에서 진행하였으며, 그 결과를 Fig. 7에 도시하였다. LiBOB-added, LiBOB-free 두 조건이 유사한 거동을 보이며 용량이 퇴화하는데, 25°C와는 달리 초기에 용량이 증가하는 구간이 짧고 바로 용량이 감소하는 현상이 나타난다. 그리고 Fig. 7(b), (c)에서 용량차분곡선의 비합금화 반응 부분을 보면 두 조건 모두 6번째 사이클 이후부터는 결정화에 의한 회절 피크를 확인할 수 있다. 이는 두 조건 모두 초기 사이클부터 결정질 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 상까지 충분히 합금화가 진행된다는 것을 의미한다. 결과를 정리하면 두 조건 모두 45°C에서는 Si이 리튬과 충분히 반응하여 부피 변화와 결정화가 서로 비슷한 수준으로 발생하며, 용량 퇴화 또한 비슷

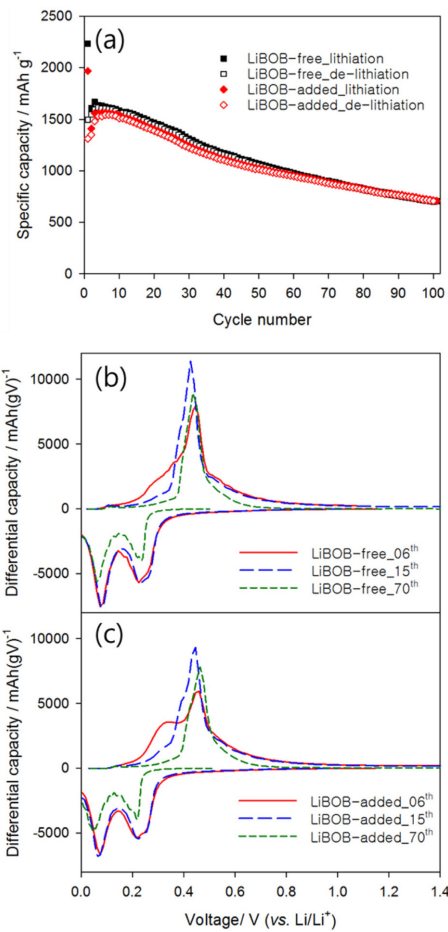


Fig. 7. Cycle performance and differential capacity (dQ/dV) plots obtained at 45°C.

한 수준으로 진행된다. 고온과 상온에서의 수명 특성 결과를 종합해보면 상온에서 LiBOB에 의한 수명 특성 변화는 피막 저항 증가에 따른 합금화 심도 감소가 중요한 원인으로 작용하였음을 다시 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 C-coated SiO 전극에서 전해질 첨가제로서 LiBOB의 영향을 규명하였다. C-coated SiO 수명 퇴화 거동은 리튬과 실리콘의 합금화 심도에 따른 결정화 및 부피변화와 깊은 관련이 있으며, 이를 정리하면 다음과 같다.

(1) 전해질에 LiBOB이 첨가되지 않은 경우, C-coated SiO 전극 표면에 저항이 작은 피막이 형성되고, 따라서 합금화 반응이 충분히 진행되어 결정질 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 가 형성된다. 이는 큰 부피 변화를 유발하며, 더

많은 입자의 균열이 발생하고, 전기전도성 손실도 증가하게 되어 용량이 빠르게 퇴화 된다.

(2) LiBOB가 전해질 첨가제로 사용된 경우 저항이 큰 SEI가 형성된다. 따라서 사이클 초기에 높은 심도까지 합금화가 진행되지 않으므로 결정화 현상과 부피 변화가 적게 나타난다. 그 결과 입자의 균열과 전기전도성 손실이 줄어들게 되므로 장기 사이클에서 용량 퇴화가 완화된다.

(3) LiBOB 첨가제의 역할은 피막 저항 증가를 통한 합금화 심도 제어에 있다. 따라서 저항에 의한 영향이 줄어드는 45°C에서는 LiBOB가 첨가된 경우에도 합금화가 충분히 진행되어 비슷한 사이클 성능을 나타낸다.

참고문헌

1. H. Li, X. Huang, L. Chen, Z. Wu and Y. Liang, 'A High Capacity Nano-Si Composite Anode Material for Lithium Rechargeable Batteries' *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 547 (1999).
2. M. T. McDowell, S. W. Lee, I. Ryu, H. Wu, W. D. Nix, J. W. Choi and Y. Cui, 'Novel Size and Surface Oxide Effects in Silicon Nanowires as Lithium Battery Anodes' *Nano Lett.*, **11**, 4018 (2011).
3. S. Xun, X. Song, M. E. Grass, D. K. Roseguo, Z. Liu, V. S. Battaglia and G. Liu, 'Improved Initial Performance of Si Nanoparticles by Surface Oxide Reduction for Lithium-Ion Battery Application' *Electrochem. Solid-State Lett.*, **14**, A61 (2011).
4. N. Dimov, S. Kugino and M. Yoshio, 'Carbon-coated silicon as anode material for lithium ion batteries: advantages and limitations' *Electrochim. Acta*, **48**, 1579 (2003).
5. T. D. Hatchard, J. M. Topple, M. D. Fleischauer and J. R. Dahn, 'Electrochemical Performance of SiAlSn Films Prepared by Combinatorial Sputtering' *Electrochem. Solid-State Lett.*, **6**, A129 (2003).
6. M. Miyachi, H. Yamamoto, H. Kawai, T. Ohta and M. Shirakata, 'Analysis of SiO Anodes for Lithium-Ion Batteries' *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A2089 (2005).
7. S.-H. Ng, J. Wang, D. Wexler, K. Konstantinov, Z.-P. Guo and H.-K. Liu, 'Highly Reversible Lithium Storage in Spheroidal Carbon-Coated Silicon Nanocomposites as Anodes for Lithium-Ion Batteries' *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 6896 (2006).
8. J. M. Yan, H. Z. Huang, J. Zhang and Y. Yang, 'The study of Mg₂Si/carbon composites as anode materials for lithium ion batteries' *J. Power Sources*, **175**, 547 (2008).
9. D. Mazouzi, B. Lestriez, L. Roué and D. Guyomard, 'Silicon Composite Electrode with High Capacity and Long Cycle Life' *Electrochem. Solid-State Lett.*, **12**, A215 (2009).
10. B. Lestriez, S. Bahri, I. Sandu, L. Roué and D. Guyomard, 'On the binding mechanism of CMC in Si negative electrodes for Li-ion batteries' *Electrochem. Commun.*, **9**, 2801 (2007).
11. 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. Inter.*, **2**, 3004 (2010).
12. S. Komaba, K. Shimomura, N. Yabuuchi, T. Ozeki, H. Yui and K. Konno, 'Study on Polymer Binders for High-Capacity SiO Negative Electrode of Li-Ion Batteries' *The Journal of Physical Chemistry C*, **115**, 13487 (2011).
13. I. Kovalenko, B. Zdyrko, A. Magasinski, B. Hertzberg, Z. Milicev, R. Burtovyy, I. Luzinov and G. Yushin, 'A Major Constituent of Brown Algae for Use in High-Capacity Li-Ion Batteries' *Science*, **334**, 75 (2011).
14. N.-S. Choi, K. H. Yew, H. Kim, S.-S. Kim and W.-U. Choi, 'Surface layer formed on silicon thin-film electrode in lithium bis(oxalato) borate-based electrolyte' *J. Power Sources*, **172**, 404 (2007).
15. G.-B. Han, M.-H. Ryou, K. Y. Cho, Y. M. Lee and J.-K. Park, 'Effect of succinic anhydride as an electrolyte additive on electrochemical characteristics of silicon thin-film electrode' *J. Power Sources*, **195**, 3709 (2010).
16. V. Etacheri, O. Haik, Y. Goffer, G. A. Roberts, I. C. Stefan, R. Fasching and D. Aurbach, 'Effect of Fluoroethylene Carbonate (FEC) on the Performance and Surface Chemistry of Si-Nanowire Li-Ion Battery Anodes' *Langmuir*, **28**, 965 (2011).
17. J.-W. Song, C. C. Nguyen and S.-W. Song, 'Stabilized cycling performance of silicon oxide anode in ionic liquid electrolyte for rechargeable lithium batteries' *RSC Advances*, **2**, 2003 (2012).
18. 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).
19. J.-H. Kim, C.-M. Park, H. Kim, Y.-J. Kim and H.-J. Sohn, 'Electrochemical behavior of SiO anode for Li secondary batteries' *J. Electroanal. Chem.*, **661**, 245 (2011).
20. L. Chen, K. Wang, X. Xie and J. Xie, 'Effect of vinylene carbonate (VC) as electrolyte additive on electrochemical performance of Si film anode for lithium ion batteries' *J. Power Sources*, **174**, 538 (2007).
21. S. Dalavi, P. Guduru and B. L. Lucht, 'Performance Enhancing Electrolyte Additives for Lithium Ion Batteries with Silicon Anodes' *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A642 (2012).
22. K. Xu, S. S. Zhang, U. Lee, J. L. Allen and T. R. Jow, 'LiBOB: Is it an alternative salt for lithium ion chemistry?' *J. Power Sources*, **146**, 79 (2005).
23. Z. Chen, W. Q. Lu, J. Liu and K. Amine, 'LiPF₆/LiBOB blend salt electrolyte for high-power lithium-ion batteries' *Electrochim. Acta*, **51**, 3322 (2006).
24. J.-C. Panitz, U. Wietelmann, M. Wachtler, S. Ströbele

- and M. Wohlfahrt-Mehrens, 'Film formation in LiBOB-containing electrolytes' *J. Power Sources*, **153**, 396 (2006).
25. D.-T. Shieh, P.-H. Hsieh and M.-H. Yang, 'Effect of mixed LiBOB and LiPF₆ salts on electrochemical and thermal properties in LiMn₂O₄ batteries' *J. Power Sources*, **174**, 663 (2007).
26. D. Aurbach, 'Review of selected electrode-solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries' *J. Power Sources*, **89**, 206 (2000).
27. I. Choi, M. J. Lee, S. M. Oh and J. J. Kim, 'Fading mechanisms of carbon-coated and disproportionated Si/SiO_x negative electrode (Si/SiO_x/C) in Li-ion secondary batteries: Dynamics and component analysis by TEM' *Electrochim. Acta*, **85**, 369 (2012).
28. T. D. Hatchard and J. R. Dahn, 'In Situ XRD and Electrochemical Study of the Reaction of Lithium with Amorphous Silicon' *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A838 (2004).
29. M. N. Obrovac and L. Christensen, 'Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction' *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, A93 (2004).
30. L. Y. Beaulieu, T. D. Hatchard, A. Bonakdarpour, M. D. Fleischauer and J. R. Dahn, 'Reaction of Li with alloy thin films studied by in situ AFM' *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A1457 (2003).
31. J. H. Ryu, J. W. Kim, Y.-E. Sung and S. M. Oh, 'Solid-State NMR and Electrochemical Dilatometry Study on Li⁺ Uptake/Extraction Mechanism in SiO Electrode' *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, A306 (2004).