Korean Chem. Eng. Res., 61(1), 32-38 (2023)
https://doi.org/10.9713/kcer.2023.61.1.32
PISSN 0304-128X, EISSN 2233-9558

리튬이온배터리용 도파민이 코팅된 실리콘/실리콘 카바이드 음극복합소재의 전기화학적 특성

김은비 · 이종대†

충북대학교 화학공학과
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로1
(2022년 7월 6일 접수, 2022년 7월 21일 수정본 접수, 2022년 8월 8일 채택)

Electrochemical Characteristics of Dopamine coated Silicon/Silicon Carbide Anode Composite for Li-Ion Battery

Eun Bi Kim and Jong Dae Lee†

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 1 Chungdaero, Seowongu, Cheongju, Chungbuk, 28644, Korea
(Received 6 July 2022; Received in revised from 21 July 2022; Accepted 8 August 2022)

요 약

본 연구에서는 리튬 이온 배터리 용 음극활물질인 실리콘의 사이클 안정성 및 율속 특성을 개선하기 위해 도파민이 코팅된 실리콘/실리콘카바이드/카본(Si/SiC/C) 복합소재의 전기화학적 특성을 조사하였다. Stöber 법에 CTAB을 추가하여 CTAB/SiO_2를 합성한 후 열 흡수제로써 NaCl을 첨가한 마그네슘 열 환원법을 통해 Si/SiC 복합소재를 제조하였으며, 도파민의 중합반응을 통해 탄소코팅을 하여 Si/SiC/C 음극소재를 합성하였다. 제조된 Si/SiC/C 음극소재의 물리적 특성 분석을 위해 SEM, TEM, XRD와 BET를 사용하였으며, 1 M $LiPF_6$ (EC : DEC = 1 : 1 vol%) 전해액에서 리튬 이온 배터리의 사이클 안정성, 율속 특성, 순환전압전류 및 임피던스 테스트를 통해 전기화학적 특성을 조사하였다. 제조된 1-Si/SiC는 100사이클, 0.1 C에서 633 mAh/g의 방전용량을 나타냈으며, 도파민이 코팅된 1-Si/SiC/C는 877 mAh/g으로 사이클 안정성이 향상된 것을 확인할 수 있었다. 또한 5 C에서 576 mAh/g의 높은 용량과 0.1 C/0.1 C 일 때 99.9%의 용량 회복 성능을 나타내었다.

Abstract – In this study, the electrochemical properties of dopamine coated silicon/silicon carbide/carbon(Si/SiC/C) composite materials were investigated to improve cycle stability and rate performance of silicon-based anode active material for lithium-ion batteries. After synthesizing CTAB/SiO_2 using the Stöber method, the Si/SiC composites were prepared through the magnesium thermal reduction method with NaCl as heat absorbent. Then, carbon coated Si/SiC anode materials were synthesized through polymerization of dopamine. The physical properties of the prepared Si/SiC/C anode materials were analyzed by SEM, TEM, XRD and BET. Also the electrochemical performance were investigated by cycle stability, rate performance, cyclic voltammetry and EIS test of lithium-ion batteries in 1 M $LiPF_6$ (EC: DEC = 1:1 vol%) electrolyte. The prepared 1-Si/SiC showed a discharge capacity of 633 mAh/g and 1-Si/SiC/C had a discharge capacity of 877 mAh/g at 0.1 C after 100 cycles. Therefore, it was confirmed that cycle stability was improved through dopamine coating. In addition, the anode materials were obtain a high capacity of 576 mAh/g at 5 C and a capacity recovery of 99.9% at 0.1 C/0.1 C.

Key words: Silicon carbide, CTAB, Porous silicon, Stöber method, Lithium ion battery

1. 서 론

사회가 성장하며 노트북, 핸드폰, 카메라 등의 휴대용 전자기기 사용 대중화로 리튬 이온 배터리(Lithium ion battery, LIB)는 우리 생활 속 필수 요소가 되었다. 최근 화석연료의 고갈 및 심각한 환경 오염으로 풍력, 태양광, 태양열에너지와 같은 신재생에너지와 전기자동차 등에 대한 관심이 증대함에 따라, 이를 위한 에너지 저장 장치로 리튬 이온 배터리가 주목받고 있다. 현재는 가격이 저렴하며 우수한 안정성을 가진 흑연이 리튬 이온 배터리의 음극재로서 주로 사용되고 있지만, 상용화된 흑연 음극의 372 mAh/g의 낮은 이론 용량과 낮은 율속 특성으로는 대규모 고효율의 전기 저장 및 공급 특성을 만족시키는 데 한계가 있다. 따라서 고 에너지 밀도의 배터

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jdlee@chungbuk.ac.kr
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.

리 개발 필요에 의해 고용량의 음극활물질 개발을 위한 연구들이 증가하고 있다[1,2].

실리콘의 경우 매장량이 풍부하고 작동 전위가 낮으며, 흑연 이론 용량 대비 10배 이상인 4,200 mAh/g의 높은 이론 용량을 보여 흑연을 대체할 음극 소재로 고려되고 있다[1]. 하지만 반응 가능한 리튬 이온 수가 많아 실리콘 원자 사이 격자가 커지면서 충전 과정 중 약 400%의 부피팽창이 발생하고, 구조적 균열 및 파쇄가 발생한다[3]. 계속되는 충·방전 중 균열에 따른 새로운 표면에 고체 전해질 계면(Solid electrolyte interphase, SEI)이 새롭게 형성되는데, 불규칙한 입자 균열에 따른 불안정한 SEI 형성으로 전기적 단락 된 부분들이 발생하고, 저항이 증가함에 따라 급격한 용량 감소로 이어진다[1,2]. 이러한 문제 해결을 위한 방법으로, 입자 크기를 미세화하여 균열을 억제하거나[4], 내부 공간 형성을 통해 부피 팽창을 완충하는 연구가 보고되었으며[5], 실리콘의 낮은 전기전도성 및 부피 팽창 억제를 위해 앞서 언급된 구조들을 기반으로 한 실리콘/탄소 복합소재에 관한 연구가 진행되고 있다. Wu 등[6]의 연구에 따르면 100 cycle에서 마이크로 실리콘의 용량 유지율은 7%인 것과 비교하여 나노 실리콘의 용량 유지율은 44%로 안정성이 개선되었으며, 탄소 복합소재 제조 시 마이크로/나노 실리콘 각각 88, 90%로 단일 실리콘 음극소재와 비교하여 상당히 높은 유지율을 나타내었다. 또한 마이크로 사이즈의 다공성 실리콘[7], 메조 기공을 가진 실리콘과 Hollow-Si/C 복합소재[3] 등 내부 공간을 형성하여 부피 팽창을 수용하여 반복되는 충·방전에도 실리콘 음극소재의 구조를 유지하고자 하는 연구들이 보고되었다.

최근에는 이런 문제점을 보완하고자 SiC 합성을 통한 복합소재를 제조하여 전기화학적 특성을 향상시킨 연구들이 보고되고 있다. SiC는 매우 강한 결합력을 가지고 있어, 2000 ℃의 온도까지도 상변화 없이 뛰어난 열적 안정성을 보이며, 높은 기계적 강도를 가지고 대부분의 산과 알카리에 비활성으로 화학적으로도 안정하다. Wang 등[8]은 SiC를 600 Pa, 1051 ℃ 조건에서 CVD 법을 사용해 탄소섬유 표면에 성장시켜 복합소재를 제조하여 안정적인 사이클링 성능을 입증하였으며, Yu 등[9]의 연구에서는 1,300 ℃에서 Si/SiC, Si/SiC/C를 합성하여 높은 용량 및 사이클 안정성을 보고하였다. 부피팽창을 억제하기 위한 방법으로 많은 연구에서 탄소코팅을 진행하고 있는데, 최근에는 도파민을 전구체로 사용한 질소가 도핑된 탄소 코팅 연구가 진행되고 있다. She 등[10]의 연구에서는 crumpled reduced GO/Si에 폴리도파민 탄소코팅을 한 경우 사이클 안정성과 속도 성능이 향상되었다고 보고하였으며, Fang 등[11]의 도파민 코팅을 한 Si NP@C의 경우 속도 및 사이클링 특성에서 우수한 성능을 보고하였다.

본 연구에서는 높은 안정성과 용량을 갖는 리튬 이온 배터리용 음극소재 제조를 위해 CTAB 조성에 따른 Si/SiC 합성 및 폴리도파민 코팅된 Si/SiC/C 음극소재를 제조하였다. 실리콘 내부 SiC를 비교적 낮은 온도인 700 ℃에서 합성하여 실리콘 입자 사이에서 강한 화학적 결합을 통해 리튬 삽입으로 인한 부피 팽창에도 소재의 균열을 방지하고, 다공성 구조로 부피 팽창을 내부로 수용할 수 있는 공간을 제공할 수 있도록 하였다. 제조된 복합소재에 도파민 코팅을 하여 실리콘 복합소재의 전도도 향상 및 부피팽창을 완화할 수 있도록 하였다. Stöber 법을 사용한 실리카 제조 과정에 CTAB을 첨가하여 CTAB/SiO_2를 합성하고, 실리콘 입자의 균일한 분산을 위해 높은 용융점을 가진 NaCl를 혼합하고 마그네슘 열 환원하여 Si/SiC를 제조하였다. 제조된 Si/SiC는 폴리도파민을 코팅 후 탄화하여 Si/SiC/C 복합소재를 합성하였다. 제조된 복합소재의 CTAB의 조성 및 폴리도파민 코팅에 따른 물리적 특성 확인을 위해 SEM, TEM, XRD 및 BET 등의 분석을 수행하였으며, 1 M $LiPF_6$ (EC : DEC = 1 : 1 vol%) 전해액을 사용하여 제조한 전지를 사이클, 율속, 순환전압전류 및 임피던스의 전기화학적 테스트를 진행하여 음극소재로서의 Si/SiC/C의 특성을 조사하였다.

2. 실 험

2-1. 시약

본 연구에서는 리튬이온배터리 음극재로서 Si/SiC/C 복합소재를 제조하여 분석하였다. CTAB/SiO_2를 제조하기 위해 N-Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB, SAMCHUN, 99.0%)과 실리콘의 전구체인 Tetraethyl orthosilicate (TEOS, Sigma Aldrich, 98%), 에탄올(SAMCHUN, 94.5%), 암모니아수(SAMCHUN, 28.0~30.0%)를 사용하였으며, 마그네슘 열환원시 마그네슘 파우더(DAEJUNG, ≥98.5%), 염화소듐(Junsei Chemical Co., Ltd., ≥99.5%)를 염산(SAMCHUN, 35.0~37.0%)을 사용하여 Si/SiC를 합성하였다. 제조된 소재에 폴리도파민을 코팅하기 위해 폴리도파민 전구체인 Dopamine hydrochloride (Alfa Aesar, 99%)와 Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol) (PEG-PPG-PEG, Pluronic P-123, Sigma Aldrich, average Mn 5,800 g/mol), Tris(hydroxymethyl)aminomethane (Tris, SAMCHUN, 99.0%)을 사용하였다.

2-2. 탄소로 코팅된 실리콘/실리콘 카바이드 복합소재 합성

Si/SiC 복합소재를 합성하기 위해, 먼저 0.32 g의 CTAB를 증류수와 에탄올에 30분 동안 300 rpm으로 교반하였다. CTAB이 완전히 용해된 용액에 암모니아수를 첨가하여 30분 교반한 뒤, 2 mL의 TEOS를 빠르게 주입하여 실온에서 24시간 동안 교반하였다. 제조된 CTAB/SiO_2를 원심분리기를 사용하여 증류수와 에탄올로 4회 세척 후, 60 ℃에서 12시간 동안 건조하였다. 실리카의 환원을 위해 CTAB/SiO_2과 마그네슘 파우더, 염화소듐을 1 : 1 : 10의 중량비로 혼합한 뒤, 반응기를 아르곤 가스 200 cc/min 분위기 하에서 5 ℃/min의 속도로 700 ℃까지 승온한 뒤 6시간 동안 소성하였다. 소성 후, 불순물인 산화마그네슘과 염화소듐을 제거하기 위해 2 M의 염산으로 12시간동안 산 처리하고 pH 7까지 수세한 뒤, 80 ℃ 오븐에서 12시간동안 건조하였고, 1-Si/SiC라 명명하였다. 추가적으로 CTAB의 비율을 변수로 하여 Si/SiC를 제조하였으며, 0.16, 0.24, 0.48 g의 CTAB을 사용하여 제조된 Si/SiC 복합소재를 각각 0.5, 0.75, 1.5-Si/SiC라고 하였다.

합성된 Si/SiC 복합소재를 Pluronic P-123과 그리고 Tris 계면활성제를 첨가한 수용액에 넣고 30분간 초음파 처리한 후 1시간 교반하여 용해 및 분산시켜 Si/SiC 분산액을 제조하였다. 제조된 Si/SiC 분산액에 Dopamine hydrochloride를 첨가하여 6시간 교반시켜 폴리도파민을 코팅하였고, 원심분리 후 동결건조 하였다. 폴리도파민의 탄화를 위해 건조된 물질을 800 ℃, 아르곤 가스 분위기에서 3시간 동안 소성하여 Si/SiC/C 음극 복합소재를 제조하였으며, 개념도를 Fig. 1에 나타내었다.

2-3. 물성 분석

제조된 복합소재의 물성 분석은 Scanning electron microscope

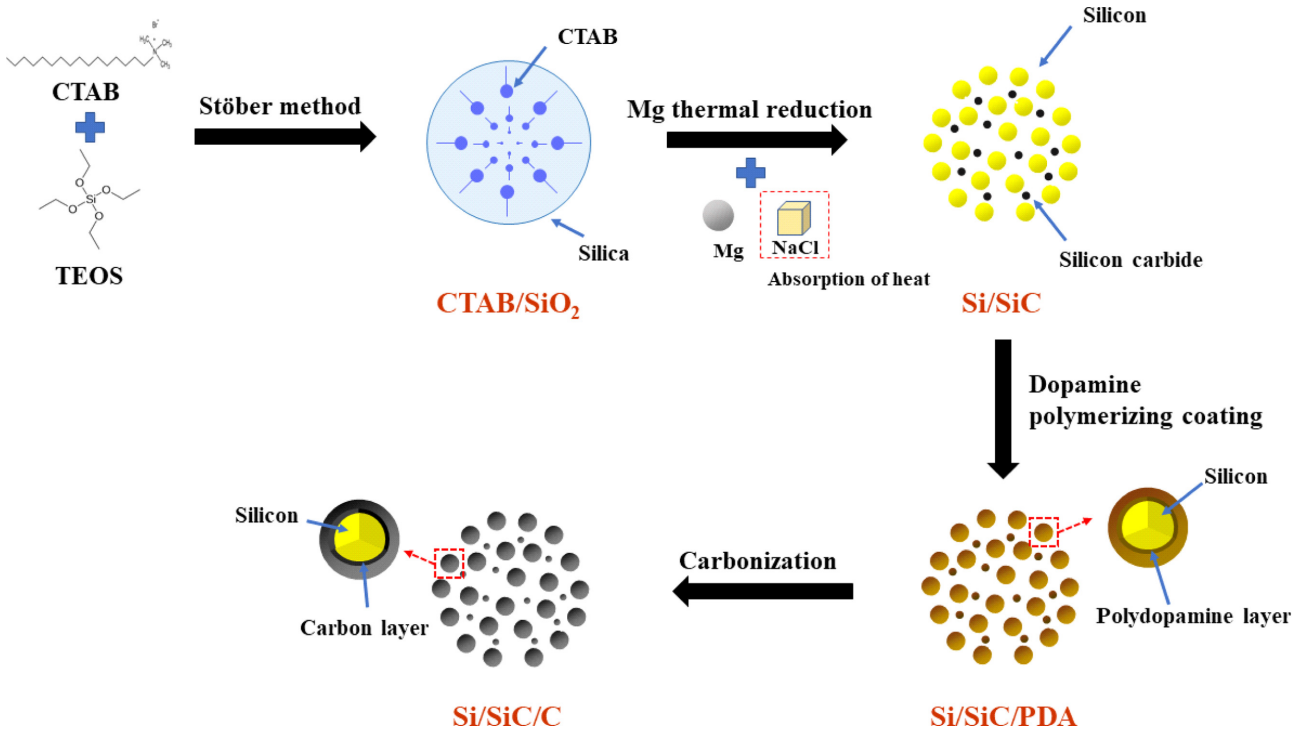

Fig. 1. Schematic diagram for synthesis of Si/SiC/C.

(SEM, Ultra Plus, Carl Zeiss)을 통해 입자의 형태 및 표면을 확인하였으며, 내부 구조 확인을 위해 Transmission electron microscope (TEM, Libra 120, Carl Zeiss)을 사용하였다. 또한, 결정구조 확인을 위해 X-ray diffraction (XRD, Ultima IV, Rigaku) 분석을 진행하였고, 소재의 비표면적을 위해 Brunauer-Emmett-Teller (BET, ASAP 2425, Micromeritics)를 사용해 측정하였다.

2-4. 전기화학적 특성 분석

Si/SiC/C 및 Si/SiC 복합소재의 전기화학적 특성을 확인하기 위하여 전극을 제조하고 Li metal을 상대전극으로 하여 2032 type의 코인 전지를 제조하였다. 전극은 증류수에 활물질(pSi/SiC), 도전재(Super P), 바인더(PAA)를 중량비 6 : 2 : 2로 혼합하여 구리 호일에 캐스팅 후 60 ℃에서 12시간 동안 건조하여 제조되었다. 캐스팅된 전극은 Roll press로 80% 압연 후 120 ℃에서 2시간 동안 진공 건조하였다. 전지 제조는 분리막은 Celgard 2400을, 전해액은 1 M $LiPF_6$ [EC(Ethylene carbonate) : DEC(Diethyl carbonate) = 1 : 1 vol%]를 사용하여, 아르곤 가스로 충전된 글러브 박스 내에서 조립하였다. 제조된 전지는 전기화학적 성능을 평가하기 위해 WBCS 3000 Battery Cycler (Won A Tech)를 사용하여 사이클, 율속 테스트를 진행하였다. 또한 ZIVE LAB MP2 (Won A Tech)를 이용하여 0.1 mV/s의 주사속도에서 순환전압전류 테스트가 수행되었으며, 소재의 저항 특성 분석을 위해 임피던스 분광법이 1000 kHz~0.01 Hz의 주파수 범위에서 실시되었고, 사이클 전후 구조적 안정성을 확인하기 위해 전극의 표면 및 단면 SEM 분석을 진행하였다.

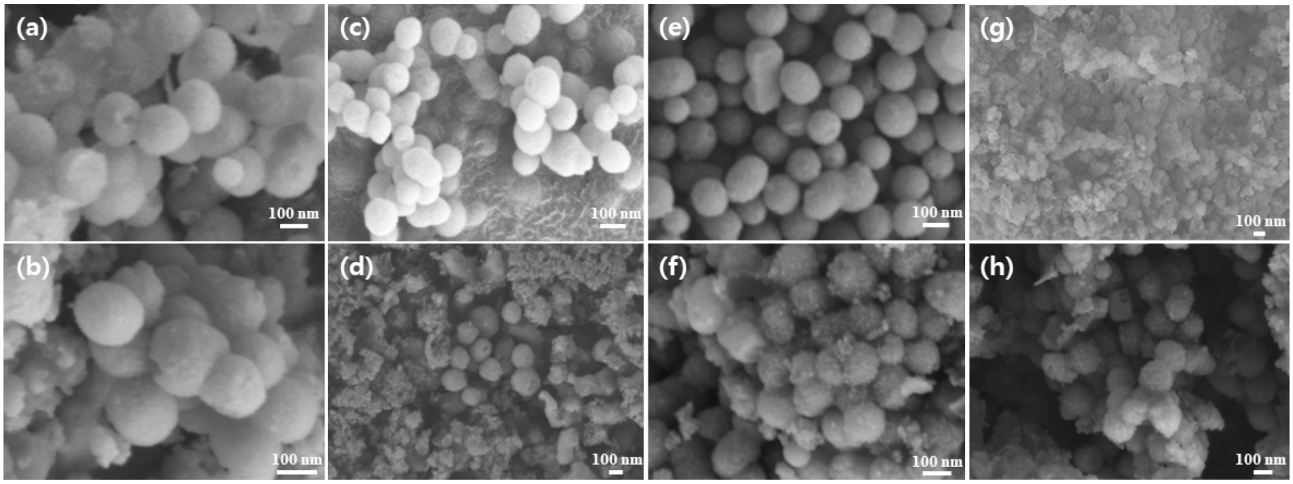

Fig. 2. SEM images of (a) 0.5-CTAB/SiO_2, (b) 0.5-Si/SiC, (c) 1-CTAB/SiO_2, (d) 1-Si/SiC, (e) 1.5-CTAB/SiO_2, (f) 1.5-Si/SiC, (g) 1-Si/SiC/C and (h) high magnification SEM image of 1-Si/SiC/C.

3. 결과 및 고찰

3-1. 탄소로 코팅된 실리콘/실리콘 카바이드 복합소재 물성 분석

제조된 CTAB/SiO_2, Si/SiC, Si/SiC/C 복합소재의 표면 특성 확인을 위한 SEM 사진을 Fig. 2에 나타냈다. Fig. 2(a), (c)와 (d)는 각각 0.5, 1, 1.5 - CTAB/SiO_2으로, 모두 140~160 nm 크기의 균일하고 매끄러운 구형임을 확인할 수 있었다. Fig. 2(b), (d)와 (f)는 각각의 CTAB/SiO_2를 환원시켜 제조한 Si/SiC이다. 환원 전과 비교하여 크기는 비슷하나 울퉁불퉁한 표면을 가지고 있으며, 그 차이는 Fig. 2(f)에서 더 뚜렷하다. 이는 울퉁불퉁한 거칠은 표면이 다공성 구조에 의해 형성되고, TEOS 대비 CTAB 첨가량이 증가함에 따라 기공이 발달된 것으로 보인다. Fig. 2(b), (d), (f)에서는 구형의 Si/SiC 형태를 확인할 수 있다. 일반적으로 마그네슘 열 환원 시 반응열에 의해 실리콘의 응집이 발생하는데, 본 연구에서는 환원 시 흡열제로 첨가된 NaCl이 환원 열을 흡수하여 실리콘의 뭉침이 발생하지 않고 구형의 형태를 유지하고 있음을 확인하였다[12]. Fig. 2(g), (h)에서는 1-Si/SiC/C의 SEM 사진을 나타내었다. 구형의 형태를 유지하고 매끄럽지 않은 표면이 관찰되었는데, 코팅된 탄소층이 뭉치지 않고 Si/SiC를 이루는 작은 입자에 고르게 코팅되어 다공성 구조를 유지하고 있다.

Fig. 3은 1-Si/SiC/C의 TEM 사진으로 10 nm 이하의 탄소 코팅층이 형성됨과, 입자 내부 다공성 구조를 유지하고 있는 것을 확인할 수 있었다. An 등[13]은 폴리도파민 코팅을 통해 각각의 작은 실리카 입자에 탄소 코팅이 된 것을 보고하고 있는데, 이와 유사하게 코팅이 된 것을 확인할 수 있다. 폴리도파민 코팅은 중간체들의 공유결합, 비공유결합 등에 의한 다양한 메커니즘에 의해 형성된다고

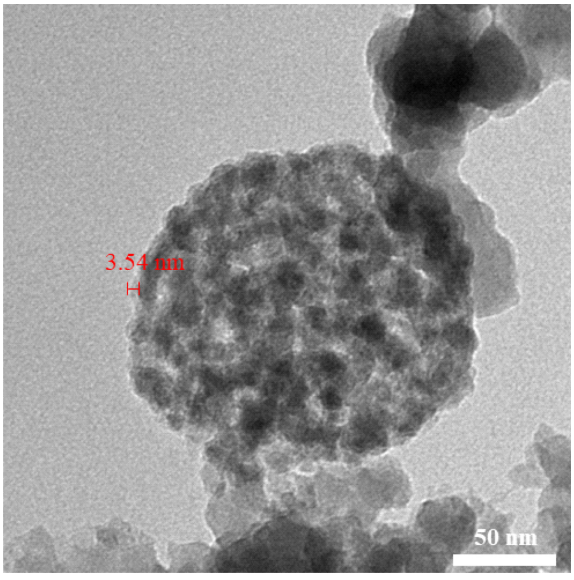

Fig. 3. TEM images of 1-Si/SiC/C.

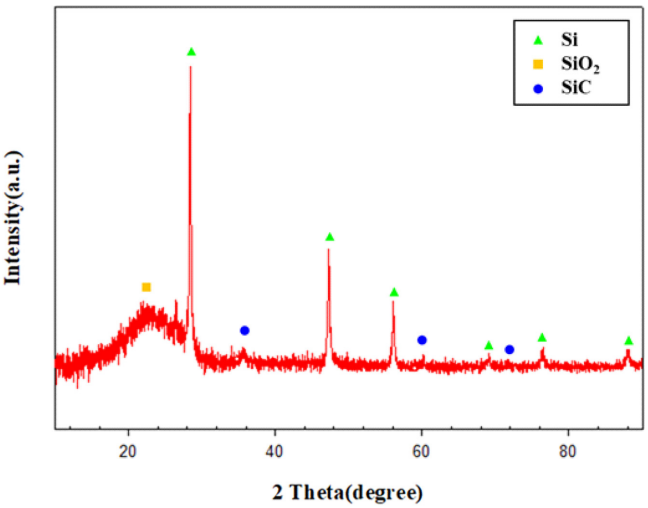

Fig. 4. XRD pattern of 1-Si/SiC.

보고되었다. 공통적으로는 용존 산소가 있는 용액에서 도파민 산화에 의해 5,6-dihydroxyindole (DHI)가 형성되고, 도파민과 DHI 및 중간 생성물들의 결합에 의한 것이다. 중간 생성물로는 도파민, 도파민-퀴논 및 DHI의 공유결합한 유기고분자[14]와 DHI의 2-2′, 4-7′, 2-4′ 및 2-7 결합에 의한 이중체[15] 및 pyrrole carboxylic acid (PCA) [16] 등 다양한 연구 결과들이 보고되고 있다. 본 논문에서는 이때 도파민 단분자가 Si/SiC의 다공성 구조 내부까지 확산이 가능하기 때문에, Si/SiC를 이루는 입자들 표면에 코팅된다[17].

Si/SiC 복합소재 제조 시 첨가된 CTAB 양에 따른 기공 특성을 분석하기 위해, BET 분석을 통해 측정한 비표면적 및 기공 크기를 Table 1에 나타내었다. 0.5, 1, 1.5 - Si/SiC의 비표면적은 각각 49.0, 93.2, 122.1 m^2/g이며, 각각의 기공은 22.9, 19.7, 14.3 nm의 크기로, CTAB 첨가량이 증가함에 따라 비표면적은 증가하고 기공 크기는 감소하였다. 이와 같은 경향은 Fig. 2(b), (d) 및 (f)에서 표면의 거칠은 형태로 발달하는 것과 유사한 경향을 보인다[18]. 제조된 1-Si/SiC의 결정구조를 확인하기 위하여 XRD 분석 후 Fig. 4에 도시하였다. 28.4°, 47.3°, 56.1°, 69.1°, 76.3°, 88.0°에서의 강한 피크는 실리콘의 주요 피크로, 각각 (111), (220), (311), (400), (311), (422)의 결정구조를 의미하며, 23° 부근 넓은 피크는 비정질 실리카 피크로 약간의 실리콘 산화에 의한 것으로 생각된다. 또한 SiC의 (111), (220), (311) 결정구조를 뜻하는 피크가 35.5°, 60.1°, 71.8°에서 나타났다. 일반적으로 SiC는 1100 ℃ 이상에서 형성되는 반면, 본 연구에서는 700 ℃의 비교적 낮은 열처리 온도에서 SiC가 형성되었음을 확인하였다.

3-2. 탄소로 코팅된 실리콘/실리콘 카바이드 복합소재의 전기화학적 특성

제조된 음극 복합소재 합성 비율에 따른 사이클 성능을 비교하기

Table 1. BET surface area and pore diameter of Si/SiC

	CTAB(g)	TEOS (mL)	Specific surface area (m^2/g)	Average pore diameter (nm)
0.5 - Si/SiC	0.16	2	49.0	22.9
1 - Si/SiC	0.32	2	93.2	19.7
1.5 - Si/SiC	0.48	2	122.1	14.3

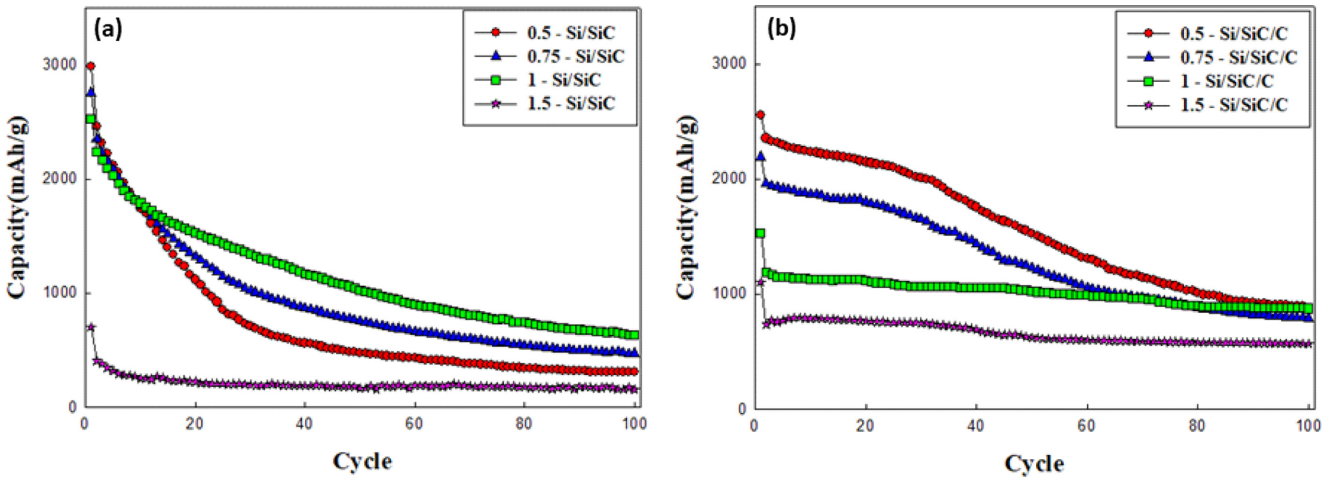

Fig. 5. Cycle performance of (a) Si/SiC and (b) Si/SiC/C at 0.1 C.

위해, 0.1 C에서의 충·방전 테스트 특성을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)는 CTAB 조성에 따른 Si/SiC의 결과로, 0.5, 0.75, 1, 1.5 - Si/SiC 순서로 각각 초기 용량은 2989, 2758, 2527, 702 mAh/g로 나타났으며, 100사이클에서는 312, 473, 634, 157 mAh/g으로 CTAB 첨가량이 증가함에 초기 용량은 감소하였으나 안정성은 증가하였으며, 1 - Si/SiC가 가장 우수한 성능을 보였다. 이와 같은 결과는 Table 1에서 CTAB 조성이 증가함에 따라 Si/SiC 구조가 발달하여 비표면적이 증가되고, 사용된 CTAB의 양이 적을 경우 상대적으로 Si 함량이 많아져, 초기용량은 높으나 부피팽창으로 인해 안정성이 떨어진 반면, CTAB의 양이 많을 경우 과량의 SiC가 형성되어 용량이 감소하게 된 것으로 생각된다. Si/SiC의 안정성을 높이기 위해 폴리도파민 합성을 통해 탄소 코팅의 사이클 특성을 Fig. 5(b)에 나타내었다. 각각 0.5, 0.75, 1, 1.5 - Si/SiC/C의 초기 용량은 2554, 2193, 1534, 1105 mAh/g이었으며, 100사이클에서의 용량은 876, 792, 877, 569 mAh/g으로, CTAB에 따른 초기 용량 및 안정성에 대해 Fig. 5(a)와 유사한 경향을 보였다. 하지만, Si/SiC에 도파민 탄소 코팅을 했을 경우, 사이클 안정성이 향상됨을 확인하였으며, 이는 다공성 구조 내부까지 코팅된 도파민 탄소 층이 Si의 부피 팽창을 완화하였기 때문이라고 생각된다. 1-Si/SiC/C의 경우가 가장 우수한 특성을 나타냈으며, 적당한 비율의 CTAB 첨가와 도파민 탄소 코팅이 주요한 영향을 미침을 알 수 있었다.

CTAB 첨가량에 따른 Si/SiC와 Si/SiC/C의 다양한 충·방전 속도에서의 용량 특성을 Fig. 6에 나타내었다. 1-Si/SiC의 경우 0.1, 0.5, 1, 2, 5, 0.1 C에서 2167, 1109, 880, 685, 290, 1357 mAh/g의 용량을 나타내었으며. 1-Si/SiC/C 경우 1116, 969, 894, 793, 576, 1115 mAh/g의 용량을 나타내었다. 1-Si/SiC와 1-Si/SiC/C 각각의 0.1 C대비 5 C에서의 용량 유지율은 13.4%, 51.6%이었으며, 0.1 C로의 용량 회복률 62.6%, 99.9%로 탄소 코팅을 했을 경우 속도 특성이 향상된 것을 확인하였다. 이는 폴리도파민 코팅을 통해 전도도가 높은 탄소가 코팅되었기 때문이라고 생각하다. 또한, CTAB의 조성이 증가할수록 저율속 대비 고율속에서의 용량 유지율이 증가하였는데, 이는 CTAB의 조성이 증가함에 따라, 다공성 구조가 발달하여 Li 이온 확산에 유리하기 때문이라고 생각한다[19].

Fig. 7은 0.01~3.0 V의 전압 범위에서 0.1 mV/s의 스캔 속도로 테스트한 1-Si/SiC와 1-Si/SiC/C의 순환 전압 전류 곡선이다. 0.18 V 부근에서 나타난 환원 피크는 비정질 실리콘의 Li_xSi로 리튬화

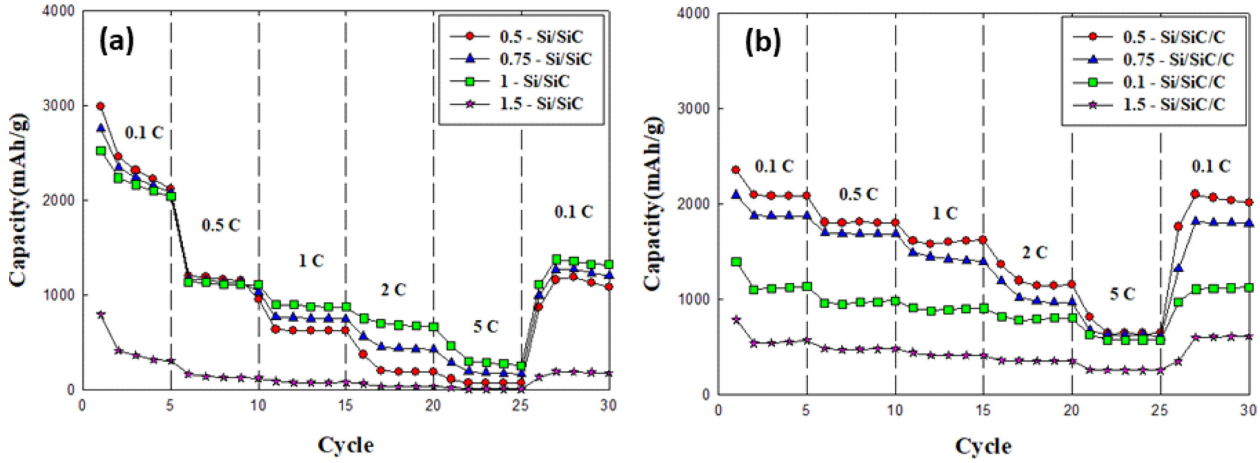

Fig. 6. Rate performance of (a) Si/SiC and (b) Si/SiC/C.

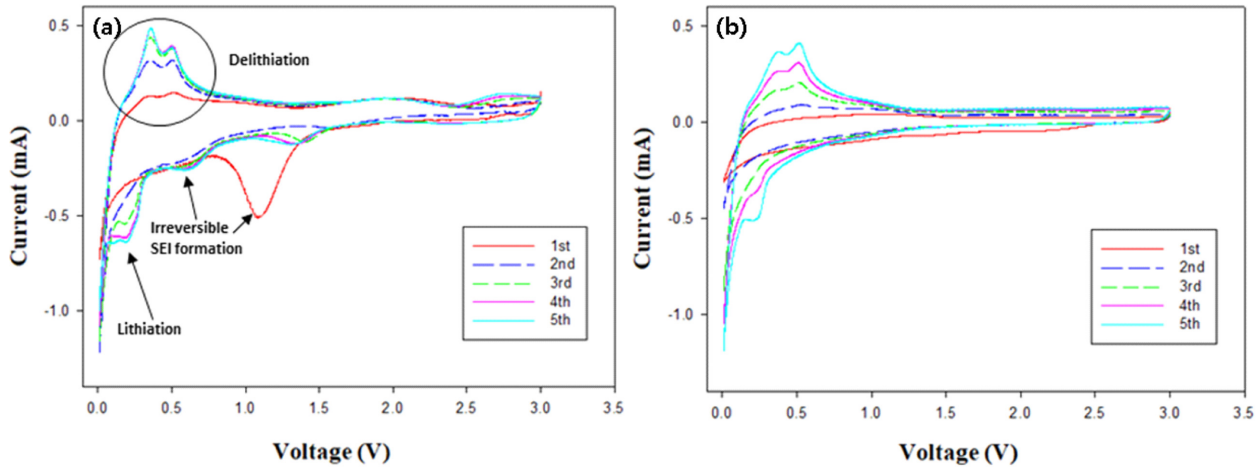

Fig. 7. Cyclic voltammetry curve of (a) 1-Si/SiC and (b) 1-Si/SiC/C.

반응에 따른 것이며, 0.1 V 부근에 날카로운 환원 피크는 Li_xSi가 결정질 $Li_{15}Si_{14}$로 리튬 삽입되어 나타난 피크이다. 0.35, 0.5 V에서 나타는 산화 피크는 각각 결정질 $Li_{15}Si_{14}$에서 Li_xSi, Li_xSi에서 비정질 Si으로의 탈리튬화 반응으로 나타난 것이다. 사이클이 진행될수록 두 산화 피크의 세기가 증가하는 것을 확인할 수 있는데, Liu 등에 따르면 이는 전기화학적으로 활성화되었음을 의미한다[20]. Fig. 7(a)의 경우 SEI 층 형성에 의한 피크가 0.5-0.7 V와 0.8-1.3 V에서의 강한 피크로 관찰되는데, 이는 Si/SiC의 다공성 구조로 전해질과의 접촉이 쉽기 때문이라 생각된다. 반면, Fig. 7(b)의 경우 피크가 거의 사라지고, 0.5-0.7 V에서 약하게 관찰되었으며, 앞서 설명한 것과 같이 Si/SiC를 이루는 작은 입자에 폴리도파민 탄소 코팅을 통해 표면에 과도한 SEI 층의 형성이 억제되었다고 생각된다[13].

제조된 Si/SiC/C 전극의 저항 특성을 비교하기 위해 1000 kHz ~ 0.01 Hz 범위에서 임피던스를 측정하여 Fig. 8에 도시하였다. 그래프에서 불완전한 반원은 전극의 전기저항을 의미하며, CTAB의 조성이 증가함에 따라 저항 값이 감소하였으며, 0.5 - Si/SiC/C는 43 ohm의 저항을 나타내었다. 이러한 경향은 다공성 구조가 발달함에 따라, Li 이온의 효율적인 경로로 인에 확산에 유리해졌기 때문이라 생각되며,

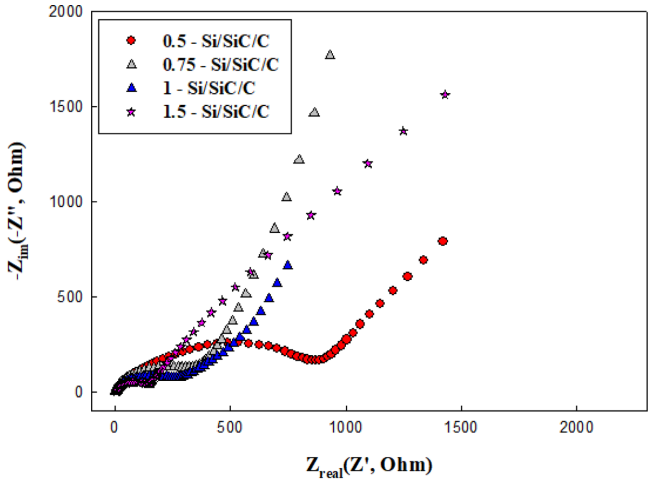

Fig. 8. Electrochemical impedance spectroscopy of Si/SiC/C.

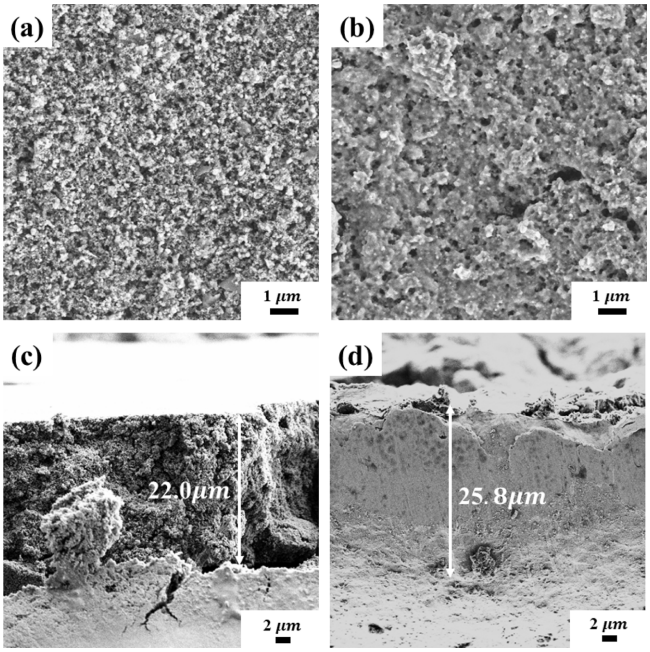

Fig. 9. Top-view and cross-sectional SEM images of 1-Si/SiC/C (a, c) before cycling and (b, d) after 100 cycles.

Fig. 6의 속도 특성에서 CTAB의 조성이 증가함에 따라 고율속에서의 용량 유지율이 증가하는 것과 일치하는 결과를 보인다[21].

우수한 성능을 나타내는 1-Si/SiC/C 안정성의 100 사이클 전후 특성 확인하기 위해 전극 표면 및 단면 SEM 사진을 Fig. 9에 나타내었다. 전극 표면은 Fig. 9(a)와 (b)에서와 같이 사이클 전과 비교하여 사이클 후에도 균열 없이 큰 차이를 보이지 않았다. 전극의 단면은 Fig. 9(c), (d)에서 나타난 바와 같이 사이클 테스트 전후 22.0 μm에서 25.8 μm로 두께가 약간 증가하였으며, 팽창률은 17.3%로 도파민이 코팅된 Si/SiC/C의 구조적 안정성을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 각기 다른 조성의 CTAB을 첨가하여 Stöber 법으로

CTAB/SiO_2를 합성한 후, 마그네슘 열 환원법을 통해 Si/SiC를 제조하였다. 제조된 Si/SiC에 폴리도파민을 코팅하여 리튬이차전지용 Si/SiC/C 음극소재의 전기화학적 특성을 조사하였다. 700 ℃의 비교적 낮은 온도에서 열 환원 방법을 사용하여 SiC를 합성하였으며, SiC 합성 반응 및 NaCl 첨가를 통해 실리콘의 뭉침을 방지하였다. CTAB 조성이 증가할수록 초기 방전용량은 2,964로부터 702 mAh/g까지 감소하는 경향을 보였으며, 100사이클에서는 1-Si/SiC가 633 mAh/g으로 가장 높은 용량을 나타내었다. 또한, 도파민이 코팅된 1-Si/SiC/C의 경우 탄소 코팅 전과 비교해 초기 방전용량이 다소 감소하나, 안정성이 개선되어 100사이클에서도 877 mAh/g의 우수한 특성을 보였으며, 5 C에서 576 mAh/g의 용량과 0.1 C/0.1 C에서 99.9%의 용량 회복률을 확인할 수 있었다. 이는 도파민이 코팅된 복합소재가 부피 팽창 억제로 인한 안정성 개선과 전기전도도의 향상으로 우수한 속도 특성을 보여주는 것으로 생각된다. 또한, 100사이클 전후 전극의 팽창률은 17.3%로 우수한 구조적 안정성을 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 2022년도 중소벤처기업부의 (Tech-Bridge활용 상용화 기술개발사업)의 지원에 의한 연구임(RS-2022-00140827).

References

1. Zhou, Y., Yang, Y., Hou, G., Yi, D., Zhou, B., Chen, S., Lam, T. D., Yuan, F., Golberg, D. and Wang, X., "Stress-relieving Defects Enable Ultra-stable Silicon Anode for Li-ion Storage," *Nano Energy*, **70**, 104568(2020).
2. Chen, S., Gordin, M. L., Yi, R., Howlett, G., Sohn, H. and Wang, D., "Silicon Core–hollow Carbon Shell Nanocomposites with Tunable Buffer Voids for High Capacity Anodes of Lithium-ion Batteries," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 12741-12745(2012).
3. Zhang, H., Li, X., Guo, H., Wang, Z. and Zhou, Y., "Hollow Si/C Composite as Anode Material for High Performance Lithium-ion Battery," *Powder Technol.*, **299**, 178-184(2016).
4. Profatilova, I. A., Stock, C., Schmitz, A., Passerini, S. and Winter, M., "Enhanced Thermal Stability of a Lithiated Nano-silicon Electrode by Fluoroethylene Carbonate and Vinylene Carbonate," *J. Power Sources*, **222**(15), 140-149(2013).
5. Ren, Y., Zhou, X., Tang, J., Ding, J., Chen, S., Zhang, J., Hu, T., Yang, X. S., Wang, X. and Yang, J., "Boron-Doped Spherical Hollow-Porous Silicon Local Lattice Expansion toward a High-Performance Lithium-Ion-Battery Anode," *Inorg. Chem.*, **58**(7), 4592-4599(2019).
6. Wu, X. R., Yu, C. H. and Li, C. C., "Carbon-encapsulated Gigaporous Microsphere as Potential Si Anode-active Material for Lithium-ion Batteries," *Carbon*, **160**(30), 255-264(2020).
7. Jia, H., Zheng, J., Song, J., Luo, L., Yi, R., Estevez, L., Zhao, W., Patel, R., Li, X. and Zhang, J. G., "A Novel Approach to Synthesize Micrometer-sized Porous Silicon as a High Performance Anode for Lithium-ion Batteries," *Nano Energy,* **50**, 589-597(2018).
8. Wang, W., Wang, Y., Gu, L., Lu, R., Qian, H., Peng, X. and Sha, J., "SiC@Si Coreeshell Nanowires on Carbon Paper as a Hybrid Anode for Lithium-ion Batteries," *J. Power Sources*, **293**(20), 492-497(2015).
9. Yu, C., Chen, X., Xiao, Z., Lei, C., Zhang, C., Lin, X., Shen, B., Zhang, R. and Wei, F., "Silicon Carbide as a Protective Layer to Stabilize Si-Based Anodes by Inhibiting Chemical Reactions," *Nano Lett.*, **19**(8), 5124-5132(2019).
10. She, Z., Gad, M., Ma, Z., Li, Y. and Pope, M. A., "Enhanced Cycle Stability of Crumpled Graphene-Encapsulated Silicon Anodes via Polydopamine Sealing," *ACS Omega*, **6**(18), 12293-12305(2021).
11. Fang, S., Shen, L., Tong, Z., Zheng, H., Zhang, F. and Zhang, X., "Si Nanoparticles Encapsulated in Elastic Hollow Carbon Fibres for Li-ion Battery Anodes with High Structural Stability," *Nanoscale*, **7**, 7409(2015).
12. Khanna, L., Lai, Y. and Dasog, M., "Systematic Evaluation of Inorganic Salts as a Heat Sink for the Magnesiothermic Reduction of Silica," *Can. J. Chem*., **96**(11), 965-968(2018).
13. An, W., Fu, J., Su, J., Wang, L., Peng, X., Wu, K., Chen, Q., Bi, Y., Gao, B. and Zhang, X., "Mesoporous Hollow Nanospheres Consisting of Carbon Coated Silica Nanoparticles for Robust Lithium-ion Battery Anodes," *J. Power Sources*, **345**(31), 227-236(2017).
14. Liebscher, J., Mrówczyński, R., Scheidt, H. A., Filip, C., Hădade, N. D., Turcu, R., Bende, A. and Beck, S., "Structure of Polydopamine: A Never-Ending Story?," *Langmuir*, **29**(33), 10539-10548 (2013).
15. d'Ischia, M., Napolitano, A., Ball, V., Chen, C. T. and Buehler, M. J., "Polydopamine and Eumelanin: From Structure−Property Relationships to a Unified Tailoring Strategy," *Acc. Chem. Res.*, **47**(12), 3541-3550(2014).
16. Vecchia, N. F. D., Avolio, R., Alfè, M., Errico, M. E., Napolitano, A. and d'Ischia, M., "Building-Block Diversity in Polydopamine Underpins a Multifunctional Eumelanin-Type Platform Tunable Through a Quinone Control Point," *Adv. Funct. Mater.*, **23**(10), 1331-1340(2013).
17. Fan, Z., Ding, B., Guo, H., Shi, M., Zhang, Y., Dong, S., Zhang, T., Dou, H. and Zhang, X., "Dual Dopamine Derived Polydopamine Coated N-Doped Porous Carbon Spheres as a Sulfur Host for High-Performance Lithium–Sulfur Batteries," *Chem.-Eur. J.*, **25**(45), 10710-10717(2019).
18. Mishraa, A. K., Belgamwara, R., Janab, R., Dattab, A. and Polshettiwar, V., "Defects in Nanosilica Catalytically Convert CO_2 to Methane Without Any Metal and Ligand," *PNAS*, **117**(12), 6383-6390(2020).
19. Lee, J. I. and Park, S. J., "High-performance Porous Silicon Monoxide Anodes Synthesized via Metal-assisted Chemical Etching," *Nano Energy*, **2**(1), 146-152(2013).
20. Liu, R., Shen, C., Dong, Y., Qin, J., Wang, Q., Iocozzia, J., Zhao, S., Yuan, K., Han, C., Lie, B. and Lin, Z., "Sandwich-like CNTs/Si/C Nanotubes as High Performance Anode Materials for Lithium-ion Batteries," *J. Mater. Chem. A.*, **6**, 14797(2018).
21. Gao, P., Tang, H., Xing, A. and Bao, Z., "Porous Silicon from the Magnesiothermic Reaction as a High-performance Anode Material for Lithium Ion Battery Applications," *Electrochim. Acta*, **228**, 545-552(2017).

Authors

Eun Bi Kim: Master, Department of Chemical Engineering, Chungbuk National Univerity, Cheongju 28644, Korea; eunbi1924@naver.com

Jong Dae Lee: Professor, Department of Chemical Engineering, Chungbuk National Univerity, Cheongju 28644, Korea; jdlee@cbnu.ac.kr