

리튬이온배터리 Graphite/Silicon/Carbon 복합 음극소재의 전기화학적 성능

조윤지 · 이종대[†]

충북대학교 화학공학과
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1
(2018년 3월 17일 접수, 2018년 4월 23일 수정본 접수, 2018년 5월 1일 채택)

Electrochemical Performance of Graphite/Silicon/Carbon Composites as Anode Materials for Lithium-ion Batteries

Yoon Ji Jo and Jong Dae Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 1, Chungdae-ro, Seowon-gu, Cheongju-si, Chungcheongbuk-do, 28644, Korea

(Received 17 March 2018; Received in revised form 23 April 2018; accepted 1 May 2018)

요 약

본 연구에서는 리튬이온전지 음극활물질로 Graphite의 전기화학적 특성을 향상시키기 위하여 Graphite/Silicon/Carbon (G/Si/C) 복합소재를 제조하였다. 제조된 G/Si/C 합성물은 XRD, TGA, SEM을 사용하여 물성을 분석하였다. 또한 LiPF₆ (EC:DMC:EMC=1:1:1 vol%) 전해액에서 리튬이차전지의 충·방전 사이클, 율속, 순환전압전류 및 임피던스 테스트를 통해 전기화학적 성능을 조사하였다. G/Si/C 전극을 사용한 리튬이온전지는 Graphite 전극을 사용한 전지보다 우수한 특성을 나타내었으며 Silicon 함량이 늘어날수록 용량은 높아지나 안정성이 저하됨을 확인하였다. 또한 25 μm 이하의 Silicon을 사용하였을 때 용량과 안정성 모두 향상되는 것을 나타내었다. Silicon (≤25 μm) 10 wt%인 경우 G/Si/C 복합소재는 495 mAh/g의 초기 방전 용량, 89%의 용량 보존율과 2 C/0.1 C에서 80%의 속도 특성을 보였다.

Abstract – In this study, Graphite/Silicon/Carbon (G/Si/C) composites were synthesized to improve the electrochemical properties of Graphite as an anode material of lithium ion battery. The prepared G/Si/C composites were analyzed by XRD, TGA and SEM. Also the electrochemical performances of G/Si/C composites as the anode were performed by constant current charge/discharge, rate performance, cyclic voltammetry and impedance tests in the electrolyte of LiPF₆ dissolved inorganic solvents (EC:DMC:EMC=1:1:1 vol%). Lithium ion battery using G/Si/C electrode showed better characteristics than graphite electrode. It was confirmed that as the silicon content increased, the capacity increased but the capacity retention ratio decreased. Also, it was shown that both the capacity and the rate performances were improved when using the Silicon (≤25 μm). It is found that in the case of 10 wt% of Silicon (≤25 μm), G/Si/C composites have the initial discharge capacity of 495 mAh/g, the capacity retention ratio of 89% and the retention rate capability of 80% in 2 C/0.1 C.

Key words: Graphite, Silicon, Carbon, Anode material, Lithium ion battery

1. 서 론

리튬 이온 배터리(LIB)는 스마트폰, 노트북 및 기타 전자 장치와 같은 에너지 집약적인 휴대용 기기에 많이 사용되고, 사람들의 생활수준이 높아짐에 따라 에너지 저장장치에 대한 연구도 활발하게 진행되고 있다. 리튬 이온 배터리에서 높은 에너지 밀도 및 사이클 수명의 안정성은 중요한 요소이다[1]. 높은 에너지 밀도는 단위 질

량 또는 체적 당 더 많은 용량을 제공할 수 있음을 나타내고, 긴 사이클 수명은 cathode/anode 활성 물질과 고체-유체 계면 등의 구조적 안정성을 의미하며, 이러한 특성들은 전극 재료의 개발에 의해 향상될 수 있다[2].

낮은 작동 전위, 구조적 안정성, 적절한 비용, 좋은 사이클 수명과 같은 우수한 성능 때문에 Graphite는 지난 20년 동안 리튬 이온 전지에서 표준 음극 재료로 소형 충전용 배터리에 가장 널리 사용되었다[3]. 그러나 Graphite는 372 mAh/g의 이론적 용량, 낮은 에너지 밀도 및 속도 성능으로 인해 전기 자동차(EV) 및 대규모 백업 전원 공급 장치와 같은 미래의 에너지 저장 응용 분야에서의 사용하기에는 제약이 따른다[4,5]. Graphite의 종류 중 천연 흑연

[†]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.

(Natural Graphite)은 세계 곳곳에 제한적으로 매장되어 있고, 높은 용량을 발현하나 충·방전 과정에서 수명특성이 저하되어 실제 사용에 한계가 있다. 반면, 인조 흑연(Synthesis Graphite)의 경우 주로 석유 정제 및 방전 가공용 전극 등으로 석유 코크스로부터 대량으로 생산되고 있다[6]. 또한 용량은 천연 흑연에 비해 다소 낮으나 수명 특성이 우수해서 최근 천연 흑연이 사용되던 이차전지 음극 시장에서 인조 흑연은 고출력과 수명특성에 더불어 고용량화 특성 개선을 하여 활용성이 높아지고 있다. 이에 따라 음극 재료로서 인조 흑연의 성능을 향상시키기 위해 탄소 복합체, 이온 작용기 및 금속 산화물을 도입하여 표면을 개질하는 연구가 진행되고 있다[7]. Silicon은 4200 mAh/g의 높은 이론적 용량을 나타내어 고 에너지 밀도의 음극재료로 각광받고 있다[8]. 그러나 충 방전 공정에서 Silicon계 재료의 과도한 부피 팽창/수축이 발생하여 전극 분쇄, 고체 전해질 계면의 파괴 및 구조적 파괴, 그에 따른 사이클 안정성 저하가 발생한다[9]. 이러한 Silicon의 문제점을 개선하기 위해 탄소 층을 Silicon 표면에 코팅하는 방법이 있다. 이 탄소 층은 Silicon 부피 변화에 의해 발생하는 손실을 최소화하는 구조적 완충 역할을 수행하여 전자 전도성을 향상시키고 Silicon 양극의 고체 전해질 계면(SEI) 층을 안정화시키는 많은 장점을 나타내고 있다[10].

본 연구에서는 Silicon 중량비에 따른 G/Si/C 복합소재를 제조하고 제조된 음극소재에 대한 전기화학적 테스트를 수행하였다. 리튬이차전지 음극소재로 우수한 안정성을 가지고 있는 Graphite의 용량을 개선하기 위해, Silicon을 첨가한 후 페놀 레진으로 코팅을 하여 G/Si/C 복합소재를 합성하였다. 또한 복합소재를 제조할 때 Silicon 입자 크기에 따른 특성을 조사하기 위하여, 일정크기의 입도 조절 전·후의 전지 성능을 평가하였다. 합성된 G/Si/C의 물리적 특성을 분석하기 위하여 XRD, SEM, TGA 등을 사용하였으며 1.0 M LiPF₆ (EC:DMC:EMC=1:1:1 vol%) 전해액과 PVdF 바인더를 사용하여 전지를 제조한 후, 충·방전 사이클, 율속, 순환전압전류, 임피던스 테스트를 통해 전지의 전기화학적 성능을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

본 연구에서는 음극재로서 G/Si/C 복합소재를 만들어 전기화학적 성능을 테스트 하였으며, Silicon의 첨가량에 따라서 특성을 조사하였다. Silicon (E. G. Company, $\leq 100 \mu\text{m}$) 표면 특성을 개선하기 위하여 3-Aminopropyltriethoxysilane (Sigma Aldrich, APTES)와 Toluene (OCI Company Ltd.)이 사용되었으며, G/Si/C 복합소재를 만들기 위해서 Graphite (Sigma Aldrich, $10 \mu\text{m}$), HCl (Sigma Aldrich), Phenolic resin (Kangnam chem.)을 활용하였다. 전극 제조를 위한

바인더는 PVdF (Polyvinylidene fluoride)를, 용매로는 NMP (1-methyl-2-pyrrolidinone, Sigma Aldrich)를 사용하였다.

2-2. Graphite/Silicon/Carbon 복합소재 제조

Silicon 표면을 개질하기 위해, 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES) 1 mL과 Silicon 1 g을 Toluene 15 mL에 완전히 용해한 후 상온에서 1시간 교반한 후 다시 130 °C에서 2시간 동안 환류시켰다. 30분 동안 상온에서 냉각시킨 후 Toluene과 함께 필터링을 한 후 80 °C에서 12시간 동안 건조하였다. Graphite와 Silicon을 90 : 10, 85 : 15, 80 : 20의 중량비로 준비한 후, Graphite는 증류수에 5분 동안 ultrasonic cleaner (60 Hz, 100W, JEIO TECH, Korea) 처리하여 분산시켰다. 또한 Silicon은 증류수에 30분 동안 ultra cleaner를 이용하여 균일하게 분산시킨 후, 제조된 두 용액을 혼합하여 24시간 교반하였다. 혼합된 용액을 필터링 해준 뒤 60 °C에서 건조 과정을 거쳐 Graphite/Silicon (G/Si) 복합소재를 만들었다.

Silicon 부피 변화에 의해 발생하는 손실을 최소화하는 구조적 완충 역할을 하는 탄소 층을 만들기 위해 페놀 레진과 미리 만들어 둔 G/Si 복합소재를 0.77 : 1의 질량비로 제조하였다. 이 때 Silicon이 첨가되지 않은 G/C (Graphite/Carbon) 복합소재는 페놀 레진과 Graphite의 질량비를 0.77 : 1로 조절하였다. 아세톤 30 mL에 페놀 레진을 넣고 30분 동안 교반시켜 용해시킨 후, HCl로 pH 2를 맞추고 후 용액에 미리 만들어 둔 G/Si 복합소재 또는 Graphite를 300 rpm으로 교반하여 균일하게 분산시켰다. 제조된 용액을 80 °C에서 증발시켜 고체 혼합물 전구체를 제조하고, 이 건조된 전구체를 750 °C, 2시간 동안 아르곤 가스 분위기 하에서 열분해하여 G/Si/C 복합체를 제조하였다. Fig. 1에서는 G/Si/C 복합소재 제조 과정을 개념적인 모식도로 나타내고 있으며, Fig. 2에서는 G/Si/C 복합소재 합성 공정을 도식화하였다.

2-3. 리튬이차전지 제조 및 전기화학적 특성 분석

G/Si/C 합성물의 전기화학적 특성을 조사하기 위하여 전극은 활물질(G/Si/C), 도전재(Super P)와 바인더(PVdF)를 8:1:1의 중량비로 하여 NMP로 점도를 조절하여 슬러리를 제조한 후, 구리 호일에 코팅하여 전극을 제조한 후 80 °C 오븐에서 12시간 건조하였다. 코팅된 전극은 압연 과정을 거친 후 24시간 동안 진공 건조하였다. 아르곤 분위기의 글로브 박스 안에서 Li metal을 상대전극으로 하여 코인 셀을 제조하였다. 제조된 G/Si/C 합성물은 결정구조 분석을 위해 XRD (X-ray diffraction, Bruker-D-5005) 분석을 실시하였으며, SEM (Scanning Electron Microscope, S-2500C, Hitachi)을 통해 입자형상을 확인하였다. 합성 물질의 함량을 확인하기 위하여 TGA (SDT-2960, TA-Instruments)를 측정하였다.

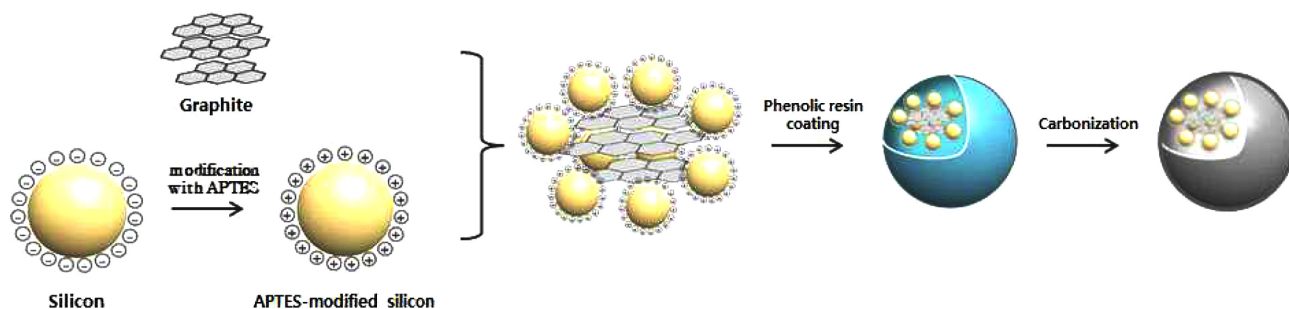


Fig. 1. Schematic diagram for the synthesis of Graphite/Silicon/Carbon composites.

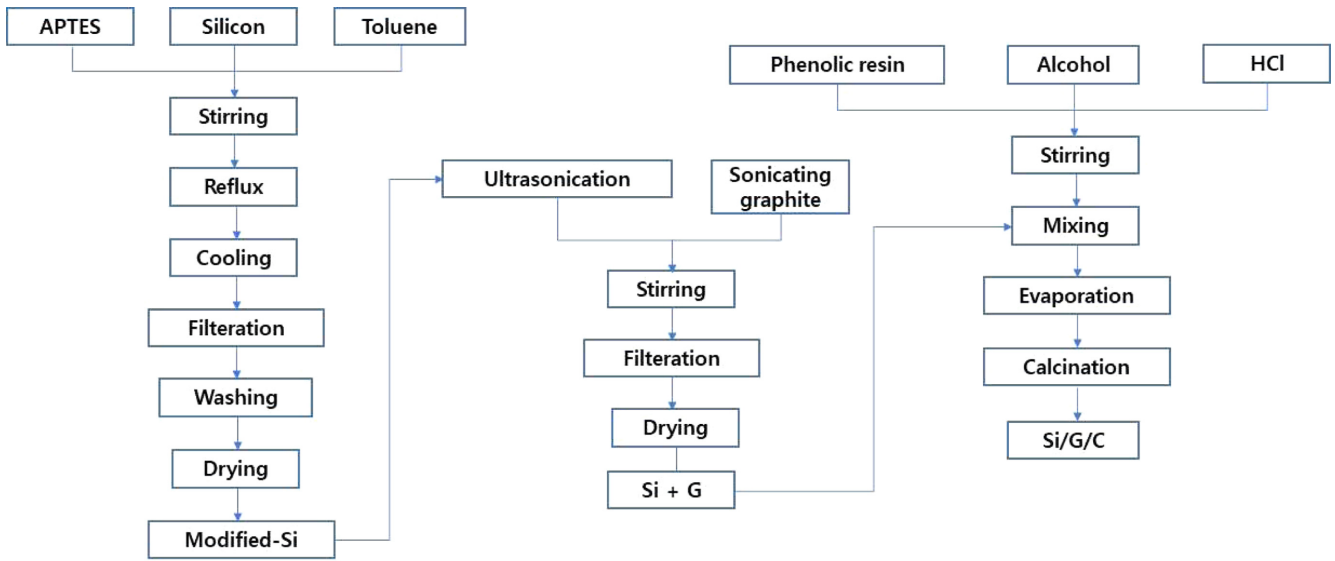


Fig. 2. Manufacturing procedures of Graphite/Silicon/Carbon composites.

제조된 전지의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 WBCS 3000 Battery Cycler (Won A Tech)를 이용하여 충·방전 시험, 율속 테스트를 진행하였다. 율속 테스트는 0.1 C~2 C 순으로 전류량의 변화를 주며 실험하였다. 순환 전압 전류 테스트는 전기화학 실험을 위해 구동전압을 0~3 V로 하고 0.1 mV/s의 scan rate를 가하여 ZIVE LAB MP2 (Won A Tech)를 이용하여 측정하였다. 임피던스 시험은 ZIVE LAB MP2 (Won A Tech)를 사용하였으며, 1000 KHz~0.01 Hz의 범위에서 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Graphite/Silicon/Carbon 합성물 물성 분석

G/Si/C의 XRD 패턴을 Fig. 3에 나타내었다. G/Si/C 복합체는 26.4°, 42.4°, 44.4°, 54.5°, 77.5°에서 Graphite의 주요 피크가 나타났으며 이는 JDPDS Card No.008-0415와 일치한다. 각각의 피크에 대해서는 기존의 연구에서와 같이 (002), (100), (101), (004), (110)의 결정면을 나타냈다[11,12]. 또한 28.4°, 47.3°, 56.1°, 69.1°, 76.3°에서 (111), (220), (311), (400), (331)면의 회절이 나타났으며

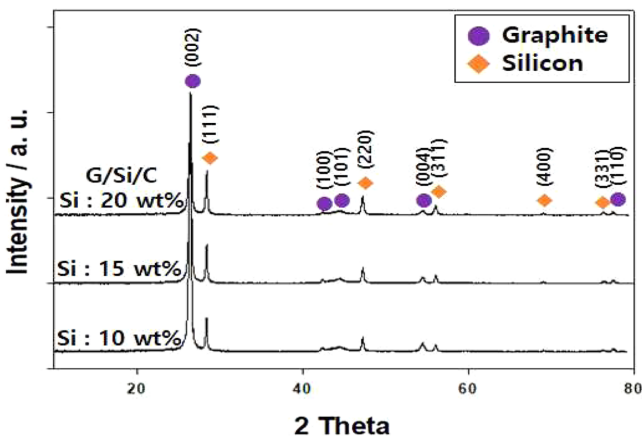


Fig. 3. XRD patterns of Graphite/Silicon/Carbon composites (Si≤25 μm).

이는 JDPDS Card JCPDS No. 77-2111와 동일한 Silicon 값이다 [13]. 탄화 과정을 거친 페놀레진은 Su 등[14]의 연구에서 보고한 바와 같이 넓은 피크를 보이며 무정형의 형태를 나타내었다. XRD 분석 결과로부터, Silicon의 함량이 10 wt%, 15 wt%, 20 wt% 순으로 갈수록 Graphite 피크 값은 작아지는데 비해 Silicon 피크들은 커지는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 4는 페놀 레진으로 코팅 전 G/Si 복합소재의 형태를 확인하기 위하여 분석한 SEM 사진이다. Fig. 1의 개념적인 모식도와 유사하게 25 μm 이하로 입도 조절된 Silicon 중에서 약 1 μm 정도의 Silicon 입자들이 10 μm의 Graphite 표면에 균일하게 붙어있음을 보였다.

Silicon 함량을 조사하기 위하여, 공기 분위기 하의 실온~1000 °C로 변화시키면서 G/Si/C 복합체의 TGA 곡선을 Fig. 5에 나타냈다. Silicon 함량이 10 wt%인 복합소재의 경우 TGA 곡선은 Graphite와 열분해 된 탄소의 연소로 인해 약 500~750 °C까지 93.1%, Silicon 함량 15 wt%일 때는 90.7%, Silicon 함량 20 wt%일 때는 87.4%의 무게 변화가 있는 것을 확인하였다. 남은 G/Si/C 복합체에서 각각 Silicon 함량에 따라 중량 손실은 G/Si 합성물이 1 g일 때 페놀 레진 0.77 g의 비율로 첨가된 것을 감안했을 때 이론적으로 구한 값인 94.3% (10 wt%), 91.5% (15 wt%), 88.7% (20 wt%)와 매우 유사하다. TGA 곡선의 중간 변곡점이 나타나는데, 이는 두 종류의 Graphite와 페놀 레진 계 탄소가 복합소재에 포함되었기 때문에 나타나는 현상이라 생각된다. 약 830 °C 이후에서 TGA 곡선의 증가는 Silicon의 산화로 인해 무게가 증가된 것으로 생각된다[15].

3-2. Graphite/Silicon/Carbon 합성물의 전기화학적 특성

음극 활물질 G/Si/C 합성물은 Silicon의 양을 10 wt%, 15 wt%, 20 wt%로 하여 합성하였으며 동일한 실험 방법 하에 Silicon의 입도를 25 μm이하로 조절하기 전·후의 데이터를 비교하여 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보듯이 입도 조절 전 G/Si/C 복합체는 0.1 C에서 첫 번째 사이클의 충·방전 용량은 Silicon 10 wt%, 15 wt%, 20 wt% 순으로 각각 494 mAh/g, 605 mAh/g, 718 mAh/g의 용량을 보이며, 첨가된 Silicon의 양이 늘어날수록 증가하는 경향을 보였다. 그러나 첫 사이클 대비 마지막 사이클 용량 보존율이 각각 61%,

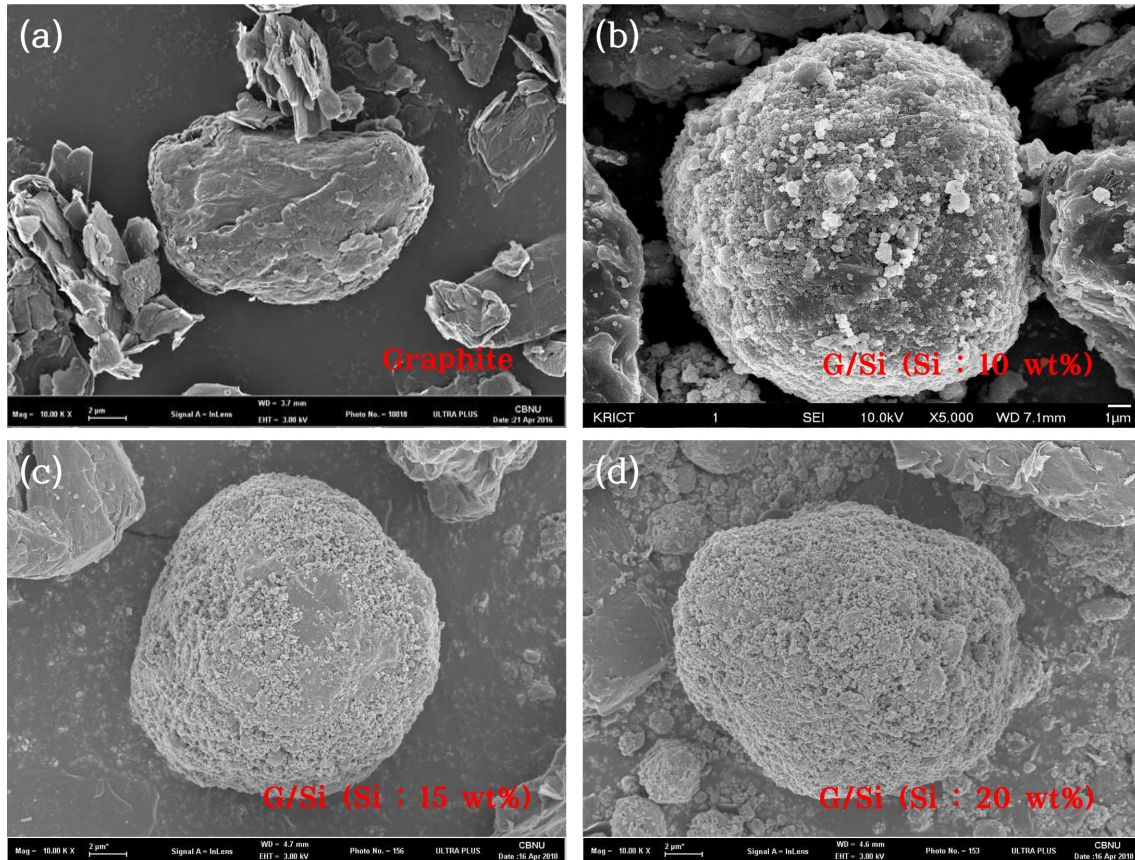


Fig. 4. SEM images of Graphite/Silicon composites (a) Graphite, (b) G/Si (Si : 10 wt%), (c) G/Si (Si : 15 wt%), (d) G/Si (Si : 20 wt%).

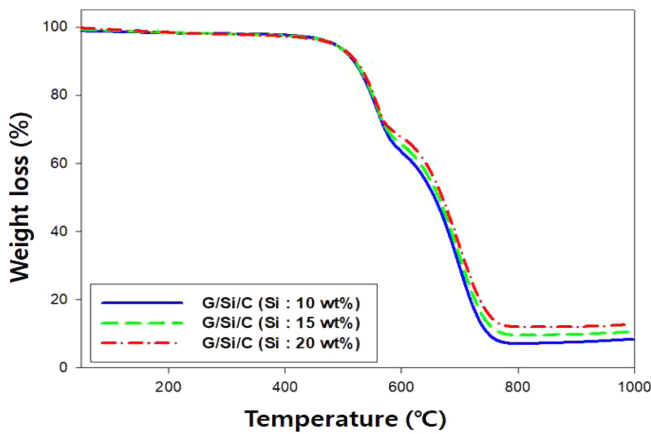


Fig. 5. TGA plots of Graphite/Silicon/Carbon composites (Si≤25 μm).

62%, 55%로 사이클 안정성이 다소 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 10 wt%의 비율에서는 두 번째 사이클에 366 mAh/g으로 감소한 후 30 사이클까지 82%의 용량 보존율을 나타냈으며 쿨롱 효율은

95%였다. 15 wt%의 비율에서는 두 번째 사이클에서 508 mAh/g으로 감소한 후 30 사이클까지 73%로 감소한 용량 보존율과 96%의 쿨롱 효율을 나타냈다. 20 wt%의 경우 두 번째 사이클에서의 용량은 567 mAh/g이며 마지막 사이클까지 70%의 용량 보존율과 95%의 쿨롱 효율을 확인할 수 있었다. Silicon의 크기를 25 μm 이하로 입도 조절 후에는 Table 1과 Fig. 6에 나타냈듯이 25 μm 이하로 입도 조절하기 전과 마찬가지로 0.1 C에서 초기 용량은 Silicon 10 wt%, 15 wt%, 20 wt% 순으로 각각 495 mAh/g, 617 mAh/g, 770 mAh/g의 용량을 보이며 입도 전보다 조금씩 증가한 경향을 확인하였다. Silicon이 첨가되지 않은 G/C 복합소재의 초기 용량이 345 mAh/g인 것을 감안하였을 때 크게 증가한 값을 나타내었다. 또한 Wang 등[16]의 연구에서와 유사하게 두 번째 사이클에서 각각 417 mAh/g, 495 mAh/g, 595 mAh/g을 나타낸 후 30 사이클까지 89%, 80%, 73%의 유지율을 보이며 향상된 사이클 안정성을 나타내었다. 이를 통해 Silicon의 함량이 증가할수록 용량은 높아지나 안정성이 낮아졌고, Silicon의 입도를 균일하게 조절함으로써 용량 및 안정성을 개선할 수 있음을 확인하였다. 따라서 이후 율속 및 순환전압전류,

Table 1. Specific capacity of G/Si/C composites

| | G/Si/C (Si : 10 wt%) | | G/Si/C (Si : 15 wt%) | | G/Si/C (Si : 20 wt%) | |
|---|----------------------|--------|----------------------|--------|----------------------|--------|
| | ≤100 μm | ≤25 μm | ≤100 μm | ≤25 μm | ≤100 μm | ≤25 μm |
| 1st cycle capacity(mAh/g) | 494 | 495 | 605 | 617 | 718 | 770 |
| Initial reversible capacity retention (%) | 61 | 75 | 62 | 64 | 55 | 56 |
| 2nd to 30th cycle capacity retention (%) | 82 | 89 | 73 | 80 | 70 | 73 |
| Coulomb efficiency (%) | 95 | 96 | 96 | 96 | 95 | 96 |

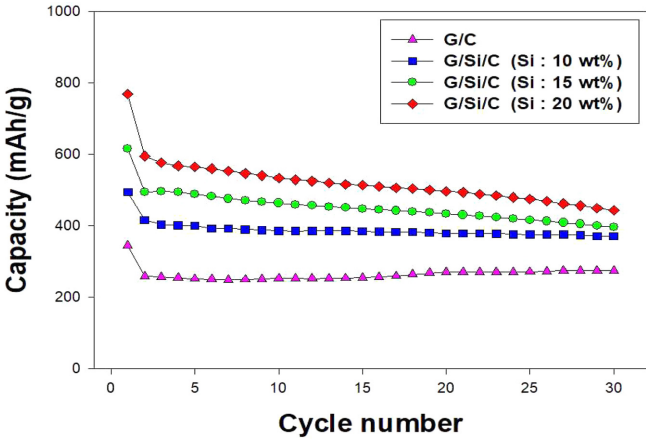


Fig. 6. Cycle performances of Graphite/Silicon/Carbon composites ($Si \leq 25 \mu m$).

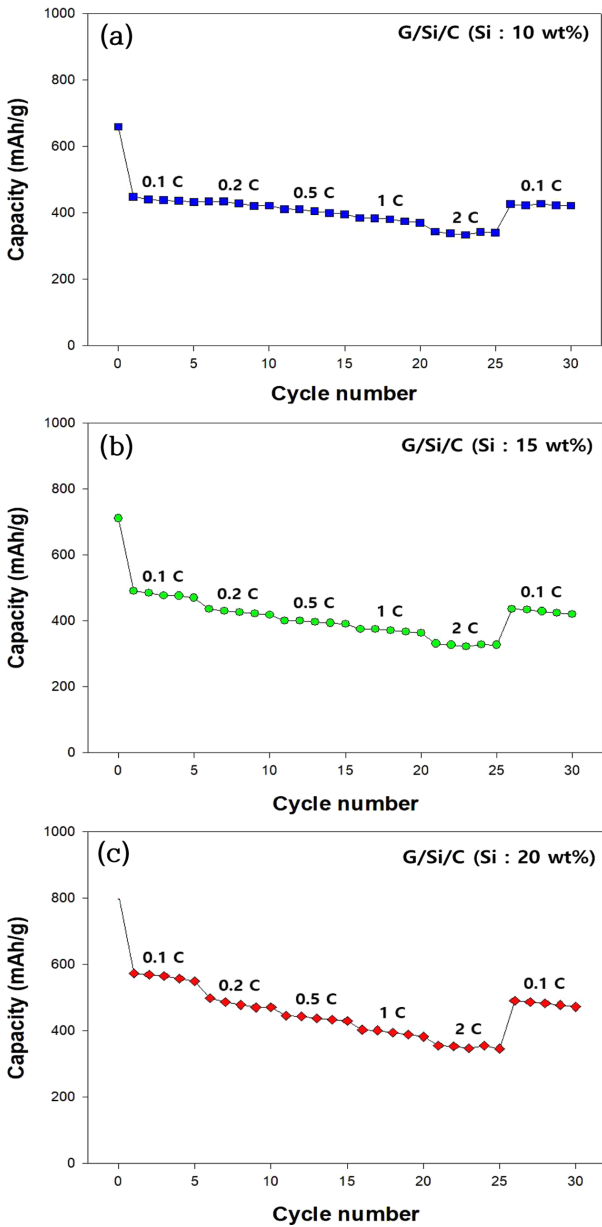


Fig. 7. Rate performances of Graphite/Silicon/Carbon composites ($Si \leq 25 \mu m$).

임피던스 테스트는 25 μm 이하의 Silicon이 첨가된 복합소재를 사용하여 전기화학적 테스트를 진행하였다.

Fig. 7는 Silicon의 크기를 25 μm 이하로 조절한 후 제조된 G/Si/C 복합소재를 사용하여 조립된 이차전지 단위 셀의 0.1 C~2 C-rate에서 사이클 테스트 결과이다. Silicon 10 wt%인 경우 0.1 C에서 440 mAh/g, 0.2 C에서 428 mAh/g, 0.5 C에서 405 mAh/g, 1 C에서 379 mAh/g, 2 C에서 340 mAh/g의 용량을 나타내었으며, 다시 0.1 C에서 424 mAh/g의 용량을 보였으며 각각의 C-rate에서 95% 이상의 용량 보존율을 확인하였다. Silicon 15 wt%에서는 0.1 C일 때 482 mAh/g, 0.2 C일 때 426 mAh/g, 0.5 C일 때 396 mAh/g, 1 C일 때 370 mAh/g, 2 C일 때 327 mAh/g의 용량, Silicon 20 wt%는 각각 563 mAh/g (0.1 C), 481 mAh/g (0.2 C), 438 mAh/g (0.5 C), 394

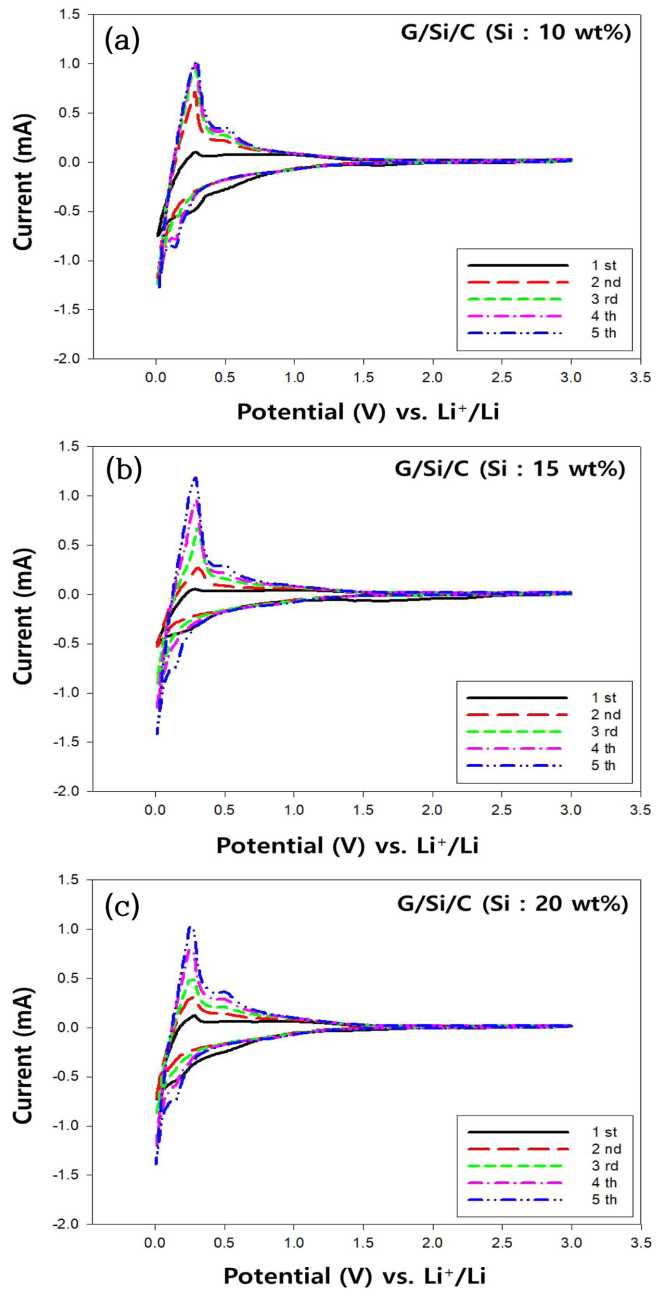


Fig. 8. Cyclic voltammograms of Graphite/Silicon/Carbon composites ($Si \leq 25 \mu m$).

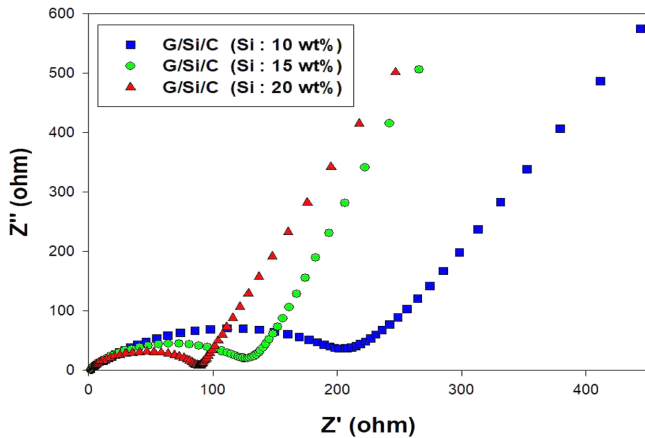


Fig. 9. Nyquist plots of Graphite/Silicon/Carbon composites (Si₂25 μm).

mAh/g (1 C), 352 mAh/g(2 C)임을 확인하였다. 2 C/ 0.1 C를 비교 하였을 때 10 wt% 일 때 80 wt%, 15 wt%일 때 76 wt%, 20 wt% 일 때 73 wt%로 감소하는 경향을 보여 Silicon의 함량이 증가할수록 속도 특성이 저하된 것으로 보인다.

전극 계면에서 전기 화학 반응성을 조사하기 위해 G/Si/C 음극소재로 제조한 코인셀을 0.1 mV/s의 scan rate로 5 사이클 동안 순환 전압 전류 실험(Cyclic Voltammetry : CV)을 실시하여 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 Silicon 함량에 따른 (a)10 wt%, (b)15 wt%, (c)20 wt%의 CV 그래프를 제시하였는데, 첫 번째 사이클에서는 0.3 V~0.8 V 사이에 SEI 층 형성으로 인한 넓은 환원피크가 나타나고 있으나 두 번째 사이클 및 그 이후 사이클들에서는 이 피크가 관찰되지 않았다. 이는 리튬 이온의 삽입·추출의 가역성이 크게 개선되었음을 알 수 있다[13]. 또한 0.15 V 부근에서는 리튬이온 삽입으로 인한 환원피크가 형성된 것을 확인하였으며 0.2 V, 0.5 V 부근에서 리튬이온의 추출로 인한 산화 피크가 나타났다. 이 피크들은 충·방전 중에 Graphite의 층 사이에 리튬이 삽입 및 추출이 0.2 V 미만에서 일어나고 Silicon의 합금화 리튬은 약 0.2 V에 발생하며 탈합금은 주로 0.48 V에서 발생하기 때문인 것으로 생각된다 [17,18].

Fig. 9는 G/Si/C 복합소재를 사용하여 제조한 리튬이차전지 단위 셀의 저항 특성을 보여주는 임피던스 실험 분석 결과이다. Wu 등 [19]의 연구결과에서는 Graphite에 Silicon 입자를 첨가한 후 또 다른 Carbon 전극체로 코팅하였을 때 확연히 낮은 저항 값이 측정되었다. 본 실험에서는 Silicon의 첨가량에 따라 진행하였는데 Yang 등[20]의 연구결과와 유사하게 사이클 용량이 높은 Silicon 20 wt%, 15 wt%, 10 wt%순으로 저항이 작은 것을 확인하였으며, 25 μm 이하로 입도 조절을 한 음극 복합소재가 임피던스 저항 값이 작아지는 것을 나타내었다. 이는 25 μm 이하로 입도 조절된 Silicon이 균일한 SEI 층을 생성함으로써 전기전도도가 향상되어 안정성이 향상되었기 때문임을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 리튬이차전지 음극소재로 우수한 안정성을 가지고 있는 Graphite의 용량을 개선하기 위해 G/Si/C 복합체를 합성하여,

전지의 전기화학적 특성을 조사하였다. Silicon의 크기를 25 μm로 입도 조절 전·후의 전기화학적 특성을 비교한 결과 Silicon의 입도를 균일하게 조절한 복합소재의 전기 성능이 용량, 안정성 및 율속 특성 등에서 향상됨을 알 수 있었다. 또한 Silicon의 함량이 증가할수록 용량을 증가하는 경향성을 보였으나, Silicon의 함량이 증가되면 사이클 안정성의 문제를 보였다. 25 μm이하로 입도 조절 후 Silicon 함량이 10 wt%인 음극복합소재에서는 495 mAh/g의 초기 방전 용량을 보였으며, 89%의 향상된 용량 유지율과 2 C/0.1 C의 율속 특성에서 80%의 우수한 특성을 확인하였다. 이는 Graphite 위에 페놀 레진을 이용한 탄소층만 코팅해 만든 G/C 복합체의 초기 방전 용량인 345 mAh/g와 비교했을 때 우수한 결과를 보여준다. 또한 쿨롱 효율이 96%로 유지하며 높은 안정성을 보여주었다. 본 연구에서 제조된 G/Si/C 음극 복합소재는 Graphite의 안정성을 유지하고, 용량적 한계를 개선한다는 점에서 음극활물질로 활용될 수 있음을 확인하였다.

감 사

이 논문은 한국산업기술평가원의 2018년“석유계 기반 인조흑연 음극재 제조기술 개발”지원 사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

- Kim, J. S., Pflöging, W., Kohler, R., Seifert, H. J., Kim, T. Y., Byun, D. J., Jung, H. G., Choi, W. C. and Lee, J. K., “Three-dimensional Silicon/Carbon Coreshell Electrode as An Anode Material for Lithium-ion Batteries,” *J. Power Sources*, **279**, 13-20 (2015).
- Chen, H., Wang, Z., Hou, X., Fuc, L., Wang, S., Hu, X., Qin, H., Wu, Y., Ru, Q., Liu, X. and Hu, S., “Mass-producible Method for Preparation of A Carbon-coated Graphite@plasma Nano-silicon@carbon Composite with Enhanced Performance as Lithium Ion Battery Anode,” *Electrochim. Acta*, **249**, 113-121(2017).
- Han, Y. J., Kim, J., Yeo, J. S., An, J. C., Hong, I. P., Nakabayashi, K., Miyawaki, J., Jung, J. D. and Yoon, S. H., “Coating of Graphite Anode with Coal Tar Pitch as An Effective Precursor for Enhancing the Rate Performance in Li-ion Batteries: Effects of Composition and Softening Points of Coal Tar Pitch,” *CARBON*, **94**, 432-438 (2015).
- Hwang, J. W. and Lee, J. D., “Electrochemical Characteristics of PFO pitch Anode prepared by Chemical Activation for Lithium Ion Battery,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **55**(3), 307-312(2017).
- 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**, 7854-7863(2012).
- Ohtaa, N., Nagaokab, K., Hoshib, K., Bitohb, S. and Inagakic, M., “Carbon-coated Graphite for Anode of Lithium Ion Rechargeable Batteries: Graphite Substrates for Carbon Coating,” *J. Power Sources*, **194**, 985-990(2009).
- Nozakia, H., Nagaokab, K., Hoshib, K., Ohtaa, N. and Inagakic, M., “Carbon-coated Graphite for Anode of Lithium Ion Rechargeable Batteries: Carbon Coating Conditions and Precursors,” *J. Power*

- Sources*, **194**, 486-493(2009).
8. Bourderau, S., Brousse, T. and Schleich, D. M., "Amorphous Silicon as A Possible Anode Material for Li-ion Batteries;" *J. Power Sources*, **81-82**, 233-236(1999).
 9. Jo, Y. N., Kim, Y., Kim, J. S., Song, J. H., Kim, K. J., Kwag, C. Y., Lee, D. J., Park, C. W. and Kim, Y. J., "Si-graphite Composites as Anode Materials for Lithium Secondary Batteries;" *J. Power Sources*, **195**, 6031-6036(2010).
 10. Wang, G. X., Ahn, J. H., Yao, J., Bewlay, S. and Liu, H. K., "Nanostructured Si-C Composite Anodes for Lithium-ion Batteries;" *Electrochem. commun.*, **6**, 689-692(2004).
 11. Lee, J. H., Kim, W. J., Kim, J. Y., Lim, S. H. and Lee, S. M., "Spherical Silicon/Graphite/Carbon Composites as Anode Material for Lithium-ion Batteries;" *J. Power Sources*, **176**, 353-58(2008).
 12. Lai, J., Guo, H., Wang, Z., Li, X., Zhang, X., Wu, F. and Yue, P., "Preparation and Characterization of Flake Graphite/Silicon/Carbon Spherical Composite as Anode Materials for Lithium-ion Batteries;" *J. Alloys Compd.*, **530**, 30-5(2012).
 13. Jung, M. Z., Park, J. Y. and Lee, J. D., "Electrochemical Characteristics of Silicon/Carbon Composites with CNT for Anode Material;" *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(1), 16-21(2016).
 14. Su, M., Wang, Z., Guo, H., Li, X., Huang, S. and Gan, L., "Silicon, Flake Graphite and Phenolic Resin-pyrolyzed Carbon Based Si/C Composites as Anode Material for Lithium-ion Batteries;" *Adv. Powder Technol.*, **24**, 921-25(2013).
 15. Ko, H. S., Choi, J. E. and Lee, J. D., "Electrochemical Characteristics of Lithium Ion Battery Anode Materials of Graphite/SiO₂;" *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 592-597(2014).
 16. Wang, H., Xie, J., Zhang, S., Cao, G. and Zhao, X., "Scalable Preparation of Silicon@graphite/carbon Microspheres as High-performance Lithium-ion Battery Anode Materials;" *RSC Adv.*, **6**, 69882-69888(2016).
 17. Gan, L., Guo, H., Wang, Z., Li, X., Peng, W., Wang, J., Huang, S. and Su, M., "A Facile Synthesis of Graphite/Silicon/Graphene Spherical Composite Anode for Lithium-ion Batteries;" *Electrochim. Acta*, **104**, 117-123(2013).
 18. Jung, M. J. and Lee, J. D., "Electrochemical Performance of Hollow Silicon/Carbon Anode Materials for Lithium Ion Battery;" *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 80-85(2016).
 19. Wu, J., Tu, W., Zhang, Y., Guo, B., Li, S., Zhang, Y., Wang, Y. and Pan, M., "Poly-dopamine Coated Graphite Oxide/Silicon Composite as Anode of Lithium Ion Batteries;" *Powder Technol.*, **311**, 200-205(2017).
 20. Yang, Y., Wang, Z., Zhou, Y., Guo, H. and Li, X., "Synthesis of Porous Si/graphite/carbon Nanotubes@c Composites as a Practical High-capacity Anode for Lithium-ion Batteries;" *Mater. Lett.*, **199**, 84-87(2017).