

## 회전킬른반응기를 이용한 리튬이온전지용 Si/C/CNF 음극활물질의 제조 및 전기화학적 특성 조사

전도만\*\* · 나병기\*<sup>†</sup> · 이영우<sup>†</sup>

충남대학교 응용화학공학과  
34134 대전광역시 유성구 대학로 99

\*충북대학교 화학공학과  
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1

\*\*<sup>(주)</sup>EG  
32710 충청남도 금산군 추부면 서대산로 459

(2018년 9월 4일 접수, 2018년 10월 10일 수정본 접수, 2018년 10월 12일 채택)

## Preparation and Electrochemical Characterization of Si/C/CNF Anode Material for Lithium ion Battery Using Rotary Kiln Reactor

Do-Man Jeon\*\*, Byung-Ki Na\*<sup>†</sup> and Young-Woo Rhee<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National University, 99, Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34134, Korea  
\*Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 1, Chungdae-ro, Seowon-gu, Cheongju-si, Chungcheongbuk-do, 28644, Korea  
\*\*EG Corporation, 459, Seodaesan-ro, Chubu-myeon, Geumsan-gun, Chungcheongnam-do, 32710, Korea  
(Received 4 September 2018; Received in revised form 10 October 2018; accepted 12 October 2018)

### 요 약

흑연은 리튬이온전지에 사용 되는 대표적인 음극활물질이다. 그러나 최대 이론 용량이 372 mA h g<sup>-1</sup>으로 제한되기 때문에 고용량의 리튬이온전지 개발을 위해서는 새로운 음극 소재 활물질이 필요하다. 실리콘의 최대 이론 용량은 4200 mA h g<sup>-1</sup>으로 흑연보다 높은 값을 나타내지만 부피 팽창이 400%로 크기 때문에 음극 소재 활물질로 바로 적용하기에는 적합하지 않다. 따라서 부피 팽창으로 인한 방전 용량의 감소를 최소화하기 위해 건식 방법으로 실리콘을 분쇄 하여 기계적 응력 및 반응상의 체적 변화를 감소시키고 입도 제어 된 실리콘 입자에 탄소를 코팅하여 체적의 변화를 억제하였다. 그리고 탄소 섬유를 입자 표면에 실타래처럼 성장시켜 2차적으로 부피 팽창을 제어하고 전기전도성을 개선하였다. 실험 변수에 따른 재료들의 물리화학적 특성을 XRD, SEM 및 TEM을 사용하여 측정하였고 전기화학적 특성을 평가 하였다. 본 연구에서는 실리콘의 수명 특성을 향상시켜 음극 소재 활물질로 사용 할 수 있는 합성 방법에 대하여 알아보았다.

**Abstract** – Graphite is used as a sample anode active material. However, since the maximum theoretical capacity is limited to 372 mA h g<sup>-1</sup>, a new anode active material is required for the development of a high capacity lithium ion battery. The maximum theoretical capacity of Si is 4200 mA h g<sup>-1</sup>, which is higher than that of graphite. However, it is not suitable for direct application to the anode active material because it has a volume expansion of 400%. In order to minimize the decrease of the discharge capacity due to the volume expansion, the Si was pulverized by the dry method to reduce the mechanical stress and the volume change of the reaction phase, and the change of the volume was suppressed by coating the carbon layers to the particle size controlled Si particles. And carbon fiber is grown like a thread on the particle surface to control secondary volume expansion and improve electrical conductivity. The physical and chemical properties of the materials were measured by XRD, SEM and TEM, and their electrochemical properties were evaluated. In this study, we have investigated the synthesis method that can be used as anode active material by improving cycle characteristics of Si.

Key words: Lithium secondary battery, Anode material, Silicon, Pyrolytic carbon coating, Carbon nano fiber

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: nabk@chungbuk.ac.kr, ywrhee@cnu.ac.kr

‡이 논문은 충남대학교 강용 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

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.

### 1. 서 론

리튬이온전지는 단위당 전지전압이 3~4 V로 매우 높고 에너지밀도가 부피당 350 Wh L<sup>-1</sup>, 무게당 140 Wh kg<sup>-1</sup>으로 다른 이차전지에 비해 매우 크며 넓은 사용온도 범위에서 안정한 특성을 갖기 때문에 전기자동차용 전원 뿐 아니라 휴대용 송수신기, 노트북, 캠코더 등의 전원으로 널리 사용되고 있다. 또한 그 사용범위가 지속적으로 확대되고 있으며 전 세계적으로 시장의 규모도 계속 증가하는 추세에 있다[1].

하지만 점점 고용량 및 고에너지밀도의 전지가 필요하게 됨에 따라 리튬이온전지에서도 양극 활물질 혹은 음극 활물질에 대한 용량의 확장이 필요하게 되었다. 그 중 양극 활물질 재료로 전이금속 산화물인 LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 경우 용량이 각각 150 mA h g<sup>-1</sup>, 160 mA h g<sup>-1</sup>, 130 mA h g<sup>-1</sup>으로 포화되어 있는 상태이며 전이금속 산화물계에 필적할 만한 성능을 가진 새로운 양극 활물질 재료가 제시되고 있지 못하고 있다[2].

따라서 리튬이온전지의 용량 증가를 위해 무게당 용량 372 mA h g<sup>-1</sup>, 부피당 용량 837 mA h cc<sup>-1</sup>으로서 그 용량이 제한되어 있는 흑연을 대체할 새로운 고용량의 음극활물질을 개발하는 방법이 꾸준히 제기되고 있다. 현재 연구개발의 큰 흐름으로는 고용량화와 고출력화 기술개발로 대별되며 고용량화 개발은 탄소계 재료의 우수한 수명 특성과 이론용량한계를 극복하기 위하여 실리콘이나 주석계를 기반으로 하는 비탄소계 음극활물질을 이용하여 전자전도와 이온전도가 우수한 전극재료를 개발하고 있다. 실리콘의 경우 리튬 합금계 재료 중에서 가장 높은 이론용량(4200 mA h g<sup>-1</sup>)과 낮은 반응전위(0.4 V vs. Li<sup>+</sup> Li<sup>-</sup>)를 갖기 때문에 차세대 고용량 음극재료로서 많은 연구가 진행되고 있다. 하지만 실리콘 합금 물질은 충전과 방전과정에서 실리콘의 부피팽창에 따른 급격한 전극 수명특성 저하가 문제점으로 지적되고 있다[3].

전극 수명특성의 급격한 퇴화는 리튬 이온이 실리콘과 합금을 형성하는 과정에서 발생하는 급격한 부피팽창에 의해 실리콘의 퇴화가 일어나게 되고 이 때 부가적으로 형성되는 새로운 고체전해질 계면(solid electrolyte interface, SEI) 막이나 전기적으로 단락된 부

분이 형성되어 실리콘 용량에 기여하지 못하기 때문이다[4].

본 연구에서는 이러한 실리콘의 부피팽창에 따른 전극의 성능저하 문제를 개선하고 음극재료로 사용하기 위한 연구를 진행하였다.

### 2. 실험방법

#### 2-1. 시료 준비

Fig. 1은 실리콘이 음극 소재 활물질로 사용되기에 가장 큰 문제점으로 여겨지고 있는 리튬 이온과의 반응을 통한 부피 팽창에 따른 결과를 나타내고 있다. 그리고 그에 따른 해결 방안으로 표면 코팅과 탄소 섬유를 성장시켜 완충 작용하는 공정을 간략하게 보여주고 있다[5].

칩 형태의 실리콘을 분쇄와 분급 공정을 통해 실험이 가능한 수준의 ≤0.5 μm의 분말로 입도를 제어하였다. 유도결합플라즈마분광분석기(inductively coupled plasma spectrometer, ICP) (AGILENT 720 ICP-OES)를 통해 실리콘 분말의 순도는 99.9%로 확인하였다.

#### 2-2. 실험 장치 및 방법

가스와의 고온 접촉을 위해 회전킬른 형태로 실리콘 분말 합성 반응기를 설계하고 제작하였다. 길이는 1500 mm이고 반응구간 직경은 216 mm, 입구와 출구 직경은 100 mm로 설계하였다. 반응기 내부에 칸막이를 설치하여 입자와 가스의 접촉 면적을 넓게 유도하였다. 반응기 전체의 부피는 40 L이고 한 번에 처리하는 시료의 양은 500 g으로 설정 하였다[6].

처리하는 시료의 양이 적으면 시료와 반응하지 않는 가스의 양이 많아져서 비효율적이며 시료의 양이 많으면 입자의 최소유동화속도에 따른 반응기 입구와 출구에 비산으로 인해 시료의 막힘 현상으로 반응기의 폭발에 대한 위험성이 크다. 따라서 적절한 양이 요구되어지고 그에 따른 가스의 유량도 설정이 되어야 한다[7].

실시간으로 막힘 현상을 점검하기 위해 반응기에 압력계와 안전 밸브를 설치하여 위험에 대한 대비를 하였다. 반응 온도를 고려하여 반응기는 1000 °C까지 승온이 되도록 설계 하였고 열전대를 반응기 상, 중, 하에 설치하여 위치에 따른 반응기의 온도를 관찰하였

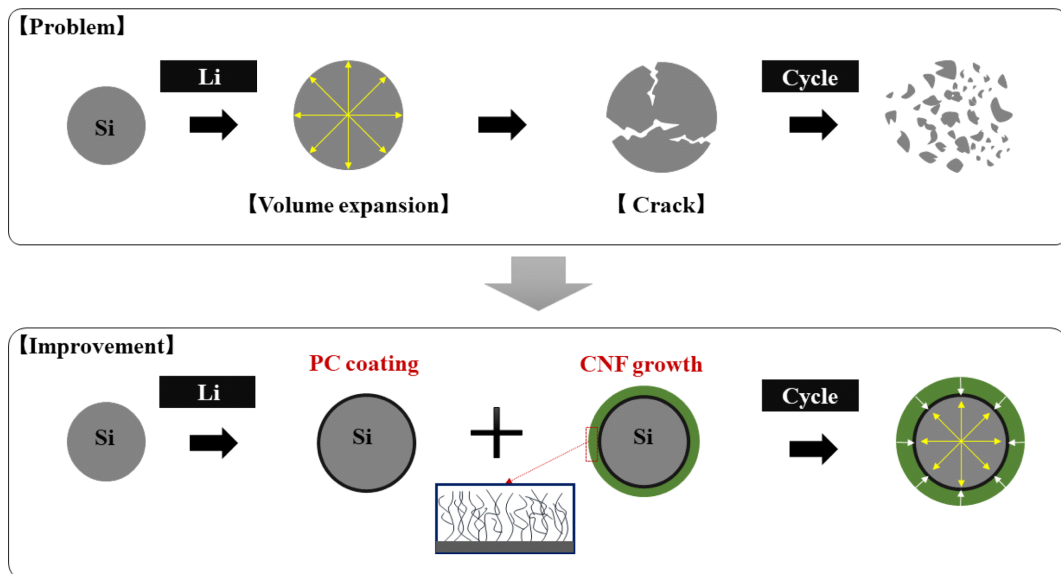


Fig. 1. Schematic diagram of problem and improvement of Si anode material.



Fig. 2. Rotary kiln reactor.

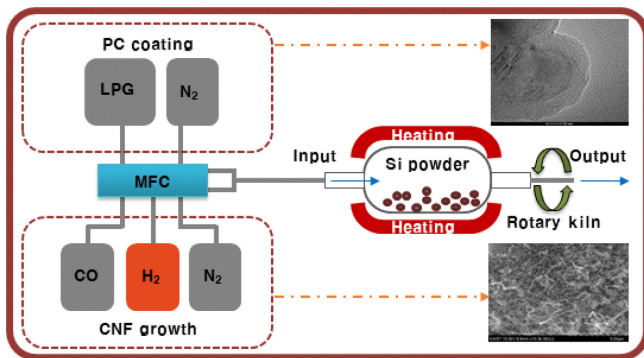


Fig. 3. PC coating and CNF growth process diagram.

다. 또한 반응기 자체의 재질은 온도에 강하고 시료에 대한 반응성이 적은 스테인레스스틸로 제작하였다[8]. Fig. 2에 설계한 회전킬른반응기를 나타내었다.

Fig. 3은 PC (pyrolytic carbon) 코팅과 CNF (carbon nano fiber) 성장에 대한 전체적인 실험 모식도를 개략적으로 나타내었다. 하나의 반응기를 통해서 PC 코팅과 CNF 성장을 개별적으로 진행하였다. 실험을 수행하기 위한 변수는 가스의 종류, 유량의 조절, 반응 물질의 상태, 장입되는 양, 반응 온도, 시간, 회전 속도 등이 고려되어 진다.

### 2-3. 열분해 탄소코팅

고용량의 실리кон 음극재료에 탄소 함유를 성장시킨 복합체를 제조하기 전에 탄소 함유가 실리кон과 촉매의 고분산에 의해 용이하게 합성되게 하며 실리кон과 탄소 함유의 접합력을 증가시키면서 전극 제조 시의 분리방지를 목적으로 실리кон 표면에 얇은 탄소 층을 코팅하였다.

Si/C 시료 제조 시에 코팅은 일반적으로 모든 실리кон 분말에 균일하면서도 5~10 nm 정도의 두께로 얇게 코팅 되는 것이 이상적이다. 최대 < 3 mm 칩 형태의 다결정 실리кон을 건식 분쇄 공정과 분급

과정을 거쳐 음극 소재 활물질로 사용하기에 적합한  $D_{50} < 0.5 \mu\text{m}$  크기로 제어 하였다.  $0.5 \mu\text{m}$ 보다 작은 크기로 입도 제어된 실리кон 분말 500 g을 회전킬른 반응기에 투입하고 회전 속도는 6 rpm으로 일정하게 유지하였다.

1 L min<sup>-1</sup>의 질소 분위기에서 5 °C min<sup>-1</sup>으로 700 °C까지 승온을 하였다. 700 °C에 도달 하면 액화석유가스로 1 L min<sup>-1</sup>으로 4 h 동안 반응시켰다. 반응시간이 끝나면 반응기 내부의 온도가 상온이 될 때 까지 질소 분위기로 유지시켜준다. 반응시간이 증가 하거나 유량이 강할수록 실리кон 분말과 액화석유가스와의 반응 접촉 면적이 커지기 때문에 코팅 층이 두꺼워진다[9].

### 2-4. 탄소나노섬유의 성장

실리кон 음극활물질에 탄소 함유를 성장 시키게 되면 부피팽창에 대한 완충역할을 하게 되고 전극의 팽창완화를 위한 공간 확보로 집전체와의 박리를 억제하여 수명 특성을 확보 할 수 있다. 또한 CNF에 의해 실리кон 입자가 전기전도 네트워크를 형성하도록 한다[10].

입도 제어 된 실리кон 분말에 탄소를 코팅 한 후 촉매를 Si/C 시료와 합성하여 Si/C/CNF를 복합화하게 된다. 촉매로 사용되는 질산 제2철 구수화물( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 시약 3.69 g과 PC 코팅이 된 실리кон 분말 10 g을 에탄올 500 ml에 넣고 40 °C에서 2 h 동안 교반한다. 교반 후에 50 °C 조건의 회전농축증발기로 에탄올을 제거한다. 에탄올이 제거 된 슬러리 상태의 시료는 100 °C에서 8 h 동안 완전 건조를 하여 분말 상태로 만든다.

촉매가 함침 된 Si/PC/Fe 100 g을 로터리 킬른에 장입을 하고 회전속도는 10 rpm으로 하였다. 1 L min<sup>-1</sup>의 질소 분위기에서 5 °C min<sup>-1</sup>으로 670 °C까지 승온을 한다. 온도에 도달하면 수소 0.2 L min<sup>-1</sup>과 질소 0.8 L min<sup>-1</sup>의 혼합 가스를 2 h 동안 흘려준다. 다음 단계로 30 min 동안 질소 1 L min<sup>-1</sup>으로 퍼지 시켜주고 수소 0.2 L min<sup>-1</sup>과 일산화탄소 0.8 L min<sup>-1</sup>으로 6 h 30 min 동안 반응시킨다. 반응시간이 종료되면 질소 1 L min<sup>-1</sup>으로 상온까지 냉각시킨다. 혼합 가스와의 반응시간이 길거나 유량이 클수록 CNF의 성장량은 증가하게 된다[11].

### 2-5. 분석

입도가 제어된 실리кон은 CNF와의 접착력을 높이기 위해 표면에 PC 코팅을 하였고 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM) (JEOL ARM-200F) 분석으로 코팅 여부 및 두께를 측정 하였다.

Si/C 시료에 CNF를 성장시키기 위한 수단으로 촉매를 첨가시켰고 실리кон 입자와 탄소 함유의 결합을 확인하기 위해 에너지분산형분광분석법(energy dispersive x-ray spectroscopy, EDS) (BRUKER XFlach 6i30)으로 성분을 분석 하였다.

표면 상태의 구조 및 물질의 크기를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM) (FEI Quanta 400) 분석으로 CNF가 성장한 모습과 6%의 염산으로 산처리 공정을 진행한 상태를 확인하였다.

### 2-6. 전극 제조 및 전지 조립

전기화학적 특성을 측정하기 위하여 활물질로 Si/C 시료와 Si/C/CNF 시료를 각각 사용하였고 도전재로는 활물질의 전도성을 향상시키기 위한 super-P, 바인더는 2 wt% PAA-CMC 수용액을 사용하

였다. PAA양이 많으면 유동성의 장점이 있으나 점도가 너무 낮을 경우 슬러리 제작의 영향을 미치기 때문에 유의해야 한다[12]. 활물질 : 도전재 : 바인더 = 50 : 35 : 15 wt% 비율로 조성하였고 유발기를 이용하여 혼합하였다. 점도는 소량의 NMP를 첨가하면서 조절하였다. 집전체로 사용되는 구리호일에 150 μm의 닥터블레이드를 이용하여 도포하였고 80 °C 건조기에서 2 h 동안 건조하였다. 전극 두께를 압착하여 충전율을 1.4 mg cm<sup>-2</sup>로 맞추고 진공건조기에서 120 °C로 24 h 동안 건조하였다.

전지 조립은 리튬 금속의 발화 위험성을 고려하여 아르곤 분위기의 글러브 박스에서 진행하였다. 상대 전극으로는 리튬 금속(99.9%)을 사용하였고 분리막으로는 polyethylene (PE) (W-scope COD 20A)를 사용하였다. 전해질로는 1M lithium hexafluorophosphate (LiPF<sub>6</sub>) 염이 용해된 ethylene carbonate (EC), ethyl methyl carbonate (EMC)가 3 : 7의 부피비로 구성되어 있는 혼합액에 10 wt% fluoroethylene carbonate (FEC)를 첨가한 것을 사용하였고 전지 조립은 코인 타입의 CR2032를 사용하였다.

조립한 코인셀은 충방전기(PNE solution PESC050.1)를 사용하여 전기화학적 특성을 평가하였다. 전압범위 0.01~1.5 V에서 정전류 및 정전압으로 0.2 C (680 mA g<sup>-1</sup>) 충전하고 정전류로 0.2 C 방전시켰다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. PC 코팅의 영향

Fig. 4는 고온에서 연속적으로 균일하게 안정된 상태에서 반응시키는 회전킬른반응기를 통한 PC 코팅이 완료된 시료에 대하여 TEM (transmission electron microscopy) 분석을 나타낸 것이다. 배율은 5, 10, 20 nm로 측정 하였다. 가스와의 고른 접촉으로 실리콘 입자 표면에 약 10 nm의 두께로 코팅층이 균일하게 형성된 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 5와 Fig. 6은 입도 제어된 실리콘 입자에 약 10 nm의 두께로 PC 코팅을 한 시료에 대한 수명 특성을 나타낸 것이다. 초기 방전 용량은 3473 mA h g<sup>-1</sup>이고 초기 효율은 86%를 나타내었다. 10 사이클까지의 수명 특성은 76%를 나타내었고 쿨롱 효율은 안정화가 되면서 98%의 높은 값을 보여주었다. 충전 및 방전 용량이 완만하게 감소하는 것으로 보아 PC 코팅이 실리콘의 부피팽창을 제어하는 것을 확인 하였다.

Table 1은 입도만 제어된 순수 실리콘과 입도를 제어하여 표면에 PC 코팅을 한 실리콘 및 상용품 SiO에 대한 음극 특성을 비교하여 나타내었다. 입도가 제어 된 실리콘의 초기 방전 용량은 3043 mA h g<sup>-1</sup>으로 PC 코팅을 한 실리콘보다 430 mA h g<sup>-1</sup> 낮은 값을 보였다. 표면에 탄소층을 코팅한 시료가 보다 높은 충전 및 방전 용량을 나타내었다. 적당한 두께의 탄소층은 전기전도도를 높이는 효과를 확인하였다[13]. 하지만 초기 효율은 3.5% 하락한 것으로 보아 비가역 용량이 커진 것을 알 수 있다. 표면에 PC 코팅을 하면서 실리콘 입자 자체가 커지고 고른 두께로 코팅되지 않아 발생한 것으로 보인다[14]. 상용품 SiO 음극 소재 활물질의 초기 방전 용량은 1071 mA h g<sup>-1</sup>을 나타내었고 초기 효율은 67.1% 보여 입도가 제어 되고 표면에 탄소층을 코팅한 시료가 더 우수한 초기 방전 용량과 초기 효율을 보여 주었다.

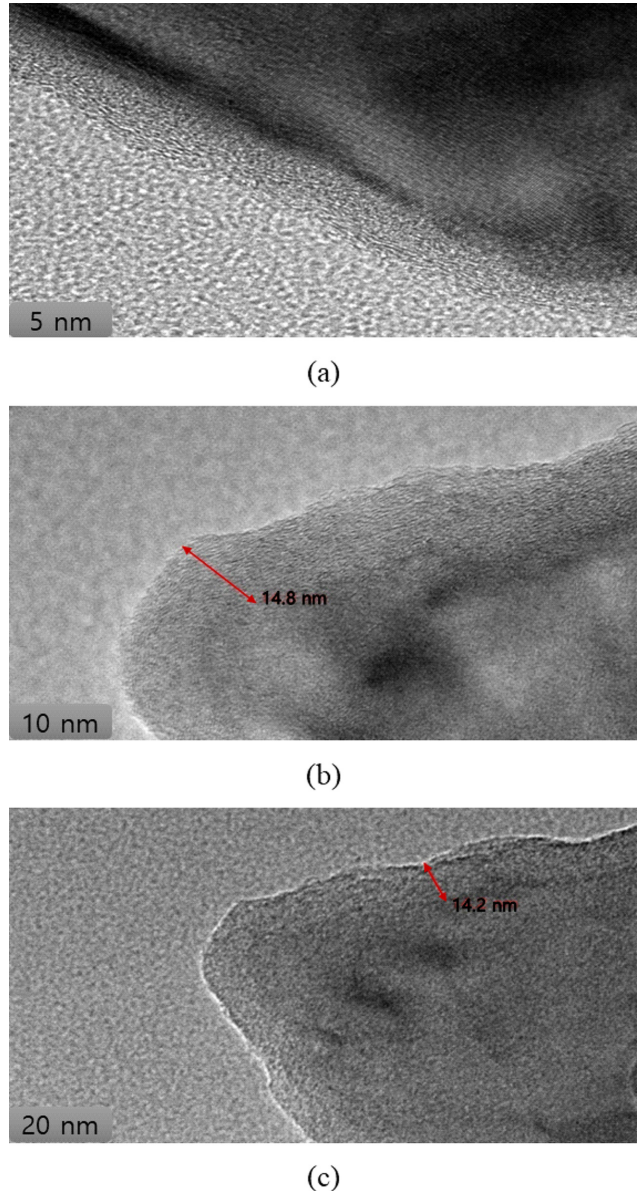


Fig. 4. PC coated Si for TEM analysis: thickness measurement with (a) 5 nm scale, (b) 10 nm scale, (c) 20 nm scale.

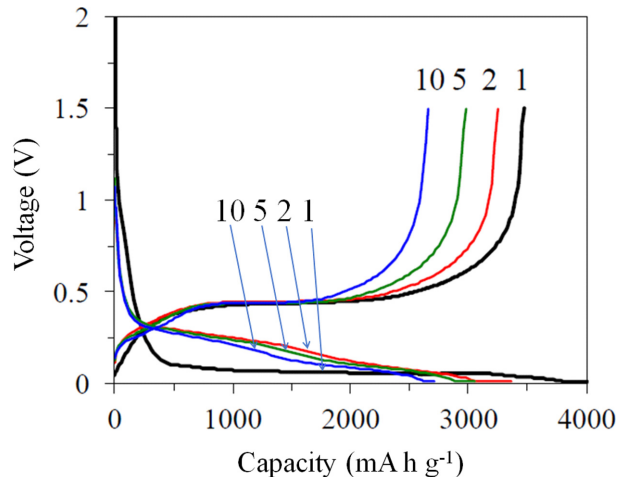


Fig. 5. Charge and discharge voltage profile of PC coated Si.

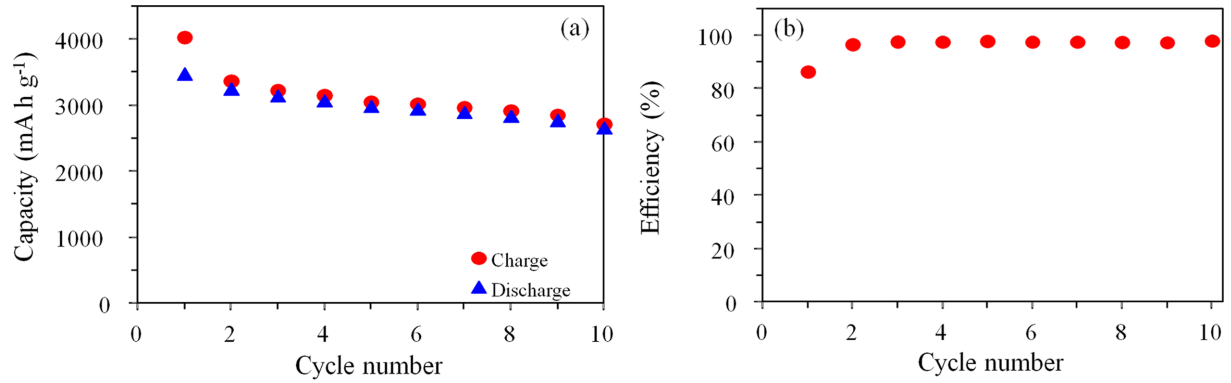


Fig. 6. Charge and discharge characteristics of PC coated Si up to 10 cycles: (a) capacity, (b) efficiency.

Table 1. Comparison of anode electrode properties for particle size controlled Si and coated Si and commercial SiO

	Bare Si	PC coated Si	Carbon coated SiO
Initial charge capacity (mA h g <sup>-1</sup> )	3393	4027	1595
Initial discharge capacity (mA h g <sup>-1</sup> )	3043	3473	1071
Initial coulombic efficiency (%)	89.7	86.2	67.1

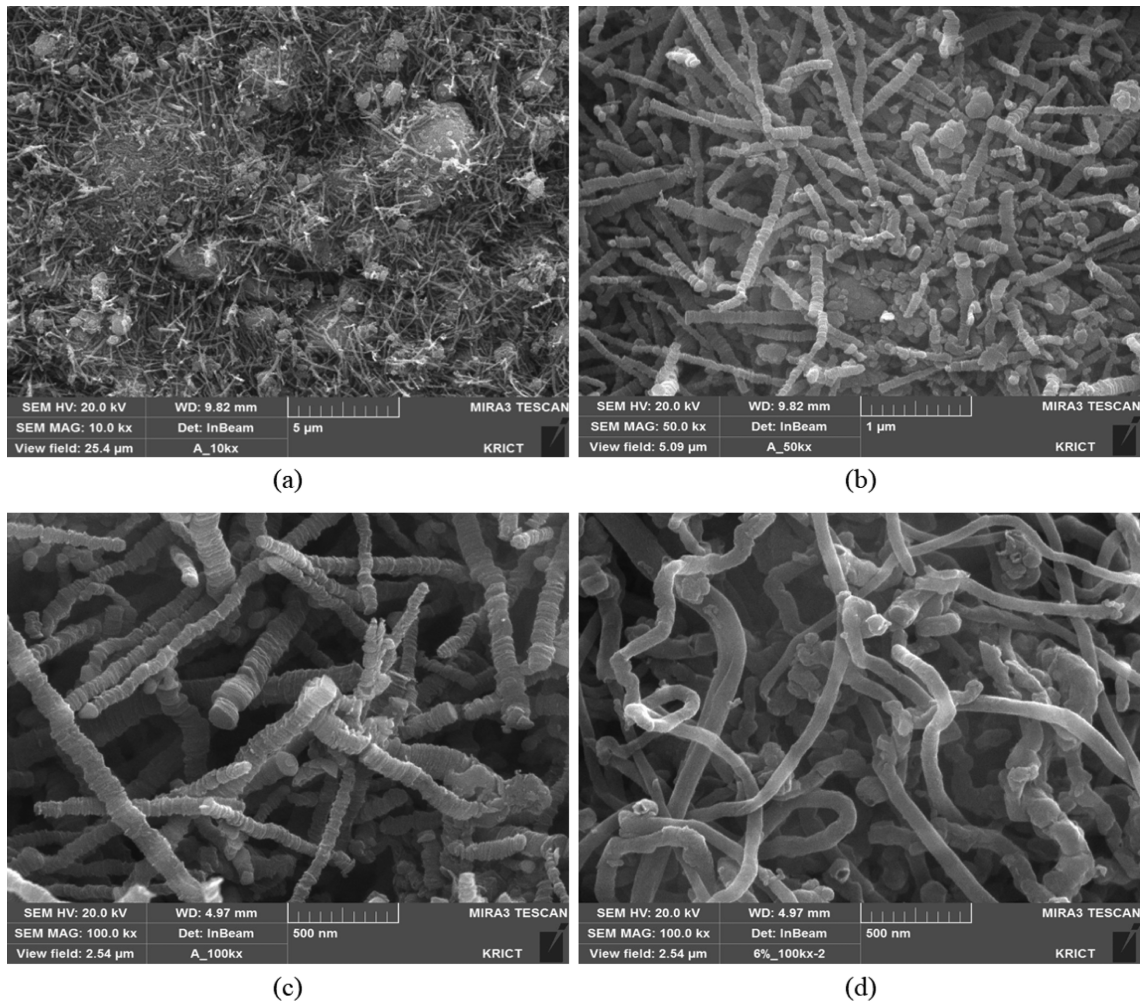


Fig. 7. SEM images of CNF: (a) 5 μm scale, (b) 1 μm scale, (c) 500 nm scale, (d) 500 nm scale after 6% hydrochloric acid treatment.

### 3-2. CNF 성장의 영향

Fig. 7은 CNF가 성장한 모습을 SEM (scanning electron microscopy)

분석으로 나타낸 것이다. (a)와 (b) 그리고 (c)에서 보여 지듯이 길거나 짧은 탄소 섬유가 정해진 규칙 없이 여러 방향으로 얽혀 서로

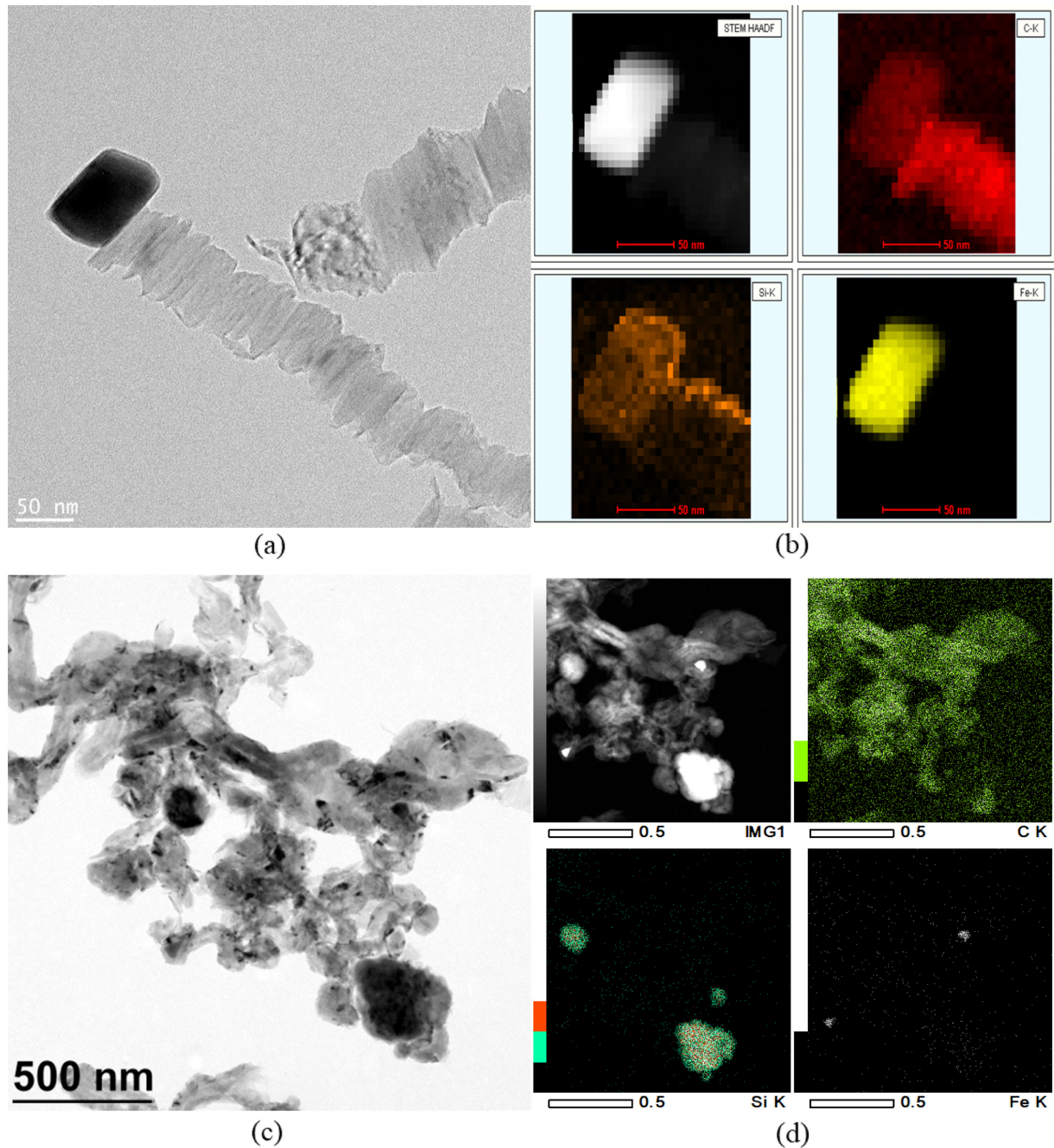


Fig. 8. TEM-EDS analysis: (a) TEM image of Fe catalyst, (b) EDS mapping of Fe catalyst, (c) TEM image for acid treatment, (d) EDS mapping for acid treatment.

네트워크를 형성하였으며 T-CNF 형태로 나타나고 있다[15]. 실리콘 음극 소재 활물질과 탄소 나노 섬유와의 결합을 보여주었다. (d)는 6%의 염산을 사용하여 산처리 공정을 한 것으로 거칠었던 표면이 매끄러워진 것을 확인하였다.

Fig. 8에는 TEM-EDS (energy-dispersive X-ray spectroscopy) 맵핑 분석을 통해 촉매에 의한 CNF 성장을 (a)와 (b)에 나타내었다. CNF가 Si/C 표면에 함침된 철촉매에서 온전히 성장한 것을 확인하였다. CNF를 성장시키기 위해 사용된 철 촉매는 그 역할이 끝났음에도 여전히 잔존하게 된다. 6%의 염산으로 불순물로 작용할 수 있는 촉매를 제거한 것을 (c)와 (d)에 나타내었다.

Fig. 9에는 Si/C/CNF 활물질에서 산처리 공정을 통해 철 촉매를

제거한 시료에 대한 원소를 분석하여 나타내었다. 함량으로 탄소는 54.99 wt%, 산소는 3.36 wt%, 실리콘은 41.25 wt%, 철은 0.40 wt%를 보여주어 거의 모든 철이 제거되었다. 철 촉매가 거의 제거되어 실리콘과 탄소 함량이 전체 비율에서 더 증가하였다[16].

Fig. 10은 CNF 성장량을 조절한 실리콘 합성 시료의 가역용량을 충전과 방전 그래프로 비교하여 나타낸 것이다. 반응 시간 및 온도와 가스 유량을 조절하여 Si/C/CNF 시료에서 CNF의 비중을 78, 100, 140 wt%로 조절 하였다. 초기 효율은 각각 CNF 78 wt%는 75.0%, CNF 140 wt%는 74.7%를 나타내었다. 방전 용량은 각각 CNF 78 wt%는 1967 mA h g<sup>-1</sup>, CNF 140 wt%는 1297 mA h g<sup>-1</sup>를 나타내었다. CNF 성장량이 증가함에 따라 방전 용량은 반비례하게 감소하는 경

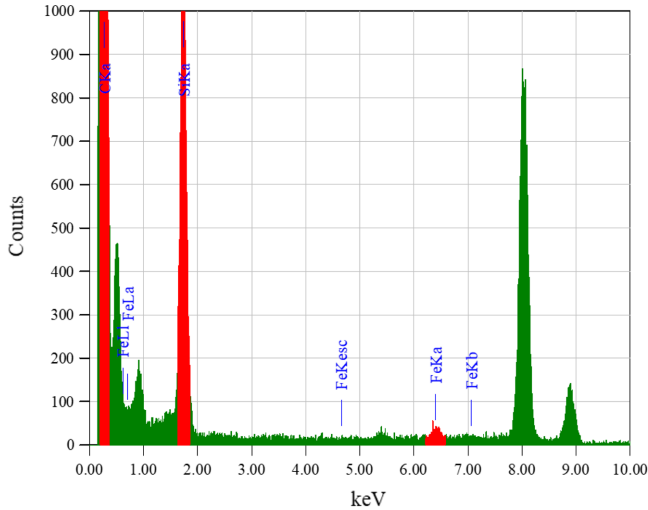


Fig. 9. Component analysis of Si/C/CNF material after removal of Fe with acid treatment.

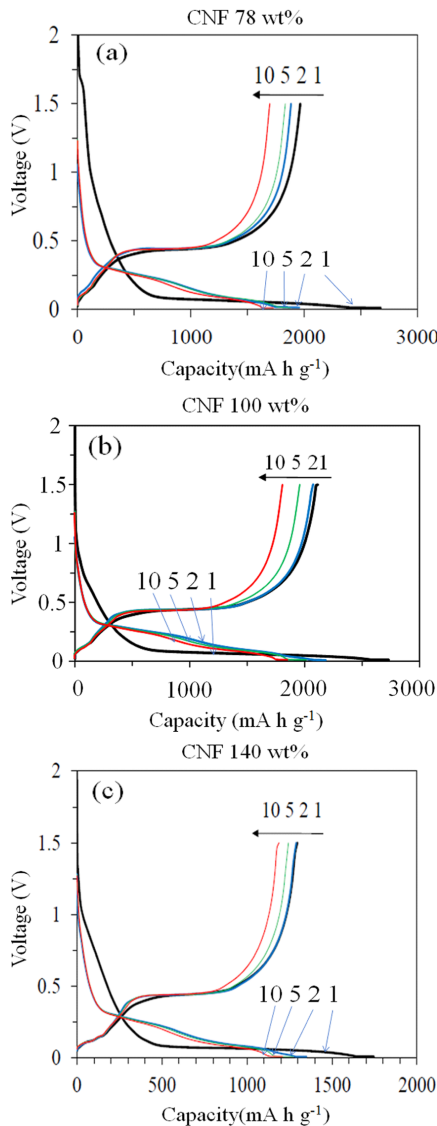


Fig. 10. Evaluation of reversible capacity of Si with CNF growth: (a) CNF 78 wt% growth, (b) CNF 100 wt% growth, (c) CNF 140 wt% growth.

Table 2. Charging and discharging voltage profile of Si/C/CNF

Si/C/CNF 100 wt%	
Initial charge capacity ( $\text{mA h g}^{-1}$ )	2731
Initial discharge capacity ( $\text{mA h g}^{-1}$ )	2112
Initial coulombic efficiency (%)	77.3
10th cycle life (%)	85.8

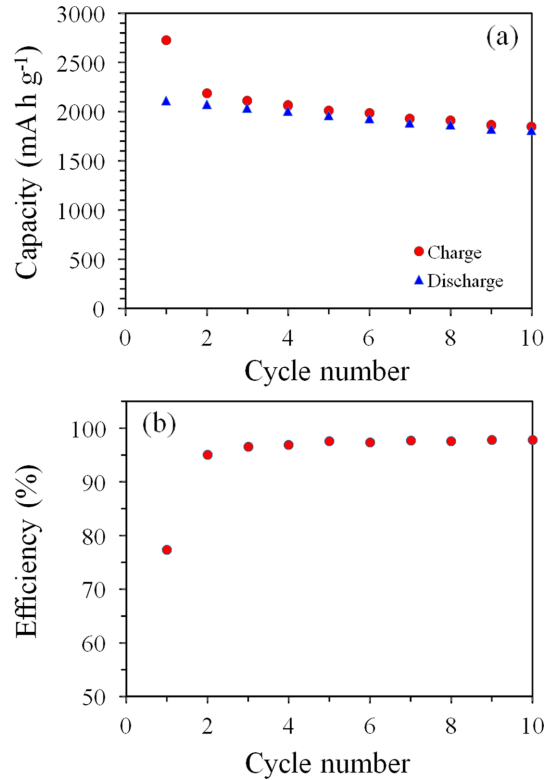


Fig. 11. Charge and discharge characteristics of CNF 100 wt% up to 10 cycles: (a) capacity, (b) efficiency.

향을 나타내었다. 용량을 구현하는 실리콘이 전체 입자에서 차지하는 비중이 감소하여 방전 용량이 상대적으로 낮아지게 되었다. 10 사이클까지의 용량유지율은 각각 CNF 78 wt%는 86%, CNF 140 wt%는 92%를 나타내었다. CNF의 성장량이 증가함에 따라 부피 팽창을 제어하는 탄소 함유들은 늘어나고 실리콘의 비중은 줄어들어 수명 특성이 크게 개선되었다[17].

Table 2와 Fig. 11에는 CNF 성장량 100%에 대한 Si/C/CNF 음극 소재 활물질의 방전 용량 및 효율을 나타내었다. 초기 방전 용량은  $2112 \text{ mA h g}^{-1}$ 이고 초기 쿨롱 효율은 실리콘의 부피 팽창에 따른 비가역성의 증가로 77.3%를 나타내었다. 두 번째 사이클부터는 안정적인 비가역 용량으로 인해 10 사이클까지에서도 충전 용량  $1852 \text{ mA h g}^{-1}$ 에 방전 용량  $1811 \text{ mA h g}^{-1}$ 으로 85.8%의 용량 유지율을 나타내어 초기 쿨롱 효율보다 향상된 것을 확인할 수 있었다. 산소 함량은 실리콘 대비 2% 미만으로 매우 낮아서 초기 비가역성을 향상시킬 것으로 예상된다. 왜냐하면 실리콘 음극 소재 활물질의 초기 비가역 용량 감소의 원인으로 산소와 리튬이온의 반응 결과로써 전해액내에 형성된 불화수소로 인해 실리콘이 산화물로 에칭되거나 전해액의 환원분해반응이 일어나기 때문이다 [18,19].

#### 4. 결 론

전극 제조 시 탄소 함유의 분리 방지 및 합성을 용이하게 하기 위한 열분해 탄소코팅 조건과 실리콘의 부피팽창 방지 및 공간 확보를 위한 CNF의 성장 조건을 최적화하였다. 실리콘의 표면과 평행하게 성장한 CNF는 표면 전도성과 부피팽창을 억제하는 역할을 하며, 실리콘의 표면과 수직으로 성장한 CNF는 실리콘 입자간의 전도성 및 팽창 공간 확보의 역할을 하여 고성능 리튬이온전지 음극활물질로 사용이 가능할 것으로 여겨진다. 산처리를 통해서 표면의 가공과 불순물의 제거로 전지의 성능 향상을 기대할 수 있다. 하지만 사업화를 진행함에 있어서 산의 회수 공정에 따른 비용부담 측면 또한 상수 조건으로 작용하기 때문에 실질적으로 현장에서 적용하기에는 무리가 있다. 원가절감이 뛰어난 불순물 제거 방법이나 불순물로 작용하지 않는 촉매를 찾기까지는 현재에는 연구실 수준에서 제거되는 결과만 확인하는 것에 만족하고 향후 연구를 더 진행해야 할 것이다. 나노급의 실리콘 입자 표면에 탄소층을 코팅 한 시료가 입도만 제어 한 실리콘과 상용품 SiO 음극 소재 활물질 보다 우수한 방전 용량(3473 mA h g<sup>-1</sup>)과 초기 효율(86.2%)을 보여 주었다. 표면 가공을 통해 실리콘의 부피팽창을 제어하면서 표면에 코팅된 탄소가 전기전도도를 향상시켰기 때문이다. CNF 성장량에 따라 초기 방전 용량, 초기 효율 및 용량 유지율이 각각 다른 특성을 보인다. CNF 성장량은 전체 합성 물질에서 실리콘이 차지하는 비중을 변화시키고 완충 역할을 하는 탄소 함유의 길이에도 영향을 미치기 때문에 이를 기반으로 하는 전극평가에서 전혀 다른 특성을 나타내게 된다. 따라서 고성능의 전지를 개발하기 위해서는 최적화된 CNF 성장량으로 합성 실리콘을 개발해야 한다.

#### 감 사

본 연구는 산업통상자원부 및 한국산업기술평가관리원의 소재부품기술개발사업(벤처형전문소재 기술개발사업, 10049609, 10 Ah 탑재 1500 mA h g<sup>-1</sup>급 비탄소계 리튬이온전지 음극소재 개발)의 일환으로 수행하였음.

#### References

- Dmitri, B. M., Victor, E. B., Rusli., and Cesare, S., "Revising Morphology of <111>-oriented Silicon and Germanium Nanowires," *Nano Convergence*, **2**(16), (2015).
- Lee, S. W., Lee, H. W., Ryu, I., Nix, W. D., Gao, H. and Cui, Y., "Kinetics and Fracture Resistance of Lithiated Silicon Nanostructure Pairs Controlled by Their Mechanical Interaction," *Nat. Commun.*, **6**(7533), (2015).
- Xin, X., Zhou, X., Wang, F., Yao, X., Xu, X., Zhu, Y. and Liu, Z., "A 3D Porous Architecture of Si/graphene Nanocomposite as High-performance Anode Materials for Li-ion Batteries," *J. Mater. Chem.*, **22**(16), 7724-7730(2012).
- Wang, B., Li, X., Zhang, X., Luo, B., Jin, M., Liang, M., Dayeh, S. A., Picraux, S. T. and Zhi, L., "Adaptable Silicon-Carbon Nanocables Sandwiched between Reduced Graphene Oxide Sheets as Lithium Ion Battery Anodes," *J. Am. Chem. Soc.*, **7**(2), 1437-1445 (2013).
- Jang, S. M., Miyawaki, J., Tsuji, M., Mochida, I. and Yoon, S. H., "The Preparation of a Novel Si-CNF Composite as an Effective Anodic Material for Lithium-ion Batteries," *Carbon*, **47**(15), 3383-3391(2009).
- Jung, D. H. and Chun, Y. N., "Study on the Design of Attached Revolution Body Horizontal Rotary Kiln Dryer and the Optimum Operational Conditions," *J. Ind. Eng. Chem.*, **18**(6), 575-579(2007).
- Eeom, M. J., Hahn, T. J., Lee, H. K. and Choi, S. M., "Performance Analysis Modeling for Design of Rotary Kiln Reactors," *Kosco*, **18**(3), 9-23(2013).
- Britton, P. F., Sheehan, M. E. and Schneider, P. A., "A Physical Description of Solids Transport in Flighted Rotary Dryers," *Powder Technol.*, **165**(2), 153-160(2006).
- Li, S. Q., Yan, J. H., Li, R. D., Chi, Y. and Cen, K. F., "Axial Transport and Residence Time of MSW in Rotary Kilns: Part I. Experimental," *Powder Technol.*, **126**(3), 217-227(2002).
- Dimov, N., Kugino, S. and Yoshio, M., "Carbon-coated Silicon as Anode Material for Lithium Ion Batteries: Advantages and Limitations," *Electrochim. Acta*, **48**(11), 1579-1587(2003).
- Kim, T. R., Wu, J. Y., Hu, Q. Li. and Kim, M. S., "Electrochemical Performance of Carbon/Silicon Composite as Anode Materials for High Capacity Lithium Ion Secondary Battery," *Carbon Letters*, **8**(4), 335-339(2007).
- Zhang, Z. L., Zhang, M. J., Wang, Y. H., Tan, Q. Q., Lv, X., Zhong, Z. Y., Li, H. and Su, F. B., "Amorphous Silicon-carbon Nanospheres Synthesized by Chemical Vapor Deposition Using Cheap Methyltrichlorosilane as Improved Anode Materials for Li-ion Batteries," *Nanoscale*, **5**(12), 5384-5389(2013).
- Jiang, T., Zhang, S. C., Lin, R. X., Liu, G. R. and Liu, W. B., "Electrochemical Characterization of Cellular Si and Si/C Anodes for Lithium Ion Battery," *Int. J. Electrochem. Sc.*, **8**, 9644-9651 (2013).
- Liu, H. P., Qiao, W. M., Zhan, L. and Ling, L. C., "In situ Growth of a Carbon Nanofiber/Si Composite and Its Application in Li-ion Storage," *New Carbon Mater.*, **24**(2), 124-130(2009).
- Guo, L. P., Yoon, W. Y. and Kim, B. K., "Fabrication and Characterization of a Silicon-Carbon Nanocomposite Material by Pyrolysis for Lithium Secondary Batteries," *Electron Mater. Lett.*, **8**(4), 405-409(2012).
- Kim, Y. J., Lee, H. J., Lee, S. W., Cho, B. W. and Park, C. R., "Effects of Sulfuric Acid Treatment on the Microstructure and Electrochemical Performance of a Polyacrylonitrile (PAN)-Based Carbon Anode," *Carbon*, **43**(1), 163-169(2005).
- Zhang, Z. L., Wang, Y. H., Ren, W. F., Tan, Q. Q., Chen, Y. F., Li, H., Zhong, Z. Y. and Su, F. B., "Scalable Synthesis of Interconnected Porous Silicon/Carbon Composites by the Rochow Reaction as High-Performance Anodes of Lithium Ion Batteries," *Angew. Chem. Int. Edit.*, **126**(20), 5265-5269(2014).
- Yoon, S. H., Park, C. W., Yang, H. J., Korai, Y. Z., Mochida, I. S., Baker, R. K. and Rodriguez, N. M., "Novel Carbon Nanofibers of High Graphitization as Anodic Materials for Lithium ion Secondary Batteries," *Carbon*, **42**(1), 21-32(2004).
- Si, Q., Hanai, K., Ichikawa, T., Hirano, A., Imanishi, N., Takeda, Y. and Yamamoto, O., "A High Performance Silicon/carbon Composite Anode with Carbon Nanofiber for Lithium-ion Batteries," *J. Power Sources*, **195**(6), 1720-1725(2010).