

실리카로 코팅된 흑연을 이용한 리튬 이차전지용 흑연/실리콘/피치 복합소재의 전기화학적 특성

이수현 · 이종대[†]

충북대학교 화학공학과
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1
(2019년 8월 16일 접수, 2019년 10월 8일 수정본 접수, 2019년 10월 8일 채택)

Electrochemical Characteristics of Graphite/Silicon/Pitch Anode Composites for Lithium Ion Batteries using Silica-Coated Graphite

Su Hyeon Lee and Jong Dae Lee[†]

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

(Received 16 August 2019; Received in revised form 8 October 2019; accepted 8 October 2019)

요 약

본 연구에서는 인조흑연의 낮은 이론용량을 개선하기 위하여 음극소재로서 흑연/실리콘/피치 복합소재의 전기화학적 성능을 조사하였다. 구형의 인조 흑연 표면을 polyvinylpyrrolidone (PVP) 양친성 물질로 코팅한 후 실리카를 성장시켜 흑연/실리카 소재를 합성하였으며, 석유계 피치 코팅과 마그네슘 열 환원법을 통해 흑연/실리콘/피치 복합소재를 제조하였다. 흑연/실리콘/피치 복합소재의 전극은 poly(vinylidene fluoride) (PVDF), carboxymethyl cellulose (CMC), polyacrylic acid (PAA) 바인더에 따라 제조하였으며, 다양한 전해액과 첨가제를 이용하여 전지를 조립하였다. 흑연/실리콘/피치 복합소재는 X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM)와 thermogravimetric analyzer (TGA)를 통해 물리적 특성을 분석하였으며, 전기화학적 특성은 충·방전 사이클, 율속, 순환전압전류, 임피던스 테스트를 통해 조사하였다. 흑연/실리콘/피치 복합소재는 흑연 : 실리카 : 피치 = 1 : 4 : 8일 때 높은 사이클 안정성을 보였다. PAA 바인더를 사용하여 제조된 전극은 높은 용량과 안정성을 보였으며, EC:DMC:EMC 전해액을 사용하였을 때 719 mAh/g의 높은 초기 용량과 우수한 사이클 안정성 나타내었다. 또한 vinylene carbonate (VC) 첨가시에 2 C/0.1 C 일 때 77% 용량 유지율과 0.1 C/0.1 C 일 때 88% 용량 회복을 나타냄을 확인하였다.

Abstract – In this study, the electrochemical performance of Graphite/Silicon/Pitch composites as anode material was investigated to improve the low theoretical capacity of artificial graphite. Spherical artificial graphite surface was coated with polyvinylpyrrolidone (PVP) amphiphiles material to synthesize Graphite/Silica material by silica islands growth. The Graphite/Silicon/Pitch composites were prepared by petroleum pitch coating and magnesiothermic reduction. The Graphite/Silicon/Pitch composite electrodes manufactured using poly(vinylidene fluoride) (PVDF), carboxymethyl cellulose (CMC) and polyacrylic acid (PAA) binders. The coin type half cell was assembled using various electrolytes and additives. The Graphite/Silicon/Pitch composites were analysed by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and a thermogravimetric analyzer (TGA). The electrochemical characteristics of Graphite/Silicon/Pitch composite were investigated by constant current charge/discharge, rate performance, cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. The Graphite/Silicon/Pitch composites showed high cycle stability at a graphite/silica/pitch ratio (1:4:8 wt%). When the electrode is prepared using PAA binder, the high capacity and stability is obtained. The coin type half cell assembled using EC: DMC: EMC electrolyte showed high initial capacity (719 mAh/g) and excellent cycle stability. The rate performance has an capacity retention (77%) at 2 C/0.1 C and an capacity recovery (88%) at 0.1 C / 0.1 C when the vinylene carbonate (VC) was added.

Key words: Stöber method, Graphite/Silicon/Pitch, Binder, Electrolyte, Lithium ion battery

[†]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.

1. 서 론

전기 자동차 및 휴대용 전자 장치의 수요가 증가함에 따라 값싸고 지속가능하며 안정적인 에너지 공급에 필요한 새로운 에너지 개발 연구를 필요로 하고 있다[1]. 전기 화학적 에너지 저장 장치 중 하나인 리튬 이온 전지의 높은 에너지 밀도는 전극 물질이 단위 질량 또는 단위 체적 당 더 많은 용량을 제공할 수 있게 해준다[2]. 리튬 이온 전지의 요구사항은 생활수준이 높아짐에 따라 에너지 밀도, 크기, 무게, 비용 및 수명에 대해 증가하는 요구를 충족시키기 위해 성능 개선을 위한 새로운 전극 재료에 대한 연구가 진행되고 있다[3].

전기 자동차 및 에너지 저장용 중대형 배터리 시장이 활성화됨에 따라 고용량 음극소재의 수요가 증가하며 기존의 탄소계, 흑연계 음극재 중심에서 고용량 음극소재인 실리콘계에 대한 연구가 주목받고 있다[4]. 실리콘 소재는 4200 mAh/g의 고용량을 보유하고 있지만 약 400%의 부피 팽창으로 인해 높은 비가역용량 및 낮은 사이클 안정성을 가지고 있다[5]. 이러한 큰 부피 팽창은 음극소재의 균열으로 인한 활물질 손상 및 고체 전해질 계면(SEI)의 연속 생성을 야기하며 이는 저항의 증가와 불안정한 SEI 층의 형성을 나타내게 된다[6,7]. 실리콘의 부피팽창을 완화하기 위한 연구로 리튬과의 반응 시점이 다른 금속 복합소재[8], 우수한 이온 전도도와 기계적 응력에 대한 내성을 가지는 탄소 복합소재[9], 금속 물질의 부피 팽창을 수용할 수 있는 다공성 구조[10], 팽창하는 체적을 줄이기 위한 나노 실리콘 입자의 사용[11], 양친성 고분자 물질과 APTES, APTMS를 사용하여 흑연의 표면에 실리카를 결합시켜 마그네슘 열 환원법을 이용한 흑연/실리콘/탄소 복합소재[12] 등의 연구가 진행되고 있다. 또한 전극 제조과정에서 유계 바인더인 poly(vinylidene fluoride) (PVDF)와 수계바인더인 carboxymethyl cellulose (CMC), polyacrylic acid (PAA) 등의 바인더에 따른 내부 작용기 간의 결합에 의해 부피 팽창을 완화하여 음극소재의 안정성을 높이는 방법[13]과 전해액 첨가제인 vinylene carbonate (VC), vinyl ethylene carbonate (VEC), fluoroethylene carbonate (FEC), succinic anhydride (SA), lithium bis (oxalato)borate (LiBOB) 등을 사용하여 전해액 분해 반응을 감소시키고 낮은 저항을 가지는 안정적인 SEI 층의 형성 방법에 대한 연구가 이루어지고 있다[14].

본 연구에서는 리튬이차전지의 음극소재인 인조흑연의 낮은 이온 용량을 개선하고 복합소재의 전기화학적 안정성을 증진시키기 위하여 실리카 비율 및 피치 코팅 비율에 따라 흑연/실리콘/피치 복합소재를 제조하였으며, 바인더와 전해액 첨가제를 변수로 전기화학적 성능을 조사하였다. 지금까지 연구되어진 탄소 코팅과정에 의한 실리온 단순 혼합 형태의 복합소재 제조와 달리 흑연 표면의 실리온 부착 기술을 통해 연구를 진행하였다. 구형의 인조흑연에 양친매성 물질인 polyvinylpyrrolidone (PVP) 소재 코팅을 통해 스토퍼 법을 이용하여 반구형 형태의 실리카를 성장시켜 흑연/실리카 복합소재를 제조하였다. 제조된 흑연/실리카 복합소재는 탄소전극체로 석유계 피치를 사용하여 흑연/실리카/피치 복합소재를 제조하였으며, 마그네슘 열 환원법을 이용하여 실리카를 환원시켜 흑연/실리콘/피치 음극 복합소재를 합성하였다. 제조된 흑연/실리콘/피치 복합소재는 X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM)와 thermogravimetric analyzer (TGA) 장비를 사용하여 물리적 특성을 분석하였다. 전극은 PVDF, CMC와 PAA의 바인더에 따라 제조하였으며, Li metal을 상대전극으로 하고 1.0 M LiPF₆ (EC:DMC:

EMC=1:1:1 vol%), 1.0 M LiPF₆ (EC:DEC=1:1 vol%)와 첨가제인 VC가 추가된 전해액을 사용하여 전지를 제조한 후 충·방전 사이클, 율속, 순환전압전류, 임피던스 테스트 등의 전기화학적 테스트를 통하여 리튬이차전지의 음극소재로서 전기화학적 성능을 조사하였다.

2. 실 험

2-1. 흑연/실리카 복합소재 제조

흑연/실리카 복합소재는 양친성 물질인 PVP(Mw:40,000 g/mol, Sigma Aldrich)소재를 흑연 표면에 코팅하여 실리카 씨앗이 부착될 수 있는 환경을 만든 후 성장시키는 방법을 통하여 제조되었다. PVP 소재 3 g은 증류수에 1시간 동안 용해되었으며, 5 g의 인조흑연(19~23 μm, MTKR)을 첨가하여 3시간 동안 교반하였다. 혼합 용액은 500 ml의 증류수를 기준으로 세 번 수세하여 24시간 동안 오븐에서 건조하여 흑연/PVP 소재를 제조하였다. 제조된 흑연/PVP 소재는 1시간 동안 60 °C에서 에탄올 용매 하에 교반하여 표면의 케톤 작용기를 에놀 작용기로 활성화하였다. 이후, 증류수와 촉매제인 NH₃ (28~30%, SAMCHUN chemical)를 첨가하여 30분 동안 교반하였으며, 전구체인 tetraethyl orthosilicate (TEOS, 98%, Sigma Aldrich)를 첨가하여 48시간 동안 추가 교반하였다. 교반된 용매는 80 °C 오븐에서 24시간 동안 건조하여 흑연과 흑연 표면에 성장된 실리카의 중량비가 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4인 흑연/실리카 복합소재를 제조하였다.

2-2. 흑연/실리콘/피치 음극소재 제조

제조된 흑연/실리카 소재는 THF (99.5%, OCI Company Ltd.) 용매를 사용하여 탄소전극체로 석유계 잔사유를 420 °C에서 3시간 열처리 하여 얻어진 석유계 피치를 코팅하였으며, 2시간 동안 800 °C에서 열처리하여 흑연/실리카/피치 복합소재를 합성하였다. 실리카 함량에 따른 변수는 흑연 : 실리카 : 피치를 1 : 2 : 3, 1 : 3 : 4.5, 1 : 4 : 6의 중량비로 제조하였으며, 피치 코팅 비율에 따른 변수는 흑연 : 실리카 : 피치를 1 : 4 : 6, 1 : 4 : 7, 1 : 4 : 8의 중량비로 흑연/실리카/피치 음극소재를 제조하였다. 마그네슘 열 환원법을 이용하여 실리카를 실리콘으로 환원하는 과정은 흑연/실리카/피치의 실리카를 기준으로 마그네슘(≥99%, Sigma Aldrich)을 1 : 0.8의 질량비로 혼합하여 650 °C 아르곤 분위기 하에 6시간 동안 열처리 하였다. 환원된 흑연/실리콘/MgO/피치는 5 M의 HCl (35~37 wt%, Sigma Aldrich) 용매로 산처리한 후 pH 7을 기준으로 반복적으로 수세하였으며, 오븐에서 24시간 동안 건조하여 흑연/실리콘/피치 음극소재를 제조하였다. 피치코팅 비율에 따라 제조된 흑연/실리콘/피치 복합소재는 각각 G/Si/C-6, G/Si/C-7, G/Si/C-8으로 표기하였다. 흑연/실리콘/피치 복합소재의 모식도와 제조 공정을 Fig. 1과 Fig. 2에서 보여주고 있다.

2-3. 리튬이차전지 물성 분석 및 전기화학적 특성 분석

제조된 흑연/실리콘/피치 복합소재의 물성 분석은 결정구조를 확인하기 위해 XRD (Bruker-D-5005, Bruker)를 사용하였고, 합성된 소재의 함량을 측정하기 위해서 TGA (SDT-2960, TA-Instruments) 분석을 하였다. 또한 흑연/실리콘/피치 음극소재 제조 과정에서 흑연 표면에 실리카가 성장된 형태는 SEM (Zeiss Ultra Plus, Oberkochen)을 통해 확인하였다. 제조된 흑연/실리콘/피치 음극소재의 전기화

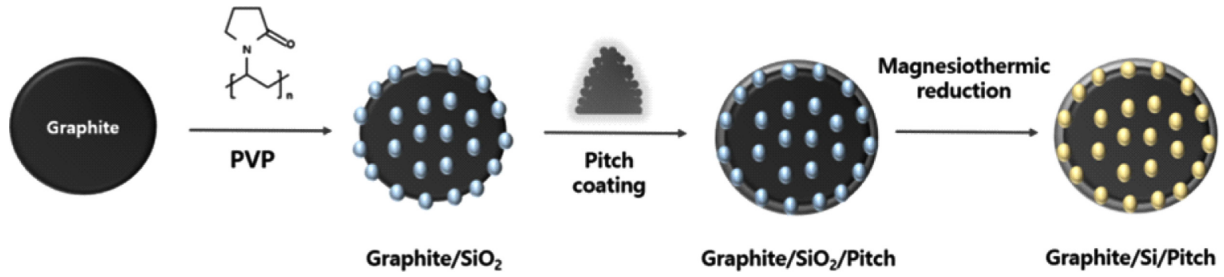


Fig. 1. Schematic diagram of the preparation process of Graphite/Silicon/Pitch composites.

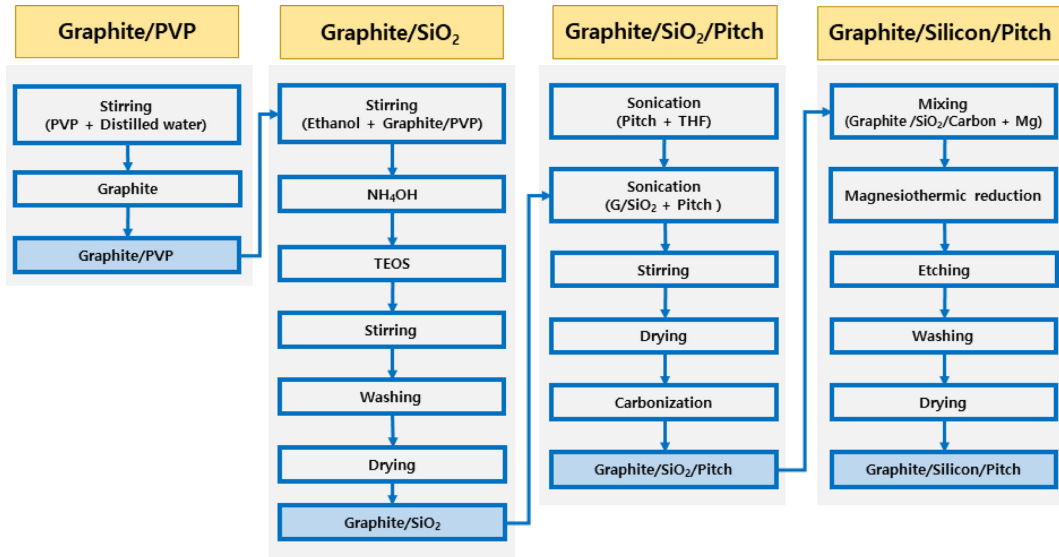


Fig. 2. Manufacturing procedure of Graphite/Silicon/Pitch composites.

학적 성능 분석을 위해 활물질(흑연/실리콘/피치), 도전재(Super P)와 유계바인더인 PVDF를 80:10:10의 중량비로 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP, Sigma Aldrich) 용매 하에 슬러리 제조하였으며, 수계바인더인 CMC와 PAA는 증류수를 용매로 하여 슬러리를 제조한 후 구리 호일에 코팅하여 전극을 제조하였다. 상대전극으로 Li metal을 이용하여 1.0 M LiPF₆ (EC:DMC:EMC=1:1:1 vol%), 1.0 M LiPF₆ (EC:DEC=1:1 vol%)와 각각의 전해액에 5 wt%의 VC 첨가제가 추가된 전해액을 사용하여 코인셀을 제조하였다. 제작된 전지는 WBCS 3000 Battery Cycler(Won A Tech)를 이용하여 사이클, 율속 테스트 등을 통해 전기화학적 성능을 평가하였다. 또한 ZIVE LAB MP2 (Won A Tech)를 사용하여 0.1 mV/s 주사 속도로 순환 전압전류 테스트를 수행하였으며, 임피던스는 1000 KHz~0.01 Hz의 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 흑연/실리콘/피치 음극소재의 물성 분석

양친성 물질인 PVP소재로 코팅된 흑연의 표면에 성장된 반구형의 실리카 입자를 240 °C의 연화점을 가지는 피치로 코팅한 후 마그네슘 열 환원과정을 통해 실리콘으로 환원 시켰으며, 흑연/실리콘/피치 음극소재는 피치 코팅 비율을 변수로 제조하였다. 본 연구에서의 마그네슘 열 환원법 조건과 유사한 방법의 실리카의 전환률은 26 wt%를 보인다[15]. 피치 코팅 비율에 따른 G/Si/C-6, G/Si/C-7, G/Si/C-8

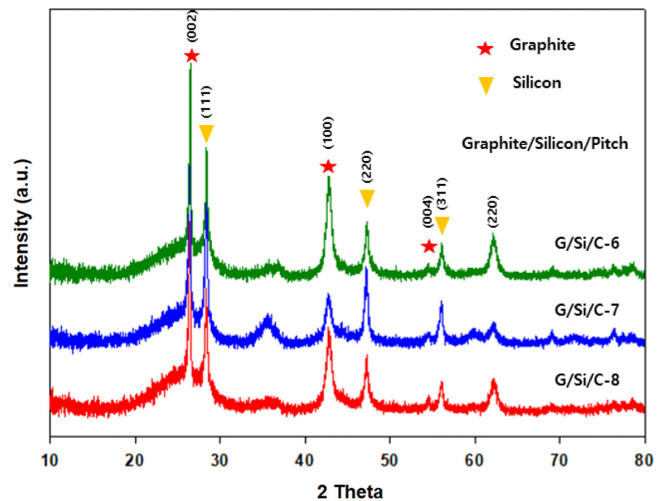


Fig. 3. XRD patterns of Graphite/Silicon/Pitch composites.

복합소재의 흑연과 실리콘 결정구조를 확인하기 위하여 XRD 분석을 하여 Fig. 3에 도시하였다. 복합소재의 흑연은 26.4°, 42.8°, 44.4°, 54.4°에서 2θ의 주요 피크가 나타났으며, 이는 (002), (100), (101), (004)의 결정구조를 가진다. 또한 실리카가 실리콘으로 환원되었음을 확인하기 위한 피크로서 2θ가 28.3°, 47.2°, 56°일 때 실리콘 주요 피크가 나타났으며, (111), (220), (311)의 결정구조를 가짐을 확인하였다.

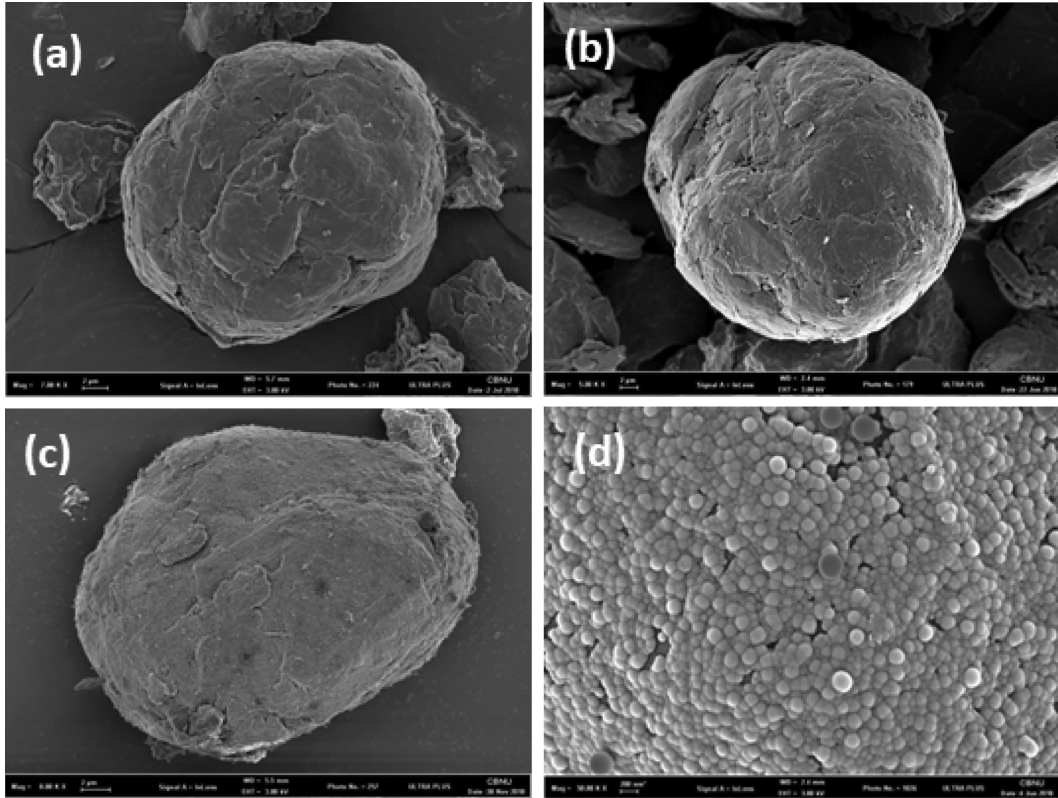
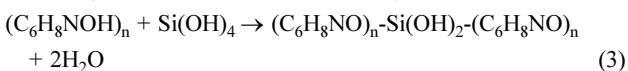
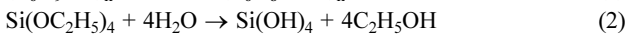


Fig. 4. SEM images of Graphite/Silicon/Pitch composites (a) Graphite, (b) Graphite/PVP, (c), (d) Graphite/SiO₂.

흑연/PVP 표면에서의 실리카의 형태와 표면특성을 확인하기 위한 SEM 분석 이미지를 Fig. 4에 나타내었다. SEM 분석 결과 PVP 소재가 코팅된 흑연의 표면에 반구형 섬 형태의 실리카가 성장되어 균일하게 코팅되었음을 확인하였다. 이는 실리콘 전구체인 TEOS의 가수분해 반응으로 형성되는 하이드록시기(-OH) 작용기와 흑연 표면에 코팅된 PVP 층의 상호변이성에 의해 나타나는 -OH 작용기 간의 결합으로 인해 실리카 입자의 불균일한 핵이 형성되어 반구형의 형태로 성장된 것으로 생각되며 Choi등[16]의 연구에서와 유사한 반응성을 보인다. 흑연/실리카 복합소재의 흑연 표면의 PVP 층과 TEOS의 반응에 의한 실리카 성장과정에 대한 반응식을 식 (1)-(3)에 나타내었다. 식 (1)은 양친성 물질인 PVP 소재의 케토-엔올 상호변이성에 대한 반응식, 식 (2)는 전구체인 TEOS의 가수분해 반응이며 식 (3)은 PVP층과 실리카 전구체간의 결합 반응식이다.



흑연/실리콘/피치 복합소재의 탄소 함량을 조사하기 위해 탄소전구체인 피치 코팅 조성에 따라 제조된 음극소재의 TGA 분석을 하여 Fig. 5에 나타내었다. TGA 분석은 공기 분위기하에 5 °C/min의 승온 속도로 25~1000 °C의 온도 구간을 조건으로 하여 측정되었다. 분석 결과 450~600 °C 구간에서 흑연과 피치계 탄소의 열분해 과정에 의한 급격한 무게 손실이 나타나며, 복합소재 G/Si/C-6, G/Si/C-7, G/Si/C-8의 흑연과 피치계 탄소의 손실 함량은 각각 47.9, 52.5, 56.6 wt%로 피치 코팅 함량이 증가할수록 복합소재의 탄소

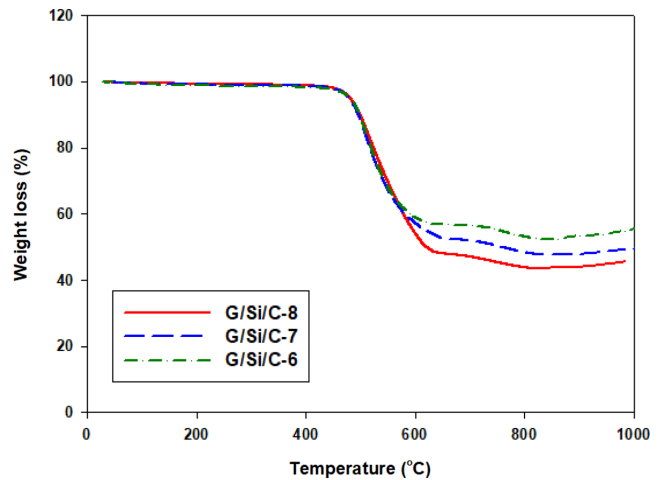


Fig. 5. TGA curves of Graphite/Silicon/Pitch composites.

함량이 증가함을 확인하였다. 또한 잔류량에서 실리콘과 산소의 산화반응에 의해 800 °C 이후 무게가 증가되는 것이 관찰되었다[17].

3-2. 흑연/실리콘/피치 음극소재의 전기화학적 특성

흑연/실리콘/피치 복합소재의 실리카 함량에 따른 전기화학적 성능을 평가하기 위해 0.1 C에서의 사이클 충·방전 테스트 특성을 Fig. 6에 제시하였다. 구형 인조흑연은 초기 충·방전 가역용량 73% 과 높은 사이클 안정성을 가지지만 초기 용량은 328 mAh/g으로 낮은 용량이 나타나는 것을 확인하였다. 흑연 : 실리카 : 피치의 중량비가 1 : 2 : 3, 1 : 1 : 3, 1 : 4 : 5, 1 : 4 : 6일 때 흑연/실리콘/피치 음극소

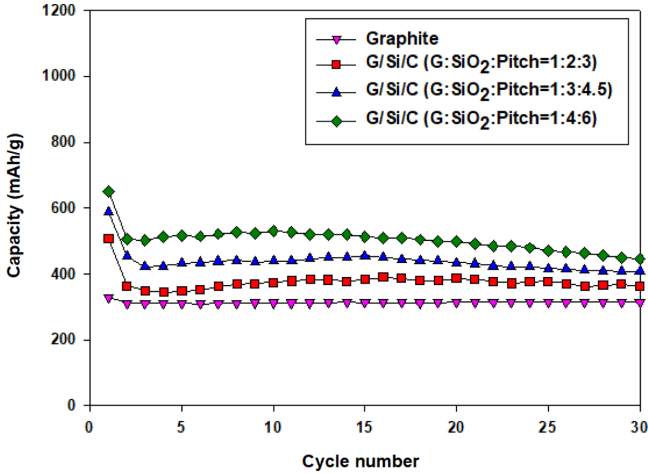


Fig. 6. Cycle performances of Graphite/Silicon/Pitch composites with different silica contents.

제의 초기 용량은 505, 587, 650 mAh/g으로 흑연보다 높은 용량을 나타내었으며, 초기 충·방전 가역용량은 71, 72, 71%로 흑연과 유사한 경향을 보였다. 복합소재의 사이클 안정성은 각각 98, 90, 87%의 효율을 나타내었다. 흑연/실리콘/피치 복합소재 실험 결과 실리카의 함량이 증가할수록 용량이 증가함을 보였으며, 안정성은 떨어지는 경향성을 보였다.

실리카 함량 연구에서 가장 높은 용량을 보인 흑연 : 실리카 : 피치가 1 : 4 : 6 비율에 대하여 피치 코팅 함량에 따른 실험을 진행하였다. 탄소 전구체인 석유계 피치 코팅 함량에 따라 제조된 흑연/실리콘/피치 음극 복합소재의 전기화학적 성능을 평가하기 위해 사이클 충·방전 테스트를 진행하였다. 복합소재 G/Si/C-6, G/Si/C-7, G/Si/C-8의 전기화학적 성능 평가는 0.1C 조건에서 진행하였으며, 이에 대한 사이클 충·방전 테스트 특성을 Fig. 7에 제시하였다. 복합소재 G/Si/C-6, G/Si/C-7, G/Si/C-8의 초기 용량은 650, 567, 441 mAh/g을 나타내었으며, 초기 충·방전 가역용량은 71, 73, 74%를 보였다. 복합소재의 사이클 안정성은 각각 88, 90, 97%의 효율을 보였으며, 또한 96% 이상의 쿨롱 효율을 나타내었다. 흑연/실리콘/피치 음극소재의 피치 코팅 함량에 따른 실험 결과 석유계 피치의 코팅 함량이 증가할수록 초기 효율과 사이클 안정성이 증가하는 경향을 보였

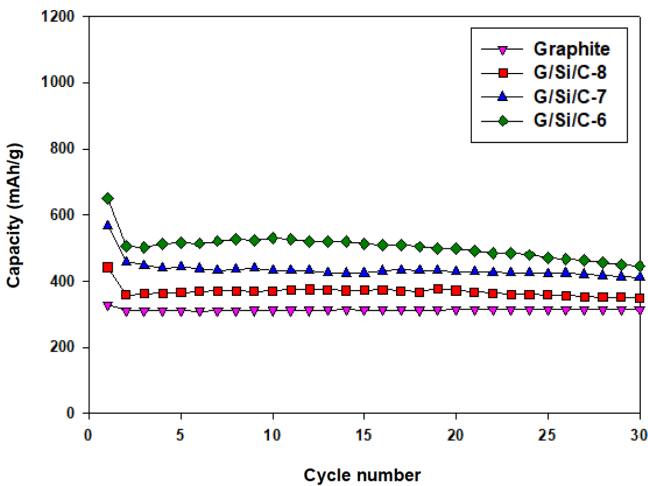


Fig. 7. Cycle performances of Graphite/Silicon/Pitch composites with different pitch contents.

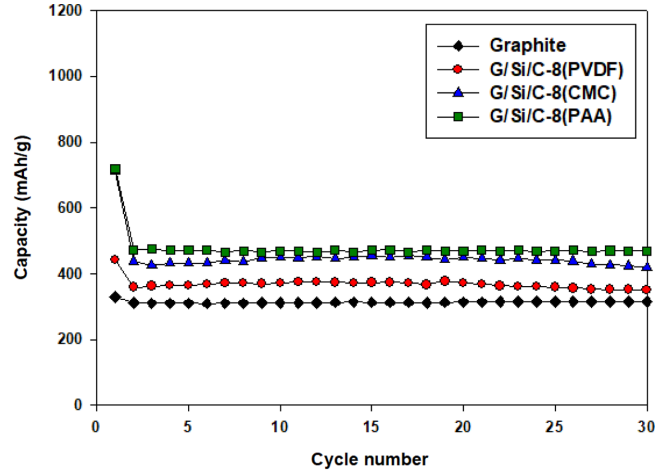


Fig. 8. Cycle performances of Graphite/Silicon/Pitch composites according to binders.

다. 이는 Yang등[18]의 연구와 같이 흑연과 피치소재를 포함하는 실리콘/탄소 복합소재에서 피치의 함량에 따른 실험 결과 피치의 함량이 증가할수록 높은 초기 효율과 안정성을 나타내었으며, 이는 본 연구에서의 결과와 유사한 경향성을 보인다.

흑연/실리콘/피치 복합소재의 피치 코팅 함량에 따른 실험에서 가장 높은 초기 가역용량과 안정성을 보인 G/Si/C-8 복합소재에 대해 유계 바인더 PVDF, 수계 바인더 CMC, PAA에 따른 전기화학적 성능을 평가 실험을 진행하였다. 실험은 0.1 C에서의 사이클 충·방전 테스트를 진행하여 Fig. 8에 제시하였다. PVDF, CMC, PAA 바인더에 대한 음극소재의 초기 용량은 441, 710, 719 mAh/g을 보였으며, 초기 충·방전 가역용량은 74, 81, 78%를 나타내었다. 복합소재의 사이클 안정성은 30사이클에서 효율 97, 95, 99%를 보였으며, 또한 96% 이상의 쿨롱 효율을 나타내었다. 바인더에 따른 흑연/실리콘/피치 복합소재의 전기화학적 성능은 수계 바인더인 PAA 바인더를 사용하였을 때 가장 높은 사이클 안정성을 보였다. 이는 PAA 바인더를 사용하였을 때 사이클 후 실리콘의 팽창으로 인한 전극 팽창과 균열이 완화되기 때문에 안정성을 보이는 것이라 생각된다[19]. 또한, 수계 바인더인 PAA의 선형 고분자 사슬이 카르복시 작용기(-COOH)와 수소 결합으로 망상 중합체를 형성하여 부분

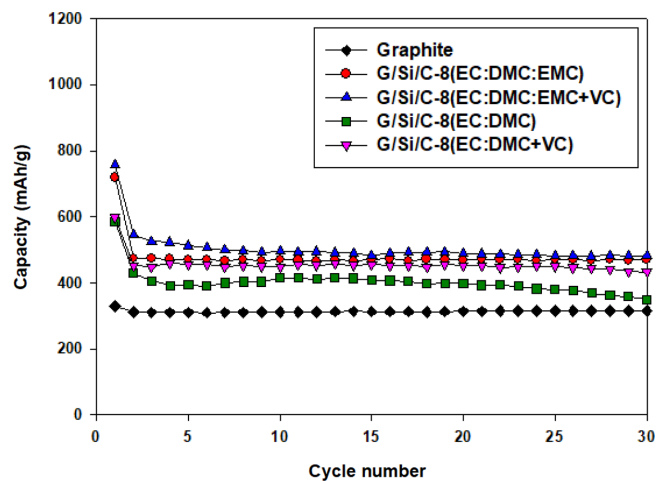


Fig. 9. Cycle performances of Graphite/Silicon/Pitch composites according to electrolyte additives.

적으로 가교결합 되는 반응에 의해 전극의 부피팽창을 완충시켜 사이클 안정성이 증가되는 것이라 생각된다[20].

흑연/실리콘/피치 복합소재인 G/Si/C-8를 PAA 바인더로 전극을 제조하여 전해액과 첨가제에 따른 전기화학적 성능을 평가하였다. 실험은 0.1 C에서의 사이클 충·방전 테스트를 진행하여 Fig. 9에 제시하였다. EC:DMC:EMC, EC:DMC:EMC + VC 5 wt%, EC:DMC, EC:DMC + VC 5 wt% 각각의 전해액에 대한 흑연/실리콘/피치 복합소재 초기 용량은 719, 757, 586, 598 mAh/g를 보였으며, 초기 충·방전 가역용량은 78, 77, 70, 68%를 나타내었다. 복합소재의 사이클 안정성은 30사이클을 기준으로 99, 88, 82, 96%의 사이클 효

율을 보였으며, 또한 97% 이상의 쿨롱 효율을 나타내었다. 전해액의 종류에 따른 실험 결과 EC:DMC:EMC 전해액을 사용하여 실험한 경우 초기 가역용량과 사이클 안정성이 우수한 특성을 보였다. 첨가제인 VC가 사용된 전해액의 경우 VC의 분해반응이 용매의 분해반응보다 빠르기 때문에 전해액의 부반응이 억제되어 저항이 낮고 안정적인 SEI 층을 형성하여 EC:DMC + VC 5 wt%의 전해액이 EC:DMC 전해액보다 높은 사이클 안정성을 보이는 것으로 생각된다[21].

흑연/실리콘/피치 복합소재의 다양한 C-rate에서의 속도 특성을 나타내기 위하여 Fig. 10에 율속 테스트를 도시하였다. 율속 테스트는 용량과 사이클 안정성 면에서 우수한 특성을 보인 PAA 바인더 전극을 기준으로 EC : DMC : EMC, EC : DMC : EMC, EC : DMC와 EC : DMC + VC 5 wt% 전해액을 사용한 음극소재에 대해 실험하였다. 율속 테스트는 CC/CV 조건으로 C-rate를 0.1 C, 0.2 C, 0.5 C, 1 C, 2 C, 0.1 C로 변경시키며 실험하였다. 각각의 전해액은 0.1C에서 603, 604, 569, 578 mAh/g를 보였으며, 0.2C에서 581, 565, 546, 550 mAh/g를 그리고 다시 0.1C에서 503, 523, 457, 510 mAh/g를 나타내었다. 각각의 전해액 조건에서 2 C/0.1 C는 69, 77, 66, 79%를 보였으며, 0.1 C/0.1 C 일 때 83, 88, 80, 88%의 회복을 보였다. VC가 첨가된 전해액의 경우 안정적으로 형성된 SEI층으로 인해 리튬화 동안 실리콘의 부피 변화를 수용할 수 있으며, 지속적인 전해질 분해를 방지하여 가역성 측면에서 안정성이 높기 때문에 고율속에서 높은 사이클 용량과 안정성을 나타내는 것으로 생각된다[22].

흑연/실리콘/피치 복합소재의 전해액과 첨가제에 따른 전극 표면 반응을 알아보기 위한 순환 전압 전류 테스트를 Fig. 11에 제시하였다. 순환 전압 전류 테스트는 0.1 mV/s scan rate로 0~2.5 V 구간에서



Fig. 10. Rate performances of Graphite/Silicon/Pitch composites according to electrolyte additives.

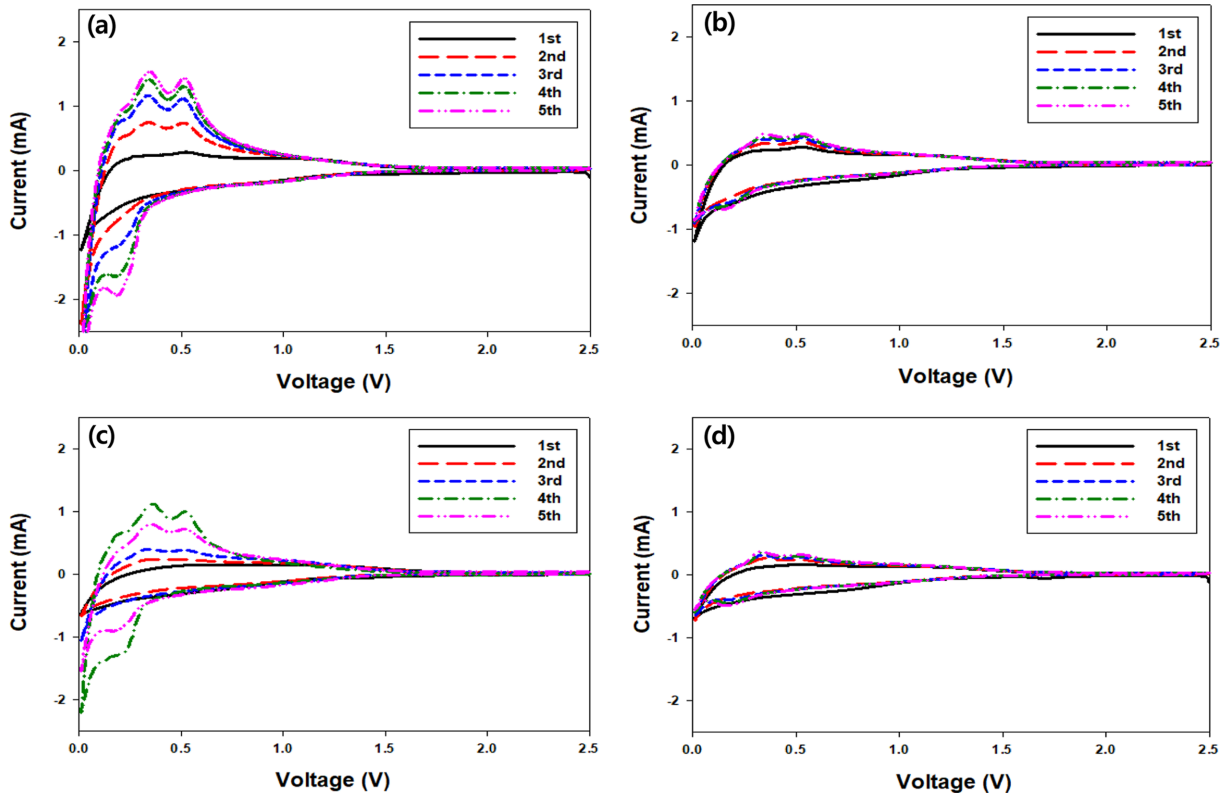


Fig. 11. Cyclic voltammograms of Graphite/Silicon/Pitch composites according to electrolyte additives (a)EC : DMC : EMC, (b)EC : DMC : EMC + VC 5 wt%, (c)EC : DMC, (d)EC : DMC + VC 5 wt%.

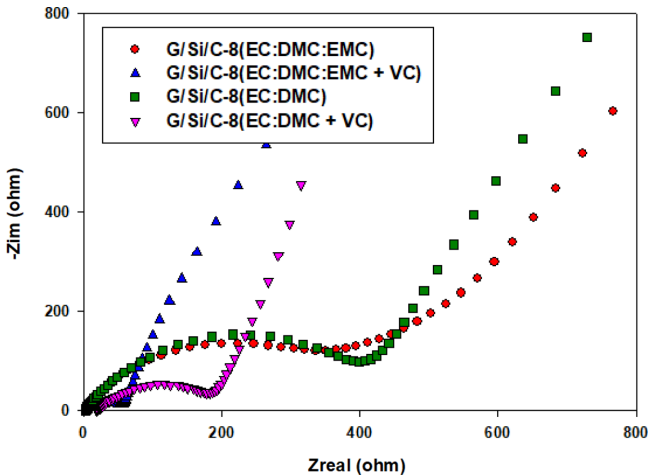


Fig. 12. Electrochemical impedance spectroscopy of Graphite/Silicon/Pitch composites according to electrolyte additives.

5 사이클의 실험을 진행하였다. 초기 사이클에서 나타난 0.5~0.8 V 구간의 넓은 피크는 전해액 분해반응에 의한 전극 표면의 SEI 층의 형성에 대한 피크로 VC 첨가제가 함유된 전해액의 경우 작은 피크를 보임을 확인하였다. 또한 리튬의 삽입으로 인한 0.1~0.3 V 구간의 실리콘의 합금화 피크와 리튬이온 탈리에 의한 0.1~0.6 V 구간의 실리콘의 탈합금화 피크간의 간격을 통해 VC가 첨가 되었을 경우 안정성이 높음을 확인할 수 있다. 흑연/실리콘/피치 복합소재의 저항 특성은 1000 KHz~0.01 Hz의 범위에서 측정되어 Fig. 12에 나타내었다. 1.0 M LiPF₆의 전해질에 대해 EC : DMC : EMC, EC : DMC : EMC + VC 5 wt%, EC : DMC와 EC : DMC + VC 5 wt% 전해액에서 반원 모양의 저항은 각각 340 ohm, 50 ohm, 404 ohm, 177 ohm을 보였다. 전해액 첨가제인 VC가 첨가된 경우 안정한 SEI층의 형성으로 인해 낮은 저항 특성을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구는 흑연의 낮은 이론 용량을 개선과 복합소재의 안정성을 개선하기 위하여 흑연/실리콘/피치 복합소재를 제조하여 전기화학적 실험을 진행하였다. 구형의 인조흑연을 실리카와 탄소 전구체인 석유계 피치로 코팅 후 마그네슘 열 환원 과정을 거쳐 흑연/실리콘/피치 복합소재를 제조하였다. 제조된 복합소재는 실리카 비율, 탄소 코팅 비율, 다양한 바인더, 전해액 및 첨가제를 변수로 전기화학적 성능을 조사하였다. 피치 코팅 조성 실험에서 G/Si/C-8 복합소재가 초기 용량 441 mAh/g과 우수한 사이클 안정성을 보였으며, 피치 코팅 함량이 증가할수록 용량은 감소하지만 사이클 안정성이 증가함을 확인하였다. 바인더 특성 실험에서 PVDF 바인더에 비해 수계바인더인 PAA와 CMC를 사용하였을 때 가역 용량이 향상되었으며, 특히 PAA 바인더를 사용하였을 때, 초기 용량 719 mAh/g과 높은 사이클 안정성을 나타내었다. 전해액과 전해액 첨가제를 이용한 전기화학적 성능 실험 결과 EC : DMC : EMC 전해액을 사용할 경우 초기비가역 용량과 안전성 면에서 우수한 성능을 나타내었다. 첨가제인 VC를 사용한 경우 안정적인 SEI층이 형성되어 사이클 용량 증가와 고속충에서 안정성이 개선되는 것을 확인하였다.

감 사

이 논문은 한국연구재단(교육부)의 2019년 “나노 실리카가 코팅된 흑연을 이용한 흑연/실리콘/피치 음극 복합소재 개발” 지원 사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. Ko, H. S., Park, H. W. and Lee, J. D., “The Effect of Calcination Temperature on the Layered Li_{1.05}Ni_{0.9}Co_{0.05}Ti_{0.05}O₂ for Lithium-ion Battery,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **56**(5), 718-724(2018).
2. Jo, Y. J. and Lee, J. D., “Electrochemical Performance of Graphite/Silicon/Carbon Composites as Anode Materials for Lithium-ion Batteries,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **56**(3), 320-326(2018).
3. Long, W., Fang, B., Ignaszak, A., Wu, Z., Wang, Y. J. and Wilkinson, D., “Biomass-derived Nanostructured Carbons and their Composites as Anode Materials for Lithium Ion Batteries,” *Chem. Soc. Rev.*, **46**, 7176-7190(2017).
4. Bao, Q., Huang, Y. H., Lan, C. K., Chen, B. H. and Duh, J. G., “Scalable Upcycling Silicon from Waste Slicing Sludge for High-performance Lithium-ion Battery Anodes,” *Electrochim. Acta*, **173**, 82-90(2015).
5. Lee, J. and Moon, J. H., “Spherical Graphene and Si Nanoparticle Composite Particles for High-Performance Lithium Batteries,” *Korean J. Chem. Eng.*, **34**(12), 3195-3199(2017).
6. Wachtler, M., Besenhard, J. O. and Winter, M., “Tin and Tin-Based Intermetallics as New Anode Materials for Lithium-Ion Cells,” *J. Power Sources*, **94**, 189-193(2001).
7. Wu, H., Chan, G., Choi, J. W., Ryu, L., Yao, Y., McDowell, M. T., Lee, S. W., Jackson, A., Yang, Y., Hu, L. and Cui, Y., “Stable Cycling of Double-Walled Silicon Nanotube Battery Anodes Through Solid-Electrolyte Interphase Control,” *Nat. Nanotechnol.*, **7**(5), 310-315(2012).
8. Antitomaso, P., Fraise, B., Stievano, L., Biscaglia, S., Perrot, D. A., Girard, P., Sougrati, M. T. and Monconduit, L., “SnSb Electrodes for Li-Ion Batteries: The Electrochemical Mechanism and Capacity Fading Origins Elucidated by Using Operando Techniques,” *J. Mater. Chem. A*, **5**, 6546-6555(2017).
9. Sohn, M., Kim, D. S., Park, H. I., Kim, J. H. and Kim, H., “Porous Silicon-Carbon Composite Materials Engineered by Simultaneous Alkaline Etching for High-Capacity Lithium Storage Anodes,” *Electrochim. Acta*, **196**, 197-205(2016).
10. Huang, L., Wei, H. B., Ke, F. S., Fan, X. Y., Li, J. T. and Sun, S. G., “Electrodeposition and Lithium Storage Performance of Three-Dimensional Porous Reticular Sn-Ni Alloy Electrodes,” *Electrochim. Acta*, **54**, 2693-2698(2009).
11. Kim, H., Seo, M., Park, M. H. and Cho, J., “A Critical Size of Silicon Nano-Anodes for Lithium Rechargeable Batteries,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 2146-2149(2010).
12. Lee, S. H. and Lee, J. D., “Electrochemical Performance of Graphite/Silicon/Pitch Anode Composites Bonded with Graphite Surface PVP and Silica Amine Function Group,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **57**(1), 118-123(2019).
13. Jeena, M. T., Bok, T., Kim, S. H., Park, S., Kim, J. Y., Park, S. and Ryu, J. H., “A Siloxane-Incorporated Copolymer as an In Situ Cross-Linkable Binder for High Performance Silicon Anodes in

- Li-Ion Batteries," *Nanoscale*, **8**, 9245-9253(2016).
14. Wang, W. and Yang, S., "Enhanced Overall Electrochemical Performance of Silicon/Carbon Anode for Lithium-Ion Batteries Using Fluoroethylene Carbonate as an Electrolyte Additive," *J. Alloys Compd.*, **695**, 3249-3255(2017).
 15. Cai, Y., Allan, S. M. and Sandhage, K. H., "Three-Dimensional Magnesia-Based Nanocrystal Assemblies Via Low-Temperature Magnesiothermic Reaction of Diatom Microshells," *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**(7), 2005-2010(2005).
 16. Choi, S., Kim, K., Nam, J. and Shim, S. E., "Synthesis of Silica-Coated Graphite by Enolization of Polyvinylpyrrolidone and its Thermal and Electrical Conductivity in Polymer Composites," *CARBON*, **60**, 254-265(2013).
 17. Lee, H. Y. and Lee, J. D., "Electrochemical Characteristics of Porous Silicon/Carbon Composite Anode Using Spherical Nano Silica," *Korean Chem. Eng. Res.*, **54**(4), 459-464(2016).
 18. 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).
 19. Komaba, K., Yabuuchi, N., Ozeki, T., Han, Z. J., Shimomura, K., Yui, H., Katayama, Y. and Miura, T., "Comparative Study of Sodium Polyacrylate and Poly-(vinylidene fluoride) as Binders for High Capacity Si-Graphite Composite Negative Electrodes in Li-Ion Batteries," *J. Phys. Chem.*, **116**, 1380-1389(2012).
 20. Komaba, S., Shimomura, K., Yabuuchi, N., Ozeki, T., Yui, H. and Konno, K., "Study on Polymer Binders for High-Capacity SiO Negative Electrode of Li-Ion Batteries," *J. Phys. Chem.*, **115**, 13487-13495(2011).
 21. Chen, L., Wang, K., Xie, X. and Xie, J., "Effect of Vinylene Carbonate (VC) as Electrolyte Additive on Electrochemical Performance of Si Film Anode for Lithium Ion Batteries," *J. Power Sources*, **174**, 538-543(2007).
 22. Jaumann, T., Balach, J., Langklotz, U., Sauchuk, V., Fritsch, M., Michaelis, A., Teltevskaia, V., Mikhailova, D., Oswald, S., Klose, M., Stephani, G., Hauser, R., Eckert, J. and Giebeler, L., "Lifetime vs. Rate Capability: Understanding the Role of FEC and VC in High-Energy Li-Ion Batteries with Nano-Silicon Anodes," *Energy Storage Materials*, **6**, 26-35(2017).