

## 입자 크기 및 탄소 코팅에 따른 리튬이온배터리용 SiO<sub>x</sub> 음극활물질의 전기화학적 특성

박안나 · 나병기<sup>†</sup>

충북대학교 화학공학과  
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1  
(2023년 11월 23일 접수, 2024년 1월 17일 수정본 접수, 2024년 1월 18일 채택)

## Electrochemical Properties of SiO<sub>x</sub> Anode for Lithium-Ion Batteries According to Particle Size and Carbon Coating

Anna Park and Byung-Ki Na<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University,  
1 Chungdae-ro, Seowon-gu, Cheongju, Chungbuk 28644, Korea  
(Received 23 November 2023; Received in revised from 17 January 2024; Accepted 18 January 2024)

### 요 약

본 연구에서는 리튬이온배터리용 고용량 음극활물질인 실리콘의 부피팽창을 완화하고 사이클 안정성을 향상시키기 위해 SiO<sub>x</sub>@C 복합소재를 제조하였다. Stöber 법을 통해 입자 크기가 각각 100, 200, 500 nm인 SiO<sub>2</sub>를 합성하였고, 마그네슘 열환원을 통해 SiO<sub>x</sub> (0≤x≤2)를 제조하였다. 그 후 SiO<sub>x</sub>에 PVC를 탄화시켜 SiO<sub>x</sub>와 C의 비율에 따라 SiO<sub>x</sub>@C 음극활물질을 합성하였다. 제조된 SiO<sub>x</sub>와 SiO<sub>x</sub>@C 음극활물질의 물리적 특성은 XRD, SEM, TGA, 라만분광법, XPS, BET를 사용해 분석하였다. 그리고 사이클 테스트, 율속특성, CV, EIS 테스트를 통해 전기화학적 특성을 조사하였다. 입자 크기가 가장 작은 100 nm SiO<sub>x</sub>에 SiO<sub>x</sub>:C=70:30으로 탄소를 코팅하여 제조된 SiO<sub>x</sub>@C-7030은 100 사이클에서 1055 mAh/g의 방전용량과 81.9%의 용량을 유지하여 가장 우수한 전기화학적 특성을 보여주었다. 이는 SiO<sub>x</sub> 음극활물질 입자의 크기를 줄이고, 탄소를 코팅하여 사이클 안정성을 향상시킬 수 있다는 것을 의미한다.

**Abstract** – In this study, the electrochemical properties of SiO<sub>x</sub>@C composite materials were prepared to alleviate volume expansion and cycle stability of silicon and to increase the capacity of anode material for LIBs. SiO<sub>2</sub> particles of 100, 200, and 500 nm were synthesized by the Stöber method, and reduced to SiO<sub>x</sub> (0≤x≤2) through the magnesiothermic reduction method. Then, SiO<sub>x</sub>@C anode materials were synthesized by carbonization of PVC on SiO<sub>x</sub>. The physical properties of prepared SiO<sub>x</sub> and SiO<sub>x</sub>@C anode materials were analyzed by XRD, SEM, TGA, Raman spectroscopy, XPS and BET. The electrochemical properties were investigated by cycling performance, rate performance, CV and EIS test. As a result, the SiO<sub>x</sub>@C-7030 manufactured by coating carbon at SiO<sub>x</sub> : C = 70 : 30 on a 100 nm SiO<sub>x</sub> with the smallest particle size showed the best electrochemical properties with a discharge capacity of 1055 mAh/g and a capacity retention rate of 81.9% at 100 cycles. It was confirmed that cycle stability was improved by reducing particle size and carbon coating.

**Key words:** Lithium-ion battery, Anode, SiO<sub>x</sub>, Magnesiothermic reduction, Carbon coating

### 1. 서 론

리튬이온배터리는 휴대용 전자기기, 대규모 전기에너지 저장 장치 및 HEV, PHEV, EV과 같은 전기차 시장 등 다양한 응용 분야의 전

원으로 사용된다[1]. 리튬이온배터리의 수요는 기하급수적으로 증가하고 있고, 동시에 성능 향상에 대한 요구 또한 증가하고 있다. 현재 상업적으로 사용되고 있는 흑연 음극활물질은 372 mAh/g의 낮은 이론 용량을 가지고 있어 리튬이온배터리의 에너지 밀도를 향상시키고 수명을 증가시키기 위한 광범위한 연구가 진행되고 있다[2,3]. 다양한 음극활물질 재료 중에서 실리콘(Si)은 4200 mAh/g의 이론 용량과 낮은 작동 전위를 가지고 있고, 매장량이 풍부하기 때문에 가장 유망한 재료로 주목받고 있다[4]. 하지만 실리콘 음극활물질은 충·방전 과정에서 발생하는 부피팽창(~400%)으로 인해 음

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

E-mail: nabk@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.

극활물질 구조의 분해를 유발한다[5]. 분쇄된 음극활물질은 전기화학적 으로 비활성 상태가 되고, 과도한 SEI (solid electrolyte interphase) 층이 불안정하게 형성되어 급격한 용량 감소를 발생시키기 때문에 실용화에 어려움을 겪고 있다[6].

최근에는 Si 음극활물질에 비해 초기용량은 낮지만, 우수한 사이클 안정성을 가지고 있는 SiOx 음극활물질에 대한 연구가 주목받고 있다. SiOx 음극활물질은 초기 방전 과정에서 리튬화 과정에 의해 비가역성 산화리튬 및 리튬실리케이트가 형성되는데, 이들은 Si의 큰 부피팽창을 완충시키며 Si 음극활물질의 문제점을 보완할 수 있다[7]. 마그네슘 열환원법은 SiO<sub>2</sub>로부터 SiOx를 얻기 위한 효과적인 방법이다. 마그네슘 열환원법이란 고온에서 마그네슘이 환원제로 작용하여 자신은 산화되면서 SiO<sub>2</sub>는 Si로 환원시키는 방법이다[8]. 이 방법은 반응 과정에서 MgO, Mg<sub>2</sub>Si 및 Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>와 같은 부산물들이 생성될 수 있고, 이는 수율에 영향을 줄 수 있다. 따라서 마그네슘 열환원법은 반응온도 및 시간, 세척 방법, 실리카와 마그네슘의 비율 등 여러 변수를 조절해 주어야 한다[9]. Zhou 등[10]의 연구에 따르면 마그네슘 열환원을 통해 제조된 Si/SiOx는 36.5%의 용량유지율을 나타내며 상용 실리콘보다 높은 용량 및 사이클 안정성을 나타내었다. Moon 등[11]의 연구에서는 마그네슘 열환원을 통해 계층적으로 환원된 SiOx의 최적화를 통해 향상된 사이클링 성능을 보고하였다. 하지만 SiOx 음극활물질은 여전히 큰 부피팽창(~200%) 및 낮은 전기전도도와 같은 단점을 가지고 있어 사이클링 안정성과 율속특성을 저하시킨다[12]. 이러한 문제를 해결하기 위해 실리콘 입자의 크기를 나노 수준으로 줄여 부피팽창의 충격을 최소화하고, 다공성 구조를 가지는 실리콘 물질을 제조하여 부피팽창의 공간을 제공하고 전해질과의 접촉 면적을 증가시켜 리튬이온의 이동속도를 증가시키는 방안의 연구들이 진행되었다[13,14]. Liu 등[15]의 연구에 따르면 100 사이클에서 마이크로 사이즈 실리콘의 용량 유지율이 48.1%인 것과 비교하여 나노 사이즈 실리콘의 용량 유지율이 개선되었으며, 크기가 100 nm 이하일 때 용량유지율은 80% 이상으로 우수한 안정성을 나타냈다. 또한 탄소 재료와 같은 전도성 물질의 코팅층을 결합하여 SiOx 음극활물질의 성능을 향상시킬 수 있다. 탄소 코팅층은 SiOx 음극활물질의 부피팽창을 완화하고, 전기전도도를 향상시켜 준다[16]. Dong 등[17]의 연구에서 탄소코팅을 한 경우 사이클 안정성 및 율속특성이 향상되었다고 보고하였다.

본 연구에서는 우수한 안정성과 높은 용량을 갖는 리튬이온배터리용 음극활물질의 제조를 위해 입자 크기와 탄소 코팅 비율에 따른 SiOx와 SiOx@C의 물리적 특성 및 전기화학적 특성을 분석하는 실험을 수행하였다. 입자 크기에 따른 영향을 비교하기 위해 Stöber 법을 사용해 암모니아수의 함량을 다르게 첨가하여 100~500 nm 크기의 SiO<sub>2</sub>를 합성하였다. Stöber법은 구형 실리카를 제조하는 대표적인 방법으로, 암모니아 촉매하에 물과 알코올의 혼합용액 속에서 TEOS의 가수분해 반응을 이용해 50 nm~2 μm 크기를 가지는 구형의 SiO<sub>2</sub>를 얻을 수 있다고 보고된 바 있다[18-20]. 그 후, 마그네슘 열환원법을 이용해 SiO<sub>2</sub>를 SiOx로 환원시켰다. 이때, 환원 과정에서 열 흡수체로써 NaCl을 첨가하여 진행하였다. 그 후 SiOx에 PVC를 여러 비율로 코팅한 뒤 탄화시켜 SiOx@C 복합체를 제조하였다. 부피팽창의 응력이 최소화되는 크기인 150 nm 이하의 크기를 갖는 SiOx를 제조하여 부피팽창으로 인한 소재의 분해를 완화할 수 있도록 하였고, 제조된 SiOx에 탄소를 코팅하여 전기전도도

향상 및 부피팽창을 완화할 수 있도록 하였다. 제조된 SiOx와 SiOx@C의 물리적 특성을 확인하기 위해 XRD (X-ray diffraction), SEM (scanning electron microscopy), TGA (thermogravimetric analysis), 라만분광법, XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), BET (Brunauer-Emmett-Teller) 분석을 진행하였고, 전기화학적 특성 분석을 위해 CV (cyclic voltammetry), 사이클 및 율속특성 테스트, EIS (electrochemical impedance spectroscopy) 분석을 실시하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 마그네슘 열환원을 이용한 SiOx 음극활물질 제조

SiOx 제조를 위해 Stöber 법을 통해 전구체인 SiO<sub>2</sub>를 먼저 합성하였다. 먼저 1000 mL의 에탄올(99.5%, Samchun chemical)과 80 mL의 증류수에 암모니아수(25~30%, Samchun chemical)를 첨가한 후 30 분 동안 450 rpm으로 교반한 뒤, 60 mL의 TEOS (tetraethyl orthosilicate, 98%, Alfa Aesar)를 넣고 12시간 동안 450 rpm으로 교반하였다. 제조된 SiO<sub>2</sub>는 원심분리기를 사용하여 증류수로 세척 후, 80 °C 건조 오븐에서 하루 동안 건조하였다. 건조를 끝낸 후 공기 분위기 하에 550 °C에서 5시간 동안 소성하였다. 합성된 실리카의 환원을 위해 SiO<sub>2</sub>와 Mg 분말(99%, Sigma Aldrich), NaCl (99.5%, JUNSEI)을 1:1:4의 중량비로 혼합한 뒤, 아르곤 분위기 하에 700 °C에서 10시간 동안 열처리하였다. 열환원이 끝난 후, 2M의 염산(6N, Samchun chemical)으로 4시간 동안 산 처리하여 불순물인 MgO와 NaCl을 제거하였고, 증류수로 수세 후 하루 동안 80 °C의 진공 오븐에서 건조하였다. 추가로 암모니아수의 비율을 바꿔주어 100, 200, 500 nm 크기의 SiOx를 제조하였다.

### 2-2. SiOx@C 복합소재 제조

입자 크기가 100 nm로 제조된 SiOx에 PVC (Polyvinyl chloride, Sigma Aldrich)를 탄소 전구체로 탄소 코팅을 하였다. 먼저 SiOx와 PVC를 각각 THF (tetrahydrofuran, 99%, Daejung Chemicals & Metals) 용액에 넣고 1시간 동안 충분히 교반시킨 후에, 두 용액을 합치고 교반기의 온도를 80 °C로 설정하여 하루 동안 교반하며 용매를 증발시켰다. THF 용액이 완전히 증발한 후 아르곤 분위기 하에서 800 °C로 5시간 동안 탄화시켜 SiOx@C 복합소재를 제조하였으며, 전체적인 실험 과정의 모식도는 Fig. 1에 나타내었다. SiOx와 탄소의 질량비를 60:40, 70:30, 80:20으로 합성하였으며, 각각 SiOx@C-6040, 7030, 8020이라고 하였다.

### 2-3. 물성분석

제조된 음극활물질의 물성 분석은 SEM을 통해 입자 크기 및 형태를 확인하였고, EDS를 통해 원소 분포를 확인하였다. 또한 XRD를 통해 실리콘의 결정구조를 확인하였고, 탄소 구조의 분석을 위해 라만분광법을 시행하였다. 합성된 소재의 비표면적 측정을 위해 BET를 사용하였고, 실리콘과 탄소의 함량 측정을 위해 TGA 분석을 하였다. 그리고 XPS 분석을 통해 표면의 구성 성분과 화학적 결합 상태를 조사하였다.

### 2-4. 리튬이온배터리 제조 및 전기화학적 특성 분석

제조된 음극활물질의 전기화학적 특성을 조사하기 위해 아르곤 분위기에서 조립된 코인셀(CR2032)을 사용하였다. 이때 전극을 제

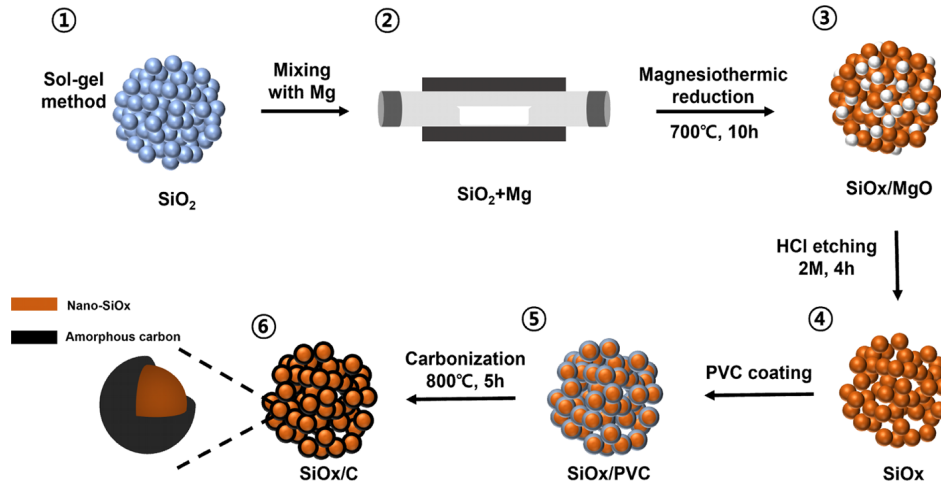


Fig. 1. Process diagram for the synthesis of SiOx and SiOx@C anode materials.

조하기 위해 활물질 65 wt%, 도전재 10 wt%, 바인더 25 wt%의 비율로 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 도전재로는 Super P를 사용하였고, 바인더로는 2 wt%의 CMC (carboxymethyl cellulose)와 50 wt%의 SBR (styrene-butadiene rubber)을 사용하였다. 그리고 점도 조절을 위해 적정량의 증류수를 첨가하였다. 슬러리를 구리호일에 닥터블레이드를 이용해 약 30  $\mu\text{m}$ 의 두께가 되도록 캐스팅하였다. 캐스팅된 전극은 80  $^{\circ}\text{C}$  건조 오븐에서 2시간 건조 후, 80  $^{\circ}\text{C}$  진공 오븐에서 12시간 동안 수분을 완전히 증발시켰다. 전지는 상대 전극으로 리튬 금속(99.9%)을 사용하여 반쪽셀을 제작하였다. 분리막은 PE (polyethylene, W-scope COD 20A)를 사용하였고, 1 M LiPF<sub>6</sub> 염이 용해된 EC (ethylene carbonate) : EMC (ethyl-methyl carbonate)=3:7 v/v로 구성된 혼합액에 10 wt%의 FEC (fluoroethylene carbonate)가 첨가된 전해질을 사용하였다.

제조된 전지는 24시간 안정화 후 테스트를 진행하였고, WBCS 3000 Battery Cycler (Won A Tech)를 사용하여 SiOx와 SiOx@C 음극활물질의 성능을 평가하였다. 0.01~1.5 V의 전압범위에서 사이클 테스트는 각각 0.1과 1 A/g의 전류밀도로 진행하였으며, 율속 특성은 0.1, 0.3, 0.5, 1, 2, 5, 10 A/g 으로 전류밀도를 변화시키며 각각 5 사이클씩 반복하여 측정하였다. 또한 0.1 mV/s의 주사속도로 순환전압전류 테스트를 진행하였다. 임피던스 분광법은 ZIVE LAB MP-1 (Won A Tech)를 사용하여 0.01~100 kHz의 범위에서 실시하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 제조된 음극활물질의 물리적 특성

제조된 SiOx와 SiOx@C-7030 음극활물질의 결정구조를 확인하기 위해 Fig. 2에 XRD 분석 결과를 나타내었다. 결정성 Si (JCPDS No. 01-089-2955)의 주요 피크가  $2\theta=28.4^{\circ}$ ,  $47.3^{\circ}$ ,  $56.1^{\circ}$ ,  $69.1^{\circ}$ ,  $76.4^{\circ}$ ,  $88.0^{\circ}$  부근에서 뚜렷하게 나타났으며, 각각 (111), (220), (311), (400), (331), (422)의 결정면을 의미한다[21]. 이는 마그네슘 열환원 과정을 통해 SiO<sub>2</sub>가 부분적으로 환원되어 Si가 형성되었음을 의미한다. SiOx@C-7030 복합체의 피크는 탄소가 코팅되며 크기가 작아졌지만, Si 피크(JCPDS No. 01-089-2955)와 탄소 피크(JCPDS No. 00-050-0926)가 나타났다. 이를 통해 최종적으로

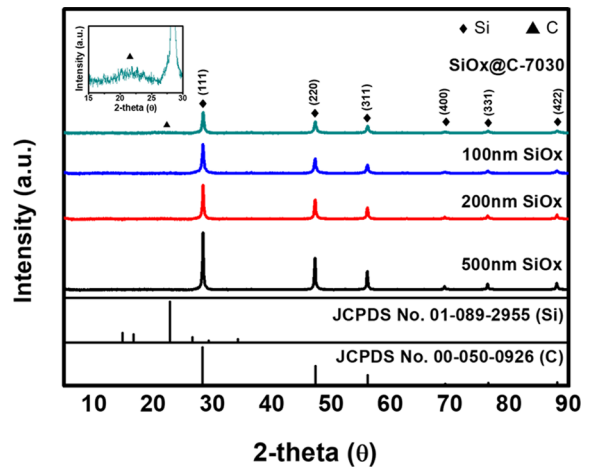


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of 100, 200, 500 nm SiOx and SiOx@C-7030.

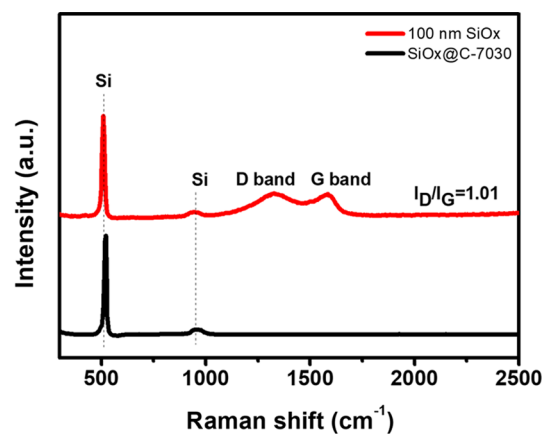


Fig. 3. Raman spectra of 100 nm SiOx and SiOx@C-7030.

SiOx@C-7030 복합체가 제조되었음을 알 수 있다.

SiOx@C-7030의 라만분광법 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 509와 940  $\text{cm}^{-1}$  부근에 나타난 피크는 결정성 실리콘의 피크이다[22]. 두 개의 실리콘 피크 외에도 1330와 1590  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 피크가 나타났는데, 이는 탄소 소재에서 나타나는 피크이다. 1330  $\text{cm}^{-1}$  부근에

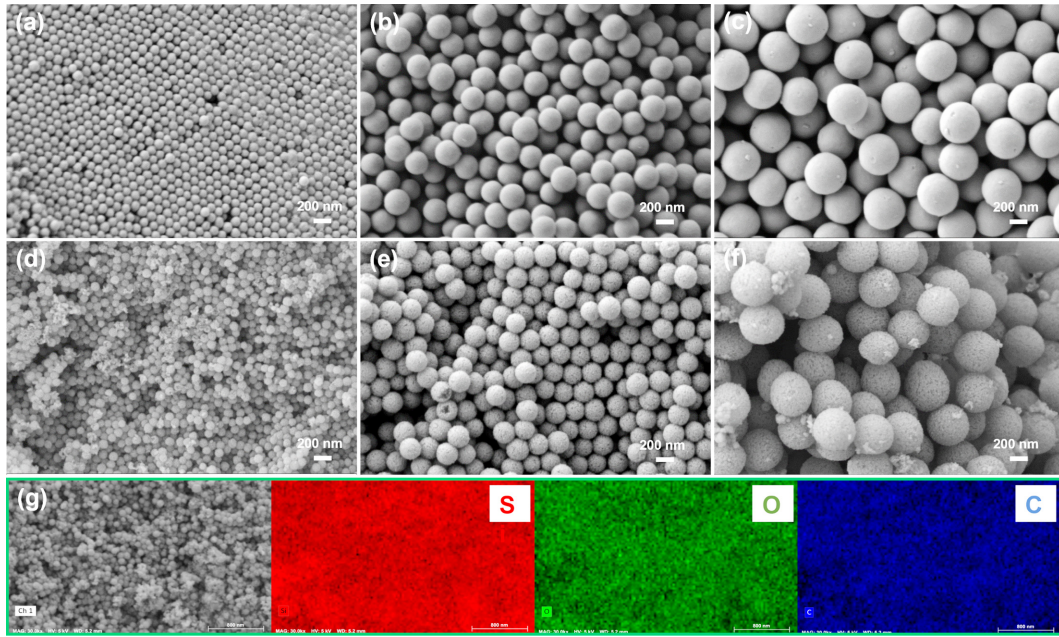


Fig. 4. SEM images of (a) 100 nm SiO<sub>2</sub>, (b) 200 nm SiO<sub>2</sub>, (c) 500 nm SiO<sub>2</sub>, (d) 100 nm SiO<sub>x</sub>, (e) 200 nm SiO<sub>x</sub>, (f) 500 nm SiO<sub>x</sub> and (g) EDS images of SiO<sub>x</sub>@C-7030.

위치하는 D-band 피크는 비결정성 탄소를 나타내며, 1590 cm<sup>-1</sup> 부근에서 위치하는 G-band 피크는 결정성 탄소를 나타낸다[23]. D-band와 G-band의 상대적인 강도 비율(I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>)은 1.01로, SiO<sub>x</sub>@C 복합체 내에서 탄화된 PVC는 비결정성 탄소의 특성을 보인다[24].

합성된 SiO<sub>2</sub>와 SiO<sub>x</sub>의 입자 형태 및 암모니아수 비율에 따른 입자 크기의 차이를 확인하기 위한 SEM 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. SiO<sub>2</sub>와 SiO<sub>x</sub> 모두 30,000배의 배율을 사용해 분석하였고, Fig. 4의 (a), (b), (c)는 암모니아수 비율을 다르게 하여 합성한 SiO<sub>2</sub>를 분석한 SEM 사진이다. 구형의 SiO<sub>2</sub>가 균일하게 합성되었고, 각각 대략 100, 200, 500 nm의 크기를 가지는 것을 확인하였다. Fig. 4(d), (e), (f)에는 각각의 SiO<sub>2</sub>를 부분적으로 환원시켜 제조된 SiO<sub>x</sub>의 SEM 사진을 나타내었고, 환원 과정에서 입자들이 구형을 잘 유지한 것을 확인할 수 있었다. 이는 함께 첨가된 NaCl이 열 흡수제로써 환원 과정에서 열을 흡수하여 기공 구조의 붕괴를 막았고, 입자가 응집하는 것을 방지하였기 때문이라고 판단된다[25]. 환원 전과 비교하여 입자 표면이 거칠어진 것을 볼 수 있는데, 이는 산처리를 통한 MgO의 에칭으로 인한 것으로 판단된다. 추가로 EDS (energy-dispersive X-ray photospectroscopy) 분석을 통해 제조된 SiO<sub>x</sub>@C-7030 복합 소재의 탄소 분포 및 함량을 살펴보고, 그 결과를 Fig. 4(g)에 나타내었다. 탄소 원자가 전체적으로 SiO<sub>x</sub> 위에 고르게 분산되어 있으며, Si, O, C 외에 다른 원소는 나타나지 않는 것으로 보아 산처리를 통해 MgO와 NaCl 불순물이 제거되었음을 알 수 있었다.

입자 크기가 100 nm인 SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>x</sub>, SiO<sub>x</sub>@C-7030 표면의 구성 성분과 화학적 결합상태를 확인하기 위한 XPS 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 마그네슘 열환원 이후 Si 2p 스펙트럼이 변화한 것을 확인할 수 있는데, SiO<sub>2</sub>의 그래프와 비교하여 결합에너지의 변화가 일어나 SiO<sub>x</sub>는 분리된 형태의 그래프 가진다. 이는 SiO<sub>2</sub>가 부분적으로 환원되어 SiO<sub>x</sub>가 성공적으로 형성되었음을 의미한다. 이때 SiO<sub>x</sub>의 Si 2p 스펙트럼은 Si<sub>3/2</sub>, Si<sub>1/2</sub>, Si<sup>1+</sup>, Si<sup>3+</sup>, Si<sup>4+</sup> 피크로 분리되며,

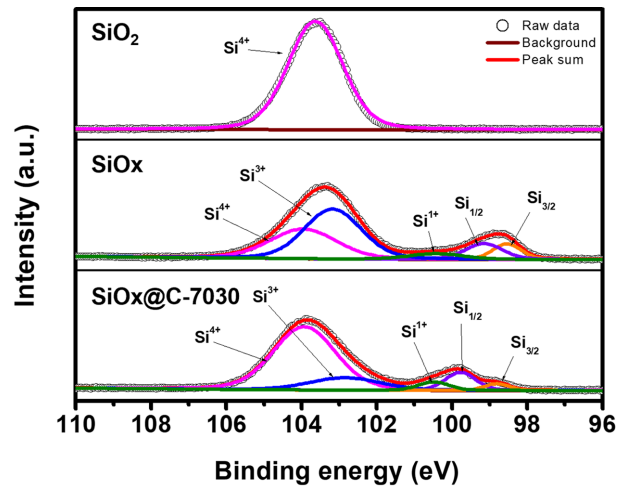


Fig. 5. Si 2p XPS spectra of 100 nm SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>x</sub> and SiO<sub>x</sub>@C-7030.

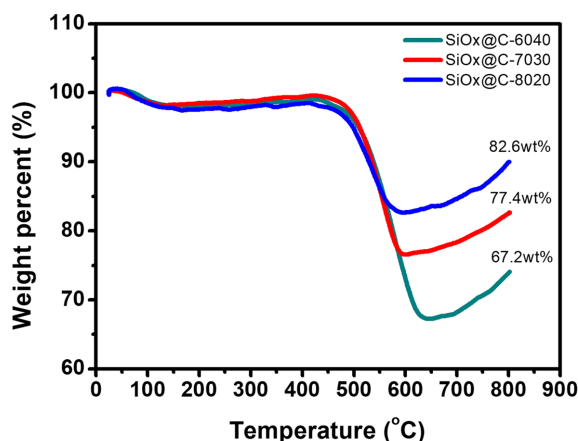
Si<sup>1+</sup>는 Si<sub>2</sub>O, Si<sup>3+</sup>는 Si<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sup>4+</sup>는 SiO<sub>2</sub>를 의미한다[26]. SiO<sub>x</sub>의 결합에너지는 98.6(Si<sub>3/2</sub>), 99.1(Si<sub>1/2</sub>), 100.5(Si<sup>1+</sup>), 103.1(Si<sup>3+</sup>) 그리고 103.7(Si<sup>4+</sup>) eV로 나타났다[27-29]. SiO<sub>x</sub>에 PVC를 코팅하고 탄화시키는 과정에서 Si<sup>3+</sup>의 불균등화 반응이 일어나 Si<sup>3+</sup> 피크의 세기가 감소하는 대신 Si<sup>1+</sup> 피크와 Si<sup>4+</sup> 피크의 세기가 증가하는 경향이 나타났다[30].

제조된 SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>x</sub>, SiO<sub>x</sub>@C의 BET 비표면적 결과를 Table 1에 정리하였다. 100 nm SiO<sub>2</sub>의 비표면적은 43.4 m<sup>2</sup>/g으로 측정되었고, 마그네슘 열환원 후에 얻은 SiO<sub>x</sub>는 229.9 m<sup>2</sup>/g으로 측정되었다. 마그네슘 열환원 후 산처리를 통해 불순물인 MgO를 에칭하여 비표면적이 증가하였다. 탄소 코팅 후에는 47.4 m<sup>2</sup>/g으로 다시 비표면적이 감소하였고, BJH (Barrett, Joyner, and Halenda) 식을 통해 계산한 100 nm SiO<sub>x</sub>와 SiO<sub>x</sub>@C-7030의 기공 부피는 0.67 cm<sup>3</sup>/g과 0.19 cm<sup>3</sup>/g로 나타났다. 이는 탄소가 실리콘의 내부 기공까지 코팅



**Table 1.** BET specific surface area and pore volume of SiO<sub>2</sub>, SiOx and SiOx@C

	Particle diameter (nm)	Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)
SiO <sub>2</sub>	100	42.15	0.29
	200	15.39	0.12
	500	7.08	0.018
SiOx	100	229.9	0.67
	200	140.3	0.62
	500	134.4	0.54
SiOx@C (70:30)	100	47.49	0.19
	200	25.47	0.12
	500	21.16	0.10

**Fig. 6.** TGA curves of SiOx@C anode materials.

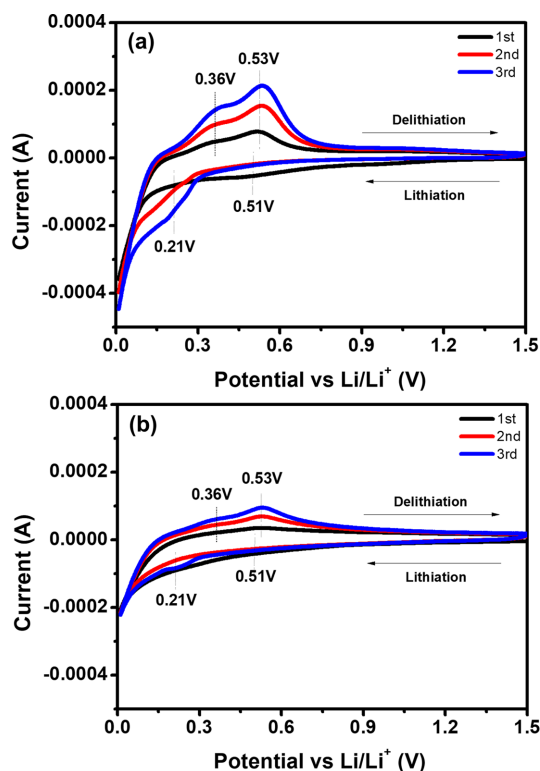
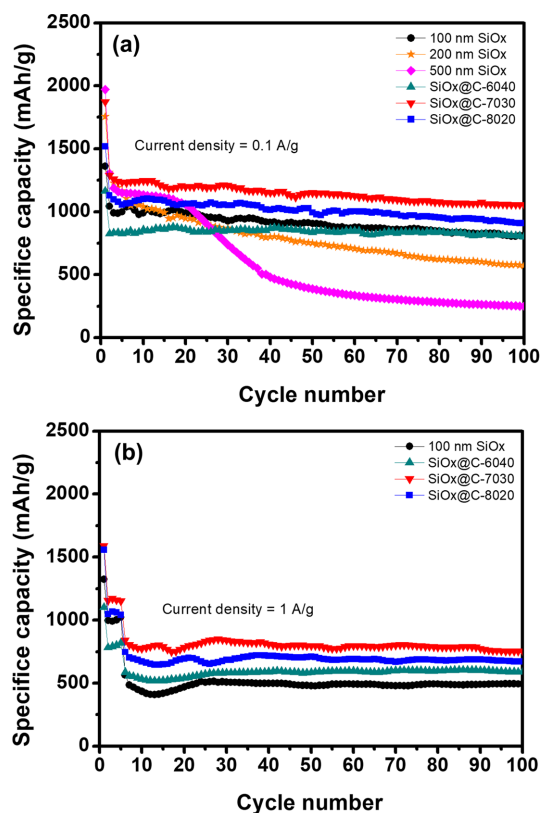
되었기 때문이다[31]. 나머지 결과 또한 같은 경향을 나타내었다.

합성된 SiOx@C의 실제 탄소 함량을 측정하기 위해 TGA 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 분석은 공기 분위기에서 5 °C/min의 승온 속도로 800 °C까지 가열하여 진행하였다. SiOx@C-6040, 7030, 8020 복합소재의 실제 실리콘 함량은 각각 67.2, 77.4, 82.6 wt%로 나타났다. 600 °C 이후엔 Si 표면이 산화되며 SiO<sub>2</sub>가 형성되고, 이는 무게 증가로 나타났다[32].

### 3-2. 제조된 음극활물질의 전기화학적 특성

Fig. 7에는 100 nm SiOx와 SiOx@C-7030의 순환전압전류곡선을 나타내었고, 주사속도를 0.1 mV/s로 하여 0.01~1.5 V의 전압 범위에서 테스트하였다. 0.21 V 부근의 피크는 리튬화 반응에 의해 결정질 Si에서 비정질 Li<sub>x</sub>Si로의 상전이가 일어나 나타나는 피크이다. 0.51 V 부근에 넓게 나타나는 환원 피크는 SEI가 형성되며 나타나며, 첫 번째 사이클 이후로 점차 사라진다. 0.36과 0.53 V 부근의 피크는 비정질 Li<sub>x</sub>Si와 비정질 Si 사이의 탈리튬화 반응으로 인해 나타나는 산화 피크이다. 사이클이 진행됨에 따라 피크의 세기가 세지는 것은 전기화학적으로 활성화되었음을 의미한다[33]. Fig. 7(b)의 경우 Fig. 7(a)와 비교해 곡선들이 거의 일치하는 것을 볼 수 있는데, 이는 탄소 코팅을 통해 안정한 SEI를 형성하여 우수한 전기화학적 특성을 가지는 것을 나타낸다[34].

제조된 SiOx의 입자 크기 및 탄소 코팅 비율에 따른 사이클 성능을 비교하기 위해 0.1 A/g의 전류밀도에서 100 사이클 동안 진행한 충·방전 테스트 결과를 Fig. 8(a)에 나타내었다. 입자 크기가 100,

**Fig. 7.** CV curves of (a) 100 nm SiOx and (b) SiOx@C-7030 anode materials.**Fig. 8.** Cycle performance of SiOx and SiOx@C anode materials at (a) 0.1 A/g and (b) 1 A/g.

200, 500 nm인 SiOx의 초기용량은 각각 1361, 1755, 1971 mAh/g으로 나타났으며, 입자 크기가 감소함에 따라 초기용량이 감소하는

경향을 보였다. 이는 입자 크기가 작아질수록 응집이 증가하기 때문이다[35]. 반면 입자 크기가 감소할수록 초기 쿨롱효율과 사이클 안정성이 증가하는 경향을 나타내었다. 초기 쿨롱효율은 각각 76.6, 74.9, 66.2%이었으며, 100 사이클에의 용량은 각각 814, 572, 250 mA/g으로 입자 크기가 가장 작은 100 nm SiOx가 가장 우수한 특성을 나타내었다. 입자 크기가 감소할 경우 리튬 이온의 확산 경로가 단축되고, 리튬이온이 내부로 더 많이 확산될 수 있기 때문에 쿨롱효율이 향상된다[36]. 그리고 150 nm 이하의 크기를 갖는 Si은 충·방전 과정에서 발생하는 부피팽창의 응력이 최소화되기 때문에 입자에 균열이 발생하는 것을 방지할 수 있고, 전지의 안정성이 증가하게 된다[37]. 가장 우수한 사이클 성능을 갖는 100 nm SiOx와 탄소의 비율이 60:40, 70:30, 80:20 되도록 탄소를 코팅하여 사이클 성능을 비교하였다. 각각 1165, 1873, 1520 mAh/g의 초기용량을 가지며, 초기 쿨롱효율은 70.9, 68.8, 74.2%로 나타났다. 용량 유지율은 탄소 함량이 제일 높은 SiOx@C-6040이 97.1%로 가장 높게 나타났는데, 이는 탄소층이 실리콘의 부피팽창을 완화시켜서 안정성이 증가하였기 때문이다[2]. 하지만 탄소 함량이 증가할수록 실리콘의 함량이 감소하여 용량이 작게 나타났다. SiOx@C-7030 복합체가 100 사이클 후에도 1055 mAh/g의 가장 높은 용량을 가지며, 용량유지율이 81.9%로, SiOx@C-8020 복합체보다 우수하였다.

Fig. 8(b)에는 1 A/g의 전류밀도에서 300 사이클 동안 비교한 수명특성을 나타내었다. 0.1 A/g으로 5 사이클 동안 안정화 과정을 거친 후 1 A/g으로 전류밀도를 올려 진행하였다. 300 사이클에서 100 nm SiOx와 SiOx@C-6040, 7030, 8020 복합체들은 각각 339, 441, 610, 532 mAh/g을 나타내었고, 용량유지율은 각각 33.1, 53.9, 53.0, 51.0%로 계산되었다. SiOx보다 탄소를 코팅한 SiOx@C 복합체가 더 높은 용량을 가졌고, 그중에서도 SiOx@C-7030 복합체가 가장 우수한 성능을 나타냈다.

100 nm SiOx와 SiOx@C-6040, 7030, 8020 복합체들의 율속특성을 Fig. 9에 나타내었다. 전류밀도는 0.1 A/g부터 5 A/g까지 단계적으로 증가시킨 후 0.1 A/g으로 다시 감소시켜주었고, 각각 5 사이클씩 진행하였다. SiOx의 경우 0.1, 0.3, 0.5, 1, 2, 5, 0.1 A/g에서 각각 1040, 854, 763, 529, 372, 215, 995 mAh/g의 용량을 나타내었으며, SiOx@C-7030의 경우 1211, 1042, 911, 770, 619, 397, 1172 mAh/g의 용량을 나타내었다. 0.1 A/g의 전류밀도와 비교하여

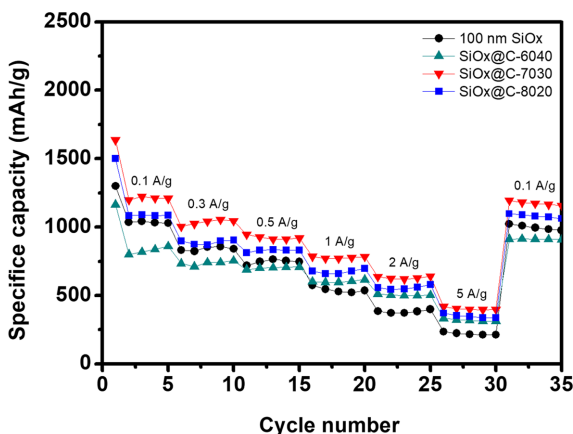


Fig. 9. Rate performance of 100 nm SiOx and SiOx@C anode materials.

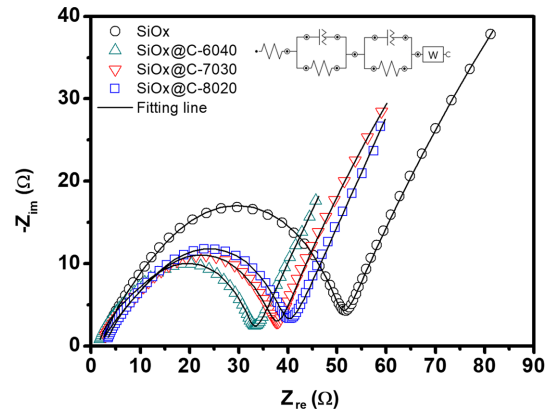


Fig. 10. Nyquist plots of 100 nm SiOx and SiOx@C anode materials after 5 cycles.

5 A/g에서 100 nm SiOx와 SiOx@C-7030의 용량유지율은 각각 20.8%와 34.1%로 나타났다. 또한 전류밀도를 다시 0.1 A/g으로 감소시켰을 때 용량회복률은 각각 93%와 96.3%로, 탄소 코팅을 통해 율속특성이 향상되었음을 확인하였다. 이러한 결과는 탄소 코팅을 통해 전기전도도가 향상되어 전자가 빠르게 이동할 수 있기 때문이다[38].

EIS 분석을 실시하여 제조된 100 nm SiOx와 SiOx@C-6040, 7030, 8020 전극의 저항특성을 비교하였고, 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 0.1 A/g의 전류밀도로 5 사이클 충·방전 후 SOC50 (state of charge 50) 상태에서 실시하였으며, 측정 범위는 0.1~100 kHz로 설정해주었다. 고주파 영역에서 나타나는  $R_s$ 는 전해질 저항을 의미하며, 중주파 영역에서 나타나는  $R_{SEI}$ 와  $R_{ct}$ 는 각각 SEI층에서 나타나는 저항과 전극-계면 사이의 전하 전달 저항을 의미한다[39]. 저주파 영역에서는 리튬이온의 확산으로 인한 저항을 의미하는 Warburg 확산 저항(W)이 나타났다[40]. 제조된 전극들은 모두 중주파 영역에서 반원과 선형 그래프가 나타났는데, 반원은  $R_{SEI}$ 와  $R_{ct}$ 를 의미하며, 선형 그래프는 Warburg 확산 저항을 의미한다. Fig. 10을 보면, 100 nm SiOx에 코팅한 탄소의 비율이 커질수록 반원의 크기가 작게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이는  $R_{SEI}$ 와  $R_{ct}$  값이 더 작다는 것을 의미하며, 피팅을 통해 계산된 저항값은 Table 2에 정리하였다. 100 nm SiOx의  $R_s$ ,  $R_{SEI}$ ,  $R_{ct}$  값은 각각 2.04, 13.0, 36.5  $\Omega$ 으로 나타났다. 반면 가장 우수한 수명 특성과 율속 특성을 나타낸 SiOx@C-7030의 경우 각각 1.81, 10.9, 24.6  $\Omega$ 으로 나타났다. 100 nm SiOx보다 훨씬 작은 전하 전달 저항을 나타냈으며, SiOx@C-7030의 수명특성과 율속특성이 우수하게 나타나는 결과와 일치하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 탄소를 코팅하여 표면을 개질함으로써 전기전도도가 향상되었음을 의미한다[16].

Table 2. Fitted EIS parameters for 100 nm SiOx and SiOx@C anode materials

	Fitting results of EIS parameters ( $\Omega$ )		
	$R_s$	$R_{SEI}$	$R_{ct}$
100 nm SiOx	2.0	13.0	36.5
SiOx@C-6040	1.4	8.9	22.3
SiOx@C-7030	1.8	10.9	24.6
SiOx@C-8020	2.8	11.5	25.0

#### 4. 결 론

본 연구에서는 Stöber 법을 통해 SiO<sub>2</sub>를 합성하는 과정에서 암모니아수 비율을 달리하여 각각 100 nm, 200 nm, 500 nm의 입자 크기를 갖는 SiO<sub>2</sub>를 합성하였고, 마그네슘 열환원법을 통해 SiOx로 환원시켰다. 그 후 SiOx에 각기 다른 양의 PVC를 코팅한 후 탄화하여 최종적으로 SiOx@C-6040, 7030, 8020을 제조하여 입자 크기 및 탄소 코팅에 따른 SiOx 음극활물질의 전기화학적 성능을 조사하였다. 입자 크기가 감소할수록 사이클 안정성이 증가하는 경향을 보였으며, 100 사이클에서 100 nm SiOx가 814 mAh/g으로 가장 높은 방전 용량을 나타냈다. 이는 입자 크기가 150 nm 이하에서는 부피팽창의 충격이 최소화 되어 입자의 분쇄가 완화되었기 때문이다. 또한 부피팽창을 더욱 완화하고 전기전도도를 향상시키기 위해 100 nm SiOx에 탄소를 코팅하였다. 코팅 전과 비교하여 훨씬 우수한 안정성을 보여주었고, 임피던스 분석 결과 전하전달 저항이 더 낮게 측정되었다. 이를 통해 입자 크기의 감소와 탄소 코팅을 통해 부피팽창을 완화하고, 전기전도도를 향상시켜 전기화학적 특성이 향상되는 것을 확인하였다.

#### References

1. Tang, H., Zhang, J., Zhang, Y. J., Xiong, Q. Q., Tong, Y. Y., Li, Y., Wang, X. L. Gu, C. D. and Tu, J. P., "Porous Reduced Graphene Oxide Sheet Wrapped Silicon Composite Fabricated by Steam Etching for Lithium-Ion Battery Application," *J. Power Sources*, **286**, 431-437(2015).
2. Wu, L., Yang, J., Zhou, X., Zhang, M., Ren, Y. and Nie, Y., "Silicon Nanoparticles Embedded in a Porous Carbon Matrix as a High-Performance Anode for Lithium-Ion Batteries," *J. Mater. Chem. A*, **4**(29), 11381-11387(2016).
3. Hsieh, C. C., Lin, Y. G., Chiang, C. L. and Liu, W. R., "Carbon-Coated Porous Si/C Composite Anode Materials via Two-step Etching/Coating Processes for Lithium-Ion Batteries," *Ceram. Int.*, **46**(17), 26598-26607(2020).
4. Wang, D., Zhou, C., Cao, B., Xu, Y., Zhang, D., Li, A., Zhou, J., Ma, Z., Chen, X. and Song, H., "One-Step Synthesis of Spherical Si/C Composites with Onion-like Buffer Structure as High-Performance Anodes for Lithium-Ion Batteries," *Energy Stor. Mater.*, **24**, 312-318(2020).
5. 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**(37), 12741-12745(2012).
6. Su, X., Wu, Q., Li, J., Xiao, X., Lott, A., Lu, W., Sheldon, B. W. and Wu, J., "Silicon-Based Nanomaterials for Lithium-Ion Batteries: A Review," *Adv. Energy Mater.*, **4**(1), 1300882(2014).
7. Preman, A. N., Lim, Y. E., Lee, S., Kim, S., Kim, I. T. and Ahn, S. K., "Facile Synthesis of Polynorbornene-based Binder through ROMP for Silicon Anode in Lithium-ion Batteries," *Korean J. Chem. Eng.*, **40**(10), 2529-2537(2023).
8. Liu, M. P., Li, C. H., Du, H. B. and You, X. Z., "Facile Preparation of Silicon Hollow Spheres and Their Use in Electrochemical Capacitive Energy Storage," *Chem. Comm.*, **48**(41), 4950-4952(2012).
9. Entwistle, J., Rennie, A. and Patwardhan, S., "A Review of Magnesiothermic Reduction of Silica to Porous Silicon for Lithium-Ion Battery Applications and Beyond," *J. Mater. Chem. A*, **6**(38), 18344-18356(2018).
10. Zhou, C., Liu, J., Gong, X. and Wang, Z., "Optimizing the Function of SiOx in the Porous Si/SiOx Network via a Controllable Magnesiothermic Reduction for Enhanced Lithium Storage," *J. Alloys Compd.*, **874**, 159914(2021).
11. Moon, D. B., Kim, K. H. and Ahn, H. J., "Effect of Hierarchically Reduced SiOx on Anode Performance of Li-Ion Batteries," *Korean J. Chem. Eng.*, **40**(2), 3046-3051(2023).
12. Cui, J., Zhang, H., Liu, Y., Li, S., He, W., Hu, J. and Sun, J., "Facile, Economical and Environment-Friendly Synthesis Process of Porous N-Doped Carbon/SiOx Composite from Rice Husks as High-property Anode for Li-Ion Batteries," *Electrochim. Acta*, **334**, 135619(2020).
13. Liu, Y., Ruan, J., Liu, F., Fan, Y. and Wang, Pu., "Synthesis of SiOx/C Composite with Dual Interface as Li-Ion Battery Anode Material," *J. Alloys Compd.*, **802**, 704-711(2019).
14. Yu, B. C., Hwa, Y., Kim, J. H. and Sohn, H. J., "A New Approach to Synthesis of Porous SiOx Anode for Li-Ion Batteries via Chemical Etching of Si Crystallites," *Electrochim. Acta*, **177**, 426-430(2014).
15. Nulu, A., Nulu, V. and Sohn, K. Y., "Silicon and Porous MWCNT Composite as High Capacity Anode for Lithium-ion Batteries," *Korean J. Chem. Eng.*, **37**(10), 1795-1802(2020).
16. Zhang, J., Ma, P., Zhang, X., Liu, Z., Zheng, J., Zuo, Y., Xue, C., Cheng, B. and Li, C., "Core-Shell Structured SiOx-C Composite for Lithium Ion Battery Anodes," *Energy Technol.*, **7**(4), 1800800(2019).
17. Dong, H., Fu, X., Wang, J., Wang, P., Ding, H., Song, R., Wang, S., Li, R. and Li, S., "In-situ Construction of Porous Si@C Composites with LiCl Template to Provide Silicon Anode Expansion Buffer," *Carbon*, **173**, 687-695(2021).
18. Green, D. L., Jayasundara, S., Lam, Y. F. and Harris, M. T., "Chemical Reaction Kinetics Leading to the First Stober Silica Nanoparticles - NMR and SAXS Investigation," *J. Non-Cryst. Solids*, **315**, 166-179(2003).
19. Rao, K. S., El-Hami, K., Kodaki, T., Matsushige, K. and Makino, K., "A Novel Method for Synthesis of Silica Nanoparticles," *J. Colloid Interface Sci.*, **289**(1), 125-131(2005).
20. Jiang, X., Tang, X., Tang, L., Zhang, B. and Mao, H., "Synthesis and Formation Mechanism of Amorphous Silica Particles via Sol-Gel Process with Tetraethylorthosilicate," *Ceram. Int.*, **45**(6), 7673-7680(2019).
21. Yin, S., Zhao, D., Ji, Q., Xia, Y., Xia, S., Wang, X., Wang, M., Ban, J., Zhang, Y., Metwalli, E., Wang, X., Xiao, Y., Zuo, X., Xie, S., Fang, K., Liang, S., Zheng, L., Qiu, B., Yang, Z., Lin, Y., Chen, L., Wang, C., Liu, Z., Zhu, J., Müller-Buschbaum, P. and Cheng, Y. J., "Si/Ag/C Nanohybrids with in Situ Incorporation of Super-Small Silver Nanoparticles: Tiny Amount, Huge Impact," *ACS Nano*, **12**(1), 861-875(2018).
22. Jin, C., Dan, J., Zou, Y., Xu, G., Yue, Z., Li, X., Sun, F., Zhou, L. and Wang, L., "Carbon-Coated Nitrogen Doped SiOx Anode Material for High Stability Lithium Ion Batteries," *Ceram. Int.*, **47**(20), 29443-29450(2021).
23. Cong, R., Park, H. H., Jo, M., Lee, H. and Lee, C. S., "Synthesis and Electrochemical Performance of Electrostatic Self-Assembled Nano-Silicon@N-Doped Reduced Graphene Oxide/Carbon Nano-

- fibers Composite as Anode Material for Lithium-Ion Batteries," *Molecules*, **26**(16), 4831(2021).
24. Yu, Q., Ge, P., Liu, Z., Xu, M., Yang, W., Zhou, L., Zhao, D. and Mai, L., "Ultrafine SiOx/C Nanospheres and Their Pomegranate-like Assemblies for High-Performance Lithium Storage," *J. Mater. Chem. A*, **6**(30), 14903-14909(2018).
  25. Luo, W., Wang, X., Meyers, C., Wannenmacher, N., Sirisakssontorn, W., Lerner, M. M. and Ji, X., "Efficient Fabrication of Nanoporous Si and Si/Ge Enabled by a Heat Scavenger in Magnesiothermic Reactions," *Sci. Rep.*, **3**(1), 2222(2013).
  26. Lakhonchai, A., Chingsungnoen, A., Poolcharuansin, P., Chanlek, N., Tunmee, S. and Rittihong, U., "Improvement of Corrosion Resistance and Mechanical Properties of Chrome Plating by Diamond-like Carbon Coating with Different Silicon-Based Interlayers," *Mater. Res. Express*, **9**(5), 055604(2022).
  27. Liu, S. F., Kuo, C. H., Lin, C. C., Lin, H. Y., Lu, J. C. Z., Kang, W., Fey, G. T. K. and Chen, H. Y., "Biowaste-Derived Si@SiOx/C Anodes for Sustainable Lithium-Ion Batteries," *Electrochim. Acta*, **403**, 139580(2022).
  28. Bashouti, M. Y., Sardashti, K., Ristein, J. and Christiansen, S. H., "Early Stages of Oxide Growth in H-Terminated Silicon Nanowires: Determination of Kinetic Behavior and Activation Energy," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**(34), 11877-11881(2012).
  29. Yao, Y., Xu, X., Zhao, H., Tong, Y. and Li, Y., "Multilayer Si@SiOx@Void@C Anode Materials Synthesized via Simultaneously Carbonization and Redox for Li-Ion Batteries," *Ceram. Int.*, **48**(9), 12217-12227(2022).
  30. Hu, G., Yu, R., Liu, Z., Yu, Q., Zhang, Y., Chen, Q., Wu, J., Zhou, L. and Mai, L., "Surface Oxidation Layer-Mediated Conformal Carbon Coating on Si Nanoparticles for Enhanced Lithium Storage," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**(3), 3991-3998(2021).
  31. Tao, H. C., Huang, M., Fan, L. Z. and Qu, X., "Interweaved Si@SiOx/C Nanoporous Spheres as Anode Materials for Li-Ion Batteries," *Solid State Ion*, **220**, 1-6(2012).
  32. Lee, E. H., Jeong, B. O., Jeong, S. H., Kim, T. J., Kim, Y. S. and Jung, Y., "Effect of Carbon Matrix on Electrochemical Performance of Si/C Composites for Use in Anodes of Lithium Secondary Batteries," *Bull. Korean Chem. Soc.*, **34**(5), 1435-1440(2013).
  33. Zhu, M., Yang, J., Yu, Z., Chen, H. and Pan, F., "Novel Hybrid Si Nanocrystals Embedded in a Conductive SiOx@C Matrix from One Single Precursor as a High Performance Anode Material For Lithium-Ion Batteries," *J. Mater. Chem. A*, **5**(15), 7026-7034(2017).
  34. Li, Y., Wang, R., Zhang, J., Chen, J., Du, C., Sun, T., Liu, J., Gong, C., Guo, J., Yu, L. and Zhang, J., "Sandwich Structure of Carbon-Coated Silicon/Carbon Nanofiber Anodes for Lithium-Ion Batteries," *Ceram. Int.*, **45**(13), 16195-16201(2019).
  35. Cen, Y., Qin, Q., Sisson, R. D. and Liang, J., "Effect of Particle Size and Surface Treatment on Si/Graphene Nanocomposite Lithium-Ion Battery Anodes," *Electrochim. Acta*, **251**, 690-698(2017).
  36. Koraag, P. Y. E., Firdaus, A. M., Hawari, N. H., Refino, A. D., Dempwolf, W., Iskandar, F., Peiner, E., S. Wasisto, H. and Sumboja, A., "Covalently Bonded Ball-Milled Silicon/CNT Nanocomposite as Lithium-Ion Battery Anode Material," *Batteries*, **8**(10), 165(2022).
  37. Liu, X. H., Zhong, L., Huang, S., Mao, S. X., Zhu, T. and Huang, J. Y., "Size-Dependent Fracture of Silicon Nanoparticles During Lithiation," *ACS Nano*, **6**(2), 1522-1531(2012).
  38. Wu, L., Zhou, H., Yang, J., Zhou, X., Ren, Y., Nie, Y. and Chen, S., "Carbon Coated Mesoporous Si Anode Prepared by a Partial Magnesiothermic Reduction for Lithium-Ion Batteries," *J. Alloys Compd.*, **716**, 204-209(2017).
  39. Zhang, X., Zhou, L., Huang, M., Yang, C., Xu, Y. and Huang, J., "Synthesis of Porous Si/C by Pyrolyzing Toluene as Anode in Lithium-Ion Batteries with Excellent Lithium Storage Performance," *Ionics*, **25**, 2093-2102(2019).
  40. Cui, H., Chen, K., Shen, Y. and Wang, Z., "Self-Sacrificed Synthesis of Amorphous Carbon-Coated SiOx as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries," *Int. J. Electrochem. Sci.*, **13**, 5474-5487(2018).

#### Authors

**Anna Park:** Master's course, Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea; annaeye@naver.com  
**Byung-Ki Na:** Professor, Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Chungbuk 28644, Korea; nabk@chungbuk.ac.kr