

CTAB 조성에 따른 할로우 실리콘/탄소 음극 복합소재의 전기화학적 특성

김동민 · 이종대[†]

충북대학교 화학공학과
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1
(2023년 11월 27일 접수, 2023년 12월 22일 수정본 접수, 2024년 1월 6일 채택)

Electrochemical Characteristics of Hollow Silicon/Carbon Anode Composite for Various CTAB Amounts

Dong Min Kim and Jong Dae Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 1 Chungdaero, Seowongu, Cheongju, Chungbuk, 28644, Korea
(Received 27 November 2023; Received in revised from 22 December 2023; Accepted 6 January 2024)

요 약

본 연구에서는 고용량 리튬이온배터리용 음극 소재로 탄소 코팅된 할로우 구조의 실리콘(HSi/C) 복합소재를 제조하였다. CTAB (N-Cetyltrimethylammonium bromide)이 첨가된 Stöber법을 통해 할로우 실리카(HSiO₂)를 합성하였으며, HSiO₂를 마그네슘 열 환원한 뒤 표면에 탄소를 코팅하여 HSi/C 음극 복합소재를 제조하였다. 복합소재의 물리적 특성과 전기화학적 특성을 CTAB 조성에 따라 조사하였다. FE-SEM 분석 결과 CTAB 조성이 감소할수록 HSiO₂ 입자의 크기가 커졌으나 두께는 감소하였다. 제조된 HSi/C 소재는 다양한 CTAB 비율(0.5, 1.0, 1.5)에서 각각 2188.6, 2164.5, 1866.7 mAh/g의 높은 초기 방전용량을 나타내었으며, 100 사이클의 충·방전 후 0.5-HSi/C가 1171.3 mAh/g의 높은 가역 용량과 70.9%의 용량 유지율을 보여주었다. 전기화학 임피던스 분광법(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)으로 저항 특성을 분석하였으며, 0.5-HSi/C 소재가 20 사이클 이후 다른 CTAB 조성의 HSi/C 복합소재에 비해 안정적인 저항 특성을 보이는 것을 확인하였다.

Abstract – In this study, a carbon coated hollow silicon (HSi/C) composite material was prepared for anode material of high-capacity lithium-ion battery. Hollow silica (HSiO₂) was synthesized by the Stöber method with CTAB (N-Cetyltrimethylammonium bromide). The HSi/C anode composite was manufactured by carbon coating after magnesiothermic reduction of HSiO₂. The physical and electrochemical characteristics of the prepared anode materials were investigated based on CTAB amount. In the FE-SEM analysis, it was found that the HSiO₂ particle size increased as CTAB amount decreased, but shell thickness decreased. The HSi/C composites exhibited high initial discharge capacities of 1866.7, 2164.5 and 2188.6 mAh/g with various CTAB ratios (0.5, 1.0, 1.5), respectively. After 100 cycles of charge-discharge, 0.5-HSi/C demonstrated a high reversible capacity of 1171.3 mAh/g and a capacity retention of 70.9%. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was employed to analyze the impedance characteristics, and it revealed that 0.5-HSi/C showed more stable resistance characteristics than HSi/C composites with other CTAB amount over 20 cycles.

Key words: Hollow silicon, Stöber method, CTAB, Anode materials, LIBs

1. 서 론

전기 자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV) 및 에너지 저장 시스템(Energy Storage System, ESS) 등 대용량 에너지 저장 장치가 요구되는 분야가 성장

함에 따라 고용량의 안정적인 차세대 리튬 이온 배터리(Lithium Ion Battery, LIB) 개발이 활발히 진행되고 있다. 리튬 이온 배터리의 음극소재로 주로 사용되고 있는 흑연은 우수한 사이클 안정성과 낮은 작동 전위, 가격 경쟁력을 장점으로 상용화 되었으나, 흑연의 낮은 이론적 용량(372 mAh/g)은 최근 개발되고 있는 대용량 에너지 저장 장치에서 요구하는 에너지 밀도를 충족시키지 못한다. 따라서 이를 대체하기 위한 고용량의 음극 소재 연구 및 개발 필요성이 커지고 있다[1].

실리콘은 풍부한 매장량과 낮은 작동 전위, 높은 이론적 용량(4200 mAh/g)으로 흑연을 대체할 차세대 음극 소재로 고려되고 있

[†]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.

다. 하지만 충·방전 과정에서 리튬 이온의 삽입에 의해 최대 400%의 부피팽창이 발생하게 되며 이는 실리콘 입자의 구조적 붕괴를 초래한다. 이로 인해 충·방전 시 활물질 표면에 형성되는 고체 전해질 계면(Solid Electrolyte Interphase, SEI)이 실리콘의 균열을 따라 생성되어 저항이 증가하고 전기적 단락이 발생하여 급격한 용량 감소를 보인다[2]. 이러한 문제를 해결하기 위하여 나노 사이즈의 실리콘 구조 형성[3], 다공성 구조의 실리콘을 통한 안정성 향상[4] 등의 연구가 보고되었다. Wang 등[5]의 연구에 따르면 2차원 나노 시트 구조의 실리콘은 상대적으로 낮은 부피팽창을 보이고 리튬 이온의 확산에 유리하다고 보고되었으며, 나노 할로우 구조의 실리콘은 충·방전 후 실리콘의 나노 구조가 붕괴되지 않고 장기 사이클 안정성이 뛰어나고 알려져있다[6].

실리콘의 낮은 전기전도도를 보완하고 충·방전 시 발생하는 부피팽창을 완화하기 위해 탄소가 코팅된 실리콘 복합소재를 개발하는 연구가 진행되고 있다[7]. Choi와 Lee[8]의 연구에 따르면 탄소가 코팅된 실리콘은 충·방전 시 발생하는 부피팽창을 효과적으로 완화하여 사이클 안정성이 향상됨이 보고되었고, Jeong 등[9]의 연구에 따르면 질소가 포함된 탄소 전구체로부터 코팅된 탄소층은 강한 결합력의 탄소 매트릭스가 형성되며 전기전도도 향상 및 리튬 이온의 삽입에 유리하다고 보고되었다. 또한 전기전도성이 우수한 CNT, 그래핀 등의 물질을 첨가하여 전극의 성능을 향상시키는 연구가 진행되고 있는데[10,11], Liang 등[12]의 연구에 따르면 나노 사이즈의 실리콘과 CNT 복합체를 탄소로 코팅하여 제조된 음극복합소재는 향상된 전기전도도 및 사이클 안정성을 나타낸다고 보고되었다.

본 연구에서는 고용량의 안정적인 리튬이온배터리 음극 소재로써 할로우 구조의 실리콘을 제조하고 표면에 도파민을 전구체로 하여 탄소를 코팅한 실리콘/탄소 음극 복합소재를 합성하였으며, 할로우 구조 형성 시 CTAB 조성에 따른 전기화학적 성능을 비교하였다. CTAB과 Stöber 법을 이용해 구형의 실리콘을 합성하고 내부의 CTAB을 제거하여 할로우 구조를 형성하였으며, 염을 이용하여 열제어된 마그네슘 열 환원법을 통해 다공성 할로우 실리콘을 제조하였다. 제조된 실리콘 표면에 폴리도파민을 중합하여 코팅한 뒤 탄화 과정을 거쳐 실리콘/탄소 복합소재를 제조하였으며, 제조된 복합소재의 물리적 특성을 SEM, EDS, XRD 및 BET를 사용해 분석하였다. 제조된 복합소재와 Super P 및 PAA, SBR 바인더를 혼합하여 전극을 제조하였으며, 1.0 M LiPF₆ (EC:DEC=1:1, FEC 10 vol%)를 사용해 전지를 제조하였다. 제조된 전지에 대하여 충방전 사이클, 율속, EIS 테스트 및 dQ/dV 그래프를 통해 전지의 성능을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 시약

본 연구에서는 리튬이온배터리의 음극재로써 HSi/C 복합소재를 제조하여 분석하였다. CTAB/SiO₂를 제조하기 위해 N-Cetyltrimethylammonium

bromide (CTAB, SAMCHUN, 99.0%)와 Tetraethyl orthosilicate (TEOS, Sigma Aldrich, 98.0%), 에탄올(SAMCHUN, 99.0%), 암모니아 용액(SAMCHUN, 28.0~30.0%)을 사용하였다. 제조된 할로우 실리콘의 환원을 위해 마그네슘 파우더(DAEJUNG, ≥98.5%), 염화소듐(Junsei Chemical Co., Ltd., ≥99.5%), 염산(SAMCHUN, 35.0~37.0%)을 사용하였다. 제조된 할로우 실리콘 표면에 도파민을 코팅하기 위해 Dopamine hydrochloride (Alfa Aesar, 99%)와 Pluronic P-123 (Sigma Aldrich, average Mn 5,800 g/mol), Tris (hydroxymethyl)aminomethane (SAMCHUN, 99.0%)을 사용하였다.

2-2. 탄소 코팅된 할로우 실리콘 복합소재 합성

CTAB과 TEOS를 이용하여 구형의 CTAB/SiO₂ core-shell 구조를 형성한 뒤 내부의 CTAB을 제거하여 할로우 구조의 실리콘을 제조 후 환원하여 HSi 소재를 제조하였다. 증류수와 에탄올 혼합 용매에 CTAB 0.32 g과 암모니아 용액 2.2 mL를 첨가하고 30분간 교반하여 완전히 용해 및 분산시켰다. 제조된 용액에 2 mL의 TEOS를 첨가한 뒤 24시간 동안 교반하여 CTAB/SiO₂를 제조하였다. 제조된 CTAB/SiO₂는 원심분리기를 이용해 분리하고 증류수와 에탄올로 세척하여 60 °C에서 건조하였다. 건조된 분말 형태의 CTAB/SiO₂는 증류수에 분산시킨 후 85 °C에서 48시간 보관하여 내부의 CTAB을 용해하고 여과 분리 후 60 °C에서 건조하였다. HSiO₂ 분말을 환원을 위해 마그네슘 파우더, 염화소듐과 1 : 1 : 10의 중량비로 혼합하여 Ar 분위기에서 700 °C, 6시간 소성하여 환원시켰다. 환원 후 잔류된 산화마그네슘과 염화소듐을 제거하기 위해 1 M 염산 용액에서 12시간 에칭하였으며, 증류수를 이용해 pH 7까지 수세한 뒤 60 °C에서 건조하였다.

제조된 HSi 소재를 폴리도파민 코팅을 위해 Pluronic P-123과 Tris를 첨가한 수용액에 넣고 30분간 초음파 처리 후 30분간 교반하여 완전히 분산시킨 뒤 Dopamine hydrochloride를 첨가하여 6시간 교반하였다. 제조된 HSi/PDA는 원심분리 후 건조하였으며, 탄화를 위해 Ar 분위기에서 400 °C에서 2시간, 800 °C에서 3시간 동안 소성하여 HSi/C 음극 복합소재를 제조하였다. 제조 과정에서 CTAB의 조성을 변수로 하여 0.16, 0.32, 0.48 g의 CTAB을 사용하여 제조된 HSiO₂ 소재를 각각 0.5-HSiO₂, 1.0-HSiO₂, 1.5-HSiO₂라고 명명하였으며 이후 제조된 HSi, HSi/C 소재 또한 동일한 방법으로 명명하였다. HSi/C 음극 복합소재 제조 개념도를 Fig. 1에 나타내었다.

2-3. 물성 분석

제조된 복합소재는 Scanning electron microscope (SEM, Ultra Plus, Carl Zeiss)을 통해 입자의 형태 및 표면을 확인하였으며, 소재의 원소 분포를 확인하기 위해 Energy dispersive x-ray spectrometer (EDS, FlatQUAD, Bruker)를 이용하였다. 결정구조 확인을 위해 X-ray diffraction (XRD, JP/SmartLab, Rigaku) 분석을 진행하였고, 소재의 비표면적 및 기공 특성을 분석하기 위해 Brunauer-Emmett-Teller

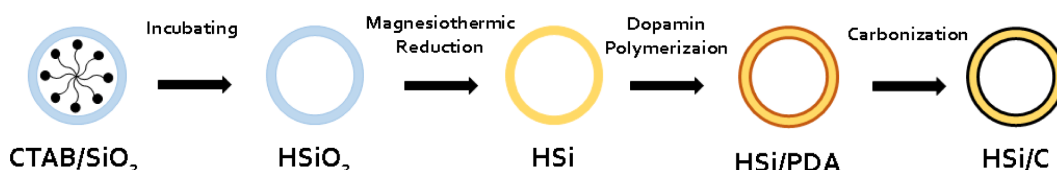


Fig. 1. Schematic diagram for synthesis process of HSi/C composite.

(BET, ASAP 2425, Micromeritics)를 사용하였다.

2-4. 전기화학적 특성 분석

HSi 및 HSi/C 복합소재의 전기화학적 특성을 조사하기 위해 Li metal을 상대전극으로 하여 코인 셀(CR2032)을 제조하였다. 전극을 제조하기 위해 제조된 활물질과 도전재(Super P), 바인더(PAA: SBR=9:1 wt%)를 중량비 7:2:1로 혼합하여 증류수에 분산시켰다. 분산된 슬러리는 9 μm Cu foil 위에 도포한 뒤 건조하였으며, Roll press를 이용해 80% 압연 후 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 진공 건조하여 잔류 용매를 제거하였다. 전지는 Ar 분위기 하에서 제조되었으며, 분리막으로 Celgard 2400, 전해액으로 1 M LiPF_6 (EC : DEC = 1 : 1, FEC 10 vol%)를 사용하였다. 제조된 전지는 24시간 안정화 후 테스트를 진행하였으며, 사이클, 율속 테스트 및 dQ/dV 그래프 조사를 위해 WBCS 3000 Battery Cycler (Won A Tech)를 사용하였고 EIS 테스트를 위해 ZIVE LAB MP2 (Won A Tech)를 사용하여 1000 kHz-0.01 Hz 범위에서 저항 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 할로우 실리콘/탄소 음극소재의 물리적 특성

할로우 실리콘/탄소 음극복합소재의 SEM 이미지를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a-c)는 각각 CTAB 조성을 다르게 하여 제조된 0.5-HSiO₂, 1.0-HSiO₂, 1.5-HSiO₂의 SEM 이미지이며, Stöber 법을 통한 실리카 구체 생성 후 CTAB 제거를 통하여 내부가 비어있는 할로우 구조가 형성되었음을 확인하였다. 이때 실리카 입자의 크기는 직경 200 nm 전후로 형성되었다. 1.5-HSiO₂가 0.5-HSiO₂, 1.0-HSiO₂보다 직경이 작고 할로우 구조의 외벽이 잘 유지되고 있는 것을 Fig. 2(c)에서 보여주었는데, 이는 CTAB의 조성 비율이 작을수록 실리카 입자의 크기가 작아지고 외벽의 두께가 두꺼워지는 기존의 연구와 일치하는 것으로 생각된다[13]. Fig. 2(d)는 마그네슘 열 환원을 이용하여 환원된 HSi 소재의 SEM 이미지이며, 환원 전 매끄러운 표면이 환원 과정을 거치며 다공성 구조가 형성되어 요철이 형성된 것으로 생각된다. 마그네슘 열 환원 시 반응열로 인하여 실리콘의 구조가 무너지고 입자가 응집되는 현상이 발생한다고 알려져 있으나, 본 연구에서는 환원 과정에서 반응열을 흡수하기 위한 흡열제로서 염

화소듐을 첨가해 할로우 실리콘의 형태가 유지되도록 하였다[14]. Fig. 2(e)에 나타난 HSi/C의 SEM 이미지에서 구형의 입자들이 서로 구조를 유지하며 응집되어있음이 관찰되었는데, 이는 표면 도파민 코팅 및 탄화를 통해 구형의 HSi의 표면에 고르게 탄소층이 코팅되었기 때문이다. 실리콘 표면에 탄소 분포를 확인하기 위해 EDS mapping 분석을 하여 Fig. 2(f)에 나타내었으며, 응집된 실리콘 입자 표면에 탄소층이 고르게 분포하고 있음을 확인하였다.

할로우 실리콘/탄소 음극 복합소재의 결정구조를 확인하기 위해 XRD 분석을 수행하여 Fig. 3에 나타내었다. HSiO₂의 XRD 패턴에서 20-30 $^{\circ}$ 사이에서의 넓은 피크가 관찰되었으며, 이는 비정질 실리카에 의한 피크이다. 환원 후 HSi의 XRD 패턴에서는 28.2 $^{\circ}$, 47.2 $^{\circ}$, 55.9 $^{\circ}$, 68.9 $^{\circ}$, 76.2 $^{\circ}$ 에서 결정성 실리콘의 특징적인 피크가 관찰되었으며(JCPDS card No. 27-1402), 환원 시 첨가되었던 마그네슘, 염화소듐과 관련된 피크는 나타나지 않았다. 이는 마그네슘 열 환원을 통하여 HSiO₂가 성공적으로 환원되었으며, 환원 후 에칭을 통해 MgO를 비롯한 반응 부산물과 불순물이 모두 제거되었기 때문이다[15]. HSi/C의 XRD 패턴에서는 HSi에서 관찰된 결정성 실리콘의

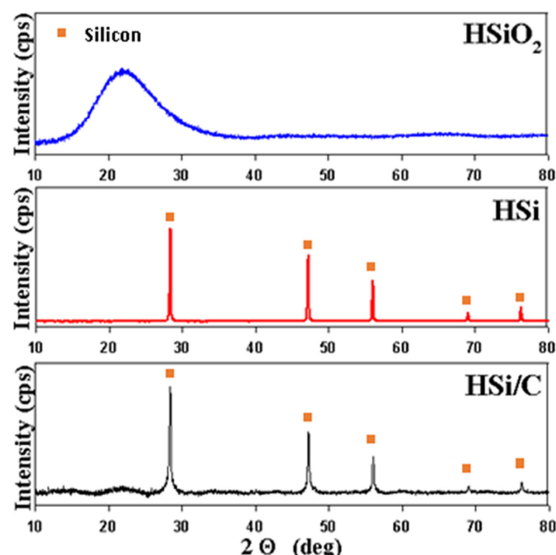


Fig. 3. XRD patterns of HSiO₂, HSi and HSi/C.

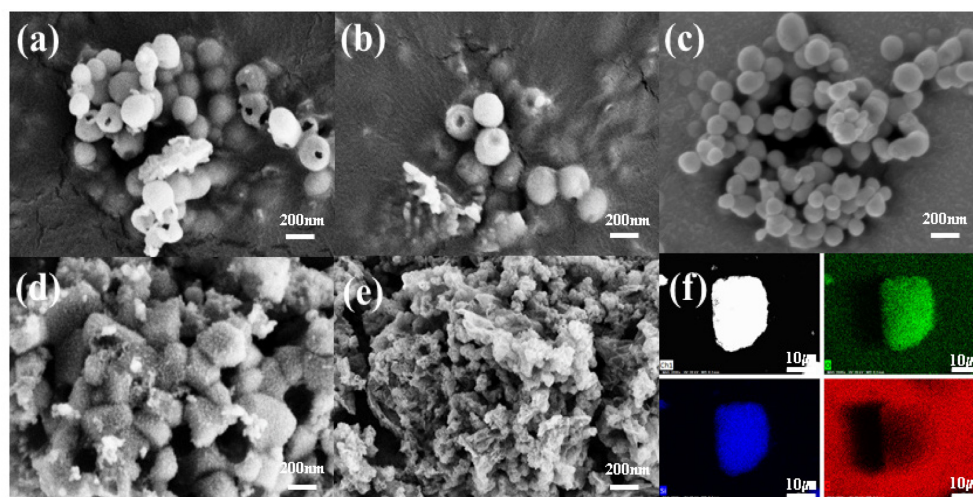
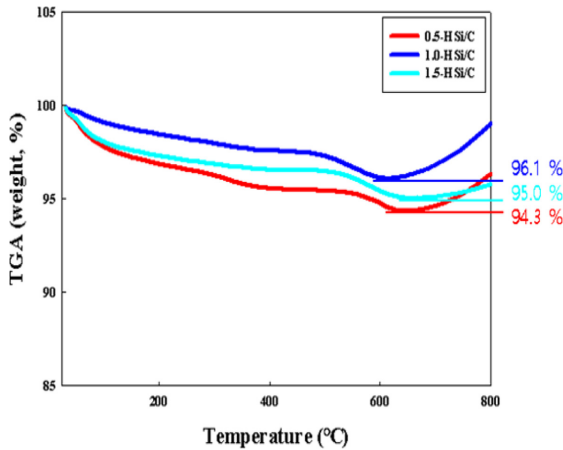


Fig. 2. SEM images of (a) 0.5-HSiO₂, (b) 1.0-HSiO₂, (c) 1.5-HSiO₂, (d) HSi, (e) HSi/C and (f) EDS mapping image of HSi/C composite.

Table 1. Specific surface area and pore diameter of HSiO₂ for various CTAB amounts

CTAB amount	0.5	1.0	1.5
Specific surface area (m ² /g)	59.7	70.5	89.7
Pore diameter (nm)	8.8	6.1	5.1

**Fig. 4.** TGA curves of HSi/C composite for various CTAB amounts.

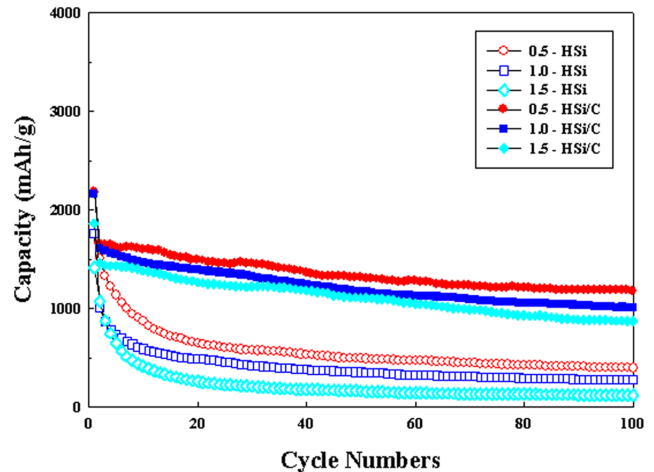
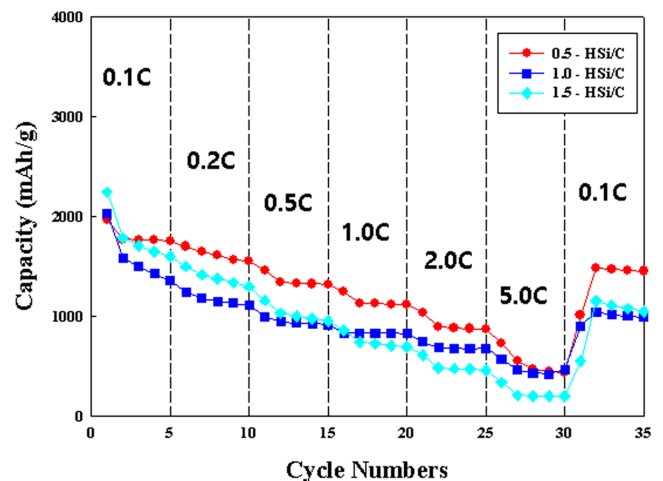
피크가 잘 유지되고 있을 뿐만 아니라 표면에 코팅된 무정형 탄소에 의한 22° 부근의 넓은 피크가 관찰되었다.

CTAB 조성에 따른 HSiO₂의 비표면적 및 기공 크기를 Table 1에 나타내었다. CTAB 조성이 증가할수록 HSiO₂의 비표면적이 증가하는 결과를 보여주었으며, 이는 CTAB 조성이 증가할수록 입자의 크기가 작아지는 기존의 연구 결과와 일치하는 것으로 생각된다[13]. 기공 크기는 CTAB 조성이 증가할수록 감소하는 경향을 보여주었는데, 이는 CTAB이 많이 첨가 될수록 TEOS의 가수분해 반응이 빨라짐으로 인해 기공이 작게 형성되기 때문으로 판단된다[16].

제조된 복합소재의 TGA 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 450~650 °C 구간에서 표면에 코팅된 탄소의 연소로 인한 중량 감소 및 650 °C 이후에 실리콘이 산화되어 SiO_x의 형성으로 인한 중량 증가가 관찰되었다[8]. 최저점에서의 중량 손실량은 CTAB 조성이 0.5, 1.0, 1.5로 증가함에 따라 5.64, 3.90, 4.96%로 측정되었다. 0.5-HSi/C의 상대적으로 큰 공극 부피로 인해 탄소 함유량이 가장 큰 것으로 생각되며, 1.0-HSi/C가 가장 적은 탄소 함유량을 보였는데, 이는 1.5-HSi/C의 비표면적이 더 크기 때문에 표면에 코팅된 탄소량이 1.0-HSi/C보다 많기 때문으로 생각된다.

3-2. 할로우 실리콘/탄소 음극소재의 전기화학적 특성

할로우 실리콘/탄소 음극 복합소재에 대해 CTAB 조성에 따른 전지 용량 및 사이클 안정성을 조사하기 위하여 충·방전 테스트를 진행하였으며, 테스트 결과를 Fig. 5에 도시하였다. 음극활물질로 HSi와 HSi/C 소재에 대해 각각 CTAB 조성 0.5, 1.0, 1.5로 변화시켜 비교하였으며, 0.1 C 조건에서 진행되었다. HSi에 대하여 CTAB 조성이 0.5, 1.0, 1.5로 증가함에 따라 초기 용량은 각각 2178.8, 1755.7, 2153.1 mAh/g로 측정되었으며, 실리콘의 부피팽창으로 인한 비가역적 용량 감소 이후 안정화되어 100 사이클에서 397.3, 283.4, 60.6 mAh/g로 측정되었다. 표면 탄소 코팅된 HSi/C에 대해서는 CTAB 조성이 증가함에 따라 초기 용량 2188.6, 2164.5, 1866.7 mAh/g를

**Fig. 5.** Cycling performances of HSi and HSi/C for various CTAB amounts at 0.1 A g⁻¹.**Fig. 6.** Rate performances of HSi/C composite for various CTAB amounts.

나타내었으며, 0.5-HSi/C는 100 사이클 이후 1171.3 mAh/g의 높은 가역용량과 2 사이클 대비 용량 유지율 각각 70.9 %의 용량유지율을 보여주었다. HSi와 HSi/C 모두 CTAB 조성이 감소함에 따라 용량 유지율이 높은 결과를 보여주었는데, 이는 CTAB 조성이 작을수록 얇은 할로우 구조의 두께와 큰 입자 크기로 인한 공극 부피의 증가로 실리콘의 부피팽창을 효과적으로 완화할 수 있기 때문으로 생각된다[17].

다양한 율속에서 HSi/C 음극 복합소재의 용량 특성을 테스트하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 제조된 전지를 0.1~5.0 C로 율속을 변화시키며 각각 5사이클 진행한 뒤 다시 0.1 C로 변화하여 고속충방전 특성을 확인하였다. 0.5-HSi/C는 0.1 C 대비 1.0 C, 2.0 C 및 5.0 C에서 각각 63.7, 49.9, 24.9 %의 용량 유지율을 보였으며, 5.0 C에서 0.1 C로 율속을 회복하였을 때 82.9%의 용량 회복율을 나타내었다. 1.0-HSi/C와 1.5-HSi/C는 0.5-HSi/C에 비해 낮은 용량 유지율을 보였는데, 이는 0.5-HSi/C가 상대적으로 큰 공극 부피를 가질 뿐 아니라 할로우 구조의 두께가 얇아 고율속에서 리튬 이온의 삽입/탈리에 유리하기 때문으로 생각된다[18]. 5.0 C의 높은 율속에서도 0.5-HSi/C 및 1.0-HSi/C가 각각 436.9, 470.0 mAh/g의 용량을 발현

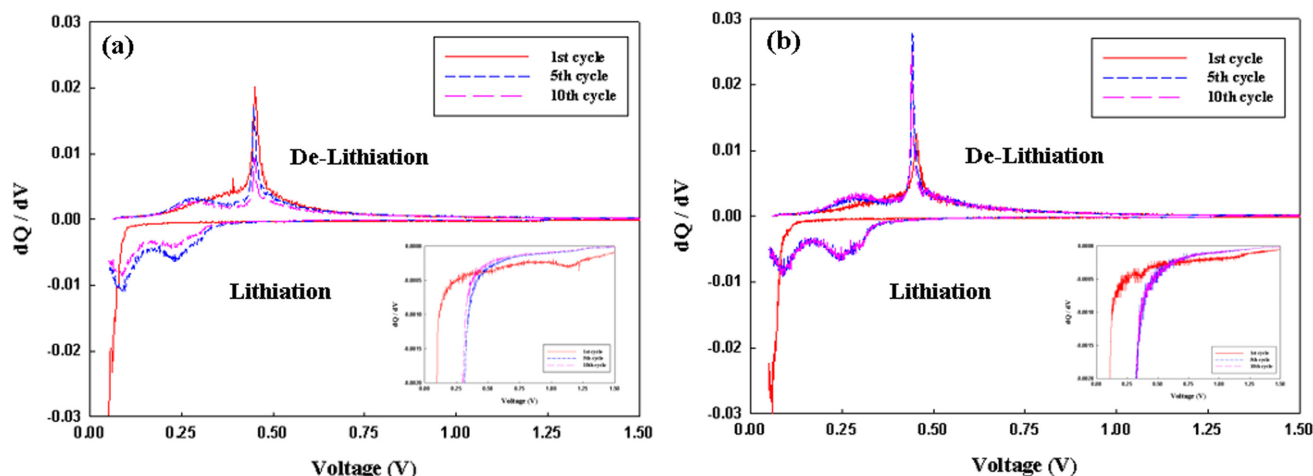


Fig. 7. Differential discharge/charge capacity vs. voltage plots for 1st, 5th and 10th cycle of (a) 1.0-HSi and (b) 1.0-HSi/C at 0.1 A g⁻¹.

하였으며, 이는 기존 상용 음극재인 흑연의 이론적 용량인 372 mAh/g보다 높은 값이다.

HSi와 HSi/C에 대하여 충·방전 과정에서 발생하는 산화·환원 반응을 조사하기 위해 dQ/dV 곡선을 0.05~1.50 V 구간에서 비교하였으며, 1, 5, 10번째 사이클에 대해 Fig. 7에 나타내었다. HSi와 HSi/C 모두 첫 사이클에서 환원 시 SEI 층 형성에 의한 넓은 피크가 나타났고 이후의 사이클에서는 관찰되지 않아 첫 번째 충·방전 사이클에서 안정적인 SEI층이 형성되었음을 알 수 있었다. Wen 등의 연구 [19]에 따르면 전극 표면에 안정적인 SEI층의 형성이 전극의 안정성 및 리튬 이온의 삽입-탈리 가역성을 개선하는 효과가 있다고 보고되었다. 5, 10번째 사이클에서는 0.1~0.3 V와 0.1~0.6 V에서 각각 리튬 이온의 삽입에 따른 합금화 및 탈리에 의한 탈 합금화 피크가 관찰되었다. 또한 HSi에서 나타난 비가역적인 피크의 감소가 HSi/C에서는 관찰되지 않았으며, 이는 질소가 포함된 탄소를 표면에 코팅하여 리튬 이온의 확산이 개선될 뿐만 아니라 전극 표면의 SEI층이 안정적으로 유지되어 리튬 이온의 삽입-탈리 가역성이 향상되었기 때문으로 생각된다. Xiao 등의 연구 [20]에 따르면 도파민을 사용하여 표면에 질소가 포함된 탄소층을 코팅 할 경우 리튬 이온의 확산 속도와 반응을 개선할 뿐 아니라 탄소층의 전기전도도 또한 향상시킨다

고 보고되었다.

HSi/C 복합소재의 CTAB 조성에 따른 저항 특성을 분석하기 위하여 1000 kHz~0.01 Hz 범위에서 EIS 분석을 진행하여 Fig. 8에 나타내었다. 중간 주파수 범위에서 전극과 계면 간 전자 전달 저항에 해당하는 반원의 R_{ct} 값은 CTAB 0.5, 1.0, 1.5에 대해 각각 84.8, 100.4, 87.6 ohm으로 1.0-HSi/C, 1.5-HSi/C, 0.5-HSi/C 순으로 감소하였다. 이는 0.5-HSi/C의 큰 공극 부피 및 1.5-HSi/C의 다공성 구조로 인해 1.0-HSi/C보다 리튬 이온의 확산이 유리해지기 때문으로 생각된다 [21]. 고속 충방전 과정에서의 저항 특성을 관찰하기 위하여 1.0 C의 율속으로 50 사이클 충·방전 동안의 저항 특성 변화를 Fig. 9에 나타내었다. HSi/C의 R_{ct} 값은 20 사이클까지 CTAB 조성에 관계없이 증가하였으나, 20 사이클 이후 0.5-HSi/C의 R_{ct} 값이 일정하게 유지되었다. 이는 20 사이클 이후 0.5-HSi/C 전극 표면에서 추가적인 SEI 층이 형성되지 않고 전극 표면이 안정화된 것으로 보이며 [22], 이로 인해 Fig. 5의 충방전 실험에서 1.0-HSi/C와 1.5-HSi/C에 비해 0.5-HSi/C가 가장 우수한 사이클 결과를 보이는 것으로 생각된다.

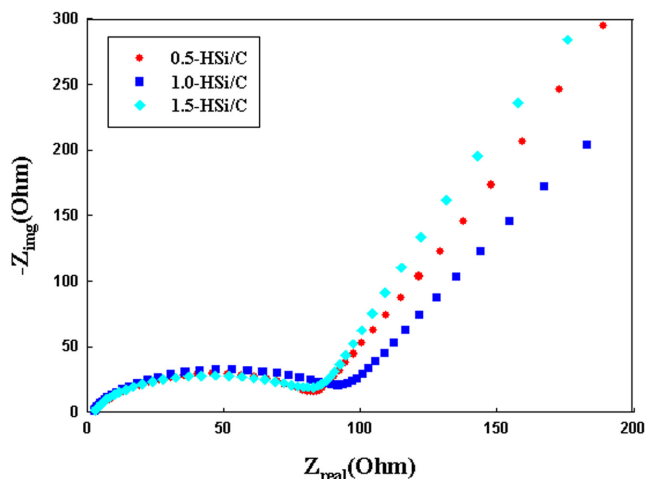


Fig. 8. Nyquist plots of HSi/C composite for various CTAB amounts.

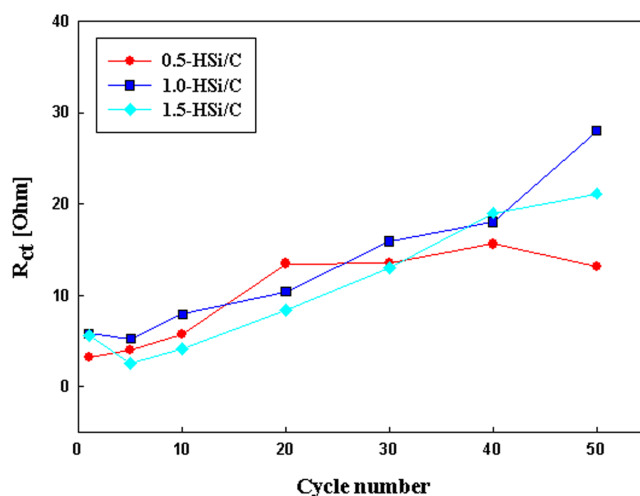


Fig. 9. Charge transfer resistance (R_{ct}) vs. cycle number plots of HSi/C for various CTAB amounts.

4. 결 론

본 연구에서는 CTAB이 첨가된 Stöber 법을 이용해 할로우 구조의 실리카를 합성하고, 환원 및 도파민 코팅을 통해 리튬이차전지용 탄소 코팅된 할로우 실리온 음극소재를 제조하여 CTAB 조성에 따른 음극 복합소재의 물성 및 전기화학 특성을 조사하였다. HSi/C 음극 복합소재는 높은 초기 방전용량을 보여주었으며, CTAB 조성이 감소할수록 높은 사이클 안정성을 나타내었다. CTAB 조성이 0.5인 0.5-HSi/C는 100 사이클의 충·방전 이후에도 1171.3 mAh/g의 높은 가역 용량과 70.9 %의 용량 유지율, 5.0 C에서 0.1 C로 회복 시 82.9 %의 용량 회복율을 보였다. 이는 할로우 구조화와 표면 탄소 코팅을 통해 실리온의 충·방전 시 발생하는 부피팽창이 효과적으로 완화되었기 때문으로 생각되며, 50 cycle 동안의 저항을 분석한 결과 전극 표면에 형성된 SEI 층이 안정적으로 유지되어 우수한 저항 특성을 보여주었다. 이러한 결과를 통해 본 연구에서 제조된 HSi/C 복합소재가 고용량 리튬이차전지용 음극 활물질로 적용될 수 있음을 확인하였다.

감 사

본 연구는 중소벤처기업부의 기술개발사업[RS-2022-00140827]과 첨단분야혁신융합대학(2023)의 지원에 의한 연구임.

REFERENCES

- Wang, D., Gao, M., Pan, H., Wang, J. and Liu, Y., "High Performance Amorphous-Si@SiOx/C Composite Anode Materials For Li-ion Batteries Derived from Ball-milling and in situ Carbonization," *J. Power Sources*, **256**, 190-199(2014).
- 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**, 1720-1725(2010).
- Xu, Z., Liu, X., Luo, Y., Zhou, L. and Kim, J., "Nanosilicon Anodes for High Performance Rechargeable Batteries," *Prog. Mater. Sci.*, **90**, 1-44(2017).
- Shi, L., Wang, W., Wang, A., Yuan, K. and Yang, Y., "Understanding the Impact Mechanism of the Thermal Effect on the Porous Silicon Anode Material Preparation via Magnesiothermic Reduction," *J. Alloys Compd.*, **661**, 27-37(2016).
- Wang, P., Zhang, X., Fan, X., Zhong, J. and Huang, K., "Synthesis of Si Nanosheets by Using Sodium Chloride as Template for High-performance Lithium-ion Battery Anode Material," *J. Power Sources*, **379**, 20-25(2018).
- Yan, Y., McDowell, M., Ryu, I., Wu, H., Liu, N., Hu, L., Nix, W. and Cui, Y., "Interconnected Silicon Hollow Nanospheres for Lithium-ion Battery Anodes with Long Cycle Life," *Nano Lett.*, **11**, 2949-2954(2011).
- Zhu, L., Chen, Y., Wu, C., Chu, R., Zhang, J., Jiang, H., Zeng, Y., Zhang, Y. and Guo, H., "Double-carbon Protected Silicon Anode for High Performance Lithium-ion Batteries," *J. Alloys Compd.*, **812**, 151848(2020).
- Choi, N. and Lee, J., "Electrochemical Performances of Spherical Silicon/carbon Anode Materials Prepared by Hydrothermal Synthesis," *Korean Chem. Eng. Res.*, **59**(3) 326-332(2021).
- Jeong, M., Islam, M., Du, H., Lee, Y., Sun, H., Choi, W., Lee, J., Chung, J. and Jung, H., "Nitrogen-doped Carbon Coated Porous Silicon as High Performance Anode Materials for Lithium-ion Batteries," *Electrochim. Acta*, **209**, 299-307(2016).
- An, W., Xiang, B., Fu, J., Mei, S., Guo, S., Huo, K., Zhang, X., Gao, B. and Chu, P., "Three-dimensional Carbon-coating Silicon Nanoparticles Welded on Carbon Nanotubes Composites for High-stability Lithium-ion Battery Anodes," *Appl. Surf. Sci.*, **479**, 896-902(2019).
- Maheed, M., Saleem, A., Ma, X. and Ma, W., "Clay-derived Mesoporous Si/rGO for Anode Material of Lithium-ion Batteries," *J. Alloys Compd.*, **848**, 156590(2020).
- Liang, G., Qin, X., Zou, J., Luo, L., Wang, Y., Wu, M., Zhu, H., Chen, H., Kang, F. and Li, B., "Electrospun Silicon-embedded Porous Carbon Microspheres as Lithium-ion Battery Anodes with Exceptional Rate Capacities," *Carbon*, **127**, 424-431(2018).
- Zhang, H., Wu, J., Zhou, L., Zhang, D. and Qi, L., "Facile Synthesis of Monodisperse Microspheres and Gigantic Hollow Shells of Mesoporous Silica in Mixed Water-ethanol Solvents," *Langmuir*, **23**, 1107-1113(2007).
- Hamedani, A., Ow-Yang, C. and Soytaş, S., "Mechanisms of Si Nanoparticle Formation by Molten Salt Magnesiothermic Reduction of Silica for Lithium-ion Battery Anodes," *ChemElectroChem*, **8**, 3181-3191(2021).
- Darghouth, A., Aouida, S. and Bessais, B., "High Purity Porous Silicon Powder Synthesis by Magnesiothermic Reduction of Tunisian Silica Sand," *Silicon*, **13**, 667-676(2021).
- Wang, T., Ma, W., Shangguan, J., Jiang, W. and Zhong, Q., "Controllable Synthesis of Hollow Mesoporous Silica Spheres and Application as Support of Nano-gold," *J. Solid State Chem.*, **215**, 67-73(2014).
- Fang, S., Tong, Z., Nie, P., Liu, G. and Zhang, X., "Raspberry-like Nanostructured Silicon Composite Anode for High Performance Lithium-ion Batteries," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 18766-18773(2017).
- Chen, S., Chen, Z., Luo, Y., Xia, M. and Cao, C., "Silicon Hollow Sphere Anode with Enhanced Cycling Stability by a Template-free Method," *Nanotechnology*, **28**(16), 165404(2017).
- Wen, Z., Wu, F., Li, L., Chen, N., Luo, G., Du, J., Zhao, L., Ma, Y., Li, Y. and Chen, R., "Electrolyte Design Enabling Stable Solid Electrolyte Interface for High-performance Silicon/carbon Anodes," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 38807-38814(2022).
- Xiao, T., Zhang, W., Xu, T., Wu, J. and Wei, M., "Hollow SiO₂ Microspheres Coated with Nitrogen Doped Carbon Layer as Anode for High Performance Lithium-ion Batteries," *Electrochim. Acta*, **306**, 106-112(2019).
- Sohn, M., Kim, D., Park, H., Kim, J. 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).
- Zhang, Y., Mu, Z., Lai, J., Chao, Y., Yang, Y., Zhou, P., Li, Y., Yang, W., Xia, Z. and Guo, S., "MXene/Si@SiOx@C Layer-by-layer Superstructure with Auto Adjustable Function for Superior Stable Lithium Storage," *ACS Nano*, **13**, 2167-2175(2019).

Authors

Dong Min Kim: Master course, Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea; ark4732@naver.com

Jong Dae Lee: Professor, Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea; jdllee@chungbuk.ac.kr