

에칭된 실리콘 합금을 이용한 다공성 실리콘/탄소 음극 복합소재의 전기화학적 성능

정주희 · 이종대[†]

충북대학교 화학공학과
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1
(2025년 3월 8일 접수, 2025년 4월 11일 수정본 접수, 2025년 5월 15일 채택)

Electrochemical Performances of Porous Si/C Anode Composite Using Etched Si Alloy

Ju Hui Jeong and Jong Dae Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 1 Chungdaero, Seowongu, Cheongju, Chungbuk, 28644, Korea
(Received 8 March 2025; Received in revised from 11 April 2025; Accepted 15 May 2025)

요 약

본 연구에서는 고용량 리튬이온전지용 음극소재로서 에칭된 실리콘 합금을 이용한 다공성 실리콘/탄소 복합소재를 제조하였다. 저가의 실리콘 합금을 HCl로 에칭한 후 불밀하였으며, 도파민의 중합과정을 통해 실리콘/탄소 복합소재를 합성하였다. 복합소재의 물리적 특성을 HR-SEM, EDS, XRD, PSD, BET 및 TGA를 통해 분석하였으며, 전해액 1 M LiPF₆ (EC:DEC=1:1 v/v%, FEC 10 vol%)으로 사이클, 율속, dQ/dV 및 EIS 테스트를 통해 전기화학적 특성을 분석하였다. 실리콘과 탄소 중량비가 2.5인 Si/C-2.5 복합소재는 100 사이클 후 2257.8 mAh/g로, 83.6%의 용량 유지율을 나타냈으며, 2 C의 율속에서도 1207.1 mAh/g의 높은 용량을 발현하였다. Si/C-2.5 음극 복합소재의 전기화학적 성능이 다른 탄소 중량비의 복합소재에 비해 개선된 것을 확인할 수 있었다.

Abstract – In this study, the porous Silicon/Carbon anode composite material was prepared using etched silicon alloy for high-capacity lithium-ion batteries. The silicon/carbon composite was synthesized from low-cost silicon alloy prepared by acid etching and ball-milling, followed by polymerization of dopamine. The physical properties of the composite were analyzed by HR-SEM, EDS, XRD, PSD, BET and TGA. The electrochemical characteristics of the composites were investigated by cycle, rate performance, dQ/dV, and EIS tests in the electrolyte of 1 M LiPF₆ (EC:DEC=1:1 v/v%, FEC 10 vol%). The Si/C-2.5 anode composite (Si:C=1:2.5 wt%) showed discharge capacity of 2257.8 mAh/g with 83.6 % capacity retention after 100 cycles, and exhibited high capacity of 1207.1 mAh/g at the current rate of 2 C. The electrochemical property of Si/C-2.5 anode composite was more improved than that of the composites with other contents of carbon.

Key words: Si alloy, Porous silicon, Dopamine, Anode, Lithium ion battery

1. 서 론

화석 연료의 고갈과 기후 변화 문제를 해결하기 위해 전기 자동차, 하이브리드 자동차 및 에너지 저장 시스템에 대한 연구가 활발하게 진행됨에 따라 고용량의 차세대 리튬 이온 배터리(LIB)의 개발이 이뤄지고 있다. 현재 리튬 이온 배터리의 음극 소재로 사용되고 있는 흑연은 우수한 사이클 안정성과 가격 경쟁력 등의 장점이

있지만, 낮은 이론 용량 (~372 mAh/g)으로 고성능 리튬 이온 배터리의 수요를 충족시킬 수 없다[1]. 실리콘(Si)은 매장량이 풍부하며, 낮은 작동 전위와 높은 이론 용량(~4200 mAh/g)을 가져 차세대 음극 소재로 주목받고 있다. 하지만 충·방전 과정에서 리튬 이온이 삽입·탈리되며 큰 부피 팽창(~400%)이 발생하고, 불안정한 고체 전해질 계면(Solid electrolyte interphase, SEI)을 형성해 전극이 구조적으로 붕괴되며, 낮은 사이클 수명으로 이어진다. 실리콘의 낮은 안정성 문제를 해결하기 위해 나노 구조, 합금화, 실리콘/탄소 복합체 등의 다양한 연구들이 진행되고 있다[2].

나노 기공을 포함한 다공성 실리콘은 기공이 없는 실리콘보다 넓은 비표면적과 전기화학 반응을 위한 활성 사이트를 가져 충·방전 속도가 빠르고, 높은 비용량을 가지며, 부피 팽창을 완화할 수 있는

[†]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.

충분한 공간을 제공한다[3]. 다공성 실리콘을 제조하는 방법으로 Magnesium reduction, MAC (Metal-assisted chemical etching), CVD (Chemical vapor deposition), Template-assisted approach 등의 방법이 있지만 공정이 복잡하며, 제조 비용이 높다[4]. 실리콘 합금은 제조 비용이 낮고, Magnetron sputtering, CVD (Chemical vapor deposition), High-energy ball milling, Electro-deoxidation 등의 간단한 합성 방법으로 제조할 수 있어 실리콘 합금을 에칭하여 다공성 실리콘을 제조하는 연구가 진행되고 있다[5]. 실리콘-알루미늄 합금은 원자들이 균일하게 분산되어 있고 알루미늄 제거 후 형성된 다공성 구조는 충방전 시 리튬 이온의 빠른 전달이 가능하고, 형성된 표면의 기공이 실리콘의 부피 팽창을 완화할 충분한 공간을 제공한다[6]. 최근에는 실리콘 입자가 전해질에 직접 접촉하는 것을 막고, 기계적 안정성을 개선하기 위해 실리콘 표면에 탄소 코팅하는 연구가 진행되고 있다[7,8]. 도파민은 카테콜, 아민 등의 작용기들을 포함하는 탄소 전구체로 알칼리성 pH에서 자가중합이 가능하다[9]. 중합 시간과 농도를 조절하여 폴리도파민 층을 균일하게 형성할 수 있으며[10], 열처리 과정에서 질소가 도핑된 탄소로 변환되면서 전기화학적 성능이 향상된다는 연구가 보고된 바 있다[11,12].

본 연구에서는 고용량의 리튬이온배터리 음극소재로 Si-Al 합금을 HCl로 알루미늄을 에칭해 다공성 실리콘을 제조하고 볼밀로 입자를 분쇄하였다. 분쇄된 실리콘 표면에 탄소 전구체인 도파민의 비율을 다르게 중합하고, 탄화 과정을 거쳐 실리콘/탄소 복합 소재를 제조하였으며, 제조된 복합 소재는 SEM, EDS, XRD, BET 및 TGA를 사용해 물리적 특성을 분석하였다. 도전재로 Super P, 바인더로는 PAA, SBR를 혼합하여 전극을 제조하였으며, 전해액으로 1 M LiPF₆ (EC:DEC=1:1 v/v%, FEC 10 vol%)를 사용해 제조된 전지를 충방전 사이클,율속, dQ/dV 및 EIS 테스트를 진행하여 리튬이온 배터리의 음극소재로서의 전기화학적 특성을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 볼밀로 입자가 분쇄된 실리콘 제조

2 M의 HCl (SAMCHUN, 35.0~37.0%)과 증류수 혼합 용액에 Si-Al 합금(50% Si-Al, Jinhao Co., China)을 넣고 상온에서 10 분 동안 담지한 뒤, 90 °C에서 300 rpm으로 1 시간 동안 교반하는 에칭 과정을 반복하여 알루미늄을 제거하였다. 에칭된 실리콘 합금을 증류수로 원심분리하여 pH를 중화시킨 후, 60 °C에서 12 시간 동안 건조하였다. 건조된 분말 형태의 다공성 실리콘과 Zirconia Ball을 Planetary 볼밀에 1:20의 중량비로 넣고 360 rpm으로 볼밀 시간을

12, 18, 24 시간으로 조절하여 입자가 분쇄된 실리콘을 제조하였다.

2-2. 도파민 중합을 통한 실리콘/탄소 음극 복합소재 제조

제조된 볼밀로 18 시간 분쇄한 0.2 g 실리콘, 0.48 g의 Tris (hydroxymethyl)aminomethane (SAMCHUN, 99.0%)와 Pluronic P-123(Sigma Aldrich, average Mn 5,800 g/mol) 1.6 g을 증류수 400 ml에 첨가하고 30 분간 초음파 처리 후 300 rpm으로 교반하여 완전히 분산시켰다. 분산된 용액에 Dopamine hydrochloride (Alfa Aesar, 99%)를 0.5 g 첨가하고, 6 시간 교반해 실리콘 표면에 폴리도파민을 중합하였다. 이후, 원심분리 및 증류수 세척 후 60 °C 오븐에서 건조하였으며, Ar 분위기에서 400 °C에서 2 시간, 800 °C에서 3 시간 소성하여 실리콘/탄소 음극 복합소재를 제조하였다. 제조 과정에서 실리콘과 Dopamine hydrochloride의 중량비를 1:1.5, 1:2, 1:2.5로 조절하여 복합소재를 중합하였으며, 각각 Si/C-1.5, Si/C-2, Si/C-2.5로 명명하였다. 실리콘/탄소 음극 복합소재 제조 개념도를 Fig. 1에 나타내었다.

2-3. 물성 분석

제조된 복합소재의 입자 형태 및 표면 구조는 SEM (Scanning Electron Microscope, Ultra Plus, Carl Zeiss)으로 분석하였으며, 원소 분포는 EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer, FlatQUAD, Bruker)를 통해 확인하였다. PSD (Particle Size Distribution, Mastersizer 3000, Malvern Panalytical) 분석을 이용해 입자 크기 분포를 측정하였으며, XRD (X-ray Diffraction, JP/SmartLab, Rigaku)로 결정 구조를 분석하였다. BET (Brunauer-Emmett-Teller, ASAP 2425, Micromeritics)을 활용하여 표면적 및 기공 특성을 조사하였으며, 복합소재의 열적 특성은 TGA (Thermogravimetric Analysis, TG 209 F1 Libra, NETZSCH)를 통해 분석하였다.

2-4. 전기화학적 특성 분석

리튬이온배터리의 음극 활물질 전극 제조는 활물질로 실리콘/탄소 음극 복합소재, 도전재로는 Super-P를 사용하였고 바인더로는 polyacrylic acid (PAA)와 styrene-butadiene rubber (SBR)를 9:1 중량비로 섞어 사용하였다. 활물질과 도전재, 바인더를 8:1:1로 혼합하여 증류수에 분산시켰다. 9 μm 구리 호일 위에 분산된 슬러리를 코팅한 뒤 압연 과정을 거쳐 120°C 진공 오븐에서 2 시간 건조하였다. 제조된 전극의 전기화학적 특성을 분석하기 위해 Ar 가스가 충전된 글로브 박스 내부에서 리튬 메탈을 상대전극으로 하여 반쪽 전지를 제조하였다. 전해액으로 1 M LiPF₆ (EC:DEC=1:1 v/v%,

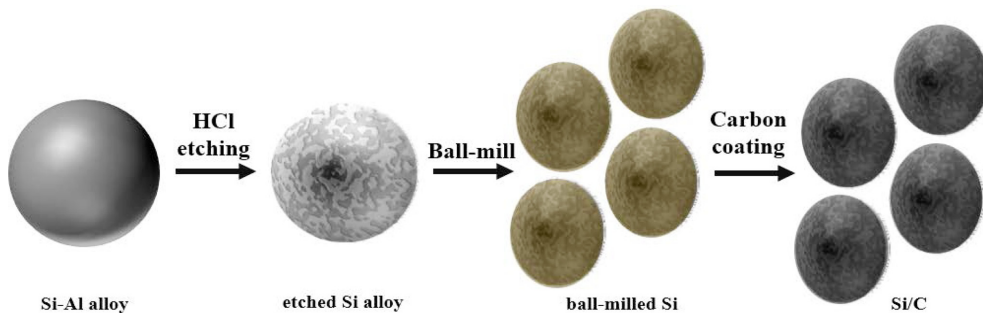


Fig. 1. Schematic diagram for synthesis process of Si/C anode composite.

FEC 10 vol%)를 사용해 제조된 전지는 24 시간 안정화 후 테스트를 진행하였다. WBCS 3000 Battery Cycler (Won A Tech)로 사이클 성능, 율속 특성 및 dQ/dV 그래프 분석을 수행하였으며, ZIVE LAB MP2 (Won A Tech)를 이용하여 1000 kHz~0.01 Hz 범위에서 복합소재의 저항 특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 볼밀로 입자가 분쇄된 실리콘/탄소 음극소재의 물리적 특성

제조된 실리콘/탄소 음극 복합소재의 SEM 및 EDS 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)는 표면에 기공이 없는 구형 Si-Al 합금이며, Fig. 2(b)는 에칭된 실리콘 합금으로 Si-Al 합금에서 HCl로 알루미늄을 에칭하여 형성된 평균 크기 13.4 nm의 기공이 관찰되었다. Fig. 2(c)는 (b)의 에칭된 실리콘 합금을 볼밀로 18 시간 분쇄된 실리콘으로 5~8 μm의 분쇄된 입자 크기를 갖는 것을 확인하였다. Fig. 2(d)는 볼밀로 18 시간 분쇄된 실리콘에 폴리도파민을 중합한 후 탄화 과정을 거친 실리콘/탄소 복합소재로, 탄소 코팅에 의해 기공이 막힌 매끄러운 표면이 관찰되었다. Fig. 2(e)은 제조된 복합소재의 EDS mapping 분석 결과로 실리콘 표면에 균일하게 코팅된 탄소와 함께 질소가 도핑된 것을 확인할 수 있었다.

음극 복합소재의 결정구조를 확인하기 위해 수행한 XRD 분석 결과를 Fig. 3(a)에 도시하였다. Si-Al 합금에서는 결정질 실리콘의 회절 피크는 (111), (220), (311), (400) 및 (331) 결정면에 해당하는 28.6°, 47.5°, 56.3°, 69.3°, 76.5°에서 확인되었다[6]. 또한 알루미늄 피크는 (111), (200), (220) 및 (311) 결정면에 해당하는 38.6°, 44.9°, 65.2°, 78.4°에서 관찰되었으나 에칭된 실리콘 합금에서는 확인되지 않았으며[13], 에칭 과정을 통해 알루미늄이 제거되었음을 알 수 있었다. 볼밀로 18 시간 분쇄된 실리콘의 결정질 실리콘 피크가 에칭된 실리콘 합금에 비해 피크가 넓어지고 강도가 감소하는 경향을 보였는데 이는 볼밀 과정에서 실리콘의 결정 구조가 손상되면서 비정질 SiO_x가 형성된 것으로 판단된다[14,15]. 또한 볼밀로 18 시간 분쇄한 실리콘/탄소 복합체의 XRD 패턴에서는 탄소 코팅

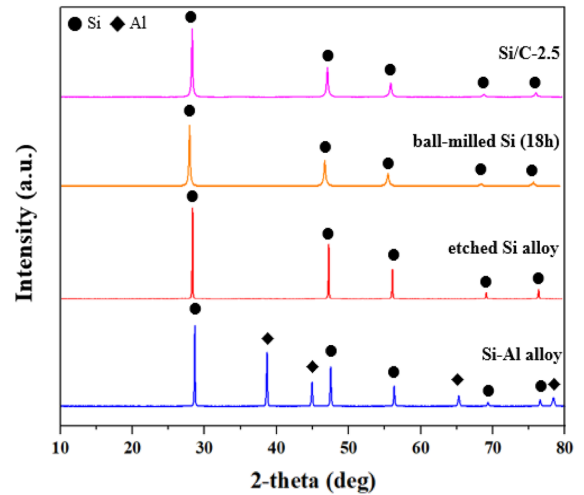


Fig. 3. XRD patterns of Si-Al alloy, etched Si alloy, ball-milled Si (18h) and Si/C-2.5 anode composite.

하지 않은 실리콘과의 뚜렷한 차이를 보이지 않았으며, 탄화 공정이 실리콘의 결정 구조에 영향을 미치지 않은 것으로 생각된다[14].

볼밀로 입자를 분쇄한 실리콘의 입자 크기 분포를 Fig. 4(a)에 도시하였다. D₅₀이 15 μm인 에칭된 실리콘 합금을 12, 18, 24 시간 분쇄한 실리콘의 D₅₀은 각각 8.1, 6.4, 4.6 μm으로 볼밀 시간이 증가할수록 실리콘 입자가 더 작게 분쇄되는 경향을 보였다. Fig. 4(b)에 Si-Al 합금과 에칭된 실리콘 합금의 비표면적을 측정된 BET 분석 결과를 나타내었다. Si-Al 합금의 비표면적은 0.1 m²/g으로, 표면에 기공이 없는 구형 구조를 가진다. 에칭된 실리콘 합금의 비표면적은 8.7 m²/g으로, Si-Al 합금에 비해 더 넓은 비표면적을 가지며, 평균 기공 크기 13.4 nm의 기공을 갖는 다공성 구조인 것을 확인하였다.

실리콘/탄소 음극 복합소재의 열적 특성을 분석한 TGA 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 공기 조건하에 25~1000 °C에서 10 °C/min의

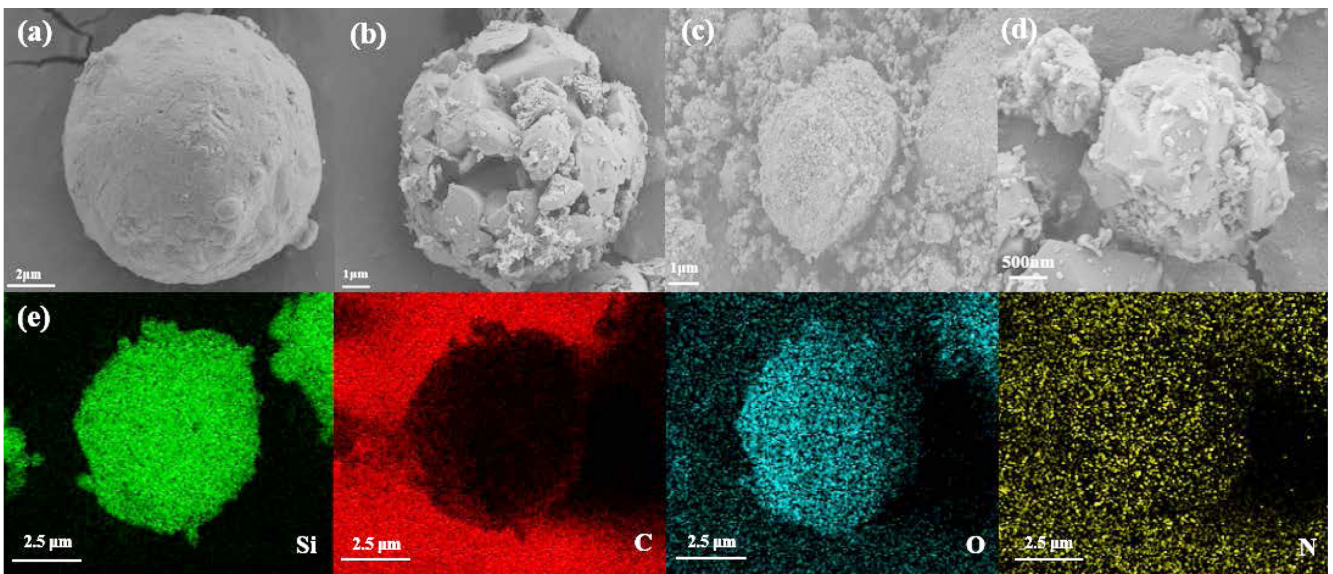


Fig. 2. SEM images of (a) Si-Al alloy, (b) etched Si alloy, (c) ball-milled Si (18h) and (d) Si/C anode composite, (e) EDS mapping images of Si/C anode composite.

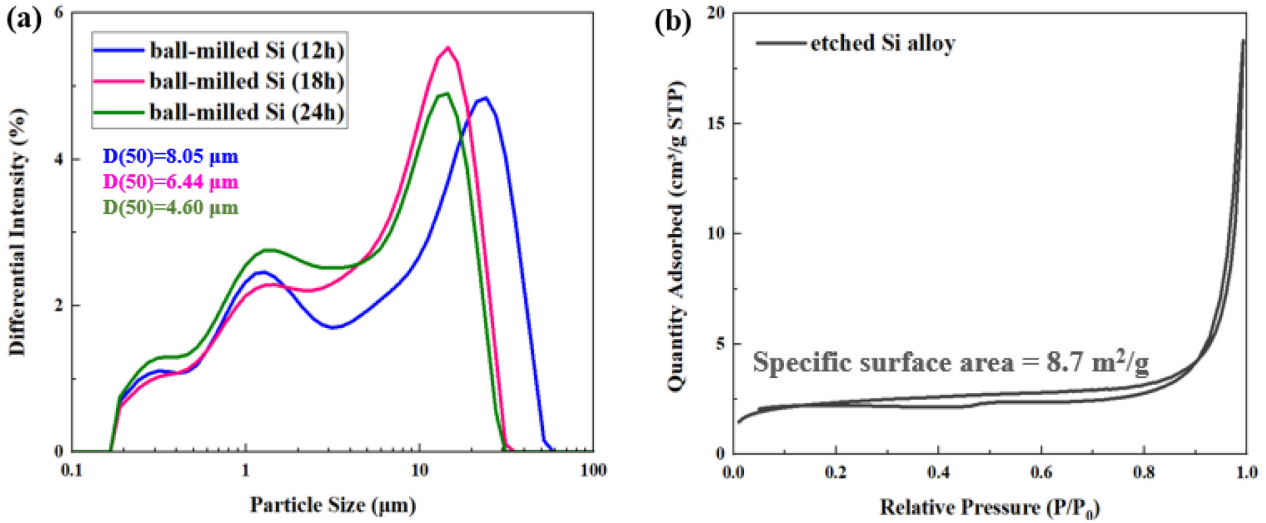


Fig. 4. (a) Particle size distributions of ball-milled Si, (b) Nitrogen adsorption-desorption isotherm linear plot of etched Si alloy.

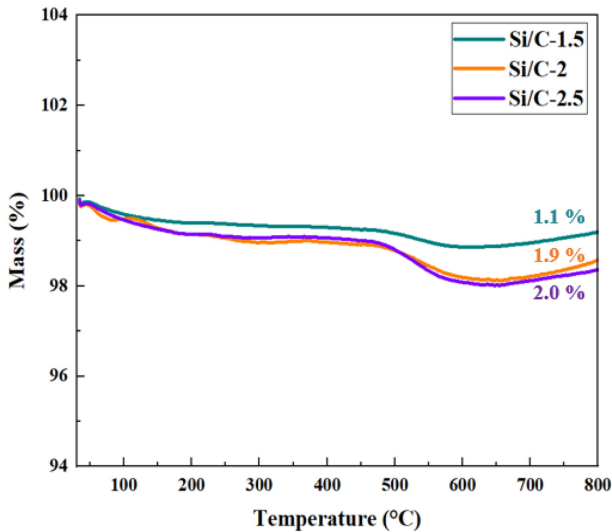


Fig. 5. TGA curves of Si/C anode composites.

승온 속도로 분석하였다. 분석 결과 실리콘과 탄소 전구체의 중량비가 각각 1:1.5, 1:2, 1:2.5인 Si/C-1.5, Si/C-2, Si/C-2.5 음극 복합소재는 450~600 °C 에서 각각 1.1, 1.9, 2.0 wt%의 질량 손실이 관찰되었으며, 600 °C 이상에서 무게가 증가하는 현상을 보였는데 이는 고온에서 실리콘이 산화되면서 SiO_x가 형성된 것으로 판단된다. 탄소 전구체의 중량비가 증가함에 따라 복합소재 내 탄소 함량이 증가하는 경향을 확인할 수 있었으며, 탄소 전구체인 Dopamine hydrochloride가 pH 8.5의 Tris 버퍼 용액에서 자가 중합 반응을 통하여 실리콘 표면에 얇고 균일한 폴리도파민 층이 형성된 것으로 생각된다[11,12].

3-2. 볼밀로 입자가 분쇄된 실리콘/탄소 음극소재의 전기화학적 특성

제조된 음극 복합소재의 용량 및 사이클 안정성을 조사하기 위해 충·방전 사이클 테스트를 0.1 C (1 C=3760 mAh/g), 0.05~2.0 V의 전압 범위에서 진행하여 Fig. 6에 도시하였다. Fig. 6(a)는 볼밀로 입자가 분쇄된 실리콘의 충·방전 그래프로 12, 18, 24 시간 분쇄된

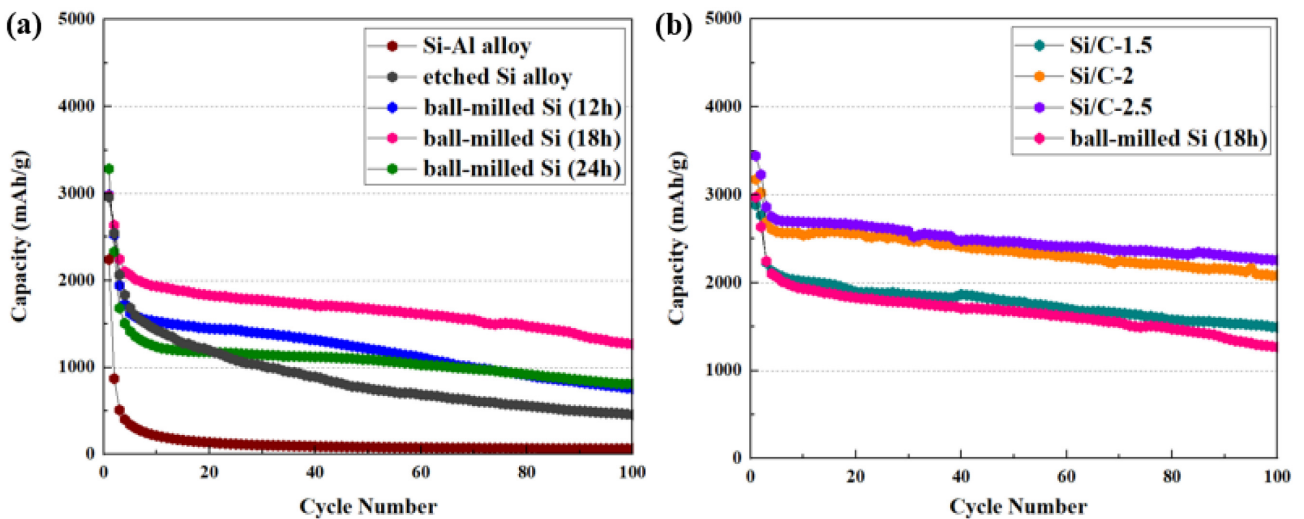


Fig. 6. Cycle performances of (a) Si-Al alloy, etched Si alloy and ball-milled Si, (b) Si/C anode composites.

실리콘은 각각 2983.9, 3016.1, 3283.2 mAh/g의 초기 용량을 나타내었으며, Si-Al 합금 및 에칭된 실리콘 합금에 비해 개선된 사이클 안정성을 보였다. 18 시간 분쇄된 실리콘이 100 사이클 동안 가장 높은 용량 및 88.3 %의 높은 초기 쿨롱 효율(ICE, Initial Coulombic Efficiency)을 나타내었다. 24 시간 분쇄된 실리콘은 가장 높은 용량 유지율을 나타내었으나, 초기 쿨롱 효율은 18 시간 분쇄된 실리콘보다 감소한 것을 확인하였다. 이는 불밀 과정에서 실리콘 표면에 형성된 비정질 SiO_x 층이 구조적 안정성을 부여하여 사이클 안정성을 개선하지만, 불밀 시간이 증가할수록 두꺼워지면서 리튬 이온과의 비가역적 반응이 증가해 용량 및 초기 쿨롱 효율이 감소하는 것으로 생각된다[14]. Fig. 6(b)에는 불밀로 18 시간 분쇄된 실리콘과 탄소 전구체인 Dopamine hydrochloride를 1:1.5, 1:2, 1:2.5의 중량 비로 코팅한 Si/C-1.5, Si/C-2, Si/C-2.5 음극 복합소재의 충-방전 그래프를 나타내었다. 초기 용량은 각각 3037.2, 3175.7, 3443.4 mAh/g로 측정되었으며, 탄소의 중량비가 증가함에 따라 초기 용량이 증가하는 경향을 보였다[16]. 초기 용량이 우수한 Si/C-2.5의 초기 쿨롱 효율은 87.2 %이며, 에이징 5 사이클을 거친 후 100 사이클에서 2257.8 mAh/g의 용량과 83.6 %의 용량 유지율을 나타내었다. Si/C-1.5와 Si/C-2 복합소재는 각각 72.1, 81.2 %의 용량 유지율을 보였으며, 탄소 중량비가 증가함에 따라 전극의 기계적 강도가 향상되고 실리콘의 부피 팽창이 완화되면서 높은 용량 유지율을 나타낸 것으로 판단된다[16]. 또한, 도파민 기반 탄소 코팅층은 실리콘의 부피 팽창을 억제하고, 전해질과의 불필요한 반응을 감소시켜 SEI층의 안정성을 높이는 역할을 한다고 보고된 바 있으며, 탄소층이 전극의 기계적 안정성을 개선함으로써 장기 사이클 성능을 향상하는 것으로 생각된다[17].

실리콘/탄소 음극 복합소재의 산화-환원 반응을 분석하기 위해 3 사이클까지의 dQ/dV 곡선을 Fig. 7(a)에 나타내었다. 높은 초기 용량과 용량 유지율을 보인 Si/C-2.5 복합소재의 첫 번째 사이클에서는 실리콘의 합금화 피크가 거의 관찰되지 않았으며, 이는 SEI층 형성에 의한 것으로 판단된다. 탈합금화 반응($\text{Li}_x\text{Si} \rightarrow \text{Si} + \text{Li}^+$)을 나타내는 산화 피크는 0.28 V와 0.45 V에서 확인되었으며, 두 번째 사이클 이후 리튬 삽입 반응에 따른($\text{Si} + x\text{Li}^+ + xe^- \rightarrow \text{Li}_x\text{Si}$) 환원 피크는 0.07 V와 0.24 V에서 관찰되었다. 두 번째 사이클 이후부터는

피크 위치와 강도가 큰 변화를 보이지 않아, SEI층이 형성된 이후 전기화학 반응이 안정화된 것으로 판단된다[18]. Si/C-2.5의 5 사이클까지의 충-방전 곡선을 Fig. 7(b)에 나타내었으며, 두 번째 사이클부터 안정적인 용량 유지 특성을 보여 SEI 층이 안정적으로 형성된 것으로 생각된다[19].

Fig. 8에 나타난 율속 테스트는 0.1~2 C (1 C=3760 mAh/g) 범위에서 성능을 조사하였으며, 각 율속에서 5 사이클씩 진행되었다. 2 C에서 Si/C-1.5, 2, 2.5는 각각 735.8, 925.2 및 1207.1 mAh/g의 용량을 나타내었으며, 고율속에서 탄소 중량비 증가에 따라 더 높은 용량을 유지하는 경향을 보였다. 이는 탄소가 리튬 이온의 확산을 촉진하고 전극의 전기화학적 안정성을 향상시키는 것으로 생각된다[16]. 2 C에서 0.1 C로 율속을 회복하였을 때 Si/C-2.5는 90.8 %의 용량 회복율을 나타내었다. 이처럼 실리콘/탄소 복합소재가 안정적인 수명 및 율속 특성을 보인 것은 불밀로 분쇄할 때 실리콘의 입자가 작아지면서 리튬 이온의 이동 거리를 단축시키고[11], 질소 도핑된 탄소층이 전자 전도도를 향상시키며 전극의 물리적 변형을 완화

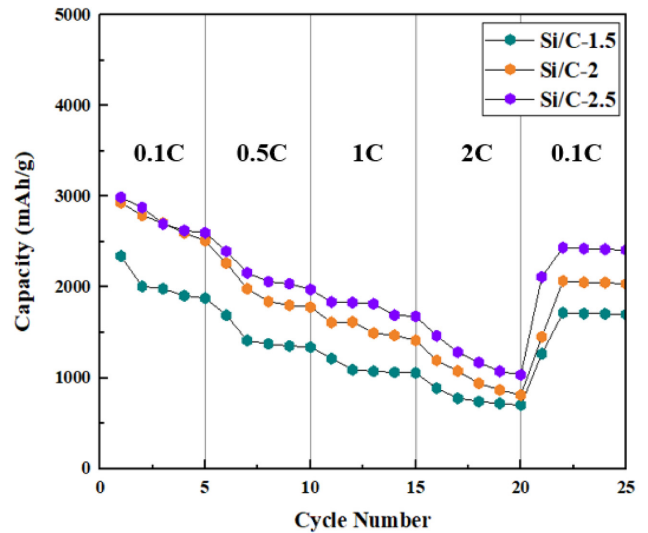


Fig. 8. Rate performances of Si/C anode composites (1 C=3760 mA/g).

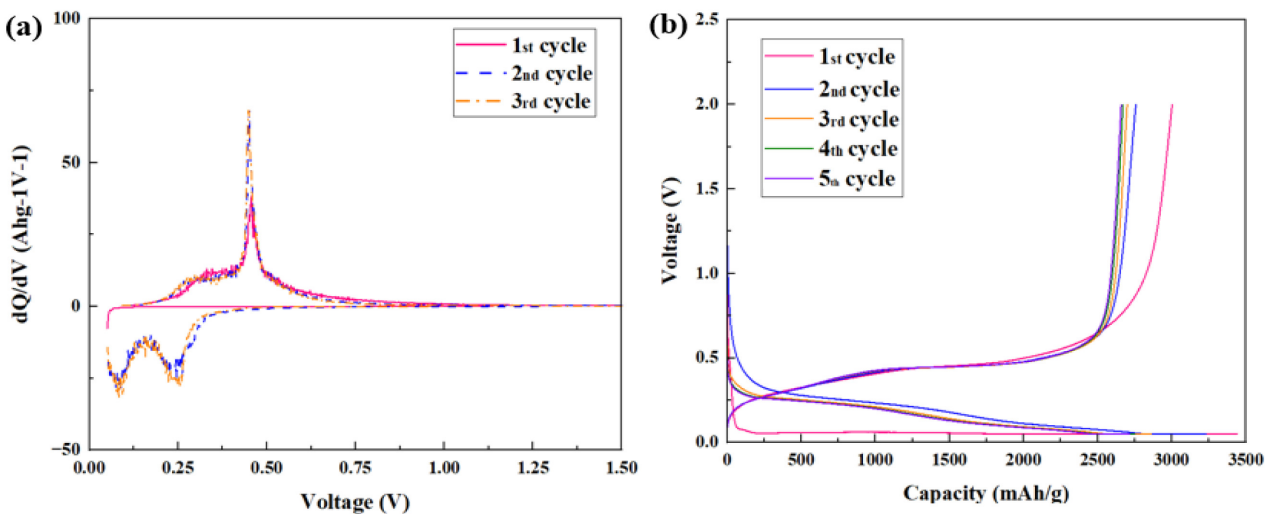


Fig. 7. (a) Differential capacity vs. voltage plots for 1st to 3rd cycles, (b) Discharge-charge profile of Si/C-2.5 anode composite.

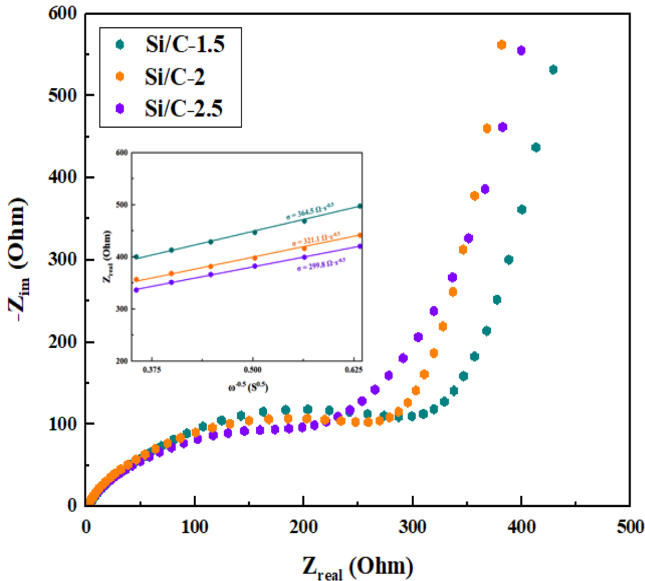


Fig. 9. Nyquist plots of Si/C anode composites (Inert images: relationship between Z_{real} and $\omega^{-0.5}$).

하여 높은 전류 밀도에서도 우수한 전기화학적 성능을 유지하는 것으로 생각된다[20].

실리콘/탄소 음극 복합소재의 탄소 전구체의 중량비에 따른 저항 특성을 분석하기 위하여 1000 kHz~0.01 Hz 범위에서 EIS 분석을 수행한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 전극과 계면 사이의 전하 전달 저항(R_{ct})은 탄소 중량비가 증가함에 따라 407.4, 371.2, 346.8 Ω 으로 저항이 감소하는 경향을 보였으며, 전기 전도성이 우수한 탄소 코팅층이 전자 이동을 원활하게 하여 전하 전달 저항이 감소하였기 때문이라고 판단된다[7]. 저주파수 영역에서 Warburg Impedance의 기울기를 비교한 그래프를 Fig. 9 그래프 안에 도시하였다. Si/C-2.5 음극 복합소재가 가장 작은 기울기를 나타내었으며 탄소 중량비가 증가할수록 전극 내 리튬 이온의 확산이 더욱 원활하게 이루어지는 것으로 보인다[8,21]. 이는 탄소 코팅층이 전극의 전자 전도성을 개선하고 질소 도핑을 통해 이온 투과성을 향상시켜 리튬 이온 확산을 촉진한 것으로 생각된다[19].

4. 결 론

본 연구에서는 저가의 Si-Al 합금을 HCl를 이용하여 알루미늄을 에칭한 후 볼밀로 입자를분쇄하고, 폴리도파민을 코팅하여 실리콘/탄소 복합소재의 전기화학적 특성을 조사하였다. HCl로 에칭된 실리콘 합금을 볼밀로 18 시간 분쇄하였으며, 탄소 전구체의 중량비를 다르게 코팅하여 실리콘/탄소 복합소재를 합성하였다. 실리콘 대비 탄소 전구체의 중량비가 2.5인 Si/C-2.5 복합소재는 3443.4 mAh/g의 초기 용량과 100 사이클에서 83.6 %의 용량 유지율을 나타내었다. 이는 볼밀로 분쇄할 때 실리콘 표면에 생기는 SiO_x 층이 사이클 안정성을 향상시키고, 질소가 도핑된 탄소층이 전기전도도를 개선하고 실리콘의 부피팽창을 완화함으로써 우수한 비용량과 용량 유지율을 나타내는 것으로 생각된다. 또한, 2 C의 높은 율속에서도 1207.1 mAh/g의 높은 용량과 90.8 %의 용량 회복률을 확인할 수 있었다.

References

- Zhang, C., Wang, F., Han, J., Bai, S., Tan, J., Liu, J. and Li, F., "Challenges and Recent Progress on Silicon-based Anode Materials for Next-generation Lithium-ion Batteries," *Small Struct.*, **2**(6), 2100009(2021).
- Cheng, Z., Jiang, H., Zhang, X., Cheng, F., Wu, M. and Zhang, H., "Fundamental Understanding and Facing Challenges in Structural Design of Porous Si-Based Anodes for Lithium-Ion Batteries," *Adv. Funct. Mater.*, **33**(26), 2301109(2023).
- Su, J., Zhang, C., Chen, X., Liu, S., Huang, T. and Yu, A., "A Carbon-shell-constrained Silicon Cluster Derived from Al-Si Alloy as Long-cycling Life Lithium Ion Batteries Anode," *J. Power Sources*, **381**, 66-71(2018).
- Nzabanimana, J., Liu, Z., Guo, S., Wang, L. and Hu, X., "Top-down Synthesis of Silicon/carbon Composite Anode Materials for Lithium-ion Batteries: Mechanical Milling and Etching," *ChemSusChem*, **13**(8), 1923-1946(2020).
- Zheng, P., Sun, J., Liu, H., Wang, R., Liu, C., Zhao, Y., Li, J., Zheng, Y. and Rui, X., "Microstructure Engineered Silicon Alloy Anodes for Lithium-ion Batteries: Advances and Challenges," *Batter. Supercaps*, **6**(1), e202200481(2023).
- Jiang, H., Zhou, X., Liu, G., Zhou, Y., Ye, H., Liu, Y. and Han, K., "Free-standing Si/graphene Paper Using Si Nanoparticles Synthesized by Acid-etching Al-Si Alloy Powder for High-stability Li-ion Battery Anodes," *Electrochim. Acta*, **188**, 777-784(2016).
- Wang, M. S. and Fan, L. Z., "Silicon/carbon Nanocomposite Pyrolyzed from Phenolic Resin as Anode Materials for Lithium-ion Batteries," *J. Power Sources*, **244**, 570-574(2013).
- Tian, K., Song, Z., Zhou, Q., Guan, C., Lu, M., Zhang, M., Wei, D. and Li, X., "Silicon-carbon Anode with High Interfacial Stability by a Facile Thermal Reaction Involving Alkaline Nitrogenous Carbon Source for Lithium Ion Batteries," *J. Energy Storage*, **72**, 108401(2023).
- Lei, C., Han, F., Li, D., Li, W. C., Sun, Q., Zhang, X. Q. and Lu, A. H., "Dopamine as the Coating Agent and Carbon Precursor for the Fabrication of N-doped Carbon Coated Fe_3O_4 Composites as Superior Lithium ion Anodes," *Nanoscale*, **5**(3), 1168-1175 (2013).
- Kim, E. B. and Lee, J. D., "Electrochemical Characteristics of Dopamine coated Silicon/Silicon Carbide Anode Composite for Li-Ion Battery," *Korean Chem. Eng. Res.*, **61**(1), 32-38(2023).
- Ma, Q., Zhao, Y., Hu, Z., Qu, J., Zhao, Z., Xie, H., Xing, P., Wang, D. and Yin, H., "Electrochemically Converting Micro-sized Industrial Si/FeSi₂ to Nano Si/FeSi for the High-performance Lithium-ion Battery Anode," *Mater. Today Energy*, **21**, 100817(2021).
- Yitian, B., Jun, Y., Xiaolin, L., Jiulin, W., Yanna, N. and Wei, L., "Polydopamine Wrapping Silicon Cross-linked with Polyacrylic Acid as High-Performance Anode for Lithium-Ion Batteries," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 2899-2904(2016).
- Chen, S., Yang, X., Zhang, J., Ma, J., Meng, Y., Tao, K., Li, F. and Geng, J., "Aluminum-lithium Alloy as a Stable and Reversible Anode for Lithium Batteries," *Electrochim. Acta*, **368**, 137626(2021).
- Zhao, L., He, Y. B., Li, C., Jiang, K., Wang, P., Ma, J. and Kang, F., "Compact Si/C Anodes Fabricated by Simultaneously Regulating the Size and Oxidation Degree of Si for Li-ion Batteries," *J. Mater. Chem. A*, **7**(42), 24356-24365(2019).

15. Wang, D., Gao, M., Pan, H., Wang, J. and Liu, Y., "High Performance Amorphous-Si@SiO_x/C Composite Anode Materials for Li-ion Batteries Derived from Ball-milling and in situ Carbonization," *J. Power Sources*, **256**, 190-199(2014).
16. Li, J., Rui, B., Zhao, J., He, R., Liu, S., Shi, W., Wang, X., Chang, L., Cheng, Y. and Nie, P., "Silicon Particles Confined in Carbon Nanotubes Anode Materials by Green Utilization of Carbon Dioxide in Lithium-ion Battery," *J. Power Sources*, **597**, 234131 (2024).
17. Ahuja, U., Wang, B., Hu, P., Rethore, J. and Aifantis, K. E., "Polydopamine Coated Si Nanoparticles Allow for Improved Mechanical and Electrochemical Stability," *Electrochim. Acta*, **392**, 138993(2021).
18. Choi, N. H., Kim, E. B., Yeom, T. H. and J. Lee, "Effect of Binder and Electrolyte on Electrochemical Performance of Si/CNT/C Anode Composite in Lithium-ion Battery," *Korean, Chem. Eng. Res.*, **60**(30), 1-7(2022).
19. Huang, S., Cheong, L. Z., Wang, D. and Shen, C., "Nanostructured Phosphorus Doped Silicon/graphite Composite as Anode for High-performance Lithium-ion Batteries," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**(28), 23672-23678(2017).
20. Shi, L., Wang, W., Wang, A., Yuan, K., Jin, Z. and Yang, Y., "Scalable Synthesis of Core-shell Structured SiO_x/nitrogen-doped Carbon Composite as a High-performance Anode Material for Lithium-ion Batteries," *J. Power Sources*, **318**, 184-191(2016).
21. Lee, Y. S. and Ryu, K. S., "Study of the Lithium Diffusion Properties and High Rate Performance of TiNb₆O₁₇ as An Anode in Lithium Secondary Battery," *Sci. Rep.*, **7**(1), 16617(2017).

Authors

Ju Hui Jeong: Master course, Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea; jkidhei@naver.com

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