

리튬이온배터리용 이중 코팅된 Si@C@TiO₂ 음극복합소재의 전기화학적 특성

이강미 · 이종대[†]

충북대학교 화학공학과
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1
(2025년 3월 24일 접수, 2025년 5월 2일 수정본 접수, 2025년 5월 2일 채택)

Electrochemical Characteristics of Double-coated Si@C@TiO₂ Anode Composite for Li-Ion Battery

Kang Mi Lee and Jong Dae Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 1 Chungdaero, Seowongu, Cheongju, Chungbuk, 28644, Korea
(Received 24 March 2025; Received in revised from 2 May 2025; Accepted 2 May 2025)

요 약

본 연구에서는 고성능 리튬 이온 배터리용 이중 코팅된 Si@C@TiO₂ 음극 복합소재를 제조하였다. 나노 크기의 실리콘에 도파민의 중합반응과 TBOT (Titanium butoxide)를 사용한 졸-겔법을 통해 Si@C@TiO₂ 음극 복합소재를 합성하였다. 이중층 구조를 갖는 복합소재는 내부를 균일한 탄소층으로 구성하고, 외부에 TiO₂ 층을 이중으로 코팅하여 실리콘 복합소재의 구조적 안정성과 전도도를 향상시키는 구조로 설계하였다. 제조된 Si@C@TiO₂ 복합소재의 물리적 특성은 HR-SEM, EDS, XRD와 TGA를 사용하여 분석하였다. 1 M LiPF₆ (EC: DEC=1:1 vol%, FEC 10 wt%) 전해액에서 도파민 조성 및 코팅 층의 순서에 따른 전지의 사이클, 율속, EIS 테스트 및 dQ/dV 그래프를 통해 전기화학적 특성을 조사하였다. 제조된 Si@C@TiO₂ 복합소재는 0.1 C에서 2603.8 mAh/g의 초기 방전용량을 나타내었다. 100 사이클의 충-방전 후 1646.0 mAh/g의 높은 가역 용량과 82.9%의 용량 유지율을 보여주었다. 또한 율속 테스트를 통해 3 C에서 615.0 mAh/g의 높은 용량을 나타내어 고율속에서도 Si@C@TiO₂가 단일 코팅된 Si@C, Si@TiO₂에 비해 안정적인 사이클 특성을 보이는 것을 확인하였다.

Abstract – In this study, the double-coated Si@C@TiO₂ composite was prepared as anode material of a high-performance lithium-ion battery. The Si@C@TiO₂ anode composite was successfully synthesized via polymerization of dopamine and sol-gel method using TBOT (Titanium butoxide). It was designed with a double-layer coating structure consisting of an inner carbon layer to provide high conductivity and an outer TiO₂ layer to enhance the structural stability of the composite. The physical properties of the synthesized composite were analyzed using HR-SEM, EDS, XRD and TGA. Furthermore, the electrochemical properties were investigated to optimize the amount of dopamine hydrochloride and the design of double-layer coating structure in the electrolyte of 1 M LiPF₆ in EC/DEC (1:1 vol% ratio) with 10 wt% FEC. The initial discharge capacity of Si@C@TiO₂ composite at 0.1 C was 2603.8 mAh/g. The Si@C@TiO₂ composite exhibited a high reversible capacity of 1646.0 mAh/g with a capacity retention of 82.9% after 100 cycles. Also, it showed a high capacity of 615.0 mAh/g at 3 C. As a result, the double-coated Si@C@TiO₂ composite provides superior cycling stability and high-rate capability compared with single-coated Si@C and Si@TiO₂ anode materials for high-performance LIBs.

Key words: Nano silicon, Carbon, Titanium dioxide, Anode materials, LIBs

1. 서 론

전기 자동차 및 모바일 전자 제품의 중요성이 높아짐에 따라 2차 전지 소재 시장도 꾸준히 확대되고 있다. 리튬 이온 배터리는 전자

제품, 스마트폰, 노트북 등 다양한 분야에서 에너지 저장 장치로 널리 사용되고 있다. 여러 전자 제품의 소형화 및 경량화를 위해 에너지 밀도가 높은 리튬 이온 배터리가 계속적으로 연구되고 있다. 이를 충족시키기 위해 고용량 및 장수명을 갖는 리튬 이온 배터리에 대한 필요성이 대두되고 있다. 따라서 배터리 용량을 늘리고 충전 속도도 단축할 수 있는 리튬 이온 배터리에 특화된 음극 소재 연구 및 개발이 주목받고 있다[1].

실리콘은 상용화된 흑연(372 mAh/g)에 비해 훨씬 더 높은 이론

[†]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.

적 용량(4,200 mAh/g), 낮은 삽입 전위(<0.5 V vs. Li/Li⁺)와 풍부한 자원량으로 차세대 리튬 이온 배터리의 유망 음극 후보로 주목 받고 있다. 그러나, 리튬화/탈리튬화 시 큰 부피 변화(300%)와 낮은 전기 전도도로 인해 사이클링 성능이 저하된다는 단점이 있다[2]. 이러한 실리콘의 단점을 해결하기 위해 나노 크기 실리콘 설계[3], 표면 코팅[4], 다양한 전도성 물질을 활용한 실리콘 변형[5] 등의 다양한 연구가 진행되고 있다.

실리콘에 다양한 코팅층을 도입하여 전기 전도도 및 기계적 안정성에 기여하여 전기화학적 성능을 개선하고 실리콘의 부피 팽창을 완화하는 연구가 진행되고 있다[6]. 탄소 전구체로 N 층을 포함한 폴리도파민에서 유래된 탄소 코팅은 리튬 저장 성능을 더욱 높일 수 있다는 연구가 보고되었으며[7], 질소가 도핑된 탄소는 전자 전도도, 탄소 층의 리튬 이온 투과성, 계면에서의 전하 이동 및 SEI (Solid Electrolyte Interphase) 필름의 안정성을 향상시켜 금속 산화물-탄소 복합체의 사이클 성능이 향상시킬 수 있다. 또한 전극 재료로 금속 산화물(SiO₂, ZrO₂, Al₂O₃ 및 TiO₂) 코팅을 사용하여 체적 팽창을 억제하는 연구가 진행되고 있는데 [8,9], 실리콘 입자에 TiO₂ 층 코팅을 통해 리튬 이온 전달 속도를 높이고 부피 팽창을 완화하는 능력을 향상시켜 우수한 사이클 안정성과 향상된 전기화학적 거동을 보이는 것이 입증되었다[10]. 또한, 이중 코팅된 음극소재는 단일 코팅층만 있는 음극소재에 비해 내부층과 외부층의 조합으로 안정적인 복합 메커니즘을 형성하며, 우수한 비용량과 사이클 안정성 등의 장점을 갖는다고 알려져 있다[11]. 이중 코팅층은 높은 기계적 안정성을 제공하고, 전기화학적 성능 향상 뿐만 아니라 실리콘의 부피 변화 및 전해질과의 부반응 억제에도 효과가 있다고 보고된 바 있다[12]. 이러한 연구에도 불구하고 보다 우수한 실리콘 기반 리튬 이온 배터리 음극 소재의 설계를 위해 실리콘 표면 코팅에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[13].

본 연구에서는 리튬 이온 배터리의 음극소재인 실리콘의 용량과 안정성을 개선하기 위하여, 이중층 안정화된 구조를 갖는 Si@C@TiO₂ 나노 복합소재를 제조하여 전기화학적 특성을 조사하였다. 이중 코팅 구조는 Dopamine hydrochloride와 TBOT (Titanium butoxide)를 사용해 코팅층을 합성하였고, 졸-겔법을 이용하여 제조하였다. 제조된 Si@C@TiO₂ 음극복합소재의 물리적 특성은 SEM, EDS, XRD와 TGA를 사용하여 분석하였다. 전극 제조에는 Super P 도전재와 polyacrylic acid (PAA) 및 styrene butadiene rubber (SBR) 바인더를 사용하였다. 전해액으로는 1.0 M LiPF₆ (EC:DEC=1:1 vol%, FEC 10%)를 이용하여 반쪽전지를 제조하였다. 제조된 전지는 충·방전 사이클, 율속, 임피던스 테스트 및 dQ/dV 실험 결과를 통해 리튬 이온 배터리 음극 소재로서의 특성을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 이중 코팅된 Si@C@TiO₂ 복합소재 제조

나노 크기의 Si (SkySpring Nanomaterials, 99%, 100 nm)을 Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol) (PEG-PPG-PEG, Pluronic P-123, Sigma Aldrich, average Mn 5,800 g/mol)과 Tris (hydroxymethyl)aminomethane (Tris, SAMCHUN, 99.0%)가 포함된 수용액에 분산 처리한 후, 탄소 전구체인 Dopamine hydrochloride (Aladdin, 98%)를 사용해 Si@C를 제조하였다. 0.2 g의 Si를 블록 공중합체 기반 구조 지지체인 Pluronic P-123과 Tris 계면활성제를 첨가한 수용액에 넣고 30 분간 초음파 처리한 후 30 분 동안 교반하여 분산액을 제조하였다. 앞서 제조된 분산액에 Dopamine hydrochloride를 첨가하여 6 시간 교반시켜 폴리도파민을 코팅하였고, 원심분리 후 60 °C 오븐에서 건조하였다. 폴리도파민의 탄화를 위해 건조된 물질을 800 °C, 아르곤 가스 분위기에서 3 시간 동안 소성하여 Si@C를 제조하였다. 추가적으로, Si과 Dopamine hydrochloride의 질량비를 변화시켜 Si@C를 제조하였다.

제조된 소재에 이산화 티타늄을 코팅하기 위하여 합성된 Si@C 복합소재를 에탄올(SAMCHUN, 94.5%)에 30 분 동안 초음파 처리하였다. Si@C가 완전히 분산된 용액에 1.2 ml의 암모니아수(SAMCHUN, 28.0~30.0%)를 첨가하여 30 분간 45 °C에서 300 rpm으로 교반한 뒤, 에탄올에 분산시킨 4 ml의 티타늄 전구체인 Titanium butoxide (TBOT, Aladdin, 99.0%)를 천천히 첨가한 후 45 °C에서 24 시간 동안 빠르게 교반하였다. 원심분리를 사용하여 에탄올로 3 회 세척 후, 80 °C에서 12 시간 동안 건조하였다. 이후, 600 °C, 질소 분위기 하에서 3 시간 동안 소성하여 Si@C@TiO₂ 음극 복합소재를 제조하였으며, 개념도를 Fig. 1에 나타내었다.

2-2. 물성 분석

제조된 복합소재의 물성 분석은 다양한 첨단 분석 장비를 활용하여 체계적으로 진행하였다. 입자의 형태 및 표면 구조를 관찰하기 위해 Scanning electron microscope (SEM, Ultra Plus, Carl Zeiss)를 사용하였다. 이는 고해상도 이미지를 제공하며, 복합소재의 미세구조와 입자의 분포 상태를 정밀하게 분석하는 데 활용하였다. 복합소재의 화학적 조성과 원소 분포를 분석하기 위해 Energy dispersive x-ray spectrometer (EDS, FlatQUAD, Bruker)를 사용하였다. 또한, 복합소재의 열적 안정성과 분해 특성을 조사하기 위해 Thermo gravimetric analysis (TGA, TG 209 F1 Libra, NETZSCH)를 사용하였다. 이는 시료를 가열하면서 질량 변화를 측정하여, 열적 분해 온도를 파악하고 복합소재가 다양한 온도 조건에서 얼마나 안정적으로 유지되는지 조사하였다. 마지막으로, 복합소재 내 결정구조를 분석하기 위해 X-ray diffraction (XRD, Ultima IV, Rigaku) 분석을 진행하였다.

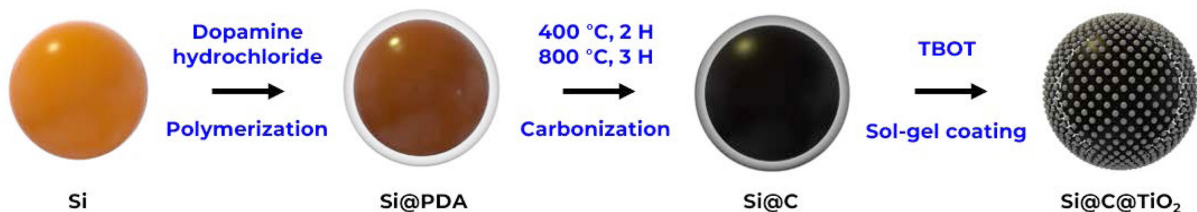


Fig. 1. Schematic diagram for synthesis process of Si@C@TiO₂ anode composite.

2-3. 전기화학적 특성 분석

Si@C@TiO₂ 복합소재의 전기화학적 특성을 분석하기 위해 전극을 제조하고 Li metal을 상대전극으로 하여 코인셀(CR2032)을 제조하였다. 전극은 제조된 활물질(Si@C@TiO₂), 도전재(Super P), 바인더(PAA:SBR=9:1 wt%)를 중량비 8:1:1로 혼합하여 구리 호일에 캐스팅 후 건조하여 제조하였다. 캐스팅된 전극은 롤 프레스를 사용해 80% 압연 후 120 °C에서 2 시간 동안 진공 건조하였다. 전지 제조 시, 분리막은 Celgard 2400을, 전해액은 1.0 M LiPF₆ (EC : DEC=1:1 vol%, FEC 10%)를 사용하여, 아르곤 가스로 충전된 글러브 박스 내에서 조립하였다. 전기화학적 성능을 평가하기 위해 WBCS 3000 Battery Cycler (Won A Tech)를 사용하여 제조된 전지의 사이클, 율속 테스트 및 dQ/dV 특성 조사를 진행하였다. 또한 ZIVE LAB MP2 (Won A Tech)를 사용하여 1000 kHz~0.01 Hz 범위에서 저항 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 제조된 Si@C@TiO₂ 복합소재의 물리적 특성

제조된 Si@C@TiO₂ 음극 복합소재의 구조 및 형태를 확인하기 위한 SEM 및 EDS 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)에서 실리콘은 나노 크기의 매끄러운 구의 형태를 가지고 있는 것을 확인하였으며, Fig. 2(b)에서는 실리콘에 코팅된 탄소층으로 인해 입자의 크기가 증가함을 확인할 수 있다. Fig. 2(c)에 이중 코팅 구조로 제조된 Si@C@TiO₂ 복합소재는 TiO₂ 입자가 Si@C 표면에 매끄럽지 않고 작은 크기의 입자가 덮고 있는 형태로 형성되어 있음을 확인할 수 있다. Si@C@TiO₂ 복합소재의 조성과 원소 분포를 확인하기 위해 제조된 Si@C@TiO₂ 복합 소재의 EDS mapping 분석 결과를 Fig. 2(d)에 나타내었다. 나노 실리콘 표면에 탄소, 티타늄 및 산소 원자가 분포되어 있음을 보여주었는데, 이는 TiO₂ 층이 전해질과의 직접적인 접촉을 방지함으로써 SEI 층 형성을 억제하고, 충·방전 시 높은 구조적 안정성으로 인해 사이클 성능을 향상시키는 역할을 한다고 보고된 바 있다[13].

코팅층의 구조 및 종류에 따른 결정구조 변화를 조사하기 위해 수행한 XRD 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Si@C 및 Si@C@TiO₂ 입자에서 유사한 6 개의 회절 피크를 보이는데, 피크 결과는 28.4°, 47.3°, 56.1°, 69.1°, 76.3°의 결정성 실리콘의 주된 피크이며(JCPDS No. 27-1402), 이는 (111), (220), (311), (400), (331)의 결정구조를

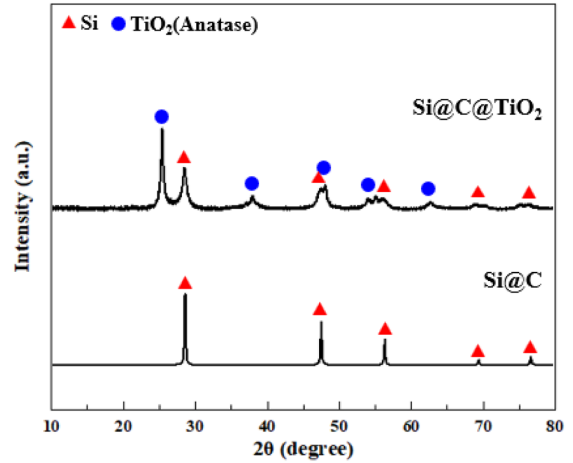


Fig. 3. XRD patterns of Si@C and Si@C@TiO₂ anode composites.

의미한다. 이를 통해 탄소 및 TiO₂ 코팅 후에도 Si 나노입자의 결정 구조가 유지되는 것을 확인할 수 있다. Si@C 시료의 XRD 패턴에서는 탄소 상에 해당하는 뚜렷한 회절 피크가 관찰되지 않았으며, 이는 탄화 공정 중 형성된 탄소가 실리콘의 결정성에 큰 영향을 주지 않았음을 보여준다. Si@C@TiO₂의 XRD 패턴을 통하여 600 °C에서 소성한 경우 Anatase TiO₂ 상의 주요 피크인 25.3°, 37.8°, 48.0°, 55.1°, 62.7°가 나타났으며(JCPDS No. 21-1272), 이는 (101), (004), (200), (105), (211)의 결정구조를 보여준다. Anatase 결정상의 TiO₂는 Rutile 결정상의 TiO₂ 보다 리튬 이온 확산이 균일하게 일어나고, 실온에서도 리튬 이온 삽입이 잘 이루어지는 것으로 보고된 바 있다[14]. 따라서, Si@C@TiO₂ 복합소재는 Anatase TiO₂ 결정상이 나타나며, 이는 음극 소재의 안정성 향상에 기여할 수 있다.

제조된 음극복합소재의 열적 특성을 분석하기 위해 10 °C/min의 승온 속도로 공기 분위기에서 분석한 TGA 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 분석 결과, 최저점에서의 질량 손실은 Si@C의 경우 약 2.48 wt%로 나타났으며, 이는 도파관을 사용하여 나노 실리콘 표면에 탄소층을 코팅할 경우 실리콘 입자에 균일하고 얇은 코팅을 형성하여 탄소 중량 손실이 매우 작게 나타난 것으로 해석된다[15]. Si@C@TiO₂ 복합소재는 약 2.35 wt%의 질량 손실을 보여 Si@C와 유사한 경향을 나타내지만, 상대적으로 질량 감소율이 다소 적게 나타났다. Si@C와 Si@C@TiO₂는 각각 약 330 °C와 470 °C 부근

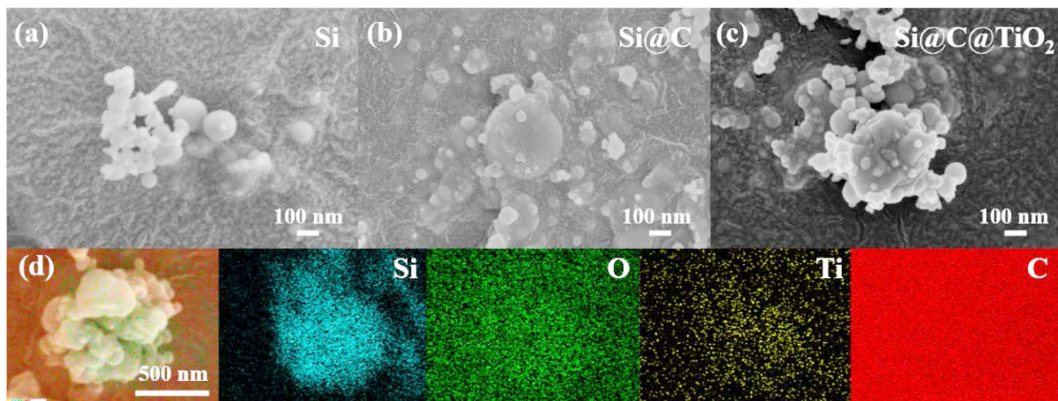


Fig. 2. SEM images of (a) Si, (b) Si@C, (c) Si@C@TiO₂, and (d) EDS mapping images of Si@C@TiO₂ anode composite.

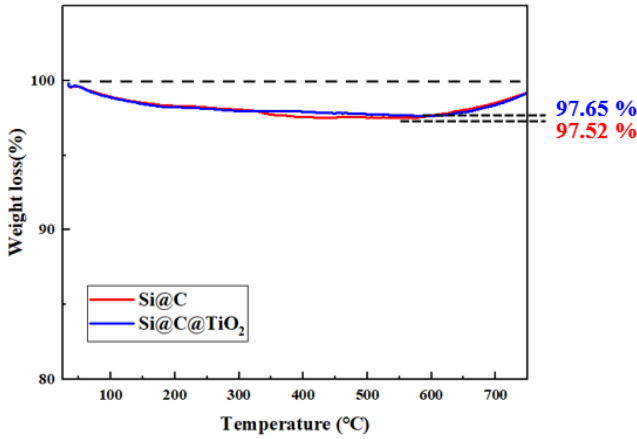


Fig. 4. TGA curves of Si@C and Si@C@TiO₂ anode composites.

에서 주요 열분해 반응이 나타나는 것으로 확인되었다. 이는 TiO₂ 코팅층을 통해 열적 안정성을 갖는 보호막 역할을 하기 때문으로 판단된다[16]. 700 °C 이후 반응에서, 실리콘과 산소가 높은 온도에서 산화반응을 일으켜 SiO₂가 생성되며, 이로 인해 무게 증가가 발생하는 것을 확인할 수 있다[17].

3-2. Si@C@TiO₂ 복합소재의 전기화학적 특성

제조된 Si@C@TiO₂ 음극 복합소재의 전기 용량 및 사이클 안정성을 분석하기 위하여 0.1 C에서 진행한 충·방전 테스트 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)는 도파민 조성비에 따른 Si@C의 결과로, 실리콘과 Dopamine hydrochloride의 질량비를 1:0.5, 1:1, 1:1.5로 변화시켜 전기 성능을 조사하였다. 각각 초기 용량은 3981.1, 3565.9, 2703.6 mAh/g으로 나타났으며, 탄소 전구체의 질량비가 증가함에 따라 초기 용량은 감소하는 경향을 보였으나, 100 회 사이클 후 용량 유지율은 증가하는 경향을 보였고, Si@C(1:1.5)에서 가장 높은 77.8 %의 용량 유지율을 나타내었다. 이는 사용된 도파민의 양이 적을 경우 상대적으로 Si 함량이 많아져 초기용량은 높지만, 부피 팽창으로 인해 안정성이 저하되었기 때문으로 보이며 [18], Si@C(1:1)의 경우 용량 및 안정성을 충분히 높게 나타난 것으로 생각된다. Fig. 5(b)는 실리콘에 다양한 코팅 층을 적용하여 이중 코팅의 효과를 평가하기 위해 Si@C, Si@TiO₂, Si@C@TiO₂ 복합 소재에 대한 사이클 특성을 나타내었다. 탄소가 단일 코팅된 Si@C의 초기 용량은 3565.9 mAh/g, TiO₂가 단일 코팅된 Si@TiO₂는

1767.1 mAh/g, 탄소와 TiO₂가 이중층으로 코팅된 Si@C@TiO₂ 복합 소재는 2603.8 mAh/g으로 측정되었다.

100 사이클 후 용량은 각각 1879.0, 1068.2, 1646.0 mAh/g으로 나타났으며, 에이징 공정을 거친 후 용량 유지율은 각각 75.4, 84.7, 82.9%로 나타났다. 이와 같은 결과는 Si@C@TiO₂ 복합소재가 탄소 코팅을 통해 전극의 전도도를 개선하고, TiO₂ 코팅을 통해 구조적 안정성을 확보하여 이중 코팅된 복합소재가 높은 용량을 확보할 수 있음을 보여준다[12]. Fig. 5(c)에서는 탄소 및 TiO₂ 코팅의 순서를 변수로 하여 사이클 특성을 나타내었다. Si@C@TiO₂ 복합소재가 Si@TiO₂@C 복합소재보다 초기 용량은 낮지만, 상당히 우수한 안정성을 보였음을 알 수 있다. 이를 통해 내부층으로 탄소를, 외부층으로 TiO₂를 적용한 이중 코팅이 안정성 향상에 기여함을 확인할 수 있다. 탄소 지지체에 전이 금속 산화물 셸을 균일하게 코팅하여 빠른 이온 및 전자 전달 경로를 제공하며, 균일한 탄소 중간층과 견고한 TiO₂ 외부층이 결합된 이중 구조는 복합소재의 내구성을 향상시키는 것으로 보고된 바 있다[19]. 이러한 결과는 적절한 비율의 도파민 코팅과 탄소 및 TiO₂ 코팅 순서가 음극 복합소재의 전기화학적 특성에 중요한 영향을 미침을 보여준다.

Fig. 6에 나타난 율속 테스트는 0.1~3.0 C (1 C=3760 mA/g)의 범위에서 성능을 조사하였으며, 각 율속에서 5 사이클씩 진행하였

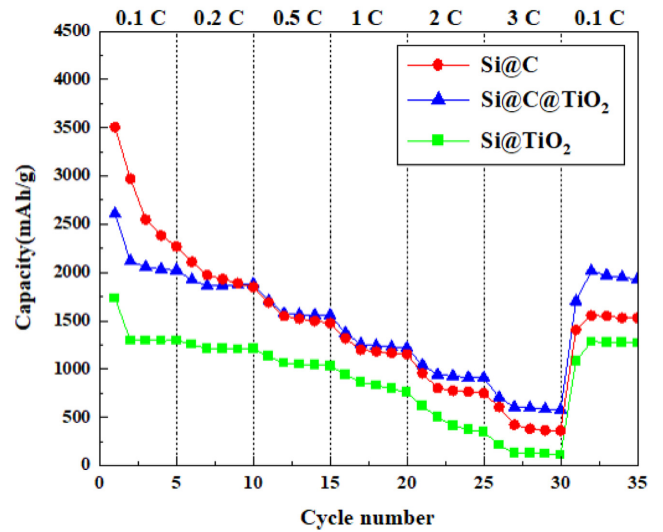


Fig. 6. Rate performances of Si@C, Si@TiO₂ and Si@C@TiO₂ anode composites.

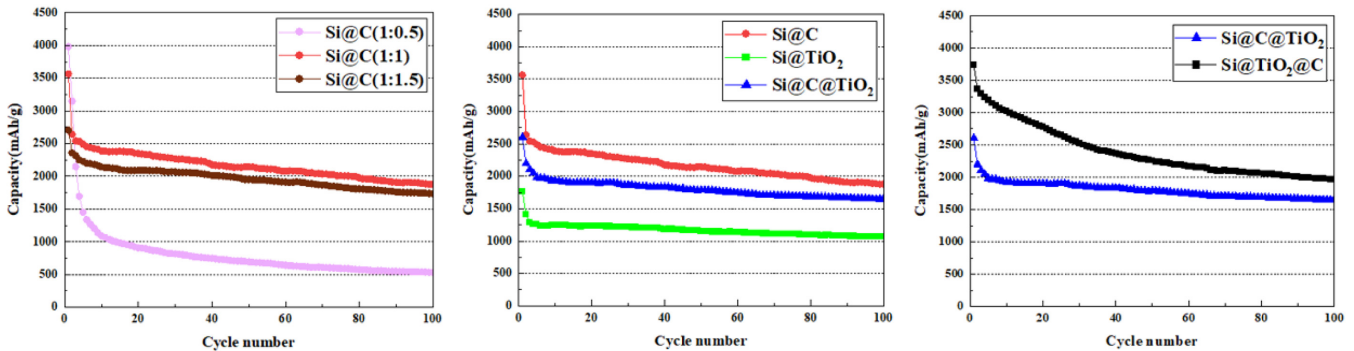


Fig. 5. Cycle performances of (a) Si@C for various dopamine hydrochloride amounts, (b) Si@C, Si@TiO₂ and Si@C@TiO₂, and (c) Si@C@TiO₂ and Si@TiO₂@C anode composites (0.1 C=376 mA/h/g).

다. Si@C, Si@TiO₂와 달리 Si@C@TiO₂는 3.0 C의 높은 율속에서도 안정적인 충·방전 특성을 유지하는 모습을 보였다. 낮은 전류 밀도에서는 Si@C가 이중 코팅된 Si@C@TiO₂ 보다 높은 용량을 보이지만, 고율속에서는 Si@C@TiO₂ 음극 복합소재가 더 우수한 용량을 나타내었다. 또한, Si@C@TiO₂ 복합소재는 3.0 C에서 0.1 C로 율속을 회복하였을 때 95.6%의 용량 회복율을 보여주었으며, 이는 우수한 가역적 능력을 보여주는 결과이다. 따라서 이중 코팅된 Si@C@TiO₂ 음극 복합소재가 고율속에서도 뛰어난 안정성을 유지하며, Si@C 보다 우수한 수명 특성을 나타낸다는 것을 보여준다[13]. 이러한 결과는 Si@C@TiO₂ 음극 복합소재가 탄소 코팅에 의해 전도성 및 용량이 향상되고, TiO₂ 코팅을 통해 복합 소재의 안정성이 향상되었기 때문으로 생각된다[12].

TiO₂ 코팅 효과에 따른 저항 특성을 분석하기 위해서 1000 kHz~

0.01 Hz 범위에서 EIS 분석을 진행하여 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7(a)에서 전극과 계면 간 전하 전달 저항(R_{CT})은 Si@C, Si@C@TiO₂에 대해 각각 410.9, 140.7 ohm으로, Si@C 보다 Si@C@TiO₂에서 저항이 더 작게 나타났다. 이는 TiO₂ 층이 리튬 이온 삽입 및 탈리 공정 동안 실리콘의 부피 팽창을 완화하여 전하 이동 효율을 향상 시키며, 더 안정적인 SEI 형성에 기여하여 저항이 감소하는 것으로 판단된다[9]. 여기서, 안정적인 SEI 층은 리튬 이온은 자유롭게 통과시키면서 전자의 이동은 차단하여 전해질의 추가적인 환원을 억제하고, 충·방전 중 반복적인 형성 없이 화학적 안정성을 유지하는 전기화학적 보호막을 의미한다. 저주파 영역에서 Z_W (Warburg Impedance)를 보면, Si@C@TiO₂ 복합소재의 경우, 직선의 기울기가 45°에 가장 가까운 것으로 보인다. 이는 전극 표면에서 전하 전달이 원활하게 이루어지고 있음을 보여준다[20]. 이를 통해 탄소와

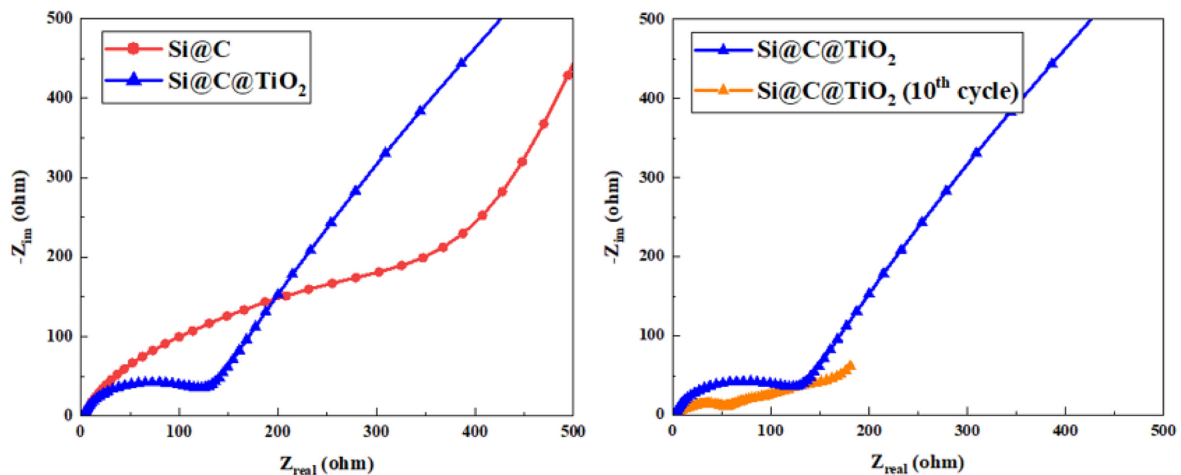


Fig. 7. Nyquist plots of (a) Si@C and Si@C@TiO₂ composites in fresh state, and (b) Si@C@TiO₂ electrode before and after cycling.

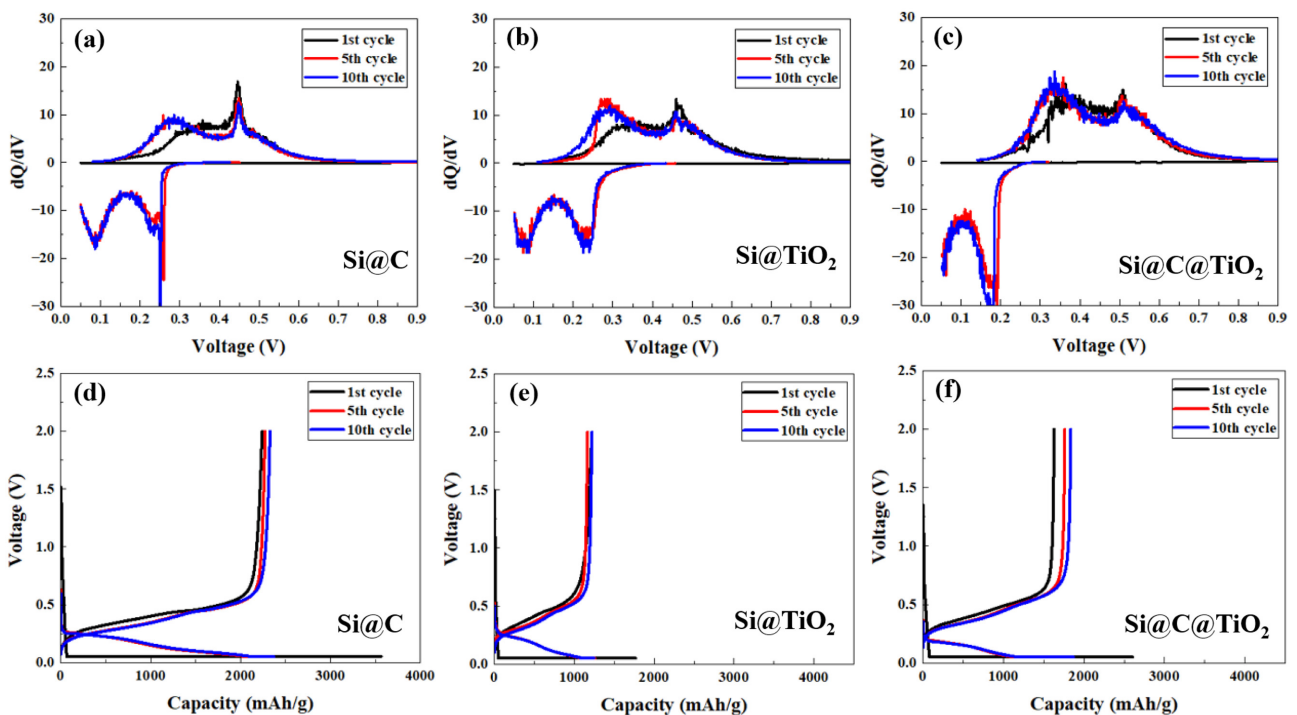


Fig. 8. Differential capacity vs. voltage plots for the 1st, 5th and 10th cycle of (a) Si@C, (b) Si@TiO₂ and (c) Si@C@TiO₂, and Discharge-charge profiles of (d) Si@C, (e) Si@TiO₂ and (f) Si@C@TiO₂.

TiO₂ 코팅층이 전자 전달과 계면 안정성에 영향을 미침을 확인할 수 있다. Fig. 7(b)에서 10 사이클 이후의 Si@C@TiO₂ 복합소재의 R_{CT}는 각각 140.7, 66.8 ohm으로, 초기 상태보다 저항이 감소한 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 TiO₂ 층이 전자 전달과 리튬 이온 확산을 촉진할 뿐 아니라 부피 팽창을 완화하고 리튬 이온의 삽입 및 탈리 중 SEI 층의 반복적인 형성을 억제하여 나타난 결과로 볼 수 있다. 또한, 충·방전 과정 중 발생하는 실리콘 팽창이 코팅층과의 기계적 접촉을 증가시켜 전자 및 리튬 이온의 전달 경로를 더욱 확보한 결과로 생각된다[21].

Si@C@TiO₂ 복합소재의 산화·환원 반응을 조사하기 위해 1, 5, 10 사이클의 dQ/dV 곡선을 Fig. 8에 나타내었다. 0.05~1.50 V 구간에서 비교하였으며, 1, 5, 10번째 사이클에 대해 나타내었다. Si@C, Si@TiO₂, Si@C@TiO₂ 모두 첫 번째 사이클에서 환원 시 SEI 층 형성에 의한 넓은 피크가 나타났고 이후의 사이클에서는 관찰되지 않아 첫 번째 충·방전 사이클에서 안정적인 SEI층이 형성되었음을 알 수 있다. 전극 표면에 안정적인 SEI층의 형성이 전극의 장기 안정성 및 가역 용량 유지 효과가 있다고 보고된 바 있다[6]. 5, 10번째 사이클에서는 0.1~0.3 V와 0.2~0.6 V에서 각각 리튬 이온의 삽입에 따른 합금화 및 탈리에 의한 탈합금화 피크가 관찰되었다. 또한, Si@C@TiO₂의 탈합금화 그래프에서 첫 번째 사이클과 5, 10번째 사이클 간 변화가 적어 전극의 구조적 안정성이 높으며, 리튬 이온의 삽입·탈리 과정이 가역적으로 원활히 진행되고 SEI층도 안정적으로 유지된 것으로 판단된다. 질소가 도핑된 탄소는 계면에서의 전자 이동 및 SEI 층의 안정성이 개선되어 사이클 성능을 개선한다고 보고된 바 있다[22]. 또한 초기 사이클에서 충전 용량이 점진적으로 증가하는 경향은, 전극 활성화 과정에 따라 리튬 저장 경로가 점차 개선되었기 때문으로 해석된다. Si@C, Si@TiO₂, Si@C@TiO₂ 복합소재의 1, 5, 10 사이클의 충·방전 곡선을 Fig. 8(d-f)에 도시하였다. Si@C, Si@TiO₂, Si@C@TiO₂ 복합소재의 충·방전 곡선에서 모두 0.5 V 이하에서 변화가 적은 평탄 영역이 나타났으며, 이는 방전 및 충전 용량이 주로 실리콘의 합금화/탈합금화 반응에 의해 결정된 것으로 생각된다[15].

4. 결 론

본 연구에서는 도파민을 첨가하여 탄소가 코팅된 실리콘을 합성한 후, TBOT를 이용한 졸-겔법으로 TiO₂를 코팅하여 리튬 이온 배터리에 이종 코팅된 Si@C@TiO₂ 음극 복합소재를 제조하였다. 도파민 조성에 따른 Si@C 복합소재 및 코팅 층의 순서에 따른 Si@C@TiO₂ 음극 복합소재 물성 및 전기화학적 특성을 조사하였다. 제조된 Si@C 복합소재는 도파민 질량비가 증가할수록 사이클 안정성이 향상되었다. Si@C(1:1)의 경우 용량과 안정성이 충분히 높게 나타났으며, 이에 TiO₂를 추가로 코팅한 Si@C@TiO₂ 음극 복합소재는 2603.8 mAh/g의 초기 용량과 100 사이클에서 82.9%의 안정된 용량 유지율을 보여주었다. 또한 Si@C@TiO₂는 단일 코팅된 Si@C 복합소재에 비해 향상된 사이클 안정성과 Si@TiO₂ 복합소재에 비해 높은 용량을 발현하였으며, 단일 코팅된 복합소재들에 비해 3.0 C의 높은 율속에서도 안정적인 가역 용량을 보였다. 이러한 결과로부터 본 연구에서 제조된 Si@C@TiO₂ 복합소재가 고성능 리튬 이온배터리의 음극 활물질로 적용될 수 있음을 확인하였다.

감 사

이 논문(연구실적물)은 2025학년도 충북대학교 연구년제 지원에 의하여 연구되었음(This work was conducted during the research year of Chungbuk National University in 2025).

References

1. Beletskii, E., Pinchuk, M., Snetov, V., Dyachenko, A., Volkov, A., Savelev, E. and Romanovski, V., "Simple Solution Plasma Synthesis of Ni@NiO as High-Performance Anode Material for Lithium-Ion Batteries Application," *ChemPlusChem*, **89**(10), e202400427(2024).
2. Fan, Z., Wang, Y., Zheng, S., Xu, K., Wu, J., Chen, S. and Wang, Z., "A Submicron Si@C Core-shell Intertwined with Carbon Nanowires and Graphene Nanosheet as a High-performance Anode Material for Lithium Ion Battery," *Energy Storage Mater.*, **39**, 1-10(2021).
3. Li, L., Deng, Y., Hu, K., Xu, B., Wang, N., Bai, Z. and Yang, J., "Nanostructure Designing and Hybridizing of High-capacity Silicon-based Anode for Lithium-ion Batteries," *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, **33**(1), 16-36(2023).
4. Xu, K., Liu, X., Guan, K., Yu, Y., Lei, W., Zhang, S. and Zhang, H., "Research Progress on Coating Structure of Silicon Anode Materials for Lithium-Ion Batteries," *ChemSusChem*, **14**(23), 5135-5160(2021).
5. Zhang, Y., Xie, M., He, Y., Zhang, Y., Liu, L., Hao, T. and Zhang, Z. J., "Hybrid NiO/Co₃O₄ Nanoflowers as High-performance Anode Materials for Lithium-ion Batteries," *Chem. Eng. J.*, **420**, 130469(2021).
6. Ye, J., Chen, Z., Hao, Q., Xu, C. and Hou, J., "One-step Mild Fabrication of Porous Core-shelled Si@TiO₂ Nanocomposite as High Performance Anode for Li-ion Batteries," *J. Colloid Interface Sci.*, **536**, 171-179(2019).
7. Ma, Q., Zhao, Y., Hu, Z., Qu, J., Zhao, Z., Xie, H. 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).
8. Zhu, J., Ding, Y., Ma, Z., Tang, W., Chen, X. and Lu, Y., "Recent Progress on Nanostructured Transition Metal Oxides as Anode Materials for Lithium-ion Batteries," *J. Electron. Mater.*, **51**(7), 3391-3417(2022).
9. Vats, B. N., Gupta, R., Gupta, A., Fatima, S. and Kumar, D., "Enhancing Li-ion Battery Performance through the Integration of Si@TiO₂ Core-Shell Nanoparticles with Natural Graphite," *ChemistrySelect*, **9**(3), e202303545(2024).
10. Li, J., Wang, Y., Huang, Z., Huang, K., Qi, X. and Zhong, J., "Synthesis of Si/TiO₂ Core-shell Nanoparticles as Anode Material for High Performance Lithium Ion Batteries," *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **27**, 12813-12819(2016).
11. Niu, L., Zhang, R., Zhang, Q., Wang, D., Bi, Y., Wen, G. and Qin, L. C., "Carbon-coated Silicon/graphite Oxide Composites as Anode for Highly Stable Lithium-ion Batteries," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **26**(24), 17292-17302(2024).
12. Liu, L., Li, X., He, G., Zhang, G., Su, G. and Fang, C., "SiO@C/TiO₂ Nanospheres with Dual Stabilized Architecture as Anode Material for High-performance Li-ion Battery," *J. Alloys Compd.*,

- 836, 155407(2020).
13. Yi, Z., Lin, N., Xu, T. and Qian, Y., "TiO₂ Coated Si/C Interconnected Microsphere with Stable Framework and Interface for High-rate Lithium Storage;" *Chemical Engineering Journal*, **347**, 214-222(2018).
 14. Koudriachova, M. V., Harrison, N. M. and de Leeuw, S. W., "Effect of Diffusion on Lithium Intercalation in Titanium Dioxide;" *Phys. Rev. Lett.*, **86**(7), 1275(2001).
 15. 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).
 16. Luo, W., Wang, Y., Wang, L., Jiang, W., Chou, S. L., Dou, S. X. and Yang, J., "Silicon/mesoporous Carbon/crystalline TiO₂ Nanoparticles for Highly Stable Lithium Storage;" *ACS Nano*, **10**(11), 10524-10532(2016).
 17. Youn, J. W. and Lee, J. D., "Electrochemical Performances of Petroleum Pitch Coated Si/C Fiber Using Electrospinning;" *Korean Chem. Eng. Res.*, **60**(3), 439-445(2022).
 18. 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).
 19. Liu, Y., Elzatahry, A. A., Luo, W., Lan, K., Zhang, P., Fan, J. and Zhao, D., "Surfactant-templating Strategy for Ultrathin Mesoporous TiO₂ Coating on Flexible Graphitized Carbon Supports for High-performance Lithium-ion Battery;" *Nano Energy*, **25**, 80-90(2016).
 20. Huang, J., "Diffusion Impedance of Electroactive Materials, Electrolytic Solutions and Porous Electrodes: Warburg Impedance and Beyond;" *Electrochim. Acta*, **281**, 170-188(2018).
 21. Wu, P., Chen, S. and Liu, A., "The Influence of Contact Engineering on Silicon-based Anode for Li-ion Batteries;" *Nano Select*, **2**(3), 468-491(2021).
 22. Tan, L., Pan, L., Cao, C., Wang, B. and Li, L., "Nitrogen-doped Carbon Coated TiO₂ Nanocomposites as Anode Material to Improve Cycle Life for Lithium-ion Batteries;" *J. Power Sources*, **253**, 193-200(2014).

Authors

Kang Mi Lee: Master course, Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea; kangmi1224@naver.com

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