

# 리튬이온배터리용 Mg<sub>2</sub>Si 기반 다공성 실리콘 음극 복합소재의 전기화학적 특성

정주희 · 이종대<sup>†</sup>

충북대학교 화학공학과  
28644 충청북도 청주시 서원구 충대로 1  
(2026년 2월 2일 접수, 2026년 4월 14일 수정본 접수, 2026년 5월 4일 채택)

## Electrochemical Characteristics of Porous Silicon Anode Composites Derived from Mg<sub>2</sub>Si for Li-ion Batteries

Ju Hui Jeong and Jong Dae Lee<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University, 1 Chungdaero, Seowongu, Cheongju, Chungbuk, 28644, Korea  
(Received 2 February 2026; Received in revised from 14 April 2026; Accepted 4 May 2026)

### 요 약

본 연구에서는 고용량 리튬이온 배터리용 음극소재로써 Mg<sub>2</sub>Si 표면에 용매 조건을 조절하여 SiO<sub>2</sub>를 코팅한 후 마그네슘 열환원 및 에칭 공정을 통하여 다공성 실리콘을 제조하였다. 증류수/에탄올 혼합용매를 사용한 다공성 실리콘은 큰 기공을 갖는 유사한 단일 구조가 합성되었으며, 증류수 단일 용매를 사용한 다공성 실리콘은 큰 기공을 갖는 코어와 작은 기공을 갖는 셸로 이루어진 코어-셸 구조가 형성되었다. 다공성 실리콘의 전기화학적 성능을 개선하기 위하여 맥신 나노시트(MXene nanosheet)와 정전기적 결합 및 폴리도파민을 이용한 탄소 코팅을 통해 다공성 실리콘 복합소재를 합성하였다. 코어-셸 구조의 증류수를 용매로 사용한 W-Mg(0.1)-Si(2.6)은 3614.6 mAh/g의 초기 용량과 4 C에서 1053.9 mAh/g의 용량을 보였다. 또한, 혼합용매를 사용하고 맥신 나노시트 및 도파민으로 코팅된 E-Mg(0.1)-Si(2.6)@MN(1:5), E-Mg(0.1)-Si(2.6)@PDA(1:3) 음극 복합소재는 각각 4531.6, 3915.8 mAh/g의 초기 방전 용량을 보였으며, 4 C에서 1276.5, 1193.1 mAh/g의 용량을 나타내었다.

Abstract – In this study, porous silicon was prepared by coating SiO<sub>2</sub> on the Mg<sub>2</sub>Si surface under controlled solvent conditions, followed by magnesiothermic reduction and etching as a high-capacity anode material for lithium-ion batteries. Porous silicon prepared using mixed solvents(ethanol/distilled water) formed a uniform porous structure with large pores. Porous silicon synthesized using distilled water exhibited a core-shell structure composed of the inner core with large pores and the shell layer with small pores. To improve the electrochemical performance, porous silicon composites were synthesized by the electrostatic assembly with MXene nanosheets and polydopamine-derived carbon coating. The W-Mg(0.1)-Si(2.6) with core-shell structure prepared using distilled water showed initial discharge capacity of 3614.6 mAh/g and high capacity of 1053.9 mAh/g at 4 C. The E-Mg(0.1)-Si(2.6)@MN(1:5) and E-Mg(0.1)-Si(2.6)@PDA(1:3) anode composites prepared by MXene nanosheets and polydopamine-derived carbon coating exhibited initial discharge capacities of 4531.6 and 3915.8 mAh/g and showed capacities of 1276.5 and 1193.1 mAh/g at 4 C.

Key words: Porous silicon, Dopamine, MXene nanosheets, Anode, Lithium ion battery

### 1. 서 론

전 세계적인 기후 위기를 해결하기 위해 전기자동차(EV)와 에너지 저장 시스템(ESS)에 필요한 고용량 리튬 이온 배터리 기술 개발이 진행되고 있다[1]. 현재 상용화된 음극 소재인 흑연은 낮은 이론 용

량(~372 mAh/g)으로 고성능 배터리의 수요를 충족시키기 어렵다[2]. 실리콘(Si)은 높은 이론 용량(~4200 mAh/g)을 가지고 있으며, 작동 전위(<0.5 V vs Li/Li<sup>+</sup>)가 낮아 차세대 음극소재로 연구되고 있다[2]. 하지만 충-방전 과정에서 부피 팽창(~400%)이 크며, 불안정한 고체 전해질 계면(Solid electrolyte interphase, SEI)의 반복적인 형성으로 급격한 용량 저하로 이어진다. 이러한 문제를 해결하기 위해 합금화, 나노 구조, 실리콘/탄소 복합소재 등의 연구들이 이뤄지고 있다[3]. 실리카(SiO<sub>2</sub>)는 우수한 기계적 강도와 화학적 안정성을 가지며, 전해질의 비가역적 반응을 억제하여 사이클 안정성을 향상시킨다[4]. 특히 TEOS(Tetraethyl orthosilicate)는 산-염기 조건에 따라 다른

<sup>†</sup>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.

반응 속도 및 경로를 통해 가수분해 및 축합 반응으로  $\text{SiO}_2$ 을 형성한다[5]. 합성 조건에 따라 입자 크기를 조절할 수 있으며, 마그네슘 열환원과 에칭 공정을 통해 다공성 실리콘을 제조할 수 있다[6]. 다공성 실리콘은 충방전 시 리튬 확산 거리를 단축시켜 빠른 이온 전달이 가능하고, 기공은 실리콘의 부피 팽창을 완화할 수 있는 공간을 제공한다. 하지만 높은 비표면적으로 인해 전해질과 접촉 면적이 증가하며 이는 부반응과 불안정한 SEI 형성을 촉진하여 기계적 안정성을 저하시킨다[7].

다공성 실리콘의 안정성을 개선하기 위해 표면에 탄소 코팅하는 연구가 진행되고 있으며, 도파민, 피치 등의 다양한 물질이 탄소 전구체로 활용되고 있다. 탄소 코팅은 실리콘의 큰 부피 팽창으로 인한 구조적 손상을 완화할 뿐만 아니라 전자 전도도를 향상시킨다[8]. 도파민은 자가중합을 통해 균일한 폴리도파민(PDA) 층을 형성하며, 열처리 시 질소 도핑된 탄소로 전환되어 실리콘의 전자 전도도를 향상시킨다는 연구가 보고된 바 있다[9]. 최근에는 3차원 맥스(MAX) 상에서 선택적 에칭으로 A 원소 층을 제거하여 제조되는 2차원 층상 구조의 맥신(MXene)도 연구되고 있다. 티타늄 카바이드( $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ )는 낮은 리튬 확산 장벽으로 리튬 이온의 이동 속도가 빠르고, 우수한 전자 전도성 및 기계적 안정성을 갖는다[10]. 또한 초음파 처리(Sonication)를 통해 나노시트 형태로 박리할 수 있으며, 실리콘과 복합화하여 안정성을 향상시키는 연구가 진행되고 있다[11].

본 연구에서는 마그네슘 실리사이드( $\text{Mg}_2\text{Si}$ )를 이용하여 다공성 실리콘을 합성하고, 맥신 나노시트와 정전기적 결합 및 도파민 기반 탄소 코팅을 통해 복합소재를 제조하여 리튬이온배터리 음극소재로서의 전기화학적 성능을 조사하였다.  $\text{Mg}_2\text{Si}$  표면에 용매를 조절하여  $\text{SiO}_2$ 를 코팅하고, 마그네슘 열환원 및 에칭 공정을 거쳐 제조된 다공성 실리콘은 용매 조건에 따라 다른 구조를 나타내었다. 증류수/에탄올 혼합용매 조건의 다공성 실리콘은 큰 기공을 갖는 유사한 단일 구조를 나타내었으며, 증류수 단일 용매 조건의 다공성 실리콘은 큰 기공을 갖는 코어와 작은 기공을 갖는 셸로 구성된 코어-셸 구조를 보였다. 구조적으로 상이한 다공성 실리콘에 맥신 나노시트와의 정전기적 결합 및 도파민 기반 탄소 코팅을 통해 복합소재를 제조하였으며, 이를 통해 용매 조건에 따른 구조 차이와 복합화에 따른 전기화학적 특성에 미치는 영향을 확인하였다. 제조된 복합소재는 SEM, EDS, BET 및 XRD를 사용해 물리적 특성을 분석하고, 충방전 사이클, 음속, dQ/dV 및 EIS 테스트를 통해 리튬이온배터리의 음극소재로서 전기화학적 특성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 다공성 실리콘 제조

TEOS의 가수분해 및 축합 반응을 통해 형성되는 실리카( $\text{SiO}_2$ ) 입자 크기를 조절하기 위하여 증류수/에탄올 혼합용매에 암모니아를 첨가한 조건과, 증류수 단일 용매에 암모니아를 첨가하지 않은 조건으로 구분하여  $\text{SiO}_2$ 를 합성하였다. 증류수/에탄올 혼합용매를 사용한 경우, 다공성 실리콘을 제조하기 위해 마그네슘 실리사이드( $\text{Mg}_2\text{Si}$ , Sigma Aldrich, 99%) 0.5 g과 Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB, SAMCHUN, 99.0%) 0.2 g을 증류수/에탄올 혼합용매에 첨가하고 초음파 처리하여 분산시켰다. 분산시킨 용액에 암모니아 용액(SAMCHUN, 28.0~30.0%) 1 mL와 TEOS (Tetraethyl orthosilicate, Sigma Aldrich, 98%) 1.4 mL을 천천히 첨가한 뒤 12 시간 교반하

고, 원심분리 후 건조하여  $\text{Mg}_2\text{Si}@\text{SiO}_2$ 를 합성하였다. 건조된 분말 형태의  $\text{Mg}_2\text{Si}@\text{SiO}_2$ 와 마그네슘 분말(Magnesium powder, DAEJUNG,  $\geq 98.5\%$ ) 0.1 g, 염화소듐 (SAMCHUN, 99.5%)을 혼합한 후, 700 °C에서 10 시간 동안 열처리하여 마그네슘 열환원을 진행하였다. 환원 후 1 M 염산 (HCl, SAMCHUN, 35.0~37.0%) 용액을 이용하여 반응 부산물을 제거한 뒤 증류수로 수세하고 건조하여 제조된 다공성 실리콘을 E-Mg(0.1)-Si(2.6)으로 명명하였다.

증류수 단일 용매를 사용하고 암모니아를 첨가하지 않고 제조한 다공성 실리콘은 W-Mg(0.1)-Si(2.6)으로 명명하였다. 또한,  $\text{Mg}_2\text{Si}$ 와 TEOS의 중량비를 1:2.2, 1:2.6, 1:3.0으로 조절하고, 마그네슘 열환원 시 마그네슘 양을 0.05, 0.1, 0.15 g으로 변화시켜 다공성 실리콘을 제조하였으며, Mg(x)-Si(y)로 명명하였다. 여기서 x는 마그네슘 열환원 시 첨가한 마그네슘의 질량(g), y는  $\text{SiO}_2$  합성 공정에 사용된  $\text{Mg}_2\text{Si}$ 와 TEOS의 질량비를 의미한다.

### 2-2. 다공성 실리콘@맥신 나노시트 복합소재 제조

Lithium fluoride (LiF, Thermo Fisher Scientific, 97 %) 2.0 g을 9 M 염산 20 mL에 첨가하여 에칭 용액을 제조하였다. 제조된 에칭 용액에  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  (Aladdin, 90%, 200 mesh)을 천천히 첨가한 뒤 24 시간 에칭하여 알루미늄(Al) 층을 제거하고 원심분리하여 pH를 중화하였다. 중화된 침전물(맥신)을 증류수에 초음파 분산시키고, 원심분리하여 맥신 나노시트(MXene nanosheet)를 제조하였다.

다공성 실리콘 복합소재를 제조하기 위해 실리콘 표면을 양전하로 개질하였다. 다공성 실리콘 0.2 g을 증류수에 분산시킨 뒤 Poly(diallyldimethylammonium chloride) solution (PDDA, Sigma Aldrich, 35 wt%) 1 mL을 첨가하고 24 시간 교반하였다. 이후 제조된 용액에 맥신 나노시트를 1:5 비율로 첨가하여 정전기적 결합을 유도하였다. 원심분리 후 건조 과정을 거쳐 음극 복합소재를 합성하였다. 다공성 실리콘과 맥신 나노시트의 중량비를 1:3, 1:5, 1:7로 조절하여 복합소재를 합성하였으며, 각각 E-Mg(0.1)-Si(2.6)@MN(1:3), E-Mg(0.1)-Si(2.6)@MN(1:5), E-Mg(0.1)-Si(2.6)@MN(1:7)으로 명명하였다.

### 2-3. 다공성 실리콘@탄소 복합소재 제조

다공성 실리콘 0.2 g, Tris(hydroxymethyl)aminomethane (SAMCHUN, 99.0%) 0.48 g, Pluronic P-123 (Sigma Aldrich, average Mn 5,800 g/mol) 1.6 g을 증류수에 첨가하고 30 분간 초음파 처리 후 교반하여 완전히 분산시켰다. 분산된 용액에 도파민 하이드로클로라이드 (Dopamine hydrochloride, Alfa Aesar, 99%)를 0.6 g 첨가하고, 교반해 실리콘 표면에 폴리도파민을 중합하였다. 이후 원심분리 후 건조하였으며, 아르곤 분위기에서 400 °C에서 2 시간, 800 °C에서 3 시간 소성하여 음극 복합소재를 제조하였다. 제조 과정에서 다공성 실리콘과 도파민 하이드로클로라이드의 중량비를 1:1, 1:2, 1:3로 조절하여 복합소재를 중합하였으며, 각각 E-Mg(0.1)-Si(2.6)@PDA(1:1), E-Mg(0.1)-Si(2.6)@PDA(1:2), E-Mg(0.1)-Si(2.6)@PDA(1:3)으로 명명하였다. 실리콘 복합소재 제조 개념도를 Fig. 1에 나타내었다.

### 2-4. 물성 분석

제조된 복합소재의 입자 형태 및 표면 구조는 SEM (Scanning Electron Microscope, Ultra Plus, Carl Zeiss)으로 분석하였으며, EDS (Energy-dispersive X-ray Spectrometer, FlatQUAD, Bruker)를

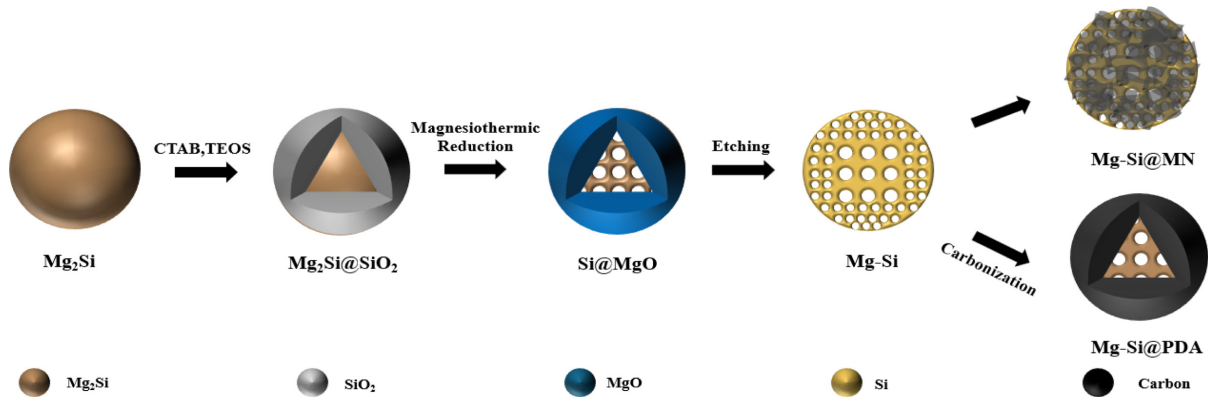


Fig. 1. Schematic diagram for synthesis process of porous Si anode composites.

통해 원소 분포를 확인하였다. FIB (Focused Ion Beam, Crossbeam 540, Carl Zeiss)을 이용하여 복합소재의 단면 구조를 분석하였으며, XRD (X-ray Diffraction, JP/SmartLab, Rigaku)를 활용하여 복합소재의 결정 구조를 조사하였다. BET (Brunauer-Emmett-Teller, ASAP 2425, Micromeritics)로 표면적 및 기공 특성을 확인하였다.

2-5. 전기화학적 특성 분석

활물질로 제조된 음극 복합소재, 도전재로는 Super-P, 바인더로는 Polyacrylic acid (PAA)와 Styrene-butadiene rubber (SBR)를 80:10:9:1의 중량비로 혼합한 후 증류수에 분산시켰다. 제조된 슬러리를 9  $\mu m$  두께의 구리 호일에 코팅한 후 roll press를 이용해 80% 압연하고 120  $^{\circ}C$ 의 진공 오븐에서 건조하였다. 제조된 전극의 로딩량은 0.5–0.8  $mg\ cm^{-2}$ , 두께는 약 30 $\pm$ 1  $\mu m$ 로 조절하였다. 전기화학적 특성

분석을 위해 아르곤 가스가 충전된 글로브 박스 내부에서 리튬 메탈을 상대전극으로 하여 코인 셀(CR2032)을 제조하였으며, 전해액으로 1 M  $LiPF_6$  (EC:DEC=1:1 v/v%, FEC 10 vol%)를 사용하였다. WBCS 3000 Battery Cycler (Won A Tech)로 사이클 성능, 율속 특성 및  $dQ/dV$  분석을 수행하였으며, ZIVE LAB MP2 (Won A Tech)를 이용하여 1000 kHz~0.01 Hz 범위에서 저항 특성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 다공성 실리콘 음극 복합소재의 물리적 특성

제조된 다공성 실리콘 음극 복합소재의 SEM 및 EDS 결과를 Fig. 2에 도시하였다. Fig. 2(a)는  $Mg_2Si$ 이며, Fig. 2(b)는 증류수/에탄올 혼합용매에 TEOS를 용해시켜  $SiO_2$  입자를 제조한 E- $Mg_2Si@SiO_2$ 로,

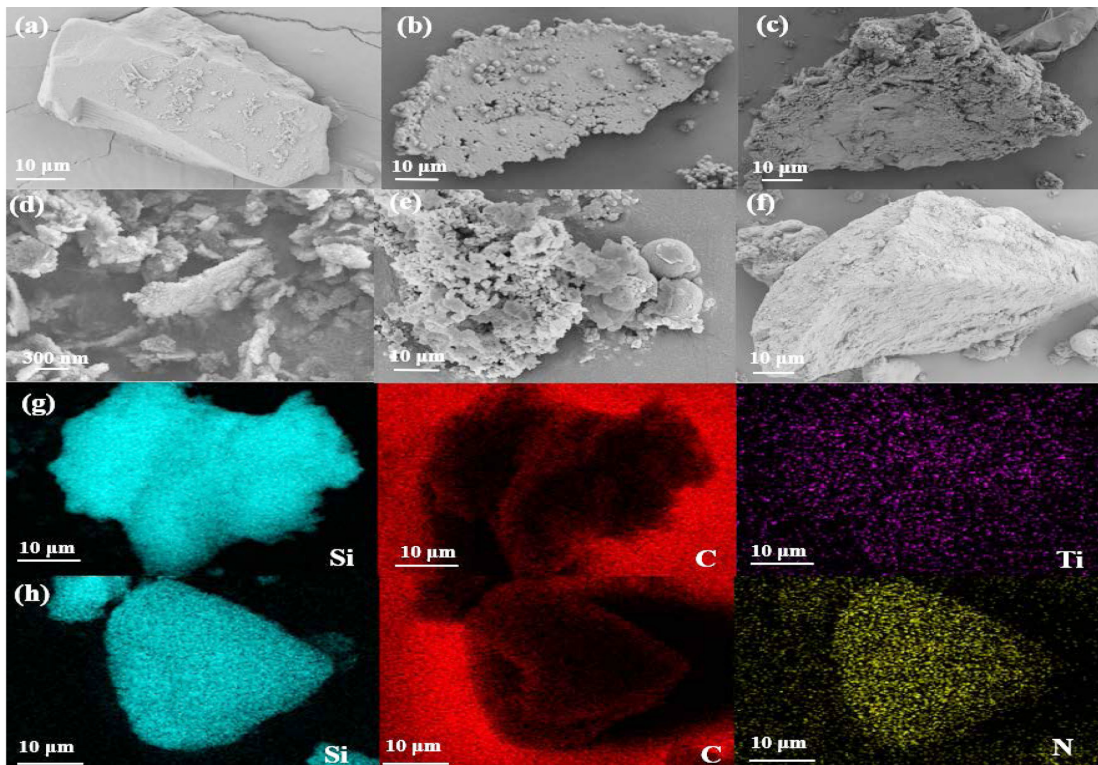


Fig. 2. SEM images of (a)  $Mg_2Si$ , (b) E- $Mg_2Si@SiO_2$ , (c) W- $Mg_2Si@SiO_2$ , (d) MXene Nanosheet, (e) E- $Mg(0.1)-Si(2.6)@MN(1:5)$ , (f) E- $Mg(0.1)-Si(2.6)@PDA(1:3)$ . EDS mapping images (g) E- $Mg(0.1)-Si(2.6)@MN(1:5)$ , and (h) E- $Mg(0.1)-Si(2.6)@PDA(1:3)$ .

직경 200~800 nm의 SiO<sub>2</sub>가 Mg<sub>2</sub>Si 표면에 형성된 것을 확인하였다. Fig. 2(c)는 증류수 단일 용매에 TEOS를 분산하여 SiO<sub>2</sub>를 합성한 W-Mg<sub>2</sub>Si@SiO<sub>2</sub>로 직경 50~150 nm의 SiO<sub>2</sub>가 Mg<sub>2</sub>Si 표면에 분포하는 모습이 관찰되었으며, 증류수/에탄올 혼합용매 조건에서 합성된 SiO<sub>2</sub> 보다 작은 경향을 보였다[12]. Fig. 2(d)는 제조한 맥신 나노시트(MXene nanosheet)이며, Fig. 2(e)는 E-Mg(0.1)-Si(2.6)@MN으로 표면에 맥신 나노시트가 부착된 모습이 관찰되었다. Fig. 2(f)는 E-Mg(0.1)-Si(2.6)@PDA이며 도파민 기반 탄소 코팅에 의해 표면 기공이 채워진 모습이 확인되었다. Fig. 2(g)는 제조된 E-Mg(0.1)-Si(2.6)@MN의 EDS mapping 이미지로 Si, C 및 Ti 원소의 균일한 분포가 관찰되었다[10,11]. Fig. 2(h)는 E-Mg(0.1)-Si(2.6)@PDA의 EDS mapping 이미지이며, 표면에 질소를 포함하는 탄소층이 형성된 것으로 판단된다. 이와 같이 질소가 도핑된 탄소 코팅층은 전도성을 향상시키며 리튬 이온의 이동을 원활하게 하여 전기화학적 성능을 개선시킨다고 보고되었다[9].

제조된 다공성 실리콘의 단면 구조를 확인하기 위하여 수행한 FIB-SEM 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)는 증류수/에탄올 혼합용매에 암모니아를 첨가하여 합성한 E-Mg<sub>2</sub>Si@SiO<sub>2</sub>를 마그네슘 열환원 및 에칭 공정을 거쳐 제조한 다공성 실리콘이다. 상대적으로 큰 SiO<sub>2</sub> 입자를 열환원 및 에칭 공정을 통해 형성된 큰 기공을 갖는 유사한 단일 구조를 보였으며, 141.5 m<sup>2</sup>/g의 비표면적을 나타내었다. Fig. 3(b)는 증류수 단일 용매로 제조한 W-Mg<sub>2</sub>Si@SiO<sub>2</sub>를 마그네슘 열환원 및 에칭 공정을 거쳐 제조한 다공성 실리콘이다. 큰기공을 갖는 코어와 작은 기공을 갖는 쉘로 구성된 코어-셸 구조가 관찰되었다[13,14]. 이는 증류수 단일 용매 조건에서 상대적으로 작은 SiO<sub>2</sub> 입자가 마그네슘 열환원과 에칭 공정을 통하여 쉘에 미세한 기공이 형성된 것으로 생각된다. BET 분석을 통해 측정된 비표면적은 150.6 m<sup>2</sup>/g로 혼합용매를 사용하여 합성된 다공성 실리콘의 비표면적보다 증가한 경향을 보였다[15].

Fig. 4는 제조된 실리콘 복합소재의 XRD 분석 결과이다. Mg<sub>2</sub>Si의 회절 피크는 24.2°, 28°, 40.1°, 47.4°, 58°, 63°, 65°, 73°, 78°에서 확인되었으며, SiO<sub>2</sub>가 코팅된 E-Mg<sub>2</sub>Si@SiO<sub>2</sub>의 XRD 패턴에서는

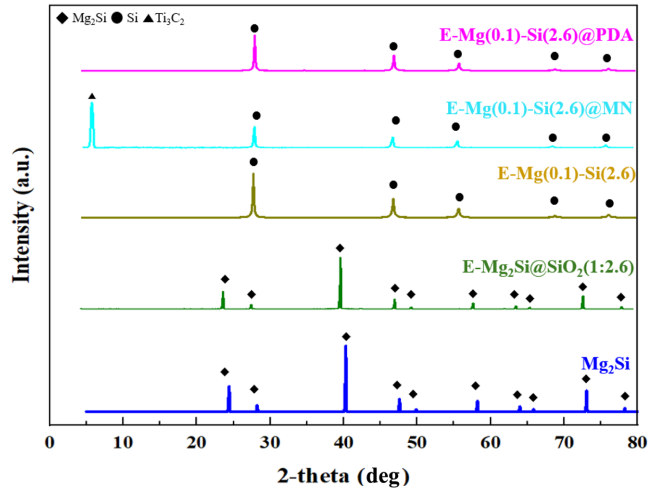


Fig. 4. XRD patterns of Mg<sub>2</sub>Si, E-Mg<sub>2</sub>Si@SiO<sub>2</sub>(1:2.6), E-Mg(0.1)-Si(2.6), E-Mg(0.1)-Si(2.6)@MN, and E-Mg(0.1)-Si(2.6)@PDA.

Mg<sub>2</sub>Si 회절 피크의 강도 감소가 관찰되었다[16,17]. 에칭된 실리콘에서는 결정성 실리콘 피크만 관찰되었으며, 마그네슘 열환원 및 에칭 공정을 통해 산화마그네슘(MgO)이 제거된 것으로 생각된다. E-Mg(0.1)-Si(2.6)@MN의 XRD 패턴에서는 결정성 실리콘 피크와 맥신(002) 피크가 관찰되었다[10,11]. E-Mg(0.1)-Si(2.6)@PDA는 다공성 실리콘과 유사한 회절 피크를 나타내었으며, 도파민 탄소 코팅 및 열처리 후에도 실리콘 결정 구조가 유지된 것으로 판단된다[9].

### 3-2. 다공성 실리콘 음극 복합소재의 전기화학적 특성

제조된 복합소재의 용량 및 사이클 안정성을 조사하기 위해 충방전 사이클 테스트를 0.1 C (1 C = 3760 mAh/g), 0.05~2.0 V의 전압 범위에서 진행하여 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)는 증류수/에탄올 혼합용매 조건에서 TEOS의 양과 마그네슘 첨가량을 변화시켜 제조한 다공성 실리콘의 사이클 결과이다. Mg<sub>2</sub>Si와 TEOS의

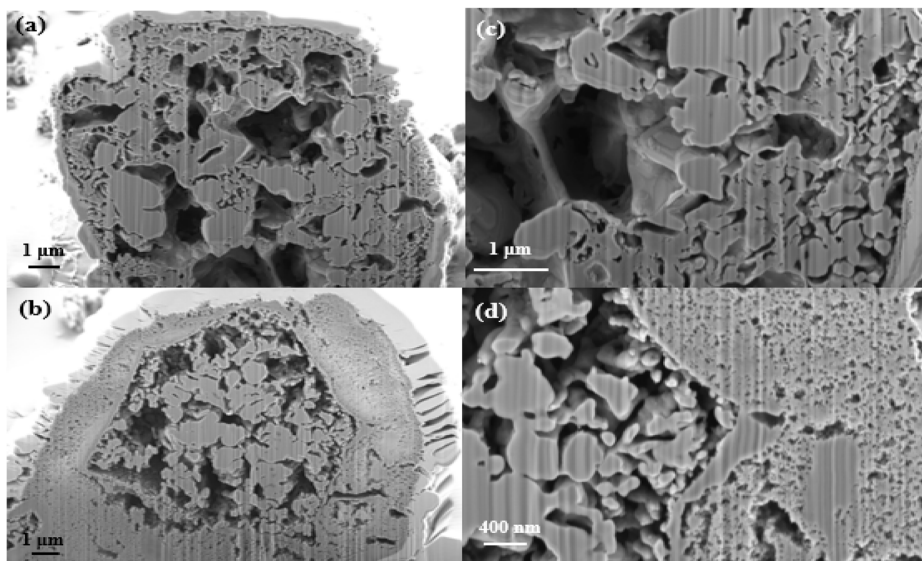


Fig. 3. FIB-SEM images of (a) E-Mg<sub>2</sub>Si@SiO<sub>2</sub>, (b) W-Mg<sub>2</sub>Si@SiO<sub>2</sub>, (c) magnified image of E-Mg<sub>2</sub>Si@SiO<sub>2</sub>, and (d) magnified image of W-Mg<sub>2</sub>Si@SiO<sub>2</sub>.

중량비가 1:2.6이며 마그네슘 첨가량이 0.1 g인 E-Mg(0.1)-Si(2.6)는 4628.1 mAh/g의 높은 초기 방전 용량과 100 사이클 동안 가장 적은 용량 감소를 보였다. E-Mg(0.1)-Si(2.6)의 높은 초기 방전 용량은 다공성 구조에 의해 전극-전해질 계면에서의 반응과 초기 사이클에서의 SEI 형성 및 전해질 분해와 같은 부반응에 의한 것으로 생각된다[18]. 마그네슘 양이 0.15 g인 E-Mg(0.15)-Si(2.6) 복합소재는 급격한 용량 감소를 보였으며, 이는 과도한 SiO<sub>2</sub> 환원으로 실리콘 함량 증가로 인해 충-방전 과정에서 큰 부피 팽창이 발생하였기 때문으로 생각된다[19]. E-Mg(X)-Si(2.6)와 E-Mg(0.05)-Si(2.6)는 에칭 후 잔존한 SiO<sub>2</sub>가 전해질과의 접촉을 완화하고 구조적 안정성을 개선하여 용량은 낮지만 우수한 사이클 안정성을 나타낸 것으로 생각된다. Mg<sub>2</sub>Si와 TEOS의 중량비가 1:3인 E-Mg(0.1)-Si(3.0)은 E-Mg(0.1)-Si(2.6)보다 용량은 감소하였으나 향상된 사이클 안정성을 보였는데, 에칭 후 남아있는 SiO<sub>2</sub>와 리튬 이온과의 비가역적 반응이 증가하면서 용량이 감소하였으나 우수한 기계적 안정성으로 인해 사이클 안정성이 개선된 것으로 판단된다[14]. Mg<sub>2</sub>Si와 TEOS의 비율이 1:2.2인 E-Mg(0.1)-Si(2.2)은 사이클 안정성이 감소한 경향을 나타내었다.

증류수 단일 용매 조건에서 합성된 W-Mg(0.1)-Si(2.6) 복합소재의 사이클 결과를 Fig. 5(b)에 도시하였다. W-Mg(0.1)-Si(2.6)는 E-Mg(0.1)-Si(2.6)와 동일한 조건인 Mg<sub>2</sub>Si와 TEOS의 1:2.6 중량비와 마그네슘 첨가량 0.1 g에서 가장 우수한 성능을 보였다. W-Mg(0.1)-Si(2.6)은 3614.6 mAh/g의 초기 방전 용량과 100 사이클 후 73.4%의

용량 유지율을 보이며 E-Mg(0.1)-Si(2.6)보다 안정성이 개선된 경향을 나타내었다. 이는 코어-셸 구조가 부피 팽창으로 인해 발생하는 응력을 완화시켜 구조적 안정성이 개선된 것으로 생각된다[13]. W-Mg(0.1)-Si(2.6) 표면에 도파민을 1:1, 1:2, 1:3 중량비로 탄소 코팅한 복합소재의 초기 용량은 각각 1827.2, 2778.4, 2239.9 mAh/g으로 W-Mg(0.1)-Si(2.6)보다 초기 용량은 감소하였으나 100 사이클 후 75.5, 75.7, 80.1%로 개선된 용량 유지율을 나타내었다. 질소 도핑된 탄소층이 실리콘의 부피 팽창을 완화함으로써 사이클 안정성을 향상시킨 것으로 생각된다[9].

Fig. 5(c)는 증류수/에탄올 혼합용매 조건에서 합성된 E-Mg(0.1)-Si(2.6)의 전기화학적 성능을 개선하기 위하여 맥신 나노시트와 정전기적 결합을 통해 제조한 복합소재의 사이클 결과이다. E-Mg(0.1)-Si(2.6)와 맥신 나노시트를 1:5 중량비로 복합소재를 제조하였을 때, 4531.6 mAh/g으로 가장 높은 초기 용량을 나타내었으며, E-Mg(0.1)-Si(2.6)에 비해 우수한 사이클 유지 특성을 보였다. E-Mg(0.1)-Si(2.6)@MN(1:5)의 초기 쿨롱 효율은 80.5%이나 5 사이클 이후 98% 이상으로 상승하여 100 사이클 간 평균 C.E는 98.9%를 보였다. 또한 5 사이클 대비 100 사이클에서의 용량 유지율은 74.5%로 100 사이클에서도 1387.5 mAh/g의 높은 용량과 99.4%의 C.E를 나타내었다. E-Mg(0.1)-Si(2.6)@MN(1:5)의 높은 초기 방전 용량은 다공성 구조 및 2차원 맥신 나노시트와 복합화로 증가된 계면의 추가적인 리튬 저장에 의한 것으로 생각된다[20,21]. 또한, 맥신 나노시트가 전도성 네트워크를 형성하여 이온 및 전자의 이동을 촉진한

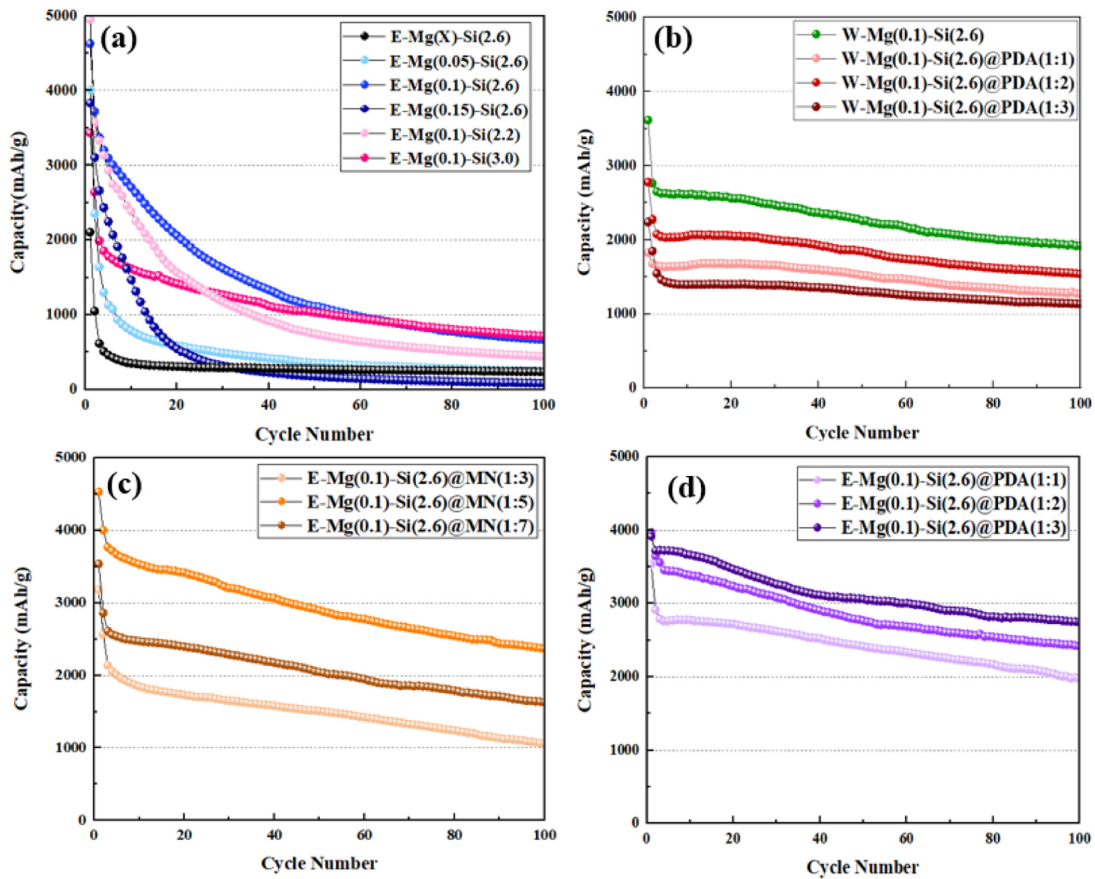


Fig. 5. Cycle performances of (a) porous Si for various Mg and TEOS amounts, (b) W-Mg(0.1)-Si(2.6)@PDA, (c) E-Mg(0.1)-Si(2.6)@MN and (d) E-Mg(0.1)-Si(2.6)@PDA.

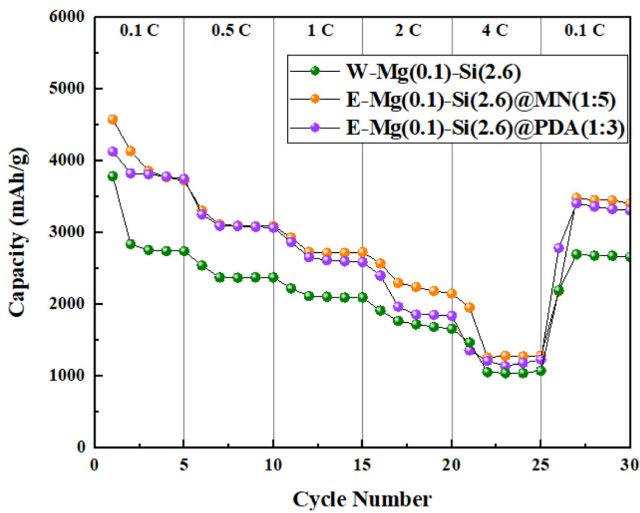


Fig. 6. Rate performances of W-Mg(0.1)-Si(2.6), E-Mg(0.1)-Si(2.6)@MN(1:5) and E-Mg(0.1)-Si(2.6)@PDA(1:3).

으로써 전기화학적 반응을 향상시키는 것으로 판단된다[22]. Fig. 5(d)는 E-Mg(0.1)-Si(2.6)에 도파민을 이용하여 탄소 코팅한 복합소재의 충·방전 그래프를 제시하였다. E-Mg(0.1)-Si(2.6)@PDA(1:3)의 초기 방전 용량은 3915.8 mAh/g를 보였으며, 100 사이클 후 70.8%의 용량 유지율을 나타내었다. E-Mg(0.1)-Si(2.6)@PDA(1:3)의 초기 쿨롱 효율은 86.9%이며 100 사이클 간 평균 C.E는 99.1%를 보였다. 도파민 중합을 통해 형성된 탄소 코팅이 실리콘 표면을 균일하게 덮어 부피 팽창과 전해질과의 접촉을 완화함으로써 사이클 성능을 향상시킨 것으로 생각된다[23].

Fig. 6에 나타난 율속 테스트는 0.1~4 C (1 C = 3760 mAh/g) 범

위에서 성능을 조사하였으며, 각 율속에서 5 사이클씩 진행되었다. W-Mg(0.1)-Si(2.6)은 4 C에서 1053.9 mAh/g의 용량과 0.1 C로 율속을 회복하였을 때 96.6%의 용량 회복율을 나타내었다. 이는 코어-셸 기공 구조가 리튬 이온의 확산 경로를 단축시켜 속도 특성이 향상된 것으로 생각된다[13]. E-Mg(0.1)-Si(2.6)@MN(1:5)는 4 C에서 1276.5 mAh/g로 가장 높은 용량을 나타내었으며, 맥신 나노시트의 결합으로 인하여 리튬 이온 전달이 원활해져 고율속에서 우수한 성능을 보인 것으로 생각된다[24]. E-Mg(0.1)-Si(2.6)@PDA(1:3)는 4 C에서 1193.1 mAh/g의 용량을 보였으며, 실리콘 표면에 코팅된 탄소층이 전자 전도도를 향상시키고 부피 팽창을 완화하였기 때문으로 생각된다[25].

제조된 음극 복합소재의 산화·환원 반응을 조사하기 위해 3 사이클까지의 dQ/dV 곡선을 Fig. 7(a-c)에 나타내었다. 제조된 복합소재 모두 첫 번째 사이클 환원 과정에서 SEI 층 형성에 의한 넓은 피크가 관찰되었으며, 이후 사이클에서는 관찰되지 않아 첫 사이클에서 안정적인 SEI층이 형성된 것으로 생각된다. 2,3 사이클에서는 0.1~0.3 V와 0.2~0.6 V에서 탈합금화(Li<sub>x</sub>Si → Si + Li<sup>+</sup>)를 나타내는 산화 피크가 관찰되었다. 사이클이 진행됨에 따라 합금화, 탈합금화 피크의 위치와 강도가 큰 변화를 보이지 않아, SEI층이 형성된 이후 전기화학 반응이 안정화된 것으로 판단된다[10]. 제조된 음극 복합소재의 3 사이클까지의 충·방전 곡선을 Fig. 7(d-f)에 도시하였다. 각 복합소재의 충·방전 곡선에서 모두 0.5 V 이하에서 평탄 영역이 나타났으며, 2 사이클부터 안정적인 용량 유지 특성을 보여 SEI 층이 안정적으로 형성된 것으로 보인다[10].

Fig. 8는 제조된 복합소재의 저항 특성을 분석하기 위하여 1000 kHz~0.01 Hz 범위에서 수행한 분석 결과이다. E-Mg(0.1)-Si(2.6)의 전극과 계면 사이의 전하 전달 저항(R<sub>ct</sub>)은 145.2 Ω로 나타났으며, W-Mg(0.1)-Si(2.6), E-Mg(0.1)-Si(2.6)@MN(1:5), E-Mg(0.1)-Si(2.6)

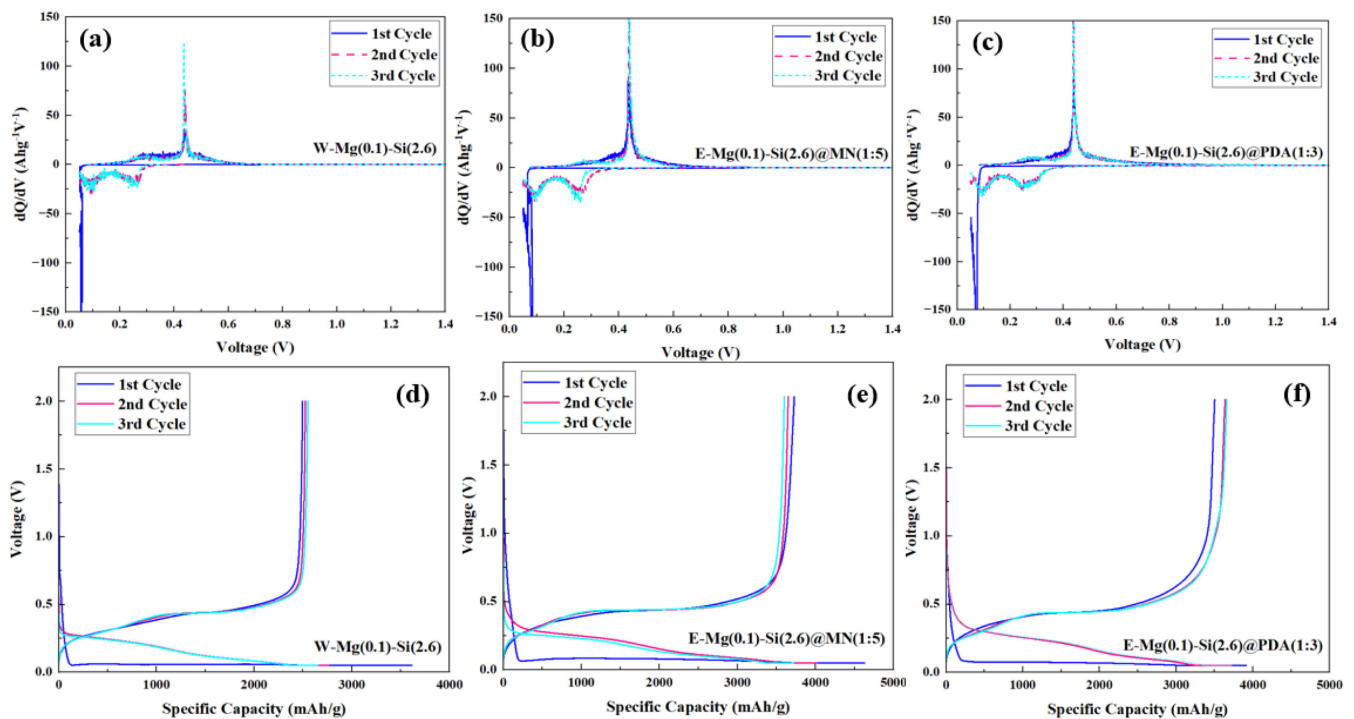


Fig. 7. dQ/dV profiles of (a) W-Mg(0.1)-Si(2.6), (b) E-Mg(0.1)-Si(2.6)@MN(1:5), and (c) E-Mg(0.1)-Si(2.6)@PDA(1:3). Charge-discharge curves of (d) W-Mg(0.1)-Si(2.6), (e) E-Mg(0.1)-Si(2.6)@MN(1:5), and (f) E-Mg(0.1)-Si(2.6)@PDA(1:3).

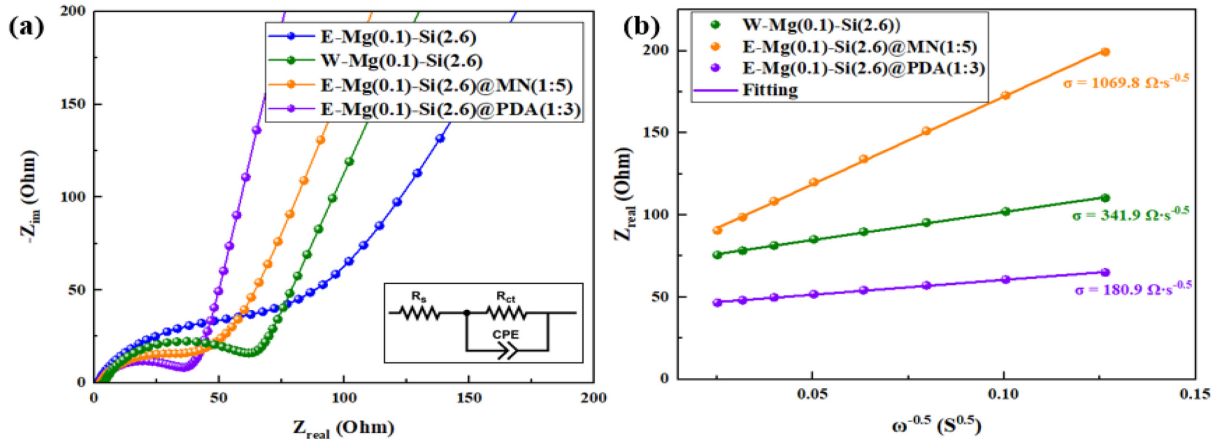


Fig. 8. (a) Nyquist plots of the impedance spectra and (b) plots of  $Z_{\text{real}}$  vs.  $\omega^{-0.5}$  for the E-Mg(0.1)-Si(2.6), W-Mg(0.1)-Si(2.6), E-Mg(0.1)-Si(2.6)@MN(1:5), and E-Mg(0.1)-Si(2.6)@PDA(1:3) electrodes before cycling.

@PDA(1:3) 음극 복합소재는 각각 74.1, 69.2, 38.8  $\Omega$ 으로 향상된 전자 전달 특성을 보였다. 이는 코어의 큰 기공과 셸의 풍부한 기공으로 인해 전자 이동 경로가 확보되고[13], 맥신 나노시트는 풍부한 표면 작용기와 높은 전도성을 기반으로 전극 내 전도성 네트워크를 형성하여 전자 이동을 촉진하였기 때문으로 생각된다[26]. 질소 도핑된 탄소 코팅으로 전도성을 향상시키고 부피 팽창을 완화하여 전극의 구조적 안정성을 유지함으로써 전자 전달 저항이 감소하는 데 기여한 것으로 판단된다[27,28]. 저주파수 영역에서 나타나는 Warburg impedance( $Z_w$ )는 활성 물질 내 리튬 이온 확산 거동을 나타내며  $Z_{\text{real}}$  vs.  $\omega^{-1/2}$ 의 선형 관계를 통해 Warburg 계수( $\sigma$ )를 계산하여 Fig. 8(b)에 도시하였다. E-Mg(0.1)-Si(2.6)@PDA(1:3) 복합소재가 가장 작은 Warburg 계수를 나타냈으며, 질소 도핑된 탄소 코팅층이 전도성을 향상시키고 리튬 이온 확산을 촉진한 것으로 생각된다[28,29].

#### 4. 결 론

본 연구에서는  $\text{Mg}_2\text{Si}$  표면에 다양한 용매를 사용하여  $\text{SiO}_2$ 를 합성한 후 마그네슘 열환원 및 에칭 공정을 통하여 다공성 실리콘을 제조하였다. 증류수/에탄올 혼합용매 조건에서 합성된 다공성 실리콘은 큰 기공을 갖는 유사한 단일 구조가 형성되었으며, 증류수 단일 용매 조건에서는 큰 기공을 갖는 코어와 작은 기공을 갖는 셸 구조의 다공성 실리콘이 형성되었다. 코어-셸 구조의 W-Mg(0.1)-Si(2.6)는 3614.6 mAh/g의 초기 용량을 나타내었으며, 4 C에서 1053.9 mAh/g의 용량을 보였다. 이는 코어-셸 구조가 부피 팽창에서 발생하는 응력을 완화하고 리튬 이온의 확산 경로를 개선한 것으로 생각된다. 증류수/에탄올 혼합용매 조건에서 합성된 다공성 실리콘에 맥신 나노시트 및 폴리도파민으로 코팅하여 복합소재를 제조한 결과 E-Mg(0.1)-Si(2.6)@MN(1:5), E-Mg(0.1)-Si(2.6)@PDA(1:3)가 가장 우수한 초기 방전 용량 및 4 C에서 높은 용량과 향상된 사이클 안정성을 보였다. 맥신 나노시트와 질소가 도핑된 탄소 코팅층으로 인해 전자 전도성을 향상시킨 것으로 생각된다. 이러한 결과를 통해 용매 조건에 따른 구조와 복합화로 다공성 실리콘의 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

#### References

- 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).
- 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).
- Ma, D., Cao, Z. and Hu, A., "Si-based Anode Materials for Li-ion Batteries: a Mini Review," *Nano-Micro Lett.*, **6**(4), 347-358(2014).
- Song, W. and Chae, O. B., "Surface-Coating Strategies of Si-Negative Electrode Materials in Lithium-Ion Batteries," *Batteries*, **10**(9), 327(2024).
- Malay, O., Yilgor, I. and Menciloglu, Y. Z., "Effects of Solvent on TEOS Hydrolysis Kinetics and Silica Particle Size Under Basic Conditions," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **67**(2), 351-361(2013).
- Yan, Y., Fu, J., Xu, L., Wang, T., and Lu, X., "Controllable Synthesis of  $\text{SiO}_2$  Nanoparticles: Effects of Ammonia and Tetraethyl Orthosilicate Concentration," *Micro & Nano Letters*, **11**(12), 885-889(2016).
- Chen, M., Jing, Q. S., Sun, H. B., Xu, J. Q., Yuan, Z. Y., Ren, J. T., Dong, A. X., Huang, Z. Y. and Dong, M. Y., "Engineering the Core-shell-structured NCNTs- $\text{Ni}_2\text{Si}$ @porous Si Composite with Robust Ni-Si Interfacial Bonding for High-performance Li-ion Batteries," *Langmuir*, **35**(19), 6321-6332(2019).
- You, S., Tan, H., Wei, L., Tan, W. and Chao Li, C., "Design Strategies of Si/C Composite Anode for Lithium-ion Batteries," *Chem. Eur. J.*, **27**(48), 12237-12256(2021).
- Wang, F., Lin, S., Lu, X., Hong, R. and Liu, H., "Poly-dopamine Carbon-coated Stable Silicon/graphene/CNT Composite as Anode for Lithium ion Batteries," *Electrochimica Acta*, **404**, 139708(2022).
- Kim, D. M. and Lee, J. D., "Electrochemical Characteristics of 2-Dimensional Titanium Carbide(MXene)/Silicon Anode Composite Prepared by Electrostatic Self-assembly," *Korean Chem. Eng. Res.*, **62**(3), 262-268(2024).
- Xia, M., Chen, B., Gu, F., Zu, L., Xu, M., Feng, Y., Wang, Z., Zhang, H., Zhang, C. and Yang, J., " $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXene Nanosheets as a Robust and Conductive Tight on Si Anodes Significantly Enhance Electrochemical Lithium Storage Performance," *ACS Nano*, **14**(4),

- 5111-5120(2020).
12. Qi, D., Lin, C., Zhao, H., Liu, H. and Lü, T., "Size Regulation and Prediction of the SiO<sub>2</sub> Nanoparticles Prepared via Stöber Process," *J. Dispersion Sci. Technol.*, **38**(1), 70-74(2017).
  13. Yang, Z., Wu, C., Li, S., Qiu, L., Yang, Z., Zhong, Y., Zhong, B., Song, Y., Wang, G., Liu, Y. Wu, Z. and Guo, X., "A Unique Structure of Highly Stable Interphase and Self-consistent Stress Distribution Radial-gradient Porous for Silicon Anode," *Adv. Funct. Mater.*, **32**(13), 2107897(2022).
  14. Duan, P., Zhang, R., Wu, Z., Yang, Z., Li, H., Zhong, Y., Wang, Y. and Wang, X., "Design and Construction of Porous Silicon Materials as Stable Anodes for Lithium-ion Batteries," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **62**(18), 6995-7006(2023).
  15. 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(2024).
  16. Cai, Z., Xu, Z., Zhang, N., Peng, T., Tan, Y., Zhong, H., Liu, X. and Mai, Y., "Understanding Electrochemical Reaction Mechanisms of All-Electrochem-Active Mg<sub>2</sub>Si Electrode in All-Solid-State Batteries," *Inorg. Chem.*, **63**(47), 22542-22548(2024).
  17. 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).
  18. Guo, B., Wu, J., Zhang, Y., Li, S., Zhang, Y., Wang, Y. and Pan, M., "Double-layer Si/TiO<sub>2</sub>NTAs as High Performance Anode for Li-ion Batteries," *Int. J. Electrochem. Sci.*, **12**(5), 4456-4464(2017).
  19. Yan, M., Martell, S., Patwardhan, S. V., and Dasog, M., "Key Developments in Magnesiothermic Reduction of Silica: Insights Into Reactivity and Future Prospects," *Chem. Sci.*, **15**(39), 15954-15967(2024).
  20. Kim, H., Choi, W., Yoon, J., Um, J. H., Lee, W., Kim, J., Cabana, J., and Yoon, W. S., "Exploring Anomalous Charge Storage in Anode Materials for Next-generation Li Rechargeable Batteries," *Chem. Rev.*, **120**(14), 6934-6976(2020).
  21. Ko, W. Y., Fang, M. J., Li, M. S., Hsu, W. C., Huang, Y. W., Cheng, C. W., Hwang, J. B., Gwo, S. and Lin, K. J., "A Pearl-Chain-like Anode Composed of Silicon-Porphyrin Hits Peaks in Lithium-Ion Capacity," *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**(7), 6098-6106(2020).
  22. Zhou, H., Zhang, J., Liu, J., Feng, S., Li, C., Marsili, E. and Zhang, X., "Silicon Nanospheres Supported on Conductive MXene Nanosheets as Anodes for Lithium-ion batteries," *ACS Appl. Energy Mater.*, **6**(1), 160-169(2022).
  23. Shi, L., Wang, W., Wang, A., Yuan, K., Jin, Z. and Yang, Y., "Scalable Synthesis of Core-shell Structured SiO<sub>x</sub>/nitrogen-doped Carbon Composite as a High-performance Anode Material for Lithium-ion Batteries," *J. Power Sources*, **318**, 184-191(2016).
  24. Lin, J., Liu, L., Peng, Y., Wu, C., Yang, X. and Zhou, N., "Rigid-flexible Coupling Modification Strategy Realized by Combining MXene with C-coated Microsilicon for Long-life Li-ion Battery," *ACS Appl. Energy Mater.*, **7**(3), 1182-1191(2024).
  25. Liu, W., Wang, J., Wang, J., Guo, X. and Yang, H., "Three-dimensional Nitrogen-doped Carbon Coated Hierarchically Porous Silicon Composite As Lithium-ion Battery Anode," *J. Alloys Compd.*, **874**, 159921(2021).
  26. Li, X., Chen, Z., Li, A., Yu, Y., Chen, X. and Song, H., "Three-dimensional Hierarchical Porous Structures Constructed by Two-stage MXene-wrapped Si nanoparticles for Li-ion batteries," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**(43), 48718-48728(2020).
  27. Zhou, R., Guo, H., Yang, Y., Wang, Z., Li, X. and Zhou, Y., "N-doped Carbon Layer Derived from Polydopamine to Improve the Electrochemical Performance of Spray-dried Si/graphite Composite Anode Material for Lithium Ion Batteries," *J. Alloys Compd.*, **689**, 130-137(2016).
  28. 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).
  29. Lee, Y. S. and Ryu, K. S., "Study of the Lithium Diffusion Properties and High Rate Performance of TiNb<sub>6</sub>O<sub>17</sub> 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