

## 실리콘이 코팅된 흑연의 열처리 효과에 따른 전기화학적 특성에 대한 연구

이명로 · 변동진 · 전범주\* · 이증기\*†

고려대학교 재료공학과

\*한국과학기술연구원 나노 환경 연구센터

### A Study on Effect of Heat Treatment on Electrochemical Characteristics of Silicon-coated Graphite

Myungro Lee, Dongjin Byun, Bub Ju Jeon\* and Joong Kee Lee\*†

Department of Materials Science & Engineering, Korea University

\*Eco-Nano Research Center, Korea Institute of Science and Technology, P. O. Box 131,  
Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

(2004년 11월 26일 받음, 2005년 1월 10일 최종수정본 받음)

**Abstract** Surface modification of the silicon-coated graphite was carried out at 200°C~800°C under hydrogen atmosphere. The silicon-coated graphites were prepared by fluidized-bed spray coating method. The components of silicon films prepared on the graphite consist of SiO, SiO<sub>x</sub> (1 < x < 2) and SiO<sub>2</sub>. The components of silicon films at 200°C of heat treatment brought on the higher fraction of SiO and SiO<sub>x</sub> than that of SiO<sub>2</sub>. However, inactive SiO<sub>2</sub> fraction increases with increase of the heat treatment temperature. The high content of SiO and SiO<sub>x</sub> in the silicon film on graphite leads to the higher discharge capacity in our experimental range.

**Key words** lithium ion batteries, anode, graphite, silicon, heat treatment.

### 1. 서 론

리튬 이차 전지의 음극 소재로서 충·방전 과정이 진행되는 동안 뛰어난 안정성을 가지고 있는 탄소재료가 활용되어져 왔다. 그러나 가역 용량이 372 mAh/g으로 제한되어<sup>1,2)</sup> 리튬 이차 전지의 단위 부피 또는 질량 당 에너지 밀도를 증가시키기 위해 보다 높은 용량을 가진 새로운 음극 재료를 필요로 하게 되었다. 이러한 대체 재료로 리튬과 합금 반응을 하는 은, 주석, 실리콘 등 금속과 무기물에 대한 연구가 진행되고 있으며 이중 실리콘은 Li<sub>4.4</sub>Si에 해당하는 약 4000 mAh/g의 높은 이론 용량을 지니고 있어<sup>3,4)</sup> 연구의 대상이 되고 있다. 그러나 충·방전 과정이 진행되는 동안 실리콘의 큰 부피변화가 재료 내에 커다란 물리적 스트레스를 가하여 결국 실리콘의 분해를 야기시키기 때문에<sup>5)</sup> 충·방전 과정이 진행되는 동안 용량 감소가 매우 빠르게 나타났다.<sup>6)</sup>

이러한 문제를 극복하기 위해 다양한 연구가 시도되어져 왔다. Wang et al.<sup>7)</sup>은 ball milling 방법에 의한 C-Si 합성재료로부터 사이클 안전성과 용량을 증가시켰다. 이는 실리콘 입자의 크기 감소가 충·방전이 진행되는 동

안 실리콘의 큰 부피 변화를 줄여주는데 기여했기 때문이다. 또한 나노 크기의 실리콘 입자대신 Si-O-C<sup>8,9)</sup>와 Si-O-S-C<sup>10)</sup> 성분을 포함하는 재료에 대한 연구도 시도되었다. 여기서 산소와 황의 양을 비가역 용량과 연관시켰으며, 산소와 황의 양이 증가할수록 비가역 용량과 저항 증가로 인한 이력현상 역시 증가되었다. 그리고 SiO<sub>x</sub> (0 < x < 2)를 사용하였을 때, 산소 양의 증가는 가역 용량을 감소시켰지만 제한적인 리튬 삽입이 첫 번째 충·방전 과정에서의 효율을 증가시켰고 높은 사이클 안정성 특성을 나타내었다.<sup>11)</sup>

따라서 본 연구에서는 저용량을 가지지만 좋은 사이클 안정성을 가지는 흑연에 고용량을 갖으나 빠른 용량 감소를 보이는 실리콘 특성을 조합하고자 하였다. 이를 위해 미세한 노즐을 통하여 분사된 용액을 유체에 의해 부유된 상태에 있는 입자를 코팅 시키는 유동층 방법을 도입 적용하여 실리콘 전구체를 흑연 재료 표면에 분산시켜 나노 사이즈의 실리콘 입자를 코팅 하였다. 흑연 위에 실리콘을 코팅 시킨 후, 흑연 표면에 존재하는 여러 가지 관능기들을 환원시키기 위해 수소 분위기에서 다양한 온도조건에서 열처리를 하였다. 여기서 열처리 온도 변화는 실리콘 박막 성분의 조성비의 변화로 연결되었다. 따라서 본 연구는 각각 흑연 표면 위에 세가지 종류의 조

†E-Mail : leejk@kist.re.kr

성을 지닌 실리콘 박막 조성이 발휘하는 전기화학적 특성에 대해 조사하였다.

## 2. 실험 방법

흑연 위에 실리콘을 코팅 시킨 입자의 준비를 위해 상업화된 합성 흑연, SFG6 (synthetic flake graphite, 평균 직경 약 6  $\mu\text{m}$ , Lonza Co.)를 원재료로 사용하였다. 실리콘 전구체로는 DDS (dichloro dimethyl silane, Aldrich)를 사용하였으며, 용매로는 노말 헥산을 이용하여 혼합 용액(1:1 in v/v)을 만들어 사용하였다. SFG6 입자 위에 실리콘을 코팅하기 위해 유동층 스프레이 코팅 장치가 사용되었다. 유동층 스프레이 코팅 장치는 코팅 전구체를 분무화하기 위한 노즐 유닛, 층 하단에서 기체 방울을 형성하게 하여 흑연 입자를 기체상에 부유시켜 균일한 코팅 효과가 얻어지도록 하는 기체 분산판과 비산되는 입자를 여과하여 포집하는 필터포로 구성된 어셈블리 진동을 걸어주어 필터에 포집된 흑연 입자가 다시 층상 물질로 환원되게 하는 시스템으로 구성되어 있다. 또한 반응기 내에는 흑연 입자 사이의 응집 방지 및 층 방향으로의 입자의 흐름을 향상시키기 위해 직경 72 mm, 높이 155 mm인 원통형으로 제작된 구획이 내장되어 있어 반응기 내에서의 흑연 입자의 내부 순환을 증진시킨다. 모든 SFG6 입자가 위쪽 방향으로 흐르는 가스에 의해 부유상태에 있는 동안 층 하단에 있는 스프레이 노즐에서 미세한 액체들이 입자들과 접촉하여 표면에 퍼지고 이렇게 젖은 입자들이 기상에 부유해 있는 동안 용매 기화를 통해 건조된다. 스프레이 지역 내에서 입자의 반복된 운동은 재료의 연속적인 코팅을 확립시켜 마침내 균일하게 코팅된 입자들이 생성된다. 이렇게 생성된 시료의 실리콘 양을 분석하기 위해 시료를 벌크 조성으로 ICP (inductively coupled plasma) 분석을 하였다. 한편 TPD (temperature programmed desorption) 분석을 통하여 입자 표면 위에 존재하는 표면 관능기를 조사하였다. Oxygen trap( $\text{MnO}/\text{SiO}_2$ )과 moisture trap(zeolite)을 설치하여 실험 시 외부로부터 산소와 수분의 유입이 전혀 없는 상태에서 carrier gas가 실리콘을 코팅 시킨 흑연 시료가 축적된 glass reactor를 거쳐 G.C (gas chromatography) 분석장치에 도달하도록 하였다. 동반가스로는 99.99%의 He를 사용하였고 실험 중 유속 15 cc/min, 온도 80°C를 일정하게 유지하도록 조절하였다. 시료를 충전한 내경 4 mm quartz tube 반응기를 장착하고 헬륨 가스를 연결하여 약 30분간 purging 후 반응기 온도를 10°C/min의 속도로 1000°C까지 온도조절기를 이용하여 G.C로 분석하였으며 시료 내의 수분을 제거하기 위하여 100°C에서는 10분간 유지하였다. G.C의 column은 Porapak Q이고 오븐 온도는 40°C로 유지되었으며 열전

도도 검출기(TCD)를 이용하였다. 각 온도에서 얻은 G.C peak에 의한 시료 가스의 정량, 정성 분석을 통하여 실리콘을 코팅 시킨 흑연의 표면 관능기를 예측하였다. 그리고 온도에 따른 화학적 안정성을 조사하기 위해 열중량 분석기(TGA, thermogravimetric analyzer)를 이용하였다. 분석시료는 수분함량, 휘발분 등을 비교하기 위하여 아르곤을 통과시키며 1000°C까지 10°C/min의 승온 속도로 분석하였다. 또한, 실리콘 전구체가 코팅된 시료에 포함된 불순물들을 제거, 환원시키기 위해 수소 분위기에서 200~800°C의 온도로 열처리 하였다. 이 과정에서  $\text{SiO}$ 와  $\text{SiO}_x$  그리고  $\text{SiO}_2$ 의 성분으로 구성되어진 실리콘 박막 조성은 열처리 온도에 따라서 다르게 나타났다. 이와 같은 조성변화는 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy, Esca system: PHI-5800 with  $\text{Alk}\alpha$  source) 분석을 이용하여 조사하였다.

리튬 이차 반쪽 전지의 전극으로 실리콘을 코팅 시키지 않은 전극 제조 시에는 활물질로 SFG6를 사용하였으며, 결합제로 13% PVDF (polyvinylidene fluoride)를 사용하여 94:6(wt.%)의 비율로 혼합하였다. 또, 실리콘을 코팅 시킨 전극 제조에는 활물질로 실리콘을 코팅 시킨 SFG6를 사용하였으며, 도전제로 AB (acetylene black)를 사용하였고, 결합제로 13% PVDF를 사용하여 각각 87:4:9 (wt.%)의 비율로 혼합 시킨 물질을 NMP (1-Methyl-2pyrrolidinone)와 함께 5000 rpm 속도의 교반기로 더욱 균일하게 혼합 시켜 doctor blade 방법으로 구리 호일 위에 200  $\mu\text{m}$ 의 두께로 캐스팅 하였다. 이것을 오븐에서 80°C의 온도로 1시간 동안, 대기 중에 하루 동안 건조시켰으며, 120°C의 온도에서 65  $\mu\text{m}$ 의 두께로 압착하였다. 그 후 3×3 cm 조각으로 절단 시킨 후, 하루 동안 진공 오븐에서 80°C의 온도로 건조 시킨 후, 건조실 (max. moisture < 5%)에서 전극을 제작하였다. Counter 전극과 분리막으로 75  $\mu\text{m}$  두께의 리튬 금속 호일과 pp (poly-propylene film)를 각각 사용하였고, 전해질로 1 M  $\text{LiPF}_6$ 가 EC (ethylene carbonate), EMC (ethyl methyl carbonate), DMC (dimethyl carbonate)의 혼합 용매 (1:1:1 in v/v)에 용해된 액을 사용하였다.

SFG6에 코팅된 실리콘의 분포, 입자 크기 등의 표면 상태를 SEM (scanning electron microscopy, Hitachi: S-4200)을 통해 조사하였다. 순수 흑연 전극과 흑연 위에 실리콘을 코팅 시킨 후 열처리 온도를 변화시켰을 때 제조된 전극의 계면 즉, SEI (solid electrolyte interphase) film에서의 저항 특성을 조사하기 위해서 AC-impedance 측정(Zahner: IM6)을 하였고, 전지의 사이클 특성과 초기 충·방전 용량 그리고 충·방전 효율 등을 조사하기 위하여 충·방전기(Won A Tech: WBC 3000)에 실험용 전지를 연결하여 충·방전 실험을 실시하였다. 충·방전 실험은 정전류 시험법(galvanostats charge-discharge

technique)을 사용하였고, 제조된 전극은 초기의 개회로 전압에서 충전을 진행하고, 이후의 충전과 방전은 0~2 V 구간에서 반복 실험 하였으며 동시에 각각의 실험 후 20 분의 rest time을 부가하여 전기 화학적 평형에 이르게 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 SEM을 이용하여 10만 배의 배율로 확대한 SFG6 입자의 표면 형상을 나타내었다. Fig. 1(a)는 bare SFG6의 표면 형상을 나타낸 것으로서 표면이 매끄러운 평면 구조를 가지고 있음을 관찰할 수 있었다. (b)는 SFG6 입자 표면에 유동층 스프레이 코팅 방법으로 실리콘을 코팅 시킨 것으로서 ICP에 의한 원소 분석 결과 흑연에 대한 실리콘의 무게비가 3(wt%)임을 확인하였다. SFG6 입자 표면에서는 실리콘 박막이 매끄러운 형태로 형성되어 있었으며 측면에서는 액적들이 비교적 골고루 분산된 형태로 있음을 확인할 수 있었다.

TPD 분석을 통하여 실리콘을 코팅 시킨 흑연 표면 위에 존재하는 표면 관능기를 조사하기 위해 He 분위기에

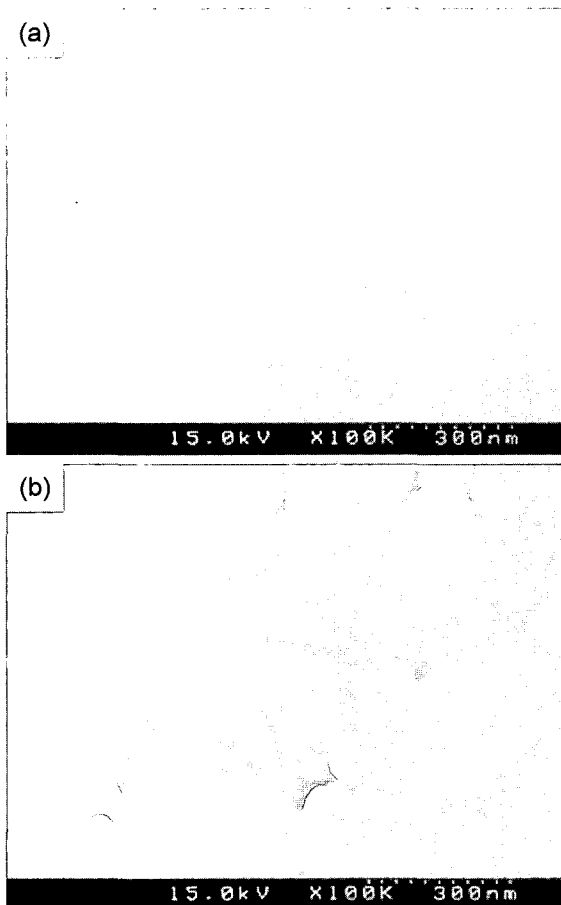


Fig. 1. SEM photographs of surface-modified SFG6 ( $\times 100$  K): (a) bare SFG6, (b) silicon-coated SFG6.

서 0~1000°C까지 10°C/min의 속도로 온도를 올리면서 5분마다 시료가스를 취하여 G.C (gas chromatography)로 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. CO response는 온도가 증가할수록 크게 나타났고 700°C 이상에서는 급격히 증가하는 경향을 나타내고 있는데 이는 흑연 입자의 열분해로 생성된 것으로 예측된다. CH<sub>4</sub> response는 250~850°C의 온도 범위에서 나타났으며 500°C에서 가장 컸다. 이러한 원인은 유동층 코팅 시 사용한 실리콘 전구체가 열분해로 인한 탈착현상 때문이다. 또 CO<sub>2</sub> response는 250~750°C의 온도 범위에서 나타났으며 대체적으로 온도가 증가할수록 줄어들었다.

Fig. 3은 아르곤 분위기에서 0°C부터 1000°C까지 10°C/min으로 승온 하였을 때, 시료의 질량 변화를 도시한 그림이다. (a)는 순수 흑연에 대한 그래프로 낮은 온도에서는 뛰어난 열적 안정성을 보였으나 650°C를 전후로 질량비율이 급격히 감소함을 볼 수 있다. 이는 SFG6에 포함되어 있는 유기물들이 분해되고 있으며 650°C 전후의 온도에서 SFG6가 열적 안정성이 크게 떨어짐을 뜻한다. 또 800°C에서는 약 49.85(%)의 질량 감소가 일어났다. (b)는 실리콘을 코팅 시킨 흑연에 대한 그래프로 (a)와 달리 낮은 온도에서부터 약간의 질량 감소가 일어나기 시작하여, 650°C 전후의 온도에서 (a)와 비슷하게 질량 비율의 급격한 감소가 일어났다. 낮은 온도에서 보이는 질량 감소는 유동층 코팅 시 사용한 실리콘 전구체에 의한 것으로 휘발성이 큰 물질임을 보여주며, 온도가 증가할수록 더 많은 분해가 이루어지는 것을 알 수 있다. 또 200°C에서 2.27(%), 500°C에서 6.36(%) 그리고 800°C에서 51.25(%)의 질량 감소가 일어났다.

실리콘 전구체가 코팅 된 시료에 포함된 불순물들을 제거하고 온도에 따라 나타나는 가스를 환원시키기 위해 수소 분위기에 200~800°C의 온도로 열처리 함으로써 나

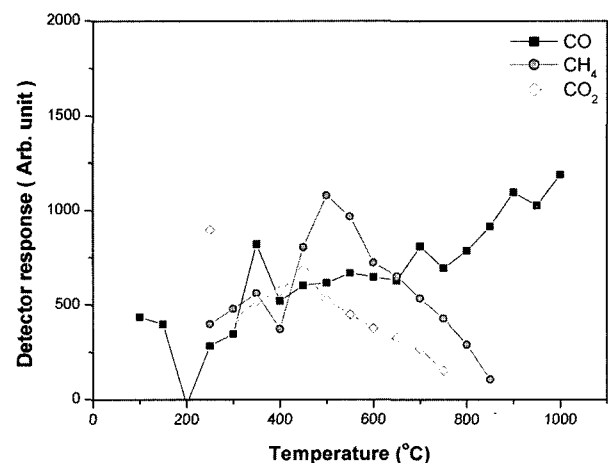
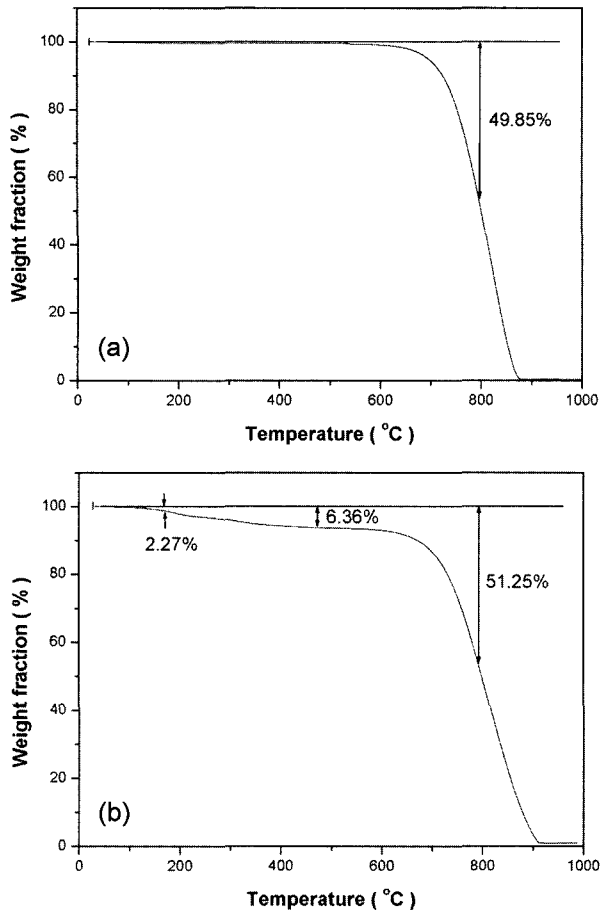
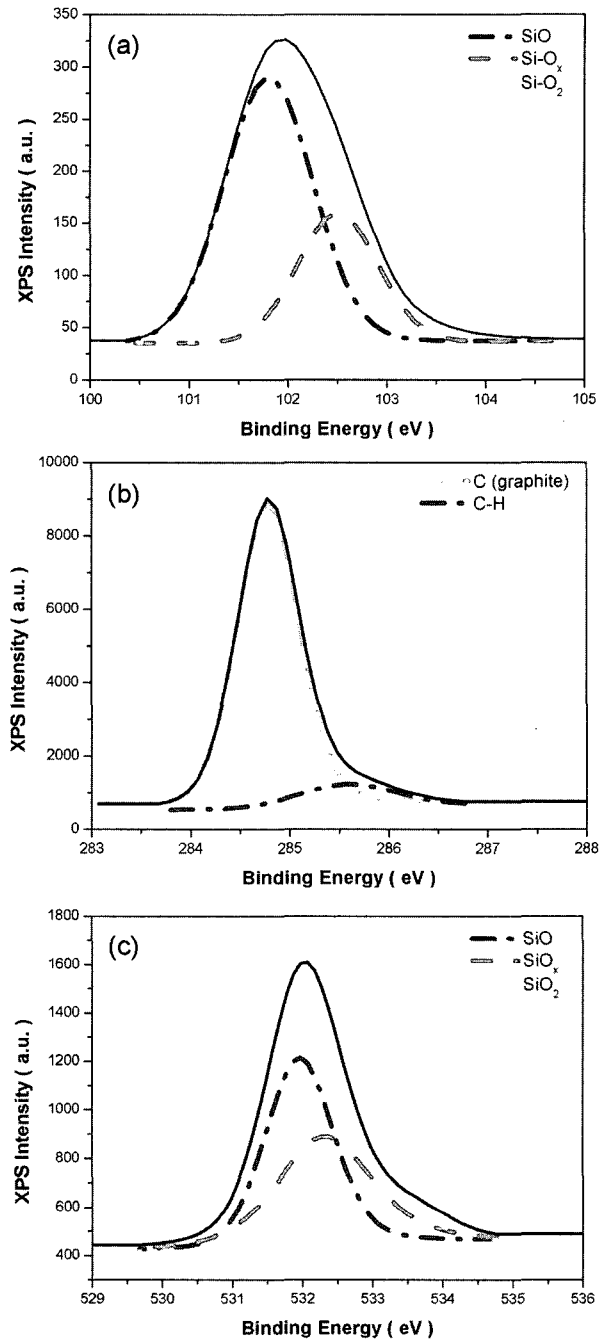


Fig. 2. Surface oxygen functional groups of carbon blacks evolved as CO, CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> by TPD under heating rate of 10°C/min and He gas atmosphere.



**Fig. 3.** Thermogravimetric curves for (a) bare SFG6, (b) silicon-coated SFG6. Heating rate of 10°C/min under argon atmosphere.

타나는 성분변화를 조사하였다. 흑연 입자 표면에 실리콘을 코팅 시킨 입자들을 200°C의 온도로 수소 분위기에서 열처리한 입자의 C1s, O1s, Si2p XPS spectra를 Fig. 4에 나타내었다. 결합에너지에 따라 peak 분리를 하였고 (a) Si2p peak에서는 101.80(eV)에서 SiO, 102.45(eV)에서 SiO<sub>x</sub> 그리고 103.40(eV)에서 SiO<sub>2</sub>의 peak가 나타났다. (b) C1s peak에서는 284.78(eV)에서 C (graphite) 그리고 285.60(eV)에서 C-H의 peak가 나타났다. (c) O1s peak에서는 531.95(eV)에서 SiO, 532.30(eV)에서 SiO<sub>x</sub> 그리고 533.70(eV)에서 SiO<sub>2</sub>의 peak가 나타났다. 또 Si2p peak에서의 조성비가 SiO:SiO<sub>x</sub>:SiO<sub>2</sub>=63.0:33.2:3.8로 되어있었다. 그리고 열처리 온도를 500°C, 800°C로 하였을 때 모두 같은 peak가 나타났으며 이에 따른 원자 백분율과 각각의 peak에 대한 조성비를 Table 1에 나타내었다. Bare SFG6, 실리콘이 코팅 된 SFG6를 200, 500, 800°C의 온도로 열처리한 시료들을 각각 "S0", "S1", "S2", "S3"로 명칭을 정하여 표기하였다. 각각의 peak 별로 조성비의 차이를 보였으며 특히 Si2p의 peak



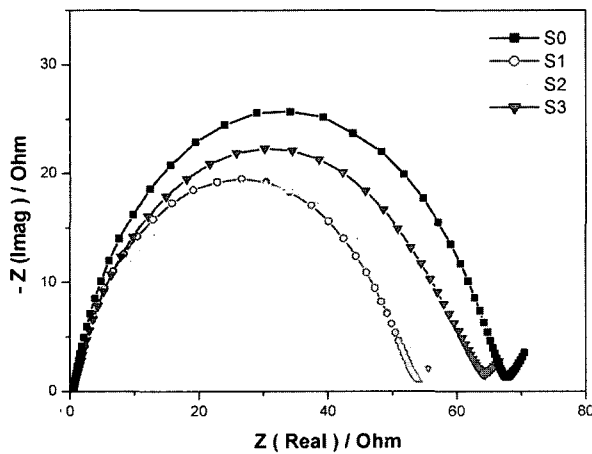
**Fig. 4.** The XPS narrow scan spectra of (a) Si2p, (b) C1s, (c) O1s of silicon-coated SFG6 after 200°C heat treatment temperature under H<sub>2</sub> atmosphere.

에서는 열처리 온도에 따른 각각의 원자 백분율과 그에 따른 조성비가 큰 차이를 보였다. 열처리 온도가 증가할 때 SiO 성분의 비율이 줄어들었고, 상대적으로 SiO<sub>2</sub> 성분은 커지는 것이 확인되었으며 이는 열처리 온도가 높아짐에 따라 SiO 성분 결합이 끊어지고 흑연으로부터 탈착 현상이 일어났기 때문이다.

실리콘을 코팅 시킨 흑연 전극의 열처리 온도변화에 따

**Table 1.** Surface elemental composition of silicon-coated SFG6 after various heat treatment temperature

Sample	C1s (at%)	O1s (at%)	Si2p (at%)	Si component & Area (%)
S1	89.91	6.23	3.86	SiO 63.0
				SiO <sub>x</sub> 33.2
				SiO <sub>2</sub> 3.8
S2	87.56	8.75	3.69	SiO 37.0
				SiO <sub>x</sub> 56.1
				SiO <sub>2</sub> 6.9
S3	97.30	2.45	0.25	SiO 12.0
				SiO <sub>x</sub> 18.0
				SiO <sub>2</sub> 70.0

**Fig. 5.** The AC-impedance spectra of SFG6-based cells treated at various temperatures after 1st charge (The measured frequency range is in the range from 10 mHz to 100 KHz). S0 is bare SFG6. S1, S2 and S3 represent silicon-coated SFG6 at 200°C, 500°C and 800°C of heat treatment temperature respectively.

른 실리콘 박막 성분의 조성비가 전기화학적 특성에 미치는 영향에 대해서 다양한 방법으로 조사해 보았다. 전극의 계면 즉, SEI (solid electrolyte interphase) film에서의 저항 특성을 조사하기 위해서 첫 번째 충전 과정을 거친 후 AC-impedance 측정을 하여 100kHz~10mHz의 주파수와 5mV의 진폭 범위에서 Nyquist plots으로 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 실리콘을 코팅 시킨 전극이 순수 흑연 전극보다 반원이 더 작게 그려졌으며, 이는 실리콘과 리튬의 합금 반응이 전해질 분해 시 계면 저항을 감소시켰고 동시에 전기화학 반응속도를 증가시켰음을 의미한다. 또 SiO 성분은 많은 전극일수록 반원이 작아지는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 실리콘과 리튬의 합금 반응이 SiO<sub>x</sub>와 SiO<sub>2</sub> 성분보다 SiO 성분에서 더 많이 일어나기 때문이다. 이러한 저항 감소는 장기적인 충·방전 특성이 우수할 것으로 기대된다.

**Table 2.** Discharge capacities, coulomb efficiency and capacity retention for SFG6-based cells

	S0	S1	S2	S3
1st discharge capacity (mAh/g)	317.9	327.7	324.0	316.3
10th discharge capacity (mAh/g)	297.1	367.5	347.2	310.7
30th discharge capacity (mAh/g)	220.4	285.2	308.4	260.9
1st coulomb efficiency (%)	94.1	78.4	78.0	82.6
Capacity Retention (%)	69.3	87.0	95.2	82.3

순수 흑연 전극과 실리콘을 코팅 시킨 흑연 전극을 정전류법(Galvanostatic)으로 전기화학적 실험을 실시하였다. 초기의 개회로 전압에서 충전을 진행하고, 이후의 충전과 방전은 0~2 V 구간에서 반복 실험하였으며, 첫 번째 사이클에서는 안정된 리튬의 탈·삽입을 위해 C/10 rate로 이후 사이클에서는 C/5 rate로 하여 충·방전 실험을 하였다. 이 실험의 결과를 Table 2에 나타내었다. 첫 번째 충·방전 과정에서의 방전 용량은 약 320 mAh/g으로 거의 비슷한 값을 나타내었지만, coulomb 효율을 비교해 본 결과 S0 전극은 94.1%의 고효율 특성을 가지는 반면 실리콘을 코팅 시킨 흑연 전극은 약 80%의 효율을 가지고 있었다. 이 중에서 SiO와 SiO<sub>x</sub> 성분이 가장 적게 포함되어 있는 S3 전극에서 보다 큰 효율(82.6%) 특성을 나타내었다. 이를 통해 SiO와 SiO<sub>x</sub> 성분의 감소가 첫 번째 사이클에서의 비가역 용량을 감소시킨다는 것을 확인하였다. 또 실리콘 전극에서의 비가역 용량은 주로 실리콘 matrix 안에 리튬의 비가역적인 trapping 때문에 리튬 합금이 첫 번째 방전 과정 시 분해되지 못해 일어난다.<sup>12)</sup> 따라서 S3 전극에서 리튬 합금 반응에 기여하는 실리콘 성분이 보다 작게 포함되어 있음을 확인하였다.

Fig. 6은 SFG6 전극과 실리콘을 코팅 시킨 전극의 열처리 온도에 따라 10번째 사이클에서의 충·방전 곡선을 나타내어 용량을 비교하였다. 실리콘을 코팅 시킨 흑연 전극은 순수 흑연 전극과 유사한 충·방전 곡선을 나타내고 있으며, 보다 완만한 곡선의 기울기를 가져 용량이 향상됨을 알 수 있었다. SiO와 SiO<sub>x</sub> 성분이 줄어들수록 용량이 감소하는 것으로 보아 이들이 리튬 합금 반응에 기여한다는 것을 알 수 있었다. Fig. 7에 나타난 바와 같이 실리콘을 코팅 시킨 흑연 전극은 모든 경우에 있어서 순수 흑연 전극보다 용량이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 전극 내로 이동하는 리튬 이온의 양과도 밀접한 관련성이 있다. 즉 실리콘이 코팅된 흑연전극은 흑연 표면위에 존재하는 나노 크기의 실리콘 입자들과 리튬 이온과의 가역적인 합금반응에 의한 용량증가의 시너

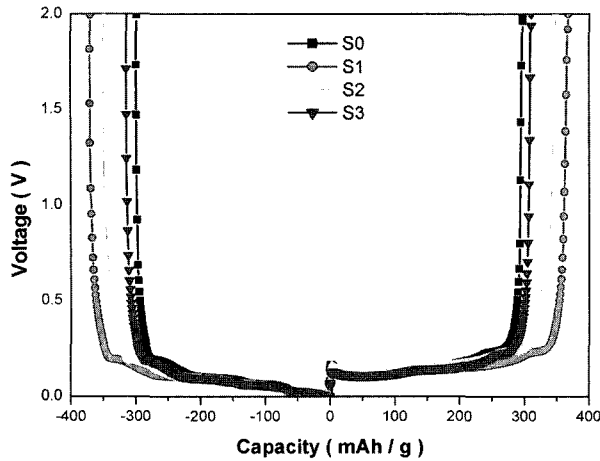


Fig. 6. 10th charge-discharge curves of SFG6-based cells containing 1 M LiPF<sub>6</sub> EC+EMC+DMC (1:1:1 in v/v) electrolyte between 0.0~2.0 V at C/5. S0, S1, S2 and S3 are as Fig. 5.

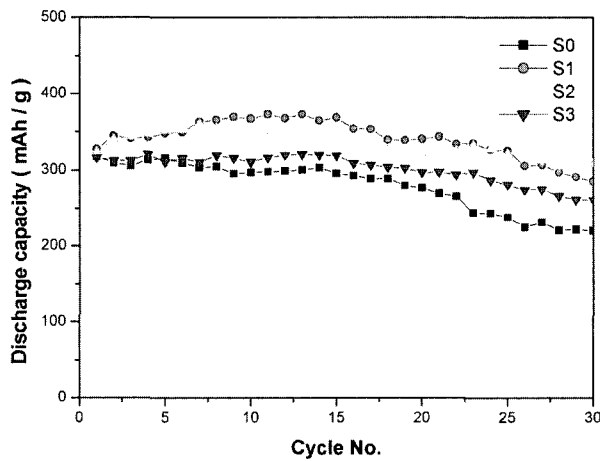


Fig. 7. Change of discharge capacities of bare and silicon-coated graphite containing 1 M LiPF<sub>6</sub> EC+EMC+DMC (1:1:1 in v/v) electrolyte between 0.0~2.0 V at C/5 during the cycle. S0, S1, S2 and S3 are as Fig. 5.

지 효과가 있을 뿐만 아니라, 흑연결정구조 사이로 탈·삽입이 반복되는 시스템보다 더 많은 양의 리튬 이온이 더 빠르고 쉽게 이동할 수 있기 때문이다. 한편 사이클이 진행되는 동안 모든 전극들은 용량 감소를 보이는데, 첫 번째 방전용량 대비 30번째 방전용량의 보유량을 비교해 본 결과, 앞서 임피던스 측정 결과와 일치하여 순수 흑연 전극은 69.3%로 가장 낮았고, 실리콘을 코팅 시킨 흑연전극의 경우 80% 이상의 보유량을 나타내었다. 또한 임피던스 측정 결과, 계면 저항이 적은 특성을 보인 S1, S2 전극중 SiO 성분은 감소했지만 SiO<sub>x</sub> 성분이 증가한 S2 전극에서 95.2%의 가장 높은 보유량을 나타내었다. 이로부터 SiO 성분보다 SiO<sub>x</sub> 성분이 사이클 안정성에 크

게 기여<sup>11)</sup>한다는 것을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

흑연 위에 실리콘이 코팅 된 시료는 SiO, SiO<sub>x</sub> 그리고 SiO<sub>2</sub> 성분으로 구성되어 있었으며, 열처리 온도 변화에 따른 실리콘 박막 성분의 조성비 변화는 전기화학적 특성에 영향을 주었다.

SiO 성분과 리튬의 합금 반응은 임피던스 측정 결과 계면 저항을 감소시켰고 동시에 전기화학 반응속도를 증가시켰다. 그리고 SiO와 SiO<sub>x</sub> 성분은 리튬 합금 반응에 기여하여 충·방전 용량의 증가를 가져왔으며 SiO와 SiO<sub>x</sub> 성분이 많이 포함된 전극 순으로, 200°C > 500°C > 800°C에서 열처리 한 전극에서 보다 큰 용량 나타내었다. 그러나 실리콘 전극의 경우, 첫 번째 사이클에서의 비가역 용량은 주로 실리콘 matrix에 의한 리튬의 비가역적인 trapping으로 인하여 리튬 이온이 첫 번째 방전 과정 시 분해되지 못해서 일어난다. 따라서 리튬 합금 반응에 기여하는 SiO와 SiO<sub>x</sub> 성분은 첫 번째 사이클에서의 비가역 용량의 증가를 가져왔으며 SiO와 SiO<sub>x</sub> 성분의 결합이 끊어져 탈착 현상을 보이는 전극 순으로, 800°C > 200°C > 500°C에서 열처리한 전극에서 비가역 용량은 감소하여 coulomb 효율이 높게 나타났다. 또한 리튬 이온의 제한적인 탈·삽입은 매우 높은 사이클 안정성에 기여했으며 특히 SiO<sub>x</sub> 성분이 많이 포함된 전극 순으로, 500°C > 200°C > 800°C에서 열처리한 전극에서 보다 좋은 사이클 안정성을 나타내었다.

#### 감사의 글

이 연구는 과학기술부의 21st Century Frontier R&D Program 중 Nanostructured Material Technology의 재정적 지원을 받아 이루어졌으며 이에 감사를 드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. T. Tran, J. Feikert, X. Song and K. Kinoshita, J. Electrochem. Soc., **142**, 3297 (1995).
2. B. A. Johnson and R. E. White, J. Power Sources, **70**, 48 (1998).
3. R. A. Sharma and R. N. Seefurth, J. Electrochem. Soc., **123**, 1763 (1976).
4. B. A. Boukamp, G. C. Lesh and R. A. Huggins, J. Electrochem. Soc., **128**, 72 (1981).
5. M. Wakihara, T. Motita, A. Modeki and H. Ikuta, 12th International Conference on Solid State Ionics, Halkidiki, Greece, 92, extended abstracts (1992).
6. S. Bourderau, T. Brousse and D. M. Schleich, J. Power Sources, **81/82**, 233 (1999).

7. C. S. Wang, G. T. Wu, X. B. Zhang, Z. F. Qi and W. Z. Li, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2751 (1998).
8. A. M. Wilson, G. Zank, K. Eguchi, W. Xing and J. R. Dahn, *J. Power Sources*, **68**, 195 (1997).
9. A. M. Wilson, W. Xing, G. Zank, B. Yates and J. R. Dahn, *Solid State Ionics*, **100**, 259 (1997).
10. D. Larcher, C. Mudalige, A. E. George, V. Porter, M. Gharghoury and J. R. Dahn, *Solid State Ionics*, **122**, 71 (1999).
11. J. Yang, Y. Takeda, N. Imanish, C. Capiglia, J. Y. Xie and O. Yamamoto, *Solid State Ionics*, **152/153**, 125 (2002).
12. J. Xie, G. S. Cao and X. B. Zhao, *Materials Chemistry and Physics*, **88**, 295 (2004).