

실리콘 함량에 따른 리튬이온전지용 실리콘/탄소 음극소재의 전기화학적 특성

최연지¹, 김성훈², 안 옥^{3*}

¹순천향대학교 에너지시스템학과 학생, ²순천향대학교 미래융합기술학과 학생, ³순천향대학교 에너지시스템학과 교수

Electrochemical Performance of Silicon/Carbon Anode Materials for Li-ion Batteries by Silicon Content

Yeon-Ji Choi¹, Sung-Hoon Kim², Wook Ahn^{3*}

¹Student, Department of Energy System, Soon Chun Hyang University

²Student, Department of Future Convergence Technology, Soon Chun Hyang University

³Professor, Department of Energy System, Soon Chun Hyang University

요약 리튬이온전지의 음극소재 연구에서 실리콘 기반의 음극 활물질 개발이 필수적이며, 탄소기반의 실리콘-탄소 복합소재의 음극 적용연구가 활발히 진행되고 있다. 다른 한편으로 반도체와 태양광전지 산업에서 폐기물로 버려지는 실리콘 자원이 증가하여 환경적 문제를 일으키기도 한다. 본 연구에서는 리튬이온전지 음극소재로서 재활용된 실리콘을 이용하여 탄소와 복합화를 이루었으며, 실리콘 음극소재의 높은 용량 유지 특성 및 사이클 안정성 향상을 위하여 재활용된 실리콘과 피치의 함량을 조절하여 복합화의 최적화 조건을 확립하였다. 실리콘 : 피치의 질량비를 1 : 1 과 2 : 1을 가진 복합체를 간단한 자가조립 방법으로 복합화 하였으며, 석유계 피치로 코팅하여 제조된 음극소재의 전기화학적 특성을 비교 조사하는 연구를 수행하였다. 제조된 실리콘-탄소 복합소재는 충방전 동안 발생하는 실리콘의 구조적 파괴를 방지하는 방법으로 우수한 초기용량과 사이클 안정성을 달성하였으며, 재활용 실리콘의 전극소재로서의 가능성을 확인하였다.

주제어 : 리튬이온전지, 실리콘, 실리콘-탄소 복합소재, 음극소재, 피치

Abstract It is necessarily required in developing Si-based anode materials for lithium ion batteries, and the related researches are actively working especially in Si-carbon composite material. On the other hand, the photovoltaic and semiconductor industries discard huge amount of Si resources, facing the environmental issue. In this study, recycled Si resource is adopted to obtain Si-carbon composite for LIB(Lithium-Ion Batteries). In order to improve high-capacity retention characteristics and cycle stability of a Si anode material for the LIB, two different composites having a mass ratio of silicon and pitch of 1:1 and 2:1 are synthesized and electrochemical characteristics of the anode material manufactured by simple self-assembly method. This result in excellent initial capacity with stable cycle life, and confirming the potential use of recycled Si material for LIB.

Key Words : Anode material, Lithium ion battery, Pitch, Silicon, Silicon-carbon composite

*This result was supported by "Regional Innovation Strategy (RIS)" through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education (MOE) (2021RIS-004), and also supported by the Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Science, ICT & Future Planning (NRF-2020R1C1C1010493)

*Corresponding Author : Wook Ahn (wahn21@sch.ac.kr)

Received March 14, 2022

Revised April 6, 2022

Accepted April 20, 2022

Published April 28, 2022

1. 서론

리튬이온배터리(LIB)는 높은 에너지밀도와 작동전압을 가져 휴대용 전자 장치 및 에너지 저장 장치에 사용되고 있으며, 차세대 운송 수단인 전기 자동차 분야에 사용되고 있다[1-4]. 또한 비 메모리 효과와 친환경적인 특성을 가지는 등의 장점이 있어 차세대 이차전지의 음극소재로 주목받고 있다[5]. 실리콘은 4200mAh/g의 높은 이론용량을 가지며 매장량이 풍부하다는 장점을 가지고 있어 기존 흑연계 소재를 대체할 수 있는 소재 중 하나로 주목받고 있다[4-6]. 그러나 이러한 장점에도 불구하고 실리콘 음극소재는 극복해야 할 문제점들이 있어 흑연을 완전히 대체하지 못하고 있다[7]. 실리콘을 전극 소재로 활용하기 위해서는 세 가지의 문제점을 해결해야한다. 첫째, 리튬이 양극에서 음극으로 이동함에 따라 리튬과 실리콘이 반응하며 약 400%에 달하는 부피팽창이 발생하여 입자균열이 발생하게 된다. 둘째, 충·방전을 반복함에 따라 미분화가 진행되게 된다. 셋째, 실리콘의 구조적 파괴로 인해 고체 전해질 계면(Solid Electrolyte Interface, SEI)이 연속적으로 생성된다[8]. 이는 리튬이차전지의 성능 문제를 일으키는 것으로 알려져 있다. 따라서 실리콘 음극소재의 문제점을 개선하기 위해 실리콘 나노화, 산화 실리콘 복합물, 다양한 탄소 매트릭스를 코팅하는 방법들이 연구되고 있으며, 이를 통해 실리콘의 부피 팽창을 완화시키는 방법들이 연구되고 있으나 대부분의 연구는 비교적 비싼 소재인 그래핀, 탄소나노튜브등의 탄소소재와 복합체를 제조하는 방법에 대한 연구를 진행하였다[4, 9-10]. 실리콘 소재의 전극 소재로서의 상업화에 있어서는 비교적 저렴한 탄소소재와의 복합체를 구성하는 방안이 산업계에서 필요로한다. 따라서, 본 연구에서는 리튬이차전지용 음극소재인 실리콘의 안정성을 개선하기 위해 비교적 저렴한 탄소소재로서 피치를 도입하여 실리콘/피치 복합소재를 1:1과 2:1의 비율로 합성하였다.

2. 실험방법

2.1 실리콘/피치 복합소재 제조

본 연구에서는 최종 전극제조 후 전극 조성에서의 실리콘 비율을 일정하게 유지하기 위하여 최소 실리콘 비율을 타 문헌과 비교하기 위하여 최소 복합비인 Si 90nm(30% graphite)와 Pitch의 비율을 1:1로 실험하

였으며, 최대 복합비를 실현하기 위하여 2:1의 비율로 실험하였다. 먼저 Si과 Pitch를 1:1과 2:1의 중량비로 혼합하여 0.1g 당 2.5ml의 Tetrahydrofuran (THF, 99.5%, Sigma Aldrich)용매를 기준으로 합성하였다. 0.1g의 Si을 2.5ml의 THF에 넣어 Stirring bar를 이용하여 30분간 교반하였다. 이후 30분간 Sonicating 처리 하였으며, 피치 또한 동일하게 진행 후 혼합하였다. 혼합된 용액을 Stirring bar를 이용하여 30분간 교반 후 30분간 Sonicating 처리 하였다. 용매를 증발시키기 위해 75℃에서 24시간 교반 후 90℃오븐에서 건조했다. 그 다음 실리콘과 탄소의 산화를 방지하기 위하여 아르곤 가스 조건 하에 가열로를 이용하여 600℃에서 6시간(피치의 잔여 유기 불순물 탄소화 단계), 900℃에서 3시간(탄소의 흑연화 단계 및 실리콘의 산화피막 제거단계)하여 실리콘/피치 복합소재를 합성하였다.

2.2 리튬이온전지 제조 및 전기화학 특성 분석

2.2.1 리튬이온전지 제조

제조된 실리콘/피치 복합소재의 전기화학특성 분석을 위하여 Li metal을 상대전극으로 하여 코인셀을 제조하였다. 전극 제조는 활물질(Si/Pitch), 도전재(Super P), 바인더(PAA)를 8:1:1의 중량비로 실험하였다. 용매로서는 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP, Sigma Aldrich)를 사용하였다. 슬러리 제조 후 구리호일(20 μ m)에 코팅하여 80℃의 진공상태에서 12시간 건조하였다. 지름 15.9mm 크기로 펀칭하고 1.3 M LiPF₆ (EC: EMC =3:7vol%)+5% Fluoroethylene Carbonate(FEC) 전해액을 사용하여 전극을 제조하였다.

2.2.2 물성분석 및 전기화학특성 분석

제조된 실리콘/탄소 복합소재의 물성분석은 XRD(X-ray diffraction analysis, Rigaku Miniflex 600)로 결정을 확인하였다. 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)을 통해 입자 표면을 분석하였으며, 표면 성분을 분석하기 위해 에너지 분산 분광법 (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)을 진행하였다. 제조된 전지의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 Battery Testing System을 이용하여 충·방전 시험, 율속테스트를 진행하였다. 순환 전압 전류 테스트(Cyclic Voltammetry, CV)는 0.01~1.5V의 전압 범위에서 0.1V/sec의 스캔 속도로 수행하였으며, 전기화

학 임피던스 분광법(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)은 100Hz~0.1Hz 주파수 10mV AC전위를 적용하여 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 실리콘/탄소 복합소재의 물성 분석

Fig. 1은 실리콘/탄소 복합소재의 XRD패턴 측정 결과이다. 2θ 가 20~30°인 범위에서 탄소Pitch에 의한 피크가 관찰되었다. 실리콘의 피크는 28°, 47°, 56°, 69°, 76°에서 관찰되었다. 실리콘의 함량이 증가함에 따라 실리콘 피크의 크기는 증가하며 탄소 피크는 상대적으로 완만한 무정형 피크를 나타내었다. 합성된 실리콘/피치의 XRD패턴을 통해 실리콘과 피치가 균일하게 합성되었음을 알 수 있다.

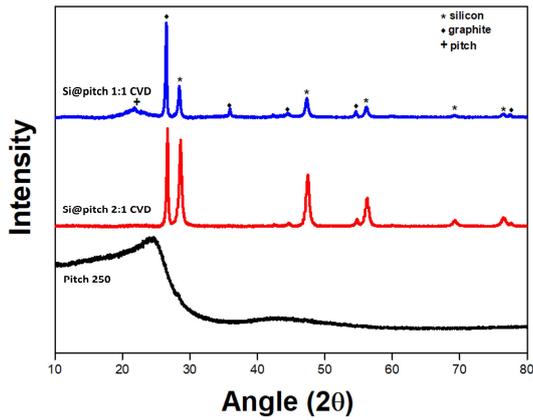


Fig. 1. XRD patterns of Si/Pitch (1:2, 2:1) and Pitch

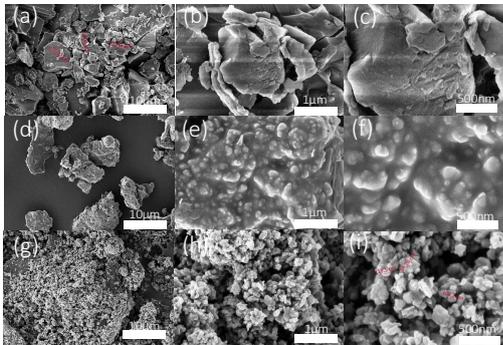


Fig. 2. SEM images of pitch 250 (a, b, c), Si 90nm(30% graphite)@pitch 1:1 CVD (d, e, f), Si 90nm(30% graphite)@pitch 2:1 CVD(g, h, i)

Fig. 2를 보면, 실리콘이 피치의 표면에 잘 결합되어 있는 것을 확인 할 수 있다. 피치의 표면은 매끄럽지만, 실리콘/피치 복합소재의 경우 표면이실리콘 입자들이 분포되어 있어 거칠다.

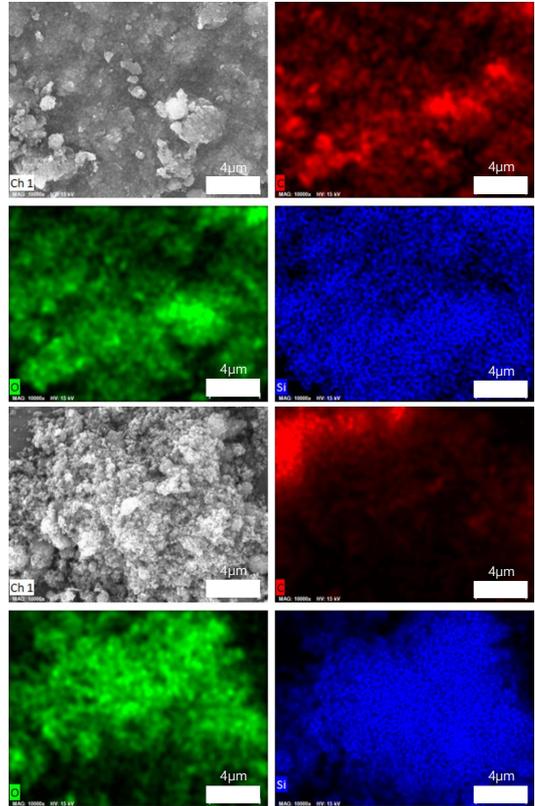


Fig. 3. EDS mapping of Si 90nm(30% graphite)@pitch (a) 1:1 CVD, (b) 2:1 CVD

EDS mapping을 통해 실리콘/피치 복합소재를 이루고 있는 구성요소들이 균일하게 분포되어 있는지 확인하였다. Fig. 3을 통해 매끄러운 원형모양을 가진 실리콘이 Pitch 표면에 균일하게 분포된 것을 확인할 수 있다. Si 90nm(30% graphite)@pitch 1:1 CVD (Chemical Vapor Deposition) 복합소재와 Si 90nm(30% graphite)@pitch 2:1 CVD 복합소재 모두에서 O를 관찰할 수 있었는데, 이는 실리콘과 산소의 산화반응을 통한 SiO_x형성으로 인해 나타나는 것으로 생각된다[5].

3.2 실리콘/탄소 복합소재의 전기화학적 특성

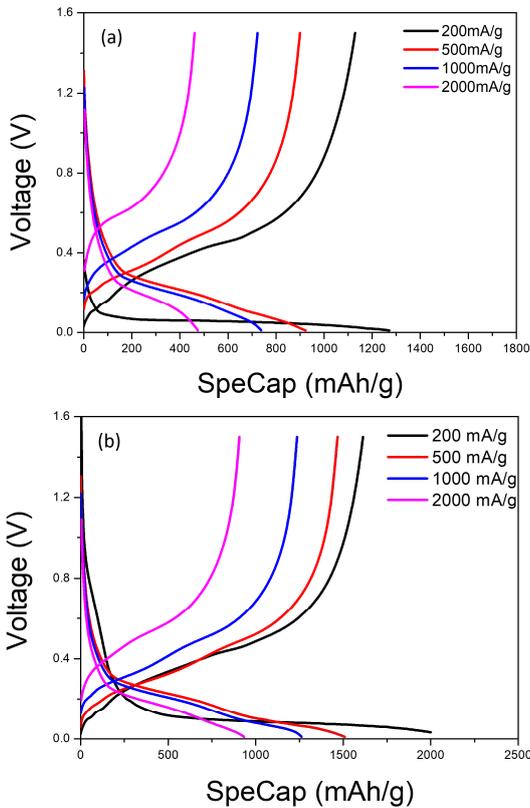


Fig. 4. Charge/discharge curves at various current densities, Si 90nm(30% graphite)@pitch (a) 1:1 CVD and (b) 2:1 CVD

실리콘/피치의 정전류식 충전 및 방전 실험을 다양한 전류밀도로 측정된 결과는 Fig. 4와 같다. (a)와 (b) 그래프는 각각 비율을 1:1, 2:1의 경우이며 200mA/g, 500mA/g, 1000mA/g, 2000mA/g 전류밀도로 측정하였고, 200mA/g에서 2000mA/g으로 서서히 증가하는 동안 용량이 서서히 감소하는 경향을 보였다. Fig. 5은 율속테스트 결과이며, 전류밀도를 다양하게 해서 측정하였다. 1:1의 경우 0.2, 0.5, 1, 2C에서 각각 1271.1, 923.1, 737.9, 474.7mAh/g의 용량이 측정되었으며, 다시 0.2C로 측정하였을 때, 1143.1mAh/g이 측정되었고, 89.9%의 용량유지율을 확인하였다. 용량유지율은 아래의 식을 통해 구했다. 2:1의 경우에도 똑같은 조건으로 측정하였을때, 1968, 1350.9, 1031.8, 596.5mAh/g으로 측정되었고, 다시 0.2C에서 측정했을 때 1397.5mAh/g의 용량을 보였고, 71%의 용량유

지율을 확인하였다. 1:1과 2:1의 경우 높은 율속 특성을 나타낸다. 2:1의 경우 1:1에 비해 용량회복이 조금 감소되었지만, 용량은 월등히 높다. 그 이유는 실리콘 함량이 많기 때문에 1:1에 비해 스트레스적 요인을 더 많이 받지만, 용량을 더 많이 가졌기 때문으로 판단된다.

$$\text{용량유지율(\%)} = \frac{C_N(\text{실험중인 용량})}{C_1(\text{초기 용량})} \times 100$$

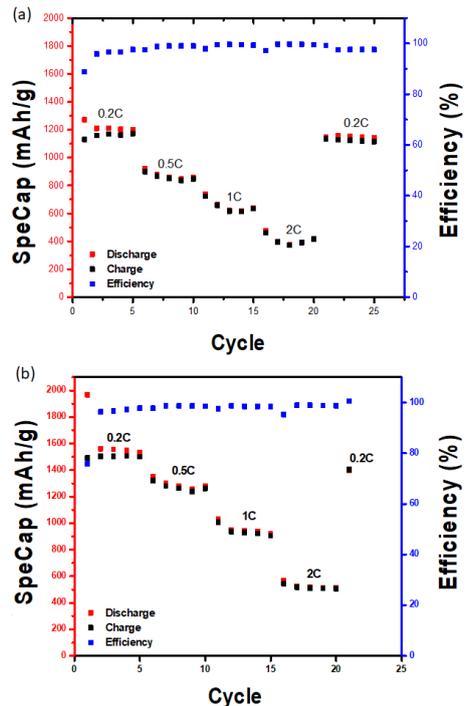


Fig. 5. Rate performance of Silicon./Carbon composite (a) Si 90nm(30% graphite)@pitch 1:1 CVD and (b) Si 90nm(30% graphite)@pitch 2:1 CVD

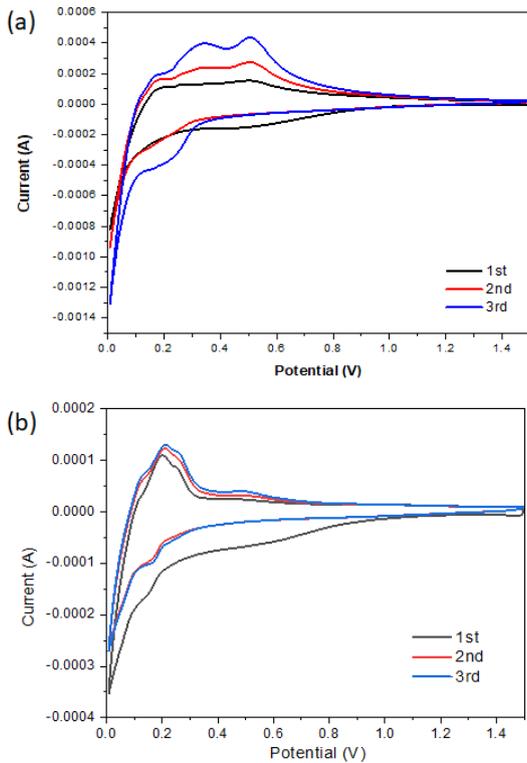


Fig. 6. Cyclic Voltammetric curves of Silicon/Carbon composites (a) Si 90nm(30% graphite)@pitch 1:1 CVD and (b) Si 90nm(30% graphite)@pitch 2:1 CVD

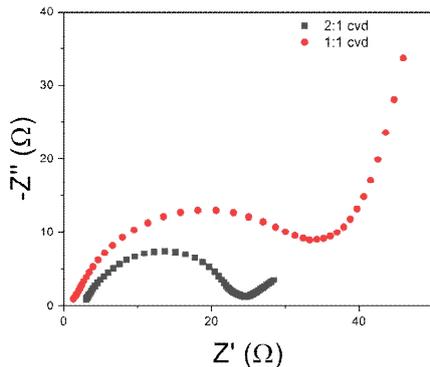


Fig. 7. Nyquist plots of Silicon/Carbon composites

Fig. 6은 실리콘/피치 음극소재의 순환 전압 전류 시험 (CV) 구동실험 결과이다. 구동전압은 0.01~1.5V이며, 실리콘/피치 복합소재로 제조한 코인 셀을 0.1mV/s의 scan rate로 3사이클 동안 순환 전압 전류

실험을 진행하여 리튬의 삽입과 탈리에 의한 특성을 다음과 같이 나타내었다. 첫 번째 사이클에서 나타난 0.5~0.7V 구간의 피크는 두 번째 사이클 이후에 나타나지 않았다. 이는 전해액이 음극소재와 반응함에 따라 전해액 분해로 인한 SEI층 형성 때문이다. 첫 번째 사이클 이후 안정적인 SEI층 형성에 의해 리튬이온의 삽입과 탈리가 균일하게 일어나 피크가 관찰되지 않음을 볼 수 있다. 0.2~0.3V구간에서는 리튬이온 삽입으로 인한 환원 피크가 나타나며, 0.3~0.7V구간에서는 리튬이온 탈리에 의한 산화 피크를 확인할 수 있다. 실리콘의 함량이 증가할수록 산화환원 각각의 피크 간격이 넓어짐을 확인할 수 있으며, 이는 실리콘이 부피 팽창하여 SEI층의 추가적인 전해질 분해로부터 생기는 비가역용량 손실에 의해 나타나는 현상으로 생각된다.

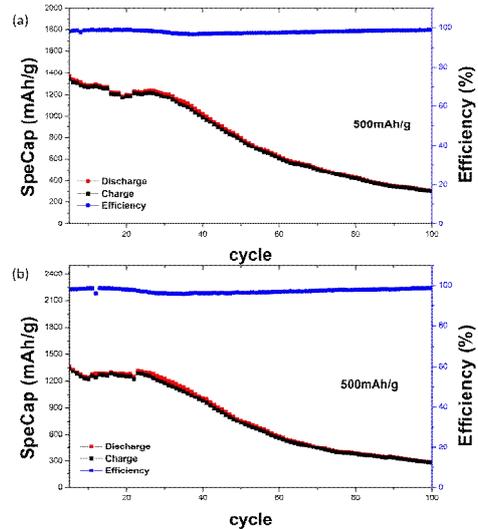


Fig. 8. Long cycle-life at 500mA/g (a) Si 90nm(30% graphite)@pitch 1:1 CVD (b) Si 90nm(30% graphite)@pitch 2:1 CVD

Fig. 7은 실리콘/피치 복합소재를 사용하여 제조한 코인 셀의 저항 특성을 보여주는 임피던스 실험 분석 결과이다. 반원의 크기가 1:1의 경우보다 2:1에서 크기가 작아진 것을 알 수 있다. 실리콘 비율이 증가함에 따라 반원의 크기가 작아지므로 전극 표면에서의 전하 이동에 대한 저항이 감소했다는 것을 알 수 있다. 이는 리튬화가 진행되는 동안 전극의 전도성이 증가했기 때문임을 알 수 있다. 따라서 실리콘/피치 복합소재는 1:1로 합성한 경우보다 2:1로 합성한 경우가 전기화학적으

로 성능이 좋다는 것을 알 수 있다. 또한, Fig. 8는 500mA/g에서의 long-cycle life 테스트 결과이다. 1:1의 경우 60사이클 이후 579.7mAh/g이며, 100사이클 후 284.6mAh/g을 유지하였다. 2:1의 경우 60사이클 이후에는 622.5mAh/g이며, 100사이클 후 308.1mAh/g을 유지함을 확인하였다.

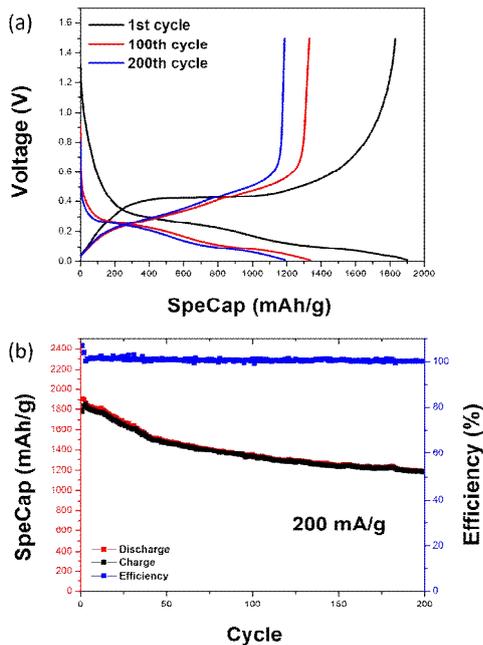


Fig. 9. Long cycle-life at 200mA/g Si 90 nm(30% graphite)@pitch 2:1 CVD

Fig. 9은 200mA/g에서의 long-cycle life 테스트 결과이다. 2:1의 경우 초기용량은 약 907mAh/g이 나온 것을 알 수 있다. 두 번째와 세 번째 사이클에서는 다른 그래프들과 상대적으로 초기용량과 비슷한 1900mAh/g을 유지하였으며, 60사이클 이후에는 1450mAh/g로 떨어진 것을 확인하였다. 이후 200사이클 이후에는 1190mAh/g를 유지하는 것을 확인할 수 있다. 따라서 기존 흑연계 음극소재보다 높은 용량을 가짐을 확인하였다. 위의 Fig. 7~9의 전기화학 테스트 결과에서 알 수 있듯이, 본 연구에서 합성된 2:1의 고탍량 실리콘 복합소재는 상대적으로 낮은 함량의 실리콘 복합소재보다 낮은 저항 특성을 갖는 것으로 확인되었으며, 사이클 특성도 상대적으로 높게 나타났음을 확인하였다. 이 결과로서, 상대적으로 저렴한 피치를 활용하여 저비용 탄소기반 실리콘 복합화를 이루었다고

할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 리튬이차전지 용 실리콘계 음극소재의 안정성을 개선하기 위해 실리콘/탄소 복합소재를 합성하여, 전지의 전기화학적 특성을 조사하였다. XRD와 SEM결과로부터, 합성된 실리콘/피치 복합소재의 표면 형태와 균일한 분산도를 가짐을 확인하였다. 실리콘이 피치의 표면에 균일하게 잘 분산되었을 때 전도성 향상은 물론 SEI층의 안정화와 부피팽창 억제에 도움이 됨을 확인하였다. 실리콘/탄소 복합음극을 THF용매 하에 제조한 후 전기화학적 특성을 비교한 결과 실리콘:피치의 질량비가 1:1의 경우보다 2:1인 경우에 전지의 성능이 충·방전 특성, 안정성, 용량에서 향상됨을 확인하였다. 장기간의 200사이클 후에도 전기화학 실험결과 1190mAh/g의 높은 용량유지를 보였다. 본 연구에서 제조된 실리콘/피치 음극 복합소재는 실리콘:피치가 2:1중량비를 가질 경우 1:1의 경우보다 실리콘 음극소재의 성능이 더 뛰어나다는 것을 확인하였다. 또한, 2:1의 고탍량 실리콘, 즉 저렴한 탄소소재를 활용한 복합화를 성공적으로 이루었으므로, 더 높은 함량의 실리콘/피치 복합소재의 연구를 진행할 예정이다.

REFERENCES

- [1] C. Y. Chen et al. (2020). The pitch-based silicon-carbon composites fabricated by electro spraying technique as the anode material of lithium ion battery. *Journal of Alloys and Compounds*, 844. DOI : 10.1016/j.jallcom.2020.156025
- [2] S. F. Gorman et al. (2019). The 'use-by date' for lithium-ion battery components. *philosophical transactions of the royal society a*, 377, 1-19. DOI : 10.1098/rsta.2018.0299
- [3] Y. J. Jo & J. D. Lee. (2018). Electrochemical Performance of Graphite/Silicon/Carbon Composites as Anode Materials for Lithium-ion batteries. *Korean Chemical Engineering Research*, 56(3), 320-326. DOI : 10.9713/kcer.2018.56.3.320
- [4] S. H. Lee & J. D. Lee. (2018). Electrochemical Characteristics of Silicon/Carbon Anode Materials using Petroleum Pitch. *Korean Chemical Engineering Research*, 56(4), 561-567.

DOI : 10.9713/kcer.2018.56.4.56

- [5] T. K. Pham. et al.. (2021). Application of recycled Si from industrial waste towards Si/rGO composite material for long lifetime lithium-ion battery. *Journal of Power Sources*, 506, 1-8.
DOI : 10.1016/j.jpowsour.2021.230244
- [6] D. Ma et al. (2014). Si-Based Anode Materials for Li-Ion Batteries: A Mini Review. *Nano-Micro Letters*, 6, 347-358
DOI : 10.1007/s40820-014-0008-2
- [7] C. Pang et al. (2015). A strategy for suitable mass production of a hollow Si@C nanostructured anode for lithium ion batteries. *ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY*, 5, 6782-6789.
DOI : 10.1039/C4RA10849C
- [8] A. Casimir et al. (2016). Silicon-based anodes for lithium-ion batteries : Effectiveness of materials synthesis and electrode preparation. *Nano Energy*, 27, 359-376.
DOI : 10.1016/j.nanoen.2016.07.023
- [9] S. J. Chae et al. (2019). Integration of Graphite and Silicon Anodes for the Commercialization of High-Energy Lithium-Ion Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 59(1), 110-135.
DOI : 10.1002/anie.201902085
- [10] H. S. Kim et al. (2007). Carbon and composite lithium secondary battery anode. *The journal of Korea Institute of Electronics Engineers*, 34(12), 49-56.
<http://www.dbpia.co.kr/journal/articleDetail?nodeId=NODE00930585>

최연지(Yeon-Ji Choi)

[정회원]



- 2022년 2월 : 순천향대학교 에너지시스템학과(공학사)
- 2022년 3월 ~ 현재 : 한국에너지기술연구원 학생연구원
- 관심분야 : 이차전지
- E-Mail : choiyunji030@naver.com

김성훈(Sung-Hoon Kim)

[정회원]



- 2021년 2월 : 순천향대학교 나노공학학과(공학사)
- 2021년 9월 ~ 현재 : 순천향대학교 미래융합기술학과 석사과정
- 관심분야 : 이차전지
- E-Mail : nyk4123@naver.com

안욱(Wook Ahn)

[정회원]



- 2005년 2월 : 충남대학교 정밀공업화학학과(공학사)
- 2007년 2월 : 충남대학교 공업화학학과(공학석사)
- 2014년 2월 : 연세대학교 신소재공학과(공학박사)
- 2017년 9월 ~ 현재 : 순천향대학교 에너지시스템학과 교수
- 관심분야 : 이차전지
- E-Mail : wahn21@sch.ac.kr