



## 에틸벤젠을 이용한 실리콘 산화물 음극재의 효과적인 카본 코팅 전략

이상렬, 박성수, 채수종\*

부경대학교 공업화학전공

## Effective problem mitigation strategy of lithium secondary battery silicon anode utilized liquid precursor

Sangryeol Lee, Seongsu Park, Sujong Chae\*

Department of Industrial Chemistry, Pukyong National University, Busan 48547, Republic of Korea

(Received 04 January, 2023 ; revised 15 January, 2023 ; accepted 18 January, 2023)

### Abstract

Silicon (Si) is considered as a promising substitute for the conventional graphite due to its high theoretical specific capacity (3579 mAh/g,  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ) and proper working voltage ( $\sim 0.3\text{V}$  vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ). However, the large volume change of Si during (de)lithiation brings about severe degradation of battery performances, rendering it difficult to be applied in the practical battery directly. As a one feasible candidate of industrial Si anode, silicon monoxide ( $\text{SiO}_x$ ) demonstrates great electrochemical stability with its specialized strategy, downsized Si nanocrystallites surrounded by  $\text{Li}^+$  inactive buffer phase ( $\text{Li}_2\text{O}$  and  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ). Nevertheless,  $\text{SiO}_x$  inherently has the initial irreversible capacity and poor electrical conductivity. To overcome those issues, conformal carbon coating has been performed on  $\text{SiO}_x$  utilizing ethylbenzene as the carbon precursor of chemical vapor deposition (CVD). Through various characterizations, it is confirmed that the carbon is homogeneously coated on the surface of  $\text{SiO}_x$ . Accordingly, the carbon-coated  $\text{SiO}_x$  from CVD using ethylbenzene demonstrates 73% of the first cycle efficiency and great cycle life (88.1% capacity retention at 50th cycle). This work provides a promising synthetic route of the uniform and scalable carbon coating on Si anode for high-energy density.

*Keywords* : Lithium-ion Secondary battery; Silicon Oxide; Carbon Coating; Liquid Precursor.

## 1. 서 론

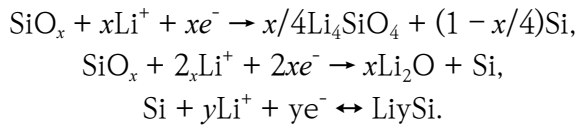
리튬이차전지 (Lithium secondary batteries) 는 현재 다양한 웨어러블 기기 그리고 자동차에 이르기 까지 점점 다양한 응용 분야로의 적용으로 인해 높은 에너지밀도를 요구하고 있다[1]. 하지만 기존 리튬이차전지는 약  $350\text{Wh kg}^{-1}$  정도인 에너지 밀도의 한계에 점차 가까워지고 있

다[2]. 따라서 차세대 리튬이차전지의 에너지 밀도 향상을 위해 높은 용량의 음극 활물질이 개발되고 있다[3]. 다양한 음극 활물질 중에서 실리콘 (Silicon)은 흑연 ( $\sim 372\text{mAh/g}$ ) 대비 높은 이론 용량 ( $\sim 3579\text{mAh/g}$ ,  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ )을 가져 흑연계 음극 활물질의 대체재로써 제안되고 있다[4].

하지만 실리콘은 리튬화 (Lithiation)시 큰 부피 팽창 ( $\sim 300\%$ )과 흑연에 비해 낮은 전기 전도성과 높은 작동 전압 ( $0.3\text{V}$  vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )으로 인해 실리콘 활물질의 적용이 제한된다[5-7]. 이러한 실리콘의 특성으로 인해 불안정한 전극의 계면과 지속적인 SEI 층의 생성, 입자의 미분화로 용량의 열화

\*Corresponding Author: Sujong Chae  
Department of Industrial Chemistry, Pukyong National University, Busan 48547, Republic of Korea  
Tel: +82-51-629-6428; Fax: +82-51-629-6429  
E-mail: schae@pknu.ac.kr

를 유발한다[8]. 이러한 문제점들을 유발하는 주요 원인 중 실리콘의 부피팽창을 완화하여 소재의 안정성을 개선하기 위해 활성상 (Active phase) 와 비활성상 (Inactive phase)이 공존하는  $\text{SiO}_x$  (Silicon oxide)가 대표적인 상용 소재로 개발되었다.  $\text{SiO}_x$ 는 최초 리튬화 과정에서 비활성상인  $\text{Li}_2\text{O}$  와  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 를 형성하고, 이들은 활성상인  $\text{Li}_x\text{Si}$ 의 부피팽창의 완충 매트릭스 역할을 하여 안정적인 사이클 수명을 갖게 한다[9, 10].  $\text{SiO}_x$ 의 리튬화/탈리튬화 (Delithiation) 반응식은 다음과 같다 [11].



그러나  $\text{SiO}_x$ 는 탈리튬화시 여전히  $\text{SiO}_x$  내에 존재하는 비활성상으로 인한 리튬 이온의 손실로 초기 비가역 용량이 크다[12]. 또한 낮은 이온 확산도와 전기전도성으로 인한 큰 전기 저항을 갖는다[13].  $\text{SiO}_x$ 를 포함한 실리콘계 음극재의 문제점을 완화하기 위해 입자 외부 표면에 카본 코팅을 하는 방안이 제시되었다[14]. 형성된  $\text{SiO}_x$ -C 복합체는 카본의 우수한 전기 전도도와 부피 변화 수용성으로 개선된 사이클 특성과 율속 특성을 나타낸다[15]. 카본 코팅 방법으로는 Tetraethyl orthosilicate (TEOS)를 활용한 Sol-gel 공정을 통해  $\text{SiO}_2$ @C 표면에 MWNT (Multi-walled carbon nanotubes)를 형성하였고, MWNT의 균일한 분산에 의한 3차원의 전자 전달 경로를 형성하여  $\text{SiO}_2$ @C/MWNT 복합체의 우수한 성능을 나타내었다[16]. 또한, 메조 다공성 (Mesoporous) Si/SiO<sub>2</sub>에 Methane (CH<sub>4</sub>)과 같은 기상 전구체 (Gas precursor)를 활용한 화학 기상 증착 (Chemical vapor deposition, CVD) 공정을 통해 형성된 카본 코팅은 부분적으로 흑연화 되어 열분해 되어 형성된 카본코팅에 비해 전도성이 높아 메조 다공성 Si/SiO<sub>2</sub>의 성능을 크게 향상시킬 수 있다[17]. CVD 공정은 기상 전구체 뿐만 아니라 액상 전구체 (Liquid precursor)의 기화 (Vaporization)를 이용하여 진행될 수 있다. 액상 전구체를 활용한 CVD 공정은 기상 전구체에 비해 다양한 종류의 전구체를 활용할 수 있을 뿐만 아니라 기상 전구체의 폭발 위험성으로부터 안전하다. 또한 Sol-gel 공정에 비해 저렴한 비용으로 진행될

수 있다.

따라서 본 연구에서는  $\text{SiO}_x$ 의 초기 비가역 용량 개선과 사이클 특성 및 율속 특성 향상을 위해  $\text{SiO}_x$  입자 표면에 액상 전구체를 활용한 카본 코팅 공정을 진행하였다. 액상 전구체를 활용한 카본 코팅 공정은 액상 전구체의 기화를 가속화하기 위한 기포발생장치(Bubbler)를 도입하였으며, 이를 제외한 공정 과정은 기상 전구체를 활용한 카본 코팅 공정과 동일한 조건 하에 진행하였다. 해당 공정을 통해 합성된  $\text{SiO}_x$ -C의 카본 코팅 유무를 확인하기 위해 에너지 분산 X선 분광기 (Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS), 원소 분석기 (Elemental analysis, EA), 입도분석기 (Particle size analyzer, PSA), 비표면적분석기 (Brunauer-Emmett-Teller, BET), 4탐침 면저항 측정기 (Four point probe)를 활용하였으며 분석 결과  $\text{SiO}_x$  표면에 카본 코팅이 되었음을 알 수 있었다. 또한 이어진 전기화학평가를 통해 카본 코팅된  $\text{SiO}_x$ -C 전극의 성능이 우수함을 확인하여 기존  $\text{SiO}_x$ 의 단점을 액상 전구체를 활용한 카본 코팅을 통해 보완할 수 있음을 확인하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 재료

Silicon oxide ( $\text{SiO}_x$ )는 Osaka Titanium Technologies. Co. Ltd.의  $\text{SiO}_x$ 를 사용하였으며, 카본 코팅을 위한 액상 전구체로써 에틸 벤젠 (Ethyl benzene, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>, DUKSAN)을 사용하였다. 전극의 바인더로써 Polyimide (Lenzing P84, HP Polymer Inc., Austria)를 사용하였으며, 도전재로 Super P (Timcal), 슬러리 제조 시 용매로 NMP (1-Methyl-2-Pyrrolidinone, Sigma-Aldrich)를 사용했다.

### 2.2. $\text{SiO}_x$ 와 $\text{SiO}_x$ -C 전극 및 하프 셀의 제작

다음의 조건에 따라 전기화학평가를 위한 전극 및 하프셀을 제조하였다. 활물질 : 바인더 : 도전재 = 88 : 10 : 2의 비율로 슬러리를 제조하였으며, 활물질로써  $\text{SiO}_x$  또는  $\text{SiO}_x$ -C를 사용하였고, 바인더로써 Polyimide 15 wt% NMP 용액을 사용하였으며, 도전재로는 Super P 를 사용하였다. 제조된 슬러리를 구리 집전체 위에 1.5 mg

cm<sup>-2</sup>로 로딩 한 후 진공 상태의 오븐에서 6시간 동안 건조하였다. 제조된 전극은 바인더로 사용한 Polyimide의 가교 (Cross-linking)를 위해 1분당 5°C씩 300°C까지 승온시킨 비활성 기체 분위기의 반응기 내에서 1시간 동안 열처리하였다. 열처리가 끝난 전극을 사용하여 2032-코인 셀 (Wellcos) 규격의 하프 셀을 제조하였다. 하프 셀 제조시 EC : EMC : DEC = 3 : 5 : 2의 조성으로 혼합된 용매에 1.3 M Hexafluorophosphate (LiPF<sub>6</sub>)와 FEC 10%, LiBF<sub>4</sub> 0.2%, VC 0.5%, PS 1% (Enchem)이 첨가된 전해질을 사용하였다. 하프 셀의 상대 전극으로는 리튬 메탈 (HONJO METAL CO.)을 사용하였으며 셀 제조 과정은 아르곤 분위기의 Glove box 내에서 진행되었다.

### 2.3. SiO<sub>x</sub>와 SiO<sub>x</sub>-C 입자 및 전극 표면 분석

SiO<sub>x</sub>와 카본 코팅 공정을 통해 합성된 SiO<sub>x</sub>-C 및 전극은 주사 전자 현미경 (Scanning Electron Microscopy, SEM, JSM-7401F, JEOL)과 에너지 분산 분광기 (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, EDS, Elect Super, EDAX)를 통해 분석되었다. SiO<sub>x</sub>와 SiO<sub>x</sub>-C 입자의 카본 코팅 분석을 위해 원소 분석기 (Elemental Analyzer, EA, Unicube/rapid OXY cube, EA KOREA), 입도분석기 (Particle Size Analyzer, PSA, Microtac S3500, Microtac), 비표면적분석기 (Brunauer-Emmett-Teller, BET, HM Model - 1208, Macsorb), 4탐침 면 저항측정기 (Four point probe, CMT-SR1000N, AiT)를 사용하였다.

### 2.4. 전기화학평가

제조된 하프 셀의 화성 (Formation) 평가 전, 후로 전기화학적 임피던스 분광법 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS, VSP-300,

BioLogic)을 통해 전하 전달 반응에 의한 전하 이동 저항을 측정하였다. 전기화학평가 조건은 다음과 같다. 화성 평가에서 리튬화 단계는 0.1C의 정전류로 0.005 V의 cut-off 전압까지 방전 (Constant-Current, CC 모드) 후 0.005 V의 정전압으로 0.01C의 cut-off 전류까지 방전 (Constant-Voltage, CV 모드) 하였다. 탈리튬화 반응에서는 0.1C의 정전류로 1.5 V의 cut-off 전압까지 충전 (CC 모드)하였다. 사이클 특성 평가에서는 화성 이후 0.5C의 정전류로 리튬화시 0.005 V의 cut-off 전압까지 방전 (CC 모드) 후 화성 평가와 동일한 CV 모드 진행 및 탈리튬화시 0.5C의 정전류로 1.2V까지 충전 (CC 모드) 하였다. 율속 특성 평가에서는 화성 이후 각 5사이클마다 0.5C, 0.7C, 1.0C, 2.0C, 3.0C, 0.5C의 정전류로 리튬화시 0.005 V의 cut-off 전압까지 방전 (CC 모드) 하였고 화성 평가와 동일하게 CV 모드 진행 후 탈리튬화시 전류는 0.5C로 고정하여 1.2 V까지 충전 (CC 모드) 하였다.

## 3. 결과 및 토론

기포발생장치를 포함한 화학기상증착 장치 구성 (Fig.1)을 통해 Ethyl benzene을 이용한 SiO<sub>x</sub>-Carbon (SiO<sub>x</sub>-C) 복합체 형성 과정을 확인할 수 있다. 액상 전구체 (Liquid Precursor)로 Ethyl benzene, 기질 (Substrate)로 SiO<sub>x</sub>를 사용하였으며 일정한 온도 조건 유지를 위해 Tube Furnace의 가운데에 위치시킨 뒤 비활성 기체인 질소 분위기에서 분당 5°C씩 930°C로 승온시킨 뒤 930°C에서 48분간 카본 코팅 (Carbon coating)을 진행하였다. 액상 전구체의 수송을 위해 Bubbler를 사용하여 액상 전구체의 기화 (Vaporization)를 촉진시켰으며, Carrier gas로는 Tube Furnace 내부 분위기와 동일한 질소 (N<sub>2</sub>)를 사용하였고 기체의 유량은 500 sccm으로 Flow meter를 통해 조절하였다. 일정한 온도에서

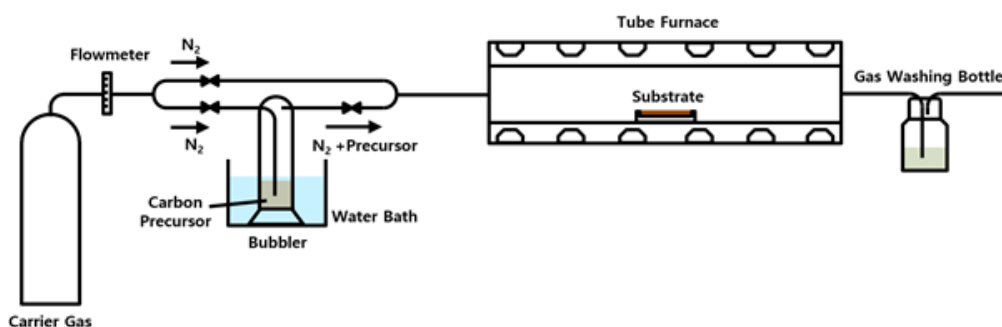


Fig.1. Schematic of carbon coating process for SiO<sub>x</sub> with Liquid Precursor.

카본 코팅을 진행하기 위해 원하는 시점에서 액상 전구체가 수송될 수 있도록 Carrier Gas 라인과 액상 전구체 수송 라인을 분리시켰다. 온도에 따른 증기압 (Vapor pressure)의 차이가 큰 액상 전구체 특성상 카본 코팅 과정에서 일정한 양의 액상 전구체가 수송될 수 있도록 항온수조를 사용하여 액상 전구체의 온도를 30°C로 유지시켰다.

카본 코팅 공정을 통해  $\text{SiO}_x$  표면에 다량의 카본이 코팅 되었음을 확인하기 위해 다양한 분석을 진행하였다. Fig.2 (a)와 (b)는 각각  $\text{SiO}_x$ 와 카본 코팅이 이루어진  $\text{SiO}_x$ -C 입자의 SEM images와 C, Si EDS mapping images를 나타낸 것이다.  $\text{SiO}_x$ 와  $\text{SiO}_x$ -C의 EDS images를 비교하였을 때,  $\text{SiO}_x$ -C의 경우에만 입자에서 C 원소 맵핑을 확인할 수 있었다.  $\text{SiO}_x$ -C 분말 전반에 대한 카본 코팅의 확인은 원소 분석을 통해 확인할 수 있다. Fig.2 (c)는  $\text{SiO}_x$ 와  $\text{SiO}_x$ -C의 원소 분석 결과를 나타내며  $\text{SiO}_x$ 와  $\text{SiO}_x$ -C의 카본 함량은 각각 0 wt%, 7.09 wt%로 카본 코팅 공정을 통해  $\text{SiO}_x$  표면에 탄소가 증착 되었음을 다시금 알 수 있다. Fig.2 (d)는 카본 코팅 전, 후로 각 입자의 크기를 분석한 것으로  $\text{SiO}_x$ 의  $D_{10}$ ,  $D_{50}$ ,  $D_{90}$ 은 각각  $3.64 \mu\text{m}$ ,  $6.03 \mu\text{m}$ ,  $9.76 \mu\text{m}$ 이고,  $\text{SiO}_x$ -C는  $4.52 \mu\text{m}$ ,  $6.90 \mu\text{m}$ ,  $10.70 \mu\text{m}$ 로  $\text{SiO}_x$  입자에 비해  $\text{SiO}_x$ -C 입자의 크기가 증가하였음을 보여준다. 이러한 입자 크기의 증가는 카본 코팅으로 인한 단일 입자 크기의 증가 및 미세 입자들과 큰 입자 간의 뭉침에 기인한다고 볼 수 있다. Fig.2 (e)는 각 입자의 비표면적을 분석한 결과로  $\text{SiO}_x$ 의 비표면적은  $4.591 \text{ m}^2/\text{g}$ ,  $\text{SiO}_x$ -C는  $1.896 \text{ m}^2/\text{g}$ 로  $\text{SiO}_x$  대비  $\text{SiO}_x$ -C의 비표면적이 감소한 것을

알 수 있다. 이는  $\text{SiO}_x$ 의 표면에 존재하는 미세 공극이 카본 코팅으로 인해 제거되며 비표면적이 감소한 것으로 이해할 수 있다. 카본 코팅의 전기전도도 향상 효과를 확인하기 위해, 4탐침 면저항 측정기를 이용하여 카본 코팅 후 전기전도도 변화를 분석하였다. Fig.2 (f)는 각 입자를 활물질로 하여 슬러리와 전극 제조 후 4탐침 면저항 측정기를 통해 전극의 전기 전도성을 평가한 결과값이다.  $\text{SiO}_x$ -C 전극의 전기 전도성은  $6.7 \text{ S/cm}$  이고,  $\text{SiO}_x$  전극의 경우 매우 낮은 전도성으로 인해 전기 전도성을 측정할 수 없었다. 이를 통해  $\text{SiO}_x$  표면에 코팅된 카본으로  $\text{SiO}_x$ -C 입자의 전기 전도성이 상당히 향상되었음을 알 수 있다.

$\text{SiO}_x$ 와  $\text{SiO}_x$ -C를 활물질로 사용한 전극 및 하프셀 제조 후 전기화학평가를 진행하였다. Fig.3 (a)는  $\text{SiO}_x$ 와  $\text{SiO}_x$ -C의 첫번째 사이클에서의 충전과 방전곡선이다.  $\text{SiO}_x$ 의 경우  $2395 \text{ mAh/g}$ 의 방전용량과  $972 \text{ mAh/g}$ 의 충전용량으로 40.6%의 초기쿨롱효율 (Initial coulombic efficiency)을 보인 반면,  $\text{SiO}_x$ -C는  $2433.4 \text{ mAh/g}$ 의 방전용량과  $1775.1 \text{ mAh/g}$ 의 충전용량으로 73.0%의 초기쿨롱효율을 나타냈다. 32.4% 가량 향상된 초기쿨롱효율은  $\text{SiO}_x$ -C의 표면에 형성되어 있는 카본 코팅으로 인한 전기 전도성 향상으로 기인한 것이다. Fig.3 (b)와 (c)는 전기화학적 임피던스 분광법 (Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 통해 전하 전달 반응에 의한 전하 이동 저항 (Charge transfer resistance,  $R_c$ )을 측정함으로써 Fig.3 (b)는 화성 (Formation)전, Fig.3 (c)는 화성 후의 결과값을 나타내었다. 화성 전  $\text{SiO}_x$ 의  $R_{ct} = 1606 \Omega$ ,  $\text{SiO}_x$ -C의  $R_{ct} = 561 \Omega$

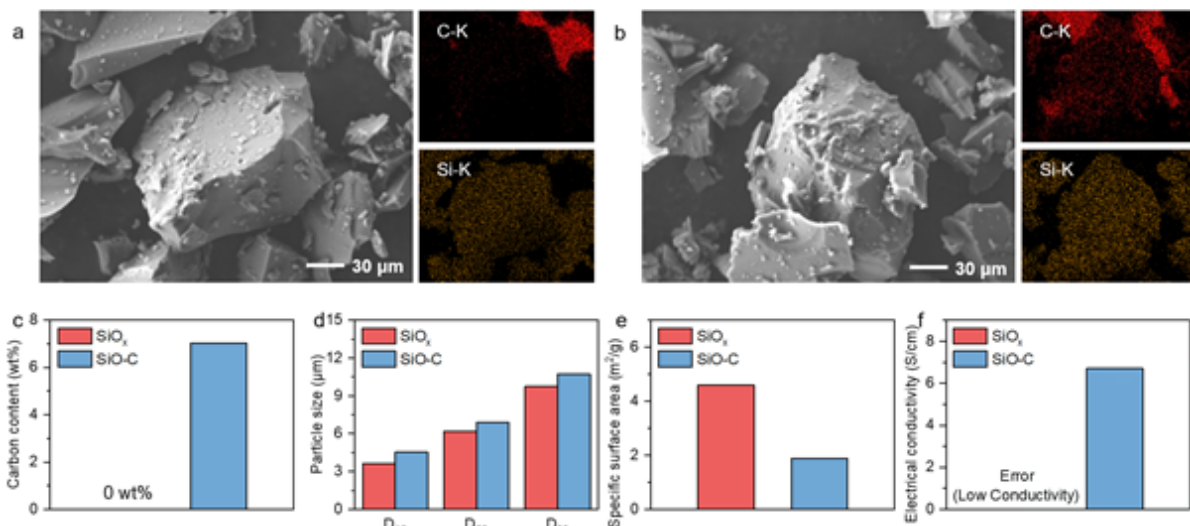


Fig. 2. SEM images and EDS elemental mapping images of C and Si, (a)  $\text{SiO}_x$  and (b)  $\text{SiO}_x$ -C. (c) Elemental analysis (EA) results, (d) Particles size analysis (PSA) results, (e) Brunauer-Emmett-Teller (BET) analysis results and (f) Four point probe measurements results of  $\text{SiO}_x$  and  $\text{SiO}_x$ -C.



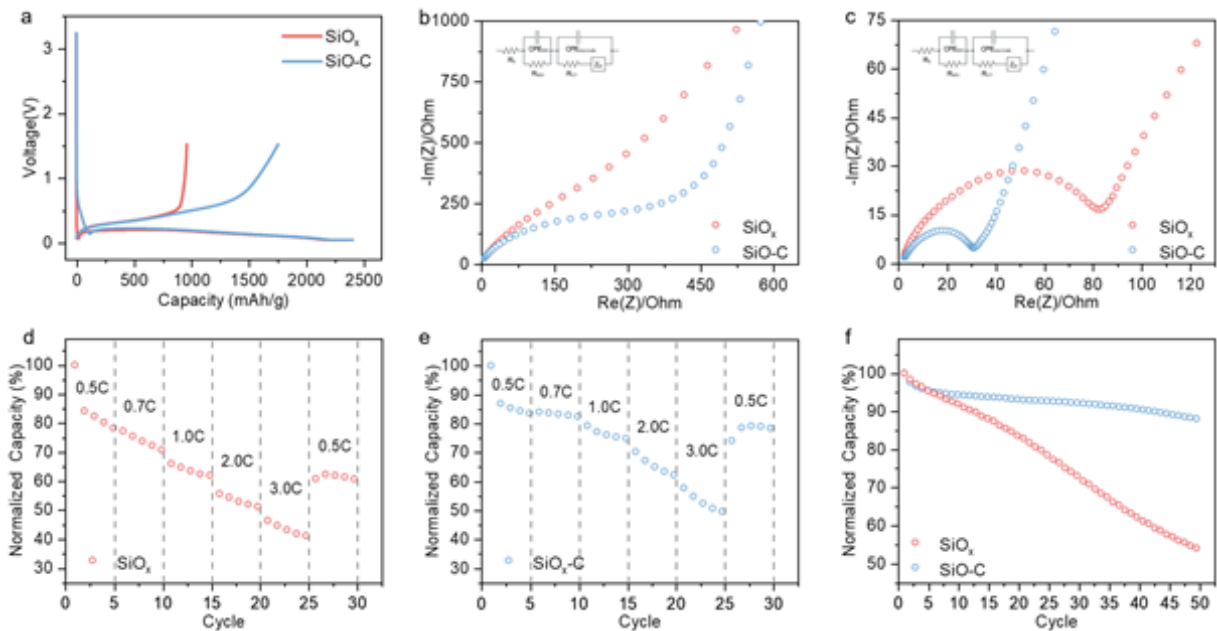


Fig. 3. (a) First charge and discharge profiles of  $\text{SiO}_x$  and  $\text{SiO}_x\text{-C}$ . Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analysis results of  $\text{SiO}_x$  and  $\text{SiO}_x\text{-C}$  (b) before the first cycle, (c) after the first cycle. Rate capabilities of (d)  $\text{SiO}_x$  and (e)  $\text{SiO}_x\text{-C}$ . (f) Cycle retention of  $\text{SiO}_x$  and  $\text{SiO}_x\text{-C}$  for 50 cycles.

으로 측정되었고, 화성 후  $\text{SiO}_x$ 의  $R_{ct} = 88.11 \Omega$ ,  $\text{SiO}_x\text{-C}$ 의  $R_{ct} = 29.63 \Omega$ 으로 측정되었다.  $\text{SiO}_x\text{-C}$  표면의 우수한 전기전도도와 카본 코팅으로 인한 리튬의 확산계수 증가[18]로 전극 표면에서의 전하 전달이 개선되어 화성 전과 후 모두  $\text{SiO}_x$ 에 비해  $\text{SiO}_x\text{-C}$ 가 낮은 전하 이동 저항을 보인다. Fig. 3 (d)와 (e)는 다양한 전류 밀도에서  $\text{SiO}_x$ 와  $\text{SiO}_x\text{-C}$ 의 율속 특성을 나타내었다. 각 5 사이클 별로 0.5C, 0.7C, 1.0C, 2.0C, 3.0C, 0.5C의 전류 밀도로 하여 리튬 합금화 즉 충전하였다.  $\text{SiO}_x$ 의 경우 3.0C의 전류 밀도 평가가 끝난 25번째 사이클에서 용량 유지율은 40.5%,  $\text{SiO}_x\text{-C}$ 의 용량 유지율은 49.0%이었다. 이후 0.5C의 낮은 전류밀도에서  $\text{SiO}_x$ 는 19.8%의 용량

회복률을 나타내었으며  $\text{SiO}_x\text{-C}$ 는 24.7%의 용량 회복률을 나타내었다. 결과적으로  $\text{SiO}_x\text{-C}$ 가  $\text{SiO}_x$ 에 비해 우수한 급속 충전 특성을 나타낼 수 있으며, 이는 카본 코팅으로 인한 전기 전도성의 향상과 리튬 이온의 확산성 증가에 의한 것이다. 또한 카본 코팅을 통한 수명 특성의 개선을 확인하기 위하여 0.5C의 율속으로 50사이클의 반복 충방전 평가를 진행하였다. Fig. 3 (f)는 화성 이후 50번째 사이클 까지의 용량 유지율을 나타낸 것이며  $\text{SiO}_x$ 가 53.5%,  $\text{SiO}_x\text{-C}$ 가 88.1%로 입자 표면의 카본 코팅으로 인한 더 안정적인 용량 유지율을 나타낸다.

화성 (Formation) 평가 전 전극과 화성 평가 후 전극을 주사 전자 현미경 (Scanning electron

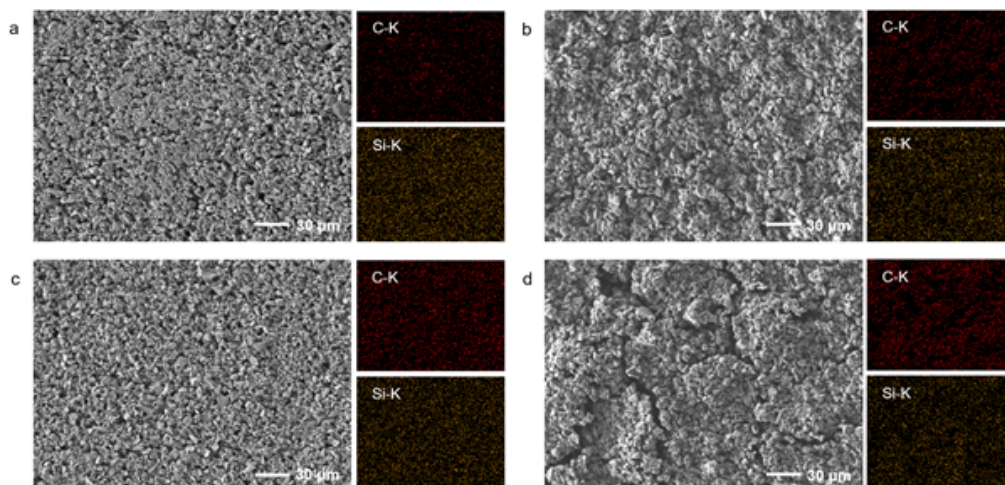


Fig. 4. SEM images of (a–b)  $\text{SiO}_x$  electrode and EDS elemental mapping images of C and Si, (a) before formation and (b) after formation. (c–d)  $\text{SiO}_x\text{-C}$  electrode, (c) before formation and (d) after formation.

microscopy, SEM)과 에너지 분산 분광기 (Energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS)를 이용하여 전극 표면 분석을 진행하였다. Fig.4 (a-b)는  $\text{SiO}_x$ , (c-d)는  $\text{SiO}_x$ -C 전극의 화성 전, 후 SEM images와 EDS mapping images를 나타낸 것이다.  $\text{SiO}_x$  전극의 C 원소 맵핑은 슬러리 제조시 첨가된 도전재에 의한 것이며, 화성 후  $\text{SiO}_x$  전극의 C 함량은 22.2 wt%로 측정되었다. 마찬가지로 화성 후  $\text{SiO}_x$ -C 전극의 C 원소 함량은 39.8 wt%로 카본 코팅으로 인해  $\text{SiO}_x$  전극에 비하여 더 많은 C를 포함하고 있는 것으로 나타났다. 화성 후 SEM images를 통해  $\text{SiO}_x$  전극에 비해  $\text{SiO}_x$ -C 전극의 표면에 더 많은 균열이 발생하였음을 확인할 수 있다. 이는 화성 평가에서 전극에 리튬화(Lithiation)되었던 리튬 이온이 탈리튬화(Delithiation) 과정에서 산화(Oxidation)되지 못해 팽창되었던  $\text{SiO}_x$  입자가 수축하지 않아  $\text{SiO}_x$ -C 전극에 비해 전극 표면 균열이 적게 나타난 것으로 이해할 수 있다. 이처럼 수축하지 못한  $\text{SiO}_x$ 는 충전 과정에서의 심한 부피 팽창 및 낮은 전기전도도로 인해 방전 과정에 참여하지 못하여 낮은 초기 효율 및 방전 용량의 원인이 된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는  $\text{SiO}_x$ 의 초기 비가역 용량 개선과 전기 전도성 개선을 위해 에틸벤젠을 활용한 카본 코팅 공정을 통해  $\text{SiO}_x$ -C 복합체를 형성하였다. EDS 분석을 통해  $\text{SiO}_x$  표면에 카본 코팅이 되었음을 확인하였고,  $\text{SiO}_x$ -C의 카본 함량을 EA 분석을 통해 확인하였다. 또한, 카본 코팅 후 입자 크기 증가와 비표면적의 감소를 PSA와 BET 분석으로 확인하였다. 카본 코팅으로 인한  $\text{SiO}_x$ 의 전도성 향상을 Four probe point 분석 및 EIS 분석을 통해 알 수 있었다. 이후 하프 셀을 통한 전기화학 평가에서 전기전도도가 개선된  $\text{SiO}_x$ -C의 전기화학특성이 우수함을 보였다. 화성 평가 이후 SEM과 EDS 분석법을 통해 진행된 전극 표면 열화 비교 분석에서  $\text{SiO}_x$ -C 복합체의 개선된 전기 전도성과 이온 확산성에 의해  $\text{SiO}_x$ 에 비해 비교적 원활한 리튬화/탈리튬화 반응이 진행되고 있음을 확인했다. 결론적으로 에틸벤젠을 활용한  $\text{SiO}_x$  표면의 카본 코팅 공정은 성공적으로  $\text{SiO}_x$ 의 문제점을 개선하였음을 확인하였다. 에틸벤젠 뿐 만 아니라 다양한 종류의 액상 전구체를 활용하면 보다 우수

한 특성의 표면 코팅을 구현할 수 있고, 이는 리튬 이차전지 성능 향상에 효과적인 전략이 될 것이다.

#### Acknowledgements

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비 (2021년)에 의하여 연구되었음.

#### References

- [1] M. Armand, J. M. Tarascon, Building better batteries, *Nature*, 451 (2008) 652-657.
- [2] M. Ue, K. Sakaushi, K. Uosaki, Basic knowledge in battery research bridging the gap between academia and industry, *Mater. Horiz.*, 7 (2020) 1937-1954.
- [3] S. Goriparti, E. Miele, F. D. Angelis, E. D. Fabrizio, R. P. Zaccaria, C. Capiglia, Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 257 (2014) 421-443.
- [4] N. Kim, C. Oh, J. Kim, J. S. Kim, E. D. Jeong, J. S. Bae, T. E. Hong, J. K. Lee, High-performance Li-ion battery anodes based on silicon-graphene self-assemblies, *J. Electrochem. Soc.*, 164 (2017) A6075-A6083.
- [5] M. Holzapfel, H. Buqa, W. Scheifele, P. Novák, F. M. Petrat, A new type of nano-sized silicon/carbon composite electrode for reversible lithium insertion, *Chem. Commun.*, 12 (2005) 1566-1568.
- [6] X. Zhao, V. P. Lehto, Challenges and prospects of nanosized silicon anodes in lithium-ion batteries, *Nanotechnology*, 32 (2021) 042002.
- [7] M. N. Obrovac, V. L. Chevrier, Alloy negative electrodes for Li-ion batteries, *Chem. Rev.*, 114 (2014) 11444-11502.
- [8] G. Li, L. B. Huang, M. Y. Yan, J. Y. Li, K. C. Jiang, Y. X. Yin, S. Xin, Q. Xu, Y. G. Guo, An integral interface with dynamically stable evolution on micron-sized  $\text{SiO}_x$

- particle anode, *Nano Energy*, 74 (2020) 104890.
- [9] M. Miyachi, H. Yamamoto, H. Kawai, T. Ohta, M. Shirakata, Analysis of  $\text{SiO}_x$  anodes for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) A2089.
- [10] T. Chen, J. Wu, Q. Zhang, X. Su, Recent advancement of  $\text{SiO}_x$  based anodes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 363 (2017) 126–144.
- [11] F. Wang, G. Chen, N. Zhang, X. Liu, R. Ma, Engineering of carbon and other protective coating layers for stabilizing silicon anode materials, *Carbon Energy*, 1 (2019) 219–245.
- [12] T. Eisenmann, M. Kuenzel, A. Kazzazi, Z. Chen, D. Bresser, The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites. *Sustain. Energy Fuels*, 4 (2020) 5387–5416.
- [13] E. Sivonxay, M. Aykol, K. A. Persson, The lithiation process and Li diffusion in amorphous  $\text{SiO}_2$  and Si from first-principles, *Electrochim. Acta*, 331 (2020) 135344.
- [14] M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, T. Umeno, N. Dimov, Z. Ogumi, Carbon-Coated Si as a Lithium-Ion Battery Anode Material, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) A1598.
- [15] Z. Liu, Q. Yu, Y. Zhao, R. He, M. Xu, S. Feng, S. Li, L. Zhou, L. Mai, Silicon oxides: a promising family of anode materials for lithium-ion batteries, *Chem. Soc. Rev.*, 48 (2019) 285–309.
- [16] Y. Zhao, Zhengjun Liu, Y. Zhang, A. Mentbayeva, X. Wang, M. Y. Maximov, B. Liu, Z. Bakenov, F. Yin, Facile synthesis of  $\text{SiO}_2@\text{C}$  nanoparticles anchored on MWNT as high-performance anode materials for Li-ion batteries, *Nanoscale Res. Lett.*, 12 (2017) 459.
- [17] K. Xiao, Q. Tang, Z. Liu, A. Hu, S. Zhang, W. Deng, X. Chen, 3D interconnected mesoporous Si/ $\text{SiO}_2$  coated with CVD derived carbon as an advanced anode material of Li-ion batteries, *Ceramics International*, 44 (2018) 3548–3555.
- [18] D. A. Lozhkina, A. M. Rumyantsev, E. V. Astrova, Impedance spectroscopy of porous silicon and silicon-carbon anodes produced by sintering, *Semicond.*, 54 (2020) 383–391.