


야금학적으로 Pre-Lithiation된 리튬이온전지 음극용 SiO_x의 리튬소스가 미세구조에 미치는 영향

이재영^{1,2}, 이보라^{1,2}, 김낙원¹, 장보운¹ , 김준수¹, 김성수²

¹ 한국에너지기술연구원 분리변환소재연구실

² 충남대학교 에너지과학기술대학원

Effects of Li-Sources on Microstructure of Metallurgically Pre-Lithiated SiO_x for Li-Ion Battery's Anode

Jae Young Lee^{1,2}, Bora Lee^{1,2}, Nak-Won Kim¹, Boyun Jang¹, Junsoo Kim¹, and Sung-Soo Kim²

¹ Separation and Conversion Materials Laboratory, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 34129, Korea

² Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

(Received October 4, 2018; Revised October 22, 2018; Accepted October 23, 2018)

Abstract: The effect of various lithium sources such as LiCl, LiOH, and Li-metal on the microstructure and electrochemical properties of granulated SiO_x powders were investigated. Various lithium sources were metallurgically added for a passive pre-lithiation of SiO_x to improve its low initial coulombic efficiency. In spite of using the same amount of Li in various sources, as well as the same process conditions, different lithium silicates were obtained. Moreover, irreversible phases were formed without reduction of SiO_x, which might be from additional oxygen incorporation during the process. Accordingly, there were no noticeable electrochemical enhancements. Nevertheless, the Li₄SiO₄ phase changes the initial electrochemical reaction, and consequently the relationship between the microstructure and electrochemical properties of metallurgically pre-lithiated SiO_x could provide a guideline for the optimization of the performance of lithium ion batteries.

Keywords: SiO_x, Pre-lithiation, Li-source, Li-ion battery

1. 서론

전기 자동차(electric vehicle, EV), 에너지저장장치(energy storage system, ESS) 및 스마트그리드에 대한 관심이 높아짐에 따라, 이차전지의 고에너지밀도와 고출력화에 대한 기술 개발 필요성이 요구되고

있다. 대표적인 이차전지인 리튬이온전지는 3~4 V의 높은 작동 전압과 높은 에너지 밀도의 특성을 가지기 때문에 소형 전지뿐만 아니라 EV 그리고 ESS 등의 중대형 전지로까지 적용범위가 확대되고 있다. 리튬이차전지의 음극소재로 각광받고 있는 소재 중의 하나인 Si의 이론 용량은 약 3,580 mAh/g로 [3], 현재 상용화된 음극소재인 흑연의 이론 용량 372 mAh/g에 비해 약 10배 높다. 그러나 Si은 충전 시 리튬과의 합금 과정에서 300%에 달하는 부피 팽창을 수반하면서 [1], 전지의 안전성 저하 및 사이클 지속 시 급격한 용량 감소의 문제점을 가지고 있다 [2-4]. 이러한 Si의 문제점을 극복하기 위하여, SiO_x, 합금, 나노 사이즈화,

✉ Boyun Jang; byjang@kier.re.kr
 Sung-Soo Kim; kimss@cnu.ac.kr

Copyright ©2019 KIEEME. All rights reserved.
 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.

Core-shell, 다공성 Si 및 코팅 등의 다양한 연구가 진행되고 있다 [5-8].

그중, SiO_x 는 고용량 Si 입자 및 비정질 SiO_x 로 이루어져 있어, Si 입자의 부피 팽창을 비정질 매트릭스가 수용하는 구조를 가지고 있다. 그러나 초기 쿨롱 효율 (initial coulombic efficiency, I.C.E.)이 약 85%인 Si에 비하여 SiO_x 음극재의 I.C.E.는 45% 이하로 낮아, 리튬이온 배터리의 실제 적용에 어려움이 있다. SiO_x 의 I.C.E.를 높이기 위하여, 많은 연구들이 진행되고 있으며 [23-26], 최근에는 Li을 미리 양극 또는 음극재에 도입하여 I.C.E.를 향상시키고자 하는 pre-lithiation에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다 [9-22]. 그중, 음극재의 pre-lithiation은 소재에 도입되는 Li의 활성 상태에 따라 두 가지로 분류할 수 있는데, 하나는 active Li을 도입하는 방법이고, 다른 하나는 상변이를 통한 passive Li을 도입하는 방법이다. Active Li을 음극재에 pre-lithiation하는 방법에서는 active Li이 비가역 용량을 보상하여 I.C.E.를 증가시킨다. 하지만 Li metal의 공기 중 안전성 확보가 어려워 표면 처리를 하는 등의 공정상 및 비용상의 문제가 있다. 한편, passive Li을 도입하는 방법은 SiO_x 에 lithiation될 때 형성되는 대표적인 비활성 상인 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (lithium disilicate), Li_2SiO_3 (lithium metasilicate) 및 Li_4SiO_4 (lithium silicate)와 같은 passive Li 산화물 상을 형성시켜 비가역 반응을 미리 유도함으로써, I.C.E.를 높이는 방법이다. 이는 처리 후에 공기 중에서 안전하고 비교적 간단한 공정으로 pre-lithiation을 하는 방법이다.

본 연구에서 SiO_x 분말의 낮은 I.C.E. 문제를 해결하기 위하여, passive Li 산화물 상을 도입하는 pre-lithiation을 수행하였고, 다양한 Li-sources를 사용하여 열처리 및 탄소 코팅(C-coating)을 하였다. 같은 조건하에서 다양한 Li-sources (LiCl, LiOH 및 Li metal)가 어떤 효과를 내는지에 대하여 알아보고, 최적 물질을 선정하는 데 기여하고자 한다. 첨가된 Li-sources에 따라 SiO_x 분말의 특성에 미치는 영향을 검토하기 위하여, SiO_x 분말에 대한 미세구조 및 전기화학적 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 입자의 혼합, 열처리 및 탄소 코팅

휘발 응축법을 기반으로 제조된 SiO_x 를 [26], 분무건

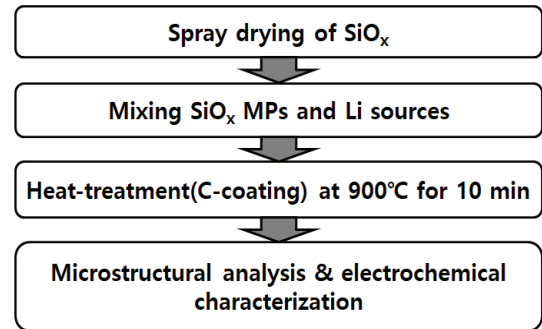


Fig. 1. Process flow chart for metallurgical pre-lithiation.

조기(spray dryer)를 이용하여, H_2O 용매에 PVA 바인더 및 합성된 나노 입자를 혼합하여 분사압 70 kPa, inlet 온도 150°C 조건에서 분무건조법을 통해 micro-size (2~25 μm)로 조대화하였다.

Pre-lithiation을 위하여 SiO_x 마이크로 입자와 LiCl 분말, $(\text{LiOH})\text{H}_2\text{O}$ 분말, 또는 1 mm × 1 mm 크기로 잘게 자른 Li metal foil을 glove box 내부에서 200 rpm으로 stirring하여 30분간 충분히 혼합하였다. 혼합의 비율은 SiO_x 0.5 g 및 Li 0.015 g으로 SiO_x 의 중량을 기준으로 3 wt%의 Li의 양을 계산하여 혼합하였다. 몰 비율로는 $x = 1$ 기준 $\text{SiO}_x:\text{Li} = 21:4$ 로 모든 샘플에서 그 비율이 동일하다. 이 비율은 첨가된 Li이 대표적 비가역상인 Li_2SiO_3 를 형성하는 데 모두 소모된다고 가정하였을 때, 전체 Si의 10%가 반응에 소모되도록 계산된 값이다. 이는 균일하고 완전한 Li의 소모를 고려하고, 과량의 비가역상 형성으로 중량당 용량이 감소되는 것을 방지하기 위함이다. Glove box에서 혼합된 샘플은 꺼내어 즉시 tube type furnace에서, $\text{Ar}:\text{H}_2 = 96:4$ 의 혼합 가스 환원 분위기로 900°C 에서 10분간, 열처리와 동시에 톨루엔을 이용한 화학 기상 증착법(chemical vapor deposition, CVD)으로 탄소 코팅되었다. SiO_x 마이크로 입자에 열처리 및 탄소 코팅한 입자를 SD, SiO_x 마이크로 입자에 lithium chloride (LiCl), lithium hydroxide monohydrate $[(\text{LiOH})\text{H}_2\text{O}]$ 및 lithium metal foil을 넣어 열처리 및 카본 코팅한 샘플을 각각 LC, LH 및 LM로 나타내었다. 공정 순서도를 그림 1과 같이 나타내었다.

2.2 미세구조 분석

열처리 및 탄소 코팅 후, 분말 SiO_x 샘플은 결정성 확인을 위하여, Cu $K_{\alpha 1}$ 선(1.5406 Å)을 이용한 X선 회

질 분석(X-ray diffraction, XRD, D/MAX 2000 by Rigaku Corp.)을 진행하였다. 각 샘플은 scan speed 5° min^{-1} (40 kV, 100 mA)으로 $10\sim 60^\circ$ 구간에서 측정되었다. Si-Si 결합의 특성 확인을 위하여, Raman 분석(XperRam Compact Raman Imaging System, Nanobase, Inc.)을 진행하였다. 2.5 mm beam size의 532 nm diode-pumped solid-state (DPSS) laser가 사용되었고, $440\sim 540 \text{ cm}^{-1}$ 의 스펙트럼이 얻어졌다. 모든 라만 스펙트럼은 단결정 Si wafer로 x축 calibration을 한 후 측정되었고, 가장 높은 피크 세기로 표준화하였다. 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, FE-SEM, S-4800, Hitachi High-Technologies Corp.) 분석을 통해 pre-lithiation 전 및 후의 입자의 형태 및 표면을 확인하였다.

2.3 전기화학적 특성 평가

준비된 분말을 활물질:도전재(denka black, Denka Inc.):바인더(CMC:SBR = 1:1) = 8:1:1의 무게 비율로 용매인 물과 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 mini coater를 이용하여 약 $40 \mu\text{m}$ 두께로 Cu foil 위에 도포하였다. 코팅된 전극은 진공 오븐에서 기포를 제거한 뒤, 90°C 에서 용매를 휘발시켰다. 건조된 전극은 직경 14 mm의 디스크 형태로 타발하여 Li metal을 대극으로 coin half cell (CR2032)을 제작하였다. 모든 cell은 loading level $1.0\sim 1.5 \text{ mg/cm}^2$ 와 electrode density $0.2\sim 0.3 \text{ g/cc}$ 이었다. Coin cell 조립 시 분리막(Celgard 2400) 및 전해액[1 M LiPF₆ in EC:DEC = 1:1 (v/v) with 3 vol% FEC, Soulbrain Inc.]이 사용되었다. 제조된 coin cell은 25°C 에서 10 시간 동안 aging되었고, 초기 2 사이클까지 210 mA/g 로, 이후 사이클에서는 1.050 mA/g 로 충·방전이 진행되었다. 첫 번째 사이클에서 CC-CV $0.005 \text{ V} \sim \text{CC}$ 1.5 V 로, 이후에서 $0.005\sim 1.0 \text{ V}$ 로 진행되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세구조 분석

Pre-lithiation 전/후 입자의 미세 구조를 확인하기 위하여, 그림 2와 같이 FE-SEM 분석을 수행하였다. pre-lithiation 후 입자는 대표적으로 LM을 예시로 나타내었다. Spray dryer를 나노 입자 조립에 이용함에 따

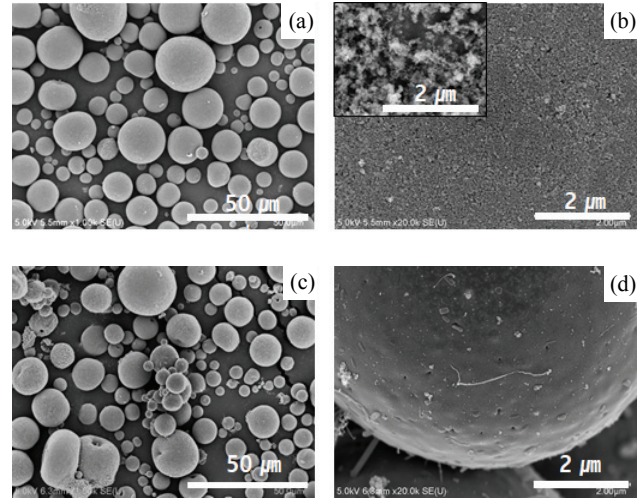


Fig. 2. SEM images of pristine (a) and (b), and pre-lithiated SiO_x granulates by using Li-metal (c) and (d) with different resolutions [inset of (b) shows SiO_x NPs].

라 거의 구형인 입자를 얻을 수 있었다. Pre-lithiation 전[그림 2(a) 및 (b)] 및 pre-lithiation 후[그림 2(c) 및 (d)] 입자의 직경은 $2\sim 25 \mu\text{m}$ 범위 내에 고루 분포하고 있고, $10 \mu\text{m}$ 내외에 가장 많이 존재한다. 입도의 편차가 큰 이유는 spray dryer에서 분출되는 액적의 크기가 불균일하기 때문이다. 몇몇 도넛 형태가 관찰되는 것은 분출된 액적의 수분이 수증기 형태로 빠져나오면서 생긴 흔적이다. 그림 2(b)의 확대된 표면에서 나노 입자 조립 후의 기공도가 나노 입자에 비하여 확연히 감소한 것을 확인할 수 있다. 그림 2(c)는 pre-lithiation됨으로써 구형 입자의 크기는 변화 없으나, 그림 2(d)의 확대된 표면에서 기공이 더욱 사라진 것이 확인되었다. 나노 입자의 경우, 전극 코팅 시 슬러리 제어의 어려움이 있으며, 나노 입자의 낮은 밀도로 인해 전극밀도를 증가시키는 데 한계가 있다. 본 연구에서 제조된 조립화된 입자들은 코팅에 적합한 $10 \mu\text{m}$ 내외의 크기를 가지고 있으며, 이러한 입도 특성은 pre-lithiation 이후에도 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

다양한 Li-source를 이용하여 제조된 분말의 결정 구조 비교를 통해 pre-lithiation의 가능성을 확인하였다. SD, LC, LH 및 LM의 결정 구조 분석을 위한 XRD 결과를 그림 3에 나타내었다. 모든 입자는 28.3° 를 비롯한 실리콘 결정에 해당하는 peak와 $15\sim 30^\circ$ 에 걸친 broad한 비정질 SiO_x에 해당하는 피크를 포함한다. SD는 그 두 가지 피크를 제외한 다른 상은 없으며, LC에서는 SD와 나타난 거의 유사하나, 26.5° 에 작

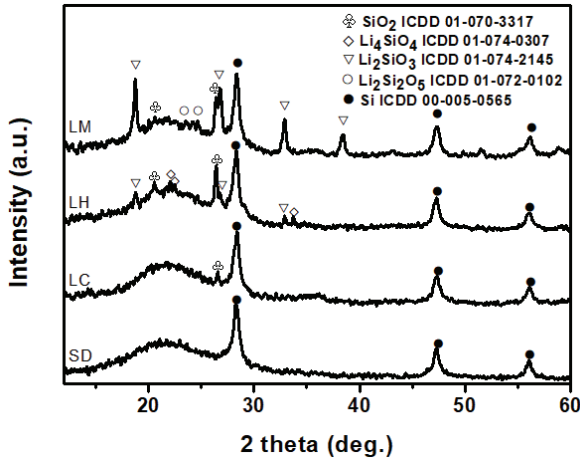


Fig. 3. XRD patterns of pristine (SD) and pre-lithiated SiO_x granulates by using various Li-sources (LC, LH, and LM).

은 SiO₂ 피크가 관찰된다. LH는 Li₂SiO₃, Li₄SiO₄, SiO₂ 및 Si 피크가 관찰된다. LM에서는 Li₂SiO₃, Li₂Si₂O₅, SiO₂ 및 Si 피크가 관찰된다. 결론적으로, 동일한 리튬을 혼합하더라도, Li-source의 종류에 따라 전혀 다른 결정구조를 갖는 상들이 생성되는 것을 알 수 있었다. 이러한 pre-lithiation의 Li-source의 영향을 파악하는 것은 전기화학적 특성 향상을 위해서 매우 중요한 요소로 작용할 것이다. 보다 면밀한 결정구조 분석과 전기화학적 특성과의 상관관계를 도출하기 위해, 각 입자의 Si peak (28.3°) intensity 대비 lithium silicate의 상대적 intensity를 계산한 값은 표 1에 표현되었다.

표 1에 보이는 바와 같이, SiO_x 대비 Li 함량 및 공정조건들이 동일한데도 불구하고, Li-source에 따라 형성된 상이 크게 다르다. LC의 경우 lithium silicate는 전혀 생기지 않고, SiO₂만 추가적으로 형성되었다. LH에서 Li₄SiO₄와 같은 Li-rich phase가 Li₂Si₂O₅에 비해 먼저 생긴 것은 예상했던 것과는 달랐다. 또한, LM에서는 Li metal을 넣었는데도 불구하고, Li₄SiO₄상은 관찰되지 않았으며, Li₂SiO₃에 해당하는 피크 크기가 상대적으로 크게 높았다. LC에서 작은 SiO₂ peak (0.26)이 생긴 것은 LiCl가 공기 중의 습기를 흡수하여 산소 소스가 되었기 때문일 것이다. Lithium silicate가 생기지 않은 것은, LiCl의 녹는점이 600°C 이상이어서, 본 연구의 열처리 온도와 환원 분위기에서는 충분한 반응을 일으킬 수 없을 것으로 판단된다. 따라서 LiCl의 경우, 보다 높은 반응 온도가 필요할 것으로 판단된다. 반면, LH에서는 다양한 lithium silicate 상이 관찰되었으며, 이는 LiOH의 녹는점이 400°C 정도로, 동일한 열

Table 1. Phases and their relative intensity ratios of pristine (SD) and pre-lithiated SiO_x granulates by using various Li-sources (LC, LH and LM). Each relative intensity is normalized with that of peak at 28.3° according to crystalline Si.

	Relative intensity ratio, I/I _{Si}				
	a-SiO _x	SiO ₂	Li ₂ Si ₂ O ₅	Li ₂ SiO ₃	Li ₄ SiO ₄
SD	0.52	N. D.	N. D.	N. D.	N. D.
LC	0.56	0.26	N. D.	N. D.	N. D.
LH	0.48	0.7	N. D.	0.29	0.21
LM	0.49	0.58	0.17	0.84	N. D.

*N. D.: Not detected.

처리 조건에서 LC에 비해 훨씬 높은 반응성을 나타낸 것으로 판단된다. (LiOH)H₂O에 존재하는 산소는 충분히 환원되지 못하고, 추가적인 산소로 인한 SiO₂ 형성에 기여하였을 것이다. SiO₂ peak의 상대적 intensity (0.7)가 가장 높게 관찰되었다. Li-rich phase가 먼저 생긴 것은, Li source에서 Li 및 O가 1:2로 존재하여, 상대적으로 Si 대비 O의 함유량이 높은 Li₄SiO₄가 먼저 형성된 것으로 해석된다. 하지만 그 양은 매우 작았다 (0.21). 반면에, LM에서는 Li₄SiO₄는 전혀 관찰되지 않았으며, 대신 다량의 Li₂SiO₃ 및 소량의 Li₂Si₂O₅ 상만이 관찰되었다. 또한, SiO₂ peak이 관찰된 것은, Li metal을 사용했음에도 불구하고 metal 표면의 산화막에 의해 산소 소스가 공급된 것으로 해석 가능하다. Li metal의 낮은 녹는점(~230°C)을 고려할 때, LH에 비해 훨씬 더 많은 양의 Li₄SiO₄가 형성될 것으로 예상했으나, 반대의 결과가 나타났다. 이와 같은 결과에 대해서는 추가적인 연구가 진행될 예정이다. 이와 함께, 각 샘플들은 모두 SD와 유사한 양의 SiO_x를 포함하고, 동시에 전혀 다른 양의 SiO₂를 포함하고 있었다. 선행 연구에 의하면, SiO₂는 SiO_x의 상분리에 의해서 생성되는 것으로 알려져 있으나, 본 연구에서는 SiO_x의 양의 변화가 없으므로, 추가적인 산소의 공급으로 인한 SiO₂가 생성된 것으로 판단된다. 또한, 동일한 공정 조건임에도 불구하고, Li-source에 따라 추가적으로 공급된 산소의 양이 다르다는 것을 알 수 있었다. 따라서 Li-source는 추가적인 산소공급량을 결정하는 중요한 역할을 한다는 것을 알 수 있었다. SiO₂는 Li과의 반응성이 전혀 없으므로, 이 상의 형성은 비용량의 감소를 가져올 것으로 예상된다.

그림 3에서 확인한 결정 변화를 좀 더 자세히 확인

하기 위하여, 그림 4와 같이 Raman 분석을 수행하였다. 단결정 Si wafer의 Raman 스펙트럼은 각 시편의 라만 분석 전에 calibration을 위해 측정된 것이다. SD의 경우, $460\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 비정질 Si-Si 결합을 보이고 있어 [25], 비정질 SiO_x 의 존재를 간접적으로 확인할 수 있었다. 또한, 최대 크기를 갖는 피크의 위치가 504 cm^{-1} 로, 단결정 Si에 비해 청색변이 (blue shift) 하였는데 [25], 이는 SiO_x 의 1차 입자 입도가 20 nm 이하인 나노 입자 특성에 기인한다. LC와 LH는 XRD 상에서 SD와 비교해 볼 때, 형성된 상에 차이가 있으나, Raman에는 큰 변화가 나타나지 않았다. 이는 형성된 lithium silicate의 결정성이 낮은 것에 기인할 것이다. 또한, 피크의 위치나 비정질 Si-Si 영역에 큰 차이가 없는 것으로 LiCl이나 LiOH의 첨가가 SiO_x 의 양 및 입도에 변화를 주지 않음을 알 수 있다. 그러나 LM은 SD에 비하여 적색변이 하였는데, 이는 형성된 lithium silicate의 결정성 향상과 나노 입자의 일부 결정 성장이 일어난 것으로 해석된다. 이러한 결정 성장은 세라믹 공정에서 쉽게 관찰되는 액상 소결(liquid phase sintering) 효과로 해석 가능할 것이다. 미세구조 분석 결과, Li-source에 따라서 다른 결정구조를 갖는 상이 형성되며, 그 결정성의 정도도 전혀 다르다는 것을 알 수 있었다. 또한, Li-source에 따라, 추가적인 산소유입이 발생하여, SiO_x 의 소진 없이 비가역상인 lithium silicate와 SiO_2 가 만들어지는 것을 확인하였다.

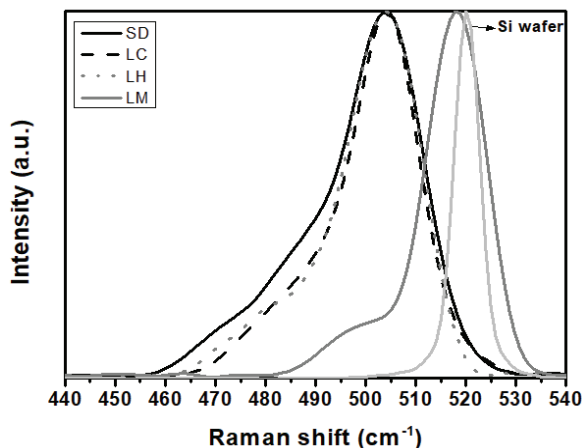


Fig. 4. Raman spectra of pristine (SD) and pre-lithiated SiO_x granulates by using various Li-sources (LC, LH and LM) with that of single crystalline Si wafer as a reference.

3.2 전기화학적 특성 평가

그림 5의 (a)와 (b)는 각각 SD, LC, LH 및 LM의 첫 사이클에 대한 전압 곡선 및 dQ/dV 그래프이다. SD 입자의 충전 용량은 $2,256\text{ mAh/g}$, 방전 용량은 $1,086\text{ mAh/g}$ 로 I.C.E.는 48.1%로 측정되었다. 그 외의 입자는 SD에 비하여 전체적으로 용량이 감소(SD 입자 대비 LC, LH 및 LM 순서대로 각각 충전 용량: 290, 325 및 390 mAh/g , 방전 용량: 160, 230 및 170 mAh/g 감소)하였다. LC, LH 및 LM의 I.C.E.는 각각 47.0%, 44.5% 및 48.9%이었다. 그림 5(a)의 SD 입자의 첫 번째 충전에서 약 250 mAh/g 까지는 SEI (solid-electrolyte interface), $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 및 Li_2SiO_3 등의 비가역상들이 형성되는 구간이다 [23]. 이 구간에서

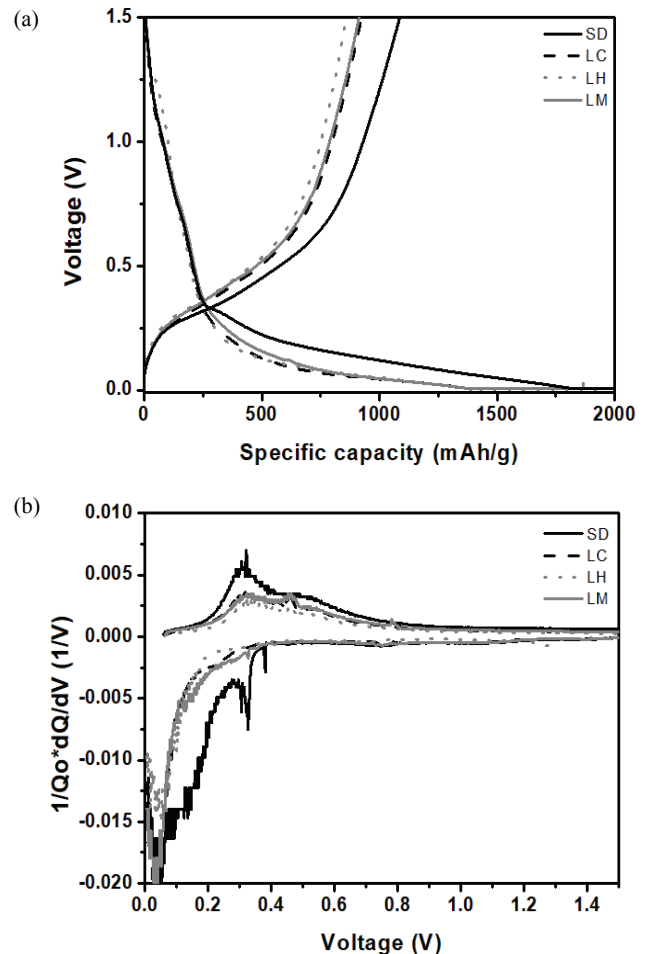


Fig. 5. The initial (a) voltage and (b) differential capacity profiles of pristine (SD) and pre-lithiated SiO_x granulates by using various Li-sources (LC, LH and LM).

voltage profile은 SD, LC, LH 및 LM에서 그 형태가 모두 유사한데, pre-lithiation에도 불구하고 최종 분말의 SiO_x의 양이 거의 변하지 않아 (그림 3 참조), 형성되는 비가역상들의 양에 변화가 없기 때문이다. 250 mAh/g 이후에 SD 입자에서 보이는 plateau는 Li₄SiO₄ 및 Li-Si alloy 형성[반응 (1)]이 처음 시작되는 구간이며, 그림 5(b)에서 0.33 V의 환원 피크에 해당한다 [23].



이후에 0.3 V 이하에서는 Li₄SiO₄ 상을 matrix로 하여, Li-Si의 단계적 alloying이 일어나고, 생성된 Li₄SiO₄의 일부는 분해되어 Li₂O 및 Li₁₅Si₄를 형성한다. 동시에 0.1 V 이하의 낮은 전압 구간에서 결정질 Si의 Li과의 alloying도 진행된다. 결론적으로, 첫 번째 사이클에서 SEI 외에도 lithium silicate 상 및 Li₂O가 비가역적으로 형성되면서, SD의 I.C.E.가 50% 이하로 나오는 것이다. 본 연구에서는 비가역상의 양을 감소시키기 위하여, pre-lithiation을 했음에도 불구하고, 비가역상의 양이 감소하지 않은 것을 알 수 있었으며, 단지 Li₄SiO₄ 상의 형성량은 감소하거나(LC는 0.23 V, LM은 0.28 V의 피크) 관찰되지 않았다(LH) [23]. 이와 같은 결과로부터, SiO_x의 감소 없이 형성된 비가역상은 I.C.E. 향상에 전혀 기여하지 않으며, 단지 Li₄SiO₄ 상의 형성에 일부 영향을 주는 것을 확인할 수 있었다. 산화반응에서는 가역상인 Li-Si의 분해에 의한 것만이 관찰되었다. SD와 pre-lithiation한 분말들 간의 차이점은 찾아볼 수 없었다. 단지, 0.46 V에서 관찰된 추가적인 산화 peak은 상대적으로 많은 결정질 Si에 기인하지만 [24], 그 양은 미비하다.

Li-source에 따른 사이클 특성 변화를 알아보기 위하여, 전기화학적 특성 평가를 하였고, 방전 용량 및 쿨롱 효율을 그림 6과 같이 나타내었다. 모든 입자의 효율은 점진적으로 상승하였으며, 50 사이클 전 구간에서 SD, LM, LC 및 LH 순서대로 쿨롱 효율이 높았다. LC의 쿨롱 효율은 점차 상승하여 50번째 사이클에서 SD 및 LM과 97.3%로 유사해졌다. 반면, LH의 쿨롱 효율은 50번째 사이클에서도 다른 입자들과 비교하여 0.5% 낮았다. 또한, 전 구간 용량은 SD가 가장 높았고, LC, LM 및 LH는 그보다 100 mAh/g 이상 낮았다. LC, LM 및 LH 입자에서 SiO₂ 비가역상의 형성으로(Si intensity 대비 각 0.28, 0.58 및 0.7) 저항이 증가하고, 가역 용량이 줄었기 때문에, 쿨롱 효율 및

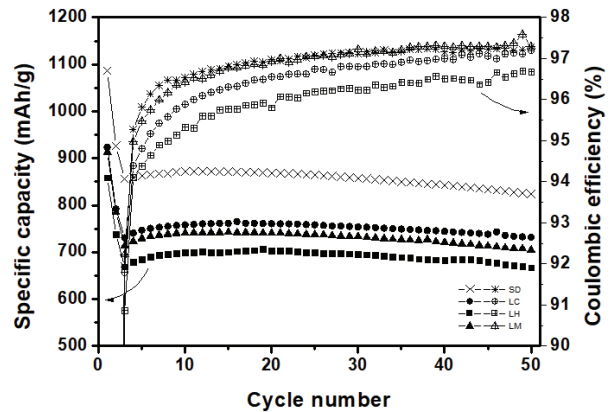


Fig. 6. Cycle performances of pristine (SD) and pre-lithiated SiO_x granulates by using various Li-sources (LC, LH and LM) process flow chart for metallurgical pre-lithiation.

용량의 감소가 일어났다. LC 및 LM의 경우, 그림 5(b)에서 소량의 결정질 Si의 반응이 확인되므로 LH 입자에 비하여 약간의 비용량 증가가 있었다. 50번째 사이클의 방전 용량 유지율은 SD, LC, LH 및 LM 입자에서 각각 75.8, 79.2, 77.7 및 77.2%이었다.

그림 3에서 확인된 Li-source에 따른 추가적인 SiO₂ 상의 형성은 전기화학적 특성 평가 결과, 비가역상을 늘려 용량의 감소 및 쿨롱 효율 감소를 야기하였다. 또한, SiO_x 상을 감소시키면서 일어난 것이 아닌 추가적인 lithium silicate 상의 형성은 추가 비가역상을 생성하게 되어 용량이 감소하고, I.C.E. 또한 비슷하거나 감소된다. 따라서 추가적인 산소로 인한 산화물 형성을 최소화하는 Li-source의 종류 및 열처리 조건에 대한 연구가 필요하다. 또한, 그림 5에서 각 비가역상의 형성 및 반응 voltage 영역의 관계를 통하여 Li₂Si₂O₅ 및 Li₂SiO₃ 상의 존재와 Li₄SiO₄ 상의 존재는 전기화학적 특성에 다른 영향을 끼치는 것을 알 수 있다. 결론적으로, 비가역 용량에 기여도가 큰 상은 Li₄SiO₄이고, Li₄SiO₄ 상은 다시 Li-poor phase로 돌아오지 않는 비가역상이므로 [27], Li₄SiO₄ 상의 형성량을 제어하여 pre-lithiation을 유도하는 것이 초기 충전 용량을 감소시키고 I.C.E.를 높이는 데 효과가 있을 것이다.

4. 결론

SiO_x의 비가역 용량을 감소시키기 위하여, 다양한 lithium source [LiCl, (LiOH)H₂O, Li-metal]를 이용

하여 passive pre-lithiation 연구를 수행하였다. 준비된 입자를 이용하여, 미세구조(XRD, Raman 및 SEM) 및 전기화학적 특성을 분석하였다. 미세구조 분석 결과, Li-source에 따라 서로 다른 결정구조를 갖는 상이 형성되며, 그 결정성 정도도 전혀 다르다는 것을 알 수 있었다. 또한, Li-source에 따른 추가적인 산소 유입으로 인해, SiO_x의 소진 없이 비가역상인 lithium silicate와 SiO₂ 등이 만들어지는 것을 확인하였다. 이로 인해, I.C.E.의 향상 등은 확인되지 않았다. 단지, Li-source에 따라, Li₄SiO₄ 상의 형성량은 감소하거나(LC는 0.23 V, LM은 0.28 V의 피크), 관찰되지 않았다(LH). 이와 같은 결과로부터, SiO_x의 감소 없이 형성된 비가역상은 I.C.E. 향상에 전혀 기여하지 않는다는 것을 알 수 있었다. 또한, Li₄SiO₄ 상의 형성 또한 Li-source에 따라 달라지는 것을 확인할 수 있었다. Li-metal을 사용할 경우, 초기 가역 용량 916 mAh/g, I.C.E. 48.9% 및 용량 유지율 77.2%의 특성을 발현하였다. 발현하는 용량 및 전압 영역을 보아 비가역 용량에 기여도가 큰 상은 Li₄SiO₄이므로, Li₄SiO₄ 상의 형성량을 제어하여 pre-lithiation을 유도하는 것이 초기 충전 용량을 감소시키고, I.C.E.를 높이는 데 효과가 있을 것이다. 이와 함께, 추가적인 산소 유입을 최소화하여 효과적인 lithium silicate 상을 형성하는 Li-source의 종류 및 열처리 조건에 대한 추가 연구가 필요하다.

ORCID

Boyun Jang

<https://orcid.org/0000-0001-7637-1885>

감사의 글

본 연구는 충남대학교 내부 CNU과제와 한국에너지기술연구원의 주요사업(B8-2451-08)을 재원으로 수행한 연구과제의 결과입니다.

REFERENCES

- [1] R. A. Huggins, *J. Power Sources*, **26**, 109 (1989). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(89\)80020-5](https://doi.org/10.1016/0378-7753(89)80020-5)]
- [2] M. N. Obrovac and L. J. Krause, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A103 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2402112>]
- [3] M. N. Obrovac and L. Christensen, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, A93 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.1652421>]
- [4] X. H. Liu, L. Zhong, S. Huang, S. X. Mao, T. Zhu, and J. Y. Huang, *ACS Nano*, **6**, 1522 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nn204476h>]
- [5] N. Liu, H. Wu, M. T. McDowell, Y. Yao, C. Wang, and Y. Cui, *Nano Lett.*, **12**, 3315 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl3014814>]
- [6] X. W. Zhang, P. K. Patil, C. Wang, A. J. Appleby, F. E. Little, and D. L. Cocke, *J. Power Sources*, **125**, 206 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.07.019>]
- [7] M. Holzapfel, H. Buqa, L. J. Hardwick, M. Hahn, A. Würsig, W. Scheifele, P. Novák, R. Kötz, C. Veit, and F. M. Petrat, *Electrochim. Acta*, **52**, 973 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.06.034>]
- [8] T. Chen, J. Wu, Q. Zhang, and X. Su, *J. Power Sources*, **363**, 126 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.07.073>]
- [9] H. Takezawa, S. Ito, H. Yoshizawa, and T. Abe, *Chem. Lett.*, **46**, 1365 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1246/cl.170556>]
- [10] M. W. Forney, M. J. Ganter, J. W. Staub, R. D. Ridgley, and B. J. Landi, *Nano Lett.*, **13**, 4158 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nl401776d>]
- [11] F. Holtstiege, P. Bärmann, R. Nölle, M. Winter, and T. Placke, *Batteries*, **4**, 4 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.3390/batteries4010004>]
- [12] A. Shellikeri, V. Watson, D. Adams, E. E. Kalu, J. A. Read, T. R. Jow, J. S. Zheng, and J. P. Zheng, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, A3914 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1149/2.1511714jes>]
- [13] Y. Domi, H. Usui, D. Iwanari, and H. Sakaguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, A1651 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1149/2.1361707jes>]
- [14] Y. Liu, B. Yang, X. Dong, Y. Wang, and Y. Xia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56**, 16606 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201710555>]
- [15] J. Zhao, H. W. Lee, J. Sun, K. Yan, Y. Liu, W. Liu, Z. Lu, D. Lin, G. Zhou, and Y. Cui, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **113**, 7408 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.1603810113>]
- [16] J. Zhao, J. Sun, A. Pei, G. Zhou, K. Yan, Y. Liu, D. Lin, and Y. Cui, *Energy Storage Mater.*, **10**, 275 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.06.013>]
- [17] Z. Wang, Y. Fu, Z. Zhang, S. Yuan, K. Amine, V. Battaglia, and G. Liu, *J. Power Sources*, **260**, 57 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.02.112>]
- [18] A. Veluchamy, C. H. Doh, D. H. Kim, J. H. Lee, D. J. Lee, K. H. Ha, H. M. Shin, B. S. Jin, H. S. Kim, S. I. Moon, and C. W. Park, *J. Power Sources*, **188**, 574 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.137>]
- [19] P. K. Alaboina, J. S. Cho, M. J. Uddin, and S. J. Cho,

- Electrochim. Acta*, **258**, 623 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.107>]
- [20] Y. Duan, H. Pfeiffer, B. Li, I. C. Romero-Ibarra, D. C. Sorescu, D. R. Luebke, and J. W. Halley, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 13538 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1039/c3cp51659h>]
- [21] N. Liu, L. Hu, M. T. McDowell, A. Jackson, and Y. Cui, *ACS Nano*, **5**, 6487 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nn2017167>]
- [22] M. Marinaro, M. Weinberger, and M. Wohlfahrt-Mehrens, *Electrochim. Acta*, **206**, 99 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.03.139>]
- [23] K. Yasuda, Y. Kashitani, S. Kizaki, K. Takeshita, T. Fujita, and S. Shimosaki, *J. Power Sources*, **329**, 462 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.08.110>]
- [24] K. Ogata, E. Salager, C. J. Kerr, A. E. Fraser, C. Ducati, A. J. Morris, S. Hofmann, and C. P. Grey, *Nat. Commun.*, **5**, 3217 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms4217>]
- [25] S. Periasamy, S. Venkidusamy, R. Venkatesan, J. Mayandi, J. Pearce, J. H. Selj, and R. Veerabahu, *Z. Phys. Chem.*, **231**, 1585 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1515/zpch-2016-0961>]
- [26] B. Y. Jang, J. S. Lee, and J. S. Kim, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **13**, 3690 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.7277>]
- [27] H. Yamamura, K. Nobuhara, S. Nakanishi, H. Iba, and S. Okada, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **119**, 855 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.2109/jcersj2.119.855>]