

## 실리콘 재료의 표면개질에 따른 리튬이차전지 음극 특성

박철완, 도철훈, 문성인, 윤문수  
한국전기연구원, 재료응용연구단, 전지연구그룹

### Electrochemical Properties of Surface-Modified Silicon as Anode for Lithium Secondary Batteries

Cheol-Wan Park, Chil-Hoon Doh, Seong-In Moon, and Mun-Soo Yun  
Battery Research Group, Korea Electrotechnology Research Institute

#### Abstract

Silicon has been developed as an alternate anode material for lithium secondary batteries. A simple approach to improve the electrical contact of silicon powder has described. Carbon-coated and silver-coated silicon have been prepared by chemical vapor deposition and electroless plating respectively. Assembled cells, which consisted of surface modified silicon, lithium foil and  $\text{Li}^+$  contained organic electrolyte, have been studied using electrochemical methods. Carbon-coated silicon was improved in the electrochemical performance such as reversibility and resistance compared to surface-unmodified silicon.

**Key Words** : Li-ion batteries; Anode; Si

#### 1. 서 론

고용량 Li 이차전지에 대한 관심이 증가함에 따라, 기존의 음극재료인 graphite를 대체하고자 하는 많은 연구가 진행되고 있다. Si 음극재료는  $\text{Li}^+$ 과 반응할 경우, 이론용량밀도가 4,200 mAh/g ( $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ )으로서, 흑연의 370 mAh/g ( $\text{LiC}_6$ )보다 높은 용량을 가지며, 충방전 전위경향 또한 graphite와 유사한 재료이다. 하지만, 충·방전시의 lithium silicide ( $\text{Li}_x\text{Si}$ )의 반복적인 수축·팽창과 그로 인한 Si과 집전체의 전기적 접촉불량 등의 문제점 때문에 아직 상업화에 이르지 못하고 있다. 이러한 문제점을 개선하고자 최근의 연구들은 Si의 전기적 접촉을 향상시키는데 노력하고 있다. Hong Li 등은 nano Si분말을 제조하여, 10회 사이클 동안 1,700 mAh/g 이상의 용량을 유지하였으며<sup>(1)</sup>, Yoshio 등은 thermal vapor decomposition (TVD)법으로 carbon을 도포한 Si 분말을 제조하여, 별도의 도전재를 첨

가하지 않고 Si전극을 제조하였다<sup>(2,3)</sup>. 도포 이외에 기존의 음극재료인 graphite와 Si을 불밀링법으로 혼합한 것과, pyrolysis법에 의한 Si와 carbon을 혼합하여 전기적 접촉을 향상시켰다<sup>(4,5)</sup>. 본 연구에서도 Si 재료의 전기적 접촉을 향상시키고자, Si에 대한 개질화 방법으로 chemical vapor deposition (CVD)법에 의한 carbon 도포와 electroless plating 법으로 Ag를 도포하였으며, 각각의 재료에 대하여 리튬금속박막과  $\text{Li}^+$ 가 함유된 유기 전해액 ( $\text{Li}^+$ -electrolyte)으로 구성된 전지를 제조하여, 전기화학적 특성을 조사하였다.

#### 2. 실험

##### 2.1 Si 전극제조

활물질로서 Si 분말 (Aldrich Co., -325mesh)을 사용했으며, 도전재 Super P Black (SPB, MMM Carbon Co.), 결합제 poly(vinylidene fluoride)

(PVDF, Aldrich Co.)를 사용하였다. 상기의 재료를 각각 70:20:10 중량비와 용매 n-methyl-2-pyrrolidinone (NMP, Daejung Co.)를 사용하여 15분 동안 고속회전교반기(AR250, Thinky)를 사용하여 슬러리 상태로 제조하였고, Cu박막 위에 도포, 건조, 압착의 과정을 거쳐 전극으로 제조하였다.

### 2.2 Carbon 도포된 Si 분말 및 전극제조

Carbon이 도포된 Si 분말은 아래와 같은 CVD법으로 제조하였다. 전처리 없이 Si분말을 tube furnace 안의 hot zone 위치에 놓아두며, carrier 가스인 Ar가스를 흘려주어 furnace 안을 비활성 분위기를 만든다. 반응시료로 벤젠(C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)을 사용하였으며, Ar가스와 함께 1000 °C로 가열한 furnace 안으로 흘려준다. 이때 가스의 유량은 100 L/min이며, 반응이 진행되는 동안, furnace를 회전시켜 Si분말에 carbon이 골고루 도포 되도록 한다. 4시간 동안 가열 후 공기 중에 냉각시키며, 상기의 도포방법을 4차례 반복 실시 하였다. Carbon이 도포된 Si분말을 수거한 후, 2.1과 같은 방법으로 전극을 제조하였다.

### 2.3 Ag 도포된 Si 분말 및 전극제조

Ag가 도포된 Si분말은 아래와 같은 electroless plating법으로 제조하였다. 암모니아수 비이커 속에 전처리를 하지 않은 Si분말을 첨가하였으며, 비이커의 온도는 70 °C, 플라스틱bar는 200 RPM의 속도를 유지시킨다. 암모니아 착염욕에 0.1 M AgNO<sub>3</sub> 수용액을 한 방울씩(drop by drop) 비이커 속에 떨어뜨려, 환원반응에 의해 Ag가 석출되도록 한다. 12시간 교반 후, 여과와 수세, 건조의 과정을 거쳐, Ag가 도포된 Si분말을 수거한다. 이것 역시 2.1과 같은 방법으로 전극을 제조하였다.

### 2.4 전기화학적 특성 분석

각각의 방법으로 제조된 Si분말의 표면형상 및 도포재료에 대한 분석을 위해 scanning electron microscopy (SEM, Jeol5600, Jeol Co.)과 X-ray diffraction (XRD, Philips Co.)을 실시하였다. 제조된 전극으로 Li | Li<sup>+</sup>-electrolyte | Si 순으로 적층된 반전지 (half cell)를 제조하였다. Li금속 (本成금속 Co.), 1M LiPF<sub>6</sub> EC+DEC (1:1vol.)으로 구성된 유

기전해액 (Jeil industries Co.), 격리막 (Asahi Co.)은 전처리 없이 사용하였다. 제조된 전지로 cyclic voltammetry (CV, IM6, Zahner Elektrik Co.), electrochemical impedance spectroscopy (EIS, IM6, Zahner Elektrik Co.), gradual increasing test of state of charge (GISOC, Toscat3100, Toyo system Co.)를 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 도포방법에 따른 Si분말의 표면형상을 SEM으로 관찰한 것이다.

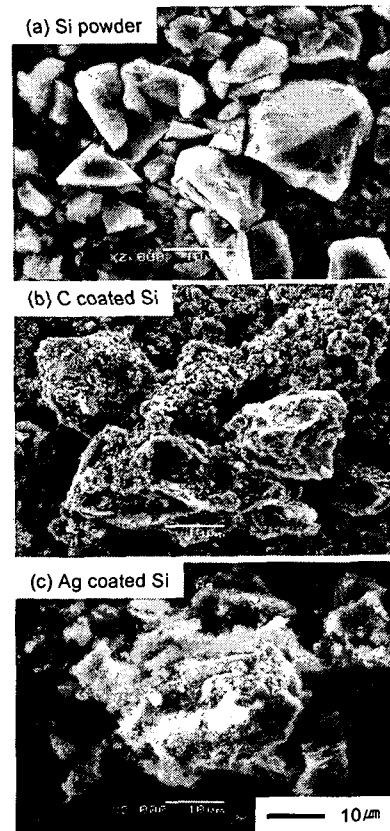


그림 1. 표면개질에 따른 Si의 표면형상.

(a)는 전처리를 하지 않은 Si분말 자체의 형상으로, 대략 40μm이하의 다양한 입자크기를 가지고 있음을 알 수 있다. 도포처리에 의한 표면개질의 과정을 거친 (b)와 (c)의 경우, (a)에 비해 표면형상이

확연히 구분되어 진다. 우선, (b)는 CVD법에 의해서 carbon을 도포하고자 한 것으로 Si입자 주변에 미세한 구형의 입자들이 붙여 있음을 알 수 있으며, (c)는 electroless plating법으로 Ag를 도포하고자 한 것으로 Si입자의 표면형상이 상당히 달라져 있음을 알 수 있다.

그림 2는 Si분말의 도포된 재료를 확인하고자 XRD로 관찰한 것이다. (a)는 Si분말의 전형적인 X선 회절경향이며, (b)와 (c) 모두 Si분말의 경향이 관찰되고 있다. (b)는 20°~30°에서 넓은 범위의 peak가 관찰되는데, 이것은 비정질상의 carbon에 의한 피크이다. (c)의 회절경향을 그림 2의 보조그림처럼 확대하면, Ag의 peak가 관찰되고 있다. 따라서, 각각의 표면 개질에 의해 Si분말에 carbon과 Ag과 도포되어 있으며, 도포방법과 재료에 따라 개질화된 Si 분말의 표면형상이 다르게 관찰되었다.

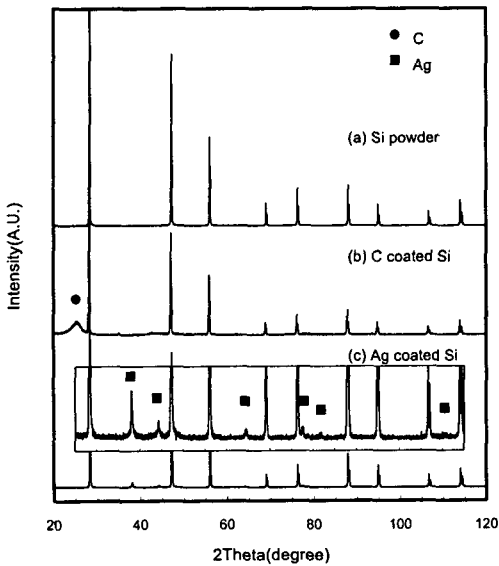


그림 2. 표면개질에 따른 Si의 X선 회절경향.

그림 3은 Si전극에 대한 Li | Li<sup>+</sup>-electrolyte | Si 전지를 제조하여, 제조한 전지로 CV를 실시한 것이다. 실험조건은 0.5 mV/s의 주사속도와 0~3 V(vs. Li/Li<sup>+</sup>)의 전압범위에서 5회 실시하였다. 세 개의 전지 모두 두 번째 사이클 이후 일정한 경향의 Li<sup>+</sup>의 산화/환원피크가 관찰된다. 충전시 Li전극의 산화에 의한 Li<sup>+</sup>이 Si전극으로 가서 Li<sub>x</sub>Si 형태

의 lithium silicide가 형성되며, 방전은 이의 역반응이다. 충전시 (a)의 개질화 하지 않은 Si 전극은 사이클이 진행되는 동안 peak면적이 점점 감소하는 것을 알 수 있다. 방전시 (b)의 carbon을 도포한 Si 전극이 보다 낮은 potential에서 lithium silicide에서 Li<sup>+</sup>의 산화에 의한 피크가 관찰되며, peak면적 또한 5회 사이클이 진행되는 동안 거의 일정하게 유지되고 있다. 반면 (c)의 Ag를 도포한 Si전극은 오히려 개질하지 않은 (a)에 비해서도 그다지 우수한 특성을 보이지 않았지만 사이클이 진행되는 동안의 감소되는 경향은 다소 덜하였다.

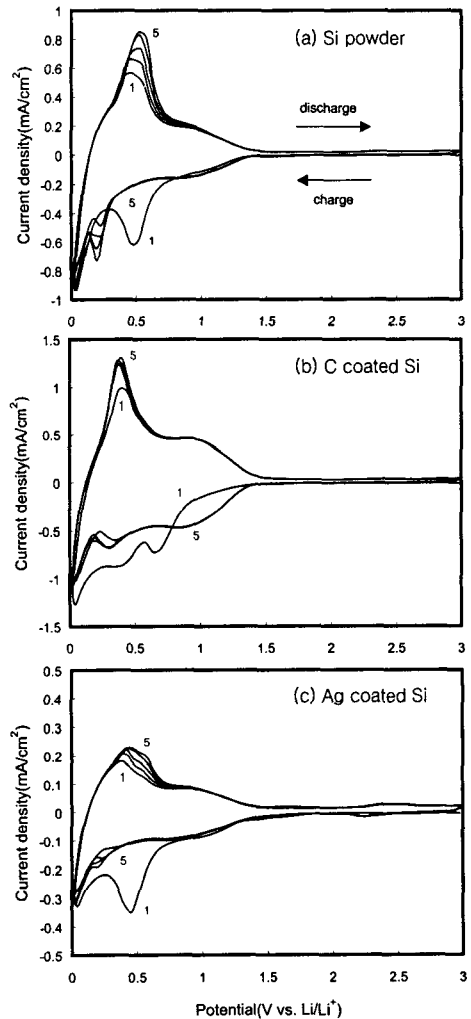


그림 3. Li | Li<sup>+</sup>-electrolyte | Si 전지의 Si에 따른 cyclic voltammograms.

그림 4은 CV를 마친 후  $\text{Li} \mid \text{Li}^+\text{-electrolyte} \mid \text{Si}$  전지에 대하여 EIS를 실시한 것이다. 실험조건은  $4\text{M} \sim 10\text{m Hz}$ 의 주파수범위,  $10\text{ mV}$  진폭에서 실시하였다. (b)의 carbon을 도포한 전극의 경우, 벌크 자체 저항과 Li의 계면저항이 가장 작다는 것을 알 수 있다. (c)의 Ag를 도포한 전극의 경우, 계면저항에서 가장 크게 관찰되는데, 이것은 Si입자 주변에 도포된 Ag가 효과적으로 도포되어 있지 않아서, Si의 solid electrolyte interface (SEI)이외에 Ag/Si계면이 영향을 주었다고 생각된다. 즉, carbon의 경우, Si입자와의 계면접촉이 우수하여, SEI의 생성을 막을 뿐만 아니라 전기적 통로로서의 역할을 충실히 하는 반면에, Ag의 경우 Si의 계면에 효과적으로 작용하지 않았음을 알 수 있다.

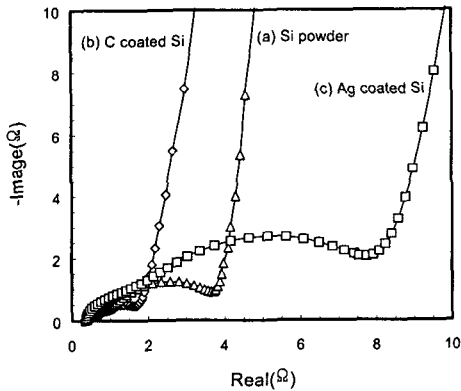


그림 4.  $\text{Li} \mid \text{Li}^+\text{-electrolyte} \mid \text{Si}$  전지의 Si에 따른 impedance spectrum.

그림 5는  $\text{Li} \mid \text{Li}^+\text{-electrolyte} \mid \text{Si}$  전지에 대한 GISOC 시험을 실시한 것이다. GISOC 시험은 전지의 충전량을 조금씩 증가시키면서 방전상한전위까지 충·방전하는 시험방법으로서 각 과정에서 구한 충전 및 방전 전기량으로부터 표면 비가역 전기량과 방전전기량의 함수로 재료 bulk의 비가역 전기량을 구할 수 있는 방법이다<sup>(6,7)</sup>. 재료 bulk의 비가역 전기량은 초기 인터칼레이션 쿨롱효율 (IIE; initial intercalation efficiency)로 비례관계로 얻어진다. 전극-전해액의 특성을 표면 비가역 비용량 (IICs; initial irreversible capacity of the surface)과 함께 liner fit range로부터 가역 충·방전 범위를 구할 수 있으며, 전지 전극의 특성을 규정하는

시험 방법 중 하나이다. 본 실험에서는  $72\text{ mA/g}$ 의 전류밀도로, 충전량은 매 사이클이 진행됨에 따라 40분( $50\text{ mAh/g}$ )씩 증가하였으며, 방전은 전위제어로  $3.0\text{ V}$ 에서 cut-off하였다. 충전용량(Qc)에서 방전용량(Qd)를 뺀 값이 비가역용량 (IIC; initial irreversible capacity)이며, 누적비가역용량 (IICsum; accumulation of IIC)는 비가역 용량의 합을 나타내고 있다. 만약에 충전용량과 방전용량의 차이가 거의 없는, 즉 100% 가역적이면, IICsum-Qd와 IICsum-Qc가 거의 기울기의 차이가 없는 직선상의 거동이며, IIC-Qd는 0에 근접한다.

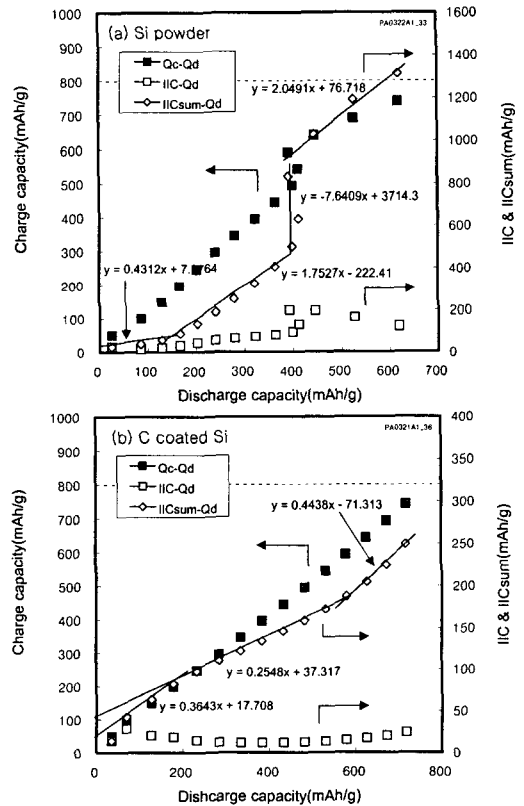


그림 5.  $\text{Li} \mid \text{Li}^+\text{-electrolyte} \mid \text{Si}$  전지의 Si에 따른 GISOC 시험에 대한 분석.

(a)의 개질하지 않은 전극의 경우 4개의 liner fit range가 있으며, 첫 번째 영역은  $147\text{ mAh/g}$ 의 가역 용량범위와 0.43의 기울기를 가져 IIE는 70%였으며, 두 번째 영역은  $400\text{ mAh/g}$ 의 가역용량범위와 1.75의 기울기를 가져 IIE는 36%로 감소하는 등의

높은 비가역 반응을 나타내었다. 400 mAh/g 이상에서는 33% IIE를 가지는 새로운 직선영역을 나타내었다. 반면에, (b)의 CVD법으로 carbon을 도포한 전극의 경우 3개의 liner fit range를 가진다. 첫 번째 영역의 가역용량범위는 179 mAh/g이며, IIE는 73.3%, IICs는 17.7 mAh/g이고, 두 번째 영역은 578 mAh/g 가역용량범위, 79.7% IIE, 37 mAh/g IICs를 나타내었다. 세 번째 영역의 IIE는 69.3%였다. 두개의 시료를 비교해 볼 때, 첫 번째 영역은 약 70%의 유사한 IIE를 가지며, (b)의 경우, CVD법에 의해 도포된 carbon의 추가량에 의해 liner fit range가 높게 나타났다. 두 번째 영역은 Si 재료의 가역성을 나타내는데, (a)의 경우는 Si 재료의 전자전도 조건이 좋지 않아, 충전후 방전이 용이하지 않으며 낮은 수치를 나타내고, (b)의 경우는 CVD법에 의해 도포된 carbon이 원활한 전자전도 경로를 제공하여 높은 IIE를 나타내었다.

#### 4. 결론

SEM과 XRD 분석결과, CVD법과 electroless plating법으로 Si의 표면을 개질 할 수 있음을 알 수 있었다. CV와 EIS 시험결과, carbon을 도포한 Si가 가장 우수한 전기화학적 특성을 나타내었는데, 이것은 Si입자 주변의 SEI를 억제하는 동시에 전자전도의 역할을 수행하기 때문이다. 반면에 Ag를 도포한 Si는 그다지 효과가 없었는데, 이것은 Ag와 Si사이의 계면의 접착성이 우수하지 않았기 때문이며, 이에 대한 많은 연구가 필요하다. GISOC 시험결과, carbon을 도포한 Si의 경우, Si 재료와 전자전도 특성이 향상되어 578 mAh/g 가역용량범위와 79.7% IIE, 37 mAh/g IICs 등의 좋은 전기화학적 특성을 나타내었다.

#### 참고 문헌

[1] Hong Li, Xuejie Huang, Liquan Chen, Zhengang Wu, and Yong Liang, "A high capacity nono-Si composite anode material for lithium rechargeable batteries", *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. 2, No. 11, p. 547, 1999.

[2] Masaki Yoshio, Hongyu Wang, Kenji Fukuda, Tatsuo Umeno, Nikolay Dimov, and

Zempachi Oguni, "Carbon-coated Si as a Lithium-ion battery anode material", *J. of the Electrochemical Soc.*, Vol. 149, No. 12, p. 1598, 2002.

[3] Nikolay Dimov, Kenji Fukuda, Tatsuo Umeno, Satoshi Kugino, Masaki Yoshio, "Characterization of carbon-coated silicon structural evolution and possible limitations", *J. of Power Sources*, Vol. 114, p. 88, 2003.

[4] G. A. Roberts, D. Ingersoll, S. W. Spangler, J. C. Wan, and K. J. Gross, "Silicon/carbon composite negative electrode materials", *Extended Abstracts of the Electrochemical Society the 203rd International Meeting*, Paris, France, April, p. 162, 2003.

[5] Z. S. Wen, J. Yang, B. F. Wang, K. Wang, and Y. Liu, "High capacity silicon/carbon composite anode materials for lithium ion batteries", *Electrochemistry Communications*, Vol. 5, p. 165, 2003.

[6] C.H. Doh, S.J. Choi, B.S. Jin, S.I. Moon, and M.S. Yun, "The Initial Irreversible Capacity of the Lithium Ion Battery System Using by the Gradual Control of State of Charge", *J. Korean Electrochem. Soc.*, Vol. 5, p. 173, 2002.

[7] C.H. Doh, H.S. Kim, and S.I. Moon, "A study on the irreversible capacity of initial doping/undoping of lithium into carbon", *J. Power Sources*, Vol. 101, p. 96, 2001.