

# 리튬 이차전지용 금속이 담지된 다공성 실리콘 음극물질의 전기화학적 특성

장은정 · 전법주<sup>†</sup>

한북대학교 에너지자원학과

## Electrochemical Characteristics of Porous Modified Silicon Impregnated with Metal as Anode Materials for Lithium Secondary Batteries

EUNJUNG JANG, BUPJU JEON<sup>†</sup>

Department of Energy Resources, Hanbuk University, Dongducheon, Gyeonggi-do, 483-777, Korea

**Abstract >>** The relationship between the diffusivity and electrochemical characteristics of lithium secondary battery with the modified Si anode material prepared in HF/AgNO<sub>3</sub> solution was investigated. The crystallographic structure and images of the modified porous Si and modified Si/Cu was examined using the X-ray diffraction, BET and SEM. To examine the effect of metal composite and pore size distribution according to chemical etching on the electrochemical characterization, the electrodes for half cells were prepared with the modified Si, modified Si/Cu, and modified Si/Cu annealed with 600°C. Our results showed that the chemical diffusivity of lithium ions was related to structure and resistance of Si/Cu composite anode material. The lithium diffusivity in modified silicon compound calculated from the CV was at the range of  $1 \times 10^{-12}$  to  $9 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ . The effects of modified silicon structure and resistance on the cycling efficiency were significant.

**Key words :** Lithium secondary battery(리튬이차전지), Anode material(음극재료), Diffusivity(확산계수), Modified porous Si(개질된 다공성실리콘)

### 1. 서 론

리튬 이차전지의 대표적인 음극소재로 흑연계의 음극 활물질이 많이 이용되어왔으나 이론용량이 372mAh/g으로 제한적이어서 고용량 소재인 실리콘이나 주석 또는 이들과 금속성 복합체에 대한 연구가 진행되고 있다<sup>1-5)</sup>. 또한 고 용량과 화학적 안정성을 고려한 티타늄과 아연산화물 그리고 이들의 높은

비표면적을 갖는 나노 구조체 변화에 대한 관심이 높아지고 있다<sup>6-11)</sup>. 특히 실리콘은 리튬과 반응에 의해 이론용량이 약 4200mAh/g를 갖는 리튬 이차전지의 고용량 음극 활물질 중 하나이다. 실리콘 음극 재료는 플라즈마 토크를 이용한 나노입자 크기의 nc-Si (nano-crystalline silicon) 또는 a-Si:H(amorphous silicon) 제조, 볼밀을 이용한 결정성 실리콘의 파쇄, 진공공정을 이용한 화학증착(CVD, chemical vapor deposition)과 물리증착(PVD, physical vapor deposition)에 의한 실리콘 박막형성 등 다양한 방법에 의해 제조되고 연구되어 왔다<sup>12,13)</sup>. 그러나 실리콘은 충·방전 동안 리

<sup>†</sup>Corresponding author : [bjeon@hanbuk.ac.kr](mailto:bjeon@hanbuk.ac.kr)

[ 접수일 : 2012.7.30 수정일 : 2012.8.23 게재확정일 : 2012.8.24 ]

Copyright © 2012 KHNES

튬과 전기화학 반응과정 중에서 생성된 실리콘-리튬 합금 때문에 부피팽창에 의한 균열로 구조붕괴가 일어나면서 매우 빠른 용량감소가 진행되는 단점을 지니고 있다. 이러한 문제점을 개선하기 위해 실리콘의 표면 개질과 박막 코팅, 금속합금과 분산, 실리콘과 반응성이 낮은 DLC(diamond like carbon) 또는 탄소 증착과 같은 불활성물질의 부분코팅 등으로 실리콘과 리튬이온의 접촉반응면적과 농도조절을 통해 반응속도를 제어함으로써 충·방전 싸이클의 안정성을 개선하기 위한 많은 연구가 진행되어왔다<sup>14-19)</sup>. 진공 공정인 물리증착 또는 화학증착에 의해 생성된 박막은 높은 충·방전 싸이클 효율을 나타내지만 박막의 두께가 두꺼우면 전기적 저항의 증가에 의한 열화와 리튬이온의 확산저항이 증가하여 전기화학적 특성이 급격히 감소한다. 최근 실리콘에 다양한 금속재료의 코팅과 화합물의 생성뿐만 아니라 실리콘의 구조변화와 실리콘과 접촉하는 계면을 코팅하여 리튬이온의 전달을 제어하는 연구도 진행되었다<sup>20-22)</sup>. 충·방전 싸이클 효율과 용량을 위해 a-Si:H 박막필름에 구리를 코팅하여 실리콘입자는 전자의 고립을 막아 용량 손실을 감소시키고 전극과 결합작용으로 순수한 실리콘보다 높은 충·방전 싸이클 효율과 느린 용량감소를 나타내었다<sup>12)</sup>.

본 연구에서는 이차전지의 방전용량과 충·방전동안 리튬이온의 확산계수변화를 조사하기 위하여 수  $\mu\text{m}$ 의 크기를 갖는 결정성 실리콘입자에 금속을 전착시킨 후 화학적 에칭으로 수십 nm크기를 갖는 다공성 구조의 입자를 제조하였다. 여기에 금속산화물을 담지하고 열처리하여 실리콘의 구조변화에 따른 전기화학적 특성을 조사하였다.

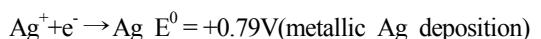
## 2. 실험

### 2.1 시료의 제조

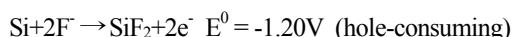
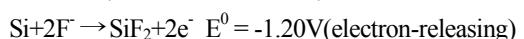
다공성을 갖는 개질된 실리콘과 구리를 함유한 개질된 실리콘의 전기화학특성을 확인하기 위해 실리콘원료 입자로  $5\mu\text{m}$ 의 크기를 갖는 결정성실리콘(pure

99.9%)를 사용하였다. 먼저 결정성실리콘의 표면에 존재하는 두께가 40Å인 실리콘 자연 산화 막을 제거하기 위해 중류수에 일정량의 실리콘입자( $5\mu\text{m}$ )를 넣어 10분 동안 초음파로 분산시켰다. 초음파 분산 후 5vol%를 갖는 HF(48~52%)용액 내에서 500rpm의 속도로 교반하면서 초음파분산 시킨 Si( $5\mu\text{m}$ )를 서서히 넣고 900rpm의 속도로 1시간 동안 교반시켜 자연 산화막을 제거하였다. 필터링한 Si입자는 80°C오븐에서 24시간 동안 건조시켜 음극소재로 사용하였다. 다공성 구조를 갖는 실리콘입자의 개질을 위해 먼저 초음파 분산과 실리콘 산화막 제거과정을 거친 후 실리콘 표면에 Ag 덴드라이트(dendrite) 전착과 연속 전착반응에 의한 다공성 예칭을 위해 중류수에  $\text{AgNO}_3$  1%w/v와 HF 5%v/v용액을 넣어 900rpm으로 1시간 동안 예칭을 진행하였다. 이 용액에서 침전물을 제외한 용액을 제거한 후 중류수로 3회 세정하고 예칭된 실리콘 다공성내에 전착된 Ag 금속을 제거를 위해 0.5M  $\text{HNO}_3$ 용액에서 20분 동안 반응시켰다.  $\text{AgNO}_3$ 와 HF용액 내에서 덴드라이트 형성과 실리콘 예칭은 양극에서 수소용출과 Ag의 환원반응, 음극에서 실리콘의 산화와 전자방출과 같이 다음 반응단계로 진행된다<sup>23,24)</sup>.

### 양극반응(the cathodic reaction)



### 음극반응(The anodic reaction)



이 용액을 중류수로 3회 세정하여 오븐에서 80°C로 24시간 건조하였다. 실리콘입자에 5wt% 금속구리를 함침시키기 위해 중류수에 Copper(II) Nitrate ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Assay 99% KATAYAMA chemical)를 용해시키고 암모니아수용액(amonium hydroxide,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 15vol%의 일정량을 pH 12에 도달할 때까지 서서히 첨가하면서 550rpm의 속도로 30분 동안 교

반하였다. 이 용액을 중류수로 5회 세정하며 필터링한 후 80°C 오븐에서 24시간 동안 건조시켜 음극재료로 사용하였다. 다공성 실리콘입자에 구리를 함침시킨 후 Si/Cu 화합물인 구리-실리사이드(copper-silicide)를 제조하기 위해 Ar분위기에서 10°C/min의 속도로 승온시킨 후 600°C에서 1시간 동안 열처리하였다.

## 2.2 분석방법

개질된 다공성 실리콘입자의 결정구조와 형상 그리고 금속첨가에 따른 상 변화는 주사전자현미경(scanning electron microscope, type Hitachi S-4200)과 Cu K $\alpha$  radiation source를 갖는 X-선회절분석(X-ray diffraction MiniFlux, UD01352)를 이용하여 확인하였다. 에칭과 열처리에 의해 변화된 세공의 분포와 표면적의 구조특성을 확인하기 위해 77K에서 흡착된 질소가스의 분압( $P/P_0$ )으로 흡착량을 측정하여 Branauer-Emmett-Teller theory(BET, type ASAP2010)로 비표면적을 계산하였다. 개질된 시료의 전기적 성능을 확인하기 위해 대전극으로 리튬 금속을 이용한 반쪽전지(half cell)을 조립하였다. 전극을 제조하기 위해 음극활 물질로 결정성실리콘, 개질된 Si, 다공성실리콘에 5wt% 구리가 함침된 시료, 5wt% 구리가 함침된 개질한 Si를 600°C에서 1시간 동안 열처리한 시료를 이용하고 도전재로는 Denka carbon black(DB100), 바인더로는 polyimide를 사용하였다. 전극의 조성은 각각 음극 활물질 70wt%, 도전재 20wt%, 바인더 10wt%의 비율로 넣어 혼합하였다. 혼합된 슬러리(slurry)는 320 $\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 구리 foil에 200 $\mu\text{m}$ 두께로 캐스팅한 후 오븐에서 80°C로 1시간 건조하였다. 구리 foil을 2×2cm<sup>2</sup>의 크기로 전극판을 만들고 120°C에서 65 $\mu\text{m}$ 로 압연한 후 진공오븐에서 80°C로 24시간 건조하였다. 제조된 전극은 3×3cm<sup>2</sup>의 리튬금속을 Cu mesh에 로링하여 부착시킨 후 전극과 함께 드라이룸에서 알루미늄 파우치를 이용하여 조립하였다. 전해액과 분리막은 ethylene carbonate(EC)와 ethyl-methyl carbonate(EMC), dimethyl carbonate

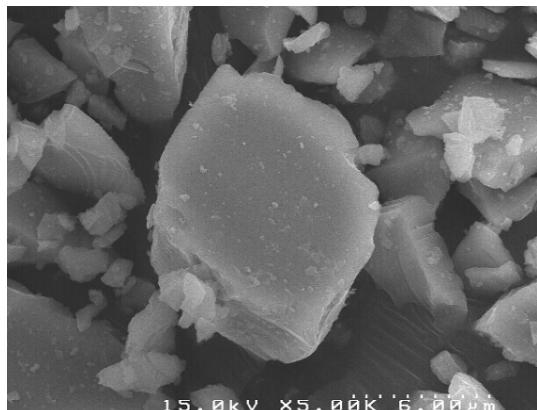
(DMC)를 부피의 비 1 : 1 : 1로 한 1M LiPF<sub>6</sub> 용액과 Celgard 2400을 사용하였다. 조립된 셀의 산화-환원 반응 거동을 확인하기 위하여 CV(cyclic voltammogram, MacCor Series 4000)를 측정을 하였으며 0.0~1.0V 전압범위 내에서 주사속도 0.05mV/s로 진행하였다. 충·방전 특성은 25°C에서 100mAh의 전류로 정전류 방식에 의해 방전말단의 전압과 충전말단의 전압을 각각 0.0V(vs. Li/Li $^+$ )와 2.0V(vs. Li/Li $^+$ )로 고정하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

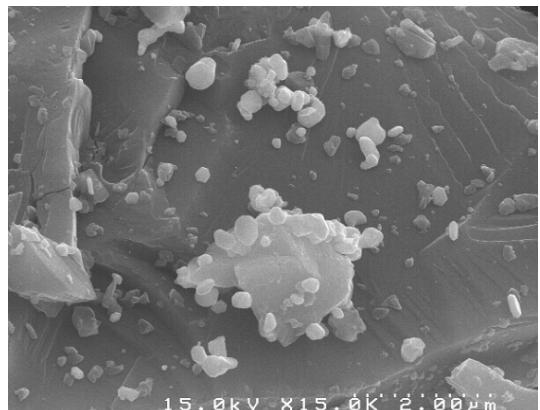
음극소재로서 사용된 실리콘의 구조변화가 충·방전 전기화학반응 동안 부피팽창을 완화시켜 싸이클 안정성에 미치는 영향을 확인하기 위해 5 $\mu\text{m}$ 의 크기를 갖는 실리콘 입자에 Ag를 전착시켜 다공성 실리콘 입자를 제조하였다. Fig. 1은 실리콘 원료물질과 여기에 약 200nm정도 크기의 Ag입자가 전착된 실리콘표면 그리고 HF에 의해 실리콘표면에서 에칭 반응이 진행되는 과정을 나타내었다. Fig. 1(a)는 5 $\mu\text{m}$  실리콘 원료 입자를 5000배율로 확대하여 나타내었으며 Fig. 1(b)는 실리콘 입자표면에 약 200nm정도 크기의 Ag입자가 전착되어 있는 사진을 나타내었다. Fig. 1(c)는 초기 에칭 단계인 반응시간 10분 후 표면에 전착된 Ag입자가 실리콘의 산화반응이 진행되면서 세공을 형성하는 이미지를 볼 수 있다.

Fig. 1(d)는 반응시간 30분 경과 후 실리콘 표면의 사진으로 약 200nm의 크기를 갖는 세공이 깊게 형성된 것을 확인할 수 있다.

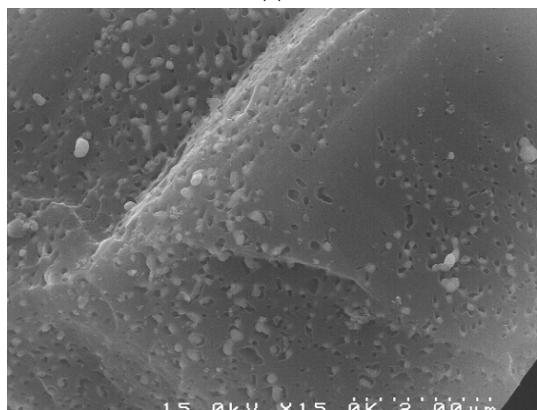
Fig. 2는 반응시간 60분 경과 후 생성된 다공성 실리콘과 여기에 5wt% 구리를 담지시켜 열처리한 시료를 x15,000 배율로 확대하여 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 열처리 전 시료의 경우 기공크기가 크게 분포되나 Ar분위기에서 열처리된 시료의 경우 시료의 기공이 다소 줄어들고 아주 조밀한 배열을 나타내고 있다. 구리가 함침된 실리콘은 600°C이하의 열처리 온도에서 Cu<sub>3</sub>Si, Cu<sub>4</sub>Si, Cu<sub>5</sub>Si과 같이 생성조건에 따라 다양한 형태의 구리-실리사이드(cop-



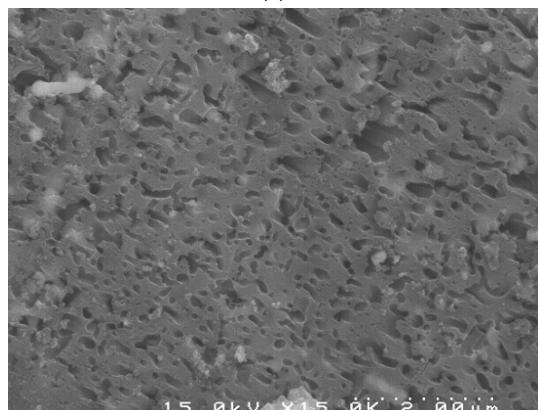
(a)



(b)

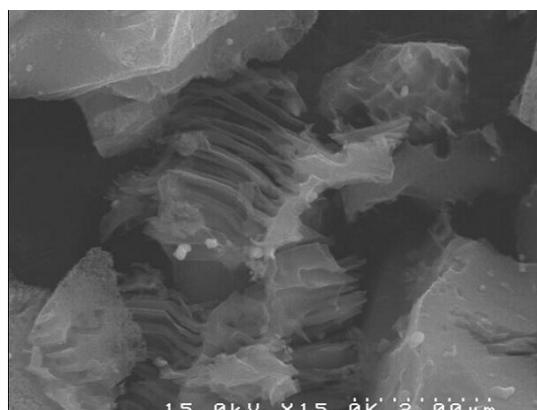


(c)

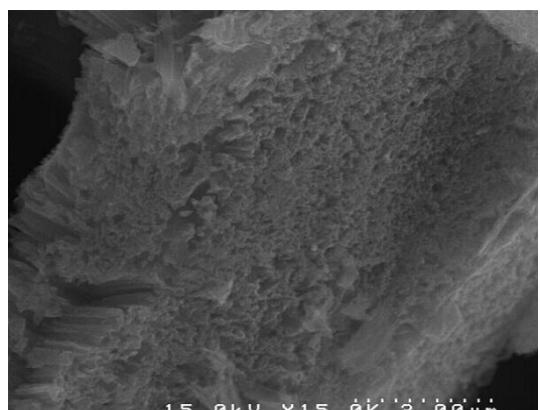


(d)

**Fig. 1** SEM images of (a) crystalline silicon, (b) deposited-Ag particle on the silicon surface, (c) and (d) porous silicon etched in HF/AgNO<sub>3</sub> solution



(a)



(b)

**Fig. 2** SEM images of (a) modified porous silicon etched in HF/AgNO<sub>3</sub> solution and (b) modified porous Si/5 wt% Cu annealed at 600°C for 1h in argon gas atmosphere

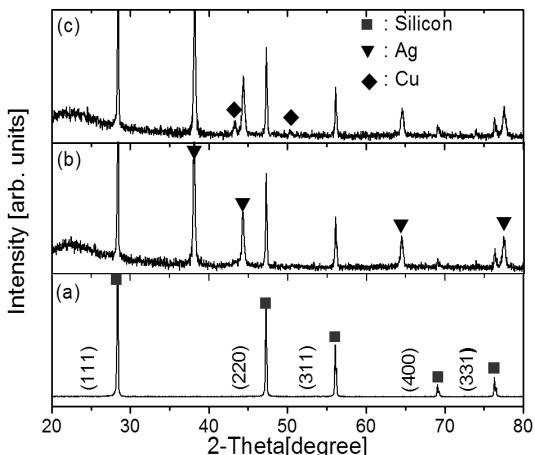


Fig. 3 The XRD patterns of (a) intrinsic Si, (b) modified porous Si/Ag and (c) modified porous Si/Ag/5 wt% Cu

persilicide)가 생성될 수 있다<sup>25-27)</sup>. 구리와 실리콘의 혼합된 시료의 열처리는 조건에 따라 구조의 변화뿐만 아니라 전기적 특성에도 영향을 준다. 일반적으로 실리사이드는 실리콘과 달리 전기적 저항이 작으며 리튬과 반응성이 없고 열처리에 의해 생성된 실리사이드는 실리콘 구조체의 기공크기와 구조변화를 가져와 충·방전 시에 리튬이온의 확산속도에 영향을 주어 전지의 용량과 충·방전 싸이클 성능에 영향을 줄 수 있다.

Fig. 3은 결정성 실리콘입자와 은 입자를 전착하여 구조를 개질한 실리콘입자 그리고 여기에서 전착된 은 입자를 제거하지 않고 5wt%구리를 함침시킨 실리콘입자의 X선 회절패턴을 나타내었다. 모든 시료에서 28.5°, 47.4°, 56.2°, 69.2°, 76.6°의 결정성 실리콘을 나타내는 주요 회절 피크가 나타났으며 Fig. 3(b)에 나타낸 은 입자를 전착하여 개질한 실리콘입자에서는 전형적인 은의 회절피크가 추가로 나타났다. 반면 은 입자를 제거하지 않고 5wt%구리를 함침시킨 시료의 경우 Fig. 3(c)에 나타내었다. 구리가 5wt%로 아주 미량 실리콘입자의 기공내부로 함침되어 전형적인 결정성 실리콘피크와 결정성 은의 피크 뿐만 아니라 강도가 낮은 구리의 회절피크가 보이고 있다. 물리적인 구조 변화가 전기적 특성에 미치는

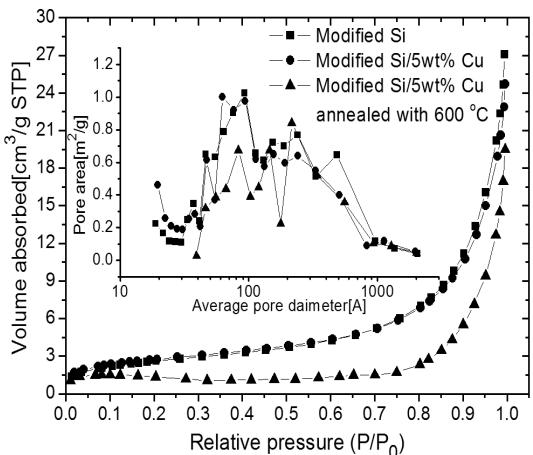


Fig. 4 Adsorption isotherm and pore area distribution of the modified porous Si, modified porous Si/5 wt% Cu and modified porous Si/5 wt% Cu annealed with 600°C for 1 h

영향을 확인하기 위해 먼저 구리가 5wt% 함침된 실리콘을 아르곤 분위기에서 600°C로 1시간 열처리하였다. 구리와 결정성실리콘의 반응은 가해지는 플라즈마 에너지원과 실리콘과 구리의 막 두께 그리고 온도에 따라 실리사이드의 생성조건이 조금씩 변화될 수 있으나, 일반적으로 구리와 실리콘의 열처리 온도가 200°C 인 조건에서  $\text{Cu}_3\text{Si}$ 가 형성되며 400°C 범위에서는  $\text{Cu}_4\text{Si}$ 의 구리-실리사이드가 생성될 수 있다<sup>25)</sup>.

Fig. 4는 개질된 다공성 실리콘과 5wt%구리가 함침된 다공성 실리콘 그리고 열처리한 시료의 등온흡착선과 세공 표면적 분포를 나타내었다. 모든 시료의 등온선은 일반적으로 mesoporous한 기공분포를 나타내고 개질된 실리콘과 개질된 실리콘에 구리가 함침된 시료의  $\text{N}_2$ 흡착량은 열처리한 시료보다 높게 나타났다. 개질된 실리콘과 구리가 함침된 시료의 세공면적은 세공의 직경이 6~10nm 범위에서 최대분포를 나타내었으나 열처리된 시료는 동일한 세공직경 범위에서 면적이 낮게 나타났다. 이는 개질된 실리콘이 열처리과정에서 일부 실리사이드가 형성되면서 다공성 세공구조가 변화되었음을 의미한다.

Fig. 5는 개질된 다공성 실리콘과 여기에 구리를 함침시킨 시료 그리고 열처리한 시료의 표면적과 평

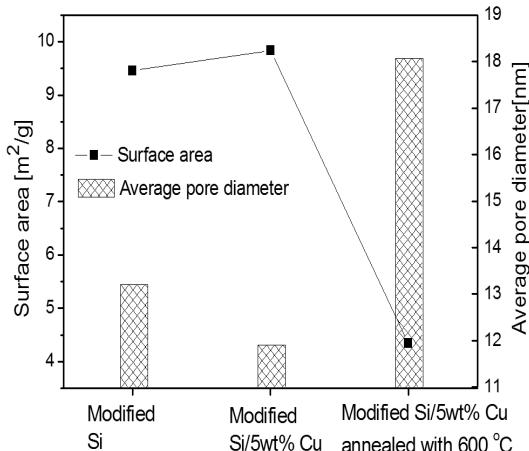


Fig. 5 Comparison of surface area and average pore diameter of the modified porous Si, modified porous Si/5 wt% Cu and modified porous Si/5 wt% Cu annealed with 600 °C for 1 h

균 세공직경과의 관계를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 개질된 실리콘과 구리가 함침된 시료의 평균 세공직경은 12~13nm 범위로 나타났으나 열처리된 구리실리사이드시료의 경우 18nm로 크게 증가하였다. 반면 세공의 BET표면적은 평균 세공 직경이 작은 다공성 실리콘과 구리가 함침된 시료에서는 9.5~10m<sup>2</sup>/g으로 높게 나타났고 미세 세공이 줄어든 열처리 시료에서는 4.5m<sup>2</sup>/g으로 50%이상 낮게 나타났다. 이와 같이 세공구조와 표면적의 변화는 전기화학반응 동안 실리콘 내부로 확산하는 리튬이온의 양뿐만 아니라 리튬 이온과 실리콘음극 활물질 사이에서 산화-환원반응이 일어나는 반응면적에 변화를 줄 수 있기 때문에 충·방전 용량과 싸이클 안정성에 영향을 줄 수 있다.

음극물질로 개질된 다공성 실리콘과 5wt%구리가 함침된 다공성 실리콘 그리고 열처리한 시료의 전기화학적 특성을 알아보기 위해 0.0V~1.5V범위에서 순환 전류-전압법으로 0.02mV/s, 0.05 mV/s 그리고 0.2mV/s의 주사속도로 측정한 CV결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(a)~(c)는 서로 다른 주사속도에 대하여 모두 충·방전 7번째 싸이클에서 각 시료에 대한 CV결과로 산화-환원 반응이 일어나는 전압영역을 확인할 수 있다.

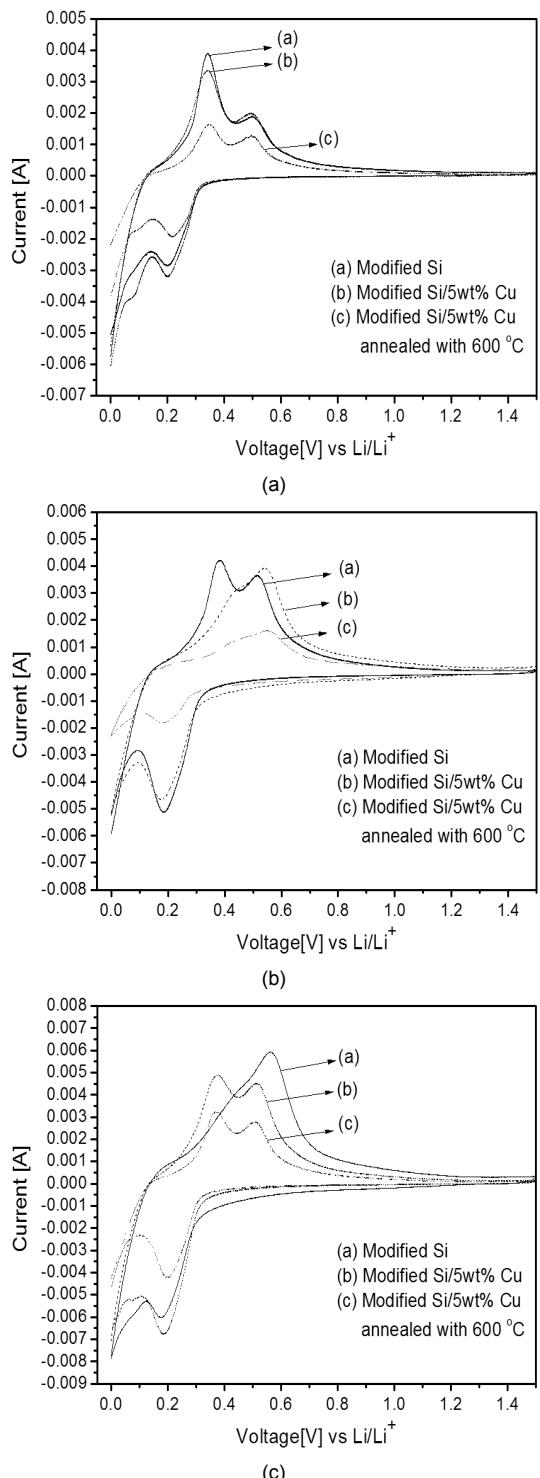


Fig. 6 Cyclic voltammetry curves of the modified Si, modified Si/5 wt% Cu and Cu<sub>4</sub>Si coppersilicide at scan rate of (a) 0.02 mV/s, (b) 0.05 mV/s and (c) 0.2 mV/s between 0.0 and 1.5 V

음극에서 전기화학반응에 의해 실리콘과 리튬의 반응으로 0.15~2.2V 범위에서 큰 환원피크가 나타나고 리튬의 삽입으로  $\text{Li}_x\text{Si}$ 가 생성되는데 낮은 전압인 0.1 V에서  $\text{Li}_2\text{Si}$ 와 0.2V에서  $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 의 반응피크가 나타남을 알 수 있다. 시료들에서 각 주사속도에 대하여 0.2V에서 환원피크와 0.35V, 0.5V에서 두 개의 산화피크는 주사속도가 증가할수록 높게 나타났다. 특히 산화반응피크는 0.35V에서 감소하고 0.5V에서 피크세기가 증가함을 알 수 있다. 동일한 싸이클에서 산화반응피크가 0.35V에서 감소하고 0.5V에서 피크세기의 증가 정도는 주사속도가 증가함에 따라 증가하였는데 이는 포텐셜의 증가로 많은 리튬이온이 실리콘과 반응함을 의미하며 열처리한 시료 또는 5wt%구리가 함침된 다공성 실리콘과 같은 화합물이나 혼합물보다는 개질된 다공성 실리콘만으로 이루어진 시료에서 더 높게 나타났다. 이것은 리튬이온의 전기화학 반응이 주로 실리콘과 반응에 의해 이루어짐을 알 수 있고 열처리한 시료는 실리사이드의 생성으로 리튬과 반응성이 없음을 나타낸다. 각 피크의 전압 차이는 Kinetic effect로 볼 수 있는데 주사속이 0.2mV/s인 조건에서 열처리한 시료와 5wt%구리가 함침된 다공성 실리콘, 그리고 개질된 다공성 실리콘의 전압이 각각 0.5V, 0.52V, 0.56V로 나타났다. 이와 같이 미세한 전압의 증가는 내부저항과 kinetic polarization이 증가했기 때문이다. 즉 개질된 다공성 실리콘과 5wt%구리가 함침된 다공성 실리콘 그리고 열처리한 시료의 미세세공변화에 따른 구조변화 영향과 구리의 함침과 구리-실리사이드 형성에 따른 전기저항의 차이 때문인 것으로 해석될 수 있다. 음극소재의 개질에 의한 구조변화와 금속의 함침 그리고 열처리에 따른 실리사이드의 생성으로 발생되는 전기적 저항의 변화는 음극반응에 중요한 리튬이온의 전달에 영향을 줄 수 있다. 실리콘의 에칭과 열처리에 의해 변화된 구조가 리튬의 확산계수에 미치는 영향을 확인하기 위해 주사속도를 변화시켜 측정된 CV의 산화-환원반응에서 peak current로부터 확산계수를 계산하였다. 계면에서는 전하전달이 아주

빠르고 전극에서 리튬의 확산이 율속 단계라는 가정 하에서 실리콘의 peak current( $I_p$ )와 주사속도와의 관계식은 다음 식 (1)과 같다<sup>28,29)</sup>.

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A D_{\text{Li}^+}^{1/2} C_{\text{Li}^*} n^{1/2} \quad (1)$$

여기에서,  $I_p$  : peak current [A]

$n$  : 산화-환원에서 단위 몰당 전자들의 수

$n$  : CV주사속도[V/s]

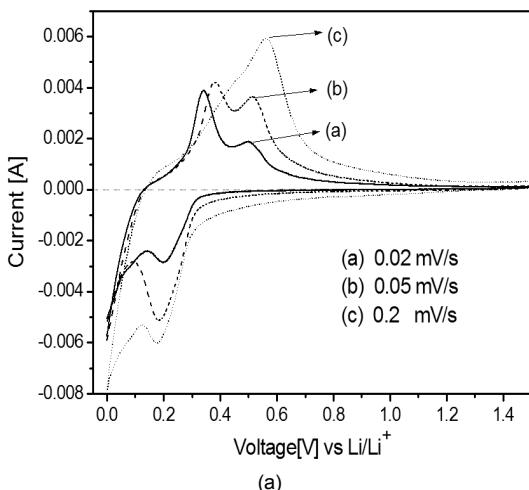
$D_{\text{Li}^+}$  : 리튬이온의 확산계수[cm<sup>2</sup>/s]

$A$  : 음극의 표면적[cm<sup>2</sup>]

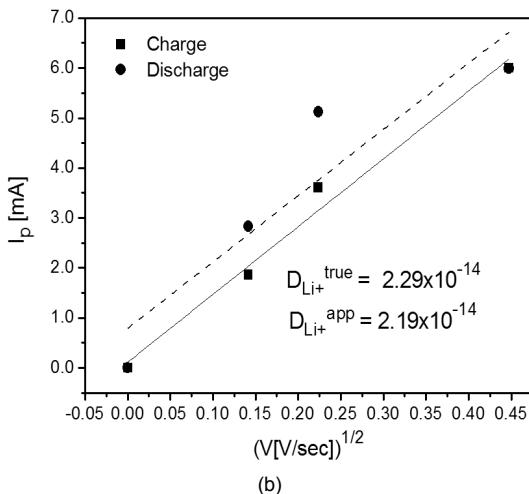
$C_{\text{Li}^*}$  : 리튬이온의 농도[mol/cm<sup>3</sup>]

얇은 박막필름에서 이온의 접촉면적은 시료의 기하구조에 따른 면적과 거의 유사하게 볼 수 있으나 기하구조변화에 따른 음극소재의 실제면적은 리튬의 접촉면적과 달라 질 수 있다. 이 방법을 이용하여 계산된 확산계수는 겉보기 확산계수이다. 따라서 이러한 한계점을 극복하기 위해 본 연구에서는 개질된 다공성 시료의 BET측정으로부터 얻어진 다공성구조의 비표면적과 음극제조에 사용된 음극재료의 무게를 고려하였다. 즉 5wt% 함침된 구리 무게와 전극의 제조과정에 첨가된 결착제의 무게를 제외한 순수한 실리콘의 단위질량당 표면적을 고려하여 peak current( $I_p$ )값을 계산하였다.

Fig. 7은 개질된 다공성 실리콘의 확산계수를 계산하기 위해 7번째 산화-환원 싸이클에서 주사속도 0.02mV/s, 0.05mV/s, 0.2mV/s로 변화시켜 측정한 CV와 주사속도의 변화에 따른 peak current( $I_p$ )를 나타내었다. 개질된 다공성 실리콘의 주사속도에 따른 CV곡선을 나타낸 Fig. 7(a)는 2개의 산화피크와 2개의 환원피크로 구성되고 리튬이온이 전극으로 들어가는 양극피크가 주사속도 증가함에 따라 전압이 감소함을 나타낸다. 음극피크는 0.02mV/s의 주사속도에서 0.35V와 0.5V에 해당하는 산화피크가 나타나 주사속도가 증가함에 따라 한 개의 피크로 나타나며 0.5V에서 산화피크가 우측으로 이동하면서 전



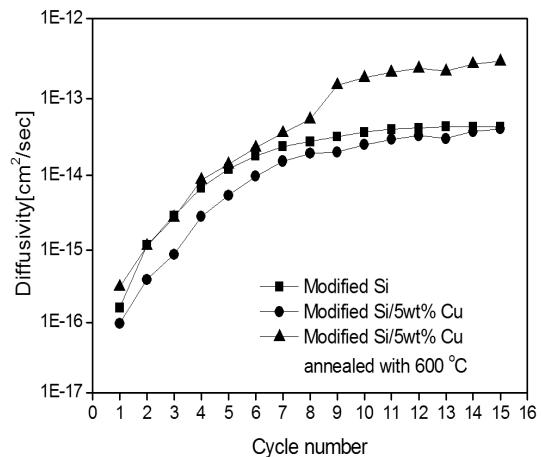
(a)



(b)

**Fig. 7** (a) Cyclic voltammery curves of the modified Si at scan rate of 0.02 mV/s, 0.05 mV/s and 0.2 mV/s and (b) the peak current calculated from CV curve

압이 증가하고 있음을 확인할 수 있다. Fig. 7(a)에서 얻어진 CV곡선의 산화파크와 환원파크의 자료로부터 peak current( $I_p$ )과 주사속도의 관계를 Fig. 7(b)에 나타내었으며  $I_p$ 와  $n^{1/2}$ 의 기울기로부터 확산계수를 계산할 수 있다. 산화파크에서 계산된 확산계수는 겉보기 확산계수( $D_{Li^+}^{App}$ ), 환원파크에서 계산된 확산계수를 참확산계수( $D_{Li^+}^{True}$ )로 구분하고  $D_{Li^+}^{App}$ 와  $D_{Li^+}^{True}$  값이 유사한 경우 음극소재의 가역성이 뛰어남을 의미한다<sup>29)</sup>. Fig. 7(b)에 나타낸 개질된 다공성 실리콘의  $D_{Li^+}^{App}$ 와  $D_{Li^+}^{True}$  확산계수를 비교해 보면 각각 2.19



**Fig. 8** Comparison of lithium ions diffusivity in the modified Si, modified Si/5 wt% Cu and modified Si/5 wt% Cu annealed with 600 °C calculated from CV curve

$\times 10^{-14}\text{cm}^2/\text{s}$ 과  $2.29 \times 10^{-14}\text{cm}^2/\text{s}$ 으로 아주 작은 차이를 보이고 있어 7번째 싸이클에서는 가역성이 뛰어나고 일반적인 실리콘에서 확산계수인  $D_{Li^+}$ 가  $3 \times 10^{-14}\text{cm}^2/\text{s}$ [28]의 값과 유사함을 확인할 수 있다.

Fig. 8은 개질된 다공성 실리콘과 5wt%구리가 함침된 다공성 실리콘 그리고 열처리한 구리-실리사이드에 대하여 싸이클 변화에 따라 CV측정을 통해 리튬이온의 확산계수를 식 (1)의 peak current( $I_p$ )로부터 계산하여 나타내었다.

Fig. (4)-(5)에서 확인된 바와 같이 BET측정에 의해 개질된 다공성 실리콘과 이 시료를 열처리하여 얻은 시료의 세공의 분포와 표면적의 변화를 확인하였으며 이들 물성의 변화는 충·방전이 진행되는 동안 리튬이온의 확산에 영향을 줄 것이다. 모든 시료에서 계산에서 얻어진 확산계수의 범위는  $1 \times 10^{-16} \sim 2 \times 10^{-12}\text{ cm}^2/\text{s}$  범위로 초기 충·방전 싸이클 동안에 확산계수가 낮았고 싸이클이 증가할수록 높게 나타났다. 초기 충·방전 싸이클 동안에 확산계수는 평균 세공직경의 영향을 거의 받지 않았다. 그러나 충·방전 싸이클이 증가할수록 세공의 직경이 큰 구리-실리사이드의 경우 전기 전도성이 다른 시료와 비교하여 높기 때문에 전류밀도가 높아 확산계수가 다른 시료보다 높게 나타남을 확인할 수 있다.

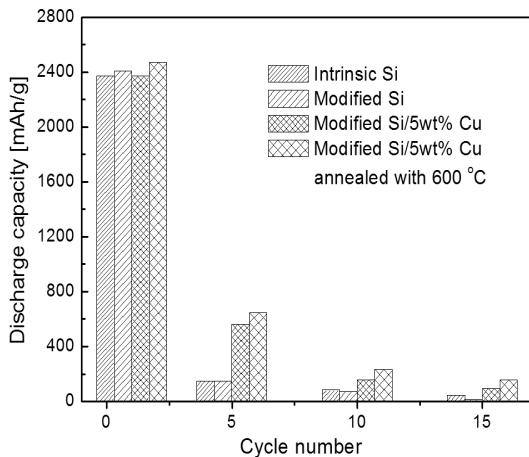


Fig. 9 Comparison of cyclic performance of the intrinsic Si, modified Si, modified Si/5 wt% Cu and modified Si/5 wt% Cu annealed with 600°C

구리-실리사이드는 비표면적이 다른 시료에 비해 작고 부분적으로 생성된 실리사이드는 리튬과 반응성이 없기 때문에 직접 리튬과 반응하는 실리콘의 반응 농도를 제어하여 실리콘과 리튬의 급격한 산화-환원반응을 느리게 할 수도 있다.

Fig. 9는 결정성 실리콘과 개질된 다공성 실리콘, 5wt%구리가 함침된 다공성 실리콘 그리고 열처리한 구리-실리사이드의 반쪽전지(half cell)로부터 측정된 충·방전 싸이클 성능을 비교하여 나타냈다. 결정성 실리콘이나 개질된 다공성 실리콘 그리고 개질된 실리콘에 5wt%의 구리가 함침된 시료 모두 구리의 함량이 작기 때문에  $0.25\text{mA}/\text{cm}^2$  전류밀도에서 초기 비용량은 약 2400mAh/g로 비슷한 값을 보이고 있다. 싸이클이 증가할수록 결정성 실리콘과 개질된 다공성 실리콘은 급격한 용량감소를 보이고 있다. 이는 리튬이 실리콘내부에서 두 물질간에 친화력에 의해 리튬이 가역적으로 이동하지 않고 남아서 급격한 부피팽창에 의해 나타난 현상으로 보인다. 그러나 구리가 함침된 시료와 열처리된 시료의 경우 용량감소가 결정성 실리콘이나 개질된 실리콘보다 감소의 폭이 적게 나타났다. 이는 구리가 함침된 시료나 구리실리사이드 시료의 내부에서 싸이클 초기에 실리콘 표면상에 안정한 SEI막을 형성하여 직접 활물질인 실리

콘과 반응하는 리튬의 양을 제어하고 충·방전 동안 전해질과 활성 실리콘 사이에 전자전달을 위한 전도체로 작용하여 실리콘 내 전자의 고립을 막았기 때문이다. 열처리에 의해 구리-실리사이드가 생성되면서 실리사이드는 리튬과 반응성이 없는 비활성물질이므로 활성실리콘의 반응표면적이 감소하고 또 비활성 실리사이드는 실리콘 활물질 사이에서 완충작용으로 부피팽창을 억제하며 실리콘의 지지역할을 하여 싸이클이 증가할수록 개질된 다공성 실리콘보다 안정적인 용량감소를 보이고 있다.

#### 4. 결 론

수 $\mu\text{m}$ 의 크기를 갖는 결정성 실리콘입자에 금속을 전착시킨 후 화학적 에칭으로 수십 nm크기를 갖는 다공성 구조의 개질된 실리콘 입자를 제조하고 여기에 구리를 함침시킨 후 열처리하여 상변화와 구조변화가 전기화학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 리튬이온의 확산계수는 싸이클의 변화에 따라 세공구조와 음극재료의 전기적 저항에 영향을 받았다. 개질된 다공성 실리콘의 확산계수는  $1\times10^{-16}\sim2\times10^{-12}\text{cm}^2/\text{s}$  범위의 값으로 열처리된 구리-실리사이드에서 크게 증가하였으며 확산계수의 증가는 충·방전 싸이클 안정성에 영향을 주었다. 구리가 함침된 다공성 실리콘을 열처리하여 생성된 실리사이드는 충·방전 동안 부피팽창의 완충작용과 실리콘 내 전자의 고립을 막아 순수 실리콘보다 개선된 충·방전 싸이클을 보였다.

#### 참 고 문 헌

1. K.M. Kim, K.-Y. Kang, M.G. Choi and Y.-G.Lee : "Anode Properties of Sn-Ni Nanoparticle Composites for Rechargeable Lithium Batteries", Korean Chem. Eng. Res., Vol. 49, No. 6, 2001, p. 846.
2. Y.-S. Lee and K.-Y. Shem : "The Electrochemical Characteristics of Surface Modified Graphite Materials by Tin-Oxide for Lithium Secondary Batteries", HWAHAKKONGHAK, Vol. 40, No. 1,

- 2002, p. 88.
3. A. Aboulaich, M. Mouyane, F.Robert, P.-E. Lippens, J. Olivier-Fourcade, P. Willmann and J.-C. Jumas : "New Sn-based Composites as Anode Materials for Li-ion Batteries," *J. Power Sources*, Vol. 174, No. 2, 2007, p. 1224.
  4. W.-T. Kim, E.-K. Lee, B.-W. Cho, J.K. Lee and B.-K. Na : "Electrochemical Characterization of Tin Oxide Prepared by Microwave Heating", *Korean Chem. Eng.Res.*, Vol. 46, No. 6, 2008, p. 1119.
  5. J.H. Kim, H.J. Sohn, H. Kim, G. Jeong and W. Choi : "Enhanced Cycle Performance of SiO-C Composite Anode for Lithium-ion Batteries," *J. Power Sources*, Vol. 170, No. 2, 2007, p. 456.
  6. Y. Wang, M. Wu and W.F. Zhang : "Preparation and Electrochemical Characterization of TiO<sub>2</sub> Nano-wires as an Electrode Material for Lithium-ion Batteries", *Electrochimica Acta*, Vol. 53, No. 27, 2008, p. 7863.
  7. M.G. Choi, K.Y. Kang, Y.-G. Lee and K.M. Kim : "Effect of Annealing Temperature on the Anode Properties of TiO<sub>2</sub> Nanotubes for Rechargeable Lithium Batteries", *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 50, No. 1, 2012, p. 25.
  8. D. Wang, D. Choi, J. Li, Z. Yang, Z. Nie, R. Kou, D. Hu, C. Wang, L.V. Saraf, J. Zhang, I. A. Aksay and J. Liu : "Self-Assembled TiO<sub>2</sub>-Graphene Hybrid Nanostructures for Enhanced Li-ion Insertion", *ACS Nano*, Vol. 3, No. 4, 2009, p. 907.
  9. H. Wang, Q. Pan, Y. Cheng, J. Zhao and G. Yin : "Evaluation of ZnO nanorod arrays with dandelion-like morphology as negative electrodes for lithium-ion batteries", *Electrochimica Acta*, Vol. 54, 2009, p. 2851.
  10. X. Hou, Q. Cheng, Y. Bai and W.F. Zhang : "Preparation and electrochemical characterization of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> as anode materials for lithium ion batteries", *Solid State Ionics*, Vol. 181, 2010, p. 631.
  11. X.J. Zhu, L.M. Geng, F.Q. Zhang, Y.X. Liu and L.B. Cheng : "Synthesis and performance of Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> as anode materials for lithium ion batteries by hydrothermal method", *Journal of Power Sources*, Vol. 189, 2009, p. 828.
  12. V.A. Sethuraman, K. Kowolik and V. Srinivasan : "Increased cycling efficiency and rate capability of copper-coated silicon anodes in lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, Vol. 196, 2011, p. 393.
  13. S.-J. Lee, J.-K. Lee, S.-H. Chung, H.-Y. Lee, S.-M. Lee and H.-K. Baik : "Stress effect on cycle properties of the silicon thin-film anode", *Journal of Power Sources*, Vol. 97-98, 2001, p. 191.
  14. J.Y. Kwon, J.H. Ryu, J.-H. Kim, O.B. Chae and S.M. Oh : "Electrochemical Characteristics of Cu<sub>3</sub>Si as Negative Electrode for Lithium Secondary Batteries at Elevated Temperatures", *Journal of the Korean Electrochemical Society*, Vol. 13, No. 2, 2010, p. 116.
  15. B.-C. Kim, H. Uono, T. Satou, T. Fuse, T. Ishihara, M. Ue and M. Senna : "Cyclic Properties of Si-Cu/Carbon Nanocomposite Anodes for Li-Ion Secondary Batteries", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 152, 2005, p. A523.
  16. J.W. Kim, J.H. Ryu, K.T. Lee, and S.M. Oh, : "Improvement of silicon powder negative electrodes by copper electroless deposition for lithium secondary batteries" *J. Power Sources*, Vol. 147, 2005, p. 227.
  17. D.Q. Shi, J.P. Tu, Y.F. Yuan, H.M. Wu, Y. Li, X.B. Zhao : "Preparation and electrochemical Properties of mesoporous Si/ZrO<sub>2</sub> nano composite film as anode material for lithium ion battery", *Electrochimica Acta*, Vol. 8, 2006, p. 1610.
  18. R.A. Huggins : "Lithium alloy negative electrodes", *J. Power Sources*, Vol. 81-82, 1999, p. 13.
  19. X. Wang, Z. Wen, Y. Liu and X. Wu : "A novel

- composite containing nanosized silicon and tin as anode material for lithium ion batteries”, *Electrochimica Acta*, Vol. 54, 2009, p. 4662.
20. B.J. Jeon and J.K. Lee : “Electrochemical characteristics of porous TiO<sub>2</sub> encapsulated silicon anode”, *Electrochimica Acta*, Vol. 56, 2011, p. 6261.
21. S. Ohara, J. Suzuki, K. Sekine and T. Takamura, : ”Li insertion/extraction reaction at a Si film evaporated on a Ni foil”, *J. Power Sources*, Vol. 591, 2003, p. 119.
22. Y.-M. Kang, M.-S.Park, J.-Y. Lee and H.-K. Liu : “Si-Cu/carbon composites with a core-shell structure for Li-ion secondary battery”, *Carbon*, Vol. 45, 2007, p. 1928.
23. K. Peng, H. Fang, J. Hu, Y. Wu, J. Zhu, Y. Yan and S.T. Lee : “Metal-Particle-Induced, Highly Localized Site-Specific Etching of Si and Formation of Single-Crystalline Si Nanowires in Aqueous Fluoride Solution”, *Chem.Eur.J*, Vol. 12, 2006, p. 7942.
24. Y.H. Ogata, K. Kobayashi and M. Motoyama, : “Electrochemical metal deposition on silicon”, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 10, 2006, p. 163.
25. C. Benazzouz, N. Benouattas, S. Iaiche and A. Bouabellou : “Study of diffusion at surface of multilayered Cu/Au films on monocrystalline silicon”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 213, 2004, p. 519.
26. C.A. Achete, J. Freire, G. Mariotto and E. Zanghellini : “Low-temperature silicon crystallization mediated by copper silicide formation in Cu/a-Si:H bilayers”, *Materials Letters* Vol. 18, 1994, p. 218.
27. E. A. Turenko and O. B. Yatsenko : “Plasma Synthesis of Thin Copper Silicide Films on Single-Crystal Silicon”, *Inorganic Materials*, Vol. 38, No. 3, 2002, p. 220.
28. N. Ding, J. Xu, Y.X. Yao, G. Wegner, X. Fang, C.H. Chen and I. Lieberwirth : “Determination of the diffusion coefficient of lithium ions in nano-Si”, *Solid State Ionics*, Vol.180, 2009, p. 222.
29. X.H. Rui, N. Ding, J. Liu, C. Li and C.H. Chen : “Analysis of the chemical diffusion coefficient of lithium ions in Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> cathode material”, *Electrochimica Acta*, Vol.55, 2010, p. 2384.