



단일벽 탄소나노튜브를 이용한 리튬이온전지용 실리콘-흑연 기반 복합전극 설계

최진영^a, 최정민^b, 이승효^c, 강준^d, 김대욱^a, 김혜민^{d*}

^a한국생산기술연구원 울산본부 저탄소에너지그룹, ^b한국해양대학교 해양인공지능융합전공,
^c한국해양대학교 해양신소재융합공학과, ^d한국해양대학교 기관시스템공학부

Design of silicon-graphite based composite electrode for lithium-ion batteries using single-walled carbon nanotubes

Jin-young Choi^a, Jeong-min Choi^b, Seung-Hyo Lee^c, Jun Kang^d, Dae-Wook Kim^a, Hye-Min Kim^{d*}

^aLow-carbon Energy Group, Ulsan Division, Korea Institute of Industrial Technology, Ulsan 44413, Korea

^bInterdisciplinary Major of Maritime AI Convergence, Korea Maritime and Ocean University, Busan 49112, Korea

^cDivision of Ocean Advanced Materials Convergence Engineering, Korea Maritime & Ocean University, Busan 49112, Korea

^dDivision of Marine System Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Busan 49112, Korea

(Received 19 April, 2024 ; revised 14 May, 2024 ; accepted 16 May, 2024)

Abstract

In this study, three-dimensional (3D) networks structure using single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) for Si-graphite composite electrode was developed and studied about effects on the electrochemical performances. To investigate the effect of SWCNTs on forming a conductive 3D network structure electrode, zero-dimensional (0D) carbon black and different SWCNTs composition electrode were compared. It was found that SWCNTs formed a conductive network between nano-Si and graphite particles over the entire area without aggregation. The formation of 3D network structure enabled to effective access for lithium ions leading to improve the c-rate performance, and provided cycle stability by alleviating the Si volume expansion from flexibility and buffer space. The results of this study are expected to be applicable to the electrode design for high-capacity lithium-ion batteries.

Keywords : Silicon; Composite electrode; Lithium-ion batteries; Carbon nanotube; 3D network.

1. 서 론

환경 규제가 강화됨에 따라 기존 내연기관을 대체하기 위한 전기차 시장이 급격히 성장하고 있으며, 전기차 수요가 증가함에 따라 긴 주행거리와 짧은 충전시간에 대한 소비자들의 요구 사항이 증가하고 있다 [1-3]. 현재 상용화되고 있는 리튬이온 배터리의 전극 재료로는 리튬계 산화물 양극재와 흑연 음극재가 가장 널리 사용되고 있으며,

이 중 음극재로 사용되고 있는 흑연의 경우 372 mAh/g이라는 낮은 이론 용량의 한계로 주행거리 및 급속 충전에 제한을 받고 있다 [4-6]. 실리콘 (Si)은 이론 용량이 약 4200 mAh g⁻¹ 수준으로 흑연 대비 10배 이상 높아 고에너지 밀도와 급속 충전 성능을 가능하게 할 수 있기 때문에 흑연을 대체할 차세대 음극재로 주목받고 있다. 하지만 Si의 낮은 전도성과 충방전이 반복됨에 따른 큰 부피 변화(3~4배)로 인한 내구성 저하로 인한 치명적인 단점이 있다 [7-9].

현재 Si 기반의 음극재도 상용화되어 전기차 배

*Corresponding Author : Hye-Min Kim
Division of Marine System Engineering, Korea Maritime and Ocean University
Tel: +82-51-410-4251 ; Fax: +82-51-404-3985
E-mail: hmkim@kmou.ac.kr

터리에 적용되고 있으나, 100% Si의 사용은 불가능하며, 최대 10% 내외 수준으로 흑연과 혼합하여 사용되고 있다. 따라서 최근에는 Si가 가진 치명적인 단점을 극복하기 위해 Si계 음극 전극을 구성하는 바인더, 도전재, 첨가제 및 활물질 구조(복합재, 박막(필름) 형태, 나노 구조, 코어-셸 구조 등)를 제어하는 전극 설계 개선 및 강화에 중점을 두고 있다 [10-12]. 이 중 도전재로 사용되는 탄소 첨가제는 접촉저항을 줄이고 전극 내 전자의 이동을 촉진시키는 역할을 함으로써 전도성이 낮은 Si계 음극 전극에서 핵심적인 역할을 한다. 특히, 전도성 탄소의 적절한 선택은 Si계 음극 전극의 전도성뿐만 아니라 구조적 안정성을 향상시키는데 기여한다 [13, 14]. 일반적으로 상용화되고 있는 0차원의 카본 블랙(carbon black, CB) 입자는 Si 입자와 점 접촉(point-to-point contact)을 형성하며, 이는 충전과 방전을 거듭하면서 발생하는 Si의 부피 팽창 수축 과정 중 전도성 네트워크의 손실을 가져올 수 있다 [15, 16].

최근, 탄소나노튜브(carbon nano tube, CNTs)는 우수한 화학적, 기계적, 전기적 특성으로 인해 리튬이온 배터리의 양극과 음극에 전도성 탄소 재료로 널리 사용되고 있다. 또한 가볍고, 유연성이 높으며 전도성이 우수하여 전극의 로딩량 및 구조적 안정성을 높일 수 있다 [17-19]. CNT는 그래핀의 층 수에 따라 단일벽 탄소나노튜브 (Single-Walled Nanotube, SWCNTs)와 다중벽 탄소나노튜브 (Multi-Walled Nanotube, MWCNTs)로 분류되며, 모양과 형태에 따라 서로 다른 기계적, 전자적 및 물리적 특성을 나타낸다 [20-21]. SWCNTs의 높은 종횡비는 전극 시스템에서 3차원 (3D) 네트워크 형성 시 구조적 안정성 향상에 기여할 수 있는 기계적 유연성을 제공하며, 특히, Si계 전극 구조에 있어 Si과 흑연 입자 사이에 전도성을 갖는 브릿지(Bridge)를 제공하여 리튬의 삽입 및 탈리 과정에서 Si 입자의 활용도를 높일 수 있다.

또한 Si계 전극에 도입된 CNT는 전기적인 커넥터 뿐만 아니라 지지체 역할을 하여 Si 및 흑연 입자와 3D 네트워크를 구축하는데 기여할 수 있다 [22, 23]. 따라서 본 연구에서는 SWCNTs를 통한 Si-흑연계 음극 전극의 3D 네트워크 구조 형성에 따른 차이를 비교하고자 하였으며, 그 효과를 검증하기 위해 기존에 널리 사용되고 있는 0D 카본 블랙 적용 전극과의 내구성과 전기화학적 성능을 비교하였다.

2. 실험 방법

상용 나노 Si와 천연흑연소재를 전극 활물질로 활용하였고 3D 네트워크 구조 복합전극을 제작하기 위해 SWCNTs 선분산액을 사용하였다. SWCNTs 선분산액은 수용액에 0.5 wt% 농도로 분산되었고 나노 Si와 천연흑연의 비율은 각각 1.5~3, 8.5~7로 조정하였다. 바인더는 carboxymethyl cellulose(CMC)와 styrene-butadiene rubber(SBR)를 혼합하여 사용하였고 표 1에 나타난 비율로 자전공전형 믹서(AR100, THINKY)를 활용하여 전극 슬러리를 제작하였다. 제작된 슬러리는 베이커 어플리케이터를 사용하여 두께 10 μ m의 Cu 포일에 코팅하였고 진공 드라이오븐에서 80 $^{\circ}$ C로 24시간 건조하였다. 3D 네트워크 구조의 영향을 보기 위해 전도제로 카본블랙과 비교하였고 SWCNTs의 비율을 0.5~3%로 제어하여 전극 내 SWCNTs 양에 따른 영향을 조사하였다.

전극 표면 형상은 주사전자현미경(field-emission scanning electron microscopy, FE-SEM, SU8020, Hitachi)을 이용하여 분석하였으며, 원소 매핑을 위해 에너지 분산 분광법(Energy dispersive spectroscopy, EDS)을 사용하였다. 제조 전극의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 제조 음극 전극을 작동 전극으로 하고 상대 전극으로 리튬 메탈을 사용하여 CR2032 코인 타입의 반쪽전지(half-cell)를 제조하였다. 분리막은 다공성

Table 1. Si-Graphite based electrode compositions.

Electrode	Active materials	Conductive additives	Binder	
	Si + Graphite (wt%)	Carbon black or SWCNT (wt%)	CMC (wt%)	SBR (wt%)
15SiNP	90 (Si : G = 15 : 85)	Carbon black 3	2.2	2.8
15SiNP-3SW	92 (Si : G = 15 : 85)	SWCNT 3		
30SiNP-3SW	92 (Si : G = 30 : 70)	SWCNT 3		
30SiNP-1SW	94 (Si : G = 30 : 70)	SWCNT 1		
30SiNP-0.5SW	94.5 (Si : G = 30 : 70)	SWCNT 0.5		

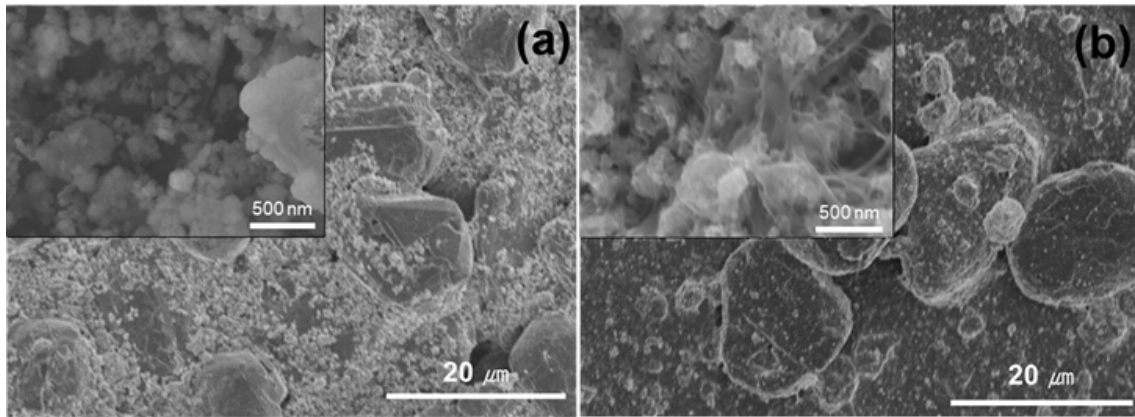


Fig. 1. FE-SEM image of electrodes surface for (a) 15SiNP and (b) 15SiNP-3SW

폴리프로필렌(porous polypropylene, Celgard #2500), 전해액은 1M LiPF₆ 함유 EC:DMC(1:2 vol%)를 사용하였으며 Ar 퍼징된 글로브 박스 내에서 조립하였다. 전기화학 분석 시스템(WBCS3000Le, WonATech)을 활용하여 정전류 충방전법(galvanostatic charge-discharge)으로 작동범위 0.005-1.5 V (V vs. Li/Li⁺) 내에서 다양한 전류 밀도 조건으로 충방전 평가를 실시하여 전극 구조에 따른 용량 및 율속 특성을 비교하였으며, 전기화학적 임피던스는 300kHz-10mHz 범위로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

균일한 3D 네트워크 구조 전극 형성에 대한 SWCNTs의 영향을 알아보기 위해 15wt%의 나노 Si가 포함된 복합체 활물질질을 SWCNTs 선분산액

과 카본블랙을 각각 사용하여 전극을 제조하였고 전극의 미세구조를 FE-SEM 관찰을 통해 그림 1에 나타내었다. 그림 1(a)는 카본블랙을 사용한 전극의 표면 이미지로 마이크로 스케일의 천연흑연 입자와 나노 Si, 그리고 카본블랙(ca. 30nm)이 혼재되어 있는 것을 볼 수 있다. 그림 1(b)의 SWCNTs 사용 전극은 나노 Si가 표면 이미지상에 뚜렷하게 구분되지 않으며 확대된 이미지를 보면 각각의 입자들이 SWCNTs로 연결되어 천연흑연 입자에 씌어진 형태로 전극이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다.

이러한 3D 네트워크 구조의 전극이 전기화학적 특성에 미치는 영향을 하프셀 평가를 통해 확인하였다. 그림 2(a-b)는 제작 전극의 전류밀도별 충방전 곡선으로 초기효율은 15SiNP와 15SiNP-3SW에서 각각 68 및 80%로 나타났다. 충전용량은 0.1 A g⁻¹에서 각각 430 (15SiNP), 486 (15SiNP-

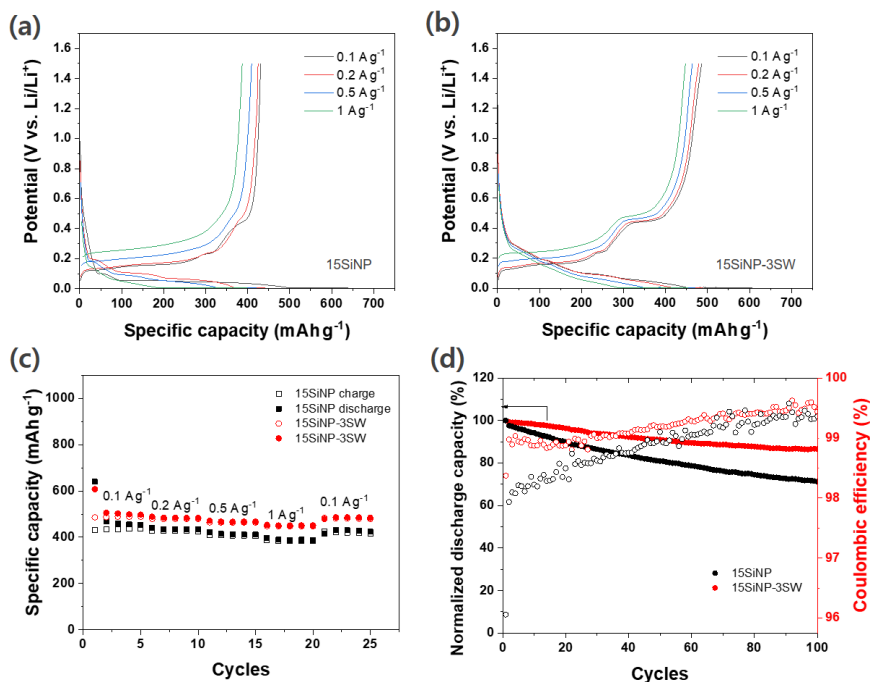


Fig. 2. Galvanostatic charge-discharge curves of (a) 15SiNP and (b) 15SiNP-3SW. (c) rate capability and (d) cycling performance of 5SiNP and 15SiNP-3SW.

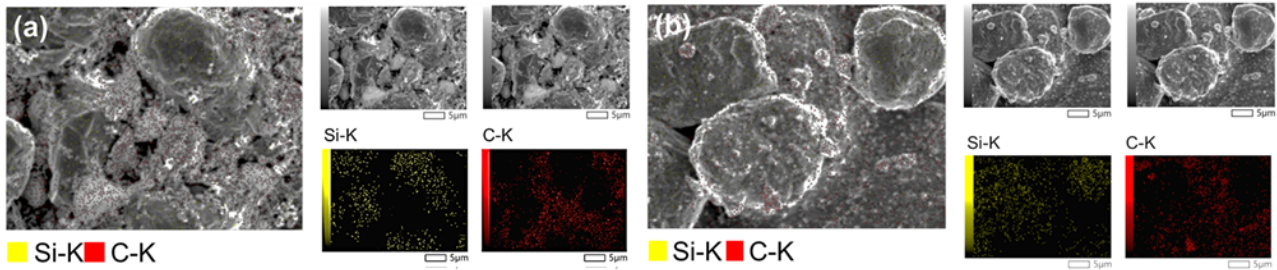


Fig. 3. EDS mapping images of Si and C contents for (a) 15SiNP and (b) 15SiNP-3SW.

3SW) mAh g⁻¹를 나타내어 SWCNTs에 의한 3D 네트워크 구조의 효과를 보였다. 그림 2(b)의 충방전 곡선을 보면 0.45 V 부근에서 전위 안정구간이 나타나지만 15SiNP의 경우는 낮은 전류 밀도에서 미세한 구간만 나타내고 있다. 이러한 전위 안정구간은 방전시에 형성된 리튬 실리사이드에서 리튬의 탈리(delithiation)에 의한 것으로 15SiNP는 첫 번째 방전시 Si입자의 균열로 인해 전위 안정구간이 소실되고 낮은 초기효율과 용량을 나타내는 것으로 예상된다. 그림 2(c)에 제작전극의 율속특성 평가 결과를 나타내었다. 결과내의 1 A g⁻¹/0.1 A g⁻¹의 용량 감소비율을 보면 15SiNP와 15SiNP-SW3에서 각각 89, 92 %로 3D 네트워크 형성에 따라 율속특성이 향상되었고 평가 후 용량 회복율은 5SiNP-SW3에서 97%로 90%의 15SiNP에 비해 우수한 특성을 나타내었다. 향상된 용량 회복율은 전극의 사이클 특성과도 연관되며 그림 2(d)의 사이클링 평가에서도 비슷한 경향을 나타내었다. 15SiNP-SW3는 0.5 A g⁻¹의 전류밀도에서 100 사이클 후 방전용량은 초기 용량 대비 86%의 용량을 나타내어 15SiNP보다 안정된 사이클 특성을 나타내었다.

SWCNTs를 사용하여 전극을 제작한 경우 전기화학 특성 평가에서 카본블랙을 사용한 경우에 비해 우수한 특성을 나타내었고 이러한 성능향상은 전극구조 형성의 차이에 기인한 것으로 예상된다. 따라서 전극내 활물질과 전도제의 분포를 EDS 맵핑으로 비교해 보았다(그림 3). 그림 3(a)의 15SiNP는 Si와 C 분포가 국부적으로 응집된 형태를 명확하게 보이고 있으나 15SiNP-SW3(그림 3(b))는 Si와 C가 전면적에 균일하게 분포되어 있는 것을 나타내었다. 이러한 균일한 분포의 전극형성은 나노 Si가 SWCNTs 선분산액과 혼합시 응집되지 않고 슬러리 내에서 균일하게 분산되었고 SWCNTs를 통한 전도 네트워크 형태를 형성한 것으로 예상된다. 3D 네트워크 구조의 형성은 나노 Si가 전기적 단락 없이 전면적에 고른 전도 네트워

크로 인해 Li이온의 삽입과 탈리 시에 Si 입자의 활용을 최대화하는 것이 가능하며, 기계적 강도 부여로 인한 전극층의 박리를 억제할 수 있다. 따라서 균일한 Si 입자의 분포로 초기 방전시 균일한 SEI층을 형성하고 특정 부위에서 분극으로 인한 두꺼운 SEI층 형성억제로 리튬 손실률을 제어하여 초기 효율 향상과 전극의 용량 증가에 도움을 줄 수 있다.

전기화학적 분석을 통하여 SWCNTs를 활용한 3D 네트워크 구조 형성에 따른 율속특성 향상 효과를 확인하였고 용량 증대를 위해 활물질 내 나노 Si 비율의 증가에 따른 영향을 조사하였다. 그림 4(a)는 나노 Si의 비율을 30%로 증가시킨 전극의 충방전 곡선으로 초기효율은 80%로 15SiNP-3SW와 동일한 수준을 유지하였고 충전용량은 0.1 A g⁻¹에서 676 mAh g⁻¹를 나타내어 약 1.4배 향상된 용량을 나타내었다. 일반적으로 Si 함량이 증가되면 초기효율 및 내구성 저하가 나타날 수 있지만 3D 네트워크 구조의 효과로 인해 성능 저하가 상쇄된 것으로 생각된다. 따라서 30%의 나노 Si비율을 고정하고 3D 네트워크 구조 최적화를 위해 전극 내 SWCNTs의 비율(0.5~3%)에 따른 영향을 비교해 보았다. 그림 4(b)의 율속특성 평가결과를 보면 SWCNTs의 비율 1%에서 가장 높은 용량을 나타내고 3%, 0.5% 순으로 확인되었다. SWCNTs 1%와 0.5%의 용량은 0.1 A g⁻¹에서 각각 728, 601 mAh g⁻¹를 나타내었고 용량감소는 부족한 SWCNTs로 인한 전도 네트워크의 부분적인 단절에 기인한 것으로 생각된다. 또한 1 A g⁻¹/0.1 A g⁻¹의 용량 감소비율은 SWCNTs 0.5, 1, 3%에서 각각 94, 95, 92%로 나타나 SWCNTs 비율 1%에서 가장 우수한 율속특성을 보였다. SWCNTs 비율이 율속특성에 미치는 영향을 임피던스 분석을 통해 조사하였다(그림 4(c)). 분석된 Nyquist plots은 Ohmic 저항(R_s), 표면필름저항(R_{sf}), 전하전이저항(R_{ct})으로 구성되며 R_s는 동일한 수치를 나타냈고 R_{sf}와 R_{ct}는 다음과 같이 측정되었다; 30SiNP-

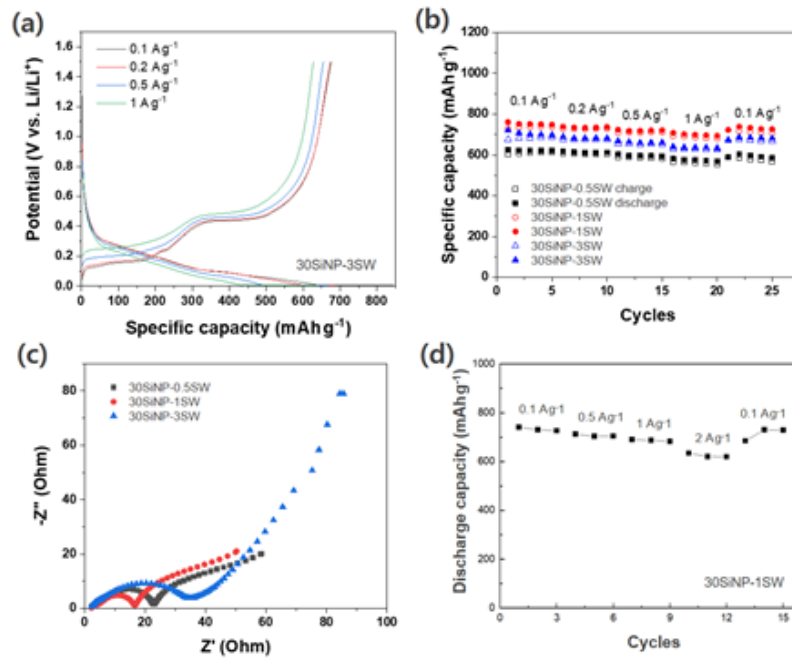


Fig. 4. (a) Galvanostatic charge–discharge curves of 30SiNP-3SW. (b) rate capability and (c) Nyquist plots of 30SiNP-0.5SW, 30SiNP-1SW, and 30SiNP-3SW. (d) high rate performance of 30SiNP-1SW.

1SW < 30SiNP-0.5SW < 30SiNP-3SW. 측정된 내부저항의 경향은 율속특성과 일치하며 SWCNTs 비율 3%에서 가장 높은 저항을 나타낸 것은 SWCNTs 선분산내 포함된 미량의 분산제가 저항으로 작용한 것으로 예측되며 이로 인해 가장 낮은 율속특성을 나타낸 것으로 생각된다. 따라서 나노 Si/천연흑연 복합체 활물질의 균일한 3D 네트워크 구조를 형성하기 위해서는 1% 이상의 SWCNTs가 필요하며 과량의 첨가는 분산제로 인한 저항증가가 발생할 수 있는 것을 확인하였다. 최적화된 성능을 나타낸 30SiNP-1SW를 고전류밀도 평가를 하였고(그림 4(d)), $2 \text{ A g}^{-1}/0.1 \text{ A g}^{-1}$ 의 용량 감소율이 88%로 우수한 특성을 나타내어 고용량 및 고속충전을 위한 이차전지 전극 적용을 위한 가능성을 나타냈다.

4. 결 론

본 연구에서는 SWCNTs를 활용하여 Si계 탄소 복합체 소재를 3D 네트워크 전극 구조로 형성하여 고용량 음극의 전기화학적 특성에 미치는 영향을 고찰하였다. 전극 제작시 SWCNTs를 전도체로 사용함에 따라 나노 Si와 천연흑연 입자들이 SWCNTs와 연결되어 전도 네트워크를 형성하고 있는 것을 FE-SEM 관찰을 통하여 확인하였고 Si 입자들이 국부적으로 응집되지 않고 전면적에 고

르게 분포되어 있는 것을 확인하였다. 균일한 3D 네트워크 전극 구조로 인하여 초기효율 및 율속특성이 크게 향상된 것을 확인하였고 나노 Si의 비율을 30%까지 증가시에도 이러한 특성을 유지하였다. 또한 SWCNTs의 함량제어를 통해 균일한 3D 네트워크 전극을 형성하고 율속특성을 최적화할 공정조건을 확립하였다. 이러한 연구결과는 향후 고용량 전극의 설계에 적용이 가능할 것으로 예상된다.

acknowledgement

본 논문은 교육부 및 한국연구재단의 4단계 두뇌한국21 사업(4단계 BK21 사업)으로 지원된 연구임 (창의해양융합인재양성 교육연구단)

References

- [1] M. Li, J. Lu, Z. Chen, K. Amine, 30 years of lithium-ion batteries, *Advanced Materials*, 30 (2018) 1800561.
- [2] Y. Song, L. Wang, L. Sheng, D. Ren, H. Liang, Y. Li, A. Wang, H. Zhang, H. Xu, X. He, The significance of mitigating crosstalk in lithium-ion batteries: a review, *Energy & Environmental*

- Science, 16 (2023) 1943-1963.
- [3] L. Nie, S. Chen, W. Liu, Challenges and strategies of lithium-rich layered oxides for Li-ion batteries, *Nano Research*, 16 (2023) 391-402.
- [4] C. Zhong, S. Weng, Z. Wang, C. Zhan, X. Wang, Kinetic limits and enhancement of graphite anode for fast-charging lithium-ion batteries, *Nano Energy*, 117 (2023) 108894.
- [5] S.S. Zhang, Challenges and strategies for fast charge of Li-ion batteries, *ChemElectroChem*, 7 (2020) 3569-3577.
- [6] M.J. Lain, E. Kendrick, Understanding the limitations of lithium ion batteries at high rates, *Journal of Power Sources*, 493 (2021) 229690.
- [7] C. Zhang, F. Wang, J. Han, S. Bai, J. Tan, J. Liu, F. Li, Challenges and recent progress on silicon-based anode materials for next-generation lithium-ion batteries, *Small Structures*, 2 (2021) 2100009.
- [8] Z. Cheng, H. Jiang, X. Zhang, F. Cheng, M. Wu, H. Zhang, Fundamental understanding and facing challenges in structural design of porous Si-based anodes for lithium-ion batteries, *Advanced Functional Materials*, 33 (2023) 2301109.
- [9] H. Zhao, J. Li, Q. Zhao, X. Huang, S. Jia, J. Ma, Y. Ren, Si-based anodes: advances and challenges in Li-ion batteries for enhanced stability, *Electrochemical Energy Reviews*, 7 (2024) 11.
- [10] F.N.U. Khan, M.G. Rasul, A.S.M. Sayem, N. Mandal, Maximizing energy density of lithium-ion batteries for electric vehicles: a critical review, *Energy Reports*, 9 (2023) 11-21.
- [11] M. Ashuri, Q. He, L.L. Shaw, Silicon as a potential anode material for Li-ion batteries: where size, geometry and structure matter, *Nanoscale*, 8 (2016) 74-103.
- [12] P. Li, G. Zhao, X. Zheng, X. Xu, C. Yao, W. Sun, S.X. Dou, Recent progress on silicon-based anode materials for practical lithium-ion battery applications, *Energy Storage Materials*, 15 (2018) 422-446.
- [13] J. Entwistle, R. Ge, K. Pardikar, R. Smith, D. Cumming, Carbon binder domain networks and electrical conductivity in lithium-ion battery electrodes: a critical review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 166 (2022) 112624.
- [14] J. Wu, Y. Cao, H. Zhao, J. Mao, Z. Guo, The critical role of carbon in marrying silicon and graphite anodes for high-energy lithium-ion batteries, *Carbon Energy*, 1 (2019) 57-76.
- [15] J.W. Yap, T. Wang, H. Cho, J.H. Kim, Comparison of carbon-nanofiber and carbon-nanotube as conductive additives in Si anodes for high-energy lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 446 (2023) 142108.
- [16] J. Zhu, T. Wang, F. Fan, L. Mei, B. Lu, Atomic-scale control of silicon expansion space as ultrastable battery anodes, *ACS Nano*, 10 (2016) 8243-8251.
- [17] P. Sehwat, C. Julien, S.S. Islam, Carbon nanotubes in Li-ion batteries: a review, *Materials Science and Engineering B*, 213 (2016) 12-40.
- [18] B.J. Landi, M.J. Ganter, C.D. Cress, R.A. DiLeo, R.P. Raffaele, Carbon nanotubes for lithium ion batteries, *Energy & Environmental Science*, 2 (2009) 638-654.
- [19] Y. Wu, X. Zhao, Y. Shang, S. Chang, L. Dai, A. Cao, Application-driven carbon nanotube functional materials, *ACS Nano*, 15 (2021) 7946-7974.
- [20] S. Rathinavel, K. Priyadharshini, D. Panda, A review on carbon nanotube: an overview of synthesis, properties, functionalization, characterization, and the application, *Materials Science and Engineering B*, 268 (2021) 115095.
- [21] M. Zhang, J. Li, Carbon nanotube in

- different shapes, *Materials Today*, 12 (2009) 12-18.
- [22] H. Kim, D. Kim, H. Todoki, N. Zettsu, K. Teshima, Three-dimensional assembly of multiwalled carbon nanotubes for creating a robust electron-conducting network in silicon-carbon microsphere-based electrodes, *Scientific Reports*, 10 (2020) 2342.
- [23] X. Zhu, S.H. Choi, R. Tao, X. Jia, Y. Lu, Building high-rate silicon anodes based on hierarchical Si@C@CNT nanocomposite, *Journal of Alloys and Compounds*, 791 (2019) 1105-1113.