

리튬이온전지 음극용 SiO_x 나노입자의 조대화를 통한 전기화학 특성 향상

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

¹ 한국에너지기술연구원 분리변환소재연구실

² 충남대학교 에너지과학기술대학원

Granulations of SiO_x Nanoparticles to Improve Electrochemical Properties as a Li-Ion Battery's Anode

Bora Lee^{1,2}, Jae Young Lee¹, Boyun Jang¹, Joonsoo 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 September 5, 2018; Revised October 18, 2018; Accepted October 19, 2018)

Abstract: SiO_x nanoparticles were granulated, and their microstructures and effects on electrochemical behaviors were investigated. In spite of the promising electrochemical performance of SiO_x, nanoparticles have limitations such as high surface area, low density, and difficulty in handling during slurry processing. Granulation can be one solution. In this study, pelletizing and annealing were conducted to create particles with sizes of several decades of micron. Decrease in surface area directly influences the initial charge and discharge process when granules are applied as anode materials for Li-ion batteries. Lower surface area is key to decreasing the amount of irreversible phase-formation, such as Li₂Si₂O₅, Li₂SiO₃ and Li₄SiO₄, as well as forming the solid electrolyte interface. Additionally, aggregation of nanoparticles is required to obtain further enhancement of the electrochemical behavior due to restrictions that there be no Li₄SiO₄-related reaction during the first discharge process.

Keywords: SiO_x, Nanoparticles, Granulation, Li-ion battery

1. 서론

전기자동차(electric vehicle), 에너지 저장 시스템(energy storage system)과 같은 어플리케이션 적용을 위해 이차전지의 개발이 가속화되며, 고에너지밀도의 리튬이온전지가 요구되고 있다 [1]. 리튬이온전지의 음극

소재로 흑연(graphite)이 널리 사용되고 있으나, 372 mAh/g의 제한된 용량을 갖는다는 단점이 있다. 흑연을 대체하는 음극소재로서, 실리콘(Si)은 3,587 mAh/g의 높은 이론 용량을 가지지만, 충·방전 시 수반되는 300%의 부피 팽창으로 전극 분쇄(pulverization)가 발생하여 용량 유지율(retention)이 급격히 저하되는 단점을 갖는다 [2-6]. 이러한, Si의 부피 팽창을 완화하기 위해, Si 입자의 나노구조화 [7,8], Si-C 복합체 [9,10] 등 다양한 연구가 진행되고 있다.

SiO_x [5,6] 나노구조화도 Si 부피 팽창 완화를 위한 한 가지 방법이다. SiO_x는 Si보다 낮지만, 비교적 높은 용량(~2,000 mAh/g)과 기계적 안정성을 갖기에, 용량

✉ Boyun Jang; byjang@kier.re.kr
 Sung-Soo Kim; sskim@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.

유지율이 높은 소재이다. 선행 연구에서 전극의 부피 변화를 제어할 위해, 유도용융장치를 통해 x 값 제어 가능한 SiO_x ($0 < x < 2$) 나노분말제조법을 개발하였다 [11]. 하지만 나노구조화된 SiO_x 는 (1) 전극 밀도 향상에 한계가 있고, (2) 높은 비표면적으로 인해 다량의 SEI (solid- electrolyte interface) layer 형성으로 초기 쿨롱 효율이 낮으며, (3) 전극 코팅 공정 적용이 어렵다는 단점이 있다 [12-14].

이러한 문제점들을 해결하기 위해, SiO_x 나노입자를 마이크로 크기의 입자로 가공하였다. 마이크로 크기의 입자로 가공할 때, 나노입자의 최소한의 입도 특성과 기공(porosity) 특성을 유지하는 것이 중요할 것이다. 이는, 충·방전 과정 중 전극 내에서 발생하는 스트레스(stress) 및 스트레인(strain)을 나노구조 내부에서 해소시킬 수 있기 때문이다 [12]. 나노구조의 특성을 유지하는 상태의 마이크로 입자를 제조하기 위해, 합성한 SiO_x 나노입자를 펠레타이징(pelletizing) 및 열처리(annealing)하여 마이크로 입자 크기로 조대화(aggregation based granulation)하였다. 우선, 펠레타이징으로 SiO_x 나노입자의 공극을 줄이며, 입자 간 간격을 물리적으로 가깝게 하였다. 이후, 열처리를 통해, 약간의 소결(sintering) 효과로 입자가 서로 응집(aggregation)되며, 밀도가 높아지게끔 하였다. 입자가 완전히 소결된다면, 기공의 급격한 감소뿐만 아니라, 입자들의 성장을 통해 나노입자의 특성이 사라질 것이다. 따라서 나노입자의 특성 및 형태가 남아 있는 온도를 확인하기 위해, 열처리 온도를 다양하게 진행하였다. 열처리로 인해 밀도가 높아진 펠렛은 마이크로 크기로 분쇄되었다. 조대화된 입자의 밀도가 높아지면, 비표면적이 낮아 SEI layer가 적게 형성되며, 초기 쿨롱 효율이 오를 것으로 예상하였다. 본 연구에서는, SiO_x 나노입자의 낮은 밀도와 높은 비표면적으로 발생하는 문제들을 해결하기 위해, 조대화를 진행하였다. 입자를 뭉치기 위한 열처리를 다양한 온도로 진행하였다. 조대화된 입자는 탄소 코팅 후, 미세구조 분석, 충·방전 특성 평가를 통해 입자의 열처리 온도에 따른 미세구조와 전기화학적 특성의 관계를 조사하였다.

2. 실험 방법

유도용융가열장치에서 휘발·응축을 통해 합성한 균일한 SiO_x 나노입자를 마이크로 입자로 조립하였다. 본 연구에서는, 조립하지 않은 SiO_x 나노입자를 G0로

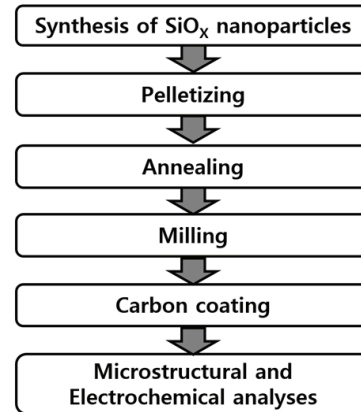


Fig. 1. Process flow chart.

표현하였다. 그림 1은 실험 과정을 도식화한 것이다. 조립 과정은 다음과 같다. SiO_x 나노입자를 20 mm 직경의 원통형 금형(mold)에 10 ton/cm^2 의 압력을 가해 펠렛(pellet)으로 제조하였다. SiO_x 나노입자의 탭밀도는 0.048 g/cm^3 였으나, 펠렛 제조 후 분말의 팩킹 밀도는 1.20 g/cm^3 내외로 증가하였다. 펠렛은 알루미늄 튜브 퍼니스(alumina tube furnace)에서 혼합가스(Ar based 4% H_2 gas)가 흐르는 환원 분위기로 열처리하였다. 열처리는 900, 1,000 및 1,100°C에서 3시간 동안 진행하였으며, 각각 G1, G2 및 G3로 명명하였다. 열처리 온도는 SiO_x 의 완전한 환원($\text{SiO}_x \rightarrow \text{Si} + \text{SiO}_2$)이 발생하는 온도(1,200°C) 이하로 설정하였다 [15-19]. 승온 속도와 분위기 가스 유량은 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 400 sccm으로 고정하여 변수를 최소화하였다. 모든 분말의 낮은 전기전도도와 불안정한 SEI layer 형성을 해결하기 위해, 탄소 코팅(carbon coating) 후 분말 특성을 조사하였다. 탄소 코팅은 튜브 타입 퍼니스에서 화학기상증착법(chemical vapor deposition)을 이용하여 진행하였다. 톨루엔(toluene)을 소스로, 환원 분위기(Ar based 4% H_2 gas, 200 sccm), 900°C에서 나노입자는 15분, 조대화된 입자는 10분 동안 수행하였다. 나노입자의 경우, 비표면적이 넓어 동일한 시간으로 코팅 시, 더 적은 탄소량이 코팅되어서 나노입자와 조대화된 입자들의 코팅 시간을 다르게 하였다. 코팅 이후, 모든 샘플들은 약 20~30 wt%의 질량 증가를 보였다.

제조된 입자의 분말 특성 확인하기 위해, 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, FE-SEM, S-4800, Hitachi High-Technologies Corp.)을 통해 입자의 형태를 확인하였으며, FE-SEM 분석 전, 1~2 nm의 Os 코팅을 진행하였다. Cu $K_{\alpha 1}$ 선(1.5406

Å)을 이용한 X선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD, D/MAX 2000, Rigaku Corp.)을 통해 결정구조를 조사하였다. Scan speed 5°/min (40 kV, 100 mA)으로 10~90° 구간에서 측정하였으며, XRD의 모든 패턴은 최대 높이인 22°의 피크 세기(peak intensity) 값으로 표준화(normalization)하였다. 또한, 라만 분석(Raman, XperRam Compact Raman Imaging System, Nanobase Inc.)을 이용하여 Si-Si 결합 형태의 변화를 관찰하였다. 2.5 mm beam size의 532 nm DPSS (diode pumped solid state) laser가 사용되었고, 440~540 cm⁻¹의 스펙트럼이 얻어졌다. 라만 분석 시, 단결정 Si 기판을 기준으로 교정(calibration)하였으며, 모든 라만 스펙트럼은 가장 높은 피크 세기로 표준화하였다.

전기화학 특성을 확인하기 위해, 충·방전 실험을 진행하였다. 상대극이 Li metal foil인 반쪽 전지(half cell)로 전기화학 특성을 확인하였으며, 전극 슬러리는 활물질과 도전재(denka black, Denka Inc.), 바인더(carboxymethyl cellulose and Styrene-Butadiene rubber, CMC/SBR)를 사용하여 제조하였다. 전극 슬러리 제조 시, 나노입자의 경우는 활물질, 도전재 및 바인더의 비율이 각 60, 20 및 20 wt%이었고, 조대화된 입자의 경우는 활물질, 도전재 및 바인더의 비율이 각 80, 10 및 10 wt%이었다. 전극 슬러리는 30분 동안 진공오븐에서 건조하였으며, 모든 전극의 로딩레벨 (loading level)은 1.38~1.64 mg/cm²로 제어하였다. 제작한 전극은 Ar 분위기의 글러브 박스 안에서 coin-type cells (CR2032)로 조립하였다. 분리막은 Celgard 2400을, 전해액은 1M LiPF₆ EC:DEC = 1:1 (v/v) with 3 vol% FEC (Soulbrain Inc.)을 사용하였다. 제작한 반쪽 전지는 상온(25°C)에서 24시간 안정화시킨 후, 충·방전기(WBCS 3000, Won A Tech Inc.)를 이용하여 전기화학 특성을 평가하였다. CC (constant current)/CV (constant voltage) 모드로 첫 번째 사이클은 0.01~1.5 V 작동전압하에서 0.1 c-rate로 측정하였고, 두 번째 사이클은 0.01~1.0 V 작동전압하에서 0.1 c-rate로 측정하였다. 세 번째부터 마지막 사이클까지는 0.01~1.0 V 작동전압하에서 0.5 c-rate로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 나노입자(G0) 및 조대화 입자들(G1, G2 및 G3)의 미세구조를 분석한 결과이다. 그림 2(a)에서 보이는 바와 같이, G0은 10~20 nm 크기를 갖는 비구형

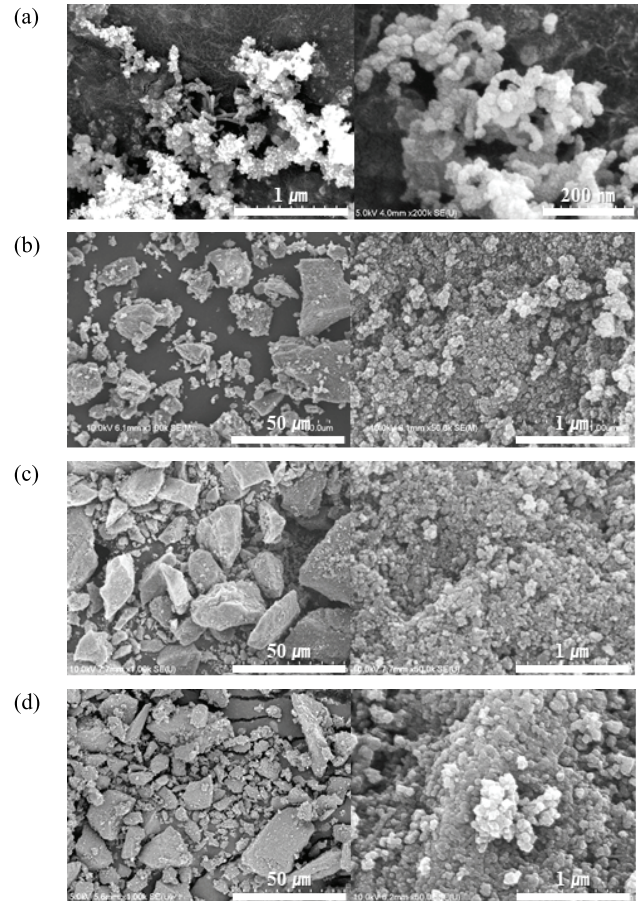


Fig. 2. FE-SEM image of (a) nanoparticles (G0) and granulated microparticles by various annealing temperatures [(b) G1, (c) G2, and (d) G3].

의 입자와 일부 와이어 형태가 혼합되어 있다. 본 연구에서 사용된 나노입자는 제조 공정 중 급속 냉각 (quenching)을 통해 제조되어, 입자의 성장(growth) 시간이 짧아 보통 20 nm 이하의 크기를 갖는다 [11]. 또한, 결정질 Si의 입자는 입방(cubic) 구조를 가지고 있어, 등방성 성장으로 인한 구형의 형태를 나타내나, SiO_x는 비등방성 성장을 하므로 비구형의 형태를 가진다. 고배율 사진에서 보이는 바와 같이, 입자 간 넥킹(necking)으로 인해, 공극(pore)이 형성되어 있다. 나노 와이어의 경우, 나노입자들의 방향성 성장에 기인한 것으로 보이나, 구체적인 성장 거동에 대해서는 추가 연구가 필요하다. 조대화된 입자들(G1, G2 및 G3)은 1~70 μm의 크기로 입자의 편차가 큰 다각형으로 관찰된다. 다양한 입자 크기 분포는 펠레타이징, 열처리한 입자를 유발로 분쇄한 후 특별한 분별작업을 수행하지

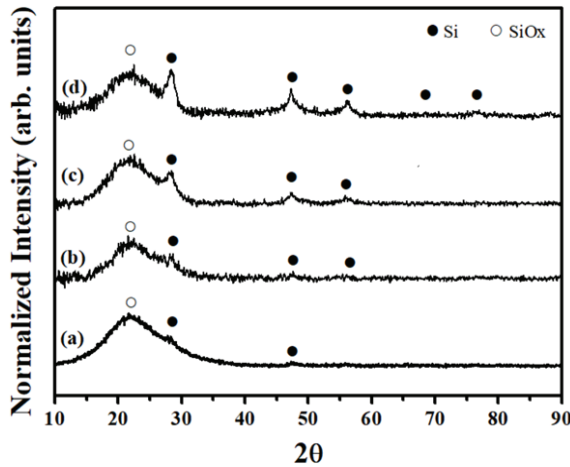


Fig. 3. XRD patterns of (a) nanoparticles (G0) and granulated microparticles by various annealing temperatures [(b) G1, (c) G2, and (d) G3].

않은 것에 기인한다. 고배율 사진에서 보이는 바와 같이, 나노입자의 형태가 남아 있으나, 나노입자에 비해 입자간 공극이 감소하였다. 각 열처리 온도별 차이는 뚜렷하지 않지만, G3의 경우는 고배율에서 나노입자의 크기가 소폭 증가한 것을 확인할 수 있다. 이는 1,100°C에서 열처리한 G3의 경우만 소결(sintering)효과에 따른 입자간 aggregation이 일어난 것으로 해석될 수 있다.

그림 3은 나노입자 및 조대화 입자들의 결정 구조 확인을 위해, 분석한 XRD 패턴이다. 모든 패턴은 22°의 피크 세기 값으로 표준화하였다. 그림 3(a)는 G0의 XRD 패턴으로 15~35°에서 넓고 완만한 구간이 관찰되는데, 이는 비정질 SiO_x에 의한 것이다. 또한, 미세한 28.3°, 47.3° 피크들은 각각 결정질 Si의 입방(cubic) 구조에서 (111) 및 (220) 회절 면을 나타낸다(JCPDS, No. 75-0589). 따라서 G0은 대부분 비정질 SiO_x로 이루어져 있으며, 소량의 결정질 Si이 혼합된 형태임을 알 수 있다. 그림 3(b), (c) 및 (d)는 G0을 각 900, 1,000 및 1,100°C에서 열처리한 G1, G2 및 G3의 XRD 패턴이다. 열처리 온도가 높아질수록 비정질 SiO_x 피크 대비 결정질 Si 피크의 크기가 높아지며 G3의 경우, 결정질 Si 피크가 28.3°, 47.3°, 56.1°, 69.1° 및 76.3° [각 결정질 Si의 입방 구조 (111), (220), (311), (400) 및 (331) 면에서 회절]에서 분명하게 관찰된다. 이는 열처리를 통해 일부 비정질 SiO_x가 결정질 Si로 결정화(crystallization)되었음을 나타내며, 열처리 온도가 높을수록 결정도(crystallinity)가 높아짐을 의미한다. 환원된 산소는 입자 내부에서 SiO₂를 형성하는 데 소

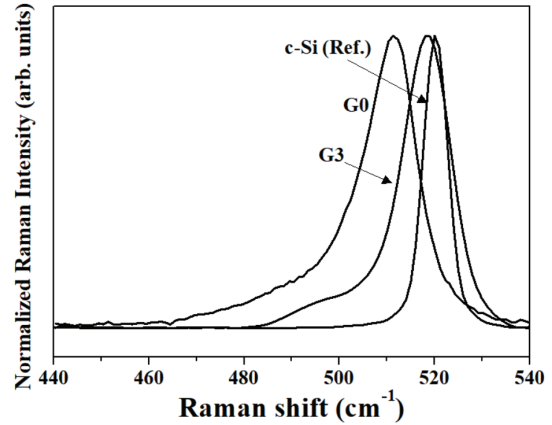


Fig. 4. Raman spectra of single crystalline Si as a reference, G0, and G3.

비되었을 것으로 추측하나, XRD 패턴에서는 확인되지 않았다. 하지만 본 연구실의 선행 연구에 의하면, XPS 분석을 통해 SiO_x가 1,000°C 이상에서 Si + SiO₂로 상 분리되는 것을 확인한 바 있다.

열처리 후 결정 변화를 좀 더 자세히 확인하기 위해, 그림 4와 같이 G0과 G3의 라만 분석을 수행하였다. Ref.는 단결정 Si 기판의 라만 스펙트럼이며, 모든 라만 스펙트럼은 가장 높은 피크 세기로 표준화하였다. Ref. Si은 결정질 Si-Si 결합을 나타내는 520 cm⁻¹에서 좁은 피크를 가진다. 본 연구에서는, 관찰이 어려운 Si-O 결합 대신, 480~520 cm⁻¹에서 나타나는 비정질 Si-Si 결합을 바탕으로 비정질 SiO_x 양을 유추하였다 [20]. SiO_x 나노입자인 G0는 460~500 cm⁻¹ 부근의 완만한 밴드를 가지고 있는데, 이는 비정질 Si-Si (본 연구에서는 SiO_x 내의 비정질 Si-Si 결합으로 고려)에서 기인한 것으로 보인다. 또한, 피크가 ref.에 비해 511 cm⁻¹로 청색변이(blue shift)된 것은 나노입자의 큰 비표면적에 기인하는 것으로 해석된다. 보다 구체적으로, 나노입자의 표면은 결합의 일종으로, 결합으로 인한 청색변이가 발생하며, 이 변이량은 비표면적에 비례할 것이다. 즉, 나노입자의 크기가 작을수록 비표면적이 증가하고, 이에 따른 결합량이 증가하여, 청색변이를 발생시키는 것이다 [21]. 1,100°C 열처리 후인 G3의 라만 스펙트럼은 G0보다 ref. 피크 방향으로 이동되고, 비정질 SiO_x에 기인한 낮은 파수의 밴드는 상대적으로 사라진 것을 알 수 있다. 이는 Si의 결정화가 일어나고 있다는 또 다른 증거이다. 이와 함께, 최대 피크 위치의 이동은 일부 나노입자들의 aggregation에 의한 입도 증가가 발생했다는 확고한 증거이다.

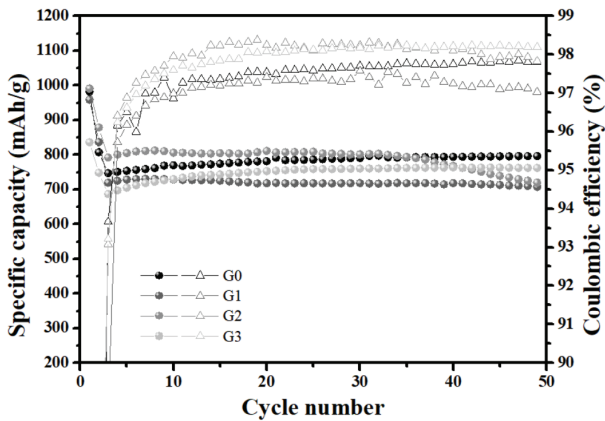


Fig. 5. Cycle performances of nanoparticles (G0) and granulated microparticles by various annealing temperatures (G1, G2, and G3).

조대화된 입자들의 전기화학적 특성 변화를 확인하기 위하여, SiO_x 나노입자를 포함한 열처리 온도에 따른 조대화 입자들의 충·방전 사이클 특성(cycle performance)을 그림 5와 같이 관찰하였다. G0은 초기 충전, 방전 용량이 각각 1,880.3 mAh/g, 982.0 mAh/g이었으며, 초기 쿨롱 효율 52.2%, 충·방전 사이클 50회 이후 용량 유지율은 81.1%이었다. SiO_x 나노입자인 G0은 높은 비표면적으로 인해 다량의 SEI layer 형성으로 낮은 초기 쿨롱 효율을 갖는 특징을 가지고 있다. 이와 함께, 초기 리튬 삽입(insertion) 시 생성되는 다양한 비가역 화합물 형성도 초기 쿨롱 효율 감소의 주요 원인이 될 것이다. 반면, 미세구조 분석에서 논의한 바와 같이, 입자들 간 공극이 실리콘 충·방전 시 발생하는 부피 팽창에 대한 버퍼층(buffer space) 역할을 하며, 높은 용량 유지율을 나타내고 있다. 위에서 언급한 비가역 화합물은 상대적으로 높은 기계적 강도를 가지고 있어, 추가적인 버퍼 역할을 할 것이다. G1과 G2는 각각 초기 충전 용량 1,868.4 mAh/g, 1,842.5 mAh/g, 초기 방전 용량 959.0 mAh/g, 991.2 mAh/g과 초기 쿨롱 효율 51.3%, 53.8%로 G0과 유사하다. 입자의 크기가 나노사이즈에서 마이크로사이즈로 변화하였음에도 불구하고 전기화학 특성에 큰 변화가 없는 것처럼 보인다. 이는 입자의 비표면적이나 밀도의 변화가 전기화학 특성의 변화를 가져올 만큼 충분하지 않기 때문이라 해석된다. G3의 경우, 초기 충전 용량 1,370.5 mAh/g, 초기 방전 용량 836.1 mAh/g, 초기 쿨롱 효율 61.0%였다. 주목할 만한 것은, 초기 방전 용량은 소량 감소한 반면, 초기 충전 용량이 크게 감소하였다. 이로 인해, 초기 쿨롱 효율이 증가하였다. 또 한 가지 주목할 만

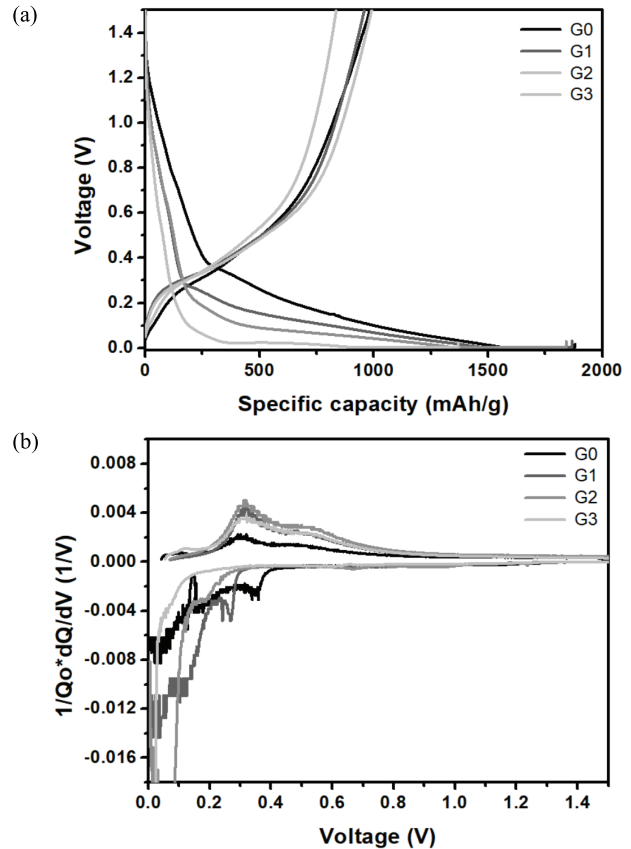


Fig. 6. (a) The first voltage profiles and (b) differential capacities of nanoparticles (G0) and granulated microparticles by various annealing temperatures (G1, G2, and G3).

한 결과로, 50회 충·방전 후 용량 유지율의 경우, G1 및 G2는 나노입자에 비해 오히려 감소하는 경향성을 나타내었으나, G3은 오히려 91.1%로 급격하게 증가한 것을 알 수 있다. 위와 같은 연구 결과로부터, 단순한 조대화만으로 충분한 나노입자의 전기화학 특성 변화를 가져올 수는 없으며, 최소한의 결정구조 및 입도 변화가 수반될 경우에만 기대했던 전기화학 특성 향상을 가져올 수 있다는 것을 확인할 수 있다. 이에 대한 보다 면밀한 관찰을 위해, 초기 충·방전 전압 및 미분용량곡선 분석을 수행하였다.

그림 6(a)와 (b)는 각각 G0, G1, G2 및 G3의 첫 사이클에 대한 전압 곡선(voltage profile)과 전압 곡선의 미분 값을 나타낸 미분용량곡선(differential capacity)이다. G0은 가장 비표면적이 크고 밀도가 낮은 경우일 것이다. 첫 250 mAh/g에 해당하는 용량은 Li 삽입 중에 SEI layer 형성 및 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 및 Li_2SiO_3 와 같은 비가역상의 형성에 기인할 것이다 [22]. 0.8 V (vs. Li^+ /

Li) 근방의 SEI 형성에 기인한 첫 평탄면을 제외하고, 두 번째 평탄면이 0.33 V에서 확인되었다. 선행 연구에 의하면, 이 평탄면은 $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ 와 Li_4SiO_4 의 형성에 의한 것으로 알려져 있다 [22]. 이후 형성된 Li_4SiO_4 을 기반(matrix)으로 하여, 추가적인 가역 반응에 의해 Li_7Si_3 및 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 상이 형성되고, 최종적으로 Li_4SiO_4 의 분해를 통해 Li_2O 및 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 상이 형성되는 것으로 해석 가능하다. 반대로 산화반응곡선에서는, 비정질상 가역상인 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, Li_7Si_3 및 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 상에서 Li이 탈리되고, 일부는 다시 Li_4SiO_4 상을 형성하는 것으로 알려져 있다. 조대화된 G1 및 G2는 G0과 유사한 전기화학적 거동을 보이고 있으나, SEI 형성 및 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 및 Li_2SiO_3 의 비가역상의 양이 상대적으로 감소한 것을 알 수 있다. 이는 조대화를 통해 분말의 비표면적이 감소하였고, 이로 인해, 비가역 반응의 양이 감소한 것으로 해석된다. 이와 함께, 그림 6(b)에서 보이는 바와 같이, $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ 와 Li_4SiO_4 의 형성에 의한 두 번째 평탄면의 전위가 감소하는 것을 확인할 수 있다. G3의 경우, 미세구조 분석에서도 확인한 바와 같이, G1과 G2와 달리 상대적으로 다량의 결정성 Si의 형성뿐만 아니라 [23], 입도가 성장한 것을 확인할 수 있었다. 추가적인 입도 성장은 추가적인 비표면적 감소와 밀도 증가를 가져와, 보다 작은 SEI layer와 초기 비가역상의 양 감소를 가져온 것을 확인할 수 있었다. 또한, 그림 6(b)에서 보이는 바와 같이, $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ 와 Li_4SiO_4 의 형성에 기인하는 평탄면이 G3에서는 관찰되지 않았다. 이는 Li_4SiO_4 의 형성 없이 Li-Si alloying이 진행되었다는 것을 의미하고 있다. 이와 같은 결과로 인해, 충분한 열처리로 인한 입도 및 밀도 증가는 비가역상의 형성을 억제하는 데 효과적이며, 결론적으로 비가역용량을 감소시킨다는 것을 알 수 있었다.

나노입자와 조대화된 입자들의 초기 가역 용량, 초기 쿨롱 효율, 50회 충·방전 후 용량 유지율 및 전극의 부피 팽창률(swelling) 비교를 위해, 그림 7과 같이 요약하였다. G0, G1 및 G2는 충·방전 중 일어나는 산화, 환원 반응의 거동은 다르나, 결과적인 초기 가역 용량은 비슷하였다. G0, G1 및 G2는 모두 959.0~991.2 mAh/g 내외의 초기 가역 용량을 나타내었다. 반면, G3의 초기 가역 용량은 836.1 mAh/g로 감소하였다. 앞에서 논의한 바와 같이, 조대화를 통해 일어나는 비표면적 감소는 SEI layer의 양과 일부 비가역상의 감소를 가져오지만, 최종적인 초기 쿨롱 효율을 향상시키기에는 충분하지 않았다. G0, G1 및 G2는 모두 51.3~53.8% 범위 내의 값을 가졌다. 하지만 G3의 경우, 앞서 언급한

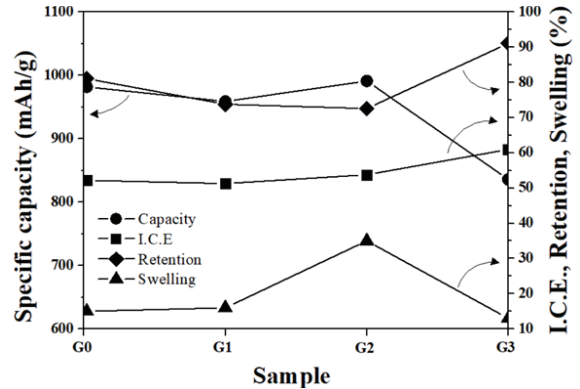


Fig. 7. Initial reversible capacity (circle pattern), initial coulombic efficiency (square pattern), capacity retention (diamond pattern) and swelling after 50 cycles (triangle pattern) of G0, G1, G2, and G3.

바와 같이, 감소한 초기 가역 용량에 비해, 초기 비가역 반응이 감소하여 초기 쿨롱 효율이 61.0%로 증가하였다. 또한, 조대화된 입자들은 나노입자에 비해 상대적으로 낮은 공극량으로 부피 팽창에 대한 버퍼층이 감소하여, 용량 유지율 저하와 부피 팽창률 증가가 예상된다. 실제로, 조대화된 입자들은 나노입자에 비해 50회 충·방전 후 용량 유지율이 감소하는 경향을 보였다. 하지만 G0, G1 및 G2 모두 72.6~81.1% 사이의 용량 유지율을 보였으며, 기존 Si에 비하면 여전히 매우 높은 값을 갖는다. 반면, 50회 충·방전 후 전극의 부피 팽창률 역시, 조대화된 입자들은 보다 크게 증가하여, G2의 경우, 35%의 팽창률을 나타내었다. 하지만 G3은 이러한 경향성을 보이지 않았으며, 91.1%의 용량 유지율과 13%의 팽창률을 나타내었다. 이는 입자들 간 aggregation으로 인해 향상된 기계적 강도가 추가적인 버퍼 역할을 하며 높은 용량 유지율과 낮은 전극 부피 팽창률을 보인 것으로 해석된다. 본 연구 결과, 단순한 조대화만으로 나노입자의 전기화학 특성은 급격한 향상을 기대할 수 없으며, 최소한의 결정구조 및 aggregation에 기초한 입도 변화가 수반되어야 한다는 것을 알 수 있었다.

4. 결론

나노 구조화된 SiO_x 는 높은 비표면적으로 인해, 낮은 초기 쿨롱 효율 등의 단점들이 있다. 이를 보완하기 위해, 합성한 SiO_x 나노입자를 마이크로 크기의 입자로 조대화하였다. 열처리 온도를 달리하여 조대화를

수행한 후, 미세구조 분석과 충·방전 특성 평가를 통해 미세구조와 전기화학적 특성의 관계를 조사하였다. 미세구조 분석을 통하여 본 연구의 나노입자는 10~20 nm의 크기를 갖고, 다량의 공극을 포함한 비구형의 입자로, 대부분 비정질 SiO_x로 이루어져 있으며, 소량의 결정질 Si이 혼합된 형태임을 확인하였다. SiO_x 나노입자의 전기화학 특성 확인 결과, 초기 가역 용량 982.0 mAh/g, 초기 쿨롱 효율 52.2%, 용량 유지율 81.1% 및 부피 팽창률 16%의 특성을 보였다. 나노입자는 열처리를 통해 일부 비정질 SiO_x가 결정질 Si로 결정화되었으며, 열처리 온도가 높을수록 결정도가 높아졌다. 또한, 1,100°C 열처리한 경우, 결정화만이 아니라, 일부 나노입자들의 aggregation에 의한 입도 증가가 발생하였다. 1,100°C에서 조대화된 분말의 전기화학 특성 확인 결과, 초기 가역 용량 836.1 mAh/g, 초기 쿨롱 효율 61.0%, 용량 유지율 91.1% 및 부피 팽창률 13%의 우수한 특성을 확보할 수 있었다. 특히, 초기 쿨롱 효율의 경우, 52.2%에서 61.0%로 약 10% 향상되었다. 이와 같은 결과로부터, 충분한 열처리로 인한 입도 및 밀도 증가는 비가역상의 형성을 억제하는 데 효과적이며, 결정질 Si의 양을 증가시켜, 보다 많은 가역상 확보가 가능하다는 것을 알 수 있었다. 또한, 단순한 조대화만으로 나노입자의 전기화학 특성 향상을 가져올 수는 없으며, 최소한의 결정구조 및 입도 변화가 수반될 경우에만 기대했던 전기화학 특성 향상을 가져올 수 있다는 것을 확인하였다.

ORCID

Boyun Jang

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

감사의 글

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

REFERENCES

- [1] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, and D. Aurbach, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 3243 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C1EE01598B>]
- [2] L. F. Cui, L. B. Hu, J. W. Choi, and Y. Cui, *ACS Nano*, **4**, 3671 (2010). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nn100619m>]
- [3] 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>]
- [4] M. T. McDowell, S. W. Lee, W. D. Nix, and Y. Cui, *Adv. Mater.*, **25**, 4966 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201301795>]
- [5] I. W. Seong, K. T. Kim, and W. Y. Yoon, *J. Power Sources*, **189**, 511 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.029>]
- [6] A. Netz, R. A. Huggins, and W. Weppner, *J. Power Sources*, **119**, 95 (2003). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00132-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00132-0)]
- [7] X. Zhao, C. M. Hayner, M. C. Kung, and H. H. Kung, *Adv. Energy Mater.*, **1**, 1079 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201100426>]
- [8] G. Zhao, L. Zhang, Y. Meng, N. Zhang, and K. Sun, *Mater. Lett.*, **96**, 170 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.01.073>]
- [9] Q. Si, M. Matsui, T. Horiba, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Seki, and N. Imanishi, *J. Power Sources*, **241**, 744 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.090>]
- [10] Z. Zhang, Y. Wang, Q. Tan, D. Li, Y. Chen, Z. Zhong, and F. Su, *Nanoscale*, **6**, 371 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C3NR04323A>]
- [11] 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>]
- [12] J. Y. Li, Q. Xu, G. Li, Y. X. Yin, L. J. Wan, and Y. G. Guo, *Mater. Chem. Front.*, **1**, 1691 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C6QM00302H>]
- [13] F. Luo, B. Liu, J. Zheng, G. Chu, K. Zhong, H. Li, X. Huang, and L. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A2509 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0131514jes>]
- [14] D. C. Lin, Z. Lu, P. C. Hsu, H. R. Lee, N. Liu, J. Zhao, H. Wang, C. Liu, and Y. Cui, *Energy Environ. Sci.*, **8**, 2371 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C5EE01363A>]
- [15] M. Zacharias, J. Heitmann, R. Scholz, U. Kahler, M. Schmidt, and J. Bläsing, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 661 (2002). [DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1433906>]
- [16] L. X. Yi, J. Heitmann, R. Scholz, and M. Zacharias, *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, S2887 (2003). [DOI: <https://stacks.iop.org/JPhysCM/15/S2887>]
- [17] K. Kamitsuji, S. Ueno, H. Suzuki, Y. Kimura, T. Sato, T. Tanigaki, O. Kido, M. Kurumada, and C. Kaito, *Astron. Astrophys.*, **422**, 975 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1051/0004-6361:20034353>]
- [18] Z. Zhao, F. Xue, Y. Mao, N. Chen, and T. Wang, *Opt. Fiber Technol.*, **41**, 193 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016>]

- j.yofte.2018.01.016]
- [19] M. Adachi, S. Fujii, M. Kiyama, Y. Yamamoto, S. Nishino, M. Omprakash, A. Yamamoto, A. Makino, and T. Takeuchi, *Materials Today: Proceedings*, **5**, 10291 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.12.276>]
- [20] C. Hoeltgen, J. E. Lee, and B. Y. Jang, *Electrochim. Acta*, **222**, 535 (2016) [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.11.006>].
- [21] 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>]
- [22] 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>]
- [23] 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>]