


# 리튬이온전지용 비정질 탄소 도전재의 표면적 및 흑연화도에 따른 SiOx 음극 활물질 특성 연구

강형규, 김성수 

충남대학교 에너지과학기술대학원

## Effect of Surface Area and Crystallinity of Amorphous Carbon Conductive Agent in SiOx Anode on the Performance of Lithium Ion Battery

Hyoung-Kyu Kang and Sung-Soo Kim

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

(Received September 21, 2022; Revised October 11, 2022; Accepted October 11, 2022)

**Abstract:** Herein we investigated the effect of the conductive agent on the electrochemical performance of the SiOx anode. SiOx anodes have a relatively low volume expansion (~160%) compared to Pure-silicon, but have a problem in that they have a poor electrical conductivity characteristic. In this study, physical and electrochemical measurements were performed using two 0-dimensional amorphous carbon conductive agents with different crystallinity and surface area. The crystal structure of the conductive agents and the local graphitization degree were analyzed through XRD and Raman, and the surface area of the particles was observed through BET. In addition, the electrical performance according to the graphitization degree of the conductive agents was confirmed through a 4-point probe. As a result of the electrochemical cycle and rate performance, it was confirmed that the performance of SiOx using a conductive agent having a low graphitization degree and a high surface area was improved. The results in this study suggest that the graphitization degree and surface area of the amorphous carbon conductive agent may play an important role in the SiOx electrode.

**Keywords:** SiOx, Conductive agent, Amorphous carbon, Anode, Li-ion battery

### 1. 서론

전기자동차, 휴대용 전자기기, 대용량 에너지 저장장치와 같은 어플리케이션에 적용되는 가장 유망받는 전원공급장치 중 하나로서 최근 고에너지밀도, 고출력밀도의 전지를 위한 개발이 지속되고 있다 [1,2]. 리튬이 산화, 환원하는 반응은 자연에 존재하는 모든 원소의 반응중 가장 낮

은 표준 환원전위(-3.04 V vs. standard hydrogen electrode)를 나타내기 때문에 이를 전지의 산화, 환원 source로 적용하면 전지의 높은 에너지 구현이 가능하다 [3,4]. 하지만 전지에 리튬메탈 음극을 적용시 충방전시 야기되는 수지상(dendrites) 성장으로 인해 전지의 단락을 일으킬 수 있어 사용이 제한된다 [5]. 이러한 문제로 인해 리튬과 반응하는 금속(C, Si, Sn, Sb, Bi, Al등)과 리튬계 합금(Li<sub>x</sub>M)을 형성하여 사용하는 방법이 검토된 바 있다 [6]. 이렇게 제안된 리튬계 합금 음극중 가장 성공하여 상용화된 음극소재는 탄소계 음극이다. 탄소계 재료는 산화, 환원전위가 리튬메탈과 가장 유사할 뿐 아니라 충방전시 야기되는 구조변화가 적기 때문에 우수한 사이클 성능을

✉ Sung-Soo Kim; [kimss@cnu.ac.kr](mailto:kimss@cnu.ac.kr)

Copyright ©2023 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.

나타내지만 낮은 이론용량( $\text{LiC}_6$ ,  $372 \text{ mAh g}^{-1}$ )으로 인해 고에너지밀도 배터리 구현이 어렵다는 단점이 있다 [7,8]. 이러한 한계를 극복하기 위해 실리콘과 같은 비탄소계 음극활물질이 집중적으로 연구되고 있다. 실리콘은 리튬원자 15개당 4개의 실리콘 원자와 반응하기 때문에 높은 이론용량( $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ,  $3579 \text{ mAh g}^{-1}$ )을 가졌을 뿐만 아니라 풍부한 매장량으로 인해 가격이 저렴하다는 이점이 있다 [9]. 하지만 실리콘계 음극 소재는 충전시 큰 부피팽창(~300%)이 발생한다. 실리콘의 부피변화는 크게 총 세가지의 문제를 야기시키는데 첫째로 실리콘 입자에 균열이 발생하여 분쇄가 일어나고, 둘째로 표면에 형성된 환원피막이 파괴 및 재생성을 반복하며, 마지막으로 집전체로부터 합제가 박리되어 고립되는 문제가 있다 [10,11]. 그 결과 전지는 사이클이 진행됨에 따라 급격한 용량 감소를 하게 된다. 이러한 문제를 개선하기 위해 입자의 미세화 [12], 실리콘계 합금 [13,14], 다공성 실리콘 [15], 탄소코팅 [16], 등의 연구가 활발히 진행되고 있다. 또한 실리콘 산화물( $\text{SiO}_x$ )을 제조하는 방법이 연구되고 있다.  $\text{SiO}_x$ 는 첫 사이클 충전시 가역반응을 하는 Si과 비가역 반응을 하는  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 와 같은 산화물 매트릭스로 분해되어 생성된 산화물 매트릭스가 부피팽창을 억제하게 되는데, 확실히 상대적으로 억제된 부피팽창(~160%)을 보이기 때문에 많은 관심을 받고 있다 [17]. 하지만 충전시 생성되는 비가역 리튬산화물 상으로 인한 낮은 초기효율과, 산화물 특유의 낮은 전기전도도로 인해 상용화 전지의 적용에 어려움이 있다 [18,19]. 이러한 문제의 개선을 위해 Pre-lithiation [20], 탄소코팅 [21], Mg, Ni, Fe, Al과 같은 이종원소 도핑 [22,23]과 같은 연구가 진행되고 있다. 이중 이종금속원소를 도핑하는 방법은 첫사이클 충전시 전기화학적으로  $\text{Mg}_y\text{SiO}_x$ 와 같은 비활성인 합금을 생성하기 때문에 기계적 강도와 구조적 안정성이 향상되어 초기 가역성을 개선할 수 있다. 또한 합제전극 제작시 우수한 성능의 탄소 도전재를 첨가하면  $\text{SiO}_x$ 의 낮은 전기전도도를 향상시킬 수 있다 [24]. 전극 제작시 소량 첨가되는 탄소 도전재는 전극의 전기전도성을 보완하기 위해 사용되며, 이는 로딩레벨, 전극밀도와 같이 전극 설계시 고려되어야 하는 요인들에 중요한 영향을 끼친다 [25,26]. 이러한 탄소 도전재의 성능은 입자의 표면적 및 흑연화도, 입자형상 및 입경과 같은 파라미터에 큰 영향을 받는다 [27-29].

본 연구에서는 Thermal evaporation을 통해 합성된 Mg가 도핑된  $\text{SiO}_x$  활물질에 표면적과 흑연화도가 다른 0차원 도전재를 사용하여 물리적, 전기화학적 측정을 하였다. 도전재의 결정구조 및 흑연화도는 XRD, Raman을 통해 측정하였으며, SEM을 통해 입자의 크기 및 형상을 확

인하였다. 도전재의 표면적은 비표면적 분석기를 이용한 후 BET방법을 기반으로 측정하였으며, 도전재의 물성에 따른 전기적 성능은 4-point probe를 이용하여 측정하였다. 이렇게 물성분석을 통해 도전재의 물리적 특성에 따른 전기화학적 특성변화를 측정하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 Mg-SiO<sub>x</sub> 합성

Mg-SiO<sub>x</sub> 분말(테라테크토스 제공)은 thermal evaporation 공정을 통해 합성하였다. Si와 SiO<sub>2</sub> 분말을 1:1 몰비로 혼합 후 Mg 분말을 6 wt% Si-SiO<sub>2</sub> 혼합물에 첨가하였다. 제조된 혼합물은 1 Torr 진공조건 하에 1400도 온도에서 Mg-Si-SiO<sub>2</sub> 혼합물을 증발시켜 기판에 증착시켰다. 이후 약 1,000°C의 온도로 냉각하여 Bulk-type Mg-SiO<sub>x</sub>을 얻은 후 jet milling을 이용하여 SiO<sub>x</sub>를 분쇄하여 평균입경 1 μm의 분말을 제조하였다.

### 2.2 탄소 도전재의 물성

상용 도전재인 덴카블랙(DB)과 TDC (the carbon studio designing carbon) 도전재(더카본스튜디오 제공)의 여러가지 물성 분석을 수행하였다. 우선 도전재의 결정구조를 분석하기 위해 X선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD, RiGAKU, Smartlab)장비를 이용하여  $5^\circ \text{ min}^{-1}$  주사속도로  $5\sim 60^\circ$ 의 범위에서  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.54\text{\AA}$ ) 타겟을 사용하였다. Raman spectra는 LabRAM HR-800 분광계 장비로 514 nm의 파장을 이용하여 수행되었다. 도전재의 입자 크기 및 표면 형상을 관찰하기 위해 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM, Merlin Compact, Carl Zeiss)을 이용하였다. 도전재의 표면적과 기공분포를 분석하기 위해 비표면적분석기(ASAP 2420)을 이용하여 100°C에서 질소 흡, 탈착 등온 측정을 한 후 Brauner-Emmett-Teller (BET) 및 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 방법을 기반으로 샘플의 비표면적 및 기공분포를 측정하였다. 또한 물성에 따른 SiO<sub>x</sub> 합제의 전기적 성능을 측정하기 위해 PET(Polyethylene terephthalate)필름 위에 (SiO<sub>x</sub> : 도전재 : PVdF = 80 : 10 : 10)비율로 제작한 슬러리를 두께 약 10 μm로 캐스팅한 후 40°C에서 진공건조하였다. 이후 건조된 합제를 면적  $2.01 \text{ cm}^{-2}$ 로 펀칭 후 four-point probe 측정을 수행하였다.

### 2.3 전기화학적 성능 평가

서로 다른 도전재를 사용한 SiOx 전극의 전기화학 성능을 평가하기 위해 80 wt%의 SiOx와 10 wt%의 도전재와 10 wt%의 PAI 바인더(polyamide-imide, solvay torlon 4000T-HV)을 NMP (N-methyl-2-pyrrolidinone)에 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 이후 로딩레벨 1.8~2 mg cm<sup>-2</sup>을 타겟으로 Dr blade를 이용하여 Cu 집전체 위에 캐스팅한 후 110°C 진공분위기에서 건조하였다. 이후 PAI 바인더의 이미드화를 위해 튜브퍼니스(Ajeon Heating Industrial Co, KR)에서 승온속도 3°C min<sup>-1</sup>으로 400°C 까지 승온시킨 후 1시간동안 아르곤가스 분위기 하에 어닐링 하였다. 이후 전기화학 평가를 하기 위해 상대전극 Li-metal, Poly ethylene(W-scope Korea) 분리막, 1 M의 LiPF<sub>6</sub>가 (EC:EMC = 3:7 vol% + 10% FEC, Donghwa) 카보네이트 용매에 해리된 전해액을 사용하여 coin-cell(Wellcos Corp, CR2016 type)을 아르곤가스가 채워진 glove box에서 조립하였다. 이렇게 제작된 코인셀의 전기화학적 특성은 정전류-수명, 출력 평가와 교류임피던스를 통해 평가되었다. 첫 번째 사이클은 200 mA g<sup>-1</sup>의 전류로 5 mV까지 충전한 후 5 mV에서 100 mA g<sup>-1</sup>의 전류가 될 때까지 일정한 전압이 유지되는 정전압모드로 진행하였고, 후속 방전에서 200 mA g<sup>-1</sup>의 전류로 1.5 V까지 진행되었다. 후속 사이클에서는 전류밀도와 방전종지전압이 달라졌는데, 1,000 mA g<sup>-1</sup>의 전류밀도와 1.0 V의 방전종지전압 하에 진행되었다. 출력평가는 수명평가와 동일한 첫 사이클 화성 이후 동일 전압범위에서 200 mA g<sup>-1</sup>로 충전 전류밀도를 고정하고, 다양한 전류로 방전하였다. 임피던스 실험은 진폭 10 mV를 사용한 100 kHz~1 mHz의 주파수 범위에서 ZIVE LAB (Won A Tech)을 사용하여 평가하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 탄소 도전재의 물성 분석

서로 다른 두 탄소 도전재의 결정구조를 확인하기 위해 XRD 분석을 수행한 결과를 그림 1에 나타내었다. 모든 XRD 패턴은 15~30°에 걸친 완만하고 넓은 탄소의 (002) plane peak과 40~50°부분의 (110) plane peak를 확인하였다. 이로써 두 도전재 모두 전형적인 비정질 탄소 구조를 나타내고 있음을 확인하였다.

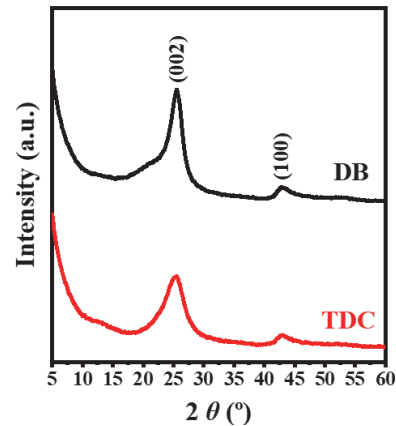


Fig. 1. XRD pattern of carbon conductive agent.

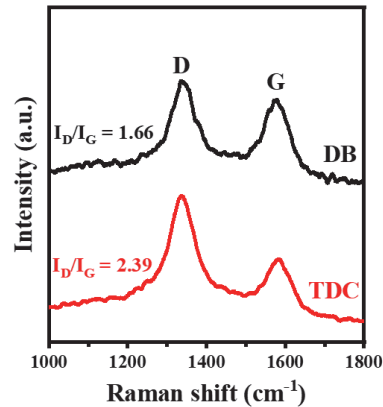
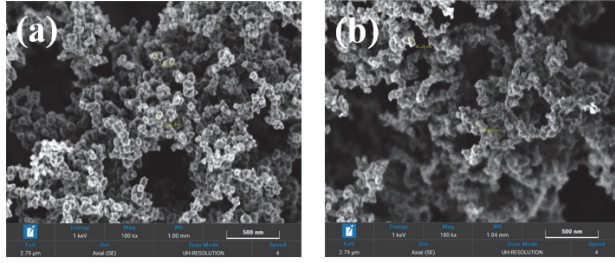


Fig. 2. Raman spectra results of carbon conductive agent.

서로 다른 도전재의 국부적 흑연화도를 보다 정량적으로 분석하기 위해 그림 2에 Raman 분석을 수행한 결과를 나타내었다. XRD에서 확인한 것과 마찬가지로 모든 도전재가 1,350 cm<sup>-1</sup>에서 나오는 D band peak이 1,580 cm<sup>-1</sup>에서 나오는 G band Peak 보다 높은 전형적인 비정질 탄소를 나타내는 것을 확인할 수 있었다 [30,31]. 또한 TDC 도전재의 I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> 비율은 2.39로 1.66을 나타낸 DB 도전재보다 높았으며, 이는 무질서하게 배열된 탄소원자가 더 많음을 의미한다. 또한 탄소재료에서 그래핀 평면의 결정체 크기 L<sub>a</sub>는 아래의 방정식 1로 나타낼 수 있다 [32].

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{c(\gamma)}{L_a} \quad (1)$$

여기서 분광 분석시 514 nm의 파장을 사용했으므로 C(514 nm)는 ~44 Å으로 나타낼 수 있다. 따라서 식 (1)에 따르면 TDC 도전재의 평면 결정체 크기 L<sub>a</sub>는 18.4 Å로 26.5 Å를 나타낸 DB 도전재보다 낮은 것을 알 수 있었다.



**Fig. 3.** SEM Image of (a) Denka black and (b) TDC particle.

낮은  $L_{\alpha}$ 와 높은  $I_D/I_G$ 는 TDC 도전재가 국부적 흑연층을 갖는 비정질 탄소로 이루어져 있음을 보여준다. 이렇게 TDC의 흑연화도가 DB도전재보다 더 낮음을 Raman을 통해 확인하였다.

그림 3(a)와 3(b)에 서로 다른 두 도전재의 입자 형상과 입경을 확인하기 위해 실시한 SEM 이미지를 나타내었다. DB와 TDC 두 도전재 모두 입경 40~60 nm의 소립 구형입자들로 구성되어 있는 것을 알 수 있었다. 탄소 도전재는 입자의 크기, 입자의 형태 등 많은 파라미터들이 도전성에 영향을 주는 것으로 알려져 있다 [27-29]. 하지만 SEM 이미지에서 알 수 있던 것처럼, 입자의 크기가 유사하고 두 도전재 모두 구형 도전재이므로 형상과 입경의 영향은 받지 않을 것으로 판단된다.

그림 4는  $N_2$  흡/탈착 실험을 한 후 BET 방법으로 계산한 입자의 표면적과 기공분포를 나타낸다. DB 도전재보다 TDC 도전재가 5배 이상 높은 표면적을 보이는 것을 알 수 있었다. 이는 그림 4(b)의 질소가 탈착될 때 계산한 BJH 방법으로 기공 크기분포를 통해서도 알 수 있었다. 이러한 TDC 도전재의 넓은 표면적으로 인해 전극 표면에서 상대적으로 빠른 전자전달을 보일 것으로 예상하였다.

이러한 서로 다른 도전재의 물성에 따른 전기적 성능에 대해 평가하기 위해  $SiO_x : PVdF : CA$  를 80 : 10 : 10 비율로 슬러리를 제작 후 PET Film 위에 캐스팅 한 후 four-

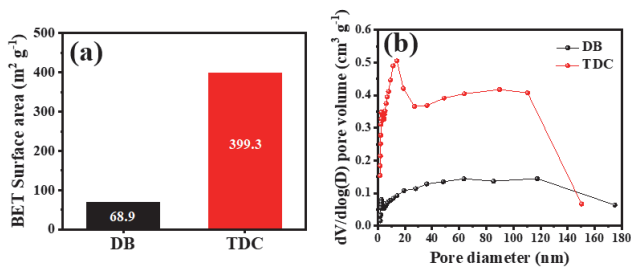
**Table 1.** Electrical conductivity, resistance of  $SiO_x$  electrode using different conductive agent obtained by four-point probe.

	DB	TDC
$e^-$ conductivity ( $S\ cm^{-2}$ )	$9.95 \times 10^{-6}$	$2.97 \times 10^{-5}$
Sheet resistance ( $\Omega\ cm^2$ )	39.73	13.34

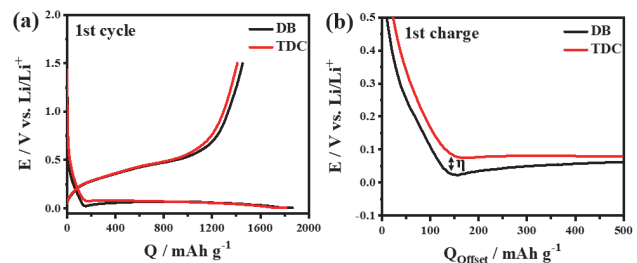
point probe를 측정하여 표 1에 나타내었다. TDC 도전재를 사용한 전극이 더 낮은 전기적 저항 및 높은 전기전도도를 보인 것을 확인할 수 있었다. 이는 Raman에서 확인한 것처럼 TDC 도전재의 흑연화도가 낮기 때문에 비정질 구조의 등방성 탄소로 인해 전자가 이동할 수 있는 방위가 많아져, 전극 내에서 전자의 이동이 빨라졌기 때문일 수 있다.

### 3.2 Mg- $SiO_x$ 전극의 전기화학적 성능 평가

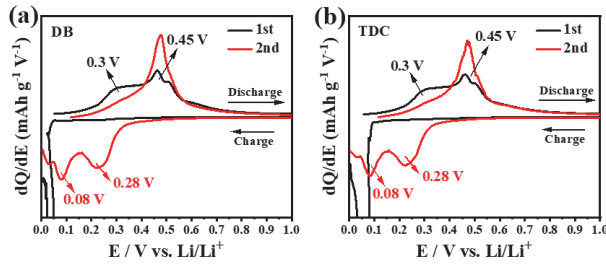
도전재 종류를 다르게 하여 제작한  $SiO_x$  전극의 첫번째 사이클 용량-전압 Profile을 그림 5에 나타내었다. 그림 5(a)를 보면 DB 도전재를 사용한 전극이 TDC 도전재를 사용한 전극보다 상대적으로 높은 충, 방전 용량을 나타내는 것을 알 수 있었다. 이는 라만에서 확인한 것처럼 DB의 상대적 높은 흑연화도로 인해 리튬을 소량 저장하기 때문일 수 있다. 또한 초기 효율은 DB와 TDC 두 전극 모두 77.7%, 77.8%로 두 전극의 차이는 나타나지 않았다. 또한 두 전극 모두 50~60%의 낮은 초기 효율을 갖는다 알려진  $SiO_x$  전극에 비해 높은 초기 효율을 나타내었다 [24]. 일반적으로 실리콘 산화물계 음극 활물질은 충전시 형성되는 비가역적 리튬산화물 및 리튬실리케이트 산화물로 인해 낮은 초기 효율을 나타내지만, 여기에서 사용한  $SiO_x$  소재는 합성시 Mg를 도핑했기 때문에 마그네슘실리케이트가 형성되어 알려진 것 보다 높은 초기 효율을 나타낸 것으로 판단된다 [22,23]. 첫사이클 충전시 걸리는 과전압을 보다 자세히 비교 분석하기 위해 그림 5(b)에 스케일을 확대하여 나타



**Fig. 4.** (a) BET surface areas and (b) pore size distributions of different carbon conductive agent.



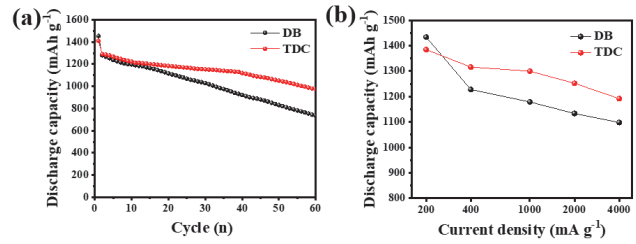
**Fig. 5.** Capacity-Voltage profile of  $SiO_x$  electrode using different conductive agents (a) typical scale plot and (b) low scale plot.



**Fig. 6.** Differential capacity plot of SiOx electrode using (a) Denka black and (b) TDC.

내었다. TDC 도전재를 사용한 전극이 상대적으로 더 낮은 과전압을 보이는 것을 알 수 있었다. 이는 앞에서 Raman, four-point probe로 확인한 것처럼 TDC 도전재가 더 낮은 흑연화도로 인한 높은 전기전도도를 나타냈기 때문에, 충전 초반 영향을 주는 Ohmic 저항이 감소하여, 평형전위로부터 더 적게 벗어나는 것으로 판단된다.

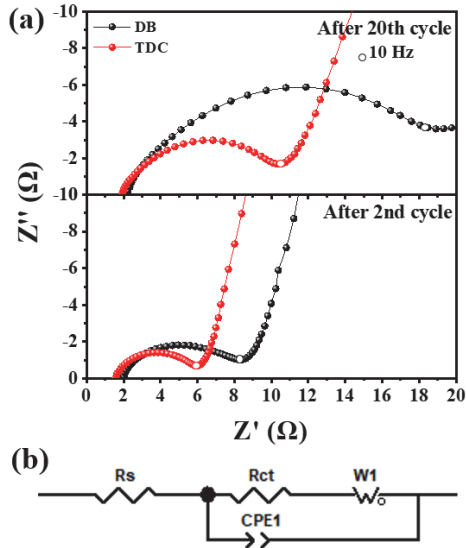
그림 6은 서로 다른 도전재를 사용한 SiOx전극의 전기 화학적 산화, 환원 반응 전위를 분석하기 위해 첫번째, 두 번째 사이클의 전압-용량 profile을 미분하여 전압에 따른 미분용량곡선으로 나타낸 결과이다. 첫번째 사이클 충전 반응시 100 mV 이하에서의 Peak는 비정질  $Li_xSi$  및  $Li_4SiO_4$ 의 형성이 시작되는 구간으로 5 mV까지 충전을 시키면  $Li_4SiO_4$ 의 일부가 분해돼  $Li_2O$ 를 형성시킨 결과이다 [33]. 후속 방전반응에서는 약 0.3 V에서 넓은 peak이 하나 나왔으며 0.45 V에서 뾰족한 Peak이 나왔는데 이는 비정질  $Li_xSi$ 에서 비정질 실리콘으로 단계별 상전이에 따른 peak이다 [34]. 2사이클 충전반응에서는 0.28 V와 0.08 V에서 2개의 peak이 나왔는데 이는 비정질 실리콘이 다양한 비정질  $Li_xSi$ 로 단계별 상전이되고, 최종적으로 결정질  $Li_{15}Si_4$ 가 형성된 결과이다 [35]. 후속 방전반응에서는 첫 사이클 방전반응과 다르게 0.45 V의 뾰족한 peak 하나만 나온 것을 볼 수 있었다. 일반적으로 실리콘계 음극 활물질은 충전 종지전압, 입자 크기, 결정화도에 따라서 최종 환원상인 결정질  $Li_{15}Si_4$ 의 형성 여부가 달라지고, 이러한 결정질  $Li_{15}Si_4$ 상의 형성에 따라 후속 방전반응시 반응전위가 달라진다 [36]. SiOx 활물질 같은 경우 첫사이클 충전시 비가역적 리튬산화물 상의 형성으로 인한 저항으로 인해 결정질  $Li_{15}Si_4$ 의 형성이 이루어지지 않지만, 후속 충전반응시 리튬 산화물 상의 형성이 더 이상 일어나지 않기 때문에, 5 mV까지 충전했을 때 결정질  $Li_{15}Si_4$ 가 가역적으로 형성되어, 후속 방전반응시 해당 반응을 한 것으로 판단된다. 또한 도전재 종류에 따른 반응 전위의 큰 차이는 발견되지 않았다.



**Fig. 7.** (a) Cycle and (b) rate performance of SiOx electrodes using different conductive agent.

표면적과 결정성이 다른 두 도전재의 사이클 및 출력 성능을 알아보기 위하여 진행한 실험 결과를 그림 7에 나타내었다. 그림 7(a)를 보면 첫 사이클에는 DB의 용량이 높았지만 전류밀도를 높인 2사이클 이후부터는 가역용량은 모든 구간에서 TDC가 높게 나타났고, 용량유지율 또한 DB가 2사이클 대비 60사이클에서 57.6%의 가역용량을 유지한 것에 비해 TDC를 사용한 전극은 75.3%의 상대적 높은 가역용량을 유지했다. 또한 방전 시 200  $mA g^{-1}$ 부터 4,000  $mA g^{-1}$ 까지 다양한 전류밀도로 방전하여 출력 성능을 측정된 결과를 그림 7(b)에 나타내었다. 역시 200  $mA g^{-1}$ 을 제외한 모든 전류밀도에서 TDC 도전재를 사용한 전극이 가역용량이 가장 높았으며, DB가 200  $mA g^{-1}$  대비 4,000  $mA g^{-1}$ 에서 76.6%의 가역용량을 유지한 것에 비해 TDC는 200  $mA g^{-1}$  대비 4,000  $mA g^{-1}$ 의 전류밀도에서 86.1%의 가역용량을 유지하였다. 이러한 결과는 앞서 확인했듯, TDC가 더 낮은 전기적 저항, 높은 표면적으로 인해 빠른 전하전달을 하기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 현상을 더욱 이해하기 위해 임피던스 분석을 수행하였다.

표면적에 의한 전하전달을 보다 정량적으로 분석하기 위해 2사이클 후, 20사이클 후 임피던스 분석을 수행한 결과를 그림 8(a)에 나타내었다. 이 때 사용한 등가회로와 피팅 값은 그림 8(b)와 표 2에 나타내었다. 2사이클 후, 20사이클 후 모두 TDC를 사용한 전극이 더 낮은 전하전달저항 및 Ohmic 저항을 보인 것을 알 수 있었다. 이는 앞서 BET 계산결과를 통해 확인한 것처럼 TDC도전재가 상대적으로 넓은 표면적으로 인해 SiOx 활물질 입자와 접촉을 더 치밀하게 해주어 계면에서의 전하전달이 상대적으로 빠르게 일어나기 때문에 낮은 저항값을 보인 것으로 판단된다. 또한 20사이클 후 모든 셀의 전하전달 저항이 증가하였는데, 이는 반복적인 충방전 하에 전극의 팽창과 수축을 반복하며 전극의 계면이 열화됐기 때문에 저항이 증가하는 것으로 판단된다.



**Fig. 8.** (a) Electrochemical AC impedance Nyquist plots of SiO<sub>x</sub> electrodes and (b) equivalent circuit model for EIS analysis.

**Table 2.** Ohmic resistance ( $R_s$ ) and charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ) measured table of SiO<sub>x</sub> electrodes.

	Sample	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega$ )
After 20th Cycle	DB	2.04	14.1
	TDC	1.89	9.38
After 2nd Cycle	DB	1.84	6.65
	TDC	1.51	4.60

#### 4. 결론

이상과 같이 리튬이차전지용 탄소 도전재의 물성에 따른 SiO<sub>x</sub> 전극의 전기적, 전기화학적 성능변화를 살펴보았다. XRD, Raman 분석 결과 두 도전재간 흑연화도의 차이가 관찰되었고, 이에 따른 four-point probe 결과 낮은 흑연화도의 도전재가 SiO<sub>x</sub> 전극의 전기적 성능을 개선시킴을 알 수 있었다. SEM분석을 통해 두 도전재 모두 40~50 nm 크기의 구형 탄소들로 구성되어 있음을 확인하였으며, BET 분석 결과 두 도전재간 표면적과 기공분포의 차이가 관찰되었다. 높은 전기전도도와 넓은 표면적은 SiO<sub>x</sub>전극의 60사이클까지의 수명을 향상시켰으며, 다양한 전류로 방전하며 수행된 평가 결과 셀의 출력 또한 개선시킴을 확인하였다. 나아가 사이클 진행 후 실시된 교류 임피던스 분석 결과 탄소 도전재의 넓은 표면적이 전극 계면에서의 전하전달을 빠르게 하는 것을 알 수 있었다. 이렇게 우리는

SiO<sub>x</sub>전극에 넓은 표면적 및 낮은 흑연화도를 갖는 비정질 탄소 도전재를 사용할 경우 개선된 전기전도성과 빨라진 전하전달을 확인하였으며, 이러한 접근법은 실리콘계 음극 활물질의 전극 설계에 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

#### ORCID

Sung-Soo Kim

<https://orcid.org/0000-0001-8969-7075>

#### 감사의 글

본 연구는 충남대학교와 지경부 과제(20016022)를 재원으로 수행한 연구과제의 결과입니다. 시료를 제공해주신 테라테크노스와 더카본스튜디오에 감사드립니다.

#### REFERENCES

- [1] J. Lee, J. Koo, B. Jang, and S. Kim, *J. Power Sources*, **329**, 79 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.08.035>]
- [2] J. M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, **414**, 359 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1038/35104644>]
- [3] J. Liu, Z. Bao, Y. Cui, E. J. Dufek, J. B. Goodenough, P. Khalifah, Q. Li, B. Y. Liaw, P. Liu, A. Manthiram, Y. S. Meng, V. R. Subramanian, M. F. Toney, V. V. Viswanathan, M. S. Whittingham, J. Xiao, W. Xu, J. Yang, X.-Q. Yang, and J.-G. Zhang, *Nat. Energy*, **4**, 180 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1038/s41560-019-0338-x>]
- [4] W. Xu, J. Wang, F. Ding, X. Chen, E. Nasybulin, Y. Zhang, and J.-G. Zhang, *Energ. Environ. Sci.* **7**, 513 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C3EE40795K>]
- [5] L. Frenck, G. K. Sethi, J. A. Maslyn, and N. P. Balsara, *Front. Energy Res.*, **7**, 115 (2019). [DOI: <http://doi.org/10.3389/fenrg.2019.00115>]
- [6] R. A. Huggins, *J. Power Sources*, **81**, 13 (1999). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00124-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00124-X)]
- [7] T. D. Tran, J. H. Feikert, X. Song, and K. Kinoshita, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3297 (1995). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2049977>]
- [8] M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, T. Umeno, N. Dimov, and Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A1598 (2002). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.1518988>]
- [9] M. Mohri, N. Yanagisawa, Y. Tajima, H. Tanaka, T. Mitate, S. Nakajima, M. Yoshida, Y. Yoshimoto, T. Suzuki, and H. Wada, *J. Power Sources*, **26**, 545 (1989). [DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(89\)80176-4](https://doi.org/10.1016/0378-7753(89)80176-4)]
- [10] M. N. Obrovac and L. J. Krause, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A103 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2402112>]

- [11] J. Yin, M. Wada, K. Yamamoto, Y. Kitano, S. Tanase, and T. Sakai, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A472 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2160429>]
- [12] M. Green, E. Fielder, B. Scrosati, M. Wachtler, and J. S. Moreno, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **6**, A75 (2003). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.1563094>]
- [13] N. Umirov, D.-H. Seo, H.-Y. Kim, and S.-S. Kim, *J. Alloys Compd.*, **882**, 160558 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160558>]
- [14] N. Umirov, D.H. Seo, H.Y. Kim, and S.S. Kim, *ACS Appl. Mater. Inter.*, **12**, 17406 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b21997>]
- [15] H.-K. Kang, S.-H. Kim, U. Nurzhan, H.-Y. Kim, S.-H. Kim, *J. Korean Battery Society*, **1**, 162 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.53619/KOBS.2021.12.1.2.162>]
- [16] 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>]
- [17] K. Yasuda, Y. Kashitani, S. Kizaki, K. Takeshita, T. Fujita, S. Shimosaki, *J. Power Sources*, **329**, 462 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.08.110>]
- [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] J. Wang, H. Zhao, J. He, C. Wang, and J. Wang, *J. Power Sources*, **196**, 4811 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.01.053>]
- [20] X. Yang, Z. Wen, X. Xu, B. Lin, and S. Huang, *J. Power Sources*, **164**, 880 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.11.010>]
- [21] Z. Xiao, C. Yu, X. Lin, X. Chen, C. Zhang, and F. Wei, *Carbon*, **149**, 462 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.04.051>]
- [22] K. Kim, H. Choi, and J.-H. Kim, *Appl. Surf. Sci.*, **416**, 527 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.199>]
- [23] J. Han, S. Jo, I. Na, S. M. Oh, Y. M. Jeon, J. G. Park, B. Koo, H. Hyun, S. Seo, D. Lee, H. Kim, J. Kim, J. C. Lim, and J. Lim, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 44, 52202 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.1c14121>]
- [24] J.-S. Yun, B. Jang, S.-S. Kim, and H.-Y. Kim, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **32**, 179 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2019.32.3.179>]
- [25] Y. H. Chen, C. W. Wang, G. Liu, X. Y. Song, V. S. Battaglia, and A. M. Sastry, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A978 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2767839>]
- [26] H. Zheng, R. Yang, G. Liu, X. Song, and V. S. Battaglia, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 4875 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jp208428w>]
- [27] X. Zhang, J. Ma, and K. Chen, *Nano-Micro Lett.* **7**, 360 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s40820-015-0051-7>]
- [28] T. Chen, L. Pan, X. Liu, and Z. Sun, *Mater. Chem. Phys.*, **142**, 345 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.07.027>]
- [29] M. Takeno, T. Fukutsuka, K. Miyazaki, and T. Abe, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, A3862 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1149/2.1381714jes>]
- [30] A. Sadezky, H. Muckenhuber, H. Grothe, R. Niessner, and U. Pöschl, *Carbon*, **43**, 1731 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.02.018>]
- [31] T. H. Ko, W. S. Kuo, and Y. H. Chang, *Polym. Compos.*, **21**, 745 (2000). [DOI: <https://doi.org/10.1002/pc.10229>]
- [32] A. C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B*, **61**, 14095 (2000). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>]
- [33] J. E. Lee, J. B. Koo, B. Y. Jang, and S. S. Kim, *J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng.*, **29**, 255 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.4313/JKEM.2016.29.4.255>]
- [34] M. J. Loveridge, M. J. Lain, Q. Huang, C. Wan, A. J. Roberts, G. S. Pappas, and R. Bhagat, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 30677 (2016). [DOI: <http://doi.org/10.1039/C6CP06788C>]
- [35] N. Umirov, D. H. Seo, T. Kim, H.Y. Kim, and S.S. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.*, **71**, 351 (2019). [DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.11.046>]
- [36] W.-J. Zhang, *J. Power Sources*, **196**, 877 (2011). [DOI: <http://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.08.114>]