creative commons
COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공학석사학위논문

탄소 코팅된 비정질 SiO_x 박막과 1D 탄소나노섬유 복합 음극을 이용한 리튬이온전지 성능 향상

Advancing Lithium-Ion Battery Performance with Carbon-Coated Amorphous SiO_x Thin-Film Cathodes and 1D Carbon Nanofiber Composite Anodes

울산대학교 대학원

첨단소재공학과

김 나 영

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

탄소 코팅된 비정질 SiO_x 박막과 1D 탄소나노섬유 복합 음극을 이용한 리튬이온전지 성능 향상

지도교수 정 지 원

이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함

2024년 8월

울산대학교 대학원

첨단소재공학과

김 나 영

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

김나영의 공학석사학위 논문을 인준함

심사위원장 신 상 용 (인)

심사위원 정 지 원 (인)

심사위원 진 정 호 (인)

울산대학교 대학원

2024년 8월

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

국문 요약

최근 전기 자동차 및 에너지 저장 시스템과 같은 응용 분야에서 리튬이온배터리가 개발되어 적용되고 있다. 하지만 전기자동차에 많이 사용되는 리튬-이온 배터리는 에너지밀도의 제한으로 인해 주행거리가 짧고 100kW 급속충전기로 충전 시 약 30분 내외의 긴 시간이 소요된다는 단점을 가진다. 전기자동차의 충전 속도는 10-20분을 목표로 하고 있으며 이를 보완하기 위해서는 실리콘 음극재를 적용한 고에너지 밀도화가 필수적이다. 고용량 음극재를 개발하게 되면 활물질의 로딩 량을 낮춰 전극의 두께를 줄일 수 있고, 이온과 전자의 path를 짧게 하여 충방전 속도를 높일 수 있다. 현재 상용화된 리튬이온전지는 이론적 용량이 ~375mAh/g인 흑연을 음극활물질로 사용하고 있으며, 용량은 약 280 Wh/kg으로 한계치에 도달한 상태이다. 고에너지 밀도화를 위해 흑연의 대체재로써 이론적 용량(~3,587 mAh/g)이 높은 실리콘이 주목받고 있지만 실리콘은 전기전도도가 낮아 초기 쿨롱 효율이 75% 정도로 낮게 나타난다. 또한 리튬 삽입 과정에서 약 300%의 부피 팽창 때문에 높은 기계적 응력이 발생하고 입자 간 접촉이 약화되어 전극 내 전자 전달 저항을 증가시키게 된다. 그 결과 비가역 용량이 증가하게 되어 쿨롱 효율이 낮아지고, 용량이 빠르게 감소되기 때문에 음극재로서의 사용이 제한적이다. 이러한 실리콘의 낮은 전자전도도, 부피 변화에 의한 다양한 문제점들을 해결하고자 현재는 실리콘 산화물, 흑연에 일부 Si을 첨가한 음극 소재가 상용화 전지에 적용되기 시작했으나 에너지밀도 및 급속충전 특성을 극대화하기 위해서는 부피 변화에 의한 열화 문제를 개선할 필요가 있다. 실리콘 산화물을 음극으로 사용하게 되면 초기 충전 과정에서 전해질과 반응하여 Li_2O와 Li_xSiO_y가 비가역적으로 형성된다. 이러한 과정에서 리튬을 소모하고 약 200%의 부피팽창에 의해 기계적 열화가 발생하여 연속적인 SEI 층이 형성되면서 급격한 용량 감소가 발생한다. 또한 낮은 전기전도도로 인해 전지의 충방전 속도가 느리고, 고 내부저항으로 인해 효율성이 떨어지는 문제점이 있다. 본 연구에서는 이러한 문제점을 효과적으로 개선하기 위해 전기전도도와 탄성률이 높은 탄소 나노소재 matrix에 $SiO_x(0<x<2)$을 코팅하였으며, 표면에 전도성 탄소층을 코팅하여 전기전도도를 향상시키고 안정적인 SEI 층을 형성시키고자 하였다.

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

본 연구에서는, 실리콘 산화물 기반 음극재의 전자전도도 향상과 리튬 삽입 탈리 과정에서 발생하는 부피변화에 의한 전기적 단락 및 전기화학적 특성 저하 문제를 해결하기 위해 전극 표면 탄소코팅 및 전자전도도가 높은 1D구조의 탄소나노섬유를 집전체로 사용하는 것을 제안한다. 탄소나노섬유는 전기방사법으로 합성되었으며 RF 마그네트론 스퍼터링으로 박막 SiO_x를 증착하였다. 최종적으로 화학적 기상증착법을 통해 20 nm의 두께를 가지는 얇은 탄소를 표면에 코팅하였다. 최종적으로 바인더와 도전재가 없는 카본 코팅된 박막 실리콘 산화물에 탄소나노섬유가 복합체로 제조된 형태인 C-SiO_x-C 음극재를 성공적으로 제조하였다. C-SiO_x-C는 30℃, 0.005 – 1.5 V에서 기존 대비 전기전도성이 향상되어 초기 쿨롱효율이 70%로 향상되었다. 또한 SiO_x-C와 C-SiO_x-C를 반쪽 셀 테스트를 진행했을 때 200 mA g-1의 전류밀도에서 292사이클까지 88.8%의 용량을 유지하였다. 또한 고전류밀도인 1 A g-1에서 SiO_x-C는 3000번째 사이클까지 용량유지율 70%를 나타냈으며, (60^{th} ~3000^{th} cycles @90%) C-SiO_x-C는 800번째 사이클까지 75%의 용량유지율을 나타내 두 전극 모두 뛰어난 사이클링 안정성을 달성하였다. 결과적으로 SiO_x 입자의 부피변화 문제는 유연한 CNF 지지체에 의해 해소될 수 있으며, 구조적으로 SiO_x 표면에 이중 기능성 탄소 쉘이 형성되어 안정적인 SEI 필름 형성을 촉진하면서 전도성까지 향상시킨다.

핵 심 낱 말 : 실리콘산화물, 박막 리튬이온전지, 탄소나노섬유, 전기방사, 가벼운 집전체, RF-마그네트론 스퍼터링

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

목차

1. 서론 **11**

2. 문헌조사 **14**

2.1 리튬이온 이차전지 14

2.2 리튬이차전지용 음극활물질 17

2.3 실리콘 기반 음극활물질 문제점 및 해결방안 18

2.3.1 실리콘 입자의 분쇄 18

2.3.2 실리콘입자의 집전체로부터의 분해 18

2.3.3 불안정한 SEI층 형성 18

3. 실험 방법 **20**

3.1 SiO_x/탄소나노섬유 및 탄소 코팅된 SiO_x/탄소나노섬유 제조 20

3.1.1 탄소나노섬유 제조 20

3.1.2 SiO_x-CNF 제조 21

3.1.3 탄소코팅된 SiO_x-CNF 제조 21

3.2 Half Cell 셀 제조 23

3.3 특성 평가 24

3.3.1 Scanning Electron Microscope (SEM) 24

3.3.2 Transmission electron Microscope (TEM) 24

3.3.3 X-ray diffraction (XRD) 24

3.3.4 Thermogravimetric Analyzers (TGA) 24

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

3.3.5 Raman spectroscopy (Raman) 24

3.3.6 X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) 25

3.3.7 Cyclic Voltammetry (CV) 25

3.3.8 Cycle life Test & Rate Capability Test 25

3.3.9 Scanning Electron Microscope (SEM) – electrode Cross section 25

3.3.10 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) 26

3.3.11 Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT) 26

4. 결과 및 고찰 27

4.1 음극활물질 특성평가 27

4.1.1 Scanning Electron Microscope (SEM) 27

4.1.2 Transmission electron Microscope (TEM) 29

4.1.3 X-ray diffraction (XRD) 31

4.1.4 Thermogravimetric Analyzers (TGA) 32

4.1.5 Raman spectroscopy (Raman) 33

4.1.6 X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) 34

4.1.7 Cyclic Voltammetry (CV) 37

4.1.8 Cycle life Test & Rate Capability Test 39

4.1.9 Scanning Electron Microscope (SEM) – electrode Cross section 43

4.1.10 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) 45

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

4.1.11 Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT) 47

..... 48

5. 결론 **49**

6. 참고문헌 **50**

7. Abstract **60**

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

그림 목차

<그림 2-1> 리튬이온배터리의 충·방전 반응 예시. (음극: 흑연, 양극: LCO) 15

<그림 2-2> 리튬이온전지 양극활물질과 음극활물질의 산화환원전위 대 Volumetric capacity 16

<그림 2-3> 셀레벨에서의 LIB의 비에너지 및 에너지 밀도 개발 16

<그림 2-4> 실리콘 음극활물질의 문제점 19

<그림 3-1> 탄소나노섬유 제조과정 20

<그림 3-2> 탄소나노섬유 이미지 20

<그림 3-3> C-SiO_x-C 소재 개략도 22

<그림 3-4> C-SiO_x-C 셀 제조 대략적인 순서도 23

<그림 4-1> SiO_x-C, C-SiO_x-C 표면 SEM 이미지 (a-b) SiO_x-C (c-d) C-SiO_x-C 27

<그림 4-2> SEM 이미지 a. CNF b. SiO_x-C, c. C-SiO_x-C 28

<그림 4-3> TEM 이미지 (a-b) SiO_x-C (c-d) C-SiO_x-C 29

<그림 4-4> 화학적기상증착법으로 코팅된 탄소층 TEM 이미지 30

<그림 4-5> C, O, Si, N 원소 C-SiO_x-C EDS mapping 30

<그림 4-6> C, O, Si, N 원소 C-SiO_x-C EDS mapping 30

<그림 4-7> C, O, Si, N 원소 C-SiO_x-C 고배율 EDS mapping 30

<그림 4-8> C-SiO_x-C, SiO_x-C, CNF X-ray diffraction pattern 31

<그림 4-9> C-SiO_x-C, SiO_x-C, SiO_x의 TGA 곡선 32

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

<그림 4-10> CNF, SiO_x-C, C-SiO_x-C RAMAN 산란 스펙트럼 33

<그림 4-11> SiO_x-C, C-SiO_x-C XPS Si 2p, O 1s, N 1s 스펙트럼 35

<그림 4-12> C-SiO_x-C XPS C 1s 스펙트럼 36

<그림 4-13> CV 테스트 a. SiO_x-C, b. C-SiO_x-C 38

<그림 4-14> 0.05 A g^{-1}전류밀도에서 첫번째 사이클 voltage profile 40

<그림 4-15> SiO_x-C와 C-SiO_x-C의 rate capability 41

<그림 4-16> 0.2 A g^{-1} 전류밀도에서 SiO_x-C와 C-SiO_x-C의 사이클 특성 41

<그림 4-17> 1 A g^{-1} 전류밀도에서 SiO_x-C와 C-SiO_x-C의 사이클 특성 42

<그림 4-18> a. SiO_x-C, b. C-SiO_x-C before cycle, lithiation cycle, delithiation cycle cross section 44

<그림 4-19> 1사이클 후 SEM 이미지 a. SiO_x-C, b. C-SiO_x-C 44

<그림 4-20> EIS spectra a. after 10 cycles and b. after 100 cycles 45

<그림 4-21> C-SiO_x-C와 SiO_x-C의 GITT 곡선 a. 충전과정 b. 방전과정 47

<그림 4-22> EIS, GITT에 의해 계산된 리튬확산계수 및 전도도 48

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

표 목차

[표 2-1] 대표적인 음극활물질의 특성 17

[표 4-1] SiO_x-C, C-SiO_x-C 실리콘 산화수 및 O/Si ratio 비교 35

[표4-2] SiO_x와 C-SiO_x-C 전극의 10 사이클 후와 100사이클 후의 저항 및 리튬확산계수 46

[표 4-3] GITT에 의해 계산된 리튬이온확산계수 48

[표 4-4] SiO_x-C와 C-SiO_x-C의 과전압 49

[표 4-5] SiO_x-C와 C-SiO_x-C의 내부저항 49

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

1. 서론

최근 전기 자동차 및 에너지 저장 시스템과 같은 응용 분야에서 리튬-이온배터리가 개발되어 적용되고 있다.[1] 하지만 전기자동차에 많이 사용되는 리튬-이온 배터리는 에너지밀도의 제한으로 인해 주행거리가 짧고 100kW 급속충전기로 충전하더라도 약 30분 내외의 긴 시간이 소요된다는 단점을 가진다.[2] 전기자동차의 충전 속도는 15분이내에 SOC 80%까지 충전하는 것을 목표로 하고있으며, 이를 보완하기 위해서는 실리콘 음극재를 적용한 고에너지 밀도화가 필수적이다.[3,4] 고용량 음극재를 개발하게 되면 활물질의 로딩량을 낮춰 전극의 두께를 줄일 수 있고, 이온과 전자의 path를 짧게 하여 충방전 속도를 높일 수 있다.[5] 리튬 이온 전지의 음극 소재로는 주로 흑연이 사용되지만, 이 소재는 단점으로 이론적용량(~372 mAh/g)이 제한되어 있다는 문제점을 가진다. 따라서 흑연을 대체할 음극 소재로서 실리콘이 주목받고 있다.[6]

실리콘은 상온에서 이론적으로 3,579 mAh/g의 높은 용량과 낮은 작동 전위(~0.45 V)을 가지고 있지만, 전기전도도가 낮아 초기 쿨롱 효율이 75% 정도로 낮게 나타난다.[7] 또한 리튬 삽입 과정에서 큰 부피 팽창(>300%) 때문에 높은 기계적 응력이 발생하고 입자 간 접촉이 약화되어 전극 내 전자 전달 저항을 증가시키게 된다.[8] 그 결과 비가역 용량이 증가하게 되어 쿨롱 효율이 낮아지고, 용량이 빠르게 감소되는 문제로 인하여 음극재로서의 사용이 제한적이다. 또한 전극과 전해질이 반응하여 활물질 표면에 전기전도도가 낮은 SEI(Solid Electrolyte Interphase) 층이 생성되게 되는데, 부피 변화를 겪으면서 SEI 층이 기계적 응력에 의해 파괴되고, 다시 활물질과 전해질이 만나 재생성되는 과정이 반복되게 된다.[9,10] 결과적으로 실리콘 표면에 많은 양의 SEI 층이 생성되어 활물질 간의 거리가 멀어지게 되면서 리튬과의 산화환원 반응이 크게 제한된다.

이러한 실리콘의 낮은 전기전도도, 부피 변화에 의한 다양한 문제점들을 해결하고자 현재는 실리콘 산화물, 흑연에 일부 Si을 첨가한 음극 소재가 상용화 전지에 적용되기 시작했으며,

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

에너지밀도 및 급속충전 특성을 극대화하기 위해서는 부피변화에 의한 열화 문제를 개선할 필요가 있다.[11,12] 최근에는 에너지밀도가 높은 재료를 채택하는 방법 이외에 셀 설계 단계에서 리튬이온배터리의 불활성 부분들의 무게나 두께를 줄여 질량 및 체적 에너지밀도를 향상시키는 것에 대한 관심이 높아지고 있다.[13] 고에너지 리튬이온배터리의 설계 및 개선을 위해서 집전체와 같은 비활성 구성 요소들을 기능화 하는 것이 매우 중요하다. 집전체는 불활성 배터리 구성요소이지만 활성 물질과 외부 배터리 단자 사이의 전자 흐름 전도를 촉진한다. 또한 집전체의 성능이 LIB의 용량, 속도 및 사이클링 성능에 큰 영향을 미친다.[14] 집전체가 가져야 할 중요한 특성은 우수한 화학적 및 전기화학적 안정성, 높은 전기 전도성 및 높은 기계적 강도가 있으며, 가능한 작은 질량을 차지하면서 배터리 전체 성능과 에너지 밀도를 향상시키는 것이 중요하다.[15]

부피변화에 의한 열화 문제를 해결하기 위해 나노입자, 박막, 나노섬유 등 Si 기반의 나노재료 설계[16–18], 코팅 전략[19–21] 다양한 전극 설계방법이 연구되었다. 실리콘 산화물(SiO_x)의 나노구조화는 충방전시 부피변화를 더 적게 발생하게 되기 때문에 입자 crack으로 인한 급격한 용량감소를 개선시킬 수 있다. 초기 충전과정에서 전해질과 반응하여 Li_2O와 Li_XSiO_y가 비가역적으로 형성되어 부피변화시 버퍼층 역할을 한다.[22] 이러한 반응생성물로 인해 안정적인 사이클특성을 보인다는 장점도 있지만, 비가역적 반응으로 리튬이온을 소비하고 약 200%의 부피팽창으로 인해 구조가 불안정 해지면서 연속적인 SEI층이 생성되어 전기화학적 성능을 저하시킨다.[23] 실리콘 산화물에 탄소를 코팅하는 것은 레이트 성능을 향상시키고, SiO_x 음극소재의 높은 부피 팽창으로부터 사이클링 안정성을 개선시키기 위한 전략으로 알려져있으며 실리콘의 intrinsic한 특성인 좋지않은 전자전도도에 의한 낮은 쿨롱효율을 문제점을 개선시킬 수 있다.[24] 이 외에도 초기쿨롱효율 증가를 위한 Mg이 도핑된 실리콘 산화물[25,26], Li-SiO[27,28] 같은 다양한 연구가 진행되고 있으며, 이러한 노력에도 불구하고 여전히 낮은 전자전도도, 부피변화에 의한 구조불안정 문제에 의한 급격한 용량감소의 문제점을 가진다. 따라서 안정성이 좋으며 전기화학적 특성이 우수한 실리콘 전극을 개발하는 것이 큰 과제이다.

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

본 연구에서는 리튬 삽입 탈리과정에서 발생하는 부피변화에 의한 전기적 단락 문제를 해결하기 위해 Carbon nanofibers(CNF)에 나노두께의 SiO_x(~120nm)를 증착 후 Carbon coating을 하여 Carbon이 샌드위치형태로 SiO_x를 감싸고있는 형태의 free standing C-SiO_x-C electrode를 제안하였다. 전기방사로 제조된 CNF는 우수한 기계적 강도를 지닌 3차원 탄소 골격을 보여 Si의 부피 변화 문제를 크게 수용할 수 있으며 전도성 네트워크를 구축하여 도전재, 구리 집전체 및 바인더가 없는 경량 프리스텐딩 전극으로 사용될 수 있어 중량당 에너지밀도를 크게 향상시킬 수 있다. 이런 구조는 전도성 버퍼 역할을 수행하는 카본 matrix에 의해 부피변화에 의한 기계적인 스트레스를 줄여주고 실리콘 입자의 손상이 억제되기 때문에 전기적 단락이 발생하지 않는다. 구조 설계를 통해 전자/이온 수송, 리튬화/탈리튬화 과정과 같은 주요 전기화학적 문제를 해결하여 cyclic capability를 향상시켰다. 증착된 SiO_x는 Si, SiO_2, SiO_x가 전부 복합적으로 있는 형태이며, SiO_2는 리튬과 반응하지 않는 비활성상이기 때문에 충방전으로 인한 부피변화시 버퍼층 역할을 한다. 또한 Nano-sized SiO_x 전극에서는 실리콘 입자의 손상이 억제되기 때문에 활물질의 전기적 단락이 적게 발생한다. 표면 Carbon coating으로 실리콘과 전해질 사이의 직접적인 접촉을 적게하여, Si과 리튬이온이 반응하면서 부피변화에 의한 입자균열이 발생하고 전해질과 닿은 부분에 많은 양의 SEI layer가 생겨 전기적 단락 발생 및 급격한 용량감소가 되는 현상을 방지하였다. 이렇게 제조된 C-SiO_x-C 음극과 표면 Carbon이 없는 SiO_x-C 음극 은 전통적인 방식의 실리콘 음극과 비교했을 때 가볍고 flexible하며 high rate capability에서 뛰어난 용량유지율을 보인다.

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

2. 문헌조사

2.1 리튬이온 이차전지

리튬 이온 배터리(LIB)는 높은 에너지 밀도(~ 400 Wh/kg, ~ 800 Wh/L)와 출력을 가지며 500회 이상 안정적으로 반복 사용이 가능하여, 휴대용 전자기기, 전기자동차, ESS와 같은 분야에서 많이 사용되고 있다.[29–32] 리튬이온전지는 리튬을 사용하여 화학적 에너지를 전기에너지로 변환하는 장치로, 이러한 반응이 가역적으로 발생하여 반복적인 충전 및 방전이 가능한 전지이다. 리튬이차전지의 구성요소는 4가지로 양극(Cathode), 음극(anode), 전해질(electrolyte), 분리막(separator)이 있다. 기본적인 개략도는 그림 2-1에서 확인할 수 있다.[33] 충·방전 중 리튬이온은 전극 내 음극과 양극에 저장되거나 방출된다. 전극과 전해질 계면을 통과한 리튬이온들은 전극과 합금화반응을 하거나 결정구조 내 빈 공간을 차지하게 된다. 충전 시 양극에서는 Li^+ 이온의 탈리 및 산화가 일어나고, 음극에서는 양극활물질에서 나온 리튬이온을 저장하고, 방전시 리튬이온을 방출하는 역할을 한다.[34] 이때 리튬 이온은 전해질을 통해서 양극과 음극으로 원활하게 이동할 수 있으며 전자는 외부 도선을 통해 이동한다. 분리막은 양극과 음극의 물리적인 접촉을 막고 단락을 방지한다. 양극은 보통 층상구조인 LCO($LiCoO_2$), NCM($LiNi_xCo_yMn_zO_2$) ($0 \le x, y, z \le 1$ & $x + y + z = 1$), NCA($LiNi_xCo_yAl_zO_2$), 스피넬구조인LMO($LiMnO_2$), LNMO($LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$), 올리빈 구조인LFP($LiFePO_4$)를 사용하며 LCO양극이 주로 사용된다.[35] 음극은 흑연, 리튬금속, 실리콘, 주석, LTO($Li_4Ti_5O_{12}$)를 사용한다. 그중에서도 주로 흑연 기반 음극을 사용하고 있다. 리튬이온전지 양극활물질과 음극활물질의 산화환원전위 및 Volumetric capacity에 대한 정보는 그림 2-2에 나타나 있다.[33] 에너지 밀도를 높이기 위해 최근에는 실리콘을 음극으로 사용하기위한 연구가 많이 진행되고 있다. 주로 사용되는 LCO 양극과 흑연 음극을 사용한 리튬이온전지의 반응은 다음과 같다. LCO양극은 층상구조를 갖고 있으며 충전시 리튬이온이 탈리되고 양극소재 내의 전하 보존을 위해 코발트의 평균 산화수가 +3가에서 +4가로 높아진다. 따라서 양극소재는 산화가 발생하고, 다음과 같은 반응이 발생한다.[35]

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

$LiCoO_2 \rightarrow Li_{1-x}CoO_2 + {}_xLi + xe^-$ $(0 \leq x \leq 1)$[36]

음극인 흑연에서는 충전시 다음과 같은 반응이 발생하면서 리튬이온이 층 사이로 삽입(intercalation)된다.[37]

$C_6 + {}_xLi + {}_xe^- \rightarrow Li_xC_6$

충방전시 LCO/흑연 셀은 다음과 같은 반응식에 의해 전자를 저장할 수 있다.

$LiCoO_2 + C_6 \leftrightarrow Li_{1-x}CoO_2 + Li_xC_6$

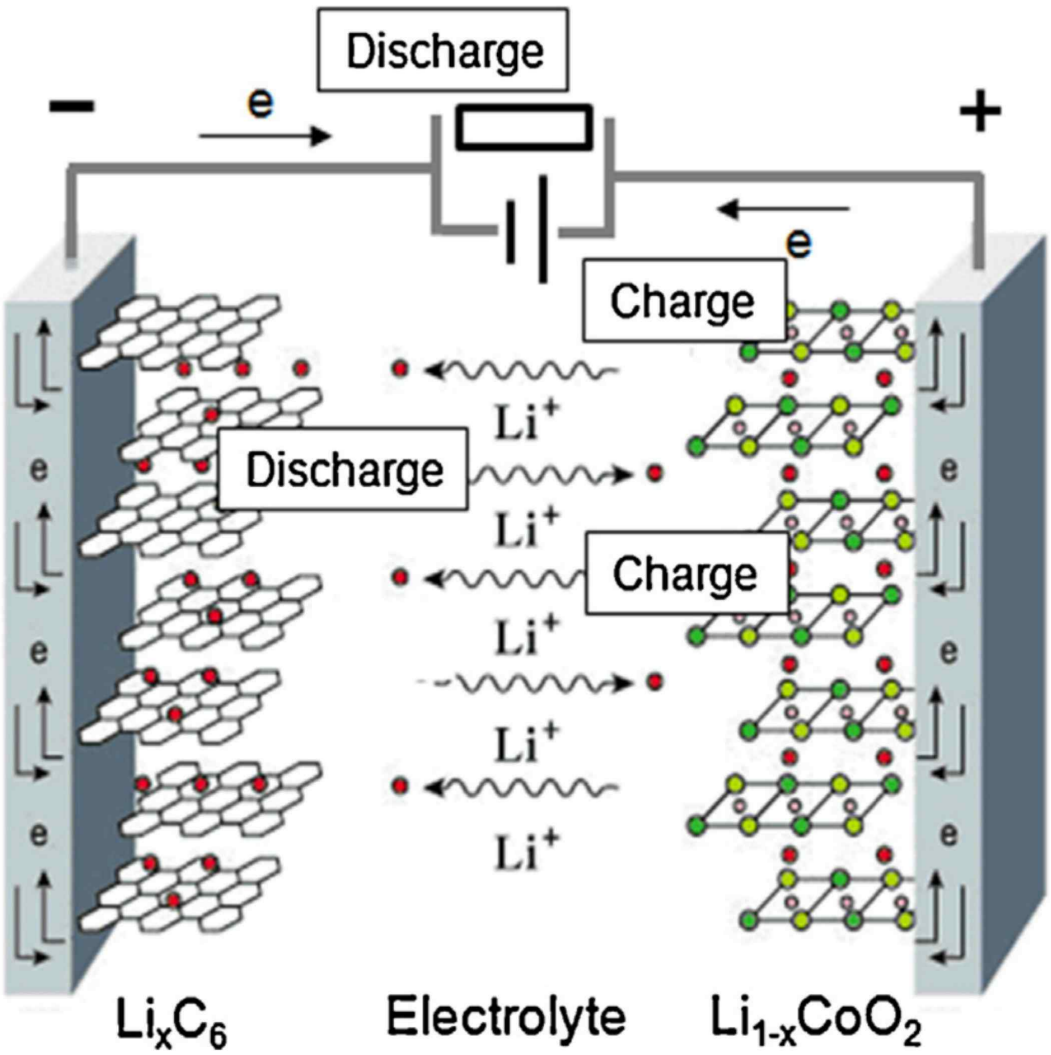

그림 2-1. 리튬이온배터리의 충·방전 반응 예시. (음극: 흑연, 양극: LCO)

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

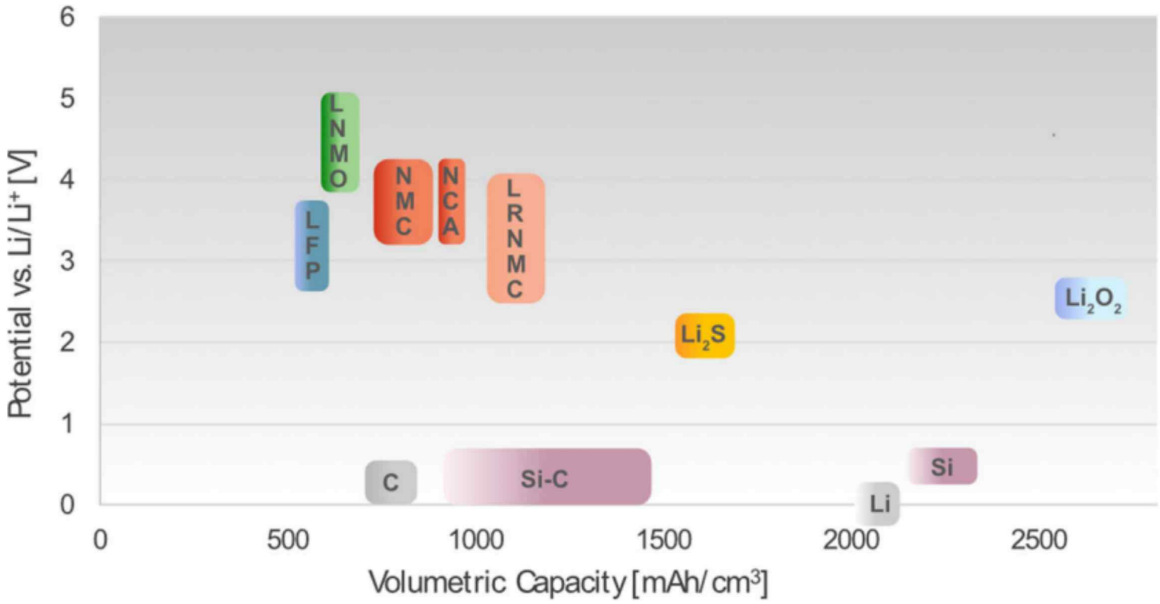

그림 2-2. 리튬이온전지 양극활물질과 음극활물질의 산화환원전위 대 Volumetric capacity[38]

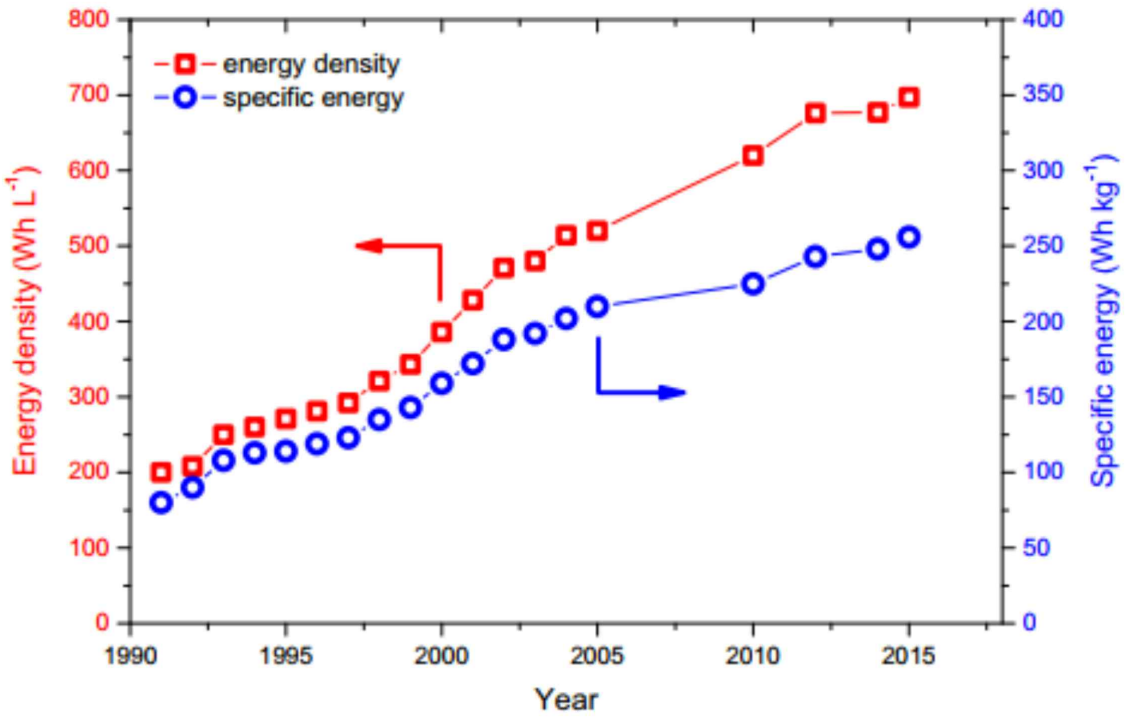

그림 2-3. 셀레벨에서 LIB의 비에너지 및 에너지 밀도 개발

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

2.2 리튬 이차전지용 음극활물질

리튬이차전지용 음극활물질은 방전시 리튬 이온과 전자를 제공하고, 자발적인 산화반응이 발생한다. 리튬이차전지 음극활물질 소재는 흑연을 많이 사용하고 있으며 흑연은 이론적으로 탄소 6개당 1개의 리튬이온과 반응하며, 이론용량은 372 mAh/g이다.[39] 또한 충전시에는 음극과 전해질이 반응하여 전극 표면에 SEI(solid electrolyte interphase)를 형성하는데, 그 이유는 리튬의 전위보다 전해질의 환원전위가 더 높기 때문이다. SEI가 형성되면 추가적인 전해질과의 부반응을 억제시킬 수 있다. 음극활물질은 기존 흑연보다 더 높은 에너지 밀도를 가지는 소재 개발 쪽으로 연구되고 있으며, 흑연의 대체제로 실리콘 기반 음극재 연구가 활발히 이루어지고 있는 추세이다. 보통 사용되는 음극활물질의 특징은 표 2-1에서 확인할 수 있다.

표 2-1. 대표적인 음극활물질의 특징

Materials	**Si**	**C**	**Li**	**$Li_4Ti_5O_{12}$**	**Sn**
Theoretical capacity (mAh g^{-1})	**3579**	**372**	**3862**	**175**	**994**
Lithiated phase	**$Li_{15}Si_4$**	**LiC_6**	**Li**	**$Li_7Ti_5O_{12}$**	**$Li_{4.4}Sn$**
Density (g cm^{-3})	**2.3**	**2.25**	**0.53**	**3.5**	**7.3**
Potential ver Li (V)	**0.4**	**0.05**	**0**	**1.6**	**0.6**
Volume change (%)	**280**	**12**	**100**	**1**	**260**

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

2.3 실리콘 기반 음극활물질 문제점 및 해결방안

실리콘 기반 음극활물질의 문제점은 실리콘 입자의 분쇄, 집전체 및 실리콘 입자들간의 접촉면적 감소, 불안정한 SEI 층 형성, 낮은 전기전도도 등이 있다. 이러한 문제점들은 그림 2-4에서 확인할 수 있다.[40]

2.3.1 실리콘 입자의 분쇄

실리콘은 실리콘 하나당 리튬 3.75개와 반응하기 때문에 리튬과 합금화시 Si의 부피가 ~280%까지 팽창한다. 큰 부피변화와 리튬과 반응시 발생하는 응력에 의해 실리콘의 균열과 분쇄가 발생한다. 균열된 실리콘 입자의 분해는 실리콘 활물질과의 격리에 의한 용량 감소 등을 유발한다. 이러한 실리콘 분쇄를 방지하기 위해서는 실리콘의 직경을 나노단위로 감소시킴으로써 최소화 할 수 있다.[16]

2.3.2 실리콘 입자의 집전체로부터의 분해

실리콘 입자가 충방전이 반복되면서 부피변화를 하고 그러한 반응으로 인해 활물질 간 접촉할 수 있도록 해 주는 바인더의 접착을 느슨하게 한다. 충전시 전극의 ~280% 부피 팽창 후 Si 입자는 원래의 위치에 그대로 존재하기 어렵다. 결과적으로 리튬화/탈리튬화 과정에서 실리콘 입자는 집전체로부터 이탈되고, 이는 전기적 단락을 초래한다.[40]

2.3.3 불안정한 SEI 층 생성

실리콘 음극재는 작동전압이 ~1 V vs Li/Li^+ 미만이기 때문에 매우 환원이 잘 발생한다.[41] 이 전압 범위 내에서 전해질이 전자 및 리튬이온과의 반응에 의해 분해되어 실리콘 표면에 SEI층을 형성한다. 그 후 실리콘이 부피팽창을 하면서 형성된 SEI층을 파괴하게 되고 결과적으로 노출된 실리콘 표면은 전해질을 연속적으로 분해하여 리튬이온을 소진시키고 더 두꺼운 SEI층을 형성한다. 이러한 과정에 의해 충방전시 쿨롱효율이 감소한다. 얇은 SEI층은 리튬이온을 잘

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

통과하고 오히려 더 안정적인 사이클링이 가능하게 도와주지만, 두꺼운 SEI층이 생성되면 리튬이온이 거의 통과할 수 없어 큰 용량손실을 초래한다.[9,10]

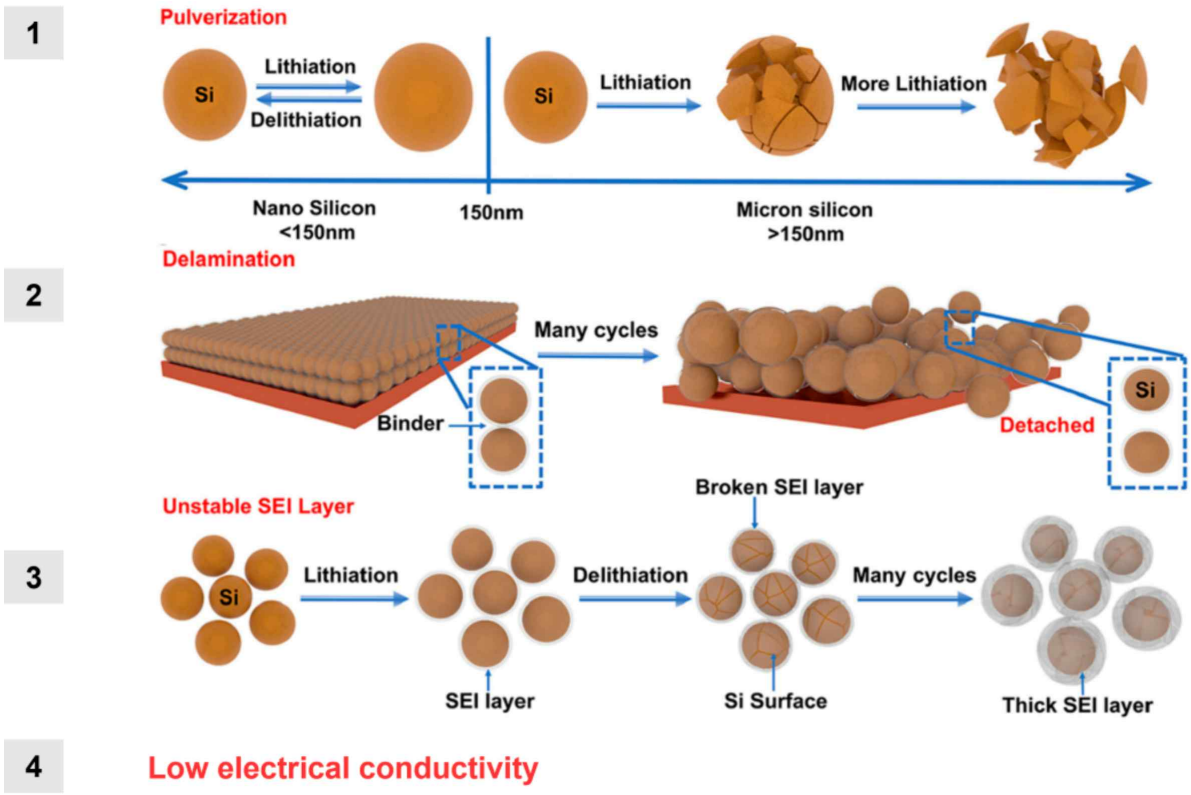

그림 2-4. 실리콘 음극활물질의 문제점

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

3. 실험 방법

3.1 SiO_x/탄소나노섬유 및 탄소 코팅된 SiO_x/탄소나노섬유 제조 (0<x<2)

3.1.1 탄소나노섬유 제조

탄소 나노섬유는 전기방사법을 이용하여 제조하였다. 전반적인 고체전해질 제조 과정은 그림 3-1에 나타내었다. Polyacrylonitrile (PAN, Mw 150,000, Sigma-Aldrich) 4g을 N, N-Dimethylformamide(DMF) 26g에 넣어 80℃에서 18시간 이상 교반시켜 전기방사 용액을 제조하였다. 제조된 용액을 전기방사장비를 이용하여 방사하였다. 방사시 니들은 23G, 주입속도는 15μL/min, 전압 14-16Kv로 설정하였다. 방사된 PAN 나노섬유를 안정화시키기 위해 가열로를 이용하여 5℃/min의 승온속도로 280 ℃까지 가열한 후 1시간동안 유지시켰다. 이후 안정화된 전기방사 PAN 나노 섬유를 N2분위기에서 열처리하여 탄화시켰다. 승온속도 10℃/min으로 1100℃에서 두시간 유지하여 5, 10 μm의 두께를 가지는 탄소나노섬유를 제조하였다.

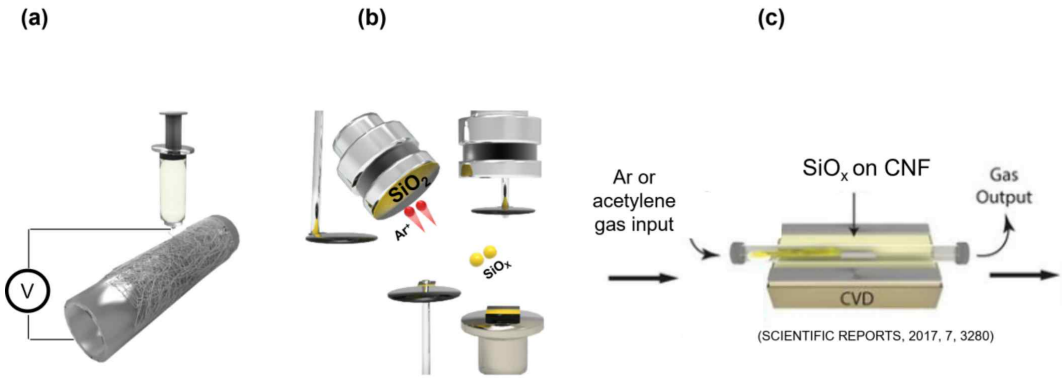

그림 3-1. 탄소나노섬유 제조과정

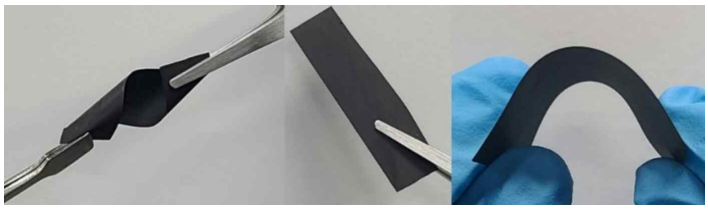

그림 3-2. 탄소나노섬유 이미지

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

3.1.2 박막 SiO_x 기반 탄소나노섬유 복합 전극 제조(SiO_x-C)

탄소나노섬유에 SiO_x를 증착시키기 위해 RF magnetron sputter방법을 이용하였다. 스퍼터링시 Silicon target(3 inch, 99.99%) 을 사용하였고, 타겟 대 substrate 거리는 100mm로 고정되었다. RF 스퍼터링 파워는 50W로 설정되었고, Ar 가스로 채워진 챔버내의 압력은 7 mTorr이었다. 가스 유량비는 Ar : O_2 = 10 : 5 (sccm)이었으며 공정압력은 3mtorr로 설정하였다.

3.1.3 탄소코팅된 박막 SiO_x 기반 복합재 전극 제조(C-SiO_x-C)

SiO_x가 증착된 탄소나노섬유를 화학적기상증착법(CVD; Chemical Vapor Deposition)을 통해 표면에 탄소를 코팅하였다. 탄소 코팅시 튜브모양의 쿼츠에서 진행했다. 탄소코팅에 사용된 가스는 Ar/C_2H_2 (95/5 v/v) 혼합가스이다. 아세틸렌(C_2H_2) 가스는 고온(>625℃)에서 탄소와 메탄으로 분해된다.[42] 먼저 고순도 아르곤 분위기하에서 SiO_x-C 전극을 760℃까지 3℃/min의 속도로 승온하였다. 이때 아르곤 가스는 질량 유량 장치를 이용하여 50sccm으로 퍼니스 내부에 주입하였다. 760℃가 도달하였을 때 아세틸렌 혼합가스하에서 300sccm의 유량으로 25분 노출시켰다. 이러한 방법으로 도전재, 바인더가 없는 SiO_x-C전극을 제조하였다. 이렇게 제조된 C-SiO_x-C의 스킴은 그림 3-3에서 확인할 수 있으며, C-SiO_x-C의 구조는 SiO_x이 전부 Carbon으로 덮여있는 형상을 보인다. 이러한 구조는 리튬화/탈리튬화 과정에서 Si의 부피 팽창을 효과적으로 제어할 수 있으며, 실리콘 및 실리콘 산화물의 나노입자 표면으로부터 전해질로의 효과적인 전자 전달을 촉진하고 불안정한 SEI 층의 연속적인 형성을 억제할 수 있다.

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

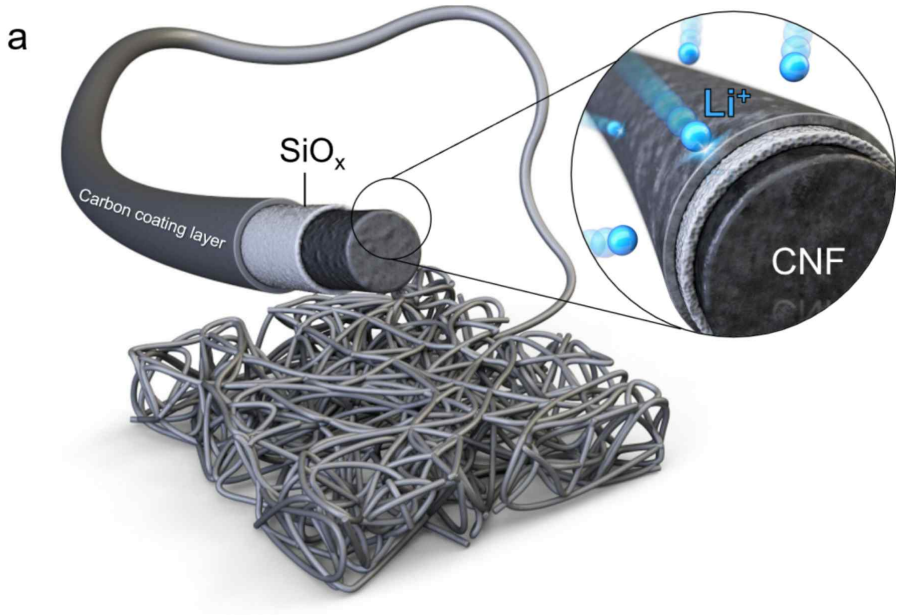

그림 3-3. C-SiO_x-C 소재 개략도

울산대학교
UNIVERSITY OF ULSAN

3.2 Half cell 제조

SiO_x-C, C-SiO_x-C를 펀칭기를 이용하여 직경 14mm로 펀칭하였다. 산소 및 수분의 접촉을 차단하기 위해 Ar가스로 가득 채워진의 글로브박스 내에서 셀을 조립하였으며 O_2 및 H_2O가 <0.5ppm 이였다. 전지의 부품은 CR2032 coin type cell을 사용하였고, 음극으로 Li metal을 사용하여 half cell을 구성하였다. 분리막은 PP(Celgard 2400)을 사용하였으며, 전해액으로는 1.3 M $LiPF_6$ + 2.0% $LiBF_4$ + 10% FEC + 0.5% VC + 1.0% PS in EC/EMC/DEC (3/5/2=v/v/v)을 사용하였다. 셀 제조에 관련된 이미지는 그림 3-4이다.

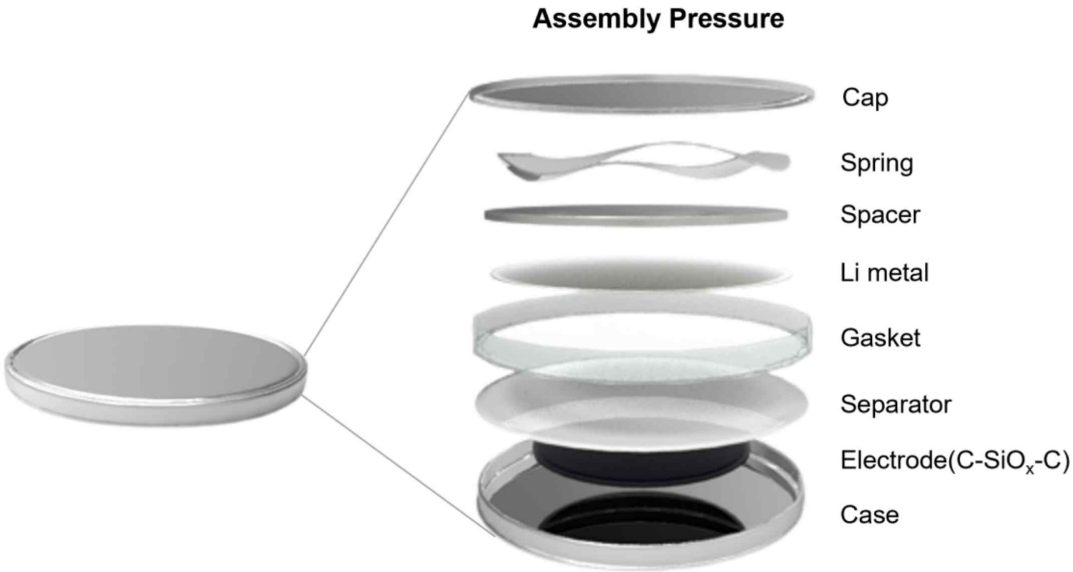

그림 3-4. C-SiO_x-C 셀 제조 대략적인 순서도

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

3.3 특성 평가

3.3.1 Scanning Electron Microscope (SEM)

SiO_x-C, C-SiO_x-C의 탄소나노섬유의 직경 및 표면 형상 확인을 위해 저온전계방출형주사전자현미경 (Cold FE-SEM, SU8220, Hitachi)을 사용하였다. 전자전도도도가 낮은 실리콘 산화물의 특성을 고려하여 Au 코팅 15 mA, 1 min 수행하였다.

3.3.2 Transmission electron Microscope (TEM)

증착된 SiO_x와 코팅된 탄소의 두께와 코팅층의 균일성을 확인하기 위해 투과전자현미경 (cs-STEM)을 사용하였다. 샘플링시 탄소 코팅된 Grid를 사용하였다. 분석시 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscoy)를 통해 mapping 후 원소 분포 및 함량을 정량적으로 평가하였다.

3.3.3 X-ray diffraction (XRD)

CNF, SiO_x-C, C-SiO_x-C의 표면 결정 구조를 분석하기 위해 Cu K_α radiation source (1.5418 Å)를 사용한 X-ray diffraction (XRD, MiniFlex, Rigaku Corp)을 사용하였다. 2-Theta 10^o - 90^o범위에서, 스캔속도 10^o/min로 측정하였다.

3.3.4 Thermogravimetric Analyzers (TGA)

복합체 내의 탄소양 및 실리콘의 무게비를 확인하기 위해 TGA분석을 실시하였다. 측정 조건은 Air분위기에서 30 °C – 1000 °C 까지 10^o/min의 승온 속도로 수행하였다.

3.3.5 Raman spectroscopy (Raman)

SiO_x-C와 C-SiO_x-C의 정성분석 및 CNF깊이에 따른 실리콘 증착량을 확인하기 위해 라만을 사용하였다. 측정 조건으로514nm laser, N/D filter 10%, 노출시간 4s으로 400 – 2400 cm^{-1} 범위를 측정하였다.

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

3.3.6 X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

표면에 코팅된 실리콘산화물의 산화수 및 탄소의 정보를 얻기위해 X-Ray Photoelectron Sectroscopy(XPS, NEXSA G2, Thermo) 분석을 진행하였다.

3.3.7 Cyclic Voltammetry (CV)

실리콘산화물기반 음극의 전기화학적 산화환원반응을 확인하기 위해 CV 테스트를 하였다. 측정을 위해 SiO_x-C/Li-metal, C-SiO_x-C/Li metal의 코인셀을 조립하였다. 측정조건은 초기 10사이클동안 0.005 – 2 V (vs. Li+/Li) 전압 범위에서0.1 mV/s 스캔속도로 측정하였다

3.3.8 Cycle life Test & Rate Capability Test

CNF의 두께별 특성 및 탄소 코팅의 유무에 따른 사이클 성능과 Rate 성능을 비교하기 위해 코인셀을 조립하였다. 전해질이 전극에 잘 스며들도록 하기위해 Rest는 24시간진행하였다. 테스트시 온도는 30℃ 전압범위는 0.005 – 1.5 V로 설정하였다. 초기에는 안정적인 SEI를 형성하기 위해 50mA g-1의 전류밀도로 2 cycle 충·방전을 수행하였다. 그 후 50, 200, 1000 mA g-1 의 전류밀도로 사이클 테스트를 하였고, Rate 테스트는 100, 200, 500, 1000, 2000 mA g-1 의 전류밀도로 5cycle씩 수행하였다.

3.3.9 Scanning Electron Microscope (SEM)- Ex-situ Cross section

SiO_x-C, C-SiO_x-C의 사이클 후 전극의 두께변화 및 열화정도 측정을 위해 저온전계방출형주사전자현미경 (Cold FE-SEM, SU8220, Hitachi)을 사용하였다. 사이클전, 리튬삽입, 리튬탈리 등의 조건으로 테스트를 진행하였으며, 사이클 후 셀을 분해하여 DMC로 전극에 묻은 전해질을 세척 후 2일동안 글로브 박스 내에서 건조시켰다. 우수한 단면형상 품질을 위해 이온밀링처리를 하였다.

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

3.3.10 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

코인셀 타입의 셀 제조 후 저항 및 리튬확산계수 비교를 위해 EIS (SP-200e, Bio-Logic) 분석을 하였다. 측정 조건으로, 주파수 범위 100 kHz - 10 mHz 영역에서 측정을 진행하였으며, 진폭 10 mV, E Range는 -2.5V, 2.5V을 사용하였다.

3.3.11 Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT)

Li^+ 이온의 확산계수를 확인하기 위해 half cell을 제조하여 GITT측정을 진행하였다. 측정 조건으로, 100 mA g^{-1}의 전류밀도로 600초 동안 충전, 600초 동안 휴지상태를 반복하여 충전 및 방전시의 전기화학적 특성을 측정하였다.

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

4. 결과 및 고찰

4.1. 실리콘기반 음극활물질 특성평가

4.1.1 Scanning Electron Microscope (SEM)

CNF, C-SiO_x-C와 SiO_x-C의 모폴로지는 SEM과 TEM에 의해 조사되었다. CNF, SiO_x-C와 C-SiO_x-C는 균일하고 조밀한 연속 원통형 나노섬유 튜브-유사 구조를 보였으며 직경은 약 ~500 nm정도로 확인 가능하다(그림 4-1)(그림 4-2). 또한 일부 표면에만 SiO_x가 있는 모습이 아니라 전체적으로 매우 균일하게 SiO_x가 잘 증착되어 있는 것을 확인할 수 있었다. C-SiO_x-C이 SiO_x-C에 비해 더 치밀한 표면형상을 보였다. 이는 Sputtering으로 증착된 SiO_x보다 CVD로 증착된 Carbon이 더 치밀하게 코팅된다는 것을 시사한다. 최종적으로 제일 표면엔 고품질로 코팅된 Carbon이 존재한다.

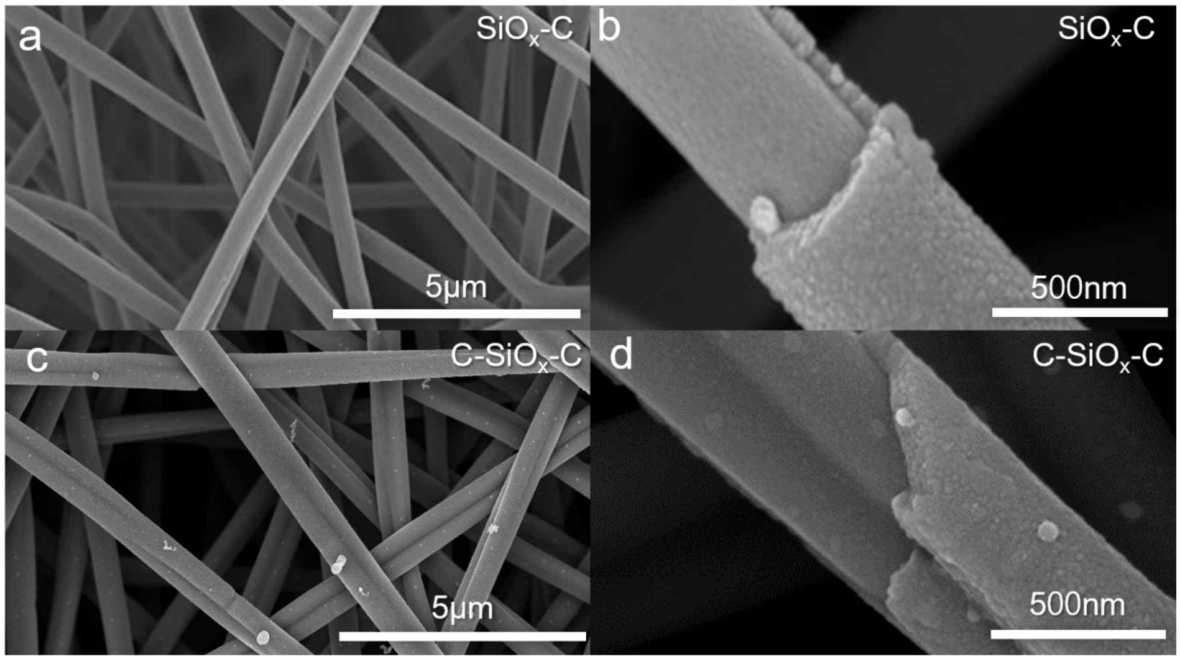

그림 4-1. SiO_x-C, C-SiO_x-C표면 SEM 이미지 (a- b) SiO_x-C (c-d) C-SiO_x-C

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

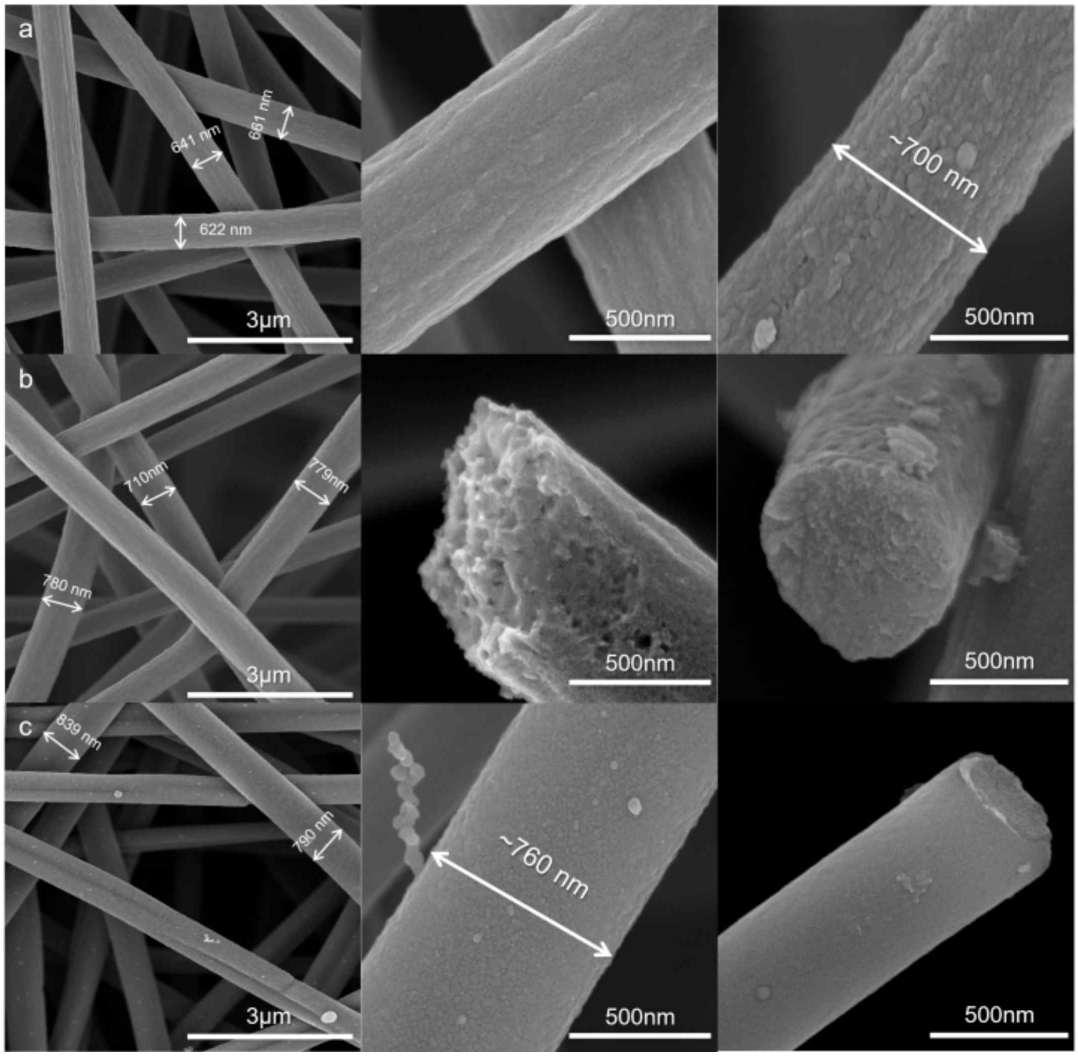

그림 4-2. SEM 이미지 (a) CNF (b) SiO_x-C (c) C-SiO_x-C

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

4.1.2 Transmission electron Microscope (TEM)

섬유상에 스퍼터링된 물질의 증착된 두께 및 원소분포를 확인하기 위해 TEM 분석이 수행되었다. CNF 위에 증착된 SiO_x의 두께는 약 120 nm 이하로 증착된 것을 확인할 수 있었다. 또한 섬유를 둘러싸여서 증착된 실리콘산화물은 두께의 차이가 발생한다. CNF의 한쪽 면에만 SiO_x를 증착 시켰기 때문에 CNF 섬유 표면에 전부 균일한 두께를 가지지 않으며, 그 두께차이가 두배 이상 나는 영역도 확인된다.(그림 4-3) C-SiO_x-C의 HRTEM 결과를 통해 두께가 불균일한 비정질의 Carbon이 ~20nm 이하로 증착된 것을 확인하였다. (그림 4-4) C-SiO_x-C 샘플의 원소분포는 에너지 분산 분광법(EDS)에 의해 조사되었다. EDS는 각 섬유를 구성하는 C, Si, O, N의 분포를 나타낸다. (그림 4-6) C 원소 신호에서 CNF와 CVD로 증착된 Carbon의 모습을 확인할 수 있다. C의 원소 신호를 타나내는 파란색 영역이 3개가 나타나는데, 중간에 큰 영역은 CNF의 신호이고 위아래의 얇은 부분으로 나타나는 신호들은 CVD로 증착된 Carbon이다. 섬유와 비정질 Carbon 사이에 C 신호가 없는 영역이 존재하는데, 이는 증착된 SiO_x가 존재하는 영역이다. N은 CNF를 제조하는 과정에서 N_2분위기 열처리에 의해 나타나는 것인데 극소량만 존재하는 것으로 확인되었다. 따라서 CNF(직경 ~400 nm)에 SiO_x (~120 nm)가 싸여 있고, 비정질의 Carbon coating layer(~20 nm)가 표면에 존재하는 C-SiO_x-C 샘플이 성공적으로 제조되었다. 이처럼 실리콘산화물이 Carbon으로 둘러싸여 있는 구조는 실리콘 부피변화시 버퍼역할을 할 수 있으며 균일하고 얇은 SEI layer를 형성해 안정적인 사이클링을 구현할 수 있다고 알려져 있다.

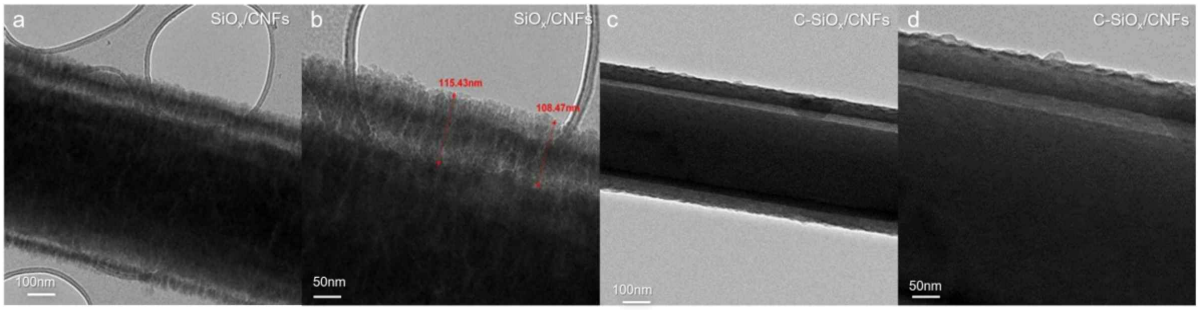

그림 4-3. TEM 이미지 (a-b) SiO_x-C (c-d) C-SiO_x-C

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

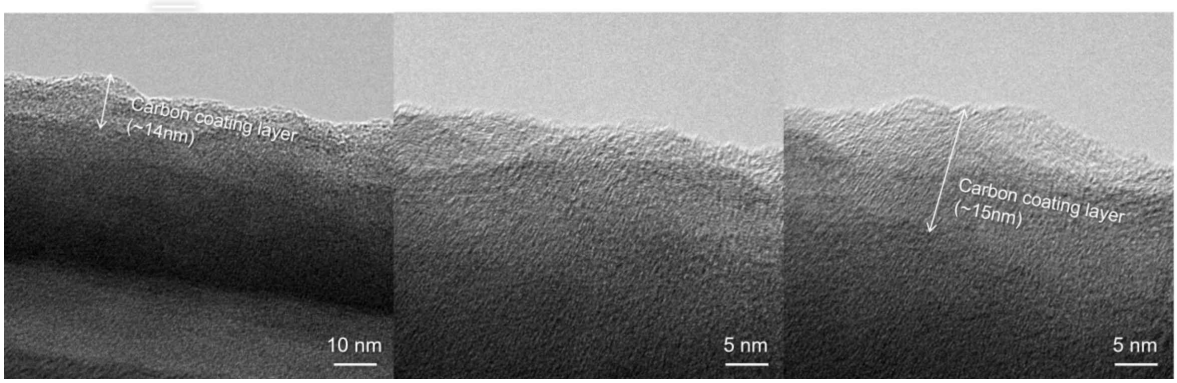

그림 4-4. 화학적기상증착법으로 코팅된 탄소층 TEM 이미지

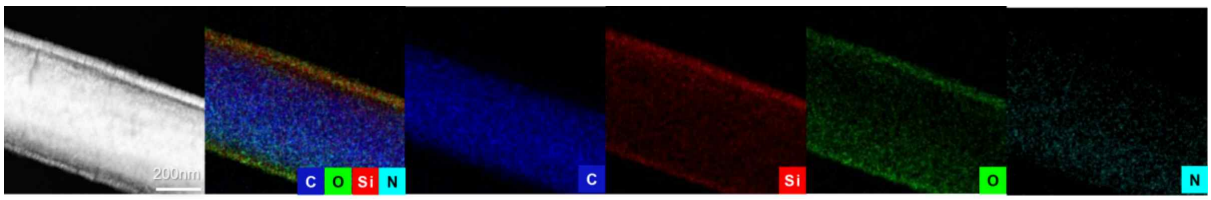

그림 4-5. C, O, Si, N 원소 SiO_x-C EDS mapping

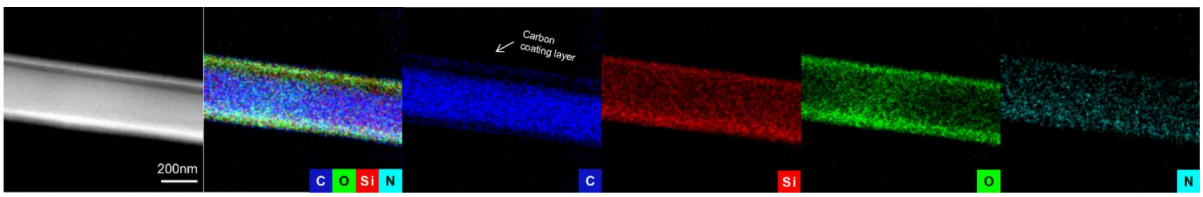

그림 4-6. C, O, Si, N 원소 C-SiO_x-C EDS mapping

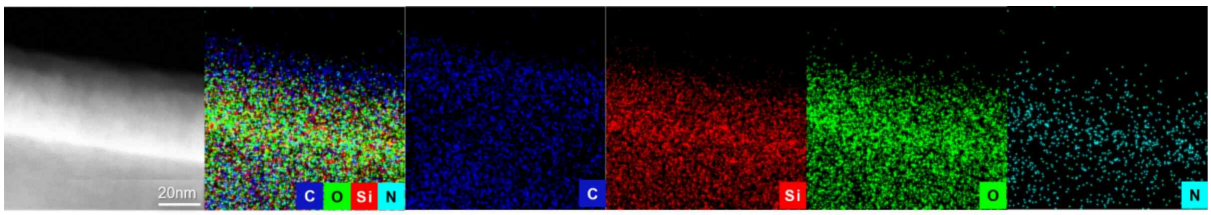

그림 4-7. C, O, Si, N 원소 C-SiO_x-C 고배율 EDS mapping

울산대학교
UNIVERSITY OF ULSAN

4.1.3 X-ray diffraction (XRD)

XRD를 통해 각 샘플의 표면에 구성된 물질구조 및 소재를 규명하였다. 그림 4-8에서 볼 수 있듯이, CNF와 SiO_x-C는 25°부근에서 넓은 Carbon 피크와 21.4°부근에서 넓은 silicon oxide 단일피크만 발견되었다.[43] 이를 통해 CNF에 SiO_x가 표면에 완벽하게 커버되었으며 증착된 SiO_x는 비정질이라는 사실을 알 수 있다. 또한 C-SiO_x-C샘플도 비정질 카본 단일 피크만 발견되었으므로 이는 CNF에 증착된 SiO_x 표면에 비정질의 Carbon이 완벽하게 커버되었다는 사실을 시사한다.

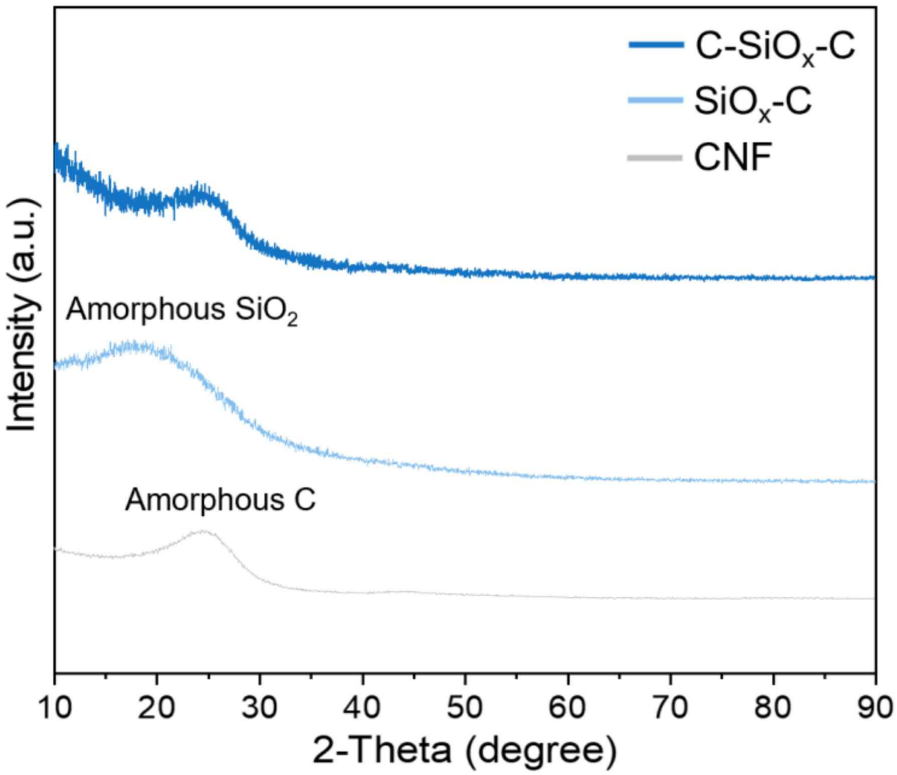

그림 4-8. C-SiO_x-C, SiO_x-C, CNF X-ray diffraction pattern

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

4.1.4 Thermogravimetric Analyzers (TGA)

그림 4-9는 복합체 내에 각 성분들의 함량을 알기위해 열분해 중량 분석(TGA)을 실시하고, 그 결과를 나타낸 것이다. SiO_x-C와 C-SiO_x-C 복합체의 무게는 460℃ 부근에서 급격히 감소하여 증착된 Carbon과 CNF가 공기중에서 빠르게 산화 분해되었음을 알 수 있다.[44] 샘플 곡선의 감소를 통해 각 복합체 SiO_x-C, C-SiO_x-C 내의 Si 함량이 각각 34.6, 12.1 wt%임을 알 수 있었다. 두가지 샘플에서 750℃ 이후에 무게가 점차 증가하였다. SiO_x가 산화되어 증가된 중량을 고려하기 위해 Alumina plate에 SiO_x를 같은조건으로 증착시켜 TGA 분석을 진행하였다. SiO_x가 SiO_2로 산화됨에 따른 용량증가는 0.13%로 아주 낮게 나타났다. 이를 통해 우리는 CNF 표면에 증착 및 코팅된 SiO_x와 Carbon의 비율을 확인할 수 있었다. (SiO_x : Carbon layer = 1 : 1.77 wt%)

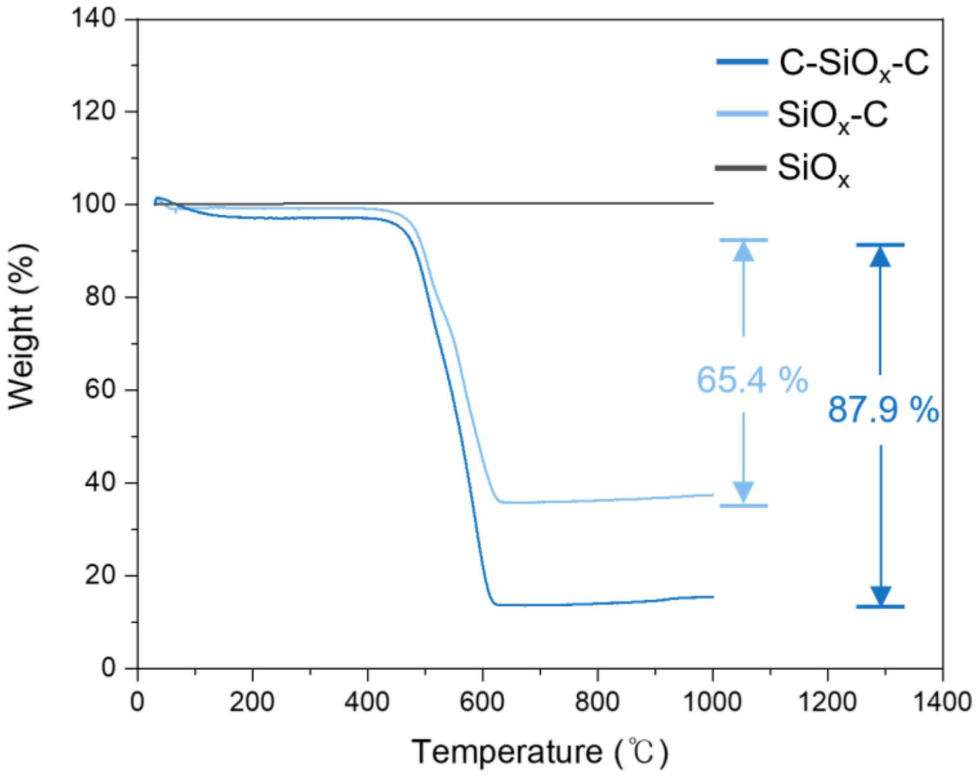

그림 4-9. C-SiO_x-C, SiO_x-C, SiO_x의 TGA 곡선

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

4.1.5 Raman spectroscopy (Raman)

그림 4-10는 SiO_x-C와 C-SiO_x-C 복합체의 라만 스펙트럼을 나타낸다. SiO_x-C와 C-SiO_x-C 복합체에서 295 cm^{-1}, 496 cm^{-1}. 925cm^{-1}에 해당하는 비정질 실리콘 피크가 확인되었다.[45,46] 흑연화 정도를 더 자세히 조사하기 위해 각각 발생하는 D band(1345cm-1) 와 G band(1580cm-1)에 대해 분석하였다. C-SiO_x-C의 무질서 정도는 1.01 (calculated by the ratio of peak intensities, $R_D = I_D/I_G$)로 순수 CNF의 0.87보다 높았다. 이러한 결과는 코팅된 카본층은 무질서도가 높은 비정질 탄소, CNF는 그에 비해 흑연화 정도가 더 높다는 것을 시사한다.[47] 따라서 집전체로 쓰이는 CNF는 비교적 결정성이 있어 전도성이 더 높고, 표면에 코팅된 Carbon은 비정질이기 때문에 유연성이 높고 실리콘의 부피팽창 및 수축에 더 잘 적응하여 표면에서 안정적으로 부피변화를 잘 막아주는 역할을 한다.

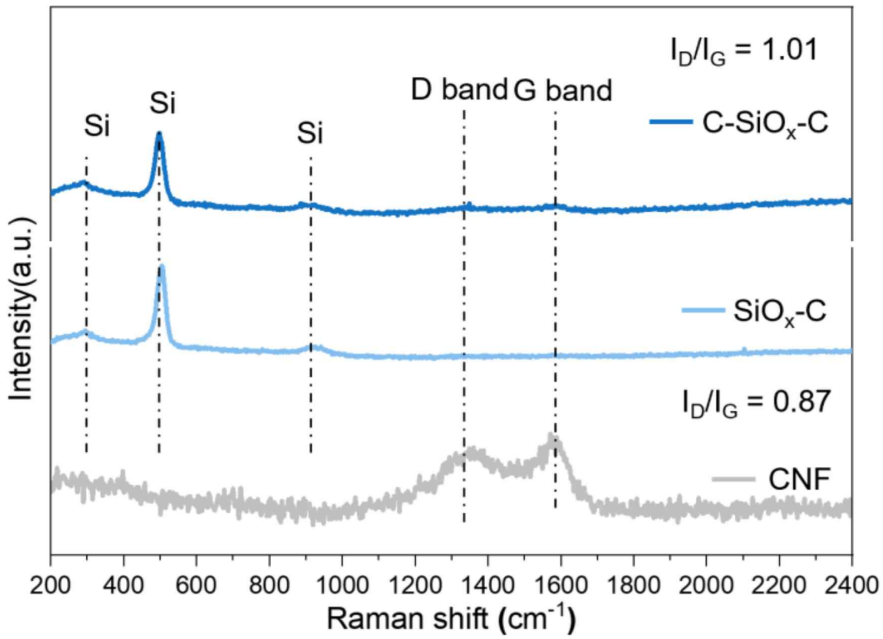

그림 4-10. CNF, SiO_x-C, C-SiO_x-C Raman 산란 스펙트럼

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

4.1.6 X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

SiO_x-C, C-SiO_x-C 복합재료의 원소정보는 그림 4-11와 같이 XPS로 분석되었다. Si 2p XPS 스펙트럼에서 SiO_x-C 복합재료의 102.68 eV, 102.08 eV, 100.88 eV의 피크는 각각 Si^{4+}, Si^{2+}, Si^{1+} 결합의 존재에 해당합니다.[48,49] 피크에 강도에 따라 결합의 함량이 정해지기 때문에 Si^{4+}와 Si^{2+}의 결합의 함량이 많고, 매우 약한 피크를 나타내는 Si^{1+}는 함량이 매우 적다고 할 수 있으며 Si^{4+}, Si^{2+}, Si^{1+}가 공존함을 알 수 있다. C-SiO_x-C 복합재료의 103.98eV, 103.48eV의 강한 피크는 각각 Si^{4+} , Si^{3+} 의 존재, 101.68eV, 99.38eV의 약한 피크는 Si^{2+}, Si가 존재함을 알 수 있다.[48,49] 따라서 SiO_x-C와 C-SiO_x-C를 비교하면, 탄소코팅 후 Si^{3+}는 강해지고 Si^{2+}와 Si^{1+}는 약해지거나 피크가 없어지고 더 낮은 binding energy를 가지는 Si피크가 새로 생성된 것을 확인할 수 있었다. 이는 열처리 중에 부분적인 Si^{2+}와 Si^{1+} 가 Si^{3+}와 Si로 분해되었음을 나타낸다. 즉, Carbon코팅시 발생하는 반응이 SiO_x의 불균형을 촉진할 수 있다는 것을 의미한다. 실리콘 원자가에 따른 O/Si의 원자비는 SiO_x-C와 C-SiO_x-C에서 각각 1.17와 1.34이었다.(표4-1) 탄소코팅 이후 산소함량이 증가함에 따라 SiO_x의 비용량은 감소하지만 부피 변화 및 순환 안정성은 향상될 수 있다. XPS 분석 결과 SiO_x-C에서 531.08, 532.58와 533.18 에 위치한 O1s의 피크는 각각 C=O결합, Si-O-Si와 O-Si-O 의 결합을 나타낸다.[50,51], C-SiO_x-C에서 531.54, 533.05와 533.47에 위치한 O1s의 피크는 각각 Si-O, O-Si-O 와 C-O의 결합을 나타낸다.[49,50] N 1s 스펙트럼에서 SiO_x-C와 C-SiO_x-C는 둘 다 pyridinic-N, pyrrolic-N, graphitic-N 피크가 확인되었다. 이것의 각각 398.7± 0.3 eV, 400.4 ± 0.3 eV 그리고 401.4 ± 0.3 eV에서 나타난다.[49,52] 탄소코팅 과정에서 발생하는 760℃ 아르곤 분위기 열처리에서 CNF표면의 N이 거의 소실되게 된다.[53] 따라서 탄소코팅 후에 Graphitic N의 결합이 매우 줄어들게 된다. 표면에 코팅된 탄소의 결합을 확인하기 위해 C 1s 스펙트럼을 분석하였다. 283.48 eV, 284.18 eV, 284.98 eV에서 C-Si, sp^2, sp^3 피크가 존재함을 확인하였다.(그림 4-12)[54,55] 이는 표면 탄소코팅층이 산소 작용기 없이 순수 탄소로만 이루어진 안정적인 코팅층이 형성되었음을 시사한다.

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

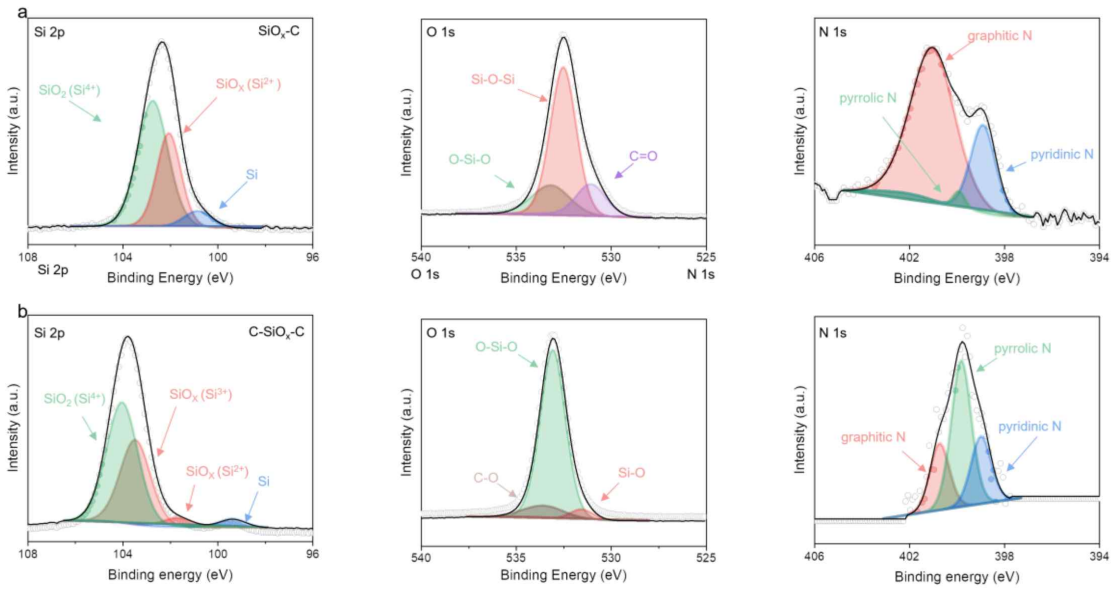

그림 4-11. SiO_x-C, C-SiO_x-C XPS Si 2p, O 1s, N 1s스펙트럼

표 4-1. SiO_x-C, C-SiO_x-C 실리콘 산화수 및 O/Si ratio 비교

Sample	Si^{4+}	Si^{3+}	Si^{2+}	Si^{1+}	Si	O/Si Ratio (at%)
SiO_x-C	44.8%	0	34.5%	20.7%	0	1.17
C-SiO_x-C	42.8%	41.2%	8.3%	0	7.7%	1.34

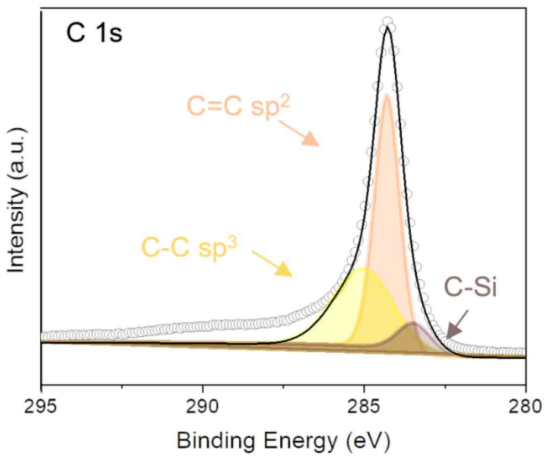

그림 4-12 C-SiO_x-C XPS C 1s 스펙트럼

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

4.1.7 Cyclic Voltammetry (CV)

리튬화시 거동을 조사하기 위해 반쪽셀로 순환 전압전류법(CV)이 수행되었다. SiO_x-C와 C-SiO_x-C의 전기화학적 산화환원 반응은 초기 10사이클 동안 0.005 ~ 1.5 V 범위에서 0.1 mV s^{-1} 스캔 속도로 진행했다. 그림 4-13에서 초기 10개의 CV 곡선을 보여준다. SiO_x-C의 경우 1.23 V, 0.83 V, 0.23 V의 cathodic피크가 첫번째 방전과정에서 관찰되는데, 이는 SEI 층의 형성에 해당합니다.[56,57] 1 V 부근의 Cathodic 피크는 리튬 합금화 반응에 해당하며, 0.08 V anodic 피크는 리튬 탈합금화 반응에 해당합니다.[58,59] C-SiO_x-C의 경우에는 SEI 층 형성에 의한 반응이 0.63 V cathodic peak 에서만 발생하고, 리튬 합금화반응은 0.97 – 1.08 의 Cathodic peak에서 확인된다.[60] 리튬 탈합금화 반응은 anodic 피크인 0.08 V, 0.26 V에서 관찰되며, 비정질 Si에서 나타나는 반응이다.[61] 첫번째 사이클의 피크가 가장 높게 나타났다. 이것은 첫번째 사이클에서 비가역적으로 반응하는 SEI의 형성에 기인한다. 또한 10사이클 동안 CV 곡선의 형상에 뚜렷한 변화가 나타나지 않고 거의 겹쳐지며, 이는 방전-충전 사이클 동안 SiO_x-C와 C-SiO_x-C 모두 안정적인 SEI층이 형성되었으며 분쇄로 인한 지속적인 용량저하를 일으키지 않는 다는 것을 시사한다. 하지만 C-SiO_x-C와 SiO_x-C는 서로 다른 V 에서 SEI형성과 리튬과 탈합금화 반응이 발생한다. 탄소 코팅 후 0.23 V에서 탈합금화 반응이 새롭게 나타나는데, 이 반응은 비정질의 실리콘이 탈합금화하는 반응이고, 식은 a-Li(x+y)Si → a-LixSi + yLi으로 나타난다.[61] 이러한 결과는 탄소 코팅 후 서로 다른 메커니즘으로 전기화학적 반응이 발생한다는 것을 의미한다. 문헌에 보고된 바와 같이, C-SiO_x-C와 SiO_x-C의 Li^+에 대한 반응 메커니즘은 다음과 같이 화학식으로 나타낼 수 있다. [62]

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

$SiO_x + xLi^+ + xe^- \rightarrow xLi_2O + Si$ (Equation 1)

$SiO_x + xLi^+ + xe^- \rightarrow x/4Li_4SiO_4$ (Equation 2)

$2SiO_2 + 4Li^+ + 4e^- \rightarrow Li_4SiO_4 + Si$ (Equation 3)

$SiO_2 + 4Li^+ + 4e^- \rightarrow 2Li_2O + Si$ (Equation 4)

$Si + xLi^+ + xe^- \rightarrow Li_xSi$ (Equation 5)

$Li_xSi \rightarrow Si + xLi^+ + xe^-$ (Equation 6)

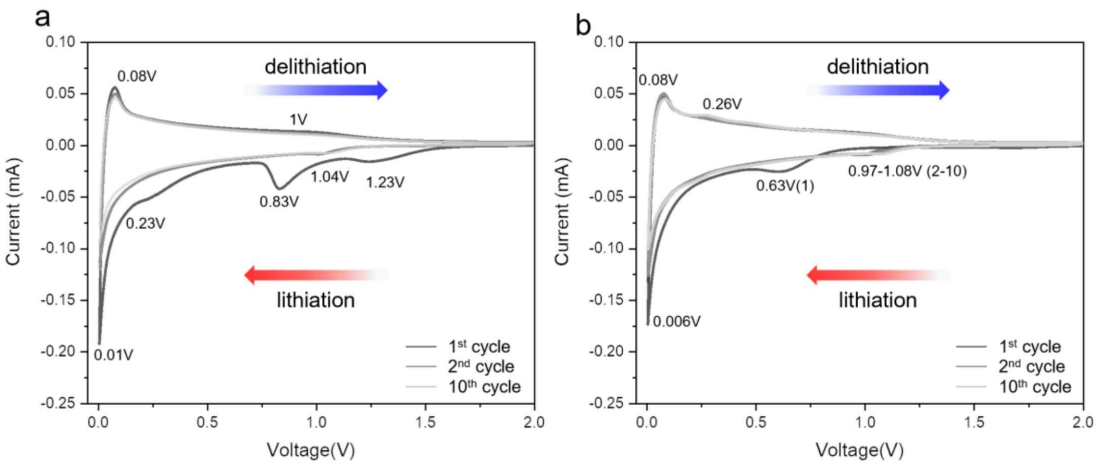

그림 4-13. a SiO_x-C, b C-SiO_x-C의 CV test 결과

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

4.1.8 Cycle life Test & Rate Capability Test

C-SiO_x-C와 SiO_x-C의 Li^+저장 특성과 사이클 안정성을 평가하기 위해 다양한 전기화학적 측정이 수행되었다. 전압구간은 0.005 ~ 1.5 V vs Li^+/Li으로 설정하였다. 그림 4-14는 0.05 A g^{-1}의 formation cycle에서의 voltage profile을 보여줍니다. 초기 방전 용량은 1774, 2007 mAh/g이며 초기 충전 용량은 967, 1434 mAh g^{-1}이다. 초기쿨롱효율은 SiO_x-C에서 55 %, C-SiO_x-C에서 71 %가 나왔으며 이는 첫번째 사이클에서 Li_2O 및 Li_4SiO_4와 같은 비가역상 형성으로 많은 리튬을 소모했기 때문이다. SiO_x-C 일반적인 실리콘 기반 음극재를 사용하면 쿨롱효율은 60%미만으로 나타난다.[63] 또한 1 A g^{-1}에서 SiO_x-C와 C-SiO_x-C의 충방전 곡선은 유사한 형상을 가지며 Si 음극 물질에 대한 전형적인 곡선을 보여준다. 비정질 기반의 단일상 유사반응으로 방전시 0.7 – 1 V 부근에서 발생하는 SEI layer 형성 반응 이외에 전압 정체는 관찰되지 않았다. (그림 4-14) C-SiO_x-C, SiO_x-C 둘 다 포메이션 사이클을 제외한 3사이클부터 292사이클 까지 88.8 %의 용량 유지율로 거의 동일한 용량유지율이 뛰어난 사이클 안정성을 입증했다.(그림 4-16) 특히 C-SiO_x-C에서 사이클 도중 용량이 급격하게 증가하는 re-activation 현상이 나타나는데 그 이유는 실리콘과 리튬이 합금화 되는 과정에서 부피변화를 겪게되고, 그 과정에서 SEI layer가 깨지면서 다시 실리콘과 리튬이 반응하게 되어서 용량이 증가하는 것이다(64-65). 일반적인 경우에서는 re-activation 후 SEI layer가 불균일하게 재 생성되면서 리튬이 소모되어 용량이 감소하는 현상이 발생한다. 하지만 C-SiO_x-C의 경우 용량 증가후에 안정적인 사이클링 성능을 보였다. 결과적으로 SiO_x-C는 C-SiO_x-C와 비교하여 사이클링 성능이 크게 향상되었음을 보여준다. 율속특성시험에서 C-SiO_x-C와 SiO_x-C 는 중간수준의 고속충전 기능을 가진다는 것을 확인할 수 있다.(그림 4-15) C-SiO_x-C 956, 807, 717, 658 및 604의 높은 비용량은 각각 0.1, 0.2, 0.5, 1 및 2 A g^{-1}의 전류밀도에서 달성된다. SiO_x-C 는 각 전류밀도에서 1004, 814, 681, 586, 510의 용량을 가진다. 전류밀도가 다시 0.1 A g-1로 감소되면 C-SiO_x-C와 SiO_x-C 용량은 다소 낮은 799, 815로 복원된다. 이는 CNF가 비표면적이 넓어 상대적으로 더 많은 전해질과의 반응이

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

발생하고, SEI layer가 형성되면서 리튬을 비가역적으로 소모하기 때문이다.[66] 초기 용량은 SiO_x-C가 50정도 더 높았지만 rate의 변화에 따라 급격한 용량 차이를 보였다. 특히 1A g^{-1}에서 2A g^{-1}로 전류밀도가 변하면서 약 72mAh g^{-1}의 급격한 용량감소가 발생했고, C-SiO_x-C는 같은 상황에서 48 mAh g^{-1}의 용량감소가 발생했다. 따라서 율속특성은 C-SiO_x-C가 SiO_x-C에 비해 우수하며 이는 탄소코팅층이 고속충전성능을 향상시킬 수 있음을 시사한다. 또한 고전류밀도인 1 A g^{-1}에서 SiO_x-C와 C-SiO_x-C는 800사이클까지 77, 75%의 용량유지를 제공하여 이상적인 고속충전 성능을 나타낸다. 또한 10사이클 이후부터는 쿨롱 효율이 99%로 빠르게 상승하는 것을 확인할 수 있었고 평균 쿨롱효율도 99.8, 99.49%에 도달하는 것을 확인했다.

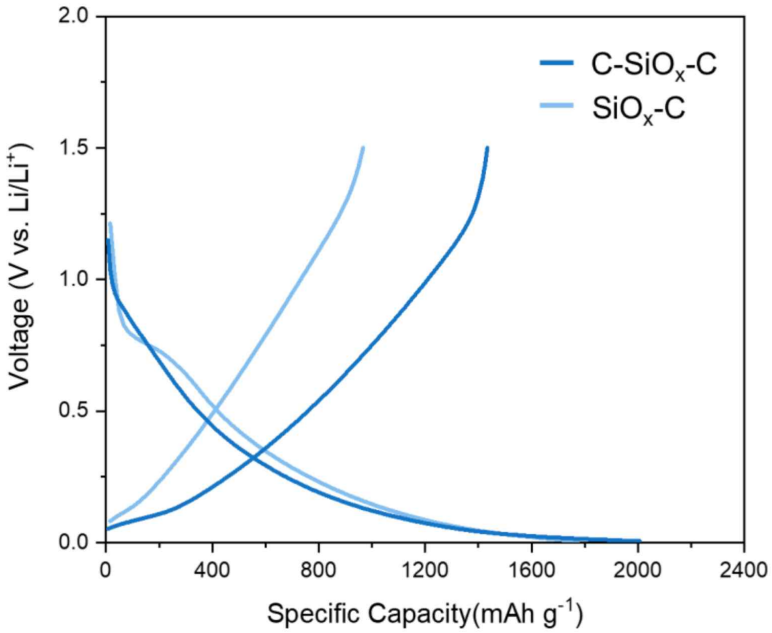

그림 4-14. 0.05 A g^{-1}전류밀도에서 첫번째 사이클 voltage profile

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

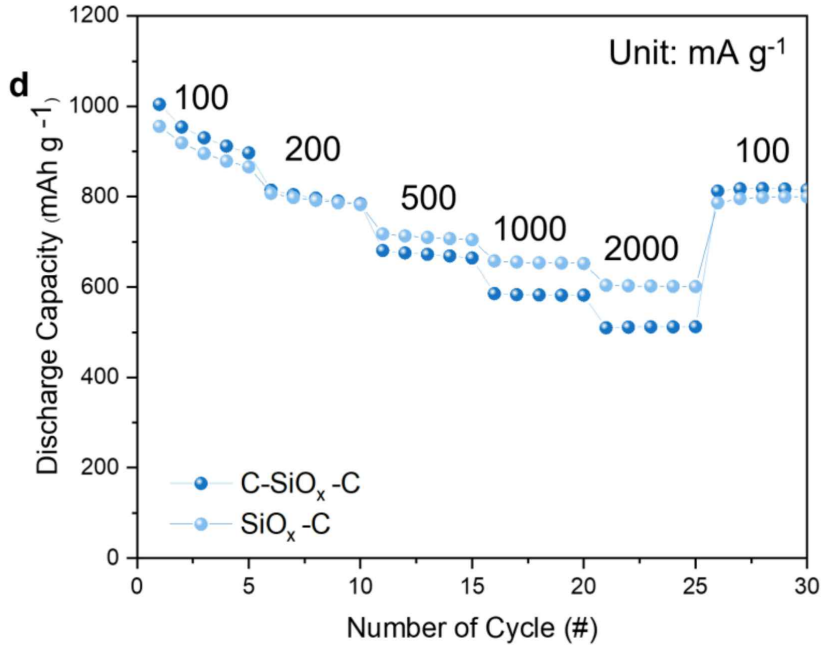

그림 4-15. SiO_x-C와 C-SiO_x-C의 Rate capability

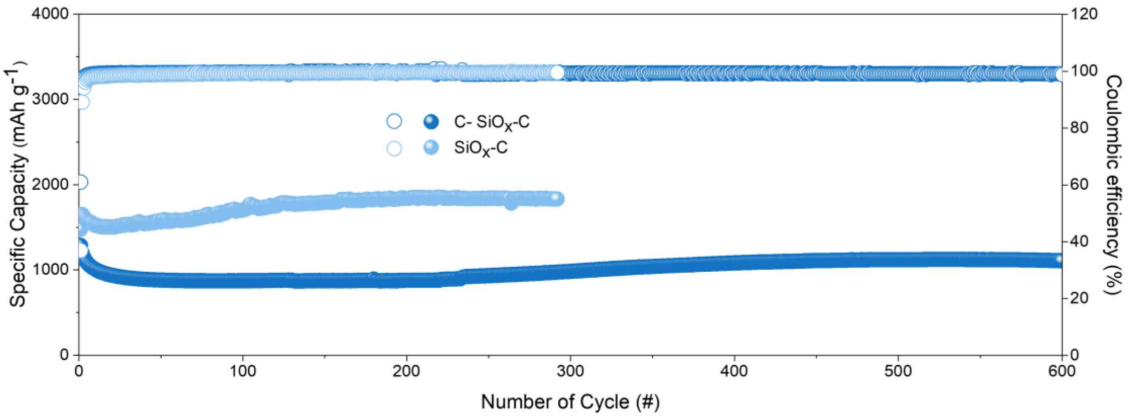

그림 4-16. 0.2 A g-1 전류밀도에서 SiO_x-C와 C-SiO_x-C의 사이클 특성

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

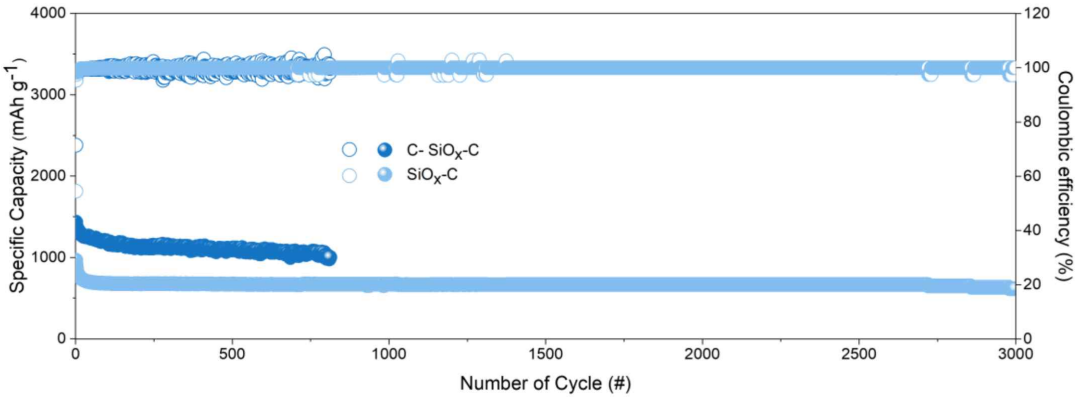

그림 4-17. 1 A g-1 전류밀도에서 SiO_x-C와 C-SiO_x-C의 사이클 특성

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

4.1.9 Scanning Electron Microscope (SEM)- Ex-situ Cross section

부피변화를 수용하고 완충하는데 카본코팅이 미치는 영향을 조사하기 위해 충방전 과정 후 전극구조를 분석하였다. 전극 표면에 실리콘이 그대로 노출되어있는 전형적인 SiO기반 슬러리 전극의 경우, 충방전 과정 중 부피 팽창 및 수축은 현저한 회복 불가능한 분쇄, 상당한 공극률 생성을 유발하여 거시적인 부피팽창을 초래할 수 있다.[67] 실제로, 표면에 SiO가 노출되어 있는 SiO_x-C 전극의 단면 SEM 이미지는 첫번째 리튬화공정 후 17 μm에서 22 μm로 두께 증가와 함께 광범위한 공극/균열 형성을 분명히 보여주며, 이는 130%의 부피팽창에 해당한다. 실리콘 산화물이 ~300%정도의 부피변화를 하기 때문에 이는 매우 작은 수치에 해당한다. 마찬가지로 C-SiO_x-C도 리튬화 후 30 μm에서 35 μm 로 증가하여 117%의 부피팽창을 하며 매우 낮은 수치이다.(그림 4-18) 결과적으로 SiO_x-C와 C-SiO_x-C는 CNF집전체에 의해 사이클링 시 부피변화를 어느정도 최소화 할 수 있으며, 그에 따라 발생하는 실리콘의 문제들을 완화시킬 수 있음을 시사한다. 특히 사이클 후 표면 SEM 이미지를 확인했을 때 Carbon coating을 하지 않은 SiO_x-C 전극은 한번의 리튬화 탈리튬화 공정 이후에 탄소나노섬유들이 부피변화를 견디지 못해 분쇄 및 파열이 발생하였다.(그림 4-19) 하지만 C-SiO_x-C 전극은 사이클 전과 변함없이 안정적인 섬유구조를 유지하였다.

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

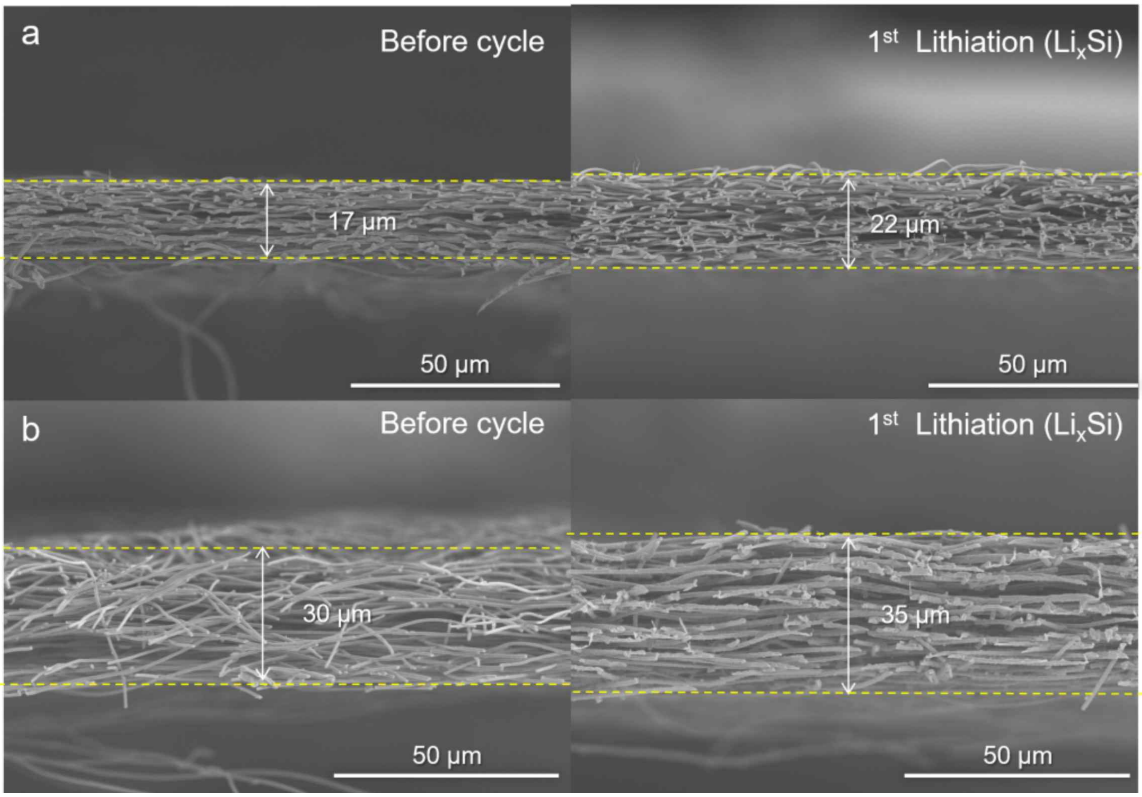

그림 4-18. a. SiO_x-C, b. C-SiO_x-C 의 리튬화 전과 리튬화 후 전극 단면

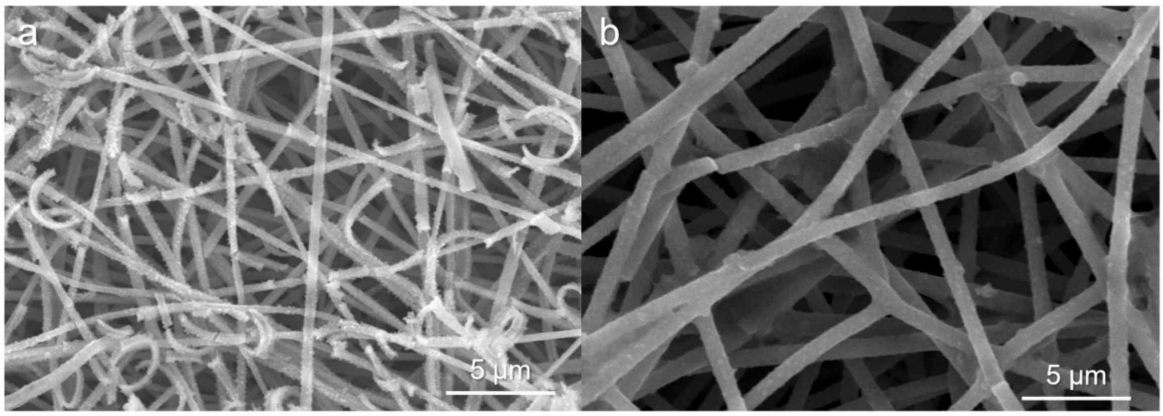

그림 4-19. 1 사이클 후 SEM 이미지 a. SiO_x-C, b. C-SiO_x-C

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

4.1.10 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

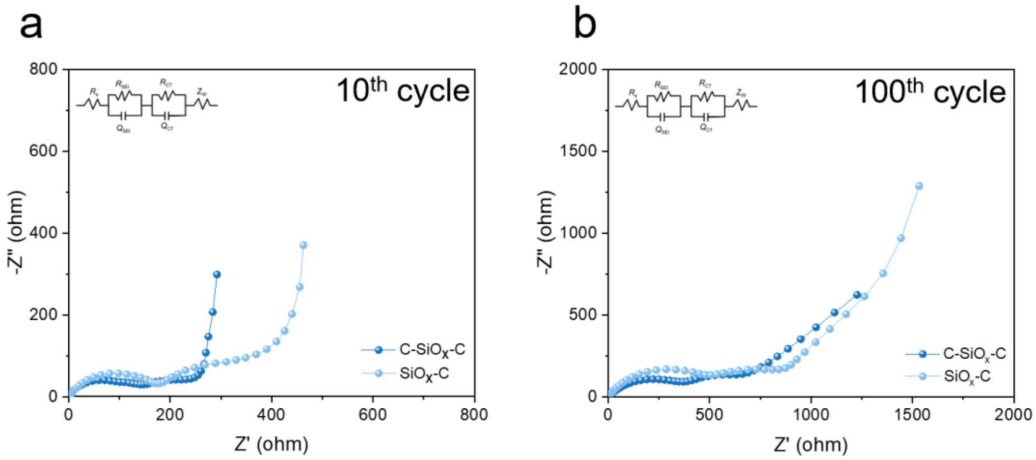

그림 4-20. EIS spectra a. after 10 cycles and b. after 100 cycles.

고속충전 조건에서 탄소 코팅에 따른 전극 저항에 미치는 영향을 입증하기 위해 EIS 분석을 수행했다. EIS 분석은 10번째 사이클과 100번째 사이클 이후 다음 회로로 구현되었다(그림 4-20) 전극 벌크 저항을 나타내는 R_s는 SOH(State of Health)의 지표로 전극, 분리막, 전해질 저항의 합을 나타낸다. SiO_x-C, C-SiO_x-C의 Rs는 10사이클 후와 100사이클 후를 비교 해 보면 각각 0.05, 0.25 ohm만큼 감소했으며, 이는 매우 낮은 수치로 많은 사이클 후에도 전극 벌크 저항의 변화가 없다는 것을 확인할 수 있다.(표 4-2) 전해질에 노출된 SiO_x는 사이클링을 통해 지속적으로 새로운 SEI를 생성하면서 전해질 고갈로 인해 저항이 증가하는 현상이 보이는 것이 보편적이다. 하지만 이러한 저항 증가 현상이 거의 없으므로 두꺼운 SEI층이 생기지 않았음을 유추할 수 있다. 또한 실리콘기반 음극에서는 SiO_x가 부피변화에 의해 분화되면서, 전극내 활물질 간의 접촉 면적을 감소시켜 전극 저항이 증가하게 되는 현상이 나타나는 것이 일반적이지만 이러한 변화도 관찰되지 않았다. 또한 SEI 저항성을 나타내는 R_{SEI}는 100사이클 후 SiO_x-C, C-SiO_x-C 각각 2.86배, 1.56배, 증가했다. 마찬가지로 R_{SEI}에서도 SiO_x-C의 저항 증가는 SiO_x의 전해질 노출로 인한 과도한 SEI 형성으로 인해 발생했다. 반면 C-SiO_x-C의 경우 전해질에 대한 노출이 적고 탄소 코팅으로 인한 SiO_x의 원자화 억제로 인해 상대적으로 낮은 저항의 SEI 형성이 발생한다. 전극 전하 이동 저항을 나타내는 R_{ct}는 탄소 코팅 유무에 따른 차이가 없었다. 이러한

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

차이는 탄소 코팅이 부피 팽창을 완화할 수 있을 뿐만 아니라 반복되는 사이클 동안 안정적인 구조를 유지하여 원활한 전하 이동에 기여함을 시사한다.

표 4-2. SiO_x-C와 C-SiO_x-C 전극의10사이클 후와 100사이클 후의 저항 및 리튬확산계수

Sample	10th cycle				100th cycle			
	R_s(ohm)	R_{SEI}(ohm)	R_{CT}(ohm)	D_{Li+} (cm^2s^{-1})	R_s(ohm)	R_{SEI}(ohm)	R_{CT}(ohm)	D_{Li+} (cm^2s^{-1})
SiO_x-C	2.8	168	190	2.88×10^{-11}	2.75	480	190	3.92×10^{-12}
C-SiO_x-C	2.5	135	112	9.98×10^{-11}	2.262	210	120	7.71×10^{-12}

이러한 결과는 직선의 Warburg 저항을 통해 얻을 수 있으며, C-SiO_x-C의 리튬확산계수가 SiO_x-C보다 높은 것을 알 수 있다. (100사이클 후 SiO_x-C: 2.88×10^{-11}, C-SiO_x-C: 9.98×10^{-11})(표 4-2), 이는 표면이 탄소층으로 덮여질수록 Li 확산계수가 증가함을 의미하며 이는 C-SiO_x-C 전극의 뛰어난 Rate capability결과와 일치한다.

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

4.1.11 Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT)

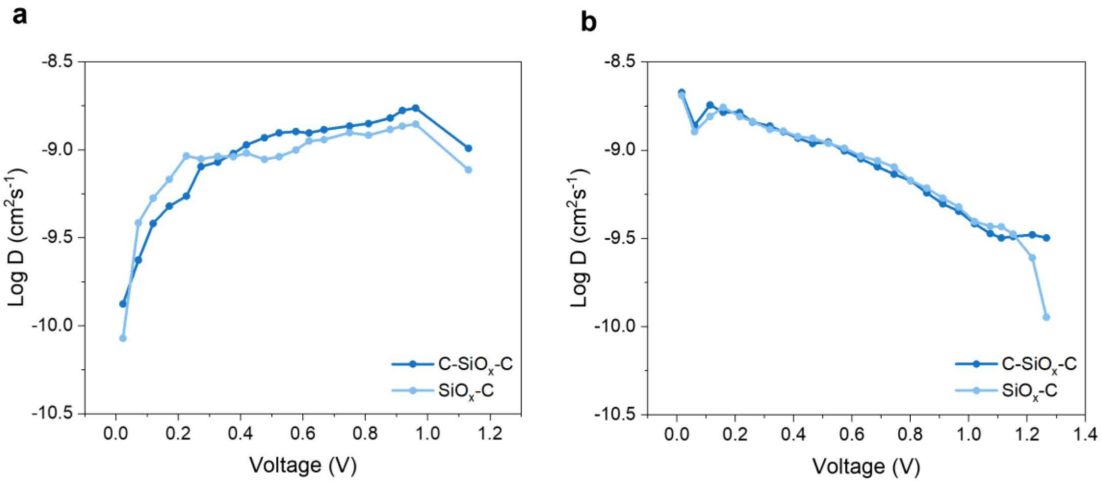

그림 4-21. C-SiO_x-C와 SiO_x-C의 GITT 곡선 a. 충전과정 b. 방전과정

GITT를 이용하여 충전/방전시 리튬이온 확산 변화를 확인하고자 하였다.(그림 4-21) 전류밀도100 mA g-1에서 10분동안 일정한 전류를 흘려준 후 10분동안 방치하여 분석하였다. Li이온의 이동이 Fick의 제2법칙을 만족한다는 가정에 따라 Li+의 확산 계수 D는 다음과 같은 식에 의해 계산될 수 있다.

$$D = \frac{4L^2}{\pi\tau}\left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t}\right)^2$$

이 식에서 L은 전극의 두께(cm)를 나타내고, τ는 정전류를 걸어주는 시간, ΔE_t 는 정전류동안 전위 변화, ΔE_s는 전류 펄스로 인한 정상 상태 전위 변화이다. 확산계수는 두 전극 모두 비슷한 수준의 값이 나왔으며, 평균 확산계수는 C-SiO_x-C가 더 높았다.(표4-3) 따라서 SiO_x-C보다 C-SiO_x-C가 더 빠른 반응속도를 가짐을 알 수 있다. 이는 표면에 존재하는 고 전도성 탄소코팅층 및 탄소나노섬유의 시너지 효과로 인해 이온의 이동 길이를 단축시키기 때문이다. 리튬이온의 이동 경로를 개선하고 복합재의 전도성을 향상시킨다는 사실을 확인했다.

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

표4-3 GITT에 의해 계산된 리튬이온확산계수

Li^+ diffusion coefficient	SiO_x-C	C-SiO_x-C
charge	9.36 $x10^{-10}$	1.02 $x10^{-09}$
discharge	9.37 $x10^{-10}$	9.46 $x10^{-10}$
Average	9.36 $x10^{-10}$	9.83 $x10^{-10}$

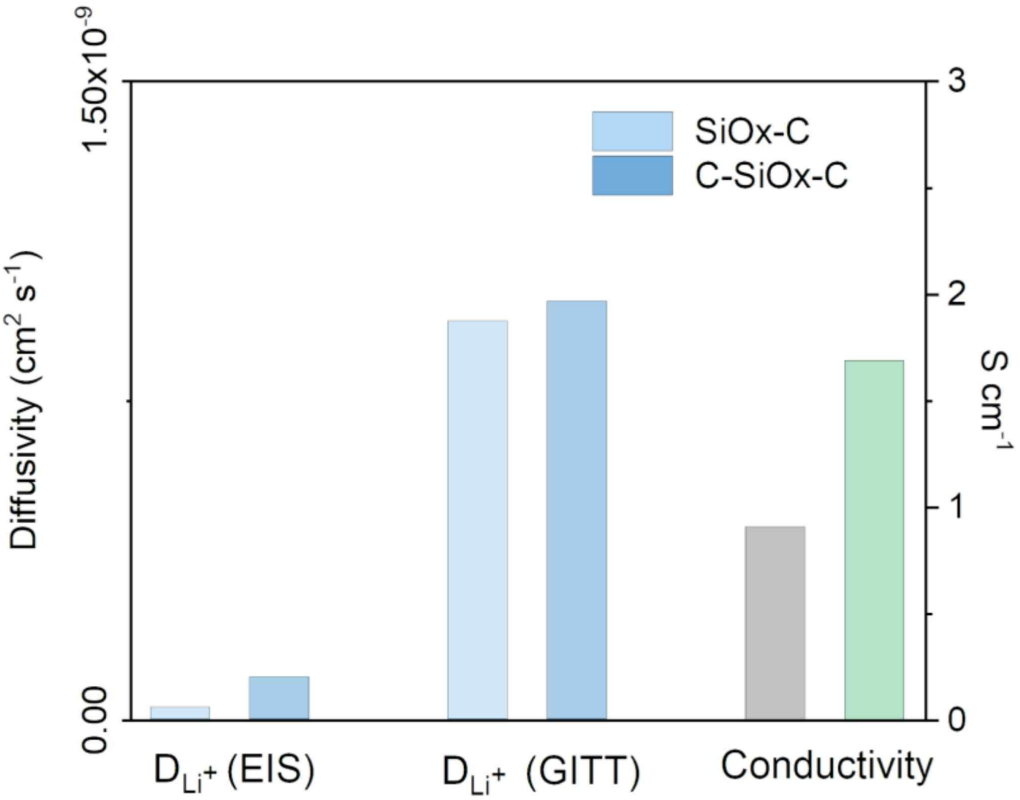

그림 4-22 EIS, GITT에 의해 계산된 리튬확산계수 및 전도도

GITT 분석을 통해 내부저항을 측정하기 위해 전압 범위 중간지점인 0.6 V에서 과전압을 계산하였다.(표4-4)

표4-4 SiO_x-C와 C-SiO_x-C의 과전압

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

Overpotential (V)	SiO_x-C	C-SiO_x-C
charge	0.0277	0.0265
discharge	0.0274	0.0256

C-SiO_x-C의 과전압 수치가 더 낮았다. 이는 탄소 코팅에 의한 영향으로 확인된다. 이후 과전압(η)을 다음과 같은 식에 대입하여 내부 저항을 계산하였다.

$$Internal\ resistance[\Omega] = \frac{\eta}{I_{applied}}$$

내부저항도 C-SiO_x-C가 더 낮은 것을 확인할 수 있다.(표 4-5)

표4-5 SiO_x-C와 C-SiO_x-C의 내부저항

Internal resistance $(m\Omega)$	SiO_x-C	C-SiO_x-C
charge	3.07	2.94
discharge	3.04	2.84

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

5. 결론

요약하면, 우리는 전기방사와 마그네트론 스퍼터링을 통해 전기화학적으로 안정적이고 유연한 C-SiO_x-C 경량 전극을 성공적으로 개발했다. C-SiO_x-C half셀은 기존 실리콘 기반 전극보다 상대적으로 작은 부피팽창과 표면에 존재하는 고전도성 탄소코팅층에 의해 우수한 장기 사이클링 안정성, 낮은 저항, 우수한 리튬이온 확산계수 및 더 나은 쿨롱효율 및 용량유지율을 보였다. Cu current collector를 대체한 초경량 나노구조를 가진 CNF는 효과적인 버퍼역할을 할 수 있다. 실리콘의 부피변화에 의한 실리콘 파괴, 비가역 부반응(SEI layer) 발생등의 문제점을 최소화 할 수 있었다. Carbon coating을 통해 낮은 쿨롱효율 문제점을 어느정도 개선하였으며 고속충전에서도 의미를 가진다. 가벼운 집전체를 사용하였기 때문에 중량당 에너지 밀도를 상당히 높일 수 있어 이 논문이 셀 설계측면에서도 주요한 지표가 될 수 있다고 생각한다. 또한 이처럼 고에너지 밀도를 가지는 플렉서블 전극은 의료기기, 웨어러블 제품 등 다양한 응용 분야에서 큰 잠재력을 가지고 있다.

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

6. 참고 문헌

[저자명, 잡지명(또는 서적명), 권 (잡지의 경우), 페이지, 출판사 및 출판지명 (책의 경우)

[1] S. Burkhardt, M.S. Friedrich, J.K. Eckhardt, A.C. Wagner, N. Bohn, J.R. Binder, L. Chen, M.T. Elm, J. Janek, P.J. Klar, Charge Transport in Single NCM Cathode Active Material Particles for Lithium-Ion Batteries Studied under Well-Defined Contact Conditions, ACS Energy Lett. 4 (2019) 2117–2123. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b01579.

[2] Y. Ren, D. Mu, F. Wu, B. Wu, Novel Slurry Electrolyte Containing Lithium Metasilicate for High Electrochemical Performance of a 5 v Cathode, ACS Appl. Mater. Interfaces. 7 (2015) 22898–22906. https://doi.org/10.1021/acsami.5b05780.

[3] U.H. Kim, S.B. Lee, N.Y. Park, S.J. Kim, C.S. Yoon, Y.K. Sun, High-Energy-Density Li-Ion Battery Reaching Full Charge in 12 min, ACS Energy Lett. 7 (2022) 3880–3888. https://doi.org/10.1021/acsenergylett.2c02032.

[4] A. Tomaszewska, Z. Chu, X. Feng, S. O'Kane, X. Liu, J. Chen, C. Ji, E. Endler, R. Li, L. Liu, Y. Li, S. Zheng, S. Vetterlein, M. Gao, J. Du, M. Parkes, M. Ouyang, M. Marinescu, G. Offer, B. Wu, Lithium-ion battery fast charging: A review, ETransportation. 1 (2019) 100011. https://doi.org/10.1016/j.etran.2019.100011.

[5] L. Gottschalk, N. Strzelczyk, A. Adam, A. Kwade, Influence of different anode active materials and blends on the performance and fast-charging capability of lithium-ion battery cells, J. Energy Storage. 68 (2023) 107706. https://doi.org/10.1016/j.est.2023.107706.

[6] Q. Zhang, C. Tang, W. Zhu, C. Cheng, Strain-Enhanced Li Storage and Diffusion on the Graphyne as the Anode Material in the Li-Ion Battery, J. Phys. Chem. C. 122 (2018) 22838–22848. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05272.

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

[7] B. Jerliu, E. Hüger, L. Dörrer, B.K. Seidlhofer, R. Steitz, M. Horisberger, H. Schmidt, Lithium insertion into silicon electrodes studied by cyclic voltammetry and: Operando neutron reflectometry, Phys. Chem. Chem. Phys. 20 (2018) 23480–23491. https://doi.org/10.1039/c8cp03540g.

[8] J.O. Kim, E. Kim, E.Y. Lim, T. Kwon, I.J. Kim, J. Lee, J.W. Ko, J.H. Lee, Stress-Dissipative Elastic Waterborne Polyurethane Binders for Silicon Anodes with High Structural Integrity in Lithium-Ion Batteries, ACS Appl. Energy Mater. 7 (2024) 1629–1639. https://doi.org/10.1021/acsaem.3c03099.

[9] K.J. Sanders, A.A. Ciezki, A. Berno, I.C. Halalay, G.R. Goward, Quantitative Operando 7Li NMR Investigations of Silicon Anode Evolution during Fast Charging and Extended Cycling, J. Am. Chem. Soc. 145 (2023) 21502–21513. https://doi.org/10.1021/jacs.3c07339.

[10] I. Edition, Chemie, (2024). https://doi.org/10.1002/anie.202404637.

[11] Z. Yang, S.E. Trask, X. Wu, B.J. Ingram, Effect of Si Content on Extreme Fast Charging Behavior in Silicon–Graphite Composite Anodes, Batteries. 9 (2023). https://doi.org/10.3390/batteries9020138.

[12] J. Müller, M. Abdollahifar, A. Vinograd, M. Nöske, C. Nowak, S.J. Chang, T. Placke, W. Haselrieder, M. Winter, A. Kwade, N.L. Wu, Si-on-Graphite fabricated by fluidized bed process for high-capacity anodes of Li-ion batteries, Chem. Eng. J. 407 (2021) 126603. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126603.

[13] M. Yamada, T. Watanabe, T. Gunji, J. Wu, F. Matsumoto, Review of the Design of Current Collectors for Improving the Battery Performance in Lithium-Ion and Post-Lithium-Ion Batteries, Electrochem. 1 (2020) 124–159. https://doi.org/10.3390/electrochem1020011.

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

[14] Y. Zhao, J. Yang, J. Ma, Q. Wu, W. Qian, Z. Wang, H. Zhang, D. He, S. Mu, Highly Reduced Graphene Assembly Film as Current Collector for Lithium Ion Batteries, ACS Sustain. Chem. Eng. (2021). https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c02414.

[15] P. Zhu, D. Gastol, J. Marshall, R. Sommerville, V. Goodship, E. Kendrick, A review of current collectors for lithium-ion batteries, J. Power Sources. 485 (2021) 229321. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229321.

[16] C.K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X.F. Zhang, R.A. Huggins, Y. Cui, High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires, Nat. Nanotechnol. 3 (2008) 31–35. https://doi.org/10.1038/nnano.2007.411.

[17] S. Ohara, J. Suzuki, K. Sekine, T. Takamura, Li insertion/extraction reaction at a Si film evaporated on a Ni foil, J. Power Sources. 119–121 (2003) 591–596. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00301-X.

[18] W. Li, C. Luo, J. Fu, J. Yang, X. Zhou, J. Tang, B.L. Mehdi, Fracture Resistant $CrSi_2$-Doped Silicon Nanoparticle Anodes for Fast-Charge Lithium–Ion Batteries, Small. 2308304 (2024) 1–10. https://doi.org/10.1002/smll.202308304.

[19] M. He, Q. Sa, G. Liu, Y. Wang, Caramel popcorn shaped silicon particle with carbon coating as a high performance anode material for Li-ion batteries, ACS Appl. Mater. Interfaces. 5 (2013) 11152–11158. https://doi.org/10.1021/am4033668.

[20] Y.X. Yin, S. Xin, L.J. Wan, C.J. Li, Y.G. Guo, Electrospray synthesis of silicon/carbon nanoporous microspheres as improved anode materials for lithium-ion batteries, J. Phys. Chem. C. 115 (2011) 14148–14154. https://doi.org/10.1021/jp204653y.

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

[21] G. Lai, X. Wei, B. Zhou, X. Huang, W. Tang, S. Wu, Z. Lin, Engineering High-Performance SiO_x Anode Materials with a Titanium Oxynitride Coating for Lithium-Ion Batteries, ACS Appl. Mater. Interfaces. 14 (2022) 49830–49838. https://doi.org/10.1021/acsami.2c15064.

[22] X. Zhang, S. Weng, G. Yang, Y. Li, H. Li, D. Su, L. Gu, Z. Wang, X. Wang, L. Chen, Interplay between solid-electrolyte interphase and (in)active LixSi in silicon anode, Cell Reports Phys. Sci. 2 (2021). https://doi.org/10.1016/j.xcrp.2021.100668.

[23] J. Ge, Q. Tang, H. Shen, F. Zhou, H. Zhou, W. Yang, J. Hong, B. Xu, J. Saddique, Controllable preparation of disproportionated SiO_X/C sheets with 3D network as high-performance anode materials of lithium ion battery, Appl. Surf. Sci. 552 (2021) 149446. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149446.

[24] Q. Ouyang, G. Li, X. Zhang, X. Zhao, S. Fu, L. Li, Yolk–Shell Gradient-Structured SiO_x Anodes Derived from Periodic Mesoporous Organosilicas Enable High-Performance Lithium-Ion Batteries, Small. 20 (2024) 1–12. https://doi.org/10.1002/smll.202305793.

[25] 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, J. Lim, Homogenizing Silicon Domains in SiO_x Anode during Cycling and Enhancing Battery Performance via Magnesium Doping, ACS Appl. Mater. Interfaces. 13 (2021) 52202–52214. https://doi.org/10.1021/acsami.1c14121.

[26] B. Liu, J. Liu, C. Zhong, W. Hu, Mg-doped, carbon-coated, and prelithiated SiO_x as anode materials with improved initial Coulombic efficiency for lithium-ion batteries, Carbon Energy. 6 (2024). https://doi.org/10.1002/cey2.421.

[27] Q. Meng, G. Li, J. Yue, Q. Xu, Y.X. Yin, Y.G. Guo, High-Performance Lithiated SiO_x Anode Obtained by a Controllable and Efficient Prelithiation Strategy, ACS Appl. Mater. Interfaces. 11 (2019) 32062–32068. https://doi.org/10.1021/acsami.9b12086.

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

[28] X. Li, C. Bian, J. Zhang, J. Hong, R. Fu, X. Zhou, Z. Liu, G. Shao, Chemical Pre-lithiation of SiO_x Anodes with a Weakly Solvating Solution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for Lithium-Ion Batteries, ACS Appl. Energy Mater. 6 (2023) 8919–8928. https://doi.org/10.1021/acsaem.3c01427.

[29] E. Fan, L. Li, Z. Wang, J. Lin, Y. Huang, Y. Yao, R. Chen, F. Wu, Sustainable Recycling Technology for Li-Ion Batteries and Beyond: Challenges and Future Prospects, Chem. Rev. 120 (2020) 7020–7063. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00535.

[30] H.H. Kim, K.H. Kim, J. Lee, S.H. Hong, Electrochemical Properties and Reaction Mechanism of NiTi2S4Ternary Metal Sulfide as an Anode for Lithium Ion Battery, ACS Sustain. Chem. Eng. 9 (2021) 9680–9688. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c01497.

[31] Y. Zhang, X. Guo, F. Wu, Y. Yao, Y. Yuan, X. Bi, X. Luo, R. Shahbazian-Yassar, C. Zhang, K. Amine, Mesocarbon Microbead Carbon-Supported Magnesium Hydroxide Nanoparticles: Turning Spent Li-ion Battery Anode into a Highly Efficient Phosphate Adsorbent for Wastewater Treatment, ACS Appl. Mater. Interfaces. 8 (2016) 21315–21325. https://doi.org/10.1021/acsami.6b05458.

[32] K.H. Nam, S. Jeong, B.C. Yu, J.H. Choi, K.J. Jeon, C.M. Park, Li-Compound Anodes: A Classification for High-Performance Li-Ion Battery Anodes, ACS Nano. 16 (2022) 13704–13714. https://doi.org/10.1021/acsnano.2c05172.

[33] R. Hausbrand, G. Cherkashinin, H. Ehrenberg, M. Gröting, K. Albe, C. Hess, W. Jaegermann, Fundamental degradation mechanisms of layered oxide Li-ion battery cathode materials: Methodology, insights and novel approaches, Mater. Sci. Eng. B. 192 (2015) 3–25. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2014.11.014.

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

[34] Y.-O. Kim, S.-M. Park, Intercalation Mechanism of Lithium Ions into Graphite Layers Studied by Nuclear Magnetic Resonance and Impedance Experiments, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) A194. https://doi.org/10.1149/1.1345870.

[35] A. Manthiram, A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry, Nat. Commun. 11 (2020) 1–9. https://doi.org/10.1038/s41467-020-15355-0.

[36] W. Gao, C. Laberty-Robert, N. Krins, C. Debiemme-Chouvy, H. Perrot, O. Sel, Interface evolution and performance degradation in $LiCoO_2$ composite battery electrodes monitored by advanced EQCM, Electrochim. Acta. 413 (2022). https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140171.

[37] H. Lian, M.Z. Bazant, Modeling Lithium Plating Onset on Porous Graphite Electrodes Under Fast Charging with Hierarchical Multiphase Porous Electrode Theory, J. Electrochem. Soc. 171 (2024) 010526. https://doi.org/10.1149/1945-7111/ad1e3d.

[38] T. Placke, R. Kloepsch, S. Dühnen, M. Winter, Lithium ion, lithium metal, and alternative rechargeable battery technologies: the odyssey for high energy density, J. Solid State Electrochem. 21 (2017) 1939–1964. https://doi.org/10.1007/s10008-017-3610-7.

[39] H. Fujimoto, M. Fujimoto, H. Ikeda, R. Ohshita, S. Fujitani, I. Yonezu, Electrochemical characteristics of lithiated graphite (LiC_6) in PC based electrolytes, J. Power Sources. 93 (2001) 224–229. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00582-6.

[40] X. Kong, Z. Xi, L. Wang, Y. Zhou, Y. Liu, L. Wang, S. Li, X. Chen, Z. Wan, Recent Progress in Silicon − Based Materials for Performance − Enhanced Lithium − Ion Batteries, (2023).

[41] J.E. Son, J.H. Yim, J.W. Lee, Fluorination of SiO_x as an effective strategy to enhance the cycling stability of lithium-ion batteries, Electrochem. Commun. 152 (2023) 107517. https://doi.org/10.1016/j.elecom.2023.107517.

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

[42] R. Saroha, A.K. Panwar, Effect of in situ pyrolysis of acetylene (C_2H_2) gas as a carbon source on the electrochemical performance of LiFePO4 for rechargeable lithium-ion batteries, J. Phys. D. Appl. Phys. 50 (2017). https://doi.org/10.1088/1361-6463/aa708c.

[43] T. Autthawong, O. Namsar, A. Yu, T. Sarakonsri, Cost-effective production of SiO_2/C and Si/C composites derived from rice husk for advanced lithium-ion battery anodes, J. Mater. Sci. Mater. Electron. 31 (2020) 9126–9132. https://doi.org/10.1007/s10854-020-03442-3.

[44] X. Guan, K.C. Chan, L. Lei, I.A. Kinloch, M.A. Bissett, Graphene interleaved SiO_x/C spheres Via molecular polymerization as high-stability lithium-ion battery anodes, Electrochim. Acta. 469 (2023) 143247. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.143247.

[45] B. Köstler, F. Jungwirth, L. Achenbach, M. Sistani, M. Bolte, H.W. Lerner, P. Albert, M. Wagner, S. Barth, Mixed-Substituted Single-Source Precursors for Si_1- xGe_xThin Film Deposition, Inorg. Chem. 61 (2022) 17248–17255. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02835.

[46] J. Zhou, Y. Lu, L. Yang, W. Zhu, W. Liu, Y. Yang, K. Liu, Sustainable silicon anodes facilitated via a double-layer interface engineering: Inner SiO_x combined with outer nitrogen and boron co-doped carbon, Carbon Energy. 4 (2022) 399–410. https://doi.org/10.1002/cey2.176.

[47] S.J. Kim, S.J. Ha, J.U. Lee, Y.P. Jeon, J.Y. Hong, Preparation of Silicon Oxide-Carbon Composite with Tailored Electrochemical Properties for Anode in Lithium-Ion Batteries, C-Journal Carbon Res. 9 (2023). https://doi.org/10.3390/c9040114.

[48] M. jin, H. Zhou, G. Sun, J. Zhao, J. Li, Sulfur-induced porous carbon nanofibers composite SiO as bifunctional anode for high-performance Li-ion storage, J. Mater. Sci. 57 (2022) 5954–5963. https://doi.org/10.1007/s10853-022-07022-0.

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

[49] J. Song, S. Guo, L. Kou, K. Kajiyoshi, J. Su, W. Huang, Y. Li, P. Zheng, Controllable synthesis Honeycomb-like structure SiO_x/C composites as anode for high-performance lithium-ion batteries, Vacuum. 186 (2021) 110044. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110044.

[50] J.W. Ma, W.J. Lee, J.M. Bae, K.S. Jeong, S.H. Oh, J.H. Kim, S.H. Kim, J.H. Seo, J.P. Ahn, H. Kim, M.H. Cho, Carrier Mobility Enhancement of Tensile Strained Si and SiGe Nanowires via Surface Defect Engineering, Nano Lett. 15 (2015) 7204–7210. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01634.

[51] R. Lukose, M. Lisker, F. Akhtar, M. Fraschke, T. Grabolla, A. Mai, M. Lukosius, Influence of plasma treatment on SiO_2/Si and Si3N4/Si substrates for large-scale transfer of graphene, Sci. Rep. 11 (2021) 1–10. https://doi.org/10.1038/s41598-021-92432-4.

[52] G. Liu, Y. Wei, T. Li, Y. Gu, D. Guo, N. Wu, A. Qin, X. Liu, Green and scalable fabrication of sandwich-like ng/siox/ng homogenous hybrids for superior lithium-ion batteries, Nanomaterials. 11 (2021) 1–13. https://doi.org/10.3390/nano11092366.

[53] H. Khayyam, R.N. Jazar, S. Nunna, G. Golkarnarenji, K. Badii, S.M. Fakhrhoseini, S. Kumar, M. Naebe, PAN precursor fabrication, applications and thermal stabilization process in carbon fiber production: Experimental and mathematical modelling, Prog. Mater. Sci. 107 (2020) 100575. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100575.

[54] Q. Tian, N. Huang, B. Yang, H. Zhuang, C. Wang, Z. Zhai, J. Li, X. Jia, L. Liu, X. Jiang, Diamond/β-SiC film as adhesion-enhanced interlayer for top diamond coatings on cemented tungsten carbide substrate, J. Mater. Sci. Technol. 33 (2017) 1097–1106. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.06.005.

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

[55] W. Lu, A.T. Tarekegne, Y. Ou, S. Kamiyama, H. Ou, Temperature-dependent photoluminescence properties of porous fluorescent SiC, Sci. Rep. 9 (2019) 1–10. https://doi.org/10.1038/s41598-019-52871-6.

[56] Y. Liao, K. Liang, Y. Ren, X. Huang, Excellent electrochemical performance of the SiO_x-G/PAA-PANi/Cu as anode materials for lithium-ion battery, Mater. Technol. 35 (2020) 580–586. https://doi.org/10.1080/10667857.2020.1718843.

[57] R.F.H. Hernandha, P.C. Rath, B. Umesh, J. Patra, C.Y. Huang, W.W. Wu, Q.F. Dong, J. Li, J.K. Chang, Supercritical CO_2-Assisted SiOx/Carbon Multi-Layer Coating on Si Anode for Lithium-Ion Batteries, Adv. Funct. Mater. 31 (2021) 1–11. https://doi.org/10.1002/adfm.202104135.

[58] J. Li, L. Wang, F. Liu, W. Liu, C. Luo, Y. Liao, X. Li, M. Qu, Q. Wan, G. Peng, In Situ Wrapping SiO with Carbon Nanotubes as Anode Material for High-Performance Li–Ion Batteries, ChemistrySelect. 4 (2019) 2918–2925. https://doi.org/10.1002/slct.201900337.

[59] M. Je, M. Ham, S. Kim, Y. Park, S. Park, H. Lee, Printable and Free-Standing Silicon-Based Anode for Current Collector-Free Lithium-Ion Batteries, ACS Appl. Mater. Interfaces. 15 (2023) 51215–51224. https://doi.org/10.1021/acsami.3c11971.

[60] Y. Sun, K. Zhang, R. Chai, Y. Wang, X. Rui, K. Wang, H. Deng, H. Xiang, In Situ Artificial Hybrid SEI Layer Enabled High-Performance Prelithiated SiO_x Anode for Lithium-Ion Batteries, Adv. Funct. Mater. 33 (2023) 1–11. https://doi.org/10.1002/adfm.202303020.

[61] A. Martino, J. Jeon, H.H. Park, H. Lee, C.S. Lee, Bubble Wrap-like Carbon-Coated Rattle-Type silica@silicon Nanoparticles as Hybrid Anode Materials for Lithium-Ion Batteries via Surface-Protected Etching, Batteries. 10 (2024). https://doi.org/10.3390/batteries10020053.

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

[62] A.D. Jayabalan, M.M.U. Din, M.S. Indu, K. Karthik, V. Ragupathi, G.S. Nagarajan, P. Panigrahi, R. Murugan, Electrospun 3D CNF–SiO_2 fabricated using non-biodegradable silica gel as prospective anode for lithium–ion batteries, Ionics (Kiel). 25 (2019) 5305–5313. https://doi.org/10.1007/s11581-019-03066-6.

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN

7. Abstract

The carbon-based anodes in lithium-ion batteries (LIBs) are nearing their performance limits due to constrained energy density, prompting the emergence of silicon as an alternative, heralded for its superior specific capacity. However, silicon anodes must overcome significant volume changes upon alloying with lithium, intrinsic characteristics such as low conductivity, and the challenge posed by the continuous formation of the solid electrolyte interphase (SEI) layer, which irreversibly consumes lithium ions. In this study, we present an innovative approach involving the sputtering of SiO_x onto one-dimensional nanostructured CNFs (SiO_x-C), followed by coating with amorphous carbon, to create C-SiO_x-C composite electrodes. The volume expansion issue of SiO_x particles can be mitigated by the flexible porous structure of CNF supports, while structurally, the formation of dual-functional carbon shells on the surface of SiO_x promotes the formation of a stable SEI film and enhances conductivity. Structurally, this design promotes the formation of a dual-functional carbon shell on the SiO_x surface, facilitating stable SEI film formation and enhancing conductivity. Consequently, the electrochemical and rate capabilities of the half-cells consisting of SiO_x-C and C-SiO_x-C were outstanding. SiO_x-C and C-SiO_x-C maintained 88.8% of their capacity up to 292th cycles at 0.2 A g^{-1}. Additionally, SiO_x-C exhibited a capacity retention of 70% from the first to the 3000th cycle at a high current density of 1 A g^{-1} (achieving 90% capacity retention from the 60th to the 3000th cycle), while C-SiO_x-C showed a capacity retention of 75% from the first to the 800th cycle. Both electrode modes achieved outstanding cycling stability.

Keywords: RF-magnetron sputtering, silicon oxide, Thin-film Lithium-ion batteries anode, carbon nanofiber, electrospinning, light-weight current collector

울산대학교 UNIVERSITY OF ULSAN