

Si 나노입자에서 shell이 전기화학적 특성에 미치는 영향

이정은^{1,2}, 구정분^{1,2}, 장보윤^{1,a}, 김성수^{2,b}

¹ 한국에너지기술연구원 창의소재연구실

² 충남대학교 에너지과학기술대학원

Influence of Shell on the Electrochemical Properties of Si Nanoparticle

Jeong-eun Lee^{1,2}, Jeong-boon Koo^{1,2}, Bo-yun Jang^{1,a}, and Sung-soo Kim^{2,b}

¹ Korea Institute of Energy Research, Daejeon 34129, Korea

² Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

(Received March 11, 2016; Revised March 16, 2016; Accepted March 24, 2016)

Abstract: Effects of SiO_x or C shells on electrochemical properties of Si nanoparticles were investigated. SiO_x shells with thickness of 10~15 nm were formed on homogeneously crystalline Si nanoparticles. In case of Si-C nanoparticles, there were 30~40 layers of C with a number of defects. Li-ion batteries were fabricated with the above-mentioned nanoparticles, and their electrochemical properties were measured. Pristine Si shows a high IRC (initial reversible capacity) of 2,517 mAh/g and ICE (initial columbic efficiency) of 87%, but low capacity retention of 22%, respectively. SiO_x shells decreased IRC (1,534 mAh/g) and ICE (54%), while the retention increased up to 65%, which can be explained by irreversible phases such as LiO₂ and Li₂SiO₃. C shells exhibited no differences in IRC and ICE compared to the pristine Si but an enhanced retention of 54%, which might be from proper defect structures.

Keywords: Si nanoparticle, Si-SiO_x nanoparticle, Si-C nanoparticle, Electrochemical properties

1. 서 론

휴대폰, 노트북 등 이동형 및 휴대용 기기가 발전함에 따라 이의 전원으로 사용 되는 이차 전지에 대한 관심이 커지고 있다. 또한, 하이브리드 자동차와 전기 자동차의 동력원으로 고용량 전지가 요구되고 있으며 [1], 지금까지 연구된 고용량 음극 재료 중에서 Si의 경우 용량 (~4,200 mAh/g) 측면에서 탄소계 재료를 대체할

새로운 음극 물질로서 가장 적합한 물질인 것으로 알려졌다. 하지만, 리튬 이온을 물질 내로 삽입하는 과정에서 발생하는 300%에 이르는 큰 부피 변화로 인해 활물질의 분쇄(pulverization)가 발생하여 전극 수명 특성이 급격히 저하되는 문제점을 가지고 있다 [2-6].

Si부피변화를 완화하기 위하여 Si 입자의 나노구조화 [7], Si-C 복합체 이용 [8], Si과 비활성 혹은 활성 물질의 복합화 [9] 등 다양한 연구가 진행되고 있다. 특히, 다음과 같은 Core-Shell 구조를 이용한 활물질 제조와 Si-C 복합체에 관한 많은 연구가 진행되고 있다. Homma 등은 100 cycle에서 1,000 mAh/g 이상의 높은 가역용량을 갖는 C 코팅된 Si-Core와 SiO_x-Shell 나노입자를 PS-PVD (plasma spray physical vapor deposition)법을 이용하여 제조 보고한 바 있다 [10].

a. Corresponding author; byjang@kier.re.kr,

b. Corresponding author; kimss@cnu.ac.kr

본 연구에서는 마이크로파 플라즈마를 이용하여, 순수 Si 나노입자, Si-SiO_x (core-shell) 및 Si-C (core-shell) 구조의 나노입자들을 합성하여, 다양한 미세구조 분석을 수행하였다. 또한, 순수 Si의 충.방전시 급격히 용량이 저하되는 문제점 등을 해결하기 위해, SiO_x 및 C shell을 가진 Si 나노입자를 리튬이차전지 음극소재로 적용하였다. 각 샘플의 미세구조 분석, 충.방전 특성 평가 및 임피던스 측정을 통해 shell의 미세구조와 전기화학적 특성과의 상관관계를 연구하였다.

2. 실험 방법

나노입자 제조용 마이크로웨이브 플라즈마 시스템의 개략도를 그림 1에 도시하였다. 나노입자 제조 장치는 총 5 가지의 구성요소를 갖으며, 출력 공급부, 반응물 주입부, 반응기, 포집/트랩 및 후처리 장치로 이루어져 있다. 출력공급부의 마그네트론에서 생성된 마이크로파는 도파관을 통해 반응부로 전달된다. Si 전구체 물질 사염화규소(SiCl₄)는 운반가스 아르곤(Ar)을 버블링 하여 액체 상태로 만든 후에 예열기 통과하여 반응기로 주입된다. 이 때 SiCl₄의 공급량은 Ar가스 유량으로 조절되며, 반응기 상부에 위치한 주입기에서는 반응 가스 노즐과 스윙 가스 노즐이 있으며, SiCl₄와 함께 반응물인 수소(H₂)가 반응가스 노즐로, 플라즈마 생성가스인 질소(N₂) 및 수소가 스윙 가스 노즐로 주입된다. 순수 Si 나노입자 3.0 kw의 출력으로 질소 25 slpm 과 스윙수소와 반응수소는 각각 3 slpm, 10 slpm을 주입하여 제조 하였다. SiO_x shell을 갖는 입자제조는

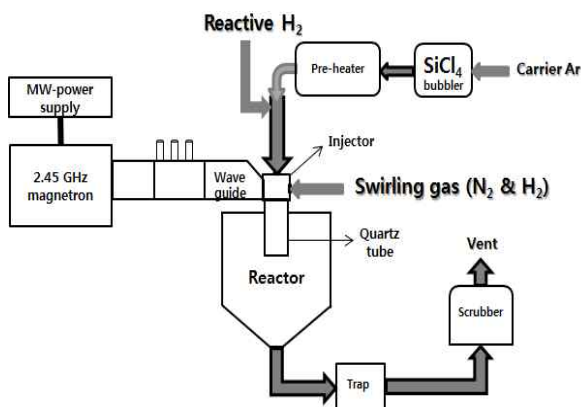


Fig. 1. Schematic diagram of an atmospheric microwave plasma system.

순수 Si 제조 공정 중 Air 소스를 주입하여 10~15 nm의 shell을 만들었다. 카본 shell의 경우, 위에서 제조된 순수 Si 나노입자를 톨루엔(Toluene)을 카본 소스로 이용하여 튜브퍼니스(tube furnace)에서 900°C에서 30 min 카본 코팅을 진행 하여 제조 하였다. 제조된 Si나노입자의 미세구조를 확인하기 위하여 X-선 회절(XRD, Rigaku Inc., HPC-2500) 분석을 통해 입자의 결정성을 확인 하였고, 주사전자현미경(SEM, Hitachi Inc., S-4800)와 에너지분산스펙트럼(EDS, Horiba Inc., EMAX-7200 H)을 이용하여 합성된 나노입자의 형태와 원소 함량을 확인하였다. 또한 투과전자 현미경(HR-TEM, Jeol Inc., JEOL-2100F)을 통하여 보다 명확한 입자 형태의 미세구조를 확인하였다. 라만분석은(HORIBA Inc., HR-800)을 이용하였고, 레이저 소스는 514 nm 파장의 Ar 이온 레이저를 이용하여 분석하였다.

전기화학 특성 및 계면 저항을 확인하기 위하여, 충.방전 실험과 임피던스 측정을 시행 하였다. 전극제조는 음극활물질 (60 wt.%), 도전재로는 denka black (20 wt.%, Denka Inc.)을 사용 하였으며, 바인더로 carboxymethyl Cellulose (10 wt.%)와 styrene-butadiene rubber (10 wt.%)을 사용하여 슬러리를 제조하였다. 제작한 슬러리를 doctor blade를 이용하여 동박 위에 동일한 전극밀도 (0.3 g/cc)와 로딩레벨 (1.0 mg/cm²)로 도포하였다. coin-type cells (CR2032) 조립은 Ar분위기의 글러브 박스 안에서 반쪽 전지(half cell)를 제작하였다. 상대전극(Li metal foil)을 사용하였으며, 분리막 (Celgard 2400)과 1 M LiPF₆ EC:DEC = 1:1 (v/v) with 3 vol.% FEC (Soulbrain Inc.)의 전해액을 사용하였다. 제작된 반쪽 전지는 40°C에서 24시간 안정화 시킨 후, 충.방전기(WBCS 3000, Won A Tech Inc.)를 이용하여 측정하였다.

측정방법은 CC (constant current)/CV (constant voltage) 모드로 0.01 V~1.5 V까지의 작동전압 하에서 0.2 C-rate로 측정하였다. 임피던스 측정은 (ZIVE LAB, Won A Tech Inc.)장비를 이용하여, 1 cycle 충.방전 이후 100 kHz ~ 0.01 Hz 의 주파수 범위에서 10 mV의 전압 진폭으로 Potentiostatic mode로 측정 하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에 사용된 나노입자들의 결정구조를 분석하였다.

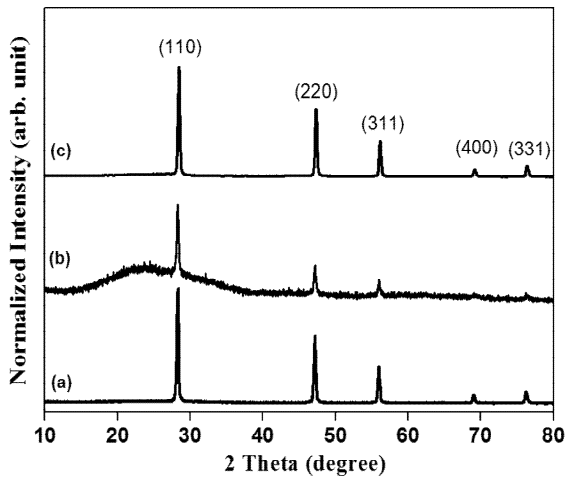


Fig. 2. XRD patterns of (a) pristine Si, (b) Si-SiO_x core-shell, and (c) Si-C core-shell nanoparticles.

그림 2는 순수 Si, Si-SiO_x (core-shell) 및 Si-C (core-shell) 나노입자들의 XRD 패턴들을 나타낸 것이다. 모든 패턴들은 28.3°에서 관찰된 피크세기(peak intensity)로 표준화(normalization)하였다. 28.3°, 47.3°, 56.1°, 69.1° and 76.3° 피크들은 Si 결정질 입방구조의 (111), (220), (311), (400), 그리고 (331) 회절면에 각각 대응된다. (JCPDS, No. 75-0589) 순수 Si 나노입자에서는, 결정성 Si의 피크들만이 관찰 되었다.

반면, 그림 2(b)의 경우(Si-SiO_x 나노입자)는 Si의 피크들 외에, 15 ~ 35° 에서 넓은 밴드가 관찰되었으며, 이는 비정질 SiO_x에 기인하는 것으로 확인되었다.

마지막으로, 그림 2(c)의 Si-C 나노입자의 경우, (a)에서 관찰되는 결정성 Si의 주요 피크들만 관찰되며, 그 외 추가적인 피크는 관찰되지 않았다. 이는 실제 순수 Si 나노입자 표면에 도입된 탄소 shell의 절대량이 적어서, XRD 패턴분석에서는 관찰되지 않는 것으로 생각할 수 있다. 이에 대한 해석은 다음의 분석들을 통해 보다 자세히 확인하였다.

순수 Si 표면에 SiO_x 및 탄소 shell을 코팅한 나노입자의 미세 구조 분석을 그림 3에 보이는 바와 같이 수행하였다. 순수 Si나노입자의 일차 입자 크기는 62 ~ 72 nm이며, 상대적으로 명확한 입자 경계가 확인되는 구형 입자가 관찰 되었다. 이러한 구형 입자는 큐빅 구조의 결정질 Si 나노입자의 전형적인 특징이다 [11]. Si-SiO_x 나노입자는 순수 Si나노입자의 비해 약간 크기가 증가하여 70 ~ 76 nm의 크기를 나타내었다. 이러한 입도의 증가는 표면에 코팅된 SiO_x shell에

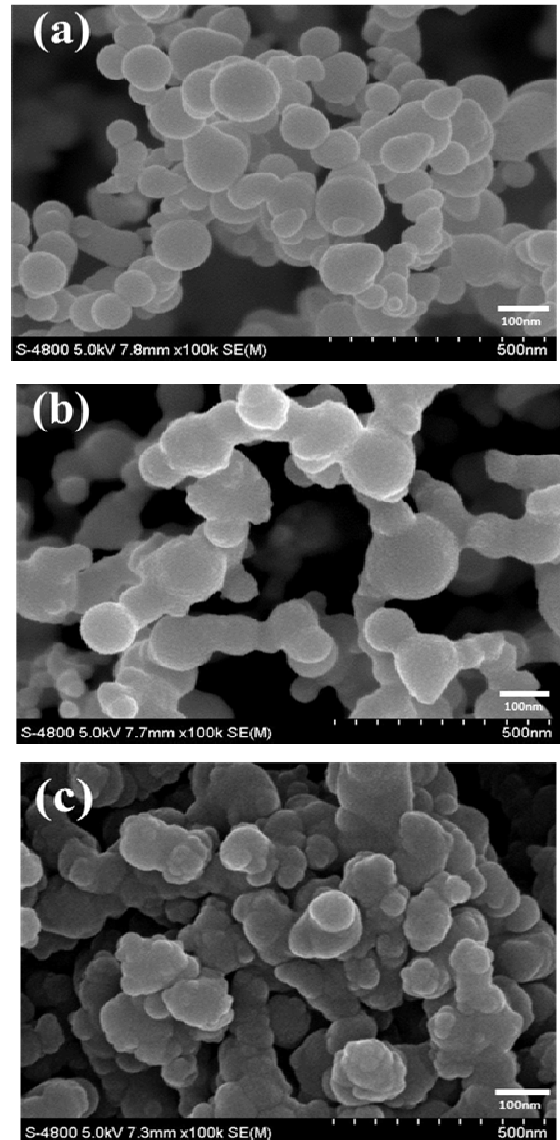


Fig. 3. SEM images of (a) pristine Si, (b) Si-SiO_x core-shell, and (c) Si-C core-shell nanoparticles.

기인할 것이다. 또한, 입자들 간의 넥킹(Necking) 현상이 관찰되었으며, 이 또한 Si 표면의 비정질 SiO_x의 두께가 증가하면서 입자들 간의 넥킹을 형성한 것으로 판단된다. 마지막으로, Si-C 나노입자는 일차 입자의 크기를 정의하기 힘들 정도로 입자들 간의 뭉침(agglomeration) 현상이 심하게 관찰되었으며, 거친 표면 상태를 관찰할 수 있었다. 이러한 거친 표면은 탄소 shell의 많은 결함 구조에 기인하는 것으로 판단된다. EDX 분석결과, 12.2, 31.7, 그리고 6.4 at.%의

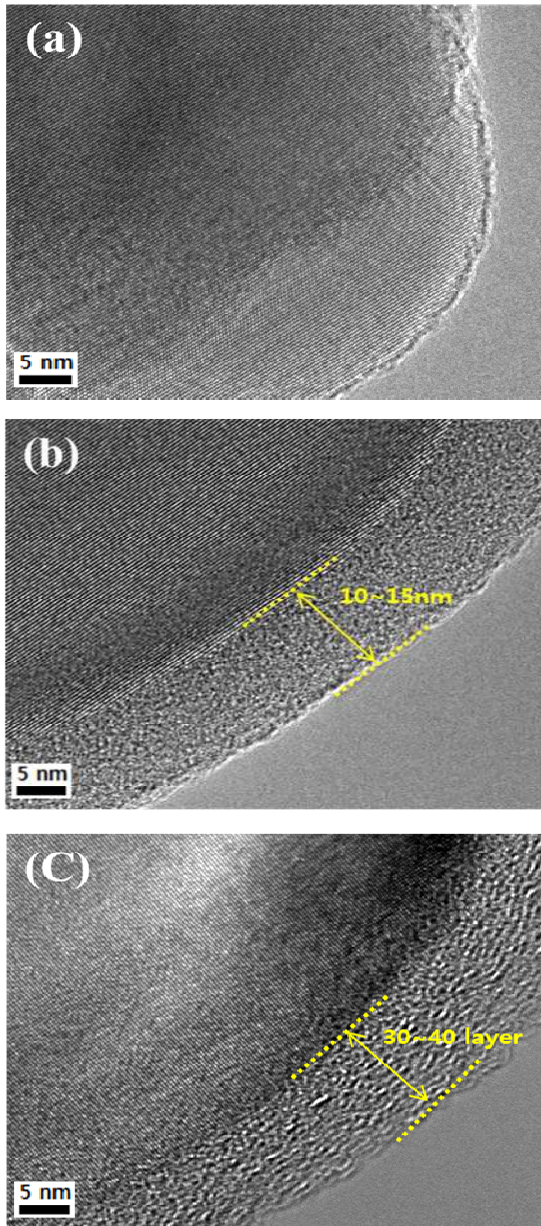


Fig. 4. HR-TEM images of (a) pristine Si, (b) Si-SiO_x core-shell, and (c) Si-C core-shell nanoparticles.

산소를 각각 함유하고 있는데, 순수 Si 나노입자에서 관찰된 산소는 표면의 자연산화막(native oxide)에 기인하는 것으로, Si-SiO_x 나노입자의 다량의 산소는 표면의 SiO_x에 의한 것으로 판단할 수 있다. 특이한 것은 Si-C 나노입자의 산소 함유량은 순수 Si보다 적은데, 순수 Si의 자연산화막이 탄소 shell을 코팅하는 공정 중 감소하는 것으로 생각 된다. 이는, 탄소 shell

코팅을 위해 기상반응법을 사용했으며, 기상반응 초기에는 표면의 자연산화막과 탄소의 반응으로 CO 또는 CO₂ 형태로 가스화 되어 나노입자의 표면으로부터 제거된다고 판단된다. 이때, 탄소의 함유량은 36.7 at.% (20.6 wt.%)로 확인되었다. SEM 분석을 위해 사용되는 탄소 테이프로부터 일반적으로 검출되는 탄소의 양이 대략 20 at.%인 것을 고려할 때, 실제 코팅된 탄소의 양은 대략 16 at.%인 것으로 유추할 수 있고, 기상 증착 후 샘플의 실제 측정된 무게 증가 양이 10 wt.%이므로, 이러한 유추는 적합하다 할 수 있다. 위의 결과들을 XRD 분석결과와 비교해 볼 때, 순수 Si 나노입자는 표면에 자연 산화막을 갖는 높은 순도의 결정질 나노입자이며, 입자간의 응집특성은 가지고 있지 않았다. 반면, Si-SiO_x 나노입자는 결정질의 Si 나노입자 표면에 비정질의 SiO_x상을 포함하고 있으며, 이러한 비정질상이 입자들 간의 넥킹을 형성하는 역할을 했을 것이다. 마지막으로, Si-C 나노입자는 순수 Si 표면의 자연산화막이 제거된 상태에서, Si 입자 표면에 탄소 shell이 존재하는 것을 알 수 있었다. XRD 및 SEM 분석을 통해 얻은 결과를 확인하기 위해 그림 4와 같이 HRTEM분석을 수행하였다. 순수 Si 나노입자는 구형 core와 함께 두께가 1 ~ 3 nm인 가장 얇은 shell이 관찰되었으며, 이는 SEM분석에서 언급되었던 자연산화막이다. Si-SiO_x 나노입자의 경우, XRD 결과에서 언급한 바와 같이, 결정상의 Si를 둘러싸고 있는 10 ~ 15 nm 두께의 shell이 관찰되었다. 그림 4(c)의 Si-C 나노입자는 결정질 실리콘 표면에 두께 10 ~ 15 nm 두께를 갖는 탄소 shell이 관찰되었고, 무질서한 원자 배열로 보아, 결함이 많이 존재하는 30 ~ 40층 정도의 graphene layer들이 관찰되었다. 또한, SEM분석에서 언급되었듯이, 탄소층과 Si 사이에 자연산화막은 관찰되지 않았다. 본 연구의 Si-C 나노입자는, Si core에 탄소 shell의 구조를 가진 것으로 판단되었고, 낮은 결정성으로 인해 XRD에서 검출이 안된 것으로 생각된다. 이와 같이 서로 다른 shell을 가지고 있는 나노입자들과 표면에 자연산화만 존재하는 순수 Si 나노입자의 전기화학적 특성을 비교함으로써, shell의 영향을 확인 하였다.

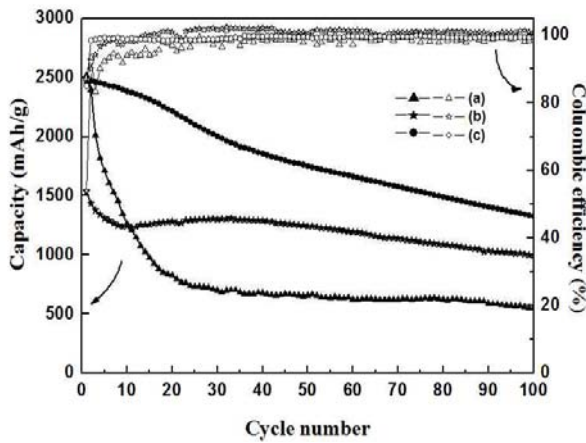


Fig. 5. Cyclic performances of anodes prepared with (a) pristine Si, (b) Si-SiO_x core-shell, and (c) Si-C core-shell nanoparticles.

Table 1. Summary of cyclic performances with (a) pristine Si, (b) Si-SiO_x core-shell, and (c) Si-C core-shell nanoparticles.

Sample	1 st reversible capacity (mAh/g)	I.C.E (%)	Retention (%)
(a)	2,518	87	22
(b)	1,534	54	65
(c)	2,453	85	54

순수 Si 나노입자를 기준으로 표면에 SiO_x 및 탄소 shell의 전기화학적 영향을 관찰하기 위해, 이들 나노입자들로 제조된 음극의 사이클 특성을 그림 5에 나타내었다. 표면에 자연산화막을 가지고 있는 순수 Si 나노입자의 경우, 초기용량, 2,518 mAh/g과 초기쿨롱 효율(%), 87%이 측정되었으며, 낮은 용량유지율(%) 22%이 관찰되었다. 이와 같이 높은 초기용량과 초기쿨롱 효율은 결정질 Si의 전형적인 특징이며, 나노입자의 표면적과 SEI (solid electrolyte interface) 형성으로 인한 초기 효율을 고려해 볼 때, Si 나노입자 자체에 의한 심각한 효율저하는 없다고 판단된다. 또한, 20% 정도의 낮은 용량유지율은, Li 이온의 삽입(탈리)과정에서 발생하는 Si의 큰 부피변화로 인한 활물질의 분쇄(pulverization)에 기인하는 것으로 판단된다. 이러한 순수 Si 나노입자의 표면에 SiO_x shell을 도입하면, 초기용량과 초기쿨롱효율은 1,533 mAh/g 와 54%로 감소하는 것을 알 수 있었다. 초기 충전 시 음극활물질에 도달한 Li 이온은 먼저 shell과 반응하면서 내부로 확산(diffusion)되는데, 이 때, 비전도성 shell에 의해

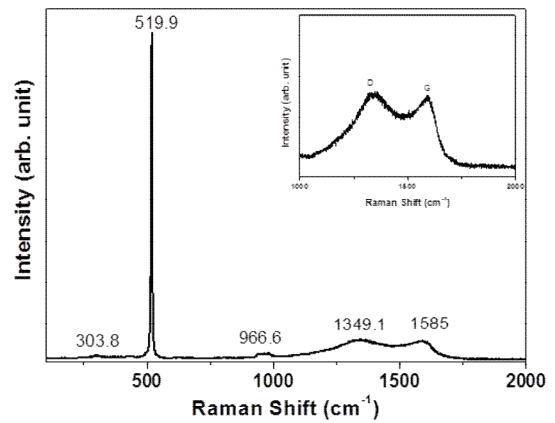


Fig. 6. Raman spectrum of Si-C core-shell nanoparticles. Inset shows magnified G and D band.

저항이 증가하고, 입자내부 Si까지 도달할 수 있는 Li이온의 양이 적어, Si의 용량 기여가 상대적으로 낮아 졌을 것으로 판단할 수 있다. 이와 함께, shell에 존재하는 산소는 초기 충전 시 Li이온과 Li₂O 또는 Li₂SiO₃등과 같은 비가역상을 형성하면서, 결국 낮은 초기효율을 갖게 되는 것이다 [12]. 하지만, 이러한 SiO_x shell은 충, 방전시 Si의 부피팽창에 대항하는 버퍼층으로 작용하여, SiO_x shell이 없는 순수 Si에 비해 개선된 용량유지율(65%)을 나타내었다. 탄소 shell이 도입된 Si-C 나노입자는 순수 Si 나노입자와 비슷한 초기용량(2,453 mAh/g)과 초기쿨롱효율(85%)을 보였고, 상대적으로 향상된 용량유지율(54%)을 나타내었다. 결정질탄소인 흑연의 이론용량의 경우, 372 mAh/g으로 Si에 비해 상대적으로 작아 Si 과 복합화 될 경우, 탄소 함량만큼 용량의 감소가 일어나는 것을 고려하면, 용량감소를 예상 할 수 있다. 요약하면, 순수 Si 나노입자에 비해, SiO_x shell은 용량 유지율은 향상되지만, 상대적으로 초기용량과 초기쿨롱효율의 저하를 가져왔으며, 이는 SiO_x 층에 존재하는 산소에 기인한 것으로 해석된다. 탄소 shell을 도입한 경우, 초기용량과 초기쿨롱효율의 심각한 저하 없이 용량유지율이 향상되었다. 탄소 shell의 보다 자세한 분석을 위하여 라만분석을 시행하였다.

그림 6은 Si-C나노입자의 라만스펙트럼을 나타낸 것이다. 1,585 cm⁻¹에 위치한 탄소의 sp²결합에 의한 G 밴드(Graphitic, 결정질 탄소)와 1,350 cm⁻¹ 부근에서 D 밴드(Disordered, 비정질 탄소)가 관찰되었다. I_D/I_G 값은 1.04으로 계산되었으며, 이는 낮은 결정성을 의미

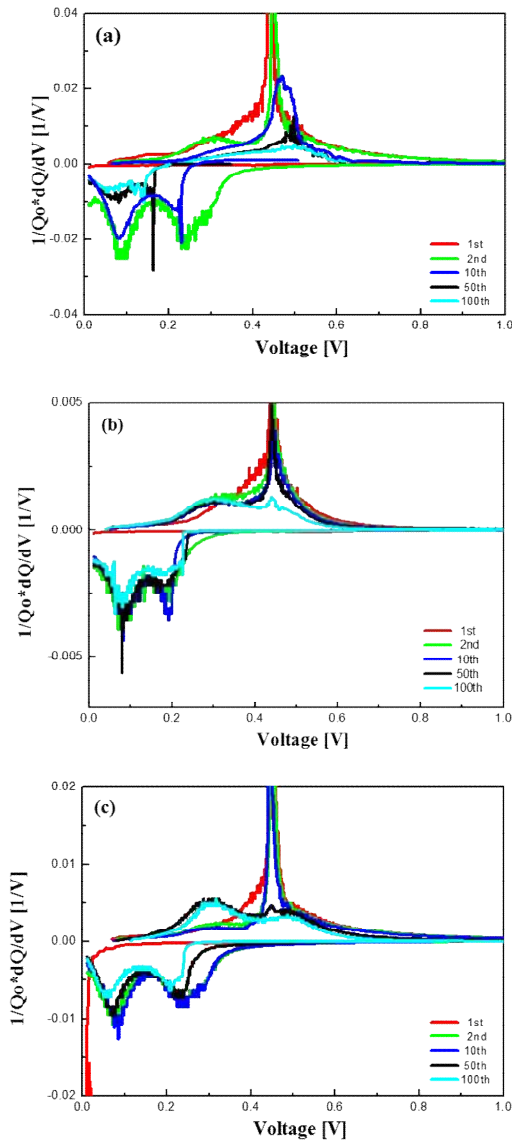


Fig. 7. Differential capacity (dQ/dV) profiles of anodes prepared with (a) pristine Si, (b) Si-SiO_x core-shell, (c) Si-C core-shell nanoparticles.

한다. 일반적으로, 이러한 구조적 결함을 가지는 낮은 결정성의 탄소는 낮은 초기가역효율 특성을 가지고 있는 것으로 알려져 있다 [13]. 하지만, 본연구의 Si-C 나노입자의 경우, 심각한 초기쿨롱효율의 저하를 일으키지는 않았다. 이와 같은 예외적인 결과에 대한 추가연구가 진행 중이고, 탄소 shell에 존재하는 결함에 의해 Si과 Li의 반응 중의 발생하는 변형에 대한 완충역할을 하는 것으로 판단된다. 이와 같이 초기 전기화학

특성의 저하 없이, 용량유지율이 증가한 것은 결함구조를 가진 비정질 탄소shell이, 충방전 시 발생하는 응력-변형(stress-strain)에 대한 효과적인 기계적 특성을 가지고 있다고 해석된다. 결론적으로, 라만 스펙트럼에서 보이는 바와 같이 결함구조를 가진 비정질 탄소shell을 도입하여, 초기용량과 초기쿨롱효율의 심각한 저하 없이 용량유지율이 향상되는 것을 알 수 있었다. 이는 탄소 shell에 존재하는 적절한 결함구조와 이로 인한 기계적 특성 개선으로 판단된다.

그림 7은 충,방전 시 전압곡선의 미분한 값을 나타낸 미분용량곡선이다. 그래프의 피크들은 Li이온의 삽입/탈리 반응에 의한 산화 및 환원 전위값을 나타낸다. 순수 Si의 경우, 리튬이 삽입(insertion)될 때, 0.86 및 0.25 V 부근에서 2개의 환원 피크들이 사이클이 진행됨에 따라 주로 나타났다. Li이온의 탈리에 의한 방전 반응은 0.33 및 0.42 V 부근에서 사이클이 진행됨에 따라 주로 관찰 되었다. 각 산화환원반응은 기존에 알려진 결정질 Si의 것들과 유사하였으며, 본 연구에서는 shell의 종류에 따라, 환원반응에서의 차이점을 중심으로 서술하려 한다. 결정성을 갖는 순수 Si에서 관찰된 0.33 및 0.42 V부근의 피크들은 각각 비정질 및 결정질 Si이 Li이온과 반응하는 것에 기인한다 [14,15]. Si-SiO_x 및 Si-C 나노입자 모두 순수 실리콘과 유사한 위치에서 피크들이 관찰되었다. 각 피크들이 관찰되는 위치는 서로 유사하였으나, 피크들의 세기변화는 각 나노입자에 따라 서로 다른 거동을 나타내었다. 보다 구체적으로는, 순수 Si의 경우, 사이클이 진행될수록 비정질 Si에 의한 0.33 V 및 결정질 Si에 의한 0.42 V 에서 관찰되는 피크의 세기가 지속적으로 감소하는 것을 알 수 있었다. 하지만, 표면에 SiO_x shell이 존재하는 경우, 이 두 피크들의 세기는 사이클이 진행됨에 따라 순수 Si에 비해 유지되는 것을 알 수 있었다.

이러한 반응들이 상대적으로 유지되는 것은 표면에 도입된 SiO_x shell의 효과로 해석 된다. 하지만, 결정질 Si에 해당하는 0.44 V 피크의 세기는 순수 Si에 비해 매우 작은 것을 확인 할 수 있었다. 이를 통해, 앞에서 언급한 바와 같이 실제, 내부에 존재하는 결정질 Si의 용량기여가 상대적으로 작다는 것을 검증할 수 있었다. 마지막으로, 탄소 shell 이 도입된 경우, 0.33 V에 위치한 피크의 세기는 사이클이 진행됨에 따라 오히려 증가하여, 심지어 100번째 사이클 에서도 그 크기를 유지하였다. 반면, 0.42 V부근의 피크는 순수 Si과 유사하게 세기감소를 나타내었다.

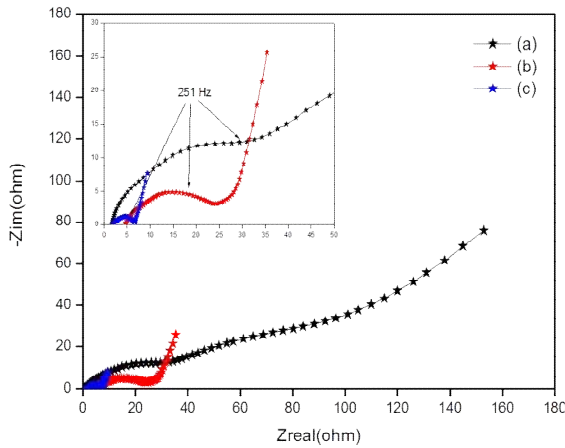


Fig. 8. Impedance spectra of (a) pristine Si, (b) Si-SiO_x core-shell, (c) Si-C core-shell nanoparticles. Inset is the close-up of the high-frequency range.

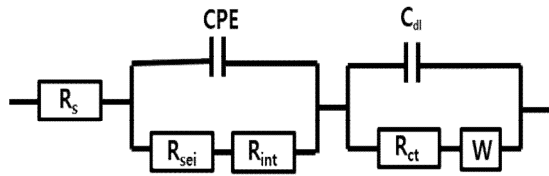


Fig. 9. The equivalent circuit used to model the impedance spectra in fig. 8.

이와 같은 비정질 Si의 환원반응이 지속되는 것은 Si 표면에 존재하는 탄소shell이 효과적으로 반응을 유지시키는 역할을 하는 것으로 해석된다. 무엇보다 중요한 것은, 탄소의 산화환원 피크들이 전혀 관찰되지 않는 것이다. 일반적인 결정질 탄소인 흑연의 환원피크는 약 0.2 V 부근 혹은 그 이하 에서 관찰되지만, 본 측정결과에서는 사이클이 진행되는 동안 전혀 관찰되지 않았다. 이 결과로부터, 앞에서 언급했듯이 결정질탄소의 용량기여는 거의 없는 것으로 확인되었다. 결과적으로, 순수 결정질 Si 나노입자의 표면에 코팅된 shell은 새로운 산화, 환원 반응을 유도 보다는 Si의 산화, 환원반응의 사이클 의존성을 감소시키는 역할을 한다고 해석된다.

그림 8은 전극 계면에서의 메커니즘을 이해하기 위하여 임피던스 스펙트럼을 분석한 결과 이다. 모든 측정은 첫 사이클 충,방전이 끝난 상태의 동일한 개방회로 전위 조건에서 측정 하였다. 주파수 대역에 따라

Table 2. Impedance Fitting Parameters of (a) pristine Si, (b) Si-SiO_x core-shell, (c) Si-C core-shell nanoparticles.

Sample	Unit : Ω		
	R _{sei}	R _{int}	R _{ct}
(a)	1.9	15.2	37.4
(b)	1.8	24.3	12.5
(c)	0.5	2.90	1.6

서로 다른 저항성분으로 인한 임피던스를 나타내는 것으로 알려져 있으며 [15,16].

각 성분 에 따른 등가회로는 그림 9에 나타내었다. 등가회로를 크게 3개의 성분이 저항과 CPE (constant phase elements)의 직병렬로 연결 되어 있으며, 전지 내부에서 물질의 농도가 균일하지 않아 분자 또는 이온들이 농도 차에 의한 확산으로 인해 생기는 와버그 (Warburg)저항으로 이루어져 있다. Rs은 전해질, 전극, 단자 저항 등 전지의 전극과 내부를 연결하는 저항을 의미하며, Nyquist plot에서 실수축과 교차하는 지점에서의 값이 된다. 고주파 영역에서의 첫 번째 저항은 SEI막에 의해 생기는 R_{sei}로 구성되었다. 고주파 영역의 두 번째 저항은 전극과 도전재 및 바인더 사이의 계면중간상(interphase) 저항인 R_{int} 이며, 중간 주파수 영역의 저항은 R_{ct} (charge transfer resistance)으로 구성 되었다 [15]. Nyquist plot의 일반적인 해석은 고주파부근에서 SEI 막의 형성과 중간 주파수에서의 전해질과 활물질의 계면에서의 전하 이동 반응의 임피던스에 기인한다. 이러한 고주파 영역에서의 반응이 SEI 막 저항에만 기인 한다고 판단되지 않으며, Gaberscek 가 제안한 고주파수 영역에서의 중첩되어 나타나는 반응 하나를 계면상(Ineterphase)에 의한 저항으로 해석 하였다 [16]. 첫 번째 R_{sei}에 의한 반응은 100 KHz 의 고주파 영역에서 관찰 되었고, 고주파 영역에서의 두 번째 반응인 R_{int}에 의한 반응은 251 Hz 부근에서 관찰 되었다. 마지막으로 6.3 Hz 부근에서 세 번째 반응이 관찰 되었다. 각 각의 저항 값들은 표 2와 같이 나타내었다.

순수한 Si의 경우, R_{sei} 와 R_{int}는 1.9 Ω와 15.2 Ω를 나타내었고, R_{ct} 는 37.4 Ω 로 가장 높은 저항값을 나타내었다. 이는 순수한 실리콘이 가지는 높은 저항특성 때문일 것이다. SiO_x의 shell이 도입된 경우, R_{sei} 와 R_{int}는 1.8 Ω와 24.3 Ω를 나타내었으며, R_{ct} 12.5 Ω값을 가진다. R_{int}의 저항 값이 가장 높게 나왔으며, 이는

첫 사이클 이후 Li과 Si 반응에 의한 비가역상의 형성으로 인한 것으로 판단되며, 순수한 Si에 비해 R_{ct} 값이 감소하였다. 탄소 shell을 가지는 경우, R_{sei} 와 R_{int} 는 0.5 Ω 와 2.9 Ω 를 나타내었으며, R_{ct} 1.6 Ω 의 저항값을 나타내었다. 안정적인 SEI 막 형성으로 인하여 저항값과 계면상에 의한 저항값이 낮았으며, 많은 비정질 결합으로 인하여 전자 이동도가 증가하여, 순수 Si에 비해 가장 낮은 저항값을 나타낸 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 리튬 이온 배터리의 음극소재 적용을 위해, shell에 따른 나노입자의 미세구조와 전기화학적 분석을 수행하였다. XRD, SEM, 그리고 HRTEM 분석을 통해, 자연산화막을 갖는 결정성 높은 순수 Si 나노입자와 이 나노입자 표면에 코팅된 SiO_x 및 탄소 shell의 구조를 관찰 하였다. 순수 Si의 경우 높은 초기용량(2,518 mAh/g)과 초기쿨롱효율(87%)을 가지나, 급격한 용량 감소로 인하여 유지율(22%)이 낮았다. 하지만, SiO_x shell이 도입되면, shell에 존재 하는 비가역상의 형성으로 상대적으로 낮은 초기용량(1,534 mAh/g)과 초기쿨롱효율(54%)이 관찰되지만, shell의 부피팽창에 대한 버퍼링효과로 용량유지율(65%)이 향상됨을 알 수 있었다. 마지막으로, 순수 Si에 탄소 shell을 도입한 경우, 탄소층에 존재하는 결합에 의한 영향으로 초기용량(2,453 mAh/g)과 초기쿨롱효율(85%)은 순수 Si 과 비슷하였고, 순수 Si에 비해 향상된 용량 유지율(54%)이 관찰 되었다. 따라서, 탄소 shell에 의한 용량기여는 없었으나, 결합구조를 가지고, 전도성 개선 및 충.방전시 발생하는 부피팽창에 대해서도 효과적인 기계적 물성을 제공한다고 해석된다.

감사의 글

본 연구는 충남대학교 CNU자체연구과제와 한국에너지기술연구원의 주요 사업으로 수행한 결과입니다. (B6-2454).

REFERENCES

- [1] L. F. Cui, L. Hu, J. W. Choi, and Y. Cui, *ACS Nano.*, **47**, 3671 (2010).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nn100619m>]
- [2] C. M. Park, J. H. Kim, H. Kim, and H. J. Sohn, *Chem. Soc.*, **39**, 3115 (2010).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1039/b919877f>]
- [3] H. Kim and Y. K. Sun, *Materials Today.*, **17**, 285 (2014).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2014.05.003>]
- [4] X. H. Liu, L. Zhong, S. Huang, S. X. Mao, T. Zhu, and J. Y. Huang, *ACS Nano.*, **6**, 1522 (2012).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/nn204476h>]
- [5] P. G. Bruce, B. Scrosati, and J. M. Tarascon, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 2930 (2008).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200702505>]
- [6] H. Kim, M. Seo, M. H. Park, and J. Cho, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 2146 (2010).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200906287>]
- [7] X. Zhao, C. M. Hayner, M. C. Kung, and H. H. Kung, *Adv. Energy Mater.*, **1**, 1079 (2011).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/aenm.201100426>]
- [8] Q. Si, M. Matsu, T. Horiba, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Seki, and N. Imanishi, *J. Power Sources.*, **241**, 744 (2013). [DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.090>]
- [9] T. Moriga, K. Watanabe, D. Tsuji, S. Massaki, and I. Nakabayashi, *J. Solid State Chem.*, **153**, 386 (2000).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1006/jssc.2000.8787>]
- [10] K. Homma, M. Kambara, and T. Yoshida, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **15**, 1 (2014).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/1468-6996/15/2/025006>]
- [11] B. Y. Jang, J. S. Lee, C. H. Ko, *J. Korean Phys. Soc.*, **57**, 1029 (2014).
- [12] J. Yang, Y. Takeda, N. Imanishi, C. Capiglia, and J. Y. Xie, *Solid State Ionics.*, **152**, 125 (2002).
[DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00362-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00362-4)]
- [13] M. N. Obrovac and L. Christensen, *Electrochem and Solid-State Lett.*, **7**, A93 (2004).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1149/1.1652421>]
- [14] B. A. Boukamp, G. C. Lesh, and R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 725 (1981).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1149/1.2127495>]
- [15] J. Guo, A. Suna, X. Chena, C. Wang, and A. Manivannan, *Electrochimica Acta.*, **56**, 3981 (2011).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2011.02.014>]
- [16] D. Dees, E. Gunen, D. Abraham, A. Jansen and J. Prakash, *J. Electrochem soc.*, **152**, A1409 (2005).
[DOI: <http://dx.doi.org/10.1149/1.1928169>]