Journal of the Korean Electrochemical Society
Vol. 28, No. 2, 2025, 39-46
https://doi.org/10.5229/JKES.2025.28.2.39

Research Paper
pISSN 1229-1935
eISSN 2288-9000

전자전달 경로에 따른 리튬이온 이차전지용 실리콘 일산화물 음극의 전기화학적 성능 향상 연구

김민진† · 여상준† · 박지수 · 류지헌*

한국공학대학교 융합기술에너지대학원

(2025년 2월 5일 접수 : 2025년 2월 11일 수정 : 2025년 3월 4일 채택)

Enhancing the Electrochemical Performance of Silicon Monoxide Negative Electrodes in Lithium-Ion Batteries through Electron Transport Pathways

Min Jin Kim†, Sang Jun Yeo†, Ji Su Park, and Ji Heon Ryu*

Graduate School of Convergence Technology and Energy, Tech University of Korea, 237 Sangidaehak-ro, Siheung-si, Gyeonggi-do, 15073, Korea

(Received February 5, 2025 : Revised February 11, 2025 : Accepted March 4, 2025)

초 록

리튬이온 이차전지의 성능 향상을 위해 실리콘 일산화물 기반 음극 활물질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 전자전달 경로 최적화를 통해 전기화학적 성능을 향상시키고자 하였다. 이를 위해 먼저 전극 내 도전재인 카본블랙의 함량을 조절하여 전자전달 채널의 양을 변화시키고, 그 성능을 비교하였다. 또한, Cu foil 대신 3차원 구조의 다공성 Cu foam을 집전체로 사용하여 거시적인 전자전달 경로를 제공하고, 카본블랙의 일부를 탄소 나노튜브로 대체하여 미시적인 전자전달 경로를 발달시키는 방법을 각각 및 동시에 적용하여 전극을 제조하고 평가하였다. 그 결과, 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 전자전달 채널의 수가 증가하고, 이는 사이클 성능 및 속도특성의 개선으로 이어졌다. 또한, Cu foam 및 탄소 나노튜브의 적용은 성능을 더욱 향상시키는 결과를 가져왔다. 이는 도전재의 함량을 증가시키지 않으면서도 효율적인 전자전달 경로를 구축한 것으로, 향후 실리콘 일산화물 기반 음극의 상용화 가능성을 높이는 데 기여할 것으로 기대된다.

Abstract : Research on silicon monoxide (SiO) negative electrode materials for lithium-ion batteries has been actively pursued to enhance performance. In this study, we aimed to improve electrochemical performance by optimizing the electron transport pathways. The content of carbon black, as a conducting agent, was adjusted to vary the number of electron transport channels, and the resulting performance was compared. Additionally, two strategies were adopted. First, a 3D porous Cu foam was used as the current collector instead of flat Cu foil to provide macroscopic electron transport pathways. Second, a portion of carbon black was replaced with carbon nanotubes (CNTs) to develop microscopic electron transport pathways. These modifications were applied individually and simultaneously to fabricate and evaluate the electrodes. The results showed that increasing the carbon black content led to more electron transport chan-

†Equally contributed author
*E-mail: ryujh@tukorea.ac.kr

nels, improving cycle performance and rate capability. Furthermore, the use of Cu foam and CNTs further enhanced performance. These findings demonstrate the establishment of efficient electron transport pathways without increasing the content of conductive additives, which could contribute to the commercialization potential of high-capacity negative electrodes in the future.

Keywords : Silicon monoxide, Electron transport pathway, Conducting agent, Lithium-ion batteries

1. 서 론

리튬이온 이차전지 시장이 빠르게 성장함에 따라, 높은 에너지 밀도 및 출력 밀도를 갖춘 장수명의 이차전지의 개발에 대한 중요성이 더욱 강조되고 있다.[1,2] 이는 차량의 주행 거리를 늘리고 충전 시간을 단축하는 데 필수적이다.[3] 현재 상용화된 흑연 음극재는 용량의 한계로 인하여 고용량의 실리콘계 음극재로 대체가 검토되어 왔다. 그러나, 실리콘계 음극재는 충방전 중 부피변화가 매우 크기 때문에 활물질의 분쇄, 전자전달 경로의 손상, 지속적인 전해액 분해 등의 문제가 발생하여 사이클의 진행에 따라 용량이 급격히 저하되는 문제를 지니고 있다.[4–6] 이러한 실리콘계 음극 활물질 중 실리콘 일산화물(SiO)은 순수한 실리콘보다 용량은 낮지만, 기존 흑연계 음극 활물질 대비 4배 이상 높은 이론 용량을 제공할 수 있으며, 충방전 시 부피 변화도 실리콘보다는 완화되는 장점을 지니고 있다. 그러나 여전히 상업적 적용에는 한계가 있으며, 성능 향상을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.[7–10] 실리콘 일산화물계 음극 활물질은 특히 충방전 과정에서 주기적인 부피 변화가 발생함에 따라 전자전달 경로가 손상되고, 이로 인해 전극의 저항과 분극이 증가하여 전지의 용량이 퇴화되는 문제가 발생한다. 이에 따라 대부분의 실리콘 산화물계 음극 활물질은 탄소 코팅 또는 전도성 물질과의 복합화를 통해 적용되는 것이 일반적이다.[7–12]

본 연구에서는 탄소가 코팅된 실리콘 일산화물(carbon-coated silicon monoxide, c-SiO)을 활물질로 사용한 전극에서 전자전달 경로를 최적화하여 전기화학적 성능을 향상시키는 방안을 모색하고자 하였다. 일반적으로 전극의 전자전달 경로는 도전재인 카본블랙(carbon black)에 의해 형성되는데, 본 연구에서는 먼저 도전재의 함량을 조절하여 전자전달 채널의 수를 변화시키며 전기화학적 성능을 평가하고 비교하였다.[13] 또한, 보다 확장된 전자전달 채널을 확보하기 위해 두 가지 접근 방식을 적용하였다. 첫째, 2차원 평탄한 Cu foil 집전체를 3차원 다공성 Cu foam으로 대체하여 충방전 시 발생하는 급격한 부피 변화에도 전극 전체에 안정적인 전자전달이 이루어지도록 하였다.[14,15] 둘째, 0차원 점 형태의 카본블랙 도전재 중 일부를 1차원 선형의 탄소 나노튜브(carbon nanotubes, CNTs)로 대체하여 전자전달 채널을 발달시키고자 하였다. 수백 μm 크기의 기공과 금속 프레임 구조를 갖춘 Cu foam은 전극층에 거시적 전자전달 경로(macroscopic electron transport pathway)를 제공할 수 있으며, 반면 탄소 나노튜브는 나노 크기의 선형 입자로서 전극 내부에서 미세한 전자전달 경로를 확장하여 형성하는 미시적 전자전달 경로(microscopic electron transport pathway)로 기능한다.[16–18] 따라서 본 연구에서는 기존의 카본블랙 함량을 조절하여 전자전달 경로를 양적으로 확대하는 방법과, 전극 내 전자전달을 위한 거시적 및 미시적 채널을 발달시키는 방법을 적용하여 전자전달 경로를 다양화하였으며, 이를 통해 실리콘 일산화물 전극의 성능을 개선하기 위한 최적의 전극 구조 및 설계에 대한 전략을 제시하고자 한다.

2. 실 험

음극 활물질로는 카본이 코팅된 실리콘 일산화물(c-SiO)을 사용하였으며, 도전재는 카본블랙(carbon black, Super-P), 바인더는 carboxymethyl cellulose (CMC)를 사용하여 전극을 제조하였다. 전극의 조성은 바인더의 함량을 10 wt.%로 고정하고 도전재의 함량을 0–30 wt.% 범위로 조절하여, 활물질과 도전재의 비율이 각각 90:0, 85:5, 80:10, 70:20, 60:30이 되도록 제조하였다. 용매로는 증류수를 사용하였으며, 이를 Thinky mixer를 이용해 균일한 슬러리를 제조하였다. 이후 baker blade를 이용하여 18 μm 두께의 Cu foil 위에 균일하게 코팅한 뒤, 85 °C 오븐에서 15분간 건조하였다. 제조된 음극의 로딩레벨은 3.0 ± 0.3 mAh cm^{-2}의 범위로 조정하였다. 건조된 전극은 전극층과 집전체 간의 접착력을 향상시키고자 롤 프레스(roll press)를 이용해 압연하였으며, 기공도는 45 ± 5%의 범위로 조정하였다. 제조된 전극의 비저항(volume resistivity)은 전극저항 측정기(RM2610, Hioki)를 사용하여 5회씩 측정하였다.

다음으로, 전극의 집전체를 Cu foil 대신에 3차원 구조를 가진 Cu foam (500 μm, MTI Corp.)으로 대체하여 전극을 제조하였다. 활물질:도전재:바인더의 비율을

80:10:10으로 고정하고, 동일한 슬러리를 Cu foil 및 Cu foam 집전체에 각각 코팅한 후 건조 및 압연하여 전극을 제작하였다. Cu foam을 집전체로 사용할 경우, 일정한 로딩레벨과 균일한 전극 상태를 확보하기 어려워, 여러 차례 반복하여 전극을 제작한 후 최적의 전극을 준비하였다. 또한, 전자전달 경로를 개선하기 위하여 도전재인 카본블랙의 일부를 탄소 나노튜브(0.25 wt.% single-walled CNT 분산액, Gratube사)로 대체한 전극을 추가로 제조하였다. 카본블랙 중 4 wt.%를 탄소 나노튜브로 대체하여, 전극 내 도전재의 중량비가 카본블랙은 9.6 wt.%, 탄소 나노튜브는 0.4 wt.%가 되도록 조정하였으며, 전체 도전재를 10 wt.%로 유지하였다. 이를 Cu foil 및 Cu foam 집전체에 각각 코팅한 후에 건조 및 압연을 진행하여 전극을 제조하였다. Cu foam을 사용하여 제조한 전극은 최대한 압연하였으며, 최종적인 전극의 기공도는 약 50%로 제조되었다. Cu foil을 사용한 전극 역시 동등한 기공도를 갖도록 제작하였다. 제조한 전극의 표면 및 단면형상을 관찰하기 위해 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM, Nova NanoSEM 200, FEI corp.) 및 이온밀링(ion milling, ArBlade 5000, Hitachi) 장비를 활용하였다.

전극의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 비활성 기체(Ar)가 채워진 글러브 박스(glove box) 내에서 2032 코인셀(coin cell)을 조립하여 반쪽전지(half-cell)를 구성하였다. 실리콘 일산화물 전극은 직경 11 mm로 절단한 후, 120 ºC에서 8시간 동안 진공건조한 후에 글러브 박스로 옮겨 작동전극으로 사용하였다. 반대전극으로는 직경 16 mm의 리튬 금속을 사용하였으며, 분리막은 폴리프로필렌(polypropylene, C2400, Celgard)를 사용하였다. 또한 1 M $LiPF_6$염을 EC (ethylene carbonate)와 EMC (ethyl methyl carbonate)가 3:7의 부피비로 혼합된 용매에 녹인 후 5 wt.%의 FEC (fluoroethylene carbonate)를 첨가한 전해액을 사용하였다.

제조된 전지는 12시간 동안 안정화한 후에 0–1.5 V (*vs*. Li/Li^+)의 전압 범위에서 0.2C의 전류를 인가하여 정전류 충방전 실험(cycle test)을 상온(25 ºC)에서 진행하였다. 이 때 1C는 1650 mA g^{-1}를 기준으로 설정하였다. 속도 특성(rate capability)의 평가는 동일한 전압구간에서 먼저 0.1C의 전류로 1회 화성을 진행한 후에, 이어서 충전(lithiation)은 0.2C의 전류로 고정하고 방전(delithiation)은 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 3C로 증가시키면서 각 전류에서 3사이클씩 진행하였다. 모든 전기화학 평가는 충방전기(cycler, WBCS3000Le, wonatech)를 이용하여 수행되었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)의 도전재가 포함되지 않은 전극의 주사전자 현미경 이미지에서는 실리콘 일산화물 입자만이 관

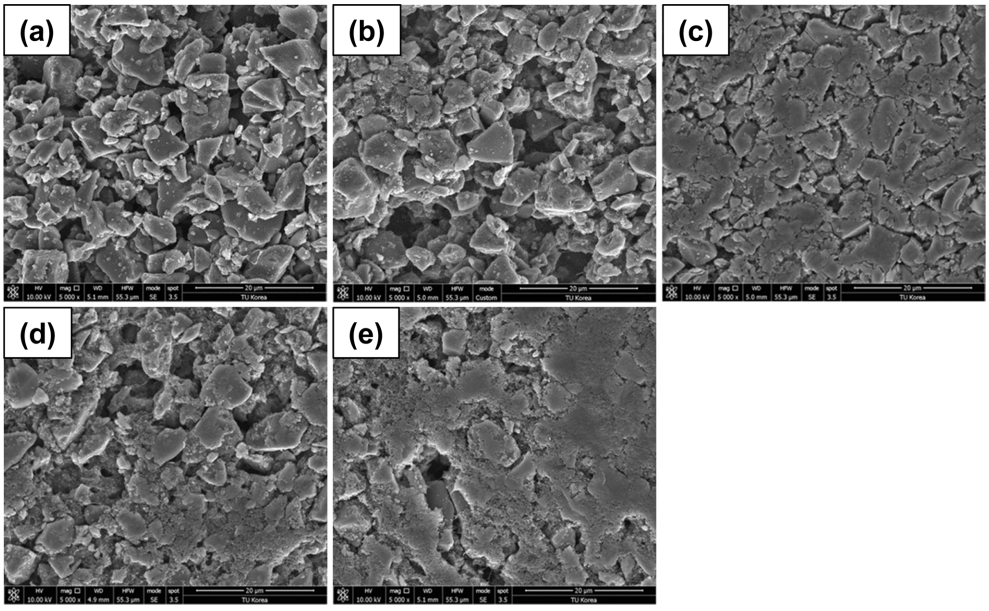

Fig. 1. SEM images of silicon monoxide electrodes with varying carbon black content: (a) 0 wt.%, (b) 5 wt.%, (c) 10 wt.%, (d) 20 wt.%, and (e) 30 wt.%.

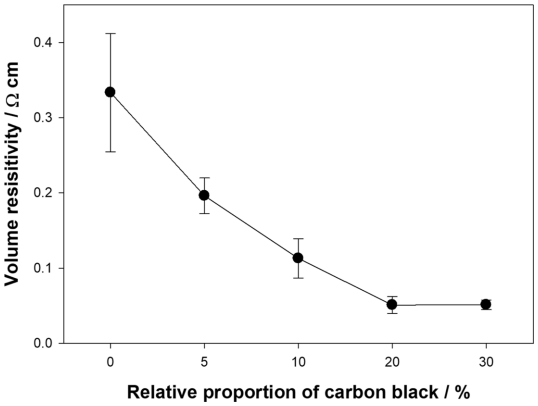

Fig. 2. Volume resistivity of silicon monoxide electrodes as a function of carbon black content.

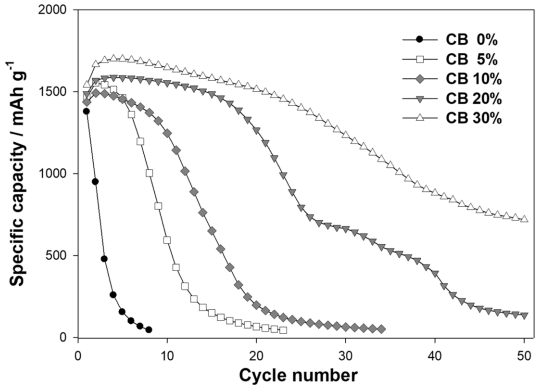

Fig. 3. Cycle performance of half-cells using silicon monoxide electrodes and Li metal as a function of carbon black content.

찰되며, Fig. 1(b–e)에서는 도전재인 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 활물질 입자 사이가 더욱 많은 도전재로 채워지는 모습이 확인된다. 특히, 도전재 함량이 10 wt.% 이상일 경우, 실리콘 일산화물 입자들이 일정 수준 이상으로 덮이는 형태를 보인다. 이와 같이 도전재 함량 증가에 따른 전자전달 경로가 발달 정도를 확인하기 위하여 전극 전도도 측정기를 이용하여 전극의 비저항(volume resistivity)을 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 도전재가 사용되지 않은 전극의 비저항은 0.33 Ω cm로 가장 높은 값을 보였으며, 측정값의 산포 정도도 비교적 크게 나타났다. 카본블랙의 함량이 증가할 수록 비저항이 감소하는 경향을 보였으며, 10 wt.%의 카본블랙을 사용한 전극은 0.11 Ω cm로 도전재가 사용되지 않은 전극대비 약 33%로 감소하였다. 또한, 20 wt.% 및 30 wt.%의 카본블랙을 포함한 전극은 모두 0.05 Ω cm로 동일한 수준을 나타내었으며, 이는 도전재가 없는 경우에 대비하여 15% 수준으로 감소한 값이다. 이러한 결과를 바탕으로, 도전재 함량이 20 wt.% 이상일 경우에는 전자전달 경로가 충분히 형성되었을 것으로 판단된다.

카본블랙의 함량이 서로 다른 실리콘 일산화물 전극으로 제작된 반쪽전지의 충방전 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 사이클 진행에 따른 용량 감소는 도전재 함량이 낮을 수록 빠르게 나타났으며, 도전재 함량이 높을수록 보다 안정한 사이클 성능을 나타내었다. 실리콘 일산화물 전극의 사이클 성능은 도전재의 함량에 크게 의존하며, 이는 실리콘 일산화물 전극의 충방전 과정에서 도전재로 구성된 전자전달 경로의 유지가 용량 발현에 필수적인 역할을 하기 때문이다. 도전재의 함량이 20 wt.% 이상인 전극에서는 약 15 사이클 정도까지 비교적 안정적인 사이클 특성을 보였으나, 이후에는 점차 빠르게 용량이 퇴화하였다. 이는 초기 충방전 시에는 20 wt.% 및 30 wt.%의 도전재를 포함한 전극에서는 모두 충분한 전자전달 경로가 구축되었으나, 지속적인 충방전에 따른 활물질의 부피변화가 전극의 변형을 유발하며, 상대적으로 도전재의 함량이 낮은 20 wt.%전극에서 먼저 전자전달 경로의 손실이 발생했기 때문으로 예상된다. 따라서 실리콘 일산화물 전극의 수명향상을 위해서는 전자전달 경로를 충분히 확보하고, 이를 장기적으로 유지할 수 있는 전극의 설계가 필수적이다. 사이클 초기에 용량이 소폭 증가한 후 다시 감소하는 현상이 나타나는데, 이는 초기 사이클에서 전극이 충분히 활성화되지 않아 일부 활물질이 반응에 참여하지 못했다가 점차 반응에 참여하게 되었거나, 혹은 활물질의 부피 변화로 인해 전극 내부 구조가 변형되고 미세한 크랙이 발생하여 저항이 감소하기 때문인 것으로 알려져 있다.[19–21]

또한, 동일한 전극으로 제조된 반쪽전지에 대해 속도특성을 평가하였다. 먼저 0.1*C* 전류로 1회 충방전을 진행하여 전지를 안정화한 후에, 충전(lithiation)은 0.2*C* 전류로 고정하고, 방전(delithiation)은 전류의 크기를 3*C*까지 점진적으로 증가시키며 각 전류 조건에서 3회씩 충방전을 진행하였다. 속도특성에 대한 평가 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 사이클 성능과 마찬가지로 실리콘 일산화물 전극의 도전재인 카본블랙 함량이 증가할수록 속도특성 또한 개선되는 경향을 보였다. 도전재가 20 wt.% 이상에서는 전반적으로 유사한 속도특성을 나타냈으나, 3*C*의 높은 전류조건에서는 도전재의 함량이 더 높은 30 wt.% 전극이 초기 0.1*C* 전류에서의 용량대비 78%를 유지하며, 20 wt.% 전극의 65%보다 상대적으로 우수한 성능을 보였다.

이와 같이, 실리콘 일산화물 전극을 제조할 때 충분

한 양의 카본블랙을 사용하면 전기화학적 성능이 향상됨을 확인하였다. 그러나, 리튬이온 이차전지용 전극을 제조할 때, 카본블랙의 함량을 증가시키면 동일한 로딩레벨에서 전극이 두꺼워져 에너지 밀도가 감소할 뿐만 아니라, 믹싱 및 건조공정에서의 생산성이 크게 저하될 수밖에 없다. 따라서, 도전재의 함량을 증가시키지 않으면서도 우수한 전자전달 경로를 형성하여 성능을 향상시킬 수 있는 대안이 필요하다.

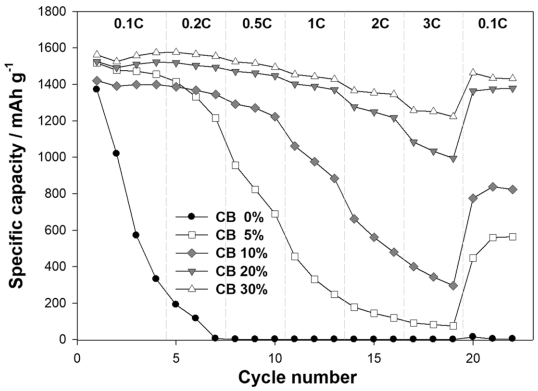

Fig. 4. Rate capability of half-cells using silicon monoxide electrodes and Li metal as a function of carbon black content.

이러한 문제를 해결하기 위해 실리콘 일산화물 전극 내 전자전달 경로를 향상시키는 두 가지 전극설계를 적용하였다. 첫째, 거시적(macroscopic)인 전자 전달 경로를 강화하기 위해, 기존의 2차원 구조를 가진 Cu foil 집전체 대신 3차원 다공성 구조의 Cu foam을 집전체로 도입하였다. 둘째, 미시적(microscopic) 전자전달 경로를 개선하기 위해, 점형태의 도전재인 카본블랙의 일부를 선형 구조의 탄소 나노튜브로 대체하였다. 이러한 두 가지 방법을 각각 또는 동시에 적용한 전극을 제조하여 전기화학적 특성을 평가하였다. Fig. 5(a–c)에 Cu foil과 그 위에 실리콘 일산화물을 코팅하여 제조한 전극의 윗면 및 단면의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. Fig. 5(d–f)에는 Cu foam과 이를 사용하여 제조한 전극의 윗면 및 단면의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 상용 Cu foil은 평평한 표면을 가지는 반면, Cu foam은 약 200–300 m 정도의 폭을 지니는 다양한 크기의 기공을 포함하는 3차원 다공성 구조를 갖는다. 전극의 윗면에서는 두 경우 모두 유사한 형상을 보이며, Cu foam을 사용한 경우에도 전극층이 기공을 균일하게 채운 상태로 제조되었음을 확인할 수 있다. 이온밀링을 통해 얻은 전극의 단면 SEM 이미지를 비교해보면, Cu foil을 사용한 전극은 평탄한 호일 층 위에 활물질이 적층된 형태를 보이는 반면, Cu foam을 사용한 경우에는 전극 슬러리가 다

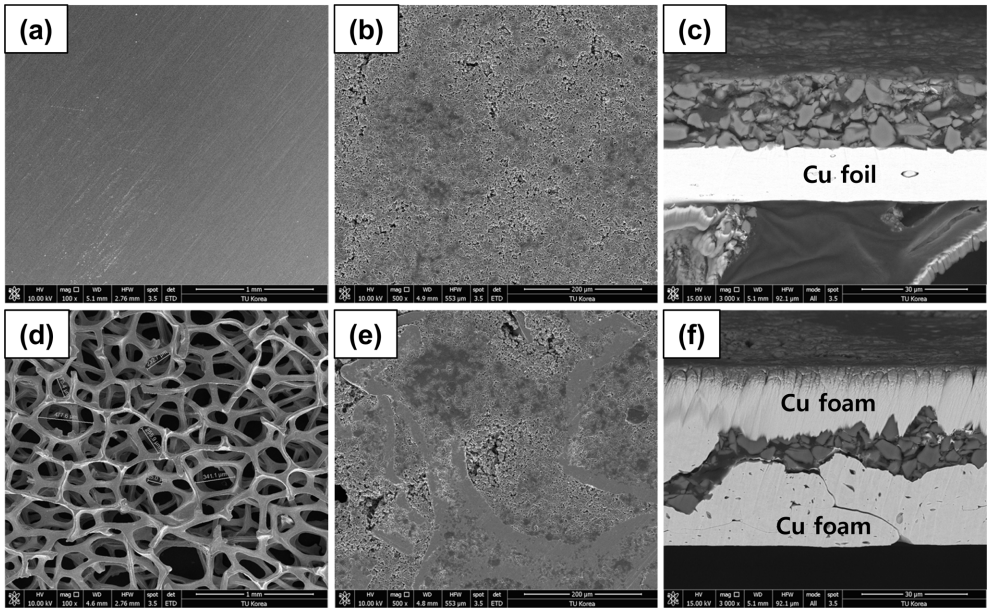

Fig. 5. SEM images of silicon monoxide electrodes with Cu foil and Cu foam current collectors: (a) Cu foil, (b) top view, and (c) cross-section of the silicon monoxide electrode with the Cu foil current collector; (d) Cu foam, (e) top view, and (f) cross-section of the silicon monoxide electrode with the Cu foam current collector.

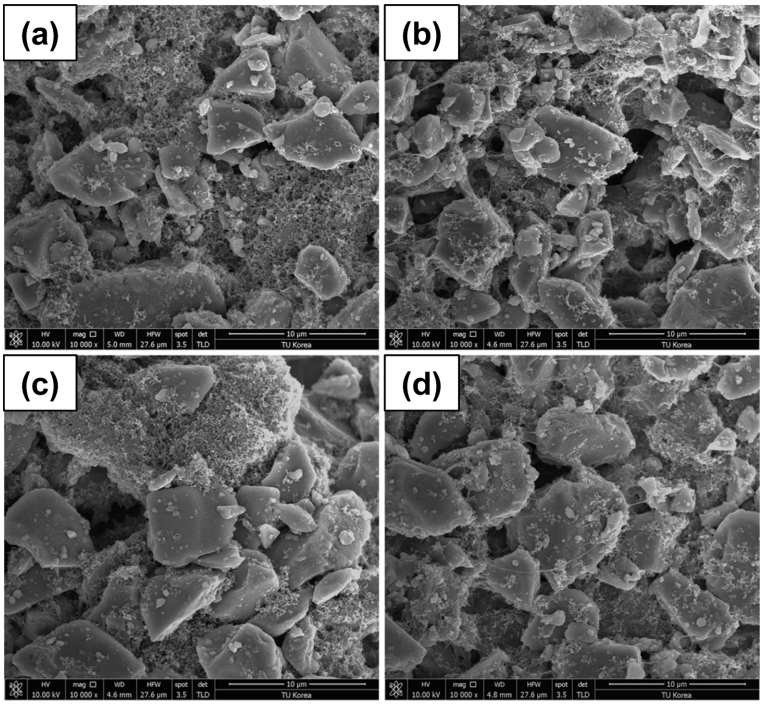

Fig. 6. SEM images of silicon monoxide electrodes with Cu foil and Cu foam current collectors with and without CNTs addition: (a) with Cu foil, (b) with Cu foil and CNTs, (c) with Cu foam, and (d) with Cu foam and CNTs.

공성 구조 내부에 침투하여 건조됨으로써 활물질이 Cu foam 내에 균일하게 분포하고 있다.

집전체와 도전재의 조합에 따라 제조된 각 전극의 SEM 이미지를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(a, c)에 나타난 SEM 이미지를 보면, 도전재로 카본블랙만 사용된 전극에서는 집전체의 종류와 관계없이 활물질, 도전재, 그리고 바인더가 균일하게 분포하였으며, 집전체의 차이에 따른 뚜렷한 형태적 차이는 관찰되지 않았다. 또한, Fig. 6(b, d)에 나타난 탄소 나노튜브가 도전재로 함께 사용된 전극에서도 집전체의 종류에 따른 내부 구조 차이는 없었으며, 선형 구조를 가진 탄소 나노튜브가 전극 내에서 카본블랙보다 넓은 범위를 연결하며 활물질을 감싸는 형태로 분포하는 것이 확인되었다.

이와 같이 집전체와 도전재의 구성을 다르게 하여 제조된 네 종류의 전극을 이용하여 반쪽전지를 제조하고, 충방전을 통한 사이클 평가를 진행하였으며, 그 결과를 Fig. 7과 Fig. 8에 도시하였다. Fig. 7에는 각 전극에 대한 충방전 실험에서 세 번째 사이클에서의 전압곡선(voltage profile)을 제시하였다. 활물질의 종류 및 전극의 조성이 거의 동일하기 때문에 전압곡선은 유사한 형태를 보인다. 그리고 Fig. 8에는 사이클 수명을 나타냈다. Cu foam을 사용하여 거시적 전자전달 경로를 추가로 확보한 경우, Cu foil을 사용한 경우보다 사이클 수명이 향상되었다. 그러나, Cu foil 집전체로 사용하고 도전재 일부를 탄소 나노튜브를 도전재로 대체하여 미시적 전자전달 경로를 확장한 수명은 Cu foam만을 적용한 경우보다 더욱 개선되었다. 또한, Cu foam과 탄소 나노튜브를 모두 적용한 전극은 네 가지 중 가장 우수한 성능을 나타내었다. 기존의 실리콘 일산화물 전극은 용량퇴화가 빠르게 진행되어 20번째 사이클 이내에 거의 모든 용량이 소실되었다. 그러나, Cu foam과 탄소 나노튜브를 각각 적용한 전극의 경우에는 50번째 사이클에서 초기 용량대비 각각 25.0%와 69.0%의 용량을 유지하였다. Cu foam과 탄소 나노튜브의 두 가지를 모두 적용한 전극의 경우에는 85.7%의 용량이 유지되며 가장 높은 성능을 보였다. 이는 도전재의 함량을 30 wt.%까지 증가시켰을 때에도 50번째 사이클에서 용량 유지율이 46.6%에 불과했던 것과 비교하면, 도전재 함량을 10 wt.%로 유지하면서도 효과적인 성능향상을 달성한 전략이라 할 수 있다. 단순히, 도전재의 함량을 증가시켜서 전자전달 경로를 양적으로만 확대하는 것이 아니라, 입체적 형태 및 선형 구조의 전자전달 경로를

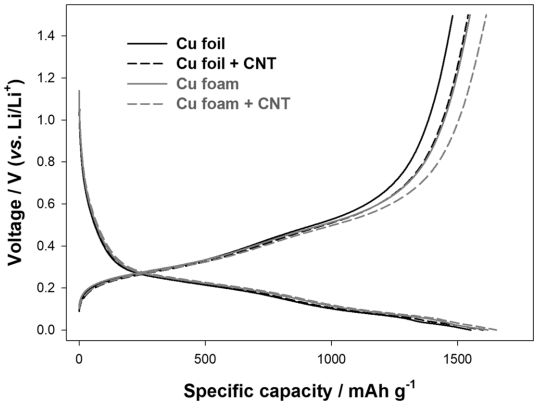

Fig. 7. Voltage profiles of half-cells using silicon monoxide electrodes and Li metal at the 3rd cycle, with Cu foil and Cu foam current collectors, with and without CNTs addition.

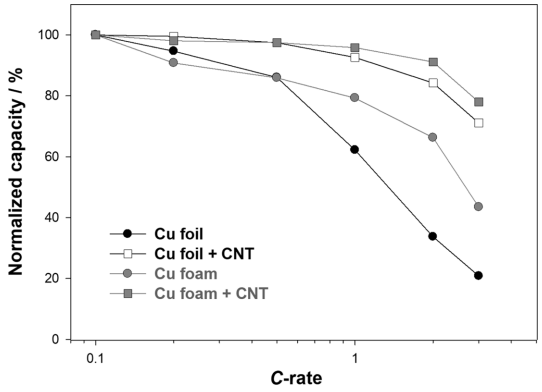

Fig. 9. Rate capability of half-cells using silicon monoxide electrodes and Li metal with Cu foil and Cu foam current collectors, with and without CNTs addition.

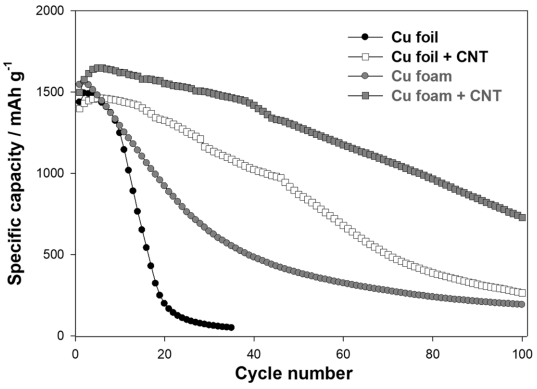

Fig. 8. Cycle performance of half-cells using silicon monoxide electrodes and Li metal with Cu foil and Cu foam current collectors, with and without CNTs addition.

도입함으로써 더욱 효과적인 채널을 형성하였으며, 활물질의 반복적인 부피변화로 인한 전극손상도 완화된 것으로 판단된다. 또한, 거시적(Cu foam) 및 미시적(CNTs) 전자전달 경로의 구성은 모두 전극 성능향상에 기여했으며, 특히 탄소 나노튜브를 적용한 미시적 구조의 채널형성이 사이클 수명을 향상시키는데 더욱 중요한 역할을 하였다.

전자전달 경로를 다양화한 실리콘 일산화물 전극의 속도특성 평가결과를 Fig. 9에 나타내었다. 0.1*C* 전류에서의 용량을 기준으로 상대적인 값을 비교하였다. 그 결과는 사이클 수명과 마찬가지로 Cu foam 및 탄소 나노튜브의 적용을 통해 속도특성이 향상되었다. 가장 높은 전류인 3*C*에서의 용량 유지율은 Cu foam 및 탄소 나노튜브 적용으로 각각 43% 및 71%의 값으로, 적용하지 않은 전극의 21% 보다 우수한 성능을 보였다. 또한, Cu foam 및 탄소 나노튜브를 모두 적용한 전극은 78%의 용량 유지율을 나타내었으며, 이는 Fig. 4에서 30 wt.%의 카본블랙을 사용한 경우와 유사한 속도특성을 나타내었다. 이와 같이 전자전달구조의 개선은 속도특성에서도 향상에도 기여하였으며, 특히 탄소 나노튜브를 활용한 미시적 구조개선이 보다 효과적인 전략임을 확인할 수 있었다. 따라서. 실리콘 일산화물 전극의 사이클 수명 및 속도특성을 향상시키기 위해서는 전자전달 경로를 효율적으로설계하는 것이 필수적이다.

도전재의 함량을 충분히 확보하면 성능향상을 기대할 수 있지만, Cu foam 및 탄소 나노튜브와 같은 전자전달 네트워크를 활용하면 도전재의 사용량을 증가시키지 않더라도 전기화학적 성능을 효과적으로 개선할 수 있음을 확인하였다. 또한, 거시적 구조를 통한 전자전달 경로 확장보다도 미시적 구조를 활용한 전자전달 경로개선이 보다 효과적인 전략으로 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 리튬이온 이차전지의 음극재로 사용되는 실리콘 일산화물이 겪는 급격한 용량 감소 문제를 완화하고 전기화학적 성능을 향상시키기 위해 전극 내 전자전달 경로를 다양화하고 그 영향을 비교하였다.

실리콘 일산화물을 활용한 전극에서 도전재로 카본블랙을 사용할 경우, 그 함량이 증가함에 따라 사이클 수명 및 속도 특성이 향상됨을 확인하였다. 이는 전자

전달 경로를 충분히 확보함으로써 전극 내 전자 이동을 균일하게 하고, 활물질의 부피 변화에도 전도성 네트워크가 안정적으로 유지됨을 의미한다.

또한, 기존과 차별화된 전자전달 경로를 형성하기 위해 두 가지 접근법을 적용하였다. 첫째, 카본블랙의 일부를 탄소나노튜브(CNTs)로 대체하여 전극 내 미시적 전자전달 경로를 발달시켰다. 둘째, 집전체로 사용되는 Cu foil을 3차원 구조를 가지는 Cu foam으로 변경하여 거시적 전자전달 경로를 확장하였다. 그 결과, 두 가지 전략 모두 실리콘 일산화물 전극의 전기화학적 성능을 향상시키는 효과가 있었으나, 특히 탄소나노튜브를 사용하여 미시적 전자전달 경로를 강화하는 것이 전도성 네트워크 유지에 더욱 효과적임을 확인하였다. 이에 따라, 실리콘 일산화물 전극의 사이클 수명 및 속도 특성이 보다 향상될 수 있음을 확인하였다.

Acknowledgments

이 연구는 산업통상자원부 및 한국산업기술기획평가원 (KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임. (RS-2024-00456324 및 RS-2024-00445443 소재부품기술개발사업).

References

1. X. Xu, X. Han, L. Lu, F. Wang, M. Yang, X. Liu, Y. Wu, S. Tang, Y. Hou, J. Hou, C. Yu, and M. Ouyang, Challenges and opportunities toward long-life lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, **603**, 234445 (2024).
2. T.-H. Kim, J.-S. Park, S.K. Chang, S. Choi, J. H. Ryu, and H.-K. Song, The current move of lithium ion batteries towards the next phase, *Adv. Energy Mater.*, **2(7)**, 860 (2012).
3. T. Wang, Z. Wang, H. Li, L. Cheng, Y. Wu, X. Liu, L. Meng, Y. Zhang, and S. Jiang, Recent status, key strategies, and challenging prospects for fast charging silicon-based anodes for lithium-ion batteries, *Carbon*, **230**, 119615 (2024).
4. E. Feyzi, A. Kumar M R, X. Li, S. Deng, J. Nanda, and K. Zaghib, A comprehensive review of silicon anodes for high-energy lithium-ion batteries: Challenges, latest developments, and perspectives, *Next Energy*, **5**, 100176 (2024).
5. C.-M. Park, J.-H. Kim, H. Kim, and H.-J, Sohn, Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 3115 (2010).
6. J. H. Ryu, J. W. Kim, Y.-E. Sung, and S. M. Oh, Failure modes of silicon powder negative electrode in lithium secondary batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, A306 (2004).
7. M. N. Obrovac and V. L. Chevrier, Alloy negative electrodes for Li-ion batteries, *Chem. Rev.*, **114(23)**, 11444 (2014).
8. G. F. I. Toki, M. K. Hossain, W. U. Rehman, R. Z. A. Manj, L. Wang, and J. Yang, Recent progress and challenges in silicon-based anode materials for lithium-ion batteries, *Ind. Chem. Mater.*, **2**, 226 (2024).
9. X. Zuo, J. Zhu, P. Müller-Buschbaum, and Y.-J. Cheng, Silicon based lithium-ion battery anodes: A chronicle perspective review, *Nano Energy*, **31**, 113 (2017).
10. T. Chen, J. Wu, Q. Zhang, and X. Su, Recent advancement of SiO_x based anodes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, **363**, 126 (2017).
11. H. Kim, T. H. Kim, and J. H. Ryu, Improvement of cycle performance of graphite-silicon monoxide mixture negative electrode in lithium-ion batteries, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **22(4)**, 155 (2019).
12. M.-S. Shin, C.-K. Choi, M.-S. Park, and S.-M. Lee, Spherical silicon/CNT/carbon composite wrapped with graphene as an anode material for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, **13(1)**, 159 (2022).
13. S. Lee, N. Go, J. H. Ryu, and J. Mun, Multidimensional conducting agents for a high-energy-density anode with SiO for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, **10(2)**, 244 (2019).
14. N. Issatayev, A. Nuspeissova, G. Kalimuldina, and Z. Bakenov, Three-dimensional foam-type current collectors for rechargeable batteries: A short review, *J. Power Sources Adv.*, **10**, 100065 (2021).
15. Q. Sa and Y. Wang, Ni foam as the current collector for high capacity C–Si composite electrode, *J. Power Sources*, **208**, 46 (2012).
16. H. S. Jeon and J. H. Ryu, Improved cycle performance of high-capacity SiO_x negative electrodes with carbon nanotube conducting agents for lithium-ion batteries, *J. Korean Electrochem. Soc.,* **26(3)**, 35 (2023).
17. C. Casas and W. Li, A review of application of carbon nanotubes for lithium ion battery anode material, *J. Power Sources*, **208**, 74 (2012).
18. T. Kim, Y. H. Mo, K. S. Nahm, and S. M. Oh, Carbon nanotubes (CNTs) as a buffer layer in silicon/CNTs composite electrodes for lithium secondary batteries, *J. Power Sources*, **162(2)**, 1275 (2006).
19. K. W. Kim, H. Park, J. G. Lee, J. Kim, Y.-U. Kim, J. H. Ryu, J. J. Kim, and S. M. Oh, Capacity variation of carbon-coated silicon monoxide negative electrode for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, **103**, 226 (2013).
20. Y. Yu, H. Gong, X. He, L. Ming, X. Wang, and X. Ou, Alleviating the volume expansion of silicon anodes by constructing a high-strength ordered multidimensional encapsulation structure, *Chem. Sci.*, **15**, 15891 (2024).
21. I. Choi, M. J. Lee, S. M. Oh, J. J. Kim, Fading mechanisms of carbon-coated and disproportionated Si/SiOx negative electrode (Si/SiOx/C) in Li-ion secondary batteries: Dynamics and component analysis by TEM, *Electrochim. Acta*, **85**, 369 (2012).