



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0105409
(43) 공개일자 2022년07월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01) C01B 32/05 (2017.01)
C01B 32/182 (2017.01) C01B 33/02 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/587 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/364 (2013.01)
C01B 32/05 (2017.08)

(21) 출원번호 10-2021-0008071

(22) 출원일자 2021년01월20일

심사청구일자 2021년01월20일

(71) 출원인

계명대학교 산학협력단

대구광역시 달서구 달구벌대로 1095, 계명대학교 산학협력관 201호(신당동)

(72) 발명자

이창섭

대구광역시 중구 대봉로 260 센트로팰리스아파트 103동 804호

총여업

대구광역시 달서구 달구벌대로 1095 계명대학교 명교생 소망동 1027호

최진영

대구광역시 달서구 당산로 215 501호

(74) 대리인

김일환

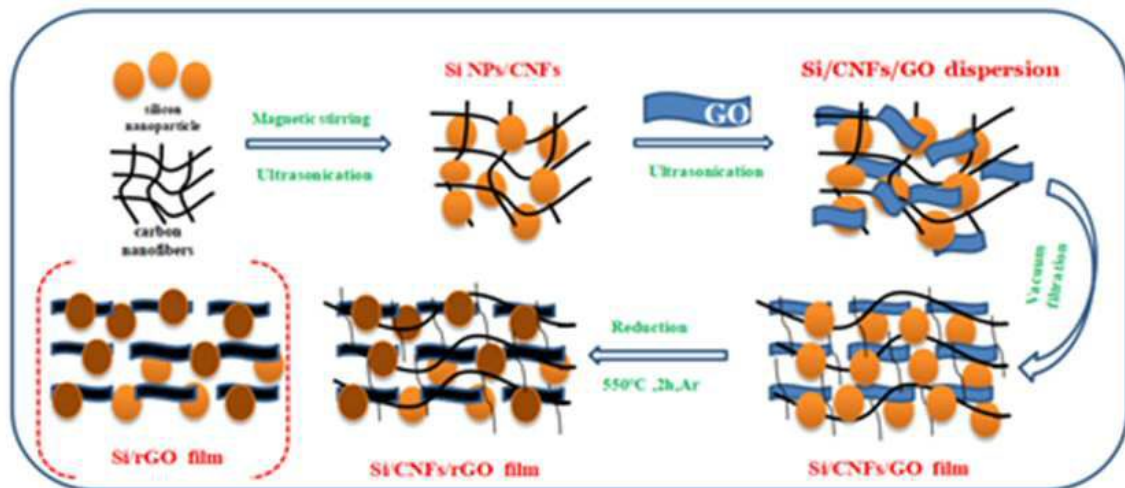
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 실리콘 / 탄소나노섬유 / 그래핀 복합체 제조방법 및 이를 이용한 이차전지 제조방법

(57) 요약

본 발명은, (a) 소정의 실리콘 나노분말과 CNF를 에탄올에 혼합 및 분산시킨 후 혼합물을 소정 시간 동안 초음파 처리하여 Si/CNF 혼합물을 합성하는 단계; (b) GO 수용액을 상기 (a) 단계에서 제조된 Si/CNF 혼합물에 첨가하고, 생성된 혼합물을 초음파 처리하여 소정 시간동안 교반하여 Si/CNF/GO 분산액을 합성하는 단계; (c) 상기 Si/CNF/GO 분산액을 진공 여과 및 건조시켜 Si/CNF/GO 복합체를 합성하는 단계; 및 (d) 열처리 과정을 통해 Si/CNF/rGO 복합체를 합성하는 단계를 포함하는 실리콘 / 탄소나노섬유 / 그래핀 복합체 제조방법 및 이를 이용한 이차전지 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C01B 32/182 (2021.01)
C01B 33/02 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 10/0569 (2013.01)
H01M 4/386 (2013.01)
H01M 4/587 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)
H01M 2300/004 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345323275
과제번호	2020R1I1A3060565
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	지역대학우수과학자지원사업
연구과제명	탄소나노소재/그래핀 퀀텀닷/나노실리콘 복합체의 합성 · 특성 분석 및 리튬이차전지
음극재료의 응용	
기 여 율	1/1
과제수행기관명	계명대학교 산학협력단
연구기간	2020.06.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 소정의 실리콘 나노분말과 CNF를 에탄올에 혼합 및 분산시킨 후 혼합물을 소정 시간 동안 초음파 처리하여 Si/CNF 혼합물을 합성하는 단계;
- (b) GO 수용액을 상기 (a) 단계에서 제조된 Si/CNF 혼합물에 첨가하고, 생성된 혼합물을 초음파 처리하여 소정 시간동안 교반하여 Si/CNF/GO 분산액을 합성하는 단계;
- (c) 상기 Si/CNF/GO 분산액을 진공 여과 및 건조시켜 Si/CNF/GO 복합체를 합성하는 단계; 및
- (d) 열처리 과정을 통해 Si/CNF/rGO 복합체를 합성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘 / 탄소나노섬유 / 그래핀 복합체 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 Si/CNF/rGO 복합체는 Si:CNF/rGO = 3:2 ~ 2:3의 범위에서 첨가되는 상기 실리콘 나노분말, CNF, GO의 질량 비율을 조절하여 형성하는 것을 특징으로 하는 Si/CNF/rGO 복합체의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 Si/CNF/rGO 복합체는 Si:CNF/rGO = 1: 1 의 질량 비율로 형성하는 것을 특징으로 하는 Si/CNF/rGO 복합체의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 (d) 단계에서,

상기 열처리 과정은 Ar 가스 흐름을 소정 시간 유지한 석영 관로에서 10℃/min의 속도로 최대 550℃까지 가열하여 Si/CNF/rGO 복합체를 합성하는 것을 특징으로 하는 Si/CNF/rGO 복합체의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계에서, 상기 CNF는 철-구리 촉매를 이용하여 화학기상증착법으로 합성된 것을 특징으로 하는 Si/CNF/rGO 복합체의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 철-구리 촉매는 공침법을 이용하여 철 나이트레이트와 구리 나이트레이트가 일정한 무게비로 혼합된 촉매 화합물에, 지지체로 알루미늄 나이트레이트를 혼합한 A 용액을 형성하고, 억제제로 알루미늄 폴리브레이트를 증류수에 용해시켜 B 용액을 형성하여 상기 A용액과 혼합하고, 침전제로 알루미늄 카보네이트를 증류수에 용해시켜 C 용액을 형성하고 상기 A와 B 용액을 혼합한 용액과 상기 C 용액을 혼합시키고, 상기 반응된 화합물 용액을 필터링하여 침전물을 생성하고, 상기 침전물을 건조시켜 철-구리 촉매분말을 형성하는 것을 특징으로 하는 Si/CNF/rGO 복합체의 제조방법.

청구항 7

- (a) 소정의 실리콘 나노분말과 CNF를 에탄올에 혼합 및 분산시킨 후 혼합물을 소정 시간 동안 초음파 처리하여 Si/CNF 혼합물을 합성하는 단계;
- (b) GO 수용액을 상기 (a) 단계에서 제조된 Si/CNF 혼합물에 첨가하고, 생성된 혼합물을 초음파 처리하여 소정 시간동안 교반하여 Si/CNF/GO 분산액을 합성하는 단계;
- (c) 상기 Si/CNF/GO 분산액을 진공 여과 및 건조시켜 Si/CNF/GO 복합체를 합성하는 단계;
- (d) 열처리 과정을 통해 Si/CNF/rGO 복합체를 합성하는 단계; 및
- (e) 상기 Si/CNF/rGO 복합체를 음극재로 사용하여 이차전지를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 (e) 단계에서 전해질은, 에틸렌 카보네이트(EC), 디메틸 카보네이트(DMC) 및 에틸 메틸 카보네이트(EMC)을 1:1:1 부피비로 혼합한 용액에 1M LiPF₆를 용해하여 형성하는 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

작업전극(working electrode)을 전도성 첨가제 및 바인더를 사용하지 않고 상기 Si/CNF/rGO 복합체를 이용하고, 상대전극 및 기준 전극으로 Li 금속을 이용하는 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 Si/CNF/rGO 복합체는 Si:CNF/rGO = 3:2 ~ 2:3의 범위에서 첨가되는 상기 실리콘 나노분말, CNF, GO의 질량 비율을 조절하여 형성하는 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

청구항 11

제7항에 있어서,

상기 Si/CNF/rGO 복합체는 Si:CNF/rGO = 1: 1 의 질량 비율로 형성하는 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법..

청구항 12

제7항에 있어서,

상기 (d) 단계에서,

상기 열처리 과정은 Ar 가스 흐름을 소정 시간 유지한 석영 관로에서 10℃/min의 속도로 최대 550℃까지 가열하여 Si/CNF/rGO 복합체를 합성하는 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

청구항 13

제7항에 있어서,

상기 (a) 단계에서, 상기 CNF는 철-구리 촉매를 이용하여 화학기상증착법으로 합성된 것을 특징으로 하는 이차전지 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 철-구리 촉매는 공침법을 이용하여 철 나이트레이트와 구리 나이트레이트가 일정한 무게비로 혼합된 촉매 화합물에, 지지체로 알루미늄 나이트레이트를 혼합한 A 용액을 형성하고, 억제제로 알루미늄 폴리브레이트를 증

류수에 용해시켜 B 용액을 형성하여 상기 A용액과 혼합하고, 침전제로 알루미늄 카보네이트를 중류수에 용해시켜 C 용액을 형성하고 상기 A와 B 용액을 혼합한 용액과 상기 C 용액을 혼합시키고, 상기 반응된 화합물 용액을 필터링하여 침전물을 생성하고, 상기 침전물을 건조시켜 철-구리 촉매분말을 형성하는 것을 특징으로 하는 이차 전지 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬이온 배터리의 음극재에 관한 것으로, 보다 상세하게는 실리콘 / 탄소나노섬유 / 그래핀 복합체 제조방법 및 이를 리튬이온 이차전지의 음극재로 활용한 이차전지 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 현재 충전식 리튬이온 배터리(LIB)는 휴대용 전자기기, 전동 공구, 전기 차량(EV) 및 의료 기기에서 일반적으로 사용되고 있으며, 에너지 밀도, 사이클 안정성 및 환경 친화성이 높은 이상적인 에너지원으로 간주되고 있다.

[0004] 또한, 더 높은 에너지 밀도와 더 긴 사이클 수명에 대한 증가하는 수요를 충족시키기 위해 연구원들은 LIB 전극의 전기화학적 성능을 개선하고 합성 나노를 설계하여 LIBs의 에너지 밀도 및 속도 성능을 향상시키기 위해 지속적으로 노력하고 있다.

[0005] 가령, 실리콘은 높은 이론적 용량(4,100 mAh/g, Li_3 , 75Si, 주변 환경에서 가장 많은 리튬화 합금)으로 낮은 작업 잠재력 및 저렴한 가격을 가진 LIB에 대한 유망한 음극재이다. 그러나, 실리콘을 음극 재료로 사용하는 경우 실리콘 입자는 리튬화 및 탈리화 과정에서 각각 상당한 부피 팽창 및 수축(약 300%)을 겪는다.

[0006] 큰 부피 팽창은 재료의 분쇄 및 Si 입자 사이의 전자 접촉 손실을 유발하여 집전체와의 접촉 면적을 감소시켜 배터리 효율 감소, 사이클 수명 감소 및 배터리 셀의 갑작스런 파손을 초래한다.

[0007] 또한, 일반적으로 사용되는 전해질은 1V 미만의 전위에서 실리콘 입자 표면의 고체 전해질 계면(SEI)이고, 부피 변화 동안, SEI가 파열되어 배어 실리콘 입자를 노출시킬 수 있으며, 결과적으로 노출된 실리콘 표면에 점점 더 많은 수의 SEI가 형성된다. 이때, 노출된 실리콘 입자 표면은 전체 층 두께를 지속적으로 증가시켜 전극 구멍을 빠르게 채워 리튬 이온이 실리콘 전극으로 확산되는 것을 방지하여 결국 배터리 용량을 감소시킨다.

[0008] 또한, 실리콘의 열악한 전도도는 우수한 속도 성능을 얻는 데 도움이 되지 않으므로 LIB에서 실리콘의 실제 적용을 제한하게 된다.

[0009] 이러한 부피 팽창으로 인한 심각한 문제를 해결하기 위해 최근 연구원들은 실리콘 표면과 전해질 간의 직접적인 접촉을 최대한 피하고 사이클 성능과 속도 능력을 향상시키기 위해 노력함으로써 전극과 전해질 사이의 이러한 원하지 않은 반응을 최소화하는 다양한 방법을 개발하였다.

[0010] 이전 연구 보고서에서 실리콘 나노 복합체, 박막 및 나노 구조 실리콘 물질(Si 나노 튜브, Si 나노와이어, Si 나노 구체(sphere), 나노 어레이, 나노 다공성 구조 및 탄소 재료 및 전도성 복합체 포함)은 실리콘 부피의 변화로 인한 구조적인 파괴에 대한 저항성 높기 때문에 오랜 기간과 함께 지속적으로 연구되고 있다.

[0011] 따라서, 재료 분쇄를 줄이고 사이클 성능을 향상시킨다. 그러나, 비싸고 확장이 어려운 나노와이어와 나노 튜브는 전극에서 활성 성분의 질량 분율이 낮고, 이에 따라 전력 저장 용량이 제한된다.

[0012] 따라서, 실리콘을 다른 물질로 분산시킴으로써, 안정된 구조를 갖고 부피 변화를 완충할 수 있는 복합 물질을 얻어 전기전도도 및 사이클 안정성을 향상시킬 필요가 있다.

[0013] 한편, 탄소계 소재는 높은 전도도, 환경 친화성, 우수한 물리적 및 화학적 안정성으로 LIB 제조용 고효율 코팅 소재로 빠르게 인식되고 있다. 또한, 탄소계 소재(비정질 탄소, 흑연, 탄소나노튜브, 탄소나노섬유 및 풀러렌 포함)의 코팅은 LIB에서 실리콘 재료의 전기 화학적 성능을 향상시킨다. 게다가 전기 전도도를 향상시키고 실리콘 입자의 부피 변화를 완충하여 안정적인 SEI를 형성한다. 그러나, 그래핀의 이론적 용량은 372 mAh/g에 불과하다.

[0014] 이전 실험에서 탄소-실리콘 코어-셸 나노와이어, Si/C 나노 구체(스피어), 흑연 마이크로 구체에서 성장한 Si/C 마이크로 스피어 및 그래핀과 같은 복합 재료와 같은 그래핀에서 성장하거나 그래핀 시트에 싸인 많은 활성 물

질이 나타났다. 이때, 탄소나노튜브 코팅 실리콘이 볼륨 변화에 적응할 수 있게 한다.

- [0015] 또한, Si의 전자 및 이온 전도도도 향상시키고 가역 용량을 효과적으로 개선하고 LIB의 주기 및 속도 성능을 개선한다.
- [0016] 그러나, 그래핀은 전극 제조과정에서 매우 쉽게 적층될 수 있으며 그래핀층 사이의 상호 침투가 불충분하여, 그래핀의 층간 채널을 통한 Li⁺의 확산 거리는 전극 크기의 중첩에 따라 증가하여 그래핀 전극의 리튬 이온 저장 성능을 감소시킨다.
- [0017] 또한, 제조과정에서 그래핀 표면에 Si 나노입자가 균일하게 분산되도록 하기 어려우며 노출된 실리콘 나노입자는 여전히 응집 및 분해가 용이하다.
- [0018] 또한, 실리콘과 그래핀의 부피 팽창률 차이 때문에 Si 나노입자는 몇 번의 충전/방전 주기 후에 그래핀에서 벗겨질 가능성이 매우 높기 때문에, LIB의 용량이 감소하고 여러 사이클에서 전극 수명 특성이 급격히 감소하게 된다.
- [0019] 따라서, 이 문제를 해결하기 위해서는 현재 안정적인 구조의 복합 재료 제조가 주요 연구 방향이다.
- [0020] 종래의 전극 제조공정의 경우, 고분자 바인더를 이용하여 금속 집전체(Cu 포일)에 전극 활물질과 도전체를 결합하는 것이 필요하다.
- [0021] 그러나, 실리콘의 부피 변화로 인해 재료가 사이클 중에 분쇄되어 전도체 및 집전체와의 접촉이 끊어지게 되고 결과적으로 재료 표면에 안정적인 SEI를 형성하는 것이 어려워져 용량이 빠르게 소멸된다.
- [0022] 또한, 팽창률이 높은 전극재료의 경우 일반적인 바인더로는 원하는 접착 효과를 얻기 어렵고 바인더의 양이 증가하면 전극의 내부저항이 증가하여 전극의 에너지밀도가 감소하는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0023] (특허문헌 0001) 한국공개특허 10-2018-0001518호(2018.01.04. 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0024] 본 발명은 전술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 바인더가 없는 실리콘 나노입자/탄소나노섬유/그래핀 복합체를 형성하고, 이를 리튬이온 이차전지의 음극재로 활용한 이차전지 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0025] 이를 위해, 본 발명의 일 실시예는, (a) 소정의 실리콘 나노분말과 CNF를 에탄올에 혼합 및 분산시킨 후 혼합물을 소정 시간 동안 초음파 처리하여 Si/CNF 혼합물을 합성하는 단계; (b) GO 수용액을 상기 (a) 단계에서 제조된 Si/CNF 혼합물에 첨가하고, 생성된 혼합물을 초음파 처리하여 소정 시간동안 교반하여 Si/CNF/GO 분산액을 합성하는 단계; (c) 상기 Si/CNF/GO 분산액을 진공 여과 및 건조시켜 Si/CNF/GO 복합체를 합성하는 단계; 및 (d) 열처리 과정을 통해 Si/CNF/rGO 복합체를 합성하는 단계를 포함하는 실리콘 / 탄소나노섬유 / 그래핀 복합체 제조방법을 제공한다.
- [0026] 본 발명의 다른 실시예는, (a) 소정의 실리콘 나노분말과 CNF를 에탄올에 혼합 및 분산시킨 후 혼합물을 소정 시간 동안 초음파 처리하여 Si/CNF 혼합물을 합성하는 단계; (b) GO 수용액을 상기 (a) 단계에서 제조된 Si/CNF 혼합물에 첨가하고, 생성된 혼합물을 초음파 처리하여 소정 시간동안 교반하여 Si/CNF/GO 분산액을 합성하는 단계; (c) 상기 Si/CNF/GO 분산액을 진공 여과 및 건조시켜 Si/CNF/GO 복합체를 합성하는 단계; (d) 열처리 과정을 통해 Si/CNF/rGO 복합체를 합성하는 단계; 및 (e) 상기 Si/CNF/rGO 복합체를 음극재로 사용하여 이차전지를 제조하는 단계를 포함하는 이차전지 제조방법을 제공한다.
- [0027] 또한, 상기 Si/CNF/rGO 복합체는 Si:CNF/rGO = 3:2 ~ 2:3의 범위에서 첨가되는 상기 실리콘 나노분말, CNF,

GO의 질량 비율을 조절하여 형성하며, 바람직하게는 상기 Si/CNF/rGO 복합체는 Si:CNF/rGO = 1: 1 의 질량 비율로 형성할 수 있다.

[0028] 또한, 상기 (d) 단계에서, 상기 열처리 과정은 Ar 가스 흐름을 소정 시간 유지한 석영 관로에서 10℃/min의 속도로 최대 550℃까지 가열하여 Si/CNF/rGO 복합체를 합성하는 것을 특징으로 한다.

[0029] 또한, 상기 (a) 단계에서, 상기 CNF는 철-구리 촉매를 이용하여 화학기상증착법으로 합성된 것을 특징으로 한다.

[0030] 또한, 상기 철-구리 촉매는 공침법을 이용하여 철 나이트레이트와 구리 나이트레이트가 일정한 무게비로 혼합된 촉매 화합물에, 지지체로 알루미늄 나이트레이트를 혼합한 A 용액을 형성하고, 역제체로 알루미늄 폴리브레이트를 증류수에 용해시켜 B 용액을 형성하여 상기 A용액과 혼합하고, 침전제로 알루미늄 카보네이트를 증류수에 용해시켜 C 용액을 형성하고 상기 A와 B 용액을 혼합한 용액과 상기 C 용액을 혼합시키고, 상기 반응된 화합물 용액을 필터링하여 침전물을 생성하고, 상기 침전물을 건조시켜 철-구리 촉매분말을 형성하는 것을 특징으로 한다.

[0031] 또한, 상기 (e) 단계에서 전해질은, 에틸렌 카보네이트(EC), 디메틸 카보네이트(DMC) 및 에틸 메틸 카보네이트(EMC)을 1:1:1 부피비로 혼합한 용액에 1M LiPF₆를 용해하여 형성할 수 있다.

[0032] 또한, 상기 (e) 단계에서 작업전극(working electrode)을 전도성 첨가제 및 바인더를 사용하지 않고 상기 Si/CNF/rGO 복합체를 이용하고, 상대전극 및 기준 전극으로 Li 금속을 이용하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0033] 따라서, 본 발명은 자립형 음극 소재로 바인더가 없는 실리콘 나노입자/탄소나노섬유/그래핀 복합체(필름) 및 이를 이용한 이차전지를 제조하였다.

[0034] 일반적으로 탄소나노섬유는 높은 비 표면적, 높은 인장 강도 및 탄성계수, 우수한 물리적 및 화학적 안정성, 우수한 전기 전도도 및 사이클 특성, 광범위한 온도와 압력에서 높은 기계적 안정성 및 내구성을 가지고 있다.

[0035] 또한, 탄소나노섬유는 실리콘 입자 주위에 흩어져 있어 실리콘의 부피 변화를 효과적으로 수용하고 완충할 수 있으며 전극 구조가 손상되는 것을 방지할 수 있다.

[0036] 또한, 탄소 나노섬유는 Si 입자의 표면적 확장시 탄소 기관에서 Si 입자가 벗겨지는 것을 방지하고, Si 나노입자와 전해질이 직접 접촉하는 것을 방지할 수 있다.

[0037] 결과적으로 Si 입자는 원래의 부피 크기를 유지하고 안정적인 SEI 필름을 형성할 수 있다. 더욱이, 탄소나노섬유를 추가(첨가)하면 복합 필름이 상당히 안정적인 3차원(3D) 구조를 형성할 수 있게 해주며, 이는 비 표면적을 효과적으로 증가시키고 전해질 침지를 위한 개방 채널을 제공할 수 있다.

[0038] 또한, 그래핀의 층간 증착이 감소하고, 전자와 리튬 이온 사이의 전송 거리가 짧아지며, 전극 재료의 전도도가 향상되고, 전극은 안정적인 기계적 특성, 우수한 속도 성능 및 우수한 사이클 안정성을 가지고 있게 한다.

도면의 간단한 설명

[0039] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 탄소나노섬유의 합성과 촉매제조방법을 나타낸 모식도,

도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 Si 나노입자/탄소나노섬유/그래핀(Si/CNF/rGO) 복합체 및 Si 나노입자/그래핀(Si/rGO) 복합체의 제조과정을 나타낸 도면,

도 3은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 Si:CNF/rGO = 1 :1 복합체 및 Si/rGO 복합체의 SEM 이미지를 나타낸 도면,

도 4는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 Si:CNF/rGO = 1 :1 복합체 및 Si/rGO 복합체의 TEM 이미지를 나타낸 도면으로, 도 4a 내지 도 4c는 Si/rGO 복합체의 TEM이미지, 도 4d 내지 도 4f는 Si:CNF//rGO = 1:1 복합체의 TEM 이미지, 도 4g 및 도 4h는 각각 Si/rGO 및 Si:CNF/rGO/rGO = 1:1 복합체의 고해상도 TEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 5a는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 Si/CNF/rGO, Si/CNF, CNF, Si/rGO, rGO 및 GO의 XRD 패턴을 나타낸 그래프이고, 도 5b는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 Si/CNF/rGO, CNF, Si/rGO, rGO 및 GO의 라만 스펙트럼

을 나타낸 그래프,

도 6은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 Si/CNF/rGO 복합체의 원소(elemental) 정보를 XPS 스펙트럼으로 나타낸 것으로, 각각 도 6a 내지 도 6d는 각각 (a)Si/GO, (b)Si/CNFs/GO, (c)Si/rGO, (d)Si/CNF/rGO 복합체의 C1s XPS 스펙트럼을 나타낸 것이고, 도 6e는 Si/CNF/rGO 복합체의 Si2p XPS 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 서로 다른 성분 함량을 가진 각 Si/CNF/rGO 복합체의 TGA 곡선을 나타낸 그래프,

도 8a는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 Si:CNF/rGO = 1:1 전극으로 제작된 코인 셀의 주기적 볼트-암페어 곡선(CV)을 나타낸 그래프이고, 도 8b는 $0.1A \cdot g^{-1}$ 의 전류 밀도에서 제조된 4개의 샘플의 사이클 성능을 비교하여 나타낸 그래프이다.

도 9는 10mHz ~ 100kHz 범위의 주파수와 5mV 진폭 비율에서 서로 다른 전극의 EIS 패턴을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 이하에서 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 실리콘 / 탄소나노섬유 / 그래핀 복합체 제조방법에 대하여 자세히 설명한다.

[0042] 1.1 재료

[0043] 질산철(III)무수화물($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 98%), 질산구리(II)삼수화물($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, 99%), 질산알루미늄 무수화물($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), 암모늄몰리브데이트4수화물($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$), 탄산암모늄($(NH_4)_2CO_3$)은 대정화학(주)에서 구입하였다.

[0044] 또한, 모든 시약은 분석 등급이었으며, 실리콘 나노입자(분말, $APS \leq 50nm$, 98%)는 Alfa Aesar, Inc.에서 구입하였고, 산화그래핀(GO)은 Angstrom 재료(Dayton, OH, U.S.A N002-PS, 5.0 %)에서 구입하였고, 에틸알코올(무수, 99.9%)은 Sigma-Aldrich에서 구입하였다.

[0045] 모든 실험을 위한 모든 수용액을 준비하기 위해 탈 이온수(DI)(저항> $18 \mu \Omega$)을 사용하였다.

[0047] 1.2 CNF의 합성

[0048] 도 1은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 탄소나노섬유의 합성과 촉매제조방법을 나타낸 모식도이다.

[0049] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 촉매의 제조방법은 탄소나노섬유의 합성을 위한 Fe-Cu(70:30 at.%) 바이메탈 촉매를 준비하기 위해 공침법을 사용하였다.

[0050] 도 1a는 바이메탈 촉매로서 철-구리계 전이금속 촉매 제조과정의 모식도이다.

[0051] 도 1a를 참조하면, A 물질로서 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O + Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 와 B물질로서 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 의 수용액을 혼합하였다. 이때, Fe-Cu 금속원으로 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 와 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 를 사용하여 무게비가 0.7:0.3(Fe:Cu)인 촉매를 제조하였으며, 이 촉매물질을 전이금속 질산염에 포함된 전이금속을 지지해주는 지지체 역할을 하는 알루미나(Al_2O_3)를 생성하는 aluminum nitrate과 함께 증류수에 용해시켜 시료 용액(A용액)을 제조하였다. 상기 지지체는 나노 크기의 금속 촉매를 붙잡아 두는 역할을 하는데, 이는 높은 온도에서도 금속 촉매가 서로 달라붙지 않도록 고정시켜 주는 일종의 매트릭스 역할을 한다.

[0052] 이어서, 상기 A+B 혼합물과 C물질로서 $(NH_4)_2CO_3$ 수용액을 증류수에 함께 적가하고 교반을 계속하여 약 9.0의 pH에서 실온에서 침전물을 형성하였다. 이때, 상기 A용액에 포함된 전이금속과 알루미늄을 침전시켜 주는 역할을 하는 침전제인 ammonium carbonate를 용해시켜 C용액을 제조하였다.

[0053] 이어, 수득된 침전 용액을 진공 여과하고 $60^\circ C$ 에서 24시간 동안 오븐 건조시켰다.

[0054] 이어, 건조된 침전물을 분쇄하고 분말로 분쇄하여 탄소나노섬유 합성을 위한 금속 촉매로 사용하였다.

[0055] 이때, Fe-Cu 촉매는 화학기상증착(CVD)에 의해 탄소나노 섬유를 합성하는 데 사용되었다. 도 1b를 참조하면, 합

성방법은 다음과 같다.

- [0056] 먼저, 촉매 분말을 관로의 석영 반응기에 넣고 Ar 가스 흐름을 유지하면서 온도를 10℃/min의 속도로 700℃로 상승시켰다. 이어, 목표 합성온도에 도달한 후 CVD 동안 Ar 가스는 H₂/Ar 가스 혼합물로 대체되어 30분 동안 촉매를 감소시켰다.
- [0057] 그런 다음 아세틸렌(C₂H₂)과 10% H₂/Ar 가스 혼합물을 탄소원으로 반응기에 1시간 동안 통과시켰다.
- [0058] 마지막으로, 환원된 바이메탈 촉매는 다른 가스의 공급을 제거하고 Ar 가스 흐름을 유지하면서 천천히 실온으로 냉각되었다.
- [0059] 이러한 방식으로 탄소나노섬유를 성공적으로 합성할 수 있었다.

[0061] 1.3 Si/CNF/rGO 및 Si/rGO 합성물의 제조

- [0062] 도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 Si 나노입자/탄소나노섬유/그래핀(Si/CNF/rGO) 복합체 및 Si 나노입자/그래핀(Si/rGO) 복합체의 제조과정을 나타낸 도면이고, 이하에서 도 2를 참조하여 Si/CNF/rGO 및 Si/rGO 합성물의 제조 과정을 자세히 설명한다.
- [0063] 먼저, 실리콘 나노분말과 CNF를 1시간 동안 자기 교반하에서 에탄올에 혼합 및 분산시킨 후 혼합물을 2시간 동안 초음파 파쇄하여 Si/CNF 혼합물을 얻었다.
- [0064] 이어서, GO 수용액을 혼합물에 첨가하고, 생성된 혼합물을 다시 양손으로 초음파 처리하여 3시간 동안 자기적으로 교반하여 매우 안정적인 Si/CNF/GO 분산액을 얻었다.
- [0065] 그 후, Si/CNF/GO 분산액을 진공 여과에 의해 제조하여 총 두께가 약 0.22 μm인 복합필름을 형성하고, 필름은 60℃에서 블라스트 오븐에서 24시간 동안 건조시켰다.
- [0066] 그런 다음 필터 멤브레인에서 벗겨져 Si/CNF/GO 복합체(필름)을 얻었다.
- [0067] 그 후, Ar 가스 흐름을 2시간 동안 유지한 석영 관로에서 10℃/min의 속도로 최대 550℃까지 가열하여 LIB 배터리의 음극재로서 열 환원 Si/CNF/rGO 복합체(필름)을 얻었다.
- [0068] 결과 재료의 전기화학적 성능을 최적화하기 위해, 복합재료는 Si:CNF/rGO = 3: 2, 1: 1 및 2:3과 같이 구성요소의 질량 비율을 변경하여 복합체를 준비하였다.
- [0069] 생성된 복합 재료의 전기 화학적 성능을 서로 비교하기 위해 CNF 없이 동일한 방법으로 제조된 Si/rGO 필름을 사용하여 대조 샘플을 제조하였다.

[0071] 1.4 재료 특성분석

- [0072] Si/CNF/rGO 및 Si/rGO 복합체(필름)의 표면 형태 및 미세구조는 전계 방출 주사 현미경(FESEM, 히타치 S-4800) 및 투과 전자 현미경(TEM, JEM-2100)으로 특성을 분석하였다.
- [0073] 준비된 샘플의 정성 분석 및 정량 분석은 에너지 분산형 X선 분광법(EDS, Thermo ARL, ARL-3460)에 의해 수행되었다.
- [0074] 샘플 조성 및 결정 구조의 특성은 2° 에서 90° 까지 2θ 범위로 스캔된 Cu-Kα 방사선(K= 1.5418Å)이 있는 Ultima IV, 2kW 시스템을 사용하여 XRD(power X-ray diffraction) 측정을 수행하였다.
- [0075] 라만(Raman) 분광법 분석은 100~3000cm⁻¹의 파장 범위에서 레이저 광(λ = 514nm)을 사용하여 Horiba Jobin-Yvon(Raman, LABRAM HR-800)에서 수행되었다.
- [0076] 상기 복합체에 포함된 SiNPs, rGO, CNFs의 양은 Perkin Elmer Diamond TG/DAT 열 분석기를 사용하여 열중량 분석(TGA)를 통해 대기하에서 실온에서 800℃ 까지 10℃/min의 가열 속도로 측정되었다.
- [0077] X선 광전자 분광법(XPS, Thermo Fisher Scientific, Multilab-2000) 분석은 X선 소스로 Al Kα 방사선을 사용하는 트윈 음극에서 수행되었다.

1.5 LIB 제작 및 전기화학 측정

본 발명에서는 LIB 음극재 활성물질로 Si/CNF/rGO 및 Si/rGO 복합체(필름)을 사용하여 2전극 전지를 제조하였다.

전극을 테스트하고 전기 화학적 성능을 특성화하기 위해 준비된 Si/CNF/rGO 및 Si/rGO 복합체(필름)을 작은 조각으로 자르고 전도성 첨가제 및 바인더를 사용하지 않고 독립적인 작업전극 재료로 사용하였다.

반대 전극(counter) 및 기준 전극으로 사용되는 금속 리튬 호일과 2전극 리튬 이온 코인셀(CR2032)을 고순도 아르곤 충전 글러브 박스에 조립하였다.

분리막은 Celgard 2600이었고, 전해질은 에틸렌 카보네이트(EC)/디메틸 카보네이트(DMC)/ 에틸메틸 카보네이트(EMC)의 혼합물에 용해된 1M LiPF₆ 용액(부피로 1:1:1)이었다.

주기적 전압 전류법(CV) 및 정전류 충전/방전 측정은 0.01 ~ 1.5V(vs. Li/Li⁺)의 전압 범위에서 0.1mV · s⁻¹에의 스캔 속도에서 전기화학 워크스테이션과 배터리 테스터(Neware Co., Ltd. SHENZHEN, CHINA)를 사용하여 실온(25 °C)에서 측정되었다.

충/방전 실험의 사이클 수는 100으로 측정되었다.

전기화학적 임피던스 분광법(EIS) 측정은 CHI 660D 전기화학적 분석기기(CH Instruments, Inc. SHANGHAI, CHINA)에서 진폭이 5mV이고 100kHz에서 10mHz 범위의 주파수 사이에서 수행되었다.

비교를 위해, 대조군 Si/rGO 복합체를 동일한 조건하에서 시험하였다.

2. 결과 및 논의

2.1 구조 및 형태

도 3은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 Si:CNF/rGO = 1 :1 복합체 및 Si/rGO 복합체의 Si의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

또한, Si:CNF/rGO = 1:1, Si:CNF/rGO = 3:2 및 Si:CNF/rGO = 2:3의 EDX 스펙트럼 결과가 표 1에서 제시된다.

표 1

샘플	Silicon		Carbon		Oxygen	
	질량 (%)	Atom %	질량 (%)	Atom %	질량 (%)	Atom %
Si:CNF/rGO= 1:1	38.16	21.37	54.59	71.50	7.25	7.13
Si:CNF/rGO= 3:2	48.94	30.08	41.37	59.46	9.69	10.46
Si:CNF/rGO= 2:3	29.27	15.71	56.43	70.81	14.31	13.48

도 3a 및 도 3b를 참조하면, 그래핀 코팅으로 덮인 실리콘 나노입자가 탄소 나노섬유 그리드에 균일하게 분산되어 있음을 알 수 있다.

도 3c를 참조하면, Si/rGO 복합체가 탄소나노섬유에 의해 조밀하게 얹혀 있고, 탄소나노섬유가 실리콘 입자 사이에 산재하여 안정적인 3차원 구조를 형성하는 것을 알 수 있다.

특히, 이러한 구조는 전자 및 이온 수송을 위한 짧은 수송 채널을 제공하여 전체 전극에 우수한 전기 전도성과 낮은 전기 저항을 부여한다.

또한, 3차원 그리드 구조는 전체 전극 구조의 부피 변화를 효과적으로 수용하고 충전 및 방전 과정에서 Si 나노입자의 단편화를 감소시켜 전극에 우수한 기계적 무결성을 제공할 수 있는 좋은 수의 공극(voids)를 가지고 있

다.

- [0098] 도 3d 내지 도 3f은, 제어 전극으로서 Si:CNF/rGO = 1:1 복합체의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 도 3d 내지 도 3f를 참조하면, Si 나노입자는 그래핀층으로 덮여 있으며, Si 나노입자와 환원 그래핀 코팅이 밀착되어 안정된 복합 구조가 형성된다는 것을 확인할 수 있다.
- [0099] Si:CNF/rGO = 1:1 및 Si/rGO 복합체의 구조와 조성을 추가로 조사하기 위해 도 4에 도시된 바와 같이, TEM 분석을 수행하였다.
- [0100] 도 4a 내지 도 4c는 Si/rGO 복합체의 TEM 이미지를 나타낸 것이다.
- [0101] 도 4a 및 도 4b를 참조하면, Si/rGO 입자는 교차 연결된 탄소나노섬유 격자에 분포되어 있고 그래핀과 탄소나노섬유는 서로 직조 구조를 이루고 있다.
- [0102] 도 4c를 참조하면, Si 나노입자의 표면은 그래핀 코팅으로 균일하게 덮여 있다. 또한, 탄소층의 코팅과 Si 나노입자와 CNF의 얹힘은 실리콘 입자의 부피 변화가 효과적으로 수용되고 완충될 수 있음을 나타낸다. 따라서, 부피 변화로 인한 실리콘 입자의 표면 균열을 방지하고 탄소 기관에서 실리콘 입자의 박리를 방지하며, 궁극적으로 전극 구조의 무결성을 유지하기 위해 안정적인 SEI 필름의 형성을 촉진한다. 이와 같이, 음극재로서 안정된 구조는 높은 비용량과 우수한 우수한 사이클 및 속도 성능을 달성하는 데 기여할 것이다.
- [0103] 도 4d 내지 도 4f는 Si:CNF/rGO = 1:1 복합체의 TEM 이미지를 나타낸 것이다.
- [0104] 도 4d 내지 도 4f를 참조하면, 주름진 그래핀 시트와 Si 나노입자를 명확하게 확인할 수 있고, Si 나노입자와 rGO 플레이크(flakes)는 필름 전체에 고르게 분포되어 있으며, 그래핀 시트는 Si 입자의 부피 변화를 수용하기 위해 Si 나노입자에 단단히 코팅되며, 결과는 SEM 이미지와 일치하고 복합 재료의 전기 전도도를 개선하는 데 도움이 됨을 확인할 수 있다.
- [0105] 도 4g 및 4h를 참조하면, 고배율 TEM 이미지는 Si NP의 격자 간격이 0.31 nm로 Si(111) 표면에 해당하고, rGO의 격자 간격이 0.18nm임을 확인할 수 있다.
- [0106] 도 5a는 Si/CNF/rGO, Si/CNF, CNF, Si/rGO, Si, rGO 및 GO의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.
- [0107] 도 5a를 참조하면, GO의 경우, 강하고 좁은 대표 회절 피크가 $2\theta=9.6^\circ$ 에서 나타났다.
- [0108] 열 환원 그래핀의 곡선에서 GO의 9.6° 특성 피크가 사라지고 반응 후 그래핀에 해당하는 넓고 약한 $2\theta=25^\circ$ (002) 피크의 재생이 재생되었으며, GO가 rGO로 성공적으로 변환되었음을 나타낸다.
- [0109] Si/rGO 필름의 회절 피크는 26.5° 및 28.4° 에서 각각 rGO와 Si 나노입자의 존재를 확인할 수 있었다.
- [0110] 또한, 결정질 실리콘의 특징적인 피크는 Si(111) 28.4° , Si(220) 47.3° , Si(311) 56.1° , Si(400) 69.1° , Si(331) 76.4° (JCPDS 27-1402)에서 나타났다.
- [0111] 또한, 피크는 Si/CNF/rGO에서도 나타났으며, 이는 rGO 및 CNF와 결합한 후에도 Si에 변화가 없음을 의미한다.
- [0112] 또한, 26.78° , 43.84° 및 66.87° 에서 CNF의 특징적인 피크는 Si/CNF/rGO에서도 표시되었고, 24° 근처에서 약한 피크가 나타났는데, 이는 비정질 탄소의 특징적인 피크 위치에 해당한다.
- [0113] 도 5b는 Si/CNF/rGO 복합체의 라만 스펙트럼을 나타낸다.
- [0114] 또한, GO, rGO, CNF 및 rGO-Si 복합체의 스펙트럼 분석을 수행하였으며, 결과는 표 2에서 제시된다.

표 2

	ID/IG
Si/CNF/rGO	1.02
Si/rGO	1.04
CNFs	0.99
rGO	0.96
GO	1.09

- [0116] Si/CNF/rGO 및 Si/rGO 복합체의 곡선 결과에서 약 517cm^{-1} 의 피크가 Si 나노입자 스펙트럼의 데이터와 일치하는

것이 분명하며, 이는 Si 나노입자의 부피가 복합체에 결합한 후 변경된다.

- [0117] 또한, D 및 G 밴드(band)는 각각 1,348 및 $1,578\text{cm}^{-1}$ 에 위치하며, 이는 각각 무질서한 탄소 및 sp^2 하이브리드 탄소 재료의 특징적인 피크이다.
- [0118] 또한, ID/IG 강도 비율은 탄소 재료의 흑연화 정도와 그래핀 기반 재료의 결합 밀도를 평가하기 위한 매개 변수이다.
- [0119] 또한, GO(1.09)와 비교하여, Si/CNF/rGO(1.02), Si/rGO(1.04) 및 rGO(0.96)의 ID/IG 강도 비율은 열 감소 후 감소하였다.
- [0120] 이는 평면에서 면내 sp^2 영역의 크기가 크게 증가하고 탄화 정도가 증가함에 따라 D-밴드의 강도가 감소하기 때문이다.
- [0121] 또한, CNF(0.99)에는 몇가지 결합이 있기 때문에 CNF를 추가하면 D-밴드가 약해져 복합 재료의 전도도를 향상시키는 데 도움이 된다.
- [0122] Si/CNF/rGO 복합체의 원소(elemental) 정보는 도 6에 도시된 바와 같이 XPS로 분석되었다.
- [0123] 도 6a 내지 도 6d 참조하면, 각각 Si/GO, Si/CNFs/GO, Si/rGO 및 Si/CNF/rGO 복합체의 $\text{C}1\text{s}$ XPS 스펙트럼에서 약 284 및 286eV에서 강한 피크는 각각 CC와 CO 결합의 존재를 나타내고, 287 및 289 eV에서 약한 피크는 각각 $\text{C}=\text{O}$ 및 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 결합의 존재에 해당한다.
- [0124] 그러나, $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 및 $\text{C}=\text{O}$ 결합의 함량이 낮기 때문에 피크 강도도 약하다.
- [0125] 도 6a와 도 6c를 비교하면, Si/GO 복합체 스펙트럼에서 $\text{C}-\text{O}$ 결합이 Si/rGO 복합체의 스펙트럼에서 강한 피크에서 약한 피크로 변화하는 것을 볼 수 있으며, 열 감소 후 산소 손실로 인해 발생한다.
- [0126] 도 6b와 도 6d의 결과도 같은 경향을 보여준다.
- [0127] 도 6c와 도 6d를 비교해 보면, CNF의 추가로 인해 도 6d의 스펙트럼은 285.9 eV에서 피크를 가지며, 이는 CNF에서 $\text{C}-\text{C}$ 결합에 해당한다.
- [0128] 또한, GO에서 rGO로의 열 감소로 인해 285 eV에서 rGO와 CNF 사이의 $\text{C}-\text{C}$ 결합 피크 강도가 감소했음을 알 수 있다.
- [0129] 도 6e에서, 3개의 Si 2p 피크가 나타나며, 100.07 및 101.22 eV의 피크는 각각 Si-Si $2\text{p}_{3/2}$ 및 Si-Si $2\text{p}_{1/2}$ 에 해당하는 반면에, 103.95 eV의 피크는 Si-O 결합에 해당한다.
- [0130] Si-O 결합은 복합체의 제조과정에서 소량의 나노 크기의 실리콘 분말이 공기에 노출되어 특정 온도에서 산화되었기 때문에 나타났다.
- [0131] 도 7은 서로 다른 성분 함량을 가진 각 Si/CNF/rGO 복합체의 TGA 곡선을 보여준다.
- [0132] 도 7을 참조하면, Si/CNF/rGO 복합체의 무게는 420°C 에서 520°C 로 급격히 감소하여 rGO 및 CNF가 공기 중에서 빠르게 산화되고 분해되었음을 나타낸다.
- [0133] 또한, rGO와 CNF 사이에서 그래핀이 420°C 에서 440°C 사이에서 먼저 분해되는 것이 확인되었으며, 440°C 에서 520°C 사이의 샘플 무게 감소는 CNF의 분해에 기인한다.
- [0134] 또한, 샘플 곡선의 감소를 통해 Si:CNF/rGO = 3:2, 1:1, 2:3의 각 복합체(필름)에서 Si 함량이 각각 71.0 wt%, 64.25 wt%, 56.9 wt%에 도달할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0135] rGO 및 CNF의 총 함량은 총 중량의 감소로 측정할 수 있으며, Si:CNF/rGO = 1:1 샘플의 TGA 곡선을 그림 S1과 같이 자세히 분석하였다.
- [0136] 공기 중 TGA 테스트 결과에 따르면, TGA 곡선의 상승 추세는 불분명하지만, 520°C 이후 점차 무게가 증가했다. 이는 산화 반응으로 인해 Si 나노입자 표면에 소량의 SiO_2 가 형성되었기 때문이다. 이 결과는 XPS의 Si 2p 스펙트럼의 결과와 일치한다.

[0138] **2.2 전기화학적 성능**

- [0139] 0.01-1.5V(vs Li⁺/Li)의 전압 창에서, Si:CNF/rGO = 1:1 전극으로 제작된 코인 셀의 주기적 볼트-암페어 곡선(CV)은, 도 8a에 도시된 바와 같이, 0.1mVs⁻¹의 스캔 속도로 처음 5주기 동안 테스트되었다.
- [0140] 첫 번째 사이클의 CV 곡선에서 음극 스캔에서 0.98V의 넓고 약한 음극 피크가 나타나는 것을 볼 수 있다.
- [0141] 또한, 피크는 전극 물질과 전해질 사이의 반응 및 전극 표면에 비가역적인 SEI 막의 형성과 관련될 수 있으나, 이러한 음극 피크는 후속 사이클에서 사라져 첫 번째 사이클 후에 안정된 SEI 막이 전극 재료 표면에 형성되었음을 나타낸다.
- [0142] 약 0.25V에서 강한 환원 피크는 가역 리튬이온 삽입/추출 동안 비정질 실리콘에 의해 형성된 비정질 LixSi 합금에 해당한다.
- [0143] 또한, 탈리화 공정 동안 0.35 및 0.54V의 두 산화 피크는 LixSi 합금이 비정질 실리콘으로 분해되는 것과 일치한다.
- [0144] 또한, 스캔 횟수가 증가함에 따라 음극 피크의 강도도 점차 증가하여 복합 전극 재료가 주기 동안 점차 활성화되었음을 나타낸다.
- [0145] 도 8b는 0.1 A · g⁻¹의 전류밀도에서 준비된 4개의 샘플의 사이클 성능을 비교한 것으로, 각 샘플의 충전 및 방전 용량(Discharge capacity)값, 쿨롱 효율(Coulomb efficiency) 및 용량 유지율(Capacity retention rate)은 표 3에 제시되어 있다.

표 3

[0146]

샘플	최대 방전 용량 (mAh/g)	방전 용량 (mAh/g)		쿨롱 효율 (%)		용량 유지율 (%)	
		50 사이클 후	100 사이클 후	첫 번째 사이클	100 사이클	50 사이클 후	100 사이클 후
Si/rGO	3743.8	362.2	277.3	36.3	99.2	9.7	7.4
Si:CNF/rGO = 1:1	3634.9	1064.1	964.7	26.0	93.8	29.3	26.5
Si:CNF/rGO = 3:2	3734.3	775.1	545.9	51.7	100.0	20.8	14.6
Si:CNF/rGO = 2:3	2339.1	647.5	462.9	28.8	100.0	27.7	19.8

- [0147] Si/rGO 및 Si/CNF/rGO 복합체는 모두 초기 용량(약 3743.8 mAh/g)이 높지만, 첫 번째 사이클(cycle)에서 용량 손실은 전해질 분해 및 불가피한 SEI 층 형성과 같은 비가역적 프로세스에 기인할 수 있다.
- [0148] Si/rGO 전극 재료(그림 S2a 참조)의 비용량은 100 사이클 후 277.3 mAh/g로 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 그래핀으로 코팅된 복합 전극이 여전히 리튬화/탈리튬화 공정 동안에 Si 입자 부피의 막대한 변화에 적응할 수 없어 전극 표면에 두꺼운 SEI 층이 형성되기 때문이다. 이 두꺼운 SEI 층은 전자 전도를 방해하고 결국 배터리 용량을 점진적으로 감소시킨다. 그러나, Si/rGO 복합 전극에 비해 Si/CNF/rGO 복합 전극은 더 나은 사이클 성능을 나타낸다.
- [0149] 조성 함량이 서로 다른 3개의 Si/CNF/rGO 복합 전극 중, Si:CNF/rGO = 3:2 전극은 실리콘 나노입자 함량이 가장 높기 때문에 3734.3 mAh/g의 가장 높은 초기 용량을 가지고 있다. 그러나, 사이클 수가 증가함에 따라 용량은 100 사이클 후 545.9 mAh/g로 크게 감소한다.
- [0150] 충전 및 방전 곡선(그림 S2b 참조)는 Si:CNF/rGO = 3:2 전극이 초기 용량이 상당히 높지만 첫 번째 방전 용량이 매우 낮고 쿨롱 효율도 상당히 낮음을 보여준다. 그러나, 전극의 CNF 및 그래핀 함량이 낮기 때문에 쿨롱 효율은 여러 사이클 후에 99.9 %에 도달할 수 있다. 더욱이, Si:CNF/rGO = 3:2 전극의 전도도가 나쁘고 많은 수의 실리콘 나노입자가 응집되기 쉬워 사이클 안정성이 떨어진다.
- [0151] Si:CNF/rGO = 2:3 복합 전극(그림 S2c 참조)의 경우, 비록 사이클 성능은 최고지만, 100 사이클 후 초기 용량(2339.1 mAh/g) 및 가역 비용량(462.9 mAh/g)이 가장 낮다. 이는 CNF와 그래핀 함량이 높기 때문에 가장 안정적인 전기 전도도를 가지고, 쿨롱 효율도 100%에 도달할 수 있으며, 그래핀 함량이 증가하면 사이클 안정성은

크게 향상되지만 전극의 비용량은 감소한다. 이는 이전 보고서와 일치한다.

- [0152] 복합 재료의 실리콘 함량은 복합 전극의 전도도와 실제 용량에 큰 영향을 미친다.
- [0153] 그러나, Si:CNF/rGO = 1:1 복합 전극은 가장 높은 비용량과 최고의 사이클 안정성을 가지고 있기 때문에 최고의 전극이다.
- [0154] 100 사이클 후에도 Si:CNF/rGO = 1:1 복합 전극은 약 964.68 mAh/g의 높은 비용량을 유지하며, Si:CNF/rGO = 1:1 복합 전극의 초기 쿨롱 효율은 26.0%에 불과하며, 이는 전해질과 그래핀 간의 접촉이 SEI 층을 형성하기 때문에 상당히 낮다.
- [0155] 그러나, 3회 사이클 후 쿨롱 효율은 93.8%로 증가했다(그림 S2d 참조).
- [0156] 분명히 Si:CNF/rGO = 1:1 복합 전극의 우수한 사이클 성능은 그래핀 코팅의 추가에 기인하는데, 이것은 전극의 전도성을 향상시키고 전해질과 실리콘 입자 사이의 직접적인 접촉을 방지하여 결과적으로 안정된 SEI 층의 형성을 촉진한다.
- [0157] 추가된 CNF는 제조 과정에서 다량의 실리콘 나노입자와 GO의 축적을 방지하여 rGO와 전해질 사이의 접촉 면적을 효과적으로 증가시킬 수 있다.
- [0158] CNF는 그래핀과 실리콘 사이의 3차원 가교 구조로 작용하여 Si 나노 입자의 부피 팽창 및 수축 과정에서 발생하는 그래핀 층의 탈착을 방지하고 전도성을 향상시켜 결국 대용량 및 사이클 안정성을 제공할 수 있다.
- [0159] 또한, 3차원 구조는 전자 및 이온 수송을 위한 빠르고 효과적인 채널을 제공하여, 결과를 통해 실리콘 나노입자에 첨가된 CNF와 환원된 GO의 총 함량이 증가함에 따라 100 사이클 이후 복합 전극의 전극 용량도 감소함을 알 수 있다.
- [0160] 복합 전극의 실리콘 함량의 차이로 인해 전극의 초기 용량도 다른데, 각 샘플의 화학반응 동역학을 더 잘 이해하기 위해, 도 9에 도시된 바와 같이, 10mHz ~ 100kHz 범위의 주파수와 5mVdl 진폭 비율에서 서로 다른 전극의 EIS 패턴을 조사하였다.
- [0161] 나이퀴스트 플롯(Nyquist plot)의 모든 곡선이 고주파 및 중간 주파수 영역에서 반원으로 나타나고 저주파 영역에서 기울어진 선으로 나타나는 것을 볼 수 있다. 이때, 반원의 직경은 활성 물질 입자 표면의 절연층을 통한 리튬 이온의 저항(R_{SEI}) 및 전하 전달 저항(R_{CT})와 관련이 있다.
- [0162] 사선은 전극 활성 물질내의 리튬 이온의 확산 저항에 해당하고, 확산 저항은 그에 상응하는 워버그 임피던스(Warburg Impedance, ZW)로 표현된다.
- [0163] 도 9a는 사이클링 후 Si/rGO 및 Si/CNF/rGO 전극의 나이퀴스트 플롯을 나타낸다. 예상대로, Si:CNF/rGO = 1:1, 2: 3 및 3:2 복합체의 R_{CT} 값은 각각 247.3, 372.0 및 374.3 Ω 이고, Si/rGO의 R_{CT} 값은 546.8 Ω 이다.
- [0164] Si:CNF/rGO = 1:1 복합 전극의 전하 전달 저항은 다른 복합 전극보다 훨씬 낮으며, Si:CNF/rGO = 1:1 전극층이 전자 및 전하의 전달을 효과적으로 향상시킬 수 있음을 보여준다.
- [0165] 따라서, 전하 전달 저항을 크게 줄이고 전극의 전기 화학적 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0166] 안정적인 SEI 층이 형성되었는지 여부를 추가로 평가하기 위해, 도 9b에 도시된 바와 같이, 100사이클 후 모든 샘플의 나이퀴스트 플롯을 조사하였다.
- [0167] Si:CNF/rGO = 1:1 전극은 12.0 Ω 의 R_{SEI} 값을 나타냈고, Si:CNF/rGO = 3:2 (17.9 Ω), Si:CNF/rGO = 2:3(36.7 Ω) 및 Si/rGO (58.2 Ω) 복합 전극보다 낮다. 이는 CNF의 삽입이 전극 표면에 SEI 층의 형성을 감소시켜 저항값을 감소시키는 데 유리하다는 것을 나타낸다.
- [0168] 도 9d는 각각 50 사이클 및 100 사이클 후, Si:CNF/rGO = 1:1 전극의 나이퀴스트 플롯을 각각 26.3 및 12.0 Ω 의 저항 R_{SEI} 값과 비교한다.
- [0169] 본 발명에서 분석한 활성 전극의 우수한 성능을 비교하기 위해, 우리는 각각 50 및 100 사이클 후 Si/rGO 전극의 R_{SEI} 값을 측정하였으며, R_{SEI} = 36.8 Ω 및 R_{SEI} = 58.2 Ω 의 저항 값이 각각 발생하였다.
- [0170] 도 9c에도시된 바와같이, 사이클 수가 증가할수록 저항값은 크게 변하지 않고 SEI 층이 안정화되는 경향이

있다. 이는 전극 구조가 크게 변하지 않았고, 전극의 구조적 안정성이 우수하여 리튬이온 전달을 위한 효과적인 채널을 제공하여 궁극적으로 전극의 전도도를 개선함을 보여준다.

[0171] EIS 스펙트럼에서 계산된 R_{CT} 및 R_{SEI} 값은 표 4에 나열되어 있다.

표 4

[0172]

샘플	$R_{CT}(\Omega)$	$R_{SEI}(\Omega)$
Si/rGO	546.8	58.2
Si:CNF/rGO = 1:1	247.3	12.0
Si:CNF/rGO= 2:3	372.0	36.7
Si:CNF/rGO= 3:2	374.3	17.9

[0173] 50 및 100 사이클 후 Si:CNF/rGO = 3:2 및 Si:CNF/rGO = 2:3 전극의 나이퀴스트 플롯 간의 비교가 그림 S3에 나와 있다.

[0174] 따라서, 복합 전극의 저항 값은 실리콘 나노 입자의 함량에 따라 달라질 것이라고 결론을 지을 수 있고, 실리콘 나노입자의 함량이 높을수록 R_{CT} 값이 높아짐을 확인할 수 있다.

[0176] 3. 결론

[0177] 본 발명에서는 CNF를 성공적으로 합성한 후 간단한 물리적 혼합 및 열 감소를 통해 실리콘 나노입자 Si/CNF/rGO 복합 전극을 제조하였다.

[0178] 샘플의 특성화를 통해 실리콘 나노입자의 표면에 rGO가 균일하게 캡슐화되어 있고, 탄소나노섬유가 Si/rGO에 감겨져 Si/CNF/rGO 복합체의 3차원 구조를 형성함을 확인하였다.

[0179] Si/CNF/rGO 복합 필름을 LIB 용 음극재로 사용했을 때, 우수한 전기 화학적 성능, 높은 사이클 안정성 및 높은 가역적 비용량을 나타냈다.

[0180] 전류 밀도가 0.1 Ag^{-1} 일 때 다음과 같은 관찰이 이루어졌다.

[0181] 즉, 100 사이클 후에도 초기 비용량은 1894.54 mAh/g , 비용량(Specific capacity)은 964.68 mAh/g 로 유지되었으며, 쿨롱 효율은 98.7%였다.

[0182] Si/CNF/rGO 복합체의 3차원 구조는 한편으로 전극의 안정성을 유지하고, 다른 한편으로 전자 및 이온 수송을 위한 빠르고 효과적인 채널을 제공한다.

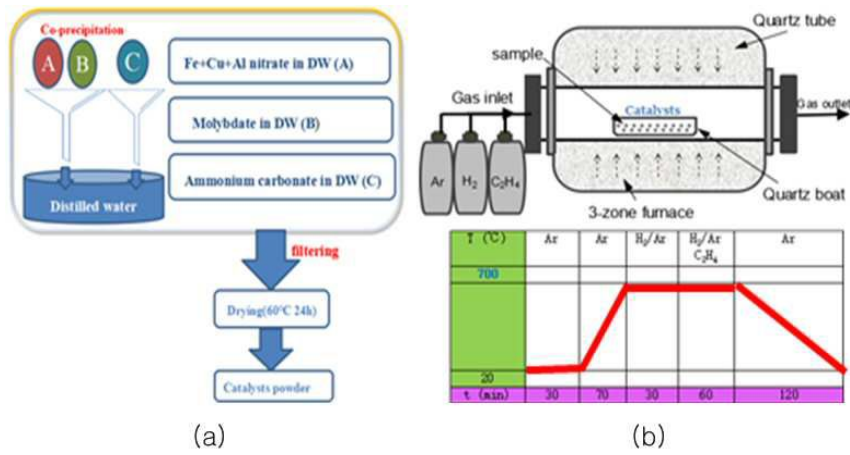
[0183] 이는 실리콘 나노입자의 표면에 코팅된 그래핀은 전극의 전도도를 향상시킬 뿐만 아니라 전해질과 실리콘 나노입자 간의 직접적인 접촉을 방지하여 안정적인 SEI 층을 형성한다.

[0184] 또한, 그래핀 코팅은 실리콘 나노입자의 부피 팽창 및 수축에 효과적으로 적응할 수 있으며 충전 및 방전 주기 동안 실리콘 나노입자가 파손되는 것을 방지할 수 있다.

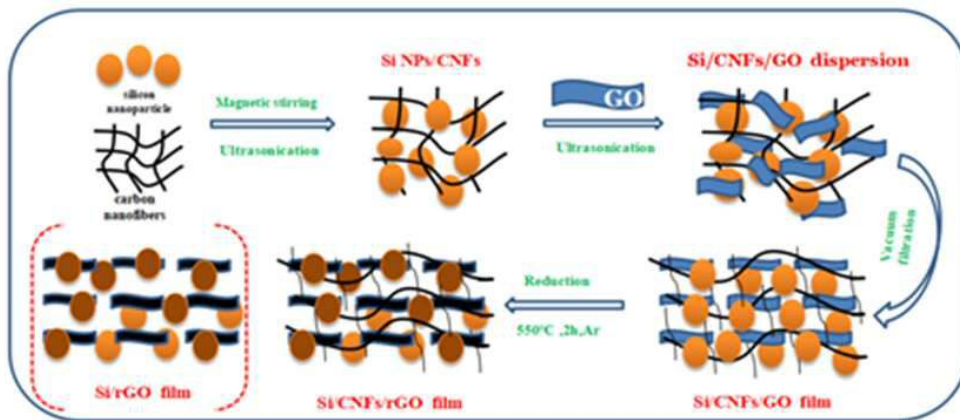
[0185] 상기한 바와 같은, 본 발명의 실시예들에서 설명한 기술적 사상들은 각각 독립적으로 실시될 수 있으며, 서로 조합되어 실시될 수 있다. 또한, 본 발명은 도면 및 발명의 상세한 설명에 기재된 실시예를 통하여 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다. 따라서, 본 발명의 기술적 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해 정해져야 할 것이다.

도면

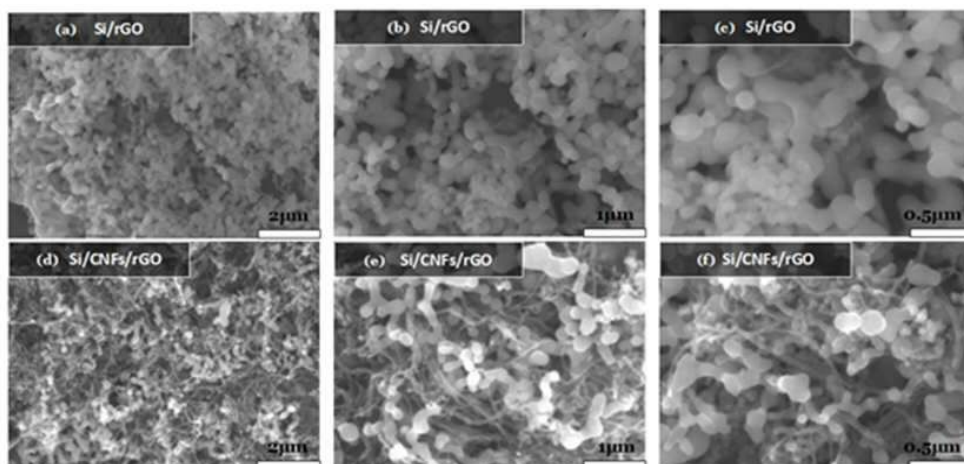
도면1



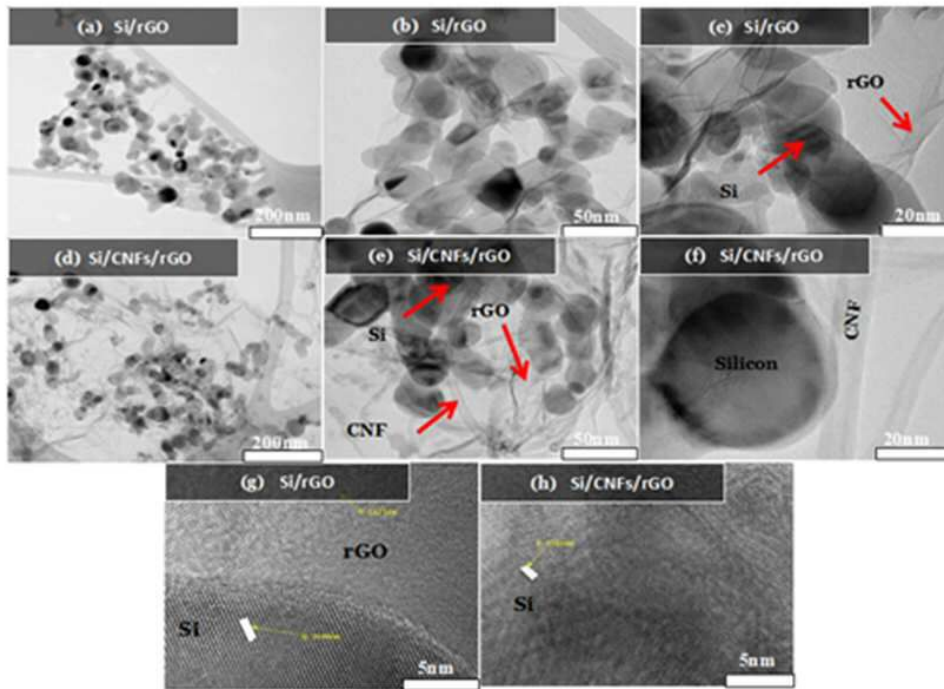
도면2



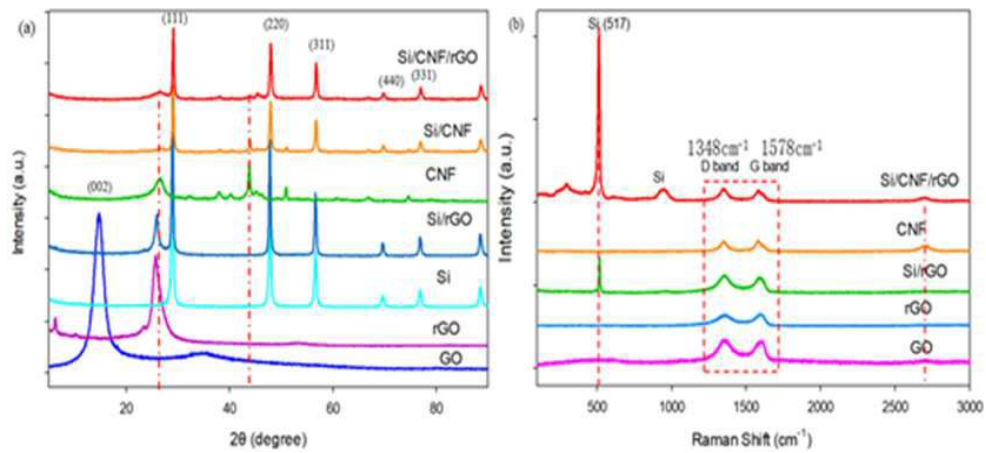
도면3



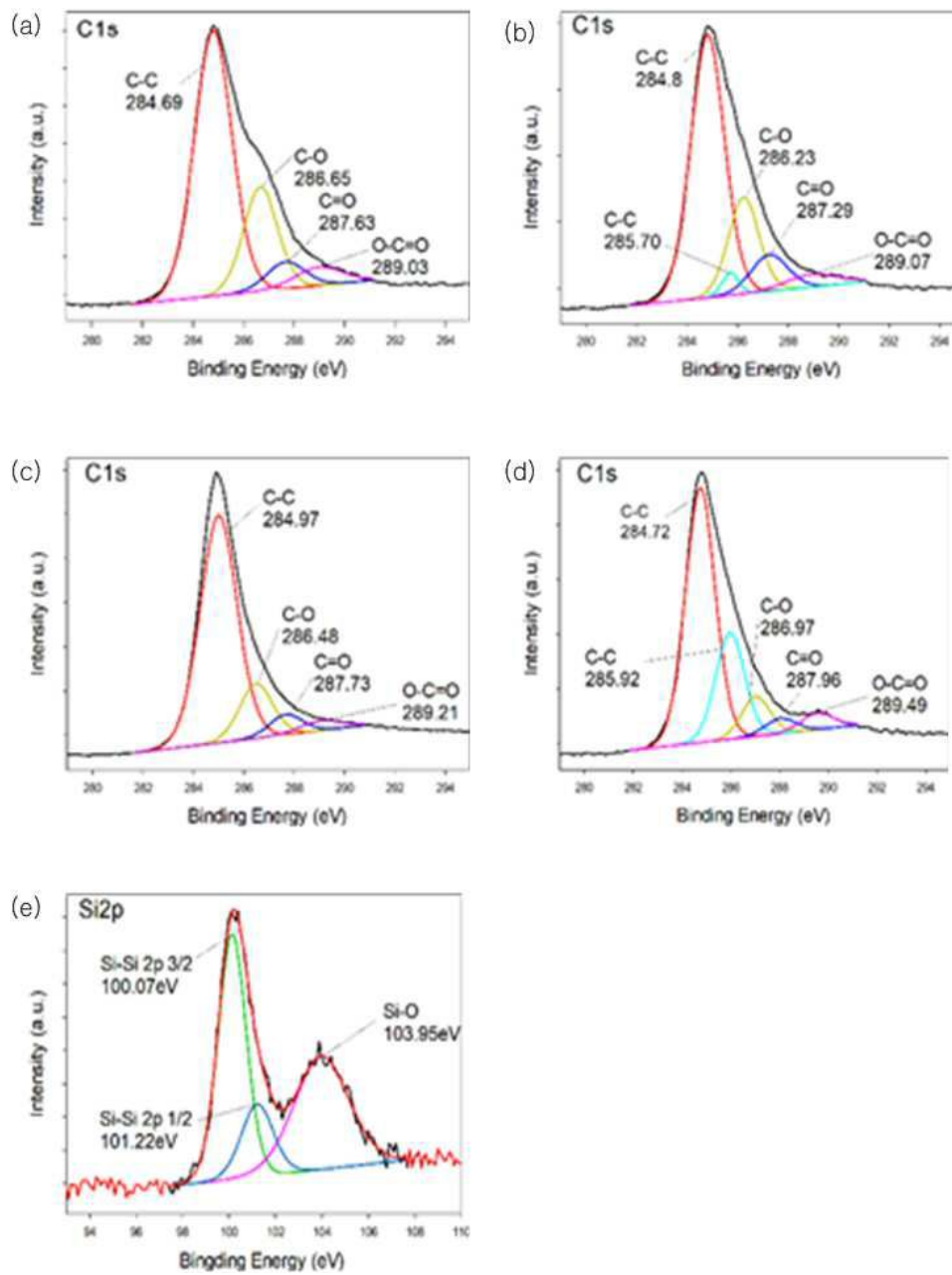
도면4



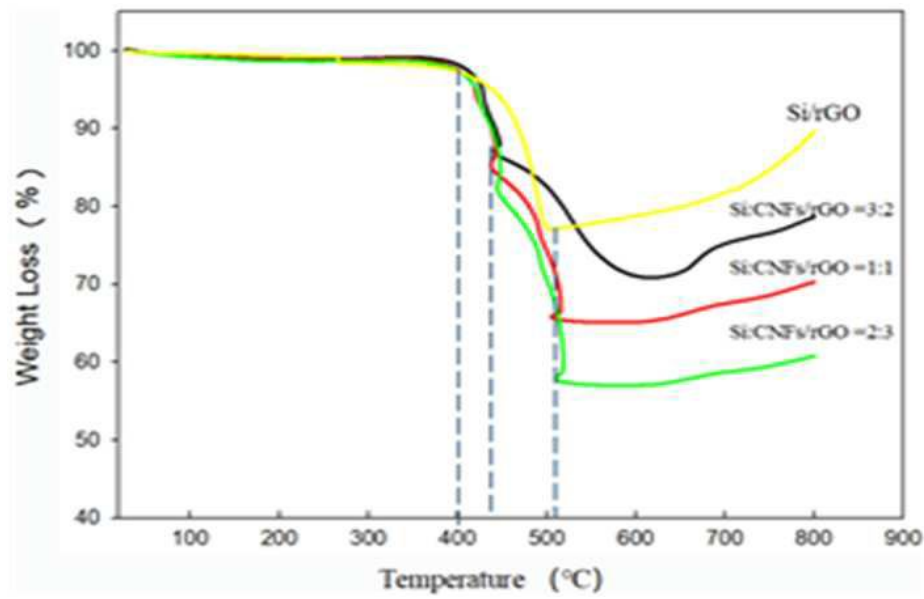
도면5



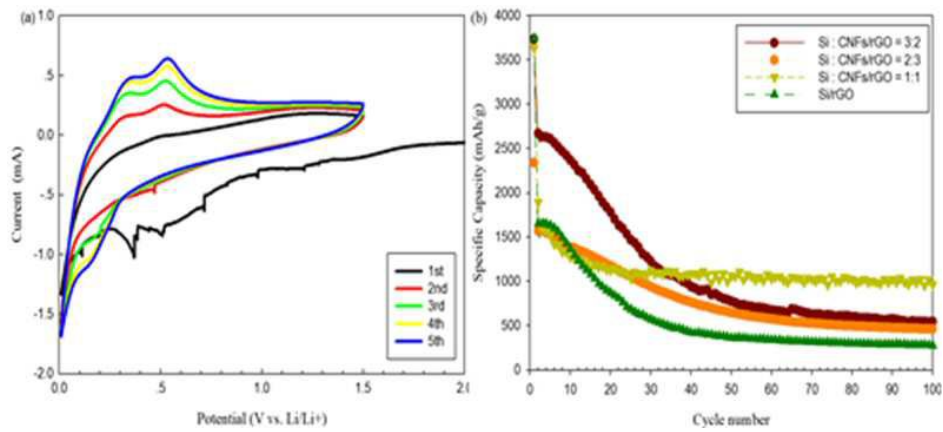
도면6



도면7



도면8



도면9

