

고성능 리튬이온전지의 음극 제작을 위한 표면구조가 다른 구형 실리카 나노입자의 합성

이경복¹, 김기출^{1,2*}¹목원대학교 도시환경화학공학과, ²목원대학교 신소재화학공학과

*e-mail: kckim30@mokwon.ac.kr

Synthesis of Spherical Silica Nanoparticles with Different Surface Structures for Fabrication of Anode Materials of Advanced Lithium-ion Battery

Kyung-Bok Lee¹ Ki-Chul Kim^{1,2*}¹Department of Urban Environmental Chemical Engineering, Mokwon University²Department of Advanced Chemical Engineering, Mokwon University

리튬이온전지에 적용 가능한 소재 중에서 실리온은 이론적 전기용량이 매우 크지만, 충전과 방전 과정 중에 발생하는 부피팽창률 또한 커서 리튬이온전지의 음극소재로 적용하기에 한계점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 다양한 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 고성능 리튬이온전지의 음극 제작을 위한 구형 실리카를 합성하였다. 특히 표면 구조가 다른 실리카를 합성하여 실리카 나노입자의 표면구조가 리튬이온전지의 성능에 미치는 효과를 조사하였다. 실리카 나노입자의 합성은 Stober method와 Microemulsion method를 이용하였고, 합성된 실리카 나노입자의 표면구조를 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM)으로 분석하였다. 연구결과 Stober method와 Microemulsion method를 이용하여 합성된 실리카는 표면이 매끄럽거나 메조포러스한 표면구조를 갖고 있었다. 따라서 표면구조를 제어하여 다양한 형상을 갖는 구형의 실리카 나노입자를 합성한 본 연구결과를 고성능 리튬이온전지의 음극 제작에 적용한다면 실리카 나노입자의 표면구조와 리튬이온전지 음극소재의 부피팽창 메커니즘 연구에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

1. 서론

최근 전기 자동차 및 휴대용 전자 장치에 대한 수요가 높아지면서 고성능 리튬이온전지에 대한 연구개발이 활발하게 진행되고 있다. 특히 세계 각국의 자동차 제조업체에서는 가까운 미래에 내연기관 자동차를 생산하지 않겠다고 발표하면서 차세대 전기자동차를 위한 리튬이온전지의 에너지밀도와 출력밀도 향상에 대한 연구개발의 필요성이 증대되고 있다.

리튬이온전지의 에너지 밀도를 높이기 위해서는 전기용량이 높은 전극소재의 개발이 필수적이다. 상용화 된 리튬이온전지의 음극 소재인 흑연(Graphite)은 372 mAh/g의 이론적 전기용량을 가지고 있어서 전기용량이 다소 낮은 한계점이 있다. 흑연을 대체할 물질로 SiO_x ($0 \leq x \leq 2$) 소재가 각광 받고 있는데, SiO_x 소재의 경우, 이론적 전기용량이 4200 mAh/g ~ 1965 mAh/g으로 흑연과 비교하여 매우 높다[1]. 또한 친환경적이며, 지각의 1/3정도를 구성하는 원소이므로 쉽게 구할 수 있다는 장점이 있다. 하지만 SiO_x 소재의 경우 리튬과 반응하는 과정에서 부피 팽창이 약 400 %에 이르는 문제점

으로 인하여 리튬이온전지의 음극소재로의 적용이 제한되고 있다[2]. 즉 SiO_x 계열은 충·방전동안 리튬과 전기화학 반응 과정 중에서 부피팽창으로 인해서 고체 전해질 계면(Solid Electrolyte Interface, SEI)이 지속적으로 형성되는 문제점이 있다[3]. 충·방전을 반복하는 과정에서 SEI 층이 형성될 때 액체 전해질의 소모가 발생하고, SEI 층이 지나치게 두껍게 형성되면 전기용량이 급격히 감소하고, 수명이 단축되는 단점이 있다. 이러한 SiO_x 기반 음극소재의 문제점을 해결하기 위하여 다양한 방법들이 제안된 바 있다. 즉 다공성 구조, 나노 분말, 나노 와이어, 나노 튜브 등 나노 구조의 소재를 적용하면 SiO_x 소재의 부피팽창을 문제를 완화시킬 수 있다고 보고되었다[4-6].

본 연구에서는 리튬이온전지의 음극소재 제작에 적용하기 위하여 Microemulsion method[7]를 이용하여 표면 형상 제어가 가능한 메조포러스 실리카(Mesoporous Silica) 나노입자를 합성하였다. 또한 메조포러스 실리카와 비교하기 위하여 Stober method[8,9]를 이용하여 표면이 매끈한 형태의 Solid Silica 나노입자를 합성하였고, 리튬이온전지의 음극소재로 적용하기 위하여 전기화학적 특성을 비교 평가하였다.

2. 실험방법

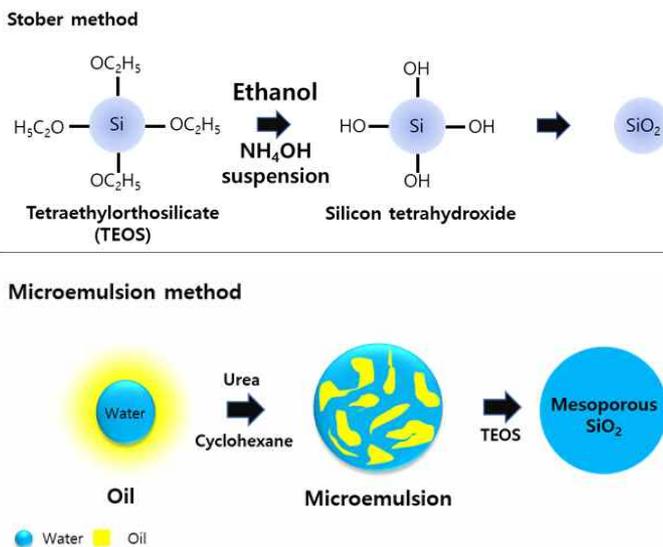
메조포러스 실리카 나노입자를 합성하는 메커니즘은 다음과 같다. Microemulsion은 물, 오일 및 계면활성제의 열역학적 혼합물이다. 오일에 용해된 혼합물에 TEOS가 혼합물 계면에 물과 접촉하여 가수분해 및 축합 반응이 발생한다. 염기성 용액에서 반응 혼합물은 음전하를 가진 Silicate 모노머 및 올리고머가 포함되어 있다. Silicate는 쿨롱 상호작용(coulomb interaction)에 의해 양이온성 계면활성제의 head-groups에 결합할 수 있다. 축합 반응이 진행되면서 부분적으로 축합된 Silicate의 양은 감소하고 완전히 축합된 Silicate의 양은 증가한다. 이러한 Silicate는 이온화될 수 없다. 결과적으로 Silicate의 총 음전하 밀도가 감소한다. 전하 균형을 유지하기 위해 여러 결합을 갖는 계면활성제의 headgroup 면적이 증가한다. 따라서 계면활성제로 둘러싸인 물-기름 계면의 곡률이 양의 방향으로 증가하고 이 계면은 구형 또는 원통형과 같은 닫힌 구조를 형성할 수 있다. 이러한 닫힌 구조에서, 계면활성제-Silicate 시스템은 emulsion 단계에서 유화되며 micelles 또는 micellar emulsion이 형성된다. 이러한 micelles의 응집은 반복적인 중간기의 형성으로 이어진다. 이 중간기는 나노입자의 성장으로 작용하며 나노입자가 성장하기 시작하면 각 나노입자 주위의 miroemulson 구조가 재배열된다. 이러한 과정에서 나노입자의 전체 구조가 주름 형태를 만들며 Mesoporous 구조가 형성된다.

표면이 매끈한 실리카 나노입자를 합성하는 Stober method는 실리카의 전구체인 Tetraethyl orthosilicate (TEOS)가 에탄올과 반응하여 가수 분해되며, 축매로 NH₄OH와 반응하여 축합 반응이 일어나 실리카 나노입자가 형성된다.

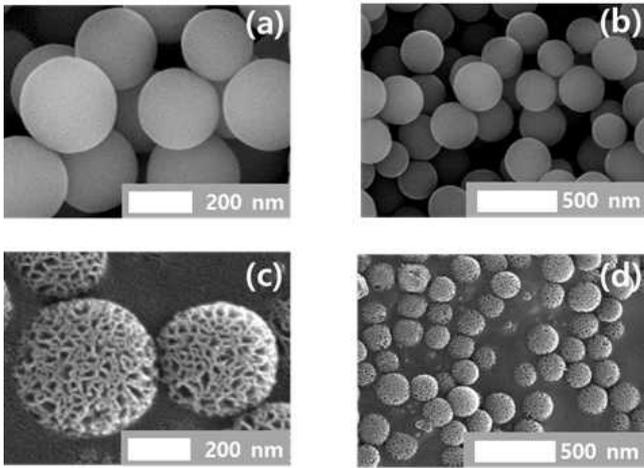
Solid 실리카 나노입자의 합성은 TEOS(Samchun, 95%), Ammonium hydroxide solution(NH₄OH, Sigma-Aldrich, 28%), Ethyl Alcohol(C₂H₅OH, Samchun, 99.9%)을 사용하였고 물은 Younglin 사의 aqua MAX-Ultra System을 사용하였다. 메조포러스 실리카 나노입자의 합성은 TEOS(Samchun, 95%), Urea(CH₄N₂O, Daejung, 98%), 1-Butanol(C₄H₁₀O, Samchun, 99%), Cetylpyridinium bromide hydrate(CPB, Sigma-Aldrich, 98%), Hydrochloric acid(HCl, Samchun, 35~37%)와 Younglin 사의 물을 사용하였다.

Solid 실리카 나노입자의 합성은 Stober method에 따라 합성되었다. 400 mL 비커에 Ethanol 43.2 g, 탈이온수(DIW) 13.89 mL를 혼합한 후 10분간 교반하였다. 그 후 실리카 전구체인 TEOS 2.72 g을 넣고 동일 조건에서 5분간 교반을 시킨다. 다음으로 Ammonium hydroxide solution 1.38 g을 첨가하였고 6시간 동안 상온에서 교반을 진행하였다. 합성된 Solid Silica는 원심분리기를 이용하여 12000 rpm으로 Centrifuge를 진행하였다. 그 후 수득된 powder를 에탄올과 DIW를 이용하여 수소 이온 농도 지수(pH)가 7이 될 때 까지 충분히 세척하였다.

Mesoporous 실리카는 Microemulsion method를 이용하여 합성하였다. 먼저 상온에서 CPB 0.5 g과 Urea 0.3 g을 물 15 mL에 용해시켰다. 이어서 15 mL의 Cyclohexane 및 1-Butanol 0.46 mL를 용액에 첨가하였다. 빠르게 교반하면서 TEOS 1.25 g을 혼합 용액에 dropwise 하였다. 그 후 30분간 교반을 진행 시켰으며, 혼합물을 70 °C에서 16시간 동안 교반을 진행하였다. 합성된 Mesoporous 실리카를 원심분리기를 이용하여 15000 rpm으로 centrifuge를 진행했으며, 수득된 powder를 물과 아세톤을 이용하여 3회 세척해주었다. 계면활성제 제거를 위해 Mesoporous 실리카 나노입자를 Ethanol 50 mL 와 HCl 4 mL 혼합 용액에 분산시켜 70 °C에서 24 hr 동안 교반을 진행하였다. 교반 후 에탄올과 물을 이용하여 수소 이온 농도 지수(pH)가 7이 될 때 까지 충분히 세척하였다.



[그림 1] 실리카 나노입자의 합성 메커니즘 (a) Stober method(매끈한 실리카 나노입자 합성), (b) Microemulsion method(메조포러스 실리카 나노입자 합성)



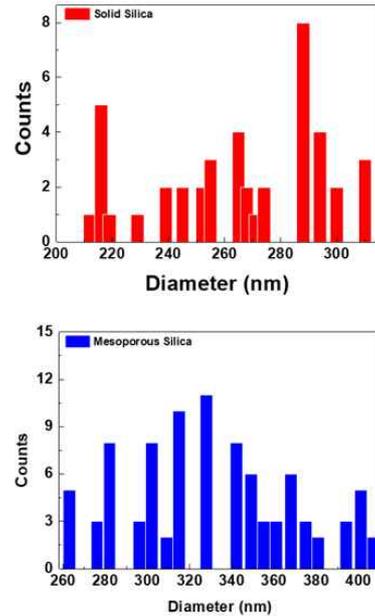
[그림 2] 합성된 실리카 나노입자의 전계방출형 주사전자현미경 (FE-SEM) 분석 결과. (a, b) Stober method로 합성한 Solid 실리카, (c, d) Microemulsion method로 합성한 Mesoporous 실리카. (a, c)는 20 만배, (b, d)는 10 만배

3. 실험결과 및 고찰

Stober method를 이용하여 실리카 나노입자를 합성할 경우 구형의 나노입자가 생성되며, 입자 형성 시 영향을 주는 요인들로는 물과 NH_4OH 의 농도에 영향을 받는다. 물과 NH_4OH 의 농도가 증가하면 더 큰 입자가 형성되지만 입자 크기 분포가 넓어지는 문제점이 있다. TEOS의 농도는 생성된 입자의 크기에 반비례한다. TEOS의 농도가 높아지면 더 많은 핵을 생성하며 이로 인해 더 작은 입자들이 합성되며 입자들의 크기가 더 다양해질 수 있다. Stober method와 마찬가지로 Microemulsion method를 이용하면 구형의 실리카 나노입자가 생성된다. 물과 오일의 비율, 계면활성제의 양, 교반속도 등이 입자 형성에 영향을 준다. 본 연구에서는 균일한 교반을 위해 450 rpm으로 진행하였다. 합성된 실리카는 층분리가 일어나지 않아 15000 rpm으로 강하게 Centrifuge하여 실리카 현탁액에서 Powder를 수득했다.

실리카 나노입자의 표면구조를 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, JEOL, JSM-6500F)으로 분석하였고, 그 결과를 [그림 2]에 나타내었다. (a)와 (b)는 Solid Silica의 표면형상이며 (c)와 (d)는 메조포러스 실리카의 표면형상이다. Solid Silica의 경우 표면에 주름 없이 매끈한 형상을 가지고 있으며 Mesoporous Silica의 경우 Solid Silica와 다르게 표면에 주름을 확인할 수 있었다. 또한 Mesoporous Silica를 합성할 때 다른 알킬 사슬 길이를 갖는 알코올 용매를 사용하면 표면의 주름을 조절할 수 있다. [그림 3]은 합성된 Silica 나노입자를 분석하여 입자의 분포를 Histogram

으로 그린 것이다. Solid Silica 나노입자의 평균 지름은 약 270 nm이며 Mesoporous Silica의 평균 지름은 약 330 nm이다. [그림 3]에서 볼 수 있는 것처럼 합성된 실리카 나노입자의 크기 분포가 다소 다양하여 나노입자의 크기는 평균 크기 ± 50 nm 입자들이 다양한 크기로 합성되었다.



[그림 3] 합성된 실리카 나노입자의 크기 분포 Histogram. (a) Solid Silica Nanoparticles, (b) Mesoporous Silica Nanoparticles

4. 결론

본 연구에서는 리튬이온전지의 음극 소재용 실리카 나노입자를 합성하였다. 특히 합성 방법을 다르게 적용하여 표면구조가 매끈한 형태의 실리카 나노입자와 표면에 주름을 갖고 있는 메조포러스 실리카 나노입자를 합성하였다. 표면구조를 제어하여 다양한 형상을 갖는 구형의 실리카 나노입자를 성공적으로 합성한 본 연구의 결과를 리튬이온전지의 음극제작에 적용한다면 실리카 나노입자의 표면구조와 리튬이온전지의 음극소재 부피팽창 메커니즘 연구에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

Acknowledgement : 본 연구는 2021년도 산학협동재단의 지원을 받아 수행되었음. (This work was supported by Korea Sanhak Foundation(KSF) in 2021.)

참고문헌

[1] Q. Si et al, "Improvement of cyclic behavior of a ball-milled SiO and carbon nanofiber composite anode for Lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*,

- Vol. 196, pp. 9774-9779, 2011.
- [2] Wei-Jun Zhang, "A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries", *Journal of Power Sources*, Vol. 196, pp. 13-24, 2011.
- [3] Jie Xiao et al, "Stabilization of Silicon Anode for Li-Ion batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 157, pp. 1047-1051, 2010.
- [4] Yan Yao et al, "Interconnected Silicon Hollow Nanospheres for Lithium-Ion Battery Anodes with Long Cycle Life", *Nano Letters*, Vol. 11, pp. 2949-2954, 2011.
- [5] Aaron M. Chockla et al, "Tin-Seeded Silicon Nanowires for High Capacity Li-Ion Batteries", *Chemistry of Materials*, Vol. 24, pp. 2378-3745, 2012.
- [6] Guangyu Zhao et al, "Electrodeposited Si film with excellent stability and high rate performance for lithium-ion battery anodes", *Materials Letters*, Vol. 76, pp. 55-58, 2012.
- [7] Dokk-Sik Moon et al, "Tunable Synthesis of Hierarchical Mesoporous Silica Nanoparticles with Radial Wrinkle Structure", *Langmuir*, Vol. 28, pp. 12341-12347, 2012.
- [8] Werner Stober et al, "Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 26, pp. 62-69, 1968.
- [9] Hwa-Min Kim et al, "Sonochemical synthesis of silica particles and their size control", *Applied Surface Science*, Vol. 380, pp. 305-308, 2016.