

# 리튬이온전지의 음극용 SiO<sub>2</sub>@GO 나노복합전극의 제작

김재혁, 김기출\*

목원대학교, 도시환경화학공학과

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

## Fabrication of SiO<sub>2</sub>@GO Nanocomposite Electrodes as A Lithium Ion Battery Anodes

Jae-Hyuk Kim, Ki-Chul Kim\*

Department of Urban Environmental Chemical Engineering, Mokwon University

### 요약

SiO<sub>2</sub> 음극 소재는 1600 mAh/g의 수준의 높은 이론적 전기용량을 가지고 있으며, Si과 비교하여 충방전 시에 부피변화가 작기 때문에 높은 전기용량의 리튬이온전지 음극 소재로 많은 연구가 진행되고 있는 물질이다. 그래핀은 2차원 평면구조를 가지고 있으며, 높은 전기전도도 특성과 유연한(flexible) 특성을 가지고 있다. 따라서 높은 이론적 전기용량을 갖는 SiO<sub>2</sub> 나노입자와 그래핀 옥사이드(GO, Graphene Oxide)를 복합화하면 리튬이온전지의 충방전 시에 부피 팽창에 의해 SiO<sub>2</sub> 나노입자가 깨지는 것을 완화시켜 높은 전기용량과 충방전 수명특성이 향상될 것으로 기대된다. 본 연구에서는 졸-겔 공정으로 실리카 나노입자를 합성하였고, Hummer's method로 GO를 합성하였다. 합성된 실리카 나노입자와 GO를 복합화하여 리튬이온전지의 음극으로 제조하면, 높은 전기용량과 충방전시 수명특성이 향상될 것으로 기대된다.

### 1. 서론

리튬이온전지는 양극과 음극에서 리튬 이온의 산화 환원 반응으로 전기에너지를 저장하는 장치이다. 즉, 전기에너지를 화학에너지로 저장하고, 필요시에 화학에너지를 전기에너지로 공급하는 장치이다. 리튬이온전지를 구성하는 4대 요소는 양극, 음극, 전해질 및 분리막인데 양극과 음극은 산화 환원반응이 일어나는 장소를 제공하여 충전할 때 양극에서 나오는 리튬이온을 음극인 흑연에서 받아들여 LiC<sub>6</sub>를 형성하고, 방전시에는 흑연에 결합되어 있던 리튬이온이 양극으로 이동하여 환원되는 구조로 동작된다. 흑연은 층상구조를 가지고 있기 때문에 리튬이온의 출입이 용이하므로 리튬이온전지의 음극 소재로 상용화되어 광범위하게 사용되고 있다. 그러나 흑연의 이론적 전기용량이 372 mAh/g으로 크지 않고, 반복되는 충방전에 따른 구조적 열화 때문에 음극재로서의 한계점이 존재한다 [1]. 단위 질량당 에너지 저장밀도가 높은 리튬이차전지를 개발하기 위해서는 높은 이론적 전기용량을 갖는 소재가 필요하다. 여러 후보 중 '실리콘(Si)'은 상용화된 흑연에 비해 10 배 이상의 에너지 밀도를 갖는다. 흑연이 370 mAh/g 정도의 전기용량을 갖는 것과 비교하여 Si은 4200 mAh/g 높은 이론적 전기용량을

갖는다. 하지만 높은 이론적 전기용량에도 불구하고 리튬이온전지의 음극재로 실리콘을 사용할 경우 충·방전이 진행되는 동안에 리튬이온의 삽입 및 탈리 과정에서 약 400 %의 부피 팽창이 일어나기 때문에 활물질의 파쇄(pulverization)가 일어나게 된다[2]. 전기적으로 단락된 부분들로 인해 저항이 증가하여 급격한 용량감소가 발생하고 전기전도도가 낮아져 전극 수명 특성이 저하되는 문제점으로 상용화하는데 어려움이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 실리콘 나노구조물, 중공체, 다공체 등 다양한 실리콘 나노입자 연구 중이지만 비싼 비용과 번거로운 공정을 동반하고 불안정한 전해질 계면에 의해 상용화가 어려운 측면이 있다.

SiO<sub>2</sub>는 Si보다 전기용량이 낮은 1600 mAh/g 전기용량을 갖지만 흑연과 비교하여 여전히 높은 이론적 전기용량을 보이고, 충방전 시 부피 변화가 Si보다 작기 때문에 음극소재로 적용할 수 있다[3]. 리튬은 그래핀의 벤젠링을 통과하여 저장될 수는 없으며[4], 무질서하게 배열된 그래핀 층 사이의 공극(vacancy)이나 결합(defect) 등에 저장될 수 있어 저장용량을 흑연의 이론 용량(372 mAh/g)보다 확장할 수 있다[5]. 임의로 응집된 그래핀 층이 더욱 큰 가역 전기용량(470 mAh/g)을 나타낸다고 보고되었다[6]. 때문에 그래핀

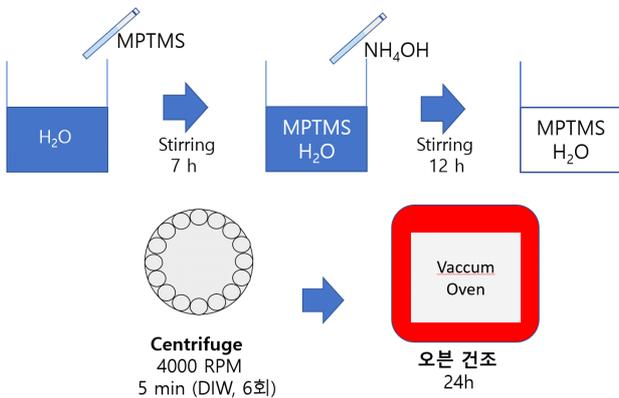
소재를 리튬이온전지의 음극재 또는 고용량 커패시터의 전극으로 적용하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다. 그래핀과 약 40 nm 크기의 Si 입자의 질량을 기준으로 1:1로 단순 혼합하여 제작한 복합 음극의 대하여 전기화학적 특성을 측정한 결과 30 cycle까지 가역 전기용량 1168 mAh/g 이상, 쿨롱효율 93% 이상의 우수한 성능이 보고되었다[7]. 이것은 Si/그래핀 복합체가 Si의 큰 부피 변화를 수용할 수 있고 밀접한 전기적 접촉성을 유지하고 있기 때문이다[8].

본 연구에서는 졸-겔 공정으로 제조한 실리카 나노입자와 Hummer's method로 제조한 GO를 실리카 나노입자의 질량을 기준으로 다양한 비율로 혼합하여 슬러리를 제작하고, 코인셀의 나노복합전극으로 제조하여 전기화학적 특성을 분석한다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 SiO<sub>2</sub> 나노입자의 합성

실리카 나노입자는 sol-gel 공정으로 합성하였다[9]. 합성 실험에서는 MPTMS, H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>OH을 사용하며, MPTMS (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane)는 Alfa Aesar사에서 구매한 제품을, NH<sub>4</sub>OH solution, 암모니아수 (25.0~30.0 %)은 SAMCHUM사에서 구매하였다. 200 mL 비커에 탈이온수 100 g과 MPTMS 5 g을 혼합하고 상온에서 교반해준다. 이때, MPTMS의 오일 방울이 작아지고 7시간 이상 교반하면 상기 혼합액이 투명해진다. 오일 방울이 작아졌을 때 NH<sub>4</sub>OH 0.1 mL를 천천히 첨가해준 후 상온에서 12 시간 교반하여 반응시킨다. 이때 용액의 색이 하얗게 변하는데 실리카가 합성되고 있기 때문이다. 상기 용액의 침전된 파우더를 수득하기 위해 원심분리기로 침전물을 모아준다. 모아진 침전물을 DI water로 세척해주는데 pH가 중성이 될 때까지 진행해준다. 이후 진공 오븐에서 건조한다.

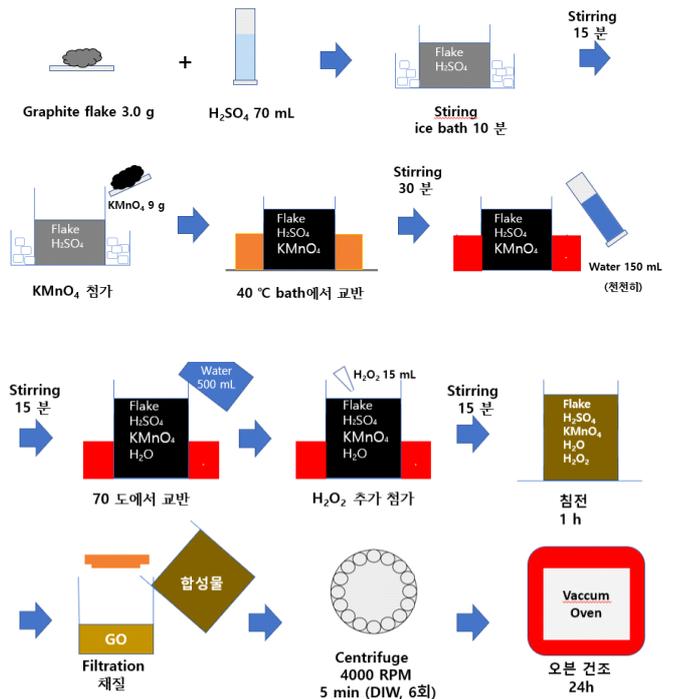


[그림 1] SiO<sub>2</sub> 나노입자 합성 방법의 개략도

### 2.2 Graphene Oxide의 합성법

Graphene Oxide의 합성은 Ji Chen 외 3명이 보고한 개선된 Hummer's method의 합성법을 참고하여 실험하였다 [11]. Graphite flakes(99% Carbon, 100 mesh)는 ALDRICH사 제품을, 황산(sulfuric acid, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 95 %)은 SAMCHUN사의 제품을 사용하였고, KMnO<sub>4</sub>는 DUKSAN사의 제품을, 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30%)는 JUNSEI사의 제품을 사용하였다.

1L 비커에 Graphite flake 3.0 g과 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 70 mL를 혼합하여 ice bath에서 5분 교반한다. KMnO<sub>4</sub> 9.0 g을 천천히 첨가한다, 이때, 20 °C 이하 유지하여 첨가한다. 40 °C의 water bath로 옮기고 30분 교반해주고 상기 혼합액을 70 °C의 water bath로 옮기고 150 mL의 Di water를 추가하여 15분 동안 교반한다. 물을 첨가시 매우 천천히 첨가해야한다. 그렇지 않으면 급격한 가열 반응으로 인해 위험할 수 있다. 1차 물 첨가 후 15분 동안 교반해주고 500 mL의 물을 추가로 첨가해준다. 물을 추가로 첨가하고 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 15 mL를 이어서 첨가한다. 반응이 끝나면 용액의 색깔이 주황색으로 변한다. 반응 후 1시간 ~ 1시간 30분 침전시킨 후 체질하여 상층액 및 이물질을 거르고 하층액과 침전물을 남긴다. 원심분리기를 사용하여 침전물을 분리하고 pH가 중성이 될 때까지 Di water로 세척해준 후 진공 건조를 하여 GO를 수득한다.



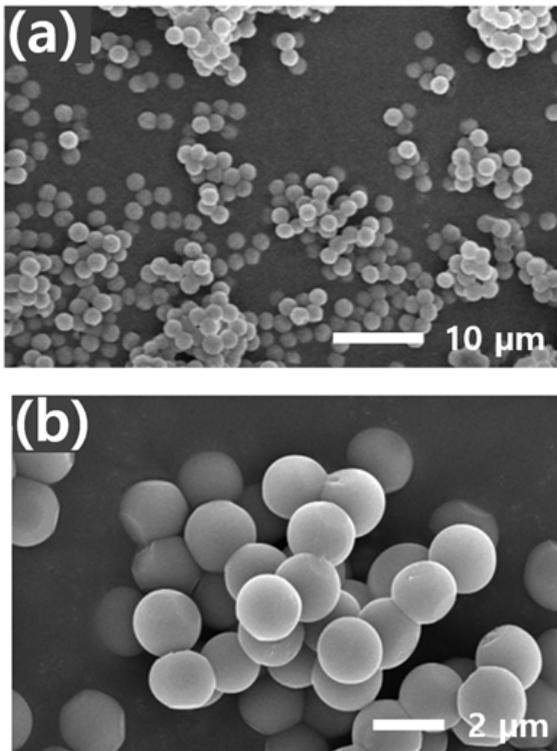
[그림 2] graphene Oxide 합성법의 개략도

### 2.3 SiO<sub>2</sub>/GO 복합전극과 Coin Cell 제조 방법

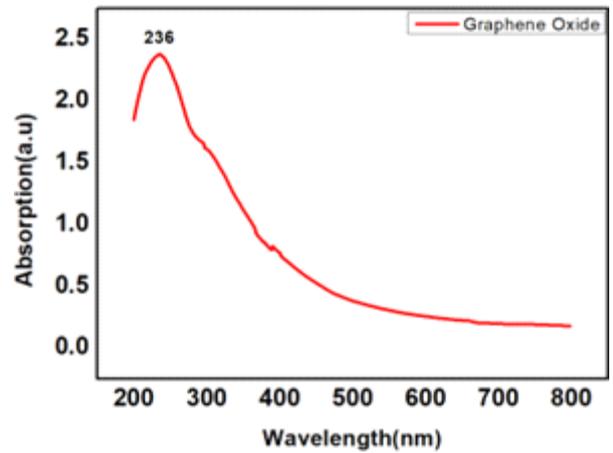
코인셀의 상대 전극은 Li foil(Alfa aesar, Lithium foil, 0.75mm thick x 19 mm wide, 99.9% (metals basis)이다. case(cup)에 Li foil을 붙이고 전해액(LiPF<sub>6</sub>)을 0.5 mL 떨어뜨리고 분리막(Cellgard 2400)을 붙인다. 그 후, 전해액(LiPF<sub>6</sub>)을 0.5 mL 떨어뜨려 Cu Foil에 casting한 SiO<sub>2</sub>/Graphene Oxide 복합체를 잘 붙인다. 그 위에 Gasket과 Spacer disk, Wave spring, Case(lid)를 올려 crimping 해준다. 음극은 활물질로 SiO<sub>2</sub>/GO(60 wt%) + 도전재(20 wt%) + 바인더(20 wt%) 적정 비율로 배합 후 도포, 건조하여 cell로 제작할 예정이다. 이후 전기화학적 성능을 CV(Cyclic Voltammetry), CD (Charge-Discharge)평가로 진행한다.

### 3. 실험결과 및 고찰

합성된 SiO<sub>2</sub>는 [그림 3]와 같이 FE-SEM를 통해 분석하였고 합성된 실리카의 평균 입자 크기는 약 1.8 μm 수준임을 확인했다. 합성된 Graphene Oxide는 건조된 이후 Di water와 혼합하여 초음파 분산시킨 후 UV Visible spectra [그림. 4]로 분석하였다.



[그림 3] 실리카의 FE-SEM 이미지. (a) 5k 배율 (b) 20k 배율



[그림 4] GO의 UV-Visible 분광분석의 흡광도

탄소계 물질 GO를 SiO<sub>2</sub>와 혼합할 경우 실리콘 계열 물질의 충방전 시 높은 부피 변화율을 완충하는데 도움이 되며, 이로 인해 SiO<sub>2</sub>의 높은 이온 용량을 안정적으로 선보일 것으로 기대된다.

### 4. 결론

본 연구에서는 졸-겔 공정으로 평균 입자 크기가 약 1.8 μm의 크기를 갖는 실리카 나노입자를 합성하였고, 개량된 Hummer's method를 이용하여 Graphene Oxide를 성공적으로 합성하였다. 이를 SiO<sub>2</sub>/GO 나노복합화하여 슬러리로 제조한 후 코인 셀로 제조하여 리튬이온전지의 음극(Anode)로 적용할 것이다. 실리콘-탄소계 복합체는 향상된 전기화학적 성능으로서 안정적인 cycling, 전기용량, 배터리 수명 특성을 보일 것으로 기대된다.

Acknowledgement : 이 논문은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2022R1F1A1074745).

#### 참고문헌

- [1] Jae-won Lee, et al, "Research Trend of Electrode Materials for Lithium Rechargeable Batteries", *J. Korean Powder Metall. Inst.*, Vol. 21, No. 6, pp. 473-479, June, 2014.
- [2] Xiao, J. Xu. et al, "Stabilization of Silicon Anode for Li-ion Batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 157, No. 10, pp. A1047-A1051, June, 2010.

- [3] Kwang Man Kim. et al,“Electrode Properties of Graphene and Graphene-Based Nanocomposites for Energy Storage Devices” *Korean Chem. Eng. Res.*, Vol. 48, No. 3, pp. 292-299, June, 2010.
- [4] G. Wang, et al,“Sn/Graphene Nanocomposite with 3D Architecture for Enhanced Reversible Lithium Storage in Lithium Ion Batteries”, *J. Mater. Chem.*, Vol. 19, No. 3, pp, 8378-8384, June, 2009.
- [5] T. Suzuki, et al, “Theoretical Study on Storage States of Li Ions in Carbon Anodes of Li Ion Batteries Using Molecular Orbital Calculations,” *Carbon*, Vol. 41, pp. 1933-1939, April, 2003.
- [6] S. Gautier, et al,“Influence of the Pyrolysis Conditions on the Nature of Lithium Inserted in Hard Carbons,”*J. Phys. Chem.A.*, Vol 105, No. 24, pp. 5794-5800, May, 2001.
- [7] S-L. Chou, et al,“Enhanced Reversible Lithium Storage in a Nanosize Silicon/Graphene Composite,” *Electrochem. Commun.*, Vol. 12, pp. 303-306, December, 2010.
- [8] M. K. Kim, et al, “Protective carbon-coated silicon nanoparticles with graphene buffer layers for high performance anodes in lithium-ion batteries”, *Applied Surface Science*, Vol. 467-468, pp. 926-931, February, 2019.
- [9] Yong Geun Lee.et al, “Preparation of Highly Monodispersed Hybrid Silica Spheres Using a One-Step Sol-Gel Reaction in Aqueous Solution”, *Langmuir*, Vol. 23, No. 22, pp. 10875-10878, September, 2007.
- [10] Ji Chen. et al, “An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide”, *carbon*, Vol. 64, pp. 225-229 , November, 2013.