

고성능 리튬이온전지를 위한 실리카 나노입자의 최적 합성 조건

조주완, 김기철*

목원대학교 식품제약학부

e-mail: kckim30@mokwon.ac.kr

Optimal Synthesis Condition of Silica Nanoparticles for Advanced Lithium-Ion Batteries

Ju-Wan Cho, Ki-Chul Kim*

Dept. of Division of Food and Pharmaceutical Technology, Mokwon University

요약

전기자동차의 고속 충전을 위해서는 높은 전기용량의 리튬이온전지 개발이 필요하다. 현재 상용 음극재로 사용되고 있는 흑연은 372 mAh/g의 이론적 전기용량을 가지고 있어 고속 충전에 한계가 있다. 고속 충전을 위해 높은 이론적 전기용량을 갖는 실리콘 계열 소재가 주목을 받고 있다. 본 연구에서는 음극재의 고성능화를 위해 균일하고 작은 크기의 실리카(SiO_2) 나노입자를 합성하였고, 반응 시간, 촉매의 비율, 합성 온도 등을 달리하여 최적의 합성 조건을 탐색하였다. 합성된 실리카 나노입자의 표면 구조를 주사전자현미경으로 분석하였고, FT-IR 분광학 분석을 통해 실리카 나노입자임을 확인하였다. 그 결과, 반응 시간과 촉매의 비율에 따라 실리카 나노입자의 크기가 비례하였고, 합성 온도가 높아질수록 실리카 나노입자는 작아지는 경향을 나타내었다. 향후 작고 균일한 실리카 나노입자를 합성하여 리튬이온전지 음극재에 적용한다면 고성능의 리튬이온전지 개발이 가능할 것으로 기대된다.

1. 서론

지구 온난화를 지연시키는 탄소중립 목표 달성을 위해 현대차, 제너럴모터스, 폭스바겐 등 세계적인 자동차 기업들은 내연기관차의 생산 비중을 점차 줄이고, 전기자동차 생산을 확대하는 전략을 추진하고 있다. 전기자동차 시장에서 경쟁력 확보를 위해 해결해야 할 주요 기술적 과제 중 하나는 고속 충전의 실현이며, 이를 달성하기 위해서는 높은 전기용량을 갖는 음극재를 적용한 리튬이온전지의 개발이 필요하다. 리튬이온전지의 음극재로 널리 사용되고 있는 흑연(graphite)은 우수한 수명 특성과 구조적 안정성으로 인해 상용화 초기부터 현재까지 지속적으로 활용되고 있다. 하지만 흑연은 372 mAh/g의 이론적 전기용량을 갖고 있어 고속 충전에 한계가 있다. 10분 이내에 리튬이온전지를 충전시키기 위해서는 높은 전기용량을 갖는 음극재를 적용한 리튬이온전지의 개발이 필요하다. 이를 위해 이론적 전기용량이 4,200 mAh/g인 실리콘(Si)을 리튬이온전지의 음극재로 적용하는 연구가 활발하게 진행되고 있다. Si는 흑연의 전기용량보다 10배 이상의 높은 이론적 전기용량을 제공하지만, 충전/방전 과정에서 약 400%에 이르는 부피팽창이 발생하여 전지의 가역성과 수명 특성에 치명적인 악영향을 미치는 문제점을 갖고 있다[1]. 따라서 이론적 전기용량이 높으면서 충전/방전 과정에서 부피 변화가 적당한 음극재의 개발이 주목받고 있다. 이산화규소(SiO_2)는 구조적 안정성과 비교적 우수한 전기화학적 성능을 갖고 있으며, 흑연보다 5배 이상 높은 1,965 mAh/g의 이론적 전기용량을

가지고 있다. 또한, 충전/방전 과정 중에 발생하는 부피팽창률도 약 160% 수준으로 Si에 비해 현저히 낮다.

이에 본 연구에서는 고성능 리튬이온전지를 위한 실리카 나노입자의 최적 합성조건을 탐색하였다.

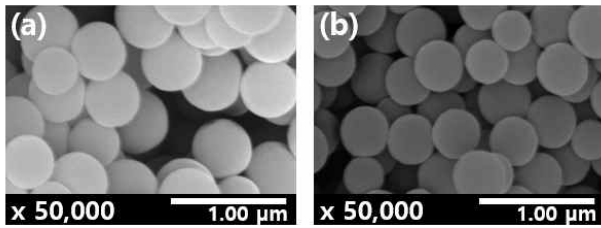
2. 실험방법

실리카 나노입자는 스토버 법(Stöber method)을 이용하여 합성하였다. 에틸 알코올과 탈이온수를 혼합하여 5분간 교반하였고, tetraethyl orthosilicate(TEOS)를 첨가하여 10분간 교반하였다. 이후 ammonium hydroxide(NH_4OH)를 첨가해 장시간 교반하여 실리카 나노입자를 합성하였다. 합성된 실리카 나노입자는 원심분리기를 통해 세척 후, 건조하여 수득하였다. 합성된 실리카 나노입자는 전계방출형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)을 통해 표면구조를 분석하였고, 푸리에 변환형 적외선 분광기(Fourier-Transform Infrared spectroscopy, FT-IR)를 통해 실리카 나노입자임을 확인하였다.

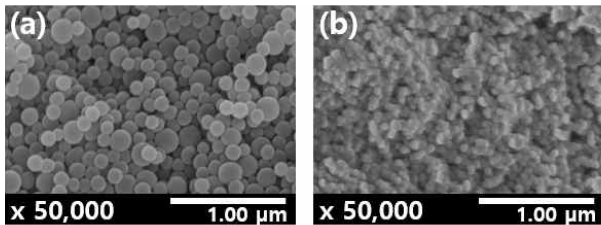
3. 실험결과 및 고찰

다양한 조건으로 합성된 실리카 나노입자의 크기 및 표면 형상을 FE-SEM으로 분석하였고, 그 결과를 [그림 1-3]에 나타내었

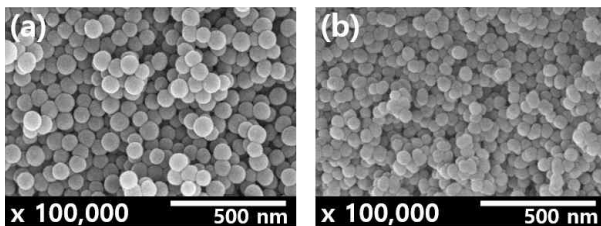
다. 실리카 나노입자의 합성에서 반응 시간이 증가하면 나노입자의 크기가 증가하여, 24시간 반응 시에는 약 460 nm, 14시간 반응 시에는 약 430 nm 크기로 합성되었다[그림 1][2]. 또한 촉매의 양이 감소할수록 반응 속도가 저하되어 핵 생성 시간이 증가하고, 입자의 성장이 억제되어 촉매 1.75 mL 첨가 시에는 약 130 nm, 0.525 mL 첨가 시에는 약 30 nm 크기로 합성되었다[그림 2][3]. 합성 온도가 높아질수록 핵 생성 속도가 증가하여 전구체 용액의 질량 대비 더 많은 핵이 생성된다[4]. 이는 한정된 용액 내에서 합성되는 실리카 나노입자의 크기 감소로 이어져 30 °C에서 약 80 nm, 50 °C에서 약 60 nm로 합성되었다[그림 3].



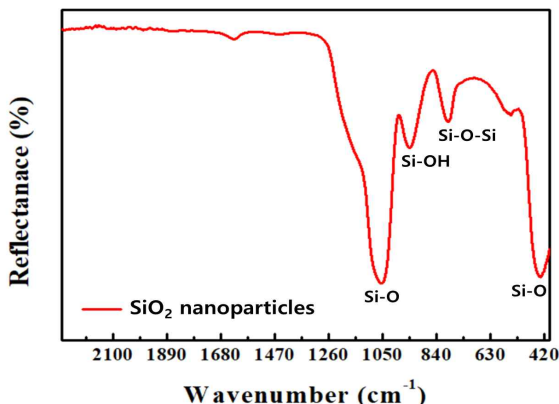
[그림 1] 반응 시간을 달리하여 합성한 실리카 나노입자의 FE-SEM 이미지. (a) 24시간 반응, (b) 14시간 반응



[그림 2] 촉매의 양을 달리하여 합성한 실리카 나노입자의 FE-SEM 이미지. (a) 1.75 mL 첨가, (b) 0.525 mL 첨가



[그림 3] 합성 온도를 달리하여 합성한 실리카 나노입자의 FE-SEM 이미지. (a) 합성 온도 30 °C, (b) 합성 온도 50 °C



[그림 4] 합성된 실리카 나노입자의 FT-IR 분석 결과

[그림 4]는 [그림 2]의 (b)에 나타난 실리카 나노입자의 FT-IR 분석 결과이다. 분석 결과 파수 434, 791, 944, 1053 cm^{-1} 에서 전형적인 실리카 나노입자에 해당하는 피크들이 관찰되어 실리카 나노입자가 잘 합성되었음을 알 수 있다[5].

4. 결론

고성능 리튬이온전지를 위한 실리카 나노입자는 입자가 작고 균일할수록 전기화학 반응에 참여하는 활물질의 유효 표면적이 증가하며, 전극 전체의 부피팽창률 역시 감소한다. 본 연구에서는 작고 균일한 실리카 나노입자를 합성하기 위해 반응 시간, 촉매의 양, 합성 온도 등을 조절하여 최적의 실리카 나노입자 합성 조건을 탐색하였다. 그 결과, 반응 시간 변화 시 장시간의 반응일수록 입자 크기가 소폭 증가하였지만, 전체적인 입자 크기나 균일성에 큰 영향을 미치지 않았다. 촉매 비율 변화 시에는 촉매량이 감소할수록 입자 크기가 감소하였다. 또한, 합성 온도 변화 시 온도가 높아질수록 입자 크기가 감소하며 불균일하였다. 이러한 연구 결과를 통해 작고 균일한 크기의 실리카 나노입자를 합성하고, 이를 리튬이온전지의 음극재로 적용한다면 고성능의 리튬이온전지 개발이 가능할 것으로 기대된다.

참고문헌

- [1] 이경복, 김기출, “표면 구조가 다른 실리카 나노입자로 제작된 리튬이온전지의 전기화학적 성능 비교”, *한국산학기술학회*, 제 23권 5호, pp. 590–596, 2022년.
- [2] Joabel Raabe et al., “Evaluation of reaction factors for deposition of silica(SiO_2) nanoparticles on cellulose fibers”, *Carbohydrate Polymers*, Vol. 114, pp. 424–431, 2014.
- [3] F. J. Arriagada et al., “Synthesis of Nanosize Silica in a Nonionic Water-in-Oil Microemulsion: Effects of the Water/Surfactant Molar Ratio and Ammonia Concentration”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 211, pp. 210–220, 1999.
- [4] Barbara Vörös-Horváth et al., “Systematic Study of Reaction Conditions for Size-Controlled Synthesis of Silica Nanoparticles”, *Nanomaterials*, Vol. 14, No. 1561, 2024.
- [5] Aziz Maleki et al., “Dissolution enhancement of a model poorly water-soluble drug, atorvastatin, with ordered mesoporous silica: comparison of MSF with SB A-15 as drug carriers”, *Expert Opinion on Drug Delivery*, Vol. 13, pp. 171–181, 2016.