

## 졸-겔법을 이용한 Titania-silica 혼합 음극활물질의 제조

방종민, 조영임, 나병기\*

충북대학교 화학공학과  
361-763 충북 청주시 흥덕구 성봉로 410

(2010년 5월 10일 접수; 2010년 6월 19일 수정본 접수; 2010년 6월 21일 채택)

### Manufacture of Titania-silica Composite Anode Materials by Sol-gel Method

Jong Min Bang, Young Im Cho, and Byung-Ki Na\*

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University  
410 Sungbong-ro Heungduk-gu, Chungbuk 361-763, Korea

(Received for review May 10, 2010; Revision received June 19, 2010; Accepted June 21, 2010)

#### 요 약

리튬이온전지의 음극활물질로서 titania-silica 혼합물을 얻기 위해  $TiCl_4$ 와 TEOS를 전구체로 사용하여 졸-겔법을 이용해 합성하였다. 졸-겔법을 이용하여 혼합물을 합성할 경우에 균일한 분포를 갖는 화합물을 제조할 수 있다. 마이크로파를 이용하여 혼합물을 열처리하여 새로운 물성을 갖는 화합물의 제조를 시도하였다. 합성한 화합물의 물성을 측정하기 위하여 화합물의 조성, 열처리 온도 및 마이크로파 처리등을 실험변수로 사용하였다. 특성 분석방법으로는 합성물질의 구조적 특성과 입자의 표면분석을 하기 위해 XRD(X-ray diffraction)와 SEM (scanning electron microscopy)과 전지 충·방전기를 사용하여 충·방전에 따르는 전지의 용량변화를 관찰하였다.

주제어 : 리튬이온전지, 음극활물질, Titania-silica 혼합물, 마이크로파

**Abstract** : Titania-silica composite materials were obtained by sol-gel method from  $TiCl_4$  and TEOS precursors, and they were applied to anode materials of lithium ion battery. Uniformly distributed composite materials can be manufactured by sol-gel method. The composite materials were heat treated by microwave to obtain materials with new properties. The experimental variables were composition of the material, heat treatment temperature, and microwave exposure. The structure and surface properties of the materials were analyzed by XRD, SEM, and the electrochemical capacity was measured with charge/discharge cyler.

**Keywords** : Lithium ion battery, Anode material, Titania-silica composite, Microwave

#### 1. 서 론

최근 전기, 전자, 정보통신, 컴퓨터 산업의 급속한 발전이 휴대폰, 소형음향기기, 카메라, 컴퓨터 등의 급속한 발전을 가능하게 했고 이에 따라 고성능 2차 전지 개발의 필요성이 점점 커지고 있다. 이러한 2차 전지의 요구로 인해 에너지 효율이 좋

은 리튬 이온 2차 전지의 시장이 점점 커져 왔고 이에 따라 많은 연구도 병행되었다. 많은 연구의 결과로 현재 양극재료로  $LiCoO_2$ ,  $LiNiO_2$ ,  $LiMn_2O_4$  등이 개발·사용되고 있으며[1-4], 음극재료로 탄소계 재료, 리튬계 합금, 산화물 계통, 황화물 계통 등이 개발·사용되고 있다. 이차전지의 용량이 증가하면 단위전지당 에너지를 많이 저장할 수 있으므로, 전지에 소요되는 전극물질의 양을 줄일 수 있으므로 간접적으로 환경 친화적인

\* To whom correspondence should be addressed.  
nabk@chungbuk.ac.kr

공정이 될 수 있다. 음극재료로 가장 널리 쓰이고 있는 탄소계 재료는 이론 용량이 372 mAh/g으로 소형화, 고용량화, 경량화 등의 요구를 충족시키는 것이 점점 어려워지고 있다[5-9]. 이런 탄소계 재료의 용량 부족을 해결하기 위해 많은 대체 물질이 제안되었는데 이 중 주석계 화합물[7,10], 실리콘계 화합물[8,9] 등이 그 큰 이론용량으로 인해 많은 주목을 받았다. 하지만 실리콘계 화합물과 주석계 화합물은 부피변화가 300%이상에 달해 흑연의 부피변화 10%에 비해 큰 차이를 보인다[11]. 이와 같이 큰 부피변화는 충·방전되는 동안 전극에 기계적인 스트레스를 유발하고, 전극활물질의 분쇄와 탈락을 일으킨다. 전극의 분쇄는 전극활물질의 새로운 표면을 생성하고, 새로운 표면에 부반응이 생기므로 전극의 열화를 가져와 충·방전 사이클의 반복에 의해서 큰 용량감소를 가져오는 문제점이 있다. 이러한 실리콘 기반의 물질의 큰 부피변화와 이 부피변화에 따른 낮은 사이클 특성을 개선하기 위한 다양한 연구들이 진행되어 왔다.

금속과 실리콘의 화합물은 실리콘 기반의 물질들의 낮은 사이클 특성을 개선하기 위한 잠재성 있는 후보 물질중 하나로 연구되어 왔다[12]. 이러한 금속과 실리콘의 화합물 중에 Ti-Si 화합물은 최근 여러 해 동안 그들의 물리적 특성과 그 특성을 이용한 기술적인 응용 때문에 주목을 받았다. 이러한 물질들은 촉매, 담체 그리고 박막 등에 사용되어 왔다[13]. 이 Ti-Si 산화 화합물은 타이타늄과 실리콘의 비(atomic ratio)와 열처리 온도 그리고 식히는 속도에 따라  $TiSi_2$ ,  $TiSi$ ,  $Ti_3Si_4$  등과 같은 일정한 조성을 갖게 된다. 이 중  $TiSi_2$ 는 실리콘계 음극 전극물질인 실리콘의 부피 변화와 낮은 사이클 특성의 완충 작용을 하여 전지로서의 가능성과 잠재성을 보여주었다[14,15].

본 연구에서는 간편한 졸-겔법으로 titania-silica 혼합물을 합성하였으며, titania와 silica가 상호작용하여 사이클 특성의 향상이 되는지 여부를 확인하고자 하였다.

## 2. 실험

Titania-silica 혼합물은 tetraethoxysilane (TEOS, Alpha Aesar사), titanium tetrachloride ( $TiCl_4$ , Aldrich사), ethanol (EtOH, Merck사), 증류수를 전구체로 사용하여 졸-겔법을 이용하여 Figure 1의 순서로 제조되었다.

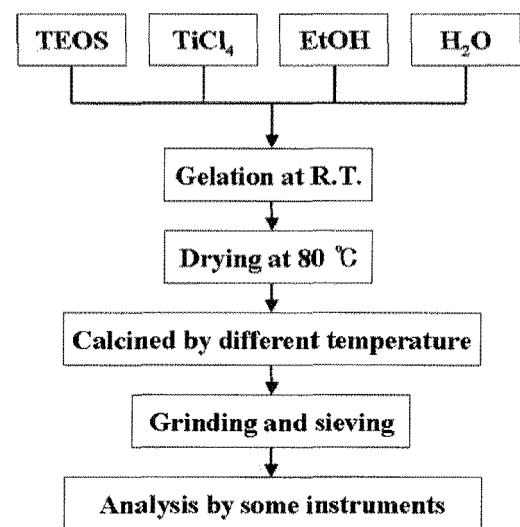
TEOS: $TiCl_4$ :EtOH:H<sub>2</sub>O의 몰 비는  $x:y:7(x+y):10(x+y)$ 로써 상온에서 교반하였다[13]. 그 후 상온에서 겔화가 일어날 때까지 교반을 계속한 뒤 겔이 된 후 80°C에서 하루 동안 충분히 건조하였다. 각 시편은 Ti와 Si의 몰비의 변화에 의해서 T20(Ti20%), T40(Ti40%), T50(Ti50%), T60(Ti60%), T80(Ti80%)로 명명하였으며, 이 중 T50시료를 각각 400, 500, 600, 700, 800°C로 산소분위기에서 열처리하여 그 특성을 분석하였다. T50 시편 중 일부는 마이크로파를 조사하여 이에 따른 변화를 관찰하였다. 열처리과정을 거친 입자를 분쇄한 후에 200 mesh의 체로 입자를 분리하였다. 시편의 이름과 조성 및 겔화시간은 Table 1과 같다. 얻어진 최종 활물질로 전극을 제조하기 위하여 활물질 : 도전재 (Super P) : 바인더 (SBR) : 점도 조절제 (CMC)의 무게비가 85 : 10 : 3 : 2로 슬러리를 만들어

**Table 1. The mole fraction and gelation time of titania-silica oxide composites**

Sample	Composition (Ti:Si)(mol%)	Gelation time (h)	Heating condition
T20-400air	20 : 80	22	400 °C, air
T40-400air	40 : 60	14	400 °C, air
T50-400air	50 : 50	16	400 °C, air
T60-400air	60 : 40	11.5	400 °C, air
T80-400air	80 : 20	8	400 °C, air
T50-500air	50 : 50	16	500 °C, air
T50-600air	50 : 50	16	600 °C, air
T50-700air	50 : 50	16	700 °C, air
T50-800air	50 : 50	16	800 °C, air
T50-80air	50 : 50	16	drying
T50m	50 : 50	16	Microwave 5min, air
T50m-400air	50 : 50	16	Microwave 5min, 400 °C, air

구리 집전체에 닥터블레이드를 이용해 고르게 도포하여 음전극을 제조하였다. 상대전극으로 리튬금속을 사용하였고, 전해액은 1M  $LiPF_6$ 가 용해된 부피비가 1:1:1인 EC:DMC:EMC(테크노세미켄 제공) 유기전해액을 사용하였고 분리막은 PP재질의 Celgard 2500을 사용하여 half cell의 형태로 전지를 제조하였으며, coin-type CR2032 cell 형태로 조립하였다.

각 시편은 X-ray diffraction (XRD, Bruker D-5000)을 사용하여 10-60°사이에서 분석하였고, 제조된 입자의 표면구조를 관찰하기 위하여 scanning electron microscope (SEM, Carl Zeiss)을 사용하였다. 그리고 충·방전기 (Maccor, Series-4000)을 이용하여 전류밀도 0.2 mA/cm<sup>2</sup>에 따른 사이클 특성과 용량을 측정하였다.



**Figure 1. Flow diagram of manufacturing titania-silica oxide composites by sol-gel method.**

### 3. 결과 및 토의

#### 3.1. XRD 분석

Figure 2에 제조된 시료들의 XRD 결과를 나타내었다. (a)는 Ti와 Si의 몰비를 변화시키면서 졸-겔 반응을 진행시킨 다음 공기분위기에서 400°C로 열처리를 한 결과이다. XRD 피크의 세기를 살펴보면 전반적으로 Ti의 양이 증가할수록 피크의 세기가 증가하는 것을 알 수 있다. T20 시료의 경우에는 Si의 몰비가 80%이므로 15~35°에 걸쳐서 완만한 피크가 존재하고 있다. 이는 비정형의 실리카에 의해서 발생하는 피크이다. Ti의 함량이 증가할수록 실리카에 의한 피크의 크기가 감소하는 반면에 titania에 의한 피크의 크기는 증가함을 알 수 있다. (b)는 T50 시편을 각기 다른 온도로 열처리를 하여 비교한 XRD 결과이다. 이는 열처리 온도가 높을수록 세기가 더욱 세게 나타남을 확인할 수 있었으며, 이는 온도가 증가함으로 인해서 결정의 크기가 성장하였기 때문이다[13].

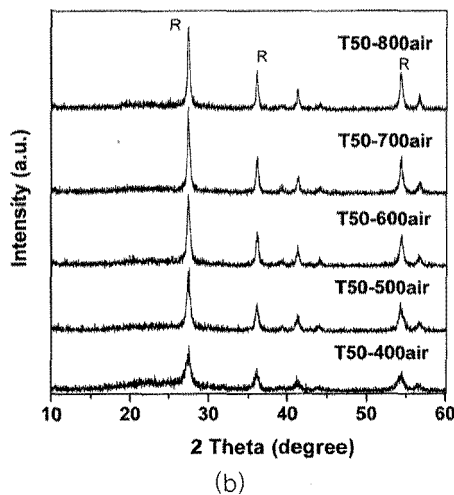
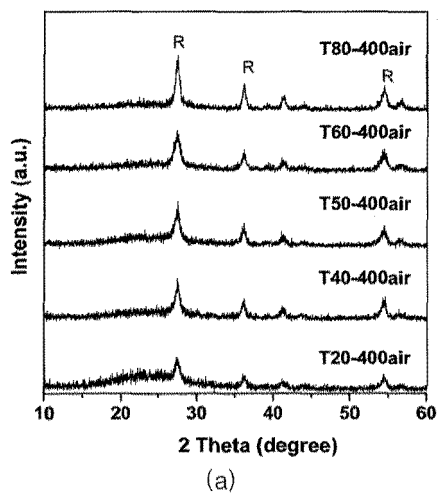


Figure 2. XRD images of the titania-silica oxide composites (a) with various compositions, and (b) with various heat treatment temperature (R : rutile phase of titania).

전체적인 피크는 TiO<sub>2</sub>의 루타일상과 일치하지만 세기가 약한 모습을 보이는데 이를 통해 TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>의 화합물임을 예측할 수 있다. 일반적으로 SiO<sub>2</sub>는 XRD상 무정형이기 때문에 피크가 넓고 약하게 나타나고 TiO<sub>2</sub>의 피크의 세기를 약하게 한 것으로 보인다. 또한 일반적으로 TiO<sub>2</sub>는 8개의 상을 가지고 있다고 알려져 있는데 이는 루타일 (space group *P4<sub>2</sub>/mnm*), 아나타제 (*I4<sub>1</sub>/amd*) 브루카이트 (*Pbca*), TiO<sub>2</sub>B ("bronze", *C2/m*), TiO<sub>2</sub>R ("ramsdellite", *Pbnm*), TiO<sub>2</sub>H("hollandite", *I4m*), TiO<sub>2</sub>II ("columbite", (*α*-PbO<sub>2</sub>), *Pbcn*), 그리고 TiO<sub>2</sub>III ("baddeleyite", *P2<sub>1</sub>/c*) 이다[16]. TiO<sub>2</sub>는 저온상태에서 아나타제상을 갖다가 500°C를 전후로 루타일상으로 전이 되는데[17] 고온에서 열처리 한 시편 외에 저온에서 열처리 한 시편도 루타일상의 형태를 보이는 것으로 보아 졸-겔법과 silica의 존재가 titania를 저온에서 루타일상으로 제조할 수 있도록 한 것으로 보인다.

#### 3.2. SEM 분석

Figure 3은 T50 시료를 열처리 온도를 변화시키면서 찍은 SEM 이미지를 나타내었다. 각각의 이미지는 (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C, 그리고 (d) 800°C에서 공기분위기에서 열처리를 한 것이다. 각 시료들을 비교해보면 입자크기가 약 30~80nm 정도의 작은 입자들이 관찰되고 있으며, 800°C로 열처리를 한 경우에는 작은 입자들이 보이고 있으나, 전체적으로 입자의 크기가 커지는 경향을 보임을 알 수 있다.

Figure 4는 T50 시료를 여러 가지 다른 조건에서 열처리한 SEM 이미지이다. (a)는 80°C의 오븐에서 하룻밤동안 건조한 후 더 이상의 열처리가 없는 상태의 SEM 이미지이고 (b)는 80°C오븐에서 건조한 후 마이크로파(700 W)로 5분간 처리를 한 SEM 이미지이다. (a)에서 보면 입자의 크기는 30~80 nm정도

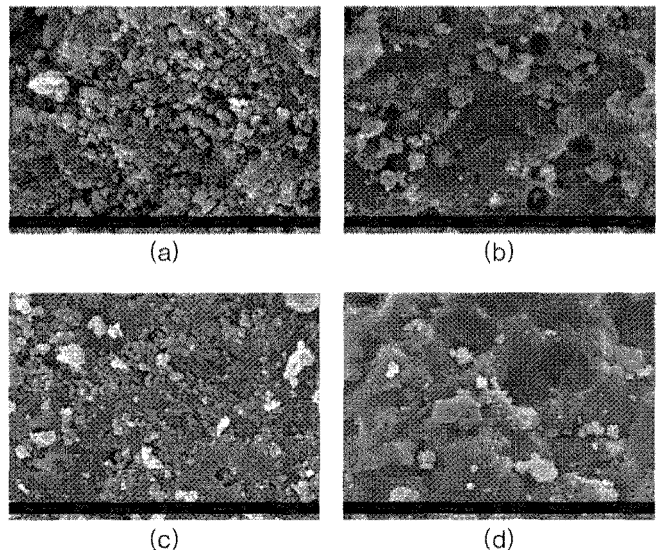
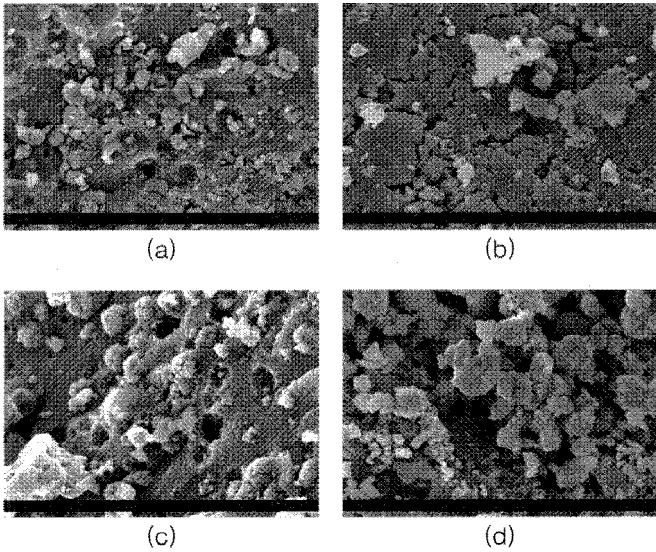


Figure 3. SEM images of the titania-silica oxide composites, (a) T50-500air, (b) T50-600air, (c) T50-700air, and (d) T50-800air.

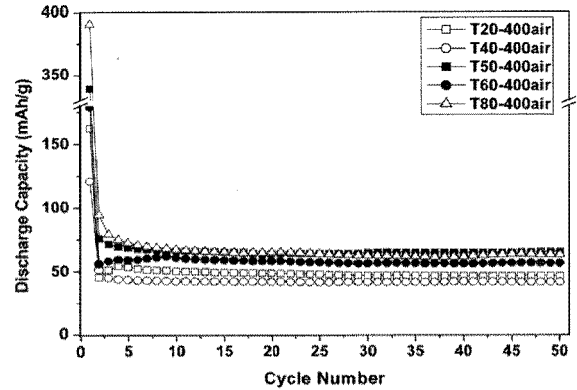


**Figure 4.** SEM images of the titania-silica oxide composites, (a) T50-80air drying, (b) T50m (microwave treatment 5 min after drying), (c) T50-400air, and (d) T50m-400air (400°C after microwave treatment of 5 min).

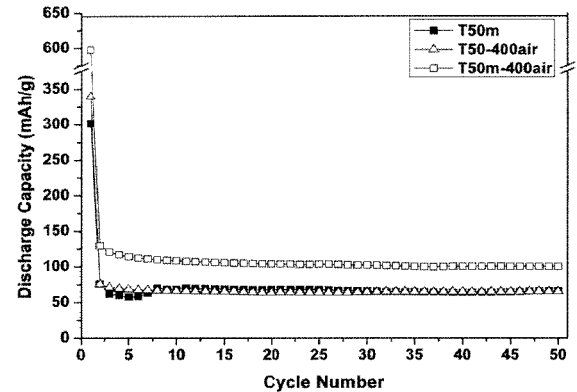
로 작은 크기를 가지고 있다. (b)를 보면 입자의 크기와 모양이 약간 다르게 나타나는 것을 확인할 수 있는데 이를 통해 마이크로파가 Ti-Si 산화 화합물에 영향을 끼쳤음을 알 수 있다. (c)는 400°C로 열처리를 한 결과이고 (d)는 마이크로파로 5분 동안 처리한 뒤 400°C로 열처리를 한 결과이다. (c)와 (d)의 결과를 비교해 볼 때 (a)와 (b)처럼 마이크로파 처리를 해 줌으로써 크기와 모양이 바뀌는 결과를 얻을 수 있었다.

### 3.3. Cell test

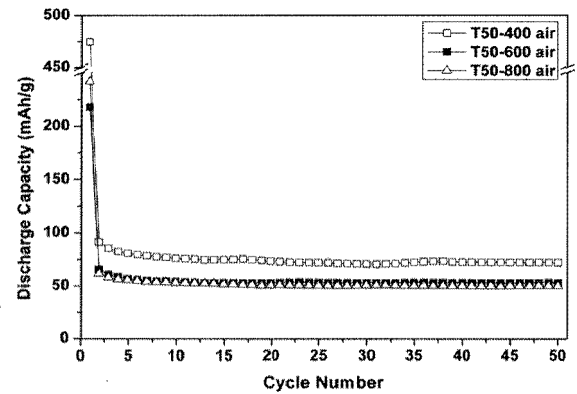
Figure 5에 button cell로 제작된 전지의 사이클 수에 따른 방전용량을 나타내었다. 각각 0.2 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도를 흘려 주면서 측정을 하였으며, (a)는 Ti의 조성을 변화시키면서 제조한 시료를 400°C의 공기중에서 열처리한 시료의 사이클 특성이 다. 50회 사이클을 반복하여도 용량의 감소가 거의 없이 좋은 특성을 나타내었다. 또한 Ti의 비율이 증가하면서 방전용량도 약간 증가하는 경향을 보여주고 있다. (b)는 T50 시료를 마이크로파로 처리한 시료의 사이클 특성이 다. 마이크로파로만 열처리를 한 T50m 시료는 공기중에서 열처리를 한 T50-400air 시료와 비슷한 방전용량을 나타내었다. 하지만 마이크로파 처리를 해 준 뒤 400°C로 열처리를 한 경우에 50사이클이 지난 후에 100 mAh/g정도의 가역용량을 보여주어 가장 좋은 결과를 나타내었다. 이는 마이크로파로 가열을 한 시료가 열처리만 해 준 시료에 비해서 우수한 물성을 지니고 있다고 해석할 수 있다. (c)는 T50 시료를 열처리 온도를 다르게 하여 사이클 특성을 구한 결과이다. 여기에서 공기중에서 비교적 저온인 400°C로 열처리를 한 경우 80 mAh/g정도의 가역용량을 나타냄을 보여주었다. 이는 나노단위의 루타일상의 TiO<sub>2</sub>의 용량 168 mAh/g과 비교해 볼 때 약 50~60%정도의 용량을 나타낸 것이다[16].



(a)



(b)



(c)

**Figure 5.** Cycling performances of titania-silica oxide composites (a) with various compositions heat treated in air, (b) with or without microwave treatment in air, and (c) with various heat treatment temperature in air.

이를 통해 SiO<sub>2</sub>가 비정질 형태로 존재하며 TiO<sub>2</sub>의 지지체로써만 작용함으로써 TiO<sub>2</sub>의 비가역용량 발생에 따른 사이클 특성이 나빠지는 현상[18]을 지지체를 사용함으로써 일정 부분 완화시켰다고 추측할 수 있다.

### 4. 결론

TiCl<sub>4</sub>와 TEOS를 기반으로 졸-겔법을 이용해 titania-silica 화

합물을 합성하였다. 반응기 내부를 교반하면서 졸-겔법을 진행하여 균일한 분포를 갖는 화합물을 얻고자 하였으며, XRD를 통해 열처리 온도가 높을수록, Ti함량이 많을수록 결정성이 높아지고 마이크로파 처리를 거친 경우와 air분위기에서 처리를 해준 경우가 결정성이 증가함을 확인하였다. 또한 TiO<sub>2</sub>의 루타일상의 피크와 일치하는 결과를 얻어 졸-겔법을 통해 합성된 titania-silica 화합물에서 저온에서 루타일상의 TiO<sub>2</sub>가 포함된 화합물을 얻었음을 확인할 수 있었다. 저온의 열처리조건에서는 silica의 비정질 피크가 확인되었다. SEM을 통해서도 열처리 온도가 높을수록 grain 크기가 커지는 현상을 확인하였다. 마이크로파의 영향은 titania-silica 화합물의 입자들이 응집되어 약간 커지는 현상이 발생하였다. 전지 테스트 결과 마이크로파를 5분간 조사한 뒤 400°C에서 4시간 열처리한 경우의 전극이 50 사이클 후에 약 100 mAh/g의 용량을 나타내 가장 양호한 결과를 보여주었다. 본 연구의 결과로부터 titania-silica 화합물의 방전 용량이 상대적으로 적은 것으로 나왔으나, 50회의 충방전동안에 방전용량의 변화가 거의 없는 안정된 물질을 제조할 수 있었다.

## 감 사

이 논문은 2009년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음에 감사드립니다.

## 참고문헌

- Takehara, Z., and Kanamura, K., "Historical development of rechargeable lithium batteries in Japan," *Electrochim. Acta*, **38**(9), 1169-1177 (1993).
- Dahn, J. R., von Sacken, U., Juzkow, M. W., and Al-Janaby, H., "Rechargeable LiNiO<sub>2</sub>/Carbon Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **138**(8), 2207-2211 (1991).
- Delmans, C., and Saadoune, I., "Electrochemical and physical properties of the Li<sub>x</sub>Ni<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub> phases," *Solid State Ionics*, **53**, 370-375 (1992).
- Thackeray, M. M., Johnson, P. J., de Picciotto, L. A., Bruce, P. G., and Goodenough, J. B., "Electrochemical extraction of lithium from LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>," *Mater. Res. Bull.*, **19**, 179-187 (1984).
- Park, K. T., Park, C. H., and Son, Y. G., "Anode characteristics of tin oxide thin films according to various Si addition for lithium secondary microbattery," *J. Korean Ceram. Soc.*, **40**(1), 69-76 (2003).
- Liu, W. R., Guo, Z. Z., Young, W. S., Shieh, D. T., Wu, H. H. C., Yang, M. H., and Wu, N. L., "Effect of electrode structure on performance of Si anode in Li-ion batteries: Si particle size and conductive additive," *J. Power Sources*, **140**(1), 139-144 (2005).
- Wang, X., Wen, Z., Yang, X., and Lin, B., "Nanosized tin-based composite derived by in situ mechanochemical reduction for lithium ion batteries," *Solid State Ionics*, **179**(21), 1238-1241 (2008).
- Lee, J. H., Kim, W. J., Kim, J. Y., Lim, S. W., and Lee, S. M., "Spherical silicon/graphite/carbon composites as anode material for lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, **176**(1), 353-358 (2008).
- Zhao, J., Wang, L., He, X., Wan, C., and Jiang, C., "A Si-SnSb/pyrolytic PAN composite anode for lithium-ion batteries," *Electrochim. Acta*, **53**(24), 7048-7053 (2008).
- Chouvin, J., Branci, C., Sarradin, J., Olivier-Fourcade, J., Jumas, J. C., Simon, B., and Biensan, Ph., "Lithium intercalation in tin oxide," *J. Power Sources*, **81**, 277-281 (1999).
- Kim, H., Han, B., Choo, J., and Cho, J., "Three-dimensional porous silicon particles for use in high-performance lithium secondary batteries," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**(52), 10151-10154 (2008).
- Lee, H. Y., Kim, Y. L., Hong, M. K., and Lee, S. M., "Carbon-coated Ni<sub>20</sub>Si<sub>80</sub> alloy-graphite composite as an anode material for lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, **141**(1), 159-162 (2005).
- Zhao, Y., Xu, L., Wang, Y., Gao, C., and Liu, D., "Preparation of Ti-Si mixed oxides by sol-gel one step hydrolysis," *Catal. Today*, **93**, 583-588 (2004).
- Lee, Y. S., Lee, J. H., Kim, Y. W., Sun, Y. K., and Lee, S. M., "Rapidly solidified Ti-Si alloys/carbon composites as anode for Li-ion batteries," *Electrochim. Acta*, **52**(4), 1523-1526 (2006).
- Lee, K. M., Lee, Y. S., Kim, Y. W., Sun, Y. K., and Lee, S. M., "Electrochemical characterization of Ti-Si and Ti-Si-Al alloy anodes for Li-ion batteries produced by mechanical ball milling," *J. Alloy. Compd.*, **472**(1), 461-465 (2008).
- Hu, Y. S., Kienle, L., Guo, Y. G. and Maier, J., "High Lithium Electroactivity of Nanometer-Sized Rutile TiO<sub>2</sub>," *Adv. Mater.*, **18**(11), 1421-1426 (2006).
- Oh, S. W., Park, S. H., and Sun, Y. K., "Hydrothermal synthesis of nano-sized anatase TiO<sub>2</sub> powders for lithium secondary anode materials," *J. Power Sources*, **161**(2), 1314-1318 (2006).
- Qiao, H., Xiao, L., and Zhang, L., "Phosphatization: A promising approach to enhance the performance of mesoporous TiO<sub>2</sub> anode for lithium ion batteries," *Electrochem. Commun.*, **10**(4), 616-620 (2008).