

리튬이차전지용 Si-M (M : Cr, Ni) 합금 음극의 미세구조와 전기화학적 특성

이성현 · 성재욱 · 김성수*

충남대학교 에너지과학기술대학원

(2015년 3월 31일 접수 : 2015년 4월 11일 수정 : 2015년 4월 13일 채택)

Microstructures and Electrochemical Properties of Si-M (M : Cr, Ni) as Alloy Anode for Li Secondary Batteries

Sung-Hyun Lee, Jewook Sung, and Sung-Soo Kim*

Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received March 31, 2015 : Revised April 11, 2015 : Accepted April 13, 2015)

초 록

본 실험에서는 리튬이차전지의 고용량 음극활물질로 주목받는 Si 합금의 부피팽창을 억제하기 위한 방법의 하나인 비활성-matrix상을 이용하고, 상태를 이용하여 동일한 용량을 발현하는 Si계 이원계 합금 (Cr-Si, Ni-Si) 조성에서의 미세구조 및 전기화학적 특성을 비교/분석하였다. 급속응고공정(Rapid Solidification Process, Melt-spinning법)를 이용하여 동일조건하에서 리본 모양의 합금을 제작하였고, 제작된 리본합금은 동일조건에서 분쇄하여 X-선회절 (X-Ray Diffraction) 분석을 실시하였다. XRD 분석 결과, 상태도에서 예측된 것과 같이, 두 합금 모두 Si 상 및 비활성-matrix상(CrSi_2 및 NiSi_2)이 관찰되었으며, 이외의 제3의 상은 관찰되지 않았다. 또한, 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope) 및 투과전자현미경-에너지분산분광법(TEM-EDS, Transmission Electron Microscopy - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)으로 미세구조를 살펴본 결과 Cr-Si 합금의 미세구조가 Ni-Si 합금보다 fine한 것을 알 수 있었고 이것은 상태도로부터 예측 가능하였다. 두 합금 조성에서 미세구조에 따른 전기화학적 특성을 비교 평가하기 위해 코인형 하프셀과 풀셀로 충방전 실험을 진행하였고 이와 별도로, 전극의 두께변화 측정이 가능하게 설계된 시험셀을 이용하여 반응 중 Si의 수축팽창을 측정하였다. coarse한 미세구조를 가진 Ni-Si 합금보다 fine한 미세구조를 갖는 Cr-Si 합금의 전극팽창이 비교적 잘 억제됨을 확인하였고, 충방전에 따른 수명 내구성도 우수함을 확인하였다. 이런 결과들로부터 합금의 조성에 따른 미세구조, 체적변화 및 전기화학적 열화와의 연관성을 유추할 수 있었다.

Abstract : To compare the microstructure and electrochemical properties between two binary alloys (Cr-Si, Ni-Si), two composition of binary alloys with the same capacity were selected using phase-diagram and prepared by matrix-stabilization method to suppress the volume expansion of Si by inactive-matrix. Master alloys were made by Arc-melting followed by fine structured ribbon sample preparation by Rapid Solidification Process (RSP, Melt-spinning method) under the same conditions. Also powder samples were produced by wet grinding for X-Ray Diffraction (XRD) and electrochemical measurements. As predicted from the phase diagram, only active-Si and inactive-matrix (CrSi_2 , NiSi_2) were detected. The results of Scanning Electron Microscope (SEM) and Transmission Electron

*E-mail: kimss@cnu.ac.kr

Microscopy - Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (TEM-EDS) show that Cr-Si alloy has finer microstructure than Ni-Si alloy, which was also predictable through phase diagram. The electrochemical properties related to microstructure were evaluated by coin type full- and half-cells. Separately, self-designed test-cells were used to measure the volume expansion of Si during reaction. Volume expansion of Cr-Si alloy electrode with finer microstructure was suppressed significantly and improved in cycle capability, in comparison Ni-Si alloy with coarse microstructure. From these, we could infer the correlation of microstructure, volume expansion and electrochemical degradation and these properties might be predicted by phase diagram.

Keywords : Li secondary battery, Anode, Si-Alloy, Microstructure

1. 서 론

현재 중·소형기기의 에너지원으로 리튬이차전지가 널리 사용되고 있다. 리튬이차전지는 높은 에너지밀도를 가지는 것을 장점으로 하여 휴대전화 및 태블릿 PC용 중·소형 배터리에서 전지자동차 등의 대형배터리로 그 관심이 확대되었다. 리튬이차전지 용으로 가장 많이 사용되는 음극 활물질은 흑연(Graphite)이지만, 현재 흑연의 가용 용량이 이론용량인 372 mAh/g에 근접하여 새로운 음극활물질의 개발이 불가피하게 되었다. 음극 활물질용 흑연의 여러 대체물질 중 하나인 실리콘은 지구에서 가장 풍부한 원소 중 하나이며, Table 1에 나타낸 바와 같이 3,000 mAh/g가 넘는 우수한 이론용량 때문에 경제성과 성능이 우수하여 흑연의 대체물질로 주목을 받고 있다.

하지만 이와 같은 장점에도 불구하고 음극 소재로서의 Si 합금은 충·방전 시 300%가 넘는 부피팽창이 발생하는 단점이 존재한다. 이러한 Si 합금의 부피팽창은 Si 입자에 내부응력을 발생시켜 입자의 균열을 야기하고 수명 내구성을 저하시킨다.

이러한 Si의 부피팽창을 억제하기 위해 나노 구조체를 이용하거나, 비정질 Si, 비활성-matrix를 이용하는 방법 등 여러 방법이 연구되고 있다. 이 중에서는 비활성의 matrix를 활성-Si 주위에 배치하여 충·방전 시 Si의 부피팽창을 억제하여 수명 내구성을 증가시키는 방법으로 연구개발이 활발히 진행되고 있다.¹⁻¹⁰⁾

본 연구에서는 위와 같은 비활성-matrix를 적용한 이원계 합금인 Cr-Si, Ni-Si계 합금을 급속응고공정(RSP, Rapidly solidification processing) 중 하나인

melt-spinning 방법을 통해 제작된 두 합금의 미세구조와 반응 시 물리적 수축팽창 및 전기화학적 특성의 상관성을 살펴보았다.

2. 실험 방법

이원계 합금의 조성을 1,200 mAh/g로 동일 혹은 유사한 용량을 발현할 거라고 생각되는 활성 Si양과 비활성-matrix 상을 가지면서 활성-Si와 비활성-matrix의 생성순서가 다른 조성인 Cr-Si, Ni-Si계 합금을 선정하였다. 상태를 참조하여, 지렛대원리(Lever rule)로 상변태 시 생성되는 두 생성물(본 실험에서는 비활성-matrix와 활성-Si)의 조성을 구하였다.

각 조성은 Table 2에 나타내었다. 조성비의 시료를 텅스텐 전극이 사용된 아크 용해로를 사용하여 Ar-gas 분위기에서 1,800°C 이상의 온도로 3회 주조하여 균일한 모합금으로 제조하였다. 제조된 모합금을 melt-spinning을 이용하여 리본 형태의 합금을 얻어내었다. 이때 구리 휠의 회전속도는 두 시편 모두 2,000 rpm으로 고정했다. 리본 시료의 미세구조를 관찰하기 위하여 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, JEOL JSM-7000F)을 사용하였다. Paint shaker(Nara Science Corp KM-2000T)를 이용하여 핵산으로 습식 분쇄하여 분말 시료로 제작하였다. XRD(X-ray diffraction, Panalytical EMPYREAN)와 TEM-EDS(Transmission Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, JEOL JEM-ARM200F)을 이용하여 미세구조 관찰과 성분을 측정하였다.

활물질, 도전제(ketjen black), PAI 바인더(Polyamideimide, Solvay)를 87:3:10의 비율에 용매로써 NMP(N-methyl pyrrolidone Sigma-Aldrich)을 사

Table. 1. Crystal structure, volume per Si atom and theoretical capacity for the Li-Si alloy

Compound and crystal structure	Volume per Si atom (\AA^3)	Theoretic capacity (mAh/g)
Si (cubic)	19.6	0
$\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ (tetragonal)	76.4	3590

Table. 2. Composition of Cr-Si and Ni-Si alloy

Phase	Si(at%)	M(at%)
Cr-Si	78.12	21.88
Ni-Si	77.82	22.18

용하여 제작한 슬러리를 doctor blade를 이용하여 동박 위에 동일한 전극밀도로 도포하였다.

슬러리가 도포된 동박으로 전극을 제작하여, 1 M LiPF_6 EC : EMC : DMC(1:1:1) 전해액과 상대전극으로 리튬금속을 사용한 2016형 coin half cell과 LCO(LiCoO_2)를 대극으로 사용하여 2016형 coin full cell을 제작하였다. coin half cell은 0.005 V~2.0 V, coin full cell은 2.5 V~4.3 V까지의 작동전압 하에서 각각 1/10 C, 1/5 C로 용량유지율을 측정하였다. 또한, Si 합금의 체적변화율을 측정하기 위해 LCO(LiCoO_2)를 대극으로 두게 측정용 test cell을 제작하였고, 2.5~4.3 V까지의 작동전압 하에서 1/5 C로 체적변화율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Cr-Si와 Ni-Si 합금의 상태도를 나타낸 것이다. 그림의 붉은 점선은 Table 2의 조성을 나타낸 것이며, L와 S로 표기된 선은 각 조성에서의 액상선과 고상선을 나타낸 것이다.¹³⁻¹⁴ 본 실험의 두 이원계 합금(Cr-Si, Ni-Si)에서 활성 Si와 비활성-matrix(CrSi_2 , NiSi_2)의 생성순서는 각 조성의 액상선(Liquidus line)과 고상선(Solidus line)의 위치에 기인한다. 먼저, Ni-Si 합금의 경우 용융된 Ni-Si 합금을 냉각 시 온도가 액상선에 도달하게 되면, 활성-Si 상이 먼저 생성된다. 이처럼 가장 먼저 생성된 활성-Si는 온도가 고상선에 도달할 때까지 성장하게 되고, 고상선에 도달하는 순간

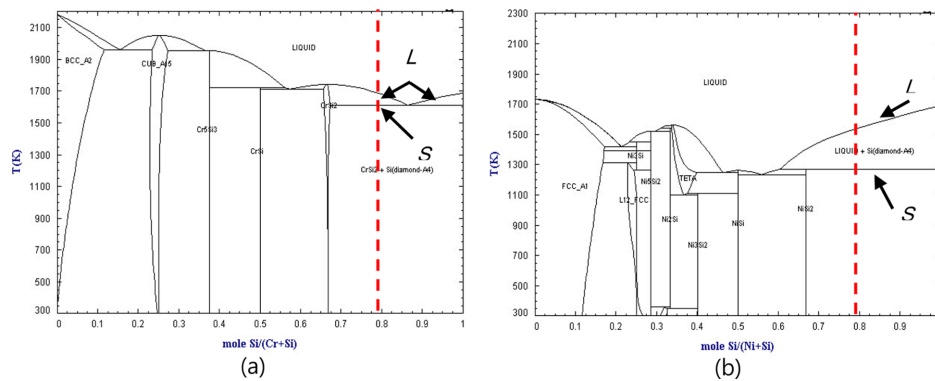


Fig. 1. Phase diagram of binary alloy (a) Cr-Si, (b) Ni-Si [13, 14] L : Liquidus line, S : Solidus line.

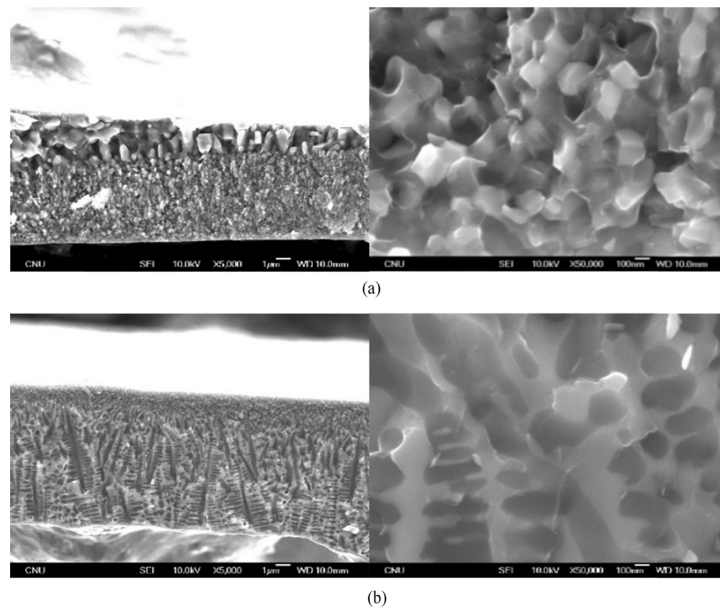


Fig. 2. SEM image of binary alloys (a) Cr-Si($\times 5,000$, $\times 50,000$), (b) Ni-Si($\times 5,000$, $\times 50,000$).

비활성-matrix인 NiSi_2 상이 함께 생성된다. 반면 Cr-Si 합금은 냉각 시 온도가 액상선에 도달하면 비활성-matrix인 CrSi_2 상이 먼저 생성된다. 이후 온도가 고상선에 도달할 때까지 성장하며, 도달 시 활성-Si 상이 생성되기 시작한다. 이처럼 상(Phase) 생성순서가 다른 두 합금(Cr-Si, Ni-Si)에서 공존구간의 온도 범위가 다르므로 동일한 냉각 조건임에도 불구하고 다른 미세구조를 가질 것으로 예측 할 수 있다.¹¹⁾

Fig. 2는 두 합금의 리본 시료를 SEM을 통해 미세구조를 관찰한 결과를 나타내었고, 두 합금의 미세구조 차이를 확인할 수 있다. (a) Cr-Si 합금의 경우 흰색의 미세한 알갱이와 주위를 둘러싸고 있는 구조들로 보이는 반면, (b) Ni-Si 합금의 미세구조에서는 수지상(dendrite)이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다. 각 조직의 성분을 확인하기 위해 TEM-EDS를 사용해 확인하였다.

Fig. 3의 (a)와 (b)는 각각 Cr-Si, Ni-Si 합금의 TEM-EDS 결과이다. Fig. 2의 (a)에서 확인가능 했던 비교적 크기가 작은 알갱이 조직은 활성-Si으로써 주변 비활성-matrix인 CrSi_2 상에 둘러싸인 것을 확인할 수 있다. (b)의 경우도 활성-Si이 비활성-matrix인 NiSi_2 에 둘러싸인 것을 확인 가능하였지만, Cr-Si 합금과는 다르게 활성-Si이 수지상으로 성장한 것을 확인할 수 있었다.

SEM과 EDS결과를 통해 두 합금 모두 비활성-matrix가 활성-Si주위에 고르게 분포함을 알 수 있었지만 각각의 활성-Si의 크기에는 차이가 있었다.

Fig. 4는 Cr-Si 및 Ni-Si 합금 시료의 XRD 패턴을 보여준다. 두 시료 모두 활성-Si 상과 각 합금의 비활성-matrix 상(CrSi_2 , NiSi_2)이 검출됐으며, 이외의

다른 합금 상은 검출되지 않았다. 이 결과는 상태도와 정확히 일치하였다. Ni-Si 합금의 XRD 결과에서의 Peak이 Cr-Si 합금의 결과의 그것보다 강도가 높은 것은 NiSi_2 (Cubic)와 Si(Cubic)이 결정구조가 Cubic

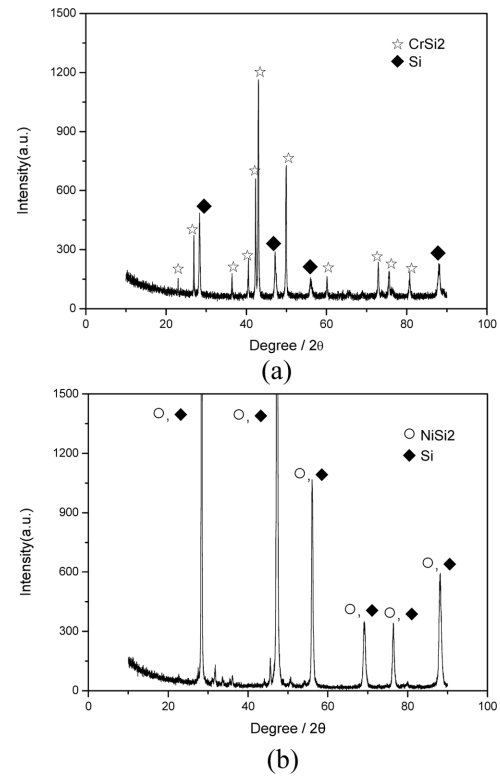


Fig. 4. XRD pattern of binary alloy (a) Cr-Si, (b) Ni-Si.

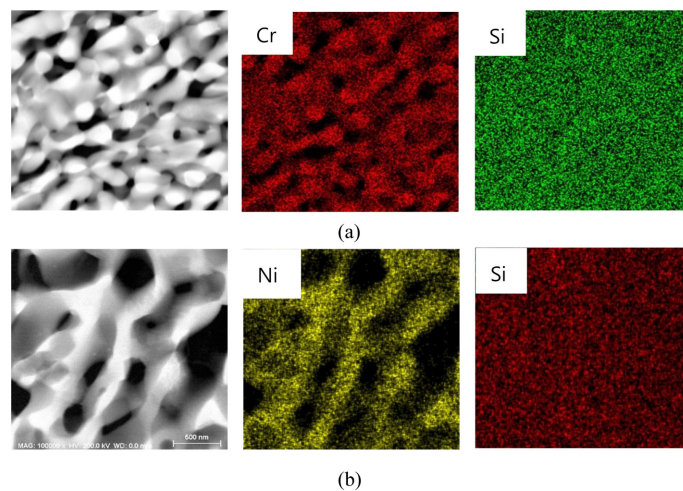


Fig. 3. EDS elemental mapping image of (a) Cr-Si and (b)-Ni-Si.

으로 동일하며 격자상수 또한 각각 5.4160 Å 와 5.4309 Å로 큰 차이가 없어 두상의 peak가 겹치는 것으로 이해된다.

Fig. 5, 6의 (a)와 (b)는 각각 Cr-Si, Ni-Si 합금의 half cell 및 full cell의 충·방전 특성 그래프를 나타낸 것이다. Li^+ 이온이 Si 입자내에 최대로 삽입될 때에 생성되는 생성물인 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 의 용량(3,500 mAh/g)을 기준으로 하여,²⁾ 두 Si-이원계 합금은 동일용량(1,200 mAh/g)을 발현하도록 동일한 활성-Si 상(34.3wt%)의 양을 생성하는 조성을 선택하였다. 합금 설계용량은 비활성-matrix 상 분율대비 활성-Si 상의 분율로 설계가 가능하다.¹⁰⁾ 전극 제작 또한 두 시편

모두 동일한 전극밀도 및 전극두께를 갖도록 제작하여 coin half cell 실험을 진행하였다. coin half cell 실험 결과, 두 시편의 초기 방전용량은 합금설계용량(1,200 mAh/g)과 거의 일치하였으나, Cr-Si 합금이 10 회 충·방전 후 초기용량과 비교 시 Cr-Si 합금은 82.7%, Ni-Si 합금은 58.6%의 용량유지율을 보였다. coin full cell 결과 또한 coin half cell의 그것과 동일하게 Cr-Si 합금이 더 우수하게 측정되었다. Fig. 5, 6의 (c) 는 Cr-Si와 Ni-Si 합금의 각 사이클 별 방전 용량 및 쿨롱효율(Coulombic efficiency)을 비교하여 나타내었다. 쿨롱효율은 충전용량 대비 방전용량을 나타낸 것으로 두 결과 모두 Cr-Si 합금이 더 우수하게

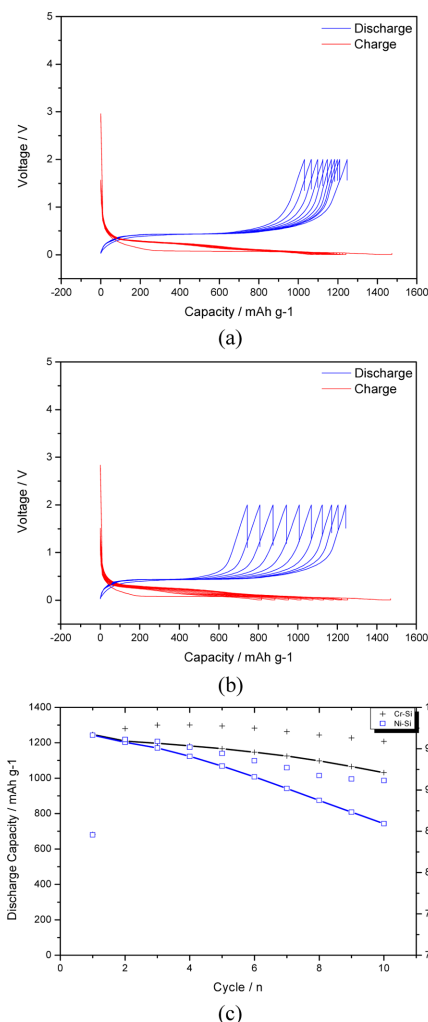


Fig. 5. Discharge and charge curves of (a) Cr-Si, (b) Ni-Si at a rate of 1/10C between 2.0V~0.005V (c) discharge capacity and coulombic efficiency at each cycles in coin half cell.

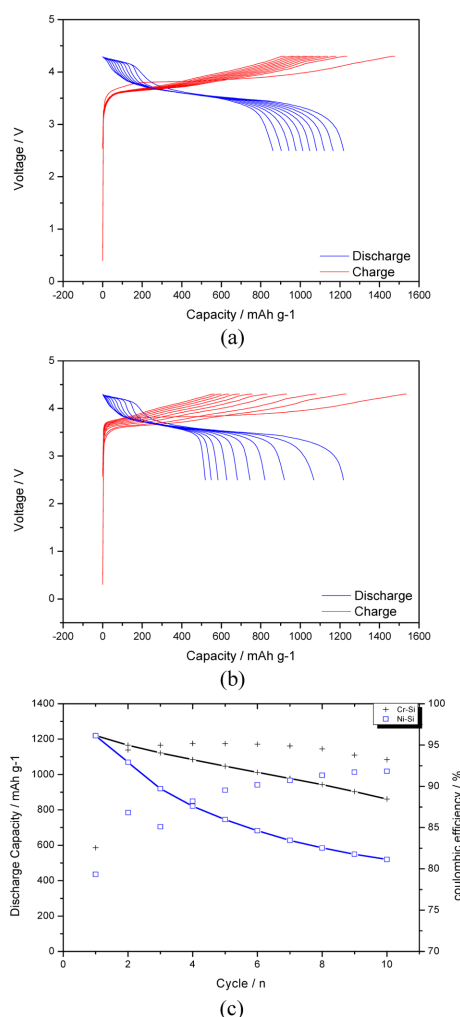


Fig. 6. Discharge and charge curves of (a) Cr-Si, (b) Ni-Si at a rate of 1/5C between 4.3V~2.5V (c) discharge capacity and coulombic efficiency at each cycles in coin full cell.

측정되었다. 이를 통해 Cr-Si 합금이 Ni-Si 합금보다 용량유지율이 높은 것으로 판단된다.

Fig. 7은 각 시료의 충·방전 반응 중의 체적변화율을 측정된 결과를 나타낸 것이다.⁸⁾ 이론적인 체적 변화율은 Si이 반응하는 Li⁺이온 양에 대한 것으로 활성-Si 양으로 예측할 수 있다.¹⁵⁾ 가역적인 Si의 반응량을 3.75 mol의 Li에 대해 1 mol(Li₁₅Si₄ 상에 대응)이라 가정하였을 경우 본 실험의 활성-Si의 양이 33%인 것을 고려하면 이론적인 체적변화율을 계산할 수 있다.²⁾ 따라서 본 실험에서의 두 Si 이원계 합금의 이론적인 체적변화율은 약 100%이다. (a)는 초기 1st cycle, (b)는 2nd cycle을 나타내었다. 반응 중의 Cr-Si 합금, Ni-Si 합금의 부피팽창률은 185%, 125%로 차이를 보이며, 또한 이론적인 체적변화율보다 더 높은 수치를 보인다. 위와 같이 실험적으로 얻어진 부피변화율이 이론적인 변화율보다 더 높게 측정된 것은 활성-Si 양 외에 다른 요인이 부피팽창에 관여함을 알 수 있다. 그리고 두 이원계 합금의 팽창률 차이는 결정립의 크기 차이에 의한 팽창억제 정도가 다르다는 것을 알 수 있다. 일반적으로 음극 소재로의 Si은 그 결정 크기가 미세할수록 부피변화에 따른 균열을 완화할 수 있으며, 결정질의 Si보다 비결정 Si이 충·

방전시 부피팽창 때문에 발생하는 격자변형이 더 작기 때문에 전지의 수명 내구성이 향상되는 것으로 알려져 있다. 결정립의 크기가 일정 이상일 경우 충·방전 반응 중 수축/팽창에 의한 결정립의 균열 또는 파괴가 발생한다. 아래식은 Hall-Petch 관계식으로 균열/파괴 항복 응력과 결정립 크기의 일반적인 관계를 나타낸 식이다.¹⁴⁾

$$\sigma_0 \propto D^{-\frac{1}{2}}$$

이 식에서 σ_0 은 항복응력, D는 결정립 직경을 나타내며, 항복응력은 직경에 반비례함을 보인다. 또한, 다른 연구에서는 표면에너지와 새로운 균열 발생 시의 자유에너지를 이용하여 파괴가 일어나는 임계 직경을 나타내기도 하였다.¹⁶⁾ 이러한 이유로 하여 상대적으로 fine한 결정립을 가지는 Cr-Si 합금이 수축/팽창에 의한 결정립의 균열이나 파괴가 감소하기 때문에 더 높은 용량 유지율을 보이는 것으로 해석된다.

4. 결 론

연구에서는 Si의 부피팽창을 억제하는 여러 방법의 하나인 matrix 안정화를 이용하여 미세구조가 다른 두 합금을 비교분석 하였다. 동일한 조건에서 제작된 두 합금의 미세구조는 상태를 통해 예측할 수 있었다. 두 합금 중 비교적 더 작은 크기의 Si 결정립을 가진 Cr-Si 합금이 더 높은 수명 내구성과 비교적 낮은 체적변화율을 보였다. Cr-Si 합금이 Ni-Si 합금보다 더 우수한 용량 유지율 및 부피팽창억제를 보이는 것은 상 형성순서 및 성장 속도에 따라 Si 결정 크기와 미세구조의 차이가 발생하여 전지의 수명 내구성이 개선되는 것으로 이해할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 충남대학교와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업 (2013-0756-01)의 지원을 받아 수행된 연구결과입니다.

References

1. Z. W. Lu, G. Wang, X. P. Gao, X. J. Liu, and J. Q. Wang, *Journal of Power Sources*, **189**, 832-836 (2009).
2. M. N. Obrovac and Leif Christensen *Electrochemical and Solid-State Letters*, **7**, 5 A93-A96 (2004).
3. Li-Feng Cui, Liangbing Hu, Jang Wook Choi, and Yi Cui, *ACSNANO*, **4**, 7, 3671-3678 (2010).
4. Y. Yao, K. Huo, L. Hu, N. Liu, J. J. Cha, M. T. McDowell, P. K. Chu, and Y. Cui, *ACSNANO*, **5**, 10

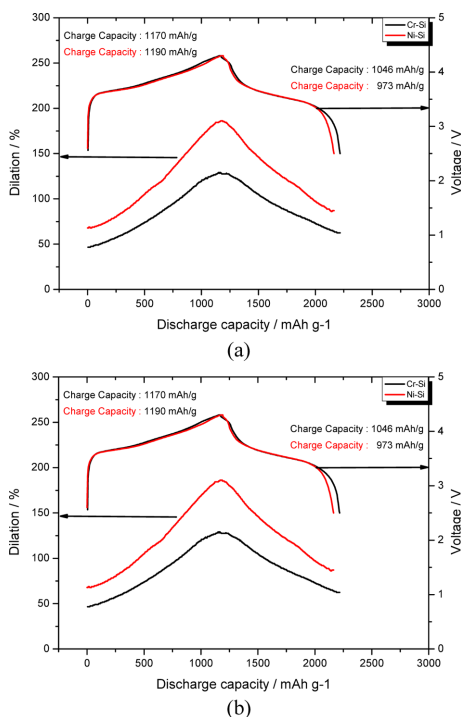


Fig. 7. Comparison of volume expansion and Capacity of Cr-Si, Ni-Si at 1st and 2nd cycle.

- (2011).
5. H. Li, X. Huang, L. Chen, G. Zhou, Z. Zhang, D. Yu, Y. J. Mo, N. Pei, *Solid State Ionics*, **135**, 181-191 (2000).
 6. L. Fang, and B. V. R. Chowdari, *Journal of Power Sources*, **97-98**, 181-184 (2001).
 7. W.-R. Liu, Z.-Z. Guo, W.-S. Young, D.-T. Shieh, H.-C. Wu, M.-H. Yang, and N.-L. Wu, *Journal of Power Sources*, **140**, 139-144 (2005).
 8. H.-J. Yu, K.-P. Hong, M.-S. Sung, S. Lee, K. Y. Sheem, and S.-S. Kim, *ECS Electrochemistry Letters*, **2**, (1) A10-A13 (2013).
 9. H. C. Jung, Y.-U. Kim, M.-S. Sung, Y. Hwa, G. J. Jeong, G.-B. Kim, and H.-J. Sohn, *J. Mater. Chem*, **21**, 11213 (2011).
 10. M. D. Fleischauer, R. Mar, and J. R. Dahn, *Journal of The Electrochemical Society*, **154**, 3 A151-A155 (2007).
 11. W. D. Callister and D. G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering*, p.363, ISV 8e, John Wiley & Sons, Korea (2011).
 12. A. B. Gokhale and G. J. Abbaschian, *Bulletine of Alloy Phase Diagrams*, **8**, 5 (1987).
 13. P. Nash and A. Nash, *Bulletine of Alloy Phase Diagrams*, **8**, 1 (1987).
 14. G. E. Dieter, *Mechanical Metallurgy*, p.77, McGraw-Hill 2e, Korea (1986).
 15. M. N. Obrovac, L. Christensen, D. B. Le, and J. R. Dahn, *Journal of The Electrochemical Society*, **154**, 9, A849-A855 (2007).
 16. J. Wolfenstine, *Journal of Power Sources*, **79**, 111-113 (1999).