

## 고용량 리튬이온 전지용 음극 활물질로서 실리콘 합금 제조

### Synthesis of Si alloys as the negative electrode material for lithium ion battery

이 헌 영\*      장 석 원\*      이 성 만\*\*  
Lee, Heon-Young    Jang, Serk-Won    Lee, Sung-Man

#### Abstract

The phase forming ability and formation enthalpies( $\Delta H$ ) of Si-M(M = Ti, Cu, Ni, Zr) compound alloys were predicted by Miedema's model. The silicon compound alloys were synthesized by mechanical alloying and then characterized for the phase formation by X-ray diffraction. The electrochemical properties as the anode materials for lithium ion batteries were investigated using a galvanostatic method. It appears that the electrochemical characteristics of Si-M alloys can be predicted from the thermodynamic criteria for the phase formation using the Miedema's model.

키워드 : 리튬이온전지, 음극, 실리콘, 기계적합금화, 미데마 모델

Keywords : Lithium ion battery, Anode, Si, Mechanical Alloying, Miedema Model

#### 1. 서론

최근 전자기기 및 통신기기들의 소형화, 경량화 및 휴대화 경향에 따라 이들의 구동용전원으로서 고성능 이차전지의 필요성이 증대되고 있으며, 전지의 소형화, 경량화 및 고성능화에 대한 기술 개발의 필요성이 강력하게 요구되고 있다. 이러한 요구에 가장 부합되는 전지로서 높은 기전력을 나타내며, 높은 에너지 밀도를 나타내는 리튬이온전지가 사용되고 있으며, 전지의 특성을 보다 향상시키고자 많은 연구가 이루어지고 있다. 특히 전지의 기본 특성은 사용하는 전극 활물질의 특성에 따라 결정되기 때문에 전지의 용량증대, 안정성 및 충·

방전 cycle수명을 향상시키기 위해 새로운 전극 활물질 및 제조공정개발에 세계적으로 연구가 집중되고 있다.

현재 상용화 되어있는 리튬이온전지의 음극(anode) 활물질로서 흑연(graphite)과 같은 탄소재가 이용되고 있으나 흑연의 경우 최대이론적 용량에 있어 무게당 용량(372mAh/g)과 체적당 용량(818mAh/g)이 제한되기 때문에 보다 고용량의 리튬이차전지를 개발하기 위해서는 흑연보다 더 큰 용량의 새로운 음극 활물질 개발이 요구된다.

Si의 경우 매우 큰 이론적 리튬 저장 용량(4000mAh/g)을 가지고 있어 리튬 이차전지의 고용량 음극 활물질 소재로서 매우 유망하다. 그러나 Si 분말은 취약(brittle)하기 때문에 리튬이온 삽입/탈리 시 부피팽창으로 입자가 깨져 Si 입자와 전류 집전체와의 전기적 접촉 저하에 따른

\* 강원대학교 신소재공학과 박사과정  
\*\* 강원대학교 신소재공학과 교수, 공학박사

사이클 특성이 저하되는 문제점이 있다. 최근 보고에 따르면 nano 크기의 Si 입자를 사용함에 의해서 사이클 특성이 크게 향상되며 충·방전시 전류의존성 또한 우수한 것으로 나타나 Si를 이용한 음극 활물질의 개발 가능성이 제시되었다[1- 3].

기계적합금화(mechanical alloying) 또는 mechanochemical 반응은 볼들의 운동에너지에 의한 충돌에 의해 반복되는 파괴(fracture)와 냉간압접(cold welding)에 의해 새로운 물질을 합성하는 방법으로 기존의 용융방법으로 합성 할 수 없는 물질을 제조 할 수 있고, 비평형(non-equilibrium) 상, 과포화용체(supersaturated solid solution), amorphous 상, nano-quasicrystalline, nano 입자등을 쉽게 제어 할 수 있고, 낮은 온도(상온)에서도 원하는 상을 쉽게 얻을 수 있는 방법으로 새로운 고용량의 전극활물질 개발에 적합한 방법이다[4]. 따라서 본 논문에서는 열역학적인 데이터로부터 상형성을 예측하고, 기계적합금화(MA) 방법으로 Si-M(M : Metal, 리튬과 반응하지 않는 물질)계의 amorphous , nano-quasicrystalline 상의 화합물을 합성하여 리튬이온전지의 음극재료로서의 사용 가능성을 평가하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 전극물질 제조

Si-M(M = Ti, Cu, Zr, Ni) 물질을 제조하기 위해 Si : M = 1 : 1 mol.%의 조성으로 glove box 내에서 30분 동안 mortar 혼합 후 Vial에 불과 함께 장입 후 glove box 내에서 SPEX Mixer/Mill 8000으로 milling을 행하였으며, 볼/분말 무게비는 10/1, 합성을 좋게하기 위해 7.9 mm와 12.7 mm 직경의 Stainless 볼을 혼합하여 사용하였다.

Milling은 10분간 행하여지고 10분간 정지를 반복하였으며, 온도 상승을 억제하기 위하여 송풍기를 이용 공냉 시키고, 균일한 milling을 위해 한시간마다 vial을 회전시켜주었다.

### 2.2 전극 제조 및 전기화학적 특성 평가

전극 제조 및 전기화학 cell 제조는 모두 glove box(99.9999% Ar, 1ppm O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 3ppm 이하)안에서 실시하였다. 활물질 : Carbon black : PVDF = 75 : 15 : 10 wt.%의 비율로 NMP에서 slurry화하여 Cu mesh에 도포하고, 120°C에서 12시간 동안 진공건조 후 전극을 제조하였다. 전기화학 특성을 측정하기 위한 test cell은 2016 형태의 coin cell로 제작하였으며, counter electrode는 Li foil, 전해질은 1M LiPF<sub>6</sub> + EC/DEC(1/1 vol.%), separator는 PP/PE/PP 3층의 것을 사용하였다. 제작된 cell은 30°C 항온박스에서 전류밀도 0.2 mA/cm<sup>2</sup>로 0-2V의 cut-off 전압으로 정전류 충방전 실험을

행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Miedema's coordinate 와 원자의 크기를 고려한 combinative coordinate로서 Si-M 합금계의 기계적합금화(MA)시에 나타날 수 있는 상의 형태를 예측한 것이다.

Miedema's model[5]은 Wigner-Seitz 원자 cell의 경계에서 화학포텐셜(chemical potential)과 전자밀도(electron density)의 관계로부터 서로 다른 원자가 혼합되어 있을때의 에너지 상태를 예측한 model로 열역학적인 안정상의 상태만을 나타낸다. 그러나 기계적합금화시에 속도론적(kinetic) 적인 요소인 원자 크기를 고려하므로 좀더 정확한 상 예측이 가능하다고 보고하고 있다[6].

이들 열역학적, 속도론적인 인자들의 관계는 다음과 같은 좌표의 함수로서 나타낼 수 있고,

$$X = |(R_A - R_B)/R_B| = |\Delta R/R_B|$$

$$Y = |\Delta \Phi / \Delta n_{ws}^{1/3}| = |\Phi_A - \Phi_B| / |(n_{ws}^{1/3})_A - (n_{ws}^{1/3})_B|$$

여기서

$\Phi$  : Chemical potential(electronegativity)

$n_{ws}$  : 전자밀도

R : 원자반경

상형성의 경계 조건은 실험적으로 다음과 같이 주어진다.

$$Y = 2.52 X^{-1/4}$$

이렇게 상이 예측된 것을 바탕으로 열역학적 및

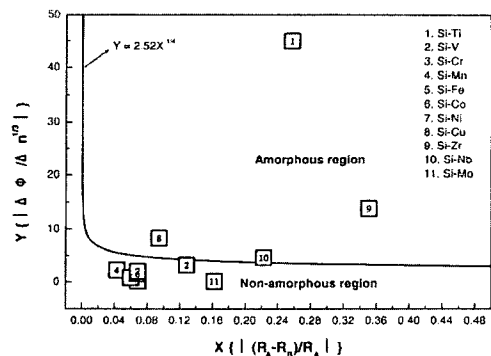


Fig. 1 Description of combinative coordinates for the amorphous or non-amorphous alloys formed by mechanical alloying.

원자크기의 상황을 고려하여 Si-M(M = Ti, Cu, Zr, Ni)의 합금계를 선택하여 상형성 과정과 전기 화학적 특성을 평가하였다.

Fig. 2는 combinative coordinate로 예측한

이 형성되고 있으며, Si-Ni 합금계는 결정성의 SiNi mono silicide을 잘 형성하고 있음을 보여주고 있으므로 위에서 예측한 결과와 실험결과가 잘 일치하고 있음을 보여주고 있다. 그러나 Si-Cu 합

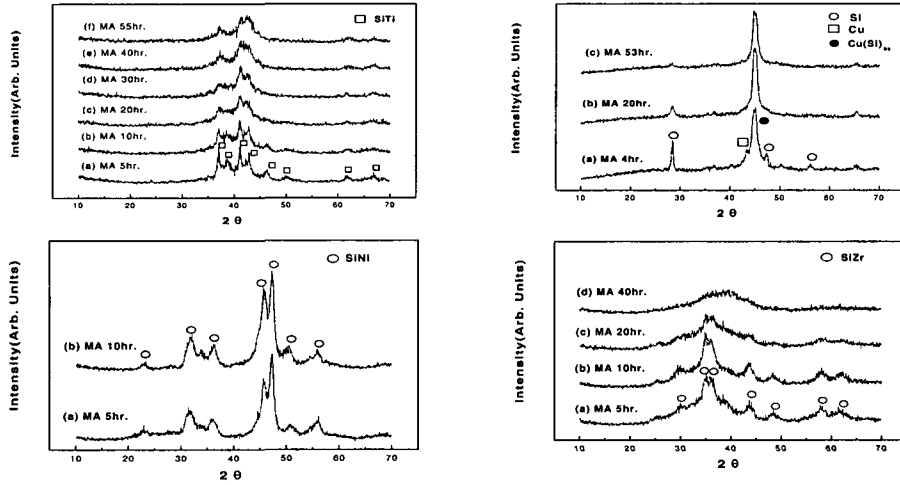


Fig. 2 XRD patterns of Si-M(M = Ti, Cu, Ni, Zr) alloy systems for different MA time.

Si-M(M = Ti, Cu, Zr, Ni)의 합금계를 MA을 행 하였을 경우의 XRD patterns을 나타내고 있다. Si-Ti, Si-Zr 합금계의 경우에는 비정질상

금계의 경우에 있어서는 원자 크기의 차이가 작고, ΔH의 값이 작기 때문에 비정질 및 결정질 상이 나타나지 않고, 순수한 Si, Cu mixture 및 Cu(Si)

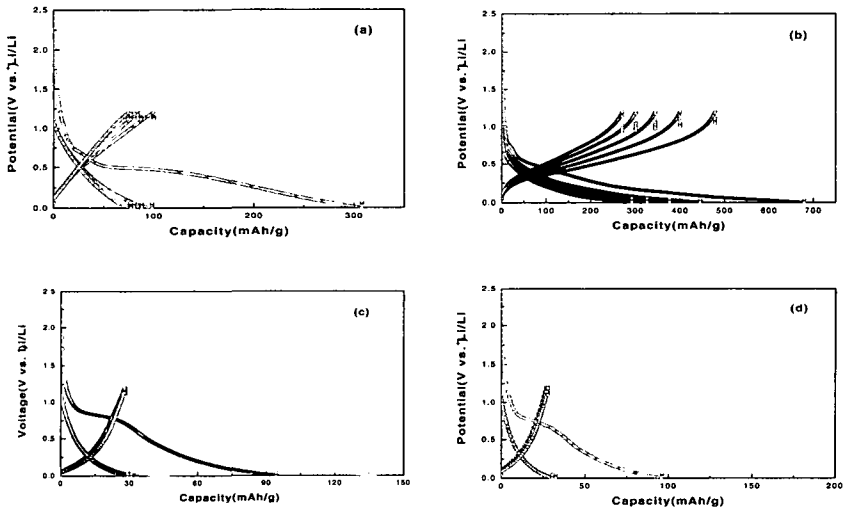


Fig. 3 Discharge and charge curves of Si-M alloy systems obtained by MA (a) Si-Ti, (b) Si-Cu, (c) Si-Ni, (d) Si-Zr.

고용체가 형성되고 있다.

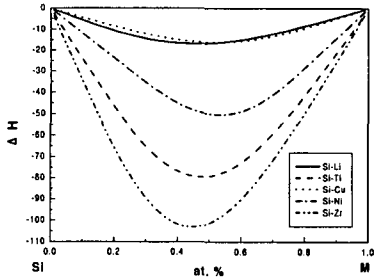


Fig. 4 Enthalpies of the formation of the Si-M compounds calculated from the Miedema model.

Fig. 3은 Si-M(M = Ti, Cu, Zr, Ni)의 합금계를 MA를 행하여 얻은 재료의 초기 충전 특성을 나타내고 있다. 비정질 상인 Si-Ti, Si-Zr 및 결정질인 Si-Ni 합금계에서도 낮은 충전용량을 나타내고 있는 것으로 나타났으며, Si-Cu 합금계에서만 고용량을 나타내고 있다. 이러한 결과는 Si-Ti, Si-Zr, Si-Ni 합금계는 Si-M 결합력이 너무나 강하기 때문에  $SiM + Li \rightarrow LiSi + M$ 의 반응을 억제하기 때문으로 생각 할 수 있으며, 이러한 관계를 좀더 정확하게 나타내기 위해 Si-M 합금계의

결합 상태를 형성엔탈피(formation enthalpy,  $\Delta H$ )의 관계로 나타낸 것이 Fig. 4 이다.

$\Delta H$  값은 Miedema 이론에 근거하여 다음과같이 나타낼수 있다[5, 7].

$$\Delta H = \frac{2PF(c^s)(c_A V_A^{2/3} + c_B V_B^{2/3})}{(n_{us}^A)^{-1/3} + (n_{us}^B)^{-1/3}} \times \left[ -(\Delta \phi^*)^2 + \frac{Q}{P} (\Delta n_{us}^{1/3})^2 - \frac{R}{P} \right]$$

여기서

$$f(c^s) = c_A^s c_B^s [1 + r(c_A^s c_B^s)^2]$$

결정상 :  $r = 8$

비정질 :  $r = 5$

$$c_A^s = c_A V_A^{2/3} / (c_A V_A^{2/3} + c_B V_B^{2/3})$$

$$c_B^s = c_B V_B^{2/3} / (c_A V_A^{2/3} + c_B V_B^{2/3})$$

$\Delta \phi^*$  는 전자의 화학포텐셜차,  $n_{us}$ 는 원자의 전자 밀도,  $V$ 는 몰부피이며  $P, Q, R$ 은 계에 따라 달라지는 상수이다.

Fig. 4에서 보여주듯이 Si-Ti, Si-Zr, Si-Ni 합금계의 경우는 Si-Li 시스템에 비하여 광장히 큰 음의  $\Delta H$ 값을 보여주고 있는 것에 비하여, Si-Cu 합금계는 낮은 음의 값을 나타내는 것으로부터 Si-Ti, Si-Zr, Si-Ni 합금계의 경우는 Si가 Li와 반응하기 어렵다는 것을 나타내고, Si-Cu 합금계의 Si는 Li와 반응할 수 있다는 것을 나타낸다. 이러한 결과는 Fig. 3의 충전용량 결과와 잘 일치

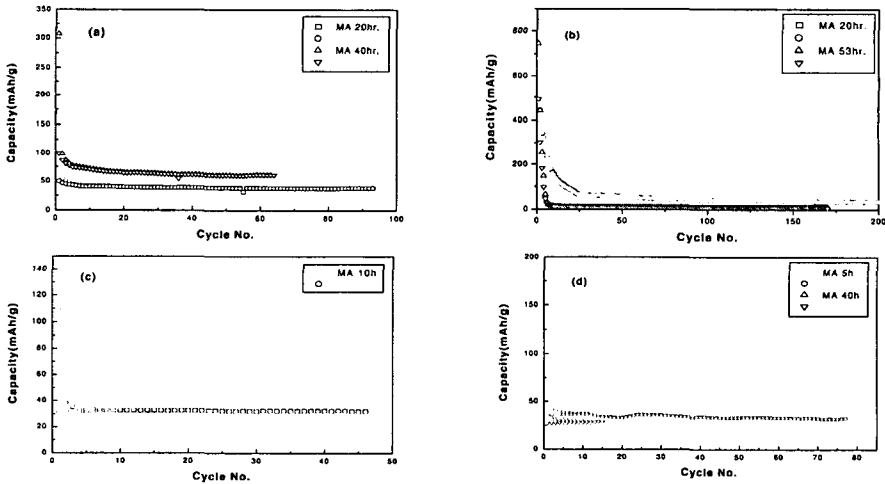


Fig. 5 Cycling behavior of Si-M alloy systems obtained by MA

(a) Si-Ti, (b) Si-Cu, (c) Si-Ni, (d) Si-Zr.

하고 있음을 나타낸다.

Fig. 5는 전극의 싸이클 특성을 나타낸 것으로 Si-Ti, Si-Zr, Si-Ni 합금계의 경우에 있어서는 작은 용량을 나타내고 있지만 우수한 싸이클 특성을 나타내고 있으며, Si-Cu 합금계의 경우에 있어서는 초기에 고용량을 나타내고 있지만 싸이클이 반복되면서 용량의 감소를 나타내고 있다. 이러한 결과는 Si-Cu 합금계에 있어서 Si가 Li와 반응 하면서 큰 부피팽창을 나타내므로 Cu matrix로 만으로는 부피팽창을 충분하게 완화 시켜주지 못하기 때문에 결합력이 강하고 싸이클 특성이 우수한 Si-Ti, Si-Zr, Si-Ni 합금계와 혼합한다면, 고용량 이면서 싸이클 특성이 우수한 재료를 개발할 수 있을 것으로 기대할 수 있다.

#### 4. 결론

본 연구를 통해서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 열역학적 및 속도론적 인자를 고려한 Miedema's combinative coordinate로부터 상형성을 예측한 결과와 실험적인 기계적 합금화 방법으로 얻은 Si-M 합금계의 상에 있어서 잘 일치하고 있음을 나타냈다.

2. Si-Ti, Si-Zr, Si-Ni 합금계의 경우에 있어서는 작은 용량을 나타내고, Si-Cu 합금계는 고용량을 나타내는 결과는 Miedema 이론을 근거로 계산한 형성엔탈피( $\Delta H$ )의 값과 잘 일치하고 있다.

3. Si-Ti, Si-Zr, Si-Ni 합금계는 작은 용량이지만 우수한 싸이클 특성을 나타냈고, Si-Cu 합금계는 고용량의 특성을 나타내지만 싸이클 반복에 따른 용량 감소를 보이고 있다.

#### 감사의 글

이 논문은 강원대학교 연구년교수 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [1] H. Li, X. Huang, L. Chen, Z. Wu and Y. Liang, "A high capacity nano-Si composite anode material for lithium rechargeable batteries", *Electrochem. and Solid-State Lett.*, 2, 547(1999).
- [2] J. Niu and J. Y. Lee, *Extended Abstracts of*

the 10th International Meeting on Lithium Batteries, Como, Italy, May 2000.

- [3] Sung-Min Hwang, Heon-Young Lee, Serk-Won Jang, Sung-Man Lee, Seung-Joo Lee, Hong-Koo Baik, Jai-Young Lee, "Lithium insertion in SiAg powders produced by Mechanical Alloying", *Electrochem. and Solid-State Lett.*, 4, A97 (2001).
- [4] L. Lu, M. O. Lai, "Mechanical Alloying", Kluwer Academic Publishers, (1998).
- [5] W. C. M. Mattens, A. K. Niessen, "Cohesion in Metals", North-Holland, (1988).
- [6] Zhang Hen, Zhang Bangwei, "Prediction of binary transition-transition metal morphous alloys by mechanical alloying", *Physica B*, 205, 263 (1995).
- [7] A. R. Miedema, "Cohesion in alloys-Fundamentals of a semi-empirical model", *Physica B*, 100, 1 (1980).