

리튬 이차전지 음극용 Cu_3Si 의 고온에서의 전기화학적 특성

권지윤 · 류지현[†] · 김준호 · 채오병 · 오승모*

서울대학교 화학생물공학부 및 에너지 변환 저장 연구센터

[†]한국산업기술대학교 지식기반기술 · 에너지대학원

(2010년 3월 25일 접수: 2010년 4월 2일 채택)

Electrochemical Characteristics of Cu_3Si as Negative Electrode for Lithium Secondary Batteries at Elevated Temperatures

Ji Y. Kwon, Ji Heon Ryu,[†] Jun-Ho Kim, Oh B. Chae, and Seung M. Oh*

Department of Chemical and Biological Engineering, and Research Center for Energy Conversion & Storage, Seoul National University, Seoul 151-744, Korea

[†]Graduate School of Knowledge-Based Technology and Energy, Korea Polytechnic University, Siheung, Gyeonggi 429-793, Korea

(Received March 25, 2010 : Accepted April 2, 2010)

초 록

DC magnetron 스퍼터링을 이용해 구리(Cu) 호일 위에 실리콘(Si)을 증착한 후 800°C에서 열처리하여 Cu_3Si 를 얻고, 이의 리튬 이차전지용 음극으로서 특성을 조사하였다. Cu_3Si 는 Si 성분을 포함하고 있으나 상온에서 리튬과 반응하지 않았다. 선형 주사 열-전류(linear sweep thermammetry, LSTA) 실험과 고온 충방전 실험을 통하여, 상온에서 비활성인 Cu_3Si 가 85°C 이상에서는 활성화되어 Si 성분이 전환(conversion)반응에 의해 리튬과 반응함을 확인하였다. Cu_3Si 에서 분리된 Si는 120°C에서 Li-Si 합금 중에서 리튬의 함량이 가장 많은 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 상까지 리튬과 반응함을 유사 평형 조건(quasi-equilibrium)의 실험으로부터 알 수 있었다. 그러나 정전류 조건(100 mA $\text{g}_{\text{Si}}^{-1}$)에서는 리튬 합금반응이 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 까지 진행되지 못하였다. 또한 120°C에서 전환반응에 의해 생성된 Li-Si 합금과 금속 상태의 Cu는 충전과정에서 다시 Cu_3Si 로 돌아감, 즉 Cu_3Si 와 리튬은 가역적으로 반응함을 확인하였다. 120°C에서 Cu_3Si 전극은 비정질 실리콘 전극보다 더 우수한 사이클 특성을 보여 주었다. 이는 비활성인 구리가 실리콘의 부피변화를 완충하여 집전체에서 탈리되는 현상을 완화하고 결과적으로 전극이 퇴화하는 것을 억제하기 때문인 것으로 설명할 수 있다. 실제로 비정질 실리콘 전극은 충방전 후에 실리콘 층의 균열과 탈리가 관찰되었으나, Cu_3Si 전극에서는 이러한 현상이 관찰되지 않았다.

Abstract : A Cu_3Si film electrode is obtained by Si deposition on a Cu foil using DC magnetron sputtering, which is followed by annealing at 800°C for 10 h. The Si component in Cu_3Si is inactive for lithiation at ambient temperature. The linear sweep thermammetry (LSTA) and galvanostatic charge/discharge cycling, however, consistently illustrate that Cu_3Si becomes active for the conversion-type lithiation reaction at elevated temperatures (> 85°C). The Cu_3Si electrode that is short-circuited with Li metal for one week is converted to a mixture of $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ and metallic Cu, implying that the Li-Si alloy phase generated at 0.0 V (vs. Li/Li⁺) at the quasi-equilibrium condition is the most Li-rich $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$. However, the lithiation is not extended to this phase in

*E-mail: seungoh@snu.ac.kr

the constant-current charging (transient or dynamic condition). Upon de-lithiation, the metallic Cu and Si react to be restored back to Cu_3Si . The Cu_3Si electrode shows a better cycle performance than an amorphous Si electrode at 120°C , which can be ascribed to the favorable roles provided by the Cu component in Cu_3Si . The inactive element (Cu) plays as a buffer against the volume change of Si component, which can minimize the electrode failure by suppressing the detachment of Si from the Cu substrate.

Keywords : Lithium secondary batteries, Negative electrode, Li-Si alloys, Cu_3Si , Conversion reaction

1. 서 론

실리콘은 리튬과 합금반응을 하여 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 상까지 형성되므로 이의 이론용량은 4008 mA h g^{-1} 에 이른다. 흑연에 비해서 거의 10배 큰 값을 가지므로 흑연을 대체할 리튬 이차전지의 음극 활물질로 큰 관심을 받고 있다. 그러나, 실리콘은 충방전 과정에서 300%가 넘는 부피 변화 때문에 전극이 퇴화되어, 10 사이클 이내에 대부분의 용량을 잃게 된다. 이와 같이 고용량을 내는 합금계 음극 물질이 쉽게 상용화되지 못하는 것은, 이 물질들이 충방전 과정에서 팽창과 수축을 지속적으로 겪으면서 전기적인 접촉을 잃게 되고, 그에 따라 전극 저항이 급격히 증가하기 때문이다. 이를 해결하기 위해, 리튬과 반응하지 않으면서 부피변화를 완충해 줄 수 있는 비활성 물질을 첨가한 활성/비활성 화합물 또는 복합체를 사용하는 방안이 강구되었다. 이때 비활성 매트릭스상은 활물질보다 전기 전도성이 우수해서 전극 저항의 증가를 막아줄 뿐 아니라, 활물질을 내부에 고르게 분산시킴으로써 부피 변화로 인해 생기는 응력(stress)을 완충시키는 역할도 할 수 있다. 그 결과, 단일상 활물질을 사용할 때보다 우수한 가역성을 확보할 수 있다고 보고되었다.¹⁻⁵⁾ 그러나, 비활성 물질을 사용하면 그만큼 용량(specific capacity)의 감소가 초래되므로, 사이클 특성과 용량의 향상을 동시에 추구할 수는 없다.

이러한 복합체를 구성할 때 활물질과 비활성 물질을 최대한 고르게 분산시키는 것이 유리하기 때문에, Cu_6Sn_5 와 같이 비활성 원소와 활성 원소로 구성되는 합금을 만들어서 활물질로 사용함으로써 가역성의 향상을 얻을 수 있었다.⁶⁻⁸⁾ 같은 원리로 비활성이면서 전기 전도성이 우수한 구리와 활성을 갖는 실리콘의 복합체를 만들어서 성능을 개선한 결과도 보고되어 있다.⁹⁻¹⁰⁾ 그러나 실리콘이 구리와 합금을 이룰 경우, 구리의 비율이 높은 상이 생성되고,¹¹⁾ 또한 이를 열처리를 하면 Cu_3Si 과 같이 Cu의 함량이 큰 합금이 얻어지는 문제가 있다.¹²⁾ 이렇게 얻어지는 Cu_3Si 는 전기전도도가 $2 \times 10^4 \text{ S cm}^{-1}$ 로 높으나 상온에서 리튬과 반응하지 않으므로 리튬 이차전지의 음극으로 사용할 수 없다.¹³⁾ 하지만, 상온에서 반응성이 낮은 물질도 고온에서는 반응성이 향상될 수 있기 때문

에,¹⁴⁾ 고온에서 사용되는 산업용, 군용 전지의 음극재료로 사용할 수 있다.

본 연구에서는 리튬에 대한 반응성이 있는 활성원소로서 실리콘, 비활성 원소로 구리를 선택하여 Cu_3Si 합금을 제조하고, 온도에 따른 전기화학적 특성 및 충방전에 따른 결정구조의 변화를 조사하였다. 이 결과를 비정질 실리콘 전극의 그것과 비교하여 활성/비활성 화합물 전극의 장점을 설명하였다.

2. 실험방법

Cu_3Si 를 제조하기 위하여, 먼저 구리 호일(두께 = $25 \mu\text{m}$) 위에 DC magnetron 스퍼터링 방법을 이용하여 실리콘 (Applied Science Corp., 99.999% purity)을 증착하였다. 챔버 내부의 오염을 막기 위해서 증착 전에 $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ 만큼의 진공을 유지하였다. 증착 시에 아르곤을 흘려 주어 챔버의 압력을 5.0 mTorr 로 유지하였고, 150초 동안 실리콘을 증착하는 동안 파워는 1.2 kW 로 유지 하였다. 구리 호일 위에 증착한 실리콘을 전극 테스트용 크기로 잘라 알루미늄나 보트에 넣고 5%의 수소가 포함된 아르곤 분위기에서 800°C 까지 분당 10°C 로 상승시킨 후, 10시간 동안 열처리를 한 후, 다시 상온으로 같은 속도로 온도를 하강시켜 Cu_3Si 를 얻었다.

Cu_3Si 결정구조는 X-선 회절분석(X-ray diffraction, XRD)을 통해 얻었다. Cu K_α radiation source ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$)가 장착되어 있는 Rigaku 회절분석기를 사용했으며, 측정 조건은 전압 50 kV , 전류 200 mA 였다. 전계 방출 주사전자 현미경(field-emission scanning electron microscope, FE-SEM, JEOL JSM-6700F)으로 Cu_3Si 와 비정질 실리콘 표면의 모양을 관측하였다. 분해한 전극의 FE-SEM과 XRD 측정은 *ex-situ*로 진행하였고, 전극이 공기나 수분에 노출되어서 오염되는 것을 막기 위해서, 아르곤을 채운 글러브 박스 안에서 셀을 분해하였다. 분해하여 얻은 전극의 전극 면은 베릴륨(Be) 원도우로, 그 뒷면은 kapton tape으로 밀봉한 후에 XRD를 측정하였다.

온도에 따른 Cu_3Si 의 전기화학 거동을 살펴 보기 위해서 Cu_3Si 전극의 전압을 0.0 V (vs. Li/Li^+)로 유지하면서 온도 프로그래밍이 가능한 오븐에 넣어 $0.1^\circ\text{C min}^{-1}$ 의

속도로 온도를 올리면서 발생하는 환원전류를 측정하였다. 기존에 보고된 방법으로는 순환 열-전류법(cyclic thermometry)이 있는데, 이는 전기화학 셀의 온도를 상승시킨 후 다시 하강시키면서 온도에 따른 전기화학 특성을 간단하게 진단할 수 있다는 장점이 있다.¹⁵⁾ 본 연구에서는 온도의 상승 과정만이 있으므로 선형 주사 열-전류법(linear sweep thermometry, LSTA)이라고 명명하였다.

전기화학 테스트를 위하여 2032 형태의 코인셀(coin-cell, Hoshen Co. Japan)을 제작하였다. 반대전극으로는 리튬 포일(Li foil)을 사용하였고, 전해질은 고온에서 안정한 1.0 M의 lithium bis(oxalato)borate(LiBOB)을 propylene carbonate(PC)에 녹여서 사용하였다. 분리막의 경우, 상온에서는 다공성 polypropylene(PP)를 사용하였고, 고온 실험에는 glass fiber(GA-55, Adventec.)를 사용하였다. 모든 셀은 아르곤이 채워진 글러브 박스(VAC Co. model HE-493/Mo-5)에서 제조하였다. 제조된 전지의 충방전 실험은 100 mA g_{Si}^{-1} 전류로 정전류 방식(CC, constant current)으로 진행하였다. 여기서 g_{Si} 의 표시는, 샘플의 제조 특성상 증착 전의 실리콘의 양만을 측정할 수 있기 때문에 최종 형성된 Cu_3Si 활물질의 양 대신 실제 리튬과 반응하는 실리콘의 양에 대비해서 측정함을 의미한다. 방전(lithiation) 말단(cut-off) 전압은 0.0 V (vs. Li/Li^+)로, 충전(de-lithiation) 말단 전압은 2.0 V (vs. Li/Li^+)로 각각 고정하였으며, 충방전 실험은 TOYO사의 충방전기(TOSCAT-3100)를 이용하였다. 또한, 실리콘을 증착한 후에 열처리 과정을 거치지 않고 비정질(amorphous) 실리콘($a-Si$) 전극을 제작한 후, 120°C에서 충방전 특성을 조사하여 Cu_3Si 전극의 성능과 비교하였다. 본 논문에서 사용한 셀은 Li/Cu_3Si 또는 $Li/a-Si$ 이므로, 방전(discharge)은 lithiation에 해당하고 충전(charge)은 de-lithiation에 해당한다.

3. 결과 및 고찰

구리 호일 위에 실리콘을 증착한 후, 수소가 5% 포함된 아르곤 분위기에서 800°C에서 10시간 동안 열처리(annealing)하여 얻은 Cu_3Si 의 XRD 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 열처리 과정에서 실리콘과 구리가 확산하면서 Cu_3Si 결정이 잘 성장되었다는 것을 확인할 수 있다. 스퍼터링 방식으로 제조한 실리콘 필름은 비정질이므로,¹⁶⁾ 열처리 후에 Cu_3Si 를 형성하고 남은 실리콘을 XRD로는 확인할 수가 없다. 따라서, Cu_3Si 가 상온에서 리튬과 반응성이 없다는 점에 착안하여, 상온에서 충방전하여 리튬과 실리콘의 반응이 없음을 확인하였다. 즉, 증착된 실리콘은 모두 Cu_3Si 로 전환되었음을 알 수 있다.

LSTA 방법으로 전류를 측정하여 온도에 따른 전극의 반응성을 예측해 보았다 (Fig. 2). 음극에서 일어나는 환

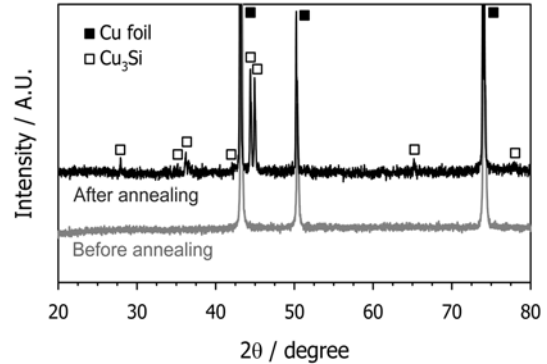


Fig. 1. XRD patterns of Cu_3Si film (after annealing) and amorphous Si ($a-Si$) film (before annealing). The latter ($a-Si$) was deposited on Cu foil by DC magnetron sputtering. It was converted to Cu_3Si through annealing at 800°C for 10 h in argon atmosphere with 5% H_2 .

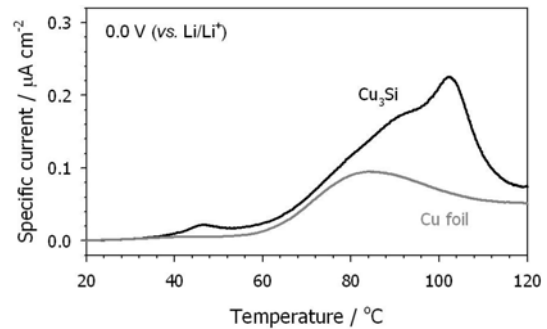


Fig. 2. Linear sweep thermometry (LSTA) profile obtained with the Li/Cu_3Si cell (black line). For comparison, the same experiment was made with Cu foil (grey line). The voltage of Cu_3Si electrode was fixed at 0.0 V (vs. Li/Li^+). Temperature ramp = $0.1^\circ C \text{ min}^{-1}$.

원반응으로는 전극 표면에서 전해질 분해일 가능성이 있다. 이러한 부반응을 활물질 자체의 환원반응과 구분하기 위해서, 같은 조건에서 기판으로 쓰인 구리 호일을 전극으로 사용하여, 전류를 측정하였다 (Fig. 2). 실험에 사용한 전압 범위에서는 구리가 리튬과 반응하지 않기 때문에, 흐르는 전류는 기판 위에서 전해질 분해 등의 부반응에 의한 것으로 보는 것이 타당하다. 이때 80°C 이상에서 전류가 감소하는 현상은, 표면에 피막이 안정적으로 형성되면서 전해질 분해 반응이 억제되기 때문으로 보인다. 활물질 위에서나, 구리 기판 위에서 전해질 반응은 면적대비 거의 비슷한 정도로 일어날 것이라고 가정했을 때, 두 결과의 차이값을 활물질의 반응에 의한 환원전류로 볼 수 있다. 이 환원전류는 40°C부터 나타나기 시작해서 80°C 부근에서 커지다가 100°C를 넘어가면서 전류 값이 줄어 들었다. 즉, 이 환원전류는 상온에서 환

성이 없는 Cu_3Si 전극이, 온도가 올라가면서 리튬에 대한 반응성이 향상되면서 발생하는 실리콘과 리튬의 합금반응에 의한 것으로 볼 수 있다. Cu_3Si 는 상온에서 열역학적으로 리튬과 반응성이 있는 것으로 알려져 있으나, 실제로 반응성을 보이지 않는다. 이는 Cu_3Si 에 들어있는 Si 성분이 리튬과 반응하기 위하여 먼저 실리콘과 구리의 결합이 끊어져야 하기 때문이다. 이를 전환(conversion) 반응이라 하는데 실리콘과 구리의 결합을 끊는데 활성화 에너지가 필요하므로 상온에서는 반응속도가 매우 느리다. 그러나 온도가 올라감에 따라 반응속도가 상승하므로 상온에서 비활성인 Cu_3Si 도 고온에서는 활성을 가질 수 있다. 따라서, 실험 결과에 의하면, 상온에서 비활성이었던 Cu_3Si 가 40°C에서 리튬과 반응하기 시작해서 80°C에서 100°C까지 전환반응이 활발해지다가 반응이 완결되면서 흐르는 전류 값이 감소한다는 것을 알 수 있다.

온도에 따른 Cu_3Si 의 반응성을 확인하기 위하여 25, 85, 120°C에서 각각 충방전 실험을 수행하였다. Cu_3Si 가 상온에서는 리튬과 반응성이 없음을 충방전 실험을 통하여서도 확인할 수 있다 (Fig. 3). 그러나 실험온도가 올라갈수록 반응성이 커지며 더 많은 용량을 낸다는 것도 알 수 있다 (Fig 3). 85°C에서 실험한 셀은 상온 결과와는 달리 리튬과 반응하여, 초기 방전(lithiation) 용량이, 이 온도에서 발현될 수 있는 실리콘의 이론용량($Li_{15}Si_4$, 3580 mA h g^{-1}) 까지는 미치지 못하지만 $2000 \text{ mA h g}_{Si}^{-1}$ 에 달하는 값을 얻을 수 있었다.¹⁷⁾ 그러나, 충전(de-lithiation) 용량은 이에 미치지 못하고 $515 \text{ mA h g}_{Si}^{-1}$ 로 낮았으며, 그 다음 사이클에서도 용량을 거의 발현하지 못했다. 이는 85°C에서는 Cu_3Si 가 충분히 활성화되지 못하였기 때문으로 생각할 수 있다. 그에 반해, 120°C에서는 첫 사이클 방전과 충전 과정에서 용량이 각각 $3660 \text{ mA h g}_{Si}^{-1}$, $1800 \text{ mA h g}_{Si}^{-1}$ 이었고, 그 다음 사이클에서도 $1000 \text{ mA h g}_{Si}^{-1}$ 이상의 용량을 보였다. 이 결과는 앞서 LSTA 실험 (Fig. 2)에서 확인한 것과 일치한다고 할 수 있다. 즉, 120°C에서는 Cu_3Si 의 전환반응이 거의 완결되었다고 할 수 있기 때문에, 전환반응이 진행중인 85°C에서보다는 더 많은 용량을 낼 수 있다.

Cu_3Si 가 리튬과 반응하여 형성하는 상의 종류를 알아 보기 위해서, 셀을 120°C에서 일주일간 리튬 반대전극과 단락(short-circuited) 상태로 보관한 후에 분해하여 XRD를 측정하였다. 이 실험에서 Cu_3Si 전극은 리튬 기준전극에 대하여 0.0 V로 고정된 상태에서 일주일을 거치므로 유사 평형상태(quasi-equilibrium)에서 생성될 수 있는 상의 종류를 확인할 수 있다. 실험 결과 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 Cu_3Si 의 회절피크는 사라지고 대신 $Li_{21}Si_5$ 에 해당하는 회절 피크가 관찰되었다. 이로부터 고온 (120°C)에서 Cu_3Si 은 다음 식 (1)과 같은 전환반응에 의해 리튬과 반응한다고 유추할 수 있다.

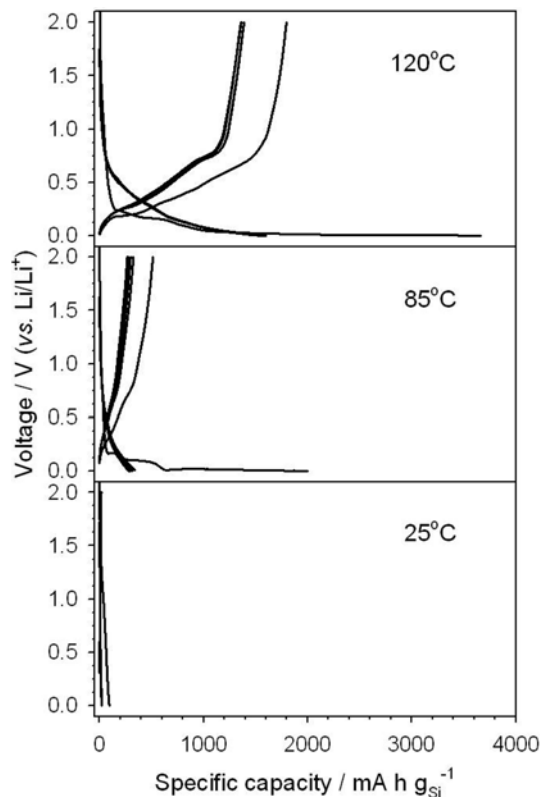


Fig. 3. The galvanostatic discharge/charge (lithiation/de-lithiation) voltage profiles obtained with the Li/ Cu_3Si cell at 25, 85, 120°C. The voltage cut-off = 0.0~2.0 V (vs. Li/Li⁺). Current density = $100 \text{ mA g}_{Si}^{-1}$.

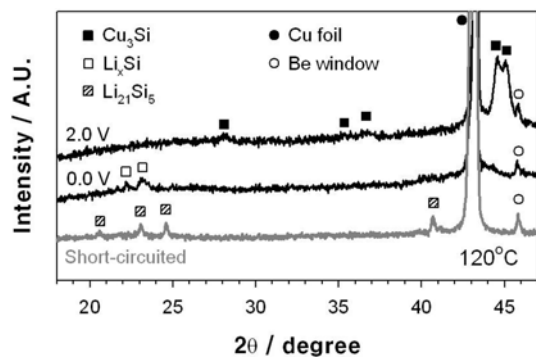
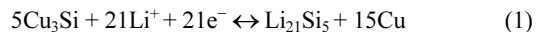


Fig. 4. The *ex-situ* XRD patterns obtained with the Cu_3Si electrode at the end of the first lithiation (0.0 V) and de-lithiation (2.0 V) at 120°C. The cycling condition was the same as for Fig. 3. For comparison, the XRD pattern of Cu_3Si electrode that was short-circuited for one week at 120°C was provided.



즉, Cu_3Si 의 구리와 실리콘 결합이 끊어진 후, 구리는 리튬과 반응하지 않고 남아있는 대신 실리콘은 리튬과 반응하여 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 로 전환된다고 생각할 수 있다. $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 는 실리콘과 리튬이 반응하여 생성되는 Li-Si 합금 중에서 리튬의 함량이 가장 큰 것으로 알려져 있다.¹⁸⁾

위 단락 실험을 통하여 유사 평형상태에서 0.0 V (vs. Li/Li^+)에서 생성될 수 있는 Li-Si 합금상을 확인하였다. 그러나 실제의 정전류 충방전 실험은 transient(또는 dynamic) 상태에서 진행되므로 실험의 전류 값이 매우 작지 않으면 유사 평형상태에서 생성되는 상을 얻을 수 없다. 이를 확인하기 위하여 120°C에서 100 mA $\text{g}_{\text{Si}}^{-1}$ 의 전류 크기로 0.0 V까지 정전류 방전한 후, 생성되는 상을 확인하였다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 확인할 수 없는 상이 관찰되었다. 이 상은 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 상이라기 보다는 상평형 그림에서 리튬의 함량이 더 적은 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 상과 더 가깝다.¹⁹⁾ 동일한 조건에서 방전하여 얻은 Fig. 3의 120°C 실험 결과를 보면, 리튬의 방전 양은 실리콘 대비 약 3.8개에 해당한다. 여기에 전해액 분해에 소모되는 리튬에 의한 양도 포함되어 있겠지만 필름 상의 전극이기 때문에 그 양은 크지 않을 것으로 볼 수 있다. 이 값은 3.25($\text{Li}_{13}\text{Si}_4$) 보다는 크고, 4.2($\text{Li}_{21}\text{Si}_5$) 보다는 작은 값이다. 이로써 본 실험에 설정된 100 mA $\text{g}_{\text{Si}}^{-1}$ 의 전류 조건에서는 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 상이 생성될 때까지 반응이 충분히 일어나지 못하며, 이로부터 Cu_3Si 의 방전(lithiation) 반응은 반응 속도론적으로 느리다는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 Cu_3Si 내의 Cu-Si 결합을 끊고 다시 리튬과 결합해야 하는 과정을 생각해 볼 때 충분히 설명이 가능하다. 하지만, 앞에서 단락 실험을 통해 확인하였듯이, 오랜 시간 동안 전극의 전압을 0.0 V로 유지하거나, 더 낮은 전류로 충전하여 유사 평형상태의 조건에 가깝게 유지한다면 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 상을 얻을 수 있을 것으로 예상된다.

한편 위와 같이 Li-Si 합금이 형성된 상태에서 2.0 V까지 다시 충전을 했을 때, 높이가 크게 줄어든 완만한 피크를 보이는 Cu_3Si 가 다시 형성되는 것을 XRD 결과로부터 확인하였다. 이로부터 120°C에서 방전과정에서 전환반응에 의해 생성된 Li-Si 합금과 금속상태의 구리가 다시 결합하여 초기의 Cu_3Si 로 되돌아 오를 수 있다. 즉, Cu_3Si 와 리튬은 가역적으로 반응함을 확인시켜주고 있다. 따라서, Cu_3Si 는 상온에서 리튬과 반응성이 없기 때문에 음극으로 활용이 불가능하지만, 고온에서는 가역적인 반응이 가능하므로 음극으로 활용이 가능함을 보여주고 있다.

120°C에서 Cu_3Si 의 충방전 실험 결과를 비정질 실리콘과 비교하였다 (Fig. 5). 비정질 실리콘 전극은 약 5사이클 이내 큰 용량 감소를 보이고 있다. 비정질 실리콘의 경우, 결정질 실리콘보다는 부피팽창에 유리함에도 불구하고, 필름의 두께가 박막이라고 하기에는 두껍기

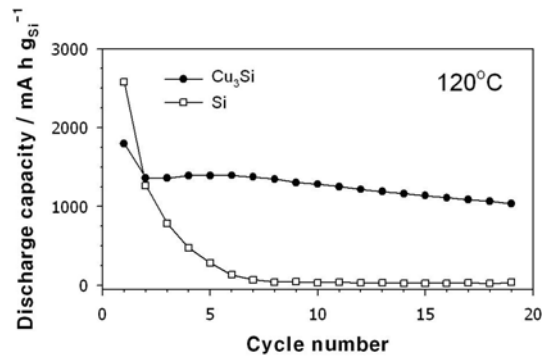


Fig. 5. The cycle performance obtained with the $\text{Li}/\text{Cu}_3\text{Si}$ and $\text{Li}/\text{a-Si}$ coin cells at 120°C. The cycling condition was the same as for Fig. 3.

때문에 (650 ± 30 nm) 5회 충방전 이후 급격한 용량감소를 보였다. 이는 전극의 부피 변화가 심하여 충방전하고 난 후, 막 전극에 크랙이 발생하고 그로 인해 구리 기관과 전기적인 접촉이 크게 나빠지기 때문으로 보인다.¹⁷⁾ Cu_3Si 전극은 20번째 사이클까지 1000 mA h $\text{g}_{\text{Si}}^{-1}$ 이상의 용량을 보이고 있다. 비정질 실리콘에 비해서 Cu_3Si 가 고온에서 더 큰 용량과 사이클 특성을 보이는 것은, Cu_3Si 의 전도도가 높아서 ($2 \times 10^4 \text{ S cm}^{-1}$) 전극 층에 크랙이 발생하더라도 실리콘에 비해서는 전기적인 접촉을 유지하기에 더 유리하기 때문으로 생각할 수 있다.

이러한 추측을 확인하기 위하여 충방전 후 수거한 전극의 표면을 FE-SEM으로 분석하였다. 충방전 전에 얻은 Cu_3Si 와 비정질 Si의 표면 사진 (Fig. 6a, 6b)을 보면 두 전극 모두 유사하게 표면에 굴곡이 형성되어 있다. 그러나, 첫 번째 사이클에서 2.0 V까지 충전한 후에 전극의 표면을 관측했을 때, 비정질 실리콘과 Cu_3Si 의 전극 표면의 모양은 매우 달라졌다. 비정질 실리콘은 Fig. 6d에서 볼 수 있듯이, 리튬과 합금반응 과정에서 증가했던 부피가 다시 충전할 때 줄어들면서 크랙이 발생하고, 그 결과 대략 10 mm 정도의 작은 조각들로 구성되는 모양이 된다. 이와 같이 형성되는 활물질의 일부는 집전체인 구리 호일로부터 쉽게 탈리됨을 볼 수 있다 (Fig. 6d의 화살표). 이는 크랙에 의해 갈라진 실리콘 활물질과 구리 집전체 사이에 전기적 접촉이 나뉘는 시사하며, 따라서 충방전이 진행됨에 따라 전극의 저항 증가와 Fig. 5와 같은 지속적인 용량의 감소를 예상할 수 있다. 반면에, Fig. 6c에 보인 것처럼 Cu_3Si 의 표면은 한 사이클 후에도 초기상태에 비해서 큰 변화는 없다 (Fig. 6a). 크랙 생성되거나 활물질이 집전체에서 떨어지는 현상도 볼 수 없고, 활물질 아래의 기관도 드러나지 않았다. 이렇게 충방전 후에도 활물질이 기관에 잘 붙어 있을 수 있어서 비정질 실리콘에 비해 우수한 사이클 특성 (Fig. 5)을 보인다고 설명할 수 있다.

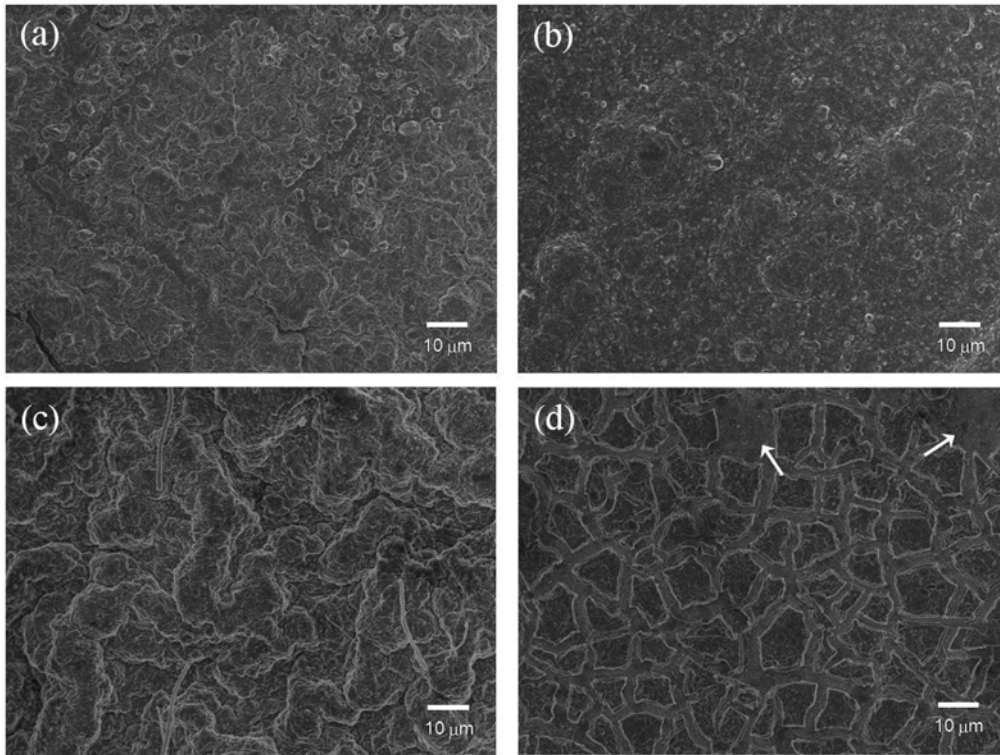


Fig. 6. The FE-SEM surface images of Cu_3Si (a, c) and $a\text{-Si}$ (b, d) film electrodes obtained before and after the first cycle at 120°C . The cycling condition was the same as for Fig. 3.

결론

Cu_3Si 를 얻었고 이의 리튬 이차전지용 음극으로서 전기화학적 특성을 조사하였다. 다음과 같은 결론을 도출하였다.

(i) 상온에서 Cu_3Si 전극은 Cu-Si 의 결합을 끊는데 필요한 활성화 에너지 때문에 전환반응에 대한 활성이 거의 없었다. 그러나 온도를 높여 주면 리튬 합금반응이 점차 활성화되면서 용량을 발현하였으며, 120°C 에서는 이론용량($\text{Li}_{21}\text{Si}_5$, 4008 mA h g^{-1})에 근접할 정도까지 반응이 진행되었다.

(ii) Cu_3Si 와 금속 리튬을 120°C 에서 일주일 동안 단락한 상태로 보관하여 열역학적으로 유사 평형상태에서 생성될 수 있는 Li-Si 합금 상을 조사한 결과, Li-Si 합금 중에서 리튬의 함량이 가장 큰 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 상이 얻어짐을 확인하였다. 하지만, 정전류 충전실험에서는 이 상이 검출되지 않았다. 이는 $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 상의 생성반응이 속도론적으로 매우 느리기 때문이라고 생각할 수 있다. 본 실험의 정전류 충전 조건에서 0.0 V 까지 방전하였을 때, Li/Si 값이 4.2보다는 작은 3.8로, $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ 보다는 리튬의 함량이

적은 다른 상을 형성하였다. 이 전극을 다시 2.0 V 까지 충전하였을 때, 다시 Cu_3Si 상으로 되돌아가는 가역적인 반응이 일어남을 확인하였다.

(iii) 동일한 양의 실리콘을 증착시킨 비정질 실리콘 전극이 120°C 에서 10번째 사이클도 못 미쳐 완전히 퇴화되는데 비해, Cu_3Si 전극은 20번째 사이클까지 $1000 \text{ mA h g}_{\text{Si}}^{-1}$ 이상의 용량을 발현하였다. 이러한 차이는 Cu_3Si 가 실리콘보다 전기 전도성이 우수할 뿐만 아니라, Cu_3Si 전극에서는 비활성인 구리가 매트릭스로 작용하여 실리콘의 부피변화를 완충함으로써, 전극에 균열이 생기거나 활물질이 집전체에서 떨어지는 현상을 억제하기 때문이다.

감사의 글

본 연구는 에너지 변환·저장 연구센터를 통한 한국과 학재단의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. G. X. Wang, L. Sun, D. H. Bradhurst, S. Zhong, S. X.

- Dou, and H. K. Liu, 'Nanocrystalline NiSi alloy as an anode material for lithium-ion batteries' *J. Alloy Compd.*, 306, 249 (2000).
2. G. X. Wang, L. Sun, D. H. Bradhurst, S. Zhong, S. X. Dou, and H. K. Liu, 'Innovative nanosize lithium storage alloys with silica as active centre' *J. Power Sources*, 88, 278 (2000).
 3. H.-Y. Lee and S.-M. Lee, 'Graphite-FeSi alloy composites as anode materials for rechargeable lithium batteries' *J. Power Sources*, 112, 649 (2002).
 4. J. Wolfenstine, 'CaSi₂ as an anode for lithium-ion batteries' *J. Power Sources*, 124, 241 (2003).
 5. M.-S. Park, Y.-J. Lee, S. Rajendran, M.-S. Song, H.-S. Kim, and J.-Y. Lee, 'Electrochemical properties of Si/Ni alloy-graphite composite as an anode material for Li-ion batteries' *Electrochimica Acta*, 50, 5561 (2005).
 6. K. D. Kepler, J. T. Vaughey, and M. M. Thackeray, 'Li_xCu₆Sn₅ (0 < x < 13) : An Intermetallic Insertion Electrode for Rechargeable Lithium Batteries' *Electrochem. Solid-state Lett.*, 2, 307 (1999).
 7. J. Wolfenstine, S. Campos, D. Foster, J. Read, and W. K. Behl, 'Nano-scale Cu₆Sn₅ anodes' *J. Power Source*, 109, 230 (2002).
 8. W. Pu, X. He, J. Ren, C. Wan, and C. Jiang, 'Electrodeposition of Sn-Cu alloy anodes for lithium batteries' *Electrochim. Acta*, 50, 4140 (2005).
 9. J. W. Kim, J. H. Ryu, K. T. Lee, and S. M. Oh, 'Improvement of silicon powder negative electrodes by copper electroless deposition for lithium secondary batteries' *J. Power Sources*, 147, 227 (2005).
 10. B.-C. Kim, H. Uono, T. Satou, T. Fuse, T. Ishihara, M. Ue, and M. Senna, 'Cyclic Properties of Si-Cu/Carbon Nano-composite Anodes for Li-Ion Secondary Batteries' *Journal of The Electrochemical Society*, 152, A523 (2005).
 11. R. R. Chromik, W. K. Neils, and E. J. Cotts, 'Thermodynamic and kinetic study of solid state reactions in the Cu-Si system' *J. Appl. Phys.*, 86, 4273 (1999).
 12. L. Stolt and F. M. D Heurle, 'The formation of Cu₃Si: Marker experiments' *Thin Solid Films*, 189, 269 (1990).
 13. J.-H. Kim, H. Kim, and H.-J. Sohn, 'Addition of Cu for carbon coated Si-based composites as anode materials for lithium-ion batteries' *Electrochem. Commun.*, 7, 557 (2005).
 14. Y. S. Jung, K. T. Lee, J. H. Kim, J. Y. Kwon, and S. M. Oh, 'Thermo-electrochemical Activation of an In-Cu Intermetallic Electrode for the Anode in Lithium Secondary Batteries' *Adv. Funct. Mater.*, 18, 3010 (2008).
 15. G. T. Burstein and J. J. Moloney, 'Cyclic thermammetry' *Electrochemistry Communications*, 6, 1037 (2004).
 16. V. Baranchugov, E. Markevich, E. Pollak, G. Salitra, and D. Aurbach, 'Amorphous silicon thin films as a high capacity anodes for Li-ion batteries in ionic liquid electrolytes' *Electrochem. Commun.*, 9, 796 (2007).
 17. J. Y. Kwon, J. H. Ryu, and S. M. Oh, 'Performance of electrochemically generated Li₂₁Si₅ phase for lithium-ion batteries' *Electrochimica Acta*, In Press.
 18. R. Nesper, H. G. von Schnering, 'Li₂₁Si₅, a Zintl phase as well as a Hume-Rothery phase' *Journal of Solid State Chemistry*, 70, 48 (1987).
 19. Y. Wang and J. Dahn, 'Phase Changes in Electrochemically Lithiated Silicon at Elevated Temperature' *Journal of The Electrochemical Society*, 153, A2314 (2006).