

액체급랭응고법으로 제조된 리튬 이차전지 음극활물질용 $\text{Si}_{50}\text{Al}_{30}\text{Fe}_{20}$ 비정질 합금의 결정화 거동 및 전기화학적 특성

서덕호¹, 김향연² , 김성수¹ 

¹ 충남대학교 에너지과학기술대학원

² 한국생산기술연구원 EV부품소재그룹

Crystallization Behavior and Electrochemical Properties of $\text{Si}_{50}\text{Al}_{30}\text{Fe}_{20}$ Amorphous Alloys as Anode for Lithium Secondary Batteries Prepared by Rapidly Solidification Process

Deok-Ho Seo¹, Hyang-Yeon Kim², and Sung-Soo Kim¹

¹ Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

² EV Components & Materials R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology, Gwangju 61012, Korea

(Received April 5, 2019; Revised April 17, 2019; Accepted April 18, 2019)

Abstract: This paper reports the microstructure and electrochemical properties of Si-Al-Fe ternary amorphous alloys prepared by rapid solidification as an anode for lithium secondary batteries. The microstructure was analyzed using XRD and HR-TEM with EDS mapping. In accordance with DSC analysis, annealing was performed to crystallize the active nano-Si in the amorphous alloy. Thus, nano-Si forms (~80 nm) embedded in the matrix alloy, such as $\text{Fe}_2\text{Al}_3\text{Si}_3$, FeSi_2 , and $\text{Fe}_{0.42}\text{Si}_{2.67}$, were successfully synthesized. The electrode based on the Si-Al-Fe ternary alloy delivered an initial discharge capacity of approximately 700 mAh g^{-1} , and exhibited a high Coulombic efficiency of 99.0~99.6% from the 2nd to 70th cycles.

Keywords: Si-Al-Fe amorphous alloy, Rapidly solidification process, Nanocrystalline, Anode materials, Li-ion battery

1. 서론

최근 리튬 이차전지는 스마트폰, 노트북, 디지털 카메라와 같은 휴대용 정보기기, 소형 가전·의료기기, 전기자동차 및 대용량 전력저장 시스템에 적용되는 에너지저장 매체로서 그 적용범위가 점차 확대되어, 성능향상(고용량, 고출력, 장수명, 고안정성)에 대한 요구가 증대되고 있으며, 이러한 성능 향상은 용량, 출력 등의

제반 특성에 결정적인 영향을 미치는 양극, 음극 활물질과 전해질, 분리막 4가지 핵심 소재의 기술 개발에 의한 것이라고 할 수 있으며, 현재 리튬 이차전지에 사용되고 있는 음극활물질의 용량은 이미 이론용량에 근접한 상태로 고용량의 전지 구현을 위해서 신규 음극활물질에 대한 연구개발이 필요하다 [1-4]. 실리콘 재료는 기존에 사용되고 있는 탄소 재료(이론 용량: 372 mAh/g)에 비하여 단위 중량당 3,579 mAh/g의 고용량을 나타내지만 충·방전 사이클 진행 시 리튬 이온과의 합금화 과정에 의한 이론적 체적 변화율이 탄소 재료에 비하여 실리콘 재료($\text{Li}_{15}\text{Si}_4$)의 경우 상온에서 280%의 체적 변화가 일어난다고 보고되어 있다 [5]. 실리콘 재료를 음극활물질로 사용할 경우는, 반복적인 충·방전에 의해 리튬 이온이 삽입·탈리되는 과정에

✉ Hyang-Yeon Kim; hy_kim@kitech.re.kr
 Sung-Soo Kim; kimss@cnu.ac.kr

Copyright ©2019 KIEEME. All rights reserved.
 This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

서 체적 변화로 인한 실리콘 입계의 균열 및 깨짐이 발생하여 활물질 입자의 표면적이 증가하고, 이로 인하여 비수전해질의 분해 생성물로 이루어지는 피막층이 활물질 표면에 두껍게 형성되어 활물질과 비수전해질 사이의 계면 저항이 증가하여 충·방전 사이클 수명특성이 저하되는 문제점이 나타나며, 이러한 실리콘 재료의 문제점을 극복하기 위하여, 실리콘 재료의 형상과 입자 크기를 제어하거나 합금화, 산화물화 및 탄소 재료와의 복합화 등의 다양한 방법이 시도되고 있다 [6-11]. Inoue는 비정질 합금을 제조하기 위한 세 가지 규칙을 다음과 같이 제안하였다 [12].

- 1) 세 가지 이상의 다원계 원소로 구성되어야 한다.
- 2) 세 가지 주성분의 원자반경 비율 차이는 12% 이하여야 한다.
- 3) 세 가지 주성분은 음의 혼합 엔탈피 값을 가져야 한다.

또한 Si-Al-Fe 3원계에 Cr, Ni, Zr 등의 원소를 첨가해 Si 주성분의 비정질 합금을 액체급랭응고법(rapidly solidification process)을 통한 제조 결과가 선행 보고되었다 [13]. 합금 제조에 사용되는 액체급랭응고법은 고온으로 용해된 합금을 급속 냉각시켜 응고되면서 미세구조를 가지는 합금을 제조할 수 있는 장점이 있다. 본 연구에서는 액체급랭응고법과 선행연구된 Si-Al-Fe 3원계 합금 설계 기술 [16]을 이용하여, Si-Al-Fe 3원계 비정질 합금을 제작한 후 열처리를 통하여 실리콘 상(phase)을 매트릭스 상(Matrix phase)에 분산 석출시킨 음극활물질의 결정화 거동 및 이에 따른 전기화학적 특성 변화를 분석하는 데 목적이 있다.

2. 실험 방법

2.1 실리콘계 음극활물질의 제작

$\text{Si}_{50}\text{Al}_{30}\text{Fe}_{20}$ (at%) 모합금은 Si, Al, Fe의 순도가 각각 99.9%, 99.9%, 99.0%의 원소를 사용하여 아크멜팅법(Arc-melting)으로 제작하였고, 제작된 모합금은 액체급랭응고법을 이용하여 불활성 가스인 Ar 분위기 챔버에서 용융된 용탕을 40 m/s의 회전속도를 갖는 Cu-wheel에 분사하여 리본(ribbon) 형상의 비정질 합금을 제작하였다 (그림 1).

비정질 스트립을 음극활물질로 사용하기 위하여 시료 5 g과 직경 5 mm 크기의 Zr-ball 200 g을 125 cc 크기의 P.E. (poly ethylene) 용기에 넣은 뒤 N-hexan

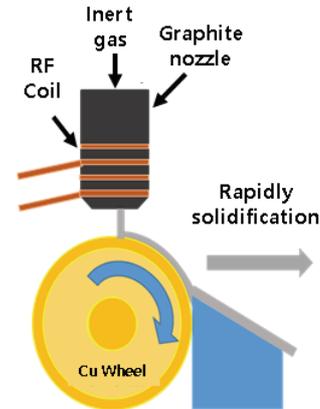


Fig. 1. Rapidly solidification process.

용매를 채운 후 paint shaker (Nara Science Corp., KM-2000T)를 사용하여 15분간 습식분쇄해서 평균입도 8 μm 의 분말을 제조하였으며, 비정질 합금의 결정화 거동을 분석하기 위하여 불활성 가스인 Ar 분위기의 열처리로에서 3 K/min의 승온 속도로 673 K, 773 K, 873 K, 973 K의 온도 구간에서 1시간 유지 후 냉을 하였다. 자세한 실험 방법은 선행 연구를 통해 보고하였다 [15,16].

2.2 결정화 거동 및 미세구조 분석

비정질 합금의 열적 거동 분석은 시차 주사 열량계(differential scanning calorimetry, DSC, Netzsch 404)를 사용하여 Ar 가스 분위기 하에서 승온 속도 3 K/min으로 측정하였으며, 결정화 거동 분석을 위한 열처리는 석영 튜브로(ajeon heating industrial)를 사용하여 673 K, 773 K, 873 K, 973 K의 온도에서 1시간 동안 Ar 불활성 가스 분위기 하에서 진행하였다. 결정구조 분석은 X선 회절 분석(X-ray diffraction pattern, XRD, PANalytical, X'Pert PRO) 장비를 이용하여 10~90°의 주사 각도 범위에서 4°/min의 주사율로 $\text{Cu } \alpha$ ($\lambda = 1.5405\text{\AA}$) 타겟을 사용하였다. 합금의 미세 구조는 TEM (transmission electron microscope, JRM-ARM200F) 장비를 사용하여 EDS-mapping과 SAED (selected area electron diffraction) patterns 분석을 진행하였다.

2.3 전기화학적 특성 평가

작동 전극에 코팅될 슬러리는 87 wt%의 Si 합금과

3 wt%의 K.B (Ketjen black, AkzoNobel EC-600JD) 도전재 및 10 wt%의 NMP (N-methyl-2-pyrrolidinone) 용매에 용해된 PAI 바인더(polyamide-imide, solvay torlon 4000T-HV) 용액을 첨가하였다. 준비된 슬러슬러리를 Cu 집전체에 40 μm 수준으로 코팅시킨 후 383 K의 오븐에서 2시간 동안 건조시켰다. PAI 바인더는 경화를 위해 석영 튜브로(ajeon heating industrial)를 사용하여 불활성 가스 분위기 내에서 623 K, 1시간 열처리를 진행하였다. Si 합금 작동 전극의 로딩레벨과 전극밀도는 각각 1.0~1.5 mg/cm^2 와 0.6~1.0 g/cc 이었다. 전기화학적 측정을 위해 상대 전극으로는 리튬 금속(rockwood lithium)과 폴리에틸렌 분리막(W-scope Korea)을 1 M의 LiPF_6 가 용해된 EC:EMC (3:7 vol% + 5% FEC, Panax E-Tec) 전해액을 사용하여 coin half cell (CR2016 type)을 제작하였다. Coin half cell은 고순도 Ar gas 로 채워진 글로브박스(glove box)에서 조립되었다.

정전류 cycle 실험은 0.005~2.0 vs Li/Li^+ 의 전압 범위에서 배터리 충방전 사이클러(ADBT-5-1-36-S, Espec)를 사용하여 수행되었다. 측정방법은 전류 밀도가 40 mA/g (0.05C-rate)이 될 때까지 0.005 V에서 일정한 전압이 유지되는 정전압(constant voltage) CC-CV mode하에 충전이 수행되었으며, 80 mA/g (0.1C-rate)의 전류 밀도의 정전류(constant current) CC 모드에서 방전이 수행되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세구조 및 결정화 특성분석

액체급냉응고법으로 제조된 $\text{Si}_{50}\text{Al}_{30}\text{Fe}_{20}$ 합금의 결정구조는 그림 2의 (a) XRD 분석과 (b) TEM SAED pattern을 통해 선행연구 결과와 동일한 비정질 형태를 가지는 것이 확인되었다 [13]. XRD 결과는 Si-Al-Fe 3원계 결정질 합금으로 제조되어 Si 및 $\text{Fe}_2\text{Al}_3\text{Si}_3$ 합금의 결정상이 석출되었던 선행연구 결과와 비교했을 때 뚜렷한 차이를 보였다 [16]. 준비된 Si-Al-Fe 3원계 비정질 합금은 그림 3의 DSC 분석을 통해 650 K 이상에서 3개의 크고 작은 발열피크가 확인되었으며, 각각 700 K, 755 K, 860 K의 발열 peak 거동을 보였다. 그중 가장 강한 700 K의 발열 peak는 비정질상에서의 결정화를 나타낸다. 다음 그림 3의 파란색 화살표로 도시했듯 670 K, 770 K, 870 K, 970 K 4구간의

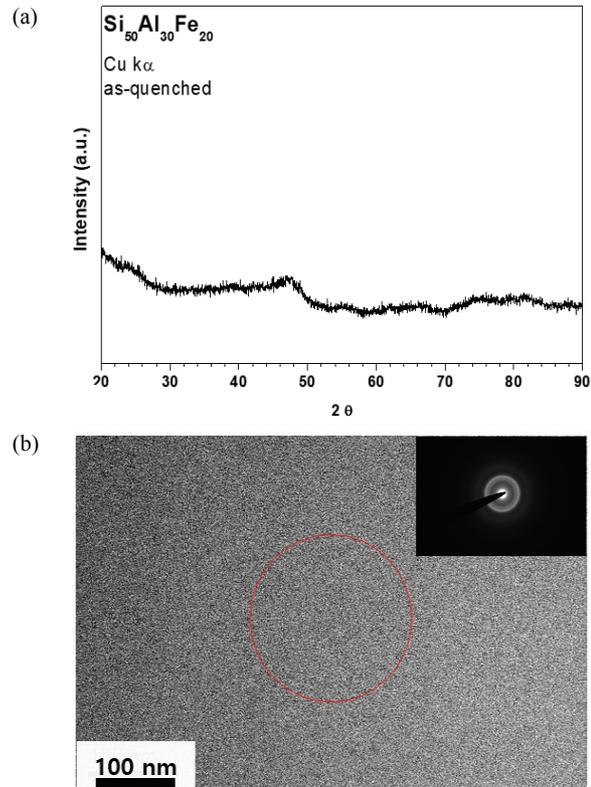


Fig. 2. (a) XRD pattern and (b) TEM image of $\text{Si}_{50}\text{Al}_{30}\text{Fe}_{20}$ amorphous alloy.

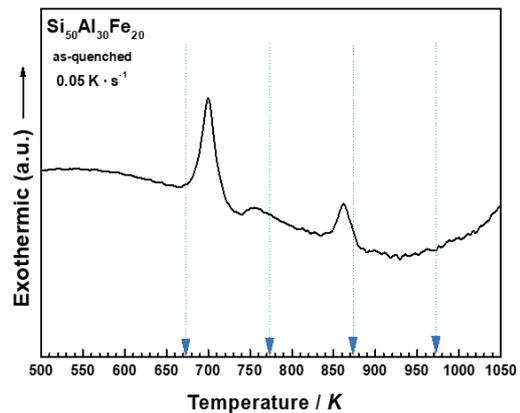


Fig. 3. DSC plot of $\text{Si}_{50}\text{Al}_{30}\text{Fe}_{20}$ alloy (dashed line indicates annealing temperature used in this study).

온도에서 열처리를 불활성 가스 분위기에서 진행한 뒤 XRD 분석을 통해 각 결정화 거동을 확인했다.

그림 4는 열처리가 진행됨에 따라 결정화가 진행된 $\text{Si}_{50}\text{Al}_{30}\text{Fe}_{20}$ 합금의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다. Pristine, 673 K, 773 K 샘플의 XRD와 DSC 분석 결

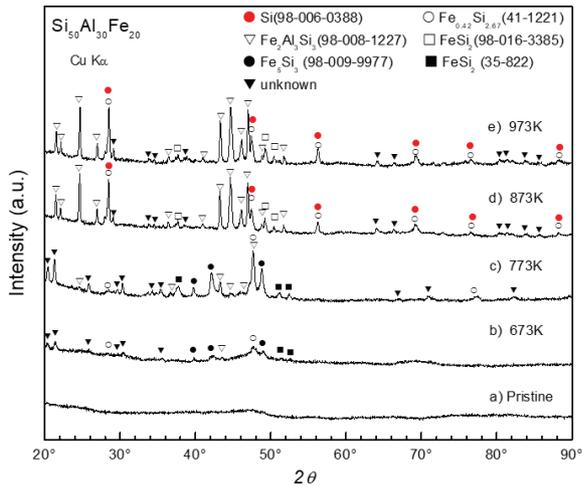


Fig. 4. XRD patterns of $Si_{50}Al_{30}Fe_{20}$ alloys in pristine state and further annealed 673 K, 773 K, 873 K, and 973 K, respectively.

과를 통해 $FeSi_2$, $Fe_{0.42}Si_{2.67}$, $Fe_2Al_3Si_3$ 의 합금상의 결정화는 DSC 곡선의 첫 번째 발열 피크에 해당하는 것임을 알 수 있으며 비정질 합금상에서 결정화가 이뤄지는 첫 단계로 볼 수 있다. 873 K와 973 K의 열처리 결과에서는 28.4° , 47.3° , 56.1° , 69.1° , 76.4° 에서 순수 Si (space group) F-43 m, PDF No 98-006-0388의 (111), (220), (311), (400) 및 (331) 방향성을 가지는 XRD 패턴을 보였다. 다음 XRD 분석 결과를 통해 DSC 분석 결과의 860K의 3번째 발열 peak가 Si상의 결정화 거동이라고 확인할 수 있다. 매트릭스가 먼저 석출되고, 순수 Si이 석출되는 순서를 미루어 짐작했을 때, 매트릭스 합금 내에 순수 Si이 분산 석출이 되었음을 예측할 수 있으며, Si-Al-Fe 3원계 결정질 합금의 선형연구 결과, 비정질 합금에서 함께 석출된 $FeSi_2$, $Fe_{0.42}Si_{2.67}$, $Fe_2Al_3Si_3$ 의 철계 합금상들은 Li 이온과의 반응에는 기여하지 않지만 순수 Si의 주변에 위치하여 buffer 역할로 작용해 충방전 시 수명 유지에 향상에 긍정적인 효과를 기대할 수 있다 [16]. 검출된 순수 Si의 XRD 회절 패턴은 $Fe_{0.42}Si_{2.67}$ 합금 상과 XRD 패턴이 겹쳐서 정확한 회절강도의 확인은 어려움이 있었다. 하지만 순수 Si의 석출은 Li이온과의 반응성을 가져 충방전 결과 용량 발현으로 이어질 것으로 예측된다. 또한 873 K와 973 K의 샘플 비교 결과를 통해 추가적으로 새로운 상의 출현이나, 변화는 없었다.

그림 5 그리고 그림 6은 석출된 Si의 미세구조를 분석하기 위한 TEM 이미지와 SAED 회절 패턴 그리고

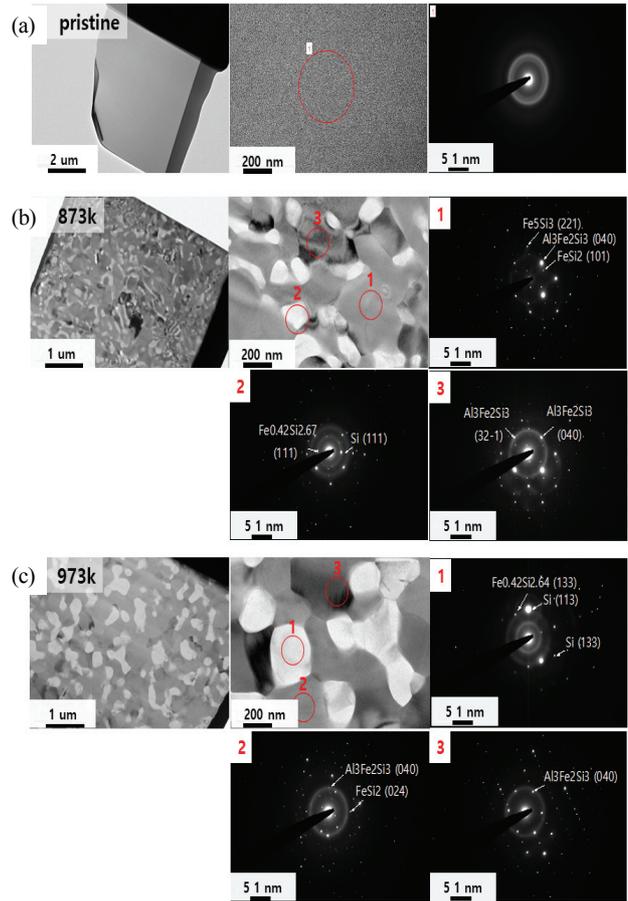


Fig. 5. TEM and SAED patterns of $Si_{50}Al_{30}Fe_{20}$ alloys at (a) pristine state and further annealed at (b) 873 K, and (c) 973 K, respectively.

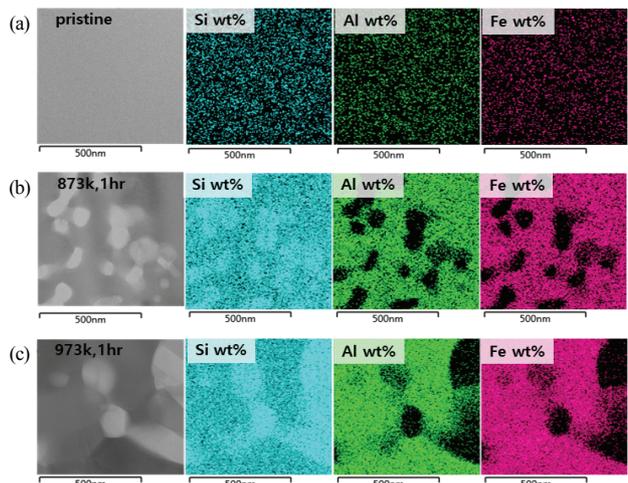


Fig. 6. TEM micrographs of $Si_{50}Al_{30}Fe_{20}$ alloys and EDS-mapping of Si, Al and Fe elements in (a) pristine state and further annealed (b) 873 K, and (c) 973 K, respectively.

EDS 원소 맵핑을 이용해 각 샘플의 결정구조를 확인한 결과이다. 앞서 기술한 바와 같이 제조된 직후의 Si-Al-Fe 3원계 합금은 비정질의 형태를 보였다. TEM 이미지와 EDS 맵핑 결과를 통해 밝은 부분의 결정립들이 Si 입자임을 확인하였고 그 주변에 철간 화합물 매트릭스의 결정립이 분포되어 있는 형상을 확인할 수 있다. 이 결과를 통해 순수 Si 입자가 매트릭스 내에 석출되었고, 이러한 배치 구조에서 매트릭스가 순수 Si 입자의 buffer로 작용할 수 있을 것으로 생각된다. 873K와 973 K의 TEM 미세구조 이미지는 GMS (gatan microscopy suite software) 프로그램 내에서 각각 80 nm, 210 nm의 평균 Si 결정립 사이즈로 측정되었다. 이 결과를 통해 100 K 높은 온도에서 열처리 후 제작된 973 K의 Si 결정립 사이즈는 873 K에 비해 2.5배 이상 성장한 것으로 확인할 수 있었다. 다음 결과를 통해 결정립 사이즈의 성장은 열처리 온도와 직접적인 관계가 있음을 알 수 있으며, Si 상의 결정화 온도인 850 K에 근접하게 열처리를 진행해서 80 nm 보다 작은 사이즈로 제어된 Si 상을 얻을 수 있을 것으로 기대할 수 있다. 또한 비교적 어두운 (Si 결정상에 비해) 부분에 XRD 분석상 먼저 석출된 철계합금 상들은 TEM-SAED 패턴 결과와 XRD 분석 결과를 통해 $FeSi_2$, $Fe_{0.42}Si_{2.67}$, $Fe_2Al_3Si_3$ 상으로 확인되었다.

3.2 전기화학적 특성 분석

그림 7의 (a) 그리고 (b)는 실험이 진행된 모든 샘플의 초기 및 2번째 충방전 곡선을 나타낸 것이다. Pristine, 673 K 그리고 773 K의 샘플에서는 각각 113.5, 111.4, 148.3 mAh/g으로 낮은 방전용량을 보였다. 각 샘플에서 발현된 100 mAh/g에 가까운 용량은 매트릭스로 석출된 $FeSi_2$ 상과 Li 이온이 반응할 때 약 60 mAh/g의 방전용량이 발현된다고 보고되었다 [14]. 이는 800 mAh/g 이상의 방전용량으로 보고된 Si-Al-Fe 3원계 결정질 합금의 선행연구 결과와 차이를 보였다. 다음 결과를 통해 Si 상의 존재 또는 부재로 인한 방전용량의 차이를 보임을 알 수 있다 [16]. 추가적으로 XRD 분석 결과에서 나타난 $Fe_{0.42}Si_{2.67}$ 상이나 $Fe_2Al_3Si_3$ 의 매트릭스 상에서 소량의 용량이 발현하여 100 mAh/g에 가까운 방전용량을 보였을 가능성이 있다. 이러한 낮은 용량은 앞서 언급한 XRD 및 TEM 분석 내용에서 확인했듯이 활성 Si의 부재로 인한 결과로 보이며, 활성 Si를 제외한 금속 간 화합물은 무시할 수 있는 용량을 지닌 비활성 매트릭스로 작용

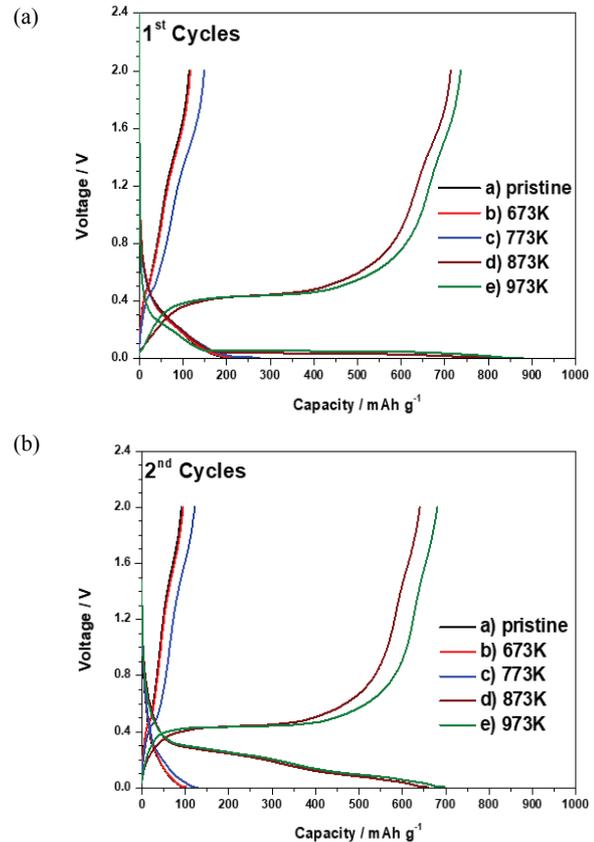


Fig. 7. (a) Initial charge-discharge curves and (b) charge-discharge curves on 2nd cycle of $Si_{50}Al_{30}Fe_{20}$ alloys in pristine, annealed at 673 K, 773 K, 873 K, and 973 K.

하는 것을 알 수 있다 [10,11,14].

873 K 그리고 973 K의 열처리가 진행된 샘플의 충전 곡선에서 ~0.1 V 구간의 긴 평탄구간은 결정질 Si (c-Si)와 비정질 Li_xSi (a- Li_xSi)가 공존하여 반응을 나타내는 구간이며, 0.005 V까지 c- $Li_{15}Si_4$ 의 상이 형성되고, 방전 곡선에서는 0.45 V 구간에서 c- $Li_{15}Si_4$ 상이 a- Li_2Si 로 상전이가 발생하면서 평탄구간을 나타낸다 [10-12]. 이때 873 K 그리고 973 K 샘플은 각각 718.5, 736.3 mAh/g의 초기 방전용량을 보였다. 이는 100 K의 온도 차이는 추가적인 Si의 석출보다는 결정립이 성장했다고 보인다.

그림 8은 각 실험이 진행된 모든 샘플에 대해 반응전위를 확인할 수 있는 dQ/dV 곡선을 나타낸 것이다. 그림 8의 (a), (b) 그리고 (c)에서 볼 수 있듯, pristine, 673 K 그리고 773 K의 샘플에서는 뚜렷한 산화 환원 피크가 나타나지 않았다. 이는 해당 전극에서 활성 Si이 부재하였으므로 해석할 수 있다. 반면 그림 8의 (d)

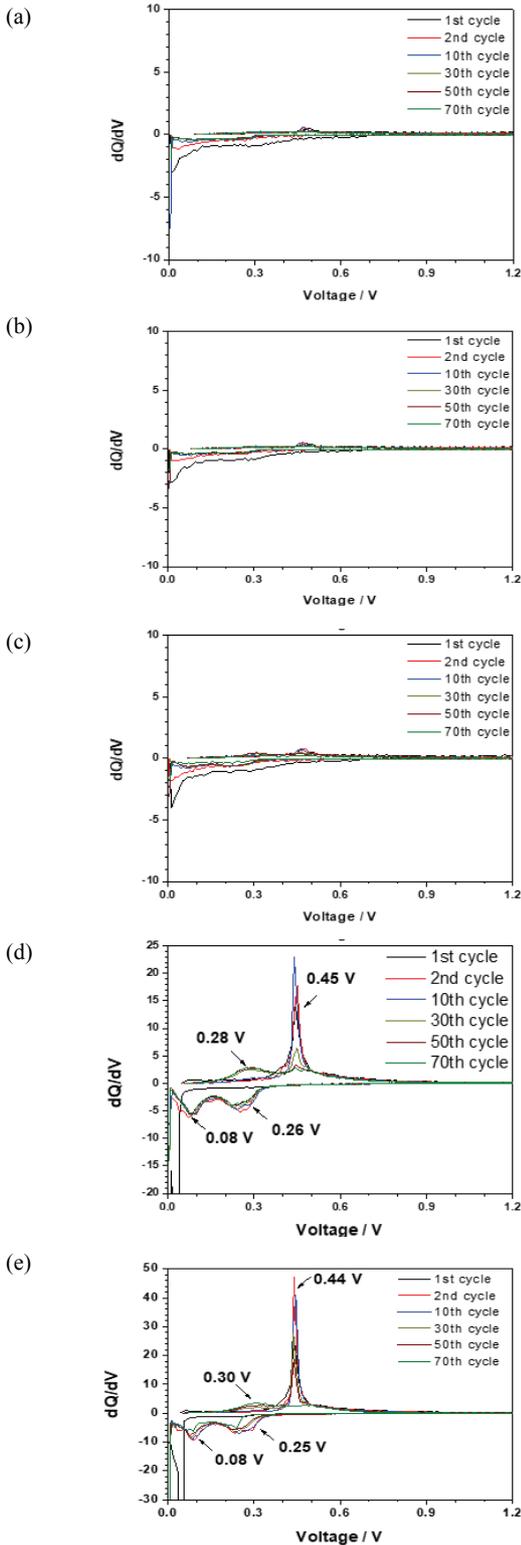


Fig. 8. Corresponding dQ/dV plots of $\text{Si}_{50}\text{Al}_{30}\text{Fe}_{20}$ alloys in (a) pristine state, and further annealed at (b) 673 K, (c) 773 K, (d) 873 K, and (e) 973 K, respectively.

873 K 그리고 (e) 973 K의 경우에 환원구간에 각각 0.45 V 부근에서의 강한 산화 피크가 관찰되는데, 이는 일반적으로 $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ 상과 $a\text{-Li}_2\text{Si}$ 이 반응하여 발생하는 피크이다 [10,11,14]. 환원반응의 경우 리튬이 삽입(Lithiation)될 때, 0.26 V과 0.08 V 범위에서 두 개의 환원 peaks가 사이클이 진행됨에 따라 주로 나타났다. 또한 산화반응 시 리튬 탈리(delithiation)에 의한 반응으로 0.3 V 및 0.45 V 범위에서 사이클이 진행됨에 따라 관찰되었다. 사이클이 진행됨에 따라 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 주 반응상에 의한 0.45 V 범위의 산화 peak가 점진적으로 감소하면서 0.3 V 부근의 새로운 peak가 형성되는 형태를 보였는데, 이는 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 결정상이 비정질화되는 것으로 인한 현상이며, 이러한 Li-Si의 가역적인 전위 과정은 선행연구 된 Si-Ni 2원계 합금의 cycle 전후 OCV 테스트와 TEM 미세구조 분석을 통해 상세히 보고되었다 [17].

또한 사이클이 진행됨에 따라 발생할 수 있는 Si 입자의 균열이 새로운 표면에 SEI 막을 생성하면서 Si 입자가 고립화되는 현상으로 이어져 결과적으로 전기적 절연이 되는 현상에 의해 용량유지율 및 쿨롱 효율의 감소가 유발될 수 있다.

일반적으로 리튬이온 이차전지의 음극소재로의 Si는 결정 크기가 미세할수록 부피 변화에 따른 균열을 완화할 수 있으며, 결정질 Si보다 비정질 Si이 충·방전 시 부피팽창에 의해 발생하게 되는 격자 변형이 더 작기 때문에 전지의 수명 내구성이 향상되는 것으로 알려져 있다 [18]. 아래의 식은 Hall-Petch 관계식으로 균열/파괴 항복 응력과 결정립 크기의 일반적인 관계를 나타낸 식이다 [19].

$$\sigma_0 \propto D^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

이 식에서 σ_0 은 항복응력, D는 결정립 직경을 나타내며, 항복응력은 직경에 반비례함을 보인다. 또한, 다른 연구에서는 표면 에너지와 새로운 균열 발생 시의 자유 에너지를 이용하여 파괴가 일어나는 임계 직경을 나타내기도 하였다 [20]. 또한 선행연구로 Si-M (M: Ni, Cr) 이원계 합금의 부피팽창률을 측정 한 연구에서는 보다 fine한 Si 결정을 포함한 Si-Ni의 합금에서 Si-Cr 합금보다 낮은 부피팽창률을 보였음이 보고되었다 [21]. 이러한 이유로 본 연구 결과에서는 상대적으로 fine한 Si 결정립(평균 80 nm)을 가지는 873 K 전극이 보다 높은 항복강도를 가지게 되어 Si 입자의 균열 발생을

감소시킬 수 있으며, 결과적으로 더 높은 용량 유지율을 보이는 것으로 해석된다.

그림 9(a)는 방전용량과 쿨롱 효율의 유지율을 나타내었다. Pristine, 673 K 그리고 773 K의 샘플에서는 동일한 경향성을 보이며, 지속적으로 100 mAh/g 에 가까운 용량을 보였다. 반면에 873 K와 973 K의 샘플에서는 두 샘플 모두 85%에 가까운 높은 초기 쿨롱 효율을 가지며, 지속되는 사이클에서 99% 이상의 높은 쿨롱 효율을 유지한다. 하지만 두 전극(873 K, 973 K)은 약 50 cycle 이후부터 방전용량 유지율의 차이를 보이는데, 이는 앞서 기술한 바와 같이 활성 Si 결정립 크기의 차이(873 K, 973 K 각 평균 80 nm, 210 nm)에 의한 항복강도 차이에 의한 결과로 해석된다. 또한 작은 결정립은 짧은 Li 이온 확산거리를 가지게 되며, 이로 인한 Li의 농도차를 줄일 수 있으며, 이로 인해 Li의 농도 차이에 의한 응력 또한 감소될 수 있음이

보고되었다 [22].

973 K의 전극의 경우 약 50 cycle 이후 쿨롱 효율이 96% 수준으로 급격히 감소하는 것으로 보였으며, 이는 수명 유지율로 이어져 비교적 큰 열화수준을 보였다. 반면 Si 결정립 크기가 비교적 fine하게 관찰된 873 K 샘플에서는 70 cycle 동안 99.0~99.6% 쿨롱 효율을 유지하였고, 비교적 안정적인 수명 유지율을 보이는 결과를 보였다. 본 연구 결과를 통해 보다 높은 항복강도를 가지는 fine한 Si 결정립은 리튬이온 이차전지 내에서 충·방전 간에 발생할 수 있는 결정립의 균열을 억제시키는 데 효과적이고, 전기화학적 특성 평가에서 보다 긍정적인 결과를 보여줌을 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 액체급랭응고법을 통해 비정질 합금이 제조 가능한 Si-Al-Fe 3원계 합금을 탐색하고, 비활성 매트릭스 내에 나노 사이즈의 Si 입자를 균일 분산 석출시키기 위한 새로운 접근법을 고안했다. 물성 분석 결과와 전기화학적 특성 분석을 통해 비활성 매트릭스 내에 균일 분산 석출되는 Si의 미세구조를 제어할 수 있음을 확인했다. 또한 Si 입자의 석출온도나 시간을 조절하여 Si의 석출 정도와 미세구조를 조절할 수 있음을 기대할 수 있다. 본 연구에서는 비활성 매트릭스 상(matrix phase)에 평균 80 nm 크기의 활성 Si grain phase을 균일 분산 석출시켜, 700 mAh/g 이상의 초기 방전용량과 2번째 사이클에서 70번째까지 99.0~99.6%의 높은 쿨롱 효율을 유지하였다.

본 연구의 접근법은 차세대 리튬 이차전지의 음극 재료로 상용화하기 위한 Si, Sn, Al 합금 등과 같은 시스템에서 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

ORCID

Sung-Soo Kim
Hyang-Yeon Kim

<https://orcid.org/0000-0001-8969-7075>
<https://orcid.org/0000-0003-3713-2245>

감사의 글

본 연구는 충남대학교와 한국에너지기술평가원(Grant 20164010201070), 한국생산기술연구원(EE-18-0011)의 주요 사업을 재원으로 수행한 결과입니다.

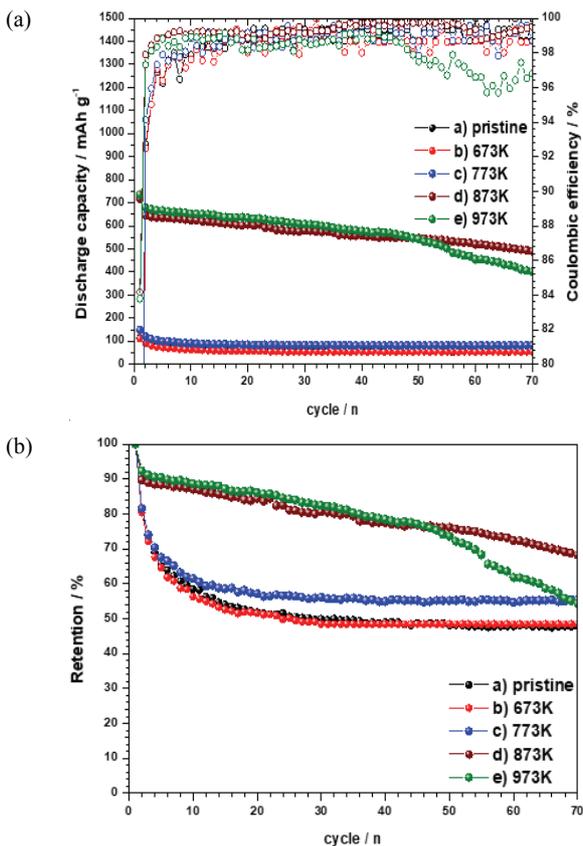


Fig. 9. (a) Cycle performance and (b) capacity retention of Si₅₀Al₃₀Fe₂₀ alloys in pristine annealed at 673 K, 773 K, 873 K, and 973 K states.

REFERENCES

- [1] R. A. Huggins, *J. Power Sources*, **81**, 13 (1999). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00124-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00124-X)]
- [2] M. Winter and J. O. Besenhard, *Electrochim. Acta*, **45**, 31 (1999). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00191-7](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00191-7)]
- [3] J. M. Tarascon and M. Aramand, *Nature*, **414**, 359 (2001). [DOI: <https://doi.org/10.1038/35104644>]
- [4] B. J. Landi, M. J. Ganter, C. D. Cress, R. A. DiLeo, and R. P. Raffaele, *Energy Environ. Sci.*, **2**, 638 (2009). [DOI: <https://doi.org/10.1039/B904116H>]
- [5] M. N. Obrovac, L. Christensen, D. B. Le, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A849 (2007). [DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2752985>]
- [6] J. R. Szczech and S. Jin, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 56 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C0EE00281J>]
- [7] J. O. Besenhard, Y. Yang, and M. Winter, *J. Power Sources*, **68**, 87 (1997). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(96\)02547-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(96)02547-5)]
- [8] X. W. Zhang, P. K. Patil, C. Wang, A. J. Appleby, F. E. Little, and D. L. Cocke, *J. Power Sources*, **125**, 206 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.07.019>]
- [9] C. K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins, and Y. Cui, *Nat. Nanotechnol.*, **3**, 31 (2008). [DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.411>]
- [10] Z. Du, S. N. Ellis, R. A. Dunlap, and M. N. Obrovac, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, A13 (2016). [DOI: <https://doi.org/10.1149/2.0011602jes>]
- [11] S. B. Son, S. C. Kim, C. S. Kang, T. A. Yersak, Y. C. Kim, C. G. Lee, S. H. Moon, J. S. Cho, J. T. Moon, K. H. Oh, and S. H. Lee, *Adv. Eng. Mater.*, **2**, 1226 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201200180>]
- [12] A. Inoue, *Acta Mater.*, **48**, 279 (2000). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00300-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00300-6)]
- [13] D. V. Louzguine and A. Inoue, *Mater. Trans., JIM*, **38**, 1095 (1997). [DOI: <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.38.1095>]
- [14] A. Netz, R. A. Huggins, and W. Weppner, *J. Power Sources*, **119**, 95 (2003). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00132-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00132-0)]
- [15] N. Umirov, D. H. Seo, K. N. Jung, H. Y. Kim, and S. S. Kim, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, **10**, 82 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.5229/JECST.2019.10.1.82>]
- [16] J. S. Kim, N. Umirov, H. Y. Kim, and S. S. Kim, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, **9**, 51 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.5229/JECST.2018.9.1.51>]
- [17] N. Umirov, D. H. Seo, T. Kim, H. Y. Kim, and S. S. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.*, **71**, 351 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.11.046>]
- [18] X. H. Liu, L. Zhong, S. Huang, S. X. Mao, T. Zhu, and J. Y. Huang, *ACS Nano*, **6**, 1522 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1021/nn204476h>]
- [19] G. E. Dieter, *Mechanical Metallurgy, 2nd ed.* (McGraw-Hill, New York, 1976) p.77.
- [20] J. Wolfenstine, *J. Power Sources*, **79**, 111 (1999). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00052-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00052-X)]
- [21] S. H. Lee, J. Sung, and S. S. Kim, *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **18**, 68 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.5229/JKES.2015.18.2.68>]
- [22] S. Chang, J. Moon, and M. Cho, *J. Mech. Sci. Technol.*, **29**, 4807 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s12206-015-1055-4>]