접착영역 모델을 사용한 2상 리튬 이온 충전 시 실리콘 음극 전극의 균열진전 해석

김 용 우¹ · 한 동 석^{1*}

¹연세대학교 건설환경공학과

Evaluation of Crack Propagation in Silicon Anode using Cohesive Zone Model during Two-phase Lithiation

Yong-Woo Kim¹ and Tong-Seok Han^{1*}

¹Department of Civil and Environmental Engineering, Yonsei University, Seoul, 03722, Korea

Abstract

In this research, crack propagation in a silicon anode during two-phase lithiation was evaluated using a cohesive zone model. The phase transition from crystalline silicon to lithiated silicon causes compressive yielding due to the high volume expansion rate. Li-ion diffuses from the surface of the silicon to its core, and the complex deformation mechanisms during lithiation cause tensile hoop stress along the surface. The Park-Paulino-Roesler (PPR) potential-based cohesive zone model that guarantees consistent energy dissipation in mixed-mode fracture was adopted to simulate edge crack propagation. It was confirmed that the edge crack propagation characteristics during lithiation from the FEM simulation results coincided with the real experimental results. Crack turning observed from real experiments could also be predicted by evaluating the angles of maximum tensile stress directions.

Keywords : silicon anode, crack propagation, cohesive zone model, two-phase lithiation, PPR model

1. 서 론

전기 에너지는 거의 모든 기계와 산업에 사용되는 에너지며 배터리는 이러한 전기 에너지를 저장하여 전기로 작동하는 장치가 이동하면서 작동할 수 있도록 한다. 최근 이동 장치들은 더욱 많은 기능과 좋은 성능을 가지는 대신 더욱 많은 전기 에너지를 필요로 한다. 이에 따라 보다 좋은 성능을 가지는 배터리의 개발이 필요하다.

전극 물질은 배터리의 성능을 결정하는 중요한 요소이며 본 연구에서는 최근 많이 사용되고 있는 리튬 이온 배터리의 음극 전극에 대해 초점을 맞추었다. 다양한 음극 전극 후보 물질 중에서 실리콘은 이론상 배터리의 성능이 4200mAhg^{-1} 로 매우 높지만 배터리의 충방전 사이클을 거치면서 성능이 급격히 낮아져 신뢰성에 결함이 있다. 신뢰성 결함의 주요 요인 중

하나의 리튬 이온 충방전 시 발생하는 실리콘 음극 전극에서의 균열진전이다. 전극에서의 균열진전은 이온의 이동을 막기 때문에 배터리의 성능을 급격히 저하시킨다. 최근 실험결과에서는 음극 전극에서의 첫 충전 시에는 실리콘 음극 전극이 리튬 이온과 반응하여 상이 바뀌는 것이 관찰되었다(McDowell *et al.*, 2013; Liu *et al.*, 2012; Lee *et al.*, 2012). 첫 번째 충전 시에는 리튬 이온이 확산되는 속도가 상이 바뀌는 속도보다 느려 확산으로 인한 상변이가 진행된다.

실리콘은 산업 전반에 사용되는 물질로 다양한 형태의 실리콘의 물성이 많은 연구자들에 의해 연구가 되어왔다. Hall (1967)과 Kluge 등(1986)은 결정질 실리콘의 탄성계수와 프아송 비에 대한 연구를 수행하였고, Hertzberg 등 (2011)은 리튬화 실리콘의 탄성계수에 대한 연구를 수행하였다. Sethuraman 등(2010)은 결정질 실리콘의 압축강도를 측정

* Corresponding author:

Tel: +82-2-2123-5801; E-mail: tshan@yonsei.ac.kr

Received 27 2019; Revised July 5 2019;

Accepted July 6 2019

©2019 by Computational Structural Engineering Institute of Korea

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.

하였다. Hauch 등(1999), Swadener 등(2002), Ebrahimi와 Kalwani(1999)는 결정질 실리콘의 파괴 에너지를 제안하였으며 Pharr 등(2013)은 리튬화 실리콘의 파괴 에너지를 제안하였다.

실리콘 전극의 신뢰성 향상에 대한 선행연구도 다양한 연구자들에 의해 연구가 되고 있다. Chan 등(2008)은 실리콘 나노 와이어 형태가 기존 실리콘 전극에 비해 신뢰성이 높은 것을 확인하였다. McDowell 등(2013)은 실제 실험에서 실리콘 나노와이어가 리튬이온 충방전 시 균열이 발생하는 것을 확인하였으며, Choi 등(2011)은 나노 와이어의 크기가 균열 발생 여부에 영향을 준다고 하였다. Zhao 등(2012)은 소성이론을 통해 2상 리튬 이온 충전시 외각에 인장력이 작용하게 됨을 설명하였다. Lee 등(2014)은 리튬 이온 이방성 확산에 의한 응력 분포를 구하였다. 본 연구에서는 첫 번째 리튬 이온 충전 시 모서리 균열진전 해석을 수행하였고 최대 인장 응력의 각도 변화를 통해 균열진전 방향이 바뀔 것이라 추론하였다.

2. 본 론

이 장에서는 첫 번째 리튬 이온 충전 시 해석 시 소성 모델이 필요한 이유와 사용한 접착영역 모델, 균열진전 해석 유한요소 모델을 소개한 후, 수치해석 결과와 이에 따른 결과분석 및 추론을 설명하고자 한다.

2.1 리튬 이온 충전 시 실리콘 음극 전극의 응력분포

실험으로 모서리 균열진전이 확인되었으므로 리튬 이온 충전 시 실리콘 음극 전극의 외각에는 인장력이 작용하여야 한다. 리튬화 실리콘의 부피는 결정질 실리콘의 부피에 비해 약 3 배 정도 크므로 실리콘 전극 외각에 압축력이 걸려야 한다고 생각하기 쉽다. 이는 리튬화 실리콘의 압축항복과 리튬이온의 확산을 고려하지 않았기 때문에 발생하는 오류이다. 리튬화 실리콘의 압축항복을 고려하면 외각에 인장력이 작용함을 알 수 있으며 Zhao 등(2012)은 구형 실리콘에서 응력장 유도하였고, Lee

등(2014)은 실린더형 실리콘에서 응력장을 유도하였다.

이번 연구에서는 실린더 형 실리콘 전극의 응력 해석을 상용 유한요소 프로그램인 ABAQUS(2015 version)를 사용하여 수행하였다. Fig. 1은 실린더형 실리콘 전극에서 리튬 이온 충전 시 응력분포를 나타낸 모식도이다. 실리콘 전극은 리튬화 실리콘, 경계면, 결정질 실리콘으로 구분할 수 있다. 여기서 리튬화 실리콘은 매우 큰 부피 팽창으로 인해 압축항복상태이다. 경계면에 리튬 이온이 충전되면서 팽창하게 되면 경계면은 외부의 리튬화 실리콘을 바깥방향으로 밀게 된다. 이 때 외부의 리튬화 실리콘은 이미 소성 변형이 발생하였기 때문에 경계면이 미치는 힘에 반하는 외부에 인장력이 발생하게 된다. 이 때 결정질 실리콘에는 리튬화 실리콘에 발생하는 인장력으로 인해 내부 결정질 실리콘에 발생하는 압축력과 경계면에 팽창하게 되면서 결정질 실리콘에 걸리는 인장력이 동시에 작용하게 되므로 둘 중 큰 쪽 방향으로 응력이 작용하게 된다.

본 연구에서는 해석의 수렴을 용이하기 위해 균열이 없는 경우의 리튬이온 농도 프로파일을 통하여 소성해석 및 균열진전 해석을 수행하였다. 리튬화 실리콘은 Li_xSi 로 표현되고 여기서 리튬의 비 x 는 $0 < x \leq 4.4$ 를 만족하며 농도로 표현될 수 있고 $x=4.4$ 일 경우 완전 리튬화 실리콘이 된다. Fig. 2는 해석에

Fig. 2 Profile of Li-ion concentration (x of Li_xSi , $0 < x \leq 4.4$)

Fig. 3 Hoop stress($\sigma_{\theta\theta}$) profile from finite element analysis. Stress profile from the center of the cylindrical silicon when the volume ratio of fully lithiated silicon is 24%.

Fig. 1 Schematic of lithiation of silicon anode

Table 1 Material properties of crystalline silicon and lithiated silicon

Material	Property	Value	Unit	Reference
Crystalline silicon	Elastic modulus	185	GPa	Wortman & Evans 1965
	Yield strength	7	GPa	Lee <i>et al.</i> , 2014
	Poisson's ratio	0.28		Wortman & Evans 1965
Fully lithiated silicon	Elastic modulus	35	GPa	Hertzberg <i>et al.</i> , 2011
	Yield strength	1	GPa	Sethuraman <i>et al.</i> , 2010
	Poisson's ratio	0.22		Lee <i>et al.</i> , 2014

사용된 리튬이온 농도 프로파일의 개형이며 상전이 구간은 $\cos$ 함수로 근사시켰다. 해석의 수렴성을 증가시키기 위해 상변이 구간을 20nm로 늘려 가정하였다. 이러한 리튬이온 농도 프로파일 개형을 평행 이동하여 만들어진 여러 가지 농도 프로파일을 외각에서부터 내부로 순차적으로 적용하여 리튬이온의 확산을 나타내었다.

Fig. 3은 Table 1과 같은 물성의 완전 물성의 완전 조성 모델을 사용했을 때 2상 리튬 이온 충전 시 직경이 200nm인 실린더형 실리콘 전극의 원주 방향의 후프 응력을 나타내었다. 균열이 발생하지 않아 응력이 대칭이므로 후프 응력을 실리콘의 중심에서 떨어진 거리를 기준으로 나타내었으며, 여기서 24%는 전체 실리콘에 대한 완전 리튬화 실리콘의 부피비를 나타낸다. 외각 부분에서 발생하는 후프 응력이 양수이므로 모서리 균열진전이 일어남을 확인할 수 있다.

2.2 접착영역 모델

접착영역 모델은 균열진전 모사에 많이 사용되는 모델로 접착영역 요소는 균열면의 특성을 나타낸다. 본 연구에서는 다양한 접착영역 모델 중 PPR 포텐셜 기반 접착영역 모델을 사용하였다(Park *et al.*, 2009). 일반적인 삼각형 형태의 접착영역 모델은 복합모드에서 에너지가 증가하는 상황이 발생할 수 있다. 하지만 이 모델은 하나의 포텐셜을 기반으로 하여 에너지 소산이 일관성있게 일어나므로 보다 본 연구에 적합하다고 판단하였다. PPR 모델은 8개의 변수를 가진 하나의 포텐셜 ψ 로 나타낼 수 있으며 ψ 는 다음 식과 같다.

$$\psi(\Delta_n, \Delta_t) = \min(\phi_n, \phi_t) + \left[\Gamma_n \left(1 - \frac{|\Delta_n|}{\delta_n} \right)^\alpha \left(\frac{m}{\alpha} + \frac{\Delta_n}{\delta_n} \right)^m + \langle \phi_n - \phi_t \rangle \right] \quad (1)$$

$$\times \left[\Gamma_t \left(1 - \frac{|\Delta_t|}{\delta_t} \right)^\beta \left(\frac{n}{\beta} + \frac{|\Delta_t|}{\delta_t} \right)^n + \langle \phi_t - \phi_n \rangle \right]$$

여기서, Δ_n , Δ_t 는 법선 방향과 접선 방향의 분리거리를 나타내며 ϕ_n , ϕ_t 는 모드 I과 모드 II의 파괴 에너지를 나타낸다. α , β 는 연성특성을 나타내는 변수이며, δ_n , δ_t 는 법선과 접선 방향의 최대 분리거리이다. δ_n , δ_t , Γ_n , Γ_t 는 파괴에너지, 접착영역 강도, α , β , 초기 강성에 대한 함수로 나타내어진다. $\langle \cdot \rangle$ 는 Macaulay bracket으로 아래 식과 같이 연산된다.

$$\langle x \rangle = \begin{cases} 0 & (x < 0) \\ x & (x \geq 0) \end{cases} \quad (2)$$

법선과 접선 방향의 트랙션은 포텐셜을 분리거리로 미분하여 얻을 수 있으며 다음 식과 같이 표현된다.

$$T_n(\Delta_n, \Delta_t) = \frac{\Gamma_n}{\delta_n} \left[m \left(1 - \frac{\Delta_n}{\delta_n} \right)^\alpha \left(\frac{m}{\alpha} + \frac{\Delta_n}{\delta_n} \right)^{m-1} - \alpha \left(1 - \frac{\Delta_n}{\delta_n} \right)^{\alpha-1} \left(\frac{m}{\alpha} + \frac{\Delta_n}{\delta_n} \right) \right] \quad (3)$$

$$\times \left[\Gamma_t \left(1 - \frac{|\Delta_t|}{\delta_t} \right)^\beta \left(\frac{n}{\beta} + \frac{|\Delta_t|}{\delta_t} \right)^n + \langle \phi_t - \phi_n \rangle \right]$$

$$T_t(\Delta_n, \Delta_t) = \frac{\Gamma_t}{\delta_t} \left[n \left(1 - \frac{|\Delta_t|}{\delta_t} \right)^\beta \left(\frac{n}{\beta} + \frac{|\Delta_t|}{\delta_t} \right)^{n-1} - \beta \left(1 - \frac{|\Delta_t|}{\delta_t} \right)^{\beta-1} \left(\frac{n}{\beta} + \frac{|\Delta_t|}{\delta_t} \right) \right] \quad (4)$$

$$\times \left[\Gamma_n \left(1 - \frac{\Delta_n}{\delta_n} \right)^\alpha \left(\frac{m}{\alpha} + \frac{\Delta_n}{\delta_n} \right)^m + \langle \phi_n - \phi_t \rangle \right] \frac{\Delta_t}{|\Delta_t|}$$

Fig. 4에는 PPR 포텐셜 기반 접착영역 모델에 Table 1과 2의 완전 리튬화 실리콘의 물성을 적용하여 포텐셜 ψ 와 트랙션 T_n , T_t 를 나타내었다. 접선 방향의 분리거리가 0 일 때 법선 방향 트랙션 아래의 면적이 모드 I 파괴에너지를 나타내며 법선 방향 분리거리가 0 일 때 접선 방향 트랙션 아래의 면적이 모드 II 파괴에너지를 나타낸다. Fig. 4에서 보이는 바와 같이 어떠한 분리거리가 발생하던 트랙션이 감소하며 모드 II 파괴에너지가 모드 I 파괴에너지보다 작아 일정이상의 법선방향 분리거리가 발생하면 접선방향의 트랙션이 0이 된다.

본 연구에서는 2상 재료에서의 균열 진전 해석을 수행하므로 2가지 상인 결정질 실리콘과 완전 리튬화 실리콘에 대해 아래와 같이 선형 보간법을 적용한 접착영역 모델을 사용하였다.

$$T_n^c(c, \Delta_n, \Delta_t) = (1 - f(c)) T_n^{c_0}(\Delta_n, \Delta_t) + f(c) T_n^{c_{\max}}(\Delta_n, \Delta_t) \quad (5)$$

(a) Normal traction

(b) Tangential traction

Fig. 4 PPR potential-based cohesive zone model of fully lithiated silicon

Table 2 Fracture properties of crystalline silicon and lithiated silicon

Material	Property	Value	Unit	Reference
Crystalline silicon	Mode I fracture energy	16	N/m	Hauch <i>et al.</i> , 1999
	Mode II fracture energy	8	N/m	*
	Normal cohesive strength	7	GPa	Lee <i>et al.</i> , 2014
	Tangential cohesive strength	3.5	GPa	*
Fully lithiated silicon	Mode I fracture energy	6.9	N/m	Pharr <i>et al.</i> , 2013
	Mode II fracture energy	3.45	N/m	*
	Normal cohesive strength	1	GPa	Sethuraman <i>et al.</i> , 2010
	Tangential cohesive strength	0.5	GPa	*

* Values of mode II fracture energies and tangential cohesive strengths are assumed as half of mode I fracture energies and normal cohesive strengths.

$$T_t^c(c, \Delta_n, \Delta_t) = (1 - f(c)) T_t^{c_0}(\Delta_n, \Delta_t) + f(c) T_t^{c_{\max}}(\Delta_n, \Delta_t) \quad (6)$$

여기서, $f(c) = \frac{c - c_0}{c_{\max} - c_0}$ 이며 c 는 리튬 이온 농도를 나타내며

$c_0, c_{\max}$ 는 각각 농도의 최솟값, 최댓값을 의미한다. 리튬화 실리콘 Li_xSi 에서 $0 < x \leq 4.4$ 이므로 $c_0 = 0, c_{\max} = 4.4$ 이다.

2.3 유한요소 균열진전 모델

본 논문에서는 상용 유한요소해석 소프트웨어인 ABAQUS (2015 version)을 사용하였으며 PPR 포텐셜 기반 접착영역 모델을 ABAQUS 사용자 서브루틴(UEL)을 사용하였다. 실린더 형 실리콘을 모델링하기 위해 Fig. 5와 같이 최대 직경이 200nm인 구형 요소망과 타원형 요소망을 사용하였다. 요소망에는 53,564개의 노드와 530,38개의 4노드 선형 사각형 요소, 수평부근의 182개의 접착영역 요소가 사용되었다. 경계조건으로는 Fig. 5와 같이 최우측 노드의 바로 아래쪽 노드와 위쪽 노드에 힌지와 롤러를 적용하였다. 2.1장에서 서술한 바와 같이 Fig. 2와 같은 리튬이온 농도 프로파일 개형을 평행이동하여 만들어낸 여러 가지 농도 프로파일을 외곽에서부터 내부로 순차적으로 적용하여 리튬이온 확산을 나타내었다. 실리콘의 물성은 Table 1과 Table 2와 같이 사용하였으며 모드 II의 파괴 에너지와 접착영역 강도는 모드 I의 파괴 에너지와 접착영역 강도의 반으로 가정하였다. 왼쪽에서 균열 진전을 유도하기 위하여 제일 왼쪽의 접착 영역 요소의 파괴 에너지와 접착영역 강도를 10% 작게 사용하였다.

Fig. 5 Finite element mesh. Cohesive elements are inserted along the red line.

2.3 수치해석 결과 및 고찰

리튬 이온 농도에 따른 von Mises 응력과 변형을 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 6, Fig. 7과 같이 리튬 이온이 확산함에 따라 모서리 균열진전이 발생하였다. 리튬 이온이 확산함에 따라 결정질 실리콘이 리튬화 실리콘이 되면서 발생하는 매우 큰 부피 팽창으로 인한 압축력으로 리튬화 실리콘이 압축항복 상태가 되었다. 리튬화 실리콘이 압축항복 상태가 된 상태에서 내부의 경계면이 리튬화 실리콘으로 상변이 하여 팽창하면서 외부의 리튬화 실리콘에 인장력이 작용하게 되어 모서리 균열 진전이 발생하는 것을 확인하였다. 모서리 균열진전이 발생하기

Fig. 6 Edge crack propagation in circular silicon models.

Fig. 7 Edge crack propagation in elliptic silicon models.

Fig. 8 Angle of maximum tensile stress along the crack surface. The unit in the legend is volume ratio of lithiated silicon. Blue and red lines represent stress states at material points before and after experiencing the cohesive strength. The crack length starts from left surface, and increase along the crack path in horizontal direction. The crack length is normalized by the crack length of 27.18% fully lithiated silicon.

전과 후의 응력 분포가 비슷하므로 리튬화 실리콘에 인장력이 발생하여 결정화 실리콘에 작용하는 압축력보다 경계면 팽창하여 결정화 실리콘에 작용하는 인장력이 커 내부에 인장력이 발생하는 것을 확인할 수 있다. 모서리 균열진전이 발생하게

되면 외곽의 리튬화 실리콘의 발생하는 인장력이 작아지므로 내부의 결정질 실리콘에 작용하는 압축력도 작아서 내부의 결정질 실리콘에 작용하는 인장력도 커진다. 이러한 결과로 외부에서 균열이 발생하게 되면 내부의 결정질 실리콘도 균열이 발

생활 확률이 커짐을 유추 가능하다.

이번 수치 해석 결과에서는 결정질 실리콘에 작용하는 인장 응력이 리튬화 실리콘에 작용하는 인장응력보다 크지만 결정질 실리콘의 접착영역 강도가 리튬화 실리콘 보다 크기 때문에 모서리 균열진전만 발생하게 되었다. 이러한 경향은 타원형에서 비슷하게 나타난다. 모서리 균열이 발생하는 원인으로 압축으로 인한 항복이 있기 때문에 실리콘이 원형이 아닐 경우 부피 팽창으로 인한 압축력이 집중되는 부분이 인장에도 취약할 것으로 예측된다.

균열진전 방향은 최대 인장응력 방향과 수직이므로 균열진전 방향을 예측하기 위해 최대 인장응력의 방향을 Fig. 8에 나타내었다. 동일한 요소망에 완전 리튬화 실리콘의 부피가 0%에서 27.18%까지의 리튬이온 농도 프로파일을 연속적으로 적용시킨 해석 결과에서 접착영역이 연성구간에 들어가기 직전 부분인 21.09%부터 27.18%까지 구간의 최대 인장응력 방향을 4스텝씩 나누어서 나타내었다. Fig. 8에서 x 축은 유효 균열 길이 y 축은 최대 인장응력의 각도를 π 로 나눈 값이다. 최대 인장응력의 각도를 전체 실리콘의 부피에 대한 리튬화 실리콘의 부피비에 따라 실선, 대쉬, 대쉬점, 점선으로 나타내었다. 최대 인장응력이 접착영역 강도 이하인 부분은 파란색 실선으로 나타내었다. 빨간색 실선은 최대 인장응력이 접착영역 강도 이상인 적이 있던 부분으로 균열이 진전되는 영역이다. 따라서 빨간색 선과 파란색 선이 만나는 부분을 균열 팁이라 볼 수 있다. Fig. 6(a) 그래프의 리튬화 이온의 부피가 21.38%일 때 균열 선단에서의 인장응력 각도는 거의 85도로 균열이 중심을 향해 발생한다고 볼 수 있다. 리튬 이온이 확산하면서 균열 선단의 최대 인장응력 각도는 점차 변하여 0도가 되므로 이는 균열이 중심부에서 균열 팁의 위치벡터의 접선 방향으로 발생하려는 경향으로 볼 수 있다. 이번 연구의 수치 해석 모델에는 중심에서 위치벡터의 접선 방향으로 접착영역 모델이 사용되지 않았기 때문에 접선 방향으로의 균열진전을 볼 수 없었다.

3. 결 론

본 연구에서는 접착영역 모델을 사용하여 2상 리튬 이온 확산 시 실리콘 음극 전극의 모서리 균열진전 해석을 수행하였다. 리튬 이온 충전시 실리콘 음극 전극 내부의 응력 분포를 확인하였고 외각의 리튬화 실리콘에 인장응력이 발생하여 모서리 균열진전이 발생함을 확인하였다. 접선 방향에 접착영역 모델을 사용한 것은 아니라 균열진전 방향이 바뀌는 것은 시뮬레이션 하지 못했으나 최대 인장응력의 방향이 바뀌는 것을 확인하여 균열진전 방향이 바뀐다는 사실을 추론할 수 있었다.

이러한 해석결과와 경향은 실제 실험결과와 유사하여 실리콘 음극 전극을 이용한 리튬 이온 배터리 개발에 도움이 될 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단이 주관하는 기초연구실육성사업(NRF-2017R1A4A1014569) 및 이공학개인지초연구지원사업(NRF-2016R1D1A1B03931635)의 지원과 한국에너지기술평가원이 주관하는 에너지인력양성사업(No. 20174030201480)의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

- Chan, C.K., Peng, H., Liu, G., Mollwrath, K., Zhang, X.F., Huggins, R.A., Cui, Y. (2008) High-Performance lithium Battery Anodes using Silicon Nanowires, *Nat. Nanotechnol.*, 3(1), pp.31~35.
- Choi, J.W., Cui, Y., Nix, W.D. (2011) Size-Dependent Fracture of Si Nanowire Battery Anodes, *J. Mech. & Phys. Solids*, 59(9), pp.1717~1730.
- Ebrahimi, F., Kalwani, L. (1999) Fracture Anisotropy in Silicon Single Crystal, *Materials Sci. & Eng.: A*, 268(1), pp.116~126.
- Hall, J.J. (1967) Electronic Effects in the Elastic Constants of N-Type Silicon, *Phys. Rev.*, 161(3), p.756.
- Hauch, J.A., Holland, D., Marder, M., Swinney, H.L. (1999) Dynamic Fracture in Single Crystal Silicon, *Phys. Rev. Lett.*, 82(19), p.3823.
- Hertzberg, B., Benson, J., Yushin, G. (2011) Ex-situ Depth-sensing Indentation Measurements of Electrochemically Produced Sili Alloy Films, *Electrochem. Commun.*, 13(8), pp.818~821.
- Kluge, M.D., Ray, J.R., Rahman, A. (1986) Molecular Dynamic Calculation of Elastic Constants of Silicon, *J. Chem. Phys.*, 85(7), pp.4028~4031.
- Lee, S.W., Gao, H., Cui, Y., Nix, W.D. (2014) Microscopic Model for Fracture of Crystalline Si Nanopillars during Lithiation, *J. Power Sources*, 255, pp.274~282.
- Lee, S.W., McDowell, M.T., Berla, L.A., Nix, W.D., Cui, Y. (2012) Fracture of Crystalline Silicon Nanopillars during Electrochemical Lithium Insertion, *Proc. Nat. Academ. Sci.*, 109(11),

- pp.4080~4085.
- Liu, X.H., Zhong, L., Huang, S., Mao, S.X., Zhu, T., Huang, J.Y.** (2012) Size-Dependent Fracture of Silicon Nanoparticles during Lithiation, *Acs Nano*, 6(2), pp.1522~1531.
- McDowell, M.T., Lee, S.W., Harris, J.T., Korgel, B.A., Wang, C., Nix, W.D., Cui, Y.** (2013) In Situ Tem of Two-Phase Lithiation of Aorphous Silicon Nanospheres, *Nano Lett.*, 13(2), pp.758~764.
- Park, K., Paulino, G.H., Roesler, J.R.** (2009) A Unified Potential-based Cohesive Model of Mixed-Mode Fracture, *J. Mech. & Phys. Solids*, 57(6), pp.891~908.
- Pharr, M., Suo, Z., Vlassak, J.J.** (2013) Measurements of the Fracture Energy of Lithiated Silicon Electrodes of Li-ion Batteries, *Nano Lett.*, 13(11), pp.5570~5577.
- Sethuraman, V.A., Chon, M.J., Shimshak, M., Srinivasan, V., Guduru, P.R.** (2010) In Situ Measurements of Stress Evolution in Silicon Thin Films during Electrochemical Lithiation and Delithiation, *J. Power Sources*, 195(15), pp.5062~5066.
- Swadener, J., Baskes, M., Nastasi, M.** (2002) Molecular Dynamics Simulation of Brittle Fracture in Silicon, *Phys. Rev. Lett.*, 89(8), p.085503.
- Wortman, J.J., Evans, R.A.** (1965) Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio in Silicon and Germanium, *J. Appl. Phys.*, 36(1), pp.153~156.
- Zhao, K., Pharr, M., Wan, Q., Wang, W.L., Kaxiras, E., Vlassak, J.J., Suo, Z.** (2012) Concurrent Reaction and Plasticity during Initial Lithiation of Crystalline Silicon in Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 159(3), pp.A238~A243.

요 지

본 논문에서는 접착영역 모델을 이용하여 2상 리튬이온 충전 시 실리콘 음극 전극의 균열진전 해석을 수행하였다. 리튬화 실리콘은 결정질 실리콘에 비해 부피가 약 3배 이상 크므로 리튬이온 충전 시 외각의 리튬화 실리콘에 매우 큰 압축력이 작용하여 압축항복이 발생한다. 리튬이온 충전 시 외각의 리튬화 실리콘은 압축항복 후에 내부의 결정질 실리콘이 리튬화 실리콘으로 상 변이하면서 발생하는 부피 팽창으로 인해 인장력이 작용한다. 이러한 인장력으로 인해 발생하는 균열진전을 접착영역 모델을 이용하여 모사하였다. 사용한 접착영역 모델은 PPR 포텐셜 기반 접착영역 모델로 하나의 포텐셜을 사용하여 복합모드에 대해서도 에너지 소산에 일관성을 지니고 있다. 유한요소 수치해석 모델로 2상 리튬이온 충전 시 모서리 균열진전을 모사한 결과가 실제 실험결과와 일치함을 확인하였고, 균열 팁에서의 최대 인장응력의 각도를 분석하여 실제 실험처럼 균열진전 방향이 회전할 것을 예측할 수 있었다.

핵심용어 : 실리콘 음극 전극, 균열진전 해석, 접착영역 모델, 2상 리튬 이온 충전, PPR model