

스퍼트링법에 의해 부극을 금으로 코팅시킨 LPB의 특성 연구

Characteristics of LPB Having Gold Anode Fabricated by Sputtering Methode.

정재국, 남효덕
(Jae Kook Jeong, Hyo Duk Nam)

Abstract

In this study, characteristics of LPB having gold anode fabricated by sputtering methode were analyzed. As results, The 1st efficiency and the impedance characteristics of LPB decreased with increased gold coated on anode and current collector. But the rate characteristics and charge-discharge cycling characteristics increased with increased gold coated on anode and current collector. During 2C discharge of the rate characteristics test, the rate characteristics of LPB without gold coated and the rate characteristics of LPB with gold coated in twice were 159mAh/g and 189mAh/g, respectively. The discharge capacity was gradually degreased with the discharge cycling to about 20th cycles. But LPB with gold coated in twice was stabilized than LPB without gold coated.

Key Words : Sputtering, anode Application, Impedance, LPB

1. 서론

일반적으로 좋은 전지특성을 갖는 전지의 경우 매우 낮은 내부저항을 갖고 있다. 이러한 낮은 내부저항은 전지의 출력특성을 높이고, 수명에 매우 밀접한 영향을 미친다. 내부저항은 전극의 구성물질인 활물질, 결합제 및 도전재의 종류 그리고 입자크기에 의해서도 영향을 받는다.¹⁾²⁾ 최근 탄소계 부극의 저항을 줄이기 위한 재료로 Super P Black(SPB), Mesophase Carbon Fiber(MPCF), Vapor Grown Carbon Fiber(VGCF)³⁾⁴⁾⁵⁾ 등에 대한 많은 연구가 진행 중이다.

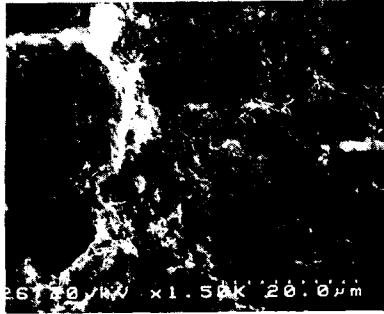
본 연구에서는 전지 내부저항을 최소화시키기 위해 기존의 부극 재료인 Mesophase Carbon Microbead(MCMB)와 VGCF에 대한 리튬이차폴리머전지용 부

극 재료의 특성 도출과 함께 부극의 표면에 Sputtering법으로 금을 코팅하여 전지의 내부저항 및 특성을 연구하였다.

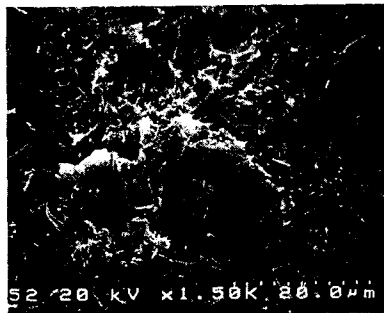
2. 실험 방법

활물질로는 MCMB2528⁶⁾(평균입도 12 μ m)의 흑연 재료와 도전재로는 VGCF(직경 : 0.15~0.2 μ m, 길이 : 10~20 μ m, 비표면적 : 13m²/g, 밀도 : 2.0g/cm³, 전도도 : 1 \times 10⁻⁴Ωcm)를 사용하였다. 결합제로는 Polyvinylidene fluoride(PVDF)를 사용하였다. MCMB2528 : VGCF : PVDF = 85: 6: 9 중량비를 혼합물에 분산용매인 N-methylpyrrolidone(NMP)을 첨가한 후, Zirconia ball과 함께 분산시켜 구리 집전체에 도포하고, 110 $^{\circ}$ C에서 건조하여 전극을 제조하였다. 제조된 전극을 Twin roll로 압착(밀도:2.0g/cm³)하여 SEM으로 분석한 결과, 그림1과 같았다.

* 영남대학교 전자공학과
(경북 경산시 대동 영남대학교,
Fax: 055-280-1590
E-mail : twinjk@hanmail.net)



(a) SEM images of anode without pressing

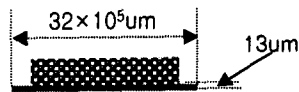


(b) SEM images of anode with pressing

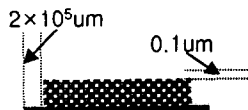
Fig. 1. SEM images of anodes with pressing; MCMB:VGCF:PVDF=85:6:9 (wt%). ratio.



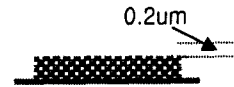
(a) Original anode



(b) Gold coated on anode



(c) Gold coated on anode and current collector



(d) Gold coated in twice on anode and current collector

Fig. 2. Anodes by coating methodes.

이렇게 압착하여 제조된 전극을 Sputtering법으로 그림2와 같이 금을 1000Å 두께로 코팅하였다. 그림2(a)는 금을 코팅하지 않았으며, 그림2(b)는 전극의 표면에만 금을 코팅하였다. 그림2(c)는 전극의 표면에 코팅된 금과 집전체가 연결되게 코팅을 하였고, 그림2(d)는 그림2(c)와 같은 방법으로 두 번 코팅하였다. 그림2와 같이 코팅된 전극을 32×53mm 크기로 제작하여 상대전극인 LiCoO₂ : SPB : PVDF = 92 : 4 : 4 중량비로, AMS(Acrylonitrile methylmethacrylate styrene terpolymer) Coating on Cellgard 2500 격리막을 이용하여, Glove box 내에서 1M LiPF₆ + EC : EMC : DMC : PC (4:3:3:1 vol %)의 유기 전해액을 이용하여 전지를 제작하였다. 이렇게 제작한 전지를 Maccor사의 Series 2000 충방전 시험기와 Zahner Electirk의 Impedance measurement system(IM6)를 사용하여 충방전 및 내부저항 시험을 하였다.

3. 결과 및 고찰

금이 코팅되지 않은 부극과 금이 코팅된 부극으로 제조된 각각의 전지의 특성을 도출하기 위하여 시험 전압범위를 2.7~4.2V로 하고, 전류밀도를 20 시간당에 해당하는 2.5mA/cm²로 충방전하여 전지의 1st Ah Efficiency를 시험을 하였다. 그림3에 금이 코팅되지 않은 부극으로 제작된 전지의 1st Ah Efficiency는 92%이었고, 부극과 집전체가 연결되도록 두 번 금을 코팅한 부극으로 제작된 전지의 1st Ah Efficiency는 83%였다. 이는 금 코팅으로 인해 부극내의 부반응이 증가하였기 때문이다. 하지만 특성 감소가 금 코팅 양에 비례하지 않는다.

Rate capability 특성을 알아보기 위해 고전류로부터 저전류까지 연속적으로 정전류 방전하는 signature 시험법을 사용하였다. 그림5에서는 금 코팅이 많이 될 수록 고전류 방전이 우수하다. 특히, 2C에서 금이 코팅되지 않은 부극으로 제작된 전지는 160mAh/g으나, 집전체와 연결되게 금이

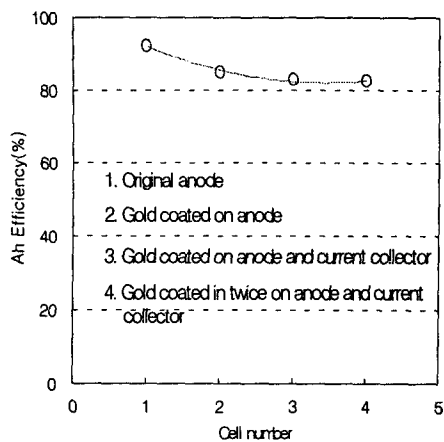


Fig. 3. Ah efficiency of cells with different gold coated.

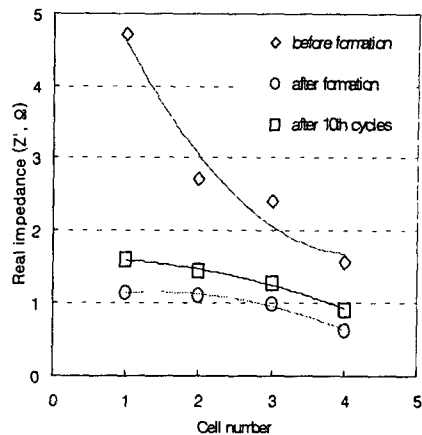


Fig. 4. Impedance spectra of cells with different gold coated .

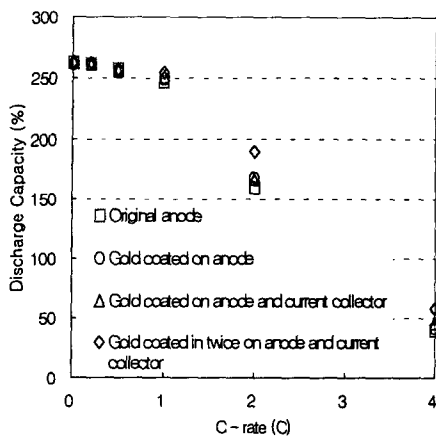


Fig. 5. Rate capability of cells with different gold coated.

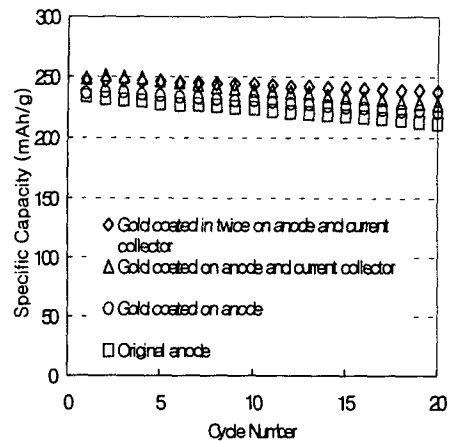


Fig. 6. Cycling properties of cells with different gold coated.

코팅된 부극으로 제작된 전지는 190mAh/g으로 크게 증가하였다. 이는 그림4에서 보는 바와 같이, 부극의 표면에 코팅된 금이 또 다른 집전체와 도전체의 역할을 하여 전지의 내부저항을 낮추었기 때문이다.

그림6은 3시간을 20회 정전류 방전한 Cycle 시험이다. 20회 충방전을 행한 후, 금을 코팅하지 않은 부극으로 제조된 전지는 22mAh/g이 감소하였고, 금을 집전체와 연결되게 두 번 코팅한 부극으로 제조된 전지는 10mAh/g이 감소되었다. 결과적으로 금을 코팅하였을 때 보다 안정적인 특성을 보인다. 이는 그림4에서 보는 바와 같이 전지의 내부저항이 보다 안정되었기 때문이다.

4. 결론

본 실험에서 금 코팅을 하지 않은 부극으로 제작된 전지, 표면에만 금 코팅된 부극으로 제작된 전지, 표면에 코팅된 금이 집전체와 연결되게 한번 코팅한 전지, 표면에 코팅된 금이 집전체와 연결되게 두 번 코팅한 전지의 각각 특성을 연구한 결과를 다음과 같다.

1. 부극 표면에 금 코팅은 전지내의 부반응을 일으켜 1st Ah efficiency를 감소시킨다. 그러나 코팅된 금의 양에 비례하여 부반응이 증가하지 않는다.
2. 금 코팅은 전지의 내부저항을 크게 낮춘다. 또한

코팅을 하지 않은 부극으로 제작된 전지에 비해 초기충방전 전·후, 20회 충방전 후의 전지의 저항변화가 작다.

3. 부극 표면에 코팅된 금과 집전체가 완벽하게 연결되면, 또 다른 형태로 집전체와 도전체의 역할을 하여 고전류 방전 특성을 매우 크게 향상시킨다.
4. Cycle 특성에서 금 코팅은 전극의 전도도를 증가시켜 전지의 저항을 낮추고, specific capacity를 증가시켰다.

참고 문헌

- 1) 1999년 전지기술 심포지움 자료집, 한국공업화학회의 3개기관, p3~206, 1999
- 2) "고체고분자 전해질 리튬전지(LPB)개발" 보고서, 상업자원부, p122~124, 1998
- 3) Le QT. Schouler MC. Garden J. Gabelle P. "Fe(NO₃)(3 center dot)9H(2)O and Fe-3(CO)(12) as catalyst precursors for the elaboration of VGCF: SEM and TEM study - improvement of the process" Carbon v.37 no.3 p.505-514. 1999.
- 4) Ting JM. "Tensile properties of VGCF reinforced carbon composites". Journal of materials science v.34 no.2 p.229-233. 1999.
- 5) Madronero A. Hendry A. Froyen L. "Electrical resistivity as a tool for the characterisation of carbonaceous phases in vapour-grown carbon fibres". Composites science and technology v.59 no.11 p.1613-1623. 1999.
- 6) 金相弼 "Lithium Ion 二次電池". 日刊工業新聞社. p40-50. 1996.