
박막이차전지에 대한 연구

이 성 만 교수
(강원대학교)

Study on Thin-film Rechargeable Batteries

2003. 11. 21

이성만

강원대학교

목 차

□ 서 론

➢ Thin-film Rechargeable Batteries

□ 고체 박막 전지용 음극 및 전해질

- 연구 배경
- 연구 결과

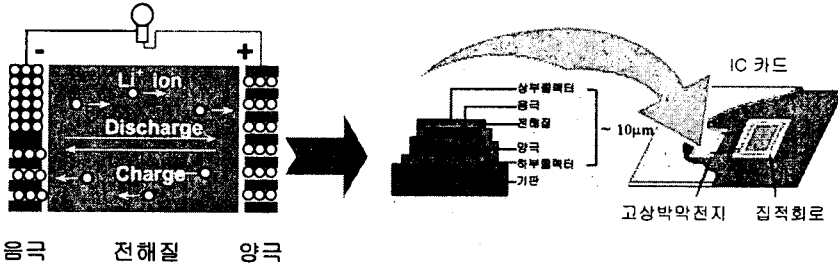


Thin Film Microbattery : Concept

전지 구성요소를 박막화하여
초소형화시킨 고상의 박막 전지
(Solid state thin-film battery)



전자 기기의 chip
초소형 기기 및 소자의 전원

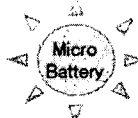


Thin Film Microbattery : Applications

Microbattery-based technology in the 21st century

마이크로 산업 발전
Micro Power System

Power Implantable Device
(소자+구동회로+전원 = 일체화)



Power Implantable Device



MEME
Microelectronics

의료

- 바이오 칩
- 수술용 로봇
- 투약 시스템
- 내시경
- 인공 장기

정밀기계

- 마이크로 로봇
- 초소형 무인항공 비행기
- 마이크로 액추에이터
- 마이크로 센서
- 마이크로 모터

전자

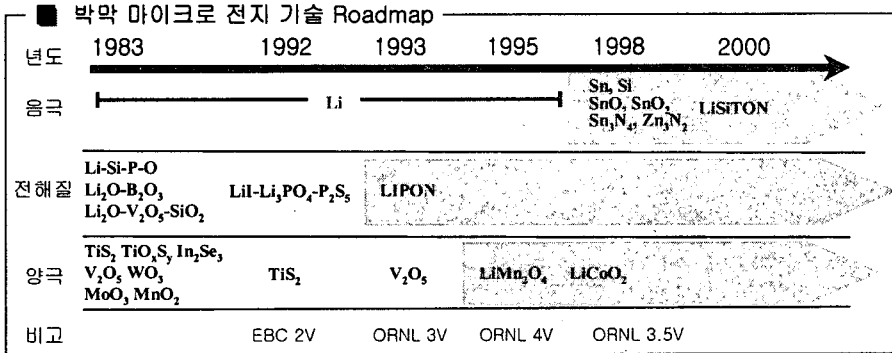
- 보안카드
- 독성카드
- 방사능 감지카드
- GPS
- On-chip 배터리

정보통신

- 마이크로 PDA
- 스마트 카드
- 카드형 컴퓨터

Thin Film Microbattery : Roadmap

- 음극, 양극, 전해질 특성 → 박막 마이크로 전지 성능
각 구성 요소에 대한 최적의 물질 설계 및 박막화 공정 확립이 매우 중요



- 현 기술 상태의 문제점 : 음극 박막 재료 (초기 비가역 반응, 싸이클 수명)



Thin Film & Battery Materials Lab.
National Research Lab.

Kangwon Nat'l Univ.



음극 박막

Li 금속

- 낮은 용점 (181℃)
- 대기 및 수분과의 강한 반응성
⇒ 제조 공정상 어려움, 응용 제한

Li 금속 대체 음극재료 / 기존 기술

- Sn, Si : 싸이클 특성의 문제(충방전시 큰 부피 팽창)
 - Sn + 4.4Li ⇌ Li_{4.4}Sn (부피팽창 676%)
 - Si + 4.4Li ⇌ Li_{4.4}Si (부피팽창 322%)
- SnO, SnO₂ : 초기 비가역 용량이 크고 충방전시 구조적 불안정성(Sn 원자 응집)
 - SnO + 6.4Li ⇌ Li₂O + Li_{4.4}Sn ⇌ Li₂O + 4.4Li + Sn
- Li_ySITON : 초기 비가역 용량 (40 ~ 60%)
 - 비가역적인 Li₂O 및 Li₃N 형성



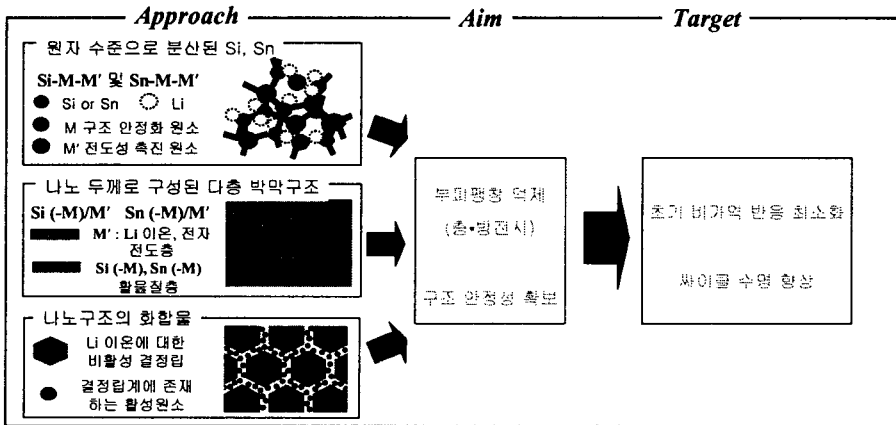
Thin Film & Battery Materials Lab.
National Research Lab.

Kangwon Nat'l Univ.



새로운 음극 박막 설계 및 제조

- 산화물 및 질화물 물질 배제
- Si 및 Sn 합금계에 나노구조 (nanostructure) 및 나노 복합체 (nanocomposite) 개념 도입



Thin Film & Battery Materials Lab.
National Research Lab.

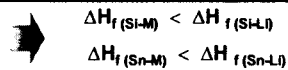
Kangwon Nat'l Univ.



음극 박막 개발 : Si - M - M' 및 Sn - M - M' alloy thin films

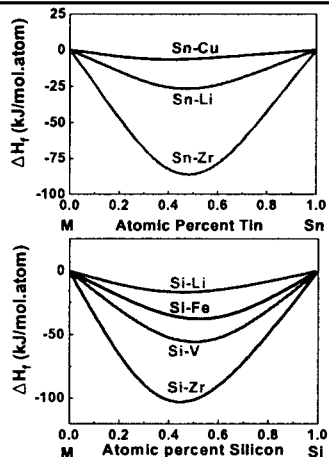
Approach concept

Amorphous or Nanocrystalline alloy of M-Sn and M-Si
(M : inactive element with Li), $\Delta H_f \ll 0$



Why $\Delta H_f \ll 0$

- Maintain Si(or Sn)-M bonding : Li insertion
- Restrict amount of reaction : Li - Si(or Sn)
- Feasible for uniform distribution
- Suppress agglomeration of Sn



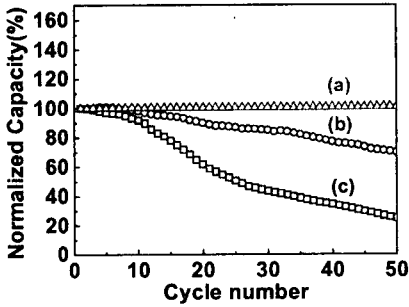
Thin Film & Battery Materials Lab.
National Research Lab.

Kangwon Nat'l Univ.



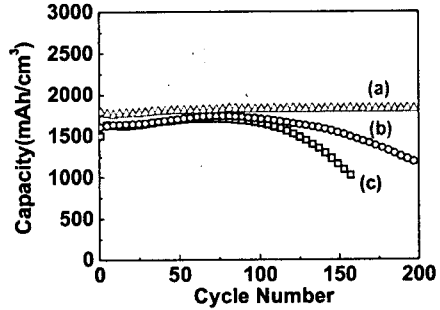
메크 박막 : Sn(or Si) - M - M' 합금 박막

■ Sn-M 합금



- (a) Sn₆₂Zr₃₈
- (b) Sn₆₄Cu₃₆
- (c) Sn

■ Sn-M-M' 합금



- (a) Sn₅₇Zr₃₃Ag₁₀
- (b) Sn₆₄Zr₃₄Ag₂
- (c) Sn₆₂Zr₃₈



Thin Film & Battery Materials Lab.
National Research Lab.

Kangwon Nat'l Univ.



음극 박막 개발 : 나노 두께로 구성된 다층 박막음극

Concept

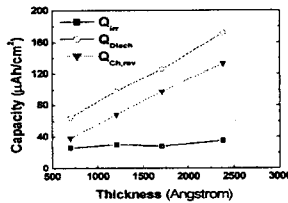
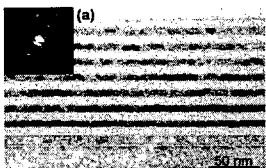
Active/inactive composite using Si/M multi-layer thin film



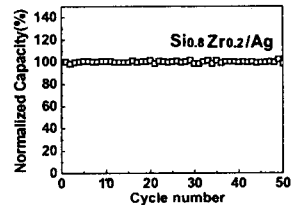
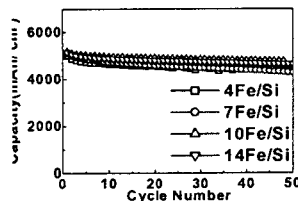
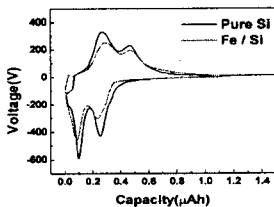
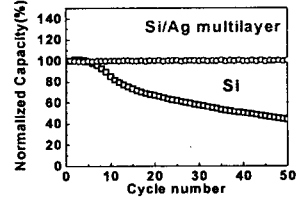
Metal(M) layer ;

An effective buffer to relieve the stress due to the volume change of Si during cycling

■ Si/Fe multilayer



■ Si/Ag multilayer



Thin Film & Battery Materials Lab.
National Research Lab.

Kangwon Nat'l Univ.



음극 박막 : 나노 구조의 화합물 박막

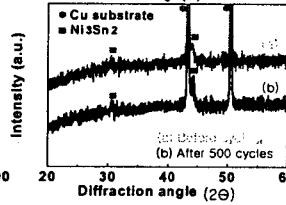
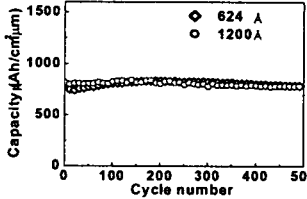
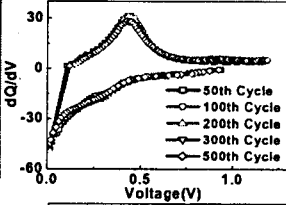
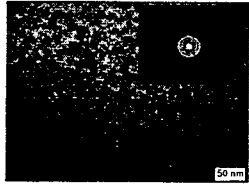
Concept

Nano-structured Compounds having a low affinity for Li

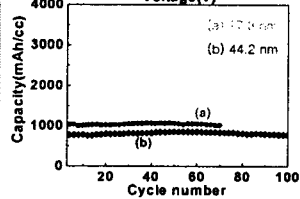
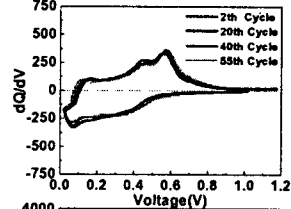


Li reversibly react with Sn atoms in the grain boundaries

Ni₃Sn_{2,1}



Ni₃Sn₄



Thin Film & Battery Materials Lab.
National Research Lab.

Kangwon Nat'l Univ.



전해질 박막

요구조건

- 상온에서의 이온전도도 > 10⁻⁶ S/cm
- 전기화학적 안정 구간 : 0.0 ~ 5.0 V
- 양극 및 음극과 화학적 안정성
- 상온에서 제조 가능
- Li ion transference number : ~1

LIPON / 기존기술

- 박막 전지에 응용 가능한 대표적 박막 전해질
- 미국 ORNL(Oak Ridge National Lab) 원천 특허 보유
- 대기 노출에 예민



Thin Film & Battery Materials Lab.
National Research Lab.

Kangwon Nat'l Univ.



전해질 박막 개발

Concept

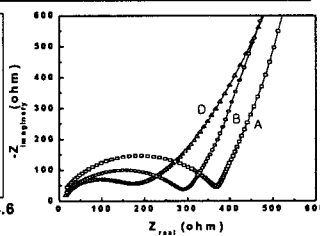
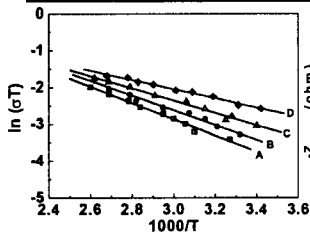
Mixed anion + N₂ doping

- 비정질 화학적 구조 안정성
- 이온 전도성 향상

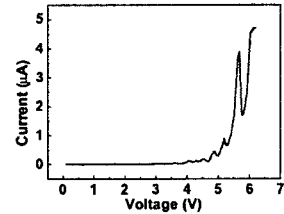
LISIPON, LIBPON 박막 전해질

LISIPON

Sample	Target	Composition	Si/P	Conductivity ($\times 10^4 \text{ S cm}^{-1}$ @ RT)	Activation Energy (kJ/mol)
A	0.9 Li ₃ PO ₄ + 0.1 Li ₂ SiO ₃	Li _{2.9} PSi _{0.2} O _{1.4} N _{1.1}	0.2	5.65	48.2
B	0.8 Li ₃ PO ₄ + 0.2 Li ₂ SiO ₃	Li _{1.9} PSi _{0.28} O _{1.1} N _{1.8}	0.26	8.86	47.37
C	0.7 Li ₃ PO ₄ + 0.3 Li ₂ SiO ₃	Li _{2.9} PSi _{0.35} O _{1.3} N _{1.28}	0.35	10.00	47
D	0.6 Li ₃ PO ₄ + 0.4 Li ₂ SiO ₃	Li _{2.9} PSi _{0.45} O _{1.9} N _{1.3}	0.45	12.40	46.2



Electrochemical stability



Comparison of Electrical properties

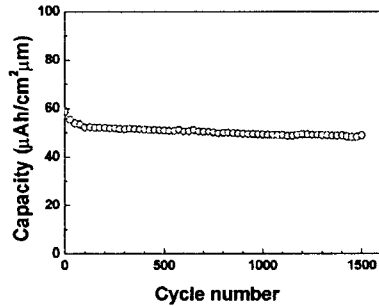
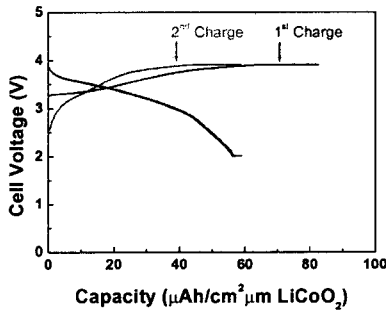
Electrolyte	Conductivity (S/cm, @RT)	Potential Window(V)
LISIPON	1.24×10^{-5}	5.5
LIBPON	6.4×10^{-6}	5.8
LIPON	3.3×10^{-6}	5

Thin Film & Battery Materials Lab.
National Research Lab.

Kangwon Nat'l Univ.

박막 마이크로 전지 제조

Si_{0.7}V_{0.3}/LISIPON/LiCoO₂



Thin Film & Battery Materials Lab.
National Research Lab.

Kangwon Nat'l Univ.