

Thermal CVD법을 이용한 박막전극의 개발 및 리튬이차전지의 음극특성

이영호, 김성일, 도철훈, 진봉수, 민복기, 김현수, 문성인, 윤문수

한국전기연구원 전지연구그룹

Development of Thin Film Electrode by Thermal CVD and Its Anode Characteristics for Lithium Battery

Young-Ho Lee, Seong-II Kim, Chil-Hoon Doh, Bong-Soo Jin, Bok-Ki Min, Hyun-Soo Kim, Seong-In Moon, Mun-Soo Yun
Battery Research Group, Korea Electrotechnology Research Institute, Changwon 641-120, Korea

Abstract : The carbon thin film was developed by the CVD method using the carbon source of toluene with the stream of argon gas at 800 ~ 1100 °C for 1 hour. Developed carbon thin films have the material loading of 0.27 mg(800°C), 0.80 mg(900°C), 2.3 mg(1000°C), and 2.9 mg(1100°C) for the disk of 15 mm diameter on single side. The characteristics of carbon thin film as the anode of thin film battery were evaluated using Li|C coin cell. Li|C(1100 °C) coin cell has the first specific discharge and charge capacity of 953 mAh/g and 374 mAh/g, respectively, resulting the first Ah efficiency of 39.3 %. Capacity retention of the 5th cycle was 93.2 % indicating good cycleability. The carbon thin film prepared by CVD shows good specific capacity and cycleability, but low Ah efficiency.

Key words : Thin film lithium battery, anode, carbon, thermal CVD,

1. 서론

박막 전지는 초소형의 전력원으로서 반도체 메모리 소자의 스텐바이 및 백업용 전원, 마이크로 센서와 마이크로 액추에이터 등과 혼성하여 초소형의 의료 소자, 에너지를 내장한 스마트 카드, FM 송. 수신기 등과 패키징화한 원거리 유해 가스 감지기용 등으로 사용된다. 최근 NT(nano technology)와 IT(information technology)의 융합, 발달에 의한 마이크로 산업이 부각되고 있다. 마이크로 산업이 유비쿼터스 시대를 앞당길 것이며, 유비쿼터스 대시에 주목 받는 전자 소자인 전자 태그인 RFID(Radio Frequency Identification)를 개발하기 위해서는 마이크로 공정 기술과 마이크로 전원 기술 개발이 진행되어야 한다. RFID는 수동형 RFID와 능동형 RFID가 있으며, 수동형 RFID는 전원이 필요없어도 사용이 가능하나 능동형 RFID보다 활용성 면에서 많은 차이가 있으므로, 수동형 RFID는 능동형 RFID로 대체 되어갈 것이다. 따라서 능동형 RFID용 박막 전지의 개발이 필요한 상태이다. 박막전지의 bottle neck technology는 음극과 전해질 기술이며¹⁾, 본 연구에서는 thermal CVD(Chemical Vapor Deposition)법^{2,3)}으로, toluene을 탄화 증착시켜, 탄소박막 전극을 개발하고, 박막전지용 음극⁴⁾으로서의 적용가능성을 검토하였다.

2. 실험

Thermal CVD법을 이용한 박막전극 제작은 SUS 기판상에 toluene(D.S.P., Korea)을 carbon source로 argon의 carrier stream을 사용하여 800, 900, 1000,

1100 °C의 조건에서 1시간동안 제작하여 제조하였다. 박막전지용 탄소 박막전극의 전지 특성 시험용의 코인 셀은 2032 type으로 리튬 박 음극과 polypropylene (PP 20 μm, Asahi)의 격리막 및 1.0M LiPF₆/EC:EMC (1:1 vol%)+ 2.0 wt.% VC(vinylene carbonate) (TECHNO SEMICHEM)의 전해액을 사용하여 구성하였다. Li 전극은 두께 100 μm인 Li-metal을 사용하였다. 제조한 전지를 40 °C에서 24시간동안 aging을 행한 후에 충방전시험을 행하였다. 충전은 0.01 V까지 0.2C rate 전류로 방전 후 constant voltage 방전구간을 주어 0.01C rate로 방전을 하였으며, 충전은 1.5 V까지 0.2C rate로 행하였다. 1C는 372 mAh/g으로 기준하였다.

3. 결과 및 검토

CVD 온도별로 다르게 제작한 박막전극으로 Li|Carbon 코인셀을 제조하고 충방전 시험을 행하였다. 직경 15 mm의 SUS disk의 단면에 제작하였으며, 온도별로 각각 0.27 mg(800 °C), 0.80 mg(900 °C), 2.3 mg(1000 °C), 2.9 mg(1100 °C)의 탄소박막을 제작할 수 있었다.

그림 1은 1100 °C에서 제조한 탄소박막전극의 Li|C 코인셀의 충방전 전압도를 나타낸 것이다. 제1차 방전의 초기에는 전압이 약 63.2 mV까지 감소한 후 85.2 mV까지 증가하여 방전중임에도 22.0 mV 전압이 증가하였다. 이는 Li⁺의 intercalation으로 전극 저항이 감소한데 기인하는 것으로 생각된다. 이후 0.01 V까지 0.1 V이하에서 평안한 방전특성을 나타내었다. 제1차 충전에서 0.7 V까지와 이후 1.5 V까지 시간에 대하여 다른

전압변화 거동을 나타내었다. 제1차 충전 이후의 충전 전 전압경향은 일정하였다.

그림 2는 상기한 Li|C 코인셀의 충전방전에 따른 충전 및 방전의 비용량의 변화를 나타낸 것이다. 제1차 방전 비용량은 953 mAh/g이었고, 제1차 충전 비용량은 374 mAh/g을 나타내었다. 이에 따른 제1차 Ah효율은 39.3%였으며, 2차부터 안정한 충전방전이 진행되었다.

그림 3은 온도 별로 다르게 제작한 탄소 박막전극의 Li|C 코인셀에 대한 제1차 방전 및 충전 비용량과 제1차 Ah효율 및 제1차 충전 비용량에 대한 제5차 충전 비용량의 값을 나타내었다. 제1차 충전 비용량에 대한 제5차 충전 비용량의 충전용량 유지율은 충전 사이클 안정도를 나타낸다. 800℃에서 초기방전용량은 957 mAh/g이었으며, 초기충전용량은 466 mAh/g으로 Ah 효율(charge/discharge)은 48.7%였다. 900℃에서 초기방전용량은 980 mAh/g이었으며, 초기충전용량은 344 mAh/g으로 Ah 효율은 35.1%였다. 1000℃에서 초기방전용량은 557.5 mAh/g이었으며, 초기충전용량은 225 mAh/g으로 Ah 효율은 40.3%였다. 1100℃에서 초기방전용량은 953 mAh/g이었으며, 초기충전용량은 374 mAh/g으로 Ah 효율은 39.3%였다. 본 결과에서는 900℃의 경우를 제외하고, 온도가 증가함에 따라 효율은 감소하였다. 충전용량 유지율(5회 충전용량/1회 충전용량)은 800℃에서는 79.5%, 900℃에서는 88.6%, 1000℃에서는 87.2%, 1100℃에서는 93.2%였다. 충전용량 유지율도 900℃의 경우를 제외하고, CVD 온도가 증가함에 따라 충전용량 유지율은 증가하였다. 특성 평가 결과 비용량 및 수명 특성이 우수 하였으며, 초기 Ah효율이 낮은 특성을 보인다. 앞으로 효율의 개선 연구와 박막전지로 assembly를 위한 연구개발이 필요하다.

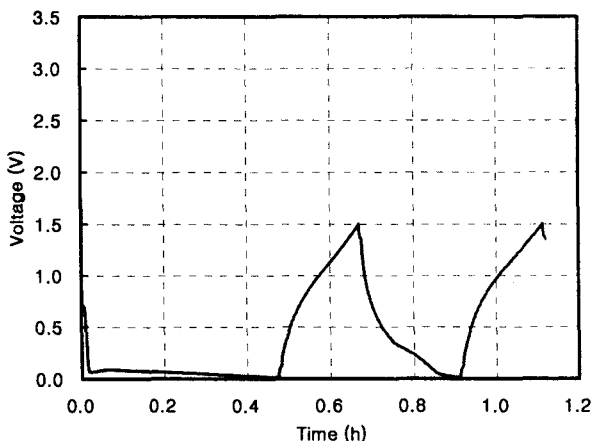


그림 1. C(CVD, Toluene, 1100℃, 1h)|Li 이차전지의 전압 특성

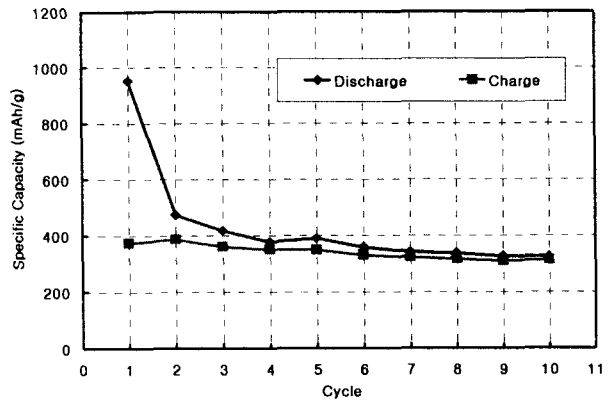


그림 2. C(CVD, Toluene, 1100℃, 1h)|Li 이차전지의 방전 및 충전 비용량.

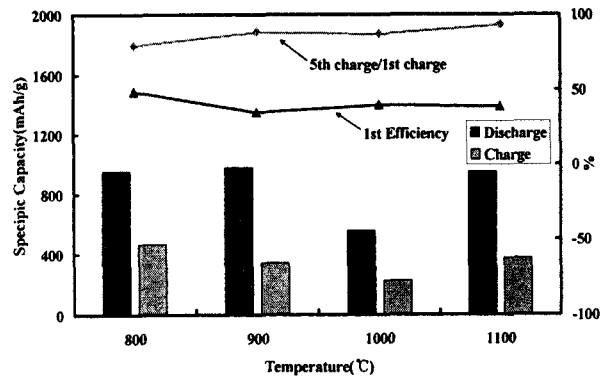


그림 3. 온도 변화에 따른 초기 충전방전 비용량, Ah 효율 및 사이클 특성.

4. 결론

CVD법을 이용하여 탄소박막전극을 개발할 수 있었다. Toluene을 이용하여 800~1100℃에서 직경 15 mm의 SUS disk의 단면에 제작한 경우, 온도별로 각각 0.27 mg(800℃), 0.80 mg(900℃), 2.3 mg(1000℃), 2.9 mg(1100℃)의 탄소박막을 제작할 수 있었다. 제조한 탄소 박막의 전지특성은 Li|C 코인셀로 시험한바, 1100℃에서 제조한 경우, 제1차 방전 비용량, 충전비용량 및 Ah효율을 각각 953 mAh/g, 374 mAh/g 및 39.3%으로 5회 충전방전의 충전용량 유지율은 93.2%를 나타내었다. CVD법으로 제조된 탄소박막은 높은 비용량 특성을 나타내는 박막전지용 음극으로 확인할 수 있었다. 단, 제1차 Ah효율은 39.3%였다. 앞으로 효율의 개선 연구와 박막전지로 assembly를 위한 연구개발이 필요하다.

참고 문헌

- [1] M. Tatsumisago et al., Solid State Ionics for Batteries, Springer-Verlag, Tokyo, 2005.
- [2] C. Natarajan, H. Fujimoto, K. Tokumitsu, A. Kabuchi, T. Kasuh, Carbon 396 (2001) 1409.
- [3] Yun-Shuang Ding et al., Surface & Coatings Technology 200 (2006) 3041-3048.
- [4] M. Endo, C. Kim, K. Nishimura, T. Fujino, K. Miya Shita, Carbon 38 (2000) 183.