

리튬 이차전지에서 Si 음극박막의 구조적, 전기화학적 특성 연구
Structural and electrochemical properties of the Si anode film for lithium secondary batteries

주승현¹, 이성래^{1*}, 조병원², 조원일²
 (1*) 고려대학교, 신소재공학과
 (2) 한국과학기술연구원, 2차전지연구센터

초 록: RF 마그네트론 스퍼터링의 파워 (50~150W) 및 분압 (2~10 mTorr) 등의 증착 조건과 두께 (50~1200nm)에 따르는 Si 박막의 미세구조 변화와 그에 따르는 전기화학적 특성에 대하여 연구하였다. 파워와 분압이 증가할수록 미세구조가 거칠어지며 그에 따라 초기용량은 증가하였으며 두께가 증가함에 따라 사이클 특성은 감소하는 경향을 보였다

1. 서론

현재 상용화 되고 있는 리튬 이차전지용 음극물질로 사용되고 있는 탄소 재료의 경우 매우 우수한 사이클 특성을 보이고 있다. 그러나 계속적으로 증가하는 전자기기와 전기자동차 등의 고용량에너지원의 요구를 만족시키기에는 역부족이다. 이러한 탄소재료를 사용한 음극의 낮은 용량에 관한 문제를 해결하기 위해 많은 연구가 활발히 이루어지고 있다. 그 중에서 실리콘은 4200mAh/g이라는 높은 이론 용량을 가지고 있기에 미래에 매우 촉망받는 음극 재료가 될 것이다. 그러나 이러한 높은 이론용량에도 불구하고 Li와 Si의 합금의 형성/분해시에 400%를 상회하는 높은 부피팽창으로 인하여 유발되는 구조적 응력이 사이클 특성을 저하시킨다 [1, 2].

본 연구에서는 이러한 단점을 개선시키기 위해 박막형태의 Si를 증착하여 실험하였으며 Si 증착시의 파워 (50~150W), 분압 (2~10 mTorr), 두께(50~1200nm)별로 조건을 다양화 하였을 시의 미세구조 변화와 전기화학적 특성에 대하여 알아보았다.

2. 실험방법

본 연구에서는 Cu foil 위에 DC 마그네트론 스퍼터를 이용하여 Ti buffer layer 50nm를 증착한 후, Si를 RF 마그네트론 스퍼터를 이용하여 각 조건별로 300nm 증착하였다. 증착 전의 Base Pressure는 7×10^{-7} Torr 이하이며, Ti는 Ar 2mTorr, 80W에서 증착하였고, Si는 파워 (50~150W), 분압 (2~10 mTorr), 두께(50~1200nm) 별로 증착하였다. 셀 테스트는 WonATech WBCS-3000을 이용하여 0.2C rate의 충방전율로 실험하였다. 증착된 Si의 단면과 표면의 미세구조를 살펴보기 위해 SiO₂기판과 Cu 호일 위에 Ti 50nm와 Si 300nm를 증착한 후 FESEM(Hitachi S-4300)을 사용하여 관찰하였다. 또한 가장 특성이 뛰어난 조건에서 Si를 50nm에서부터 1200nm까지의 두께로 증착하여 두께에 따른 전기화학적 특성을 살펴보았다.

3. 연구결과

사이클 테스트 결과 Ar 분압에 따른 초기 용량에 관한 그래프를 Fig. 1(a)에 나타내었다. Ar 분압이 2mTorr에서 5mTorr로 증가할 때 최대치를 보였다가 10mTorr로 가면서 다시금 감소하는 모습을 보였다. 그러나 50W 샘플의 경우 10mTorr에서 가장 높은 용량을 가지는 것으로 나타났다. 또한 Ar 분압에 따른 50사이클에서의 용량 유지율이 Fig. 1(b)에 나타나 있다. Ar 분압에 따른 용량유지율은 Ar 분압이 증가함에 따라 함께 증가하는 특성을 보였으나 모든 샘플에서 그 경향성이 뚜렷하게 나타나는 것은 아니었다.

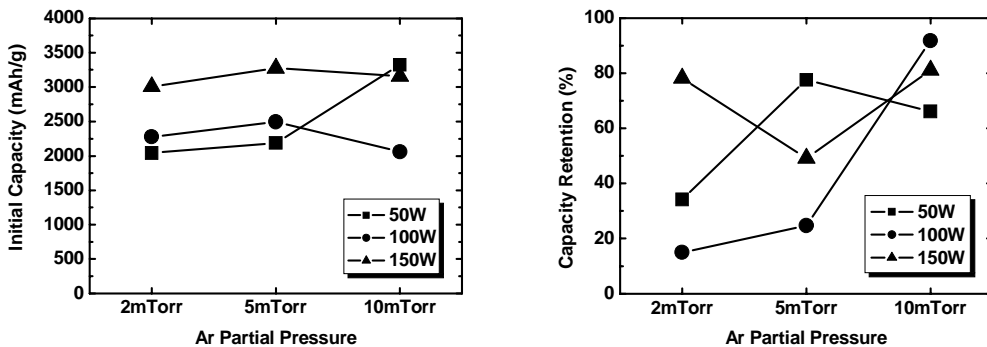


Fig. 1. Cu foil 위에 50nm의 Ti buffer layer와 300nm의 Si를 증착시켰을 때 Ar 분압에 따른 (a) 초기용량, (b) 50사이클에서의 용량유지율

4. 결론

RF 마그네트론 스퍼터링을 이용하여 Cu 호일 위에 Ti와 Si를 조건별로 증착시켰을 때의 미세구조와 전기화학적 특성을 알아보았다. 그 결과 Ar 분압과 스퍼터링 파워가 증가할수록 Si의 단면과 표면의 미세구조는 덜 치밀해 졌으며 이에 따라 초기 용량도 늘어나는 것을 확인할 수 있었다 또한 두께가 증가할수록 사이클 수명이 점점 단축되는 것 또한 확인할 수 있었는데 이것은 충방전을 반복할수록 Si의 큰 부피변화 때문에 Si 박막이 Cu foil에서 떨어져 나와 용량이 급감하기 때문이다

참고문헌

- [1] H. Dong, X.P. Ai, H.X. Yang, "Carbon/Ba-Fe-Si alloy composite as high capacity anode materials for Li-ion batteries", *Electrochem. Commun.*, 5, 2003, 952
- [2] J.O. Besenhard, J. Yang, M. Winter, "Will advanced lithium-alloy anodes have a chance in lithium-ion batteries?", *Journal of Power Sources*, 68, 1997, 87