

Ti 첨가 Al₂O₃ 코팅층의 두께와 열처리 조건이 LiCoO₂ 양극 박막의 미세구조와 전기화학적 특성에 미치는 영향

최지애 · 이성래[†] · 조원일* · 조병원*

고려대학교 신소재공학과, *한국과학기술연구원

Effect of Ti-Doped Al₂O₃ Coating Thickness and Annealed Condition on Microstructure and Electrochemical Properties of LiCoO₂ Thin-Film Cathode

Ji Ae Choi, Seong Rae Lee[†], Won Il Cho* and Byung Won Cho*

Department of Materials Science & Engineering, Korea University, Seoul 136-713,

*Eco-Nano Research Center, KIST, Seoul 130-650, South Korea

(2007년 8월 13일 받음, 2007년 8월 17일 최종수정본 받음)

Abstract We investigated the dependence of the various annealing conditions and thickness (6~45 nm) of the Ti-doped Al₂O₃ coating on the electrochemical properties and the capacity fading of Ti-doped Al₂O₃ coated LiCoO₂ films. The Ti-doped-Al₂O₃-coating layer and the cathode films were deposited on Al₂O₃ plate substrates by RF-magnetron sputter. Microstructural and electrochemical properties of Ti-doped-Al₂O₃-coated LiCoO₂ films were investigated by transmission electron microscopy (TEM) and a dc four-point probe method, respectively. The cycling performance of Ti-doped Al₂O₃ coated LiCoO₂ film was improved at higher cut-off voltage. But it has different electrochemical properties with various annealing conditions. They were related on the microstructure, surface morphology and the interface condition. Suppression of Li-ion migration is dominant at the coating thickness > 24 nm during charge/discharge processes. It is due to the electrochemically passive nature of the Ti-doped Al₂O₃ films. The sample be made up of Ti-doped Al₂O₃ coated on annealed LiCoO₂ film with additional annealing at 400°C had good adhesion between coating layer and cathode films. This sample showed the best capacity retention of ~92% with a charge cut off of 4.5 V after 50 cycles. The Ti-doped Al₂O₃ film was an amorphous phase and it has a higher electrical conductivity than that of the Al₂O₃ film. Therefore, the Ti-doped Al₂O₃ coated improved the cycle performance and the capacity retention at high voltage (4.5 V) of LiCoO₂ films.

Key words LiCoO₂, thin film, TiAlO coating, Lithium rechargeable battery.

1. 서 론

반도체 산업의 고도화 및 미세화에 따라 이를 기본으로 한 초소형 정밀 기계 부품 소자와 같은 미세소자의 제작을 위한 마이크로 공정 기술 개발이 세계적으로 급격하게 진행되었다. 마이크로 공정을 이용한 초소형 정밀 기계소자는 공정 기술과 재료 기술의 발전에 의하여 더욱 초소형화 되고, 이러한 부품 소자의 구동을 위하여 고성능, 초소형, 초경량 전지의 필요성이 더욱 높아지게 되었다. 이상의 조건을 모두 만족시켜주는 전지가 박막 전지이다. 리튬 이차 전지를 박막 형태로 제조함으로써, 초소형 전자, 전기 소자는 물론이며, 스마트 카드, 미세 전

자 기계 소자(MEMS) 및 PCS와 같은 개인용 휴대 통신장비 등으로 응용이 가능할 것이다.¹⁻³⁾

층상암염구조(α -NaFeO₂)를 갖는 LiCoO₂는 높은 전압 (~4 V)과 낮은 자가 방전 및 우수한 주기수명을 가지고 있기 때문에 리튬 이온 전지의 양극 활물질로써 가장 많이 사용되고 있다.⁴⁾

Li_{1-x}CoO₂ 전극은 약 4.2 V(vs. Li/Li⁺)까지 충전했을 때, 가역용량이 ~137 mAh/g 정도이다.⁵⁾ 그러나 더 높은 전압 즉, (1-x)=0.5 이하로 리튬 이온을 탈리 시키면 결정구조가 육방정(hexagonal)에서 단사정(monoclinic) 구조로 바뀌면서 불안정한 상태가 되고, 전해질로 Co의 용해가 증가한다. 이로 인해 용량이 감소하고 가역성을 잃게 되어, 안정한 결정구조와 긴 수명을 유지할 수 없기 때문에 리튬의 비율을 50%로 제한된다.⁶⁻⁷⁾ 상기 문제점을 해결하기 위해 LiCoO₂에 Al₂O₃, ZrO₂, MgO, TiO₂

[†]Corresponding author

E-Mail : kumetsrl@korea.ac.kr (S. R. Lee)

등과 같은 산화물을 코팅하여 구조의 안정성과 전기화학적 특성을 향상시키는 연구가 진행되었다.⁸⁻¹²⁾

최근 연구 결과에 따르면, Al_2O_3 에서 Ti 이온들이 Al과 치환되었을 때에, extra bands가 band gap내에 생성되고 이러한 extra bands는 Ti-3d orbitals로 구성되었으며, Ti site 주변에 strongly localized 되어있다. 2003년에는 X-ray absorption spectroscopy(XAS)를 통해 실험적으로도 증명이 되었다.¹³⁾ 이로 미루어볼 때, 이전 연구에서 예측되었던 결과를 XAS를 통해 실험적으로 증명할 수 있었으며, Ti 이온들이 Al과 치환에 의해 생긴 band gap내의 extra band에 의하여 TiAlO_x 의 band gap이 감소되어 전기전도도가 개선되었다고 보고된 바 있다.¹⁴⁾ 또한 Ti의 도핑으로 Al_2O_3 의 미세구조의 변화도 예측된다.

본 연구에서는 Al_2O_3 에 Ti를 첨가한 코팅층의 두께 및 열처리 조건에 따른 박막의 미세구조 변화와 전기화학적 특성의 향상에 목적을 두었다.

2. 실험 방법

LiCoO_2 박막은 LiCoO_2 target(4 in. in diameter)을 RF magnetron sputter를 사용하여 Al_2O_3 plate 기판 위에 Pt 양극 전류 집전체 상의 1 cm^2 면적에 증착 하였다. 양극 전류 집전체로는 매우 안전한 금속인 Pt 박막을 250 nm 두께로 사용하였으며, 전류 집전체와 기판과의 접촉성을 향상시키기 위한 접착층으로서 Ti를 기판과 전류 집전체 박막 사이에 30 nm 두께로 증착 하였다. 또한, 후열처리 시의 상호 확산에 의한 Pt 막의 손상 및 산화를 방지하기 위해 TiO_2 Barrier 층을 Ti 위에 산소분위기의 reactive sputtering으로 10 nm 증착 하였다. 시편의 개괄적인 구조를 Fig. 1에 나타내었다. 양극 활물질 LiCoO_2 박막은 Ar : O_2 가스의 유량비를 9 : 1로 고정하고 6 mTorr 압력에서 power 200 W를 인가하여 pre-sputtering 30분 실시한 후 증착하였다. 증착된 LiCoO_2 는 결정성을 향상시키기 위해 rapid thermal annealing(RTA)를 이용하여 Ar 분위기로 300 mTorr에서 5분 동안 650°C 고온 열처리 하였다. Ti 첨가 Al_2O_3 코팅은 Al_2O_3 target에 Ti chip을 붙여 RF magnetron sputter를 이용하여 코팅 두께 6 - 45 nm 범위로 제어하였다. 시편의 제조는 열처리 조건에 따라 코팅층에 의한 LiCoO_2 전극의 결정화 및

Ti-doped Al_2O_3 (0~45 nm)

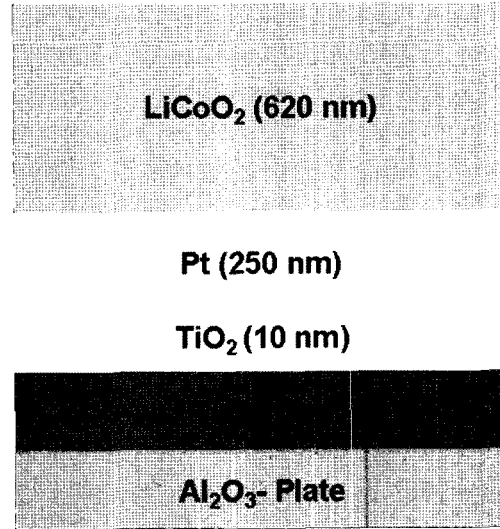


Fig. 1. Illustration of thin film structure.

입자형태 변화에 대한 영향에 차이를 두었다. sample C의 코팅 층 추가 열처리 온도는 24 nm 코팅 된 sample B에서 100°C - 400°C 까지 온도 변화에 대한 사이클링 특성이 가장 우수했던 온도를 최적 조건으로 결정하였으며, 각각의 열처리 조건은 Table 1에 나타내었다.

Ti 첨가 Al_2O_3 코팅층의 미세구조 관찰 및 전기전도도를 측정하기 위해 투과전자현미경(TEM : Transmission electron microscopy), 직류 4단자법(Four point probe method)을 이용하였으며, 전계방사 주사전자현미경(FESEM : Field emission scanning electron microscope), 오제이전자분광법(AES : Auger electron spectroscopy)를 이용하여 제조된 박막의 표면 형태 및 구조를 분석하였다.

전기화학적 특성은 반 전지(Half cell)로 제작하였으며, 음극과 전해질로는 Li foil과 1M LiPF_6 in EC : DMC = 1 : 1, 전극간 분리막은 polypropylene(PP)를 사용하여 dry room에서 제조되었다. 충·방전 테스트는 $100\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 rate로 3.0-4.5 V 구간에서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 TEM 이미지와 Selected area diffraction(SAD)을 통해 열처리 되지 않은 Ti 첨가 Al_2O_3 박막의 미세

Table 1. Ti-doped Al_2O_3 coated LiCoO_2 film conditions

Coated sample films	Sample structure
sample A	As-deposited LiCoO_2 film(620 nm)/ Ti-doped Al_2O_3 film with annealing at 650°C for 5 min
sample B	LiCoO_2 film annealed at 650°C for 5 min (620 nm)/ Ti-doped Al_2O_3 film
sample C	LiCoO_2 film annealed at 650°C for 5 min (620 nm)/ Ti-doped Al_2O_3 film with annealing at 400°C for 10 min

구조를 나타내었다. 열처리 되지 않은 Ti 첨가 Al₂O₃ 코팅층은 균질한 비정질 구조를 가지고 있다. 따라서 균질한 코팅 층 형성으로 인하여 Li 이온의 이동이 용이하며, 구조적으로 안정할 것으로 판단된다.

Sample A의 코팅 두께에 따른 표면 형상을 관찰하여 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)는 코팅되지 않은 LiCoO₂ 박막의 표면 형상이며, Fig. 3(b)-(d)는 각각 6, 24, 45 nm의 두께로 코팅된 LiCoO₂ 박막의 표면 형상이다. 6 nm 코팅된 sample A[Fig. 3(b)]는 코팅되지 않은 LiCoO₂ 박막(입자크기 : ~120 nm) 보다 훨씬 작은 (약 ~50 nm) 입자가 관찰되었으며, 코팅층의 두께가 증가할수록 입자 크기가 감소되는 경향을 나타내었다[Fig. 3(c)-(d)]. 이러

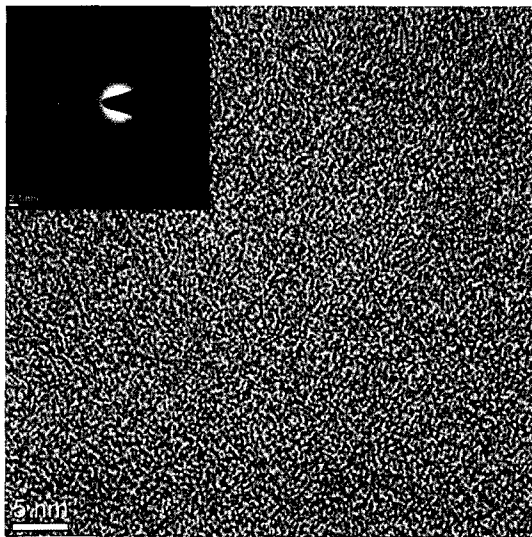


Fig. 2. TEM of Ti-doped Al₂O₃ film.

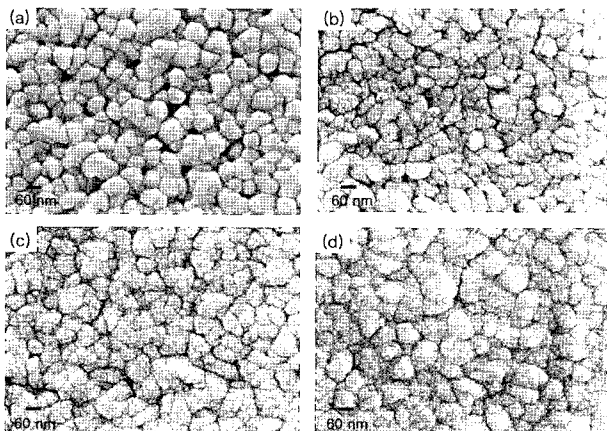


Fig. 3. FESEM image of bare LiCoO₂ films and Ti-doped Al₂O₃ coated sample A with various coating thicknesses ranging from 6 to 45 nm (a) Annealed bare LiCoO₂ films, (b) annealed 6 nm coated sample A, (c) annealed 24 nm coated sample A, (d) annealed 45 nm coated sample A.

한 표면 형태의 변화는 650°C 고온 열처리 과정에서 Ti 첨가 Al₂O₃ 코팅층에 의한 영향으로, 코팅층의 두께가 증가할수록 입자 성장이 억제된 것으로 나타났다.

Fig. 4는 코팅되지 않은 LiCoO₂와 sample A의 코팅 두께 변화에 따른 사이클링 특성을 나타낸 것으로서, 코팅된 LiCoO₂는 코팅되지 않은 LiCoO₂와 비교해 볼 때, 방전 용량이 모두 향상되었다. 코팅의 두께가 6, 24, 45 nm로 증가할수록 초기 용량도 76.75, 85.96, 87.92 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ 로 각각 증가하였다. 양극과 코팅층 간의 전기적 특성을 알아보기 위해 직류 4단자법으로 코팅층의 전기전도도를 측정된 결과, 최적 두께인 24 nm에서 Al₂O₃ 박막의 경우 $6.75 \times 10^8 \Omega$ 의 전기전도도를 가지지만, Ti 첨가 Al₂O₃의 경우 $1.76 \times 10^8 \Omega$ 의 전기전도도를 나타냈다. 이는 코팅층에 Ti 첨가 효과로 앞에서 언급한 바와 같이, extra band에 의하여 TiAlO_x의 band gap이 감소되어 전기전도도가 향상됨에 따라 Li 이온의 이동이 보다 활발해져 방전 용량이 개선되었을 것으로 판단된다. 하지만, 24 nm보다 두께가 두꺼워질 경우 용량 유지율이 급격하게 감소되었다. 이것은 Fig. 3의 결과와 일치한다. 작은 입자 크기로 코팅이 된 LiCoO₂ 박막 전극은 높은 에너지 밀도를 가진다. 이렇게 형성된 코팅층은 Co 용해 및 solid electrolyte interphase(SEI) 형성 등의 부 반응을 억제한다. 그러나 Ti 첨가 Al₂O₃ 코팅층이 24 nm 이상이 될 경

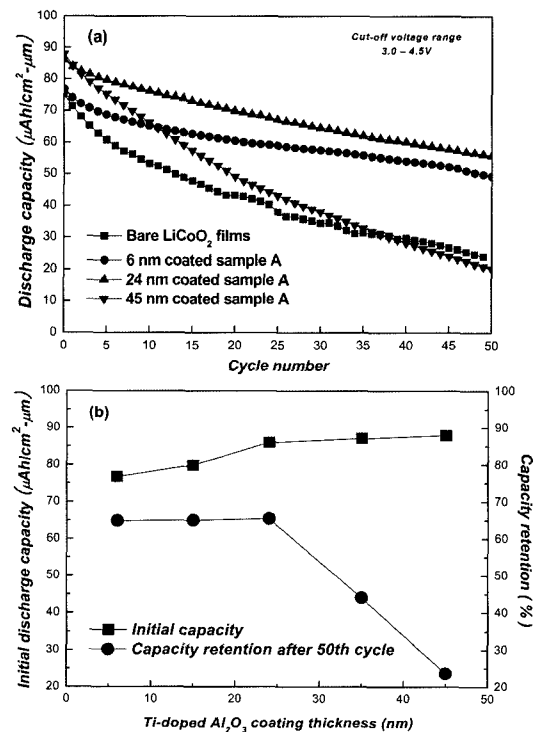


Fig. 4. (a) Cyclic performance, (b) Initial discharge capacity and capacity retention after 50 cycles of the bare film and the Ti-doped Al₂O₃ with various coating thicknesses.

우, 충·방전 거동을 하는 동안 Li 이온 확산이 억제됨에 의해 사이클 방전 용량이 감소한다.

Fig. 5는 sample B와 sample C의 코팅 층 두께 변화에 따른 표면형상 변화를 보여준다. Sample B와 C는 대체적으로 코팅되지 않은 LiCoO_2 [Fig. 3(a)]와 비슷한 표면 형태를 가진다. Ti 첨가 Al_2O_3 는 LiCoO_2 박막의 결정 입자를 균일하게 덮고 있으며, Sample C의 경우 400°C 에서의 추가 열처리로 인해, 코팅층이 LiCoO_2 입자를 따

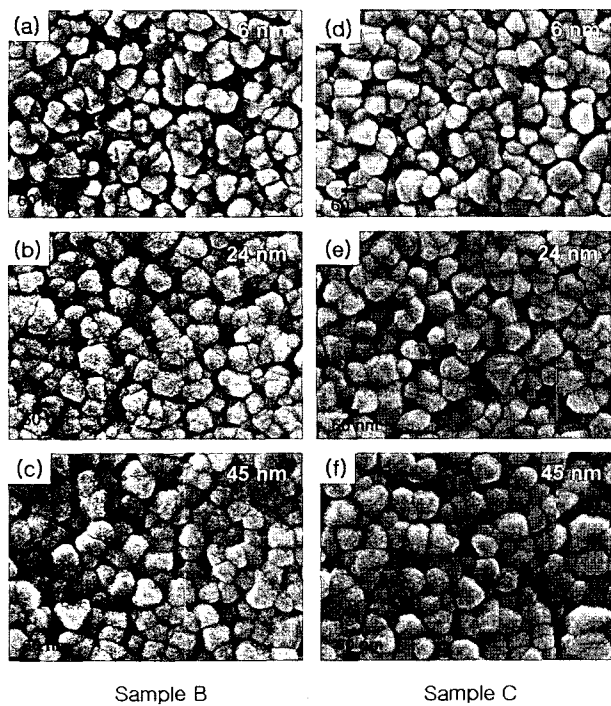


Fig. 5. FESEM image of Ti-doped Al_2O_3 coated samples B and C with various coating thicknesses ranging from 6 to 45 nm (a), (b) and (c) : sample B, (d), (e), and (f) : sample C.

라 sample B보다 더 확실하게 균질하게 덮고 있는 것으로 보인다.

Sample B와 sample C에서 코팅층의 두께 변화에 따른 사이클링 특성을 비교하여 Fig. 6에 나타내었다. 앞서 언급한 바와 같이 Fig. 4에서 Sample A의 경우 Ti 첨가 Al_2O_3 코팅층이 45 nm 일 때, 충·방전이 진행됨에 따라 38 사이클 이후부터 코팅되지 않은 LiCoO_2 보다 용량이 더 감소하는 것으로 나타났으나, 같은 두께인 45 nm에서 sample B와 sample C는 코팅되지 않은 LiCoO_2 보다 향상되었음을 Fig. 6에서 확인 할 수 있었다. 또한, sample B는 코팅 두께가 증가할수록 초기용량이 $83.62 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ 에서 $78.28 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ 로 점차 감소하였으나, sample C는 $81.75 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ 에서 $86.96 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ 로 증가하였다. 이러한 결과로 볼 때, 코팅층은 LiCoO_2 박막과 전해질 사이에서 부 반응을 억제하는 보호막 효과뿐 아니라, 절연체의 역할도 있기 때문에 코팅층의 두께가 두꺼워지면 전기화학적으로 passive하여 Li 이온의 이동이 억제된다.

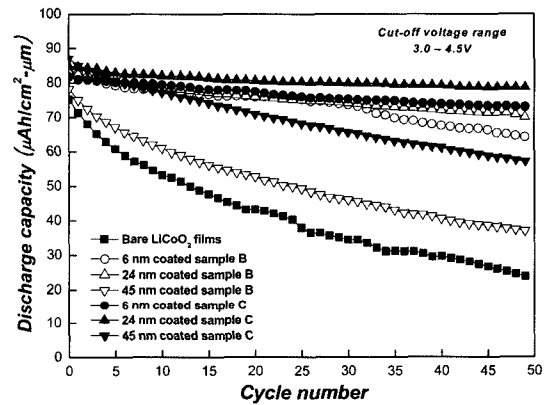


Fig. 6. Cyclic performance of samples B and C with various coating thicknesses.

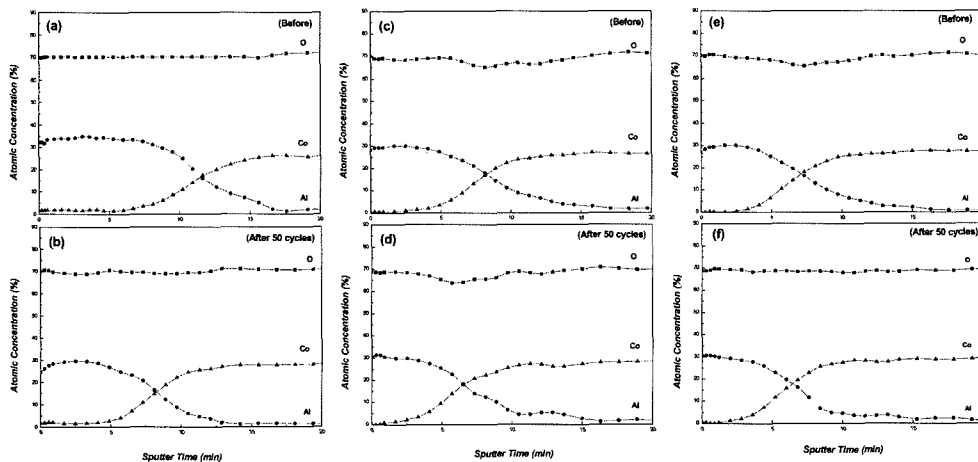


Fig. 7. AES depth profiles of 24 nm coated LiCoO_2 films with before charge/discharge and after 50 cycles. (a), (b) : sample A, (c), (d) : sample B, (e), (f) : sample C.

사이클링 특성 분석결과, sample C는 sample B보다 우수한 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 LiCoO₂ 양극과 Ti 첨가 Al₂O₃ 코팅층 간의 400°C 추가 열처리로 adhesion 향상에 의한 것으로 판단된다.

사이클링 특성의 결과에 대한 분석으로 충·방전 거동에 따른 시편의 화학조성 및 함량을 관찰하기 위해 AES를 사용하였으며, 그 결과는 Fig. 7에 나타내었다. 충·방전을 하지 않은 sample과 비교해 볼 때, interface가 50 사이클 충·방전 후 sample A, B, C 모두 표면 쪽으로 이동한 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 사이클링이 진행됨에 따라 전해질과 양극 간의 부 반응으로 인하여 Co가 용해됨으로 인해 보다 가까운 표면 부근에서 관찰되는 것으로 사료된다. Interface의 변화는 sample A에서 가장 큰 차이를 보였으며, sample B와 sample C에 비해 용량 유지율이 낮았던 점과 일치한다. 반면에 사이클 특성이 가장 우수했던 sample C는 interface 이동이 가장 작게 나타난 것으로 미루어 볼 때, 가장 효과적으로 Co 용해가 억제된 것으로 판단된다.

4. 결 론

Ti 첨가 Al₂O₃로 LiCoO₂ 박막을 코팅한 결과, 고전압 4.5 V에서 사이클링 특성이 매우 우수하게 향상되었다. Ti 첨가 Al₂O₃ 코팅층의 두께와 sample 열처리 조건에 따라 각각 다른 표면 형상과 계면특성을 보였다. 세가지 sample 모두 코팅층이 24 nm 일 때, 전기화학적 특성이 가장 효과적으로 나타났다. 이는 LiCoO₂ 박막의 표면에서 전기화학적으로 passive한 코팅 층의 형성과 Ti 도핑으로 인한 전기전도도 증대에 의한 결과이다. sample C는 LiCoO₂ 박막과 코팅층 간의 계면에서 adhesion 향상으로 인해 용량 손실이 7.05%로 가장 우수함을 알 수 있었다. 본 연구에서는 Ti 첨가 Al₂O₃ 코팅을 함으로써, 충·방전 거동을 하는 동안 Co 용해를 억제 할 수 있었으며, 고전압에서도 매우 안정한 사이클링 특성을 보여줌으로써, LiCoO₂ 박막의 용량 손실을 최소화 하였다.

감사의 글

본 연구내용은 한국과학기술연구원 “기관고유사업”의 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. S. D. Jones and J. R. Akridge, *Solid State Ionics*, **53**, 628 (1992).
2. J. B. Bate, B. R. Gruzalski, N. J. Dudney, C. F. Luck, and X. Yu, *Solid State Ionics*, **70**, 619 (1994).
3. H. S. W. Chang, T. J. Lee, S. C. Lin, and J. H. Jeng, *J. Power Sources*, **54**, 403 (1995).
4. J. N. Reimers and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2091 (1992).
5. B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2776 (1992).
6. G. G. Amatucci, J. M. Tarascon, L. C. Klein, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 1114 (1996).
7. G. G. Amatucci, J. M. Tarascon, L. C. Klein, *Solid State Ionics*, **83**, 167 (1996).
8. D. Aurbach, B. Markovsky, A. Rodkin, E. Levi, Y.S. Cohen, H.-J. Kim, and M. Schmidt, *Electrochimica Acta*, **47**, 4291 (2002).
9. J. Cho, Y. J. Kim and B. Park, *Chem. Mater.*, **12**, 3788 (2000).
10. H. J. Kweon, S. J. Kim, and D. G. Park, *J. Power Sources*, **88**, 255 (2000).
11. Y. Iriyama, H. Kurita, I. Yamada, T. Abe, and Z. Ogumi, *J. Power Sources*, **137**, 111 (2006).
12. W. Hong and C. Ming-Cai, *Electrochem. Solid-state Lett*, **9**, A82 (2006).
13. R. Jung, J.-C. Lee, Y.-W. So, T.-W. Noh, S.-J. Oh, J.-C. Lee, and H.-J. Shin, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 5226 (2005).
14. S.-R. Lee, J.-O. Song, *Appl. Phys. Lett.*, **86**, 252501 (2005).