

비정질 V_2O_5 중간층 삽입을 통한 고성능 LNMO기반 박막 배터리 개발

권오혁, 김종헌, 박준섭, 김현석 

충남대학교 신소재공학과

Development of High-Performance LNMO Based Thin-Film Battery through Amorphous V_2O_5 Interlayer Insertion

Oh Hyuk Kwon, Jong Heon Kim, Jun Seob Park, and Hyun-Suk Kim

Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

(Received October 15, 2021; Revised November 3, 2021; Accepted November 5, 2021)

Abstract: All-solid-state thin-film battery can realize the integration of electronic circuits into small devices. However, a high voltage cathode material is required to compensate for the low energy density. Therefore, it is necessary to study all-solid-state thin-film battery based on the high voltage cathode material LNMO. Nevertheless, the electrochemical properties deteriorate due to the problem of the interface between $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ (LNMO) and the solid electrolyte LiPON. In this study, to solve this problem, amorphous V_2O_5 was deposited as an interlayer between LNMO and LiPON. We confirmed the possibility of improving cycle performance of LNMO based thin-film battery. We expect that the results of this study can extend the battery lifespan of small devices using LNMO based all-solid-state thin-film battery.

Keywords: All-solid-state thin-film battery, $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ (LNMO), LiPON, Amorphous V_2O_5 (a- V_2O_5)

오늘날 리튬이온배터리는 휴대폰, 노트북, 스마트 워치, 무선 청소기 등 다양한 전자제품의 중요한 부품으로 자리 잡았으며, 이에 따라 리튬이온배터리 시장도 더욱 성장하고 있다 [1,2]. 리튬이온배터리는 셀의 크기 대비 가벼운 무게와 큰 에너지밀도 특성을 나타내지만, 현재 사용되고 있는 리튬이온배터리는 대부분 액체 전해질을 기반으로 만들어지고 있기 때문에 폭발 위험성과 소형화가 어렵다는 문제점들을 가지고 있다 [3-5]. 이러한 문제점들을 해결하기 위해 기존에 많이 연구되었던 액체전해질이 아닌 고체 전해질을 적용한 전고체 배터리(all-solid-state battery)가 활발히 연구되고 있다 [6]. 전고체 배터리는 전극과 전

해질이 모두 불연성인 고체로 제작되어 폭발 위험성이 없고 높은 에너지밀도를 나타낸다 [7]. 또한 온도에 대해 높은 안정성을 나타내며 배터리의 수명을 향상시킬 수 있다 [8,9]. 이러한 전고체 배터리를 박막 형태로 제작하면 bulk 형태로 제작된 전고체 배터리보다 단위 부피당 더 높은 출력 밀도를 나타낼 수 있다 [10]. 또한 점점 소형화되는 전자제품의 전자회로 집적화에도 기여할 수 있고, 유연 특성도 가질 수 있어 웨어러블 장비에도 적용할 수 있다 [11,12]. 추후에 패터닝 공정을 통하여 박막 배터리(thin-film battery)를 제작한다면 양극과 음극의 접촉 표면적이 증가함에 따라서 리튬 이온들이 이동할 수 있는 면적이 증가하여 배터리의 용량과 율속 특성의 향상으로 이어질 수 있다 [12]. 그러나 박막 배터리 제조 시 낮은 에너지 밀도 및 전극과 고체전해질 사이 발생하는 계면 문제들에 의한 낮은 전기화학적 특성을 나타내는 단점을 가지고 있다 [13].

본 연구에서는 박막 배터리의 낮은 에너지 밀도 특성을

✉ Hyun-Suk Kim, khs3297@gnu.ac.kr

Copyright ©2022 KIEEME. All rights reserved.
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

보완하기 위해 5 V의 높은 작동 전압을 나타내는 양극 재료인 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO)를 사용하여 박막 배터리를 제작하였다. 또한 5 V 이상의 높은 전위차를 가지는 LiPON을 고체 전해질로 사용하였으며, 양극 LNMO와 고체 전해질 LiPON 사이의 계면 특성을 확인하기 위해 LiPON을 10 nm 두께로 증착하여 LNMO/LiPON (LNMO_P) 구조로 제작한 후 전기화학 특성을 분석하였다 [14]. 또한, LNMO/LiPON의 계면 특성을 향상시키기 위해 높은 이온전도도와 리튬 이온 확산 계수를 가지는 비정질 V_2O_5 ($\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$) 박막을 LNMO와 LiPON 사이의 중간층으로 삽입한 구조(LNMO/ V_2O_5 /LiPON, LNMO_V_P)를 제작하였으며, V_2O_5 중간층 삽입 유·무에 따른 효과를 비교 분석하였다 [15].

그림 1에서는 (a) LNMO, (b) LNMO에 LiPON을 증착한 구조(LNMO_P), (c) LNMO와 LiPON 사이에 V_2O_5 를 삽입한 구조(LNMO_V_P)로 제작된 박막 배터리 구조를 모식도로 나타냈다. 먼저, Stainless steel (SS) foil 기판 위에 DC sputtering 방법으로 Ti 50 nm와 Pt 250 nm를 증착했다. 여기서 Pt는 LNMO 양극의 집전체 역할을 하며, Ti는 SS foil 기판과 집전체의 접착력을 향상시키기 위해 삽입하였다. 그리고 양극(LNMO), 중간층(V_2O_5), 고체 전

해질(LiPON)은 Pt 코팅된 SS foil 기판 위에 RF sputtering 방법으로 증착하였다. 또한 LNMO 박막을 결정질로 제작하기 위해 박스 퍼니스를 이용하여 700°C에서 2시간 동안(10°C/min in Air) 열처리를 진행하였다. 자세한 박막 증착 조건들은 표 1에 나타났다. 그리고 박막 배터리의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 Ar 분위기의 글러브 박스에서 2032 coin cell로 조립했다. 이때, 액체 전해질(1.0 M of LiPF_6 in ethylene carbonate/diethylene carbonate (1:1 vol ratio))과 리튬 호일을 사용해 half-cell로 제작하였다. 제작된 coin cell을 3.5~4.85 V (vs Li/Li^+) 범위에서 정전류법 충·방전 테스트를 진행하였다. 용량 계산 과정은 Stainless steel (SS) foil 기판위에 2.01 cm^2 의 면적으로 LNMO 400 nm를 증착하여 부피를 계산하였고, 측정된 용량을 LNMO의 부피로 나누어 단위 부피당 용량(mAh/cm^3)으로 나타냈다.

그림 2는 각각의 샘플들에 대한 X-ray diffraction

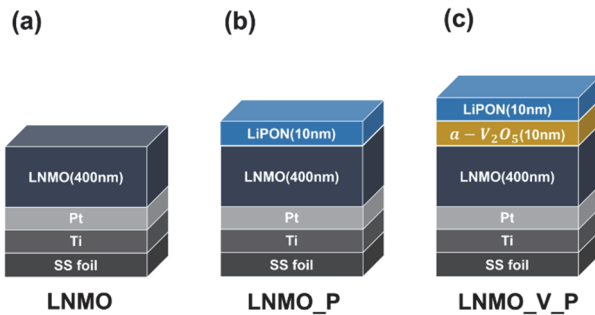


Fig. 1. Schematic diagram of (a) LNMO, (b) LNMO_P, and (c) LNMO_V_P.

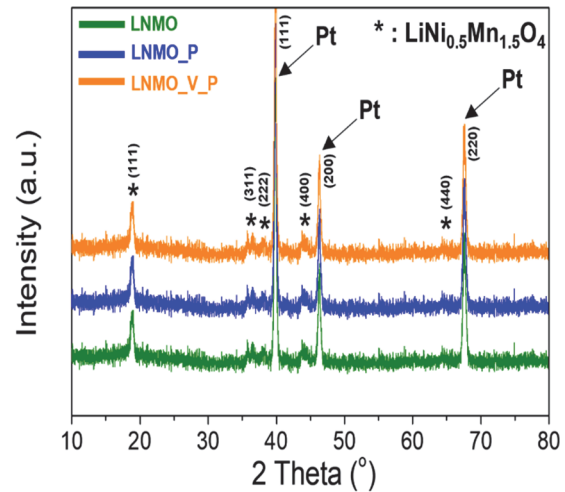


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of LNMO, LNMO_P, LNMO_V_P.

Table 1. Deposition conditions of thin films using sputtering method.

	LNMO	V_2O_5	LiPON	Pt	Ti
Thickness	400 nm	10 nm	10 nm	250 nm	50 nm
Target	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	V_2O_5	Li_3PO_4	Pt	Ti
Deposition method	RF sputtering	RF sputtering	RF sputtering	DC sputtering	DC sputtering
Power	80 W	80 W	80 W	20 W	20 W
Gas flow rate	Ar 60 sccm	Ar 30 sccm	N_2 30 sccm	Ar 10 sccm	Ar 10 sccm
Annealing temp.	700°C/2h	x	x	x	700°C/2h
W.P.	8.5 mTorr	5 mTorr	3 mTorr	3 mTorr	3 mTorr

(XRD) 분석 결과를 나타낸다. 3가지 샘플 모두 Pt의 (111), (200), (220) 상이 확인되었고 LNMO의 (111), (311), (222), (400), (440) 상이 확인되었으며, 증착된 박막들과 관련되지 않은 불순물 상들은 관찰되지 않았다. 이러한 XRD 분석 결과를 통해서 LNMO 박막 표면에 V_2O_5 와 LiPON을 RF sputtering 방법을 이용하여 증착하여도 LNMO의 결정성에 영향을 주지 않는 것을 알 수 있다.

각각의 구조로 제작한 배터리 셀의 전기화학 특성을 분

석하였다. 그림 3(a)는 cyclic voltammetry (CV) 측정 결과를 나타낸다 [16]. LNMO는 4 V에서 Mn의 redox 반응이 발생하고, 4.7 V에서 Ni의 redox 반응이 발생한다. 또한 LNMO_P, LNMO_V_P 샘플에서도 LNMO와 동일한 전압대에서 redox 반응 피크가 나타난다. 이를 통해서 XRD 분석 결과와 동일하게 LNMO 박막에 V_2O_5 와 LiPON을 증착해도 LNMO의 전기화학 특성에 영향을 주지 않는 것을 알 수 있다.

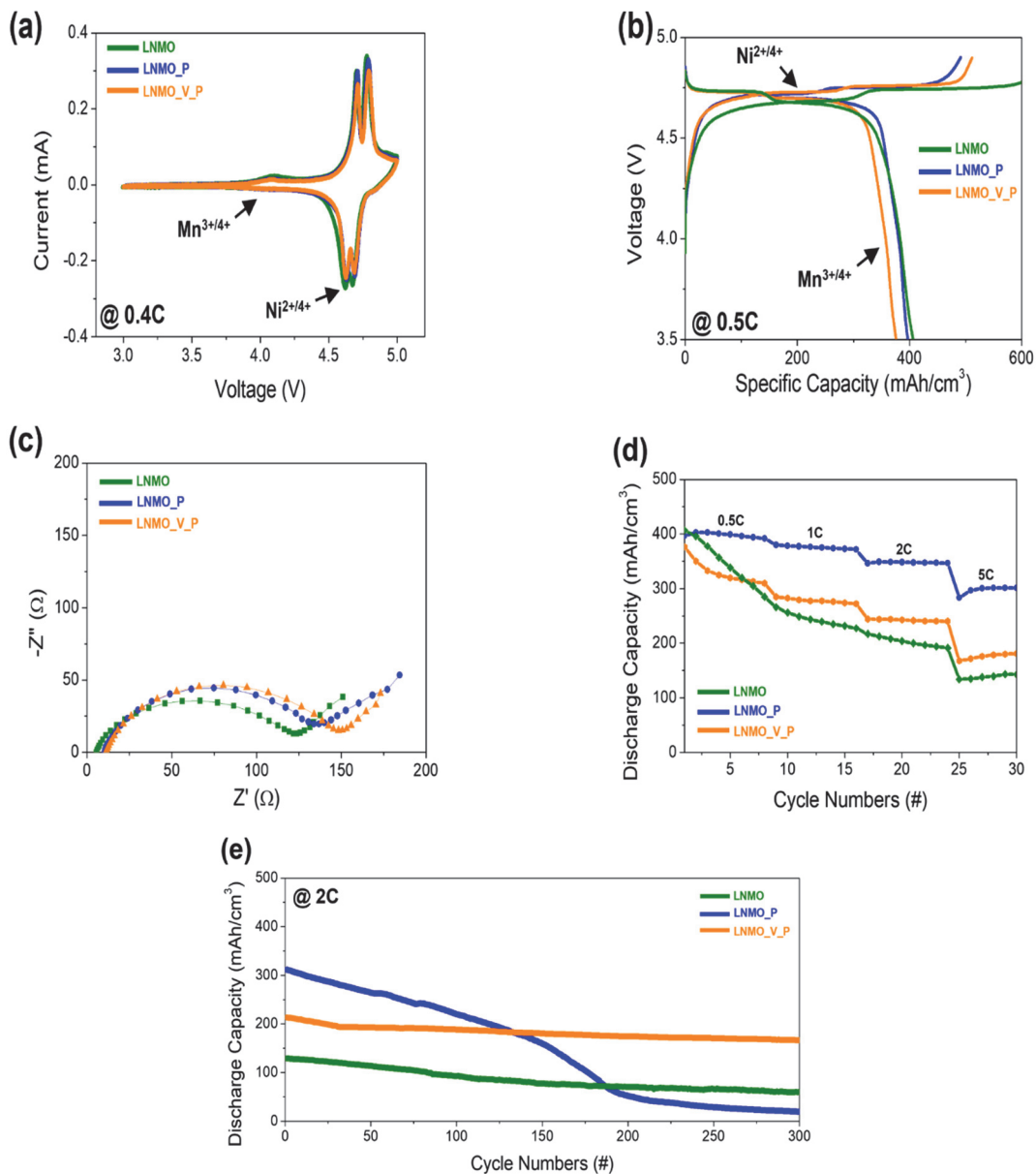


Fig. 3. Electrochemical properties of LNMO, LNMO_P, LNMO_V_P battery cells. (a) Cyclic voltammetry, (b) charge/ discharge curve, (c) impedance measurement, (d) c-rate capability, and (e) cycle performance.

그림 3(b)는 각 샘플의 충·방전 곡선을 나타내며, LNMO는 redox 반응 시 two phase reaction이 일어나기 때문에 4.7 V 부근에서 plateau가 형성된다 [16]. 또한 LNMO_P, LNMO_V_P 샘플에서도 4.7 V 부근에서 plateau를 형성하므로 XRD 분석과 동일하게 LNMO 박막에 V₂O₅와 LiPON을 증착해도 LNMO의 전기화학 특성에 영향을 주지 않는 것을 알 수 있다. 또한 LNMO 406 mAh/cm³, LNMO_P 396 mAh/cm³, LNMO_V_P 376 mAh/cm³ 크기의 용량이 구현되었고, LNMO 샘플의 용량이 가장 크게 나타났으며 LNMO_V_P 샘플의 용량이 가장 작게 나타났다. 이러한 용량 차이는 그림 3(c)의 임피던스 결과값에서 원인을 분석할 수 있다. 임피던스 분석 결과 박막층이 증가하면서 계면 사이에서 저항이 증가하였고, 이에 따라 임피던스 값이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 용량이 가장 작은 LNMO_V_P는 중간층으로 인해 임피던스 값이 크게 측정되었고, 용량이 가장 큰 LNMO는 중간층이 없기 때문에 임피던스 값이 가장 작게 측정되었다. 따라서 중간층 삽입에 따라 임피던스 값이 증가하여 배터리 셀의 용량 감소로 이어지는 것을 확인할 수 있다.

그림 3(d)는 속도에 따른 방전 용량을 확인하기 위해 다양한 전류 밀도(0.5, 1, 2, 5 C)에서 율속 특성을 분석하였다. LNMO_P와 LNMO_V_P 샘플은 모두 LNMO에 비해 높은 방전 용량이 구현되었고 율속 특성이 향상되었다. LNMO_V_P는 중간층 삽입에 따른 임피던스 값의 증가로 LNMO_P보다 낮은 율속 특성을 나타내지만 그림 3(e)에 나타낸 사이클 특성 측정 결과를 통해 중간층 V₂O₅의 효과를 확인할 수 있다. LNMO_P는 충·방전이 반복될수록 용량이 급격히 감소하며 300 사이클 후 용량이 19 mAh/cm³로 매우 낮게 나타난다. 반면에 LNMO_V_P는 300 사이클 후 초기 용량을 대부분 유지하고 있는 것을 확인할 수가 있다. 이러한 분석 결과를 표 2에 정량적으로 나타냈다. LNMO_P는 6.4%의 상당히 낮은 용량 유지율을 나타냈지만 LNMO_V_P는 78%의 높은 용량 유지율을 보여 뛰어난 사이클 특성을 나타내는 것을 알 수 있다. 결과적으로, V₂O₅를 양극 LNMO와 고체 전해질 LiPON 사이에 삽입함으로써 LNMO 기반 박막 배터리의 사이클 특성이 향상될 수 있다는 것을 알 수 있다.

Table 2. Capacity retention of LNMO, LNMO_P, LNMO_V_P battery cells up to 300 cycles.

	LNMO	LNMO_P	LNMO_V_P
Capacity retention (@ 2C, 300 cycles)	46.6 %	6.4 %	78 %

정리하면, LNMO와 LiPON 사이에 V₂O₅ (10 nm) 삽입 유·무에 따른 박막 배터리의 전기화학 특성을 비교하기 위해 액체 전해질을 사용하여 3가지 구조(LNMO, LNMO_P, LNMO_V_P)를 사용해 배터리 셀을 제작하였다. 물리적, 전기화학적 분석한 결과 LNMO 박막에 V₂O₅와 LiPON을 증착해도 LNMO의 결정성과 전기화학 특성에 영향을 주지 않는 것을 확인할 수 있었다. 또한 율속 특성을 분석한 결과 V₂O₅ 중간층을 사용하지 않은 LNMO_P의 경우 작은 임피던스 값으로 인해 용량은 크게 나타나지만 용량 유지율이 급격하게 저하된다. 하지만 LNMO_V_P 샘플과 같이 LNMO와 LiPON 사이에 V₂O₅ 10 nm를 삽입함에 따라서 임피던스 값이 증가하여 LNMO_P 샘플보다 용량이 작게 구현되지만, 300 사이클 후 용량 유지율이 78%로 향상된 것을 확인하였다. 따라서 본 연구결과를 통해 LNMO 기반 전고체 박막 배터리 제작 시 LNMO와 LiPON 사이에 V₂O₅를 중간층으로 사용하여 사이클 특성을 향상시킬 수 있으며, 향후 전고체 박막 배터리가 스마트 워치 같은 소형 device에 적용되어 배터리의 수명을 증대시킬 수 있을 것으로 기대된다.

ORCID

Hyun-Suk Kim

<https://orcid.org/0000-0003-4286-7027>

감사의 글

본 연구는 충남대학교의 지원을 받아 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] G. Zubi, R. Dufo-López, M. Carvalho, and G. Pasaoglu, *Renew. Sustainable Energy Rev.*, **89**, 292 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.002>]
- [2] K. M. Winslow, S. J. Laux and T. G. Townsend., *Resour., Conservation Recycl.*, **129**, 263 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.11.001>]
- [3] S. Aslam, R.U.R. Sagar, Y. Liu, T. Anwar, L. Zhang, M. Zhang, N. Mahmood, and Y. Qiu, *Appl. Mater. Today.*, **17**, 123 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.08.003>]
- [4] M. Yuan and K. Liu., *J. Energy Chem.*, **43**, 58 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.08.008>]
- [5] J. H. Pikul, H. G. Zhang, J. Cho, P. V. Braun, and W. P. King, *Nature Commun.*, **4**, 1 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms2747>]
- [6] K. Kataoka, T. Akao, H. Nagata, H. Nagai, J. Akimoto, and J. Akedo, *ACS Central Science.*, **12**, 28 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.5571/>]

- syntheng.12.1_29]
- [7] S. Ito, S. Fujiki, T. Yamada, Y. Aihara, Y. Park, T. Y. Kim, S. W. Baek, J. M. Lee, S. G. Doo, and N. Machida, *J. Power Sources.*, **248**, 943 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.005>]
- [8] H. S. Shin, W. G. Ryu, M. S. Park, K. N. Jung, H. Kim, and J. W. Lee, *ChemSusChem.*, **11**, 3184 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1002/cssc.201801399>]
- [9] W. Zhou, Y. Li, S. Xin, and J. B. Goodenough, *ACS Central Sci.*, **3**, 52 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acscentsci.6b00321>]
- [10] N. Dudney, *Mater. Sci. Eng: B.*, **116**, 245 (2005). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2004.05.045>]
- [11] M. Gockeln, J. Glenneberg, M. Busse, S. Pokhrel, L. Mädler, and R. Kun, *Nano Energy.*, **49**, 564 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.05.007>]
- [12] J. H. Kim, C. F. Xiao, J. Han, Y. J. Kim, S. Yagi, and H. S. Kim, *Ceram. Int.*, **46**, 19960 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.063>]
- [13] E. Jeong, C. Hong, Y. Tak, S. C. Nam, and S. Cho, *J. Power Sources.*, **159**, 223 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.04.042>]
- [14] C. S. Nimisha, K. Y. Rao, G. Venkatesh, G. M. Rao, and N. Munichandraiah, *Thin Solid Films.*, **519**, 3401 (2011). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.087>]
- [15] J. J. Pan, B. Chen, Y. Xie, N. Ren, and T. F. Yi, *Mater. Lett.*, **253**, 136 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.06.062>]
- [16] J. H. Kim, J. Park, K. Park, S. H. Cho, Y. C. Park, C. Kim, I. D. Kim, K. Park, and H. S. Kim, *J. Electroceram.*, **42**, 104 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1007/s10832-018-0168-4>]