

리튬 이온 전지용 Si/Mo 다층박막 음극의 전기화학적 특성

박종완[†] · Jorge A. Ascencio*

한양대학교, 박막재료 연구실
*Instituto Mexicano del Petroleo

Electrochemical Characteristics of Si/Mo Multilayer Anode for Lithium-Ion Batteries

Jong-Wan Park[†] and Jorge A. Ascencio*

Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University
*Instituto Mexicano del Petroleo

(2006년 3월 13일 접수, 2006년 4월 14일 최종수정본 접수)

Abstract Si/Mo multilayer anode consisting of active/inactive material was prepared using rf/dc magnetron sputtering. Molybdenum acts as a buffer against the volume change of the Silicon. Multilayer deposited on RT (reversible treatment) copper foil current collector to enhance adhesion between Silicon and copper foil. Deposited Silicon was identified as an amorphous. Amorphous has a relatively open structure than crystal structure, thus prevents the lattice expansion and has many diffusion paths of Li ion. When deposited time of Silicon and Molybdenum is 30 second and 2 second respectively, electrode has more capacity and good cycle stability. A 3000 nm thick multilayer was maintained 99% of the initial capacity (1624 mAhg^{-1}) after 100 cycles. As the increase of the multilayer thickness (4500 nm, 6000 nm), Si/Mo multilayer anodes show aggravation cycle stability.

Key words Silicon, Molybdenum, Multilayer, Anode, Li ion batteries.

1. 서 론

현재 상용화 된 리튬 이온 배터리에서 음극물질은 Graphitized carbon이 사용되고 있다. Graphite는 낮은 가격과 우수한 안정성을 가지고 있다. 하지만 이러한 용량 한계가 372 mAhg^{-1} 이기 때문에 고용량, 고밀도를 요구하는 IT제품이 개발되고 있는 상황에서 그 한계점을 극복하고 있다.

그로 인해, 높은 충방전 용량을 가지는 합금 소재 전극, 즉 리튬과 합금화 하는 물질(e.g. Li_xM (M=Sn, Si, Ge, Al, etc)) 에 대해서 현재 연구가 활발히 진행되고 있다. 하지만 리튬 합금은 충전과 방전과정에서 반복되면서 큰 부피변화를 수반하여 전기화학적 특성이 급격히 열화 되는 현상이 발생한다.¹⁻⁷⁾

합금계 중 실리콘이 이론적으로 4200 mAhg^{-1} 으로 가장 큰 용량을 가지고 있다. 하지만 실리콘 또한 전지가 충방전 될 때 일어나는 큰 부피 변화로 인하여 입자들간의 절연적인 crack이 발생하고, 심지어 전류집전체와의 혹은 금속 입자간의 접촉을 잃게 하는 파쇄(pulverization)

를 일으켜 사이클 특성을 저하시키는 문제를 발생시킨다.⁸⁾

이런 파쇄 현상을 억제하기 위하여 금속간 화합물 (intermetallic compounds)을 전극 물질로서 사용하며, 이는 활물질 자체 내에서 부피 팽창으로 인한 용량의 변화를 수용할 수 있는 완충(buffer) 작용을 하게 된다.^{9,10)}

완충 역할을 하기 위해서는 리튬과 합금을 형성 하지 않는 물질을 사용해야 하며, 실리콘과 강한 친화력을 가져 실리콘과의 계면에서 구조적 안정성을 가져야 한다. 이러한 특성을 가지는 비활물질은 Fe, Co, Ni, Mo 등이 있다. 실리콘이 미지량이 높기 때문에 전류집전과 관계하여 생각했을 때 금속간 화합물을 형성할 원소의 미지량은 비교적 낮아야 한다. 그리고 실리콘과 금속간 화합물을 형성하여 실리콘 층을 둘러싸면 실리콘의 부피 팽창을 효과적으로 억압할 수 있으므로 실리콘과 확산 속도의 차이가 큰 물질을 선정해야 한다. 이러한 점을 고려해 볼 때 가장 적합한 원소는 몰리브덴이다. 이에 따라 본 연구에서는 실리콘과 몰리브덴을 교대 증착을 통하여 다층구조로 증착하여 실리콘의 부피 팽창을 억제하는 실험을 실시하였다.

[†]E-Mail : jwpark@hanyang.ac.kr

2. 실험 방법

실리콘/몰리브덴 다층 박막(Si/Mo multilayer)은 multi-target system, auto-rotation system 갖춘 rf/dc magnetron sputter 장치를 사용하여 제작하였다. 실리콘과 몰리브덴의 타겟(target)은 순도 99.999%, 지름 2 inch, 두께 1/4 inch 으로 챔버 상부에 고정되어 있으며 기판은 1 μm 와 3 μm 정도의 요철 모양을 지닌 전해동박(Reversible Treatment Cu foil)으로 챔버 하부에 타겟과 planer 형태로 장착하였다. 다층 박막 전극은 상온, 5 mTorr의 공정 조건하에서 1 cm^2 의 면적을 가진 mask를 기판 위에 씌운 후 auto-rotation system을 이용하여 각 층간 증착시간의 조절 및 플라즈마의 파워 변화를 통해 시간당 증착 비율을 조절함으로써 다양한 두께를 가지는 박막을 형성 하였다.

실리콘/몰리브덴 다층 박막(Si/Mo multilayer)의 막 두께와 표면이미지 및 결정성은 투과전자현미경(TEM, transmission electron microscopy), 전계 방출 주사전자현미경(FE-SEM, field emission scanning electron microscopy, JES 6340F, JEOL)과 X선 회절 분석법(XRD, X-ray diffractometry, RINT 2000, RIGAKU)과 이용하여 각각 분석하였다. X선 회절 분석법(XRD, X-ray diffractometry, RINT 2000, RIGAKU)의 분석 조건은 40 kV, 100 mA의 $\text{CuK}\alpha$ radiation을 사용하였고, 0.02° step으로 회절각 10°에서 80°까지 분당 4°의 주사속도로 측정을 하였다.

전기화학적 특성 실험은 coin type (CR2032) 셀로 수행되었다. 상대전극(counter electrode)으로는 Li-metal을 사용하였으며 증착된 박막 전극을 작업전극(working electrode)으로 사용하였다. 액체 전해질은 1 M LiPF_6 가 1:1비율의 ethylene carbonate (EC)와 diethyl carbonate (DEC) (1:1 v/v mixture)를 사용하였다. 분리막(separator)은 다공성의 polypropylene을 사용하였다. 셀은 리튬 금속 및 전해질을 수분으로부터 보호하기 위해서 수분함량이 0.1 ppm 이하인 Ar이 채워진 glove box내에서 조립하였다.

조립된 전지는 충방전 시험기 (WBCS 3000, WON A TECH)을 이용하여 실험 조건에 따라 다양한 전류밀도 범위에서 실험을 하였다. 0.01~1.0 V의 범위에서 정전류로 충방전 실험을 실시하였고, Li이 삽입 될 때를 충전(charge), 탈삽입 될 때를 방전(discharge)으로 표기하였다. 모든 충방전 시험은 대기 중에서 시행하였다.

3. 결과 및 고찰

실리콘은 비정질 구조로 증착 될 경우 결정질 구조에 비해 열린 구조를 가지게 되므로 리튬과의 합금 반응 시

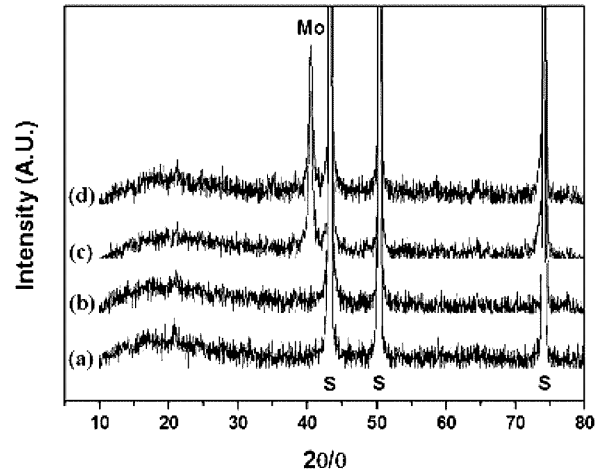


Fig. 1. XRD patterns : (a) Cu foil, (b) a-Si thin film on the Cu foil, (c) Mo thin film on the Cu foil, (d) Si/Mo multilayer on the Cu foil ('S' denotes substrate).

리튬 이온의 확산 경로와 부피팽창에 대한 공간을 더 많이 확보할 수 있어 전극의 성능이 크게 향상된다. Fig. 1은 전해 동박 위에 형성된 실리콘/몰리브덴 다층 전극의 X 선회절 분석법(XRD)의 결과를 보여주고 있다. Fig. 1(a)는 동박과 관련된 X 선 회절의 결과로 43.15 50.25 와 73.95° (JCPDS 03-1005)의 피크를 관찰할 수 있다. Fig. 1(d)는 다층 전극의 X선 회절 결과로 몰리브덴의 (110)에 상응하는 결정질과 관계 된 작은 피크를 보여준다. (JCPDS 42-1120). 몰리브덴의 피크는 40.45, 58.8와 73.7°에서 관찰되고 58.8° (200)의 피크는 보이지 않았으며, 73.7° (211)의 피크는 74.2°에서 검출되는 구리의 피크와 중첩되어 있어 분해되었다. 하지만 28.4, 47.3와 56.1° (JCPDS 27-1402)에서 관찰되는 결정질 실리콘 피크는 Fig. 1(b), (d)에서 확인할 수 없는 것으로 보아 비정질로 증착되었음을 알 수 있다.

음극 형성을 위한 기판으로 다층 전극이 리튬과 반응 시 기둥모양(column)의 균열을 유도하기 위하여 요철 모양의 전해동박을 사용하였다. Fig. 2는 전해동박의 앞면과 뒷면의 형상과 각각의 동박에 전극을 형성한 것을 SEM으로 관찰한 것이다. 앞면과 뒷면의 형상은 확연히 다를 수 있다. 정확히 하면 전해 동박의 한 면 Fig. 2(a)을 처리하여 Fig. 2(b)의 형상으로 만들어지며 RT (reversible treatment) foil이라고 한다. 전극을 형성하기 전의 모습은 앞면의 경우 3~5 μm 사이즈의 산 모양을 하고 있으며, 뒷면은 1 μm 사이즈의 둥글둥글한 모양을 가지고 있다. 하지만 전극을 형성한 후의 모습은 두 가지 모두 비슷한 모양을 보여주고 있으며, Fig. 2(a)에 비해서 Figure(b)의 크기가 작게 형성되었다. 입자가 작을 수록 기판과의 접촉 면적이 늘어나서 전극의 접착력(adhesion)이 증가한다. 또한 충방전시 균열의 밀도가 높

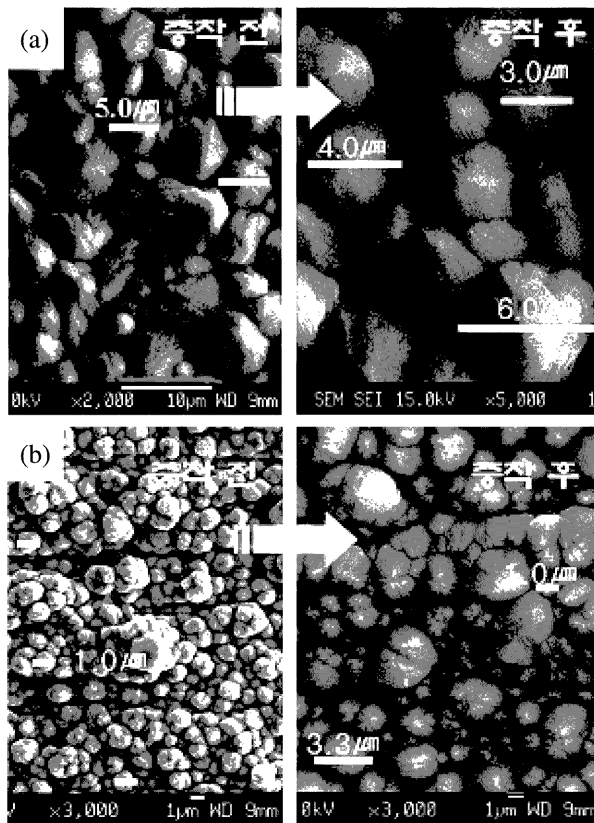


Fig. 2. The SEM images of the; (a) front side and (b) backside of the electrodeposited Cu foils. Left and right images in the (a) and (b) indicate the substrate and the deposited electrode on the substrate respectively.

게 발생하기 때문에 균열로 생긴 공간이 많아 부피 팽창에 따른 여유공간을 제공하여 팽창에 따른 응력을 더 많이 완화하고 분산시킬 수 있다. 따라서 이후 진행 될 모든 실험은 전해 동박의 뒷면을 사용하였다.

Fig. 3은 실리콘/몰리브덴의 다층 구조 전극의 두께를 측정하기 위해 측정된 단면에 대한 투과전자현미경(TEM, transmission electron microscopy) 분석 결과를 보여주고 있다. 전류 집전체 위에 몰리브덴 층을 먼저 형성시키고 그 후에 다층구조의 전극을 형성하였다. 다층구조는 실리콘은 rf 파워를 이용해서 130 W, 몰리브덴은 dc 파워를 이용해서 18 W로 증착하여 교대로 각각 120층의 구조를 갖고 있다. 다층 전극을 형성하기 전에 실리콘과 몰리브덴만의 박막을 형성해 각각의 증착율을 확인하였고 이를 바탕으로 실리콘은 130 W plasma power로 30 sec 동안 증착했을 때 26 nm, 몰리브덴은 18 W plasma power로 2 sec 동안 증착했을 때 3 nm가 증착될 것이라 예상하고 활성층과 비활성층으로 이루어진 한 층이 29 nm로 이루어지도록 디자인하였다. Fig. 3(c)를 통해서 확인해 본 결과 한층의 두께는 25 nm로 예상보다 작은 두께로 증착됨을 확인할 수 있었다. 활성층과 비활성층 각각의 두께는 계면에서의 확산으로 인해 열은 부분의 실리콘 몰리브덴 복합층이 형성되어 두께가 얇아졌다고 예상된다.

실리콘/몰리브덴 다층구조의 전기화학적 특성을 확인하기 위해서 다층구조 전극을 디자인하여 사이클 특성을 확인하였다. 다층구조의 전극의 성능은 활물질(Si)과 비활

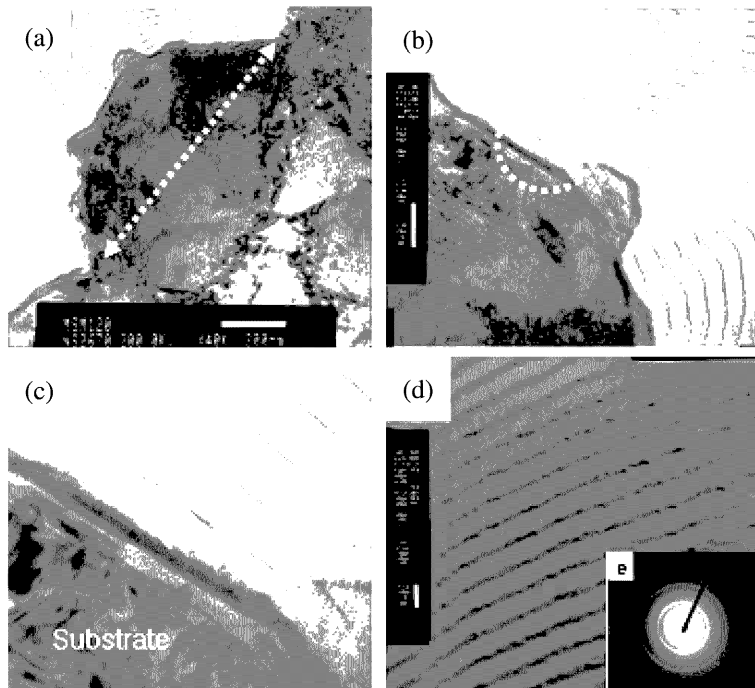


Fig. 3. Cross-sectional TEM images of the electrode on the electrodeposited Cu foil; (a-b) the Si/Mo multilayer, (c) magnified picture showing the different interfacial layers, (d) diffraction pattern.

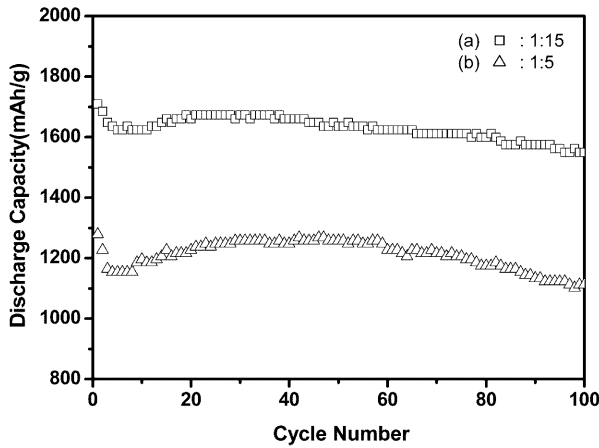
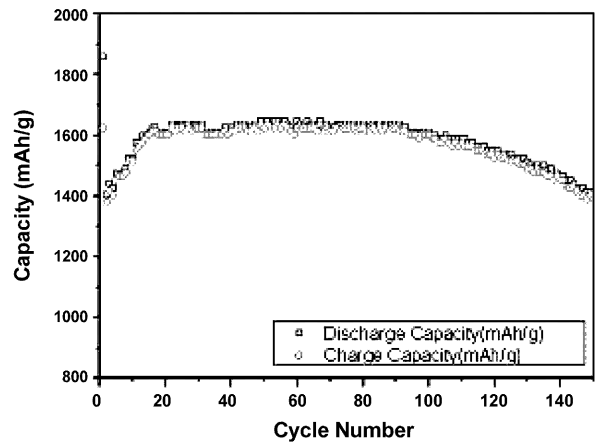


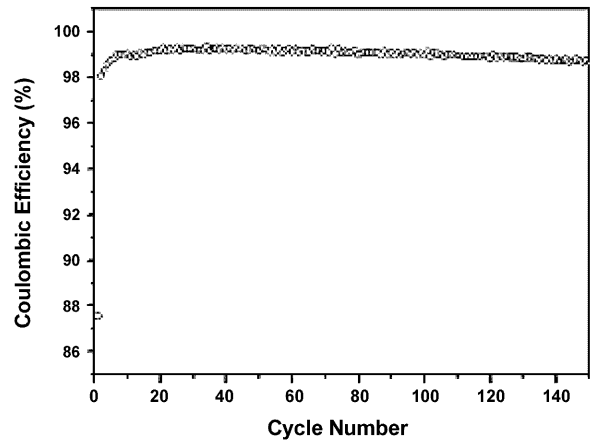
Fig. 4. The discharge capacity vs. cycle number of the Si/Mo multilayer electrode (120-layers) as a function of the deposition time rate. (a) and (b) represent the deposition time rate of the Mo and Si respectively

물질(Mo)의 선택, 다층구조, 기판의 선택으로 인해 많은 부분이 결정 된다. 하지만 다층 구조라는 특이성으로 인해 각 층의 두께를 어떻게 디자인하느냐에 따라서 전극의 특성이 좋게 혹은 나쁘게 나온다는 것 또한 하나의 중요한 변수가 된다. 이를 확인하기 위해 폴리브덴의 증착 시간을 2s~6s로 바꾸어가며 전극을 형성하여 전극의 성능을 평가하였다. 실리콘과 폴리브덴이 30초와 2초로 된 경우, 즉 증착 시간비로 15:1로 증착한 경우($Si_{15}Mo$)와 실리콘과 폴리브덴이 30초와 6초로 된 경우, 즉 증착 시간비로 5:1로 증착하여(Si_5Mo) 전극의 성능을 평가한 것이 Fig. 4에 나와 있다. 실리콘의 양은 거의 변화가 없었고 폴리브덴의 양만 증가하였다. 즉 비활물질이 차지하는 한 층의 두께가 3배정도 증가하였다. 전극의 성능을 평가한 결과 두개의 전극 모두 좋은 사이클 특성을 보이고 있다. 이러한 특성은 다층 구조 전극의 특성에서 기인한다고 판단된다. 하지만 50 사이클을 기준으로 1636 mAh/g이었던 $Si_{15}Mo$ 전극에 비해서 Si_5Mo 전극은 1258 mAh/g으로 20%정도 용량 감소가 일어나 것을 확인할 수 있다. 이러한 것이 발생하는 이유는 전극의 두께가 폴리브덴 층의 두께가 증가한 만큼 증가했을 뿐만 아니라 이렇게 증가한 두께의 폴리브덴 층은 리튬 이온이 확산하는데 장애 요소로 작용했을 것으로 판단된다 (blocking effect). 즉 폴리브덴 한 층의 두께가 증가하면 할수록 장애요소가 증가하고, 두께가 3 nm 보다 얇을 경우 폴리브덴 층은 아래쪽과 위쪽에 존재하는 실리콘 층의 부피변화를 줄이는 완충 작용을 할 수 없다고 판단되므로 $Si_{15}Mo$ 의 전극이 가장 적합한 전극이라고 판단된다.

Fig. 5는 위에서 가장 좋은 결과가 나온 $Si_{15}Mo$ 전극의 시간 증착비로 120층(두께: 3000 nm)을 교대로 증착



(a)



(b)

Fig. 5. The discharge capacity and coulombic efficiency vs. cycle number of the Si/Mo 120-multilayer (a) discharge capacity and (b) Coulombic efficiency.

하여 0.01-1.0 V의 전압 범위에서 300 $\mu A/cm^2$ 의 정전류 밀도에서 150사이클까지 전기화학적 특성을 평가한 것이다. ICP-MS를 통하여 증착된 실리콘과 폴리브덴의 질량 (Si : 524 μg , Mo 289 μg)을 측정하여 방전용량을 계산해 보면, 첫 번째 사이클의 방전용량이 1624 mAh/g, 100 번째 사이클의 방전용량이 1599 mAh/g, 150번째 사이클에서는 1390 mAh/g이 나왔다. 초기 100번째 사이클까지는 1500 mAh/g을 넘는 좋은 용량 특성을 보이고 있다. 또한 150 사이클까지의 용량 유지율도 85%로 우수한 특성을 보였다.

다층 전극이 bulk 전지로서 사용되어 지기 위해서는 두께를 증가시켜 전체 용량을 늘려주어야 한다. 따라서 다층 전극의 층수에 따른 사이클 특성을 확인하였다. Fig. 5에서 120층의 사이클 특성이 우수한 것과는 다르게 Fig. 6에서 층수가 180층 (두께 4500 nm), 240층(두께 6000 nm)으로 증가할수록 사이클 특성은 떨어지는 것을 관찰

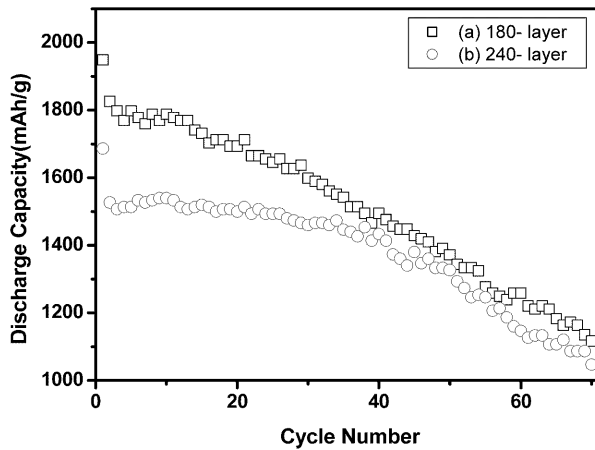


Fig. 6. The discharge capacity vs. cycle number for the electrode with (a) 180-layers and (b) 240-layers.

Table 1. The capacity retention rate of the multilayer electrodes with; (a) 120-layers, (b) 180-layers and (c) 240 layers

	1st 방전용량 (mAh/g)	70th 방전용량 (mAh/g)	Retention ($R_{70/1}$)
120-layers	1624	1611	99
180-layers	1949	1116	57
240 layers	1687	1047	62

할 수 있다. Table 1에서 확인할 수 있듯이 70번째 싸이클에서의 용량 유지율을 비교해 보면 99%, 57% 그리고 62%로 층수가 증가함에 따라 용량 유지율이 감소함을 알 수 있다. 이러한 현상은 전극의 두께가 증가할수록 전극이 열화되는 현상이 심해지기 때문이다. 실리콘 전극과 다른 점은 용량이 급격하게 떨어지지 않고 천천히 감소하는데, 실리콘의 열화현상을 비활물질인 폴리브덴이 감소시켜주는 것이라고 생각된다. 박막을 이용한 전극에서 두께가 증가함에 따라 열화현상이 발생하는 것은 예상할 수 있는 결과라 할 수 있다. 일반 bulk 재의 경우 전극 내에는 활물질뿐만 아니라 함량에 차이는 있지만 도전재를 포함하여 전극의 특성을 향상시키나, 진공 증착법을 이용한 전극은 그렇지 못하여 두께가 증가하면 할수록 전자의 이동이나 리튬의 확산이 원활하지 못하기 때문이다.

IV. 결 론

본 연구는 Si/Mo 멀티레이어를 rf/dc magnetron spu-

tering으로 교대 증착하여 전기적 특성을 조사하였다. 증착된 박막은 XRD로 관찰한 결과 실리콘은 amorphous 구조로 증착되었음을 알 수 있었다. 음극 전극은 요철 모양의 전해동박 위에 교대 증착을 통해 만들었다. 요철 모양의 전해동박은 실리콘과 전해동박 사이의 접촉 면적을 넓혀 접촉력을 증대시켜 준다. 실리콘과 폴리브덴을 교대증착하여 만든 전극을 정전류 실험을 한 결과 전극의 특성이 좋아졌다는 것을 확인할 수 있었다. 그 중 $Si_{15}Mo$ 전극이 Si_3Mo 전극보다 좋은 특성을 나타내었다. $Si_{15}Mo$ 로 증착된 전극은 초기 방전용량이 1624 mAh/g, 100사이클 까지 99%의 용량 유지율을 나타냈다. 하지만 전극의 두께가 두꺼워질수록 전자나 폴리브덴이 리튬의 확산을 저해하는 blocking layer로 작용하여 전지의 cycle stability가 떨어지는 것을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 과학재단 한국·멕시코 국제공동연구사업에 의하여 이루어진 연구로서 관계부처에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. W. Weppner and R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1569 (1977).
2. C. J. Wen, B. A. Boukamp, R. A. Huggins and W. Weppner, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 2258(1979)
3. J. Wang, I. D. Raistrick and R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 457, (1986).
4. C. J. Wen and R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1181, (1981).
5. C. J. Wen and R. A. Huggins, *J. Solid State Chem.*, **37**, 271 (1981).
6. T. Ohzuku, Y. Iwakashi and K. Sawai, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2490 (1993).
7. S. Megahed and B. Scrosati, *J. Power Source*, **51**, 79 (1994).
8. J. O. Besenhard, J. Yang and M. Winter, *J. Power Sources*, **68**, 87 (1997).
9. H. Li, X. J. Huang, L. Q. Chen, Z. G. Wu and Y. Liang, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 547 (1999).
10. O. Mao, R. L. Turener, I. A. Courtney, B. D. Fredericksen, M. I. Buckett, L. J. Krause and J. R. Dahn, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 3 (1999).