

RF 마그네트론 스퍼터링에 의한 리튬이온커패시터용 바나듐 옥사이드 전극의 제작

이민규, 김기출*

목원대학교 지능정보융합학과

*e-mail: kckim30@mokwon.ac.kr

Fabrication of Vanadium Oxide Electrodes for Lithium Ion Capacitors Deposited by RF Magnetron Sputtering

Min-Gyu Lee, Ki-Chul Kim *

Department of Intelligent Information Convergence, Graduate School of Mokwon University

요약

오산화 바나듐(Vanadium Pentoxide, 이하 V_2O_5)은 높은 이론적 전기 용량 및 층상 구조 등으로 인하여 에너지 저장 장치에 적용할 수 있는 물질로서 관심을 받고 있다. 본 연구에서는 RF 마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여 성장시킨 2D V_2O_5 박막과 3D V_2O_5 나노구조물의 전기화학적 특성을 평가하였다. 성장된 박막들의 표면 형상을 전계 방출형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope)으로 관찰하였고, 박막의 계면 저항을 확인하기 위해 전기화학 임피던스 분석법(Electrochemical Impedance Spectroscopy)을 진행하였다.

1. 서론

배터리(battery)나 커패시터(capacitor)와 같은 에너지 저장 장치는 우리 일상에 녹아든 스마트폰, 무선 이어폰 등 소형 전자기기에서부터 전기 자동차, 에너지 저장 시스템(Energy Storage System, ESS) 등 매우 다양한 곳에 쓰이고 있다. 리튬 이온 커패시터(lithium ion capacitor)는 마이크로 전자 장치에서 전기 자동차에 이르기까지 다양한 분야에 응용될 수 있는 에너지 저장 장치 중 하나이다[1].

전이 금속 산화물인 바나듐 산화물(vanadium oxide)은 다양한 산화 상태(VO , VO_2 , V_2O_3 , V_2O_5 , V_3O_5 , V_3O_7 , V_4O_9 , V_6O_{11} , V_6O_{13} , V_7O_{16} ...)로 존재하는데, 그 중 가장 안정한 상태인 오산화바나듐(vanadium pentoxide, 이하 V_2O_5)은 높은 이론적 전기 용량(2120 F/g), 저렴한 단가 그리고 제조 용이성, 층상 구조 등 다양한 장점들로 인하여 전기화학적 에너지 저장 장치에 적용할 수 있는 물질로서 많은 관심을 받고 있다 [2]. V_2O_5 박막은 스퍼터링(sputtering)[3], 펄스 레이저 증착법(Pulsed Laser Deposition, PLD)[4], 이온빔 증착법(ion beam deposition)[5], 화학 기상 증착법(Chemical Vapor Deposition, CVD)[6] 등 다양한 방법으로 증착될 수 있다. 그 중에서 스퍼터링법은 다양한 공정변수(공정 압력, 기판의 온도, 인가 전력...)를 조절함에 따라 막질을 제어하기에 용이하

다는 장점이 있다[3, 7].

따라서 본 연구에서는 스퍼터링 시스템을 이용하여 3D V_2O_5 나노구조물과 2D V_2O_5 박막을 증착하였고, 전기화학적 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

3D V_2O_5 나노구조물과 2D V_2O_5 박막은 RF 마그네트론 스퍼터링 시스템을 이용하여 성장시켰다. 타겟은 바나듐(지름 50 mm, 순도 99.96 %, Kurt J. Lesker)을 사용하였고, 가스는 고순도 아르곤(Ar, 99.999 %) 가스와 고순도 산소(O_2 , 99.995 %) 가스를 사용하였다. 초기 진공도는 터보 분자펌프(turbo molecular pump)를 이용하여 5.0×10^{-7} Torr 이하로 유지하였다. 질량 유량 제어기(Mass Flow Controller, MFC)를 이용해 고순도 아르곤 가스(Ar, 97.0 SCCM)와 고순도 산소 가스(O_2 , 3.0 SCCM)를 흘려주었고 산소 분압은 3.0 %로 일정하게 유지하였다. 공정 압력은 게이트 밸브(gate valve)를 조절하여 3.0 mTorr로 유지하였고, 타겟과 기판과의 거리는 100 mm, RF 파워는 200 Watt로 고정하였다. 3D V_2O_5 나노구조물은 기판 히터를 이용하여 200 °C로 유지하며 증착하였고, 2D V_2O_5 박막은 성장할 때는 가열을 하지 않고, 산소 분위기에서의 후 열처리과정을 진행하여 3D V_2O_5 나노구조물과 2D V_2O_5 박막의 성장을 제어하였다.

증착된 전극의 전기화학적 특성분석을 위해 CR2032 형태의 coin cell을 제작하였다. coin cell은 고순도 아르곤 가스로 채워진 글러브 박스(glove box) 안에서 증착된 V_2O_5 를 양극, Li foil(Alfa Aesar, 99.9 % metal basis)을 음극, 1.0 M $LiPF_6$ (Lithium Hexafluorophosphate, Sigma Aldrich)을 전해액, 미세기공 폴리에틸렌(microporous polyethylene, Cellgard 2400)을 분리막으로 사용하여 제작하였다.

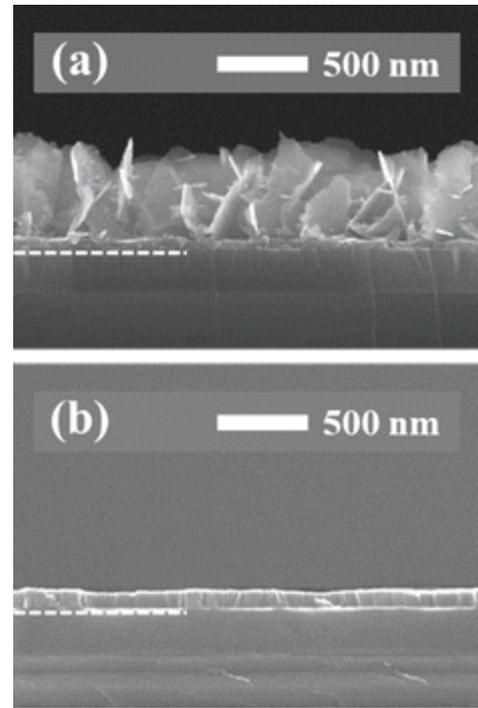
스퍼터링 시스템으로 증착된 3D V_2O_5 나노구조물과 2D V_2O_5 박막의 단면 구조를 전계방출형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, 이하 FE-SEM)으로 관찰하였다. 또한 박막의 계면 저항을 측정하기 위해 전기화학 임피던스 분석법(Electrochemical Impedance Spectroscopy, 이하 EIS)을 진행하였다. 전기화학 분석기(Electrochemical Analyzer, Wonatech, WBCS3000M1)를 이용한 분석에서 측정 전압 범위는 2.0 ~ 4.0 V, 전류 밀도는 100 mA/g으로 설정하여 V_2O_5 전극의 전기화학적 특성을 평가하였다.

3. 실험결과 및 고찰

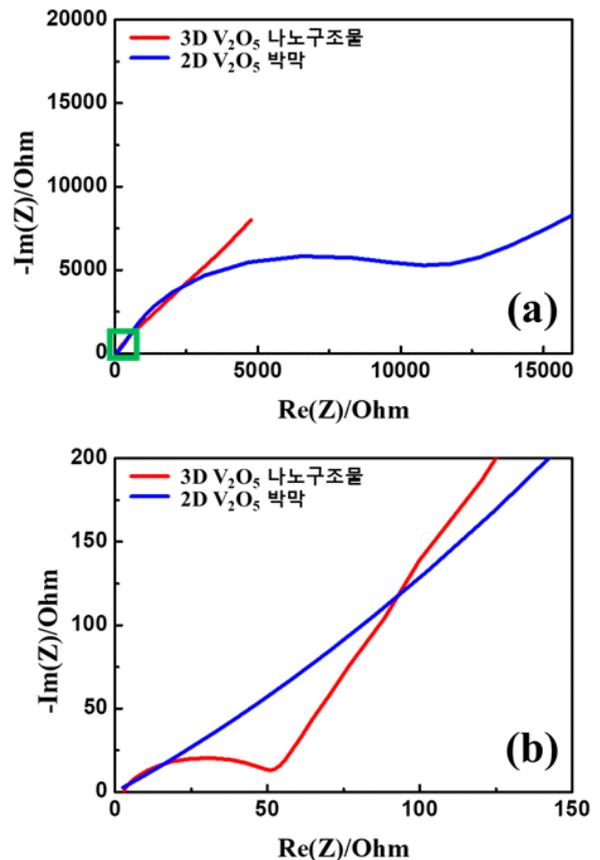
스퍼터링 시스템으로 증착된 2D V_2O_5 박막과 3D V_2O_5 나노구조물의 단면을 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM)으로 관찰하였고, 그 결과를 [그림 1]에 나타내었다. [그림 1]의 (a)와 (b)는 각각 3D V_2O_5 나노구조물과 2D V_2O_5 박막이다. 3D V_2O_5 나노구조물은 Stranski-Krastanov 성장모드(3D island growth on top of layer-by-layer grown thin-layer), 2D V_2O_5 박막은 Frank-van der Merwe 성장모드(layer-by-layer growth)로 증착된 것을 확인하였다[8].

3D V_2O_5 나노구조물과 2D V_2O_5 박막의 계면 저항값을 임피던스 분석법(EIS)으로 측정한 결과를 [그림 2]에 나타내었다. 3D V_2O_5 나노구조물의 계면 저항값은 약 50 Ohm, 2D V_2O_5 박막의 계면 저항값은 약 9800 Ohm으로 측정되어, 2D V_2O_5 박막의 계면 저항이 3D V_2O_5 나노구조물의 계면 저항보다 큰 것을 확인하였다.

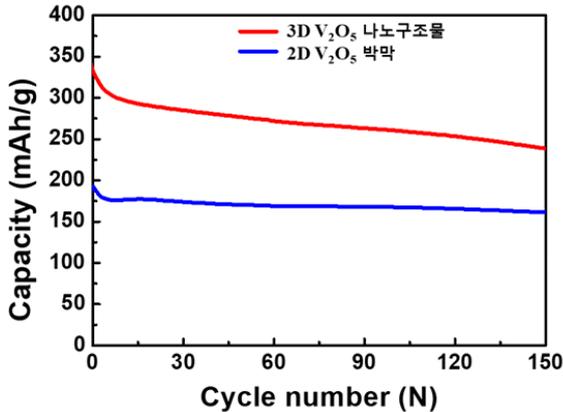
3D V_2O_5 나노구조물과 2D V_2O_5 박막을 전극으로 적용하여 전기화학적 특성 평가를 수행한 Coin Cell의 충·방전 결과를 [그림 3]에 나타내었다. 첫 번째 사이클에서 2D V_2O_5 박막을 전극으로 적용한 Cell은 187 mAh/g의 용량을 나타내었고, 3D V_2O_5 나노구조물을 전극으로 적용한 Cell은 그보다 73.7 % 높은 325 mAh/g이었다. 150번째 사이클에서도 2D V_2O_5 박막을 전극으로 적용한 Cell은 161 mAh/g의 용량을 나타내었고, 3D V_2O_5 나노구조물을 전극으로 적용한 Cell은 그보다 47.8 % 높은 238 mAh/g이었다.



[그림 1] 스퍼터링 시스템으로 증착된 (a) 3D V_2O_5 나노구조물과 (b) 2D V_2O_5 박막의 Cross-sectional FE-SEM 이미지. (기판과 증착된 V_2O_5 의 경계를 구분하기 용이하도록 흰색 점선을 부분적으로 표시하였음)



[그림 2] 스퍼터링 시스템으로 증착된 3D V_2O_5 나노구조물과 2D V_2O_5 박막의 EIS 분석 결과. (a)의 초록색 박스 부분을 확대하여 (b)에 나타내었음



[그림 3] 스퍼터링 시스템을 이용하여 증착된 3D V₂O₅ 나노구조물과 2D V₂O₅ 박막의 충·방전 그래프

4. 결론

본 연구에서는 높은 이론적 전기용량을 가지고 있으며, 또한 저렴한 단가와 층상 구조 등 다양한 장점들로 인해 전기화학적 에너지 저장 장치에 주목을 받고 있는 V₂O₅의 표면 형상에 따른 전기화학적 특성에 대하여 분석하였다. 특히 RF 마그네트론 스퍼터링 시스템에서 기판 온도를 제어하여 박막의 형상을 조절할 수 있음을 확인하였고, 3D V₂O₅ 나노구조물의 용량이 2D V₂O₅ 박막의 용량보다 47.8%(150번째 사이클 기준) 높은 것을 확인하였다. 이러한 3D V₂O₅ 나노구조물을 리튬이온커패시터의 소재로 적용한다면 2D V₂O₅ 박막보다 더 좋은 성능을 나타낼 것으로 기대된다.

Acknowledgement : 이 논문은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2022R1F1A1074745).

참고문헌

- [1] Huanwen Wang et al, "Nonaqueous Hybrid Lithium-Ion and Sodium-Ion Capacitors", *Advanced Materials*, Vol. 29, #1702093, December, 2017.
- [2] Zhangming Liu et al, "Graphene / V₂O₅ hybrid electrode for an asymmetric supercapacitor with high energy density in an organic electrolyte", *Electrochimica Acta*, Vol. 287, pp. 149-157, October, 2018.
- [3] C. Navone et al, "Sputtered Crystalline V₂O₅ Thin Films for All-Solid-State Lithium Microbatteries", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 156, No. 9, pp. A763-A767, July, 2009.
- [4] S. Beke et al, "Structural and optical properties of pulsed

laser deposited V₂O₅ thin films", *Thin Solid Films*, Vol. 516, pp. 4659-4664, June, 2008.

- [5] T. Gallasch et al, "Ion beam sputter deposition of V₂O₅ thin films", *Journal of Power Sources*, Vol. 196, pp. 428-435, January, 2011.
- [6] H. Groult et al, "Study of the Li⁺ insertion into V₂O₅ films deposited by CVD onto various substrates", *Journal of Power Sources*, Vol. 174, pp. 312-320, November, 2007.
- [7] P. Deepak Raj et al, "Nanostructured V₂O₅ thin films deposited at low sputtering power", *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 39, pp. 426-432, November, 2015.
- [8] W.J. Lorenz et al, "2D and 3D thin film formation and growth mechanisms in metal electrocrystallization – an atomistic view by in situ STM", *Surface Science*, Vol. 335, pp. 32-43, July, 1995.