

리튬 망간 산화물 박막전극 제조시 급속 열처리 온도가 충방전 특성에 미치는 영향  
(Effect of Rapid Annealing Temperature on the Cycling Behavior of  
Li-Mn-O Thin Film Cathodes)

서울대학교 금속공학과 : 황규호, 이세희, 주승기

**서론 :**

고집적화된 전자소자들이 소형화되고 소비 전력이 작아짐에 따라 박막가공기술을 이용한 초소형 박막 전지에 관한 관심이 고조되고 있다[1]. 박막 전지제조에 있어 높은 에너지 밀도와 우수한 가역성을 갖는 양극 재료를 선택하여 그 박막가공기술을 개발하는 것이 매우 중요하다. 현재 평탄한 방전곡선, 높은 전지전압, 자원이 풍부하다는 경제적 잇점 등의 장점을 갖는 Li-Mn-O 삼원계 산화물이 양극재료로서 크게 주목받고 있으며 E-beam evaporation과 후열처리에 의해 제조된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박막이 우수한 충방전 특성을 나타내었다는 보고가 있다[2, 3].

본 연구에서는 스퍼터링에 의해 Li-Mn-O 삼원계 산화물 박막을 제조하고 급속열처리를 통해  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  spinel상을 형성한 후 충방전 특성을 조사함으로써 리튬 2차박막전지의 양극재료로서의 가능성을 확인하였다.

**실험방법 :**

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  타겟을 사용한 RF 마그네트론 스퍼터링법에 의하여 M(1500Å)/Ti(300Å)/ $\text{SiO}_2$ /Si (M=Au, Pd, Pt)구조의 기판위에 두께 ~2000Å의 리튬망간산화물 박막을 제조하였다. 타겟재료로 사용된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  분말은  $\text{MnO}_2$ (EMD)와  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 800°C에서 24시간 고상반응시켜 얻었다. 결정화를 위하여 산소분위기하에서 60초간 급속열처리를 행하였다. 400~800°C 범위에서 급속열처리 온도를 변화시키며 박막의 충방전 거동 변화를 관찰하였다. 열처리 온도에 따른 박막의 결정화도와 표면형상은 각각 x선 회절분석법( $\text{CuK}_\alpha$  radiation)과 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 확인하였다. 전기화학적 특성평가를 위하여 Li/1M  $\text{LiClO}_4$  in PC+DME / $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  구조의 시험전지를 제작한 후 3.7~4.3V 범위에서 상온 정전류 충방전 시험을 행하였다.

**실험결과 :**

급속열처리 온도 650°C 이상에서 매우 평탄하고 미세한 결정립을 갖는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  스피넬상의 박막을 얻을 수 있었다. 상온 충방전 시험을 행한 결과, 리튬의 가역적 출입을 위한  $\text{Mn}_2\text{O}_4$  골격은 750°C 이상에서 안정화됨을 확인할 수 있었고 800°C에서 제조된 박막의 경우 결정립 크기 증가에 따른 방전용량 감소가 관찰되었다. 따라서 750°C에서 제조된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박막이 가장 우수한 충방전 특성을 나타내었고 그 결과는 다음과 같다.

전류밀도  $200\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 평균 전압 4V의 매우 평탄한 방전곡선을 얻었으며 전압구간 3.7 - 4.3 V에서 얻어진 방전용량은 대략  $50\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ - $\mu\text{m}$ (0.8 Li)이었다. 1000회 충방전 후에도 방전 용량이 초기 용량의 98% 이상을 유지하는 매우 우수한 가역성을 보여 주었다. 또한 전류밀도  $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서도  $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 얻어진 방전용량의 90% 이상을 유지하였다.

**참고문헌 :**

1. J. B. Bates, G. R. Gruzalski, N. J. Dudney, C. F. Luck, and X.-H. Yu, *Solid State Technology*, July p. 59 (1993).
2. F. K. Shokoohi, J. M. Tarascon, and B. J. Wilkens, *Appl. Phys. Lett.*, 59, 1260 (1991).
3. F. K. Shokoohi, J. M. Tarascon, B. J. Wilkens, D. Guyomard, C. C. Chang, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 1835 (1992).