

**r.f. 스퍼터링으로 제조한 비정질 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_{5-y}$ 박막 양극의 충방전 특성 및
GITT법을 이용한 리튬 이온 확산 계수 결정**

**The Charge/Discharge characteristics of a amorphous $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_{5-y}$ thin film
cathodes deposited by r.f.-sputtering and determination of lithium ion diffusion
coefficient by GITT method**

이상동*, 권혁상 (한국과학기술원 재료공학과)

1. 서론

전자소자들의 소형화, 박막화가 가속화되면서 이러한 소자의 전력원 또한 박막화가 요구되고 있다. 미세한 전자회로 내에서 발생할 수 있는 단락에 대비한 microchip의 back up 전원, 관독기와의 쌍방향 통신을 가능하게 하는 smart card의 자가전원 그리고 전기화학 sensor 등에 활용함으로써 상용화의 가치가 매우 높은 박막전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

전지의 용량을 결정하는 양극재료에는 전이원소의 산화물이 주로 이용되는데, 특히 vanadium oxide는 3.5 V 이상의 높은 전압과 우수한 순환 특성 등으로 인해 주목받고 있다. vanadium oxide를 비정질상의 박막으로 제조하면, 결정질 상에서 발견되는 비가역적 구조변화에 의한 퇴화 현상을 막을 수 있고 추가적인 열처리 공정이 필요하지 않다는 이점이 있다. 뿐만 아니라 전자산업 분야에서 기존에 사용되고 있는 박막증착 장비들을 이용할 수 있으므로 마이크로칩 제조 공정 내에서 연속적으로 제조할 수 있다.

본 연구에서는 이미 기존의 리튬전지의 양극 재료로 활용되고 있는 비정질 vanadium oxide를 스퍼터링법을 이용하여 박막으로 제조하고 충방전 특성과 AC 임피던스 응답 특성 등의 전기화학적 특성을 조사하고자 한다. 또한 리튬박막전지의 전체 반응 속도를 결정하는 단계인 양극 내에서의 리튬 이온의 확산 현상을 조사하기 위해 양극 박막 내의 리튬 함량에 따른 화학적 확산계수를 조사하였다.

2. 실험 방법

기관으로는 슬라이드 유리판, p-type 실리콘, 그리고 3 μm 까지 표면을 연마한 type 304 스테인리스강 등을 사용하였다. Vanadium oxide 양극 박막은 순수한 바나듐 금속 타겟을 알곤 + 산소의 혼합 기체 내에서 r.f. 마그네트론 스퍼터링법을 사용하여 제조하였다. 산소의 비율은 40 %로 하였으며 출력은 100 W, 혼합기체 압력은 10 mtorr로 고정하여 증착하였다.

충방전 실험과 AC 임피던스 실험은 1M LiClO_4 propylene carbonate 용액을 전해질로 하고, 스테인리스강 기관에 증착된 박막을 작동 전극, 리튬 금속을 기준 전극과 대전극으로 하여 실시하였다. 충방전 실험은 300 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 일정한 전류밀도와 3.5 V 와

1.5 V 사이의 전위 범위 내에서 실시하였고, AC 임피던스 실험은 $10^5 \sim 10^2$ Hz 범위에서 실시하였다.

리튬 이온의 확산계수는 Galvanostatic intermittent titration technique(GITT) 법을 이용하여 구하였다. 앞서의 충방전 실험에서 사용한 용액 내에 시편을 침지한 후, 안정한 평형전위에 도달했을 때 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도를 가하고 이 때 순간적인 전위 변화를 측정함으로써 확산계수를 결정할 수 있었다. 약 60 초간 전류 펄스를 가한 후 전류를 제거하고 새로운 평형전위에 도달할 때까지 기다린 다음, 다시 위의 과정을 반복함으로써 3.4 V에서 1.7 V 사이의 범위의 여러 평형전위에서의 확산계수를 결정하였다.

3. 결과 요약

1. Vanadium oxide 스퍼터링 박막은 비정질상이며 $0 \sim 2 \text{ mole (g cathode)}^{-1}$ 의 리튬 함량 범위에서 급격한 구조변화를 일으키지 않는 균일한 상이었다.
2. Vanadium oxide 양극 박막의 충방전 곡선은 리튬이온의 함량에 따라 완만하게 감소(방전 시) 또는 증가(충전 시) 하였으며, 결정질상에서 발견되는 전위평탄 영역이 발견되지 않았다. 충방전 곡선으로부터 구해지는 박막의 방전용량은 박막의 방전용량은 200 사이클까지 평균 0.13 %의 퇴화 level을 나타내어 사이클 특성이 우수하였다.
3. Vanadium oxide 양극 박막의 AC 임피던스 응답에서는 고주파 영역에서의 전해질/전극 계면 반응에 의한 반원과 저주파 영역에서의 전하집적에 의한 직선이 발견되었다.
4. GITT 법에 의해 구해진 양극 박막 내에서의 리튬 이온의 화학적 확산계수는 bulk 재료의 비정질상에 비해 1-2 order 정도 높은 값을 나타내었으며, 리튬함량이 증가함에 따라 4×10^{-13} 에서 $7 \times 10^{-14} [\text{cm}^2/\text{sec}]$ 으로 감소하였다. 리튬 이온의 자기확산계수는 화학적 확산계수에 비해 약 1 order 정도 낮으며 리튬 함량이 증가함에 따라 직선적으로 감소하는 경향을 보였다.

참고문헌

1. T. Pagnier, M. Fouletier, and J. L. Souquet, *Mat. Res. Bull.*, 18, 609 (1983)
2. T. Pagnier, M. Fouletire, and J. L. Souquet, *Solid State Ionics*, 9/10, 649 (1983)
3. Y. Sakurai and J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, 132, 512 (1985)
4. A. C. Leech, J. R. Owen, and B. C. H. Steele, *Solid State Ionics*, 9/10, 645 (1983)
5. Y. Sakurai, S. Okada, J. Yamaki, and T. Okada, *J. Power Sources*, 20, 173 (1987)
6. N. Machida, R. Fuchida, and T. Minami, *J. Electrochemi. Soc.*, no. 8, v.136 (1989) p. 2133
7. T. N. Kenedy, R. Hakim and J. D. Mackenzie, *Mat. Res. Bull.* 2 (1967) 193.