

리튬-망간 산화물을 이용한 전고상 이차 전지의 제작 및 전기화학적 특성

박영신 · 신진욱 · 이병일 · 주승기

서울대학교 재료공학부

Fabrication and Electrochemical Characterization of All Solid State Rechargeable Li-Mn Oxide Batteries

Young-Sin Park, Jin-Wook Shin, Byung-Il Lee and Seung-Ki Joo

Division of MS & E, College of Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742

(1997년 10월 1일 받음, 1998년 2월 5일 최종수정본 받음)

초 록 재충전이 가능한 Li/PEO-LiClO₄-PC/LiMn₂O₄ 구조의 전고상 전지를 제작하였다. LiMn₂O₄ 박막은 RF 마그네트론 스퍼터링 법으로 제작하였으며, 750°C 부근에서의 급속열처리를 통하여 스피넬 상으로 결정화시킬 수 있었다. 상온 충·방전 시험을 행한 결과, 평균 전압 4 V(*vs* Li)의 평탄한 방전 전압과 우수한 재충전 능력을 나타내었다.

Abstract All solid state lithium based rechargeable batteries were fabricated in a cell structure of Li/PEO-LiClO₄-PC/LiMn₂O₄. LiMn₂O₄ thin films were prepared by RF magnetron sputtering and the spinel structure could be obtained by Rapid Thermal Annealing (RTA) process at the temperature of around 750°C. Room temperature cycling of this cell showed a nearly constant cell potential of 4 V(*vs* Li) and good reversibility.

1. 서 론

최근 반도체 산업의 발전과 집적도 향상으로 전자 소자들이 소형화됨에 따라 요구되는 전류와 전력의 수준이 크게 낮아졌으며 앞으로도 계속 낮아질 전망이다. 그러나, 상대적으로 전원의 크기는 감소하지 않아 전지가 차지하는 비율이 점점 증가하게 되었다. 따라서 전자 기기의 소형화에서 전지의 소형화는 매우 절실한 문제가 되고 있으나, 이제까지의 전지는 분말 형태의 활물질과 액상의 전해질을 기본으로 하고 있는 복잡한 구조로 인하여 소형화에는 한계가 있다. 전고상 박막 전지는 액상 성분을 포함하는 전지가 갖는 일반적인 단점(전해액 누출, 높은 자가 방전율, 가스 발생에 의한 내압 증가 등)을 극복할 수 있다는 점¹⁾ 이외에도 극소형의 전지 제작이 가능하다는 이점이 있다. 이상과 같은 장점을 가진 박막 전지에 대해 현재까지는 상용화된 예가 보고되고 있지 않으나, 여러 분야에서 그 응용 가능성이 제시되고 있다. 마이크로 센서, 마이크로 액추에이터 등과 결합시켜 극소형 의료 기기를 제작하는 일, 동력원을 내장한 smart card, 고체 센서와 FM 송신기 등과 패키징하여 휴대 가스 감지기를 제작하는 일 등²⁾ 그 응용 가능성이 매우 크다.

이러한 박막 전지로는 가볍고 전극 전위가 낮아 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있는 리튬계 전지가 가장 유망하다. 리튬 박막 전지의 경우 재충전 능력, 방전 속도, 에너지 밀도 등이 일차적으로 양극 물질에 의존하므로 우수한 성질을 갖는 양극 재료의 개발이 중요하다. 망간 산화물, 특히 MnO₂는 알칼리 전지 및 일차 전지에 널리 사용되고 있는

전극 재료이나 리튬과의 반응이 비가역적이어서 이차 전지의 양극에 사용하기에는 부적합하다. 그러나, 리튬 염과 망간 산화물의 화학적 반응을 통해 형성되는 스피넬 구조의 리튬 망간 산화물은 구조적 안정화를 통해 가역성이 나타나는 intercalation 화합물로 평탄한 방전 곡선, 높은 방전 전위, 긴 저장 수명, 넓은 작동 온도 범위, 그리고 자원의 풍부성과 무공해 물질의 사용이라는 점에서 리튬 이차 전지의 양극활물질로 주목받고 있다³⁻⁵⁾.

리튬 이온 전도성 고분자 전해질로서 PEO(Polyethylene Oxide)-LiClO₄ 전해질은 상온에서 리튬 이온 전도도가 약 10⁻⁷S/cm로 액체 전해질의 전도도인 10⁻³S/cm에 비해 상당히 낮은 값이다. 따라서 상온에서의 리튬 이온 전도도를 향상시키기 위해 전해질을 구성하는 기저 중합체에 저분자량의 가소제를 첨가하거나 리튬 액체 전해질을 분산시키는 시도가 행해졌다.

본 연구에서는 스피넬 구조를 갖는 리튬망간산화물을 제작하고 그 전기화학적 특성에 대해 연구하였다. 또한, 기존의 PEO-LiClO₄ 고분자 전해질에 PC(Propylene Carbonate)를 첨가하여 PEO 고분자 기저 내로 LiClO₄-PC 용액을 분산시키므로써 리튬 이온 전도도를 향상시킨 고분자 고체 전해질을 적용하여 실제로 전고상 박막 전지를 제작하고 그 특성을 평가함으로써 향후 리튬 박막 전지의 응용에 있어 그 적용 가능성을 알아보고자 하였다.

2. 실험 방법

양극 물질인 LiMn₂O₄ 박막은 RF 마그네트론 스퍼터링 법에 의해 제작되었다. 전해 MnO₂(EMD)와 LiOH·H₂O

를 Li/Mn 몰 비를 맞추어 칭량한 후, 800°C 대기 중에서 24시간 고상 반응시켜 얻은 LiMn_2O_4 분말에 결합제로서 중량비 1%의 폴리비닐알콜(PVA)을 첨가한 후 상온에서 압축 성형한 다음, 900°C 대기 중에서 5시간 열처리 과정을 통하여 기계적 강도를 갖는 타겟을 제작하였다. 초기 진공을 약 10^{-6} Torr 이하까지 배기한 후, 10mTorr의 Ar/ O_2 혼합 기체 분위기, RF 전력 150W에서 시편을 제작하였다. 증착 후 결정화를 위하여 600~800°C 온도 범위, 산소 분위기에서 60초 동안 급속 열처리(RTA)를 행하였다.

리튬 이온 전도성 고분자 전해질은 PEO-LiClO₄-PC로 구성된 것으로 PEO 기저 내로 LiClO₄-PC 용액을 분산시킴으로써 전해질의 전도도를 향상시키고자 하였다. 유기 용매 PC에 LiClO₄를 농도를 맞추어 녹인 후 이 용액에 PEO 분말을 LiClO₄와의 몰 비를 변화하여 녹여 여러 가지 조성의 PEO-LiClO₄-PC 혼합물을 형성하였다. 이를 연마된 테프론 판에 주형한 후 진공조에 방치하여 혼합물 내의 PC를 상온에서 증발시켰다. 이렇게 형성된 박막은 투명한 상태로 두께는 약 50~100 μm 였다⁶⁾. 이 방법으로 제조된 고분자 고체 전해질의 리튬 이온 전도도는 Pt/PEO-LiClO₄-PC/Pt 구조의 셀을 구성하여 교류 임피던스 분석으로 측정하였다.

그림 1에 Li/PEO-LiClO₄-PC/LiMn₂O₄ 전지의 적층 구조를 나타내었다. 유기 용매 PC에 PEO와 LiClO₄를 녹인 겔 상태의 용액을 LiMn₂O₄ 박막 위에 도포한 후 진공 중에서 적당량의 유기 용매를 휘발시켜 두께 50~100 μm 의 전해질 박막을 형성하였다. 전지 형성을 위하여 유리 기판 위에 리튬을 진공 열증착한 후 전해질 층에 기계적으로 압착하여 붙였다.

전지의 충·방전 거동을 관찰하기 위하여 상온에서 정전류 충·방전 시험을 행하였다. 컴퓨터로 제어되는 전류원(Keithley 220)과 전압계(Keithley 192)를 사용하였고, 전지 반응의 속도론적 고찰을 위해 ZAHNER사의 IM5d 임피던스 분석기를 사용하여 교류 임피던스 분석을 행하였다. 박막 전지의 임피던스는 1mHz~2MHz 범위에서 5mV의 교류 전압을 가하여 측정하였다. 또한, 전해질의 전기화학적 안정성은 Li/PEO-LiClO₄-PC/Pt 구조의 셀을 제작하여 전위 주사법(Cyclic Voltammetry)을 이용하여 측정하였다.

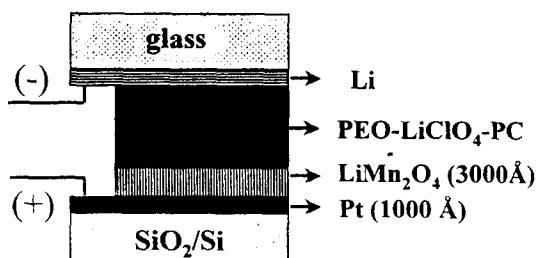


Fig. 1. Structure of a Li/PEO-LiClO₄-PC/LiMn₂O₄ thin-film cell.

3. 결과 및 고찰

스퍼터링에 의해 증착된 박막은 비정질이었으나, 산소 분위기에서의 급속 열처리를 통하여 LiMn₂O₄ 스피넬 상을 얻을 수 있었다. 그림 2(a)는 0.3 μm 의 리튬-망간 산화물 박막의 급속 열처리 온도에 따른 X선 회절 분석 결과이다. LiMn₂O₄ 스피넬상의 (111), (311), (400), (511) 면에 해당하는 회절선이 급속 열처리 온도 650°C 이상에서 나타나기 시작하였으며 열처리 온도가 증가할수록 결정성이 향상되다가 750°C에서 포화됨을 관찰할 수 있다. 비교를 위하여 증착원으로 사용한 LiMn₂O₄ 타겟의 X선 회절 도형을 그림 2(b)에 나타내었다. 이 분석 결과에 Mn₂O₃나 Mn₃O₄ 등에 해당하는 회절선이 관찰되지 않는 것으로 보아 리튬이 망간 산화물과 완전히 반응하였음을 알 수 있다. 급속 열처리 온도 650°C 이상에서부터 타겟 물질의 회절선과 같은 회절선이 나타나기 시작하지만 주회절선인 (111)의 강도가 크게 나타나는 온도는 750°C 이상이였다. 상온에서 증착된 LiMn₂O₄가 후열처리에 의해 우선 방위를 갖기는 힘들다고 볼 때 750°C 이상에서의 열처리가 안정한 스피넬 구조를 얻기 위한 온도라고 생각되며 이는 충·방전 시험에서도 동일한 경향을 보이고 있다.

급속 열처리 온도에 따른 충·방전 거동을 살펴보기 위하여 700, 750, 800°C에서 얻어진 스피넬 전극을 사용한 시험 전지의 충·방전 사이클 회수에 따른 방전 용량의 변화 양상을 그림 3에 나타내었다. 이 때, 충전 전압 상한은 4.3V, 방전 전압 하한은 3.7V로 고정하고 충·방전 전류 밀도는 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 으로 하였다. 700°C에서 얻어진 스피넬 박막의 경우 충·방전 사이클 초기에 현저한 용량 감소를 나타낸 반면, 750°C 이상에서 제작된 박막은 우수한 가역

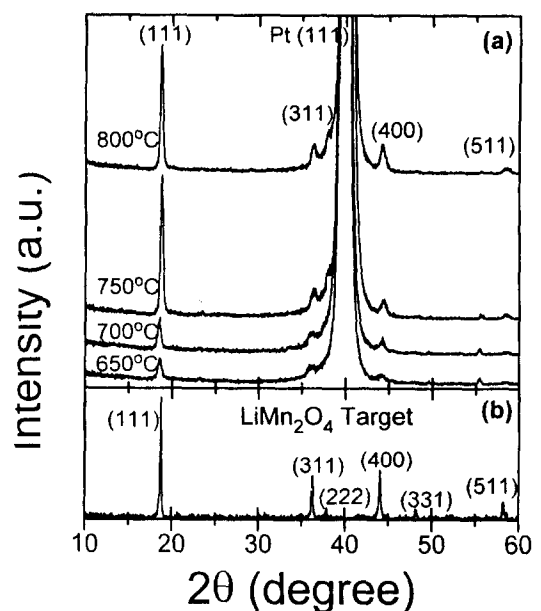


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of 0.3 μm thin films of LiMn₂O₄ spinel after RTA at various temperature(a) and of the target material(b).

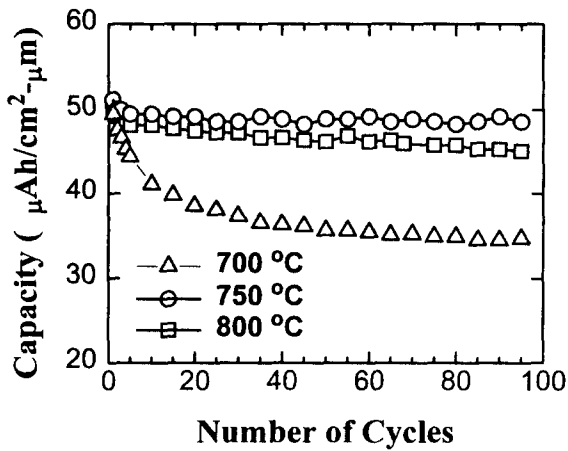


Fig. 3. Graph of discharge capacity versus cycle number for LiMn_2O_4 films prepared by RTA at (a) 700°C , (b) 750°C , and (c) 800°C .

성을 보여주었다. 하지만 700°C 에서 제작된 박막의 경우에도 어느 정도 사이클이 진행되면 용량 감소 폭이 줄어들면서 이후로 가역성이 유지되었다. 초기 사이클에 따른 방전 용량 상실은 리튬 출입에 수반되는 격자 변형으로 인해 초기의 취약한 스피넬 구조가 붕괴되면서 리튬 이온이 접근할 수 있는 자리가 감소하기 때문이며, 어느 정도 사이클이 진행된 후에 가역성이 유지되는 것은 초기의 취약한 구조가 모두 붕괴되고 리튬 이온의 가역적 출입에 견딜 수 있는 안정한 골격만이 남기 때문인 것으로 해석된다.^{7~9)} 800°C 의 경우가 750°C 보다 다소 낮은 용량을 보이는 것은 이전에 보고한바와 같이 열처리 온도 증가에 따른 결정립 크기의 증가로 인한 전지 반응 속도의 저하 때문인 것으로 생각된다.⁹⁾ 따라서, 리튬 이온의 가역적 출입을 위한 결정 구조의 안정성과 결정립 크기 효과를 고려할 때 750°C 가 최적의 급속 열처리 온도라고 판단된다. 급속 열처리 온도 750°C 에서 형성된 LiMn_2O_4 박막은 100회 이상 반복적인 충·방전에서도 용량의 감소가 거의 관찰되지 않았으며, 평균 전압 4V의 평탄한 방전 곡선을 얻을 수 있었고 이때 방전 용량은 $\text{Li}_{0.4}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 에 해당하는 $48\mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$ 정도였다.

Shokoochi 등은 반응성 전자빔 증착법과 400°C 의 후열처리를 통하여 LiMn_2O_4 스피넬 박막을 제조하였다고 보고¹⁰⁾ 하였는데 이는 본 연구에서의 스피넬 구조 형성 온도보다 낮다. 본 연구에서 제작한 LiMn_2O_4 스피넬 박막의 경우 약 200회의 반복적인 충·방전 이후에도 초기 용량과 거의 차이가 없었으나, Shokoochi 등의 박막은 사이클당 0.2%의 빠른 용량 감소를 나타내었다.

그림 4에 PEO내의 LiClO_4 양에 따른 PEO- LiClO_4 -PC 전해질의 이온 전도도를 나타내었다. 첨가된 LiClO_4 양이 증가함에 따라 이온 전도도가 증가하였으며, LiClO_4 양이 PEO의 양에 대해 약 35%일 때 약 $3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 를 나타내었다. 이 고분자 고체 전해질은 박막 상태 ($50 \sim 100\mu\text{m}$)에서 투명하며 상온에서 액체 전해질에 비해서는 낮지만 기존의 고분자 전해질에 비해서는 매우 우수한 전도도를 나타내었다. PEO- LiClO_4 -PC 전해질의 전기화학적 안정성을 평

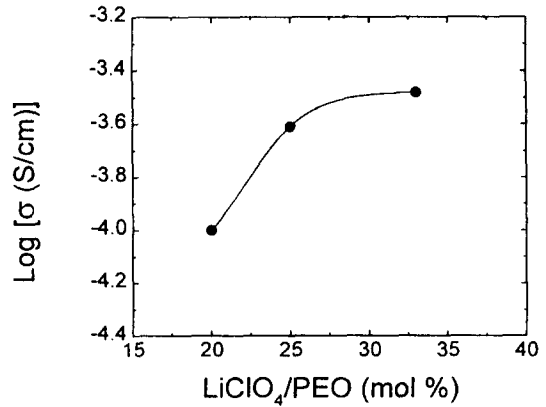


Fig. 4. Ionic conductivity of PEO- LiClO_4 -PC polymeric solid electrolyte at room temperature as a function of LiClO_4 contents in PEO.

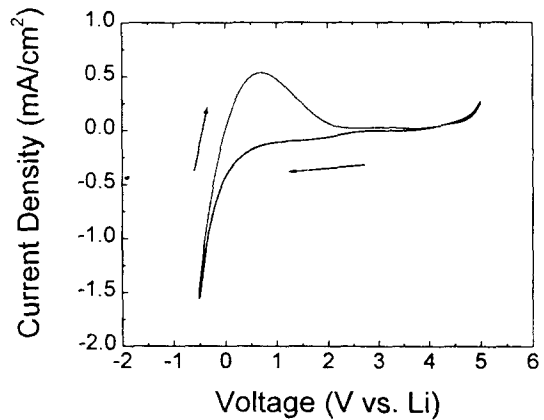


Fig. 5. Cyclic voltammetry of Pt electrode in Li/PEO- LiClO_4 -PC/Pt cell. Scan rate : 50 mV/s

가하기 위해 Li/PEO- LiClO_4 -PC/Pt 구조의 소자를 제조한 후 백금 전극을 작동 전극으로 하여 상온에서 반복 전위 주사를 행하였으며 그림 5에 그 결과를 나타내었다. 산화 영역에서 전류량의 증가 없이 리튬에 대해 4.5V까지 전압을 인가할 수 있음을 관찰할 수 있으며 이는 PEO- LiClO_4 -PC 전해질의 분해 전압이 리튬에 대해 4.5V임을 나타낸다. 또한 2~4V 범위 내에서 수분과 관련된 전류 peak를 관찰할 수 없으며, 이로부터 전해질 내에 잔류하는 수분의 양이 극히 적은 양임을 알 수 있다. 이는 PEO- LiClO_4 -PC 고분자 전해질 박막 형성시 PC 용매를 진공조에서 휘발시켜 형성하므로 PC보다 증기압이 높은 수분은 이때 거의 박막에서 제거된다고 생각된다.

그림 1에서 나타난 것과 같은 구조의 전고상 리튬 전지를 제작하고 충·방전 특성을 평가하였다. 그림 6에 고분자 고체 전해질을 사용한 Li/PEO- LiClO_4 -PC/ LiMn_2O_4 전고상 전지를 4.3-3.7V 구간에서, $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도로 충·방전을 행한 결과를 나타내었다. 전형적인 스피넬 LiMn_2O_4 의 방전 특성을 나타내었으며, 벌크에서 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 스피넬상 ($0 \leq x \leq 1$)의 리튬 intercalation 반응이 2단계에 걸쳐 일어난다는 사실과 일치한다⁴⁾. 100회 동안의 연속적인 충·방전을 행하였을 때 용량의 감소가 거의 없는 매우

우수한 가역성을 나타내었으며 이때의 방전 용량은 $\text{Li}_{0.8}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 에 해당하는 $48 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$ 정도였다. 실제 전지를 사용할 때에는 외부 회로에 저항이 연결된 상태에서 방전이 진행된다. 특히 LiMn_2O_4 와 같이 방전이 진행되면서, 즉 리튬 조성의 변화에 따라 전지 전압이 변화하는 경우에는 정저항 방전 결과와 정전류 방전 결과가 다소 다를 것으로 예측된다. 그림 7은 전극 두께 $0.3 \mu\text{m}$, 면적 1cm^2 인 $\text{Li}/\text{PEO}-\text{LiClO}_4-\text{PC}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 전지를 4.3V 까지 정전류 충전시킨 상태에서 3.7V 까지 정저항 방전시킨 결과이다. 이때 사용한 외부 저항은 $3 \text{M}\Omega$ 짜리로 대략 일반적으로 상용되는 전자 손목 시계에 해당된다. 평균 전지 전압을 4V라고 가정할 때 전류 밀도는 $1.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 정도가 되며 정전류 시험에서 얻어진 방전 용량으로부터 방전 시간을 계산하면 약 8.4 시간이 예측된다. 실제 측정된 방전 수명은 약 8.6 시간으로 위의 계산과 잘 일치하였다. 그러나, 방전 곡선의 모양을 살펴보면 정전류 방전에서와 달리 첫 번째 전압 평탄부의 길이가 짧아지고 두 번째 평탄부의 길이가 길어진 것을 알 수 있다. 이것은 두 번째 전압 평탄부에 비해 상대적으로 전위가 높은 첫 번째 전압 평탄부에서는 전류 밀도가 높아 방전이 빨리 진행되고 점차 전위가 낮아지면서 방전속도가 느려지기 때문인 것으로 보인다.

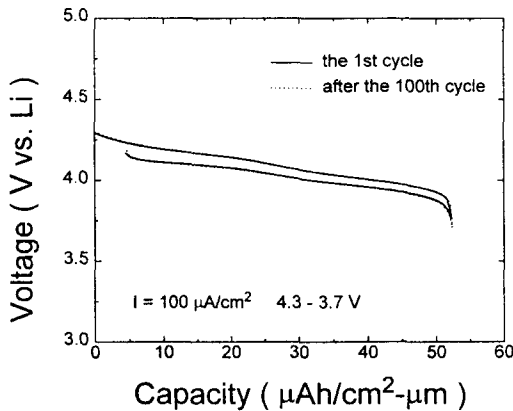


Fig. 6. Charge-discharge curves of a thin-film $\text{Li}/\text{PEO}-\text{LiClO}_4-\text{PC}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ cell.

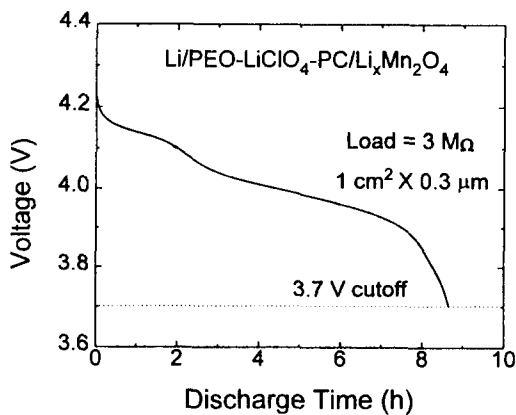


Fig. 7. Discharge curves of a thin-film $\text{Li}/\text{PEO}-\text{LiClO}_4-\text{PC}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ cell at constant loading.

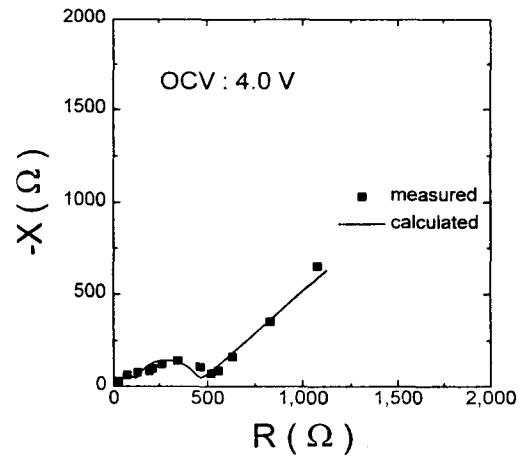


Fig. 8. Impedance spectrum of thin-film $\text{Li}/\text{PEO}-\text{LiClO}_4-\text{PC}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ cell at 4.0 V.

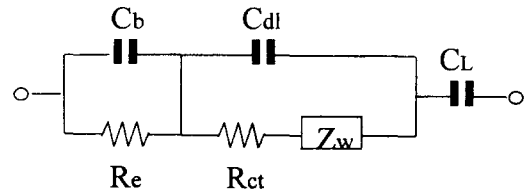


Fig. 9. Equivalent circuit model for the impedance spectrum of $\text{Li}/\text{PEO}-\text{LiClO}_4-\text{PC}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ battery.

그림 8은 고분자 고체 전해질을 사용한 $\text{Li}/\text{PEO}-\text{LiClO}_4-\text{PC}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 전지의 4.0V에서의 교류 임피던스 응답 결과이다. 복소 임피던스 평면에 2개의 반원이 관찰되었으며, 이 측정치를 모사하기 위해서 그림 9와 같은 등가 회로에 맞추어서 전지 반응에 관련된 속도론적 인자들 (R_{ct} , C_{dl} , Z_w) 구할 수 있었다. 복소 평면에서 첫 번째 반원의 지름이 전해질의 저항에 해당되며, 이 값은 리튬 이온의 조성 변화에 따라 변화가 없었다. 이때 얻어진 저항 값으로부터 박막 전지 내에서의 전해질의 전도도를 구해보면 약 $1 \times 10^{-4} \text{S}/\text{cm}$ 의 값을 보인다. Randle 거동을 보이는 두 번째 반원의 지름이 R_{ct} 에 해당하며 4V 전압 평탄 구간에서는 그 값이 큰 변화를 보이지 않다가 전위가 3V 영역으로 급격히 떨어지는 위치에 해당하는 3.8V에서는 그 값이 급격히 증가하였다.

4. 결 론

RF 마그네트론 스퍼터링 법에 의해 증착된 리튬-망간 산화물 박막을 산소 분위기에서의 급속 열처리(RTA)를 통하여 750°C 부근에서 스피넬 상으로 결정화시킬 수 있었다. $\text{Li}/\text{PEO}-\text{LiClO}_4-\text{PC}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 구조의 전고상 전지를 제작하여 충·방전 시험을 행한 결과, 평균 전압 4V의 평탄한 방전 곡선을 나타내었으며, $45 \sim 50 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$ 의 방전 용량을 얻을 수 있었으며 100회 동안의 연속적인 충·방전을 행하였을 때 용량의 감소가 거의 없는 우수한 가역성을 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 서울대학교 신소재박막가공 및 결정성장연구센터를 통한 한국과학재단 우수연구센터 지원금에 의한 것입니다.

참고 문헌

1. J. B. Bates, G. R. Gruzalski, N. J. Dudney, C. F. Luck, X. H. Yu and S. D. Jones, *Solid State Technology*, **36**, 59 (1993)
2. B. B. Owens, Abstract 577, p. 923, The electrochemical Society Extended Abstract, Vol. 95-2, Chicago, IL, Meeting, Oct. 8-13 (1995)
3. M. M. Thackeray, P. J. Johnson, L. A. de Picciotto, P. G. Bruce and J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **19**, 179 (1984)
4. T. Ohzuku, M. Kitagawa and T. Hirai, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 769 (1990)
5. J. M. Tarascon, E. Wang, F. K. Shokoohi, W. W. Mckinnon and S. Colson, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2859 (1991)
6. S. H. Lee, K. H. Hwang and S. K. Joo, *Proc. of the ECS Symp. on Electrochromic materials*, p. 290, Vol. 94-2, New Orleans, Oct. 10-15 (1993)
7. K. H. Hwang, S. H. Lee and S. K. Joo, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 3296 (1994)
8. 박영신, 이세희, 이병일, 주승기 : *대한금속학회지*, **35** (1997) 639
9. K. H. Hwang, S. H. Lee and S. K. Joo, *J. Power Sources*, **54**, 224 (1995)
10. F. K. Shokoohi, J. M. Tarascon, B. J. Wilkens, D. Guyomard and C. C. Chang, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1845 (1992)