

Electron-beam 증발법으로부터 증착속도 및 열처리 온도에 따른 LiCoO₂ 박막의 충방전 특성

남상철*† · 조원일 · 조병원 · 윤경석 · 전해수*

한국과학기술연구원 전지·연료전지 센터, *고려대학교 화학공학과
(1999년 1월 5일 접수 : 1999년 1월 24일 채택)

Charge/discharge characteristics of LiCoO₂ thin film prepared by electron-beam evaporation with deposition rate and annealing temperatures

S.C. Nam*†, W.I. Cho, B.W. Cho, K.S. Yun and H.S. Chun*

Battery & Fuel Cell Research Center, KIST, Seoul 136-791, Korea

*Dept. of Chemical Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

(Received January 5, 1999 : Accepted January 24, 1999)

초 록

Electron-beam 증발장치를 이용하여 리튬 박막 2차 전지 양극용 lithium cobalt oxide 박막을 제조하였다. Stainless steel 기판 위에 입혀진 LiCoO₂ 박막은 열처리 과정을 거쳐 잘 발달된 hexagonal 구조의 (003)면을 나타냈으며, 3.9 V 부근에서 전위 평탄 영역이 나타났다. LiCoO₂ 박막은 증착속도가 증가함에 따라 Li/Co 조성비가 양론비에 근접하였으며, 15 Å/s의 증착속도로 제작한 경우 높은 방전용량을 나타내었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 용량이 증가하여 700°C에서 최대값을 나타내었으나, 그 이상의 온도에서는 기판과의 반응 때문에 방전용량이 현저히 감소하였다. 박막 내부의 리튬과 코발트의 불균일한 조성은 초기 방전용량의 감소를 가져왔다.

Abstract - Lithium cobalt oxide cathode for thin-film rechargeable lithium batteries were fabricated by electron-beam evaporation. Annealed lithium cobalt oxide, which was deposited on to stainless steel substrate, showed well-developed (003) planes of the hexagonal structure and potential plateau at ~3.9 V. Lithium cobalt oxide thin films had the stoichiometric Li/Co ratio at high deposition rates and exhibited high discharge capacity at 15 Å/s. As the annealing temperature increased, discharge capacity increased with maximum value at 700°C, but showed low capacity as a result of reaction with substrate above 700°C. Ununiformity of the lithium and cobalt in the depth profile gave initial capacity loss with charge/discharge performance.

Key words : Lithium cobalt oxide, Lithium batteries, Thin film

1. 서 론

LiMO₂(M=V, Cr, Co, Ni)계의 하나인 LiCoO₂는 암염(rock-salt) 구조로서 O-Li-O-Co-O-Li-O와 같이 층상구조를 이루며,¹⁾ Li_xCoO₂ 형태로 리튬이온이 빠져나올 수 있어 리튬 2차 전지의 양극으로서 크게 각광받아 왔다. Mizushima 등²⁾은 리튬이 빠져나옴에 따라 Co³⁺는 불안정한 상태인 Co⁴⁺의 형태로 산화되며, Co⁴⁺의 농도가 증가할 경우 그 결정구조를 파괴하여 가역성을 감소시키는 원인으로 작용하므로, 실제 0.5 ≤ x ≤ 1의 범위에 걸쳐 낮은 과전압과 좋은 가역성을 보여주고 있음을 보고하였다. LiCoO₂ 분말을 사용하여 제작된 리튬 2차 전지는 지난 수년간 활발히 연구되어 왔으며, 상업적으로도 시판되고 있다. 이와는 별도로 전자기기

들의 소형화는 요구되는 전류의 양을 크게 낮추었으며, 박막 가공 기술을 전자산업에 이용하여 전 고상형태의 박막전지를 제작함으로써 소형 전자기기의 자체 동력원으로 사용하려는 연구가 새롭게 대두되고 있다. 박막전지는 1983년 Kanehori 등³⁾에 의해 CVD 법을 이용하여 Li/Li_{3.6}Si_{0.6}P_{0.4}O₄/TiS₂ 박막전지를 제작한 것으로 시작으로, 최근의 Bates 등^{4,6)}에 의한 RF magnetron sputtering으로부터 LiCoO₂ 박막양극을 개발하기에 이르렀다. 또한, Shokooki,⁷⁾ Hwang⁸⁾ 등은 spinel 구조의 LiMn₂O₄ 박막을 각각 e-beam, RF magnetron sputtering 법으로부터 높은 전위를 갖는 박막을 제조하였으며, Lee 등⁹⁾은 electron-beam을 이용하여 LiCo_{0.5}Ni_{0.5}O₂ 박막양극을 제조하여 전지에 사용할 수 있음을 입증함으로써 주목받고 있다. 본 연구에서는 LiCoO₂ 양극을 비교적 간단한 electron-beam 증발법에 의해 증착함으로써, 이러한 박막이 리튬 2차 전지의 양극으로 사용될 수 있음을 보이고자 하였다. 증착된 박막

†E-mail: scnam@kistmail.kist.re.kr

은 증착속도에 따라 Li/Co의 조성비가 다르게 나타났으며, 증착 후 열처리 온도에 따라 방전용량에서 큰 차이를 보였으므로, 이에 대한 최적 조건을 구하였다.

2. 실험

LiCoO₂ 박막은 Stainless steel 기판(1.8 cm × 1.8 cm) 위에 electron-beam 증발장치(Leybold Univex 450)로부터 제조하였으며, 원료 물질로 순수한 LiCoO₂ 분말(cyprus, 99.9%)을 pellet(20 φ × 10 mm) 형태로 한 후, 200°C에서 10시간 건조하여 제조하였다. 이때, 분말의 비 표면적은 BET 측정 결과 4.6 m²/g이었으며, 평균 직경은 15.07 μm 였다. 기판은 경면 연마 후, trichloroethylene, acetone, ethyl alcohol 중에서 각각 1시간씩 초음파 세척하여 탈지하였다. 초기 chamber 내의 진공도는 5 × 10⁻⁷ mbar 이하였으며, 증착시에도 2 × 10⁻⁶ mbar 이하를 유지하였다. 이때, 기판과 원료물질 사이의 거리는 약 25 cm를 유지하였다. 박막의 두께는 Scanning electron microscope(SEM, Hitachi S-4100)를 이용하여 측정하였으며, 이론밀도 5.16 g/cm³를 가정하여 단위 중량당 용량 계산에 사용하였다. 기판 위에 증착된 박막은 증착 직후의 오염을 최소화하기 위하여, 증착 직후 furnace(Sybro 47900)에서 바로 열처리하여 결정형태로 변환하였다. 박막양극 중의 Li와 Co의 양은 Inductively Coupled Plasma(ICP, Thermojarrell ASH, Polyscan 61E) 법에 의해 구함으로서 증착속도에 따른 양론비를 구하였으며, 열처리 온도에 따른 박막의 결정구조는 X-ray diffractometer(XRD, Rigaku)를 이용하였다. 또한, 열처리 직후의 박막 내의 깊이 방향에 따른 성분 분석은 Auger electron spectroscopy(AES, Perkin-Elmer PHI-670)를 이용하였다. 전지의 구성은 증착된 박막 LiCoO₂를 양극으로, 금속리튬을 음극으로 사용하였으며, 전해질로 Polyacrylonitrile(PAN, Polysciences, MW 150,000)을 사용하였다. 전류 집전체로 Nickel plate를 두 전극에 연결하였으며, 조립된 전지는 충방전 장치(Jisang JEC-180)에 연결하여 그 전위값을 일정시간마다 기록하였다.

3. 결과 및 고찰

증착 후 열처리 과정을 거친 LiCoO₂ 박막의 리튬 2차 전지용 양극으로의 가능성을 조사하기 위해, 증착 원료물질인 LiCoO₂ 분말과 증착 후 700°C에서 열처리한 박막의 XRD결과를 Fig. 1에 비교하였다. 원료 물질인 LiCoO₂ 분말은 Fig. 1(a)에서와 같이 18.74°에서 (003)면의 잘 발달된 층상구조를 나타내고 있어 그 자체로서 리튬 2차 전지용 양극으로 사용할 수 있음이 밝혀졌다. 증착 직후의 박막(1 μm)은 비정질이었으나, 산소분위기 하에서 열처리 과정을 거칠 경우 온도 증가에 따라 결정화도가 증가하였으며, 700°C에서 10분간 열처리하였을 경우, Fig. 1(b)에서와 같은 형태를 나타내었는데, 이는 Fig. 1(a)와 매우 유사한 결과로서, 리튬이온의 가역적 삽입반응이 가능한 (003)면이 다른 면들에 비해 상대적으로 크게 나타나, 박막이 리튬의 가역적 삽입과 탈착을 이용하는 양극으로 사용할 수 있음을 확인할 수 있었다. 그러나, 증착과정과 열처리 과정에서 Li₆CoO₄, Li_{1.47}Co₃O₄와 같은 부산물이 생성되기도 하였으며, 그 peak의 세기가 원료 물질에 비해 매우 작은 값을 나타낸 것으로부터, 박막 내부가 (003)면인 층상구조 이외의 다른 복잡한 결정 구조의 혼합물로 존재하고 있음을 알 수 있다. 이때, 44°와 51°에서의 peak는 기판을 나타내고 있다.

기판 위에 증착된 LiCoO₂ 박막은 electron-beam 증발장치의 증착속도에 따라 Li/Co의 조성비가 달라짐을 알 수 있었는데, 증착된 박막의 ICP 측정 결과 Table 1에서와 같이 증착속도가

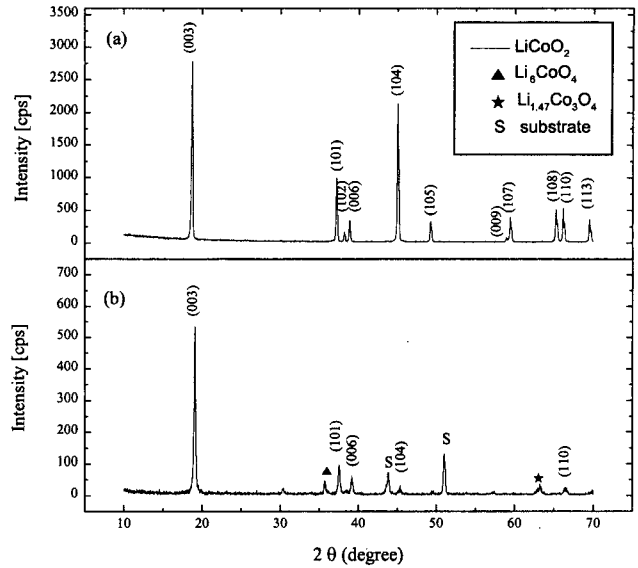


Fig. 1. Comparison of XRD patterns of 700°C, 10 min annealed lithium cobalt oxide on to stainless steel substrate. (a) LiCoO₂ powder as a source material (cyprus), (b) 1 μm thickness LiCoO₂ thin film annealed 700°C, 10 min.

Table 1. Comparison of lithium and cobalt with deposition rate

Deposition rate (Å/s)	Li (ppm)	Co (ppm)	Li/Co (w/o)	Li/Co (a/o)
0.5	109.2	88.3	1.23	10.53
2.0	50.4	52.9	0.95	8.33
5	40.6	114	0.36	3.03
7.5	5.93	15.2	0.39	3.33
10	26.6	140	0.19	1.64
15	12.6	69.7	0.18	1.54
20	24.2	150	0.16	1.37
25	27.1	183	0.15	1.25
30	12.1	78.6	0.15	1.32

증가함에 따라 Li/Co의 조성비는 양론비에 근접해 감을 알 수 있었다. 이는 LiCoO₂ 원료물질이 증발되는 과정에서 리튬과 코발트로 분해되며, 이중 상대적으로 증기압이 큰 리튬이 코발트에 비해 빠른 속도로 증발되기 때문에, 증착속도를 높여 코발트의 증발속도를 증가시켜야 양론비에 근접해 갈 수 있기 때문으로, 증착속도는 양극의 성능을 좌우하는 중요한 변수가 될 수 있음을 알 수 있다. 그러나, 증착속도를 너무 증가시키면 양론비에는 근접하나 증착된 박막표면이 균일하지 못하게 되며, 열처리 후에 막에 존재하는 잔류응력 때문에 심한 균열이 발생하여 기판과의 접착력이 감소함으로써 양극으로 사용하기에 부적합하였으므로 약 15 Å/s 정도를 최적 증착속도로 선정하였다.

Fig. 2는 증착속도를 달리하여 1 μm 두께의 박막을 제조한 후, 700°C에서 10분간 열처리한 시료를 양극으로 사용하여, 28 μA (C/5)의 일정전류를 인가하면서 충방전 실험을 한 것으로서, 위에서 언급한 것과 동일하게, 15 Å/s의 속도로 증착한 경우가 다른 것들에 비해 높은 방전용량을 나타내었다. 방전용량은 초기에 급격히 감소하여 약 20 cycle 이후부터는 비교적 안정된 값을 나타내었다. 전지에 있어 용량 감소는 리튬이 LiCoO₂로부터 빠져나옴에 따라 Co³⁺가 Co⁴⁺로 불안정한 산화상태로 변화하거나, 리

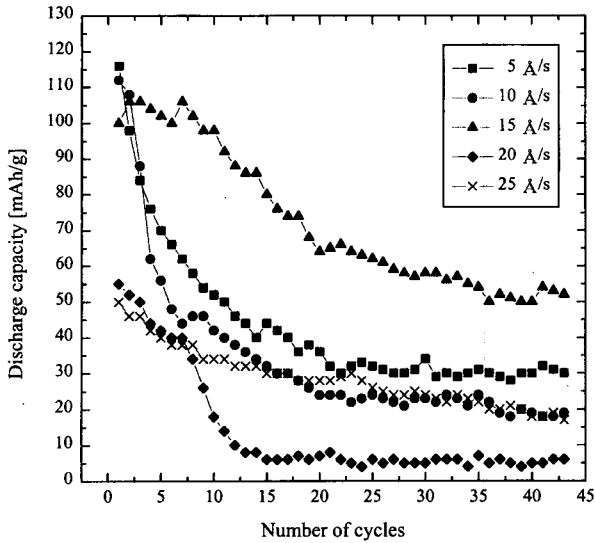


Fig. 2. Discharge capacity of 1 μm LiCoO_2 film as a function of deposition rate.

튴이온의 감소에 따라 층간의 산소이온들 사이의 강한 반발력에 의한 양극 구조의 변화에 의거하나, 이러한 경우는 모두 4.2 V 이상의 높은 전위에서만 가능하며, 본 실험에서는 위의 두 가지 반응을 일으킬만한 높은 전위영역에서 충방전 실험을 행하지 않았다[4.2 V~3.0 V]. 따라서, 이러한 원인보다는 Fig. 3의 AES depth profile에서 보듯이 O는 깊이 방향으로 균일한 조성을 나타내고 있음에 반해, 리튴과 코발트는 균일한 조성으로 존재하지 못하고 리튴은 전극표면에 코발트는 기판쪽으로 분리되는 현상을 나타낼 뿐만 아니라, 고온에서 양극 활물질과 기판과의 반응으로 기판에서의 iron이 필름쪽으로 확산되어 계면에 iron oxide와 같은 산화물을 생성함으로 인하여 실제 리튴이온의 가역적 삽입반응이 가능한 hcp 층상 구조 이외의 다른 산화물 형태의 구조가 동시에 존재하여, 이로 인해 초기에 충방전 효율이 낮은 것으로 사료된다. 이는 결과적으로 양극 활물질의 감소를 의미한다.

열처리 온도에 따른 전지의 방전용량은 Fig. 4와 같이 큰 차이

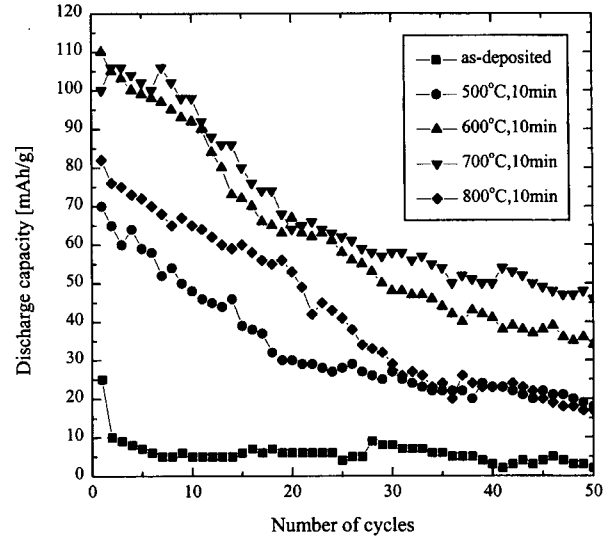


Fig. 4 Discharge capacity with various heat treatment temperature.

를 보임을 알 수 있었는데, 온도가 증가함에 따라 용량은 점차적으로 증가하여 약 700°C에서 최대치를 나타내었고, 그 이상의 온도에서는 다시 용량이 감소하였다. Fig. 1(b)의 XRD 결과는 이러한 사실을 잘 뒷받침해 주고 있으며, 700°C 이상의 온도에서 방전용량이 현저히 감소하는 것은 고온에서 stainless steel 기판과 양극 활물질 사이의 반응으로 활물질이 양이 현저히 감소하기 때문으로 사료된다.

15 A/s의 증착속도와 700°C에서 10분간 열처리한 LiCoO_2 박막은 Fig. 5에서와 같이 4.2 V~3.0 V 영역에서 방전시 초기에 약 3.9 V 영역에서 전위 평탄 구간이 나타났으나, cycle이 진행됨에 따라 전위 평탄 전위가 감소하였다. 이는 $\text{Li}_x\text{CoO}_2(x<1)$ 에서 리튴이 삽입됨에 따라 1차 상변화가 일어나는 것으로 이것은 리튴이 삽입됨에 따라 c-축을 따라 격자상수가 팽창함과 동시에, cycle이 반복될수록 초기의 비가역 충방전 과정의 결과로 박막 내부의 저항이 증가함을 의미한다.

충전 과정이 진행함에 따른 박막 내부의 상변화는 전위에 대

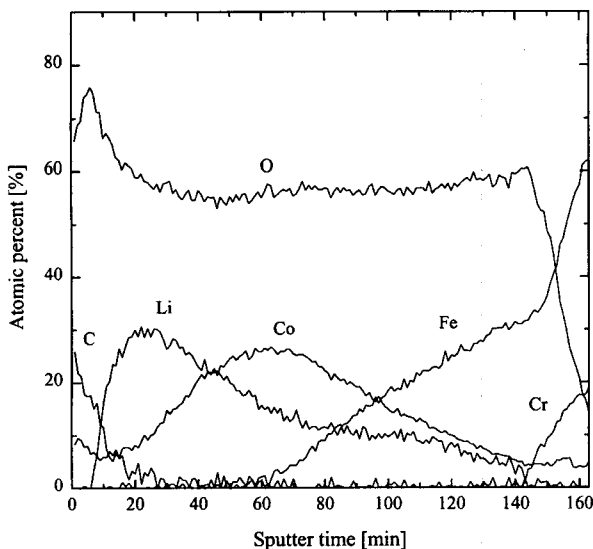


Fig. 3. AES depth profile 700°C, 10 min heat treated LiCoO_2 thin film.

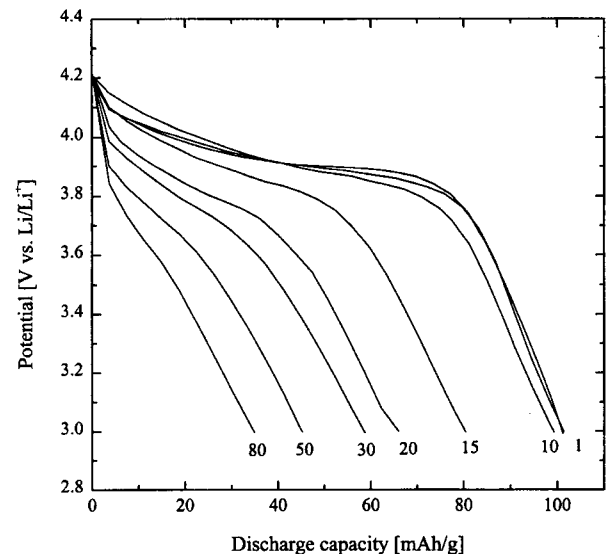


Fig. 5. Voltage profiles of 700°C, 10 min annealed LiCoO_2 film with number of cycles [$1 \mu\text{m}$ $\text{LiCoO}_2/\text{SPE}/\text{Li}$].

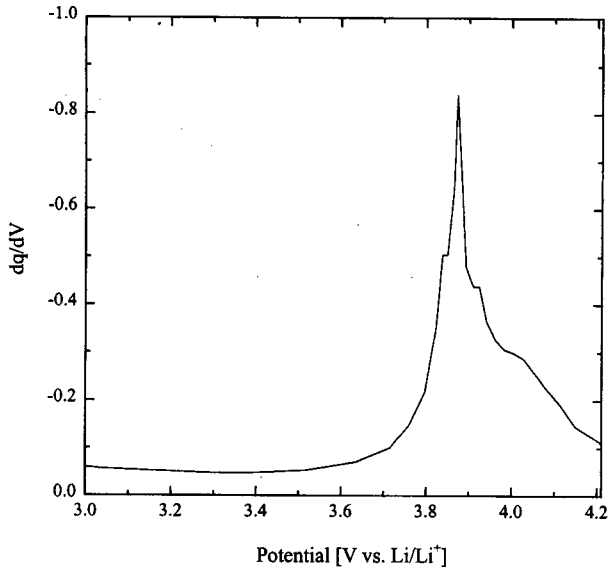


Fig. 6. The derivative dq/dV as a function of cell potential.

한 전하 이동의 기울기로부터 예측할 수 있다. Fig. 6은 첫 번째 충전 과정에 대한 dq/dV 곡선으로서 peak은 2상 영역의 특징을 나타내고 있음이 Dahn 등¹⁾에 의해 확인되었으며, 이들은 *in situ* XRD를 이용하여, 3.9 V 영역에서 Li_xCoO_2 의 x 가 0.9~0.75의 범위에 대해 2상이 존재함을 확인하였다. x 가 0.65 이하에서는 4.03 V와 4.12 V 부근에서 각각의 peak이 나타남을 알 수 있는데, Dahn 등은 이러한 현상을 x 가 약 0.5 정도에서 격자가 hexagonal 구조에서 monoclinic symmetry로 변하며, 이러한 상 변화는 비가역 용량을 일으키는 주된 요인으로 작용한다고 보고 있다. 그러나, 이 경우에는 그 peak의 크기가 매우 미약하였으며, 위의 원인에 의한 용량감소는 무시할 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

이상의 결과를 종합해 볼 때, 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

1. 박막 리튬 2차 전지용 박막 LiCoO_2 는 electron-beam 증발법에 의해 제조할 수 있었으며, 열처리 과정을 거쳐 양극으로의 사용이 가능하였다.

2. 증착속도의 증가에 따라 Li/Co가 양론비에 근접하였으나, 기관과의 접촉성 및 표면의 균일성 측면에서 15 Å/s를 최적 증착 속도로 선정하였다.

3. 열처리 온도 증가에 따라 방전용량이 증가하여, 약 700°C에서 최대치를 나타내었다.

4. 초기의 급격한 방전용량 감소는 박막 내부의 결정구조 변화보다는 불균일한 조성분포에 기인하는 것으로 사료된다.

참고문헌

1. J. N. Reimers and J. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2091 (1992).
2. K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **15**, 783 (1980).
3. K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi and T. Kudo, *Solid State Ionics*, **9&10**, 1445 (1983).
4. B. Wang, J. B. Bates, F. X. Hart, B. C. Sales, R. A. Zuhr and J. D. Robertson, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3203 (1996).
5. Xiaohua Yu, J. B. Bates, G. E. Jellison, Jr. and F. X. Hart, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 524 (1997).
6. J. B. Bates, G. R. Gruzalski, N. J. Dudney, C. F. Luck and Xiaohua Yu, *Solid State Ionics*, **70&71**, 619 (1994).
7. F. K. Shokoohi, J. M. Tarascon and B. J. Wilkens, *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 1260 (1991).
8. K. H. Hwang, S. H. Lee and S. K. Joo, *J. Power Sources*, **54**, 224 (1995).
9. S. J. Lee, J. K. Lee, D. W. Kim, H. K. Baik and S. M. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L268 (1996).