

실리콘을 첨가한 주석 산화물 박막의 전기 화학적 특성

이상현[†] · 박전태 · 손영국

부산대학교 무기재료공학과

Electrochemical Characteristics of Silicon-Doped Tin Oxide Thin Films

Sang-Heon Lee[†], Keun-Tae Park and Young-Guk Son

School of Materials Science & Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735

(2002년 1월 18일 받음, 2002년 3월 20일 최종수정본 받음)

Abstract Tin oxide thin films doped with silicon as anodes for lithium secondary battery were fabricated by R.F. magnetron sputtering technique. The electrochemical results showed that the irreversible capacity was reduced during the first discharge/charge cycle, because the addition of silicon decreased the oxidic state of Tin. Capacity was increased with the increase of substrate temperature, however decreased with the increase of RTA temperatures. The reversible capacity of thin films fabricated under the substrate temperature of 300°C and the Ar:O₂ ratio of 7:3 was 700mAh/g.

Key words : SnO₂, R.F. magnetron sputtering, Lithium secondary battery

1. 서 론

최근 전자산업의 발달을 통해 전자 기기의 메모리 양이나, 소모전력을 낮추는 기술들은 어느 정도 가시적으로 이루어지고 있으나 상대적으로 전원의 크기는 아직까지 줄어들지 않고 있어 전자기기의 소형화에 문제점으로 제시되고 있다. 1991년 Sony사¹⁾에 의해 개발된 리튬이차전지의 경우는 Ni-Cd나 Ni-MH 이차전지에 비해 에너지 밀도와 출력 전압이 높은 장점이 있으나 분말형태의 전극 활물질과 액상 전해질을 사용하기 때문에 전해질의 누수와 열적 안정성, 전원의 크기 감소에 한계가 있다. 이를 해결하기 위해 고체전해질을 도입하여 차세대 전지로 불리는 전고상박막 전지로의 활로가 시작되었다. 리튬박막전지는 고체전해질의 사용으로 열적 안정성이 우수하며, 전해질의 오염이나 누수가 없고 작동 중 가스발생이 없는 장점을 갖고 있으나, 유기용매전해질을 사용할 때 보다 리튬이온의 전도도가 상당히 낮기 때문에 전해질을 박막화하여 이온확산거리를 줄여 전지의 저항을 낮추어 사용하고 있다. 또한 이런 박막전지는 각 구성요소인 음극, 양극, 고체전해질, 집전체 등의 박막형태로의 증착이 가능하므로 다양한 전지의 크기와 모양을 구현할 수 있고 IC processing과 같은 공정으로 제작 가능하므로 모든 공정²⁾이 일괄 공정으로 이루어 질 수 있다. 이러한 장점들로 인해 리튬박막전지의 연구 개발이 진행³⁾되고 있으나, 아직도 전극물질의 개량 및 대체 전극물질의 개발⁴⁾ 등의 문제점이 지적되고 있다.

본 실험에서는 리튬이차박막 전지의 음극재료로 새로운

물질로 대두^{5,6)}되고 있는 SnO₂에 실리콘을 첨가(6 at%) 하여 Sn_{1-x}Si_xO₂ 타겟을 제조하고⁷⁾, 증착중 기판온도가 박막전극의 전기 화학적 특성에 미치는 영향과 증착후 후열처리가 박막전극의 전기 화학적 특성에 미치는 영향, 그리고 여러 가지 전압 범위에 따른 충방전 특성에 대하여 조사하여 Sn_{1-x}Si_xO₂ 박막의 전기 화학적 특성에 대하여 조사하였다.

2. 실험 방법

출발물질로 SnO₂(Junsei, 99.9%) 94 at%와 Si powder(Junsei, 99.9%) 6 at%를 칭량한 후 에탄올과 ZrO₂ ball을 넣어 24시간 동안 습식 혼합하였으며, 혼합된 원료 분말을 건조기에서 100°C의 온도로 24시간 동안 건조한 후, 이를 분쇄하여 750°C에서 2시간 동안 하소하였다. 하소한 분말을 다시 분쇄하여 결합제로 PVA를 소량 첨가하여 상온에서 200kgf/cm²로 일축가압하여 성형하였다. 성형 후 1000°C에서 2시간 동안 소결(승온 및 냉각: 4°C/min)하여 지름 2 inch, 두께 7mm의 target을 제작하였다.

Sn_{1-x}Si_xO₂ 박막은 Pt(1000 Å)/Ti(500 Å)/micro slide glass(또는 SiO₂/Si) 구조의 기판 위에 R.F. magnetron sputtering을 이용하여 증착하였다. 전극의 기체분위기는 Ar:O₂(7:3)으로 고정하여 제작하였으며, 기판의 온도를 상온, 100°C, 200°C, 300°C로 변화를 주어 증착시켰다. 실제의 박막에 있어서 박막의 결정화와 전기 화학적 특성의 향상을 위해서는 고온 증착 공정이 필수적인데, 박막의 결정화를 위해 각각 450°C, 550°C, 650°C에서 산소분위기 하에서 60초간 급속 열처리를 행하였다.

[†] E-mail: chelsh@hanmail.net

박막의 조성을 알기 위해 EPMA (Electron Probe Micro Analyzer, Shimadzu EPMA-1600, Japan)로 정량분석을 행하였고, 박막의 결정구조는 X선 회절 분석법(D/MAX형, Rigaku, Japan)을 행하였으며, 미세구조 변화 관찰을 위해 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, JEOL JSM-5400, Japan)을 사용하였다.

$\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ 박막의 전기 화학적 특성분석을 위해 전해질로는 고유전율용매로서 EC(Ethylene carbonate, Aldrich, 99%)와 저점도 용매로서 DEC(diethylene carbonate, Aldrich, 99%)를 1:1의 부피비로 혼합한 후 1M의 LiClO_4 를 넣은 1M $\text{LiClO}_4/\text{EC,DEC}$ 를 사용하였다. 순환전류전위법은 reference 전극과 counter 전극으로 Li ribbon(Aldrich, 99.98%)을 잘라서 0.1mm 두께의 Ni(Aldrich, 99.98%) 집전극의 양면에 압착하여 사용하였으며, working 전극에는 글라스 위에 제조된 $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ 를 이용하였다. 사용 전압구간은 0.0V ~ 1.3V 이었다.

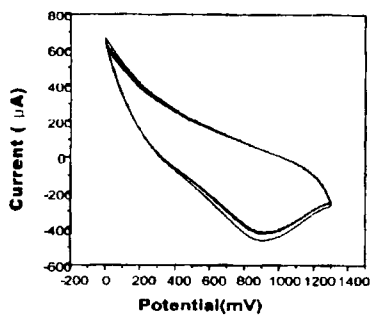
충방전 특성을 분석하기 위해 리튬 리본과 증착된 박막만을 이용한 half cell test를 실시하였다. 제조된 반쪽 전지는 Maccor 4000을 이용하여 다양한 정전류(25, 50, 100 μA) 실험과 cut-off 전압을 0.0V에서 최대 2.0V까지 변화를 주어 충방전 실험을 행하였다. 충방전 실험은 고순도의 아르곤 분위기의 글로브 박스내에서 이루어졌다.

3. 결과 및 고찰

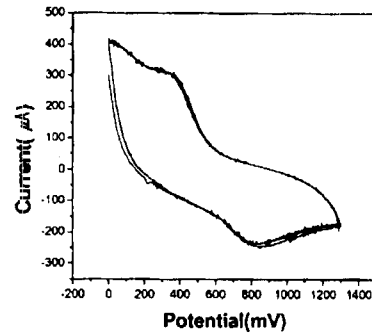
3.1 순환전위전류법(Cyclic Voltammetry)

박막 전극의 기초적인 전기 화학적 특성을 조사하기 위하여 공정가스 비율은 $\text{Ar}:\text{O}_2=7:3$ 으로 고정하고, 기판온도와 급속 열처리 온도범위별로 20분간 증착한 박막으로 전극(3000 Å)을 제작하여 순환전위전류법을 실행하였다. 이때 충전 전압 상한은 1.3V, 방전 전압 하한은 0.0V로 고정하여 3회동안 사이클링 시킨 결과로 기초적인 $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ 전극물질의 대략적인 방전용량 및 충방전 사이클 특성을 예상할 수 있었다. Fig. 1에 기판온도 및 급속 열처리에 따른 C-V 특성을 나타내었다. (a)는 기판온도를 가하지 않고 상온에서 증착한 박막의 사이클 특성결과로서 첫 번째 사이클중 0.85V에서 약간의 비가역성을 가지는 최대 환원피크가 보이지만 두 번째, 세 번째 사이클에서는 거의 변화가 없이 가역적으로 거동하는 것을 볼 수 있었다. 또한 첫 번째와 두 번째, 세 번째 사이클동안의 비가역성도 그다지 크지 않음을 볼 수 있었다. 대략적인 용량은 98.07 $\mu\text{Ah}/\text{mg}$ 으로 측정되었다. (b)는 기판온도를 100°C로 주어 증착한 박막의 사이클 특성결과로서 앞서의 상온에서 증착한 경우와 거의 유사하게 0.85V 부근에서 최대 환원피크가 나타나고, 0.4V 부근에서 최대 산화피크가 나타났다. 여기서 상온에서 증착할 때보다 더 큰 용량인 111.11 $\mu\text{Ah}/\text{mg}$ 이 측정되었다. (c)는 기판온도를 200°C로 주어 증착한 박막의 사이클 특성결과로서 전체적으로 선형적인 반응을 보였으며 용량은 앞서의 상온에서와 기판온도 100°C에서의 용량보다 약간 큰 135.69 $\mu\text{Ah}/\text{mg}$ 가 측정되었는데 이는 전체적인 CV곡선에서도 볼 수 있듯이 기판온도가 올라갈수록 용량

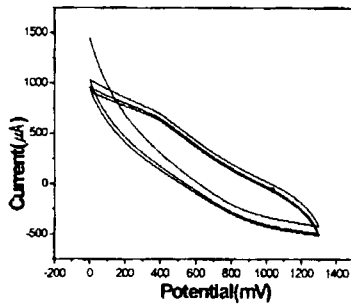
이 증가하는 것을 볼 수 있었다. 그러나 환원, 산화피크는 점차 약하게 나타나고 있음을 알 수 있었다. (d)는 기판온도를 300°C로 주어 증착한 박막의 사이클 특성결과로서 앞서의 결과들과는 달리 어떤 특정 전압에서 강한 환원, 산화피크는 나타나진 않았지만 전체적으로 선형적인 반응을 보이면서 비가역성이 거의 없이 반응하는 것을 볼 수 있었다. 이것은 초기 리튬이 SnO_2 에 들어가면서 Li_2O 를 형성하는 반응에 있어 최초로 첨가시킨 Si의 영향에 의해 Sn의 산화상태가 감소되고, 이때 발생하게 되는 비가역성을 어느 정도 감소시키지 않았나 예상된다. 그리고 앞선 실험들과는 큰 차이의 용량을 가지는데 대략 258.9 $\mu\text{Ah}/\text{mg}$ 이 측정되었다. 3회동안의 사이클 특성을 본 것인 만큼 어떤 경향성을 깊고 넘어가긴 힘들지만 기판온도가 상승함에 따라 그 결정성도 향상되어 박막이긴 하지만 벌크에 더 가까운 물성을 보임에 따라 대략적으로 용량특성은 월등히 향상되었다고 볼 수 있겠다. 이후에 기판온도를 순차적으로 더 높이는 것은 Li_2O 와 금속 Sn으로부터 decomposition reaction과 용량의 감소와 더불어 첫 번째 충방전후에 큰 비가역성을 나타내기 때문에 더 이상 기판온도를 올려서 실험을 행하진 않았다. (e)는 기판온도를 300°C로 주고 증착한 박막을 다시 450°C에서 RTA를 행한 사이클 특성결과로서 0.6V 부근에서 최대 환원피크가 나타났으며, 대략적인 용량은 5.80 $\mu\text{Ah}/\text{mg}$ 로써 RTA를 하기 전보다 훨씬 낮은 용량이 측정되었다. 이는 결정성의 증가를 위해 행한 열처리가 오히려 비가역적 반응이 클 뿐만 아니라 용량도 가소함을 볼 수 있었다. (f)는 기판온도를 300°C로 주고 증착한 박막을 다시 550°C에서 RTA를 행한 박막의 사이클 특성결과로서 0.7V 부근에서 최대 환원 피크가 나타났고, 0.45V 부근에서 최대 산화피크가 나타났다. 용량은 15.46 $\mu\text{Ah}/\text{mg}$ 가 측정되었다. 이 온도대에서도 마찬가지로 기판온도를 300°C를 준 것과 비교해서 큰 용량 감소가 생겼다는 것을 볼 수 있었다. 그리고 큰 비가역성을 보이는데 이로 인해 충방전 후 구조붕괴가 뒤따랐다는 것을 짐작할 수 있었다. (g)는 기판온도를 300°C로 주고 증착한 박막을 다시 650°C에서 RTA를 행한 박막의 사이클 특성결과로서 뚜렷한 환원·산화 피크도 없고, 비가역성은 비교적 큰 편이며 용량도 10.63 $\mu\text{Ah}/\text{mg}$ 으로 RTA의 온도를 올리면 올릴수록 용량이 감소하는 경향을 볼 수 있었다. 이같이 RTA를 온도를 올릴수록 비가역성도 커지고 용량도 감소하는 것은 Sn의 휘발성에 기인한 것으로 전체적인 결정성의 증가로 벌크에 가까운 물성을 가지리라는 기대는 어긋나게 되었다. 즉 RTA 온도가 올라갈수록 Sn의 함량은 감소하여 실질적으로 전지반응에서 이용되어야 할 Sn의 부족현상이 나타났으며, 이는 Table 2의 EPMA 결과에서 볼 수 있듯이 대략 100°C 증가할 때마다 Sn의 몰비가 1~2%정도씩 점점 감소함을 볼 수 있었다. 그리고 여기서 한가지 더 추론할 수 있는 것은 이 실험에서 박막의 Sn과 O의 몰비가 완전히 1:2로는 형성되지 않았으며 대략 1:1.512~1.830으로 형성되었는데 이는 Sn과 O의 1:2의 이론적인 양론비보다는 1:1.5정도의 양론비가 비가역적 요소인 Li_2O 의 형성을 줄



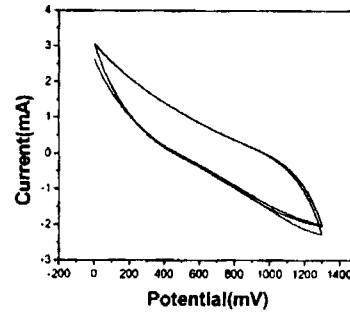
(a) Room Temp.



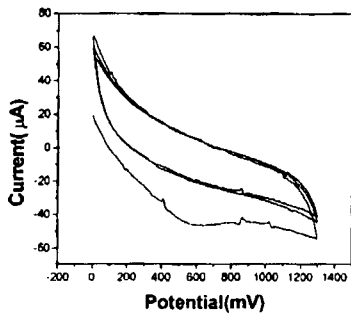
(b) 100°C



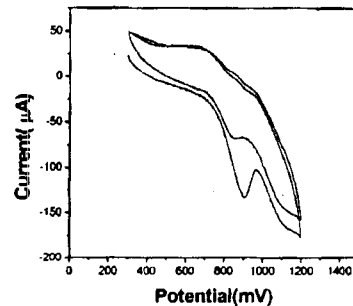
(c) 200°C



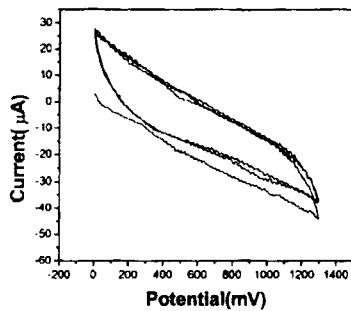
(d) 300°C



(e) RTA at 450°C



(f) RTA at 550°C



(g) RTA at 650°C

Fig. 1. Cyclic voltammogram of $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ electrode by deposited at various temperatures and RTA. Potential range : 0.0~1.3V, Scan rate : 2mV/sec.

여주고 고용량의 좋은 수명을 갖는 전극을 제조할 수 있을 것이라 생각된다. 그리고 산소가 많아질수록 에너지밀도가 감소하는 것은 비가역적 요소인 Li_2O 의 형성이 많아짐으로

인해 비가역적 용량이 감소하고, 가역용량도 감소된 것으로 생각된다. 기판온도를 상온에서부터 300°C까지 올리며 실험할 때의 Sn의 함량변화를 Table 1에 나타내었으며,

Table 1. Compositions of thin films deposited at various substrate temperatures.

	Room Temp.(mol%)	100°C(mol%)	200°C(mol%)	300°C(mol%)
Sn	39.421	40.013	39.277	38.844
Si	2.507	2.786	2.503	2.412
O	58.072	57.201	58.220	58.744
Sn:Si:O	1:0.064:1.480	1:0.069:1.430	1:0.064:1.482	1:0.062:1.512

Table 2. Compositions of thin films by RTA at various temperatures.

	No RTA(mol%)	450°C(mol%)	550°C(mol%)	650°C(mol%)
Sn	38.844	36.553	35.475	34.372
Si	2.412	2.507	2.603	2.752
O	58.744	60.940	61.922	62.876
Sn:Si:O	1:0.062:1.512	1:0.069:1.667	1:0.073:1.746	1:0.080:1.830

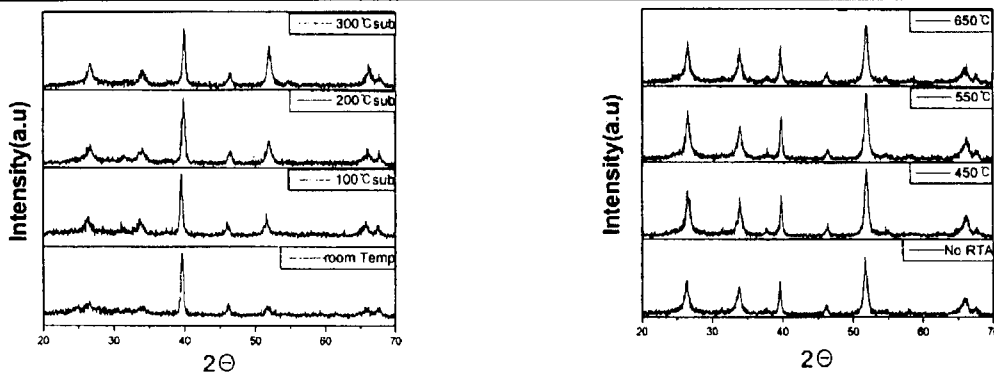


Fig. 2. XRD patterns of Sn_{1-x}Si_xO₂ thin films by deposited at various substrate temperatures and RTA.

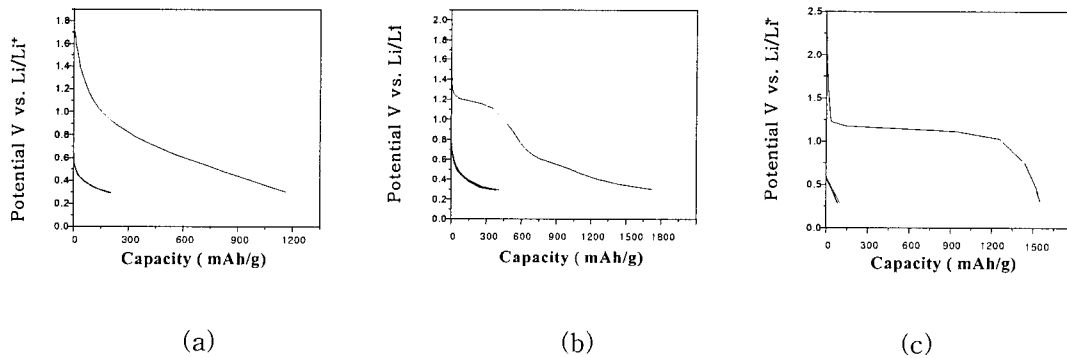


Fig. 3. The potential vs. discharge capacity plots of Sn_{1-x}Si_xO₂ thin films deposited at 300°C over the voltage range between 0.01V and 1.0V under the rate of (a) 25μA, (b) 50μA and (c) 100μA.

RTA 온도변화에 따른 Sn의 함량변화를 Table 2에 나타내었다. 전체적으로 볼 때 기판온도를 변화시키면서 증착한 박막의 함량 변화 차이는 별로 없었으나, RTA 온도를 변화시킨 결과는 100°C씩 온도가 올라갈수록 Sn의 함량이 대략 1~2mol% 가량 감소하는 것을 볼 수 있었다. Fig. 2에 다양한 기판온도와 RTA에 따른 XRD 결과를 나타내었다.

3.2 박막 전극의 충방전 특성

3.2.1 정전류 실험

Fig. 3은 기판온도를 300°C, 충전 전압 상한을 1.0V, 방전 전압 하한을 0.01V로 고정하여 정전류값을 각각 25μA/cm², 50μA/cm², 100μA/cm²로 주어 5사이클동안 충방전 시

킨 결과이다. 전체적으로 각각의 비가역성을 볼 때는 25μA/cm²보다는 50μA/cm²가 적음을 볼 수 있었고, 100μA/cm²을 주었을 때는 이 박막의 이론적 용량에 비해 너무 큰 정전류를 가해줌으로 해서 첫 번째 충방전 이후 비교적 얇은 박막전극의 파괴로 인해 더 이상의 사이클을 진행할 수 없었다. 이는 전류밀도가 더 높아지면 충방전 효율이 더 나빠진다는 일반적인 이론에 부합한다 할 수 있겠다. 그리고 가장 비가역성이 적고 가역성이 뛰어난 정전류값은 50μA/cm²임을 확인할 수 있었고, 이는 확산속도 즉 전지반응 속도에 의한 것으로 너무 빠른 전지반응속도(큰 정전류값)는 활물질의 파괴로 나타났고, 너무 느린 전지반응속도는 안정하기는 하나 박막의 용량면에서 가역성이 떨어지는 한계가

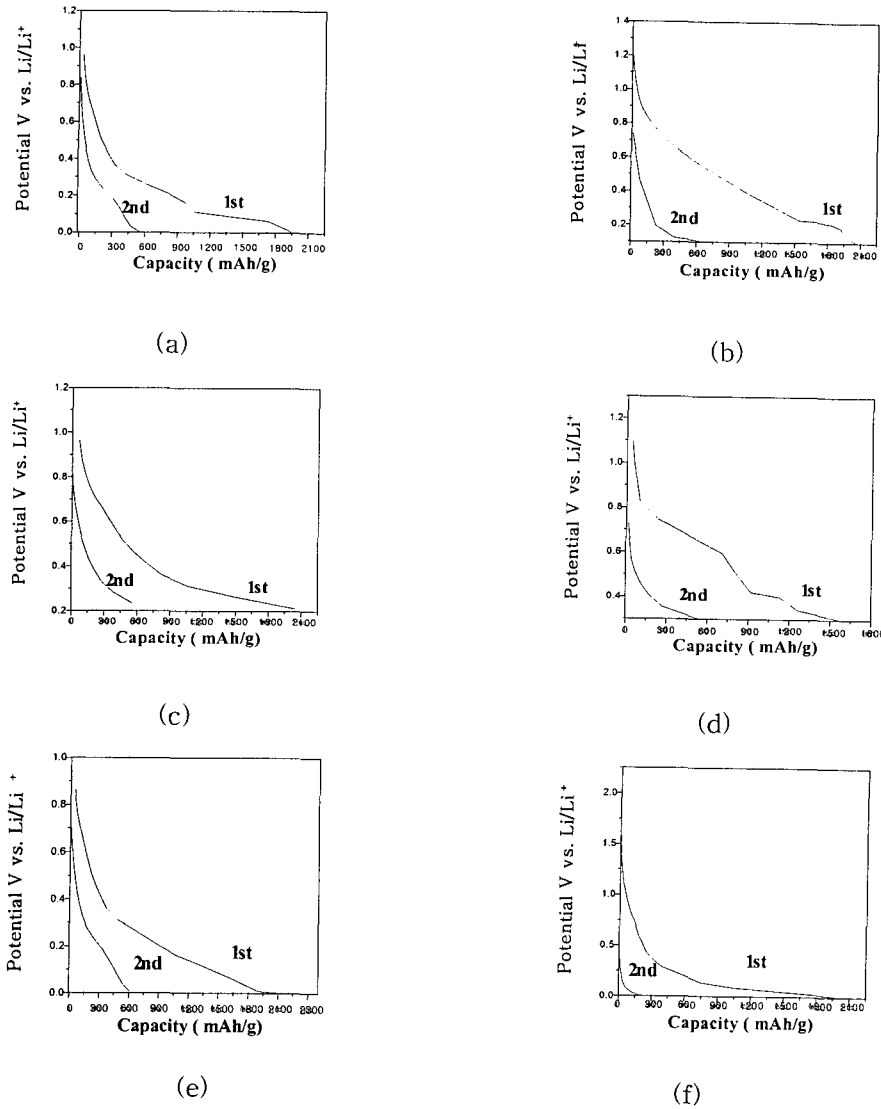


Fig. 4. The potential vs. discharge capacity plots of $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ thin films deposited at 300°C over the voltage range between (a) 0.0V and 1.0V (b) 0.1V and 1.0V (c) 0.2V and 1.0V (d) 0.3V and 1.0V (e) 0.0V and 0.8V (f) 0.0V and 1.2V under the rate of $50\mu\text{A}$.

있음을 알 수 있었다.

3.2.2 다양한 충방전 전위에 의한 박막전극의 충방전 특성

정확한 박막 전극의 충방전 특성을 보기 위해 먼저 방전 하한을 0.0V로 고정하고 충전상한을 0.8~1.2V까지, 그리고 충전상한을 1.0V로 고정하고 방전하한을 0.3~0.0V까지 변화를 주어 전반적인 충방전 특성을 알아보았다.

Fig. 4는 박막의 다양한 충방전 cut-off에 따른 충방전 특성을 나타내고 있다. 충전상한을 1.0V로 고정하고 방전하한을 0.0V에서 0.3V까지 변화를 주어 충방전 실험을 한 것은 대체적으로 모두 일정한 가역용량을 유지하고 있지만 방전하한이 낮아질수록 그 비가역성이 커지는 경향을 볼 수 있었다. 0.0V에서 1.0V까지의 비가역성은 76%이고, 0.3V에서 1.0V까지의 비가역성은 67%임을 주목할 필요가 있다. Fig. 5.(a)에 충전상한을 고정하고 방전하한을 변

화시킨 충방전 실험 결과의 cycle 증가에 따른 capacity의 변화를 나타내었다. 또 방전하한을 0.0V로 고정시키고 충전상한을 0.8V에서 1.2V까지 변화시킨 결과 충전상한이 높아질수록 capacity가 떨어지는 경향을 볼 수 있었다. 비가역성도 충전상한 0.8V에서 70% 정도의 비가역성을 보이던 것이 1.2V에선 92%의 큰 비가역성을 보이고 있음을 알 수 있었다. Fig. 5.(b)에 방전하한을 고정하고 충전상한을 변화시킨 충방전 실험 결과의 cycle 증가에 따른 capacity의 변화를 나타내었다.

전체적으로 볼 때 충전상한이 낮을수록 방전하한이 높을수록 충방전 특성이 향상된다고 보여진다. 즉, 방전곡선의 시작점이 대부분 0.8V 부근에서 시작하여 대략 0.35V 부근에서 이론적인 Li-Sn 합금형성 반응을 보이면서 평탄한 S형 곡선을 그리는 profile을 형성하고 있는 것이다.

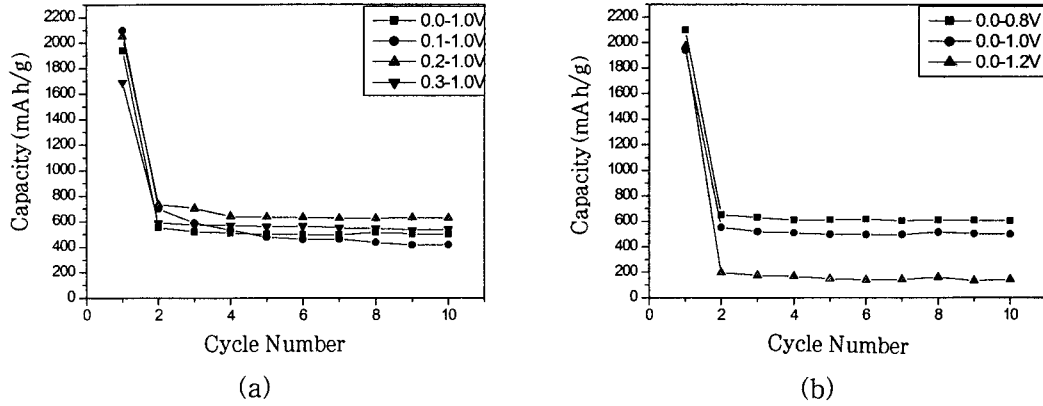


Fig. 5. Cycle behavior $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ thin films (a) various lower cut-off voltages, (b) upper cut-off voltage 1.2V and lower cut-off voltages 0.0V with the rate of $50\mu\text{A}$.

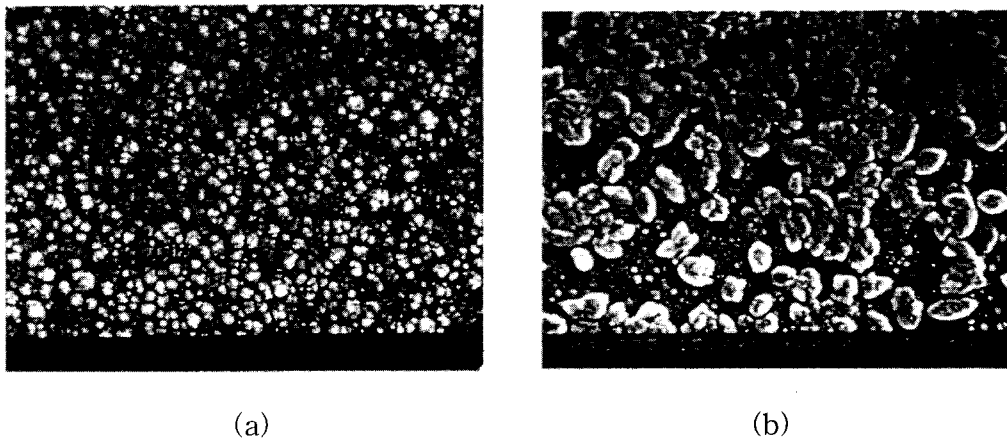


Fig. 6. SEM images of active materials loss (a) before charge-discharge and (b) after 30 cycles between 0.0V and 1.0V.

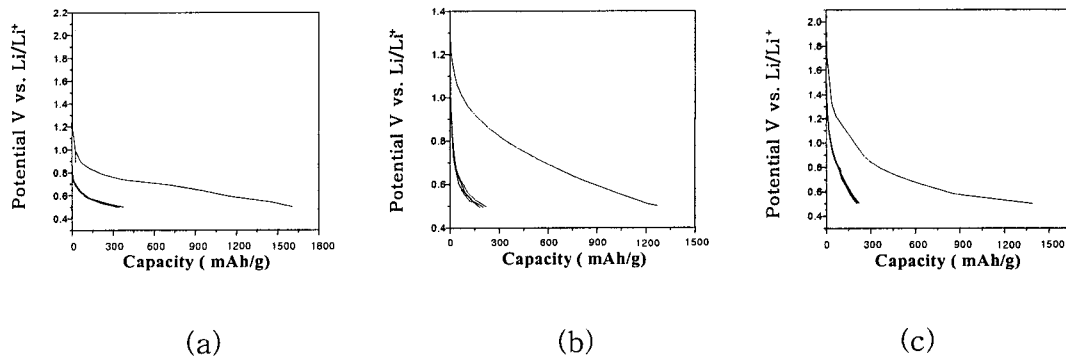


Fig. 7. The potential vs. discharge capacity plots of $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ thin films deposited at 300°C over the voltage range between (a) 0.5V and 1.0V, (b) 0.5V and 1.5V and (c) 0.5V and 2.0V under the rate of $50\mu\text{A}$.

3.2.3 박막 전극의 용량 감소 원인

증착한 전극의 용량과 사이클 특성에 영향을 주는 원인이 무엇인지에 대해 조사하였다. Fig. 4에서 방전하한이 낮을 수록 용량이 조금씩 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이것은 방전하한이 낮아질수록 많은 양의 리튬이 유입되었다가 다시 빠져나오게 되어 이에 수반되는 부피변화로 전지반응을 일으키는 활물질 자체의 손실이 생기게 되어 이런 현상이

나타나는 것으로 보인다.

Fig. 6은 0.0V에서 1.0V까지 30회 이상 충방전한 후의 SEM 사진으로 군데군데 일정하지 않게 반응하고 있는 즉, 활물질이 이탈한 모습을 보여주고 있다.

3.2.4 응집으로 인한 충방전 특성 변화

Dahn은 리튬 제거시(충전시) 0.8V 이상의 전위에서 주석 입자가 뭉쳐져서 사이클 특성이 저하된다고 보고하였다.⁹⁾

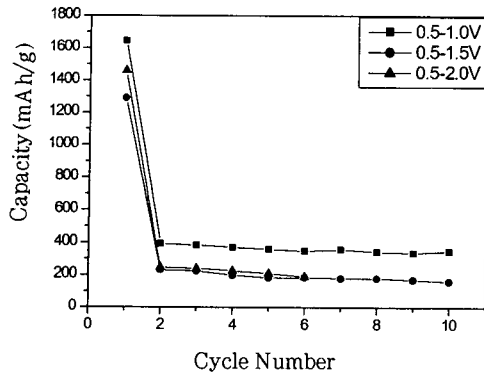


Fig. 8. Cycle behavior of $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ thin films with different upper cut-off voltages.

그래서 하한전위를 0.5V로 고정하고 상한전위를 각각 1.0V, 1.5V, 2.0V로 하여 충방전 실험을 행하였고 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 상한전위를 1.0V로 한 것은 가역 용량(392mAh/g)이 클 뿐 아니라 가역성도 좋았으며 비가역성 또한 78%로 나타났지만, 상한전위를 1.5V와 2.0V로 한 것은 가역적 용량(각각 221mAh/g, 191mAh/g)이 작을 뿐만 아니라 비가역성(각각 82%, 87%)도 1.0V까지 충전한 것보다 다소 큰 것으로 나타났다. Fig. 8에 방전하한을 0.5V로 고정하고 충전상한을 변화시킬 때 cycle이 증가함에 따른 capacity의 변화를 나타내었다. 여기서 2.0V까지 충전한 것은 응집에 의해 막응력 등의 증가로 파괴가 일어났으며 그림에서 보듯이 사이클 수도 6회 밖에 진행되지 않았다. Fig. 9에 0.5V에서 2.0V까지 충방전 후의 전극이 응집에 의해 파괴된 상태의 SEM 사진을 나타내었다. 막의 파괴는 사이클 특성에 지대한 영향을 줄 것이므로 너무 높은 상한 전위는 좋지 않을 것이다.

4. 결 론

실리콘을 첨가한 주석 산화물 박막의 전기 화학적 특성에 대한 연구 결과로서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 기판온도를 상온에서 300°C까지 올려준 결과 기판온도가 증가할수록 결정성이 커짐에 따라 용량이 월등히 향상

되었으며, 전극과 산화물 박막 등에 영향을 미치지 않는 범위인 450°C에서 650°C까지 급속 열처리를 한 결과 Sn 감소로 인해 비가역성이 커지고 용량도 감소하였다.

2) 다양한 정전류 실험 결과, 너무 빠른 전기반응속도(큰 정전류값)는 활물질의 파괴가 나타났고 너무 느린 반응속도(작은 정전류값)는 박막의 용량면에서 가역성이 떨어짐을 알 수 있었다.

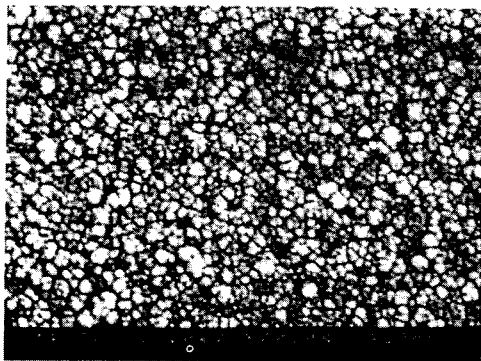
3) 전위 범위를 조절하며 충방전 실험을 한 결과, 방전전위가 낮아질수록 사이클 특성이 저하되었고, 용량 또한 감소되었는데 반응하는 리튬의 양이 많을수록 부피의 변화가 심하여 용량이 감소함을 알 수 있었다.

4) 응집으로 인한 충방전 특성의 변화를 알아보기 위해 충전전위를 1.0V에서 2.0V까지 변화시켜 본 결과 충전전위가 높을수록 비가역성도 커질 뿐만 아니라 용량도 감소하였고, 2.0V까지 전위를 변화시킨 것은 응집으로 인해 계면에 균열이 발생한 것으로 보아 높은 충전전위는 용량과 막 상태에 좋지 않은 영향을 끼침을 알 수 있었다.

5) 소량(6at%)의 실리콘을 첨가한 주석 산화물 박막의 가역적 용량은 SnO_2 의 이론적 용량에 근접하는 700mAh/g까지 증가하였고, 사이클 특성도 우수하게 나타났다. 그리고 비가역성은 기존에 보고된 실리콘을 첨가하지 않은 SnO_2 박막보다는 약간 감소하였다.

참 고 문 헌

1. T. Nagaura, Proc. 4th Intern. Seminar on Lithium Battery Technology and Applications, Deerfield Beache, FL, March, 5-6 (1990).
2. J.H. Kennedy, Thin Solid Film, **43**, 41 (1997).
3. T.U. Woo, Y.G. Son, "Fabrication and Characterization of LiMn_2O_4 Cathode for Lithium Rechargeable Battery by R.F. Magnetron Sputtering", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** (6), 552-558 (2001).
4. I.A. Courtney and J.R. Dahn, "Key Factors Controlling the Reversibility of the Reaction of Lithium with SnO_2 , BPO_6 and SnO_2 Glass", *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 6



(a)



(b)

Fig. 9. SEM surface images of $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ thin films (a) before charge-discharge and (b) after 6 cycles between 0.5V and 2.0V.

- (1997).
5. Y. Idota, T. Kubota, A. Matusufuji, Y. Maekawa, T. Miyasaka, "Tin-based Amorphous Oxide: A High-Capacity Lithium Ion-Storage Materials", *Science*, **276** (30), 1395-1397 (1997).
 6. R.A. Huggins, "Lithium alloy negative electrodes formed from convertible oxides", *Solid State Ionics*, **113-115**, 57-67 (1998).
 7. H. Huang, E.M. Kelder, L. Chen, J. Schoonman, "Electrochemical characterization of $\text{Sn}_{1-x}\text{Si}_x\text{O}_2$ as anode for lithium-ion batteries", *J. Power Source*, **81-82**, 362-367 (1999).