

스핀코팅법에 의한 리튬 2차전지용 산화물 양전극 LiCoO₂ 박막의 구조 및 전기화학적 특성에 대한 연구

유기천 · 강성구*
호서대학교 화학공학과
(2006. 4. 13 접수)

Structural and Electrochemical Properties of Spin Coated LiCoO₂ Cathode Thin Film in Lithium Secondary Batteries

Ki Cheon Yoo and Seong-Gu Kang*

Department of Chemical Engineering, Hoseo University, Chungnam 336-795, Korea
(Received April 13, 2006)

요 약. LiCoO₂ 박막은 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 구연산 졸을 이용하여 spin coating에 의해 제작하였다. 기판 위에 코팅된 구연산 졸을 380 °C에서 15분간 건조시킨 후 750 °C에서 10분간 열처리하여 박막을 얻었다. 얻어진 박막은 X-선 회절분석 결과 R $\bar{3}m$ 의 결정구조를 가짐을 알 수 있었고, 전기화학적 특성의 측정결과 1차 방전용량은 0.35 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$ 로 측정되었다.

주제어: LiCoO₂, 박막, 2차전지

ABSTRACT. The LiCoO₂ thin films were prepared on the Pt/Ti/SiO₂/Si substrate by spin coating using citrate sol. The citrate sol was spin-coated on substrate and dried at 380 °C for 15 min, to evaporate the solvents and remove the organic materials. The as-deposited films were annealed at 750 °C for 10 min, in air for crystallization. The X-ray diffraction patterns for the film have been indexed hexagonal system with space group R $\bar{3}m$. The active area of LiCoO₂ films for electrochemical test was about 1 × 1 cm². A Li foil and 1M LiClO₄ in propylene carbonate(PC) and ethylene carbonate(EC) (1:1) were used as an anode and an electrolyte, respectively. The galvanostatic charge-discharge test was carried out at constant current density ranging from 5 A/cm² in the voltage window between 4.2 and 3.0 V. The first discharge capacity of the film is 0.35 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$. The cycling behavior of the LiCoO₂ film is also reported.

Keywords: LiCoO₂, Thin film, Secondary batteries

서 론

정보 통신 및 전자 산업의 발달로 인해 MEMS (microelectromechanical system) 산업이 중요 산업으로 대두되고 있으나 MEMS 소자와 혼재 또는 표면 탑재되어 사용될 수 있는 마이크로전지의 개발은 MEMS의 실용화에 있어 선결되어야 할 과제이다. 이 같은 극소형 전지는 박막(thin film)공정을 사용해야 하므로 이들을 박막전지(thin film battery)로 구분한다. 박

막 전지의 연구에 있어서도 기존의 전지의 연구에서와 같이 양전극에 대한 연구는 전지의 성능 개선에 있어서 매우 중요하다.

리튬 2차전지 양전극에 대한 연구는 많이 진행되어 왔으나 산화물 양전극 박막에 대해서는 LiCoO₂나 LiMn₂O₄와 같은 이 성분계 산화물에 대해서만 제한적으로 수행되어 왔다.¹⁻¹¹ 그 이유는 PLD, CVD, sputter, e-beam evaporator 등의 장비를 이용한 박막 제조는 화학양론의 문제로 인해 있어 이성분계 이상의 산화

물 양 전극 박막의 제조가 어렵기 때문이었다.^{14,15} 양 전극 박막의 용량과 수명 등의 향상을 위해서는 다양한 양극 산화물에 대해서 연구를 수행하여야 하는 것은 매우 중요하다. 현재 많은 양전극 물질들이 연구되고 있으며, 그들 대부분은 삼성분계 산화물 전극에 대한 것 들이다.^{13,15} 이러한 최근의 연구는 이성분계 화합물의 한계를 극복하기 위하여 이성분계 산화물의 금속 원자의 일부를 다른 금속들로 치환하여 산화물의 구조를 안정화시키거나 전기화학적범위 (electrochemical window)를 변경시키는 등의 연구가 많이 진행되고 있다.

본 연구에서는 고가의 박막 제조 장비를 사용하지 않고 스펀 코팅법을 이용하여 양전극 박막을 제조하고 그 구조와 전기 화학적 특성을 규명하고자 하였다. 스펀 코팅법을 이용해 양 전극 박막을 제조하면 기존의 박막 증착 장비들을 이용해 연구 하기 어려웠던 삼성분계 산화물에 대한 연구도 가능하며, 박막 제조 비용도 저렴해 지는 장점이 있다. 그러나 스펀 코팅법에 의한 박막의 제조는 출발 물질을 졸-겔법에 의해서 얻어야만 가능한 단점이 있으며, 지금까지의 연구들도 고가의 alkoxide 화합물을 출발물질로 사용한 것이 대부분을 차지하고 있었다. 따라서 본 연구에서는 스펀 코팅의 단점을 보완해 alkoxide 화합물보다 저렴한 구연산을 이용해 구연산 복합 졸-겔 화합물을 출발 물질을 이용하여 양 전극 박막을 제조하고 그 구조와 특성을 살펴보았다. 즉 LiCoO_2 의 산화물 박막을 구연산을 이용한 졸-겔 용액 사용하여 제조하고 그 구조와 전기 화학적인 특성을 알아보았다.

실 험

구연산(Citric acid)을 이용해 LiCoO_2 박막을 제조하기 위한 출발 물질인 LiCoO_2 졸-겔 용액을 만들기 위해서 리튬 원료로는 Li_2CO_3 (Sigma-Aldrich Co., 99.9%)를 코발트 원료로는 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich Co., 99.9%)를 각각 사용하였다. 우선 Li_2CO_3 와 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 그리고 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 를 1:1:2의 몰비로 isobutanol 용액에 넣어 녹인 다음 이 용액의 pH가 3~4가 되도록 암모니아수(aq. NH_3OH)를 이용하여 pH를 조절해 준다. 이렇게 만든 용액을 약 80°C로 가열하여 스펀 코팅에 적합한 점도가 될 때까지 용매를 증발시켜 LiCoO_2 졸을 준비한다. 용매로서 isobutanol 외에도 H_2O ,

methanol, ethanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol 등을 용매로 사용하여 박막을 제조하여 보았지만 박막이 가장 잘 형성되는 용매가 isobutanol임을 확인할 수 있었기 때문이다.

양전극 박막을 제작하기 위한 기판은 Si(100) 웨이퍼 위에 산화막이 2000 Å 그리고 타이타늄을 400 Å 증착한 $\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 웨이퍼를 이용하였으며, 집전체는 Ti층 위에 백금을 1000 Å 증착하여 형성시켰다. Li_xCoO_2 양전극 박막은 Pt/ $\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ 기판 위에 스펀 코팅을 하여 제작하였다. 기판 위에 구연산 졸을 스펀 코팅한 후에 형성된 막이 함유하고 있는 용매와 유기물을 제거해 주기위해 380°C로 유지된 전기로에서 15분간 건조시킨 후 산화물 막을 형성시키기 750°C로 유지된 전기로에서 10분간 열처리 하여 결정화시켰다.

이렇게 제작한 Li_xCoO_2 양전극 박막의 구조는 Ni 필터가 장착된 Cu-K α radiation을 사용한 MAC Science사의 M18XHF-SRA를 이용하여 $2\theta=10^\circ\sim 70^\circ$ 사이를 분당 16°씩 연속적으로 주사 하여 측정하였으며, 박막의 형상과 두께는 Hitachi사의 S800 주사 전자 현미경(SEM)을 통하여 관찰하였다.

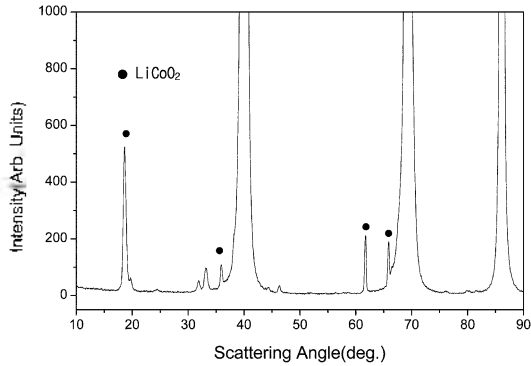
전기화학적 특성을 알아보기 위한 반쪽전지는 Ar 가스가 채워져 있는 건조 상자에서 제작하였다. 양전극은 제작한 박막을 etching 과정을 거쳐 크기가 1·1 cm²로 만들어 이용하였으며, 음극은 리튬 호일을 사용하였으며, 분리막은 유리-필터를 사용하였다. 전해질은 propylene carbonate (PC)와 ethylene carbonate (EC)를 부피비 1:1로 혼합한 용매에 1M LiClO_4 를 가용해되어 있는 것을 사용하였다.

전기화학적 특성 측정은 정전류 측정 시스템을 사용하였다. 정전류 측정 시스템을 이용한 전지의 충·방전 실험은 상온 에서 전류밀도를 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 홀려주며 3.0~4.2 V의 전압 영역에서 측정하였다.

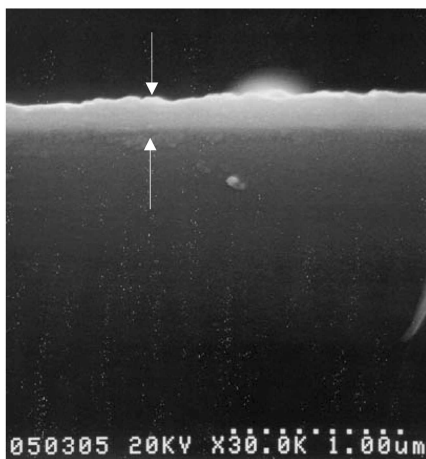
결과 및 고찰

얻어진 Li_xCoO_2 양전극 박막의 X-선 회절 분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보듯이 $2\theta=20^\circ$ 부근에 (003) peak가 잘 발달된 것을 볼 수 있으므로 박막이 잘 성장되었음을 알 수 있었으며, 이로부터 계산한 격자상수는 $a=2.83 \text{ \AA}$ $c=14.24 \text{ \AA}$ 이었다.

Fig. 2에는 얻어진 박막의 SEM 사진을 나타내었다.

Fig. 1. LiCoO₂ 박막의 X-선 회절 분석 결과.

(a)

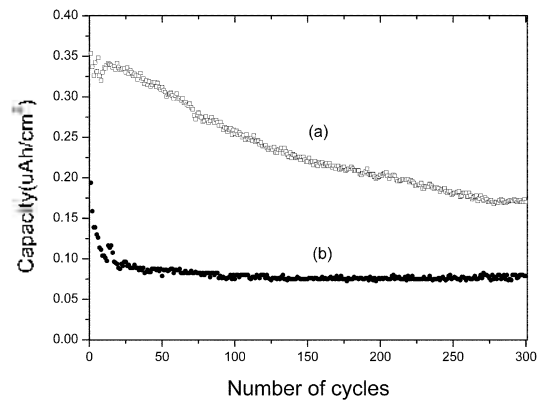


(b)

Fig. 2. LiCoO₂ 박막의 SEM 사진. (a) LiCoO₂ 박막의 표면, (b) LiCoO₂ 박막의 단면.

Fig. 2(a)에서 보듯이 박막의 표면은 빈 공간이 없이 잘 형성되어 있는 것을 확인할 수 있었으며, 성장된 박막의 두께는 약 200Å인 것을 볼 수 있으나 두께가 아주 균일하지는 않은 것을 알 수 있었는데 이는 스핀 코팅의 조건을 개선하면 보다 균일한 막이 형성되리라 본다.

제작된 LiCoO₂ 양전극 박막을 etching과정을 거친 후 전기화학적 특성을 알아 보기 위해 중방전 시험을 한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 중방전 측정 실험 결과 1차 충전용량은 48.35 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$ 이며, 1차 방전용량은 35 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$ 인 것으로 계산되는데 이는 이론치인 65 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$ 에 못 미치는 것이다. 이것은 아마도 LiCoO₂ 층과 Pt 전극간의 접촉저항이 큰 것과 LiCoO₂ 박막 내의 grain이 일정하지 못한데서 오는 용량의 손실 등에 기인하는 것으로 생각되어 지는데, 이중에서도 전자의 영향이 더 큰 것으로 생각되어진다. 이것은 초기 방전용량들에 비해서 이후의 방전용량이 25 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2\text{-}\mu\text{m}$ 이하로 떨어지는 것을 통해서도 알 수 있다. 따라서 향후에는 LiCoO₂ 층과 Pt 전극간의 접촉 저항을 줄일 수 있는 조건에 대한 연구가 이루어져야 할 것으로 생각된다. 사이클 특성도 방전 용량이 큰 경우(Fig. 3의 곡선 a)에서는 지속적으로 감소하는 것을 볼 수 있다. 그러나, 다른 시료의 경우 (a)의 경우보다는 방전 용량이 작으나 사이클 특성은 매우 좋은 것을 알 수 있었다. 이것도 앞서와 같이 LiCoO₂ 층과 Pt 전극간의 접촉 저항의 문제에 기인한다 하겠다. 따라서 방전용량을 향상시키기 위한 방안들에 대한 연구가 더욱 진행되어야 할 것이다.

Fig. 3. LiCoO₂ 박막의 방전용량.

본 연구를 통하여 지금까지 잘 시도가 되지 않았던 스펀 코팅법을 이용하여 마이크로 전지를 개발하기 위한 전단계로 양 전극 LiCoO_2 박막을 제작하고 그 특성을 알아보았다. 기존의 비싼 alkoxide 대신에 비교적 가격이 저렴한 구연산을 이용하여 박막을 제작하여 그 가능성을 보여 주었다 생각한다.

본 연구는 호서대학교 교내연구비의 지원으로 이루어진 것입니다.

인 용 문 헌

- Dudney, N. J.; Neudecker, B. J., *Current Opinion in Solid State Mat. Sci.*, **1999**, *4*(5), 479.
- Neudecker, B. J.; Dudney, N. J. and Bates, J. B., *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, *147*(2), 517.
- Bates, J. B.; Dudney, N. J.; Neudecker, B. J.; Ueda, A. and Evans, C. D., *Solid State Ionics*, **2000**, *135*, 33.
- Dutta, G.; Manthiram, A.; Goodenough, J. B.; Grenier, J. C., *J. Solid State Chem.*, **1992**, *96*, 123.
- Rougier, A.; Delmas, C.; Chadwick, A. V., *Solid State Comm.*, **1995**, *94*, 123.
- Delmas, C.; Saadoun, I., *Solid State Ionics*, **1992**, *53-56*, 370.
- Delmas, C.; Saadoun, I.; Rougier, A., *J. Power Sources*, **1993**, *43-44*, 595.
- Zhecheva, E.; Stoyanova, R., *Solid State Ionics*, **1993**, *66*, 143.
- Ueda, A.; Ohzuku, T., *J. Electrochem Soc.*, **1994**, *141*, 2010.
- Menetrier, M.; Rougier, A.; Delmas, C., *Solid State Comm.*, **1994**, *90*, 439.
- Hewston, T. A.; Chamberland, B. L., *J. Phys. Chem. Solids*, **1987**, *48*, 97.
- Lira-Cantu, M. and Gomez-Romero, P., *J. Electrochem. Soc.*, **1999**, *146*, 2029.
- Stribel, K. A.; Deng, C. Z.; Wen, S. J.; Cairns, E. J.; *J. Electrochem Soc.*, **1996**, *143*, 1821.
- Spahr, M. E.; Novk, P.; Haas, O.; Nesper, R., *J. Power Source*, **1997**, *68*, 629.
- Lee, Y. S.; Kumada, N.; Yoshio, M., *J. Power Source*, **2001**, *96*, 376.