

3차원 구조의 LiMn_2O_4 박막전극의 제조 및 전기화학적 특성

박보건, 유제혁, 박용준
경기대학교, 신소재공학과

Fabrication and electrochemical property of 3-dimensional LiMn_2O_4 thin film

Bo Gun Park, Jea Hyeok Ryu, Yong Joon Park
Kyonggi University, Advanced Materials Engineering

Abstract : 3D microbattery에 사용할 수 있는 LiMn_2O_4 3차원 박막전극을 제조하여 그 전기화학적 특성을 관찰하였다. 3차원 구조의 형성을 위하여 먼저 polystyrene(PS) microsphere를 platinum이 증착된 Si/SiO₂ 기판위에 dip-coating 방식으로 코팅시켜 template로 사용하였다. 그 위에 sol-gel법을 이용, 박막을 형성시킨 후 template를 제거하는 방식으로 LiMn_2O_4 3차원 박막전극을 형성하였는데 이때 solution은 Lithium acetylacetonate [$\text{Li}(\text{CH}_3\text{CO}-\text{CHCOCH}_3)$], Manganese(III) acetylacetonate [$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$]를 source물질로 1-butanol과 acetic acid를 solvent로 활용하여 제조하였다.

Key Words : microbattery, LiMn_2O_4 , microsphere, sol-gel, 3-dimensional

1. 서론

전자기술과 IT 기술의 발전은 산업사회를 정보화 사회로 변화 시켰고, 더 발전하여 이제는 유비쿼터스 사회의 진입을 눈앞에 두고 있다. 사용자가 시간과 공간에 제약 없이 네트워크에 접속하여 정보와 의사소통이 가능한 유비쿼터스 사회에서는 초소형화된 MEMS의 광범위한 활용이 필요하게 되었다. MEMS의 활용도가 높아지고 수요가 증가함에 따라서 시스템의 동력원 공급이 문제가 되었다.

기존의 동력원 공급 방법은 MEMS에 microscopic하게 공급되었으나 각종 MEMS device에 복합적인 형태가 요구되어 짐에 따라서 동력원을 MEMS device와 유사한 크기로 설계하는 것이 시도되었다. 하지만 2차원적인 박막 전지는 에너지 용량을 좌우하는 양극물질의 두께가 내부저항 등과 같은 이유로 한정되어 있기 때문에 MEMS device에 충분한 에너지를 공급하지 못하는 문제점이 있다. 이러한 문제점들을 극복하고자 1998년에 이미 제안된 3차원의 표면의 균일한 박막 구조를 따르면서 스퍼터링 기술, 레이저 제거 방법, 기상증착 또는 진공시스템에서의 증착법, spin coating, deep coating, electrostatic spray 등과 같은 방법들이 제안되었다

우리는 300nm 크기의 microsphere를 template으로 사용하고 sol-gel 법으로 박막을 증착하여 3차원 구조의 LiMn_2O_4 박막을 형성하였고, 그 박막의 형상과 전기 화학적인 특성을 평가 하였다.

2. 실험

LiMn_2O_4 solution을 제조하기 위해 source 물질로는 Lithium acetylacetonate [$\text{Li}(\text{CH}_3\text{CO}-\text{CHCOCH}_3)$], Manganese(III) acetylacetonate [$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$]를 사용하였으며 solvent로는 수분이 포함되지 않은 1-butanol과 acetic acid를 혼합하여 사용하였다. 이러한 solution은 Ar 분위기에서 10 시간 정도의 혼합 과정을 거쳤고, 0.2 μm 의 필터를 통과시켜 사용하였다. 박막 형성에 사용한 기판은 Pt/Ti/SiO₂가 150nm / 10nm / 300nm로 증착된 Si<100>이며, 이 기판위에 dip-coating 방법으로 300nm 크기의 Polystyrene(PS)을 코팅하여 template를 제작하였다. LiMn_2O_4 박막은 미리 준비해둔 PS가 코팅된 기판에 LiMn_2O_4 solution을 떨어뜨리는 dip-coating 방식으로 제조하였다.

이와 같은 방식으로 제조된 박막은 120 $^\circ\text{C}$ 에서 10분간의 열처리를 통하여 solvent를 제거하고 400 $^\circ\text{C}$ 에서 30분간 열처리를 통하여 기판위에 남아있는 PS를 모두 제거 하였다. 이 과정에서 PS가 제거된 부분은 void 형태로 남아 3차원 구조를 형성하게 된다. LiMn_2O_4 의 spinel 구조를 얻기 위하여 700 $^\circ\text{C}$ 에서 10분, 30분, 1시간동안 유지하여 열처리를 하였다.

제조된 박막은 Philips사의 X-ray diffractometer를 이용하여 구조분석을 실시하였고, SEM을 통하여 표면에 형성되는 구조적인 형태를 관찰하였다. 전기화학적 특성은 비이커 셀을 제조하여 측정을 하였다. 음극으로는 리튬 호일

을 사용하였으며, PC 용매에 1M의 LiClO_4 이 용해되어 있는 전해액을 사용하였다. 제작된 비이커 셀은 Wonatech사의 galvanostatic charge-discharge test system을 이용하여 전기화학적 특성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 Pt 기판위에 PS를 코팅한 이후의 모습이다. 그림에서 보는 것과 같이 PS가 기판위에 한 개의 층으로 균일하게 코팅되어 있는 모습을 볼 수 있다. 그림 2는 LiMn_2O_4 solution을 코팅한 이후 400°C까지의 열처리 과정을 마친 표면의 사진이다. PS가 모두 제거되고 LiMn_2O_4 의 박막만 남아 있는 것을 알 수 있다. 본 관찰결과 polystyrene(PS) microsphere가 성공적으로 template 역할을 하였음을 알 수 있으며 이를 통해 3차원 구조의 LiMn_2O_4 박막전극이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

제조된 박막은 완전한 spinel 구조형성을 위해 700°C에서 열처리 하였으며 그 전기화학적 특성을 관찰하였다.

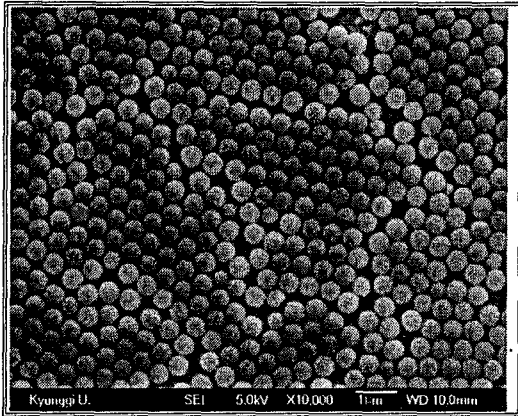


그림 1. PS coated Pt substrate

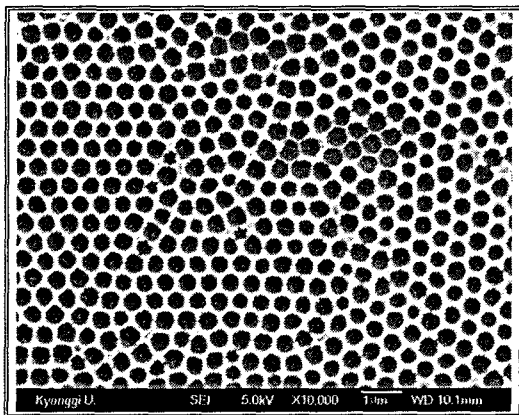


그림 2. after calcination at 400°C 30min

감사의 글

이 논문은 2007년 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (KRF-2007-314-D00108)

참고 문헌

- [1] M. Nathan, D. Golodnitsky, V. Yufit, E. Strauss, T. Ripenbein, I. Shechtman, S. Menkin, and E. Peled, "Three-Dimensional Thin-Film Li-Ion Microbatteries for Autonomous MEMS", *J of Microelectromechanical systems*, Vol.14, No 5, p. 879, 2005
- [2] K. Dokko, J. Sugaya, H. Nakano, T. Yasukawa, T. Matsue, K. Kanamura "Sol-gel fabrication of lithium-ion microbattery", *electrochemistry communications*, Vol. 9, p. 857, 2007
- [3] J. W. Long, B. Dunn, D. R. Rolison, and H. S. White "Three-Dimensional battery architectures" *Chem. Rev.*, Vol. 104, no. 10, p 4463, 2004
- [4] J. M. Lee, D. G. Lee, and J. H. Kim "Effects of the hydrophobicity of substrate on inverse opal structures of poly(pyrrole) fabricated by colloidal templating" *Macromolecules*, Vol. 40, p. 9529, 2007
- [5] Y. J. Park, J. G. Kim, M. K. Kim, H. T. Chung, H. G. Kim "preparation of LiMn_2O_4 thin films by a sol-gel method", *solid state ionics*, Vol. 130, p. 204, 2000