

# 재충전이 가능한 박막전지용 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 박막 전지의 전기화학 특성 분석

김주석 · 정현준<sup>†</sup> · 김찬수 · 주승기

서울대학교 재료공학부

(1999년 11월 16일 접수 : 2000년 6월 7일 채택)

## Analysis of Electrochemical Characteristics of the Rechargeable $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ Thin Film Battery

Joo-Seok Kim, Hunjoon Jung, Chan-Soo Kim and Seung-Ki Joo

School of Materials Science and Engineering, Seoul National University

(Received November 16, 1999 : Accepted June 7, 2000)

### 초 록

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박막전지의 충방전 사이클에 따른 용량 감소의 원인을 파악하기 위하여,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{1M LiClO}_4\text{-PC/Li}$  전지를 구성하여 충방전 사이클에 따른 AC impedance 분석을 수행하였다. 적절한 등가회로를 이용하여 비선형 최소자승 맞춤에서 얻은 값이 Impedance 측정 결과와 잘 일치하였다. 충방전에 따른 정전용량은 초기의 급격한 감소를 보인 이후 완만한 감소를 보였다. 충방전 사이클이 초기 70~100사이클까지는 저항 성분 중 양극/전해질 계면의 전하 전달저항 성분이 급격히 증가하다가 이후 안정된 값을 보임으로 초기 급격한 용량변화의 원인으로 파악되었다. 전하전달 저항이 안정된 이후에는 Warburg 저항이 충방전에 따라 조금씩 증가하였으며,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박막의 화학확산 계수가 사이클에 따라 초기  $5.15 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{sec}$ 에서 800 사이클이 지난 후  $6.3 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{sec}$ 로 점차 감소하는 것이 관찰되어 100 사이클 이후의 용량감소의 지배적 원인으로 파악하였다. Warburg 저항의 증가는 Jahn-Teller 변형 또는 Mn 용해에 의한 것으로 추정하였다.

**Abstract :** In order to investigate the origin of capacity fading with charge/discharge cycling in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin film battery, impedance studies have been performed with increasing cycling in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{1M LiClO}_4\text{-PC/Li}$  cells. The fitted values obtained from impedance data show good agreements with the experimental results. Especially, the element of charge transfer resistance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{liquid electrolyte}$  interface initially increased, and then saturated with increasing the charge/discharge cycles, which could explain the cause of initial abrupt capacity fading of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin film with cycling due to interfacial reaction. The steady capacity fading is caused by the increasing of Warburg resistance. The chemical diffusion coefficient of Li ions decreased from  $5.15 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{sec}$  at 1st cycles to  $6.3 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{sec}$  at 800th cycles, which attributed to the Jahn-Teller distortion/ Mn dissolution which diminishes tetrahedral sites necessary for Li diffusion in  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

**Key words :**  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , Thin film battery, Capacity fading, Li diffusivity

### 1. 서 론

전지 기술이 발달함에 따라 저전력으로 작동되는 노트북, 휴대전화, 칩카드 등의 휴대용 전자기기 등에 쓸 수 있는 재현성, 안정성을 가지면서 오래 쓸 수 있는 전지의 개발이 이루어지고 있으며, 특히, 전자 산업의 발전이 가져온 전자기기의 소형화 추세는 저전류와 저전압의 동력원으로서 의료용 초소형 구동장치, 메모리 백업용 전자소자등과 일체를 이루는 전고상으로 이루어진 Li 박막전지에 대한 요구가 증대하고 있다.

재충전이 가능한 Li 박막 전지로서 스피넬 구조(spinel structure)를 갖는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 을 양극으로 사용하는  $\text{Li/LiMn}_2\text{O}_4$

구조는 평탄한 방전 곡선, 높은 방전 전위, 긴 저장 수명, 넓은 작동 온도 범위, 그리고 자원의 풍부성과 무공해 물질이라는 장점으로 리튬 이온 전지(Li ion Battery)로 광범위하게 연구되어 왔다.<sup>1-3)</sup> 그러나, 스피넬  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 은 반복적인 리튬 이온의 삽입과 제거는 충방전 과정에서 전지 용량이 감소한다는 문제점을 갖고 있다.<sup>4,5)</sup> 이러한 반복적인 충방전 사이클링에 따른 용량 감소의 원인은 아직 명확하게 규명되지 않았으나, Mn의 액체 전해질에 용해되는 spinel dissolution,<sup>18)</sup> 그리고 spinel에서 부분적으로 tetragonal 상이 생성되어 격자 불안정을 일으키는 Jahn-Teller distortion<sup>6,7)</sup> 등에 기인하는 것으로 보고되어 있다.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 충방전 사이클에 따른 용량 감소의 원인은 이처럼 화학적, 결정구조의 측면으로 파악할 수도 있으나, 직접 충방전 과정에서 전지 작동을 이루는 전기 화학적 변화를 입체

<sup>†</sup>E-mail : hunjoon1@snu.ac.kr

스를 이용하여 적절한 등가회로를 적용, 변화 성분을 파악하여 충방전 사이클에 따른 용량 감소 원인을 규명하는 것도 유용한 방법이 될 수 있다.

따라서, 본 연구에서는 궁극적으로 전고상 박막전지의 전기 화학적 특성을 파악하는 것을 목적으로 하지만, 전고상 박막전지의 경우, 각 구성성분이 특성에 미치는 효과를 구별하여 나타 내기가 어렵다. 따라서, 이에 대한 선행 연구로서, 고체 전해질 대신 특성이 잘 알려진 액체 전해질을 이용하여,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 양극 특성을 파악하려고 하였다. 이를 통해서, 전고상 형성시의 전해질 박막과 음극 박막 및 이들의 계면이 양극 박막에 주는 효과를 배제하여 양극 박막의 충방전에 따른 특성을 파악할 수 있다. 위 목적을 위하여  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박막을 액체 전해질과 금속 음극을 이용,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/1\text{M LiClO}_4\text{-PC/Li}$  전지를 구성하여 충방전 실험을 수행하고, 충방전 사이클에 따라 Impedance 분석을 행하였다. Impedance 응답특성 결과와 전기화학셀을 구성하는 성분의 알려진 impedance 값을 이용하여 이에 부합하는 적절한 등가회로를 설정하였고, 충방전에 따른 성분 변화와 용량감소를 관찰하여 이들 사이의 관계로부터 용량 감소의 원인을 분석하였다.

### 2. 실험 방법

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박막은 RF 마그네트론 스퍼터링 법에 의해 제작되었다. 타겟 제작을 위하여 출발 원료로서 전해  $\text{MnO}_2$  (Yakuri Pure Chemical)와  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Junsei Chemical)를 사용, 각각의 양이온 몰 비를 칭량하여 혼합하였다. 이 혼합분말을  $700^\circ\text{C}$ , 공기분위기에서 3시간 하소하여  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 를 얻고 분쇄하여, 결합제로서 중량비 1%의 폴리비닐알콜(PVA)을 첨가한 후 상온 압축, 성형하여  $900^\circ\text{C}$ , 공기 분위기에서 5시간 고상 소결하여 기계적 강도가 좋은 타겟을 제작하였다.

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극 박막은 Pt(1000Å)/ $\text{SiO}_2$ /Si 구조의 기판에 약 2000Å의 두께로 증착하였는데, 초기 진공을 약  $10^{-6}$  Torr 이하 까지 배기한 후, 5 mTorr의  $\text{Ar/O}_2$  (= 7/3) 기체 분위기에서 150 W의 RF 전력으로 시편을 제작하였다. 증착된 비정질상을 스피넬 상으로 결정화시키기 위하여  $750^\circ\text{C}$ , 공기 분위기에서 1 시간동안 열처리를 행하였다.

고상 소결된 타겟용 분말과 증착 후 열처리된 박막의 상형성을 분석하기 위하여, X-ray diffractometer(Cu Target, 10 kW, Rigaku)를 이용하여 X-ray 회절 분석을 수행하였다.

증착된 박막에 의하여 초기 방전 용량의 변화와 충방전 사이클링 회수에 따른 전기 화학적 특성을 분석하기 위하여, 금속 Li를 음극 물질로, 1M  $\text{LiClO}_4\text{-PC}$  (propylene carbonate) 액체 전해질을 사용한 측정 전지를 제작하였다. 사용된 액체 전해질에 불순물로 함유될 수 있는 수분을 제거하기 위하여 액체 전해질에 Li 금속 조각을 넣어 충분히 교반한 후 filtering 처리를 한 후 사용하였다. 충방전 실험은 컴퓨터로 제어되는 전류 공급기(Current Source, Keithley 220)과 직독형 전압계 (Digital nanometer, Keithley 181)를 사용하여 정전류 방식으로 행하였다. 전지 반응의 속도론적 고찰을 위해 임피던스 분석기(Zahner Elektrik, Im5d)를 사용하여 교류 임피던스 분석을 행하였다. 양극 박막의 임피던스는 5 mHz~1 MHz 범위에서 5 mV의 교류 전압을 가하여 측정하였다. 본 연구에서 수행된 모든 측정은 Ar 분위기의 Glove Box 내에서 이루어졌다.

### 3. 결과 및 토론

Fig. 1에  $900^\circ\text{C}$ 에서 5시간 열처리 후  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  powder와

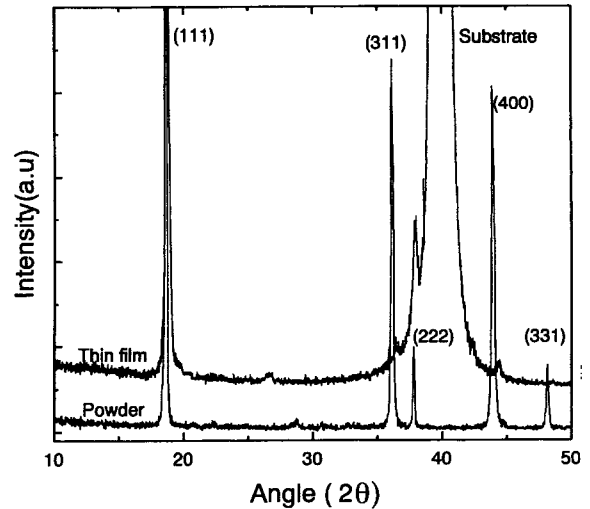


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of thin film  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and powder  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Substrate represent Pt current collector (111) peak.

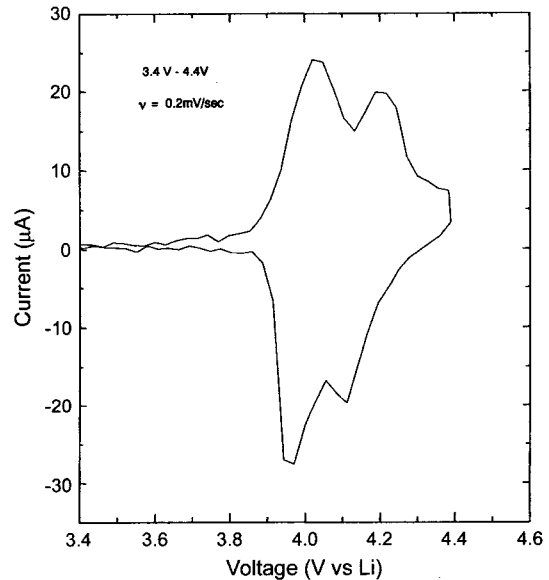


Fig. 2. Cyclic voltametry curves of thin film  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel phase in 1M  $\text{LiClO}_4$  solution in PC ( $v = 0.2 \text{ mV/sec}$ )

sputtering 후  $700^\circ\text{C}$ 에서 30분간 열처리 한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박막의 X-ray 회절 패턴을 비교하여 함께 나타내었다.  $900^\circ\text{C}$ 에서 5시간 열처리 후  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  powder에서는 spinel 단일상이 형성되었고, 격자상수  $a = 8.2255\text{Å}$ 으로서 문헌에 보고된 값(17)과 비슷한 값을 보였다. 박막에서는 기판에 current collector로 사용되는 Pt peak이 결정화된 박막 spinel 상과 함께 나타나 있다. 결정화된  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박막의 격자상수는  $a = 8.1237\text{Å}$ 으로서 분말의 경우보다 약간 작은 값으로 나왔다. 이는 current collector로 사용되는 바닥층의 Pt( $a = 3.9231\text{Å}$ )와의 adhesion에 의한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박막에 압축응력(compressive stress)이 작용한 결과로 추정된다.

Fig. 2에 cyclic voltametry의 결과를 나타내었다. scan rate는  $0.2 \text{ mV/sec}$ 의 조건으로 측정하였는데, 4.05 V와 4.23 V에서 각각 redox peak이 나타나고 있다. 충전시와 방전시의 peak이 shift 되는 것으로 나타나는데, 이는 전극에서의 전해질과의 계

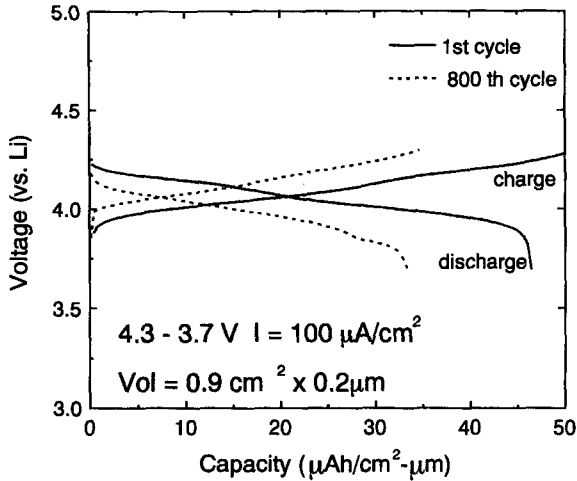


Fig. 3. Galvanostatic charge/discharge characteristics of thin film  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel in 1 M  $\text{LiClO}_4$  in PC solution within 3.7~4.3 voltage range. Solid lines are first cycle and dotted lines are 800th cycle. Current density is  $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  volume is  $0.9 \text{ cm}^2 \times 0.2 \mu\text{m}$ .

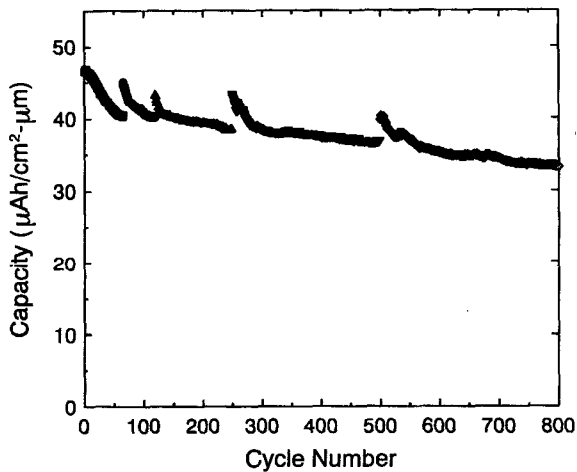


Fig. 4. Capacity vs. cycle number profiles of thin film  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  within 3.7~4.3 voltage ranges. After each 70, 120, 250, 500, 800 cycle impedance measurements were conducted.

면반응과 전극내부의 확산 반응으로 이루어지는 전극의 kinetics가 충전과 방전과정에 따라 동일하지 않다는 것을 추정할 수 있다.

Fig. 3에 정전류법(galvanostatic)에 의한 충방전 테스트 결과를 초기 사이클과 800번째 사이클을 비교하여 나타내었다. 초기 discharge 곡선에 따르면, 약 4 V 영역에서 2개의 plateau가 관찰되고 있는데, 이는 spinel 단위 cell당 8개의  $\text{Li}^+$ 가 존재하는데 초기 4개와 나중 4개의  $\text{Li}^+$ 의 spinel 구조에서 결합력이 다르기 때문에 2개의 plateau로 나누어진다고 알려져 있다.<sup>17)</sup>  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 이론밀도( $\rho = 4.281 \text{ g}/\text{cm}^3$ )로부터  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박막의 두께와 면적( $t = 0.2 \mu\text{m}$ ,  $A = 0.9 \text{ cm}^2$ )을 고려하여 이론용량을 계산하면  $61.7 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$ 이 된다. 실제  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 에서 완전 충전시  $x$ 가 0.8이므로 이에 해당되는 이론 용량은  $49.4 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$ 로 계산되는데 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 실제 방전 곡선에서 초기용량은  $46 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$ 으로 나타나 이론 용량에 가까운 값을 나타내었다.

충방전 사이클에 따르는 용량 변화를 파악하기 위하여 정전

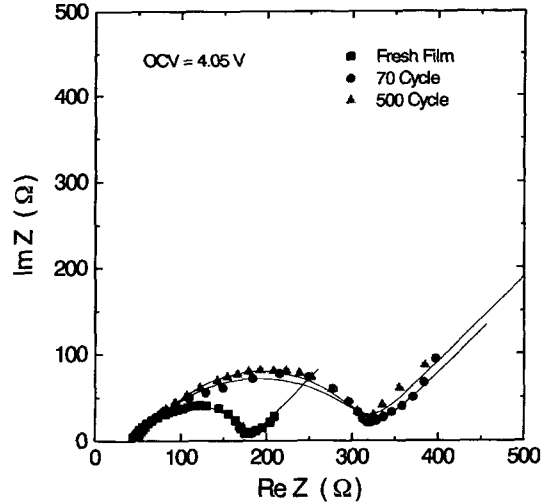


Fig. 5. Typical Nyquist plots obtained after fresh and 70, 500 cycle test. Each test was conducted at 4.05 V within 1 MHz~5 mHz frequency range.

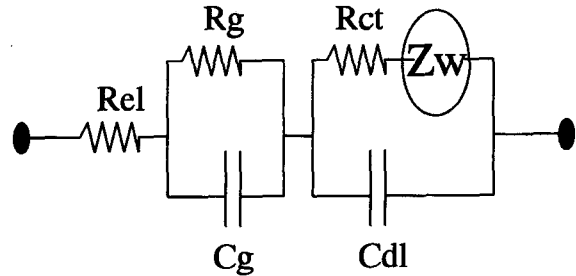


Fig. 6. Equivalent circuit of Pt/ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /1M  $\text{LiClO}_4$ -PC/Li cell used for NLLS fitting. Each element represent electrolyte resistance( $R_{el}$ ), contact resistance and capacitance( $R_g$ ,  $C_g$ ), charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ), Warburg impedance( $Z_w$ ), and double layer capacitance( $C_{dl}$ ).

류법에 의하여 800 cycles까지 충방전 실험을 하였고, 각 사이클에 따라 보여준 용량변화를 Fig. 4에 나타내었다. 충방전 사이클이 증가하면서 초기 70 사이클까지 용량 감소가 심하다가 그 이상의 감소량이 점진적으로 줄어드는 경향을 보이고 있는데, 이러한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박막의 용량 감소 원인으로서 Jahn-Teller distortion에 의한 부분적인 구조의 손상,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 Mn 이온의 용해, 전해질의 산화 등을 들 수 있다.<sup>14)</sup> 이 변화의 원인을 파악하기 위하여 교류 임피던스를 수행하였다.

Fig. 5에 4.05 V에서의 cycling에 따른 교류 임피던스 응답 결과를 나타내었다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 반원은 중심이 실수 축에 위치한 정확한 반원의 형태에서는 약간 벗어난 형태를 보인다. 이러한 현상은 이온들이 이동을 위하여 넘어야 할 에너지 장벽이 일정하지 않고 분산되어(distributed element) 있기 때문이며, 주로 고체 상태의 여러 입자로 이루어진 물질에서 나타난다고 알려져 있다.<sup>10)</sup> 이를 보완하기 위하여 고상의 전극과 관련된 성분은 CPE(constant phase element)를 등가회로(equivalent circuit)에 넣어 Impedance 결과를 분석하였다. 측정값을 모사하기 위해서 Randel<sup>6)</sup>에 의하여 제안된 등가회로를 보완한 Fig. 6과 같은 등가 회로를 구성하여 실험값을 비선형 맞춤(NLLS, nonlinear least square fitting)을 통하여 전지 반응에 관련된 속도론적 인자들을 ( $R_{el}$ ,  $R_g$ ,  $C_g$ ,  $R_{ct}$ ,  $C_{dl}$ ,  $Z_w$ ) 구할 수 있었다. 비선형 맞춤에 의하여 근사된 응답은 Fig. 5에 실선

으로 표시하였으며, 등가회로에서 얻은 맞춤 값들이 측정값과 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. Fig. 6의 등가 회로에서  $R_{ct}$ 은 전해질의 저항 성분이며,  $R_g$ ,  $C_g$ 는 양극의 입자간 접촉/입경계에 따른 저항과 capacitance 성분이며,  $R_{ct}$ 는 전하전달저항(charge transfer resistance)으로 계면 반응에 따른 저항 성분이다.  $C_{dl}$ 은 전극/전해질 계면에서의 double layer capacitance이며,  $Z_w$ 는 Warburg 복소 임피던스로 리튬 이온의 확산에 기인하는 성분이다.

등가회로에서 얻은 저항 성분에 해당하는 값, 즉,  $R_{el}$ ,  $R_{ct}$ ,  $R_g$ ,  $Z_w$ 과 capacitance에 해당하는 값,  $C_{dl}$ ,  $C_g$ 를 사이클에 따른 변화를 Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었다. 초기 충방전 사이클에서 70 사이클까지 사이클 횟수가 증가할수록 전하전달저항( $R_{ct}$ ) 값이 증가하다가 다시 안정된 값을 갖는 경향을 볼 수 있다. 전

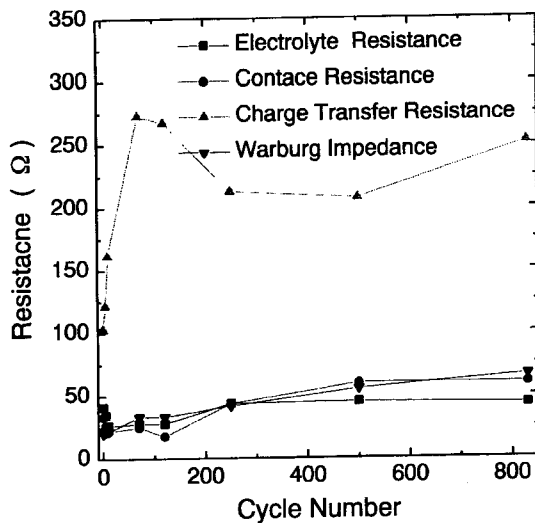


Fig. 7. Resistance vs. cycle number profiles of electrolyte resistance, contact resistance, charge transfer resistance, and warburg impedance obtained at each 0, 5, 10, 70, 120, 250, 500, 800 cycle. Numerical values were calculated by NLLS fitting by using of equivalent circuits.

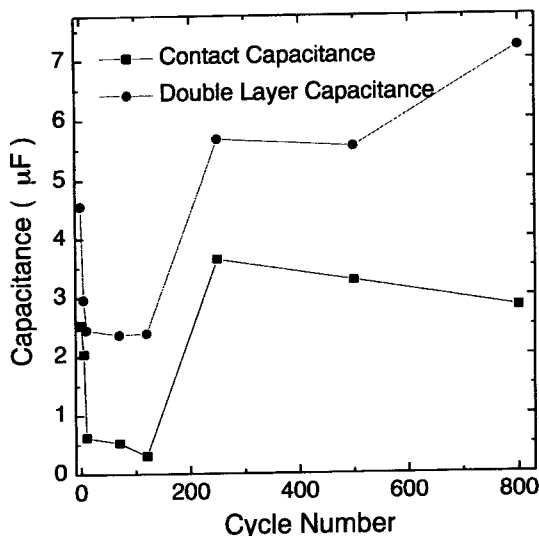


Fig. 8. Capacitance vs cycle numbers profile of thin film  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  measured at 4.05 V. Square (■) represents contact capacitance and circle (●) represents double layer capacitance.

해질과 양극의 접촉 저항 값은 전체적으로  $50\Omega$  이하의 값을 나타내며, 초기 사이클에서 약간의 변화를 보일 뿐 사이클에 따라 오차 범위에서 큰 변화는 나타내지 않고 있으며, 이는 보고된 값(6)과 비슷한 값이다. 그러나, Warburg 저항은 사이클이 증가할수록 조금씩 계속 증가하는 경향을 나타내고 있다. Fig. 4의 용량 변화를 보면, 초기 70 사이클까지의 큰 폭의 용량 변화는 전하전달 저항에 의한 효과와 관련이 있음을 알 수 있다. 즉, 전극/전해질의 전지 구성에서 충방전 사이클에 의하여 불안정한 전지 상태가 충방전에 의하여 평형상태로 전이하는 것으로 이해할 수 있다. 초기의 불안정한 전지 상태는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 구조, 또는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  전극/전해질 계면에서 Li의 입출입에서 Li 과량의 성분 때문에 나타나는 것으로 이는 초기 충방전 사이클과정에서 Mn/Li이 전해질로의 용해되어 평형 상태로 변화되는 것이다. 이 변화가 초기 70~100사이클에서의 용량 변화를 나타내는 것이며, Impedance 응답에서 전하전달 저항의 변화로 나타나는 것이다. 이와 같은 변화는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 조성에 영향을 주게 되어, 사이클에 따른 전극 저항의 변화가 초기에 나타남을 Fig. 7에서 확인할 수 있다. 따라서, 사이클에 따른 초기 용량 감소의 주요한 원인은 액체 전해질과 양극사이의 계면에서 일어나는 반응에 의하여 지배되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 8에 나타난 double layer capacitance와 contact capacitance 성분의 변화를 보면 처음에 감소했다가 100 cycle 후 다시 증가하여 다시 안정되는 경향을 보이고 있다. 이는 앞의 전하 전달 저항의 변화에 따른 capacitance 성분의 변화이며 전해질과의 표면 반응에 의한 것이다.

하지만, 전하 전달 저항이 안정된 값을 보이는 70~100 충방전 이후에는 Fig. 5에서 알 수 있듯이 충방전 사이클이 진행됨에 따라 방전 용량이 조금씩 감소함을 보여주고 있다. 이는 Fig. 7의 Warburg 저항의 변화에 의하여 설명된다.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박막에서  $\text{Li}^+$ 의 확산에 의한 Warburg Impedance는 사이클에 따라 조금씩 증가하여, 초기  $21\Omega$ 에서 800 사이클에서는  $66\Omega$ 로 증가하였다.

이 변화의 의미를 파악하고자 Ho 등(6)의 모델에 제안된 다음 식을 이용하여, 충방전 사이클 변화에 따른 Li 이온의 화학 확산 계수를 Fig. 9에 나타내었다.

$$\tilde{D}_{Li} = \frac{d^2}{(C_l A_w)^2} \quad (1)$$

$$\frac{dV}{dx} = \frac{Fda}{V_m C_l} \quad (2)$$

여기서,  $A_w$ 는 Warburg Impedance  $Z_w$ 의 계수이며,  $C_l$ 는 limiting capacitance,  $F$ 는 Faraday 상수,  $V_m$ ,  $a$ ,  $d$ 는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박막의 몰부피와 면적, 두께이다.  $dV/dx$ 는 coulometric titration 결과로부터 얻을 수 있는 값으로서 문헌에 보고되어 있는 값(7)을 사용하여 limiting capacitance를 구하는데 사용하였다.

화학 확산계수는  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 의 조성  $x$ 에 의하여 변할 수 있으나, 본 실험에서는 조성의 변화에 따른 화학 확산계수의 변화를 배제하고자 개회로 전압(open circuit voltage)을 4.05 V ( $x=0.5$ )로 일정하게 유지하였다. Fig. 9에 결과에 따르면, bulk의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 화학확산 계수  $9 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{sec}$ 보다 작은  $10^{-11} \text{cm}^2/\text{sec}$ 에서  $10^{-12} \text{cm}^2/\text{sec}$ 의 범위의 값을 나타내며 사이클에 따라 초기  $5 \times 10^{-11} \text{cm}^2/\text{sec}$ 에서 800 사이클이 지난 후  $6.3 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{sec}$ 로 점차 감소하고 있다. 화학 확산계수는 spinel 구조의 비어 있는 tetrahedral site에 의해 지배되는 것으로 알려져 있고, 충방전 사이클이 커짐에 따라 화학 확산계수가 감소하는 것은 Li

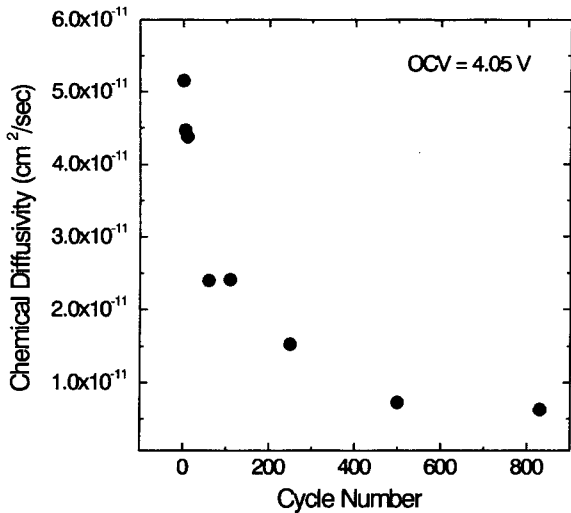


Fig. 9. The variation of chemical diffusivity of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin film as a function of cycle number at open circuit voltage(OCV) of 4.05 V.

이 이용할 수 있는 tetrahedral site에 변화가 생겼다는 것을 의미한다.

충방전에 따른 화학 확산계수의 감소는 두 가지 측면에서 설명될 수 있다. 첫째, 개회로 전압을 일정하게 유지한 조건에서, 다른 양이온/산소이온에 조성 변화가 없다는 가정을 한다면, 사이클에 따라 Jahn-Teller distortion에 의한 spinel 구조의 변형에 의하여 화학 확산계수가 감소할 수 있다는 것이다. 이에 따라 용량감소의 원인을 Jahn-Teller distortion에 의한 spinel 구조의 변형으로 파악할 수 있다. 둘째로는, 조성 변화에 따른 화학 확산계수의 변화를 배제하고자 개회로 전압을 4.05 V ( $x = 0.5$ )로 일정하게 유지했다 하더라도, 충방전 사이클 과정에서 액체 전해질로 Mn dissolution이 일어났다면, 충방전 사이클이 진행됨에 따라 Mn deficient 상태의  $\text{LiMn}_{2-y}\text{O}_4$  구조가 형성되어 spinel 구조의 변형을 가져온다. 이 또한 화학 확산계수의 감소 원인이 될 수 있고, 충방전에 따른 전지의 용량 감소를 설명할 수 있다.

이 두 가지 원인 중 어떤 효과가 지배적인지 구별하지는 못하지만, 결론적으로, 초기 급격한 용량 감소는 전극/전해질 계면에서 전하전달 저항에 의하여 발생하고, 전극/전해질 계면의 전하전달 저항이 안정 값에 이른 70~100사이클 이후의 완만한 용량감소는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 Warburg 저항이 조금씩 증가하는 것으로, 이는 Jahn-Teller distortion에 의한 spinel 구조의 변형이나, 충방전에 의한 Li insertion/extraction과정에서 Mn dissolution이 일어나  $\text{LiMn}_{2-y}\text{O}_4$ 의 조성으로 조금씩 바뀌기 때문이라고 파악된다.

또한, bulk의 확산계수보다 박막에서 더 작은 화학확산계수가 나타나는 것은  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박막의 격자상수가 bulk( $a = 8.2255\text{\AA}$ ,  $V = 556.5\text{\AA}^3$ )에서보다 작은 값( $a = 8.1237\text{\AA}$ ,  $V = 536.1\text{\AA}^3$ )을 가지기 때문에 Li의 확산 통로인 tetrahedral site의 크기가 감소하는 것으로 여겨진다.

#### 4. 결 론

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 박막전지의 충방전 사이클에 따른 용량 감소의 원

인을 파악하기 위하여  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{IM LiClO}_4\text{-PC/Li}$  전지를 구성하여 사이클에 따른 Impedance 분석을 수행하고 적절한 등가회로 분석을 통하여 용량 감소의 원인을 파악하고자 하였다.

등가회로에 얻은 각 맞춤값들은 impedance 분석 결과와 잘 일치하였으며, 저항 성분 중 charge transfer resistance에 해당하는 성분이 약 70~100 사이클까지 증가하다가 그후 안정된 값을 나타내어 사이클에 따른 초기 용량의 급속한 감소의 주요한 원인은 액체 전해질과 양극사이의 계면에서 일어나는 반응에 의하여 지배되고 있음을 알 수 있다.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 박막의 화학확산 계수가 사이클에 따라 Jahn-Teller distortion에 의한 spinel 구조의 변형 또는 충방전에 의한 Li insertion/extraction 과정에서 Mn dissolution이 일어나  $\text{LiMn}_{2-y}\text{O}_4$ 의 조성으로 조금씩 바뀌기 때문이라고 파악하였다.

#### 감 사

서울대학교 신소재박막가공 및 결정성장연구센터를 통한 한국과학재단 우수연구센터 지원금에 의한 것입니다.

#### 참고문헌

1. R. Koksang, J. Barker, H. Shi, and M. Y. Sa, *Solid State Ionics* **84**, 1 (1996)
2. M. M. Thackeray, W. I. F. David, J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull., Solid State Ionics*, **17**, 785 (1982)
3. R. J. Gummow, A. de Kock, and M. M. Thackeray, *Solid State Ionics*, **69**, 59 (1994)
4. Y. -M. Choi, S. -I. Pyun, S. -I. Moon, *Solid State Ionics*, **89**, 43 (1996)
5. Y. -M. Choi, S. -I. Pyun, *Solid State Ionics*, **99**, 173 (1997)
6. C. Ho, I. D. Raistrick, and R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* **127**, 333 (1980)
7. S. Bach, J. Farcy, J. P. Pereira-Ramos *Solid State Ionics* **110**, 193 (1998)
8. G. X. Wang, D. H. Bradhurst, H. K. Liv, S. X. Don, *Solid State Ionics* **120**, 95 (1999)
9. Y. -M. Choi, S. -I. Pyun, J. -S. Bae, S. -I. Moon, *Journal of Power Sources*, **56**, 25 (1995)
10. Jie Guan, Meilin Liu, *Solid State Ionics*, **110**, 21 (1998)
11. J. Molenda, W. Kuczka, *Solid State Ionics*, **117**, 41 (1999)
12. J. B. Goodenough, M. M. Thackeray, W. I. F. David and P. G. Bruce, *Rev. Chim. Miner. Electrochemical Society* **21**, 435 (1984)
13. J. C. Hunter, *J. Solid State Chem.* **39**, 142 (1981)
14. A. Mosbach, A. Verbaere, and M. Tournoux, *Mater. Res. Bull.* **18**, 1375 (1983)
15. G. Rousse, C. Masquelier, J. Rodriguez-Carvajal, and M. Hervieu, *Electrochemical and Solid State Letters*, **2**, 6 (1999)
16. R. J. Gummow, and M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1178 (1994)
17. J. M. Tarascon, W. R. Mckinnon, F. Coowar, T. N. Bowmer, G. Amatucci and D. Guyomard. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1421 (1994)
18. Dong. H. Jang, Young J. Shin, and Seung M. Oh, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2204 (1996)
19. Y. -S. Park, S. -H. Lee, B. -L. Lee, and S. -K. Joo, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2**, 58 (1999)