

# 졸-겔 방법을 이용한 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 박막 이차 전지 제작 및 전기화학적 특성 조사

이중한 · 김광주\*

건국대학교 물리학과, 서울 143-701

(2011년 2월 23일 받음, 2011년 3월 20일 수정, 2011년 3월 21일 확정)

졸-겔(sol-gel) 방법을 이용하여 스피넬(spinel) 구조의 산화물  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박막을 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 제작하여 그 구조적 성질 및 이차 전지 전기화학적 특성을 조사하였다. 박막에서의 Li/Mn 몰비(molar ratio)가 0.5 미만일 경우 박막에  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  상뿐만 아니라  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  상이 존재함이 관측되었다.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박막을 이용한 반전극(half cell) 전지를 제작하여 충전-방전 순환 과정을 반복수행 하였고, 과정 시작 전후에 X-ray diffraction 및 Raman spectroscopy 측정을 통하여 과정 중 발생하는 박막의 구조적 성질 변화를 조사하였다. 순수한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박막 전지의 경우 충전-방전 횟수가 증가함에 따라 방전 용량은 서서히 감소하여 300회에 이르러서는 초기 용량의 72%로 줄어들었다. 이와 같은 결과는 충전-방전 과정 중 스피넬 구조의 사면체 자리로부터 탈리되었다가 다시 삽입되는  $\text{Li}^+$  이온 수의 감소 및 이에 따르는  $\text{Mn}^{4+}$  이온 수 증가와 관련이 있는 것으로 해석된다. 또한, 순환 횟수가 증가함에 따라 박막 내에  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  상의 밀도가 점차 증가함이 관측되었다.

주제어 :  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 졸-겔, 산화물, 박막, 2차 전지, 구조적 성질

## I. 서 론

리튬(lithium) 이온 이차 전지(rechargeable battery)는 기존의 다른 종류의 전지들에 비하여 높은 작동 전압, 높은 방전 용량, 긴 수명 등의 장점을 갖고 있으며, 현재  $\text{LiCoO}_2$ 가 양극(cathode) 물질로 이용되는 이차 전지가 다양한 휴대용 전자-통신 기기들의 전원으로 사용되고 있다. 최근 휴대용 기기의 급격한 기술 발전을 주도하고 있는 스마트폰, 태블릿(tablet) PC 등에서는 해상도와 명암, 대비 등이 크게 향상된 4~10인치(inch)의 액정표시장치(LCD) 및 1 GHz 이상의 동작 속도를 갖는 두 개의 중앙처리장치(dual-core CPU)가 내장됨에 따라 기기를 원활히 구동하기 위하여 기존의 이차 전지에 비하여 긴 수명, 단위 질량 또는 단위 부피당 더 높은 방전 용량을 갖는 새로운 이차 전지를 필요로 하고 있다. 또한 하이브리드 자동차, 전기 자동차 등의 에너지원으로  $\text{LiCoO}_2$  물질에 비하여 더욱 안전하고 저렴하며 친환경적인 이차 전지의 개발은 중요한 연구주제로 여겨지고 있다.

이와 같은 차세대 이차 전지 조건을 충족시킬 수 있는 물질들 중 스피넬(spinel) 구조를 가지는 산화물  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는

층상(layer)구조를 가지는  $\text{LiCoO}_2$ 에 비하여 안전성, 무독성, 낮은 원료 가격의 장점뿐만 아니라 높은 전압(~4V)에서 동작할 수 있어  $\text{LiCoO}_2$ 를 대체할 물질로 많은 연구 관심을 끌고 있다 [1,2]. 그러나  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 충전-방전 과정이 반복됨에 따라 기존의  $\text{LiCoO}_2$ 에 비하여 용량 감소가 빠르게 진행됨이 보고되고 있으며 [3], 이러한 현상에 대한 학문적 이해 및 가능한 극복 방법을 찾기 위한 연구의 필요성이 대두되고 있다 [4-8]. 이와 같은 연구들은 그 대부분이 상용 이차 전지를 구성하는 파우더(powder) 물질에 관한 것으로서 그 전지 충전-방전 특성 조사의 경우 결합제(binder), 도전재(conductor) 등의 불순물 첨가가 불가피하며 이들이 전지 특성에 미치는 영향으로 인하여 전지 물질 고유의 특성에 대하여 잘못 이해될 가능성이 존재하게 된다. 따라서 전지 물질 만에 의하여 나타나는 충전-방전 특성 조사를 위해서는 파우더 보다는 박막 물질이 더 바람직하다고 볼 수 있으며, 박막 물질 자체도 초소형 전지 등에 응용될 수 있어서 그 연구의 의미가 증대되고 있다.

본 연구에서는 졸-겔(sol-gel) 방법을 이용하여 스피넬  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박막을 제작하여 그 구조적 성질을 조사하였으며, 또한,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박막을 양극(cathode)으로 하는 반전극(half

\* [전자우편] kjkim@konkuk.ac.kr

cell) 전지를 제작하여 그 전기화학적 특성을 조사하였다.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박막은 magnetron sputtering [9], chemical vapor deposition [10], e-beam evaporation [11], pulsed-laser deposition [12] 등을 이용하여 제작가능함이 보고되었는데, 이런 방법들은 조성비를 조절하기 어렵고, 제작 속도가 느리며, 높은 제작비용이 요구되는 등의 단점이 있는데 반하여, 졸-겔 방법은 조성비 조절이 용이하고, 박막 제작 속도가 빠르며, 제작비용이 저렴하다[13]. 전지의 충전-방전 순환 과정이 지속됨에 따르는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박막 전극의 구조적 성질 변화를 조사하기 위하여 일정한 순환 횟수가 경과된 전극들에 대하여 X-ray diffraction (XRD) 및 Raman spectroscopy 측정을 수행하여 순환 과정 전에 측정된 결과와 비교분석하였다.

## II. 실험방법

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박막 시료는 스펀코팅(spin-coating) 방법을 이용하여 제작되었으며, 그 선구 용액은 manganese (II) acetate tetrahydrate  $((\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich, purity  $\geq 99\%$ )와 lithium acetate  $(\text{CH}_3\text{COOLi}$ , Aldrich, purity  $\geq 99.99\%$ ) 분말을 2-methoxyethanol  $(\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$ , Aldrich, purity  $\geq 99\%$ )과 monoethanolamine  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , Fluka, purity  $\geq 99\%$ )을 혼합하여 만들어진 용매에 넣고  $200^\circ\text{C}$ 에서 1 시간 동안 용해시켜 얻었다. 이와 같이 얻어진 선구용액을 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에서 4,000 rpm으로 20초 동안 스펀코팅 한 후 용매와 유기물을 제거하기 위하여  $300^\circ\text{C}$ 에서 5분간 열처리 하였다. 이와 같은 과정을 10회 반복하여 얻어진 선구박막을 공기 중  $700^\circ\text{C}$ 에서 6시간 동안 후열처리 하였다. 박막 코팅에 앞서 기판은 초음파 세척기 안에서 아세톤 및 메탄올로 세척하였다. 이러한 공정을 거쳐 제작된 박막은 scanning electron microscopy (SEM) 측정을 통하여 그 두께가 약 250 nm 정도 됨을 확인하였다.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박막의 실질적인 Li/Mn 몰비(molar ratio)는 inductively-coupled-plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) 측정을 통하여 확인하였는데, 이를 통하여 박막의 몰비는 선구용액에서의 값에 비하여 약 10% 낮게 나타남이 확인되었다.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박막의 구조적 성질 조사를 위하여 Cu K $\alpha$  선을 이용한 XRD 및 Al K $\alpha$  선을 이용한 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 측정이 수행되었다.

$\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박막의 전기화학적 특성 조사를 위하여 비커 형(beaker-type)의 반전극(half cell) 전지를 제작하였다. 전지는 Ar 분위기의 글로브 박스(glove-box)에서 제작되었고 기준 전극(reference electrode)으로는 Li 금속 막(foil)을, 전해액(electrolyte)으로는 ethylene carbonate ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$ )와 diethyl carbonate  $((\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{CO})$ 가 1:1 vol.%로 혼합된 용매에 1 몰의  $\text{LiPF}_6$ 가 용해된 용액을 사용하였다. 이렇게 제작된 전지는  $0.1 \text{ mAcM}^{-2}$ 의 전류 밀도로 3.5~4.2 V의 전압 범위에서 충전-방전 순환 과정을 300회까지 반복하였다. 각 충전 및 방전 전환 전압(cutoff voltage)에서는 전류 밀도가  $0.03 \text{ mAcM}^{-2}$ 로 감소할 때까지 정전압 상태를 유지하였다.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박막 전극의 충전-방전 순환이 진행됨에 따르는 그 구조적 성질의 변화를 조사하기 위하여 일정한 순환 횟수가 경과된 시료에 대하여 XRD 및 Ar-ion 레이저(514 nm)를 이용한 Raman spectroscopy 측정을 수행하여 순환 과정이 시작되기 전의 시료에서의 결과와 비교분석하였다.

## III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1에서는 졸-겔 방법으로 제작된 박막들의 Li/Mn

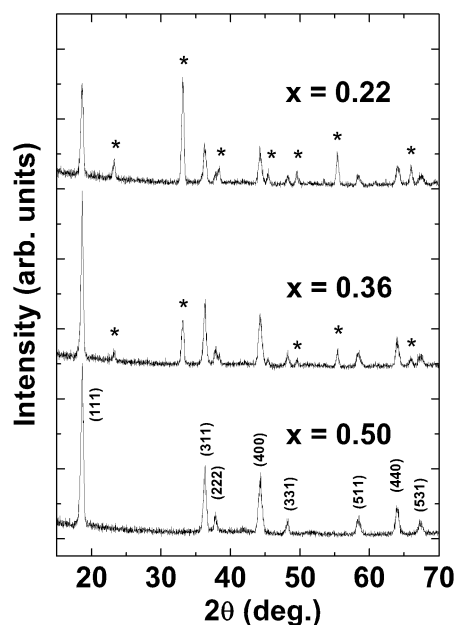


Figure 1. XRD patterns of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films sol-gel prepared with different Li/Mn molar ratio  $x$ . The symbol (\*) indicates the peaks from  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ .

몰비(x)에 따르는 XRD 결과를 나타내었다. ICP-AES 측정을 통하여 얻어진 박막의 실질적인 Li/Mn 몰비가  $x = 0.5$  인 경우 XRD 스펙트럼 상에 2차상(secondary phase)이 나타나지 않고 스피넬 구조의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 와 관련된 피크(peak)들만 관측됨을 볼 수 있다.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박막의 격자상수는  $2\theta = 44^\circ$  부근의 (400) 피크 위치로부터  $a_0 = 0.824$  nm가 얻어지는데, 이는 파우더  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 격자상수와 잘 일치한다 [14]. 반면에  $x < 0.5$ 의 박막에서는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  상과 함께 cubic bixbyite 구조의  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  ("\*" 기호로 표시) 상이 공존함이 나타났으며, x가 감소할수록  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  상의 강도가 증가함을 볼 수 있다. 이와 같이  $x < 0.5$ 인 박막에서  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  상이 나타남으로 미루어볼 때, Li의 부족으로 인한 잉여 Mn은 대부분  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  상태로 존재하게 되는 것으로 해석된다. 따라서  $x < 0.5$ 인 박막은  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ - $\text{Mn}_2\text{O}_3$  복합체(composite) 형태로 존재하게 되며, 박막 내  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 몰 비율은 측정된 Li/Mn 몰비 x의 두 배로 산정될 수 있다. 즉  $x = 0.5$  박막의 경우 100%  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 로 구성되어 있음을 볼 수 있다. 선구용액의 Li/Mn 몰비에 비하여 측정된 박막의 몰비 x가 약 10% 낮아짐을 감안하면  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  상이 존재하지 않는 순수한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박막을 얻기 위해서는 선구용액의 Li/Mn 몰비가 약 0.55가 되어야 함을 알 수 있다.

Fig. 2에서는 XPS 측정을 통하여 얻어진  $x = 0.22$  및 0.5 박막에 대한 Mn 2p 준위 스펙트럼들( $2p_{3/2}$ ,  $2p_{1/2}$ )을 나타내었다. 각각의 피크는 Fig. 2에서 화살표로 표시된 것과 같이  $\text{Mn}^{3+}$  (641 eV) 및  $\text{Mn}^{4+}$  (642 eV) 이온들에 의한

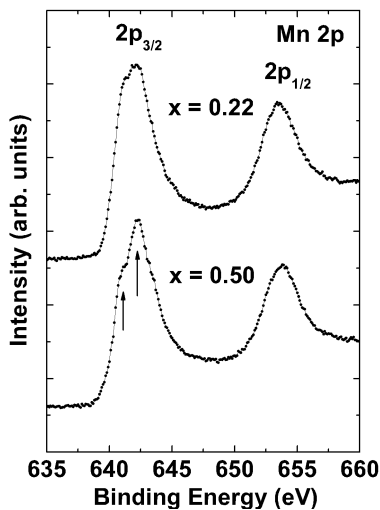


Figure 2. Mn 2p level photoelectron spectra for  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films with different Li/Mn molar ratio x.

기여의 합으로 이루어진다. 몰비 x가 감소함에 따라 641 eV 피크의 강도가 증가함을 볼 수 있는데, 이는  $\text{Mn}^{3+}$  이온 밀도가 증가함을 의미하며, 이러한  $\text{Mn}^{3+}$  이온 밀도의 증가는  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  상의 형성에 기인하는 것으로 해석된다.

박막들의 전기화학적 특성 조사를 위하여 몰비  $x = 0.5$ , 0.22인 박막들을 양극 물질로 이용하여 제작된 반전극 전지들을  $0.1 \text{ mAcm}^{-2}$ 의 전류 밀도로 3.5 - 4.2 V 범위에서 충전-방전 순환 과정을 실행하였다. Fig. 3에서는 전지들의 방전 곡선들을 나타내었으며 4V 영역에서 각각 두 번의 안정기(plateau)를 볼 수 있는데, 이는 리튬 이온의 삽입 및 탈리 과정에 기인하는 스피넬  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  화합물 고유의 특성으로 볼 수 있다 [15]. 전지의 초기 방전 용량은  $x = 0.5$ 의 경우 약  $45 \mu\text{Ahcm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$ ,  $x = 0.22$ 의 경우 약  $24 \mu\text{Ahcm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$ 로 측정되었다.  $x = 0.22$  박막의 경우 박막 내  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  몰 비율이 약 44%인 것을 감안하면  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  상이 다량(56%) 존재함에도 불구하고  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  단위부피당 초기 방전 용량에는 변화가 없는 것으로 나타났다. Fig. 4에서는 전지들의 방전 용량의 변화를 나타내었는데,  $x = 0.5$ 인 박막 전지의 방전 용량은 100회의 충전-방전 순환

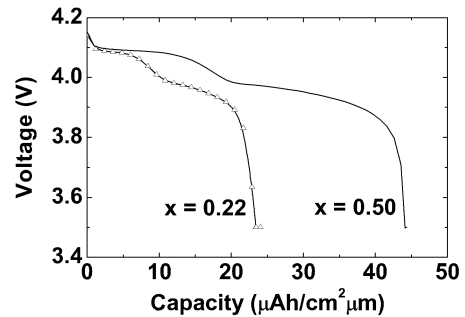


Figure 3. Discharge profiles of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin-film cathodes at first cycle with a current density of  $0.1 \text{ mAcm}^{-2}$ .

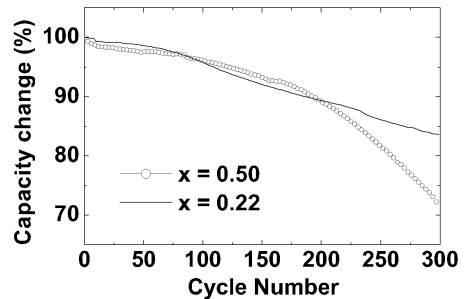


Figure 4. Cycle-life performance of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin-film cathodes between 4.2 and 3.5 V.

과정 후 초기 용량의 96%가 보존 되었으나 그 이후의 순환에서는 용량 감소가 더 빠르게 진행되어 200회 및 300회의 순환 후에는 각각 89% 및 72%의 용량만이 보존되는 것으로 나타났다. 반면  $x = 0.22$ 인 전지의 경우 용량 감소가 상당히 억제되어 300회 충전-방전 순환 후 초기 용량의 84%가 보존되었다. Walz 등 [4]은  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  파우더에 나노 크기의 기공(nanopore)을 보유한  $\text{ZrO}_2$  및  $\text{TiO}_2$ 를 코팅함으로써 전지의 충전-방전 순환이 안정될 수 있음을 보고하였다. 이는 코팅막이  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 표면을 보호함으로써 전해액에 의하여 Mn이 용해되어 격자 구조가 손상되는 것을 막아주기 때문인 것으로 해석되었다. Fig. 4에 나타난 것과 같이  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 가 높은 밀도로 함유된 박막은 충전-방전 횟수가 증가함에 따라  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 만으로 이루어진 박막에 비하여 안정성이 향상됨을 볼 수 있으며, 이는 박막 내  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 가 전해액으로부터  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 를 보호해 주는 것으로 이해된다.

Fig. 5에서는 충전-방전 순환 과정 전후의 순수한  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박막( $x = 0.5$ )에 대한 XRD 측정 결과를 비교하였다. 순환 횟수가 증가함에 따라  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양이 감소하고 박막 두께가 감소하게 되어 Fig. 5에 화살표로 표시된 것과 같이 Pt 기판에 의한 피크들이 관측되었다. 또한, Fig. 5에 “\*” 표시된 것과 같이  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  상이 존재함도 확인되었다. 이와 같은 결과는

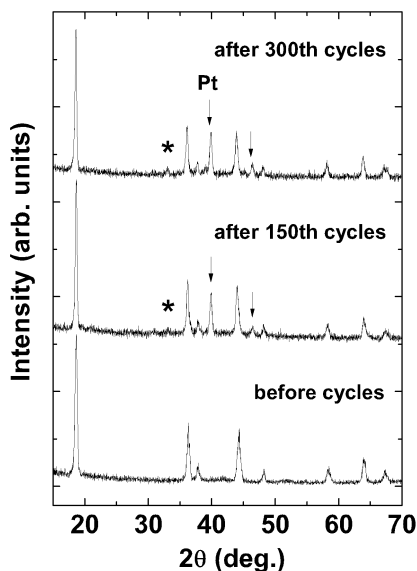


Figure 5. Comparison of XRD pattern of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ( $x = 0.5$ ) thin-film cathode before and after charge-discharge cycles. The symbols indicate the XRD peaks from  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  (\*) and Pt (↓), respectively.

전지의 충전-방전 횟수가 증가함에 따라 스피넬 구조의 사면체 자리로부터 탈리되었다가 다시 삽입되는  $\text{Li}^+$  이온 수가 점차 감소하고 이에 따라 잉여 Mn이  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  산화물 미소 결정(crystallite)을 형성하는 것으로 이해된다. Fig. 6에서는 충전-방전 순환 전후의  $x = 0.5$  박막에 대한 Raman spectroscopy 측정 결과를 비교하였다. 순환 과정이 시작되기 전 박막에서는 Fig. 6에 표시되어 있는 것과 같이  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  화합물 고유의 피크( $T_{2g}(1)$ ,  $T_{2g}(2)$ ,  $T_{2g}(3)$ ,  $A_{1g}$ )들이 370, 480, 590, 620  $\text{cm}^{-1}$  위치에서 관측되었다 [16]. 시료를 150회 순환시킨 후 측정된 Raman 스펙트럼에서는 Fig. 6에 “β”로 표시된 것과 같이 새로운 피크가 650  $\text{cm}^{-1}$ 에 나타남을 볼 수 있다. 이 새로운 피크는  $\text{Li}^+$  이온이 순환 과정 중 스피넬 격자의 사면체 자리에 잘 삽입이 이루어지지 않아서 격자가  $\text{Li}^+$  이온이 결핍된 상태( $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  또는  $\lambda\text{-MnO}_2$ )에서 나타나는 피크로 해석된다.  $\text{Li}_{0.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  화합물에서는  $A_1$  모드가 657  $\text{cm}^{-1}$  위치에서 관측되었으며,  $\lambda\text{-MnO}_2$  화합물에서는  $T_{2g}(3)$  모드가 647  $\text{cm}^{-1}$  위치에서 관측됨이 보고된 바 있다 [17]. 충전-방전 순환이 더 진행되어 300회에 이르렀을 때에는 Fig. 6에 “δ”로 표시된 것과 같이 “β” 피크와 함께 새로운 피크들이 관측되었다. 이와 같은 “δ” 피크들은  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  nanocrystal 시료에서 관측된 바 있으며, 따라서 Fig. 5에서의 XRD 결과에서 나타난 것과 같은 순환 과정 중 생성된  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  상에 의한 것으로 해석된다. 또한, Fig. 6에서 볼 수 있듯이 150회 순환과정 후의 “β” 피크 강도에 비하여 300회 후의 강도가 감소한

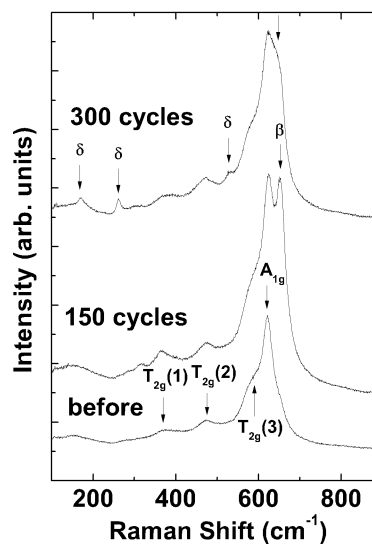


Figure 6. Comparison of Raman spectrum of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ( $x = 0.5$ ) thin-film cathode before and after charge-discharge cycles.

것은 사면체 자리에서  $\text{Li}^+$  이온을 상실한 스피넬 단위셀(unit cell) 들 중 일부가 스피넬 구조를 유지하지 못하여 그 밀도가 줄어드는 것에 기인한다고 해석되며, 같은 Raman 스펙트럼에서  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 와 관련이 있는 “ $\delta$ ” 피크가 생성되는 것으로 볼 때  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 로 상변이 하는 것으로 이해될 수 있다.

#### IV. 결 론

졸-겔 스피넬코팅 방법을 이용하여 Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판 위에 2차상 없는 스피넬 구조의 산화물  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박막을 얻을 수 있었다. 박막의 Li/Mn 몰비가 0.5 미만인 경우  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  상과 함께 cubic bixbyite 구조의  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  상이 공존함이 관측되었다. XPS 측정을 통하여 얻어진 Mn 2p 준위 스펙트럼으로부터 Li/Mn 몰비가 감소할수록  $\text{Mn}^{3+}$  이온 밀도가 증가함이 관측되었는데 이는  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  상의 형성에 기인하는 것으로 해석된다.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  박막을 이용하여 반전극 전지를 제작하였고 0.1 mAcm<sup>-2</sup>의 전류 밀도로 3.5 - 4.2 V 범위에서 충전-방전 순환 과정을 실행한 결과 초기 방전 용량은 약 45  $\mu\text{Ahcm}^{-2}\mu\text{m}^{-1}$ 로 나타났으며, 전지의 방전 용량은 100회 순환 후 초기 용량의 96%가 보존되었고 200회 및 300회 순환 후에는 각각 89% 및 72%의 용량이 보존되는 것으로 나타났다. XRD 및 Raman spectroscopy 측정을 통하여 충전-방전 과정 중 발생하는 박막의 구조적 변화에 대하여 조사하였다. 충전-방전 횟수가 증가할수록 스피넬 구조의 사면체 자리로부터 탈리되는  $\text{Li}^+$  이온의 수가 증가하며,  $\text{Li}^+$  이온을 상실한 스피넬 단위셀들 중 일부가  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 로 상변이 하는 것으로 이해된다.

#### 감사의 글

이 논문은 2009학년도 건국대학교의 지원에 의하여 연구되었음.

#### 참고문헌

[1] E. Hosona, T. Kudo, I. Honma, H. Matsuda, and H. Zhou, *Nano lett.* **9**, 1045 (2009).

[2] S. H. Ye, J. K. Bo, C. Z. Li, J. S. Cao, Q. L. Sun, and Y. L. Wang, *Electrochim. Acta* **55**, 2972 (2010).

[3] H. Şahan, H. Göktepe, Ş. Patat, and A. Ülgen, *Solid state Ionics* **181**, 1437 (2010)

[4] K. A. Walz, C. S. Johnson, J. Genthe, L. C. Stoiber, W. A. Zeltner, M. A. Anderson, and M. M. Thackeray, *J. Power Sources* **195**, 4943 (2010).

[5] K.-F. Chiu, H. C. Lin, K. M. Lin, and C. C. Chen, *J. Electrochem. Soc.* **153**, A1992 (2006).

[6] S. R. Das, I. R. Fachini, S. B. Majumder, and R. S. Katiyar, *J. Power Sources* **158**, 518 (2006).

[7] T. Doi, M. Inaba, H. Tsuchiya, S.-K. Jeong, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, *J. Power Sources* **180**, 539 (2008).

[8] C. Jung and D. W. Lee, *J. Korean Vacuum Soc.* **16**, 227 (2007).

[9] J. Xie, T. Tanaka, N. Imanishi, T. Matsumura, A. Hirano, Y. Takeda, and O. Yamamoto, *J. Power Sources* **180**, 576 (2008).

[10] P. Fragnaud, R. Nagarajan, D. M. Schleich, and D. Vujic, *J. Power Sources* **54**, 362 (1995).

[11] M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.* **144**, L100 (1997).

[12] S. B. Tang, M. O. Lai, and L. Lu, *J. Power Sources* **164**, 372 (2007).

[13] K. G. Yim, M. S. Kim, G. S. Kim, H. Y. Choi, S. M. Jeon, M. Y. Cho, H. G. Kim, D. -Y. Lee, J. S. Kim, J. S. Kim, J. I. Lee, and J. -Y. Leem, *J. Korean Vacuum Soc.* **19**, 281 (2010).

[14] O. -S. Kwon, M. -S. Kim, and K. -B. Kim, *J. Power Sources* **81**, 510 (1999)

[15] Y. Gao, J. N. Reimers, and J. R. Dahn, *Phys. Rev. B* **54**, 3878 (1996).

[16] B. Ammundsen, G. R. Burns, M. S. Islam, H. Kanoh, and J. Roziere, *J. Phys. Chem. B* **103**, 5175 (1999).

[17] Z. W. Chen, J. K. L. Lai, and C. H. Shek, *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 3285 (2006).

# Fabrication of $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ Thin-Film Rechargeable Batteries by Sol-Gel Method and Their Electrochemical Properties

J. H. Lee and K. J. Kim\*

*Department of Physics, Konkuk University, Seoul 143-701*

(Received February 23, 2011, Revised March 20, 2011, Accepted March 21, 2011)

Structural and electrochemical properties of spinel oxide  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  thin films prepared by using a sol-gel method on Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates were investigated. When Li/Mn molar ratio of the film was smaller than 0.5,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  phase was found to coexist with  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ . Half-cell batteries fabricated using the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  films as the cathode were put into charge-discharge (C-D) cycles and the change in structural properties of the cathode after the cycles was examined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. As the C-D cycle number increases, the discharge capacity of pure  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  battery gradually decreases, being reduced to 72% of the initial capacity at 300 cycles. Such capacity fading is attributable to the decrease in the number of  $\text{Li}^+$  ions that return to the tetrahedral sites of the spinel structure during the discharge step and the resultant increase in  $\text{Mn}^{4+}$  density in the film. Also,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  phase gradually appeared in the film as the cycle number increases.

Keywords :  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , Sol-gel, Oxide, Thin film, Rechargeable battery, Structural properties

\* [E-mail] [kjkim@konkuk.ac.kr](mailto:kjkim@konkuk.ac.kr)