

리튬 망간 산화물 박막에서의 전극 반응의 개선

박영신[†] · 김찬수 · 주승기

서울대학교 재료공학부

(1999년 11월 8일 접수 : 2000년 3월 6일 채택)

Improvement of Electrochemical Reaction Kinetics in Lithium Manganese Oxide Thin Films

Young-Shin Park[†], Chan-Soo Kim and Seung-Ki Joo

School of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742

(Received November 8, 1999 : Accepted March 6, 2000)

초 록

리튬 망간 산화물 박막의 고율 방전 특성을 향상시키기 위하여 사진 식각 법을 이용하여 미세 패터닝 양극 박막을 제조하였다. 방전 전류 밀도를 달리하여 측정된 결과, 리튬 이온의 intercalations kinetics에 관계하는 전하 전달 저항 값이 감소하게 되어 고율 방전 특성이 향상되었다.

Abstracts : In order to improve the rate capability of lithium manganese oxide thin film, we prepared the patterned cathode films by conventional lithography and etching techniques. From the investigation of discharge current density effects on discharge curves of cathode films, the rate capability was greatly improved due to increase of lithium intercalation kinetics for charge transfer.

Key words : Thin film battery, Charge transfer resistance, Kinetics

1. 서 론

최근 반도체 산업의 발전과 집적도 향상으로 전자 소자들이 소형화됨에 따라 요구되는 전류와 전력의 수준이 크게 낮아졌으며 앞으로도 계속 낮아질 전망이다. 따라서 박막 가공 기술을 이용한 전고상 형태의 미세 박막 전지를 제작하여 소형화된 전자 소자의 자체 동력원으로 이용하려는 노력과 관심이 고조되고 있다. 고상 박막 전지는 반도체 집적 회로의 구동원으로 직접 활용할 수 있는 극소형 전원으로 제작이 가능하므로 반도체 집적 회로, 마이크로 센서, 마이크로 액츄에이터 등의 자가 전원으로 사용할 수 있다. 따라서 최근 전지 크기에 좌우되는 전자 기기를 극소형화할 수 있고 판독기에 넣지 않고 몸에 지니고만 있어도 동작하는 smart card의 실현, 인체 내에 투입 가능한 극소형 의료 기기를 통한 진료 등 그 응용 분야가 다양하다.

최근까지 TiS_2 ⁽¹⁾, V_2O_5 ⁽²⁾, $LiCoO_2$ ⁽³⁾, 그리고 $LiMn_2O_4$ ^(4,5) 등의 양극 물질을 사용한 박막 전지의 제작과 그 특성에 대한 연구가 진행되고 있다. 그러나, 위의 현재까지 보고된 박막 전지는 높은 내부 저항으로 인해 실제 사용할 때 고전류 밀도의 사용에 제한이 있다⁽⁶⁾. 따라서, 실제 응용의 폭을 넓히기 위해서는 전해질과 전극 계면에서의 전하 전달 반응에 관한 저항 (charge transfer resistance) 등의 전극 반응에 관여하는 요소들에 대한 개선으로 고전류 밀도에서도 사용 가능하게 하여야 한다.

다. 이를 위해서는 먼저 한 기판 위에 단일 전지의 집적에 의한 전지의 전기화학 특성에 대한 고찰이 진행되어야 한다. 이러한 연구의 선행작업으로, 우리는 한 기판 위에 2차원적으로 고체 전해질을 사용한 전고상 단위 박막 전지를 직렬 또는 병렬로 연결한 구조의 전지^(7, 8)의 경우에 박막 전지의 제작 공정과 전기화학적 특성에 대해 보고하였다.

본 연구에서는 기존에 보고된 박막 전지의 높은 내부 저항으로 인해 사용 가능한 전류 밀도의 크기가 제한되는 한계에 대한 대안으로써, 전극의 반응 면적에 변화를 주어 전극의 반응 면적과 전류 밀도와의 상관 관계를 알아보고자 하였다. 이를 위해 박막 증착 법에 의한 양극 박막 형성시 박막 표면에 화학적인 처리를 하여 전극 반응에 대한 유효 면적(전극/전해질 계면)을 변화시켰고, 유효 면적의 증가가 전자 전달 반응에 관한 저항을 감소시켜 리튬 intercalation에 따른 전극 반응의 kinetics가 향상되는지를 파악하기 위하여 교류 임피던스 법으로 분석하였다.

2. 실험 방법

스피넬 구조를 갖는 $Li_xMn_2O_4$ ($x \sim 1$) 양극 박막은 RF 마그네트론 스퍼터링 법에 의해 제작하였다. 초기 진공을 약 10^{-6} Torr 이하까지 배기한 후 10 m Torr의 Ar/O₂ 혼합 기체(7/3 in Ar/O₂) 분위기, RF 전력 150 W에서 시편을 제작하였다. 증착 후 스피넬 상으로의 결정화를 위하여 750°C, 산소 분위기에서

[†]E-mail: yspark1@sait.samsung.co.kr

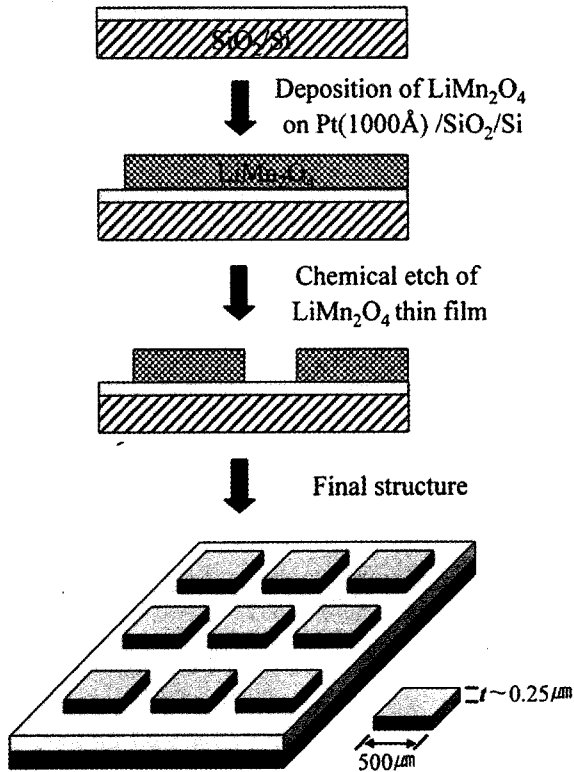


Fig. 1. Preparation steps for patterned LiMn_2O_4 thin films. Cell geometry for the 100-cell is shown in this figure.

1시간 동안 열처리를 행하였다. 스피넬 구조의 LiMn_2O_4 양극 박막에 대한 자세한 제작 공정과 전기화학적 특성에 대해서는 이미 보고하였다^(9, 10).

Fig. 1에 나타난 것처럼 양극 박막을 증착한 후 부분적으로 식각하여 전극 반응에 대한 유효 면적(전극/전해질 계면)을 증가시켜 리튬 intercalation에 따른 전극 반응의 kinetics를 향상 시키고자 하였다. Pt(1000 Å)/ SiO_2 /Si 구조로 이루어진 기판에 약 2500 Å 두께로 양극 물질인 리튬 망간 산화물을 증착하였다. 감광제(Photo Resist)를 사용하여 pattern을 형성한 후 습식 식각 방법으로 리튬 망간 산화물을 부분적으로 식각하였다.

스피넬 박막의 전기화학적 특성을 분석하기 위하여 리튬 메탈을 음극 물질로, 1M LiClO_4 -PC 액체 전해질을 사용한 시험 전지를 구성하여 컴퓨터로 제어되는 전류원 (Keithley 220)과 전압계 (Keithley 192)를 사용하여 상온에서 정전류 (galvanostatic) 충·방전 시험을 행하였다. 전지 반응의 속도론적 고찰을 위해 Zahner사의 IM5d 임피던스 분석기를 사용하여 교류 임피던스 분석을 행하였다. 양극 박막의 임피던스는 10 mHz~1 MHz 범위에서 5 mV의 교류 전압을 가하여 측정하였으며, 모든 측정은 Ar 분위기의 glove box 내에서 이루어졌다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에서와 같은 방법으로 전체 면적을 동일하게 유지하면서 기판 위에 cell의 수를 1(이하 단일 전극), 50(이하 50-cell) 그리고 100(이하 100-cell)으로 달린 구조의 박막을 제작하였다. 이때 전체 전극의 면적은 모두 0.2 cm^2 로 하였으며, 편의상 cell의 수는 기판에서 독립적으로 존재하는 island의 수를 의미하였다. 세 구조에서의 전지의 방전 특성을 비교하기 위하여, 4.3~3.7 V 구간에서 전류 밀도를 $100 \sim 1000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 범

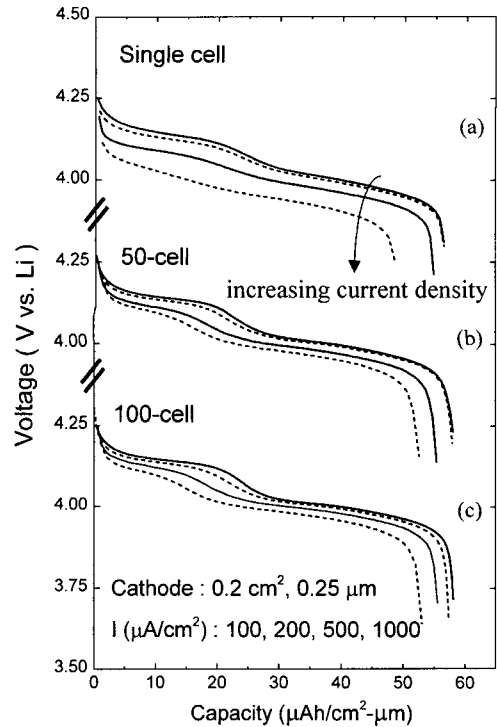


Fig. 2. Effects of the current density on the discharge curves of a single cell(a), 50-cell(b) and 100-cell(c).

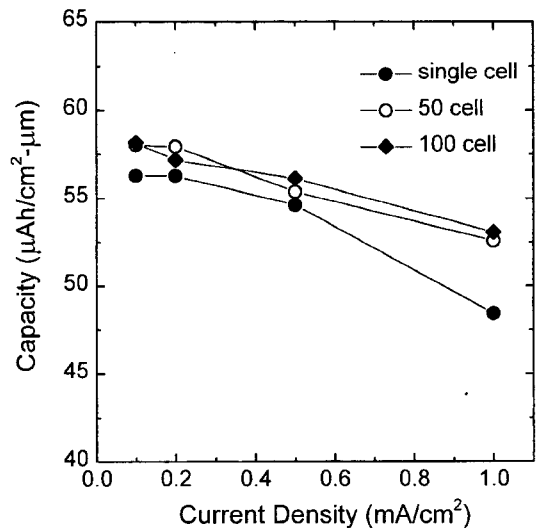


Fig. 3. Variation of the discharge capacity with respect to the current density in a single cell, 50-cell and 100-cell.

위에서 방전 속도를 달리하여 방전시킨 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 전지의 방전 용량 부분만을 고려하면 세 경우에 모두 전지의 면적과 두께가 동일하므로 비슷한 값의 방전 용량을 나타내었다. 모든 구조에서 전류 밀도가 증가하면서 전지 용량이 줄어들고 전지 전압은 낮아지게 된다. 이것은 전류 밀도 증가에 따른 내부 저항의 증가로 해석된다. 단일 전극의 경우에는 전류 밀도가 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 로 증가하면서 방전 용량이 56에서 $48 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$ 감소하여 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에서의 값의 약 85% 정도로 감소하였으며, 전압 강하 역시 크게 나타났다. 그러나, Fig. 2(b)와 (c)에 나타난 것처럼 cell의 수를 증가시켰을 경우에는, 전류 밀도가 $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 까지 증가하여도 약 53

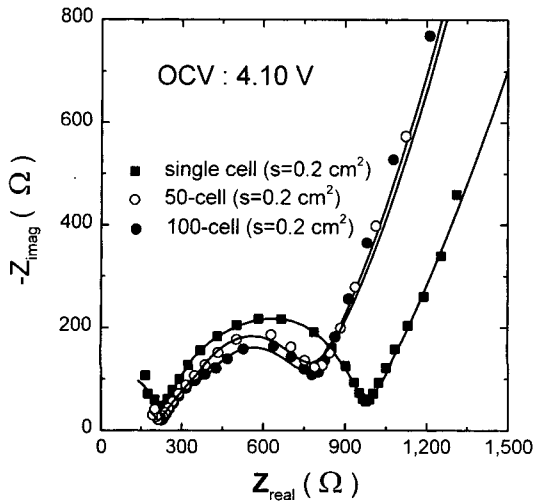


Fig. 4. Comparison of ac impedance spectra of the single cell, 50-cell and 100-cell measured at 4.1 V. Fitting according to the equivalent circuit shown in figure 5 are shown as a solid line.

$\mu\text{Ah}/\text{cm}^2 \cdot \mu\text{m}$ 의 방전 용량을 나타내어 전류 밀도 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 갖는 방전 용량의 약 91%가 유지되고 있음을 알 수 있다. Fig. 3에 단일 전극과 cell의 수를 증가시켰을 때의 구조에서 전류 밀도에 따른 방전 용량의 변화 값을 비교하여 나타내었다.

전류 밀도가 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 $500 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 증가할 때까지는 방전 용량의 차이가 그리 크지 않지만, 그 이상의 전류 밀도 범위에서는 단일 기판에서 cell의 수를 증가시킨 구조에서의 방전 용량 감소가 훨씬 작다. 따라서, 한 기판 위에서 cell의 수를 증가시킨 구조가 단일 전극의 경우보다 고율 방전 시에 훨씬 유리함을 알 수 있다. 이러한 결과는 기존에 보고한 박막 전지의 병렬 집적의 경우와도 유사한 결과이다⁽⁷⁾. 따라서, 실제 박막 전지를 응용할 때 전지 용량은 대면적화했을 때와 같은 값을 나타내더라도 여러 개의 cell을 병렬로 집적했을 때 고전류 밀도로 방전이 가능할 뿐만 아니라 급속 충전 시에도 용량을 거의 회복할 수 있다는 장점을 갖는다는 것을 의미한다.

Fig. 4는 세 가지 경우의 구조에서 각각의 4.1 V(vs. Li)에서의 교류 임피던스 응답 결과이다. 그림에서 볼 수 있듯이 반원은 중심이 실수 축에 위치한 정확한 반원의 형태에서는 아래로 눌려진 반원(depressed semi-circle)을 보인다. 이러한 현상은 주로 여러 결정립으로 이루어진 다결정 고체에서 나타나는 현상으로써, 주파수에 감응하는 결정립이 분산되어 있어 교류 주파수에 공조하여 반응하는 입자가 넘어야 할 에너지의 장벽이 일정하지 않고 분산되어 있고, 따라서, 하나의 임피던스 신호가 여러 분산된 성분(distributed elements)의 합으로 나타나기 때문에 생기는 현상으로 알려져 있다⁽¹¹⁾. 이와 같은 눌려진 반원형태의 임피던스 응답은 일반적으로, CPE(Constant Phase Element)를 적용하여 등가회로를 구성하여 해석하는데, 이때 적용된 CPE는 다음의 식과 같이 표현되는 회로 요소이다.

$$Z_{CPE} = A(j\omega)^{-n} = A\omega^{-n} \left[\cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) - j \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right) \right] \quad (1)$$

CPE는 주파수에 따라 임피던스의 실수부와 허수부가 일정한 비율로 변화하는데 이때 n 값에 의하여 그 비가 결정된다. n 값이 1인 경우 이상적인 커패시터와 동일한 응답을 하고 n 값이 0인 경우 저항과 동일한 응답을 한다. 본 연구에서도 이 측정치를 모사하기 위해서 Fig. 5와 같은 등가 회로에 맞추므로써 전

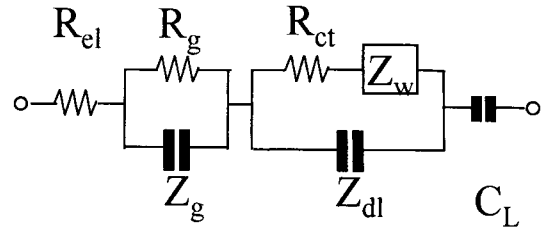


Fig. 5 Equivalent circuit model used for fitting of ac impedance measurement results.

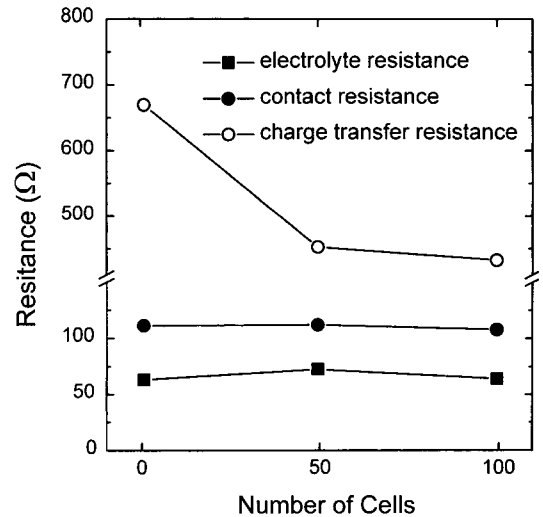


Fig. 6. Variation of resistance values calculated by fitting with equivalent circuit.

지 반응에 관련된 속도론적 인자들을 (R_{ct} , C_{dl} , Z_w) 구할 수 있었다. 근사된 응답은 Fig. 4에 실선으로 표시하였으며, 등가 회로에서 얻은 맞춤 값들이 측정값과 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 이 등가 회로에서 R_{el} 은 전해질의 저항 성분이고, R_g 는 양극과 관련된 contact 저항이며 R_{ct} 는 charge transfer resistance로 계면 반응에 따른 저항 성분이다. C_g 는 양극과 관련된 capacitance이고 C_{dl} 은 전극-전해질 계면에서의 double layer capacitance, Z_w 는 Warburg 복소 임피던스로 리튬 이온의 확산에 기인하며, C_L 은 박막 전극에서의 limiting capacitance 성분이다. C_L 성분은 아주 낮은 주파수 영역에서 양극에 전하가 집적되면서 확산 과정이 억제되고 이는 순수한 capacitor 성분으로 복소 평면에서 수직선으로 나타난다.

세 구조의 cell에서의 등가 회로로부터 얻은 저항 성분에 해당하는 값(R_{el} , R_g , R_{ct})들의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 전해질(R_{el})과 전극의 저항(R_g) 값은 cell의 구조와는 관계없이 거의 일정한 값을 나타내었으나, Fig. 6에서 알 수 있듯이 한 기판에서 cell 수가 증가할수록 전하 전달 저항(R_{ct}) 값이 크게 감소함을 볼 수 있다. 이러한 전하 전달 저항 값의 감소로 인해 한 기판 상에서 cell의 수를 증가하였을 때가 고율 방전 시에 보다 우수한 특성을 나타내는 것으로 보인다.

한 기판 상에서 cell의 수가 증가할수록 전하 전달 저항 값이 감소하는 원인은 먼저, 전극 반응에 참가하는 유효 반응 면적의 증가에 기인하는 것으로 생각할 수 있다. 그러나, Fig. 1에 나타난 것처럼 각각의 cell을 육면체로 가정하여 총 반응 면적을 고려했을 때, 단일 전극과 100-cell의 경우의 유효 면적의 차이는 불과 $4.05 \times 10^{-4} \text{cm}^2$ 로 면적에 있어서의 증가분은 거의 없었다. 따라서 cell 수의 증가에 따른 전하 전달 저항 값의 감소를

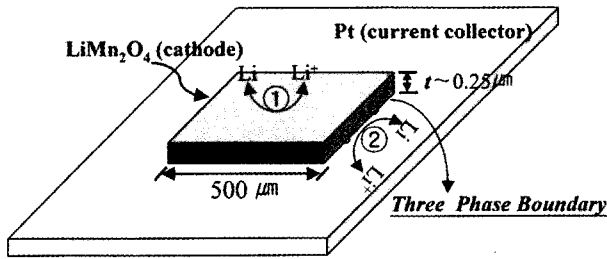


Fig. 7 Schematic representation of a cell showing the origin of reduction in charge transfer resistance.

Table 1. Variation of the effective surface area and length of three phase boundary for micro-patterned LiMn₂O₄ thin films.

	Effectivesurface area (cm ²)	Length of three phase boundary (cm)
single cell	0.200045	1.8
50-cell	0.200325	13
100-cell	0.20045	18

유효 반응 면적의 증가로 해석하기는 어렵다.

두번째로는 전극, 전해질, 그리고 집전체의 계면에서 형성되는 three phase boundary와 관련이 있는 것으로 판단된다. 리튬 이온의 전기화학적 intercalations 반응은 전극/전해질 계면에서의 전하 전달(charge transfer) 및 전극 내에서의 리튬 이온의 이동(diffusion)으로 구성된다. 이때 전자의 전달은 전류 집전체와 전극 재료간에 일어나며, 이온의 전달은 전해질과 전극 재료간에 일어난다. 대부분의 전기화학적 intercalations 반응은 전극 내에서의 물질 전달에 의해 율속되어지며, 현재까지 대부분의 연구 또한 전극 내에서의 리튬 이온의 확산에 집중되어 왔다. 그러나, 본 연구에서와 같은 박막 전지의 경우에는 전극/전해질 계면에서의 반응이 보다 중요해진다. Fig. 7에 나타난 것처럼 리튬 이온의 산화/환원 반응은 주로 전극 계면에서 일어난다. 이것을 크게 구분하면 Fig. 7의 ①과 ②로 구분할 수 있는데, ②영역에서는 집전체로부터의 전자 공급이 ①영역보다 원활하게 일어난다. 한 기관 상에서 cell의 수가 증가하게 되면, Fig. 7의 ②영역과 같은 three phase boundary(전극/전해질/집전체)가 많이 형성되며 이러한 이유로 인해 전하 전달 저항 값이 감소하는 것으로 판단된다. 표 1에 세 구조의 유효 반응 면적과 three phase boundary(전극/전해질/집전체)의 길이를 나타내었다. 이때 모든 cell은 육면체로 가정하고 계산하였다. 표 1에서 보듯이 유효 반응 면적의 차이는 거의 없는데 비해 triple point의 길이는 큰 차이를 나타내었다. 따라서 병렬 집적을 할 경우에 triple point의 길이 증가가 전하 전달 저항 값의 감소와

연관이 있는 것으로 생각할 수 있다. 이와 같은 결과는 기존에 사용되는 전지와 비교할 때, 한 기관 위에서 단위 전지를 병렬 집적하므로써 전지의 사용 가능한 전류 밀도를 증가시킬 수 있다는 장점이 있다.

4. 결 론

한 기관 위에서 전체 면적을 동일하게 유지하면서 cell의 수를 달리하여 제작한 구조의 박막은 전극, 전해질 그리고 집전체의 계면에서 형성되는 three phase boundary가 많이 형성된다. 이러한 이유로 리튬 이온의 intercalations kinetics에 관계하는 전하 전달 저항 값이 감소하게 되어 고율 방전 시에 유리함을 볼 수 있었다. 이와 같은 결과는 기존에 사용되는 전지와 비교할 때, 한 기관 위에서 단위 전지를 병렬 집적하므로써 전지의 사용 가능한 전류 밀도를 증가시킬 수 있다는 장점이 있다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 서울대학교 신소재박막가공 및 결정성장 연구센터를 통한 한국과학재단 우수연구센터 지원금에 의한 것입니다.

참고문헌

1. Z. Takehara, Z. Ogumi, Y. Uchimoto, E. Endo, and Y. Kanamori, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1574 (1991)
2. C. Delmas, S. Brethes, and M. Menetrier, *J. Power Sources*, **34**, 113 (1991)
3. B. Wang, J. B. Bates, F. X. Hart, B. C. Sales, R. A. Zuhr, and J. D. Robertson, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3203 (1996)
4. F. K. Shokoohi, J. M. Tarascon and B. J. Wilkens, *Appl. Phys. Lett.*, **59**, 1260 (1991)
5. F. K. Shokoohi, J. M. Tarascon, B. J. Wilkens, D. Guyomard, and C. C. Chang, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1845 (1992)
6. B. B. Owens, Abstracts 577, p. 923, The Electrochemical Society Extended Abstracts, Vol. 95-2, Chicago, IL, Meeting, Oct. 8-13, 1995
7. Y. S. Park, B. I. Lee and S. K. Joo, Proc. of the 3rd International Symp. on Ionic and Mixed Conducting Ceramics, p. 675, Vol. 97-2, Paris, France, Aug. 31 - Sep. 5 (1997)
8. Y. S. Park, S. H. Lee, B. I. Lee and S. K. Joo, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 59 (1999)
9. 박영신, 이세희, 이병일, 주승기 : *대한금속학회지*, **35**, 639 (1997)
10. K. H. Hwang, S. H. Lee and S. K. Joo, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 3296(1994)
11. Ian D. Raistrick, "Impedance Spectroscopy", John Wiley & Sons, New York, U.S.A., 16 (1976)