

## e-beam 증발법으로 제조된 비정질 WO<sub>3</sub> 박막과 전해질 계면으로 삽입되는 리튬의 층간 반응에 관한 전기화학적 특성

민 병 철\* · 손 태 원 · 주 재 백

\*창원기능대학 환경기술학과, 홍익대학교 공과대학 화학공학과  
(1997년 9월 8일 접수, 1997년 10월 23일 채택)

### Electrochemical Characteristic on Lithium Intercalation into the Interface between Organic Electrolyte and Amorphous WO<sub>3</sub> Thin Film Prepared by e-beam Evaporation Method

Byoung-Chul Min\*, Tae-Won Sohn, and Jeh-Beck Ju

\*Dept. of Environmental Technology, Changwon Polytechnic College, Changwon 641-772, Korea

Dept. of Chemical Engineering, Hongik University, Seoul 121-791, Korea

(Received September 8, 1995, Accepted August 23, 1997)

**요 약 :** 본 연구에서는 1M LiClO<sub>4</sub>/PC 유기 용액 중에 존재하는 리튬 이온의 층간 반응에 의하여 전기 발색 현상을 나타내는 전자-선 증발법으로 제조된 비정질의 텅스텐 산화물 박막과 전해질 계면에서의 전기화학적 특성들을 연구하기 위하여 음극 Tafel 분극법, 순환 전류-전위법 및 전기량 적정법 등의 전기화학 측정법과 X선 회절 분석법을 이용한 박막의 결정 상태 조사 등이 수행되었다. 특히 다중 순환 전류-전위 곡선으로부터 리튬 이온의 층간 반응은 발색 반응에 대한 인가 과전압이 약 1.0V 이내에서는 안정된 소·발색의 가역적 현상을 나타내었으나, 발색 반응에 대한 인가 과전압이 1.5V일 때는 발색 시 삽입된 박막 내부의 리튬이 소색 시 완전히 빠져 나오지 못하여, 박막 내부에 리튬이 축적되는 현상을 나타내었으며, 적은 순환 횟수임에도 불구하고 소·발색의 전류 밀도가 감소되는 것이 조사되어 발색에 필요한 인가 과전압의 한계가 존재함을 알 수 있었다.

**Abstract :** This work was performed to study the characteristics of electrochemical intercalation reactions occurring at the interface between the organic electrolyte and tungsten trioxide thin film (thickness of 4000Å) prepared by e-beam evaporation method as cathodically coloring oxide with regard to the electrochromism by the intercalating reactions of the lithium cation in the 1M LiClO<sub>4</sub>/PC organic solution. The characteristics of electrochemical intercalation reactions were investigated by various DC electrochemical methods such as cathodic Tafel polarization test, multiple and the single sweep cyclic voltammetry and the coulometry titrations method. The surfaces of thin films were observed with the patterns of X ray diffraction after the coloring and bleaching reactions. In comparison with the previous results that WO<sub>3</sub> thin film intensely detached from the surface of electrode when the hydrogen cation was intercalated into WO<sub>3</sub> thin film in the 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution, the intercalation reaction of lithium cation into WO<sub>3</sub> thin film in the 1M LiClO<sub>4</sub>/PC organic solution was shown that the stable bleaching and coloration was appeared within 1.0V of the applied overpotential. When the overpotential of electrochromic reaction for lithium cation in the 1M LiClO<sub>4</sub>/PC organic solution had been applied up to 1.5V, the accumulation phenomenon of lithium in amorphous WO<sub>3</sub> thin film layer occurred because the inserted lithium into amorphous WO<sub>3</sub> thin layer for coloring process was not fully removed from the thin layer to the electrolyte during bleaching process. It was found that there is a limitation of applied overpotential for coloring process by the reduction of the current densities of bleaching and coloration after few number of coloring and bleaching cycles.

#### 1. 서 론

최근에 표시 장치에 응용되는 표시 소자는 TV의 대형 브라

운관으로부터 시계의 자판 표시까지 광범위한 분야에 사용되고 있으며, 특히 대형 및 천연색의 정보 표시가 가능하고, 소요 에너지가 극히 작고 장기적 표시 및 선명도에서 우수한 특성을

지닌 電氣 發色 表示 素子(electrochromic display device, ECD)에 대한 관심이 높아지고 있다[1].

전기 발색 현상(electrochromism, EC)이란 전기화학적 산화-환원 반응(redox reaction)에 의하여 활성 원소를 삽입 혹은 제거시켰을 때 재료 표면에 소색 또는 발색 현상이 일어나는 재료 광 특이 현상을 말한다. 또한, ECD는 투명한 유리 표면에 코팅된 ITO(indium-tin oxide)와 같은 투명 전도성 박막 위에 여러 가지 화학 물질의 多層 薄膜을 도포하여 만든 전기화학 셀(cell)을 말하며, 이 전기화학 셀의 전극에 전압을 인가하면 전압면 혹은 전압면 근처에서 발생하는 산화-환원 반응에 따른 가역적인 색 혹은 광 투과도 변화 즉, 전기 발색 현상을 이용한 표시 소자(display devices)이다.

본 연구에서는 전기 발색 현상을 나타내는 물질 중 환원 발색체인 비정질의 텅스텐 산화물 박막과 유기 전해질 계면에서의 리튬의 중간 반응에 관하여 연구하였으며, 특히 많은 무기 산화물들 중 텅스텐 산화물 박막은 수소[2, 3, 4] 혹은 리튬 [5, 6, 7, 8]의 전기화학적 중간 반응(intercalating reaction)에 의하여 박막 표면의 색상이 무색에서 청색으로 변색하는 대표적인 환원 발색 재료로 잘 알려져 있다. 또한 WO<sub>3</sub>을 포함하여 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 및 TiO<sub>2</sub> 등의 전이 금속 산화물은 이온과 전자의 전도가 가능한 혼성 전도(mixed conduction) 특성을 나타내므로 전해질 내에서 특정 인가 전위를 걸어주면 수소 또는 리튬 등의 원자를 충전 또는 방전시키기 용이하여, 충·방전 과정 동안에 이들 산화물은 소·발색(bleaching-coloring process)의 특성을 수반하므로 전기화학적 착색 재료로 사용되고 있다.

텅스텐 산화물들의 발색 반응을 연구한 많은 학자들은 여러 가지 측면에서 EC현상을 설명하고 있으나, 현재는 Faughnan [4] 등의 전자와 이온의 동시에 발생하는 이중 주입(double injection)이론이 적합한 것으로 판단되나, 텅스텐 산화물 막에 관하여 보고된 여러 가지 발색 반응은 전기화학 반응임에도 불구하고 대부분의 연구들은 소·발색 과정의 광 밀도(optical density) 및 재료 특성 연구에 치우치고 있으며, 전기화학 반응 특성 연구는 주로 순환 전류-전위법과 광 특성과의 연계성 연구에 그치고 있다.

이미 関 등[9]에 의해 연구되어 알려진 바와 같이 충전 반응의 주체인 수소 이온이 포함된 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액 중 텅스텐 산화물 막 전극과 황산 전해질 계면에서의 발색 반응의 특성은 수소 환원 반응에 의한 수소 가스의 발생이나 수소 원자의 흡착에 의한 전극 저항의 증가와 막의 용해 현상 등의 결함[7]등의 단점으로 인하여 ECD에 응용하기에 문제가 있다고 알려진 바 있다.

최근에는 이러한 문제를 극복하고자 유기 전해질 내의 리튬 이온의 중간 반응이 연구되고 있으며, 이에 따라 본 연구에서는 1M LiClO<sub>4</sub>/PC(propylene carbonate)유기 전해질 내의 리튬 이온에 의한 전기화학적 중간 반응시 전자-선 증발법(e-beam evaporation)으로 제조된 비정질의 WO<sub>3</sub>박막 전극과 유기 전해질 계면에서의 전기화학적 발색 특성을 연구하였다.

본 전해질은 반응 기구가 리튬 이차 전지와 유사하여, 리튬 전지 기술 개발에 응용됨으로서 최근 더욱 많은 연구가 진전되었으며 특히 이러한 극성 용매인 propylene carbonate에 리튬 이온 源으로서 과염소산리튬(lithium perchlorate, LiClO<sub>4</sub>)을 용

해시킨 전해질 용액 계는 안정성 면에서 우수한 것으로 알려져 있다[10]. 그러나 이런 우수한 안정성의 원인이 전해액 자체에 있는 것이 아니므로 유기 전해액과 WO<sub>3</sub> 박막 전극 계면에서의 전기화학적 특성 연구가 반드시 선행되어야 우수한 표시 특성을 나타낼 수 있는 ECD를 개발할 수 있다고 판단하여, 본 연구에서는 비정질의 WO<sub>3</sub> 박막 전극과 PC에 LiClO<sub>4</sub>를 용해시킨 전해질 계면에서의 전기화학적 발색 현상을 연구하였다.

즉, 본 연구에서는 Tafel 분석법, 다중 순환 전류-전위법(Multiple cyclic voltammetry) 및 間歇的 定 電流 轉移(galvanostatic intermittent transient, GIT)에 의하여 전기량 분석 적정 곡선(coulometry titration curve)으로부터 비정질의 WO<sub>3</sub> 박막과 전해질 계면에서의 전기화학적 발색 반응 특성에 관하여 연구하였다. 특히 전기 발색 현상이 일어날 수 있는 과전압의 범위 즉, 유기 전해질 용액에서 전자-선 증발법으로 제조된 비정질의 WO<sub>3</sub>박막 전극의 한계 인가 과전압과 ECD의 발색소자로서 사용될 때 비정질 WO<sub>3</sub>박막의 유기 전해질에 대한 안정성에 관하여 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 전기화학 셀의 구성

전기화학적 EC특성 실험에 사용된 셀의 작용 전극(working electrode)은 ITO 유리 판(Corning glass, 면 저항 7Ω/□)위에 전자-선 증발(e-beam evaporation)법으로 텅스텐 산화물(Fluka, 99.9% WO<sub>3</sub>)을 증착시킨 ITO/WO<sub>3</sub>박막을 이용하였다.

또한, 상대 전극(counter electrode)으로는 산화-환원 반응 중 유기 전해질 용액 내의 리튬 이온의 농도를 일정하게 유지하기 위하여, 순수한 리튬 금속 foil(Foote Mineral Co., 99.99%)을 이용하였으며, 기준 전극(reference electrode)은 상대 전극과 같은 크기의 순수한 리튬 금속 foil를 사용하였다.

기준 전극의 전극 전위는 1M의 리튬 이온 용액(a<sub>Li+</sub> = 1로 가정)내에서 -3.045 V vs SHE이었다.

### 2.2. 실험 장치

유기 전해질 중의 LiClO<sub>4</sub>(Janssen Chemica 99.0%, max 0.2% H<sub>2</sub>O)와 리튬 금속 foil은 공기 중의 산소 및 수분과 반응하면, 리튬이 산화하여 변색하거나 오염이 되기 때문에 수분과 산소를 제거시킨 후 순수한 아르곤(99.9%)으로 채운 glove box(美 VAC社, HE-43-2 1인용)내에서 유기 전해질 제조와 기준 전극 및 상대 전극에 사용된 리튬 금속 foil을 취급하였다. 유기 전해질은 1 mole의 LiClO<sub>4</sub>(106.40 g)를 propylene carbonate(Junsei Chemical, 99.9%) 1 L에 녹여 1 M LiClO<sub>4</sub>/PC 유기 전해질 용액을 제조하였으며, 이 전해질 용액 약 50 g을 셀에 넣어 리튬 이온 源으로 사용하였다.

Fig. 1은 리튬을 사용하여 WO<sub>3</sub>박막과 유기 전해질 계면에서의 전기화학적 전기 발색 특성 실험들을 수행하는데 이용된 장치를 나타내며, glove box 내에 이 셀을 장치하여 놓고, 이를 외부의 전기화학 실험 장치와 연결하여, 각종 실험 값들을 얻을 수 있었다.

사용된 전기화학 실험 장치는 EG & G PARC社의 potentiostat/galvanostat model 273A와 데이터 수집, 저장 및 장치 조작에

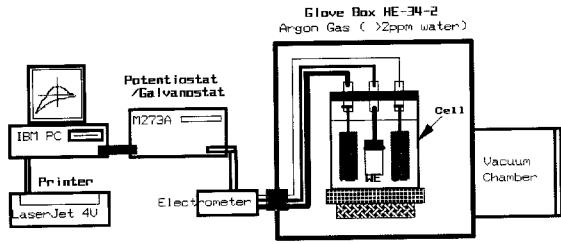


Fig. 1. Experimental apparatuses for electrochemical measuring system associated with glove box system.

는 GPIB 카드가 내장된 IBM PC 호환 기종을 이용하였고, 또한 자료의 분석은 EG & G PARC社의 전기화학 범용 소프트웨어(software package)를 사용하였다.

## 2.3. 실험 방법

### 2.3.1. 박막의 제조 방법 및 작용 전극

유리 표면에 도전성을 부가시키고자 indium-tin oxide(ITO, Corning 7059, 면 저항  $7\Omega/\square$ )가 코팅된 유리 위에 전자-선 증발법(e-beam evaporation)으로 4000Å의  $WO_3$  박막을 증착하였다. 즉, 전자-선 진공 증발법으로  $WO_3$  박막을 제조하기 위한  $WO_3$ 의 펠렛(pellet)은 먼저  $WO_3$ 의 분말을 CMC 바인더(binder)와 혼합 반죽하여 이것을 60°C 건조기에서 약 3시간 정도 건조시킨 후, 약 10g 정도를 압력 몰드(pressure mold)에 넣어 약 20,000 ton의 압력을 가한 것을 300°C에서 12시간 정도 열처리하여 제조하였다. 이 펠렛은 독일의 Leybold-Heraeus Co.의 진공 증발기(Univex450 Vacuum Coater, 내부 압력  $1 \times 10^{-4}$ ) 내부에 흑연도가나에 넣어 장착하였으며, 초음파 세척 및 아세톤의 탈지 등의 전 처리 공정을 거친 ITO위에 3Å/s의 증발 속도로  $WO_3$ 를 증착하여, 박막 두께 4000Å인  $WO_3$ 박막을 제조하였다. 이 때 ITO의 일부분을 절연 테이프로 마스킹하여  $WO_3$ 를 증발시켰으며, 증발이 완료된 후 절연 테이프를 제거시킨 부분(가로  $\times$ 세로 = 10 mm  $\times$  13 mm)에 ITO와 도선을 전도성 예폭시(Dotite, silver paste)로 접착하였고, 도선의 노출 부분은 비 전도성 접착제(glue)와 테프론 테이프로 밀봉(노출 기하학적 전극 면적  $1.0\text{cm}^2$ )하여 박막 전극의 작용 전극으로 이용하였다.

### 2.3.2. X선 회절 분석

유리/ITO박막과 유리/ITO/ $WO_3$ 박막 등의 물성은 X선 회절 분석기(XRD: Philips APD1700)를 이용하여 X선 회절 패턴을 비교 분석하여 조사되었다.

### 2.3.3. 음극 Tafel 분극 곡선의 작성

음극의 Tafel 분극 곡선은 박막 전극을 유기 전해질에 침지시킨 후 전극 전위가 안정된 평형 전위 값에 도달하였을 때, 음극 방향으로 0.1 mV/sec의 전위 주사 속도로 전위를 인가시켜 작성하였다. 그리고 이 분극 곡선으로부터 Tafel 외삽법에 의하여 이온 교환 전류 밀도( $i_0$ )와 Tafel 기울기를 측정하였다. 또한, 기울기로부터 발색 반응에 참여한 전자 전달 수  $\alpha_e$ 를 계산하였다.

### 2.3.4. 순환 전류-전위 곡선의 작성

박막 전극과 유기 전해질 계면에서의 전기화학적 특성을 살펴보기 위하여 전위 주사 속도 100 mV/sec로 순환 전류-전위법(cyclic voltammetry)을 수행하였으며, 평형 전위가 일정하게 유지되었을 때 주사를 개시하였다. 특히 다중 순환 전류-전위 곡선(multiple cyclic voltammogram, MCV)은 평형 전위 보다 최소 약 0.5 V부터 최대 1.5 V에 대한 전위값 범위를 분리하여 환원 방향으로 전위를 주사함으로써 안정된 전기 소·발색 반응의 영역을 조사할 수 있었다. 또한 안정된 발색이 나타나는 과전압의 영역에서 전위 주사 속도를 변화시켜 단일 순환 전류-전위 곡선을 작성하여 화학 확산 계수를 측정하였다.

### 2.3.5. 전기량 분석 적정 곡선의 작성

전기량 분석 적정 곡선(coulometric titration curve)은 간헐적 정전류 적정(galvanostatic intermittent titration, GIT)법에 의하여  $Li_xWO_3$ 의 y값에 따른 개회로 전압(open circuit voltage)의 변화를 측정하여 작성하였다[7, 11]. 즉, 작용 전극에 음극 전류 밀도  $50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 를 200초 동안 또는  $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 를 100초 동안 펄스(pulse)형태로 가했다가 끊어서, 개회로(open circuit) 상태를 만들면 전압 전이(potential transient)가 발생하며, 이 때 전위 변화가 거의 없는 시간(약 5400초후 또는 약 인가 시간의 6 배 시간)을 새로운 개회로 전위(평형 전위)로 결정하였고, 이러한 GIT실험을 반복하여 새로운 전극 면의 물성인  $Li_xWO_3$ 중의 리튬의 분율 y값에 대한 개회로 전위 변화를 작성하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. ITO유리 위의 $WO_3$ 박막의 물성

ITO 유리 판 위에 전자-선 증발법에 의하여 제조된  $WO_3$ 박막의 물성은 Fig. 2와 같은 X선 회절 패턴(X-ray diffraction pattern)으로 조사되었다.

Fig. 2의 (A)는 유리 판 위에 코팅된 ITO를 X선으로 조사하여 분석한 X선 회절 패턴이다. 여기에서 볼 수 있듯이 여러 개의 날카로운 피크들이 관찰되었는데, 원래 우리는 비정질(amorphism) 구조를 가지므로 ITO박막은 결정상(crystalline phase)임을 알 수 있었다. 한편 Fig. 2의 (B)는 유리/ITO/ $WO_3$ 박막 위에 X선을 조사한 결과, 측정된 X선 회절 패턴이다. 이 경우에는 아주 미세하면서 날카로운 피크 여러 개가 관찰되었으나, ITO/유리판 위에 전자-선 증발법에 의하여 제조된  $WO_3$ 박막의 물성은 비정질 구조를 갖음을 알 수 있었다. 또한 Fig. 2의 (C)에서 볼 수 있듯이  $Li_xWO_3$ 의 물성을 갖는 박막의 물성도 리튬이 삽입되기 전의  $WO_3$ 박막과 같이 비정질임이 조사되었으며, 이로부터  $WO_3$ 박막으로 삽입되는 리튬에 의한 전기 발색 현상은 박막의 구조 변화에 기인하는 것이 아니라 텅스텐의 산화수 증가에 의한 것임을 확인 할 수 있었다.

### 3.2. 음극 Tafel 분극 곡선

1 M  $LiClO_4/PC$  유기 전해질 중  $WO_3$ 박막 전극의 전기화학적 발색 반응은 음극 Tafel 분극 곡선(cathodic Tafel polarization curve)을 작성하여 조사하였다. 음극 Tafel 분극 곡선은 평형 전위 보다 음의 전위값으로 0.1 mV/sec의 전위 주사 속도(scan

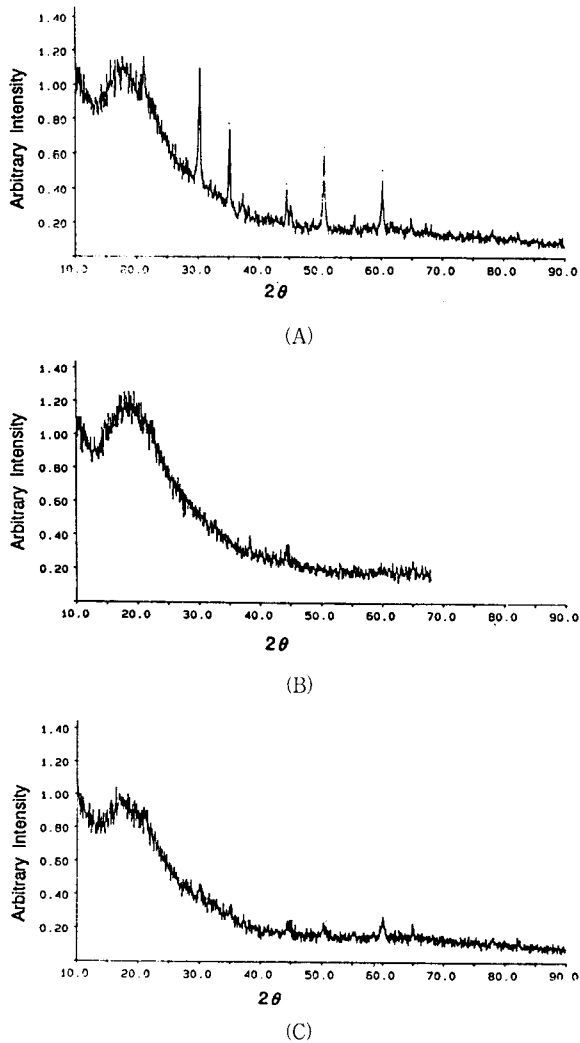


Fig. 2. X-ray diffraction patterns.  
 (A) ITO glass. (B) 4000Å WO<sub>3</sub> thin film/ITO glass.  
 (C) 4000Å Li<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> thin film/ITO glass.

rate)로 전위를 注射하여 Fig. 3과 같이 작성하였다. Fig. 3으로부터 Tafel 외삽법을 이용하여 이온 교환 전류 밀도( $i_0$ : A/cm<sup>2</sup>)와 Tafel 기울기를 구한 결과  $3.2 \times 10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup> 및 0.481 V/decade임을 알 수 있었다. 즉, 초기의 WO<sub>3</sub>박막의 전자 전달 수  $\alpha_{cy}$ 는 음극 Tafel 기울기로부터 계산되었으며, 계산된  $\alpha_{cy}$ 는 0.123이었다. 또한 0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액 중 동일한 WO<sub>3</sub>박막 전극에 대하여 수소 이온이 삽입되는 이온 교환 전류 밀도 혹은 전하 전달 속도가  $1.1 \times 10^{-7}$  A/cm인 것과 비교하여 보면 리튬 이온이 삽입되는 전하 전달 속도는 수소 이온의 그것에 약 30%에 해당되는 느린 반응임을 알 수 있었다. 이는 박막 면에 흡착된 수소 원자 혹은 리튬 원자가 박막 내부로 확산되는 각 원자의 확산계수에 있어서 리튬이 작은 값의 확산 계수를 갖는 것과 관련이 있는 것으로 판단된다. 그러나 리튬 이온은 전극 계면에서 수소처럼 가스 발생 및 흡착에 의한 전극 저항의 증가 등의 현상과 전극의 용해 혹은 박리 현상이 일어나지 않기 때문에 많은 연구자들에 의하여 리튬 이온의 층간 반응이 많이 연구되고 있다.

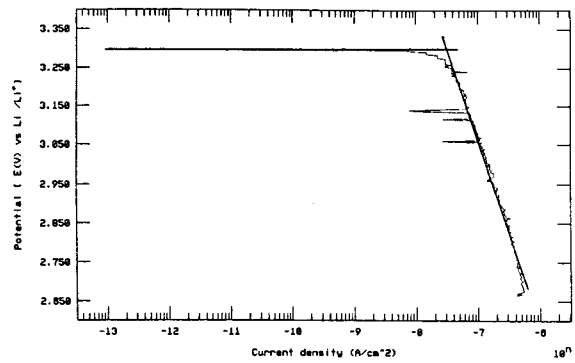


Fig. 3. Tafel plot of WO<sub>3</sub>-based layer electrode immersed in a 1 M LiClO<sub>4</sub> + PC at scan rate 0.1 mV/sec.

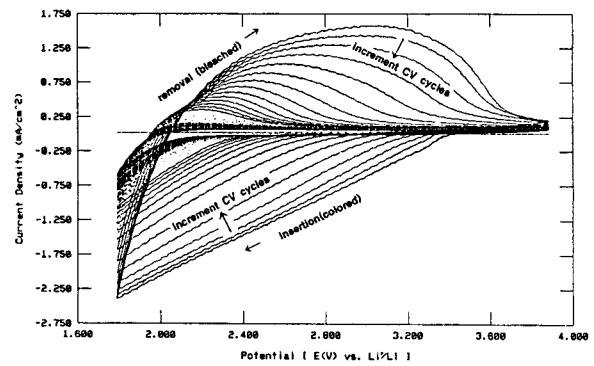


Fig. 4. Multiple cyclic voltammograms of WO<sub>3</sub>-based layer electrode immersed in 1 M LiClO<sub>4</sub> + PC electrolyte until electrode surface of the dark blue happened. (applied scan rate 100 mV/sec, negative applied potential deviation  $\leq 1.5$  V)

### 3.3. 다중 순환 전류-전위 곡선

1 M LiClO<sub>4</sub>/PC 전해질 내에서의 WO<sub>3</sub> 박막 전극의 전기화학적 특성 중 전극 반응의 가역성과 전해질과 전극 계면의 반응 특성은 다중 순환 전류-전위 곡선(MCV)을 작성하여 조사하였다. MCV는 최초의 개회로 전위 즉, 평형 전위에서 발색 반응이 일어나는 전위 주사 영역을 3가지로 나누어 측정되었으며 다음과 같은 차이를 나타내었다.

먼저 Fig. 4는 음의 인가 과전압(negative applied overpotential)을 평형 전위를 중심으로 약 1.5 V 범위 내에서 발색 및 소색 반응을 시킨 경우의 MCV(40회)이다. 이 경우 초기에는 많은 전하량의 이동을 볼 수 있었으나, 순환 횟수가 증가함에 따라 감소하는 것을 알 수 있었으며, 또한 발색의 정도도 순환 횟수가 증가함에 따라 약해지는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 Fig. 5의 전하 전달 밀도(charge transfer density, CTD)값의 변화에서 나타난 바와 같이 초기 순환에 의하여 과도한 발색 전하량이 인가되어 발색을 위하여 삽입되었던 리튬의 양이 소색시 WO<sub>3</sub>박막 내를 빠져 나오는 량보다 많으므로 다음 순환에 의하여 전극 면에 인가되는 전하량이 줄어들고, 이로 인하여 소색의 현상이 비가역적으로 변화된 것으로 판단된다. 즉 순환 횟수가 1회부터 약15회까지는 음의 전하량(CTD<sup>-</sup>: WO<sub>3</sub>박막의

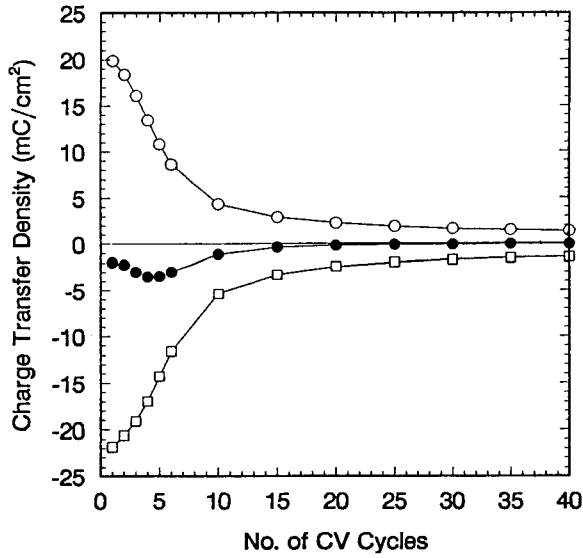


Fig. 5. Relation between charge transfer density(CTD) and No. of CV cycles.(applied scan rate 100 mV/sec, negative applied potential deviation  $\leq 1.5$  V)

○ : bleached    □ : colored    ● : total

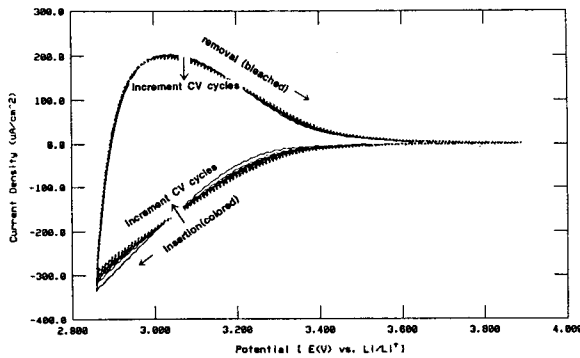


Fig. 6. Multiple cyclic voltammograms of  $WO_3$ -based layer electrode immersed in 1M  $LiClO_4$  + PC electrolyte until electrode surface of the light blue happened. (applied scan rate 100mV/sec, negative applied potential deviation  $\leq 0.5$  V)

로 주입되는 리튬 이온의 양)이 陽의 전하량(CTD<sup>+</sup>:  $WO_3$ 박막에서 빠져 나오는 리튬 이온의 양)보다 크므로 전극 내에 리튬이 축적된 것으로 판단된다. 또한 전체 전하량이 0인 경우는 반응이 가역적으로 일어난다고 볼 수 있으나 이는 순환 횟수가 약 20회 이후의 경우로서 소·발색의 정도가 매우 약해진 때임을 알 수 있었다.

Fig. 6은 음의 인가 과전압의 범위를 평형 전위를 중심으로 약 0.5 V의 범위 내에서 발색 및 소색 반응을 시킨 경우의 MCV(400회)를 보여준다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 음의 인가 과전압의 범위가 약 1.5 V정도인 경우와는 상이하게 CTD<sup>+</sup>와 CTD<sup>-</sup>의 차이가 거의 일정하여 순환 횟수 증가에 따라 가역적인 것을 알 수가 있었다. 또한 발색에 의한 전극 면의 색상은

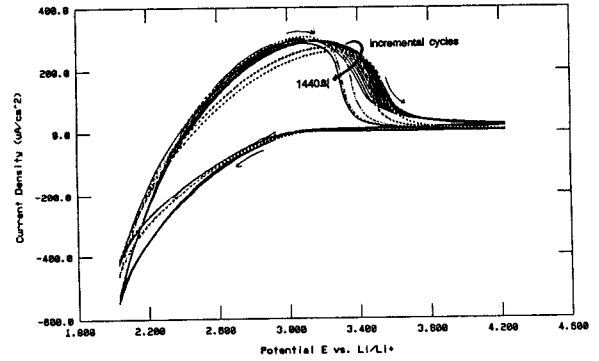


Fig. 7. Multiple cyclic voltammograms(1440cycles) of  $WO_3$ -based layer electrode immersed in 1M  $LiClO_4$  + PC electrolyte until electrode surface of the blue happened. (applied scan rate 100 mV/sec, negative applied potential deviation  $\leq 1.0$  V)

일정한 변화를 나타내었으며, 약 1000회 이상의 반복 실험 결과 큰 변화 없이 전기 발색 현상을 나타내었다. 그러므로 MCV 측정시 주사 범위의 선정에 따른 실험으로부터 전기 발색의 특성에 대한 한계 전위값의 영향과 전하량의 가역성을 조사할 수 있었으며, 소·발색의 가역성 및 전극의 수명도 이에 큰 영향을 받을 수 있었다.

한편, 0.5 V의 음의 인가 과전압 범위에서는  $WO_3$ 박막이 청색으로 변색하는 정도(엷은 청색)가 그다지 크지 않기 때문에 조금 짙은 청색을 띠면서 0.5 V 음의 인가 과전압에서 보여준 가역성과 안정성을 나타낼 수 있는 과전압 범위를 조사하였다. 0.5 V와 1.5 V의 중간인 약 1.0 V 음의 인가 과전압 범위에서 MCV는 Fig. 7과 같이 작성되었다.

Fig. 7에서 볼 수 있듯이 순환 횟수가 증가하면 순환 전류-전위 곡선이 다소 변화하였지만 약 1440회까지 앞서 측정된 Fig. 6과 같은 전류-전위에 대한 변화 폭이 작고 안정된 형태의 CV를 얻을 수 있었다. 그러므로 전자-선 증발법으로 제조된  $WO_3$  환원 전기 발색체의 안정된 전위 변화 폭은 기준 전극(리튬 금속)에 대하여 약 1.0 V이내의 과전압 영역임을 알 수 있었다.

### 3.4. 전위 주사 속도 변화에 따른 단일 순환 전류-전위 곡선의 변화

Fig. 8은 Fig. 6 및 7과 같은 가역적인 음의 인가 과전압 영역 내에서 박막과 전해질 계면에 인가되는 전위 주사 속도 (sweep scan rate)변화에 따른 단일 순환 전류-전위 곡선 (single cyclic voltammogram)을 작성한 결과이다. 즉, 전위 주사 속도를 100 mV/sec에서부터 1000 mV/sec 까지 단계적으로 변화시킨 결과, 발색 반응의 기울기는 증가하였고, 소색 반응의 최대 전류 밀도값  $i_p$ 와 최대 전위값  $E_p$ 가 증가함을 알 수 있었다. 그러나 각 반응에서  $E_p$ 값이 우측으로 이동하는 것으로 보아서 단일 전극/전해질 계면에서의 반응은 비 가역적인 것을 알 수 있었고, 비 가역 계의 Randles-Sevcik식에 의하여 다음 식 (1)과 같이 표현될 수 있다[11].

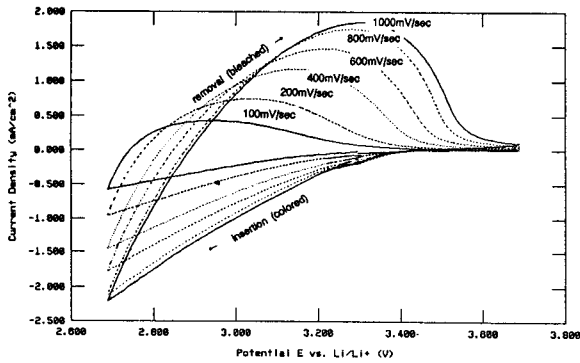


Fig. 8. Cyclic voltammogram of WO<sub>3</sub> thin film with various scan rate.

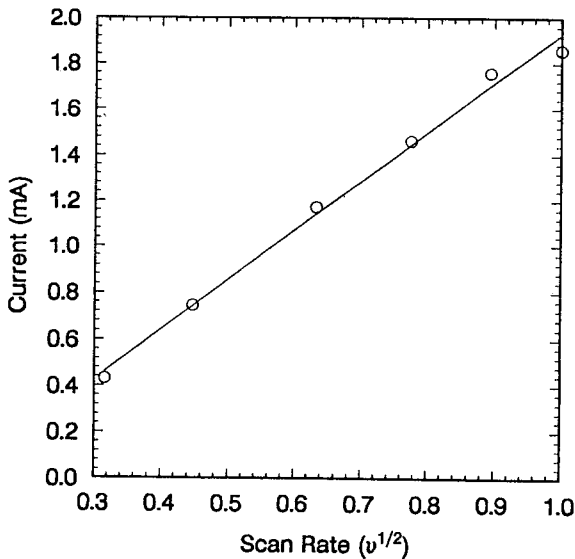


Fig. 9. Randles-Sevcik plot of peak current vs. (scan rate)<sup>1/2</sup>

$$i_p = 299 (\alpha y)^{1/2} D_o^{1/2} C_o^* v^{1/2} \quad (\text{at } 25^\circ\text{C}) \quad (1)$$

여기서  $i_p$  : 피크 전류 밀도(peak current density: A/cm<sup>2</sup>)  
 $D_o$  : 확산 계수 (cm<sup>2</sup>/sec)  
 $C_o^*$  : 용액의 농도 (mole/L)  
 $v$  : 전위 주사 속도 (V/sec)

그러므로 Fig. 9에 나타낸 것과 같이 피크 전류 밀도  $i_p$ 와 전위 주사 속도  $v^{1/2}$ 가 비례함으로 식의 관계가 성립함을 알 수 있었으며, 최소 자승 오차 법에 의하여 계산된 기울기로부터 소색시 박막에서 전해질 계면으로 리튬이 확산하는 확산 계수는  $1.393 \times 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>/sec임을 알 수 있었다.

이는 일반적인 화학 반응에서 반응 속도 결정 단계가 느린 확산 반응이라고 할 때와 비교하여 볼 때 확산 계수 값이 매우 작으며, 비정질의 WO<sub>3</sub>박막과 전해질 계면에서의 리튬의 층간 반응에 대한 반응 속도 결정 단계는 소색시 박막내부에서 전해질 계면으로 리튬이 확산되는 단계임을 알 수 있었다. 그러나 소색시와는 달리 발색시 전류 피크값에 대한 해석이 곤란하

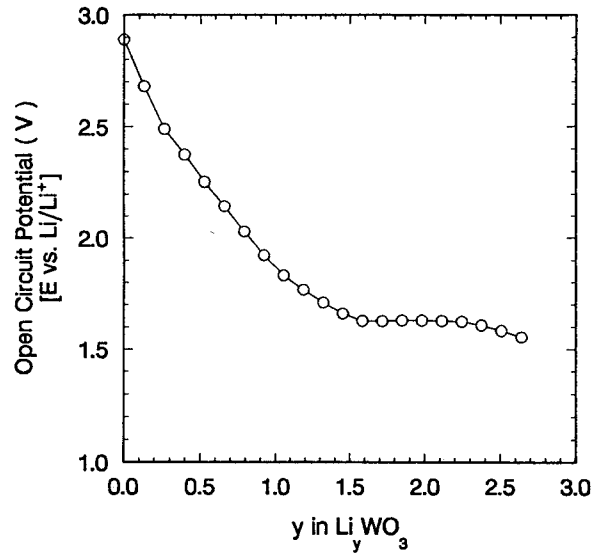


Fig. 10. Coulometric titration curve for WO<sub>3</sub> thin film prepared by e-beam evaporation in 1 M LiClO<sub>4</sub> + PC solution with regard to galvanostatic intermittent transient method which applied to -50 μA/cm<sup>2</sup> for 200 seconds.(applied total charge density = -0.01 C/cm<sup>2</sup>, respectively)

여 발색에 대한 확산 계수는 구할 수 없었지만, 발색시 박막과 전해질 계면의 전기 이중층과 박막 내부로 삽입되는 리튬의 화학 확산에 관하여 보다 자세한 정보를 제공하는 AC 임피던스법을 통하여 계면에서의 층간 반응의 정보를 구할 수 있음을 알 수 있었다. 이것은 차후의 연구 과제로 남겨둔다.

### 3.5. 전기량 분석 적정 곡선

전기량 분석 적정 곡선(coulometric titration curve, CTC)은 간헐적 정전류 적정(galvanostatic intermittent titration, GIT)법에 의하여 Li<sub>y</sub>WO<sub>3</sub>의 y값에 따른 개회로 전압(open circuit voltage)의 변화를 측정하여 작성하였다[7, 12, 13].

전기량 분석 적정 곡선은 Li<sub>y</sub>WO<sub>3</sub>의 y값의 변화에 따른 개회로 전압의 변화이며, 50 μA/cm<sup>2</sup>를 200초 동안 통과시켜 환원 반응을 일으킨 후 (0.01 C/cm<sup>2</sup>의 전하량) 개회로 상태를 만든 다음 이 전위 변화가 없을 때까지(약 5400초 정도) 전위 변화를 관찰하여, 새로운 평형 전위를 결정하였으며, 다시 이 작업을 반복하여 Li<sub>y</sub>WO<sub>3</sub>의 y값에 따른 개회로 전위의 변화를 구하였다. 이때 Li<sub>y</sub>WO<sub>3</sub>박막 내에서 y값은 리튬과 WO<sub>3</sub>의 몰 비이며, WO<sub>3</sub>박막의 밀도는 WO<sub>3</sub>의 분말의 밀도인 7.16 g/cm<sup>3</sup>(CRC Handbook Chemistry and Physics)으로 가정하여 y값을 계산하였다. 즉, y값은 파라데이 법칙에 의하여 다음과 같은 식(2)에 의하여 계산하였다.

$$y = \frac{M}{F m} Q \quad (2)$$

여기서  $y$  : Li<sub>y</sub>WO<sub>3</sub>박막 내에서 리튬과 WO<sub>3</sub>의 몰비  
 $M$  : WO<sub>3</sub>의 분자량 (231.85 g/mole)  
 $m$  : 단위 면적당 WO<sub>3</sub>박막의 실제 질량

$$(7.16 \times 4000 \times 10^{-8} \text{ g/cm}^2)$$

F : 파라데이 상수 (96,485 C/mole)  
 Q :  $50 \mu\text{A/cm}^2$ 를 200초 동안 흘린 전하량( $0.01\text{C/cm}^2$ )

상기 조건에 의하여  $y$ 값에 대한 개회로 전위(새로운 평형 전위)변화를 나타내는 전기량 분석 적정 곡선을 Fig. 10과 같이 구할 수 있었다.

Fig. 10으로부터  $\text{Li} / \text{LiClO}_4 + \text{PC}(a_{\text{Li}^+} = 1) / \text{Li}_y\text{WO}_3$  반쪽 셀에 대한 개회로 전위는  $\text{Li}_y\text{WO}_3$ 박막 내 존재하는 리튬의 몰비  $y$ 의 로그값에 반비례하며, 두 相(phase)이 포화되어 혼합된 경우는 리튬의 활동도가 일정하므로 이 곡선 상에 평탄한 부분이 나타나게 됨을 알 수 있었다. 즉,  $y$ 값이 0에서 1.6정도까지 변화됨에 따라 개회로 전위가 2.88 V(vs Li)에서 1.65 V(vs Li)에 걸쳐 변화며, 곡선의 평탄한 부분이 나타나지 않음으로 이 범위에서는  $\text{Li}_y\text{WO}_3$ 가 單一 相으로 존재함을 알 수 있었다. 리튬이  $\text{WO}_3$ 박막 내로 삽입되면서 박막의 색상이 짙은 청색으로 변화되었으며,  $y$ 값이 1.6이상부터 박막의 색상 변화가 그다지 없었던 것과 전위 변화가 없는 것은  $\text{WO}_3$ 박막 내로의 리튬의 침투가 한계에 도달한 것으로 판단되며, 마찬가지로 이 때 Fig. 2 (C)의 X선 회절 패턴으로부터 알 수가 있듯이 제2상 영역의  $\text{Li}_y\text{WO}_3$ 박막의 결정 구조도 비정질의  $\text{WO}_3$ 와 같이 비정질임을 알 수 있었다. 즉 리튬 이온의 삽입은  $\text{WO}_3$ 의 구조 변화를 일으키지 못한 것으로 판단되었다.

#### 4. 결 론

전자-선 증발법으로 제조한 환원 발색 소자인 비정질의  $\text{WO}_3$  박막 전극과 1 M  $\text{LiClO}_4/\text{PC}$  유기 전해질 용액의 계면으로 삽입되는 리튬의 충전 반응에 대한 전기화학적 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 리튬의 충전 반응에 의하여  $\text{Li}_y\text{WO}_3$ 의 조성으로 변화된 박막의 구조는 반응 전의  $\text{WO}_3$ 박막과 같이 비정질 상태를 나타내었다. 이로부터  $\text{WO}_3$ 박막의 전기 발색 현상은 박막의 구조 변화에 기인한 것이 아님을 알 수 있었다.
- 2) Tafel 분석 곡선으로 구한 이온 교환 전류 밀도는  $i_0 = 3.2 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$  정도로 일반적인 전기화학 반응에 비하여 아주 느린 반응임을 알 수 있었고, 발색 반응에 의한  $\text{WO}_3$ 박막의 전자 전달수  $\alpha_e \nu = 0.123$ 이며, 이는 수소의 경우보다 작은 값을 갖는 것을 알 수 있었다.
- 3) 다중 순환 전류-전위 곡선으로부터, 발색 반응의 인가 과전압 차이는 전류-전위의 변화 폭을 상이하게 나타내었으며, 특히 발색 반응의 인가 과전압이 1.5 V일 때 발색 시 삽입된 박막 내부의 리튬이 소색 시 완전히 빠져 나오지 못하여, 박막 내부에 리튬이 축적되는 현상을 나타내었으며, 적은 순환 횟수임에도 불구하고 소·발색의 전류 밀도가 감소되는 것을 알 수 있었다. 또한 1.0 V의 인가 과전압에서는 순환 횟수에 대하여

가역적이면서 안정된 형태의 소·발색 특성을 나타내는 것으로 보아서, 리튬 이온에 대한  $\text{WO}_3$ 박막의 안정된 발색 전위값은 평형 전위에 대하여 약 1.0 V 이내 인 것으로 판단되었다.

4) 전위 주사 속도를 변화시켜 작성된 단일 순환 전류-전위 곡선의 변화로부터, 소·발색의 반응은 비가역적이었으며, 비가역계의 Randles-Sevick식에 의하여 소색시 박막에서 전해질 계면으로 확산하는 리튬의 확산 계수는  $1.393 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 임을 알 수 있었다.

5) 간헐적 정전류 적정법에 의하여 작성된 전기량 분석 적정 곡선으로부터  $\text{Li}_y\text{WO}_3$ 박막 내의  $y$ 값이 약 1.6정도에서 전위 변화가 없는 것으로 보아 리튬이 비정질의  $\text{WO}_3$ 박막내로 삽입될 수 있는 한계값임을 알 수 있었다.

#### 감 사

본 연구는 과학 재단 지원(93-0300-01-01-3)으로 수행되었으며 이에 감사드리며, e-beam evaporator를 이용하여  $\text{WO}_3$  박막 제조에 많은 도움을 주신 한국과학기술연구원 전기화학팀에게도 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. M. K. Carpenter, D. A. Corrigan: Proceeding of the Symposium on ELECTROCHROMIC MATERIALS, Physical Electrochemistry Div., Proceeding, Vol. 90-2 (1990).
2. S. K. Deb, Philos. Mag., **27**, 801(1973).
3. I. F. Chang, B. L. Gilbert and T. I. Sun, *J. Electrochem. Soc.* **112**, 955(1975).
4. B. W. Faughnan, R. S. Crandall, and P. M. Heyman, *RCA Rev.*, **36**, 177(1975).
5. S. F. Cogan, N. M. Nguyen, S. J. Perrotti, and D. Rauh, *Proc. SPIE*, **1016**, 57(1988).
6. S. Hashimoto and H. Matsuoka, *J. Appl. Phys.*, **69**, 933 (1991).
7. J. P. Randin and R. Viennet, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 2349(1982).
8. S. K. Mohapatra, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 284(1978).
9. 閔丙喆, 朴仁哲, 朱宰伯, 孫太源 : 공업화학, 제6권 5호, 775 (1995).
10. 松平長久: 電子技術, 第27卷 第5號 51(1985).
11. 井上徹 等: 電氣化學測定法(上), 技報堂出版株式會社, 160 (1984).
12. Paul Baudry et al., *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2, 460(1991).
13. W. Weppner, R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1569(1977).