

## 비정질 WO<sub>3</sub> 박막과 전해질 계면에서의 리튬 층간 반응의 교류 임피던스 해석

민병철<sup>†</sup> · 주재백\* · 손태원\*

<sup>†</sup>창원기능대학 환경화학기술학과, \*홍익대학교 공과대학 화학공학과

### AC impedance study on the interface between organic electrolyte and amorphous WO<sub>3</sub> thin film relating to the electrochemical intercalation of lithium

Byoung-Chul Min<sup>†</sup>, Jeh-Beck Ju\* and Tae-Won Sohn\*

<sup>†</sup>Department of Environmental chemistry, Changwon Polytechnic College, Changwon 641-772, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Hongik University, Seoul 121-791, Korea

#### 초 록

본 연구에서는 전자-선 증발법으로 제조된 비정질의 텅스텐 산화물 박막과 전해질 계면에서 진행되는 전기화학반응을 1 M LiClO<sub>4</sub>/PC 유기 전해질 계면에서 비정질의 텅스텐 산화물 박막 내부로 삽입된 리튬의 양론값과 박막 전위의 변화에 대하여 연구하였다. 특히 복소수 임피던스 스펙트럼으로부터 제안된 박막과 전해질 계면의 등가 회로는 리튬의 층간 반응 기구가 텅스텐 산화물 박막/유기 전해질 계면에서 리튬 이온의 전하 전달 현상, 텅스텐 산화물 박막에 리튬의 흡착 현상 및 박막 내부로의 리튬의 흡수 및 확산 현상으로 구성되어 있다는 것을 알 수 있었다. 또한 CNLS fitting법에 의하여 시뮬레이션된 R<sub>s</sub>, C<sub>s</sub>, D, 및 σ<sub>s</sub> 등의 열역학 및 속도론적 변수 값 등의 상관 관계로부터, 비정질의 텅스텐 산화물 박막의 소. 발색 특성은 이들 변수값과 관련이 있었으며, 특히 Li<sub>0.167</sub>WO<sub>3</sub> 박막 내의 리튬의 몰비 y=0.167 및 전극 전위 E=2.25 V(vs. Li)에서 전기 발색의 한계값을 갖는 것으로 조사되었다.

**Abstract** - To AC impedance study was performed in this study on the interfacial reaction between organic electrolyte and amorphous tungsten oxides thin film, cathodically coloring oxide, prepared by e-beam evaporation method in the 1 M LiClO<sub>4</sub>/PC organic solution. The electrochemical reactions at the interface were analyzed by the transient method and the complex impedance spectroscopy. The impedance spectrums showed that the electrochemical intercalation of lithium cations was consisted of the following three steps; the first step, the charge transfer reaction of lithium cation at the interface between amorphous tungsten oxides thin film and the organic electrolyte, the second step, the adsorption of lithium atom on the surface of amorphous tungsten oxides thin film, and then the third step, the absorption and the diffusion of lithium atom into amorphous tungsten oxides thin layer. The bleaching and the coloring characteristics of amorphous tungsten oxides thin film were explained in terms of thermodynamic and kinetic variables, the simulated R<sub>s</sub>, C<sub>s</sub>, D and σ<sub>s</sub> by CNLS fitting method. Especially it was found that the limiting values of electrochromic reaction were the molar ratio of lithium, y=0.167 and the electrode potential, E=2.245 V (vs. Li).

**Key words** : Intercalation, Amorphous, Lithium, Impedance, Electrochromic

#### 1. 서 론

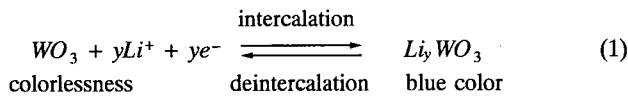
텅스텐 산화물(WO<sub>3</sub>),<sup>1,2)</sup> 바나듐 산화물(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>),<sup>3)</sup> 타이타늄 산화물(TiO<sub>2</sub>)<sup>4)</sup> 및 니켈 산화물(NiO)<sup>5)</sup> 등의 전이 금속 산화물은 이온과 전자의 전도가 가능한 혼성 전도 특성(mixed conduction properties)을 나타내며, 전해질 내에서 이들 전이 금속 산화물 박막 전극과 전해질 계면에 특정 전위를 인가하면 수소, 나트륨 또는 리튬등의 원자를 충전 또는 방전하게 되며, 이때 충.방전 과정

동안에 발색-소색과정(coloring-bleaching process)을 수반하므로, 전기화학적 착색 소자(electrochromic cell)의 전극 재료로서 많이 연구되고 있다. 즉 전기 착색 현상(electrochromism, EC)이란 전기화학적 산화-환원 반응(redox reaction)에 의하여 활성 원소를 삽입 혹은 제거시켰을 때 산화물 표면에 발색 또는 소색 현상이 일어나는 광 특이 현상을 말한다.<sup>6)</sup> 이러한 전기 착색 현상을 이용한 표시 소자(electrochromic display devices: ECD)는 외부에서 인가 전위를 변화시켜줌으로써 원하는 만큼의 광 투과도를 얻을 수 있으므로 이를 이용한 curtainless window와 같은 특수 유리,<sup>7)</sup> 거울 형태의 전기화학적 착색 표시 소자 등에서의 이용이

<sup>†</sup>E-mail: drminbc@cw-polytec.ac.kr

기대된다.<sup>8)</sup> 하지만 이러한 특성들의 실제 응용을 위해서는 전해질 내에서의 산화물 안정성, 빠른 응답 시간, 광범위한 광 투과도 변화 및 긴 수명을 지닌 착색 전극 재료에 대한 연구가 필수적이다. 또한 전이 금속 산화물 내에서의 수소 또는 리튬의 확산 거동과 박막 전극과 전해질 계면에서의 전기화학적 반응속도가 전이 금속 산화물의 충·방전 및 소·발색 특성에 중요한 영향을 미친다고 알려져 있지만 이에 대한 이론적인 연구가 부족한 실정이다.

본 연구에서는 전기화학적 환원 반응에 의하여 발색 현상을 나타내는 텅스텐 산화물 박막을 전자-선 증발법에 의하여 제조하였다. 텅스텐 산화물 박막은 식 (1)과 같이 리튬 이온<sup>9,12)</sup>의 전기화학적 충전 반응에 의하여 박막의 색상이 무색에서 청색으로 변색하는 대표적인 환원 발색체이다. 본 연구에서는 리튬의 충전 반응을 연구하기 위하여 PC(propylene carbonate)에 LiClO<sub>4</sub>가 용해된 유기 전해질과 WO<sub>3</sub>박막의 계면에 대하여 간헐적 정전류 전이법(galvanostatic intermittent transient, GIT)과 교류 임피던스 분광기법(AC impedance spectroscopy) 등을 이용하였다.



GIT에 의하여 작성된 전기량 분석 적정 곡선(coulometry titration curve)으로부터 전해질 계면에서 WO<sub>3</sub>박막 내부로 삽입되는 리튬의 양과 전위 변화와의 상관 관계를 해석하였으며, 교류 임피던스 분광기법에 의하여 작성된 전기화학적 임피던스 스펙트럼(electrochemical impedance spectrum, EIS)으로부터 비정질의 WO<sub>3</sub> 박막과 전해질 계면에 대한 등가 회로를 유추 해석하였고, 복소수 비선형 최소자승맞춤법(complex nonlinear least squares fitting, CNLS fitting)에 의하여 시뮬레이션된 각종 정전 용량, 저항 값 및 확산 계수들로부터 WO<sub>3</sub>박막 내의 리튬의 확산 거동 및 박막/전해질 계면에서의 전기화학적 발색 반응 특성에 관하여 연구하였다. 특히 이러한 변수 값들로부터 안정된 전기 발색 현상이 일어날 수 있는 범위 즉, 유기 전해질 용액에서 전자-선 증발법으로 제조된 비정질의 WO<sub>3</sub>박막 전극의 한계 과전압과 비정질의 WO<sub>3</sub>박막 내부로 삽입될 수 있는 리튬의 한계 몰비 등에 관하여 과전압에 따라 상이하게 나타난 순환 전류-전위 곡선과 비교하여 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 전기화학 셀의 구성

교류 임피던스 분광 실험에 사용된 셀의 작용 전극(working electrode: WE)으로는 ITO 유리 판(Corning glass, 면 저항 7 Ω/cm<sup>2</sup>) 위에 텅스텐 산화물(Fluka, 99.9% WO<sub>3</sub>)박막(두께 4000 Å)을 전자-선 증발법으로 제조하였으며, 상대 전극(counter electrode: CE)과 기준 전극(reference electrode: RE)은 순수한 리튬 금속 foil(Foote Mineral Co., 99.99%)을 이용하였다.

또한, 유기 전해질은 1 mole의 LiClO<sub>4</sub>(Janssen Chemica 99.0%, max 0.2% H<sub>2</sub>O, 106.40 g)를 propylene carbonate (Junsei Chemical, 99.9%) 1 L에 녹인 1 M LiClO<sub>4</sub>+PC 용액을 사용하였으며, 이 전해질 용액 약 50 g을 전기화학 셀에 넣어 리튬 이온 원(source)으로 사용하였다.

### 2.2. 실험 장치

Fig. 1은 본 연구에 사용된 실험 장치를 나타내며, 전기화학 셀은 수분과 산소를 제거시킨 순수한 아르곤(99.9%)으로 채워진 glove box(미 VAC사, HE-43-2 1인용)내에 장치시켜 놓고, 교류

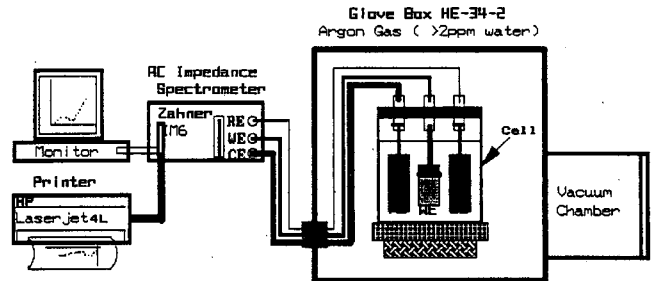


Fig. 1. Experimental apparatuses for AC impedance spectrum measuring system associated with glove box system.

임피던스 분광기와 연결하여 리튬의 충전 반응을 연구하였다.

교류 임피던스 분광기는 인가 주파수가 30 μHz~2 MHz 범위인 Zahner Elektrik GmbH의 Electrochemical Impedance Spectroscopy System(model IM6 version)을 이용하였으며, Motorola 68020CPU가 탑재된 컴퓨터를 이용하여 자료 저장 및 장치 조작 등을 수행하였다.

### 2.3. 실험 방법

#### 2.3.1. 박막의 제조 방법 및 작용 전극

실험에 사용된 두께 4000 Å의 WO<sub>3</sub>박막은 전자-선 증발기(Leybold-Heraeus Co. Univex450 Vacuum Coater, 내부 압력 10<sup>-4</sup> mmHg)에 의하여 전처리 된 ITO위에 3 Å/s의 증발 속도로 WO<sub>3</sub>를 증착하여 제조하였다. 이 때 ITO의 일부분을 절연 테이프를 마스킹하여 WO<sub>3</sub>를 증발시켰으며, 증발이 완료된 후 절연 테이프를 제거시킨 부분(가로×세로=10 mm×13 mm)의 ITO와 도선을 전도성 에폭시(Dotite, silver paste)로 접착하였고, 도선의 노출 부분은 비 전도성 접착제(glue)와 테프론 테이프를 밀봉(박막의 노출 기하학적 전극 면적 1.0 cm<sup>2</sup>)하여 박막 전극의 작용 전극으로 이용하였다.

#### 2.3.2. 전기량 분석 적정 곡선의 작성

GIT법에 의하여 작성된 전기량 적정 곡선은 Li<sub>y</sub>WO<sub>3</sub>의 y값에 따른 개회로 전압(open circuit voltage)의 변화를 측정하여 작성하였다.<sup>11,14)</sup> 즉, 작용 전극에 음극 전류 밀도 10 μA/cm<sup>2</sup>를 100초 동안 펄스(pulse)형태로 가했다가 끊어서 전류 전이(current transient)를 일으키면 새로운 전위 평형으로 이동하기 위하여 전위 전이(potential transient)가 발생하며, 이 때 전위 변화가 거의 없는 시간(인가 시간의 약 6배 시간)을 새로운 개회로 전위(평형 전위)로 결정하였고, 이러한 GIT 실험을 반복하여 리튬이 삽입된 새로운 박막 즉, Li<sub>y</sub>WO<sub>3</sub> 중의 리튬의 분율 y값에 대한 개회로 전위 변화를 작성하였다. 이 곡선으로부터 새로운 평형 전위 E에 대한 리튬의 분율 y의 미분값을 구하여 전해질에서 박막으로 삽입되는 리튬 충전 반응시 Li<sub>y</sub>WO<sub>3</sub> 박막 내의 리튬의 성분 확산 계수와 부분 전도도를 계산할 수 있었다.

#### 2.3.3. 전기화학적 임피던스 스펙트럼(EIS)의 작성

EIS는 교류 임피던스 분광법에 의하여 작성하였다. GIT 실험을 하기 전의 최초의 평형 전위 상태 및 GIT법에 의하여 전위 전이가 발생하여 새로운 평형 상태가 되었을 때의 전위 즉, y값에 따른 새로운 개회로 전위(평형 전위)에 대하여, 교류 진폭(amplitude) 5.0 mV, 초기 주파수값 150 kHz에서 최종 주파수 값 10 mHz까지 주파수를 변화시키면서 정 전위 교류 임피던스 분광 실험을 수행하여 EIS 곡선을 작성하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 전기량 분석 적정 곡선

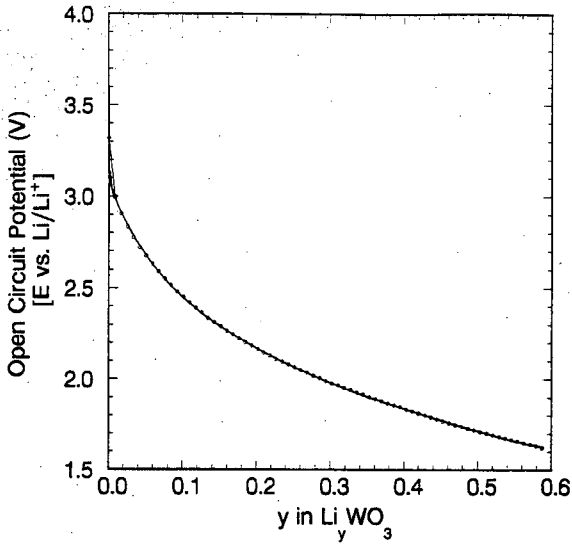


Fig. 2. Coulometric titration curve for  $WO_3$  thin film prepared by e-beam evaporation in 1 M  $LiClO_4$ +PC solution with regard to galvanostatic intermittent transient method which applied to  $-10 \mu A/cm^2$  for 100 seconds (applied total charge density= $-0.001 C/cm^2$ , respectively). The solid line represents the fitting curve calculated by using polynomial regression fitting method.

Fig. 2는 일정한 음극 전류 밀도에서 일정시간 동안 리튬의 충전 반응을 일으킨 뒤, 변화된 박막의 조성  $Li_xWO_3$ 의 y값에 따른 개회로 전위의 변화를 측정하는 GIT법에 의하여 작성된 전기량 분석 적정 곡선을 나타낸 것이다.<sup>11,14,15</sup> 즉, 음극 전류 밀도  $10 \mu A/cm^2$ 를 100초 동안 통과시켜 환원 반응을 일으킨 후( $0.001 C/cm^2$ 의 전하량) 개회로 상태를 만든 다음, 전위 변화가 없을 때까지 전위를 관찰하여, 새로운 평형 전위를 결정하였으며, 다시 이 실험을 반복하여  $Li_xWO_3$ 의 y값에 따른 개회로 전위의 변화를 구하였다. 이때  $Li_xWO_3$ 박막 내에서 y값은 리튬과  $WO_3$ 의 몰 비이며,  $WO_3$ 박막의 밀도는  $WO_3$ 의 분말의 밀도인  $7.16 g/cm^3$ (CRC Handbook Chemistry and Physics)으로 가정하여 y값을 계산하였다. 여기서 y값은 파라데이 법칙에 의하여 다음과 같은 식 (2)에 의하여 계산하였다.

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

여기서 y:  $Li_xWO_3$ 박막 내에서 리튬과  $WO_3$ 의 몰비

M:  $WO_3$ 의 분자량(231.85 g/mole)

m: 단위 면적당  $WO_3$ 박막의 실제 질량( $7.16 \times 4000 \times 10^{-8} g/cm^2$ )

F: 파라데이 상수(96,485 C/mole)

Q:  $10 \mu A/cm^2$ 를 100초 동안 흘린 전하량( $0.001 C/cm^2$ )

Fig. 2로부터  $Li/LiClO_4$ +PC( $a_{Li^+}=1$ )/ $Li_xWO_3$  반쪽 셀에 대한 개회로 전위는  $Li_xWO_3$ 박막 내 존재하는 리튬의 함량이 증가함에 따라 박막의 전위는 계속적으로 감소하는 경향을 보였으며, 본 연구에서는 앞서 연구한 결과<sup>16</sup>와는 달리 전해질 계면에서 박막 전극 방향으로의 적은 전하량 이동을 일으킨 결과, 전극 전위가 일정한 plateau구간을 발견할 수가 없었다. 이러한 경향은 일반적인 비정질의 구조를 갖는 산화물 박막의 특성으로 잘 알려져 있다.

그러나 음의 인가 전하량을  $0.01 C/cm^2$ 로 하여 작성된 이전의 연구 결과<sup>16</sup>와는 달리 전극 전위와 리튬의 함량값 변화가 다르다는 것을 알 수 있었으며, 이러한 차이는 다음과 같은 현상 때문

인 것으로 판단하였다. 즉, 발색 반응을 일으키기 위하여 전극과 전해질 계면에  $0.01 C/cm^2$ 이라는 보다 큰 음의 전하량을 일정시간 인가하였다가 인가 전류를 차단하였을 때, 인가된 전하량의 100%가 박막 내로 리튬을 100% 축적시키지 못하고, 전극 계면의 전기 이중 층에 충전되어 있던 리튬 이온이 전해질 쪽으로 이동하는 현상이 발생하여 전극 전위가 감소하고,  $Li_xWO_3$  박막과 전해질 사이의 Gibbs 에너지 차가 커지게 되어 새로운 평형에 이를 때까지  $Li_xWO_3$  전극 면에 흡착된 리튬이 역으로 확산되는 것으로 판단되었다. 그래서 적은 인가 전하량에서는( $0.001 C/cm^2$ ) y값과 전극 전위의 변화 형태가 적어지는 것으로 판단되어, 음의 인가 전하량이  $0.001 C/cm^2$ 이면서 새로운 평형 상태에서 전기 이중 층의 손실을 줄일 수 있는 적은 전류값을 선택하여 전기량 분석 곡선을 작성하게 되었다. 그 결과 Fig. 2와 같이 약 0.6 이내의 y값 범위에 대하여 개회로 전위 변화를 관찰할 수 있었는데, 이는 Mohapatra와 Wagner<sup>17</sup> 및 Green<sup>18</sup>의 연구 결과와 유사함을 알 수 있었다.

이 곡선으로부터 y에 대한 전극 전위 E의 일차 미분값(dE/dy)을 이용하여 리튬의 성분 확산 계수를 계산할 수 있었다. 이 곡선은 컴퓨터 시뮬레이션 기법 중 다항식 회귀 분석법(polynomial regression of order 6)에 의하여 다음 식 (3)과 같은 곡선의 방정식으로 표현할 수 있었다.

$$E = 289.785y^6 - 595.498y^5 + 493.717y^4 - 214.757y^3 + 54.6693y^2 - 9.88972y + 3.06104 \quad (3)$$

### 3.2. 전기화학적 임피던스 스펙트럼(EIS) 해석

Fig. 3은 1 M  $LiClO_4$ /PC용액에서 리튬이  $WO_3$ 박막 전극에 삽입되기 전, 즉, 최초의 개회로 전위에 대한 전형적인 Nyquist plot이다. 측정된 임피던스 개형은 150 KHz-약 17 Hz의 고주파수 범위에서 나타나는 아크 곡선과 17 Hz~0.01 Hz의 저주파수 영역에서 나타나는 아크 곡선 및 직선이 혼합된 형식의 임피던스 개형등으로 구분할 수 있다.

Fig. 3으로부터 구한 전자 전달 저항  $R_e$ 는  $9.3378 \times 10^3 \Omega cm^2$  임이 확인되었고, 이는 전기 이중 층 내부에서 전하 전달 현상에 의하여  $WO_3$ 박막 면에 리튬 이온이 환원하여 흡착되는 과정 중에 발생한 전하 전달 저항이기 때문에 전자 1몰당 리튬 이온 1몰

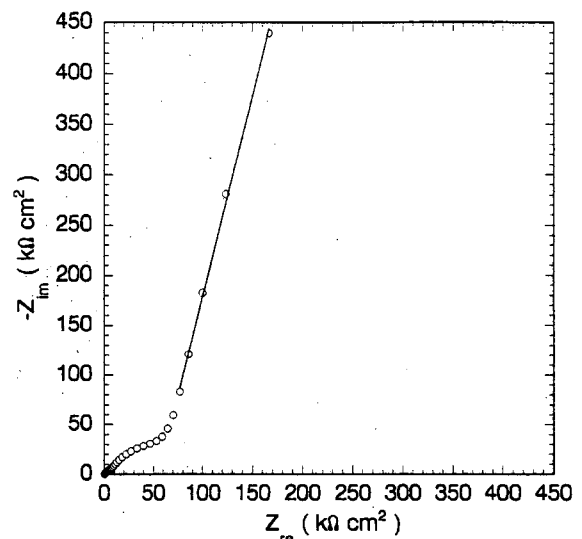


Fig. 3. Typical Nyquist obtained from  $WO_3$  thin film prepared by e-beam evaporation in 1 M  $LiClO_4$ +PC solution at open circuit electrode potential.

이 흡착한다고 가정하여(즉  $n=1$ ),  $R_a$ 와 교환 전류 밀도  $i_0$ 와의 상관 관계로 교환 전류 밀도  $i_0$ 를 구하면  $i_0=2.757 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 가 된다. 이 값의 크기는 앞서 연구된<sup>16)</sup> Tafel 외삽법에 의하여 구한 교환 전류 밀도  $i_0=3.2 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 보다 약 100배 정도 큰 전류 밀도 값이었다. 이러한 차이가 발생한 원인은 Tafel법에 의하여 측정된 교환 전류 밀도가 최초의 평형 전위 보다 약 150 mV 음극 전위에 대하여 발생 반응을 일으키면서 측정된 것이므로 전하 전달 저항 외에 리튬의 흡착 및 흡수 등의 저항이 포함된 교환 전류 밀도이기 때문인 것으로 판단된다. 이것은 전극 전위를 변화시키면서 측정된 Nyquist plot으로 측정된  $R_a$ 가 감소하는 것으로부터 그 이유를 부연 설명할 수 있다.

Fig. 4는 여러 가지 환원 전위에서부터 얻어진 전형적인 Nyquist plot이다. 마찬가지로 측정된 임피던스 개형은 150 KHz-약 3.98 Hz의 고주파수 범위에서 나타나는 아크 곡선과 3.98 Hz-0.01 Hz의 저주파수 영역에서 나타나는 아크 곡선 및 직선이 혼합된 형식의 임피던스 개형 등으로 구분할 수 있다. 이 두 경우 모두 고주파수 영역에서 나타나는 아크 곡선은  $\text{WO}_3$ 박막/유기 전해질에서의 전하 전달 반응에 의한 것이며, 저 주파수 영역에서 나타나는 것은  $\text{WO}_3$ 전극 계면에 리튬의 흡착과 흡착된 리튬이  $\text{WO}_3$ 박막 내로 확산되는 확산 임피던스에 기인한 것으로 판단된다. 그러나 Fig. 3과 Fig. 4의 저 주파수 영역의 임피던스 개형을 살펴보면, 정위상각(constant phase angle: CPA)보다 정위상요소(constant phase element: CPE)를 나타내며, 이는 실제 전기 화학적 계면에서 볼 수 있는 임피던스 개형으로 알려져 있다.<sup>19,20)</sup> 즉, 측정된 임피던스 개형으로부터 1 M  $\text{LiClO}_4/\text{PC}$  유기 전해질 용액과  $\text{WO}_3$ 박막 계면에서 리튬의 전기화학적 층간 반응은 다음과 같은 세 단계 반응기구를 구성되어 있다는 것을 시사해 준다.

첫째,  $\text{WO}_3$ 박막/유기 전해질 계면에서 리튬 이온의 전하 전달 현상

둘째,  $\text{WO}_3$ 박막면에 리튬의 흡착 현상

셋째,  $\text{WO}_3$ 박막 내부로의 리튬의 흡수 및 확산 현상

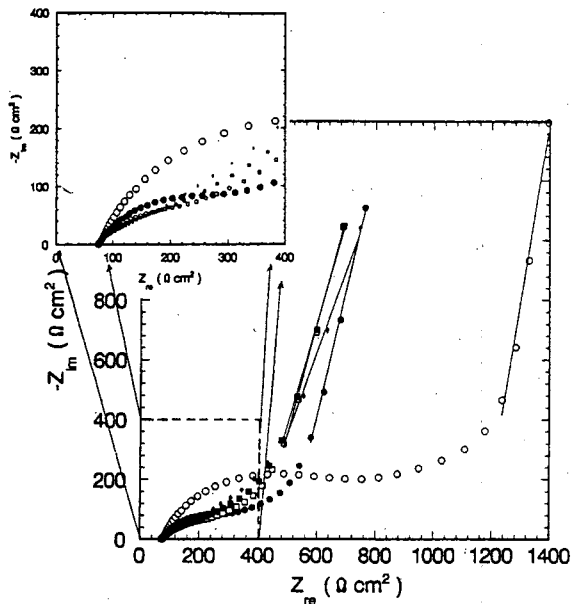


Fig. 4. Typical Nyquist plot obtained from  $\text{WO}_3$  thin film prepared by e-beam evaporation in 1 M  $\text{LiClO}_4/\text{PC}$  solution at various electrode potential. (A)  $\circ$  : 2.575 V vs. Li, (B)  $\bullet$  : 2.364 V vs. Li, (C)  $\square$  : 2.245 V vs. Li, (D)  $\blacksquare$  : 2.165 V vs. Li, (E)  $\blacklozenge$  : 2.064 V vs. Li.

이러한 시사는 양극 산화한 비정질의 바나듐 산화물(vanadium oxide)에 대한 리튬의 층간 반응을 교류 임피던스법으로 연구한 변 및 배<sup>21)</sup> 등의 연구 결과에 보고되어 있으며, 또한 Bruce와 Saidi<sup>22)</sup>도 이와 유사하게 결정상  $\text{LiCoO}_2$ 에 대한 리튬의 층간 반응을 격자 incorporation 과정을 포함하는 이단계 모델로 제시하여 임피던스 해석을 한 바가 있다. 이를 인용하여 비정질의  $\text{WO}_3$ 박막에 대한 리튬의 층간 반응인 본 연구에 적용한 결과 Fig. 5와 같은 동일한 등가 회로로서 설명할 수 있었으나, 이러한 비정질의  $\text{WO}_3$ 박막에 대하여 보고된 많은 연구 결과는 Randles의 등가 회로를 적용한 것이 대부분 임으로 CPE와 같은 비균질성을 포함한 본 연구의 등가 회로가  $\text{WO}_3$ 박막 전극과 계면에서의 보다 정확한 정보를 제공하고 있다고 판단된다. 그러므로 Fig. 5와 같은 등가 회로로부터 구한 비정질의  $\text{WO}_3$ 박막과 전해질 계면에 대한 연구 결과와 이전의 연구 결과와의 차이는  $\text{WO}_3$ 박막의 제조 방법에 따라 다르게 나타나는 박막 표면 상태등이 층간 반응 기구를 상이하게 나타내는 주 원인이라는 것을 알 수 있었다.

Fig. 5에서  $R_\Omega$ 는 유기 전해질 용액의 저항(solution resistance),  $R_a$ 는  $\text{WO}_3$ 박막/유기 전해질 계면에서 리튬 이온의 전하 전달과 관련된 저항(charge transfer resistance),  $C_{ad}$ 은 계면에 존재하는 하전된 화학종(리튬 이온)의 축적에 의한 전기 이중 층 정전 용량(electrical double layer capacitance),  $C_{ad}$ 는  $\text{WO}_3$ 박막 표면 근처에 존재하는 리튬의 흡착으로 발생하는 정전 용량(adsorption resistance)을 나타낸다. 그리고  $R_{ab}$ 와  $Z_w$ 는 각각 흡착된 리튬이  $\text{WO}_3$ 박막 내부로 흡수되는 저항(absorption resistance) 및 확산되는 유한 거리 Warburg 임피던스(finite length Warburg impedance)를 의미한다.

이러한 등가 회로에 대한 전체 임피던스는 다음 식 (4)와 같이 표현된다.

$$Z_{tot} = R_\Omega + \left[ Z(CPE_1) + \left\{ R_a + \left[ Z(CPE_2) + (R_{ab} + Z_w)^{-1} \right]^{-1} \right\} \right]^{-1} \quad (4)$$

Fig. 5와 같이 제안된 등가 회로는 교류 임피던스 분광 실험을 통하여 얻어진 임피던스 스펙트럼을, 자료 맞춤이라는 시뮬레이션법을 이용하여 비정질의  $\text{WO}_3$ 박막 전극과 전해질 계면에 존재하는 전기화학적 구성 요소를 입증할 수 있었으며, 이는 1977년 Macdonald와 Garber에 의하여 처음 소개된 이래로, Macdonald<sup>23)</sup>에 의해 재 수정된 「복소수 비선형 최소자승 이미턴스 자료 맞춤 프로그램」(complex nonlinear least squares impedance data fitting program, CNLS fitting법)에 의해 결정되었다. 그러므로 제안된 등가 회로는 비정질의  $\text{WO}_3$ 박막과 1 M  $\text{LiClO}_4/\text{PC}$  전해질 용액의 계면에서 리튬의 전기화학적 층간 반응에 대한 반응 기

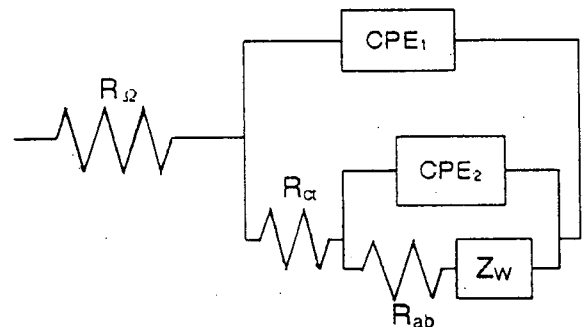


Fig. 5. Equivalent circuit used for analysis of electrochemical intercalation reaction of lithium cation into  $\text{WO}_3$  thin film prepared by e-beam evaporation in 1 M  $\text{LiClO}_4/\text{PC}$  solution.

구에 적합하다고 판단된다. 특히 본 연구에서 적용된 등가 회로는 앞서 언급하였던 양극 산화된 비정질의 바나툼 산화물의 경우를 제외하고 비정질의 WO<sub>3</sub> 박막에 대하여 적용하였던 예는 보고된 바 없으며, 거의 모든 경우 Warburg 확산만이 관여하는 Randle 등가 회로로써 설명하였기에 특이하다고 할 수 있다.

CNLS fitting 프로그램(version 4.1)<sup>20)</sup>을 이용하여 전극 계면에서 일어나는 전기화학적 현상들에 관한 변수 값을 구하여 그 결과들을 Fig. 6부터 Fig. 9까지 나타내었다.

Fig. 6은 Fig. 4의 Nyquist plot을 CNLS fitting한 결과 텅스텐 산화물 박막의 R<sub>ct</sub> 변화를 WO<sub>3</sub> 박막 내부로 삽입된 리튬의 몰비 y값과 전극 전위에 대하여 각각 나타낸 것이다. Fig. 6으로부터 R<sub>ct</sub>는 전극 전위가 감소함에 따라 약 2.245 V(vs. Li) 부근까지 급격히 감소하다가 그 이하의 전위에서는 증가하는 현상을 발견하였다. 이는 이전에 연구된 결과<sup>10)</sup>에서 인가 과전압 차이에 의한 MCV 곡선의 변화로부터 고찰 할 수 있었듯이, 평형 전위로부터 약 1.0 V의 과전압 범위에서 준 가역적이면서 소. 발색을 안정된 순환 곡선을 나타낸 것과 관련이 있는 것으로 조사되었다.

한편, 최초의 평형 전위에서 이온 교환 전류 밀도가 2.757 × 10<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup> 정도로 작았기에 최초의 리튬의 층간 반응은 전하 전달 과정이 반응 율속이었지만, 리튬의 층간 반응이 계속 진행되어서 전극 전위가 감소함에 따라 전하 전달 저항이 감소하여 이온 교환 밀도가 커짐으로써 층간 반응의 율속 단계가 박막 내부로 리튬이 확산되는 과정으로 변화되는 것을 시사하고 있다. 그러나 약 2.245 V(vs. Li) 이하의 전극 전위에서는 최초의 R<sub>ct</sub> 보다는 아주 작지만 다소 증가하는 것을 관찰 할 수 있었는데, 이는 박막 내부의 느린 확산 현상으로 인하여 흡착된 리튬의 흡착 저항이 커지면서 인가된 전극 전위에 해당하는 전자가 리튬 이온과 반응할 수 있는 확률이 감소하는 대신에 Fig. 7과 같이 전극면의 C<sub>dl</sub>을 증가시키게 되어 그만큼의 R<sub>ct</sub>가 증가된 것으로 판단된다. 그러므로 WO<sub>3</sub> 박막/유기 전해질 계면에서 리튬의 층간 반응에 대한 한계 전위값, 즉 안정된 발색 반응을 일으키는 전위는 약 2.245 V(vs. Li) 이내의 전극 전위라고 판단된다. 이때 Fig.

6으로부터 알 수 있듯이 전극 전위가 약 2.245 V(vs. Li)일 때 계산된 y=0.17 부근에서 R<sub>ct</sub>가 작은 값을 갖기 때문에 이 지점 전후에서 발색 현상의 한계가 존재하리라 추측된다. 이는 육안으로 WO<sub>3</sub> 박막 면을 관찰하였을 때 가장 짙은 청색으로 변색된 것으로부터 확인할 수 있었으며, 이러한 광 특성은 전극 전위 변화에 따른 광밀도 변화에 대한 보다 자세한 정보가 필요할 것으로 사료된다.

Fig. 7은 텅스텐 산화물 박막의 C<sub>dl</sub>을 WO<sub>3</sub> 박막 내부로 삽입된 리튬의 몰비 y값과 전극 전위에 대하여 각각 나타낸 것이다. 여기서 알 수 있듯이 전극 전위의 증가는 전극 계면의 정전 용량을 증가시키지만, 2.364 V(vs. Li)와 2.245 V(vs. Li) 사이의 전극 전위에서 증가 현상의 변곡점을 형성하는 것을 볼 수 있었다. 그러므로 박막과 전해질의 계면에서는 이 사이의 전극 전위에서 층간 반응의 율속 단계에 영향을 주는 변화가 발생한다는 것을 추측할 수 있었다.

저 주파수 영역에서 나타내는 임피던스 개형은 앞서 언급한 Fig. 4의 Nyquist plot에서 알 수 있듯이, 실수부 임피던스(Z<sub>r</sub>)와 허수부 임피던스(-Z<sub>i</sub>)와의 기울기는 45°로 일정한 CPA의 Warburg 임피던스라기 보다 차라리 기울기가 변하고 있는 CPE를 나타내고 있으며, 이는 Bohnke와 Rezrazi<sup>21)</sup>의 임피던스 연구 결과에서도 언급되었듯이, 실제 전기화학적 계면에서 볼 수 있는 임피던스 개형으로 잘 알려져 있다.

Bohnke와 Rezrazi<sup>21)</sup>는 저주파수의 Nyquist plot에서 CPE의 값과 기울기가 다음과 같은 식 (5)와 식 (6)으로 표현된다고 보고하였다(이하 식에서는 Bohnke와 Rezrazi가 제시한 기호로 설명함).

$$Z(CPE) = \frac{1}{A(j\omega)^n} \quad (5)$$

$$n = 1 - \frac{2\alpha}{\pi} \quad (6)$$

여기서, α는 Nyquist plane에서 CPE 직선과 허수부 임피던스 축 사이의 각도(radian)이며, 이것은 직선을 나타내는 주파수 영

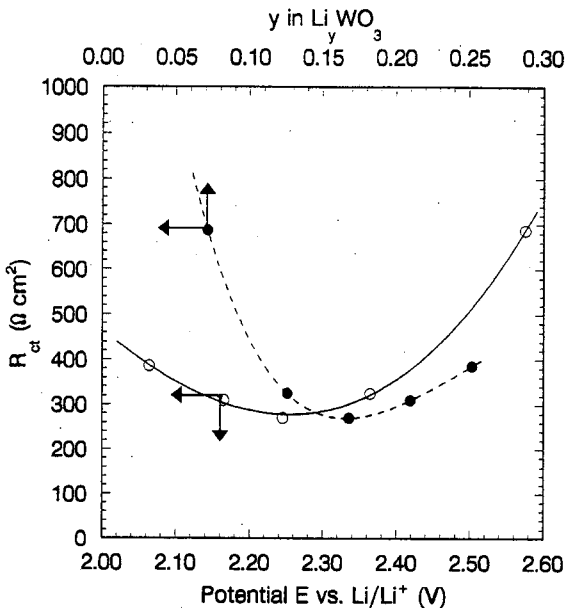


Fig. 6. Mole fraction y and potential E dependence of charge transfer resistance R<sub>ct</sub> associated with lithium intercalation reaction into WO<sub>3</sub> thin film prepared by e-beam evaporation in 1 M LiCl+PC solution.  
--●-- : R<sub>ct</sub> vs. Mole fraction y, --○-- : R<sub>ct</sub> vs. potential E.

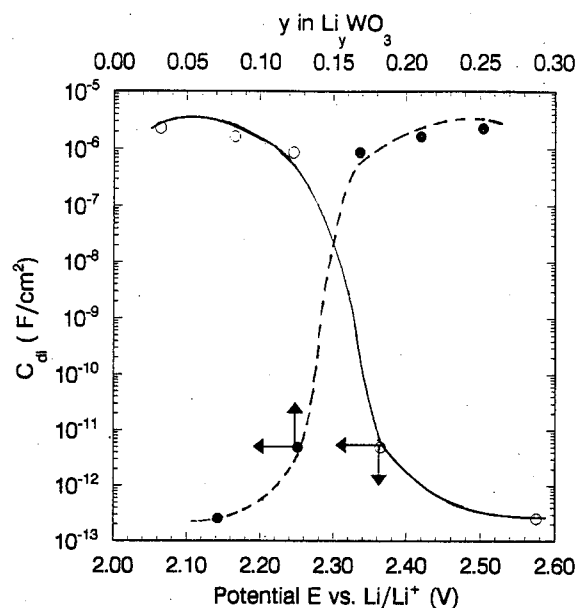


Fig. 7. Mole fraction y and potential E dependence of electric double layer capacitance C<sub>dl</sub> associated with lithium intercalation reaction into WO<sub>3</sub> thin film prepared by e-beam evaporation in 1 M LiCl+PC solution.  
--●-- : C<sub>dl</sub> vs. Mole fraction y, --○-- : C<sub>dl</sub> vs. potential E.

역에 대하여 선형 회귀 맞춤법(linear regression fitting, LR fitting)에 의하여 구할 수 있는 상수이다. 또한,  $n$ 과  $A$ 는 CPE 임피던스의 상수이다. 일반적으로  $n$ 은 0.5와 1.0 사이의 값을 갖으며, 대체로 실제 전기화학 계면에 대하여 0.8~0.9 사이의 값을 갖는다고 알려져 있다.<sup>23)</sup> 본 연구에서 제안된 등가 회로에 의하면 Bohnke와 Rezaei가 제시한 CPE는  $CPE_2$ 이며,  $n$ 은  $n_2$ 로 표현된다. 그러므로  $Z(CPE_2)$ 는 저주파수 영역에서 인가되는 각속도  $\omega$ 에 대하여 리튬 이온의 전하 전달 과정에 의하여  $Li_xWO_3$ 박막에 흡착된 정전 용량  $C_{ad}$ 와 흡착된 리튬이 박막 내부로 흡수되는 저항  $R_{ad}$  및 이 두가지 변수의 멱급수인  $n_2$  등의 독립 변수들에 의하여 결정된다. 그러나 CNLS fitting시에는 박막 내부로 리튬이 확산되는 유한거리 확산 임피던스의 영향도 무시할 수 없으므로, CPE<sub>2</sub> 임피던스와 동시에 발생(병렬 연결)하는 것으로 고려하였다.

LR fitting법과 CNLS fitting법에 의하여 구한  $n_2$ 는 리튬의 몰비  $y$ 에 대하여 Fig. 8과 같은 관계로 나타낼 수 있었다. Fig. 8은 인가된 전극 전위가 증가함에 따라 CPE 직선이 나타나는 저주파수 영역의 기울기가 45°로 변화하게 되어서  $n_2=0.5$ 인 Warburg 임피던스 경향으로 변화되는 것을 시사하고 있으며, 결국은 CPE의 영향보다는 확산이 관계되는 Warburg 임피던스가 반응 율속 단계로 확실하게 나타날 것으로 판단된다. 그러므로 박막 내부로 확산되는 확산 속도는 더욱 늦어질 것으로 추측되는데, 이러한 추측은 Fig. 9와 같은 확산 계수의 변화로부터 확인할 수 있었다.

특히 Weppner와 Huggins<sup>24)</sup> 제시한 식 (7)과 식 (8)에 의하여 화학 확산 계수  $D$ 로부터 성분 확산 계수  $D_k$ 를 구할 수 있었으며, 이것에 의하여 계산된 화학 확산 계수 및 성분 확산 계수를 Fig. 9에 나타내었다.

$$\bar{D} = D_k \frac{d \ln a_k}{d \ln C_k} \quad (7)$$

$$\bar{D} = -D_k \left( \frac{dE}{dy} \right)_y \frac{zF}{RT} y \quad (8)$$

여기서  $D_k$ 는 성분 확산 계수(component diffusion coefficient)이며,  $d \ln a_k / d \ln C_k$ 은 열역학적으로 가치가 있는 상수이며, 특정  $y$  값에 대한  $(dE/dy)_y$ 는 Fig. 2의 곡선으로부터 구한 곡선 방정식을 1차 미분하여 구할 수 있었다.

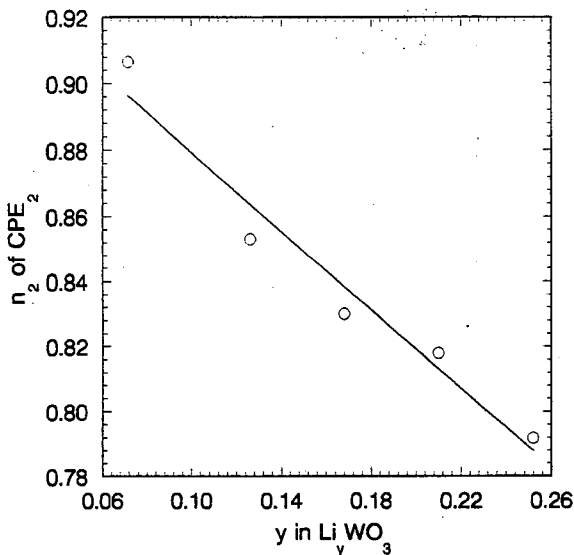


Fig. 8. Mole fraction  $y$  dependence of  $n_2$  of CPE<sub>2</sub> associated with lithium intercalation reaction into  $WO_3$  thin film prepared by e-beam evaporation in 1 M  $LiClO_4$ +PC solution.

Fig. 9로부터 성분 확산 계수는 화학 확산 계수보다 약 1-2승(order) 작은 것을 알 수 있었으며,  $y$ 값이 0.25 즉,  $Li_{0.25}WO_3$ 인 박막의 화학 확산 계수는  $6.85 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 으로써, 많은 연구자<sup>21,24,25)</sup>들에 의하여 측정된 화학 확산 계수와 유사한 값을 갖음을 알 수 있었다.

또한, 박막 내부의 리튬 함량이 증가할수록 화학 확산 계수는 다소 감소하는 것을 알 수 있었는데, 이는 이전의 연구 보고자들과 다른 경향을 띠는 현상이다.<sup>24)</sup> 그렇지만 이것은 앞서 언급하였던 계면에서의 전하 전달 과정과 관련이 있는 것으로만 추정되어서 박막의 표면 저항 및 표면 상태(다공성 등)의 차이 등이 원인인 것으로 추측될 뿐, 자세한 박막 내부로의 확산 현상은 전극 계면이 아닌  $Li_xWO_3$ 박막 내부에 관하여 좀더 연구하면 설명될 수 있을 것으로 판단된다. 단지, 측정된 리튬 함량 범위에서 화학 확산 계수는 다소 크게 변화하였지만, 성분 확산 계수는 상대적으로  $1.5 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 에서  $3.7 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 로 거의 증가하지 않

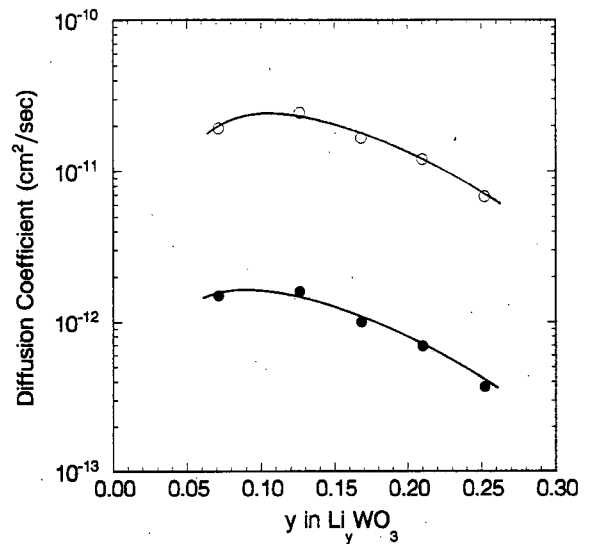


Fig. 9. Relation between diffusion coefficients and mole fraction  $y$  of  $Li_2O$  thin film.  $\circ$  : chemical diffusion coefficient,  $\bullet$  : component diffusion coefficient.

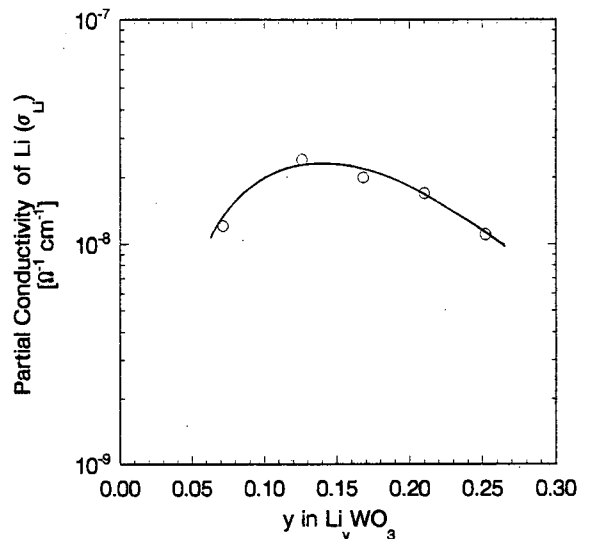


Fig. 10. Relation between partial conductivity of Li and mole fraction  $y$  of  $Li_2O$  thin film.

은 사실로부터 WO<sub>3</sub>박막의 결정 구조가 거의 변화하지 않은 것으로 생각되며, 이는 앞서 연구하여 보고한<sup>16)</sup> X선 회절 분석 결과와 일치하였다.

WO<sub>3</sub>박막 내부로 삽입된 리튬으로 인하여 형성된 Li<sub>2</sub>WO<sub>3</sub>박막의 부분 전도도(partial conductivity)는 Weppner와 Huggins<sup>24)</sup>에 의하여 제시된 식 (9)를 이용하여 계산되었으며, 그 관계를 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10으로 부터 리튬의 몰비가 0.126과 0.168 사이에서 가장 큰 부분 전도도를 나타내었다. 또한, 이 지점은 R<sub>a</sub>가 최저이고 C<sub>dl</sub>이 증가하는 지점이었으며, 안정된 소·발색의 한계 과전압이라는 점에서 리튬의 부분 전도도 값과 전기화학적 소·발색 특성과 관련이 있는 것으로 판단되었다.

$$\sigma_{Li} = - \frac{FD}{V_M} \left( \frac{dE}{dy} \right)^{-1} \quad (9)$$

여기서  $\sigma_{Li}$ 는 리튬의 부분 전도도(partial conductivity)이다.

#### 4. 결 론

리튬의 층간 반응으로 변색하는 비정질의 WO<sub>3</sub>박막과 1 M LiClO<sub>4</sub>+PC 전해질 용액의 계면에 대하여 교류 임피던스 분광법으로 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. GIT에 의하여 작성된 전기량 분석 적정 곡선은 발색 반응의 인가 전하량 크기에 따라 전극 전위와 비정질의 Li<sub>2</sub>WO<sub>3</sub>박막 내 리튬의 함량이 상이하게 나타나는 것을 알 수 있었다.

2. 교류 임피던스 분광법으로부터 작성된 임피던스 개형은 계면에 대하여 리튬의 전기화학적 층간 반응 기구가 첫째 WO<sub>3</sub>박막/유기 전해질 계면에서 리튬 이온의 전하 전달 현상, 둘째 WO<sub>3</sub>박막면에 리튬의 흡착 현상, 셋째 WO<sub>3</sub>박막 내부로의 리튬의 흡수 및 확산 현상으로 구성되어 있다는 것을 알 수 있었다.

3. 박막 전극과 전해질 계면에 대하여 조합된 등가 회로는 CNLS fitting 결과, CPA 경향이라기 보다는 CPE 형태로 존재함을 알 수 있었다. CNLS fitting법에 의하여 시뮬레이션된 박막의 전하 전달 저항은 발색 반응의 전위가 감소함에 따라 감소하다가 발색의 한계 전위에 이르러 다소 증가하는 경향을 나타내었다. 이때 한계 전위는 다중 순환 전류-전위 곡선에서 언급한 안정된 인가 과전압의 범위(약 1.0 V)와 일치함을 알 수 있었다.

4. 저주파 영역의 임피던스 개형들로부터, 발색 반응의 전위가 감소하면 CPE<sub>2</sub>의 기울기가 감소하여, 결국은 CPA의 경향으로 변화한다는 것을 시사하고 있으며, 이는 흡착에 의한 정전 용량과 흡수에 의한 저항이 점점 일정하게 되어서 확산 현상과 관련된 Warburg 임피던스가 전체 반응의 율속으로 확고해지는 것으로 판단되었다.

5. 화학 확산 계수와 성분 확산 계수는 각각 약 10<sup>-12</sup> 및 10<sup>-13</sup> cm<sup>2</sup>/sec 사이의 값이었으며, 성분 확산 계수는 화학 확산 계수에 비하여 발색 반응의 전위가 감소함에 따라 다소 작은 변화를 나타내었는데, 이로부터 비정질의 WO<sub>3</sub>박막 구조는 변화되지 않는 것으로 판단되었다.

6. R<sub>a</sub>, C<sub>dl</sub>, D, 및  $\sigma_{Li}$  등의 열역학 및 속도론적 변수 값들의 상관 관계로부터, 비정질의 WO<sub>3</sub>박막의 소·발색 특성은 이들 변수 값과 관련이 있음을 알았다. 특히, 전자-선 증발법으로 제작된

4000 Å 두께의 비정질 WO<sub>3</sub>박막의 전기화학적 발색 특성은 리튬의 몰비 y=0.167 및 전극 전위 E=2.25 V(vs. Li/Li<sup>+</sup>) 정도의 한계 값을 갖는 것을 알 수 있었다.

#### 감 사

본 연구는 과학 재단 지원(93-0300-01-01-3)으로 수행되었으며 이에 감사드리며, e-beam evaporator를 이용하여 텅스텐 산화물 박막제조에 많은 도움을 주신 한국과학기술연구원 전기·연료전지 연구센터에게 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. S. K. Deb, *Philos. Mag.*, **27**, 801 (1973).
2. I. F. Chang, B. L. Gilbert and T. I. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 955 (1975).
3. S. F. Cogan, N. M. Nguyen, S. J. Perrotti and D. Rauh, *Proc. SPIE*, **1016**, 57 (1988).
4. S. P. Mageswari and M. A. Habib, *Sol. Energy Mater.*, **181**, 75 (1988).
5. M. K. Carpenter, R. S. Conell and D. A. Corrigan, *Sol. Energy Mater.*, **16**, 333 (1987).
6. M. K. Carpenter and D. A. Corrigan, *Proceeding of the Symposium on Electrochromic Materials*, Physical Electrochemistry Div., Proceeding, **90-2**, (1990).
7. C. G. Granqvist, *Solid State Ionics*, **53-56**, 479 (1992).
8. M. A. Habib, "Electrochromism," Plenum Press, New York, 51 (1994).
9. S. F. Cogan, N. M. Nguyen, S. J. Perrotti and D. Rauh, *Proc. SPIE*, **1016**, 57 (1988).
10. S. Hashimoto and H. Matsuoka, *J. Appl. Phys.*, **69**, 933 (1991).
11. J. P. Randin and R. Viennet, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 2349 (1982).
12. S. K. Mohapatra, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 284 (1978).
13. 민병철, 박인철, 주재백, 손태원, *공업화학*, **6**, 5, 775 (1995).
14. Paul Baudry et al., *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2, 460 (1991).
15. W. Weppner and R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1569 (1977).
16. 민병철, 손태원, 주재백, *공업공학*, **8**, 6, 1022 (1997).
17. S. K. Mohapatra and S. Wagner, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1603 (1978).
18. M. Green, *Thin Solid Films*, **50**, 145 (1978).
19. J. R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy-Emphasizing Solid Materials and Systems," 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York (1987).
20. J. R. Macdonald, "Complex Nonlinear Least Squares Immittance Fitting Program," Ver. 6, (1993).
21. S. I. Pyun and J. S. Bae, *3rd International Symposium on Electrochemical Spectroscopy*, Batteries, May, 7-12, Belgium (1995).
22. P. G. Bruce and M. Y. Saidi, *Solid State Ionics*, **51**, 187 (1992).
23. M. Rezaei, O. Bohnke and J. Pagetti, *Displays*, **8**, 119 (1987).
24. W. Weppner and R. A. Huggins, "Annual Review of Material Science," Editor, p.269, Annual Reviews of Inc. Palo Alto (1978).
25. C. Ho, I. D. Raistrick and R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 343 (1980).