

# Spin Coated $V_2O_5$ Xerogel 박막 전극의 임피던스 특성 연구

박 회 구†

계명대학교 공과대학 공업화학과  
(1998년 10월 12일 접수, 1999년 2월 1일 채택)

## Electrochemical Impedance Analysis of the Spin Coated $V_2O_5$ Xerogel

Heai-Ku Park†

Department of Industrial Chemistry, Keimyung University  
(Received October 12, 1998; accepted February 1, 1999)

요약: 졸-겔법을 이용하여 무정형의  $V_2O_5$  겔을 제조한 후, 스펀코우팅에 의하여 균일한 박막의  $V_2O_5$  xerogel 전극을 개발하여 전극의 임피던스 특성을 연구하였다.  $V_2O_5$  겔이 xerogel로 전환되는 과정에서 스펀코우팅 방법이  $V_2O_5$ 의 비등방성을 감소시킬 뿐만 아니라 우수한 전기화학적 특성을 갖게 하였다.  $V_2O_5$  xerogel의 리튬이온 확산계수 및 전하이동저항은 xerogel내에 존재하는 리튬이온의 물분율이 변함에 따라 증감하였으며 가역성이 우수하였다.

**Abstract:** The processes and the kinetics of the lithium intercalation into the spin coated  $V_2O_5$  xerogel prepared by the sol-gel processing have been studied employing impedance analyzer. Homogeneous and quasi-isotropic thin films of the xerogel can be obtained as a result of random distribution of the  $V_2O_5$  gels on the substrate by the use of the spin coating. Effective diffusion coefficient and charge transfer resistance vary more than one order of magnitude at high and low lithium composition in  $V_2O_5$  xerogel, respectively.

**Key words:**  $V_2O_5$ , Impedance Measurement, Lithium Battery

### 1. 서 론

졸-겔법에 의해 제조된  $V_2O_5$  졸은 fibrous 구조를 가지며 특히 전기장이나 전단응력 존재하에서 비등방성 성질을 나타낸다. 이러한 특성으로 인하여  $V_2O_5$  졸은 겔화 과정을 거쳐 건조시키면 비등방성의 xerogel을 얻게 된다[1-8]. 그 구조는 리본 모양의 단위체가  $c$ 축 방향으로 층을 이루어 쌓여 있는 모양으로 존재하며, 개개의 리본은 길이 1000 Å, 폭 100 Å, 두께 10 Å이다. 리본은 폭 27 Å, 두께 10 Å의 4개의 fibril로 이루어져 있으며 Figure 1에 fibril의 구조를 개략적으로 나타내었다[1]. 또한 각 각의 fibril은 소량의  $H_2O$ 에 의하여 서로 화학적으로 결합하여 연결되어 있으며,  $V_2O_5$  xerogel의 단위체 구조는 orthorhombic  $V_2O_5$ 의 피라미드 형태와 유사하다[1-3,11].

층상구조의  $V_2O_5$  xerogel의 층간 거리(d)는 층사이에 존재하는 화학물에 따라 변한다. 예를 들면 상온에서 제조된  $V_2O_5 \cdot 1.6H_2O$ 의 d는 11.5 Å이며, 120 °C의 온도에서 건조한  $V_2O_5 \cdot 0.5H_2O$ 의 d는 8.8 Å이다. 또한 Propylene carbonate 같은 유기용매가 층사이로 삽입되면 층간 거리는 21.6 Å으로 단계적으로 변하는 것을 볼 수 있으며, 이 층사이로 리튬과 같은 금속 이온들이 비교적 낮은 에너지준위에서 이동할 수 있으므로 리튬이차전지 소재 등의 전극소재로 이용되어질 수 있다.

금속 이온이 전해질로부터  $V_2O_5$  xerogel과 같은 intercalation 물질인 고체 전극내로 이동하는 일련의 전기화학적 과정은 주로 다음과 같은 세 가지 과정으로 이루어진다[9,10]: i) 금속 이온이 전

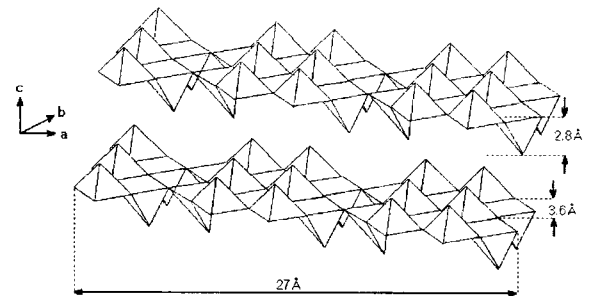


Figure 1. Idealized  $V_2O_5$  xerogel fibril structure.

해질 용액으로부터 전극으로 확산하는 과정. ii) 전해질/전극계면에서의 금속이온의 전하이동. iii) 금속이온의 고체 전극소재 내부로의 확산 과정이다. 이러한 금속이온의 이동현상 등 중요한 kinetics자료는 임피던스 특성을 조사하여 얻을 수 있으며, 박막 전극 내로의 금속 이온의 이동에 의한 임피던스 특성은 Figure 2에 나타낸 Cole-Cole plot과 같이 크게 3가지 이상적인 과정으로 구분된다. 첫째 박막 전극과 전해질 계면에서 일어나는 전하이동과정(charge transfer resistance,  $R_c$ )과 전극표면의 nonfaradaic capacitance (전기이중층 커패시턴스,  $C_{dl}$ )의 병렬결합에 의하여 반원 모양의 호가 높은 주파수에서 나타나며, 둘째 중간 정도의 주파수 범위에선 금속이온이 전극내부로 확산하는 과정에 의해 일어나는 Warburg impedance의 영향으로 45° 기울기의 직선이 나타나며, 셋째 직류전원과 유사한 낮은 주파수 범위에선 전하이동, 확산 등은 그 시간 상수가 저 주파수 영역의 범주를 벗어나 반응율속인자로 작용하지 못하고 다만 박막 전체가 Redox capacitor로서 역

† 주 저자 (e-mail: hkpark@kmucc.keimyung.ac.kr)

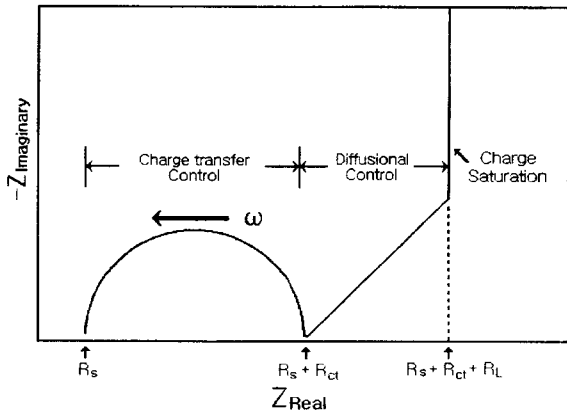


Figure 2. Cole-Cole plot for an ideal thin film.

할을 하게 됨으로 90° 기울기의 직선을 관찰할 수 있다.

본 연구에선 전지설계 및 특성에 필요한 전극반응의 kinetics 특성을 연구하기 위하여 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 겔을 스핀 코우팅법 (spin coating)을 이용하여 박막의 균일한 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogel로 전환시킨 후 전기화학적 특성을 임피던스를 측정하여 조사하였다.

## 2. 실험

Sodium metavanadate (NaVO<sub>3</sub>)를 이온교환수지 칼럼을 통하여 용리시켜 수소교환반응에 의한 sol-gel processing법을 이용하여 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 겔을 제조하였다[1-6]. 먼저 초순수를 이용하여 만든 0.1 M sodium metavanadate (Fluka)를 Dowex 50WX2 (50-100 mesh, Fluka) 양이온교환수지가 충전된 칼럼을 통과시킨 결과 나트륨 이온과 수소 이온의 교환반응에 의하여 얻은 황색의 decavanadic acid 용액을 얻었다. Dowex 이온교환수지는 사용하기 전 묽은 염산 용액으로 재생한 후 다시 초순수를 이용하여 잔존 염산을 완전히 제거하여 사용하였다. Decavanadic acid 용액은 수 시간이 지난 후 적갈색으로 변하기 시작했으며, 시간이 경과함에 따라 점점 진한 적색으로 변하여 겔화에 의하여 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 겔이 얻어졌다. 균일한 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 겔을 얻기 위하여 적어도 3개월 이상 실온에서 숙성한 후 물성 및 전기화학적 특성 조사에 사용하였다.

결정구조분석에는 Phillips PW3710 X-ray diffractometer를 이용하였으며, JEOL JSM5410 SEM을 이용하여 표면 형상을 조사하였다. 또한 열적 특성은 TGA (MAC science)를 이용하여 결과를 얻었다.

전기화학적 특성은 전통적인 3전극셀을 이용하였다. 작업전극은 먼저 slide glass위에 Ni 금속을 진공증착시킨 후 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 겔을 스핀 코우팅법으로 균일한 박막의 spin coated-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogel(sp-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 전극을 제조하여 사용하였으며, 기준 및 보조전극으로는 Li (FOOTE Mineral) 금속을 사용하였다. 셀조립 및 특성 분석은 Ar으로 채워진 글로브박스 (VAC)에서 이루어졌다. 실험에 사용한 전해질은 LiClO<sub>4</sub> (Fluka)를 140 °C에서 24시간 진공 건조시킨 후 극소량의 물(<20 ppm)이 함유된 propylene carbonate (Fluka)에 용해시켜 사용하였다. 순환전압전류법에는 EG & G사의 283 potentiostat/galvanostat을 이용하였으며, 임피던스 측정은 Solartron 1287 electrochemical interface와 1260 FRA를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Sol gel법에 의해 합성된 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 겔을 ICP Spectrophotometer를

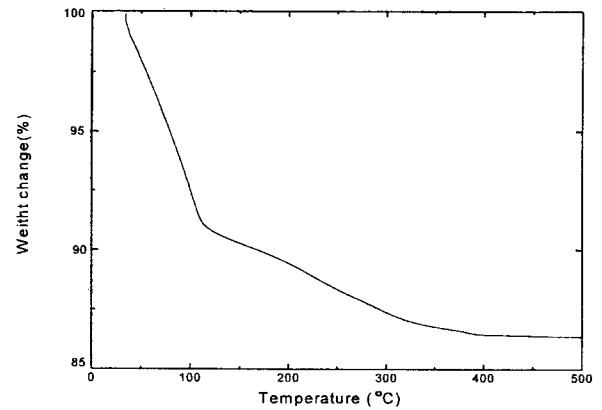


Figure 3. TGA curve of the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogel.

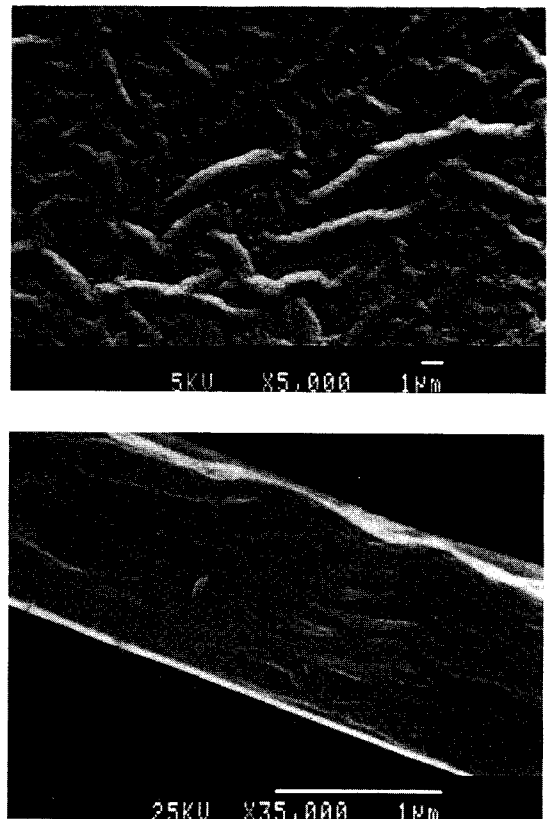


Figure 4. SEM micrograph of the dip coated V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogel (a) top view, (b) edge view.

이용하여 화학성분분석을 한 결과 Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>이온은 검출되지 않았으며, 극미량의 (ppm단위) 금속 불순물만 검출되어 순수한 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogel을 얻었음을 확인할 수 있었다.

Figure 3에 Thermogravimetric analyzer를 이용하여 열적 특성을 조사한 결과를 나타내었다. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogel은 약 120 °C에서 1.1~1.3H<sub>2</sub>O를, 약 360 °C에서 0.3-0.5H<sub>2</sub>O가 이탈됨을 알 수 있었다.

Dip coated V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Xerogel의 SEM micrograph (Figure 4 참조)은 실타래 모양의 vanadium pentoxide가 서로 얽혀 있는 형상을 보여 주었으며, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ribbon이 여러 개의 층을 이루어 (ab)평면에 평행하게 (c)축 방향으로 정렬되어 있음을 알 수 있어, sp-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

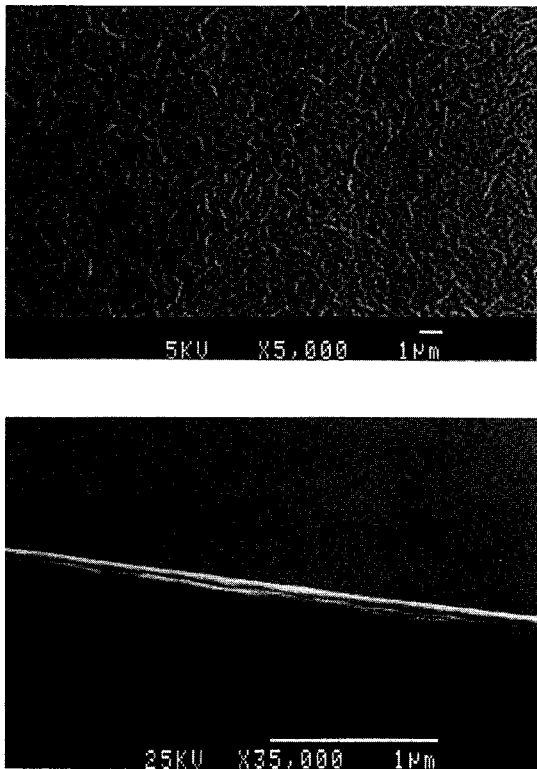


Figure 5. SEM micrograph of the spin coated  $V_2O_5$  xerogel (a) top view, (b) edge view.

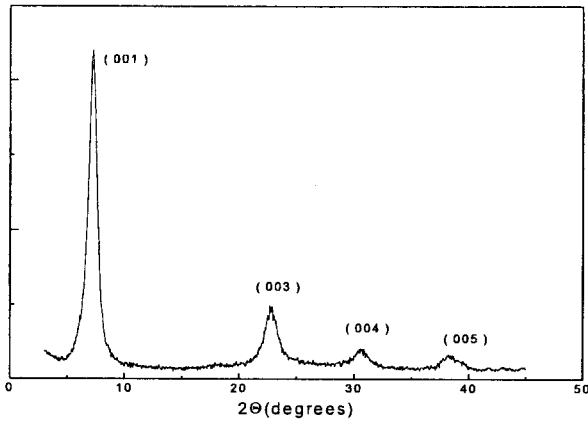


Figure 6. X-ray diffraction pattern of the spin coated  $V_2O_5$  xerogel.

xerogel의 SEM micrograph (Figure 5 참조)과 좋은 대조를 이루고 있다. 스핀 코우팅법에 의해 전극에 코우팅될 때 xerogel의 비등방성이 상당히 홀트러 지는 것을 알 수 있으며, xerogel 전극 표면의 메크로형상은 층상 구조를 이루지 않고 있음을 보여 주었다. 그러나 금속이온이 삽입 (intercalation)될 수 있는 micromorphology적  $V_2O_5$  xerogel의 층상 구조는 Figure 6의 X-ray diffraction pattern에 나타난 층상화합물의 규칙적인 배열에 기인된 XRD 띠 ( $00\ell$ ,  $\ell=1,3,4,5$ )로부터 스핀 코우팅법에 의해 제조된 xerogel에도 여전히 존재함을 알 수 있었다.

XRD pattern을 보면  $sp-V_2O_5$ 는 무정형이며, 층상구조에 기인되

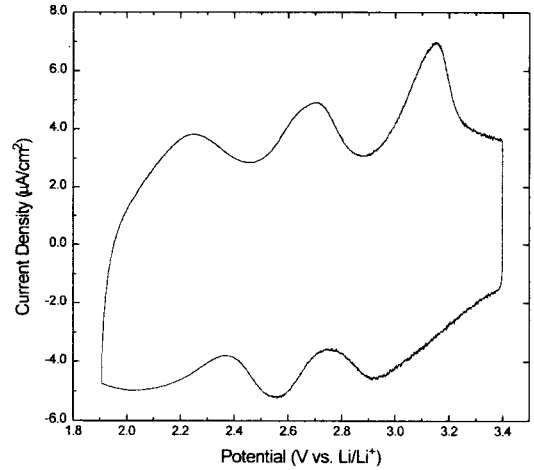


Figure 7. Cyclic voltammogram of Li/1M  $LiClO_4$ -PC/ $sp-V_2O_5$  xerogel at sweep rate of 0.1 mV/s.

는  $00\ell$  띠만이 나타났으며, 층간 간격은 약 1.15 nm이었다.  $V_2O_5$  xerogel을  $400^\circ C$ 에서 2시간 동안 열처리하여 얻은 XRD pattern은 논문에서 보고된 바와 같이 orthorhombic  $V_2O_5$  구조로 전환되었음을 알 수 있었다[11].

약  $0.4\ \mu m$  두께의  $sp-V_2O_5$  xerogel을 Ni 집전판에 도포시킨 후 얻은 linear sweep voltammogram (LSV)을 Figure 7에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 2.90, 2.55, 2.05 V에서  $Li^+$  이온이 바나듐산화물의 Van der Waals층 사이로 이동하는 층간삽입 반응이, 2.20, 2.70, 3.15 V에서 탈삽입 반응이 일어남을 알 수 있다. 스핀 코우팅법에 의하여 얻어진 약  $1\ \mu m$  이하 박막의  $V_2O_5$  xerogel은  $Li^+$  이온의 층간삽입/탈삽입 반응이 3개의 피크로 분명하게 나타났으며, 순환전압전류법을 이용하여 1000회의 사이클 시험 결과 약 67%의 전기화학적 초기 용량이 유지되는 것으로 보아 사이클 특성이 우수함을 확인하였다.

전극반응에서의 다양한 이동현상과 kinetics 정보는 Impedance analyzer를 이용하여 얻을 수 있다. Figure 7의 LSV에서 봉우리에 해당하는 각 각의 전위에 셀의 전위를 고정시켜 평형에 도달하게 한 후, 리튬이온이 전극내·외부로 이동할 때  $sp-V_2O_5$  xerogel의 임피던스 측정 결과를 Figure 8(a) 3.4 V(initial), 3.4 V(final), (b) 2.7 V, 2.9 V, (c) 2.3 V, 2.5 V, (d) 1.9 V로 각 각 나타내었다. Figure 8(a)에 박막의 전극재료에서 보이는 이상적인 3가지 영역의 임피던스가 비교적 선명하게 보이며, 높은 주파수에서 나타난 한 개의 반원은 상당히 y축의 반경이 감소하여 나타나고 있는 것으로 볼 때 서로 다른 시간함수를 가지는 상이한 전극반응이 전극표면에서 각각 일어나고 있음을 알 수 있다. 이러한 전극반응은 리튬이온의 전하이동반응과 하나 이상의 다른 반응으로 구성되어 있음을 보여 준다. 즉 다른 전극반응은 첫째, 실험에 사용한 보조전극 (Li 금속)의 영향이거나, 둘째 계면물질의 생성과 층간화합물인  $sp-V_2O_5$  xerogel의 layer들에 기인하는 것으로 생각된다. 그러나 본 연구에 선 표면적이 작업전극보다 매우 넓은 리튬 금속을 보조전극으로 사용하는 3 전극셀을 사용하고 있으므로 리튬 금속에 의한 영향은 크지 않을 것으로 생각되므로, 다른 전극반응은 계면성장물질의 생성과  $sp-V_2O_5$  xerogel의 layer들에 의한 것으로 판단된다. 따라서  $sp-V_2O_5$  xerogel 박막 전극셀의 임피던스 요소들을 Figure 9에 제시한 바와 같이 등가회로로 나타낼 수 있으며, Complex Nonlinear Least Squares Fitting (CNLS)법에 의한 이상적인 xerogel의 cole-cole plot은 Figure 9와 같이 도시할 수 있다. 여기서  $R_5$ 는 전해질 및 전기적 회로를 구성하는 전선 등에 의한 저항이며,  $R_1$ 는

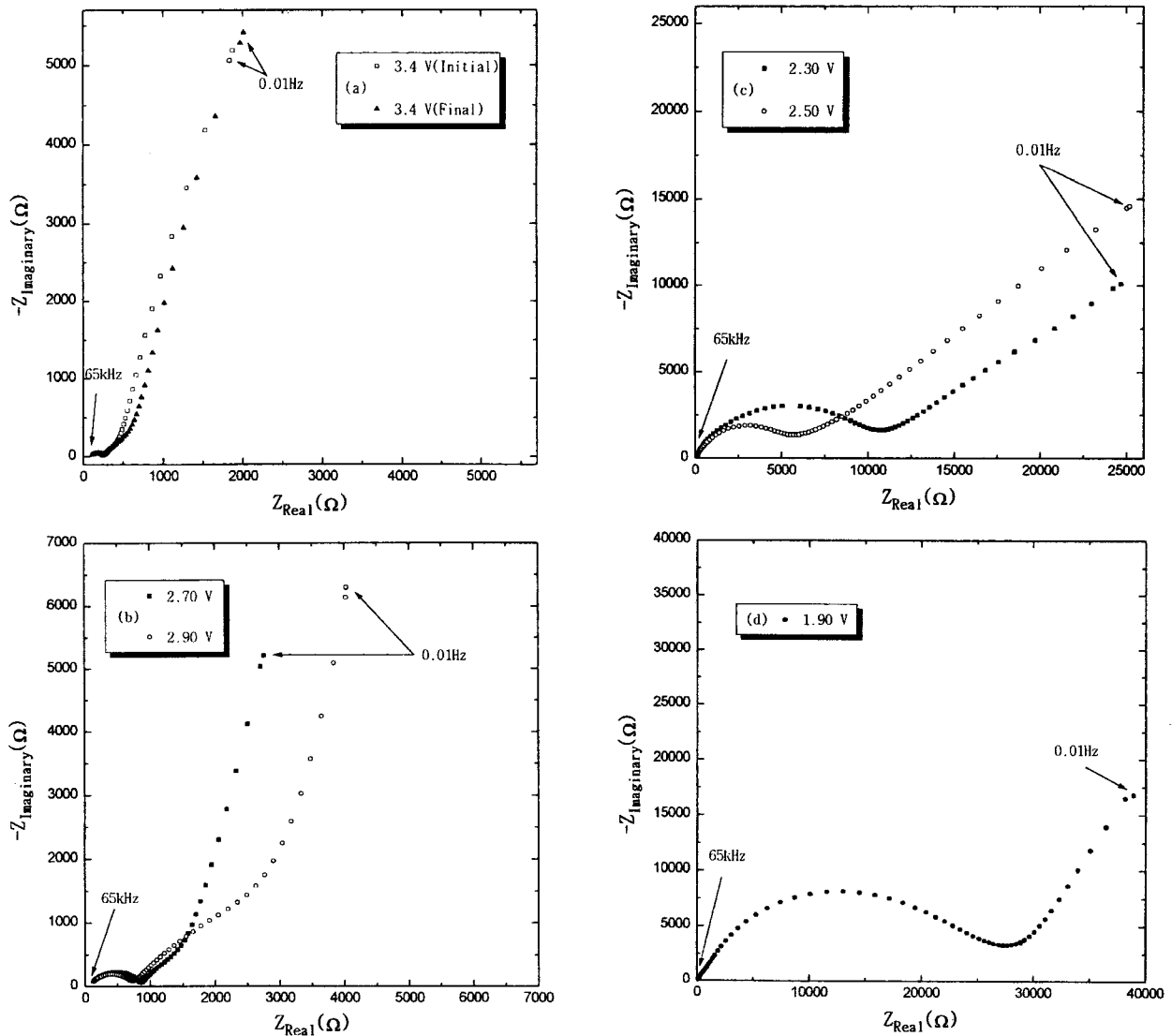


Figure 8. Cole-Cole plot for the sp- $V_2O_5$  xerogel at different potentials (a) 3.4 V(final and initial), (b) 2.7 V(cathodic) and 2.9 V (anodic), (c) 2.3 V(cathodic) and 2.5 V(anodic), (d) 1.9 V.

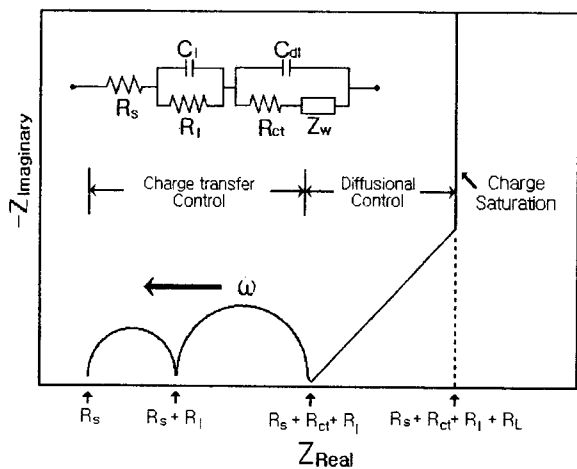


Figure 9. Idealized Cole-Cole plot of the sp- $V_2O_5$  xerogel thin film.

계면저항과 inter-layer 저항을,  $C_l$ 는 계면물질과 inter-layer에 의한 커패시턴스이며,  $R_{ct}$ 는 전하이동저항을  $C_{dl}$ 은 전이이중층 커패시턴스를 나타낸다. 또한  $Z_w$ 는 Warburg impedance로 이상적인 확산에 의한 impedance는  $45^\circ$  기울기의 직선으로 증주파수 영역에서 선명하게 나타나며,  $R_L$ 은 redox 저항이다.

Figure 8(a)는 이상적인 박막의 intercalation 전극의 특성을 그대로 따르고 있으나, 리튬이온이  $V_2O_5$  xerogel 층내로 이동하여 xerogel 내부의 리튬이온 몰분율이 증가할수록 (3.4 V에서 1.9 V로 전위가 감소할수록) 고주파수 영역의 반원의 반경이 증가하고 있으며, 반대로  $V_2O_5$  xerogel로부터 리튬이온이 빠져나오면 (1.9 V에서 3.4 V로 전위가 증가할수록) 고주파수 영역의 반원의 반경이 다시 감소하여 원래의 형태로 되돌아가는 가역적인 모습을 보여준다. 이는  $V_2O_5$  xerogel내 리튬이온의 몰분율에 따라서 전극소재의 물성이 변하는 것을 잘 반영하고 있다.

Figure 10에 CNLS법을 이용하여 얻은 셀 전위의 변화에 관련된  $V_2O_5$  xerogel 전극의 전하이동저항 ( $R_{ct}$ )의 변화와, 계면저항 및 inter-layer저항 변화 ( $R_l$ )를 각각 나타내었다. sp- $V_2O_5$  xerogel의

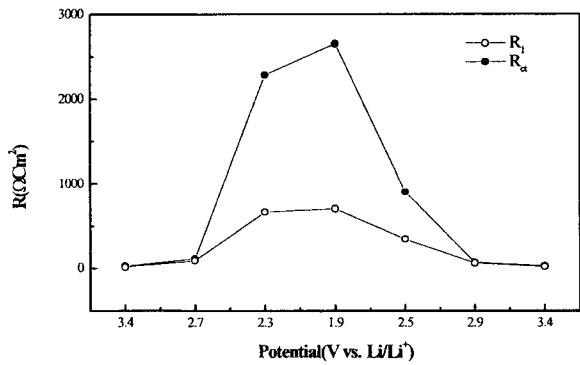


Figure 10. Variation of the charge transfer resistance and the interfacial resistance as a function of potential.

전하이동저항은 전극내 리튬 물분율이 증가할수록 현저히 증가하며, xerogel내의 리튬 물분율이 감소하면 저항도 감소하는 가역적인 결과를 보여 주었다. 이는 주로 sp-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogel 층내의 리튬의 물분율이 증가할수록 리튬이온간의 원거리반발력과 활성화에너지의 변화에 의한 결과로 보여진다. 본 실험에서 나타난 계면저항은 약 50~200 Ωcm<sup>2</sup>로 전위의 변화에 상관없이 일정할 것으로 보여지며, 리튬 물분율이 증가할수록 R<sub>i</sub>가 증감하는 것은 층상화합물인 xerogel의 inter-layer저항이 변화한 것으로 생각된다.

임피던스 결과에서 관찰되는 또 다른 특징은 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogel내부의 리튬 물분율이 증가할수록 저주파수 영역의 90° 기울기의 직선이 2.3 V 이하에서 나타나지 않는 것이다. 저주파수 영역에서 전극의 redox 커패시턴스 (C<sub>L</sub>)에 기인된 임피던스특성은 전극 내로 확산되는 물질의 확산계수가 빨라 전극의 두께가 무시될 수 있거나, 박막전극이 되어 유한한 확산경로를 제공할 수 있을 경우에만 나타난다. 따라서 Figure 8에서 전극내의 리튬 물분율이 증가함에 따라 관찰되는 임피던스특성의 변화는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogel이 박막으로 존재하므로 리튬의 확산속도가 점점 감소한 결과로 볼 수 있다.

층간삼입 물질의 확산계수는 일반적으로 NMR, Galvanostatic Intermittent Transient (GITT), Impedance 측정법으로 얻어 질 수 있으며 이용하는 실험법에 따라 그 결과도 조금씩 다르다. 본 연구에서 이용한 임피던스 측정법은 Ho 등[9,10]이 WO<sub>3</sub>의 확산계수 등의 연구에 사용한 방법으로, 화학종이 유한한 길이의 전극내로 확산될 때의 임피던스크기 (|Z|)는 다음 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$|Z| = \left| \frac{dE}{dQ} \cdot \frac{L}{\sqrt{\omega D}} \right| \quad (1)$$

위 식에서 dQ/dE = C<sub>L</sub>로서 redox 커패시턴스이며, L은 전극의 두께를, D는 확산계수를, ω는 실험에 이용한 각주파수를 각각 나타낸다. 따라서 고체전극의 두께와 C<sub>L</sub>을 구하면 D를 식 (1)을 이용하여 얻을 수 있다. C<sub>L</sub>은 식 (2)와 같이 나타낼 수 있으며, 이는 저주파수 영역의 90° 기울기의 직선으로부터 구해진다.

$$C_L^{-1} = \frac{d(-Z)}{d(\omega^{-1})} \quad (2)$$

Figure 11에 저주파수 영역의 Z<sub>imaginary</sub>와 1/ω를 도시하였으며 직선의 기울기로부터 C<sub>L</sub>을 계산하여 확산계수를 구하였다.

식 (1) 및 (2)를 이용하여 확산계수를 구하는 방법은 박막의 전극이 아니면 이용할 수 없으므로 일반적으로 등가회로를 이용하여 전주파수 영역에서 CNLS법을 사용하여 각 각의 요소들을 정량화

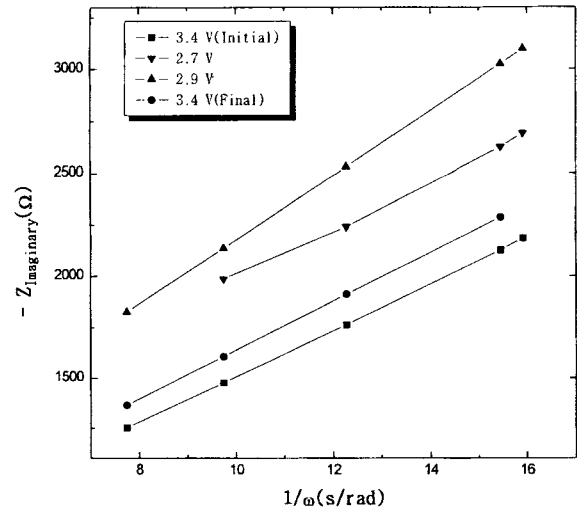


Figure 11. Dependence of the Z<sub>imaginary</sub> upon frequency at low frequency of the sp-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogel thin film.

Table 1. Diffusion Coefficients Determined from Equation (1) and CNLS Fitting Method

Potential (V vs. Li/Li <sup>+</sup> )	D (cm <sup>2</sup> /s) <sup>a</sup>	D (cm <sup>2</sup> /s) <sup>b</sup>
3.4 (initial)	2.2 × 10 <sup>-10</sup>	1.7 × 10 <sup>-10</sup>
2.7 (cathodic)	1.2 × 10 <sup>-10</sup>	1.0 × 10 <sup>-10</sup>
2.9 (anodic)	1.1 × 10 <sup>-10</sup>	0.9 × 10 <sup>-10</sup>
3.4 (final)	1.9 × 10 <sup>-10</sup>	1.3 × 10 <sup>-10</sup>

a : CNLS법으로 얻은 확산계수

b : 식 (1) 및 식 (2)에 의하여 얻은 확산계수

할 수 있다. 일반적으로 fitting 프로그램에서는 식 (3)을 유한 길이의 전극에서 확산식으로 이용하나 전극의 표면형상의 요철이 심하거나 다공성일 경우 전류가 흐르는 경로 등의 차이로 인하여 기울기가 1보다 작게 된다. 따라서 확산영역의 임피던스 기울기가 변화하는 인자를 보완하기 위하여 식 (4)를 이용할 수도 있다.

$$Z_{,\omega} = \frac{V_m}{zFA} \cdot \frac{dE}{dy} \cdot \frac{1}{\sqrt{j\omega D}} \cdot \coth\sqrt{\frac{j\omega L^2}{D}} \quad (3)$$

식 (4)는 유한한 길이의 박막전해질에서 일어나는 확산에 사용되는 식으로 저주파수 영역에선 맞지 않으나 고주파수 및 중주파수 (확산이 일어나는 영역)에선 식 (3) 및 식(4)가 모두 사용되어 질 수 있다.

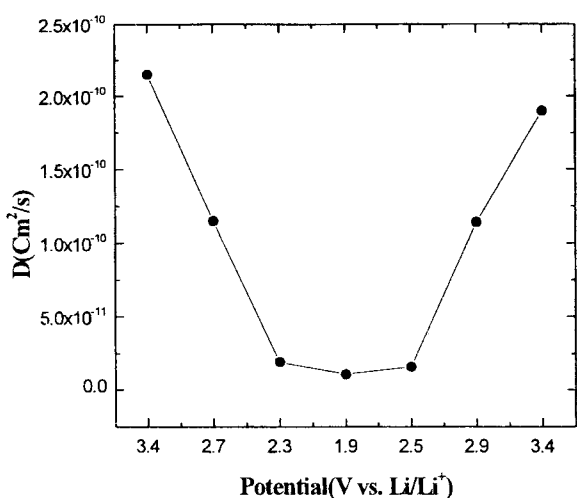
$$Z_{,\omega} = \frac{V_m}{zFA} \cdot \frac{dE}{dy} \cdot \frac{1}{(j\omega D)^\alpha} \cdot \tanh\left(\frac{j\omega L^2}{D}\right)^\alpha \quad (4)$$

본 실험에선 상기 식을 이용한 CNLS법에 의하여 주로 확산계수를 얻었으며, 그 결과를 식 (1), (2)에 의하여 얻은 결과와 비교하여 Table 1에 제시하였다.

서로 다른 방법에 의하여 구한 확산계수가 실험오차 범위에서 비교적 잘 일치하며 저전위 (2.3 V, 1.9 V)에서는 C<sub>L</sub>에 의한 90° 기울기의 직선을 관찰할 수 없어 식 (1)에 의하여 확산계수를 구할 수 없었다.

**Table 2.** Semiquantitative Elemental analysis of the Lithiated sp-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Xerogel

Depth (Å)	V (%)	O (%)	Li (%)	C (%)	Cl (%)
0	0	30.2	21.3	47.4	1.1
10	0	30.7	25.9	38.8	4.6
25	3.0	27.2	23.0	42.1	4.7
100	16.0	38.6	24.7	16.5	4.2
200	21.9	43.7	25.4	6.7	2.3
400	22.4	44.1	24.7	6.6	2.2

**Figure 12.** Variation of the effective diffusion coefficient as a function of potential.

Li<sup>+</sup> 이온이 전극 구조내·외로 충전/탈충전될 때 CNLS법에 의하여 구한 전극 전위의 변화에 따른 Li<sup>+</sup> 이온의 확산계수 변화를 Figure 12에 나타내었다. Li<sup>+</sup> 이온의 유효확산계수는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogel내의 리튬의 물분율이 증가할수록 점점 감소하였으며, 전하이동저항 또한 Li<sup>+</sup> 이온이 전극 내로 충전에 많이 삽입될수록 급격히 증가됨을 보여 주었다. 즉 Li<sup>+</sup> 이온의 전극내 함량이 많아질수록 (예, 1.9 V에서의 전극) 전지의 성능인자가 감소하였으나, Li<sup>+</sup> 이온이 탈삽입 되어 초기 상태의 sp-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogel로 되었을 때 (3.4 V, initial)의 모든 전기화학적 특성은 처음상태와 동일하여 가역성은 매우 우수하다는 것을 알 수 있었다. 충전/탈충전 화합물의 경우 모체내부로 삽입되는 분자나 이온의 수가 증가할수록 분자간 혹은 이온간의 인력 및 원거리 반발력이 작용하며, 특히 이온간의 반발력과 이온 등이 전극 모체 내에서 위치할 수 있는 특정 자리수의 감소로 인하여 확산계수가 영향을 받는 것으로 보인다.

Figure 8 및 Figure 9에 나타난 2개의 반원 중 한 개의 반원은 전극계면물질의 성장과 inter-layer저항으로 인한 결과로 보인다. 이를 확인하기 위하여 임피던스 등의 전극 특성 실험을 마친 sp-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogel 전극을 1.9 V의 정전위에서 리튬을 충전/탈충전시킨 후 XPS를 이용하여 전극표면으로부터 거리의 함수로 조성 및 정량 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다.

전극표면으로부터 깊이의 변화에 따른 조성 및 정량분석 결과로

부터 계면생성물질의 두께는 약 25~100 Å 정도로 보이며 주성분은 전해질의 양극 표면에서의 환원반응에 의한 Li<sub>2</sub>O, LiOH, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>로 추정된다. 100 Å 이하에서 주성분으로 나타나는 Li, V, O로 이루어진 화합물의 평균 실험식은 Li<sub>2.8</sub>V<sub>2</sub>O<sub>4.6</sub>으로, 1.9 V의 전위에서 전기화학적 방법에 의해 충전/탈충전된 리튬의 양이 3.0몰 (Li<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)인 것으로 알려져 있어 반(semi)정량적인 결과이지만 전기화학적 방법에 의한 결과와 잘 일치하였다. 또한 미량 원소로 나타나는 Cl은 전해질의 염으로 사용된 LiClO<sub>4</sub>가 전극 내에 극소량 잔존한 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

졸-겔법에 의하여 무정형 층상구조의 전기화학적 특성이 매우 우수한 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogel을 얻었으며 스핀 코팅법으로 균일한 박막의 전극소재를 제조할 수 있었다. sp-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogel은 집전판에 도포될 때 비등방성의 구조가 무작위로 흐트러지게 되어 전기화학적 성능이 매우 향상된 전극구조가 되었음을 알 수 있었다. 임피던스 특성을 조사한 결과 sp-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogel은 이상적인 박막의 전극모델과 같은 특성을 나타내었으며, 계면성장물질이 존재함을 확인하였다. 또한 전하이동저항은 xerogel내 삽입된 리튬의 물분율이 증가할수록 증가하였으며, 리튬의 물분율이 감소할수록 감소한 반면 유효확산계수는 xerogel내 리튬함량이 높아질수록 감소하며 (1.1 × 10<sup>-11</sup> cm<sup>2</sup>/s), 리튬이온이 sp-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogel로부터 탈삽입 되면 초기 상태의 확산계수 (2.2 × 10<sup>-10</sup> cm<sup>2</sup>/s)로 회복되는 우수한 가역성을 보였으며, 측정된 평균 유효확산계수는 9.7 × 10<sup>-11</sup> cm<sup>2</sup>/s이었다.

#### 감 사

본 연구는 한국과학재단 (과제번호: 96-0300-17-01-3) 특정연구 지원으로 수행되었으며 연구비 지원에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. J. Livage, *Chem. Mater.*, **3**, 578(1991).
2. J. Livage, N. Gharbi, M. C. Leroy and M. Michaud, *Mat. Res. Bull.*, **13**, 1117(1978).
3. P. Aldebert, N. Baffier, N. Gharbi and J. Livage, *Mat. Res. Bull.*, **16**, 669(1981).
4. S. Passerini, D. Chang, X. Chu, D. B. Le, and W. H. Smyrl, *Chem. Mater.*, **7**, 780(1995).
5. H.-K. Park, W. H. Smyrl, and M. D. Ward, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1068(1995).
6. B. Araki, C. Mailhe, N. Baffier, J. Livage and J. Vedel, *Solid State Ionics*, **9 & 10**, 439(1983).
7. J. K. Bailey, T. Nagase, G. A. Pozarnsky and M. L. Mecartney, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **180**, 759(1990).
8. J. K. Bailey, G. A. Pozarnsky and M. L. Mecartney, *J. Mater. Res.*, **7**, 2530(1992).
9. T. B. Hunter, P. S. Tyler, W. H. Smyrl and H. S. White, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2198(1987).
10. C. Ho, I. D. Raistrick and R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 343(1980).
11. L. Livage, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **32**, 125(1984).