

R.F. 스퍼터링으로 제조한 비정질 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_{5-y}$ 양극 박막의 충전 특성 및 GITT 법을 이용하여 측정된 리튬 이온 확산 계수

李相東 · 嚴智勇 · 權赫相

한국과학기술원 재료공학과

The Charge/Discharge Characteristics of Amorphous $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_{5-y}$ Thin Film Cathodes Deposited by R.F.-sputtering and Lithium Ion Diffusivity Determined by GITT Method

Sang-Dong Lee Ji-Yong Eom and Hyuk-Sang Kwon

Department of Materials Science & Engineering, Korea Advanced Institute of Science & Technology,
Daejeon 305-701, Korea

Abstract : The electrochemical properties of amorphous vanadium pentoxide films fabricated by reactive r.f.-sputtering have been investigated by galvanostatic charge/discharge cycling experiment, AC impedance spectroscopy, and galvanostatic intermittent titration technique (GITT). As x in $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_{5-y}$ increased ($x = 0 \sim 2.0$), the electromotive force of $\text{Li} | 1 \text{ M LiClO}_4 \text{ - propylene carbonate} | \text{V}_2\text{O}_{5-y}$ cells decreased gradually without potential plateau or potential step, demonstrating that an abrupt structural change did not occur in the whole lithium content. Impedance spectra of the cells consisted of a high frequency arc, a low frequency straight line, and a middle frequency Warburg impedance line. Equivalent circuit deduced from Nyquist plot suggests that lithium intercalation reaction consists of three consecutive steps of charge transfer at the electrolyte/cathode interface, diffusion into the film and charge saturation. Chemical diffusivity of Li^+ in $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_{5-y}$ film, measured using GITT was determined to be 4×10^{-13} to $7 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec}$ in the lithium content range investigated. The component diffusivity of lithium decreased linearly with lithium content from 9×10^{-14} to $5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{sec}$, owing to the decrease in the number of vacant sites available for jumping of lithium atom.

(Received February 28, 2001)

Key words : Amorphous, Vanadium oxide, Thin film, Lithium batteries, Charge/discharge characteristics, Ac impedance response, Diffusivity, GITT.

1. 서 론

전자소자들의 소형화, 박막화가 가속화되면서 이러한 소자의 전력원 또한 박막화가 요구되고 있다. 미세한 전자회로 내에서 빈번히 발생하는 단락(short-circuit)에 대비한 마이크로칩의 back up 전원, 판독기와의 쌍방향 통신을 가능하게 하는 스마트 카드의 자가전원 그리고 전기화학 감지장치의 전원 등의 분야에서 박막전지의 상용화 가치가 매우 높아 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

전지의 용량을 결정하는 양극재료에는 전이원소의 산화물이 주로 이용되는데, 바나듐 산화물(vanadium oxide)은 3.5 V 이상의 높은 전압과 약 450 mAh/g의 우수한 용량 등으로 인해 주목받고 있다¹⁾. 특히 비정질 바나듐 산화물은 결정질 상에서 발견되는 비가역적 구조변화에 의한 퇴화 현상을 막을 수 있고 추가적인 열처리 공정이 필요하지 않다는 이점이 있어 P_2O_5 나 B_2O_3 과 같은 망목 형성제(glass former)를 첨가하거나^{2,4)} 급속 냉각(splat-quenching) 등의 공정을 이용함으로써^{5,6)} 비정질 바나듐 산화물 양극을 제조한 연구가 보고되고 있다. 뿐만 아니라 비정질 박막의 제조는 증착 조건에 대한 제약이 거의 없어 기존의 마이크로칩 생산 공정 과정 중의 일부 단계로 적용하는데 유리하다.

박막형 바나듐 산화물에 대한 기존 연구는 주로 결정질 박막의 투과도에 대한 것들이었다⁷⁻¹³⁾. 결정질 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 는 리튬의 함량에 따라 투과도가 자외선 내역의 매우 짧은 파장에서부터 거의 적외선에 가까운 긴 파장에 이르기까지 변화하는 것으로 알려져 있다⁷⁾. 결정질 박막은 DC 스퍼터링^{8,9)}, R.F. 스퍼터링^{10,11)}, 그리고 ion-beam 스퍼터링^{12,13)} 등의 증착 과정 중에 기판을 가열하거나 증착 후에 열처리를 실시함으로써 제조할 수 있고 제조된 결정질 박막의 리튬 함량에 따른 전기화학적 거동에 대한 연구가 많이 수행되었다. 이에 반해 비정질 박막의 양극 재료로서의 특성에 대한 연구는 미비한 실정에 있다. 따라서 충전전에 따른 전지 전압의 변화 거동과 싸이클에 따른 전지 용량의 변화 거동 등 비정질 박막의 양극 재료로서의 특성에 대한 연구가 필요하다고 하겠다.

K. West 등¹⁴⁾과 J. Bates 등¹⁵⁾에 의해 비정질 바나듐 산화물 박막이 제조되었다. K. West가 R.F. 스퍼터링으로 제조한 박막은 초기에는 약간의 결정성이 발견되었으나, 1.5 V vs. Li^+/Li 까지 방전시킨 이후에는 우수한 충전 특성을 보이는 비정질 박막으로 구조변화를 일으켰다. J. Bates 등은 DC 스퍼터링으로 제조한 V_2O_5 박막을 양극으로 하고, 그 위에 Li-P-O-N 전해질과 리튬 음극을 증착시켜 전 고체 박막 전지를 구성함으로써 비정질 V_2O_5 박막을 전 고체 전지의 양극재료로 활용할 수 있

음을 최초로 보여주었다. 그러나 J. Bates가 제조한 V_2O_5 박막은 초기 약 2, 30 충전 사이클까지 급격한 퇴화 현상을 보이는 문제점이 노출되었다. K. West와 J. Bates가 제조한 박막에서 나타나는 초기 구조 변화의 원인을 규명하기 위해서는 전지 반응의 속도론(Kinetics)에 대한 연구가 필요하며 특히 전지 반응의 속도 결정 단계인 리튬 이온 확산 현상에 대한 연구가 선행되어야 하지만 아직까지 스퍼터링 V_2O_5 박막 내에서의 확산 계수 값조차 보고되지 않고 있는 실정이다.

리튬 삽입 재료에서 리튬 이온의 확산 계수를 측정하는 방법에는 정전위법¹⁶⁾, AC 임피던스법¹⁷⁾과 GITT(Galvanostatic intermittent titration technique) 법¹⁸⁻²¹⁾이 있다. GITT 법이 전극 재료의 확산 계수를 측정하는 방법으로 널리 쓰이는 이유는 정전위법과 임피던스법에 비해 상대적으로 빠른 시간에 정확한 값을 얻을 수 있기 때문에 박막으로 제조된 바나듐 산화물에 적용하기에 적당하며, 전해질의 저항에 의한 IR 드롭(drop)의 영향과 전해질/전극 계면 반응의 영향이 제거된 전위값이 얻어져 다른 전기 화학적인 방법에 비하여 정확한 확산 계수를 구할 수 있기 때문이다¹⁸⁾.

본 연구에서는 마이크로 전자산업의 박막 제조법으로 널리 이용되고 있는 R.F. 스퍼터링 법을 이용하여 비정질 바나듐 산화물을 박막으로 제조하고 충전 특성 AC 임피던스 응답 특성의 전기화학적 특성을 조사하고자 한다. 또한 리튬 함량에 따른 화학적 확산 계수와 자기 확산 계수를 GITT 법을 이용하여 측정함으로써 비정질 박막 내에서의 리튬 이온의 확산 현상을 규명하고자 한다.

2. 실험 방법

비정질 V_2O_5 양극 박막은 직경 3 inch의 바나듐 금속 타겟을 알곤 + 산소의 혼합 기체 내에서 반응성 R.F 마그네트론 스퍼터링시켜 제조하였다. 산소의 비율은 40%로 하였으며 출력은 2~3 W/cm², 혼합기체 압력은 10 mtorr로 고정하여 증착하였다.

이 때 사용한 기판은 보론이 첨가된 p-type 실리콘 웨이퍼, 그리고 3 μ m 까지 표면을 연마한 type 304 스테인리스강 등이었다. 기판의 표면 이물질 제거를 위하여 아세톤과 증류수를 1:4 정도로 혼합한 용액 속에서 초음파 세척기로 10분 정도 세척한 다음 에탄올 용액에서 초음파 세척을 반복하고 최종적으로 고순도 질소를 분사하여 건조시켰다.

충방전 실험과 AC 임피던스 실험은 1M LiClO₄-propylene carbonate(PC) 용액을 전해질로 하고, 스테인리스강 기판에 증착된 박막을 작동 전극(working electrode), 리튬 금속을 기준 전극(reference electrode)과 대전극(counter electrode)으로 하여 상온에서 실시하였다(그림 1). 충전 실험은 일정한 전류밀도를 가하면서 3.5 V와 1.7 V 사이의 전위 범위 내에서 실시하였고, AC 임피던스 실험은 10⁵ ~ 10⁻² Hz의 진동수를 갖는 진폭 5 mV_{rms}의 교류 전압을 인가하여 실시하였다.

리튬 이온의 확산계수는 정전류 단속 적정법(Galvanostatic intermittent titration technique, GITT)¹⁸⁾을 이용하여 상온에서 구하였다. 충전 실험에서 사용한 용액 내에 시편을 침지한 후, 안정한 평형전위에 도달했을 때 10 μ A/cm²의 전류밀도를 가하고 이 때 발생하는 순간적인 전위 변화를 측정함으로써 확산계

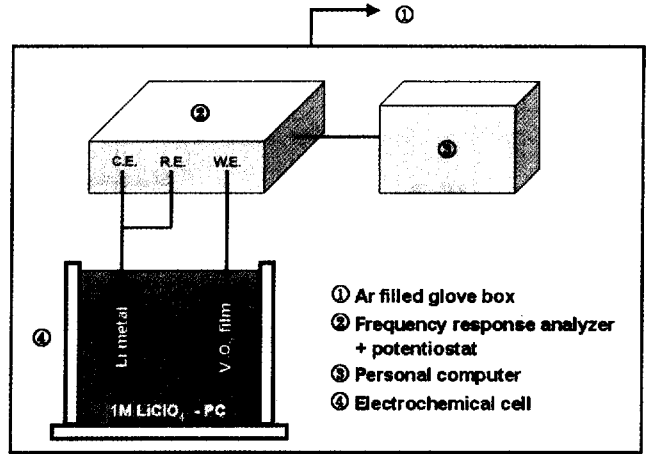


Fig. 1. Schematic representation of electrochemical system.

수를 결정하였다. 60초간 전류 펄스를 가한 후 전류를 제거하고 새로운 평형전위에 도달할 때까지 기다린 다음, 다시 위의 과정을 반복함으로써 3.4 V에서 1.7 V 사이의 범위의 여러 평형전위에서의 확산계수를 결정하였다.

X선 회절(X-ray diffraction, XRD)을 이용하여 박막의 구조를, Auger 전자 분광기(Auger electron spectroscopy, AES)를 이용하여 박막의 조성을 조사하였고, 박막의 두께는 Tencor사의 알파 스텝(alpha-step)을 이용하여 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 바나듐 산화물 박막의 구조 및 조성

그림 2(a)와 (b)는 실리콘 기판 위에 약 0.1 μ m 두께로 증착된 바나듐 산화물 박막의 XRD 패턴과 AES depth profile을 각각 나타낸다. XRD 패턴에서는 실리콘 기판의 피크를 제외하고는 다른 피크가 발견되지 않아 스퍼터링에 의해 생성된 박막은 비정질 상태를 확인할 수 있다. 박막의 조성을 조사하기 위해 실시한 AES 분석에서는 O/V 원자비가 약 2.3으로 나타나 완전한 화학적 원자비(stoichiometry, O/V = 2.5)를 맞추지 못하는 것으로 나타났다. 이는 증착 과정 중에 타겟에서 기판 쪽으로 빠르게 가속된 O 또는 O₂ 등의 음전하 입자들이 기판의 표면에 느슨하게 결합되어 있던 이온들을 재스퍼터링(resputtering) 시키는 “음이온 효과(negative ion effect)” 때문에 발생하는 현상으로 추측된다¹⁴⁾. 또한 O/V 원자비가 낮게 나타나는 현상은 비정질 V_2O_5 의 구조적 특성으로부터도 이해할 수 있다. 결정질 V_2O_5 에서는 바나듐이 O 원자를 꼭지점으로 하는 정사각뿔(square-hedral)의 중심인 VO₅ 자리(site)에만 위치하지만 비정질 V_2O_5 에서는 일부의 바나듐이 정사면체(tetra-hedral)의 중심인 VO₄ 자리에도 위치하는 것으로 알려져 있다²²⁾. 하지만, K. West의 연구에서¹⁴⁾ 산소 비율을 달리했을 때, 증착되어진 바나듐 산화물 박막의 구조적인 변화가 거의 없는 것으로 나타났다. 그러므로, AES 분석에서 화학적 원자비보다 산소의 조성이 낮게 나타난 것은 박막에 있던 바나듐 원자의 일부가 VO₄ 자리에 위치하는 현상보다 음이온 효과에 의한 산소의 재스퍼터링 비율이 바나듐의 그것에 비해 높기 때문이다.

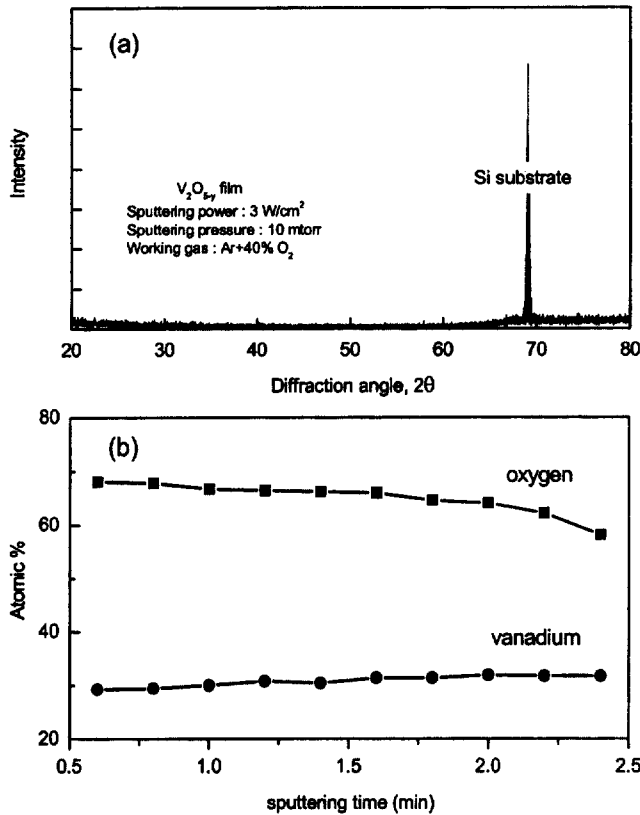


Fig. 2. (a) XRD pattern and (b) AES depth profile of vanadium pentoxide film deposited by r.f.-sputtering. Deposited films are amorphous and show non-stoichiometric composition, V_2O_{5-y} .

3.2. 바나듐 산화물 박막의 총방전 거동

그림 3은 3.5 V에서부터 $50 \mu A/cm^2$ 의 일정한 전류를 가하고, 1.7 V에 도달하면 전류를 역전시키면서 전위 변화를 관찰한 Li | 1M LiClO₄-PC | V₂O_{5-y} 전지의 첫 번째 총방전 곡선이다. 전류를 가하면 리튬 이온이 양극 내부로 삽입되면서 양극의 화학식은 Li_xV₂O_{5-y}의 형태가 되고 양극의 전위는 점차 변화하게 된다. 양극의 전위가 변화할 때 Li_xV₂O_{5-y} 양극 내부로 삽입되는 리튬 이온의 양, x는 식 (1)과 같이 구할 수 있다.

$$x = \int_0^t \frac{i(t)dt}{F} \frac{M}{d \cdot \rho} \quad (1)$$

이 때 t는 시간, i(t)는 전류, F는 패러데이 상수 96485 C/equivalent, M은 V₂O₅의 분자량 181.79 g/mol, d는 박막의 두께이다. ρ는 박막의 밀도인데 여기서는 T. N. Kennedy 등²³⁾이 제조한 V₂O₅ 박막의 밀도, 2.50 g/cm³을 사용하였다.

V₂O_{5-y} 박막을 전해질 속에 침지하고 충분한 시간이 지난 후의 평형전위는 약 3.5 V이다. 안정한 평형상태에 도달한 후 전류를 가해서 방전시키면 전위는 완만하게 감소하고 이 때, 전위 평탄 영역이나 전위가 급격하게 감소되는 영역은 발견되지 않는다(그림 3). 1.7 V에 도달한 후 전류를 역전시켜 얻은 충전곡선 역시 완만한 곡선을 그린다.

결정질 Li_xV₂O₅의 방전곡선은 전위가 일정하게 유지되는 영역과 전위가 급격하게 감소되는 영역이 번갈아 나타나는 계단형으로 알려져 있다²⁴⁾. 전위 평탄 영역은 두 가지 이상의 상이 공

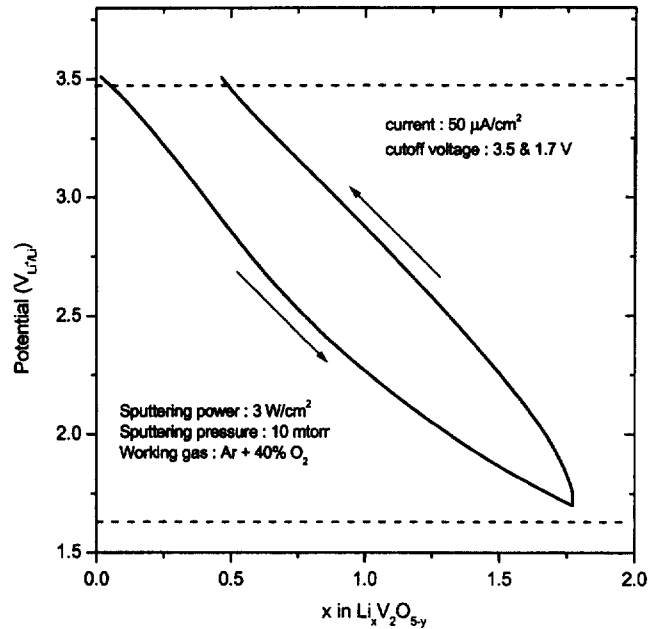


Fig. 3. First discharge/charge cycle of a Li | 1M LiClO₄-PC | V₂O_{5-y} cell.

존하는 영역이며 결정질 Li_xV₂O₅의 경우, 3.4, 3.2 그리고 2.4 V에서 발견된다²⁴⁾. 이 영역 이후에 나타나는 급격한 전위 감소 영역은 새로운 상으로의 상변태가 완료된 영역임을 의미한다. 결정질 Li_xV₂O₅는 리튬 함량이 증가하여 x가 약 1일 때, 3.2 V에서 2.4 V로 전위가 급격히 감소하면서 δ 상에서 γ 상으로 구조변화가 발생하는데, 이 구조변화는 비가역적인 구조변화로써 양극재료의 용량을 감소시키는 퇴화 원인으로 알려져 있다²⁵⁾.

그림 3의 비정질 Li_xV₂O_{5-y} 박막의 총방전 곡선에서는 전위 평탄 영역이 발견되지 않으므로 R.F. 스퍼터링 박막은 전 조성(x=0~2.0) 영역에서 하나의 상을 유지함을 확인할 수 있다. 이는 리튬 함량이 변화하여도 양극재료의 퇴화를 일으키는 구조변화가 일어나지 않는다는 것을 의미하므로 사이클 특성이 우수할 것임을 예측할 수 있다.

그림 4에 사이클에 따른 방전용량을 대수적으로 도시하였다. 그림 3의 총방전 실험과 동일한 전위 범위(3.5~1.7 V) 조건에서 전류밀도를 300 μA/cm²로 가해주었을 때의 방전 용량을 200 사이클까지 나타낸 것이다. 이 때, 양극의 단위 부피당 방전 용량(Q)은 3.5 V에서부터 방전되기 시작한 후 1.7 V에까지 도달하는 과정에서 흐른 전하량을 양극의 부피로 나눔으로써 구할 수 있다.

$$Q = \int_0^{t_f} \frac{i(t)dt}{d \cdot S} = \frac{I_0 \cdot t_f}{d \cdot S} \quad (2)$$

I₀와 t_f는 각각 가해진 전류와 방전 시간, S는 양극 박막의 표면적이며 다른 변수들은 식 (1)에서 기술한 변수와 같다.

방전 용량은 첫 번째 사이클에서 약 240 mC/cm²-μm를 나타낸 후 두 번째 사이클부터 점차 감소하는 경향을 나타낸다. 본 연구에서의 초기 방전 용량은 J. Bates 등¹⁵⁾에 의해 제조된 비정질 바나듐 산화물에서의 초기 방전 용량과 거의 비슷한 값을 가짐을 알 수 있다. n 사이클에서의 방전 용량을 Q_n, 초기 방

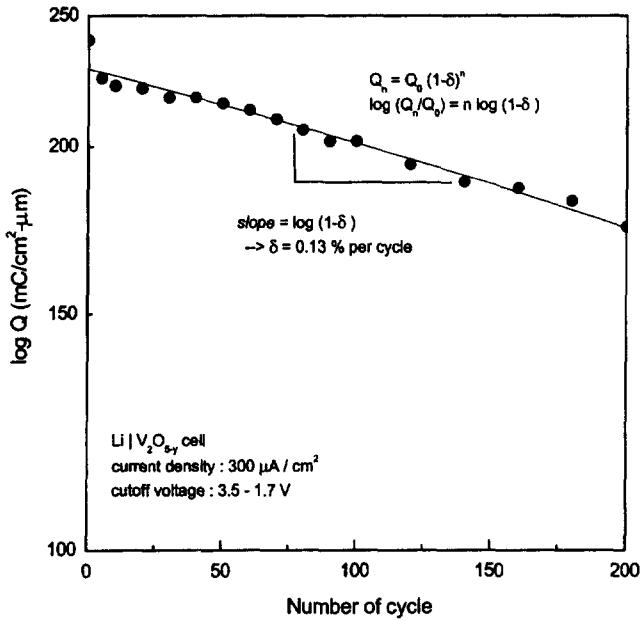


Fig. 4. The effects of cyclic number on the discharge capacity. Degradation level, δ is 0.13% per cycle.

전 용량을 Q_0 이라고 할 때, 방전 용량의 감소율은 식 (3)의 퇴화 수준 δ 값으로 평가할 수 있다.

$$Q_n = Q_0(1-\delta)^n$$

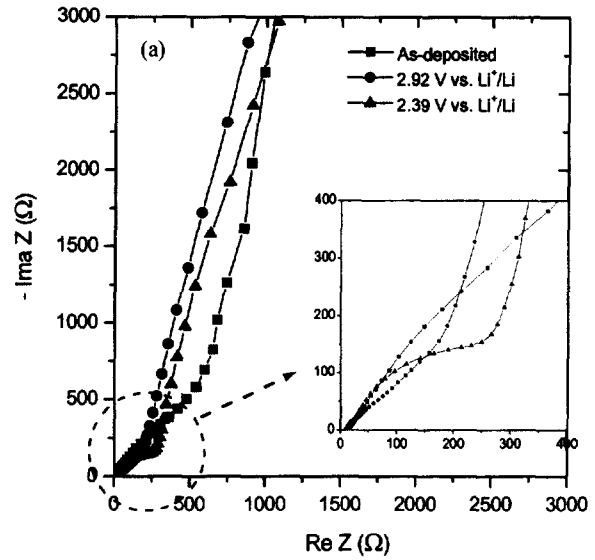
$$\log(Q_n / Q_0) = n \log(1-\delta) \quad (3)$$

양극 박막은 사이클 당 평균 0.13%의 퇴화 수준을 보여 우수한 사이클 특성을 보였다. 이 결과는 J. Bates 등¹⁵⁾에 의해 제조된 비정질 바나듐 산화물에 비해 우수한 사이클 특성을 보이는데, 그 이유는 Bates가 고체 전해질을 사용한 것에 반해 본 연구에서는 액체 전해질을 사용하였기 때문이라고 사료된다. 본 연구에서 얻어진 사이클 특성은 일반적으로 이차전지에 요구되는 0.5% 이하의 퇴화 수준을 충분히 만족하고 있음을 알 수 있다.

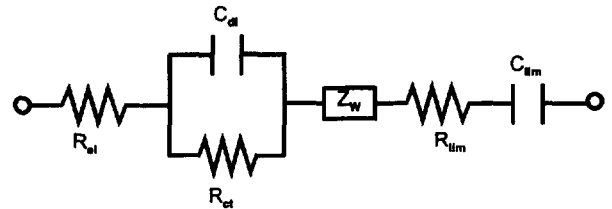
3.3. 바나듐 산화물 박막의 AC 임피던스 응답

AC 임피던스 분석 방법은 전극에 넓은 주파수 대역에서 작은 진폭의 교류 신호를 부가하여 각 주파수에서의 임피던스 응답을 얻어 전극 반응의 기구와 반응 속도론적 인자들을 조사하는 방법이다. 본 연구에서는 이 방법을 통하여 여러 단계로 이루어진 전기화학 반응에서 각 단계에서의 임피던스 성분을 분리해 내어 리튬 이온의 삽입 기구에 대하여 조사하였다.

그림 5(a)는 스테인리스 강 기판 위에 약 0.1 μm 의 두께로 증착된 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_{5-y}$ 양극의 임피던스 응답을 복소 평면에 나타낸 Nyquist plot 이다. Nyquist plot은 고주파 영역에서의 반원과 저주파 영역에서의 직선으로 뚜렷이 구분되었고, 중간 주파수 영역에서는 실수 축과 45°의 각도를 나타내는 직선이 좁은 범위에서 나타났다. 고주파 영역의 반원은 전해질/양극 계면 반응의 임피던스를 나타내고 저주파 영역의 직선은 전극/전류 집전체 계면에서의 전하 집적에 의한 임피던스를 나타내며 중간 주파수 영역에서의 직선은 확산에 의한 Warburg 임피던스를 나타낸다.



(b)



R_e : Electrolyte Resistance C_d : Double layer Capacitance
 R_{ct} : Charge transfer Resistance C_{lim} : Limiting Capacitance
 R_{lim} : Limiting Resistance Z_w : Warburg Impedance

Fig. 5. (a) Typical Nyquist plots obtained from $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_{5-y}$ film in 1M LiClO_4 propylene carbonate solution at various electrode potentials. (b) Equivalent circuit used for analysis of electrochemical lithium insertion reaction into $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_{5-y}$ cathode.

그림 5(b)는 Nyquist plot으로부터 유추한 등가 회로이다. Nyquist plot에서 나타나는 고주파 반원은 등가 회로 상에서는 이중층 커패시턴스(C_d)와 전하 전달 저항(R_{ct})의 병렬 연결로 표현되며 또한 저주파 영역에서의 직선은 한계 저항(R_{lim})과 한계 커패시턴스(C_{lim})의 직렬연결로 표현된다²⁶⁾. 마지막으로 중간 주파수 영역에서의 Warburg 임피던스(Z_w)를 삽입하면¹⁷⁾ 그림 5(b)의 등가 회로가 구성된다.

등가 회로는 리튬 이온이 전해질에서 양극 내로 삽입되는 전기화학적 반응이 연속적인 세 가지 단계로 이루어짐을 잘 보여 준다. 리튬 이온은 전해질/양극 계면에서의 전하 전달 반응 단계와 양극 내에서의 확산 반응 단계, 그리고 양극/전류 집전체 계면에 도달한 이온이 더 이상 이동하지 못하고 포화되는 단계가 그것이다.

두 번째 단계인 확산 반응 단계가 매우 좁은 영역에서 나타나는 것은 본 연구에서 제조한 비정질 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 양극이 두께 0.1 μm 의 얇은 박막이기 때문인 것으로 사료된다. 선행 연구자들에 의하면 박막 양극의 임피던스 거동은 박막의 미세구조와 두께 등에 의해 영향을 받으며^{19,27-29)}, 특히 두 번째 단계인 확산에 의한 임피던스 구간은 양극의 두께가 두꺼울수록, 즉 이온의 확산거리가 멀수록 넓어지는 경향을 나타낸다고 알려져 있다²⁹⁾.

3.4. 바나듐 산화물 박막 내에서의 리튬 이온 확산 계수

3.4.1. Galvanostatic intermittent titration technique(GITT)

일반적으로 이차 전지의 반응 속도는 이온의 확산 속도에 의해 결정된다. 전지 반응의 속도를 결정짓는 단계는 전하 전달(charge transfer) 반응 단계가 아니라 물질 전달(mass transfer) 반응 단계 즉, 리튬 이온의 확산 단계이기 때문이다³⁰⁾. 본 연구에서는 GITT(Galvanostatic intermittent titration technique) 방법을 이용하여 리튬 이온의 화학적 확산 계수 및 자기 확산 계수를 리튬 함량에 따라 구하였다.

GITT 법은 정전위법¹⁶⁾, AC 임피던스법¹⁷⁾ 등과 함께 복합 전도체(mixed conductor, 이온과 전자 모두에 대해 전도성을 띠는 재료) 내에서의 이온 확산 계수를 결정하는데 사용하는 여러 전기화학적 방법 중의 하나로써 바나듐 산화물을 비롯한 리튬 삽입 재료 내에서의 리튬 이온 확산 계수를 측정하는데 널리 사용되고 있다^{19,21)}. GITT 법이 전극 재료의 확산 계수를 측정하는 방법으로 널리 쓰이는 이유는 정전위법과 임피던스법에 비해 상대적으로 빠른 시간에 정확한 값을 얻을 수 있기 때문이다. GITT 법을 이용하면 전해질의 저항에 의한 IR 드롭(drop)의 영향과 전해질/전극 계면 반응의 영향이 제거된 전위값이 얻어져 정확한 확산 계수를 구할 수 있다¹⁸⁾.

GITT 법의 절차는 다음과 같다. 먼저, 그림 1과 같이 이온이 포함되어 있는 전해질(1M LiClO₄-PC) 속에 복합 전도체(Li_xV₂O_{5-y} 양극 박막)를 작동전극으로 하고, 이온 공급원인 리튬 금속을 대전극으로 하는 전지를 구성한다. 다음으로 구성된 전지가 열역학적인 평형상태에 도달하면, 일정한 전류 펄스를 가한 다음 전위 변화 거동을 조사한다. 마지막으로, 조사된 전위값을 식 (4)에 대입하여 화학적 확산 계수를 구할 수 있다¹⁸⁾.

$$\tilde{D}_{Li^+} = \frac{4(V_m)}{\pi(FS)^2} \left[I_0 \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right) \frac{\partial E}{\partial \sqrt{t}} \right]^2 \quad \text{for } t \ll \frac{d^2}{D_{Li^+}} \quad (4)$$

여기서, \tilde{D}_{Li^+} 는 리튬 이온의 화학적 확산계수, V_m 는 양극의 몰 부피, E 는 전극 전위이며, 기술되지 않은 변수들은 식 (1), (2)의 변수들과 같다.

그림 6은 GITT 법에 의해 얻어지는 전형적인 전위 변화 거동이다. 본 연구에서는 노출면적 1 cm² 인 박막에 10 μA/cm²의 일정한 방전 전류를 60초간 가하여 전위 변화 거동을 조사하였다. 평형 전위 E_0 에 있는 전지에 일정한 방전 전류 I_0 (10 μA/cm²)를 가하면 전하를 띤 이온들이 양극 내로 삽입되면서 전해질/양극 계면에 일정한 농도 구배가 발생한다(전류는 이온의 플럭스(flux)로 표현되고 플럭스는 농도 구배와 비례관계에 있기 때문이다). 일정한 농도 구배를 유지하기 위해서 전위는 계속 감소하고 시간 τ (60초) 후에 방전 전류를 제거하면 전해질/양극 계면에 집중되어 있던 이온들이 양극 및 전해질 내에서 균일하게 분포되면서 전위는 다시 상승하여 새로운 평형 상태에 도달한다. 전극 전위 E_0 에서의 화학적 확산계수는 그림 6의 전위 거동으로부터 시간의 제곱근에 따른 전위 변화율 $\{(\partial E)/(\partial \sqrt{t})\}$ 과 리튬 함량에 따른 전위 변화율 $\{(\partial E)/(\partial x)\}$ 값을 구하여 식 (4)에 대입하여 얻어진다.

그림 7은 10 μA/cm²의 방전 전류를 가하기 시작하여 1초 동안에 얻어진 E vs. \sqrt{t} 개형을 보여준다. 이는 그림 6의 t에 대한 전위값을 \sqrt{t} 에 대한 전위값으로 바꾼 것이다. 방전 후 1

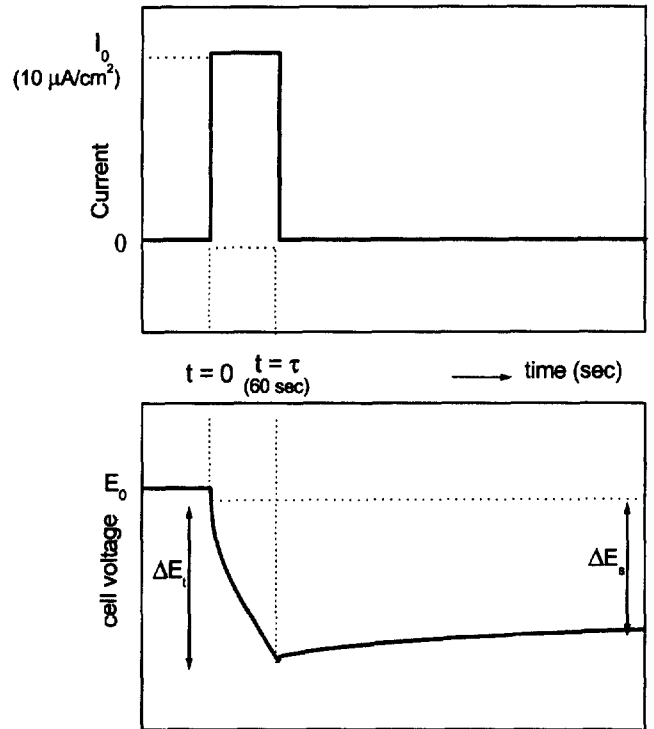


Fig. 6. Schematic illustration of a single step of the galvanostatic intermittent titration technique (GITT). ΔE_t is the total transient voltage change of the galvanic cell for an applied galvanostatic current 10 μA/cm² for 60 seconds. ΔE_s is the change of the steady-state voltage of the cell for this step.

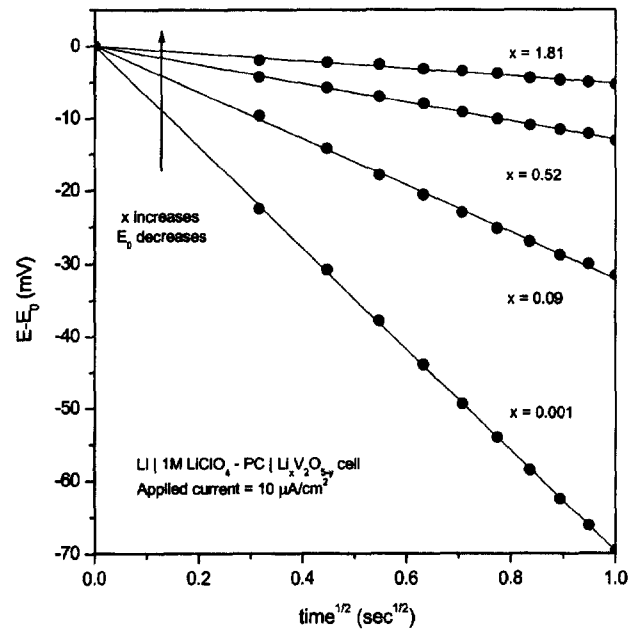


Fig. 7. Typical potential transient of the Li | 1M LiClO₄-PC | V₂O_{5-x} cell as a function of the square root of the time.

초 동안의 전위는 \sqrt{t} 에 대하여 직선적으로 감소하며, 이 직선의 기울기 $\{(\partial E)/(\partial \sqrt{t})\}$ 는 리튬 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보인다.

그림 8은 3.5에서 1.7 V의 범위에서 GITT 과정을 반복적으로 실시하여 얻어진 양극의 리튬 함량에 따른 평형 전극 전위

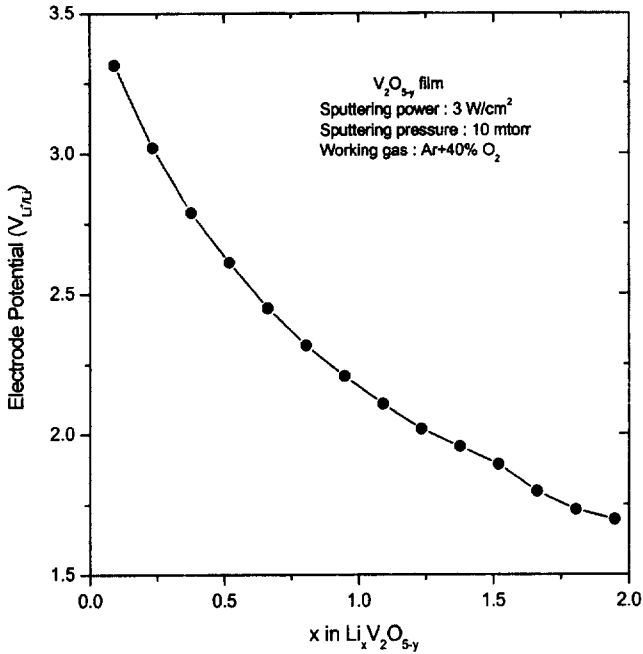


Fig. 8. The electrode potential transient of the Li | 1M LiClO₄-PC | V₂O_{5-y} cell as a function of lithium contents in Li_xV₂O_{5-y}.

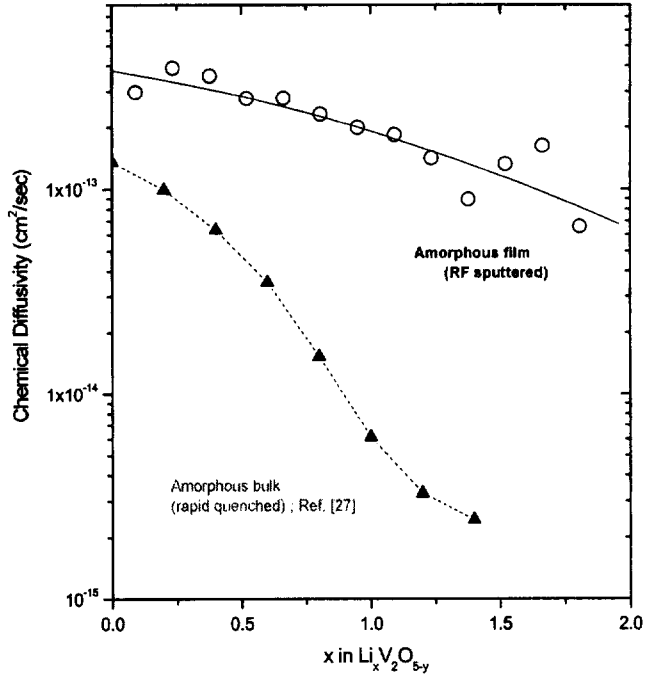


Fig. 9. The composition dependence of the chemical diffusion coefficient \tilde{D}_{Li^+} of the Li_xV₂O_{5-y} thin film. The \tilde{D}_{Li^+} of the bulk amorphous Li_xV₂O_{5-y} are shown for comparison.

의 변화 곡선 (또는 전하 적정 곡선, Coulometric titration curve)이다. 이 곡선은 식 (4)에 대입할 $\{(\partial E)/(\partial x)\}$ 값을 구하기 위해 필요하며, GITT 과정에서 전류 인가 전후의 각각의 리튬함량 x_0 와 $x_0 + \Delta x$ 에 전류 인가 전후에 얻어진 평형 전위 E_0 와 $E_0 + \Delta E$ 를 각각 대응시키는 것을 반복하여 얻는다.

평형 전극 전위는 양극 내의 리튬함량이 증가함에 따라 완만하게 감소하여 대체로 그림 3의 방전곡선에서 나타난 전위와 유사한 거동을 나타낸다. 그러나, 전하 적정 곡선의 전위는 리튬함량에만 영향을 받는 평형 전극 전위이기 때문에, 비평형 상태에서 얻어진 충방전 곡선의 전위와는 달리 인가한 전류밀도와 전극의 두께, 표면적에 무관하다. GITT 법을 이용하여 구한 이상의 $\{(\partial E)/(\partial \sqrt{t})\}$ (그림 7)과 $\{(\partial E)/(\partial x)\}$ (그림 8)을 식 (4)에 대입하여 리튬함량에 따른 화학적 확산 계수를 구하였다.

3.4.2. 리튬 이온 확산계수에 대한 Li_xV₂O_{5-y} 박막 내 리튬 함량의 영향

그림 9는 GITT 법을 이용하여 상온에서 구한 Li_xV₂O_{5-y} 박막 내에서의 리튬 이온의 화학적 확산계수를 리튬함량의 함수로 나타낸 것이다. 양극의 리튬 함량이 증가함에 따라 리튬 이온의 화학적 확산계수는 4×10^{-13} 에서 7×10^{-14} cm²/sec로 점차 감소하였다. H. Sato³¹⁾의 연구에 의하면 리튬 이온의 화학적 확산계수는 확산계수를 측정하는 방법에 따라 각기 다른 결과를 나타내지만, GITT 법과 AC 임피던스법을 이용한 리튬 이온의 화학적 확산계수는 같은 차수(order)를 나타냄을 알 수 있다. 그러므로 본 실험에서 GITT 법으로 구한 Li_xV₂O_{5-y} 박막 내에서의 리튬 이온의 확산계수는 N. Kumagai³²⁾가 AC 임피던스법으로 구한 Li_xV₂O₅ 박막의 확산계수 값(40°C에서 10^{-13} ~ 10^{-14} cm²/sec, $x = 0.5$ ~ 2)과 거의 일치함을 알 수 있다. 그림 9에는 본 연구에서 제조한 박막과 동일한 화학식을 갖는 Li_xV₂O₅의 비정

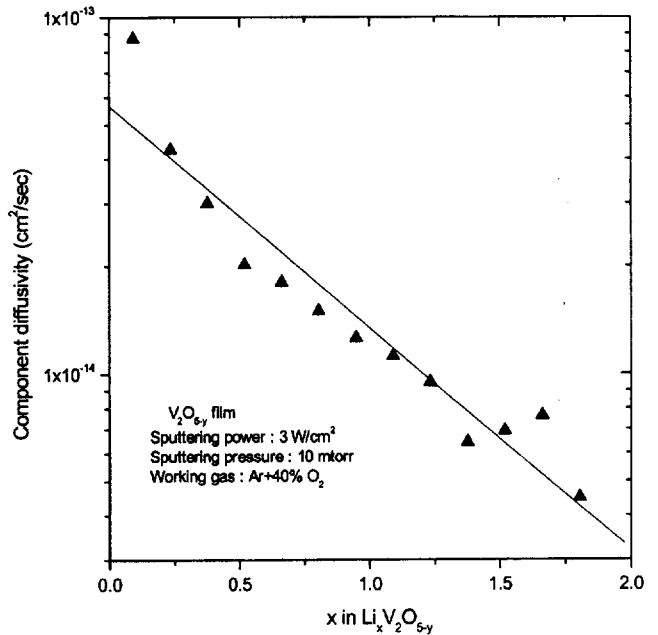


Fig. 10. The component diffusion coefficient D_{K, Li^+} in the Li_xV₂O_{5-y} film as a function of x.

질 벌크(bulk)의 리튬 이온 확산 계수 값²⁷⁾을 함께 나타내었다. 박막의 리튬 이온 확산 계수가 고온상인 β-V₂O₅를 급속 냉각 (splat-cooling)시켜 제조한 비정질 bulk 재료의 그것에 비해 약 1-2차수 정도 높다. 이는 비정질 벌크 Li_xV₂O₅가 10^{-15} cm²/sec 대의 매우 낮은 리튬 확산 계수를 나타내는 고온상 β-V₂O₅의 구조적 특성을 가지고 있기 때문으로 사료된다³⁰⁾.

그림 10은 Li_xV₂O_{5-y} 박막의 리튬 함량에 따른 리튬 원자의 자기확산계수(self-diffusion coefficient, or component diffusion

coefficient)를 나타낸다. 자기 확산계수 D_{K, Li^+} 는 활동도의 구배가 존재하지 않는 지역, 즉 농도 차에 의한 구동력이 존재하지 않는 지역에서의 원자의 불규칙 움직임(random motion)을 의미하며, 식 (5)로부터 구할 수 있다¹⁸⁾.

$$D_{K, Li^+} = \frac{RT}{xF} \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right)^{-1} \tilde{D}_{Li^+} \quad (5)$$

비정질 $Li_xV_2O_{5-y}$ 박막 내에서의 리튬 이온의 자기 확산 계수는 화학적 확산 계수에 비해 약 1차수 정도 낮은 값을 보여 $9 \times 10^{-14} \sim 5 \times 10^{-15}$ 이며, 박막 내 리튬 함량이 증가함에 따라 직선적으로 감소하는 경향을 보인다. 자기 확산 계수가 직선적으로 감소하는 것은 양극 내의 리튬 함량이 증가함에 따라 리튬 이온이 움직일 수 있는 공공 자리(vacant site)의 수가 감소하였기 때문으로 사료된다.

4. 결 론

1. R.F. 스퍼터링으로 제조한 바나듐 산화물 박막은 V_2O_{5-y} ($y \sim 0.4$)의 화학적 조성을 갖는 비정질 상이다.

2. $Li | 1M LiClO_4 - PC | V_2O_{5-y}$ 박막의 충/방전 전위는 리튬 함량에 따라 완만하게 증가/감소하며, 결정질 상에서 발견되는 전위평탄 영역이나 급격한 전위 감소 영역은 발견되지 않는다. 이는 비정질 $Li_xV_2O_{5-y}$ 박막이 리튬의 조성($x = 0 \sim 2$)에 상관없이 단일한 상을 유지하기 때문이다.

3. V_2O_{5-y} 양극 박막의 방전용량은 초기 약 $240 \text{ mC/cm}^2 \cdot \mu\text{m}$ 이며, 충방전 사이클이 진행됨에 따라 점차 감소한다. 200 사이클까지 방전용량의 감소율은 사이클 당 평균 0.13%의 퇴화 수준을 나타내어 우수한 사이클 특성을 나타낸다. 이것은 비정질 $Li_xV_2O_{5-y}$ 박막이 리튬 함량이 변화하여도 양극재료의 퇴화를 일으키는 구조 변화가 일어나지 않기 때문이다.

4. $Li_xV_2O_{5-y}$ 박막의 AC 임피던스 응답을 도시한 Nyquist plot에서는 고주파 영역에서의 전해질/전극 계면 반응에 의한 반원과 저주파 영역에서의 전하집적에 의한 직선, 그리고 중간 주파수 영역에서의 확산에 의한 Warburg 임피던스 직선이 발견된다. 두 번째 단계인 확산 반응 단계가 매우 좁은 영역에서 나타나는 것은 본 연구에서 제조한 비정질 $Li_xV_2O_5$ 양극이 두께 $0.1 \mu\text{m}$ 의 얇은 박막이기 때문이다.

5. GITT 법을 이용하여 구한 비정질 $Li_xV_2O_{5-y}$ 박막 재료 내에서의 리튬 이온의 화학적 확산계수는 비정질 $Li_xV_2O_5$ 벌크 재료 내에서의 그것에 비해 1~2 차수 정도 높은 값을 나타내며, 리튬함량이 증가함에 따라 4×10^{-13} 에서 $7 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 으로 감소한다. 리튬 이온의 자기확산계수는 화학적 확산계수에 비해 약 1차수 정도 낮으며 리튬 함량이 증가함에 따라 직선적으로 감소하는 경향을 보였다.

후 기

본 연구는 정보통신부에서 시행한 “대학기초연구 지원사업”의 지원으로 이루어졌습니다.

REFERENCES

1. J. O. Besenhard : Handbook of Battery Materials, Wiley-VCH, (1999) 304
2. T. Pagnier, M. Foulletire and J. L. Souquet : Solid State Ionics, **9/10** (1983) 649
3. Y. Sakurai and J. Yamaki : J. Electrochem. Soc., **132** (1985) 512
4. A. C. Leech, J. R. Owen and B. C. H. Steele : Solid State Ionics, **9/10** (1983) 645
5. Y. Sakurai, S. Okada, J. Yamaki and T. Okada : J. Power Sources, **20** (1987) 173
6. N. Machida, R. Fuchida and T. Minami : J. Electrochem. Soc., **136** (1989) 2133
7. R. J. colton, A. M. Guzman and J. W. Rabalais : J. Appl. Phys., **49** (1978) 409
8. D. A. Wruck, S. Ramamurthi and M. Rubin : Thin Solid Films, **182** (1989) 79
9. J. Scarminio, A. Talledo, A. M. Andersson, S. Passerini and F. Decker : Electrochim. Acta, **38** (1993) 1637
10. C. R. Aita, L.-J. Liou, C. -K. Kwok, R. c. Lee and E. Kolawa : Thin Solid Films, **193-194** (1990) 18
11. J. Luksich and C. R. Aita : J. Vac. Sci. Technol., **A 9** (1991) 542
12. E. E. Chain : J. Vac. Sci. Technol., **A 5** (1987) 1836
13. E. E. Chain : Appl. Opt., **28** (1989) 713
14. K. West, B. Zachau-Christiansen and S. V. Skaarup : Solid State Ionics, **57** (1992) 41
15. J. Bates, G. r. Gruzalski, N. J. Bates, C. F. Luck, Xiaohua Yu : Solid State Ionics, **70/71** (1994) 619
16. A. H. Thompson : J. Electrochem. Soc., **126** (1979) 608
17. C. Ho, I. D. Raistrick and R. A. Huggins : J. Electrochem. Soc., **127** (1980) 343
18. W. Weppner and R. A. Huggins : J. Electrochem. Soc.: Solid State Science and Technology, **124** (1977) 1569
19. J. S. Bae and S. I. Pyun : J. Alloys and Compounds, **217** (1995) 52
20. F. Leroux, B. E. Koene and L. F. Nazar : J. Electrochem. Soc., **143** (1996) L181
21. D. B. Le, S. Passerini, J. Guo, J. Ressler, B. B. Owens and W. H. Smyrl : J. Electrochem. Soc., **143** (1996) 2099
22. M. Nabavi *et al.* : Philosophical Magazine B, **63** (1991) 941
23. T. N. Kenedy, R. Hakim and J. D. Mackenzie : Mat. Res. Bull., **2** (1967) 193
24. P. G. Dickens, S. J. French, A. T. Hight and M. F. Pye : Mat. Res. Bull., **14** (1979) 1295
25. A. Tranchant, J. M. Blengino, J. Farcy and R. Messina : Electrochim. Acta, **33** (1988) 1003
26. J. E. B. Randles : Discuss Faraday Soc., **1** (1947)
27. H. Keiser, K. D. Beccu and M. A. Maiti : Electrochim. Acta, **21** (1976) 539
28. J. Farcy, R. Messina and J. Perichon : J. Electrochem. Soc., **137** (1990) 1337
29. R. Cabanel, g. Barral, J.-P. Diard, B. Le Gorrec and C. Montella : J. Appl. Electrochem., **23** (1993) 93
30. N. Machida, Reiko Fuchida and Tsutomu Minami : J. Electrochem. Soc., **136** (1989) 2133
31. H. Sato, D. Takahashi, T. Nishina and I. Uchida : J. power Sources, **68** (1997) 540
32. N. Kumagai, H. Kitamoto, M. Baba, S. Durand-Vidal, D. Devilliers and H. Groult : J. Appl. Electrochemistry, **28** (1998) 41