

리튬전지용 $Ni_{0.2}V_2O_5$ Aerogel 전극의 특성

박희구[†] · 김광현

계명대학교 공과대학 공업화학과
(1999년 3월 24일 접수, 1999년 4월 14일 채택)

Electrochemical Studies of Li Intercalation in $Ni_{0.2}V_2O_5$ Aerogel

Heai-Ku Park and Kwang-Hyun Kim

Department of Industrial Chemistry, Keimyung University, Taegu 704-701, Korea
(Received March 24, 1999; accepted April 14, 1999)

요약: 졸겔법에 의하여 리튬전지용 $Ni_{0.2}V_2O_5$ aerogel (ARG) 양극 소재를 개발하여 전기화학적 특성을 조사하였다. ARG는 무정형의 층상화합물로 400 °C 이상에서 열처리할 경우 orthorhombic 구조로 전환되었으며, 표면구조는 섬유 모양의 단위체가 서로 얽혀 일정한 방향으로 성장하여 비등방성 sheet를 형성하고 있다. 리튬 이온이 층간 삽입될 수 있는 다수의 특정한 에너지 준위의 자리가 ARG내에 존재하며, 전지의 평균전위는 3.1 V (vs. Li/Li^+)이었다. ARG 리튬이차전지의 계면저항은 ARG층 내 리튬 물분유에 상관없이 일정한 반면, 전하이동저항은 개로전압에서 최대이며 ARG내 리튬 이온의 농도가 증가할수록 증가하였다.

Abstract: $Ni_{0.2}V_2O_5$ aerogel (ARG) was synthesized via the sol gel method and has been studied with an emphasis on the characterization of its electrochemical properties. ARG appear to be amorphous layered material. Electron micrograph revealed that entangled fibrous textures has been grown to form anisotropic corrugated sheets. Several sites for the Li ion intercalation exist between the layers of ARG and average cell potential was 3.1 V vs. Li/Li^+ . The charge transfer resistance increases 3 to 4 times as lithium composition increases, but the interphase resistance remains almost constant regardless of the lithium composition in the ARG.

Key words: $Ni_{0.2}V_2O_5$ Aerogel, Lithium Battery, Cathode Material, Intercalation

1. 서 론

Intercalation 소재에 관한 연구는 이미 19세기 초에 시작되어 많은 연구가 수행되어 왔으며, 최근에 이르러 이들 물질이 고성능 이차전지, Electrochromic Display Material (ECD), 수소 저장 소재, 태양 전지 셀의 에너지 저장 소재, 선택성 촉매 재료, 전도성 재료 및 센서 소재로서 각광을 받게 됨에 따라 실용화 연구가 활발히 추진되고 있다.

대표적인 Intercalation 소재인 Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 , $Li_xMn_2O_4$, V_2O_5 , V_6O_{13} , WO_3 , graphite, carbon, zeolite, polypyrrole, polyacetylene 및 polyaniline 등[1-5]이 비교적 많이 연구되었으며, 이러한 소재는 ECD 및 이차전지 소재로 이용되어 이미 상용화 단계에 이르고 있다. 특히 ECD 및 이차전지에 사용되어지는 intercalation 소재의 모체 (host)는 객체 (guest)인 알칼리 금속 이온이 모체의 구조 변화를 많이 수반하지 않고 모체 내로 가역적으로 적은 에너지에 의해서 쉽게 이동할 수 있는 형태와 구조를 일반적으로 갖추고 있다. 즉 intercalation 소재는 topochemical 반응 시 1) 모체의 구조변화가 많이 수반되지 않고, 2) metal ion의 확산속도가 빠르며, 3) 고용량 및 고 효율을 갖춘 소재일수록 우수한 특성을 갖고 있다. 현재 알려진 intercalation material의 물리적 성질을 보면 반도체 영역의 전기전도도 ($10^{-9} \sim 10^1$ S/cm)를 가지며, 유효확산계수는 Li^+ 이온의 경우 $10^{-9} \sim 10^{-13}$ cm^2/s 에 이른다. 그러나 최근에 의료가기

용 전지, 카메라, 비디오 카메라, 이동전화, 전기자동차용 및 전자통신산업 장비와 같은 이동식 동력원에 사용되는 출력밀도 130~200 W/kg, 에너지밀도 150 Wh/kg 이상, 싸이클 수명 600~1000 회의 고성능 및 고출력의 intercalation 소재의 수요가 새롭게 창출됨으로서 출력 응답성을 향상시키고 에너지 효율을 극대화시킬 수 있는 우수한 전기화학적 특성을 갖춘 소재에 관한 연구가 진행되고 있다.

Intercalation 소재는 그 제조 방법이 다양하나 최근에 졸겔법에 의하여 무정질 소재를 비교적 쉽게 개발할 수 있게 되었다. 지금까지 졸겔법은 주로 실리카계의 화합물 제조에 응용되어 왔으나 전이금속 산화물의 개발과 연구에도 많이 사용되어지고 있다. 근래에 졸겔법을 이용하여 V_2O_5 xerogel (XRG)을 제조하여 리튬이차전지용 양극소재로서 우수성을 보고한 바 있다[5,12]. 그러나 XRG는 1600 C/g 이상의 매우 높은 전지용량을 가지고 있으나 리튬이 삽입될수록 전기전도도 및 확산계수 등이 감소하여 성능이 저하된다. 본 연구에선 XRG의 전기전도성 및 확산계수 등 전극성능을 향상시키고자 졸겔법에 의하여 지금까지 보고된 바 없는 것으로 파악하고 있는 $Ni_xV_2O_5$ 겔을 합성한 후, 전극 소재로 처리할 때 표면적의 극대화 및 리튬이온 이동경로를 최소화할 수 있는 소재로 전환시키기 위해 freeze drying법을 이용하여 $Ni_xV_2O_5$ aerogel을 개발한 후 전기화학적 특성을 연구하였다.

2. 실험

Sodium metavanadate ($NaVO_3$)를 이온교환수지 칼럼을 통하여

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

용리시켜 수소교환반응에 의한 졸겔법을 이용하여 $Ni_xV_2O_5$ 겔을 제조하였다[6,7]. $Ni_xV_2O_5$ 는 0.5 M sodium metavanadate ($NaVO_3$, Fluka)를 Dowex 50WX2 (50~100 mesh, Fluka) 양이온교환수지가 충전된 칼럼을 통과시켜 얻은 황색의 decavanadic acid 용액을 먼저 얻은 후 decavanadic acid의 졸-겔화가 진행되기 전에 고순도 니켈 (99.99%, Aldrich) 분말을 가하여 자석젓게장치를 이용하여 1개월 이상 반응시킨 후 실험에 이용하였다. 니켈 이온이 포함된 decavanadic acid 용액은 수 시간이 지난 후 적갈색으로 변하기 시작했으며, 시간이 경과함에 따라 점점 진한 적녹색으로 변하여 최종적으로 $Ni_xV_2O_5$ 겔이 얻어졌다. $Ni_xV_2O_5$ aerogel은 먼저 $Ni_xV_2O_5$ 겔을 deep freezer를 이용하여 급속 냉각시킨 후 freeze dryer를 사용하여 aerogel을 제조하였다.

Aerogel의 결정구조분석에는 Phillips PW3710 X-ray diffractometer를 이용하였으며, JEOL JSM5410 SEM/EDX/WDX (Oxford 400i)를 이용하여 표면 형상 및 화학성분을 조사하였다. 또한 열적 특성은 TGA (Shimadzu TGA50)를 이용하여 결과를 얻었다.

전기화학적 특성은 전통적인 3전극 셀을 이용하였다. 작업전극은 먼저 slide glass 혹은 quartz crystal위에 Ni 금속을 진공증착시킨 후, $Ni_xV_2O_5$ aerogel 분말에 Acetone을 가한 후 agate mortar 및 초음파세척기를 이용하여 균일한 입자로 만들어 스핀 코우팅법으로 균일한 박막의 $Ni_xV_2O_5$ aerogel전극을 제조하여 사용하였다. Li (FOOTE Mineral) 금속을 기준 및 보조전극으로 사용하였으며, 셀 조립 및 전기화학적 특성 분석은 Ar으로 채워진 글로브박스 (VAC)에서 이루어졌다. 전기화학실험에 이용한 전해질은 1M $LiClO_4$ propylene carbonate (Merck) 용액으로 전처리없이 그대로 사용하였다. 선형전압전류변화법에는 EG & G사의 283 potentiostat/galvanostat을 이용하였으며, 임피던스 측정은 Solartron 1287 electrochemical interface와 1260 frequency analyzer를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

$Ni_xV_2O_5$ Aerogel (ARG)의 화학적 조성을 얻기 위하여 ICP spectrophotometer를 이용하여 성분분석을 한 결과 Ni의 함량이 0.2로 나타났다. 또한 Na^+ 등의 이온은 검출되지 않았으며, 극미량 (ppm 단위)의 금속 불순물만 검출되어 순수한 $Ni_{0.2}V_2O_5$ aerogel을 얻었음을 확인할 수 있었다. 졸겔법에 의하여 합성한 V_2O_5 xerogel은 1.6~1.8 H_2O 를 포함하고 있으나[7], $Ni_{0.2}V_2O_5$ aerogel은 Thermogravimetric analyzer를 이용하여 열적 특성을 조사한 결과 Figure 1에서 보는 바와 같이 0.6~0.8 H_2O 가 함유된 것을 알 수 있었다. 이 수분은 대부분 100 °C 근처에서 0.5~0.6 H_2O 가 분리되고, 화학적으로 결합된 물[7]로 알려진 0.1~0.2 H_2O 가 400 °C에서 완전 이탈됨을 알 수 있었다.

Figure 2에 나타난 $Ni_{0.2}V_2O_5$ aerogel의 SEM micrograph에서 보는 바와 같이 섬유 모양의 구조가 서로 얽혀 있으며, 비등방성의 일정한 방향으로 성장하여 sheet를 만든 표면형상을 보여 주고 있다. 이러한 sheet들이 서로 같은 방향으로 정렬되어 층상 구조를 이루고 있으며, $Ni_{0.2}V_2O_5$ aerogel의 층상 구조는 Figure 3의 X-ray diffraction pattern에 나타난 층상화합물의 규칙적인 배열에 기인된 XRD 띠 (00 L, L=1,2,3,4)로부터 확인할 수 있다.

$Ni_{0.2}V_2O_5$ aerogel은 열처리하지 않을 경우 무정형으로 존재하며, 층상구조에 기인되는 (00 L)띠만이 나타났다. 층간 간격은 약 13.4 Å으로 V_2O_5 xerogel의 층간 간격 (11.5 Å)보다[7] 증가하였으며, 이는 Ni^{2+} 이온이 층 사이에 존재한 결과로 보여진다. Figure 1의 열분석 결과에서 나타난 바와 같이 $Ni_{0.2}V_2O_5$ aerogel은 260 °C 이상의 온도에서 결정화가 시작되며, 400 °C에서 2시간 동안 열처리하여 얻은 XRD pattern은 monoclinic 구조를 가지고 있는 것으로

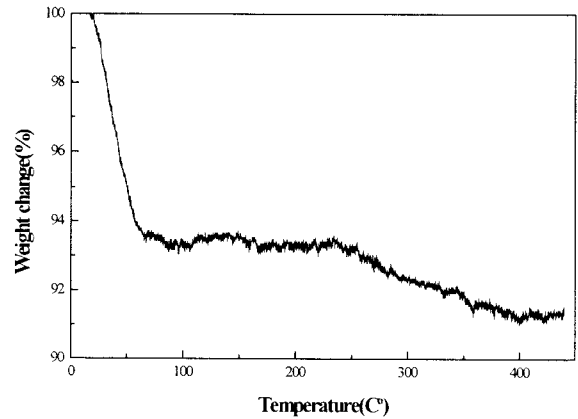


Figure 1. TGA curve of the $Ni_{0.2}V_2O_5$ aerogel.

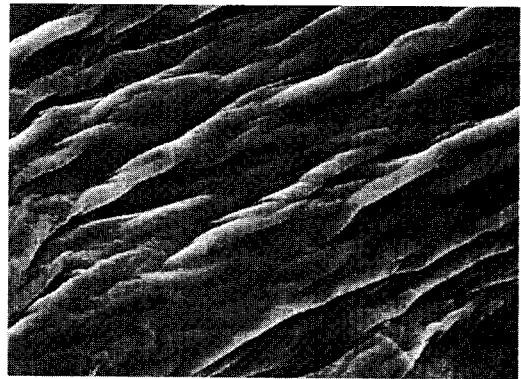


Figure 2. SEM micrograph of the $Ni_{0.2}V_2O_5$ aerogel (20kV, 2000X).

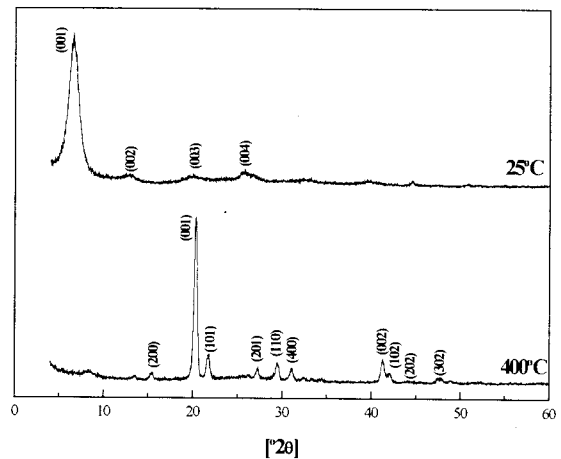


Figure 3. X-ray diffraction pattern of the $Ni_{0.2}V_2O_5$ aerogel.

보고된 $Na_{0.3}V_2O_5$ [8]와는 달리 orthorhombic 구조의 V_2O_5 와 유사하다. Ni^{2+} 이온의 ARG층 사이의 정확한 위치는 향후 연구를 필요로 하며, $Na_{0.3}V_2O_5$ 와 같은 바나듐산화물브론즈[9]에서 Na^+ 이온이 V_2O_5 의 피라미드 구조의 이중sheet 사이에 물과 함께 단일 층을 이루어 tetrahedral 형태로 산소에 결합하고 있는 것으로 판단되나, Rietveld 방법 등에 의하여 정확히 고찰되어야 할 것으로 보인다.

$Ni_{0.2}V_2O_5$ aerogel의 전기화학적 특성을 조사하기 위하여 다공성의 ARG 분말에 acetone을 이용하여 agate mortar 및 초음파세척기를 이용하여 균일한 입자로 만든 후 spin coater를 이용 Ni 집전

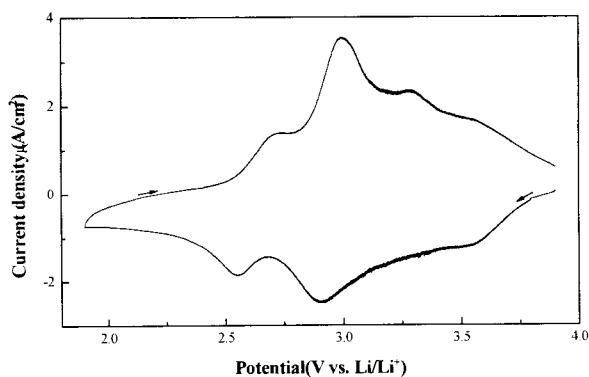


Figure 4. Cyclic voltammogram of the Ni_{0.2}V₂O₅ aerogel electrode at sweep rate 0.01mV/s.

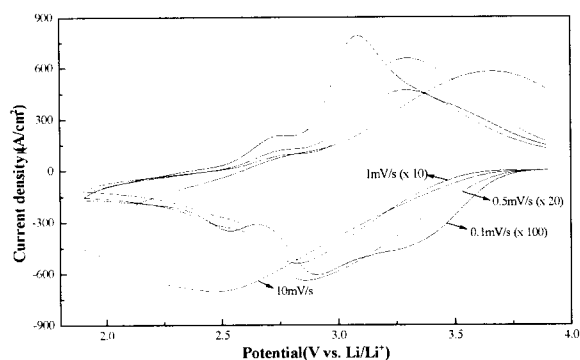
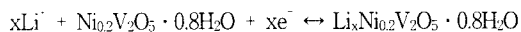


Figure 5. Cyclic voltammogram of the Ni_{0.2}V₂O₅ aerogel electrode at sweep rate 10, 1, 0.5, 0.1 mV/s.

판에 도포시켜 제조한 작업전극으로부터 얻은 linear sweep voltammogram (LSV)을 Figure 4에 제시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 3.56, 2.95, 2.55 V에서 Li⁺ 이온이 ARG의 Van der Waals층 사이로 이동하는 층간삽입 반응이, 2.7, 3.0, 3.3, 3.5 V에서 Li⁺ 이온의 탈삽입 반응이 일어나며 층간 삽입반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



Li⁺ 이온이 탈삽입과정 (충전)에서 3.3 V의 봉우리가 나타나는 것으로 보아 층간 삽입과정 (방전)에서 3.25 V에 구분하기 힘든 봉우리가 존재하는 것으로 생각된다. 아주 느린 순환속도로 전위변화율을 바꾸면 방전과정에서도 3.25 V 근처에 봉우리가 나타날 것으로 보이며, Ni_{0.2}V₂O₅ aerogel 내에 Li⁺ 이온이 삽입될 수 있는 에너지가 다른 새로운 자리 (site)가 생성되었음을 보여준다. 2.55 V이하에서 뚜렷한 삽입반응에 의한 봉우리가 나타나지 않는 것은 작업전극이 박막형태가 아닌 미세한 입자 형태로 존재함으로 인하여 입자크기에 의하여 Li⁺ 이온의 전하이동 및 확산이 영향을 받기 때문이다.

입자형태의 전극에서 나타나는 확산에 의한 전류-전압곡선의 영향을 조사하기 위하여 전위변화속도를 증감시키며 측정된 전류의 변화를 Figure 5에 나타내었으며, 다른 순환속도에서 측정된 자료를 동시에 비교하기 위하여 느린 순환속도에서 측정된 전류는 임의로 일정 정수를 곱하여 도시하였다. 전위변화속도가 증가할수록 봉우리수가 감소하며, 봉우리가 나타나는 전위도 방전이 일어날 경우엔 저전위쪽으로, 충전시 고전위로 이동하였다. 이러한 현상을

Table 1. Variation of the Peak Current and Peak Potential at the Different Sweep Rates

Scan Rate (mV/s)	I _{peak} (μA/cm ²)	E _{peak} (V vs. Li/Li ⁺ , 2nd peak potential)
0.01	-2.5	2.95
0.1	-20.2	2.95
0.5	-56.5	2.91
1	-179.5	2.82
10	-700.4	2.50

정량적으로 고찰하기 위하여 전위변화속도를 변화시키며 2.9 V 환원전위에서 측정된 최대전류밀도와 봉우리전위를 Table 1에 제시하였다.

일반적으로 전해질과 전극표면에서 일어나는 가역반응의 경우 전위변화속도 (ν), 유효확산계수 (D)와 최대전류밀도 (i_p)의 관계는 다음의 식으로 표시되어 있다[10].

$$i_p = 0.4463nFAC\sqrt{\frac{nFD\nu}{RT}}$$

상기 식에서 n, F는 반응에 참여한 전자수와 패러데이 상수를 각각 의미하며, A는 전극면적, C는 활물질 농도를, R 및 T는 통상적 의미를 갖는다. 식에 따르면 최대전류밀도가 전위변화속도의 평방계급근에 비례하면 전극반응의 유효속단계는 전해질내 존재하는 이온의 확산에 의한 지배를 받는 것으로 볼 수 있다. 그러나 intercalation 전극의 경우 전극표면에서의 전하이동반응과 산화물층 내부로 금속이온이 확산되어 가는 과정 중 주로 확산에 지배를 받는 것으로 볼 수 있다. ARG의 삽입반응은 Table 1에서 보는 바와 같이 0.1 mV/s 이하의 순환속도에서 최대전류밀도는 ν 에 직선적으로 비례하며, 확산에 의한 영향은 없어 보인다. 반면 2.9 V에서 일어나는 삽입반응의 전위변화속도(>0.1 mV/s)가 빨라질수록 봉우리전위가 나타나는 전위가 점점 저전위 쪽으로 이동되는 경향을 보이고 있다. 이러한 경향은 금속이온의 삽입화합물 내 확산속도가 빠르지 않는 경우 흔히 볼 수 있는 현상으로, 일반적인 액체 전해질 내 전극표면에서 일어나는 산화-환원반응과는 상당한 차이가 있다. 즉 전극표면 반응에서 봉우리전위는 가역반응일 경우 전위변화속도에 관계없이 일정하지만, 삽입화합물 내에서 확산이 유효속단계인 삽입/탈삽입반응에선 객체인 금속이온이 모체인 전이금속산화물내 삽입될 수 있는 특정자리 에너지에 따라 고유한 산화-환원전위를 가지며, 이러한 특정자리의 산화-환원전위는 금속이온이 삽입되는 위치에 따라 제각기 다르며 산화물의 종류, 객체인 금속이온의 산화물내부에서의 농도에 좌우된다. 따라서 Figure 5에서 나타난 바와 같이 순환속도가 급속히 증가하면 확산이 반응을 지배하게 되며, 방전 시 봉우리전위가 저전위로 이동하는 것은 서로 다른 에너지 준위를 가진 ARG내 특정자리를 리튬 이온이 미처 채우지 못한 상태에서 전위가 빠른 속도로 저전위로 이동함으로써 최대전류봉우리가 저전위에서 나타나게 되는 것으로 판단된다[11].

Li/1M LiClO₄-PC/Ni_{0.2}V₂O₅ aerogel 전지의 충방전 특성을 조사하기 위하여 10 mA/g의 전류를 셀에 인가하면서 얻은 충방전 결과를 Figure 6에 나타내었다. 대개의 경우 결정성 전극의 충방전곡선은 리튬이온이 삽입될 수 있는 자리의 에너지준위가 한정되어 있는 관계로 평탄한 면을 나타낸다. 반면 Ni_{0.2}V₂O₅ aerogel과 같은 무정형 전극은 그림에서 보는 바와 같이 일정한 변화율을 가지며 변한다. 그러나 전극의 미세구조가 부분적으로 배열이 되어 있

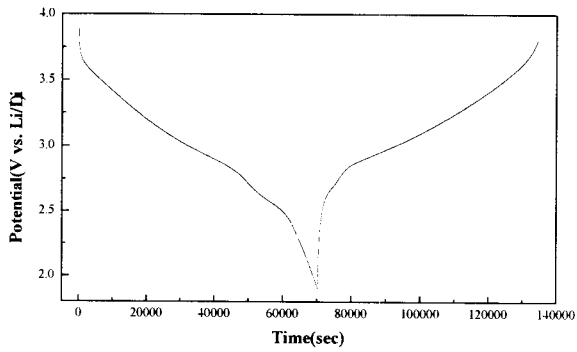


Figure 6. Discharge and charge curve for the Ni_{0.2}V₂O₅ aerogel electrode in 1M LiClO₄/PC.

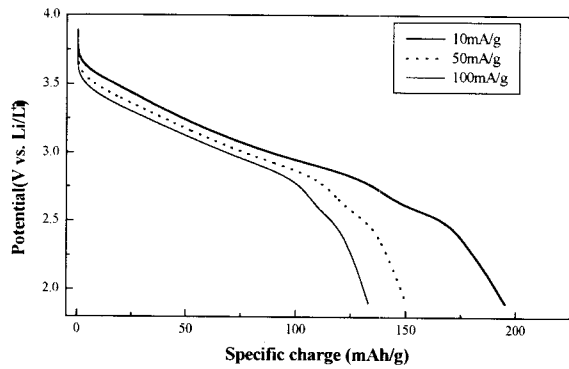


Figure 7. Discharge profile of the Ni_{0.2}V₂O₅ aerogel electrode at different discharge rates.

며, 또한 Ni_{0.2}V₂O₅ aerogel과 같이 산화물 내에 금속이온이 차지할 수 있는 다수의 다른 에너지준위의 특정자리가 있을 경우 무정형 전극이지만 충방전곡선의 기울기가 서로 달리 나타나게 된다. Figure 4의 LSV에서 나타나는 봉우리에 해당되는 전위 (3.56, 2.95, 2.55 V)에서 충방전곡선의 변곡점이 나타나는 결과도 이러한 특성에 기인된다. 방전시 사용한 10 mA/g의 인가전류에서 충전을 한 결과 약 94 %의 사이클 효율을 나타내었으며, 3.9 V에서 계속하여 정전위 충전을 한 결과 나머지 6%의 방전용량도 99% 이상 회복되어 가역성이 우수하였다.

리튬이차전지의 경우 인가전류의 변화에 반비례하여 전지용량이 감소하며, 주된 요인은 전극 자체의 확산계수의 영향에 주로 기인된다. 인가전류의 변화에 따른 전지용량의 변화특성을 Figure 7에 제시하였다. 일반적으로 인가전류가 증가하면 전지용량도 상대적으로 감소하여 방전전류밀도를 10배 정도 상승시키면 약 35%의 전지용량이 감소하였으며, 저용방전에서 양극만의 전지용량은 195 mAh/g 이상이었다. 5 mV/s의 순환속도로 순환전압전류법을 이용하여 50회의 사이클 시험 결과 약 87%의 초기용량이 유지되었으며, 사이클 특성이 다소 떨어지는 결과는 집전체인 니켈에 입자상의 소재를 바인더 및 도전체를 혼합하지 않은 상태에서 전극에 밀착시킴으로써 사이클회수가 증가할수록 집전체와 입자상 양극소재의 탈리현상이 발생했기 때문으로 보인다.

리튬이차전지에서 리튬이온의 ARG층간 삽입/탈삽입에 따른 이동현상과 전하이동에 관계되는 kinetics인자는 임피던스 측정을 통하여 얻을 수 있다. Figure 4의 LSV에서 나타난 봉우리전위에 해당하는 각각의 전위((a) 3.7 V (OCV), (b) 3.6 V (discharge), (c) 2.9 V (discharge), (d) 2.6 V (discharge), (e) 2.7 V (charge), (f) 3.0 V (charge), (g) 3.3 V (charge), and (h) 3.5 V (charge))

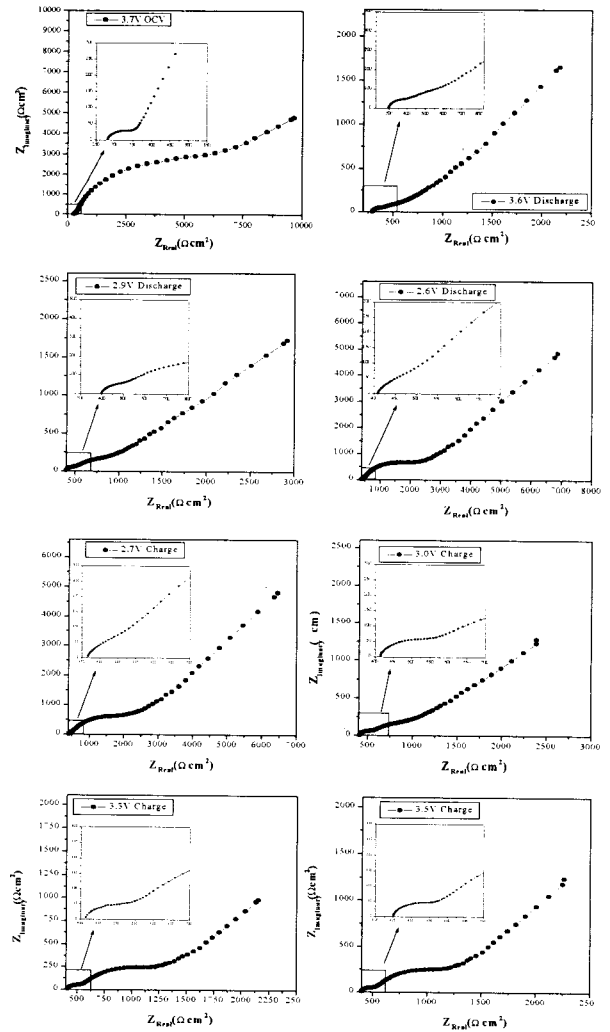


Figure 8. Cole-Cole plot for the Ni_{0.2}V₂O₅ aerogel at different potentials: (a) (3.7 V(OCV), (b) 3.6 V(cathodic), (c) 2.9 V(cathodic), (d) 2.6 V(cathodic), (e) 2.7 V(anodic), (f) 3.0 V(anodic), (g) 3.3 V(anodic), (h) 3.5 V(anodic).

에 셀전위를 고정시켜 평형에 도달하게 한 후, 리튬이온이 ARG전극 내·외부로 이동할 때 얻은 임피던스 측정 결과를 Figure 8에 나타내었다. 셀을 조립한 후 측정된 개로전압 (OCV)은 3.7~3.8 V를 유지하였으며, Figure 8 (a)에 제시된 개로전압에서 측정된 임피던스 특성은 높은 주파수에서 Z_{Imaginary}축의 반경이 감소하여 나타난 한 개의 반원과, 중 주파수에 영역에선 다른 전위에서 측정된 임피던스 보다 매우 큰 반경의 반원, 그리고 직선으로 구성된 임피던스 특성을 보여주고 있다. 개로전압에서 전하이동저항이 매우 큰 것으로 보아 리튬 이온의 층간 삽입반응이 쉽게 이루어지지 못하고 있음을 알 수 있다. 그러나 LSV에서 제시된 바와 같이 다수의 층간삽입반응이 일어날 수 있는 전위인 3.6 V 이하로 임피던스 측정 전위가 감소함에 따라 전체 임피던스 크기가 상당히 감소한 것을 알 수 있다.

높은 주파수범위에서 2개의 반원이 나타나는 것으로 볼 때 서로 다른 시간상수를 가지는 별개의 전극반응이 전극표면에서 각각 일어나고 있음을 알 수 있다. 첫 번째 반원의 꼭지점이 감소하여 반원의 모양이 상당히 평면화되어 있으며, 이것은 아주 비슷한 시간상수를 가지는 전극반응이 2개 이상 동시에 일어나거나 다공성 전

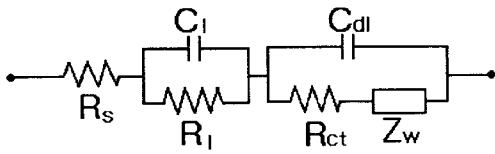


Figure 9. Equivalent Randles circuit for the Ni_{0.2}V₂O₅ aerogel electrode.

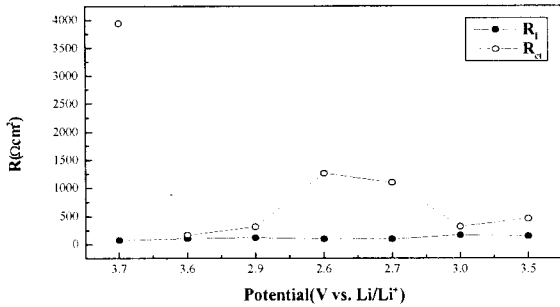


Figure 10. Variation of the charge transfer resistance and the interphase resistance as a function of potential.

극일 경우 나타난다. 첫 번째 반응은 매우 얇은 층의 계면물질의 생성과 층간화합물인 ARG의 inter-layer에 기인하는 것으로 생각되며, 두 반응의 시간함수가 매우 유사하여 정확히 구분되지 않았다. 두 번째 반응은 리튬이온의 전하이동반응과 전기이중층 커패시턴스에 연관되어 있으며, 비교적 잘 발달된 45° 기울기의 직선은 리튬 이온이 ARG의 층 내에 존재하는 특정자리로 확산하는 과정에 따른 임피던스로 인하여 나타난다.

리튬이온이 ARG 층 내로 삽입되는 과정에서 일어나는 임피던스 특성은 Figure 9에 제시한 바와 같은 등가회로로 나타낼 수 있다. 여기서 R_s는 전해질 및 전기적 회로를 구성하는 전선, 집전체 등에 의한 저항이며, R_i는 계면저항과 inter-layer 저항을, C_i는 계면물질과 inter-layer에 의한 커패시턴스이며, R_{ct}는 전하이동저항을 C_{dl}은 전기이중층 커패시턴스를 나타낸다. 또한 Z_w는 Warburg impedance로 이상적인 확산에 의한 임피던스는 45° 기울기의 직선으로 중·저주파수 영역에서 선명하게 나타난다. 등가회로를 바탕으로 Figure 10에 complex nonlinear least squares fitting (CNLS) 방법을 이용하여 얻은 셀 전위의 변화에 관련된 ARG전극의 전하이동저항 (R_{ct})의 변화와, 계면저항 및 inter-layer저항 변화 (R_i)를 각각 나타내었다. ARG의 전하이동저항은 전극 내 리튬 물질이 증가할수록(방전 전위가 감소할수록) 현저히 증가하며, aerogel 내의 리튬 물질이 감소하면 전하이동저항도 감소하는 가역적인 결과를 보여 준다. 이는 주로 V₂O₅ xerogel에서 관찰되는 결과와 마찬가지로 ARG층 내부의 리튬 이온의 물질이 증가할수록 리튬이온간의 원거리반발력과 활성화에너지의 변화에 의한 결과로 보여진다. Figure 10에서 제시된 계면 및 inter-layer 저항은 약 70~150 Ωcm²로 전위의 변화에 상관없이 일정한 것으로 보아 초기에 생성된 저항성의 물질이 일정하게 박막층을 형성하고 있음을 알 수 있다. 박막전극에서 관찰되는 저주파수 영역의 90° 기울기 직선은 관찰할 수 없었으며 이는 전극이 후막에 가까운 미세한 입자형태로 존재하여 리튬 이온이 확산할 수 있는 유한한 경로를 제공할

수 없기 때문인 것으로 보인다. 또한 다공성 입자형태로 ARG가 존재하여 확산길이 및 몰부피를 구하기가 까다로워 확산계수를 정량화하는 것은 본 연구실에서 계속 실험 중에 있다.

4. 결 론

본 연구에선 졸겔법에 의하여 Ni_{0.2}V₂O₅ 겔을 제조한 후 전극 소재로 처리할 때 freeze drying법을 이용하여 리튬이차전지용 Ni_{0.2}V₂O₅ aerogel 양극 소재를 개발하여 전기화학적 특성을 조사하였다.

Ni_{0.2}V₂O₅ aerogel은 무정형의 층상 intercalation 소재로 400 °C 이상에서 열처리할 경우 orthorhombic 구조로 전환되었으며, 표면 구조는 섬유 모양의 단위체가 서로 얽혀 일정한 방향으로 성장하여 비등방성 sheet를 형성하고 있다. 선형전압전류곡선 및 층방전 곡선을 통하여 다수의 리튬 이온이 층간 삽입될 수 있는 특정자리가 존재하며, 전지의 평균전위가 3.1 V로 양극만의 전지용량은 195 mAh/g 이상이었다. ARG 리튬이차전지의 계면저항은 ARG 층내 리튬물질에 상관없이 일정한 반면(70~150 Ωcm²), 전하이동저항은 개로전압일 때 최대이며 ARG내 리튬 이온의 농도가 증가할수록 증가하였다.

감 사

이 논문은 1996년 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. W. Xing, J. S. Xue, T. Zheng, A. Gibaud, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3482(1996).
2. P. Yu, B. N. Popov, J. A. Ritter, and R. E. White, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 8(1999).
3. M. M. Thackeray, M. F. Mansuetto, and J. B. Bates, *J. Power Sources*, **68**, 153(1997).
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. P. Aldebert, N. Baffier, N. Gharbi and J. Livage, *Mat. Res. Bull.*, **16**, 669(1981).
7. J. Livage, *Mat. Res. Bull.*, **26**, 1173(1991).
8. L. Znaidi, N. Baffier, and M. Huber, *Mat. Res. Bull.*, **24**, 1501(1989).
9. T. Yao, Y. Oka, and N. Yamamoto, *J. Mater. Chem.*, **2**, 331(1992).
10. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods", 718, John Wiley & Sons, New York (1980).
11. W. R. Mckinnon and R. R. Haering, "Modern Aspect of Electrochemistry", **15**, 235(1983).
12. K. West, B. Zachau-Chriatiansen, T. Jacobsen, and S. Skaarup, *Electrochim. Acta*, **38**, 1215(1993).