

미량의 은이 첨가된 바나듐산화물 전극

박희구[†] · 김근태* · 이만호*

계명대학교 공학부 공업화학과

*경북대학교 공과대학 공업화학과

(2001년 4월 12일 접수 : 2001년 10월 15일 채택)

The Electrochemical Properties on the Silver Doped Vanadium Oxide Xerogel

Heai-Ku Park[†], Gun-Tae Kim* and Man-Ho Lee*

Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Keimyung University

*Department of Industrial Chemistry, College of Engineering, Kyungpook National University

(Received April 12, 2001 : Accepted October 15, 2001)

초 록

졸-겔법을 이용하여 미량의 은이 도핑된 $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ xerogel($x = 0.06, 0.11, 0.22$)을 합성하여 리튬이차전지용 양극 소재로서 전기화학적 특성을 연구하였다. $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ xerogel은 무정형의 층상구조로 열처리하면 orthorhombic 구조로 전환되었으며, 표면구조는 V_2O_5 와 유사한 단위체가 서로 얹혀 일정한 방향으로 성장하여 비등방성 fibril을 형성하고 있다. $\text{Li}/\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ xerogel 셀의 전지 용량(specific capacity)은 10 mA/g의 방전율에서 평균 359 mAh/g, 사이클 효율 94% 이상이었으며, 바나듐산화물에 첨가된 미량의 은에 의해 전기화학적 특성이 향상되었다. NMR 실험으로 서로 다른 환경의 Li^+ 이온이 전극에 존재함을 확인하였다.

Abstract : Silver doped vanadium pentoxides with a doping ratio Ag/V ranging from 0.03 to 0.11 were synthesized by sol-gel process, and $\text{Li}/\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ cell was investigated by the electrochemical methods. It appears to be amorphous layered material and entangled fibrous textures has been grown to form anisotropic corrugated fibrils. NMR measurements revealed that several different kinds of Li^+ ions exist in the lithium intercalated xerogel electrodes and the average cell potential was about 3.0 V vs. Li/Li^+ . The cell capacity of the silver doped $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ xerogel cathodes was more than 359 mAh/g at discharge current 10 mA/g and cycle efficiency 94% was achieved.

Key words : vanadium oxides, lithium battery, silver vanadium oxides

1. 서 론

18세기에 처음으로 전지가 개발된 이래 납연축전지, Ni-Cd전지, Zn-MnO₂ 전지, Ni-metal hydride 전지, 리튬전지 등 많은 새롭고, 고성능의 전지가 지금까지 개발 연구되어 왔다. 최근 들어 전자기기 및 정보 통신 장비의 소형화, 첨단화로 인한 각종 전자, 통신 장비의 다양한 규격과 신뢰성 높은 고성능의 전력원 개발에 대한 필요성이 점차 증가되어 왔고, 또한 환경 및 에너지 문제의 해결 방안의 하나로 전기자동차의 실현과 첨단기술의 집약체인 우주 기기의 저장용 전원이 요구되고 있다. 이러한 요구들에 부응하는 리튬이차전지는 지금까지 개발 사용되어 왔던 전지보다 높은 작동전압과 에너지밀도를 가져 차세대 전원으로서 많은 관심을 끌고 있다¹⁻³⁾.

이동식 동력원에 요구되는 이차전지에 필요한 최소 사양은 출력밀도 200 W/Kg, 에너지밀도 150 Wh/Kg, cycle 수명은 600 ~ 1000회 이상으로 고성능 및 고출력이 필요하다. 2차 전지의

전극소재로 사용하기 위해 필요한 일반적인 조건은 고에너지 및 고출력밀도, 가역적 전극반응, 전해액에 대한 안정성, 경제성, 환경친화성 등이 구비되면 좋다. 이러한 조건들을 충족시킬 수 있는 물질로 최근에 삽입화합물(intercalation material)이 새롭게 등장하게 되었다. 삽입화합물은 1841년 Schaffaul⁴⁾에 의해 탄소계 재료가 소개된 이후 다양하게 응용될 수 있는 소재로써 각광을 받아왔다. 현재 V_2O_5 , V_6O_{13} , LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , graphite, carbon, tin oxide 등의 다양한 신소재가 리튬이차전지의 전극소재로 이용되고 있다. 특히 ECD(Electrochromic Display) 및 이차전지에 사용되어지는 삽입화합물의 모체(host)는 객체(guest)인 금속이온이 모체의 구조변화를 수반하지 않고 모체 내로 가역적으로 낮은 전하이동 에너지로 쉽게 삽입될 수 있는 형태와 구조를 갖추고 있어야 된다. 즉 삽입화합물은 삽입/탈삽입 시 모체의 구조변화가 많이 수반되지 않고, 리튬이온의 확산속도가 빠르며 고용량 및 높은 전기 전도도를 갖춘 소재이어야 한다. 전극소재의 출력밀도와 응답특성은 주로 금속이온의 유효환산계수에 좌우되는데 금속이온의 모체 내로의 확산은 삽입화합물 내에 존재하는 이온의 농

[†]E-mail: hkpark@kmu.ac.kr

도 구배에 의하여 일어난다. 예를 들면 Van der Waals 층을 가지는 층상구조의 V_2O_5 xerogel과 같은 물질은 금속이온이 이동하는 층상구조의 배열 방향에 영향을 받는다. 다양한 삽입화합물 중 바나듐산화물은 다른 무기삽입화합물에 비해 고전압⁵⁾, 고에너지 밀도, 그리고 넓은 가역적 insertion영역을 가져 양극 재료로 좋은 것으로 알려져 왔다. V_2O_5 겔의 구조와 제조방법은 프랑스의 Livage group⁶⁾에 의해 많은 기초 연구결과가 보고되어 있다.

본 연구에서는 전기화학적 특성이 우수하면서 고에너지밀도와 뛰어난 효율성을 가지는 양극소재를 개발하기 위하여 "sol-gel processing"에 의해 V_2O_5 졸을 합성한 후 전기적인 특성을 향상시키기 위해 Ag를 도핑(doping)하여 $Ag_xV_2O_5$ 겔로 전환시켜 전극의 출력특성, 전기전도도와 같은 성능이 향상된 리튬이차전지의 양극소재를 제조한 후 다양한 분석기기를 이용하여 전기화학적 특성 및 구조를 분석하고자 한다.

2. 실험

바나듐산화물에 Ag가 도핑된 $Ag_xV_2O_5$ 를 만들기 위해 처음에 0.1 M sodium metavanadate (Fluka)를 물에 완전히 녹인 후 양이온 교환수지(Dowex 50WX2, Fluka)가 담긴 칼럼을 통과시키면 Na^+ 와 H^+ 의 이온교환 반응에 의해 얻은 황색의 졸이 얻어진다($pH = 1.7 \sim 2.0$).⁷⁾ 이때 Ag powder를 졸에 각각 적당량을 넣고 자석 젓개로 계속 저어준다. 이 decavanadic acid가 주종인 졸은 수 시간 내에 겔화가 진행되어 점점 짙은 적색을 띠게 되고, 약 1개월 정도 지나면 점성이 큰 적갈색의 $Ag_xV_2O_5$ 겔이 얻어진다.

전기화학적 특성조사에는 전통적인 3전극 셀을 이용하였다. 작업전극은 Ni판 위에 $Ag_xV_2O_5$ 겔을 spin-coating시켜 균일한 박막을 얻어 사용했고 Li 금속을 기준 및 보조전극으로 사용하였으며, 셀조립 및 전기화학적 특성 분석은 Ar으로 채워진 글로브 박스(VAC)에서 이루어 졌다. 전기화학 실험에 이용한 전해질은 1 M $LiClO_4$ -propylene carbonate (Merck) 용액으로 전처리 없이 그대로 사용하였다. 순환전류전압 및 정전류법 실험은 EG&G 273 potentiostat/galvanostat을 이용하였으며, Impedance 측정은 Solartron 1287 electrochemical interface와 Solartron 1260 frequency analyzer를 사용하여 리튬이온의 xerogel 층간 삽입/탈삽입에 따른 이동현상과 전하이동에 관계되는 kinetics 인자를 얻었다.

$Ag_xV_2O_5$ xerogel의 화학적조성은 ICP spectrophotometer (Jovin ybon, JY385)를 이용하였고, 열적특성은 TGA (Shimadzu, TGA-50)와 DSC(Shimadzu, DSC-50)을 사용하여 시료 속의 물의 함량과 물성을 측정하였다.

구조 및 표면분석을 하기 위해 X-ray Diffractometer(Philips, pw3710) 및 SEM(JEOL, JSM5410)을 사용하였다. Solid-NMR (Varian, Unity Inova 300)측정을 위해 시료를 Ni로 만들어진 ex-metal에 겔을 담지시켜 전기적인 방법으로 리튬이온을 삽입시킨 후 건조 및 세척 과정 없이 공기와의 접촉을 막은 상태에서 실험에 사용하였다. 7Li -NMR은 spin-echo pulse sequence 및 MAS(magic angle spinning)기법을, 표준물질로 1 M LiCl 용액을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

졸-겔법은 낮은 온도에서 bulk glasses나 ceramics같은 물질을

제조하는데 주로 사용되어 왔으나 최근엔 리튬2차전지의 고성능 양극물질을 만드는데 이용되면서 관심이 고조된 분야이다. 특히 V_2O_5 xerogel은 용액속에서 무기 중합반응을 거쳐 oxide network로 쉽게 얻을 수 있고 초기에 여러 금속(M)들을 첨가시켜 다양한 종류의 $M_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ xerogel을 만들 수 있다. 졸-겔법으로 얻은 $Ag_xV_2O_5$ xerogel의 화학조성을 알아보기 위해 ICP Spectrophotometer를 이용한 결과 Ag이 각각 $x = 0.06, 0.11, 0.22$ 몰 도핑된 3가지 종류의 xerogel이 합성되었다. 다른 불순물 및 Na^+ 등의 이온은 검출되지 않는 것으로 보아 순수한 $Ag_xV_2O_5$ 가 제조되었음을 확인하였다.

$Ag_xV_2O_5$ xerogel의 열적 특성과 H_2O 함량을 조사하기 위하여 TGA 및 DSC를 $10^\circ C/min$ 의 비율로 $500^\circ C$ 까지 온도를 변화시키면서 얻은 결과를 Fig. 1, 2, 3에 각각 나타내었다. Fig. 1은 상온에서 $500^\circ C$ 까지 승온시킨 결과이고, Fig. 2는 Fig. 1의 결과를 $1.0 \sim 1.3$ 몰의 물을 제거시킨 $120^\circ C$ 를 출발점으로 도시한 TGA를 비교하여 나타낸 것이다. Ag 양이 증가할수록 xerogel 층사이에 포함된 H_2O 의 양은 상대적으로 감소하는 것을 알 수 있으며 이것으로 보아 V_2O_5 전구체와 Ag^+ 가 반응할 때 H_2O 및 H_3O^+ 와 서로 치환반응하여 $Ag_xV_2O_5 \cdot nH_2O$ 가 생성됨을 알 수 있다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 2단계 반응으로 탈수반응이 진행됨을 알 수 있다. 즉 2종류의 물이 $Ag_xV_2O_5$ xerogel 층사이에 존재함을 알 수 있으며 2단계의 흡열반응을 보여 약 $300^\circ C$ 이상에서 xerogel 층사이의 H_2O 가 모두 빠져나감을 알

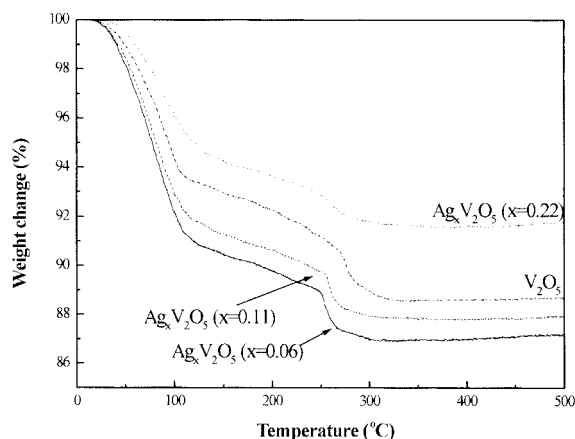


Fig. 1. TGA curves of the $Ag_xV_2O_5$ xerogels and V_2O_5 xerogel.

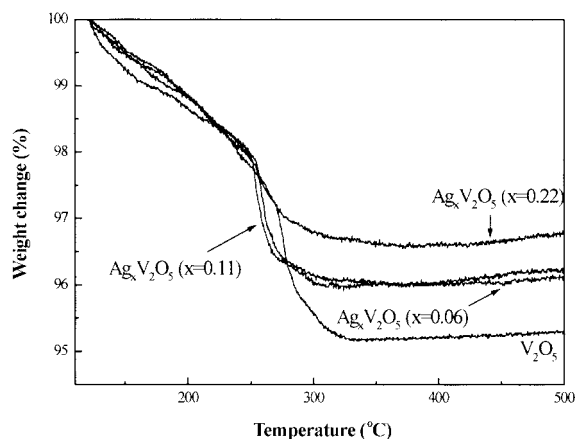
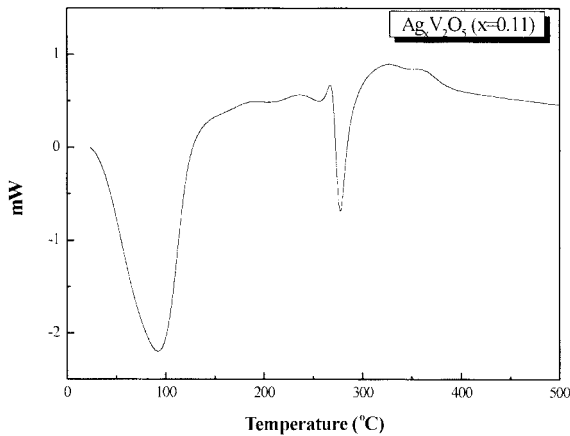
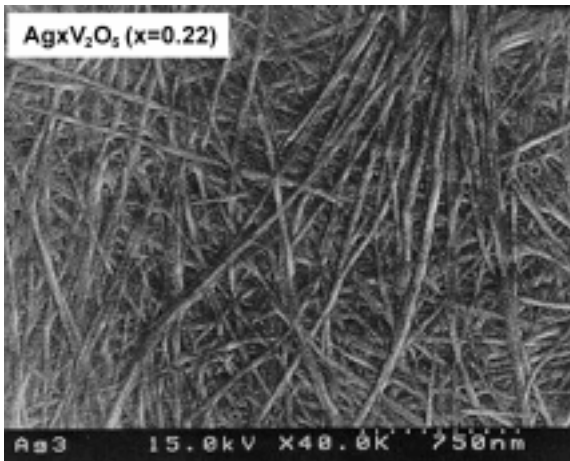


Fig. 2. TGA curves of the $Ag_xV_2O_5$ xerogels and V_2O_5 xerogel started from $120^\circ C$.

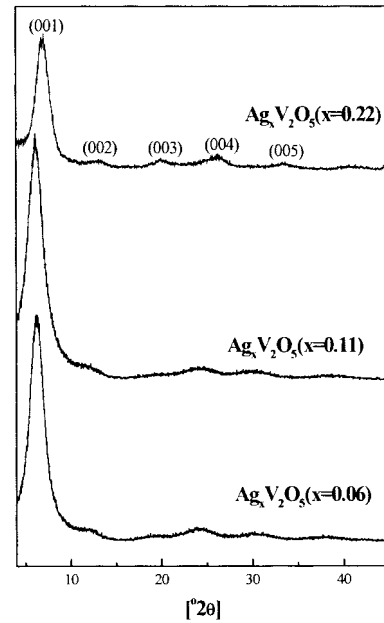
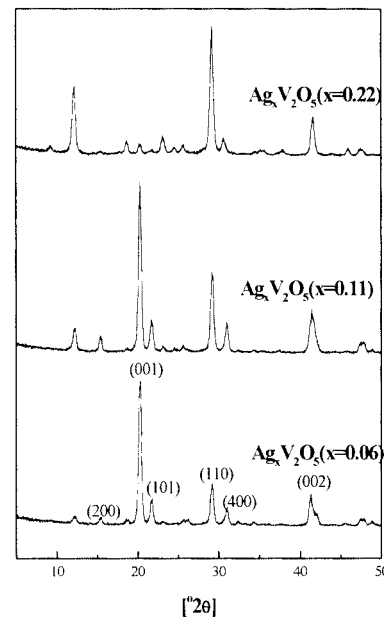
Fig. 3. DSC spectrum of the $\text{Ag}_{0.11}\text{V}_2\text{O}_5$ xerogel.Fig. 4. SEM micrograph of the $\text{Ag}_{0.22}\text{V}_2\text{O}_5$ xerogel (15 kV, 40 kX).

수 있다. 또한 Fig. 2 및 3의 약 280°C에서 나타나는 질량변화와 흡열피크의 모양이 Ag가 도핑되는 양에 따라 비례하여 감소하는 것으로 보아 V_2O_5 전구체에서 Ag가 치환될 때 화학적으로 결합된 물과 연관이 있는 것으로 판단된다.

Fig. 4에 $\text{Ag}_{0.22}\text{V}_2\text{O}_5$ xerogel의 SEM micrograph를 나타내었다. V_2O_5 xerogel과 마찬가지로 섬유질모양의 $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ fibril이 서로 엉켜 있으며 fibril은 Ag가 V_2O_5 내에 많이 첨가될수록 fiber가 더욱 선명하게 나타났으며 이는 Ag의 도핑에 의해 섬유질 구조의 형태가 더욱 발달한 것으로 보인다.

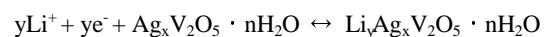
$\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ xerogel은 열처리를 하지 않은 실온에서 무정형으로 존재하며, 규칙적인 층상구조를 확인할 수 있는 00L(L=1, 2, 3, 4)의 띠만 Cu K α 선을 이용한 XRD 결과인 Fig. 5에서 관찰할 수 있었다. Xerogel의 층간거리(d)는 $d = 11.26\text{\AA}$ ($x = 0.06$), 11.18\AA ($x = 0.11$), 11.02\AA ($x = 0.22$)로 V_2O_5 xerogel의 층간거리($d = 11.5\text{\AA}$)보다 작으며, 각 층간거리는 도핑된 Ag양이 증가할수록 감소하였다. 이는 VO_5 pyramid들의 음전하를 띤 정점산소가 Ag^+ 에 의해 가리워지므로 서로의 정전기 반발력이 감소함에 기인된 것으로 볼 수도 있으나⁸⁾, 주로 Ag^+ 와 치환된 화학적으로 결합된 물에 의한 영향일 것으로 추정된다.

열적 특성 결과에서 나타난 것처럼 $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 는 360°C 이상의 온도에서 결정화가 시작되며, 400°C에서 2시간 동안 열처리하여 얻은 XRD(Fig. 6 참조)에서 보는 바와 같이 ortho-rhombic

Fig. 5. XRD patterns of the $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ xerogel at 25°C.Fig. 6. XRD patterns of the $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ heat treated at 400°C.

구조로 결정화가 일어남을 알 수 있다. 그리고 xerogel내의 Ag^+ 이온은 미량 존재하는 관계로 특정 위치가 그림 상에 잘 나타나지 않고 있다.

$\text{Ag}_{0.22}\text{V}_2\text{O}_5$ xerogel의 전기화학적 특성을 조사하기 위하여 spin-coater를이용 Ni 집전판에 균일하게 도포 시켜 제조한 작업 전극으로부터 얻은 xerogel의 linear sweep voltammogram (LSV)을 Fig. 7에 나타내었다. 각각의 LSV에서 음(-)의 전류에서는 Li^+ 이온이 $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 층내로 삽입이, 양(+)의 전류에서는 탈삽입이 일어나는 반응을 하며, 알차 반응식은 다음과 같다.



그림에서 보는 바와 같이 $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 층 내에 Li^+ 이온이 삽입

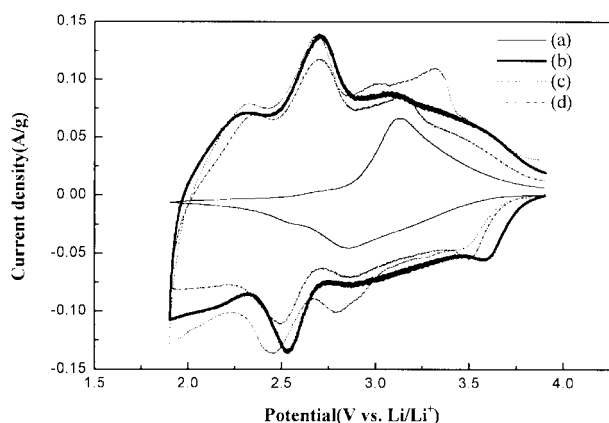


Fig. 7. Linear sweep voltammograms of V_2O_5 ; (a), and the $Ag_xV_2O_5$ xerogels; (b) $x = 0.06$, (c) $x = 0.11$, (d) $x = 0.22$ at sweep rate 0.1 mV/s .

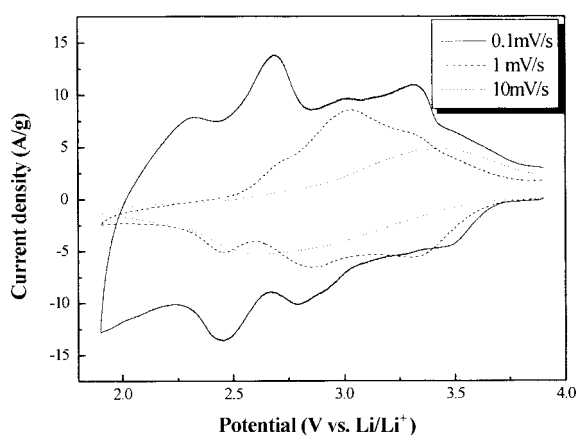


Fig. 8. Linear sweep voltammogram of $Ag_{0.22}V_2O_5$ at sweep rate 0.1 mV/s , 1 mV/s , and 10 mV/s .

될 수 있는 적어도 4종류의 특정자리가 있음을 환원전류 봉우리 수로부터 확인할 수 있다(3.49 , 2.93 , 2.80 , 2.46 , $2.08 \text{ V vs. Li/Li}^+$). 0.1 mV/s 의 주사속도에서 얻은 $Ag_{0.22}V_2O_5$ 의 전지 용량은 430 mAh/g 이며 cycle efficiency는 약 94% 로 높은 효율을 나타내었다. Ag함량이 증가함에 따라 dip-coated V_2O_5 의 LSV와 많은 차이를 볼 수 있으며(Fig. 7(a) 참조), 2.9 V 주위의 봉우리의 세기가 증가하면서 봉우리의 분리가 일어나는 것을 발견 할 수 있다. $Ag_{0.22}V_2O_5$ 의 경우 2.80 V 와 2.93 V 의 봉우리 분리가 확실히 일어나는 것을 볼 수 있으며, 환원전류에 대응되는 산화전류의 전위 봉우리가 3.03 V 와 3.32 V 에서 각각 대응되어 나타난다. 이는 도핑된 Ag^+ 의 영향에 기인하는 것으로 Li^+ 이온이 삽입될 수 있는 에너지가 다른 새로운 자리(site)가 V_2O_5 층 내에 생성되었거나 도핑된 Ag^+ 이온의 산화·환원에 의한 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 8에 주사속도를 증가시키면서 측정한 전류전압곡선의 변화를 실제 측정한 전류값에 10 (주사속도: 1.0 mV/s), 100 (주사속도: 0.1 mV/s)을 곱하여 같은 좌표에 나타내었다. 주사속도를 0.1 , 1.0 , 10 mV/s 로 증가시키면서 측정한 결과 주사속도가 증가할수록 cycle 효율은 증가하고, cell 용량은 감소하는 결과를 보여 주어 율속 단계가 Li^+ 이온의 확산과 관계가 있음을 알 수 있었다. 주사속도가 빨라질수록 방전(환원반응)시 봉우리전위가

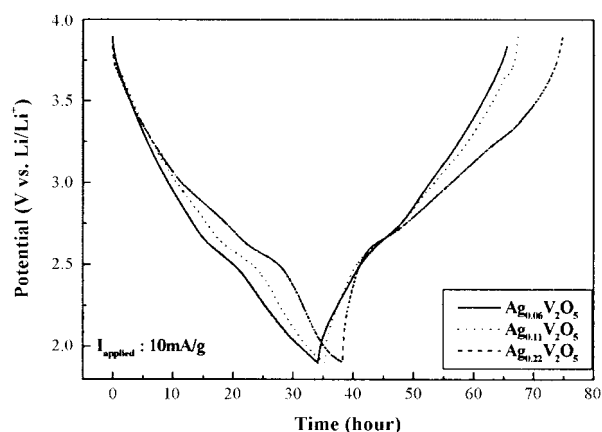


Fig. 9. Discharge-charge curves of $Ag_xV_2O_5$ xerogels.

저전위로 이동하는 것은 서로 다른 에너지 준위를 가진 xerogel 내 특정자리를 리튬이온이 미처 채우지 못한 상태에서 전위가 빠른 속도로 저전위로 이동함으로써 최대 봉우리가 저전위에서 나타내게 되는 것으로 판단된다⁹⁾.

$Li/Ag_xV_2O_5$ 전지의 충·방전 특성을 조사하기 위하여 10 mA/g 의 전류를 셀에 인가하면서 얻은 결과를 Fig. 9에 나타내었다.

일반적으로 결정성 전극의 충·방전 곡선은 리튬이온이 삽입될 수 있는 자리의 에너지 준위가 한정되어 있는 관계로 평탄한 면을 나타내고, 무정형상태의 전극은 일정한 기울기를 가진 직선을 나타낸다. 그러나 Fig. 9에서는 일정한 기울기와 평탄한 면을 동시에 가지는 곡선이 관찰된다. 이것은 SEM이나 XRD 결과에서 보듯이 $Ag_xV_2O_5$ 의 macro structure는 무정형이나, micro structure는 준 배열 상태이기 때문에 이 두 가지 경우가 함께 나타내는 것을 알 수 있다. 평탄한 면을 가지는 전위 구간은 순환전류전압 곡선의 봉우리전위와도 일치함을 볼 수 있다. 10 mA/g 의 인가전류에서 충전한 결과 약 94% 사이클 효율을 나타내었다.

방전율에 따른 양극 특성을 보기 위해 10 , 50 , 100 mA/g 의 전류를 각각 가해주면서 얻은 결과를 Fig. 10에 각각 나타내었다. 일반적으로 인가전류가 증가하면 kinetics 요인에 의해 전극 용량이 감소한다. 특히 방전전류 밀도를 10 배정도 상승시키면 약 15% 의 비전지용량이 감소하였다. 그림에서 나타난 바와 같이 Ag 함량이 증가하면 2.5 V 이상의 전위에서 리튬 삽입량이 증가하여 셀의 평균전압과 용량이 상승하는 우수한 성능을 보여 주었다. 즉 도핑에 의하여 리튬이 삽입될 수 있는 새로운 자리의 생성, 페르미 에너지 준위의 변화 등으로 인하여 삽입 전위 상승과 용량의 증가가 이루어진 것으로 볼 수 있다.

Table 1의 전지용량을 비교한 결과에서 보는 바와 같이 Ag를 도핑한 xerogel의 성능이 전지 용량의 증가와 평균전압의 상승으로 나타남을 알 수 있다. 또한 Ag를 도핑한 xerogel의 전기전도도는 $0.6 \sim 5.7 \text{ S/cm}$ 로 V_2O_5 xerogel의 전기전도도($4.9 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$)보다 많이 향상되었으며, $Ag_{0.22}V_2O_5$ xerogel이 가장 높은

Table 1. Specific capacity of the $Ag_xV_2O_5$.

Discharge rate (mA/g)	Specific capacity (mAh/g)		
	$Ag_{0.06}V_2O_5$	$Ag_{0.11}V_2O_5$	$Ag_{0.22}V_2O_5$
10	342	353	383
50	297	301	325
100	276	287	260

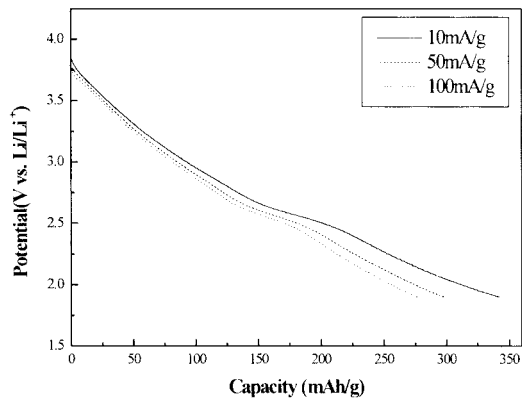
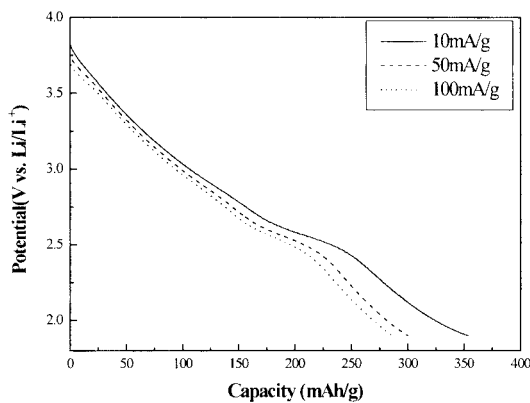
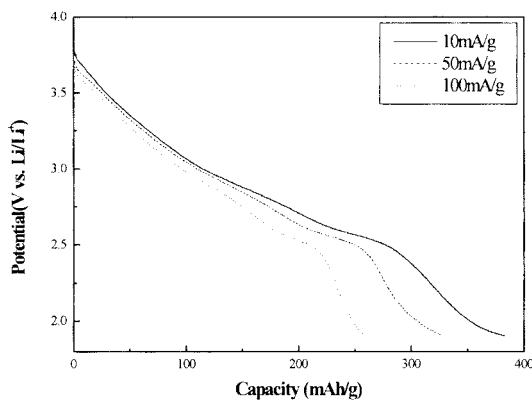
(a) $\text{Ag}_{0.06}\text{V}_2\text{O}_5$ xerogel(b) $\text{Ag}_{0.11}\text{V}_2\text{O}_5$ xerogel(c) $\text{Ag}_{0.22}\text{V}_2\text{O}_5$ xerogel

Fig. 10. Discharge profile of $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ xerogels; (a) $x = 0.06$, (b) $x = 0.11$, (c) $x = 0.22$ at different discharge rates.

것(5.7 S/cm)으로 보아 전기전도도가 전극 특성 개선의 중요한 요인으로 작용하는 것으로 볼 수 있다.

리튬이차전지에서 리튬이온의 충전/탈충에 따른 이동 현상과 전하이동에 관계되는 kinetics 인자는 임피던스 측정을 통하여 얻을 수 있다. Fig. 4의 LSV에서 나타난 봉우리전위에 해당하는 각각의 전위에 셀 전위를 고정시켜 리튬이온을 $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 층내에 삽입시켜 평형에 도달하게 한 후, 리튬이온이 xerogel 전극 내·외부로 이동할 때 얻은 임피던스 측정 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 셀을 조립한 후 측정된 개로전압은

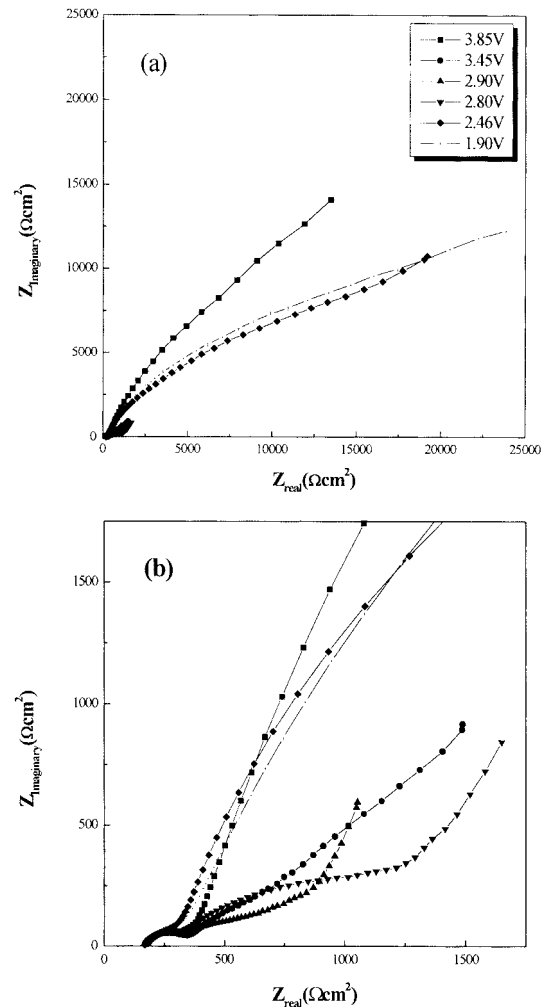


Fig. 11. Cole-Cole plot for the $\text{Ag}_{0.22}\text{V}_2\text{O}_5$ xerogel at different potential. (b) is expansion of (a) in high frequency region.

3.8 V 이상을 유지하였으며 Fig. 11에 나타난 전위에서 측정된 임피던스 특성은 높은 주파수에서 $Z_{\text{imaginary}}$ 축의 반경이 감소하여 나타난 한 개의 반원과, 중 주파수 영역에서는 다른 전위에서 측정된 임피던스 보다 매우 큰 반경의 반원, 그리고 직선으로 구성된 임피던스 특성을 보여주고 있다. 특히 3.85 V, 2.46 V, 1.90 V에서 측정된 임피던스는 매우 큰 것으로 보아 리튬 이온의 충전 삽입반응이 쉽게 이루어지지 못하고 있음을 알 수 있다. 그러나 LSV에서 제시된 바와 같이 다수의 충전삽입 반응이 일어날 수 있는 전위인 3.60 V 이하로 임피던스 측정 전위가 감소함에 따라 전체 임피던스 크기가 급격히 감소한 것을 알 수 있다. Cole-Cole plot에서 첫 번째 반원은 매우 얇은 층의 계면물질의 생성과 충전화합물인 xerogel의 interlayer와 표면생성물질에 기인하는 것으로 생각되며, 두 번째 반원은 리튬 이온의 전하이동반응과 전기이중층 커패시턴스에 연관되어 있으며, 그리고 45° 기울기의 직선은 두 번째 반원과 서로 중첩되어 나타나며 리튬 이온이 xerogel의 층내에 존재하는 특징자리로 확산하는 과정에 따른 Warburg 임피던스로 인하여 나타난다. Xerogel의 전하이동저항은 전극 내 리튬 물 분율이 증가할수록 (즉 방전 전위가 감소할수록) 현저히 증가하는 결과를 보여준다. 이는 주로 V_2O_5 xerogel에서 관찰되는 경향과 마찬가지로

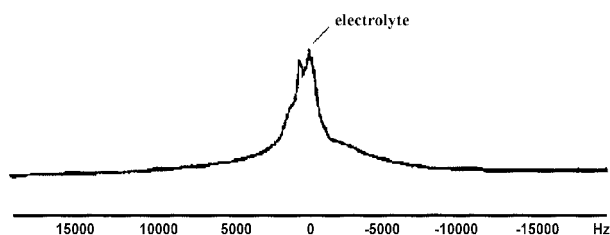


Fig. 12. Spin-echo pulse ^7Li -NMR spectrum of $\text{Li}_{0.8}\text{Ag}_{0.22}\text{V}_2\text{O}_5$ xerogel at room temperature.

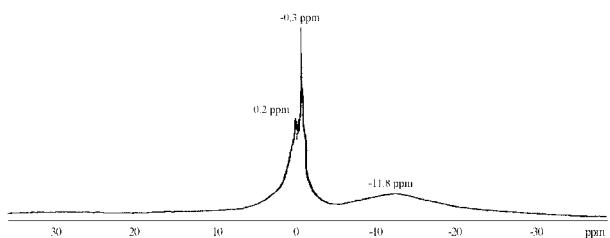


Fig. 13. ^7Li MAS NMR spectrum of $\text{Li}_{0.8}\text{Ag}_{0.22}\text{V}_2\text{O}_5$ xerogel (spinning speed of 3 kHz).

xerogel 내부의 리튬이온의 몰분율이 증가할수록 리튬이온간의 원거리반발력과 활성화에너지의 변화에 의한 결과로 보여진다. Fig. 11에서 나타난 계면저항은 전위의 변화에 상관없이 일정한 것으로 보아 초기에 생성된 저장성의 물질이 일정하게 박막 층을 형성하고 있음을 알 수 있다. 박막전극에서 관찰되는 저주파수 영역의 90° 기울기 직선은 2.90 V와 2.80 V에서만 관찰할 수 있다. 따라서 2.90 V와 2.80 V의 에너지 사이트에서 리튬이온이 확산할 수 있는 준무한확산(semi-infinity diffusion) 경로가 제공되어지는 것으로 보이며 이 전위에서의 리튬이온의 확산속도가 최대일 것으로 보인다.

Li^+ 이온이 xerogel 층간에 삽입될 위치, Li^+ 이온의 전자배열상태 그리고 삽입에 따른 모체 $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ xerogel의 구조적 변화를 확인하기 위해 NMR 연구를 수행하였다. Dead time으로 인한 signal의 손실을 막기 위해 ^{51}V -NMR에서 spin-echo pulse sequence를 사용했고 90° pulse = 4.6 μs , t_1 = 30 μs , t_2 = 15 μs 그리고 d_1 (delay time) = 5s의 조건을 따랐다.

Li^+ 이온이 0.8몰 삽입된 $\text{Li}_{0.8}\text{Ag}_{0.22}\text{V}_2\text{O}_5$ xerogel을 이용하여 상온에서 찍은 ^7Li NMR 그림을 Fig. 12에 나타내었다. 전해질 내에 존재하는 LiClO_4 염의 피크와 함께 3개의 피크를 관찰할 수 있다. 즉 적어도 두 종류 이상의 서로 다른 환경의 Li^+ 이온이 존재함을 알 수 있다.

핵들의 NMR 공명은 magic angle spinning(MAS)를 통해 특징 없고 넓은 선폭의 spectrum을 좀더 선명하게 관찰할 수 있게 한다. MAS를 이용하여 얻은 결과를 Fig. 13에 나타내었다. 세 개의 특징 있는 피크를 분명하게 볼 수 있으며, 상태가

다른 Li^+ 의 모습이 더욱 잘 분리되어 보이고 있다. 0.2 ppm 및 -0.3 ppm에 나타난 피크는 xerogel 내에 삽입된 리튬이온과 표면에 생성된 Li_2CO_3 , LiOH 등에 기인되는 것으로 생각되며, -11.8 ppm에 나타난 것은 전해질의 리튬이온에 의한 것으로 보인다. 그러나 NMR 결과의 정확한 해석은 화학적 이동과 자기적 비등방성 등을 고려하여 앞으로 계속 연구해야 될 것으로 보인다.

4. 결 론

Sol-gel법을 이용하여 $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 의 xerogel을 합성하여 리튬이차전지용 양극 소재로서 전기화학적 특성과 구조 분석을 하였다. $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ xerogel은 무정형의 층상구조로 400°C 이상에서 열처리하면 orthorhombic 구조로 전환되었으며, 표면구조는 섬유모양의 단위체가 서로 얹혀 일정한 방향으로 성장하여 비등방성 fibril을 형성하고 있다. NMR 실험으로 서로 다른 환경의 Li^+ 이온이 전극에 존재함을 확인하였고, 모체의 구조변화를 크게 수반하지 않음을 알 수 있었다.

LSV 및 충·방전 특성으로부터 다수의 리튬이온이 삽입되는 특정자리가 $\text{Ag}_x\text{V}_2\text{O}_5$ 구조 내에 존재하며 전지 용량이 방전율에 따라 반비례하는 것은 율속단계가 Li^+ 이온의 확산과 관계 있음을 알 수 있었다. 특히 $\text{Ag}_{0.22}\text{V}_2\text{O}_5$ 에서 Ag가 도핑됨으로써 용량증대 등에 영향을 주는 것으로 보인다.

전지용량(specific capacity)은 10 mA/g의 방전율에서 평균 359 mAh/g 정도로 높게 나왔으며, 싸이클 효율은 94% 이상이였다.

감사의 글

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

참고문헌

1. K. M. Abraham, *Electrochim. Acta*, **38**, 1233 (1993).
2. D. Guyomard and J. M. Jarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 937 (1992).
3. V. Manev, A. Momchilov, Nassalevska, and A. Kozawa, *J. Power source*, **41**, 305 (1993).
4. M. S. Whittigham and A. J. Jacobson, "Intercalation chemistry", Academic press, New York, 1982.
5. D. W. Murphy and P. A. Christian, *Inorg. Chem.*, **18**, 2800 (1979).
6. J. Livage, *Chem. Mater.*, **3**, 232 (1991).
7. J. M. Hughes, *American Mineralogist*, **68**, 1220 (1983).
8. F. Coustier, J. Hill, B. B. Owens, S. Passerini, and W. H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1355 (1999).
9. 박화규, 김광현, *공업화학*, **10**, 491 (1999).