

인터칼레이션 화합물의 열역학 및 속도론적 개요

裴 峻 晟·邊 秀 一

한국과학기술원 재료공학과

An Overview of the Thermodynamic and Kinetic Aspects of Intercalation Compound

Joon-Sung Bae and Su-Il Pyun

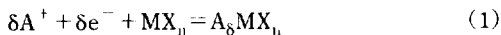
Department of Materials Science and Engineering

Korea Advanced Institute of Science and Engineering

1. 서 론

최근에 리튬 이차전지, 전기 착색(electrochromic display) 장치의 개발에 대한 관심이 높아지면서 전극 재료로서 intercalation 화합물에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 원래 intercalation이란 층상구조를 갖는 graphite나 전이금속 chalcogen 화합물에 사용하던 용어였으나 현재는 격자내에 수소, 금속원자 및 분자가 가역적으로 드나들 수 있는 모든 재료에 쓰이고 있다. Intercalation 화학에서는 흔히 화학종이 들어갈 수 있는 자리를 제공하는 재료를 host, 그리고 들어가는 화학종을 guest로 부른다.

Intercalation 반응을 구동시키는 방법에 따라 화학적인 것(chemical intercalation: 활동도 차이를 이용)과 전기화학적 것(electrochemical intercalation: 전류나 전압을 인가)으로 나눌 수 있다. 여기서는 전기화학적 intercalation에 대해 주로 다루기로 하겠다. 알카리 원자의 전기화학적 intercalation이란 알카리 이온과 전자가 동시에 전극재료의 격자내로 가역적으로 드나드는 과정을 말하며, 다음과 같은 식으로 표현된다.



여기서, A^+ 는 guest 이온이며, e^- 는 전자, M은 host를 이루는 전이금속원자, X는 host를 이루는 음이온이다.

Intercalation 화합물내로 들어간 이온 및 전자는 그 재료의 결정구조 및 전기, 자기, 광학적 성질등의 물성을 다양하게 변화시키기 때문에 새로운 재료를 개발하려는 연구자들에 의해 활발하게 연구되고 있다.¹⁾ 또한, intercalation 화합물은 일반적인 전기 화학 반응과 달리 전기화학반응의 생성물이 전극내로 삽입되어 전극의 평형전위를 조절할 수 있기 때문에 heterogeneous electrocatalyst 연구에 있어서도 중요하다.²⁾

알카리 원소중에서도 Li의 intercalation 반응은 고 에너지 밀도, 고 용량의 이차전지에 응용될 수 있다. 이 때 전극 재료로서 host 재료가 지녀야 할 조건은 격자내에 guest 이온이 들어갈 수 있는 충분한 자리(site)가 있어야 하며, 동시에 전하를 상쇄시키는 전자가 들어갈 수 있는 에너지 level이나 band를 가지고 있어야 한다는 것이다. 그리고 intercalation 속도가 빠르기 위해서는 이온 및 전자 전도도가 높아야 한다. 본고에서는 현재까지 잘 알려진 Li intercalation 화합물의 일반적인 결정구조 및 전자구조를 알아보고, intercalation 열역학과 기구

(mechanism) 및 속도론적인 측면을 소개한다. intercalation 화합물의 연구에 사용되는 전기화학적 technique 에 대하여 언급하고 이에 대한 문제점을 토론하고자 한다.

2. 리튬 전지 전극에 사용되는 Intercalation 화합물의 결정구조 및 전자적 구조

2.1 결정구조

현재까지 많은 종류의 intercalation 화합물들이 알려져 있다. 3차원적인 구조를 갖는 화합물에서는 guest 이온이 들어가는 자리들이 channel 또는 서로 연결된 cavity에 위치하게 되며, 2차원적 층상 구조의 화합물은 층간의 Van der Waals gap에 이온이 들어간다. 1차원적인 chain 구조나 비정질 화합물은 1차원적인 channel를 따라 이온이 들어가게 된다. 이 중에서 층상 구조의 화합물은 층간의 거리의 변화가 가능하므로 매우 큰 이온도 intercalation 될 수 있다.

Host 재료는 구조적으로 견고하여 격자내로 들어간 guest 이온에 의한 격자 변형이 되도록 작아야 한다. 이러한 성질은 강한 방향성 결합을 하고있는 금속산화물 및 chalcogen 화합물이나 탄소 화합물 등의 비교적 공유결합성이 큰 재료에서 얻어질 수 있다.

2.1.1 2차원적 층상구조의 화합물

층상구조를 가진 대표적인 intercalation 화합물로는 전이금속 chalcogen 화합물과 산화물이 있으며, 흔히 TMDC(transition metal dichalcogenide)와 LTMO(layered transition metal oxide)라 부른다. TMDC와 LTMO는 모두 층상구조를 가지고 있지만, TMDC가 전혀 intercalation되지 않은 상태로 Van der Waals 힘으로만 화합물을 이룰 수 있는데 반하여 LTMO의 경우 산소의 전기 음성도 (electronegativity; χ) ($\chi_O=3.5$, $\chi_S=2.5$, $\chi_{Se}=2.4$)가 S, Se, Te 등의 chalcogen 원소에 비해 상당히 크기때문에 양이온이 산소음이온 사이 정전기적

반발력을 상쇄시켜 주지 않으면 층상구조를 유지할 수 없다. 따라서 LTMO는 intercalation된 형태로만 존재할 수 있고 전극내에 가역적으로 드나들 수 있는 이온량이 TMDC보다 작기 때문에 용량(capacity) 측면에서 불리하다고 볼 수 있다. 그러나 LTMO는 결정 구조내 interstitial 자리의 guest 이온에 대한 친화력이 TMDC에 비해 크기 때문에 높은 전압을 얻을 수 있다는 장점이 있다. TMDC의 결정 구조는 전이금속이온 주위와 intercalation 된 guest 이온 주위의 chalcogen 이온의 local symmetry에 따라 각 층을 우선 octahedral(O)과 trigonal prismatic(TP) 배위(coordination)로 나눌 수 있고, 이러한 층들이 적층되어 있는 방법에 따라, 1T, 2H, 3R 등으로 표시되는 구조로 분류된다. 여기서 1, 2, 3은 한개의 unit cell 당 포함되는 층의 갯수를 나타내며, T, H, 그리고 R은 각각 trigonal, hexagonal, rhombohedral symmetry를 나타낸다. 이렇게 구분되는 결정구조는 각 층의 상대적인 밀립(gliding)에 의해 적층순서만 달라지는 것이므로 polymorphism과는 구분되며 polytypism이라 부른다.

TMDC는 현재까지 가장 많이 연구되어 있는 재료로서 층방전 가역성이 매우 우수한 TiS_2 와 MoS_2 등이 Li 이차전지의 정극재료로 사용하고 있으며, LTMO로는 $4.0V_{Li/Li^+}$ 이상의 매우 높은 전극전위를 갖기 때문에 Li 금속대신 GIC(graphite intercalation compound)를 부극으로 사용하는 rocking chair 전지의 정극으로 응용되는 $LiCoO_2^{3\sim5)}$ 와 $LiNiO_2^{6,7)}$ 등이 있다.

2.1.2 Spinel 구조의 화합물

Spinel 구조는 $A[M_2O_4]$ 의 분자식으로 표현되며, Fig. 1과 같은 원자배열을 가지고 있다. Fig. 1에서 각 자리에 붙여진 숫자와 alphabet은 Wyckoff표기법⁹⁾에 의한 것으로 각 숫자는 단위 격자내에 결정학적으로 동등한 자리(equivalent site)의 갯수를 의미한다. LiM_2O_4 는 normal spinel로 산소원자가 cubic close packing된 단위 격자 8개로 구성되며, Li 원자는 8개의 tetrahedral 자리(8a)에, 전이금속 원자인 M은 16개의 octahedral 자리에 위치한다.

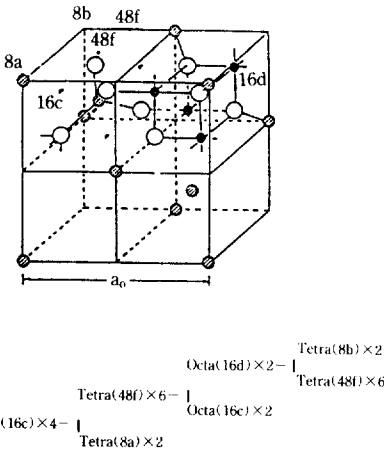


Fig. 1. Two quadrants of the $A[M_2O_4]$ cubic-spinel structure. A cations in positions 8a, M cations in 16d, anions O in 32e of space group $Fd\bar{3}m$.⁸⁾

따라서, spinel 격자에는 56개의 tetrahedral 빈자리 (8b, 48f) 와 16개의 octahedral 빈자리(16c)가 존재한다. Fig. 1의 아래에는 각 자리들주위의 자리들을 나타내었는데, 리튬이 들어가는 tetrahedral 자리(8a)가 4개의 octahedral 빈자리(16c)에 둘러싸여 있으며 서로 3차원적으로 연결되어 있음을 보여주고 있다.

현재까지 많이 연구된 Li spinel계 화합물로는 $Li_{1+\delta}Ti_2O_4$, $Li_{1+\delta}V_2O_4$, $Li_{1+\delta}Mn_2O_4$ 등이 있으며 가역적인 intercalation 범위는 δ 가 0에서 1까지로 알려져 있다¹⁰⁾. 이 때 spinel 구조내로 들어가는 Li 원자는 octahedral 빈자리(16c)에 들어 갈것이라는 것을 쉽게 예측할 수 있다. 그러나, $Li_2M_2O_4$ 조성의 전극내에서 전이금속원자의 종류에 따라 tetrahedral 자리(8a)와 octahedral 자리(16c)에 위치한 Li 원자의 분율은 다르다고 보고되고 있다¹⁰⁾.

이 중 가장 흥미있는 재료는 $LiMn_2O_4$ 인데 $Li_{1\pm\delta}Mn_2O_4$ 에서 Mn의 산화수가 +4에서 +3까지 변화하면서 한 분자당 2개까지 Li이 드나들수 있어서, Li 저장재료로서 응용가능성이 있다. 특히 $LiMn_2O_4$ 에서 Li이 빠져나옴에 따라 전지 전압이 4.0 $V_{Li/Li+}$ 이상의 높은 전압을 얻을 수 있기 때문에,

$LiCoO_2$, $LiNiO_2$ 와 더불어 rocking chair 전지의 정극재료로서 이용될 수 있다.^{11~13)} 그러나, spinel 구조내의 Mn 이 +4에서 +3으로 환원될 때 주위의 산소원자와의 결합 거리의 비대칭적 변화에 의하여 (Jahn-Teller 효과) cubic에서 tetragonal로의 상전이 일어나고, 이 때 Li intercalation은 이 두 상 사이의 계면 이동에 의하여 진행된다. 그 상계면의 이동은 두상간의 격자상수차이에 의해 발생하는 변형에너지를 극복해야 하므로 상온에서의 이 계면의 이동도(mobility)는 낮다. 그러므로, 이 재료는 고전압을 얻을 수 있음에도 불구하고 고 전력을 필요로 하는 전지의 전극으로는 사용하기 어렵다.

2.1.3 Bronze 구조의 화합물

“Bronze”란 특정 결정구조를 지칭하는 용어가 아니고 짙은 색깔의, 반도체 및 금속성의 전지 전도도를 갖는 $A_8M_yO_z$ 분자식의 3원계 산화물을 통틀어 가리키는 말이다. 일반적인 성질은 다른 intercalation 화합물과 마찬가지로 host를 이루는 산화물의 조성(M_yO_z)은 일정하고, A의 조성 δ 와 M의 산화수가 연속적으로 변할 수 있으며, 특정 조성(δ) 범위에서만 열역학적으로 안정하다는 것이다. 이 때 조성(δ)이 변화함에 따라 색깔과 전기적 성질이 연속적으로 변한다. 또한, 이러한 화합물의 host 격자 M_yO_z 내로 interstitial 자리보다 큰 이온이 들어갈 때, host 산화물 격자의 전체적인 재배열을 일으켜, 본래의 구조와는 완전히 다른 결정구조로 변화하기도 한다. 이렇게 형성된 격자에는 새로 형성된 interstitial 자리에 작은 양이온이 특정 조성 범위에 걸쳐 intercalation 될 수 있으며, 그 이온의 이동도는 격자자리들을 연결하는 통로의 크기에 의해 결정된다.

현재까지 Ti, V, Mo, W의 bronze가 널리 연구되어 왔는데¹⁴⁾, 이는 이러한 산화물들이 특이한 물리적, 결정구조적 성질을 나타내며, 조성의 범위가 넓기 때문이다. 이 중에서도 V의 bronze $A_8V_5O_{15}$ 는 A원자의 농도와 크기에 따라 $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$ 등의 다양한 결정 구조를 갖는다. Fig. 2는 이들의 구조를 나타낸 것이다. α 상은 VO_5 의 뒤블린 두 줄로

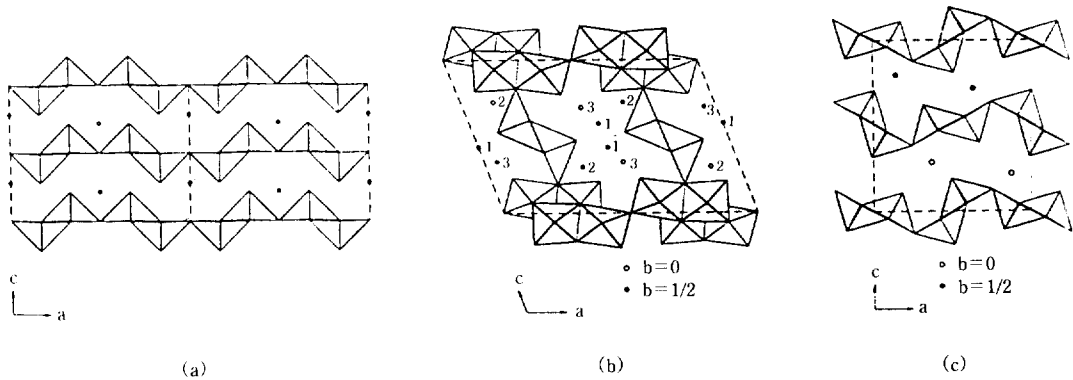


Fig. 2. Crystal structures of various phases in the lithium vanadium bronze $\text{Li}_8\text{V}_2\text{O}_5$ system : (a) α -phase, (b) β -phase, (c) γ -phase.¹⁵⁾

이루어진 bi-pyramid ribbon 이 zig-zag 사슬을 형성하고, 이 사슬이 꼭지점 공유를 통하여 cross-link 된 구조이며, Bravais 격자는 orthorhombic 이다. c-축 방향으로의 비교적 약한 V-O 결합 때문에 2차원적 층상 구조의 화합물로도 볼 수 있지만, V-O 결합의 강한 공유 결합성 때문에 2.1.1절에서 언급한 층간 결합이 주로 Van der Waals 결합으로 이루어진 층상구조 산화물과는 다르다.

α 상의 경우 조성(δ)이 1까지 산화물구조의 큰 변화없이 Li intercalation이 가능하지만, 조성(δ)이 0.5에서 약간의 격자의 뒤틀림이 일어난다(ϵ 상). Li함량(δ)이 0.9에서 1까지의 조성범위에서 존재하는 상은 δ 상으로 분류되며, δ 상에서의 변화는 c-축의 증가뿐 아니라 a-축의 감소를 동반한다. 즉, 층의 puckering이 일어난다.

이온 농도 δ 가 1이상으로 높을 때 형성되는 결정 구조는 intercalation되는 이온의 종류에 따라 매우 다르며, Li의 경우 형성되는 γ 상은 Fig. 2(c)에 나타낸 바와 같이 α 상과는 다른 층상구조를 갖는다. α 상에서 γ 상으로의 상전이는 비가역적이며, 상에서는 $\gamma\text{-Li}_8\text{V}_2\text{O}_5$ 로부터 δ 가 0.5까지 Li를 빼낼 수 있다. 또한 Liaw 등은 δ 를 1.05 이상으로 증가시키면 $\gamma\text{-Li}_8\text{V}_2\text{O}_5$ 상은 V_2O_5 와 LiVO_3 로 분해된다고 보고하고 있다¹⁵⁾.

β 상은 위에서 언급한 층상구조와는 아주 다른

구조로 꼭지점 공유에 의해 연결된 VO_6 팔면체(octahedron)의 zig-zag ribbon이 두개의 VO_5 bipyramid 사슬에 의해 연결되어 두줄로 된 channel을 형성하며, 삽입되는 이온은 이 channel을 따라 존재하게 된다. β 의 가역적인 조성범위는 δ 가 0에서부터 2/3까지이며 2/3 이상에서는 β' 로 변태한다. 이 상은 이온 확산 channel을 가지고 있어, 이온 확산은 빠르게 일어날 수 있으나, intercalation 될 수 있는 조성 범위가 작다는 것이 단점이다.

2.1.4 3차원적인 Framework 구조의 화합물

V의 산화물의 경우 intercalation되는 이온과 함께 들어가는 전자는 V 원자에 구속되어 V의 산화수를 +5에서 +4로 또는 +4에서 +3으로 변화시킨다. 이 때, 같은 상내에 두개의 산화수의 V이 공존하는 것이 보통인데 이것은 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ 산화환원쌍(redox couple)과 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 산화환원쌍간의 전위가 비교적 작다는 것을 의미한다. 대부분의 3차원적 open 구조를 가진 재료는 단위 격자내에 1종류이상의 intercalation 자리를 가지고 있으며, 이러한 자리들은 삽입되는 이온에 대해 다른 친화력을 띠기 때문에 intercalation의 진행됨에 따라 host 격자내의 강한 친화력을 갖는 자리부터 순차적으로 채워지게 된다. 친화력의 차이가 충분히 크면, 전극전위 조성곡선 상에 전위 step이 나타나며, 이 때 전압 평탄 영역의 나비는 각 자리의 밀도에 의해 결정된다. 한가지

예로서 V_6O_{13} 과 $VO_2(B)$ 를 비교해보자.

V_6O_{13} 와 $VO_2(B)$ 는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 둘 다 같은 형태의 cavity를 가지며, 그 cavity내에 사각 pyramid 모양의 자리와 각 cavity들을 연결시키는 사각형 자리를 갖는다. West 등^{14, 16}은 이러한 각 자리의 에너지(site energy)와 충방전 곡선상에 나타나는 전극 전위값을 연결하여 설명하였다. 그들에 의하면, V_6O_{13} 구조에는 $VO_2(B)$ 에는 없는 double cavity 사이에 사각형 자리가 있기 때문에, 두 전극재료에 대한 충방전 곡선은 전체적으로 거의 같은 형태를 가지지만, $2.75V_{Li/Li^+}$ 에서의 전위 step이 V_6O_{13} 에서만 나타난다고 제안하였다.

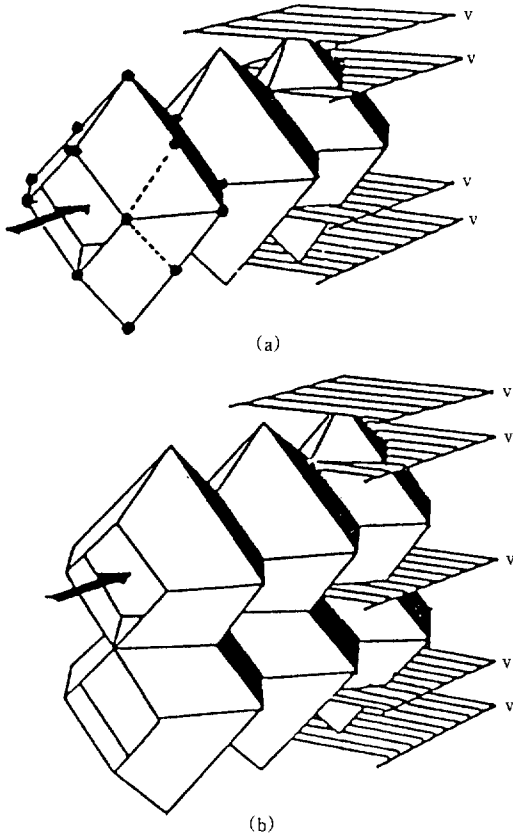


Fig. 3. Chains of cavities in idealized (a) $VO_2(B)$ and (b) V_6O_{13} . Only the oxygen atoms demarcating the cavities and the planes of the vanadium atoms are shown.¹⁴⁾

2.1.5 비정질 구조의 화합물

비정질 V_2O_5 ¹⁷⁾ 및 $V_2O_5-P_2O_5$ ¹⁸⁾ 등이 있으며, α - V_2O_5 에 $1.9 V_{Li/Li^+}$ 까지 비가역적으로 Li를 intercalation시켰을 때, 격자의 비정질화에 의해 얻어지는 ω - $Li_8V_2O_5$ ¹⁹⁾는 충방전 가역성이 우수하여 최근 많이 연구되고 있다. 비정질 구조의 intercalation 화합물은 결정상에 비해 guest 이온이 들어갈 수 있는 자리가 많고, 구조적으로 불안정하기 때문에 결정상에 비하여 전극 전위가 높다. 이온의 이동도는 결정상보다 매우 크지만 전자의 이동은 band gap 중간의 localization 된 에너지 준위사이에서 hopping에 의해 이루어지기 때문에 전자의 이동도는 일반적으로 작다.

2.2 전자 구조

Intercalation 반응이 일어날 때 guest 이온과 함께 host 격자로 들어가는 전자는 일반적으로 전이금속의 d-orbital이 참여하여 형성되는 전자 띠(electronic band)에 들어가기 때문에 intercalation 화합물의 전기적 성질은 화합물을 이루는 전이금속원자의 d-orbital에 의해 결정된다. 전이금속의 d-orbital은 5가지의 형태(d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2})가 있으며, 단원자 상태에서는 이 5개의 d-orbital은 같은 에너지 준위에 있지만 음이온과 함께 결정구조를 이루면 전이금속원자주위에 배열되는 음이온의 전기장에 의해 d-orbital의 에너지 준위 분리(crystal field splitting)가 일어나며, 음이온의 배위(coordination)모양에 따라 분리되는 양상이 달라진다. Fig. 4는 전이금속 chalcogen 화합물에서 나타나는 octahedral과 trigonal prismatic 배위에서의 개략적인 d-전자띠의 모양을 나타낸 것이다.

Fig. 4에서 볼 수 있듯이 화합물을 이루는 전이금속의 족(group)에 따라 host 화합물은 절연성, 반도체성 및 금속성 전자적구조를 가질 수 있다. 또한, 전이금속 양이온과 음이온의 결합 형태, 즉 결정구조에 따라 다른 전자 띠 구조를 가지게 되므로 같은 원소로 이루어진 화합물이라도 결정구조에 따라 매우 다른 전기적 성질을 띠게 된다. Guest 이온과 함께 intercalation 화합물내로 들어가는 전자는 host

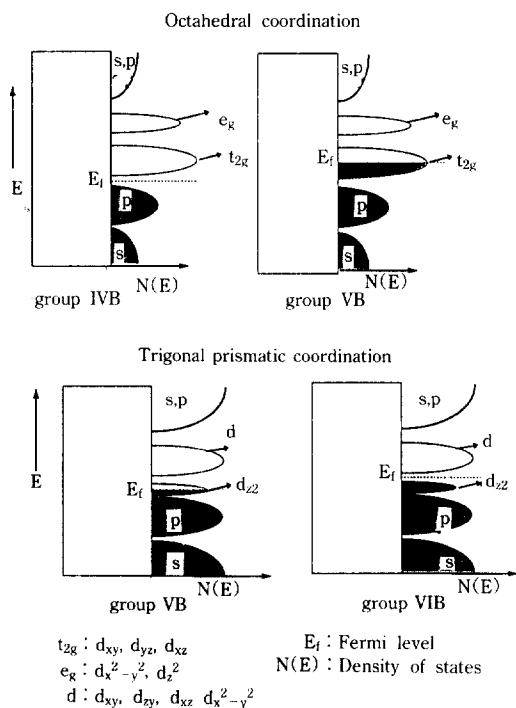


Fig. 4. Schematic representation of electronic band structures of group IVB, VB, and VIB dichalcogenides.²⁴⁾

격자의 전자띠구조(electronic band structure)와 guest 이온이 화합물내에서 형성하는 전자의 에너지준위(donor level)의 상대적인 위치에 따라, 특정 전이금속이온에 구속되어(localization) 그 이온을 환원시키거나, 금속내의 전자와 같이 전체 격자가 이루는 전자 에너지 띠에 들어가는(delocalization) 두가지 경우가 있을 수 있다. 예를 들면 V bronze의 경우는 guest 이온이 내어놓는 전자가 화합물내의 V이온에 구속(localization)되어 전자 hopping에 의한 반도체(small polaron semiconductor)가 되는 반면, W bronze의 경우에는 intercalation시 화합물내로 들어가는 전자가 host 격자의 전자 band에 전달(delocalization)되어 이동하므로 금속성의 전자전도도를 나타낸다고 알려져 있다²⁰⁾.

위와 같은 전자구조에 대한 설명들은 intercalation시 guest 이온에 의해 host 격자의 결정구조가

전혀 변화가 없다는 가정하에서 유효하다. 그러나 실제로는 guest 이온은 host 격자에 전자를 제공할 뿐 아니라 격자 상수의 변화를 발생시킨다. 이러한 격자 상수의 변화는 intercalation 화합물의 전자구조를 변화시켜 전기적 성질에 크게 영향을 미칠 수 있다. 이에 대한 체계적인 이론은 Goodenough²¹⁾에 정립되었다. Goodenough는 임계 양이온거리(R_c)를 제안하여 host 격자의 전이금속 이온의 간격이 R_c 보다 작은 경우 d-orbital이 겹쳐져서 금속성의 전자 전도도를 가지게 된다고 제안하였다. 이와같이 전이금속의 d-orbital의 겹침에 의해 금속성의 전자 전도도를 나타내는 화합물로는 층상구조의 $Li_{1-\delta}CoO_2$ 와 TiS_2 등이 알려져 있다^{22, 23)}. 이러한 Goodenough의 이론을 뒷받침하는 연구도 있었는데, Than 등²⁴⁾은 TiS_2 에 Li와 Na를 intercalation시켰을 때 이온반경이 작은 Li의 경우에는 이온 함량에 따라 전극전위 및 전자전도도가 완만한 변화를 나타낸 반면, 이온반경이 큰 Na의 경우에는 Na의 조성이 $\delta=0.5$ 에서 급격한 변화를 보였다고 보고하였으며, 이는 Li의 경우 $\delta=0\sim 1$ 의 범위에서 Ti 이온사이의 간격이 R_c 보다 작지만, Na의 경우에는 R_c 를 초과하였기 때문이라고 설명하였다.

Intercalation 화합물의 전자구조가 guest 이온의 가역적인 intercalation 조성범위를 제한하는 경우도 있는데 trigonal prismatic 배열을 갖는 MoS_2 의 경우 결정구조적으로 guest 이온이 들어갈 수 있는 자리가 충분히 있음에도 불구하고 전자가 들어갈 수 있는 band가 높은 에너지 준위에 있기 때문에 가역적인 intercalation이 일어나지 못하고 Li_2S 와 Mo로 비가역적인 분해반응이 일어난다²⁴⁾.

3. Intercalation 화합물의 열역학적 고찰

Armand²⁵⁾에 의하면 intercalation 화합물은 host 격자용매에 이온과 전자가 용질로 용해되어 있는 상태로 간주될 수 있고, 순수한 A금속 전극에 대한 host 격자내의 A원자(A^{2+} 이온과 전자)의 전극전위 E는 다음과 같이 나타내어진다.

$$E = -\frac{1}{zF} \mu_A(H) + \text{constant} \quad (2)$$

여기서, z 는 A원자의 valence, F 는 Faraday 상수 (96487 C mol^{-1}), $\mu_A(H)$ 는 host 격자내의 A종의 화학 포텐셜(chemical potential)이다. 전극전위 E 는 전극내에 A의 농도에 의존하게 된다. A원자의 화학 포텐셜은 A^+ 이온과 전자의 화학포텐셜의 합이므로, host 격자가 intercalation 반응중에 심한 결정구조의 변화를 일으키지 않는다면, A^+ 이온이 들어갈 수 있는 자리의 개수는 일정할 것이고, 따라서 A^+ 이온의 화학 포텐셜은 다음과 같이 나타내어진다.

$$\begin{aligned} \mu_{A^+} &= \mu_{A^+}^0 + RT \ln \frac{\text{채워진 자리수}}{\text{비어있는 자리수}} \\ &= \mu_{A^+}^0 + RT \ln \frac{\delta_i}{1-\delta_i} \end{aligned} \quad (3)$$

여기서, R 은 기체 상수($8.3144 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$), T 는 절대온도, 첨자 i 는 이온을 의미한다. 전자의 화학 포텐셜은 Fermi-Dirac 분포함수를 사용하면 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\delta_e = \frac{\int_{\mu_e^0}^{\mu_e^0+L} D(E)f(E)dE}{\int_{\mu_e^0}^{\mu_e^0+L} D(E)dE} \quad (4)$$

여기서 $D(E)$ 는 상태 밀도(density of states), $f(E)$ 는 Fermi-Dirac 분포 함수, L 은 전자의 band 나비(width)이다. Band의 나비가 넓은 경우 전자가 band에 채워짐에 따라 전자한개당 energy는 크게 증가하지만, 나비가 충분히 좁은 경우 전자한개당 energy는 거의 일정하다고 가정할 수 있다. 따라서 전자의 에너지 band 나비가 좁은 경우 전자의 화학 포텐셜은 이온의 경우와 같은 형태인 식(5)로 표현할 수 있다.

$$\mu_e = \mu_e^0 + RT \ln \frac{\delta_e}{1-\delta_e} \quad (5)$$

그러므로 식(2), (3)과 (5)로부터 전극전위는 이온과 전자의 화학포텐셜에 의하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{\delta_i}{1-\delta_i} \frac{\delta_e}{1-\delta_e} \quad (6)$$

이온이나 전자중 하나가, 또는 둘다 자리수가 제한되는 경우 식(6)은 다음과 같이 정리된다.

$$E = E_0 - \frac{nRT}{F} \ln \frac{\delta}{1-\delta} \quad n=1 \text{ 또는 } 2 \quad (7)$$

식(7)은 격자내의 이온 한개당 에너지(site 에너지)가 intercalation 동안 변화없이 일정하며, 전자한개당 에너지 또한 band의 나비가 충분히 좁으므로 거의 일정하다는 가정하에서 얻어진 것이다. 따라서 여기까지는 조성(δ)에 따른 화학 포텐셜변화에 대한 entropy의 기여분만이 고려되었다고 볼수 있다. 그러나 실제로는 intercalation 과정에서 guest 이온간의 정전기적($A^+ - A^+$) 또는 guest 이온이 발생시킨 host 격자의 변형장(strain field)의 상호작용으로 인하여 발생하는 에너지항이 첨가되어야 한다. Guest 원자간의 상호작용에 의한 energy 항은 아래(8)식과 같이 $K\delta$ 로 표시되며,

$$E = E_0 + K\delta - \frac{nRT}{F} \ln \frac{\delta}{1-\delta} \quad (8)$$

K 의 부호와 값에 따라 그림 Fig. 5에 나타낸 것과 같은 조성(δ)에 따른 전극전위(E)곡선들을 얻을 수 있다. K 가 음(-)수인 경우 척력이 작용하고 있음을 나타내며, 양(+)수인 경우 인력이 작용함을 나타내는데 K 가 $4nRT/F$ 보다 커지면, Fig. 5에서 보는 바와 같이 guest 이온의 농도가 높은 상(phase)과 낮은 상(phase)으로 상분리가 일어나며, 이 때 전극내로 들어가는 guest 이온은 일정한 조성을 가진 두 상의 분율만을 변화시킨다.

Van der Waals 힘에 의해 층간의 결합되어 있는 층상구조의 화합물의 경우 intercalation시 층간의 간격을 벌리는데 에너지가 필요하며, 이때 전극전

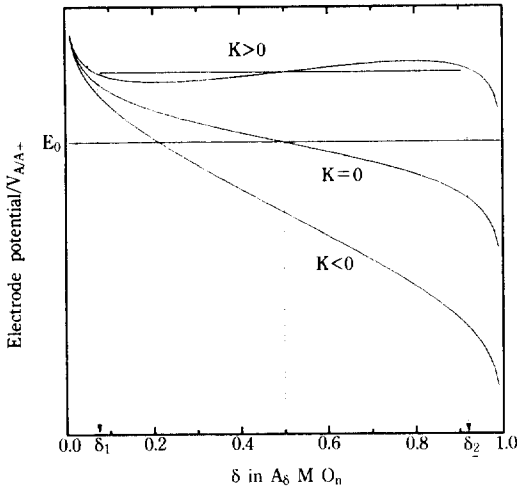


Fig. 5. Electrode potential vs. composition curves simulated on the basis of eq.(8) in the case of $K=0$ (no guest-guest interaction), $K<0$ (repulsive interaction), $K>0$ (attractive interaction).²⁵⁾

위는 다음과 같이 표현된다.

$$E = E_0 - \frac{p}{\delta} - \frac{nRT}{F} \ln \frac{\delta}{1-\delta} \quad (9)$$

여기서, p 는 intercalation 압력이다. p/δ 항은 “staging”이란 현상을 일으키는데 이는 graphite intercalation 화합물에서 흔히 관찰된다.

위에서 언급한 것 외에 조성에 따른 전극전위 곡선에 영향을 주는 것으로 guest 이온들간에 척력이 작용하는 경우 일어나는 ordering을 들 수 있는데, 이러한 guest 이온의 ordering은 조성에 따른 전극전위 곡선(E vs. δ)에 변곡점(inflexion point)이 나타나게 한다.

여기까지 전극의 guest 이온함량에 따른 전극전위의 변화에 대한 열역학적인 해석을 살펴보았다. 전극 전위의 전체적인 크기는 식(8)에서 보는 바와 같이 E_0 값에 의해 결정되는데, 높은 에너지 밀도의 전지를 개발하기 위해서는 E_0 값이 큰 전극재료를 선택해야 한다. E_0 는 host 격자내에서 guest 이온의 site 에너지에 해당하며, 이를 좌우하는 인자는 크게 host 격자의 화학적인 인자와 결정구조적인 인자로

나누어 볼 수 있다. 화학적인 요인은 host 격자내의 금속이온의 산화/환원 전위에 해당하며, 결정구조적 요인은 intercalation 시에 수반되는 host 격자의 변형 및 안정화 되는 정도에 의해 결정된다.

West 등²⁶⁾은 같은 결정구조를 가지면서 조성이 다른 host 격자와 같은 조성을 가지면서 결정구조가 다른 산화물의 방전곡선을 비교함으로써, 다음과 같은 결론을 내렸다. Guest 이온이 들어갈 수 있는 자리의 수는 산화물 host 격자의 결정구조에 의해 결정되며, 대개 한 종류이상의 자리들을 제공한다. 같은 결정구조를 가진 산화물 host 격자내에서의 전이금속의 산화환원 전위는 전극 전위의 평균적인 높이를 좌우한다. 조성은 같지만 결정구조가 다른 산화물 전극재료들의 전극전위는 host 격자의 안정도(stability)에 따라 달라진다. 즉, 안정도가 낮을 수록 높은 전위를 나타낸다.

4. 전기화학적 Intercalation 의 속도론적 고찰

전기화학적 intercalation 반응과정은 전해질/전극 계면에서의 계면반응(전하 전달(charge transfer) 및 흡착/탈착(adsorption/desorption)반응)과 전극 내에서 guest 이온의 이동(확산 또는 electromigration)으로 나뉘어진다. 전하 전달과정은 전자 전도체인 금속의 전자와 전해질안에 존재하는 산화/환원계(redox system)사이의 전자 전달에 의한 것이 아니며, 전하 전달에 기인한 과전압(overvoltage)은 일반적인 전기화학 반응에 비하여 작다고 알려져 있다. 이 때 전자의 전달은 전류 집전체(current collector)와 전극재료간에 일어나며, 이온의 전달은 전해질과 전극재료간에 이루어진다.

위와 같은 이유때문에, 대부분의 전기화학적 intercalation 반응은 전극내에서의 물질 전달에 의해 율속되어지며, 현재까지의 대부분의 연구도 전극내에서 guest 이온의 이동(특히, 확산)에 집중되어 왔다. 따라서, intercalation 화합물 전극/전해질 계면에 대한 연구는 많지 않다. 그중 몇몇 연구들을

살펴보면 다음과 같다.

Raistrick²⁷⁾은 Li_8NaWO_3 전극에서 교환 전류 밀도(exchange current density)가 전극전위에 관계 없이 거의 일정한 이유를 전하 전달과정이 전자 전달이 아니라 이온 전달에 의해 율속되기 때문이라고 보고하였으며, Farcy 등²⁸⁾도 $\text{Li}_8\text{V}_2\text{O}_5$ 전극에서 비슷한 결과를 얻었다.

Thomas 등²⁹⁾은 electrochemical impedance spectroscopy 를 이용하여 LiCoO_2 층상구조 산화물 전극에서 Li intercalation 기구에 대한 연구를 하였는데, 산화력이 강한 Co^{4+} 이온에 의해 유기용액 전해질이 분해되어 LiCoO_2 /전해질 계면에 이온 전도성 피막이 형성되며, 시간이 경과함에 따라 이 표면피막에 의한 저항값이 증가한다고 보고하였다.

전극/전해질 계면에서의 반응이 두 단계를 거쳐 일어난다고 보고한 연구도 있다. Bruce와 Saidi³⁰⁾는 cubic과 층상구조의 TiS_2 에 대한 전기화학적 impedance 측정결과로부터 전극 계면에서의 반응을 전해질내에서 solvation 되어있던 이온이 부분적으로 desolvation 되어 전극표면에 흡착되고(ad-ion 형성), 흡착된 이온이 완전히 desolvation 되어 전극의 격자내로 들어가는 과정(lattice incorporation)으로 나누어 고찰하였다. Intercalation 화합물전극에서 전하전달 및 흡착반응에 대한 연구는 상대적으로 등한시되어 왔다. 최근 많은 연구가 진행되고 있는 박막형 고체 전지(solid state microbattery)의 전극에서 상대적으로 중요해지는 계면에서의 반응의 중요성과 산화물 촉매의 electrocatalysis 현상을 규명하는데 있어서 intercalation 화합물의 계면성질의 중요성을 고려해 볼때, 앞으로 전극/전해질 계면반응에 대한 보다 많은 연구가 필요할 것으로 생각된다.

다음은 전극재료내에서 이온의 이동에 대하여 살펴보기로 하자. 전극 화합물내의 이온이동의 양상은 크게 두가지로 나눌 수 있다. 단일상에서 확산에 의한 경우와 두상이 공존하는 상태에서 상계면(phase boundary)의 이동에 의해 intercalation 되는 경우이다. 이 각각의 경우에 확산에 의한 과전압(di-

ffusion overvoltage)은 전지의 전력밀도(power density)에 직접적으로 영향을 주기 때문에 이에 대한 이론적 고찰은 전지를 설계하는데 있어서 매우 중요하다.

첫번째로 단일상내에서 이온확산의 경우를 살펴보자. 전극내에서 이온의 확산은 intercalation 화합물 전극의 결정구조에 따라, 즉 전극재료내의 확산통로에 따라 심한 비등방성(anisotropy)을 나타내기 때문에, 확산의 dimensionality는 전극혼합체 내 전극입자의 모양보다는 재료내의 확산통로의 dimensionality에 의하여 결정된다. 예를 들면, rutile 구조는 1차원적인 확산 통로를 가지며, TMDC나 LTMO는 2차원적인 확산 통로를 가지고 있고, spinel 처럼 격자내에 빈자리가 3차원적인 서로 연결되어 있는 경우에는 3차원적으로 확산이 일어난다고 가정할 수 있다. 보통 intercalation 화합물전극재료는 분말형태로 전기 전도체인 탄소 분말 및 고분자 재료인 결합제와 혼합된 composite 형태로 사용되는데, 이때 크기가 R인 전극 입자내에서의 이온확산을 고려하여야 한다. 전극재료가 제공하는 확산통로가 1차원적, 2차원적, 그리고 3차원적인 각각의 경우는 planar, cylindrical, spherical 확산으로 생각할 수 있으며 Fick의 확산 제2법칙은 다음과 같이 나타내어진다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^{d-1}} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^{d-1} \tilde{D} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (10)$$

여기서 d는 확산의 dimensionality이다. 식(10)을 다음과 같은 초기조건과 경계조건에 대하여 풀면,

$$J(r=R) = -\tilde{D} \frac{\partial C}{\partial r} \quad (\text{전극/전해질계면}(r=R)\text{에서}) \quad (11)$$

$$J(r=0) = 0 \quad (\text{전극재료 입자의 중앙에서}) \quad (12)$$

전극표면($r=R$)에서 이온의 농도는 다음과 같은 식으로 표현될수 있다³¹⁾.

$$C(r=R, t) = \frac{J(r=R)d}{R} t + \frac{J(r=R)R}{\tilde{D}}$$

$$\left[\frac{1}{2+d} - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{\alpha_n^2} \exp\left(-\frac{\alpha_n^2 \tilde{D}t}{R^2}\right) \right]$$

$$= \frac{J(r=R)d}{R} + \frac{J(r=R)R}{\tilde{D}}$$

$$\left(\frac{1}{2+d} - \sum(t) \right)$$

$d=1, \alpha_n = n\pi$
 $d=2, B_1(\alpha_n) = 0$
 $d=3, \alpha_n \cot \alpha_n = 1$

여기서, B_1 은 차수 1의 제1종 Bessel 함수이다. 전극재료의 이론적인 용량과 이온농도와 부피와 표면적은 각 dimension(d)에서 다음과 같이 정리될 수 있다.

$$\delta = \frac{C}{C_{\max}} \quad (14-1)$$

$$d = \frac{S}{V}R$$

planar : $d = (R^2/R^3)R = 1$
 cylindrical : $d = (2\pi rR/\pi^2 rR)R = 2$ (14-2)

spherical : $d = (4\pi R^2/\frac{4}{3}\pi R^3)R = 3$

$$\tau_s = \frac{Q_0}{I} = \frac{zeVC_{\max}}{zeJ(x=R)S} \quad (14-3)$$

여기서, S는 확산이 일어날 수 있는 전극/전해질계면의 면적, V는 전극의 부피, τ_s 는 전류 I가 가해졌을때 일정용량의 전하를 흘리는 데 걸리는 시간으로서 전극내의 이온이동이 무한히 빠른 경우에 해당한다. 위의 관계식들을 사용하여, 식(13)을 정리하면 다음과 같은 관계식을 얻을 수 있다.

$$\delta(r=R,t) = \frac{t}{\tau_s} + \frac{\tau'}{3\tau_s} - \frac{\tau'}{3\tau_s} (2+d) \sum(t) \quad (15)$$

$$\tau' = \frac{R}{\tilde{D}^2} \frac{3}{d(d+2)}$$

여기서 τ' 는 전극/전해질계면에서 전극내로 확산하

들어간 이온들이 전극 분말 중앙에 도달하여 정상 상태에 도달하는데까지 소요되는 시간에 관계된다. Fig. 6은 시간에 따른 전극/전해질 계면에서의 이온농도의 변화를 나타낸 것이다.

각 확산 dimension에서 전극/전해질 계면에서 전극중앙까지 확산해 들어가는 데 필요한 relaxation 시간 τ 을 다음과 같이 정의하면,

$$\tau = \frac{(S/V)^2}{\tilde{D}} = \frac{R^2}{d^2 \tilde{D}} \quad (16)$$

τ 와 τ' 는 다음과 같은 관계를 갖게 된다.

$$\tau = \left(\frac{d+2}{3d} \right) \tau' \quad (17)$$

확산 초기에는 ($t \ll \tau'$) semi-infinite 확산의 경우와 같다고 생각할 수 있으며, 식(15)는 다음과 같은 근사식으로 나타내어진다³²⁾.

$$\delta_s(t) \rightarrow \sqrt{\frac{4}{\pi} \frac{t}{\tau_s^2}} \quad (18)$$

또한 전극입자 중앙에서 확산된 이온의 축적이 시작되면 ($t > \tau'$) $\sum(t)$ 항이 무시되어 전극 표면에

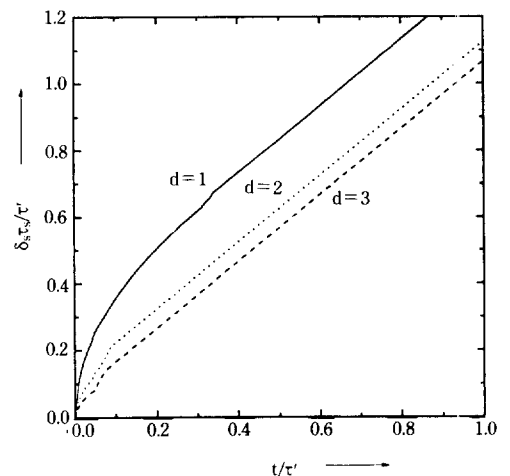


Fig. 6. Surface composition δ_s versus time t for intercalation in the case of the diffusion through single phase electrode material.³²⁾

서의 이온농도는 다음식으로 근사된다.

$$\delta_s(t) \rightarrow \frac{t}{\tau_s} + \frac{\tau'}{3\tau_s} \quad (19)$$

전극 표면에서의 이온농도(δ_s)는 전극 전위를 결정하게 되며, 정전류 조건으로 전지를 방전 시켰을 때, $\tau'/3\tau_s$ 는 전극내에서 이온 확산에 의한 과전압(diffusion overvoltage)에 해당한다. 전극 입자의 부피 및 intercalation될 이온의 빈자리의 농도가 같고, 확산계수가 같다고 가정하였을 때, 1차원, 2차원, 3차원적 확산에 대한 τ' 의 비율은 1 : 3/8 : 3/15이므로, 확산에 의한 과전압은 3차원적으로 확산되는 전극재료에서 가장 작다는 것을 식(19)로부터 알 수 있으며, 따라서 일정한 종지(cut-off) 전압에서 가용용량도 가장 크다는 것을 알 수 있다.

그러나 일반적으로 3차원적인 확산 통로를 갖는 재료(Li spinel 등)는 2차원적(TMDC나 LTMO 등과 같이 층상 구조를 갖는 재료) 확산통로를 갖는 재료에 비하여, 확산계수가 작기 때문에 3차원적인 확산이 일어나는 재료가 반드시 유리하다고는 말할 수 없다.

두번째로, 충방전시에 전위 평탄 영역(potential plateau)에서 전극내에서의 이온이동은 단일상에서의 확산이 아니고, 두상 계면의 이동에 의해 진행된다. Moving boundary 문제는 정상상태로 가정하여, 접근하는 것이 일반적인데³³⁾, 전극에 가해지는 전류밀도가 충분히 작은 경우에 이러한 가정은 어느정도 타당해진다. 확산 dimension(d) 이 1, 2, 3인 각 경우에 식(10)의 정상상태 해(steady state solution)는 각각 다음과 같이 표현된다.

$$C(r,\bar{r}) = \frac{J(r=R)}{\bar{D}}(r-\bar{r}) + C_2, \quad d=1 \quad (20-1)$$

$$C(r,\bar{r}) = \frac{J(r=R)R}{\bar{D}} \ln\left(\frac{r}{\bar{r}}\right) + C_2, \quad d=2 \quad (20-2)$$

$$C(r,\bar{r}) = \frac{J(r=R)R^2}{\bar{D}} \left(\frac{1}{\bar{r}} - \frac{1}{r}\right) + C_2, \quad d=3 \quad (20-3)$$

여기서 C_2 는 전해질/전극 계면에 가까운상(phase)

의 농도이며, 상계면의 이동에 따라, 조성은 C_1 에서 C_2 로 불연속적으로 증가한다고 가정하였다($\Delta C = C_2 - C_1$). \bar{r} 는 상계면의 위치이며, intercalation이 진행됨에 따라 R에서 0로 변화한다. 전극/전해질 계면에서의 이온의 flux가 모두 상계면의 이동에 기여한다고 가정하면, 시간에 따른 상계면의 위치 $\bar{r}(t)$ 의 변화는 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$\left(\frac{\bar{r}(t)}{R}\right)^d \frac{d\bar{r}(t)}{dt} = -\frac{J(r=R)}{\Delta C} = -\frac{R}{T\Delta\delta} \quad (21)$$

$t=0$ 에서 $r=R$ 이라는 초기 조건을 이용하고 윗 식을 풀면 시간에 따른 상계면의 위치는

$$\bar{r}(t) = R\left(1 - \frac{t}{\tau_s \Delta\delta}\right)^{1/d} \quad (22)$$

로 표현된다.

식(22)를 식(20-1), (20-2)와 (20-3)에 대입하여, 전극/전해질 계면($r=R$)에서의 농도의 시간에 따른 변화를 구하고, 이를 다시 식(14-1, 2, 3)을 이용하여 변환시키면, 다음과 같은 관계식이 얻어진다.

$$\delta(R,t) = \left(\frac{\tau}{\tau_s^2 \Delta\delta}\right) t + \delta_2, \quad d=1 \quad (23-1)$$

$$\delta(R,t) = -\frac{\tau}{\tau_s} \ln\left(1 - \frac{t}{\tau_s^2 \Delta\delta}\right) + \delta_2, \quad d=2 \quad (23-2)$$

$$\delta(R,t) = \frac{3\tau}{\tau_s} \left[\frac{1}{\left(1 - \frac{t}{\tau_s \Delta\delta}\right)^{1/3}} - 1 \right] + \delta_2, \quad d=3 \quad (23-3)$$

Fig. 7에는 각 경우의 시간의 따른 전극 표면에서의 이온농도의 변화를 나타내었다. Fig. 7에서 보면 단일상에서 확산의 경우와는 다르게 상계면에 의해 이온의 intercalation 이 진행되는 경우 3차원 적인 확산이 일어나는 경우가 확산 과전압이 가장 큰 것을 알 수 있다.

이제까지는 화학적 확산 계수 \bar{D} 의 화합물내의 조성에 따른 변화는 무시하였으나, 실제로는 전극

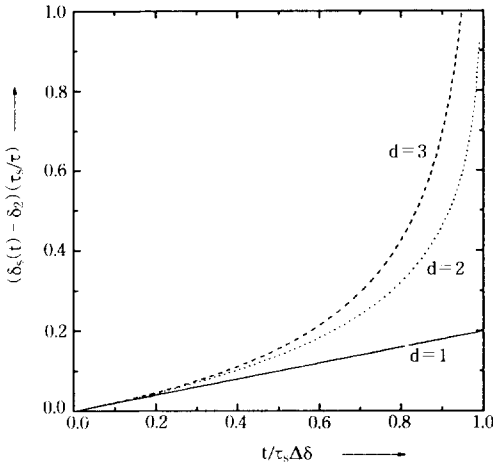


Fig. 7. Surface composition δ_s versus time t for intercalation in the case of the motion of a phase boundary in the electrode material.³²⁾

내에서의 이온이동은 전극내의 이온 농도에 따라 크게 변화한다. 화학적 확산계수(chemical diffusivity) \tilde{D} 는 자기 확산 계수(self diffusivity) D_k 와 다음과 같은 관계를 가지고 있다.

$$\begin{aligned} \tilde{D} &= \left(\frac{\partial \ln \alpha}{\partial \ln c} \right) D_k = \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln c} \right) D_k \\ &= -\delta \frac{zF}{RT} \frac{\partial E}{\partial \delta} D_k \quad (24) \\ &= W D_k \end{aligned}$$

여기서, α 는 intercalation 화합물 전극내에서 guest 이온과 전자의 활동도(activity), γ 는 활동도계수이며, W 는 열역학적 향상 인자(thermodynamic enhancement factor)로 coulometric titration곡선(E vs. δ)으로부터 결정할 수 있다. 자기 확산 계수(D_k)는 이온의 이동도와 Planck-Einstein 관계($D_k = MRT$)을 갖는다. 이온의 격자내의 이온의 이동도(mobility) M 은 이온이동에 대한 활성화에너지 뿐만 아니라, 넘어갈 site의 accomodation factor에 의해서 영향을 받는다. 따라서, intercalation된 이온에 의해 host 격자의 변화가 크지 않은 경우 accomodation

factor 변화에 의한 이온 이동도의 변화만을 고려하면 이온의 이동도는 전극내의 이온농도에 따라 대략 $M = M_0(1 - \delta)$ 의 의존성을 갖는다고 볼 수 있다.

Intercalation동안 이온이동에 미치는 전기장(electric field)의 효과는 그 중요성에 비하여 거의 연구되지 않았다. Weppner와 Huggins³⁴⁾는 전극내의 모든 부분에서 전하 중성(charge neutrality)조건이 만족된다고 가정하고, 이론을 전개하였는데, 전극내의 국부적인 전기장의 효과를 이온확산에 대한 열역학적 향상 인자로 변환시켜, 전자의 농도 및 이동도가 이온의 화학적 확산계수에 미치는 영향을 체계적으로 정리하였다. 그들은 전자의 농도가 작고 이동도가 큰 경우 전극내에서 이온의 이동은 전자에 의해 가속된다고 제안하였다. 그들의 이론은 전극/전해질계면에서의 space charge 영역을 무시하였기 때문에, 전자 농도가 상당히 낮아서 space charge 영역이 넓은 재료에는 적용하기 어렵다.

이제까지 소개한 model에 의하면 전극재료내에서 확산에 의한 과전압을 결정하는 가장 중요한 인자는 R^2/\tilde{D} 즉 확산계수와 전극 분말의 기하학적인 크기이다. 이 중 R 은 시편의 가공에 의해 어느 한계까지 조절이 가능하다. 따라서 확산계수 \tilde{D} 는 전극재료를 선택하는 데 있어서 가장 중요한 parameter이며, 이를 실험적으로 결정하는 일은 중요하다. 다음 절에서는 확산계수를 전기화학적으로 결정하는 대표적인 방법들에 대하여 소개하겠다.

5. Intercalation 화합물내에서 이온의 확산계수를 결정하는 데 사용되는 전기화학적 방법

Intercalation 화합물내의 guest 이온의 확산계수를 전기화학적으로 결정하는 방법은 크게 transient technique과 steady state technique으로 나뉘어진다. 각 technique에서 두가지 접근방법이 가능하다. 첫번째는 이온이 전극재료내로 확산하여 들어가는 동안의 초기의 전위나 전류변화를 이용한 것이고,

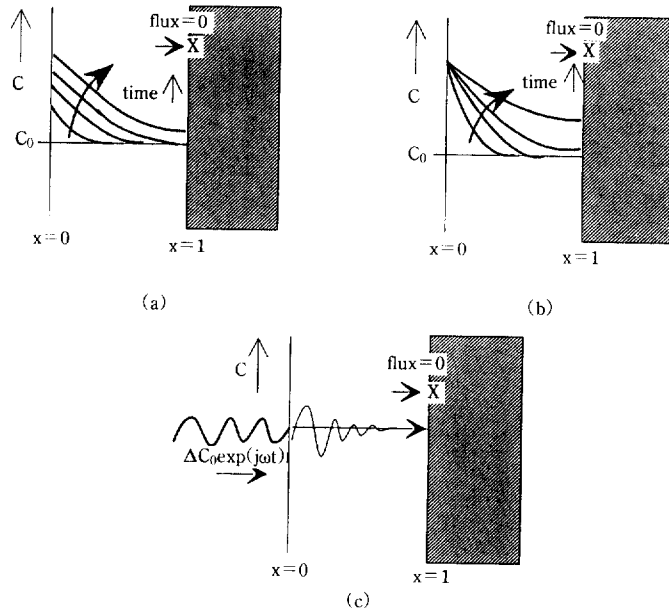


Fig. 8. Variation of concentration profile in electrode material with elapsed time under the boundary conditions of (a) Galvanostatic Intermittent Titration Technique(GITT) ; (b) Potentiostatic Intermittent Titration Technique(PITT) ; (c) Electrochemical Impedance Spectroscopy(EIS).

두번째는 확산해 들어간 이온이 전극재료와 전류집전체 사이의 impermeable 계면에 축적에 의한 효과가 나타나기 시작하는 시간(transition time)을 이용한 것이다. 전기화학적 impedance를 이용하는 경우 transient 곡선의 시간축은 주파수축에 대응되는데, 예를 들면, 빠른 반응에 의한 transient 곡선의 초기부분은 impedance spectrum의 고주파수 영역에 해당한다. 각 technique에서 전극내의 시간에 따른 농도 분포의 변화를 개략적으로 Fig. 8에 나타내었다. 다음은 각 technique들의 이론적 배경에 대하여 소개하겠다.

5.1 전위 및 전류 Transient Technique

5.1.1 Galvanostatic Intermittent Titration Technique(GITT)

GITT의 개략적인 원리를 보여주는 그림을 Fig. 9(a)에 나타내었다. 이 technique은 전해질 저항이나, 전극의 저항 성분에 의한 IR drop의 효과를 배제할 수 있고, 전류인가시 흐른 전하량에 의한 전극 조성변화계산이 간단하기 때문에 intercalation

화합물 전극의 확산계수를 결정하는데에 가장 널리 사용된다.

전극재료에 전류를 일정시간 동안 가했다가 끊으면 전극이 전류인가중에 전극내로 들어가거나 전극밖으로 빠져나온 이온에 의해 전극의 조성변화가 발생하기 때문에 평형전극전위는 새로운 값으로 변하게 된다(Fig. 9(a)에서 보는 바와 같이 전극의 평형전위는 E₁에서 E₂로 변화한다). 이때 흐른 전류가(그림에서 시간에 따른 전류(I) 변화 곡선의 빗금친 부분) 모두 전극 조성변화에만 기여한다고 가정하면 guest 이온농도에 따른 평형 전극 전위변화(coulometric titration curve)와 전류인가중에 전극전위의 transient를 동시에 얻을 수 있다^{34,35}.

이 때 다음과 같은 전극재료/전류집전체와 전극재료/전해질 계면에서의 경계 조건과 전극재료내의 초기조건하에서

$$\text{초기조건 : } C(x,t) = C_0 (0 \leq x \leq 1) \tag{25-1}$$

경계조건 :

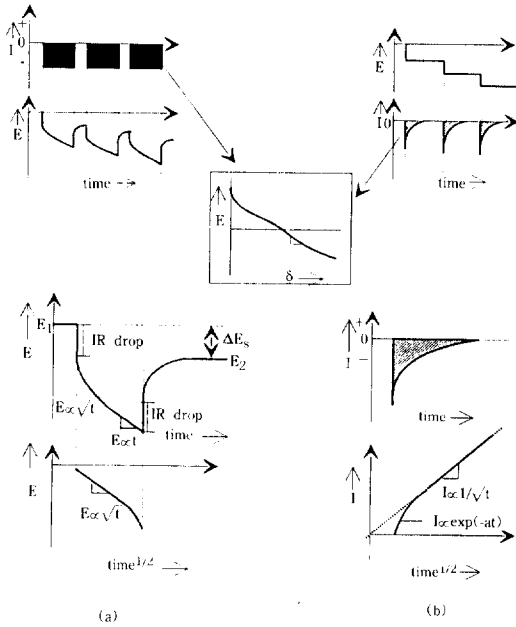


Fig. 9. Principles of (a) Galvanostatic Intermittent Titration Technique(GITT) and (b) Potentiostatic Intermittent Titration Technique(PITT) used for the determination of the diffusivity of guest ion in electrode materials.

$$\begin{aligned}
 -\tilde{D}\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=0} &= \frac{I_0}{zFS} \quad (t \geq 0) \\
 \left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x=l} &= 0 \quad (t \geq 0)
 \end{aligned} \tag{25-2}$$

Fick의 확산 제2법칙

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \tilde{D} \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \tag{26}$$

의 해를 구하면, 전극/전해질 계면에서 시간에 따른 농도변화는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned}
 C(0,t) = C_0 + \frac{2I_0\sqrt{t}}{zFS\sqrt{\tilde{D}}} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\text{ierfc}\left[\frac{nl}{\sqrt{\tilde{D}t}}\right] + \right. \\
 \left. \text{ierfc}\left[\frac{(n+1)l}{\sqrt{\tilde{D}t}}\right] \right]
 \end{aligned} \tag{27}$$

$$\begin{aligned}
 \text{cf. ierfc}(\lambda) &= \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-\lambda^2) \right] - \lambda + \\
 & \quad [\lambda \text{erfc}(\lambda)]
 \end{aligned}$$

여기서 $\text{ierfc}(\lambda)$ 는 complementary error function의 제1적분이다. 식(27)에서 n 값이 큰 항은 t 가 작을 때 기여분이 작으므로 초기의 농도 변화는 식(27)에서 첫번째 항만을 고려하여 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned}
 C(0,t) &= \frac{2I_0\sqrt{t}}{zFS\sqrt{\tilde{D}}} \left[\text{ierfc}(0) + \text{ierfc}\left(\frac{l}{\sqrt{\tilde{D}t}}\right) \right] \\
 &= \frac{2I_0}{zFS} \sqrt{\frac{t}{\pi\tilde{D}}} \quad t \ll \frac{l^2}{\tilde{D}}
 \end{aligned} \tag{28}$$

그리고, 이온의 intercalation에 따른 전극 재료의 부피변화를 무시하면, 다음과 같은 관계식이 만족되며,

$$\frac{\partial V_M}{\partial C} = 0, \quad dC = -\frac{d\delta}{V_M} \tag{29}$$

(28)식을 \sqrt{t} 로 미분하고, (29)식을 이용하면, 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{1}{V_M} \frac{d\delta}{d\sqrt{t}} = -\frac{2I_0}{zF\sqrt{\tilde{D}\pi}} \tag{30}$$

여기서, 조성에 따른 전극전위 E 의 관계를 고려하면, 식(30)으로부터 다음과 같은 관계식을 얻을 수 있고,

$$\frac{dE}{d\sqrt{t}} = -\frac{2V_M I_0}{zFS\sqrt{\tilde{D}\pi}} \frac{dE}{d\delta} \tag{31}$$

전극내의 이온의 확산 계수는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\tilde{D} = \frac{4}{\pi} \left(\frac{V_M}{zFS} \right)^2 \left[I_0 \frac{\left(\frac{dE}{d\delta} \right)}{\left(\frac{dE}{d\sqrt{t}} \right)} \right]^2, \quad t \ll \frac{l^2}{\tilde{D}} \tag{32}$$

ΔE_S 가 작을 경우, $dE/d\delta$ 가 거의 일정하다고 생각할

수 있기 때문에

$$\tilde{D} = \frac{4}{\pi} \left(\frac{m_B V_M}{S M_B} \right)^2 \left[I_0 \frac{\Delta E_S}{\tau_{on} \left(\frac{dE}{d\sqrt{t}} \right)} \right]^2 \quad (33)$$

와 같이 쓸 수 있고, 전류 인가 시간동안 $dE/d\sqrt{t}$ 가 거의 일정하면, 화학적 확산계수 \tilde{D} 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\tilde{D} = \frac{4}{\pi \tau_{on}} \left(\frac{m_B V_M}{S M_B} \right)^2 \left[\frac{\Delta E_S}{\Delta E_t} \right]^2 \left(\tau_{on} \ll \frac{l^2}{\tilde{D}} \right) \quad (34)$$

여기서 m_B 는 전극재료의 질량, S 와 l 은 시편의 면적과 두께, M_B 는 전극재료의 분자량, V_M 은 전극재료의 molar 부피, τ_{on} 은 전류인가 시간, I_0 는 인가전류값, ΔE_S 는 평형전위변화값, ΔE_t 는 IR drop을 제외한 전류인가 시간동안의 전극 전위의 변화값이다. 그러므로, 전극재료성질에 관계된 상수(V_M , M_B , m_B)와 전극재료의 기하학적인 parameter(S , l)를 알면, coulometric titration 곡선(E vs. δ)와 potential transient 곡선(E vs. \sqrt{t})으로부터 전극내에서 이동하는 이온의 화학적 확산계수(chemical diffusivity) \tilde{D} 를 구할 수 있다.

식(26)의 또다른 해는 다음과 같은 형태로 표현되며, 이는 긴 시간에서의 근사식을 얻는데 유용하다.

$$C(x,t) = C_0 + \frac{I_0 t}{zFSI} + \frac{I_0 t}{zFS\tilde{D}} \left[\frac{3(1-x)^2 - l^2}{6l^2} + \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 \tilde{D} t}{l^2} \cos \frac{n\pi(1-x)}{l}\right) \right] \quad (35)$$

t 가 클 때($t \gg l^2/\tilde{D}$), 식(35)로부터 표면에서 이온농도의 시간에 따른 변화는 다음식으로 표현되며,

$$C(0,t) = \frac{I_0 t}{zFSI} + \frac{I_0 l}{3zFS\tilde{D}} + C_0 \quad (36)$$

이것을 $t=0$ 일 때의 농도값으로 외삽(extrapolation)하면 농도와 전극 전위의 관계(E vs. δ)로부터

다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$(E(t) - E(t=0))_{t=0} = \frac{I_0 V_M}{3zFS\tilde{D}} \left(\frac{dE}{d\delta} \right) \quad (37)$$

Fig. 9(a)에 나타낸 것과 같이 전위(potential)가 초기에 시간에 따라 \sqrt{t} 에 비례하는 구간과 t 에 비례하는 구간에서 모두 화학적 확산계수를 얻는데 사용될 수 있다.

5.1.2 Potentiostatic Intermittent Titration Technique(PITT)

이 technique에서는 GITT와는 반대로 전극에 전압을 인가하여 전극 전위를 변화시키고, 이때 흐르는 전류의 시간에 따른 변화와, 전류값이 충분히 작아 질때까지 흐른 총 전하량으로부터 확산계수를 구한다. 개략적인 원리를 보여주는 그림을 Fig. 9(b)에 나타내었다. GITT와 마찬가지로 시간에 따른 전류변화 곡선에서 빗금친 부분으로부터 전극조성의 변화를 계산할 수 있다. PITT의 장점은 전극 전위를 조절하기 때문에 두상 평형 영역을 피할 수 있다는 것이다. 그러나, 전해질 및 전극의 IR drop을 인가하는 전위로부터 분리하기 어렵고 대개의 경우 전극/전해질 계면에 전하가 축적으로 인한 전류가 전체 전류 transient curve에 포함된다는 단점이 있다.

전극재료/전류집전체 계면과 전극재료/전해질 계면에서의 경계 조건과 전극재료내의 초기조건은 다음과 같다.

$$\text{초기조건 : } C(x,t) = C_0 (0 \leq x \leq l) \quad (38-1)$$

$$C(0,t) = C_s (t \geq 0)$$

$$\text{경계조건 : } \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=l} = 0 (t \geq 0) \quad (38-2)$$

이러한 조건에 대하여 Fick's 확산 제2법칙(식(26))을 풀면, 전극/전해질 계면에서의 전류는 다음과 같이 나타낼 수 있다^{36,37}.

$$I(t) = -zFS\tilde{D} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0}$$

$$= \frac{zFSC(x=0)\sqrt{\tilde{D}}}{\sqrt{\pi t}} \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \left[\exp\left(-\frac{(n+1)^2 l^2}{\tilde{D}t}\right) - \exp\left(-\frac{n^2 l^2}{\tilde{D}t}\right) \right] \quad (39)$$

초기에 전류변화에 대한 식은 첫번째 항(n=0)까지만을 고려함으로써 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$I(t) = \frac{zFSC(x=0)\sqrt{\tilde{D}}}{\sqrt{\pi t}} \left[\exp\left(-\frac{l^2}{\tilde{D}t}\right) - 1 \right] \approx \frac{zFSC(x=0)\sqrt{\tilde{D}}}{\sqrt{\pi t}}, t \ll \frac{l^2}{\tilde{D}} \quad (40)$$

윗식은 아래와 같이 시간에 따른 전류 변화율의 꼴로 나타낼 수 있으며,

$$\frac{dI}{d(1/\sqrt{t})} = \frac{zFSC(x=0)\sqrt{\tilde{D}}}{\sqrt{\pi}} \quad (41)$$

따라서, 화학적 확산 계수는 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$\tilde{D} = \frac{\pi}{zFSC(x=0)^2} \left(\frac{dI}{d(1/\sqrt{t})} \right)^2 \quad (42)$$

GITT에서와 마찬가지로 다른 형태의 해인 다음식(43)은 긴 시간에서의 근사식(44)를 얻는데 사용된다.

$$C(x,t) = C_o - (C(x=0) - C_o) \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{1}{2n+1} \sin \frac{(2n+1)\pi x}{2l} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 \tilde{D}t}{4l^2}\right) \right] \quad (43)$$

$$I(t) = zF\tilde{D} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{2zFS(C(x=0) - C_o)\tilde{D}}{l} \exp\left(-\frac{\pi^2 \tilde{D}t}{4l^2}\right) \quad (44)$$

식(44)에서 시간에 따른 전류의 logarithm의 변화 곡선의 기울기와 시편의 두께(l)로부터 화학적 확산 계수 \tilde{D} 를 결정할 수 있다.

5.2 Steady state technique(Electrochemical Impedance Spectroscopy(EIS))

Electrochemical impedance technique은 steady state technique으로서 transient technique에 비하여 전극에 가해지는 전압이나 전류의 크기가 작기 때문에 측정중의 시편의 변화를 최소화할 수 있다는 장점이 있다. 또한, 전극내의 이온 확산에 대한 정보 뿐만 아니라 전극/전해질 계면에서의 전하전달 및 흡착반응에 대한 정보도 동시에 얻을 수 있다. Fig. 8(c)에서 보는 바와 같이 전극/전해질 계면에서의 경계조건을 다음과 같이 조성 및 전류가 시간에 따라 sine과 진동을 한다고 가정하고 Fick's 제2법칙(식(26))을 풀면,

$$\text{초기조건 } \tilde{C}(x,t) = 0 (0 \leq x \leq l) \quad (45)$$

$$\tilde{C}(0,t) = \Delta C_o \exp(j\omega t) (t \geq 0)$$

경계조건

$$\left(\frac{\partial \tilde{C}}{\partial x} \right)_{x=l} = 0 (\geq 0) \quad (46)$$

전극/전해질 계면에서의 전류의 변화는 다음과 같이 표현된다.

$$\tilde{i} = -zSF\tilde{D} \left[\frac{\partial \tilde{C}(x,t)}{\partial x} \right]_{x=0} = \Delta C_o \exp(j\omega t) \tanh \sqrt{\frac{j\omega l^2}{\tilde{D}}} \quad (47)$$

전기화학적 impedance는 전류변화에 대한 전압 변화의 비이므로 전극내의 확산에 대한 Warburg impedance는 다음식과 같이 표현될 수 있다.³⁸⁾

$$Z_w = \frac{\tilde{E}}{\tilde{i}} = \left[\frac{\partial E}{\partial \delta} \right]_{x=0} \frac{V_m l}{zF\tilde{D}} \frac{\coth \sqrt{\frac{j\omega l^2}{\tilde{D}}}}{\sqrt{\frac{j\omega l^2}{\tilde{D}}}} = \sigma \frac{l^2}{\tilde{D}} \frac{\coth(\sqrt{j\omega\tau_D})}{\sqrt{j\omega\tau_D}}, \tau_D = \frac{l^2}{\tilde{D}} \quad (48)$$

여기서 σ 는 Warburg계수(coefficient), ω 는 angular 주파수이다. 고주파수 영역($\omega \gg l^2/D$)에서 coth 함

수의 값은 1로 수렴하므로 식(48)은 다음과 같은 식으로 근사되며,

$$Z_w \approx \sigma \frac{l^2}{\tilde{D}} \frac{1}{\sqrt{j\omega\tau_D}} = \frac{\sigma}{\sqrt{\tilde{D}}} \frac{1}{\sqrt{j\omega}} \quad (49)$$

$$= \frac{V_m}{zFS} \left[\frac{\partial E}{\partial \delta} \right]_{x=0} \frac{1}{\sqrt{j\omega}} \frac{1}{\sqrt{\tilde{D}}}$$

impedance 측정결과(Z_w vs. $\omega^{-1/2}$)로부터 얻어지는 값($\sigma/\sqrt{\tilde{D}}$)과 조성에 따른 평형 전극 전위곡선의 기울기($\partial E/\partial \delta$)로부터 확산계수 \tilde{D} 를 구할 수 있다. 측정 주파수가 감소함에 따라 impedance spectrum의 천이가 일어나는데, impedance 복소평면상에서 고주파수 범위에서 확산에 의한 $\pi/4$ 의 기울기를 갖는 Warburg impedance가 나타나는 반면, 저주파수 범위($\omega \ll l^2/\tilde{D}$)에서는 전극 재료/전류 집전체 계면에서 확산종(diffusion species)의 집적 효과에 의한 실수축에 수직인 capacitive impedance가 나타난다. 식(48)을 급수전개하여 impedance Z_w 는 하나의 resistor(R_L)와 하나의 capacitor(C_L)가 직렬로 연결된 것으로 근사가 가능하다. 이때, capacitance 값(C_L)과 resistor 값(R_L)사이에는 다음과 같은 관계가 성립된다.

$$R_L C_L = \frac{\tau_D}{3}, \quad C_L = \frac{1}{\sigma} \tau_D = \frac{l^2}{\tilde{D}} \quad (50)$$

따라서 전극의 두께(l)를 알면 측정된 R_L 과 C_L 값으로부터, 확산계수 \tilde{D} 를 결정할 수 있다.

6. 요약 및 결론

고성능 2차전지의 전극 재료로서 intercalation 화합물은 결정구조적으로 격자내에 guest이온이 들어갈 수 있는 충분한 자리와 그 자리를 연결시키는 통로가 있어야 하며, 동시에 이온의 전하를 상쇄시키는 전자가 들어갈 수 있는 낮은 에너지준위나 band를 가지고 있어야 한다. Intercalation 화합물의 전자 전도도 등의 전기적 성질은 host를 이루는 전

이금속의 d-전자 band 구조에 의한 영향을 받으며, guest 이온 함량에 따른 결정구조 및 격자 상수변화 등이 기하학적 요인에 의해서도 크게 변화할 수 있다.

Intercalation 반응에 대한 속도론적 접근은 주로 전극내에서의 이온 확산에만 집중되어 왔으며, 전극/전해질 계면에서의 전하 전달과정이나 흡착과정에 대한 연구는 많지 않다. 이러한 계면반응은 intercalation 화합물을 고체 박막 전지, catalyst, 화학 sensor 등에 응용하려고 할 때 매우 중요하므로 앞으로 이에 대한 체계적인 연구가 필요할 것이다.

참 고 문 헌

1. M. S. Whittingham, *Prog. Solid State Chem.*, **12**, 41 (1978).
2. P. G. Dickens and M. S. Whittingham, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 1226 (1965).
3. K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, **15**, 783 (1980).
4. J. Bludska, J. Vondrak, P. Stopka, and I. Jakubec, *J. Power Sources*, **39**, 313 (1992).
5. E. Rossen, J. N. Reimers, and J. R. Dahn, *Solid State Ionics*, **62**, 53 (1993).
6. J. R. Dahn, U. Von Sacken, and C. A. Michal, *Solid State Ionics*, **44**, 87 (1990).
7. T. Ohzuku, A. Ueda, and M. Nagayama, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1862 (1993).
8. J. B. Goodenough, "Designing a Solid Electrolyte IV. Designing a Reversible Electrode" in *Solid State Microbatteries*, J. R. Akridge, and M. Balkanski(ed.), p. 213, Plenum Press, New York and London, 1990.
9. R. W. G. Wykoff, "Crystal Structures", Vol. 1-5 New York, John Wiley & Sons, 1963-1968.
10. B. Zachau-Christiansen, K. West, T. Jacobsen and S. Atlung, *Solid State Ionics*, **40/41**, 580 (1990)

11. J. M. Tarascon, E. Wang, F. K. Shokoohi, W. R. McKinnon, and S. Colson, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2859 (1991).
12. J. M. Tarascon, and D. Guymard, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2864 (1991).
13. F. K. Shokoohi, J. M. Tarascon, B. J. Wilkens, D. Guymard, and C. C. Liang, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 1845 (1992).
14. K. West, "Intercalation Compounds : Metal Ions in Chalcogenide and Oxide Hosts", in High Conductivity Solid Ionic Conductors : Recent Trends and Applications, T. Takahashi(ed.), p. 447, World Scientific Publishing Co., Singapore, 1989.
15. B. Y. Liaw, I. D. Raistrick, and R. A. Huggins, *Solid Ionics*, **45**, 323 (1992).
16. K. West, B. Zachau-Christiansen, T. Jacobsen, and S. Atlung, *J. Power Sources*, **14**, 235 (1985).
17. N. Machida, R. Fuchida, and T. Minami, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2133 (1988).
18. Y. Sakurai and J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 791 (1988).
19. C. Delmas, S. Brethes and M. Menetrier, *J. Power Sources*, **34**, 113 (1991).
20. A. J. Mark, I. D. Raistrick, and R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 776 (1983).
21. J. B. Goodenough, Progress in Solid State Chemistry, H. Reiss(ed.), Vol. 5, p. 279, Pergamon Press, Oxford, 1971.
22. C. Delmas and I. Saadoun, *Solid State Ionics*, **53/56**, 370 (1992).
23. D. Than, J. Molenda, and A. Stoklosa, *Electrochim. Acta*, **36**, 1555 (1991).
24. W. Y. Liang, *Mater. Sci. & Eng.*, **B3**, 138 (1989).
25. M. B. Armand, "Intercalation Electrodes", in Materials for Advanced Batteries D. W. Murphy, J. Broadhead, and B. C. H. Steele(ed.), p. 145, Plenum Press, New York, U. S. A., 1980.
26. K. West, B. Zachau-Christiansen, T. Jacobsen, and S. Skaarup, "Lithium Intercalation in Oxides : EMF Related to Structure and Chemistry", in Solid State Ionics III, G. A. Nazri, J. M. Tarascon and M. Armand(ed.), p. 39, Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania, U. S. A., 1993.
27. I. D. Raistrick, *Solid State Ionics*, **9/10**, 425 (1983).
28. J. Farcy, R. Messina, and J. Perichon, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1337 (1990).
29. M. G. S. R. Thomas, P. G. Bruce, and J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1521 (1985).
30. P. G. Bruce and M. Y. Saida, *Solid State Ionics*, **51**, 187/190 (1992).
31. J. Crank, "The Mathematics of Diffusion", 2nd ed., p. 44, Clarendon Press, Oxford, 1975.
32. W. R. McKinnon and R. R. Haering, "Physical Mechanisms of Intercalation" in Modern Aspects of Electrochemistry, R. E. White, J. O'M. Bockris, and B. E. Conway, Vol. 15, p. 235, Plenum Press, New York, 1983.
33. J. Crank, "The Mathematics of Diffusion", 2nd ed., p. 310, Clarendon Press, Oxford, 1975.
34. W. Weppner and R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1569 (1977).
35. C. J. Wen, B. A. Boukamp, and R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 2258 (1979).
36. A. H. Thompson, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 608 (1979).
37. A. H. Thompson, *Rev. Sci. Instrum.*, **54**, 229 (1983).
38. C. Ho, I. D. Raistrick, and R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 343 (1980).