

AR001-3-00-00

21C Frontier

차세대소재성형기술개발사업

Advanced Materials Processing Program

에너지 저장체용 다공성 전극의 전기화학적 제조 및 기공
제어 기술 개발

Development in electrochemical methods
to prepare porous electrodes and to control
their porosity for energy reservoir

한국과학기술원

과 학 기 술 부

제 출 문

과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 “21C Frontier 차세대소재성형기술개발사업 에너지 저장체용 다공성 전극의 전기화학적 제조 및 기공 제어 기술 개발” 과제의 보고서로 제출합니다.

2004. 7. 28

주관연구기관명 : 한국과학기술원
주관연구책임자 : 변 수 일
연 구 원 : 박진주, 이승복
" : 나경환, 고주영
" : 이종원, 정규남
" : 이경자, 이성재
" : 김영후, 김주식
" : 오종수, 장태석
" : 김창희

보고서 초록

과제번호	AR001-3-00-00	총연구 기간	(2001.10.1~2004.6.30)	단계 구분	1단계/총3단계
연구사업명	중사업명	21세기 프론티어연구개발사업			
	세부사업명	차세대소재성형기술개발사업			
연구과제명	에너지 저장체용 다공성 전극의 전기화학적 제조 및 기공 제어 기술 개발				
주관연구 책임자	변 수 일	해당 단계 참여연구원	총 : 14 명 내부 : 1 명 외부 : 13 명	해당 단계 연구비	정부: 105,000 천원 민간: 0 천원 계 : 105,000 천원
주관연구기관 및 소속부서명	한국과학기술원 신소재공학과		참여기업명	.	
협동(공동) 연구기관	.		협동(공동) 연구책임자	.	
위탁연구기관1	.		위탁연구책임자1	.	
위탁연구기관2	.		위탁연구책임자2	.	
위탁연구기관3	.		위탁연구책임자3	.	
요 약				보고서 면수	48
<ul style="list-style-type: none"> - 다공성 분말의 기공 특성이 전기화학적 방법에 의해 효과적으로 제어될 수 있음에 착안하여 전기화학적 방법에 의한 에너지 저장체용 다공성 부품의 제조 기술과 평가 기술을 확립하고자 하였다. - 리튬 이차 전지의 캐소드로 사용되는 V_2O_5 전극을 전기도금법으로 제조하고 동시에 제조 조건 변화에 의해 기공 특성을 제어하였다. - 전극 내 기공 구조를 프랙탈 차원을 이용하여 정량화하였다. - 기공 구조 정량화에 의해 전극의 기공 구조와 에너지 저장 특성간의 상관관계를 규명할 수 있었다. - 전극의 에너지 저장 특성 향상을 위한 전극의 기공 구조 최적화 조건을 제시하였다. - 본 연구를 통해 12 편의 국외 SCI 논문 게재, 12 건의 국내학술발표, 8 건의 국외학술발표의 우수한 성과를 보였다. - 본 연구의 결과로부터 에너지 저장용 전지 및 커패시터 분야의 지적재산권 확보, 전지기술 종합개발능력 향상 및 원천기술확보를 통한 국제 경쟁력 강화의 효과를 기대할 수 있다. - 본 연구를 통해 얻은 전극내 기공의 전기화학적 평가 및 해석 기술은 리튬 이차 전지 및 초용량 커패시터를 양산중인 국내 대기업체나 전지관련 벤처업체들과의 공동연구를 통해 더욱 발전시켜 실제 양산된 제품의 특성 테스트용 장비나 상용 소프트웨어로 적용할 수 있다. 					
색 인 어	한글	에너지 저장체, 다공성 전극, 전기화학적 방법, 프랙탈, 기공 제어			
	영어	energy reservoir, porous electrode, electrochemical method, fractal, control of porosity			

요 약 문

I. 제 목

- 에너지 저장체용 다공성 전극의 전기화학적 제조 및 기공 제어 기술 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

- 다공성 분말의 기공 특성이 전기화학적 방법에 의해 효과적으로 제어될 수 있음에 착안하여 전기화학적 방법에 의한 에너지 저장체용 다공성 전극의 제조 기술과 평가 기술을 확립하고자 함

III. 연구개발의 내용 및 범위

- 다공성 금속 산화물 전극의 전기화학적 제조 기술 확립
- 다공성 금속 산화물 전극내 기공의 전기화학적 평가 및 해석 기술 확립
- 다공성 금속 산화물 전극의 기공 제어 및 최적화 조건 확립

IV. 연구개발결과

- 리튬 이차 전지의 캐소드로 사용되는 V_2O_5 전극을 전기도금법으로 제조 하고 동시에 제조 조건 변화에 의해 기공 특성을 제어하였음
- 전극 내 기공 구조를 프랙탈 차원을 이용하여 정량화하였음
- 전극의 기공 구조와 에너지 저장 특성간의 상관관계를 규명하였음
- 전극의 에너지 저장 특성 향상을 위한 전극의 기공 구조 최적화 조건을 제시하였음
- 국외 SCI 논문 게재: 12 편
- 국내학술발표: 12 건
- 국외학술발표: 8 건

V. 연구개발결과의 활용계획

- 다공성 전극의 전기화학적 제조 및 기공 제어 기술은 리튬 이차 전지 및 초용량 커패시터의 생산 공정으로 발전
- 다공성 전극의 전기화학적 특성 해석 기술은 실제 양산되는 에너지 저장체 용 전극의 특성 테스트용 장비나 소프트웨어에 적용

S U M M A R Y

I. Title of the research

- Development in electrochemical methods to prepare porous electrodes and to control their porosity for energy reservoir

II. Purpose and necessity of the research

- This work is aimed at development in electrochemical methods to prepare porous electrodes and to control their porosity for energy reservoir, based on fact that the porosity of porous powders is effectively controlled by electrochemical methods.

III. The contents and scope of the research

- Development in electrochemical methods to prepare porous metallic oxide electrodes
- Development in electrochemical methods to evaluate and analysis the porosity of porous metallic oxide electrodes
- Development in methods to control and optimize the porosity of porous metallic oxide electrodes

IV. The research results

- Electrodeposition of V_2O_5 used as a cathode for lithium secondary battery and control of its porosity by varying the electrodeposition condition
- Quantification of pore structure in terms of fractal dimension
- Elucidation of relationship between pore structure and energy storage properties
- Optimization of pore structure for improvement of energy storage properties
- Publication of SCI paper: 12
- Presentation at domestic conference: 12
- Presentation at international conference: 8

V. Possible applicability of the research

- Electrochemical methods to prepare porous electrodes and to control their porosity have an application to manufacturing process for lithium secondary battery and supercapacitor.
- Electrochemical methods to analysis and evaluate the porosity of porous electrodes have an application to test machine and software for porous electrodes for energy reservoir.

C O N T E N T S

Chapter 1. Introduction of the research -----	9
1. Background and necessity of the research -----	9
2. Purpose and contents of the research -----	9
Chapter 2. State of the domestic and foreign art -----	11
1. State of the domestic and foreign art -----	11
2. Comparison between domestic and foreign technological levels -----	12
Chapter 3. Contents and results of the research -----	14
1. 1st year: development in electrochemical methods to prepare porous metallic oxide electrodes -----	14
2. 2nd year: development in electrochemical methods to evaluate and analysis the porosity of porous metallic oxide electrodes -----	22
3. 3rd year: development in methods to control and optimize the porosity of porous metallic oxide electrodes -----	33
Chapter 4. Achievements and Contributions -----	41
1. 1st year: development in electrochemical methods to prepare porous metallic oxide electrodes -----	41
2. 2nd year: development in electrochemical methods to evaluate and analysis the porosity of porous metallic oxide electrodes -----	42
3. 3rd year: development in methods to control and optimize the porosity of porous metallic oxide electrodes -----	43

Chapter 5. Application of the research -----	44
1. Application to industry -----	44
2. Necessity of additional research -----	44
3. Application to other research -----	44
Chapter 6. Scientific Information from Abroad -----	45
1. Electrochemical methods to prepare porous electrodes and to control their porosity for energy reservoir --	45
2. Methods to evaluate and analysis the porosity of porous electrodes for energy reservoir -----	45
Chapter 7. References -----	47

목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요 -----	9
1. 연구의 배경 및 필요성 -----	9
2. 연구목표 및 내용 -----	9
제 2 장 국내외 기술개발 현황 -----	11
1. 국내·외 기술개발 현황 -----	11
2. 국내·외 기술개발 수준 비교 -----	12
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과 -----	14
1. 1차년도: 다공성 금속 산화물 전극의 전기화학적 제조 기술 확립 -----	14
2. 2차년도: 다공성 금속 산화물 전극내 기공의 전기화학적 평가 및 해석 기술 확립 -----	22
3. 3차년도: 다공성 금속 산화물 전극의 기공 제어 및 최적화 조건 확립 --	33
제 4 장 연구개발목표의 달성도 및 대외기여도 -----	41
1. 1차년도: 다공성 금속 산화물 전극의 전기화학적 제조 기술 확립 -----	41
2. 2차년도: 다공성 금속 산화물 전극내 기공의 전기화학적 평가 및 해석 기술 확립 -----	42
3. 3차년도: 다공성 금속 산화물 전극의 기공 제어 및 최적화 조건 확립 --	43
제 5 장 연구개발결과의 활용계획 -----	44
1. 기업화 추진방안 -----	44
2. 추가연구의 필요성 -----	44
3. 타연구에의 응용 -----	44
제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보 -----	45
1. 에너지 저장체용 다공성 전극의 전기화학적 제조 및 기공 제어 기술 -	45
2. 에너지 저장체용 다공성 전극의 평가 및 해석 기술 -----	45
제 7 장 참고문헌 -----	47

제 1 장 연구개발과제의 개요

1. 연구의 배경 및 필요성

다공성 분말형태의 금속 및 산화물 재료들은 이미 오래전부터 기계 및 전자 부품으로 활용되고 있으며, 에너지 저장체용 전극 부품으로도 광범위하게 활용되고 있다. 그러나 에너지 저장체용 전극 부품에 관한 현재 기술 수준은 단순히 다공성 분말의 기공을 극대화하여 표면적을 넓혀 에너지 저장 효율을 향상시키려는 연구에 국한되어 있으며, 기공 내로의 이온 이동 특성과 기공의 부피 및 크기 분포를 구체적으로 제어하려는 시도는 없었다. 이에 본 연구에서는 다공성 분말의 기공 특성이 전기화학적 방법에 의해 효과적으로 제어될 수 있음에 착안하여 전기화학적 방법에 의한 에너지 저장체용 다공성 부품의 제조 기술과 평가 기술을 확립하고자 한다.

2. 연구목표 및 내용

가. 최종목표

: 전기화학적 방법으로 제조된 에너지 저장체용 다공성 금속 산화물 전극의 기공 특성 제어 및 최적화를 통한 에너지 저장 특성의 향상

나. 연차별 목표 및 연구개발내용

(1) 1차년도: 다공성 금속 산화물 전극의 전기화학적 제조 기술 확립

세부연구목표	연구개발 내용 및 범위
계획수립 및 문헌조사	○ 계획수립 및 문헌조사
모델 시스템용 전극 및 제조방법 선정	○ 전극의 전기화학적 제조 가능성을 전기화학실험을 통해 조사
모델 전극용 금속집전체 전처리공정 개발	○ 금속집전체 선정 및 표면처리 방법 모색
전해질 선정 및 전극 제조 조건 확립	○ 전해질의 농도 및 pH 에 따른 electrolytic V_2O_5 film 성질 변화 조사 ○ Electrolytic V_2O_5 film 제조를 위한 최적의 전해질 농도와 pH 결정
모델 전극의 전기화학적 제조	○ Electrolytic V_2O_5 film 의 질량변화 ($\mu\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$) 및 deposition rate (nm h^{-1}) 조사 및 제어 ○ Electrolytic V_2O_5 film 의 물리화학적, 전기화학적 특성 평가 ○ Electrolytic V_2O_5 film 의 표면특성 조사
보고서 작성	○ 보고서 작성

(2) 2차년도: 다공성 금속 산화물 전극내 기공의 전기화학적 평가 및 해석 기술 확립

세부연구목표	연구개발 내용 및 범위
다공성 전극내 기공 관찰	<ul style="list-style-type: none"> ○ 전극내 기공의 크기 측정 ○ 전극내 기공의 크기 분포 및 위치 분포 측정
다공성 전극내 기공 구조 정량화 모델 확립	<ul style="list-style-type: none"> ○ 전극의 프랙탈차원과 기공 구조와의 관계를 이론적으로 규명
기공 구조 정량화 모델을 통한 기공 관찰 결과 해석	<ul style="list-style-type: none"> ○ 기공 관찰 결과의 컴퓨터 시뮬레이션을 통한 프랙탈차원 결정 방법 확립 ○ 전극내 기공 구조에 의한 전기화학실험 결과를 프랙탈차원을 이용한 컴퓨터 시뮬레이션으로 이론적으로 예측
전기화학실험 및 해석	<ul style="list-style-type: none"> ○ 전기화학실험 결과와 기공 구조에 의한 이론적 예상 결과를 비교 분석
전극의 기공 구조가 에너지 특성에 미치는 영향 조사	<ul style="list-style-type: none"> ○ 기공 구조가 에너지 특성에 미치는 영향을 전기화학실험 결과의 비교 분석을 통해 조사

(3) 3차년도: 다공성 금속 산화물 전극의 기공 제어 및 최적화 조건 확립

세부연구목표	연구개발 내용 및 범위
전극 제조 조건 변화에 의한 전극내 기공 제어 기술 확립	<ul style="list-style-type: none"> ○ 전기화학적 방법에 의한 다공성 금속 산화물 전극 제조시 기공 제어
전극의 프랙탈차원 결정에 의한 전극내 기공 구조 정량화	<ul style="list-style-type: none"> ○ 삼각분할법 (triangulation method) 과 길이-면적법 (perimeter-area method) 을 이용한 전극의 프랙탈차원 결정
특정 기공 구조를 갖는 전극의 에너지 저장 특성 평가	<ul style="list-style-type: none"> ○ 순환 포텐셜 전류법, 정전류 충방전 실험, 정전압 전류추이법, 교류 임피던스 스펙트로스코피를 이용한 전극의 에너지 저장 특성 평가
전극의 프랙탈차원과 전극의 에너지 저장 특성간의 상관관계 규명	<ul style="list-style-type: none"> ○ 전극의 프랙탈차원과 전극의 충방전 용량, 충방전 가역성, 충방전 cyclability 와의 상관관계 규명
전극의 에너지 저장 특성 최대화를 위한 기공 구조 탐색	<ul style="list-style-type: none"> ○ 충방전 용량, 충방전 가역성, 충방전 cyclability 향상을 위한 최적의 기공 구조 및 이에 해당하는 전극 제조 조건 확립

제 2 장 국내외 기술개발 현황

1. 국내·외 기술개발 현황

가. 국내·외 타 연구기관

(1) 에너지 저장체용 다공성 활물질 분말 제조 기술

- 이미 상용화된 전해 커패시터 및 리튬 이차 전지, Ni-MH 전지용 전극 활물질 제조 기술의 경우 국외 타 연구기관 (Sony Energytec, Matsushita, Sanyo, A & TB, Yuasa 등 (일본), Belcore, Valance Technology Co. 등 (미국), VARTA (독일), Moli Energy (캐나다), SAFT (프랑스)) 에 의해 수십 년 전부터 개발되어왔으며, 현재 거의 확립된 상태이다.
- 국내 타 연구기관 (삼성 SDI, LG 화학 등) 에서도 수 년 전부터 이에 대한 연구를 수행하였으나, 국내 여건상 실제 전극 활물질 제조를 상용화하지는 않고 있다. 최근 들어 제스이캠에서 리튬 이차 전지용 전극 활물질인 LiCoO_2 분말을 국산화하고 양산 체제 구축에 나선 상태이다.

(2) 에너지 저장체용 다공성 전극 제조 기술

- 전극 활물질 분말을 도전제 및 결합제와 혼합하여 금속전도체에 도포하여 다공성 전극을 제조하는 기술은 국내·외 타 연구기관에 의해 이미 상용화되었다.
- 그러나 다공성 전극의 전기화학적 제조 기술은 전해 커패시터용 전극 부품을 제외하고는 국내·외 타 연구기관에 의해 상용화된 바가 없다. 다공성 전극의 기공 제어 또한 단순한 전기화학적 활성 표면적 증가에 초점을 맞춘 상태이며, 전해질 및 전극 기공내의 이온 전도를 좌우하는 기공의 모양, 크기, 분포를 제어하려는 시도 또한 전무한 상태이다.

(3) 에너지 저장체용 다공성 전극 평가 기술

- 에너지 저장체용 다공성 전극의 전기화학적 평가 기술은 기존의 전기화학적 제반 실험이 주로 사용되어왔다. 충방전 특성 및 저항특성을 간단히 평가할 수 있는 정전류·정전압 충방전 실험과 교류 임피던스 실험 등에 국한 되었으며, 다공성 전극의 기공에 관한 정보를 얻기 위한 전기화학적 모델을 바탕으로 한 해석기술을 개발하려는 시도는 없었다.

나. 당 연구기관

: 한국과학기술원 신소재공학과 부식 및 계면 전기화학 연구실

(1) 에너지 저장체용 다공성 활물질 분말 제조 기술

- 정보통신 기기용 소형 리튬 이차 전지 전극재료에 대한 개발 (정보통신부 지원), 전기자동차용 리튬 이차 전지 전극재료에 대한 개발 (G7, 산자부 지원) 등을 통해 전이금속 산화물 활물질 분말 제조 기술을 확보하여 국내·외 특허를 취득한 상태이나, 국내 기업과 연계하여 상용화된 사례는 없다.

(2) 에너지 저장체용 다공성 전극 제조 기술

- 전해 커패시터용 다공질 알루미늄 산화물 전극의 경우 전기화학적 표면적 제어 기술을 확보하여 국내·외 특허를 취득한 상태이나, 이를 응용하여 타 에너지 저장체용 전극 제조에 활용된 사례는 없다.

(3) 에너지 저장체용 다공성 전극 평가 기술

- 소형 이차 전지 및 전해 커패시터, 초용량 커패시터, 연료 전지용 다공질 전극의 전해질/전극 계면 특성 및 에너지 저장 특성에 관한 해석 방법은 이미 확립된 상태이며, 수년간 해외 저명 학술지에 발표하여 세계적으로 인정받은 상태이다.
- 최근 들어 다공성 전극의 micro-, nano- 단위의 기공을 제어하고 기공의 모양 및 크기 분포에 따른 전기화학적 특성 변화를 전송선 모델 (transmission line model) 및 프랙탈 이론 (fractal theory) 등을 이용하여 해석하려는 시도가 활발히 진행 중이며, 초용량 커패시터 및 이차 전지용 전극 재료의 경우 일부 해석 기술을 해외 저명 학술지를 통해 발표하여 인정받고 있다.

2. 국내·외 기술개발 수준 비교

가. 에너지 저장체용 다공성 활물질 분말 제조 기술

원천기술 확보 (특허 및 논문)	국외	■	■	■	■	■
	국내	■	■	■	□	□
사업화 정도	국외	■	■	■	■	■
	국내	■	□	□	□	□
기술 수준 (선진국 대비 %)		20	40	60	80	100

나. 에너지 저장체용 다공성 전극 제조 기술

원천기술 확보 (특허 및 논문)	국외	[Blacked out]				
	국내	[Blacked out]				
사업화 정도	국외	[Blacked out]				
	국내	[Blacked out]				
기술 수준 (선진국 대비 %)		20	40	60	80	100

다. 에너지 저장체용 다공성 전극 기공 제어 및 평가 기술

원천기술 확보 (특허 및 논문)	국외	[Blacked out]				
	국내	[Blacked out]				
사업화 정도	국외	[Blacked out]				
	국내	[Blacked out]				
기술 수준 (선진국 대비 %)		20	40	60	80	100

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

1. 1차년도: 다공성 금속 산화물 전극의 전기화학적 제조 기술 확립

가. Electrolytic V_2O_5 film 전극용 금속집전체 전처리공정 개발

- (1) 금속집전체 선정
 - 400 nm-thick Pt/polished Al_2O_3 substrate

나. 전해질 선정 및 전극 제조 조건 확립

- (1) 전해질 선정
 - 0.1 M $VOSO_4$ aqueous solution
 - : 10 wt% H_2SO_4 첨가에 의해 pH = 1.75 ~ 1.8 조절
- (2) 전기화학 셀 제작
 - Working electrode
 - : 금속집전체 (Pt/polished Al_2O_3 substrate)
 - Reference electrode
 - : Saturated calomel electrode (SCE)
 - Counter electrode
 - : Pt wire
 - Electrolyte
 - : 0.1 M $VOSO_4$ aqueous solution (pH = 1.75 ~ 1.8)
- (3) 전극 제조 조건
 - 온도: 상온 (25°C)
 - 정전압조건 (potentiostatic condition)
 - : 1.5 V(SCE) 의 일정한 형성 전압 (formation potential) 을 전기화학 셀에 가함.
 - Electrodeposition 시간: 3 시간
- (4) 전극 제조 후처리
 - 25, 100, 240 °C 의 온도에서 진공분위기에서 1 시간동안 건조

다. Electrodeposition 방법에 의한 V_2O_5 film 의 제조

- (1) Electrolytic V_2O_5 film 의 electrodeposition mechanism
 - ① VO^{2+} 의 산화: $2VO^{2+} + 2H_2O = 2VO_2^+ + 4H^+ + 2e$
 - ② V_2O_5 의 침전: $2VO_2^+ + H_2O = V_2O_5 + 2H^+$

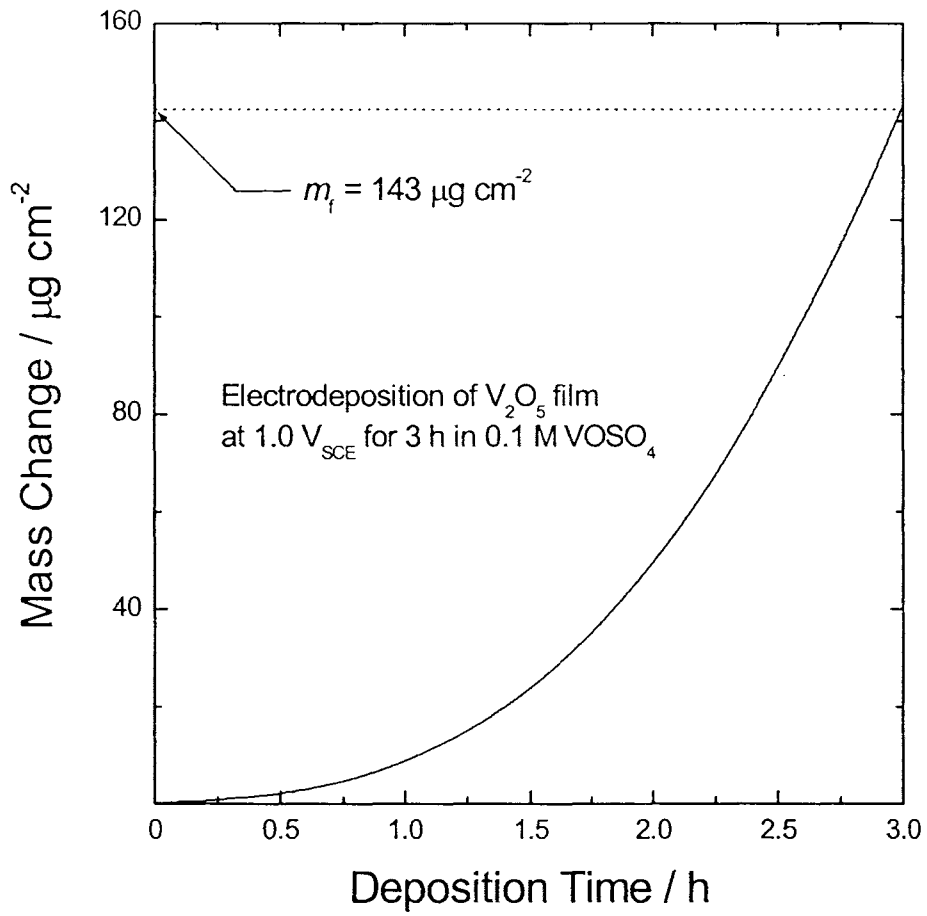


그림 1. Electrodeposition 동안 V_2O_5 film 의 질량 변화.

(2) Electrodeposition 시간에 따른 전극의 질량 변화 측정

- 그림 1 은 Electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) 을 이용하여 측정한 electrodeposition 동안 V_2O_5 film 전극의 질량변화이다. pH = 1.75 ~ 1.8 인 0.1 M $VOSO_4$ 용액내에서 1.5 V(SCE) 의 형성 전압을 전기화학 셀에 가하여 V_2O_5 film 을 electrodeposition 시켰을 때, 시간이 증가함에 따라 금속집전체 위에 생성된 V_2O_5 film 의 질량 증가량이 점점 증가하며, 약 3 시간이 지난 후에 약 $143 \mu\text{g cm}^{-2}$ 정도의 V_2O_5 가 금속집전체 위에 생성되고 있음을 알 수 있다.

라. 제조된 electrolytic V_2O_5 film 의 물리화학적 특성 평가

(1) 결정성 평가 (X-선 회절 실험)

- 그림 2 는 electrolytic V_2O_5 film 의 X-선 회절 패턴으로 약 $17 \sim 18^\circ$ 부근에서 넓게 퍼진 (001) peak 이 관찰된다. 이로부터 제조된 V_2O_5 film 이 아주 낮은 결정성을 가지는 비정질 구조임을 알 수 있다.
- Electrolytic V_2O_5 film 의 (001) peak 이 후처리 공정의 온도가 높아짐에 따라 더 큰 scanning angle 에서 나타난다. 이는 후처리 공정 동안 물의 함량이 줄어들었기 때문으로 사료되며 이로부터 V_2O_5 film 의 interlayer distance 가 물의 함량에 따라 매우 크게 영향을 받는다는 것을 알 수 있다.

(2) 두께 측정 및 film 단면관찰 (SEM)

- 그림 3 은 electrolytic V_2O_5 film 의 SEM 단면 사진이다. 매우 매끄러운 표면을 가진 Al_2O_3 위에 약 400 nm 의 Pt film 이 존재하고 그 위에 약 300 nm 의 electrolytic V_2O_5 film 이 존재함을 알 수 있다.

마. 제조된 electrolytic V_2O_5 film 의 전기화학적 특성 평가

(1) 전기화학 셀 구성

- Working electrode: Electrolytic V_2O_5 film electrode
- Reference & counter electrode: Lithium foil
- Electrolyte: 1 M $LiClO_4$ -PC solution

(2) 충방전 특성 조사 (Galvanostatic charge/discharge experiment)

- 그림 4 는 1 M $LiClO_4$ 용액내에서 $20 \mu\text{A cm}^{-2}$ 과 $50 \mu\text{A cm}^{-2}$ 의 constant current density 를 전기화학 셀에 인가하여 얻은 electrolytic V_2O_5 film 의 충방전 곡선이다. $2.0 \sim 4.0 V_{Li/Li+}$ 사이의 전압을 나타내며 특별한 전압평탄영역 (potential plateau) 을 보이지 않는다. 이것은 X-선 회절 패턴으로부터 얻은 electrolytic V_2O_5 film 이 비정질이라는 사실과 일맥상통한다.

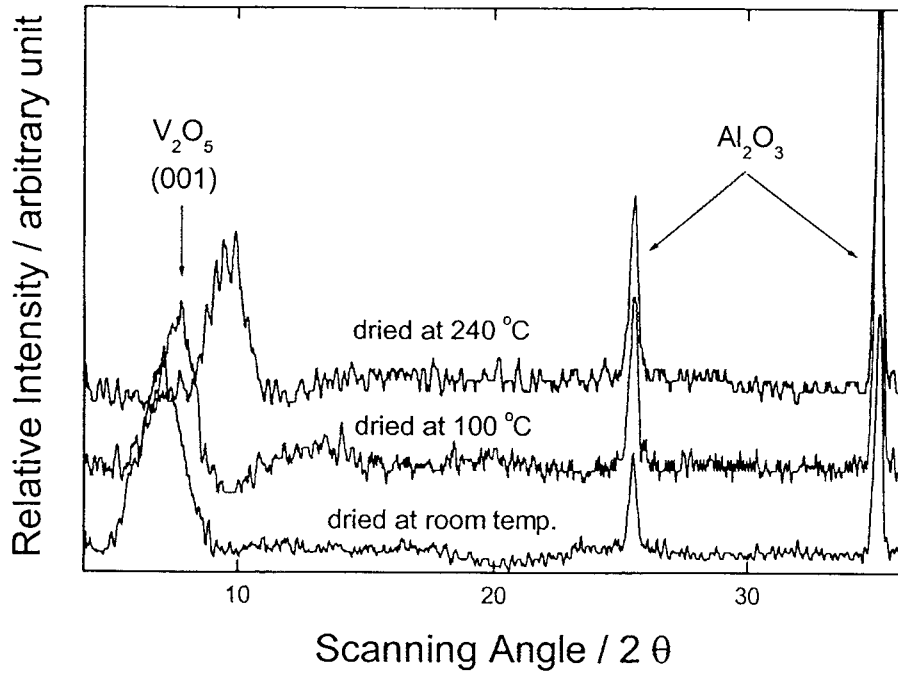


그림 2. Electrolytic V₂O₅ film 의 X-선 회절 패턴.

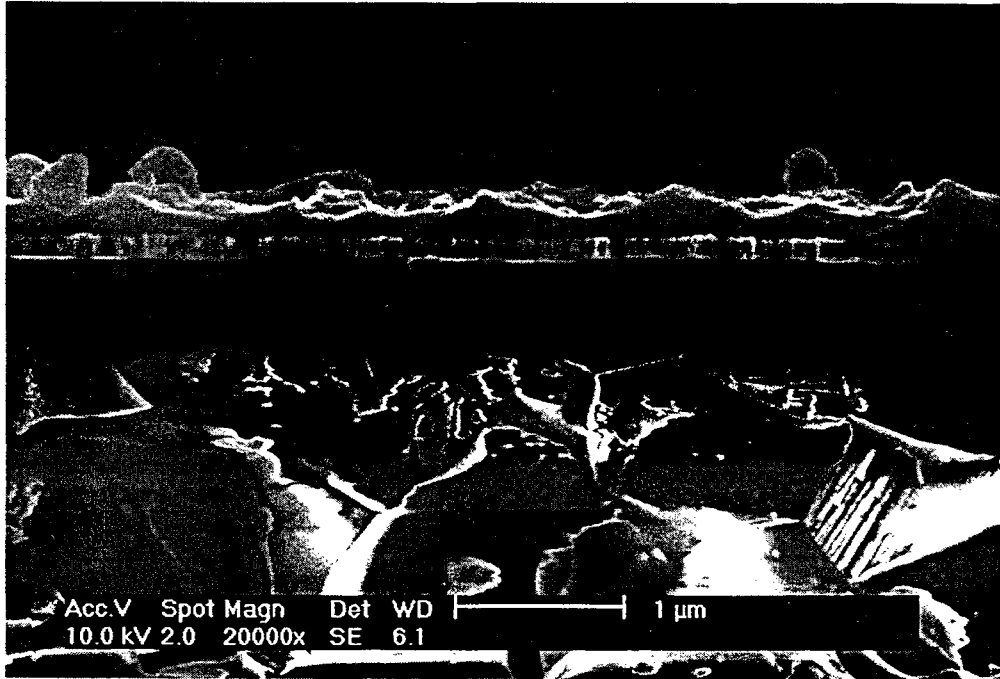


그림 3. Electrolytic V₂O₅ film 의 SEM 단면 사진.

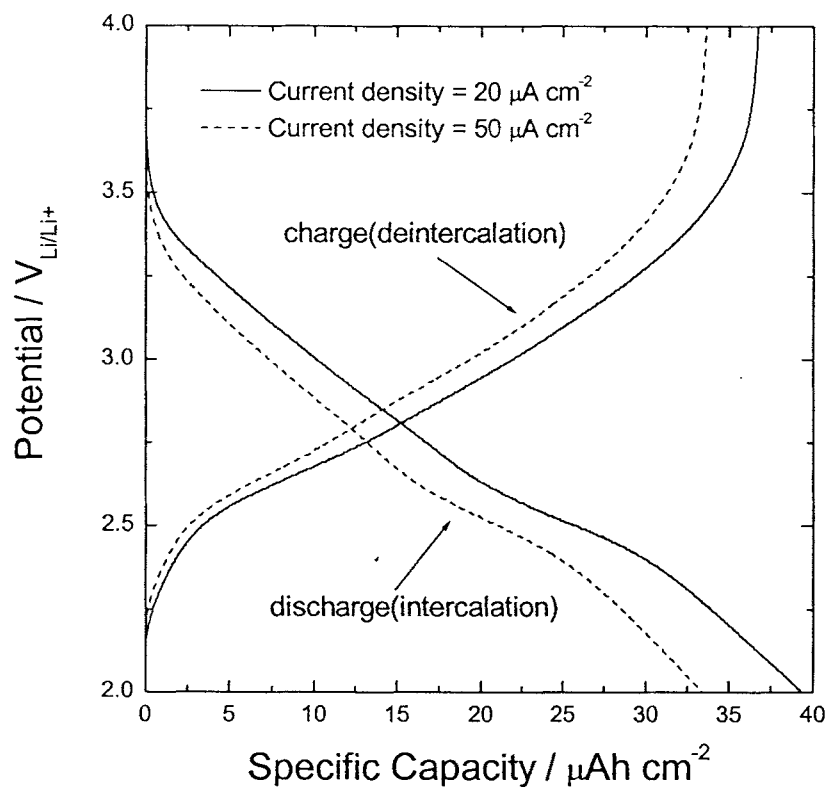


그림 4. Electrolytic V_2O_5 film 의 충방전 특성.

- Electrolytic V_2O_5 film 의 충방전이 cycle 동안 매우 가역적임을 알 수 있고 두께 300 nm 의 electrolytic V_2O_5 film 의 충방전 용량이 약 $40 \mu Ah cm^{-2}$ 정도임을 알 수 있다.

바. 제조된 electrolytic V_2O_5 film 의 표면 특성 평가

(1) Atomic Force Microscopy (AFM) 으로 표면 조사

- 그림 5 는 $10 \times 10 \mu m^2$ 의 scan size 로 얻은 electrolytic V_2O_5 film 의 3D AFM image 이다. Electrolytic V_2O_5 film 의 표면은 sputtering 이나 sol-gel 등의 방법에 의해 제조된 V_2O_5 film 의 표면보다 매우 거칠며 이는 electrolytic V_2O_5 film 에 sputtering 이나 sol-gel 등의 방법으로 제조된 V_2O_5 film 에는 존재할 수 없는 여러 크기의 기공들이 존재하기 때문이라고 생각할 수 있다.

사. 결론

본 연구에서는 pH = 1.8 의 0.1M $VOSO_4$ 용액내에서 1.5 V(SCE) 의 형성 전압을 3 시간 동안 가하여 Pt/polished Al_2O_3 substrate 위에 electrolytic V_2O_5 film 을 형성시켰다. 생성된 electrolytic V_2O_5 film 은 X-선 회절 실험결과로부터 아주 낮은 결정성을 보이는 비정질 구조를 가짐을 알 수 있었으며 두께는 SEM 단면관찰을 통해 300 nm 로 측정되었다. Electrolytic V_2O_5 film 의 전기화학적 특성은 1 M $LiClO_4$ -PC 용액내에서 galvanostatic charge/discharge experiment, potentiostatic current transient experiment, AC-impedance spectroscopy 등을 수행하여 조사하였으며, 그 결과 electrolytic V_2O_5 film 이 $56 \mu Ah cm^{-2}$ 의 충방전 용량과 90 % 의 충방전 가역성을 보이며 film 을 통한 lithium ion 의 intercalation 은 셀저항에 의해 제어된다는 사실을 알 수 있었다. 또한, AFM 으로 electrolytic V_2O_5 film 의 표면을 조사한 결과 다른 방법으로 제조된 V_2O_5 film 에 비해 표면이 매우 거칠다는 사실을 확인하였다.

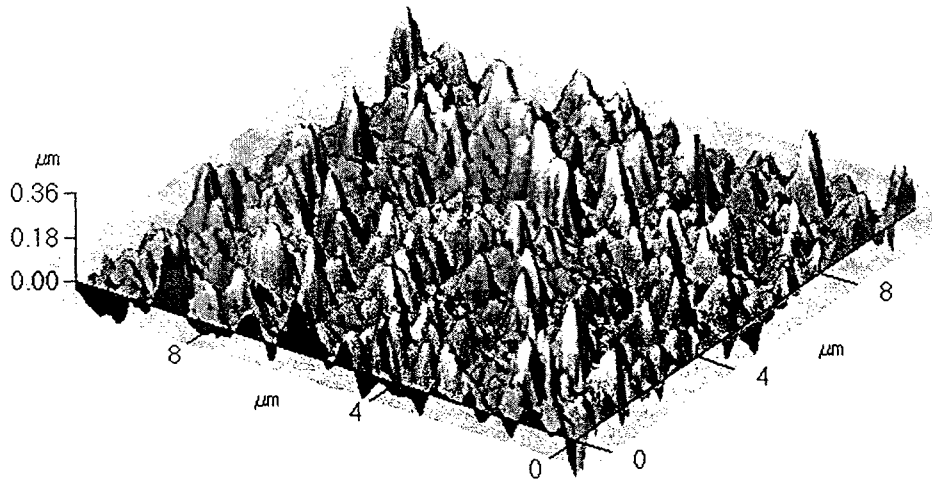


그림 5. Electrolytic V₂O₅ film 의 3D AFM image.

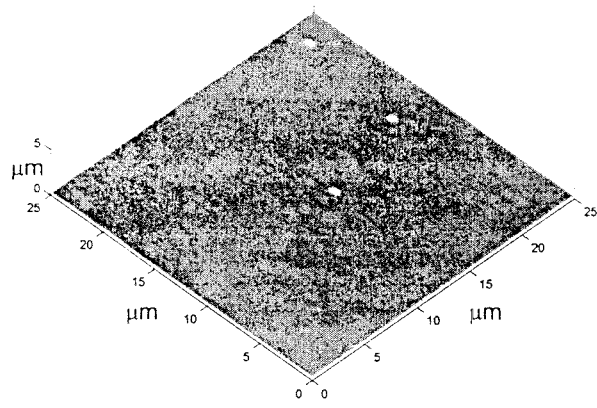
2. 2차년도: 다공성 금속 산화물 전극내 기공의 전기화학적 평가 및 해석 기술 확립

가. 다공성 전극내 기공 관찰

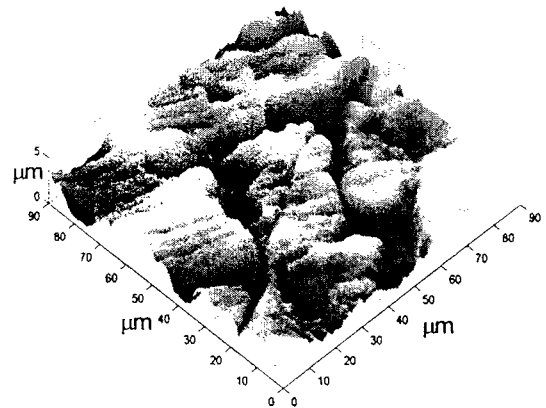
- (1) Atomic Force Microscopy (AFM) 을 이용하여 다공성 전극내 기공 관찰
- 전극 내부와 표면에서의 기공 구조가 같고 전극 표면에 존재하는 기공이 전극 내 전체 기공에 대한 대표적인 정보를 제공한다는 가정하에 전극 표면에 존재하는 open pore 를 관찰하였다.
 - 전극 표면에 존재하는 open port 는 전극 표면의 거칠기에 영향을 주고 전극의 표면적과도 연관을 가지고 있으므로 *dc* 스퍼터링법에 의해 제조된 Pt 박막 전극 표면의 거칠기와 표면적을 AFM 을 이용하여 조사하여 전극 표면의 열린 기공에 대한 간접적인 정보를 얻었다.
 - 서로 다른 기공 구조를 가진 다공성 금속 산화물 전극에 대응되는 서로 다른 표면 거칠기를 가지는 Pt 전극을 제조하기 위해 거칠기가 다른 polished Al₂O₃, etched Ni, unpolished Al₂O₃ 의 세 가지 기판을 준비하여 그 위에 Pt 박막을 증착하였다. 그림 6(a), 6(b), 6(c) 는 각각 polished Al₂O₃, etched Ni, unpolished Al₂O₃ 기판위에 증착한 Pt 박막 전극의 AFM image 를 나타낸다.
 - Pt/Polished Al₂O₃ 전극의 경우 표면에 기공이 거의 존재하지 않는 경우에, Pt/etched Ni 전극의 경우 수십 μm 정도의 크기를 갖는 매우 깊고 큰 열린 기공을 가진 경우에, Pt/unpolished Al₂O₃ 전극의 경우 수 μm 정도의 비교적 작은 크기를 갖는 기공을 가진 경우에 각각 대응될 수 있다.
 - 세 가지 전극의 표면이 서로 다른 특징들을 보여주고 있지만 전극 표면의 높이 변화가 (x,y) 평면의 AFM scan size 보다는 매우 작다는 공통점을 보여주고 있다.

나. 다공성 전극내 기공 구조 정량화 모델 확립

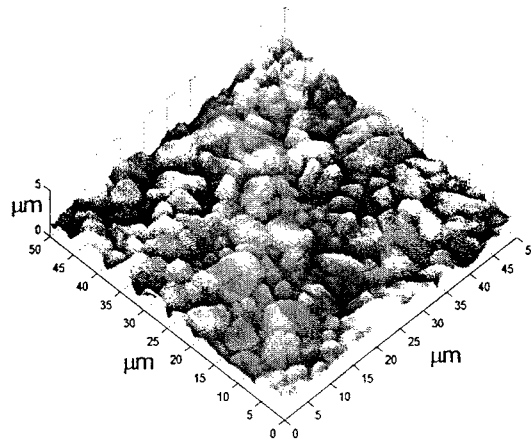
- (1) 프랙탈 이론을 이용하여 전극의 기공 구조를 정량화
- 프랙탈 이론은 1975년 Mandelbrot가 소개한 기하학이다. 프랙탈은 전체를 부분 부분으로 나누었을 때 부분 안에 전체의 모습을 갖는 무한단계에서의 기하학적인 도형으로 자기유사성과 축소에 대한 불변 (independence of scale) 을 가지며 프랙탈 차원에 의해 그 불규칙도가 정량화된다. 따라서 전극 표면의 거칠기도 전극 표면의 프랙탈 차원을 결정함으로써 정량화될 수 있다.
 - 자기유사 프랙탈 (self-similar fractal): 어떠한 모양이 x, y, z 세 방향으로 같은 비율로 축소를 했을 때 같은 모양이 나타나는 것을 말한다. 삼각분할법 (triangulation) 으로 자기유사 프랙탈 차원 ($D_{f,ss}$) 을 결정한다. 자



(a) Pt/polished Al_2O_3



(b) Pt/etched Ni



(c) Pt/unpolished Al_2O_3

그림 6. (a) Polished Al_2O_3 , (b) etched Ni, (c) unpolished Al_2O_3 위에 증착한 Pt 박막 전극들의 AFM image.

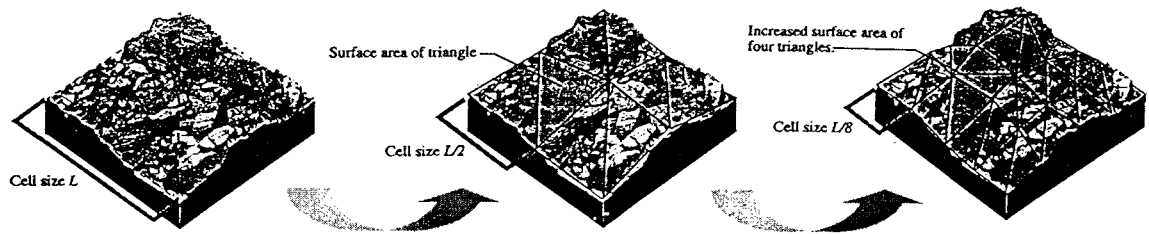


그림 7. 삼각분할법의 개략도.

기유사 프랙탈 차원을 결정하는 삼각분할법은 다음과 같다. 그림 7 에서와 같이 한 변의 길이가 L 인 정사각형을 측정하였을 때 그 측정된 정사각형을 같은 크기의 N^2 개의 정사각형으로 나눈 뒤 전극표면을 밑면에 투영했을 때 이등변 삼각형의 등변 길이(TS)가 L/N 인 $2N^2$ 개의 삼각형으로 채우면서 전극 표면의 표면적(SSA)을 계산한다. N 을 증가시키면서 이 과정을 반복하고 각 과정마다 측정된 전극 표면의 표면적을 삼각형의 등변 길이에 대해 도시한다. 이 때 측정된 전극 표면의 표면적과 삼각형의 등변 길이는 다음과 같은 $(SSA) = \beta(TS)^s$ 관계를 가진다. 따라서 $\log SSA$ vs. $\log TS$ 의 그래프에서 s 의 기울기 값을 갖는 일정한 직선부분이 나타나게 되는데 이때 전극표면의 자기유사 프랙탈 차원은 s 와 $D_{f,ss} = -s + 2$ 의 관계를 가지므로 s 값으로부터 전극 표면의 자기유사 프랙탈 차원을 결정할 수 있다.

- 자기유연 프랙탈 (self-affine fractal): 어떠한 모양이 x, y 방향으로는 같은 비율로 z 방향으로는 다른 비율로 축소를 할 때 같은 모양이 나타나는 것을 말한다. 자기유연성이 자기유사성을 포함하는 보다 큰 집합의 성격을 가진다. 길이-면적법 (perimeter-area method)으로 자기유연 프랙탈 차원 ($D_{f,sa}$)을 결정한다. 자기유연 프랙탈 차원을 결정하는 길이-면적법은 다음과 같다. 그림 8(a)와 같이 일정한 높이에서 전극의 (x, y) 면에 평행한 면으로 전극 표면을 자르게 되면 (그 높이까지 전극에 물을 채웠을 때와 같은 상황이다) 2차원에서 3차원사이의 프랙탈은 x, y 방향으로는 항상 자기유사성을 가지기 때문에 그림 8(b)와 같이 자기유사성을 가지는 호수들이 생겨나게 된다. 이들 각각의 호수들의 둘레길이 (P)와 면적 (A)을 모두 계산하여 도시한다. 호수들이 자기유사 프랙탈일 경우 호수의 둘레길기와 면적은 다음과 같은 $P = \beta d_f A^{(d_f/2)}$ 관계를 가진다. d_f 는 호수의 자기유사 프랙탈 차원이며 이때 전극 표면의 자기유연 프랙탈 차원은 $d_f + 1$ 의 관계를 가진다. 따라서 $\log P$ vs. $\log A$ 의 그래프의 일정한 기울기를 갖는 직선부분에서 기울기 값 $d_f/2$ 를 구하면 전극 표면의 자기유연 프랙탈 차원을 결정할 수 있다.
- 전극의 표면거칠기를 프랙탈 차원으로 정량화할 때 전극 표면이 자기유사성이거나 자기유연성 중 어떠한 성격을 가지는지 결정하고 그에 맞는 프랙탈 차원을 결정해야한다.

다. 기공 구조 정량화 모델을 통한 기공 관찰 결과 해석

(1) 기공 관찰 결과를 기공 구조 정량화 모델을 이용하여 컴퓨터 시뮬레이션

- 스퍼터링법으로 제조된 박막은 물리적으로 자기유연 프랙탈을 가진다. 하지만 다공성 전극이 어떠한 프랙탈로 표현될지 모르기 때문에 본 연구에서 사용한 스퍼터링법으로 제조된 Pt 박막 전극에 대해서 자기유연 프랙탈 차원뿐만 아니라 Pt 박막 전극이 자기유사성을 가진다고 가정하여 자기유사 프랙탈 차원

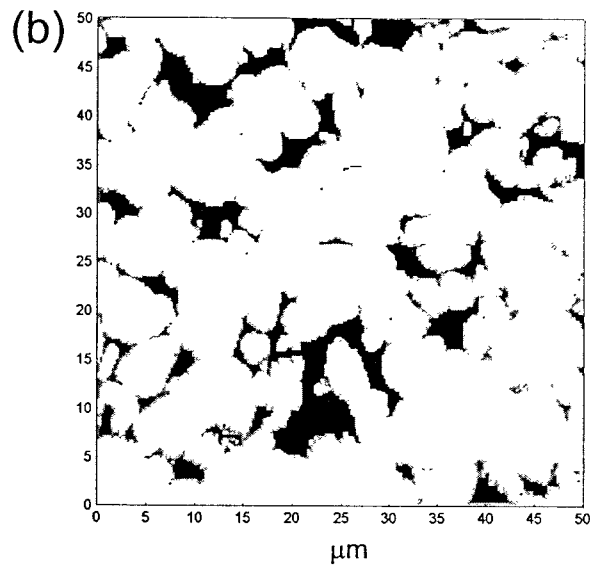
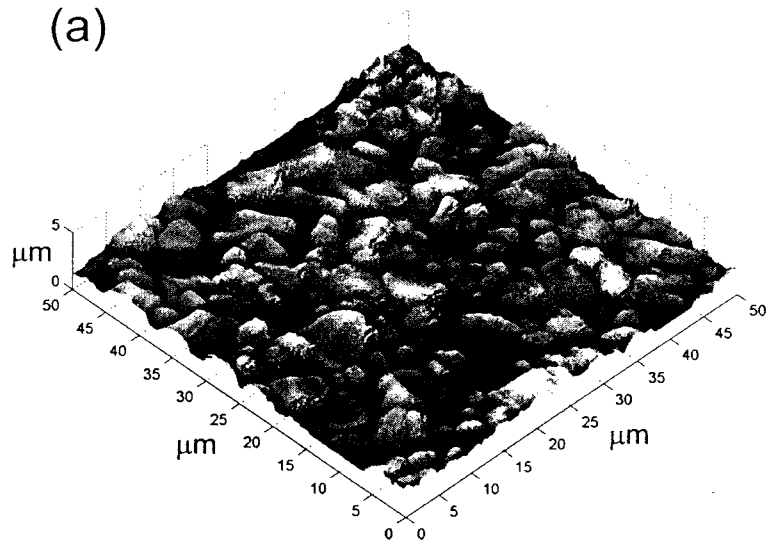


그림 8. (a) 전극 표면의 최대 높이의 40%에 해당하는 높이까지 물을 채운 모습과 (b) 그때 생성되는 2차원의 자기유사 호수들의 모습.

도 구해보았다.

- 측정된 AFM image 를 디지털화시켜 전극 표면의 높이를 ASCII 데이터로 변환하고, 자기유사 프랙탈 차원을 결정하는 삼각분할법과 자기유연 프랙탈 차원을 결정하는 길이-면적법을 수행할 수 있도록 알맞은 알고리즘을 세워 fortran 프로그래밍을 하였다.
- 삼각분할법에 의한 자기유사 프랙탈 차원 ($D_{f,ss}$) 결정
: 그림 9 는 삼각분할법을 세 가지 Pt 박막 전극에 적용하여 얻은 $\log SSA$ vs. $\log TS$ 의 그래프이다. 세 가지 전극 모두 $\log TS$ 와 $\log SSA$ 사이의 직선관계를 잘 보여주고 있으며 이 기울기로부터 각 전극의 자기유사 프랙탈 차원을 결정하여 표 1 (3번째 항목) 에 정리하였다.
- 길이-면적법에 의한 자기유연 프랙탈 차원 ($D_{f,sa}$) 결정
: 그림 10 은 길이-면적법을 세 가지 Pt 박막 전극에 적용하여 얻은 $\log P$ vs. $\log A$ 의 그래프이다. 세 가지 전극 모두 threshold area A_T 이상에서 $\log P$ 와 $\log A$ 사이의 직선관계를 잘 보여주고 있으며 이 직선의 기울기로부터 각 전극의 자기유연 프랙탈 차원을 결정하여 표 1 (2번째 항목) 에 정리하였다.

라. 전기화학실험 및 해석

(1) 전기화학실험 결과를 프랙탈 이론으로 해석

- 전기화학실험으로 전극 표면의 프랙탈 차원을 결정하는 방법으로는 순환 포텐셜 전류추이법 (cyclic voltammetry) 에서 최대 전류값과 포텐셜 변화 속도간의 관계를 이용하는 최대전류법 (peak current method) 이 널리 사용되고 있다. 이 방법은 전체전기화학반응이 이온의 확산에 의해 제어될 때, 순환 포텐셜 전류추이곡선에서 최대 전류 (I_{peak}) 는 포텐셜 변화 속도 (v) 와 $I_{peak} \propto v^a$ 의 관계를 가지고 이 때 전극의 프랙탈차원 (D_f) 은 지수 a 와 $D_f = 2a+1$ 의 관계를 가진다는 사실을 바탕으로 하고 있다. 본 연구에서는 확산에 의해 전체 전기화학반응이 제어되는 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (ferrocyanide) 와 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ (ferricyanide) 의 산화환원반응을 이용하여 최대전류법을 3가지 Pt 박막전극에 적용하여 각 전극의 프랙탈 차원을 결정한 후 이 값을 앞서 컴퓨터 시뮬레이션으로 얻은 자기유사 프랙탈 차원과 자기유연 프랙탈 차원과 비교하여 보았다.
- 그림 11 은 최대전류법을 세 가지 Pt 박막 전극에 적용하여 얻은 $\log I_{peak}$ vs. $\log v$ 의 그래프이다. 세 가지 전극 모두 $\log I_{peak}$ 와 $\log v$ 사이의 직선관계를 잘 보여주고 있으며 이 직선의 기울기로부터 각 전극의 프랙탈차원을 결정하여 표 1 (4번째 항목) 에 정리하였다.

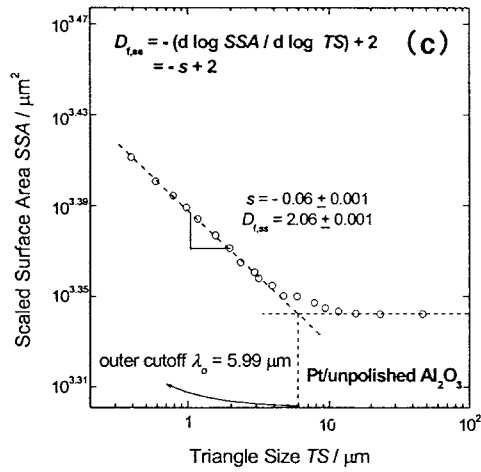
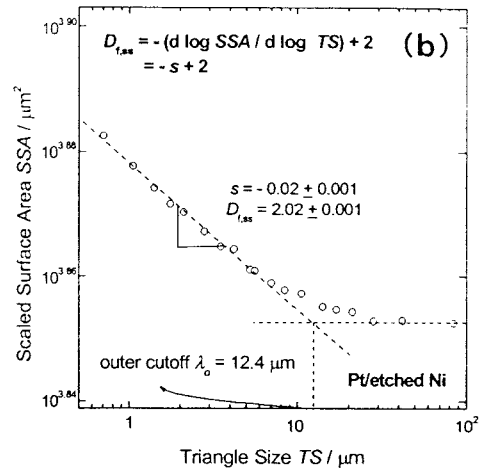
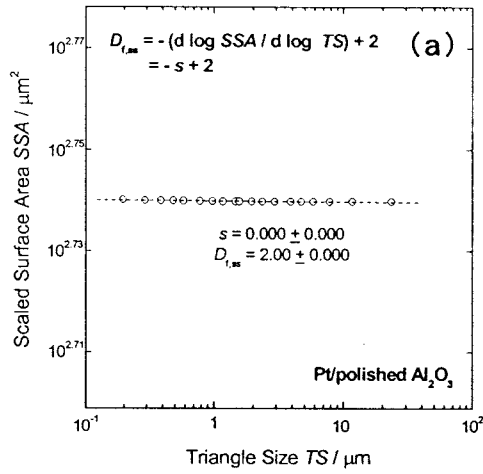


그림 9. (a) Pt/polished Al_2O_3 , (b) Pt/etched Ni, (c) Pt/unpolished Al_2O_3 전극의 AFM image로부터 얻은 삼각형의 길이 (TS) 와 측정된 전극 면적 (SSA) 간의 관계.

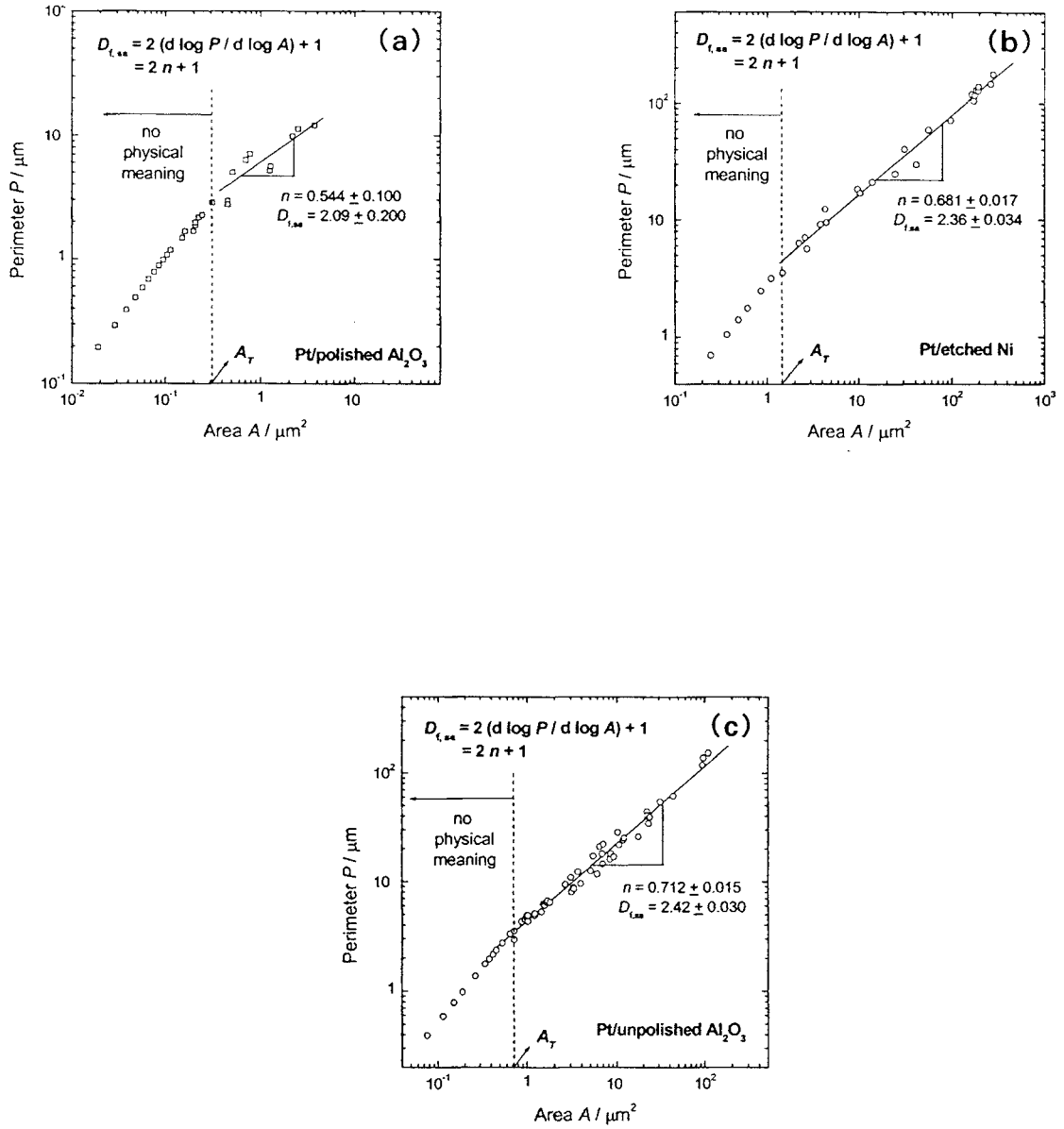


그림 10. (a) Pt/polished Al_2O_3 , (b) Pt/etched Ni, (c) Pt/unpolished Al_2O_3 전극 표면의 최대 높이의 40%에 해당하는 높이까지 물을 채워 얻은 자기 유사 호수들의 길이 (P) 와 면적 (A) 간의 관계.

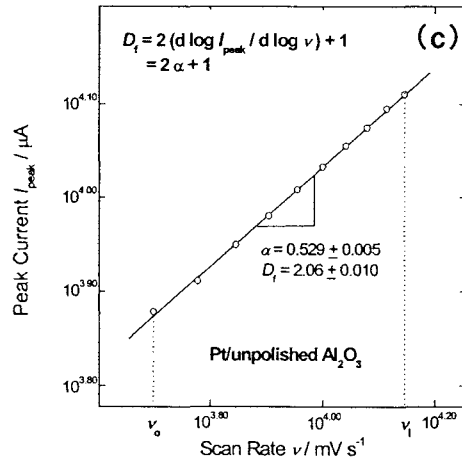
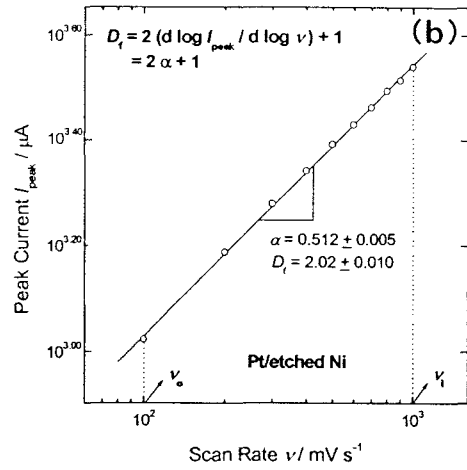
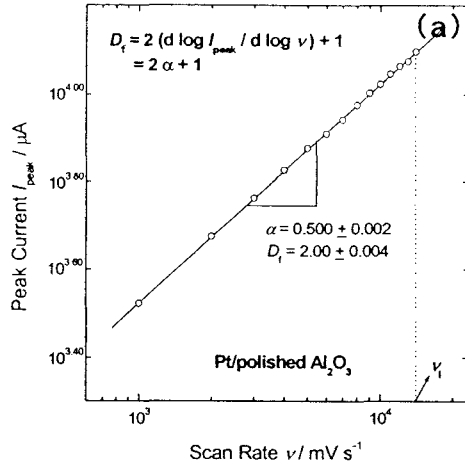


그림 11. (a) Pt/polished Al_2O_3 , (b) Pt/etched Ni, (c) Pt/unpolished Al_2O_3 전극의 순환 포텐셜 전류추이곡선에서 얻은 최대 전류 (I_{peak}) 와 포텐셜 변화 속도 (ν) 간의 관계.

표 1. Pt/polished Al₂O₃, Pt/etched Ni, Pt/unpolished Al₂O₃ 전극의 프랙탈 차원.

	길이-면적법으로 결정된 자기유연 프랙탈 차원 ($D_{f,sa}$)	삼각분할법으로 결정된 자기유사 프랙탈 차원 ($D_{f,ss}$)	최대전류법으로 결정된 프랙탈 차원 (D_f)
Pt/polished Al ₂ O ₃	2.09 ± 0.100	2.00 ± 0.004	2.00 ± 0.000
Pt/etched Ni	2.36 ± 0.034	2.02 ± 0.010	2.02 ± 0.001
Pt/unpolished Al ₂ O ₃	2.42 ± 0.030	2.06 ± 0.010	2.06 ± 0.001

라. 전극의 기공 구조가 에너지 특성에 미치는 영향 조사

(1) 전극 표면의 프랙탈 차원 변화에 따른 전극의 에너지 특성 변화 조사

- 위 연구에서 사용한 세 가지 Pt 박막 전극을 기판으로 하여 리튬 이차 전지의 캐소드로 사용되는 LiCoO_2 를 *rf*-마그네트론 스퍼터링법으로 증착하여 프랙탈 차원이 다른 에너지 저장체용 전극들을 제조하였다. 각 전극에 대한 에너지 저장 특성을 순환 포텐셜 전류법, 정전류 충방전 실험, 정전압 전류추이법, 교류 임피던스 스펙트로스코피를 이용하여 평가하였다.

마. 결론

표 1을 살펴보면 전기화학적 방법인 최대전류법으로 결정된 프랙탈 차원 (D_f) 은 길이-면적법으로 결정된 자기유연 프랙탈 차원 ($D_{f,sa}$) 과는 일치하지 않고 삼각분할법으로 결정된 자기유사 프랙탈 차원 ($D_{f,ss}$) 과 일치함을 알 수 있다. 이는 스퍼터링법으로 제조된 Pt 박막전극이 자기유연 프랙탈을 가진다는 사실과 상반되는 결과이다. 하지만 최대전류법이 이온의 확산반응이 전체 전기화학반응을 율속할 때 사용할 수 있는 방법이고, 전극 표면을 향한 이온의 확산은 농도 구배에 의한 x,y,z 세 방향으로의 같은 확률을 가지는 random jump 에 의해 이루어지는 것을 생각해 본다면 최대전류법으로 결정된 전극의 프랙탈 차원은 자기유연이 아니라 자기유사의 특징을 대표한다는 사실을 알 수 있다. 이러한 비교 결과들로부터 자기유연 프랙탈 차원이 항상 자기유연 프랙탈의 특성을 대표하는 것이 아니라는 사실을 알 수 있으며 자기유연 프랙탈로의 이온의 확산은 자기유사 프랙탈 차원으로 설명될 수 있다는 결론을 얻을 수 있다.

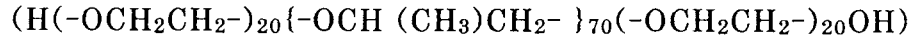
3. 3차년도: 다공성 금속 산화물 전극의 기공 제어 및 최적화 조건 확립

가. 전극 제조 조건 변화에 의한 전극내 기공 제어 기술 확립

(1) 다공성 electrolytic V_2O_5 film 제조

- Precursor: $VOSO_4 \cdot 3H_2O$

- Surfactant: Triblock copolymer Pluronic P123



(2) 전기화학 셀 제작

- Working electrode: ITO glass

- Reference electrode: Saturated calomel electrode (SCE)

- Counter electrode: Pt wire

- Electrolyte: $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ (2.7 g) + 1 : 1 mixture of water and ethanol (25 g 씩) + P123

(3) 전극 제조 조건

- 온도: 상온 ($25^\circ C$)

- 정전류조건 (constant current condition)

: 1 mA cm^{-2} 의 일정한 전류를 전기화학 셀에 가함.

- Electrodeposition 시간: 30 분

(4) Surfactant의 제거

- 1 : 1 mixture of water and ethanol for 1 h

(5) 전극 제조 후처리

- $180^\circ C$ 진공에서 3 시간동안 건조

나. 제조된 electrolytic V_2O_5 film 의 표면 특성 평가

(1) Scanning electron microscope (SEM) 으로 표면 조사

- 그림 12(a) 와 12(b) 는 각각 surfactant 를 첨가하지 않고 제조한 V_2O_5 film 과 7 wt% 의 surfactant 를 첨가하여 제조한 V_2O_5 film 의 SEM 표면 사진이다. Surfactant 를 첨가하지 않은 경우 전극내 pore 는 보이지 않고 dense 한 film 자체의 표면 형상을 보여주고 있으나 surfactant 를 첨가한 경우 녹아나온 surfactant 의 자리가 수 백 nm 의 크기를 갖는 기공을 형성하였고 따라서 이로 인한 매우 porous 한 구조를 가짐을 알 수 있다.

- 전극이 porous 한 구조를 가질 때 전극의 표면적이 증가함을 SEM 표면 사진을 통해 알 수 있다.

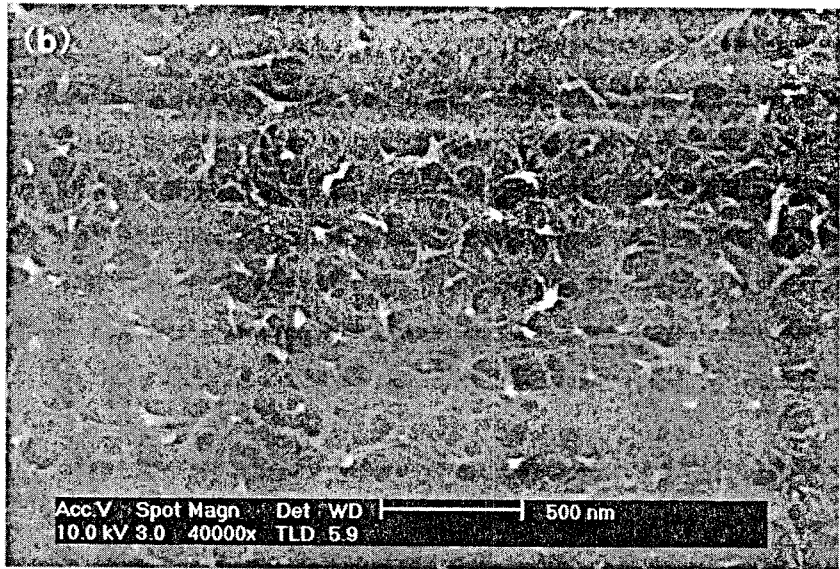
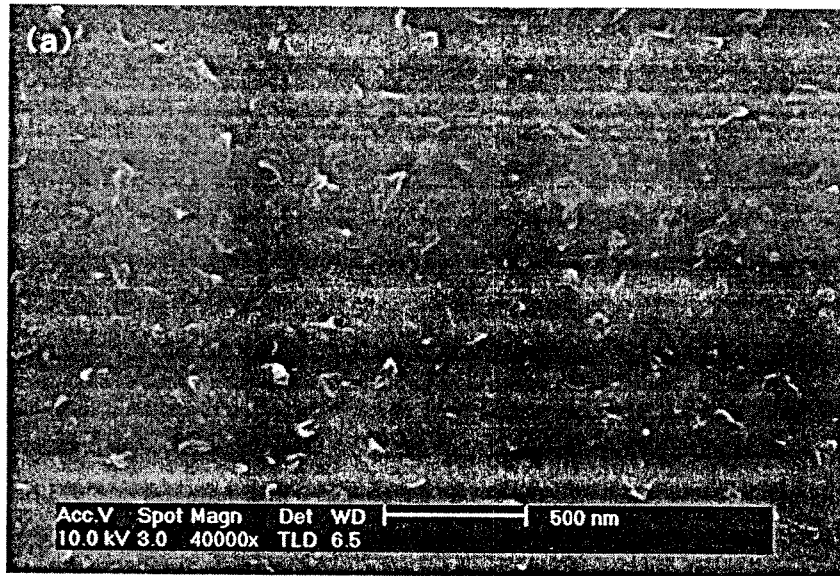


그림 12. 각각 (a) 0 wt% 와 (b) 7 wt% 의 surfactant 를 첨가한 electrodeposited V_2O_5 film electrode 의 SEM 표면사진.

다. 전극의 프랙탈 차원 결정에 의한 전극내 기공 구조 정량화

(1) 질소 가스 흡착법 (N₂ gas adsorption method) 에 의한 전극의 자기유사 프랙탈 차원 결정

- AFM 을 이용하는 삼각분할법의 경우 수 μm 에서 수 십 μm 의 기공으로 이루어진 전극의 기공 구조 정량화에 적합하기 때문에 수 백 nm 크기의 기공을 갖는 V₂O₅ 전극의 경우 사용하기 어렵다. 따라서 수 백 nm 크기의 기공으로 이루어진 전극의 기공 구조 정량화에 적합한 질소 가스 흡착법을 이용하여 전극의 자기유사 프랙탈 차원을 결정할 수 있다.
- 그림 13(a) 는 porous V₂O₅ film 전극으로부터 얻은 질소 가스 흡착 등온곡선이고 그림 13(b) 는 그림 13(a) 로부터 다시 얻은 $\ln V/V_{\text{mono}}$ vs $\ln \ln (p^0/p)$ 곡선이다. 그림 13(a) 의 질소 가스 흡착 등온곡선의 해석으로부터 surfactant 를 첨가하여 제조한 porous V₂O₅ 전극의 표면적보다 surfactant 를 첨가하지 않고 제조한 V₂O₅ 전극의 표면적보다 크다는 사실을 알 수 있었다. 한편 그림 13(b) 에서 보면 $\ln V/V_{\text{mono}}$ 와 $\ln \ln (p^0/p)$ 의 그래프에서 일정한 기울기 값을 갖는 직선부분이 나타나게 되는데 이때 기울기는 전극표면의 자기유사 프랙탈 차원과 $3-D_{f,ss}$ 의 관계를 가지므로 이 기울기 값으로부터 전극 표면의 자기유사 프랙탈 차원을 결정할 수 있다.
- 그림 13(b) 에서 서로 다른 기울기를 가지는 직선이 2 개 나타나며 각각의 자기유사 프랙탈 차원은 보다 큰 길이 영역에서 2.37 과 보다 작은 길이 영역에서 2.58 로 결정되었다. 이는 전기도금법으로 제조된 V₂O₅ 전극이 서로 다른 길이 영역에서 다른 프랙탈 차원을 갖는 다중 프랙탈 (multi-fractal) 이라는 것을 의미하며 보다 작은 길이 영역에서의 프랙탈 차원은 surfactant 하나하나에 의해 생겨난 미세한 기공들의 프랙탈 차원이라고 생각할 수 있으며 보다 큰 길이 영역에서의 프랙탈 차원 2.37 은 surfactant 들의 응집에 의해 생긴 큰 기공들의 프랙탈 차원으로 surfactant 들의 응집에 의해 surfactant 하나하나에 의해 생긴 표면의 미세한 거칠기가 묻혀 프랙탈 차원이 감소한 것으로 생각할 수 있다.

라. 특정 기공 구조를 갖는 전극의 에너지 저장 특성 평가

(1) 전기화학 셀 구성

- Working electrode: Electrolytic V₂O₅ film electrode
- Reference & counter electrode: Lithium foil
- Electrolyte: 1 M LiClO₄-PC solution

(2) 충방전 특성 조사 (Galvanostatic charge/discharge experiment)

- 그림 14 는 surfactant 를 첨가하지 않고 제조한 V₂O₅ film 전극과 7 wt% 의 surfactant 를 첨가하여 제조한 porous V₂O₅ film 전극으로부터 각각 20 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 의 일정한 전류를 흘려주어 9번의 충방전 실험을 한 후 얻은 10 번째 충방전 곡선이다. 7 wt% 의 surfactant 를 첨가하여 제조한

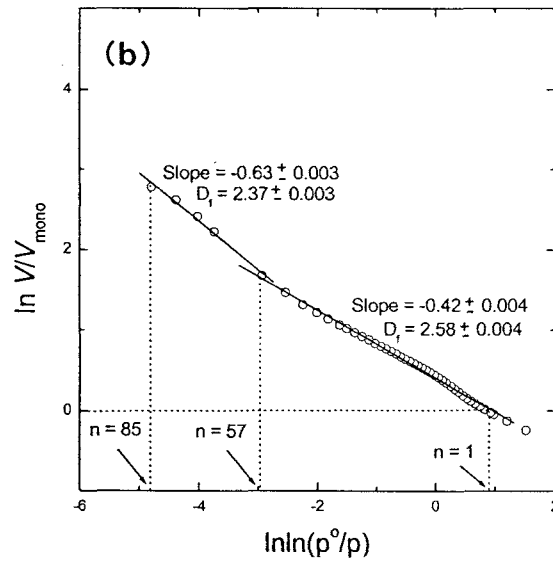
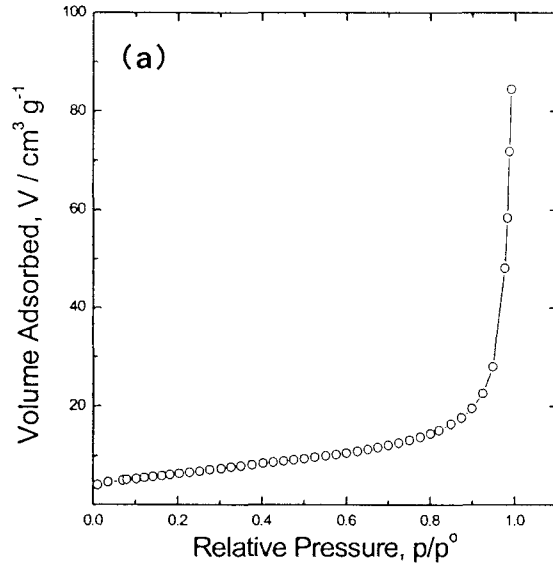


그림 13. (a) Porous V_2O_5 film 전극으로부터 얻은 질소 가스 흡착 등온곡선과 이로부터 다시 얻은 (b) $\ln V/V_{\text{mono}}$ vs $\ln \ln(p^0/p)$ 곡선.

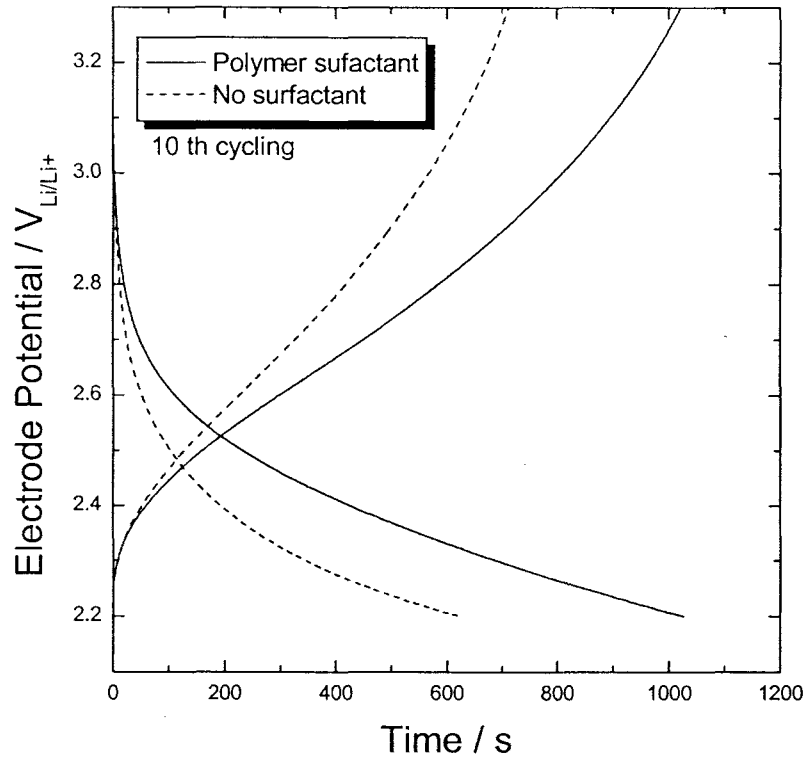


그림 14. Surfactant 를 첨가하지 않고 제조한 V_2O_5 film 전극과 7 wt% 의 surfactant 를 첨가하여 제조한 porous V_2O_5 film 전극으로부터 각각 $20 \mu A cm^{-2}$ 의 일정한 전류를 흘려주어 9번의 충방전 실험을 한 후 얻은 10 번째 충방전 곡선.

porous V_2O_5 film 전극의 충방전 용량이 surfactant 를 첨가하지 않고 제조한 V_2O_5 film 전극보다 더 크고 IR drop 은 더 작은 것을 알 수 있다. 이는 전극이 porous 해짐에 따라 전극 표면의 표면적이 증가하는 사실로 설명될 수 있다.

(3) Ac-impedance spectra 의 측정

- 그림 15(a) 는 surfactant 를 첨가하지 않고 제조한 V_2O_5 film 전극과 7 wt% 의 surfactant 를 첨가하여 제조한 porous V_2O_5 film 전극으로부터 3 V_{Li/Li^+} 에서 얻은 ac-impedance spectra (Nyquist plot) 이다. 두 전극의 ac-impedance spectra 모양을 살펴보면 모두 전극/전해질 계면에서의 전하전달반응에 의한 arc 가 high frequency 영역에서 나타나고 전극/전류집전체 계면에서의 전하축적에 의한 blocking 성분이 low frequency 영역에서 나타나고 있다. 두 arc 의 크기를 비교하면 porous V_2O_5 film 전극의 전하전달반응에 대한 저항값이 더 작은 것을 알 수 있는데 이는 그림 14의 충방전 곡선에서 나타난 porous V_2O_5 film 전극의 IR drop 이 더 작다는 사실과 일맥상통한다. 저항이 면적에 반비례한다는 사실을 생각해보면 전극이 porous 해지면서 전극의 면적이 증가하고 이로 인해 저항값이 감소했다는 사실을 유추할 수 있다.
- 그림 15(b) 는 2.6 V_{Li/Li^+} 에서 7 wt% 의 surfactant 를 첨가하여 제조한 porous V_2O_5 film 전극으로부터 얻은 ac-impedance spectrum (Nyquist plot) 이다. 3 V_{Li/Li^+} 에서 얻은 ac-impedance spectra 의 모양과는 달리 이 경우 2 개의 arc 가 나타나고 두 arc 사이에 45° 의 phase angle 을 가지는 직선이 존재함을 알 수 있다. 이 두 arc 사이의 직선은 기공의 생성에 따른 기공 내에서의 이온 diffusion 현상에 의한 것으로 사료되며 이러한 사실은 전해질 PC solution 내에서 수 백 nm 크기의 기공 내에서 리튬이온의 diffusion 에 대한 time constant 가 두 arc 사이에 45° 의 phase angle 을 가지는 직선이 나타나는 frequency 의 역수와 대략적으로 일치한다는 사실로부터 뒷받침되고 있다.

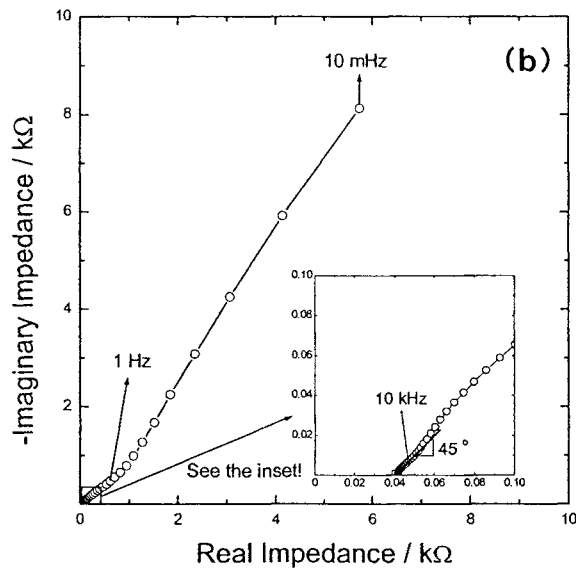
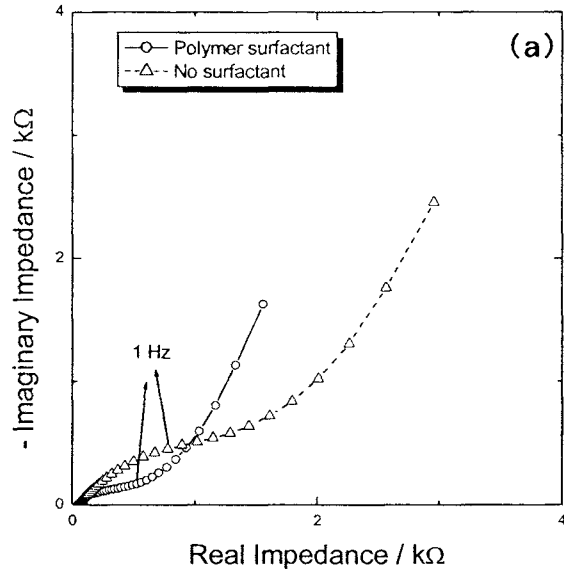


그림 15. (a) Surfactant 를 첨가하지 않고 제조한 V_2O_5 film 전극과 7 wt% 의 surfactant 를 첨가하여 제조한 porous V_2O_5 film 전극으로부터 3 V_{Li/Li^+} 에서 얻은 ac-impedance spectra 와 (b) 2.6 V_{Li/Li^+} 에서 7 wt% 의 surfactant 를 첨가하여 제조한 porous V_2O_5 film 전극으로부터 얻은 ac-impedance spectrum.

다. 전극의 프랙탈 차원과 에너지 저장 특성간의 상관관계 규명

- 전극의 충방전 용량은 전극의 표면적과 관계를 가지고 있다. 전극의 porosity 가 증가할수록, 즉 전극의 프랙탈 차원이 증가할수록 전극의 표면적은 증가하며 이에 따라 충방전 용량은 증가하게 된다.

바. 전극의 에너지 저장 특성 최대화를 위한 기공 구조 탐색

- 전극의 porosity 가 증가함에 따라 표면적이 증가하여 충방전 용량이 증가하였고 또한 전극/전해질 계면에서의 전하이동전달 반응에 대한 저항값이 감소하였다. 따라서 전극의 에너지 저장 특성을 최대화하기 위해서 전극의 porosity 를 증가시켜야 할 것이다.

제 4장 연구개발목표 달성도 및 대외기여도

1. 1차년도: 다공성 금속 산화물 전극의 전기화학적 제조 기술 확립

세부연구목표	달성내용	달성도 (%)
계획수립 및 문헌조사	○ 체계적 계획수립 및 전기화학적 전극 제조 사례 문헌조사	100
모델 시스템용 전극 및 제조방법 선정	○ Electrodeposition 으로 제조가 가능한 electrolytic V ₂ O ₅ film 으로 모델 시스템 결정	100
모델 전극용 금속집전체 전처리공정 개발	○ 한쪽 면이 polishing 된 Al ₂ O ₃ 기판 위에 두께 400 nm 의 Pt 를 DC sputtering 방법으로 증착	100
전해질 선정 및 전극 제조 조건 확립	○ 전해질 선정: VOSO ₄ aqueous solution ○ 전해질의 pH 조절 방법 결정 : 10 wt% H ₂ SO ₄ 를 첨가 ○ 최적의 전해질 농도 결정 : 0.1M VOSO ₄ aqueous solution ○ 최적의 pH 결정: pH=1.8	100
모델 전극의 전기화학적 제조	○ 두께 결정(SEM): 300 ~ 400 nm ○ 결정성 조사(X-ray 회절법) : Interlayer distance 가 물함량에 따라 영향을 받는 비정질 구조 ○ Galvanostatic charge/discharge experiment : 충방전 용량 ~ 56 μAh cm ⁻² : 충방전 가역성 ~ 90 % ○ 표면 특성 조사: AFM image	100
보고서 작성	○ 보고서 작성	100

2. 2차년도: 다공성 금속 산화물 전극내 기공의 전기화학적 평가 및 해석 기술 확립

세부연구목표	달성내용	달성도 (%)
다공성 전극내 기공 관찰	<ul style="list-style-type: none"> ○ 모델 시스템으로 각각 표면에 기공이 거의 존재하지 않는 경우, 수 십 μm 정도의 크기를 갖는 매우 깊고 큰 열린 기공을 가진 경우, 수 μm 정도의 비교적 작은 크기를 갖는 기공을 가진 경우에 대응되는 세 가지 다른 거칠기를 갖는 Pt 박막 전극을 제조 ○ 각 전극 표면의 거칠기와 표면적을 AFM 을 이용하여 조사하여 전극 표면의 열린 기공에 대한 정확한 정보를 얻었음 	100
다공성 전극내 기공 구조 정량화 모델 확립	<ul style="list-style-type: none"> ○ 기공의 존재로 인해 거칠어진 전극 표면을 프랙탈 차원으로 정량화. : Rough interface 를 매우 효과적으로 정의할 수 있는 방법. ○ 자기유사 프랙탈 차원과 자기유연 프랙탈 차원의 구별. 	100
기공 구조 정량화 모델을 통한 기공 관찰 결과 해석	<ul style="list-style-type: none"> ○ 자기유사 프랙탈 차원 결정을 위한 삼각분할법과 자기유연 프랙탈 차원 결정을 위한 길이-면적법의 시뮬레이션을 위한 논리적 알고리즘 결정 및 fortran 프로그래밍. 	100
전기화학실험 및 해석	<ul style="list-style-type: none"> ○ 전기화학적 방법인 최대전류법을 이용한 전극 표면의 프랙탈 차원 결정법 개발. ○ 삼각분할법에 의해 예측된 프랙탈 차원과 전기화학실험에 의해 결정된 프랙탈 차원의 일치를 확인함. 	100
전극의 기공 구조가 에너지 특성에 미치는 영향 조사	<ul style="list-style-type: none"> ○ 전극 표면의 프랙탈 차원 변화에 따른 에너지 특성 변화 조사. 	100

3. 3차년도: 다공성 금속 산화물 전극의 기공 제어 및 최적화 조건 확립

세부연구목표	달성내용	달성도 (%)
전극 제조 조건 변화에 의한 전극내 기공 제어 기술 확립	○첨가한 surfactant 양의 조절에 의한 전극의 porosity 제어	100
전극의 프랙탈 차원 결정에 의한 전극내 기공 구조 정량화	○질소 가스 흡착법 (N ₂ gas adsorption method) 에 의한 전극의 자기유사 프랙탈 차원 결정	100
특정 기공 구조를 갖는 전극의 에너지 저장 특성 평가	○일정한 전류를 가해 서로 다른 porosity (or 프랙탈 차원) 를 갖는 각 전극의 충방전 특성 평가 및 충방전 용량 측정	100
전극의 프랙탈 차원과 전극의 에너지 저장 특성간의 상관관계 규명	○전극의 porosity (or 프랙탈 차원) 와 충방전 용량간의 관계 규명	100
전극의 에너지 저장 특성 최대화를 위한 기공 구조 탐색	○전극의 프랙탈 차원과 에너지 저장 특성간의 상관관계로부터 최적의 기공 구조 결정 ○충방전 가역성: 97 % 이상 ○충방전 용량: 200 $\mu\text{Ah cm}^{-2}$ 이상	100

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

1. 기업화 추진방안

- 국내 대기업체 및 전지관련 벤처업체들과의 기술교류를 통해 다공성 전극의 전기화학적 제조 및 기공 제어 기술을 리튬 이차 전지 및 초용량 커패시터의 생산 공정으로 발전
- 다공성 전극의 전기화학적 특성 해석 기술을 발전시켜 실제 양산되는 에너지 저장체용 전극의 특성 테스트용 장비나 소프트웨어에 적용

2. 추가연구의 필요성

- 1단계 3년간 본 연구를 통해 1) 다공성 금속 산화물 전극의 전기화학적 제조 기술 확립, 2) 다공성 금속 산화물 전극내 기공의 전기화학적 평가 및 해석 기술 확립, 3) 다공성 금속 산화물 전극의 기공 제어 및 기공 최적화 조건 확립을 이루어 전극 기공 구조의 프랙탈 차원을 이용한 평가 및 해석에 관한 기술적인 연구가 완벽히 이루어졌으나, 프랙탈 차원으로 정량화된 전극의 기공 구조가 에너지 특성에 미치는 영향이나 전극의 에너지 저장 특성 최대화를 위한 기공 구조의 탐색 등에 관한 보다 근본적이고 과학적인 연구는 시간적인 제한으로 인해 매우 기초적인 수준으로 진행되었다. 하지만 전극의 기공 구조와 에너지 저장 특성간의 상관관계 규명은 에너지 저장체용 다공성 전극의 특성 테스트에 관한 기초적 자료로서 매우 큰 의미를 지니고 있으므로, 향후 보다 실용적으로 활용되기 위해서는 지속적인 연구가 필요한 실정이다. 이에 전기도금법으로 제조된 V_2O_5 전극의 에너지 저장 특성과 전극의 기공 구조와의 관계를 규명하는 보다 깊은 연구가 요구된다.

3. 타연구에의 응용

- 전극의 기공 구조와 에너지 저장 특성간의 상관관계 규명은 리튬 이차 전지의 캐소드 이외의 다양한 에너지 저장 시스템에서도 에너지 저장 능력 향상과 관련된 중요한 연구이므로 본 과제의 V_2O_5 전극에 관한 연구결과를 일반화하여 다른 이차 전지의 양극, 음극, 또는 슈퍼 커패시터용 전극에 적용시켜 이들 시스템의 에너지 저장 특성 향상을 위한 연구에 활용될 수 있다.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

1. 에너지 저장체용 다공성 전극의 전기화학적 제조 및 기공 제어 기술

- 이미 70 년대에 G. Crespy 등에 의해 전해용액 (electrolytic solution) 내에서 금속 전극에 DC 포텐셜을 인가함으로써 금속 표면에 금속 산화물이나 수소화물 등의 활물질을 전기증착 (electrodeposition) 하는 기술을 발표하였고, 이를 이용하여 전지용 Ni 산화물 및 수소화물 전극으로 응용을 제안하였다 [1]. C.K. Dyer 는 이를 보완하여 DC 대신 AC 포텐셜을 인가하여 Ni 산화물 및 수소화물 전극을 전기화학적으로 제조하는 기술을 발표하였다 [2]. 최근에는 S.J. Lenhart 등에 의해 전지용 금속 전극 표면에 활물질을 전기화학적으로 형성하면서 동시에 전극의 표면 거칠기 (surface roughness) 를 제어하는 기술이 발표된 바 있다 [3].
- 일차 및 이차전지용 전극으로 많이 활용되는 Mn 산화물의 경우, 이미 70 년대에 electrolysis 방법으로 EMD (electrolytic manganese dioxide)를 제조하는 기술이 발표되었다 [4,5]. 최근에는 전기화학적 제조 조건을 더욱 세분하여 EMD 의 기공도 및 표면적을 제어하는 기술이 발표되었고 [6], 알카라인 전지용 전극 활물질로의 응용이 제안되었다 [7].
- 전해 커패시터용 Al 산화물 전극의 경우, 50 년대에 에칭된 Al 박판위에 수소화물을 전기화학적으로 형성하는 기술이 발표된 이후에 [8], 전기용량을 증가시키는 에칭 기술과 산화막 형성 기술이 많이 보고되었다. 80 년대에 Alwitt 에 의해 Al 박판에 전기화학적 에칭을 통해 터널을 형성하고 산화막을 형성시켜 표면적을 늘이는 보고가 있었으며 [9], 최근 들어 고전압 조건에서도 견딜 수 있는 안정한 Al 산화물을 제조할 수 있는 기술이 발표되었다 [10].

2. 에너지 저장체용 다공성 전극의 평가 및 해석 기술

- 다공성 전극의 전기화학적 특성은 정전류·정전압 충방전 실험과 교류 임피던스 실험 등에 의해 평가될 수 있다. 특히, 교류 임피던스 실험은 시편에서 일어나는 각각의 물리적인 현상들을 주파수에 따라 분리하여 볼 수 있어 다공성 전극의 기공에 관한 정보를 얻고, 이를 전송선 모델 (transmission line model) 과 프랙탈 이론 (fractal theory) 등의 전기화학적 모델을 바탕으로 해석하기에 유용하다.
- 다공성 전극의 주파수 특성은 1960 년대 초반 de Levie 가 실린더형태의 모양을 갖고 크기는 같은 기공을 가지는 전극에 대해 전송선 모델 (transmission line model) 을 사용하여 이론적으로 처음으로 해석하였다 [11-13]. 1976년에 Keiser 등은 전송선 모델을 실린더형태가 아닌 다

른 모양을 갖고 크기는 같은 기공을 갖는 전극에 대해 적용시켰고 [14], 1995년에 Eloit 등은 Keiser의 모델을 확장하여 실린더형태가 아닌 기공의 저항을 계산해내는 방법인 matrix method 를 개발한 바 있다 [15,16].

단순한 기공들의 분포를 가정하여 나타낼 수 없는 매우 복잡한 실제 다공성전극 표면의 경우에는 1970 년대 Mandelbrot 이 제안한 프랙탈 이론 (fractal theory) 을 사용하여 해석할 수 있다 [17]. 이 개념은 Le Méhauté 등에 의해 전기화학분야에 적용된 이래 [18,19], 많은 연구자들에 의해서 다공성 전극의 표면 거칠기가 전극의 전기화학 특성에 미치는 영향에 대한 연구에 응용되고 있다. 가장 대표적인 연구는 Pajkossy 와 Nyikos 등의 연구로 이들은 프랙탈 이론을 바탕으로 전극의 표면 거칠기가 전극표면에서의 이온의 확산거동 및 전극의 주파수 특성에 미치는 영향을 정전류·정전압 충방전 실험, 순환 포텐셜 전류법과 교류 임피던스 실험을 통해 규명하고자 하였다 [20-33].

제 7 장 참고문헌

- [1] Process for the manufacture of electrodes, Crespy et al., US patent 4,132,606.
- [2] Procedure for making nickel electrodes, C.K. Dyer, US patent 4,540,476.
- [3] Method for making a battery cell electrode, S.J. Lenhart et al., US patent 5,171,416.
- [4] Method for continuous production of electrolytic manganese dioxide, Era et al., US patent 3,900,385.
- [5] Electrochemical process for producing manganese dioxide, Dzhaparidze et al., US patent 4,069,116.
- [6] Electrolytic manganese dioxide and method of manufacturing the same, Takehara et al., US patent 5,746,902.
- [7] Alkaline manganese dioxide cell, R.W. Welsh, US patent 5,489,493.
- [8] Method of producing a bohmite layer on etched aluminium foils, D. Altenpohl, US patent 2,859,148.
- [9] Electrochemical tunnel etching of aluminium, Alwitt et al., *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 13.
- [10] Method of producing ultra stable aluminium oxide for high volt electrolytic capacitors and product thereof, J.S. Shaffer, US patent 5,143,591.
- [11] R. de. Levie, *Electrochim. Acta*, 8 (1963) 751.
- [12] R. de. Levie, *Electrochim. Acta*, 9 (1964) 1231.
- [13] R. de. Levie, *Electrochim. Acta*, 10 (1965) 113.
- [14] H. Keiser, K. D. Beccu, M. A. Gutjahr, *Electrochim. Acta*, 21 (1976) 539.
- [15] K. Eloit, F. Debuyck, M. Moors, A. P. van Peteghem, *J. Appl. Electrochem.*, 25 (1995) 326.
- [16] K. Eloit, F. Debuyck, M. Moors, A. P. van Peteghem, *J. Appl. Electrochem.*, 25 (1995) 334.
- [17] B. B. Mandelbrot, *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, San Francisco (1977).
- [18] A. Le Méhauté, G. Crépy, *Compt. Rend.*, 294 (1982) 685.
- [19] A. Le Méhauté, A. de Guibert, M. Delaye, C. Filippi, *Compt. Rend.*, 294 (1982) 835.
- [20] L. Nyikos and T. Pajkossy, *Electrochim. Acta*, 30 (1985) 1533.

- [21] L. Nyikos and T. Pajkossy, *J. Electrochem. Soc.*, 133 (1986) 2061.
- [22] L. Nyikos and T. Pajkossy, *Electrochim. Acta*, 31 (1986) 1347.
- [23] L. Nyikos and T. Pajkossy, *Electrochim. Acta*, 34 (1989) 171.
- [24] L. Nyikos and T. Pajkossy, *Electrochim. Acta*, 34 (1989) 181.
- [25] L. Nyikos, T. Pajkossy, A. P. Borosy, and S. A. Martemyanov, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 1423.
- [26] L. Nyikos and T. Pajkossy, *Electrochim. Acta*, 35 (1990) 1567.
- [27] T. Pajkossy, and L. Nyikos, *Phys. Rev. B*, 42 (1990) 709.
- [28] W. H. Mulder, J. H. Sluyters, T. Pajkossy, and L. Nyikos, *J. Electroanal. Chem.*, 285 (1990) 103.
- [29] A. P. Borosy, L. Nyikos, and T. Pajkossy, *Electrochim. Acta*, 36 (1991) 163.
- [30] T. Pajkossy, *J. Electroanal. Chem.*, 300 (1991) 1.
- [31] A. Imre, T. Pajkossy, and L. Nyikos, *Acta Metall. Mater.*, 40 (1992) 1819.
- [32] T. Pajkossy, *J. Electroanal. Chem.*, 364 (1994) 111.
- [33] Z. Kerner and T. Pajkossy, *Electrochim. Acta*, 46 (2000) 207.

특정연구개발사업 연구결과 활용계획서

사업명	중사업명	21세기 프론티어연구개발사업			
	세부사업명	차세대소재성형기술개발사업			
과제명		에너지 저장체용 다공성 전극의 전기화학적 제조 및 기공 제어 기술 개발			
주관연구기관		한국과학기술원	연구책임자	변수일	
총연구기간		2001. 10. 1 ~ 2004. 6. 30 (33개월)			
총 연구비 (단위:천원)		정부출연금	민간부담금	합계	
		105,000	0	105,000	
기술분야		324 (전자기 기능재료 기술)			
참여기업		.			
협동(공동) 연구기관		.	연구책임자	.	
위탁연구기관1		.	연구책임자1	.	
위탁연구기관2		.	연구책임자2	.	
위탁연구기관3		.	연구책임자3	.	
연구결과활용 (해당항목에(√) 표시)		1.기업화 ()	2.기술이전()	3.후속연구추진(√)	4.타사업에 활용 ()
		5.선행 및 기초 연구(√)	6.기타 목적 활용 (교육,연구)(√)	7.활용중단(미활용) ()	8.기타()

특정연구개발사업 처리규정 제 31조(연구개발결과의 보고) 제 2항에 의거 연구결과 활용계획서를 제출합니다.

- 첨부 : 1. 연구결과 활용계획서 1부.
2. 기술요약서 1부.

2004 년 7 월 28 일

주관연구책임자 : 변수일 (인)
주관연구기관장 : Robert B. Laughlin (직인)

과학기술부 장관 귀하

[첨부 1]

연구결과 활용계획서

1. 연구목표 및 내용

본 연구는 다공성 전극의 기공 특성이 전기화학적 방법에 의해 효과적으로 제어될 수 있음에 착안하여 전기화학적 방법에 의한 에너지 저장체용 다공성 부품의 제조 기술과 평가 기술을 확립하고자 하였다. 본 연구를 통해 전기도금법(electrodeposition)에 의한 에너지 저장체용 다공성 금속 산화물 전극의 제조 기술과 프랙탈 이론(fractal theory)을 이용한 다공성 금속 산화물 전극내 기공의 전기화학적 평가 및 해석 기술을 우선 확립하였고, 이 두 연구 결과를 기초로 하여 궁극적으로 전극의 에너지 저장 특성 향상을 위한 다공성 금속 산화물의 기공 제어 및 최적화 조건을 확립하였다.

2. 연구수행결과 현황

가. 특허(실용신안) 등 자료목록

발명명칭	특허공고번호 출원(등록)번호	공고일자 출원(등록)일자	발명자 (출원인)	출원국	비고
.

나. 프로그램 등록목록

프로그램 명칭	등록번호	등록일자	개발자	비고
.

다. 노하우 내역

해당사항없음

라. 발생품 및 시작품 내역

해당사항없음

마. 논문게재 및 발표 실적

○ 논문게재 실적

학술지 명칭	제목	게재 연월 (0000/00)	호 (NO.)	발행기관	발행국명	SCI 게재 여부
Journal of New Materials for Electrochemical Systems	Electrogravimetric Study of the Stress Developed During Lithium Transport through the RF Sputtered $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ Film Electrode	2002/04	Vol.5/ No.2/ pp. 143-148	New Materials for Electrochemical Systems	Canada	○
Journal of Electroanalytical Chemistry	Lithium Transport through the $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ Film Electrode Prepared by RF Magnetron Sputtering	2002/05	Vol.527/ No.1-2/ pp. 93-102	Elsevier	Netherlands	○
Journal of Electroanalytical Chemistry	A Study on the Simulated Diffusion-Limited Current Transient of a Self-Affine Fractal Electrode based upon the Scaling Property	2002/08	Vol.531/ No.2/ pp. 101-109	Elsevier	Netherlands	○
Journal of Electroanalytical Chemistry	A Study on Ionic Diffusion towards Self-Affine Fractal Electrode by Cyclic Voltammetry and Atomic Force Microscopy	2003/06	Vol.549/ No.1/ pp. 49-59	Elsevier	Netherlands	○
Journal of Power Sources	Thermodynamic and Kinetic Approaches to Lithium Intercalation into $\text{Li}(\text{Ti}_{5/3}\text{Li}_{1/3})\text{O}_4$ Film Electrode	2003/06	Vol.119-121/ No.1/ pp. 637-643	Elsevier	Netherlands	○

학술지 명칭	제목	게재 연월 (0000/ 00)	호 (NO.)	발행기관	발행국명	SCI 게 재 여 부
Journal of Power Sources	Investigation of Lithium Transport through an Electrodeposited Vanadium Pentoxide Film Electrode	2003 /06	Vol.119- 121/ No.1/ pp. 760-765	Elsevier	Nether- lands	○
Journal of The Electro- chemical Society	Investigation of Stresses Generated during Lithium Transport through the RF Sputter- Deposited Li _{1-x} CoO ₂ Film by a DQCR Technique	2003/ 08	Vol.150/ No.8/ pp. A1037- A1043	The Electro- chemical Society, Inc.	United States of America	○
Carbon	Determination of the Fractal Dimensions of Green MCMB and MCMB Heat-Treated at 800-1200 °C by Using Gas Adsorption Method	2003/ 10	Vol.41/ No.12/ pp. 2446- 2451	Pergamon	United King- dom	○
Electro- chimica Acta	Investigation of Lithium Transport through LiMn ₂ O ₄ Film Electrode in Aqueous LiNO ₃ Solution	2004/ 02	Vol.49/ No.5/ pp. 753-761	Pergamon	United King- dom	○

학술지 명칭	제목	제재 연월 (0000/ 00)	호 (NO.)	발행기관	발행국명	SCI 제재 여부
Electro- chimica Acta	A Study on Lithium Transport through Fractal Li _{1-x} CoO ₂ Film Electrode by Analysis of Current Transient based upon Fractal Theory	2004/ 07	Vol.49/ No.16/ pp. 2551- 2562	Pergamon	United King- dom	○
Electro- chimica Acta	An Investigation of Lithium Transport through Vanadium Pentoxide Xerogel Film Electrode by Analyses of Current Transient and AC-Impedance Spectra	2004/ 10	Vol.49/ No.25/ pp. 4371- 4378	Pergamon	United King- dom	○
Electro- chimica Acta	An Investigation of Intercalation- Induced Stresses Generated during Lithium Transport through Li _{1-x} CoO ₂ Film Electrode using a Laser Beam Deflection Method	2004/ 10	Vol.49/ No.25/ pp. 4477- 4486	Pergamon	United King- dom	○
계: 12건수						

○ 학술회의 발표 실적

학술회의 명칭	제목	게재연월일 (0000/00/00)	호 (NO.)	발행기관	발행 국명
한국전기 화학회	A Study on the Diffusion-Limited Current Transient of the Self-Affine Fractal RF Sputter-Deposited $\text{Li}_{1-\delta}\text{CoO}_2$ Film Electrode based upon Scaling Property	2002/04/ 12 ~ 2002/04/ 13	2002년 한국전기화학 회 춘계총회 및 학술 발표회/ p.39	사단법인 한국전기 화학회	한국
11th Interna- tional Meeting on Lithium Batteries	Thermodynamic and Kinetic Approaches to Lithium Intercalation into $\text{Li}(\text{Ti}_{5/3}\text{Li}_{1/3})\text{O}_4$ Film Electrode	2002/06/ 23 ~ 2002/06/ 28	11th Interna- tional Meeting on Lithium Batteries/ p.261	The Electro- chemi- cal Society, Inc.	USA
11th Interna- tional Meeting on Lithium Batteries	Generation of Intercalation-Induced Stresses during Lithium Transport through the RF Sputter-Deposited $\text{Li}_{1-\delta}\text{CoO}_2$ Film Electrode	2002/06/ 23~ 2002/06/ 28	11th Interna- tional Meeting on Lithium Batteries/ p.300	The Electro- chemi- cal Society, Inc.	USA
11th Interna- tional Meeting on Lithium Batteries	Lithium Transport through Vanadium Pentoxide Film Electrode: Analyses of Current Transient and AC-Impedance Spectra	2002/06/ 23 ~ 2002/06/ 28	11th Interna- tional Meeting on Lithium Batteries/ p.317	The Electro- chemi- cal Society, Inc.	USA
53rd Annual Meeting of the Interna- tional Society of Electro- chemistry	Effects of Edge Planes and Surface Acidic Functional Groups on Electric Double-Layer Capacitance of Glassy Carbon Electrode in terms of Fractal Geometry	2002/09/ 15 ~ 2002/09/ 20	53rd Annual Meeting of the Interna- tional Society of Electro- chemistry/ p.215	The Inter- national Society of Electro- chemistry	

학술회의 명칭	제목	게재연월일 (0000/00/00)	호 (NO.)	발행기관	발행 국명
53rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry	Quantitative Analysis of Impedance Spectra for the Pits of Alloy 600 in Cl^- Ion Containing Solution at Elevated Solution Temperatures and Pressures Using Fractal Geometry	2002/09/15 ~ 2002/09/20	53rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry/ p.222	The International Society of Electrochemistry	한국
53rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry	Determination of the Morphology of Surface Group Formed on the Carbon Electrodes in terms of Fractal Geometry	2002/09/15 ~ 2002/09/20	53rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry/ p.222	The International Society of Electrochemistry	USA
53rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry	Diffusion towards RF Sputter-Deposited $LiCoO_2$ Film Electrode with Self-Affine Fractal Structure	2002/09/15 ~ 2002/09/20	53rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry/ p.223	The International Society of Electrochemistry	USA
한국전기화학회	A Study on Ionic Diffusion towards Self-Affine Fractal Electrodes by Cyclic Voltammetry and Atomic Force Microscopy	2002/10/11 ~ 2002/10/12	2002년 한국전기화학회 추계총회 및 학술 발표회/ p.45	사단법인 한국전기화학회	한국
한국전기화학회	Mechanism of Lithium Transport through Transition Metal Oxides and Carbonaceous Materials	2003/04/11 ~ 2003/04/12	2003년 한국전기화학회 춘계총회 및 학술 발표회/ p.3	사단법인 한국전기화학회	한국

학술회의 명칭	제목	게재연월일 (0000/00/00)	호 (NO.)	발행기관	발행 국명
한국전기 화학회	A Study on the Stresses Generated during Lithium Transport through the $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ Film Electrode for Lithium Secondary Battery by Using Laser Beam Deflection Method	2003/04/ 11 ~ 2003/04/ 12	2003년 한국전기화학 회 춘계총회 및 학술 발표회/ p.58	사단법인 한국전기 화학회	한국
한국전기 화학회	An Investigation of the Effect of the Surface Roughness on Lithium Transport through the $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ Film Electrode in terms of Fractal Geometry	2003/04/ 11 ~ 2003/04/ 12	2003년 한국전기화학 회 춘계총회 및 학술 발표회/ p.60	사단법인 한국전기 화학회	한국
한국전기 화학회	A Study on the Capacitance Dispersion of the Fractal Carbon Electrode	2003/04/ 11 ~ 2003/04/ 12	2003년 한국전기화학 회 춘계총회 및 학술 발표회/ p.62	사단법인 한국전기 화학회	한국
한국전기 화학회	The Kinetics of Lithium Transport through the $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ Film Electrode Investigated by Analysis of Current Transient based upon Fractal Theory	2003/10/ 10 ~ 2003/10/ 11	2003년 한국전기화학 회 추계총회 및 학술 발표회/ p.65	사단법인 한국전기 화학회	한국
한국전기 화학회	An Investigation of Intercalation-Induced Stresses Generated during Lithium Transport through the $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ film Electrode by Using Laser Beam Deflection Method	2003/10/ 10 ~ 2003/10/ 11	2003년 한국전기화학 회 추계총회 및 학술 발표회/ p.72	사단법인 한국전기 화학회	한국

학술회의 명칭	제목	게재연월일 (0000/00/00)	호 (NO.)	발행기관	발행 국명
한국전기 화학회	Pore Structure and Fractal Characteristics of the Mesoporous Carbons Synthesised by Silica Imprinting Method	2003/10/ 10 ~ 2003/10/ 11	2003년 한국전기화학 회 추계총회 및 학술 발표회/ p.73	사단법인 한국전기 화학회	한국
The 44th Battery Symposium in Japan	Effect of Surface Roughness on Lithium Transport through the RF Sputter-Deposited $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ Film Electrode for Lithium Secondary Battery in terms of Fractal Geometry	2003/11/ 04 ~ 2003/11/ 06	The 44th Battery Symposium in Japan/ pp.56-57	사단법인 한국전기 화학회	Ja- pan
한국전기 화학회	Theoretical Analysis of the Effect of the Surface Roughness on Lithium Transport through Fractal $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ Film Electrode	2004/04/ 08 ~ 2004/04/ 09	2004년 한국전기화학 회 춘계총회 및 학술 발표회/ p.55	사단법인 한국전기 화학회	한국
한국전기 화학회	Anomalous Behaviour in Hydrogen Diffusion through such Hydride-Forming Electrodes as Palladium and Metal-Hydrides	2004/04/ 08 ~ 2004/04/ 09	2004년 한국전기화학 회 춘계총회 및 학술 발표회/ p.67	사단법인 한국전기 화학회	한국
한국전기 화학회	A Study on Stresses Generated during Lithium Transport through LiMn_2O_4 Film Electrode Using a Laser Beam Deflection Method	2004/04/ 08 ~ 2004/04/ 09	2004년 한국전기화학 회 춘계총회 및 학술 발표회/ p.106	사단법인 한국전기 화학회	한국
계: 20건수					

3. 연구성과

가. 전기도금법을 이용한 리튬 이차 전지 캐소드용 다공성 금속 산화물의 제조

- 충방전 용량: $200 \mu\text{Ah cm}^{-2}$ 이상
- 충방전 가역성: 97% 이상

나. 프랙탈 이론(fractal theory)을 이용한 전극의 기공 구조 정량화

- 평가대상 기공 크기: $100 \mu\text{m}$ 미만
- 기공구조 평가 및 해석을 위한 image analysis 프로그램 작성

다. 전극 제조 조건 변화에 의한 전극내 기공 제어 및 최적화

- 전극의 프랙탈 차원(fractal dimension): 2.1 이상

라. 다공성 전극의 기공 구조가 전극의 에너지 저장 특성에 미치는 영향 규명

- 전극의 프랙탈 차원(fractal dimension)이 클수록 즉, 전극내 기공의 비율이 커질수록 전극의 반응 면적이 넓어져 충방전 용량이 좋아짐

4. 기술이전 및 연구결과 활용계획

가. 당해연도 활용계획

- 본 과제 of 연구결과는 에너지 저장체용 다공성 전극의 특성 테스트에 관한 기초적 자료로서 향후 보다 실용적으로 활용되기 위해서는 지속적인 연구가 필요한 실정이다. 따라서 본 연구실에서 전기도금법으로 제조된 V_2O_5 전극의 에너지 저장 특성과 전극의 기공 구조와의 관계를 규명하는 연구가 당해연도에 계속 추진될 예정이며 이에 기초적 자료로 본 과제의 연구결과가 활용될 것이다.

나. 활용방법

- 국내 대기업체나 전지관련 벤처업체들과의 기술교류를 통해 다공성 전극의 전기화학적 제조 및 기공 제어 기술을 리튬 이차 전지 및 초용량 커패시터의 생산 공정으로 발전
- 다공성 전극의 전기화학적 특성 해석 기술을 발전시켜 실제 양산되는 에너지 저장체용 전극의 특성 테스트용 장비나 소프트웨어에 적용

다. 차년도이후 활용계획

- 전극의 기공 구조와 에너지 저장 특성간의 상관관계 규명은 리튬 이차 전지의 캐소드 이외의 다양한 에너지 저장 시스템에서도 에너지 저장 능력 향상과 관련된 중요한 연구이므로 차년도 이후 본 과제의 V_2O_5 전극에 관한 연구결과를 일반화하여 다른 이차 전지의 양극, 음극, 또는 수퍼 커패시터용 전극에 적용시켜 이들 시스템의 에너지 저장 특성 향상을 위한 연구에 활용될 것이다.

5. 기대효과

가. 기술적 효과

- 선진국 수준의 다공성 전극 재료 제조 기술의 확립
- 다공성 전극 재료 제조 기술에 대한 신기술을 보급
- 원천기술확보와 에너지 저장용 전지 및 커패시터 분야의 지적재산권 확보
- 전지기술 종합개발능력 향상

나. 경제적, 사회적 효과

- 초경량·고성능 에너지 저장 시스템 개발에 의한 전자·정보통신 산업발전에 기여
- 대학 학술 연구의 활성화 및 고급 과학 기술 인재 양성에 이바지

6. 문제점 및 건의사항

해당사항없음

[첨부 2]

기술 요약서

■ 기술의 명칭

전극 표면에 존재하는 100 μm 미만의 크기를 갖는 기공의 구조 평가, 해석 및 정량화를 목표로 하는 프랙탈 이론 (fractal theory) 을 이용한 image analysis 법

■ 기술을 도출한 과제현황

과제관리번호	AR001-3-00-00			
과제명	에너지 저장체용 다공성 전극의 전기화학적 제조 및 기공 제어 기술 개발			
사업명	21세기 프론티어연구개발사업			
세부사업명	차세대소재성형기술개발사업			
연구기관	한국과학기술원	기관유형	대학	
참여기관/기업	.			
총연구기간	2001년 10월 1일 ~ 2004년 6월 30일 (33개월)			
총연구비	정부 (105,000)천원, 민간 (0)천원, 합계 (105,000)천원			
연구책임자	성명	변 수 일	주민번호	
	근무기관/부서	한국과학기술원 /신소재공학과	E-mail	sipyun@webmail.k aist.ac.kr
	직위/직급	정교수	전화번호	042-869-3359
실무책임자	성명	정 선 태	소속/부서	한국과학기술원 /연구관리팀
	직위/직급	행정원	E-mail	.
	전화번호	042-869-2192	FAX	042-869-2280
	주소	(305-701) 대전광역시 유성구 구성동 373-1 한국과학기술원 연구관리팀		

■ 기술의 주요내용

[기술의 개요]

전극 표면에 존재하는 100 μm 미만의 크기를 갖는 기공의 구조 평가, 해석 및 정량화를 위한 기술로서 1975년 Mandelbrot가 자연계의 불규칙도를 소수 (fractional number) 의 프랙탈 차원 (fractal dimension) 으로 정량화하기 위해 도입한 프랙탈 이론 (fractal theory) 에 기초한다. 프랙탈은 축소에 대한 불변성 (independence of scale) 을 가지는 기하학적인 도형으로 축소에 대한 불변성의 방향 특성에 따라 자기유사 프랙탈 (self-similar fractal) 과 자기유연 프랙탈 (self-affine fractal) 로 구분이 된다. 전극의 표면거칠기는 전극 표면에 존재하는 열린 기공 (open pore) 에 기인하므로 전극의 표면거칠기를 전극 표면에 존재하는 기공의 구조를 대표하는 값으로 간주할 수 있다. 따라서 전극의 표면거칠기를 원자간력 현미경 (atomic force microscope, AFM) 을 이용하여 조사하고 그 결과 얻은 3D AFM image 를 디지털화시킨 후 적절한 알고리즘 (algorithm) 에 따라 컴퓨터 시뮬레이션 (computer simulation) 을 통해 프랙탈 차원을 결정하게 된다. 자기유사 프랙탈 차원을 결정하기 위한 알고리즘으로 전극 표면을 다양한 크기의 삼각형으로 덮어 전체 면적을 측정하는 삼각분할법 (triangulation method) 을 사용하였으며, 자기유연 프랙탈 차원을 결정하기 위해서는 전극 표면을 일정 높이에서 잘랐을 때 생성되는 호수의 길이와 면적을 측정하는 길이-면적법 (perimeter-area method) 을 사용하였다.

<기술적 특징>

- (1) 전극 표면의 기공 구조를 프랙탈 차원으로 정량화하였다.
- (2) 전극 표면의 기공 구조의 방향성에 따라 자기유사 및 자기유연 프랙탈을 구별하였다.
- (3) 원자간력 현미경을 이용하여 조사한 image 를 삼각분할법과 길이-면적법으로 image analysis하여 각각 전극의 자기유사 및 자기유연 프랙탈 차원을 결정하였다.

[용도 · 이용분야]

- (1) 주사 전자 현미경 (scanning electron microscope), 투과 전자 현미경 (transmission electron microscope), 기체 흡착법 (gas adsorption method) 등의 방법에도 위와 같은 image analysis 법을 적용하여 다양한 시료의 다공성을 정량화하는데 사용할 수 있다.
- (2) 전극 내부와 표면에서의 기공 구조가 같고 전극 표면에 존재하는 기공이 전극내 전체 기공에 대한 대표적인 정보를 제공한다는 가정하에 전극 내 전체 기공에 대한 구조 탐색에도 적용이 가능하다.

[기술의 수명주기] (1개만 선택(√로 표시)하여 주십시오)

	① 기술개념 정립기 : 기술의 잠재적 가능성만 있는 단계
√	② 기술실험기 : 기술개발에 성공했으나 아직 실용성, 경제성 등이 확실치 않은 단계
	③ 기술적용 시작기: 최초의 기술개발국에서만 활용되고 있는 단계
	④ 기술적용 성장기: 기술개발국 및 일부 선진국에서 활용되고 있는단계
	⑤ 기술적용 성숙기: 선진국사이에서 활발한 기술이전이 일어나며, 기술의 표준화가 되어가는 단계
	⑥ 기술적용 쇠퇴기: 선진국에서 개도국으로 기술이전이 활발하게 일어나고, 선진국에서는 기술의 가치가 저하되나, 개도국에서는 아직 시장의 가치가 높은 기술

[기술발전 과정상의 기술수준] (1개만 선택(√로 표시)하여 주십시오)

	① 외국기술의 모방단계 : 이미 외국에서 개발된 기술의 복제, reverse eng.
	② 외국기술의 소화·흡수단계 : 국내시장구조나 특성에 적합하게 적응시킴
	③ 외국기술의 개선·개량단계 : 성능이나 기능을 개선시킴
√	④ 신기술의 혁신·발명단계 : 국내 최초로 개발

■ 본 기술과 관련하여 추가로 확보되었거나 개발중인 기술
해당사항없음