

## 고체 전해질 $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ 단결정의 전기전도성과 전극반응

朴鍾熙\* · 白雲基

서강대학교 이공대학 화학과

(1980. 3. 13 접수)

## Electrical Conductance and Electrode Reaction of $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ Single Crystals

Jong Hee Park\* and Woon-kie Paik

Department of Chemistry, Sogang University, Seoul 121, Korea

(Received March 13, 1980)

**요 약.** 고체 전해질  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ 의 단결정을 키워서 온도에 따른 전기전도율의 변화를 퍼텐티오메트릭 4-전극방법으로 측정하고  $\text{Ag}/\text{RbAg}_4\text{I}_5$  계면에 대한 전기화학적 성질을 순환전압전류법으로 조사하였다.

25°C에서 단결정의 비전기전도율은  $0.284 \pm 0.003 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  이었고  $\text{Ag}^+$  이온의 이동에 대하여 계산된 활성화에너지는 1.70 kcal/mol로서 다결정 시료에 대한 값들과 거의 일치하였다. 순환전압전류법 실험결과 은 기준전극에 대한 전위 0볼트 이하에서는 은 전극에서  $\text{Ag}^+$  이온의 가역적 환원이 일어났고 +0.67볼트 이상의 전위에서 요오드화 이온이 산화되어 요오드가 유리되었다. 은의 산화 전위에서 은 전극은 작은 양극전류만을 나타내었으나 환원전위에서 은 전극의 표면에 환원 석출된 은은 다시 양극 전위로 돌아갈 때 아주 큰 산화전류를 나타내었다.

**ABSTRACT.** The electrical conductivity of solid electrolyte  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  single crystal was studied at various temperatures. The four-probe method was used in measuring the conductance with an ac signal imposed on the specimen. The ionic conductivity was  $0.284 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$  at 25°C, and the activation energy for  $\text{Ag}^+$  ion migration was calculated to be 1.70 kcal/mole. These values agree well with those reported for polycrystalline samples. Reactions at  $\text{Ag}/\text{RbAg}_4\text{I}_5$  interface were studied by cyclic voltammetry with a silver reference electrode. It was found that silver ion is reversibly reduced at silver surfaces below zero volt, and iodide was oxidized above +0.67 volt. The anodic current arising from the oxidation of the electrode was small in magnitude initially over a wide range of potential, but, after silver was cathodically deposited on the electrode, reversing the potential sweep to the anodic direction resulted in a sharp peak of anodic current.

### 1. 서 론

지금까지 알려진 고체 전해질 중  $\text{MAg}_4\text{I}_5$  ( $\text{M} = \text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4$ ) 무리는 넓은 온도 범위에서 전한

전해질 용액에 비견할 정도의 높은 전기전도성을 띠는 것으로 알려졌다.<sup>1</sup> 그 중에서도 실온에서 가장 안정한  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ 의 연구는 이론적인 면과 실용적인 면에서 큰 관심의 대상이 되었다<sup>2~11</sup>. 이제까지의 연구는 대부분이 다결정 시료에 대하여 행하여 졌고 단결정에 대한 연구결과는 많

\*Daejeon Machine Development, P.O. Box 35, Daejeon 300, Korea

지 않다. Raleigh는 단결정의 배향에 따른 전기전도도를 측정하여 다결정 시료의 전기전도도 값과 비교하였는데 접촉 저항의 난점을 근본적으로 제거하지 않았다.<sup>12</sup> 진공증착법으로 만든  $RbAg_4I_5$ 의 얇은 막과 금 전극 사이의 계면의 전기화학적 성질의 연구가 순환전압전류법으로 되었고<sup>13</sup> 다결정성 전해질과 은 전극 사이의 계면에서 일어나는 전기화학적 반응은 가역적임을 보인 연구도 있다.<sup>14</sup>

본 연구에서는  $RbAg_4I_5$ 의 단결정을 키워서 온도에 따라 변하는 전기전도도의 값을 측정하여 단결정과 다결정의 전기전도도와 활성화에너지를 상호 비교하고, 전극과 전해질 사이의 계면에서 일어나는 전기화학적 성질을 알아보기 위하여 순환전압전류법을 써서 실험한 결과를 논하고자 한다.

## 2. 실험

**단결정 키우기.** 상평형 그림에 의하면  $AgI:RbI$ 의 혼합계에서는 몰비가 4:1인 곳에  $RbAg_4I_5$ 가 존재한다. 이 염은  $228^\circ C$ 의 비합치녹는 점을 가지므로<sup>15</sup> 단결정을 키우기 위하여는  $AgI$ 의 조성을 70~76 몰퍼센트로 녹여야 한다. 이 실험에서는 75 몰퍼센트를 시작점으로 하였다. 이 조성에 해당하는 녹는점으로부터 공용점 ( $AgI$  70 몰퍼센트) 바로 전까지가 단결정을 키울 수 있는 온도 범위이므로 용융혼합물의 조성이 바뀔에 따라 온도를 서서히 내리면서 결정을 키워나갔다.

사용된  $AgI$ 는 Ventron 99.9% 순도의 시약을 증류수로 두세번 씻고  $120^\circ C$ 에서 건조시켰고  $RbI$ 는 Ventron Optronic Grade의 시약을 더 이상 정제하지 않고 단지 건조기속에서  $120^\circ C$ 로 3시간 이상 건조시켰다. 두 시약 모두 실리콘 카겔이 담긴 건조기에서 식혀 적당량의 무게를 달아 막자사발에 넣고 잘 갈아 도가니에 옮겨 전기로에서 약 30분간에  $450^\circ C$ 까지 올려 완전히 녹였다. 녹은 혼합물은 짙은 오렌지색을 나타냈다. 전기로에서 꺼내어 실온에서 서서히 식혔는데 온도가 내려가면서 색은 점점 없어졌고 완전히 식어 실온이 되었을 때에는 옅은 노랑이었

다. 이때 고체혼합물 윗부분에 요오드가 유리된 것으로 보이는 검은 부분이 소량 생겼는데 이런 부분은 잘라내 버리고 깨끗한 부분만 사용하였다. 사용한 용융혼합물의 전체량은 약 200g 정도로 하였다. Fig. 1은 Czochralski 방법<sup>16</sup>으로 단결정을 키우기 위해 제작한 장치이다. 결정세את을 사용하지 않고 회전축의 끝부분에 가느다란 백금선을 달아 용융혼합물 속에 0.5cm 정도 잠그고 회전속도 20 rpm, 축의 상승속도를 시간

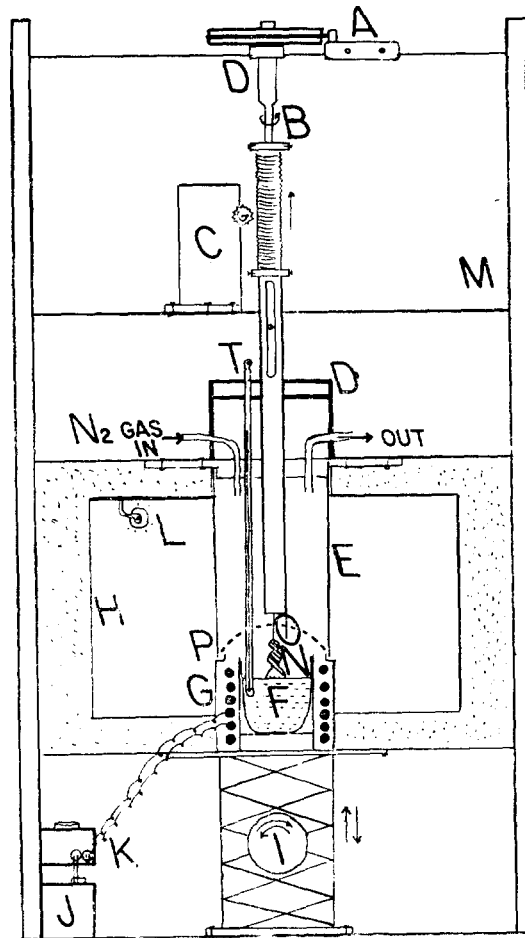


Fig. 1. Apparatus used for growing single crystal electrolyte. A: Synchronized motor, B: rotating shaft, C: Pulling apparatus, D: bearings, E: Pyrex tube (7cm dia.) F: crucible, G: furnace (nichrome wire), H: asbestos, I: jack, J: constant voltage transformer, K: variable transformer, L: small lamp (red, 3 watt), M: frame, N: crystal, O: platinum wire (0.045cm dia.), P: Pyrex glass cover, T: Thermometer.

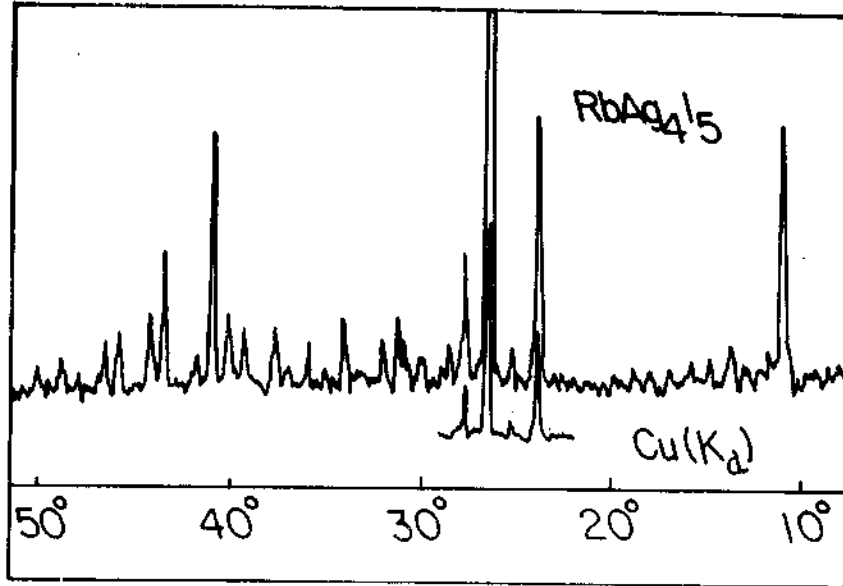


Fig. 2. X-Ray diffraction spectrum from RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> powder.

당 0.046 cm 로 돌면서 올라가게 하였다. 결정이 키워지는 부위는 가능한한 외부와의 열전달을 막았고 내부에는 질소 가스를 통했다. 백금선과 용융혼합물간의 접촉을 조절하고 동시에 키워진 결정의 분리를 위하여 젤을 사용하였다. 백금선 끝을 용융혼합물에 담글때는 결정을 키우기 위한 온도보다 50°C 정도 높게하여 담그고 약 10 분간 회전시킨 뒤에 결정을 키우기 위한 온도로 조절해야 되었다. 처음 백금선을 담글때부터 결정을 키우기 위한 온도로 유지하면 백금선 주위에 납작한 모양의 고체가 달라붙게 되므로 단결정을 키울 수 없었다. 또한 용융혼합물 주위의 온도가 고르지 못하면 표면에 작은 결정이 떠도는데 이런 것을 피하기 위하여 도가니 윗쪽에 유리뚜껑을 하여 온도가 고르게 하였다. 결정이 1.5cm 정도 자랐을 때 백금선 주위에 일정하지 않은 모양의 고체가 옆으로 빠져나왔다. 이것은 백금선 주위에 배향이 서로 다른 결정들이 달라붙기 때문이며<sup>16</sup> 이 문제를 해결하기 위하여 용융혼합물의 온도를 약간 높게하고 끌어올리는 속도를 조금 크게하여 잘룩한 부분이 생기게 하였다. 이 잘룩한 곳에서는 수직 방향에 따라 우세한 배향의 결정만이 계속 자라게 된

다.<sup>17</sup> 이와 같은 방법으로 몇번 시도하여 일정한 배향만을 갖는 단결정을 키울 수 있었다. 이 결정은 햇빛과 습기에 잘 변하므로 어두운곳에 놓아야 하고 실리카겔이 담긴 건조기에 넣어 두면 오래 보관되었다.<sup>18</sup>

**단결정의 확인.** 키워진 단결정은 길이 6 cm, 저름 0.8 cm 정도의 크기인데 분말로 하여 실온에서 조사한 X-선 회절 스펙트럼은 Fig. 2에 있고 이는 Bradely 등이 보고한 데이터<sup>18</sup>와 잘 일치하였다. 길러진 결정의 일부를 취하여 녹는점을 측정한 결과 232°C의 값을 얻었다. 문헌에는 녹는점이 228°C와<sup>18</sup> 232°C로<sup>19</sup> 각기 달리 보고되어 있다. RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>는 *d*, *l* 광학 이성질체가 존재하므로 단결정의 경우는 *d*나 *l*의 한쪽만으로 이루어질 것이다. 광학이성질체가 섞여있는 다결정 시료의 녹는점은 단결정보다 낮을 것이므로<sup>20</sup> 문헌치의 낮은 값은 다결정 시료를 측정하였기 때문으로 믿어진다. 시료의 양면을 잘 연마하면 아주 투명한데 Polarizer와 Analyzer가 달린 Polarimeter 장치의 가운데 놓아 가시광선 영역의 단색광을 이 결정에 통과시켜 편광이 이 결정을 통과할 때 편광면이 회전한 각도와 결정 두께사이의 관계를 측정하여 단

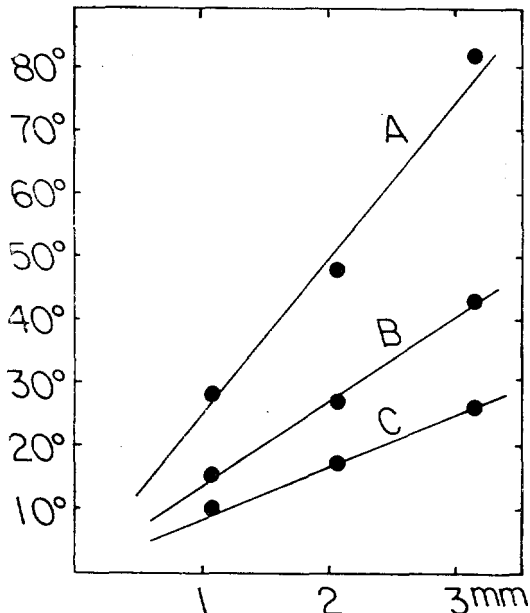


Fig. 3. Rotation of plane-polarized light through crystals of various thicknesses.

결정임을 확인하였다. Fig. 3은 파장 470, 586, 646 nm의 편광을 써서 측정된 결과이다. 단결정들중의 어느것은 광학적으로 *d*-이성질체이었고 어느 것은 *l*-이성질체이었다. 어느 경우에도 Fig. 3과 같이 시료두께와 편광의 회전각도가 비례함은 시료가 *d*- 혹은 *l*-형의 단결정임을 말하여 준다. 기하학적인 부피에 대한 결정의 밀도는  $5.30\text{g/cm}^3$ 이었다.

**전기전도도 측정.** 전기전도도의 측정은 온도 범위  $16^\circ\text{C}$ 부터  $150^\circ\text{C}$  사이에서 결정의 배향에 무관하게<sup>12</sup> 길이 2 cm, 지름 0.4 cm 정도의 단결정으로 깎아서 측정하였다 (Fig. 4). 일반적으로 고체 전해질과 전극 사이의 캐패시턴스 용량은 아주 작으므로 포텐시오메트릭 4전극방법을 이용하였으며<sup>21</sup> 이때 흘러준 전류는 350Hz의 교류 2~20 ma 정도로 했는데 시료의 저항에 의한 열발생 등은 열용량값<sup>22</sup>으로부터 추정된 결과 무시될 수 있었다.

**순환전압전류법.** Ag/RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub> 계면에서의 전극반응을 조사하기 위하여 은 선을 용융된 혼합물의 도가니 속에서 회전시켜 그 둘레에 전해질의 결정이 자라게 하였다. 이때에 기준전극으로

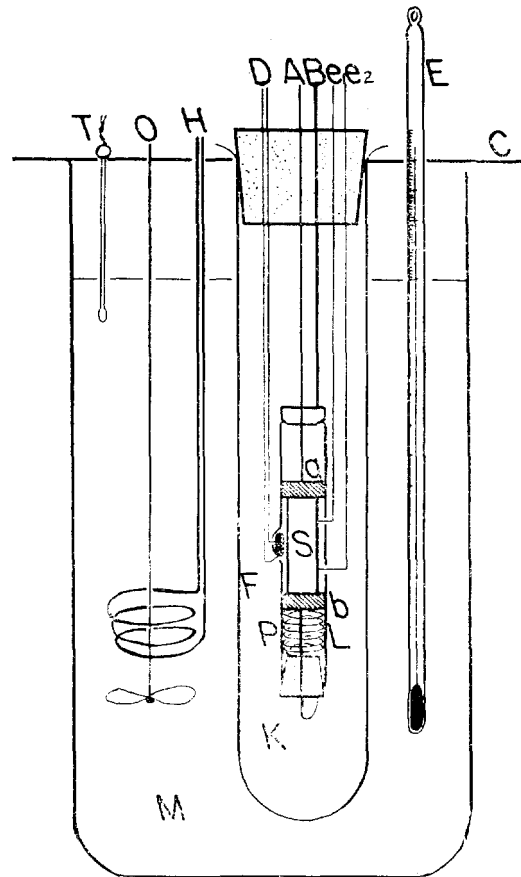


Fig. 4. Conductance measurement of the single crystal at controlled temperatures. A, B: Current supplying leads (a, b: silver plate electrodes);  $e_1, e_2$ : potential probes; C: steel cover, D: thermistor (250ohm at r. t.) leads; E: thermometer, T: temperature controller thermocouple, P: Pyrex tube for sample holder, S: specimen, H: immersion heater, K: silica gel, L: spring, M: mineral oil bath, O: stirrer.

가느다란 은선을 시험 계면 가까이에 고정되도록 회전축에 함께 고정하였다. 이 경우 시료는 완전한 단결정이 아니라 몇개의 서로 다른 배향들의 결정으로 이루어져 있었다. 은선을 Fig. 5와 같이 결정 주위에 여러번 감아 대전극으로 사용하였다. 시험시 취급하기에 간편하게 하고 동시에 공기중의 습기를 막기 위하여 전극들과 전해질들을 파라핀으로 밀봉하였다. 전극들을 Beckman Electroscan Model 30에 연결하여 순환전압전류 측정을 하였다.

3. 결과 및 논의

온도에 따른 비전기전도율의 값은 Table 1 과 Fig. 6에 있고 25°C에서의 비전기전도율은

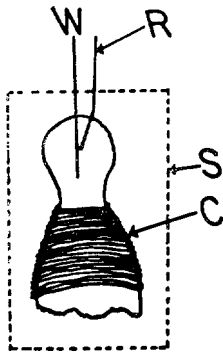


Fig. 5. Cell studied by cyclic voltammetry W: working electrode (silver), R: reference electrode (silver), C: counter electrode (wound silver-coated copper wire), S: paraffin sealing.

$0.284 \pm 0.003 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 이며 계산된  $\text{Ag}^+$  이온의 이동에 대한 활성화에너지는  $1.70 \text{ kcal/mole}$  이었다. 25°C에서 발표된 단결정 및 다결정 시료의 비전기전도율과 계산된 활성화 에너지를 Table 2에 비교하였다. 문헌치들과 비교해 볼 때 단결정과 다결정 시료의 전기전도율값이 거의 차이가 없다는 것은  $\text{Ag}^+$  이온이 이동할 때 다결정 시료에서도 결정간 경계면을 따른 이동보다 요오드화 이온으로 구성된 한 정사면체 구멍으로부터 이웃 정사면체 구멍으로의 이동이 중요함을 알 수 있다. Fig. 7의 순환전류 전압도에서 온 전극은 전위 0볼트부터 +0.7볼트 사이에서 온 전극의 산화로 인한 산화전류가 나타났고 +0.67볼트 근처에서는 요오드화 이온이 산화되어서 요오드가 생성되면서 산화전류는 갑자기 증가하였다. 이것은 온 전극의 산화보다 전해질내의 요오드화 이온의 산화가 훨씬 빠르게 일어나고 있기 때문이다. 다시 반대방향으로 전위를 변화시킬 때에는 온 전극 주위에 산화되었

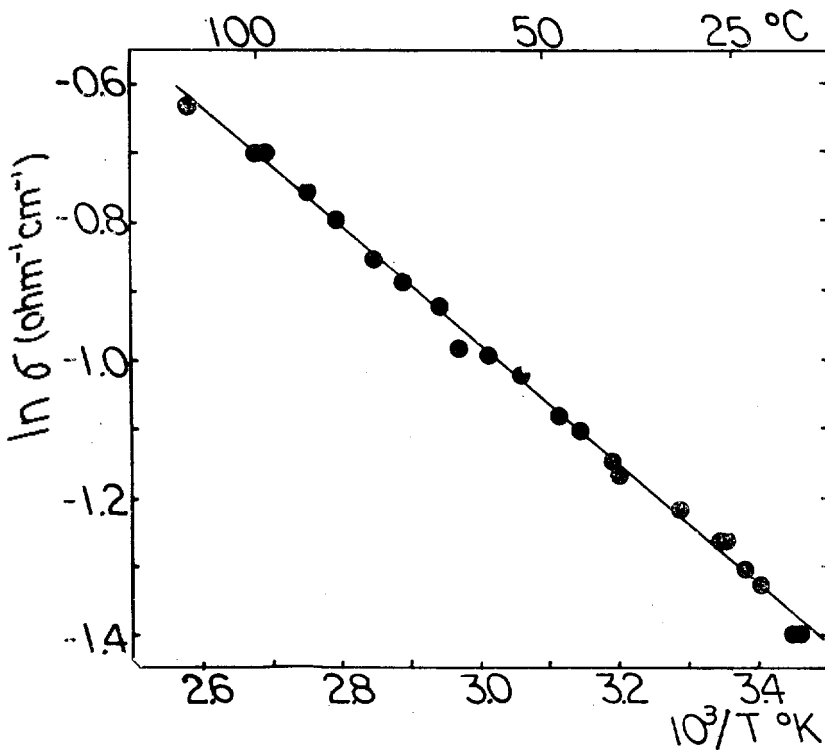


Fig. 6. Conductivity of single crystal  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  in the temperature range of 16~150°C.

Table 1. Conductivity of single crystal  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  at various temperatures.

$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$t, ^\circ\text{C}$	$\sigma, \text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$
15.8	$0.248 \pm 0.003$	53.6	0.360
16.8	0.249	58.5	0.371
20.9	0.265	62.9	0.372
22.5	0.270	66.7	0.396
25.0	0.284	73.5	0.411
25.8	0.285	77.7	0.426
31.2	0.295	84.6	0.450
37.8	0.307	89.9	0.468
39.3	0.312	98.3	0.497
40.6	0.318	101.3	0.497
44.6	0.332	114.1	0.532
47.8	0.340		

Table 2. Comparison of single crystal and polycrystalline  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  for conductivity and activation energy.

	Specific conductance $\sigma, \text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$	Activation energy kcal/mole
Single crystal	$0.270 \pm 0.3\%$ (12) $0.284 \pm 0.003$ (this work)	1.70 (this work)
Polycrystalline samples	$0.279 \pm 0.3\%$ (12) $0.288 \pm 0.003$ (23)	1.7 (15) 1.59 (23)

던 요오드가 요오드화 이온으로 환원되면서 극점 P를 보였으나 양 전위쪽에서 계속 산화되고 있는 은 전극의 산화전류 때문에 전체전류는 양극전류로 보이고 있다.

순환과정을  $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow a \rightarrow d \rightarrow b$ 의 순서로 하였는데 처음전위를 a로부터 양극 방향으로 이동시킬 때는 넓은 범위에서 작은 양극전류만이 나타났으나 한편 전위를 c로 하여 환원을 이트킨 다음에 양극쪽으로 되돌릴때는 큰 양극전류의 꼭지점 d가 나타났다. 이것은 전극주위에 환원 석출되었던 은이 다시 산화될때 생긴 것인데 석출된 요오드의 환원에 의한 꼭지점 P의 크기가 b에 머무는 시간에 따라 커진 것과 마찬가지로 c에서 머무르는 시간이 길어지면 d의 높이도 커졌다. 그런데 순환과정의

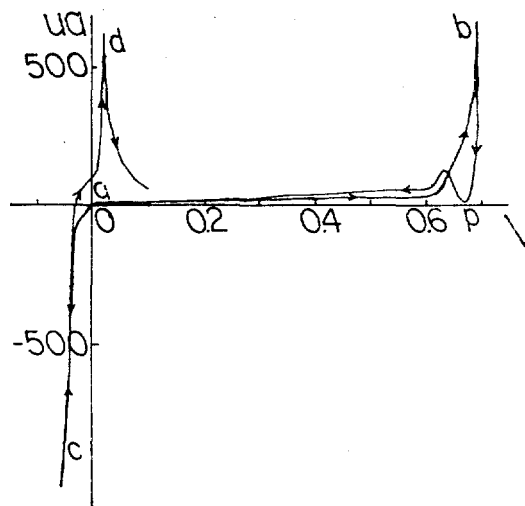


Fig. 7. Cyclic voltammogram of silver electrode in  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$ . Scan rate, 5mV/sec; Potential of Ag working electrode vs. Ag reference electrode, volt.

처음에 d가 나타나지 않은 점으로 보아 고체전해질로부터 은 전극 표면에 환원 석출된 은은 전극자체보다 계면넓이가 훨씬 커서 큰 양극전류를 나타내지만 은 전극 자체의 산화는 느리게 일어나 낮은 전류를 나타내는 것 같다. 또한 전해질 내의 요오드화 이온의 산화와 석출된 요오드의 환원은 거의 가역적으로 일어나는 것으로 보인다.

## 인용문헌

1. W. Van Gool (ed), "Fast Ion Transport in Solids", North-Holland, Amsterdam, 1973.
2. D. O. Raligh, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1157 (1977).
3. G. R. Burns et al., *Solid State Communications*, **19**, 287 (1976).
4. M. J. Delaney and S. Ushioda, *ibid.*, **19**, 297 (1976).
5. F. L. Lederman, M. B. Salamon and H. Peisl, *ibid.*, **19**, 147 (1976).
6. S. Geller, *Science*, **157**, 310 (1967).
7. B.B. Owens and G. R. Argue, *ibid.* **157**, 308 (1967).
8. B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 78 (1973).

9. P. Delahay and C. W. Tobias, "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", Vol. 8, Interscienc, New York, N. Y., 1971.
10. V. S. Borovkov and A. K. Ivanov-Shitz, *Electrochim. Acta*, **22**, 713 (1977).
11. K. B. Oldham and B. B. Owens, *ibid.*, **22**, 677 (1977).
12. D. O. Raleigh, *J. Appl. Phys.*, **41**, 1876 (1970).
13. J. H. Kennedy, F. Chen and J. Hunter, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 454 (1973).
14. B. Scrosati and A. D. Butherus, *ibid.*, **119**, 128 (1972).
15. B. B. Owens and G. R. Argue, *ibid.*, **117**, 898 (1970).
16. L. D. Fullmer and M. A. Hiller, *J. Crystal Growth*, **5**, 395 (1969).
17. B. R. Pamplin, "Crystal Growth", Pergamon Press, 1975.
18. J. N. Bradely and P. D. Green, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 424 (1967).
19. L. E. Topol and B. B. Owens, *J. Phys. Chem.*, **72**, 2106 (1968).
20. R. L. Scott, *Trans. Faraday Soc.*, **73**, 356 (1977).
21. 천청균, 백운기, 대한화학회지, **20**, 129 (1976).
22. W. V. Johnston, H. Widersich and G. W. Lindberg, *J. Chem. Phys.*, **51**, 3739 (1969).
23. K. S. Kim and W. Paik, *J. Chem. Eng. Data*, **20**, 356 (1975).