

고체 전해질을 이용한 새로운 전지에 관한 연구

朴聖鎭 · 趙勝九 · 金奎弘 · 金容培* · 崔在時†

연세대학교 이과대학 화학과

*건국대학교 화학과

(1986. 6. 1 접수)

A Study on Solid Electrolyte for New Type Cell

Sung Ho Park, Seung Gu Cho, Keu Hong Kim,

Yong Bae Kim*, and Jae Shi Choi†

Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120, Korea

*Department of Chemistry, Kunguk University, Seoul 133, Korea

(Received June 17, 1986)

요약. 새로운 전지의 개발을 위하여 $\text{AgI-Ag}_8\text{S}_3\text{SO}_4$ system 들을 만들어 이에 대한 전기전도도 측정, 상 연구 및 그 구조를 조사하였다. X-ray powder diffraction method 로 20mole% $\text{Ag}_8\text{S}_3\text{SO}_4\text{-AgI}$ system 의 구조가 단사정계임을 규명하였고 DTA method 로 단일상을 이룸을 확인하였다. 4 probe method 를 적용시켜 전기전도도를 측정할 결과 20mole% $\text{Ag}_8\text{S}_3\text{SO}_4\text{-AgI}$ system 이 순수한 Ag^+ 이온성 conductor 임을 밝힐 수가 있었다.

ABSTRACT. For the development of new type cell, a study on new electrolyte, $\text{AgI-Ag}_8\text{S}_3\text{SO}_4$ system has been carried out by using electrical conductivity measurement, DTA and X-ray powder diffraction method. From both X-ray powder diffraction and DTA method, it is clearly known that 20mole% $\text{Ag}_8\text{S}_3\text{SO}_4\text{-AgI}$ system forms single phase, having monoclinic structure. It is also found that 20mole% $\text{Ag}_8\text{S}_3\text{SO}_4\text{-AgI}$ system is purely Ag^+ cation conduction from results of conductivity measurement by applying 4-probe method.

1. 서 론

Solid electrolyte 를 이용한 cell system 은, 크기의 축소화가 가능하며 제조공정이 간편하고 또한 전지의 효율이 외부환경에 별 영향을 받지 않기 때문에 전지로 사용가능한 온도영역이 커진다는 장점^{1,2}들을 갖고 있다. 이러한 cell system 들의 기능은 적용한 고체전해질의 성질에 크게 의존하게 되므로 고체전해질의 개발에 대한 연구^{3,4}가 최근 활발히 진행되고 있다. Subbarao⁵ 는 structure defect 를 가지는 compound 들, 그리고 전기음성도 차이가 큰 구성원소들을 가지는 compound 들이 고체전해질로서의 특성을 지닐수 있다고 보고한 바 있다. 고체전해질의 개발에

관한 연구는 두가지 분야로 구분할 수 있다. 즉, 새로운 고체전해질을 만들어내는 방법과 기존의 물질들을 혼합하여 좀더 나은 고체전해질을 만들어 내는 방법이다.

RbAg_4I_6 ⁶, PyAg_5I_6 ⁷, Ag_3SI ⁸ 등의 저온영역에서 이온성 전기전도도가 대단히 좋은 고체전해질이 합성되어진 바 있으며, Armstrong⁹ 등은 SO_4^{2-} ion 이 solid electrolyte 에 적합한 strong covalent complex ion 이며 이러한 sulfate ion 에 2개의 metal 이 결합되어 있을때 ion 이 움직일 수 있는 3차원적인 통로가 존재할 확률이 가장 크다고 보고하였다. Hauffe and Hoeffgen¹⁰ 는 Ag_2SO_4 가 Ag^+ ion 에 의해 전기전도성을 나타내는 purely ionic conductor 라고 보고한 바

있으며 Hirsch¹¹는 Ag_2SO_4 와 Ag_2S 로 이루어진 형태인 $Ag_8S_3SO_4$ 가 역시 Ag^+ cation conductor라고 보고하였다.

현재까지 $AgI-Ag_3WO_4$ ¹², $AgI-Ag_3PO_4$ ¹³ 등 많은 AgI -silver oxycsalt system에 대하여 많은 연구 결과들이 보고되어 왔으나, $AgI-Ag_8S_3SO_4$ system에 관한 연구결과는 보고된바가 없다. 본 연구는 이미 purely ionic conductor라고 보고되어진 AgI 와 $Ag_8S_3SO_4$ 를 이용하여 좀더 나은 고체전해질로써의 구비요건을 갖춘 새로운 solid electrolyte를 개발하는데 그 목적을 두고 있다.

2. 실험

(1) 시료제조

(가) $Ag_8S_3SO_4$ 제조 : 본 실험에서 사용한 $Ag_8S_3SO_4$ 는 Hirsch¹¹가 보고한 바와 같은 침전 방법과 분말상태의 Ag_2S 와 Ag_2SO_4 를 3:1로 혼합하여 열처리하는 방법 2가지를 적용시켜서 제조하였다. 침전법은 $AgNO_3$ (Johnson and Matthey, Co. 순도 99.99%), $Na_2S_2SO_4$ (Merck, 특급시약)를 탈이온화된 증류수에 녹여 각각 0.1 M, 0.01M 용액을 만들고 이 두용액을 자석것개로 저어주면서 천천히 혼합시킨 다음, 48시간 동안 계속 stirring시키면서 보관하였다. 이때 침전의 결정성을 증가시켜주기 위해 포화-황산은 용액(0.025M)을 첨가시켜준다.

생성된 침전을 거름종이를 사용하여 여과시키고 증류수로 철저히 세척시킨후, 생성된 갈색의 침전을 60°C에서 건조시켰었다. 또한 Ag_2S (Johnson and Matthey Co. 순도 99.99%) Ag_2SO_4 (Johnson and Matthey 순도 99.99%) 다결정 분말이 3:1의 mole 비로 이루게끔 정확히 평량한 다음 acetone 용액내에서 고르게 섞은 다음 10 ton/cm² 압력으로 pelleting하였다. 제조된 pellet들을 quartz tube 안에 넣고 N_2 gas를 충전한 다음 quartz를 봉한후에 240°C에서 120시간 동안 sintering하고 1°C/min. 간격으로 온도를 내리면서 상온으로 서냉하였다. 제조된 시료는 갈색을 띄우며 빛에 노출시켰을때 흑색으로 변색되는 감광성 반응을 일으키었다. 밀도측정에서 그 값은 문헌치¹¹와 같은 6.62g/cm³임을 알게

되었다. 제조된 상기 시료의 X-ray diffraction pattern은 d 값들과 이에 해당하는 intensity들이 이미 Hirsch¹¹에 의해 보고된 값과 일치된 결과를 보여주었다. 따라서 열적인 방법으로 제조된 시료나 침전법으로 제조된 시료는 공히 tetragonal 구조를 갖고 있는 $Ag_8S_3SO_4$ 임을 확인할 수가 있다.

열적인 방법으로 시료를 제조할 경우 pelleting 압력이 5 ton/cm² 이하일 경우 금속 Ag가 시료의 표면에 석출되는 현상을 발견할 수가 있었다. 이는 시료의 pelleting 압력이 중요한 변수가 된다는 Mellors¹⁴ 등의 결과와 일치함을 보여 준다. N_2 gas를 사용하지 않고 대기중에서 시료를 제조할 경우에도 시료의 decompose 현상을 초래함을 알 수 있다. 시료의 impurity는 열적인 방법으로 제조된 시료에 대하여 서만 방출분광법을 사용하여 분석한 결과 Ca, Cu, Mn, Si, Co, 등이 74ppm 정도임을 알 수 있었다.

(나) $AgI-Ag_8S_3SO_4$ system 제조 : AgI (Johnson and Matthey Co. 순도 99.99%)와 상기와 같은 과정을 거쳐 제조된 $Ag_8S_3SO_4$ 시료를 원하는 mole 비로 정확히 각각 평량한 다음 마노막자 사발에 넣고 분쇄시킨 다음 acetone 용매에 넣어 고르게 분산시켰었다. 이와같은 과정을 거친 시료를 2g씩 평량한 다음 quartz tube에 넣고 N_2 gas를 충전시킨후 관을 봉한 다음 전기로에 넣어 510°C에서 co-melting시켰다. 용융시킨 시료를 1°C/min.의 간격으로 310°C로 온도를 낮춘 다음 다시 24시간 소결시킨후에 1°C/min. 간격으로 상온으로 서냉시킨다. 제조된 시료중 20mole% $Ag_8S_3SO_4-AgI$ system은 원래의 시료가 가지고 있는 colour와 전혀 다른 pinkish-red colour를 나타내고 일광에 노출시켰을때 급격히 흑색으로 색상변화를 초래하였다. 대부분의 Ag-fast ionic conductor가 감광성을 나타내고 있고 또한 제조된 시료가 전혀 새로운 색을 지니는 것으로 미루어 보아 제조된 시료는 새로운 Ag^+ ion conductor가 될 수 있음을 알 수 있다. 일광을 차폐시키기 위해 은박지로 시료를 포장하여 decicator내에서 시료를 보관하였다.

(2) 삼분석

제조된 시료들이 단일상을 이루고 있는지를 DTA(Japan RIGAGU, model No. PTC-10A)로 분석하였다. 즉 시료가 단일상을 이루지 못하였을 경우에는 AgI가 그대로 남아있게 된다. AgI는 147°C에서 β 에서 α form으로 reversible transition이 일어나기 때문에 단일상이 형성되지 않았을 경우 147°C에서 endo peak가 나타나게 된다. 따라서 DTA analysis를 통하여 제조된 시료들의 단일상 여부를 알 수가 있다. 이와 아울러 TGA analysis를 통하여 시료들의 열역학적 안정성을 알아 볼 수가 있다. 즉 시료 구성 성분중 I, S 등은 쉽게 vapourization할 가능성이 있으므로 시료의 온도에 따른 무게 증감을 조사하므로써 시료들의 열역학적인 안정성을 알 수가 있었다.

(3) 시료의 구조분석

solid electrolyte들의 전기전도성은 구조와 밀접한 관계가 있으므로 시료들의 구조분석은 중요한 의미를 가지고 있다. X-ray powder diffractometer(PHILIPS PW 1710D, Cu target)를 사용하여 시료의 X-ray photograph을 얻은 후, Ito¹⁵의 방법을 적용시켜 구조분석을 하였다.

(4) 전기전도도 측정

ionic conductor의 전기전도도 측정은 주파수 변조를 하면서 측정하는 a.c method (impedance measurement), reversible electrode를 사용하는 d.c method 2가지로 분류될 수가 있다. a.c method는 크기가 큰 시료에는 적용하기가 용이치 못하고^{16,17} d.c method는 electrode와 electrolyte 사이의 polarization effect 때문에 적절한 electrode material을 선택해야하는 문제점을 가지고 있다.

본 실험의 전도도 측정은 가역전극으로 이미 많이 사용되어진 Ag-Hg amalgam 전극^{12,18,19}을 사용하여 4 probe method를 적용시켜서 측정하였다. 이와 아울러 1kHz의 고정된 주파수를 이용한 a.c method를 적용하여 측정된 값을 비교한 결과 서로 잘 일치함을 보여주었다. d.c method에서는, electrode와 electrolyte의 contact이 전도도 측정에 큰 영향을 주게되므로 본 실험에서는 Geller²⁰ 등이 $Ag_{26}I_{18}W_4O_{16}$ system의 전

도도 측정에서 적용한 방법을 적용하여 외부의 2개의 전극을 시료에 contact시켰고 내부의 2개의 전극은 Pt Spring을 제작하여, 시료의 표면에 electrode를 접촉시키는 spring method^{21,22}를 혼용하여 각각 4개의 전극을 시료에 접촉시켰었다. 외부의 2개의 전극은 electrometer(Keithley model number 610C multielectrometer)내부의 2개의 전극은 potentiometer(Keithley model number 610C multielectrometer)에 연결하여 각각 독립적으로 측정하였다. 시료의 열역학적 안정성을 고려하여 시료에 흐르는 전류와 걸리는 전위차를 가변 저항기를 사용하여 조절하였고 또한 reversing switch를 장치하여 전류의 방향을 바꾸어 가면서 측정하므로써 polarization을 줄여주었다. 특히 electrode와 electrolyte 사이의 접촉 저항에 의해 non-ohmic behavior가 발생되는지를 알 수가 있었다. Pt electrode를 비가역 전극으로 시료의 전자성 전기전도도를 측정하여 Ag^+ 이온의 운반수율을 측정하였다.

(5) Galvanic Cell Study

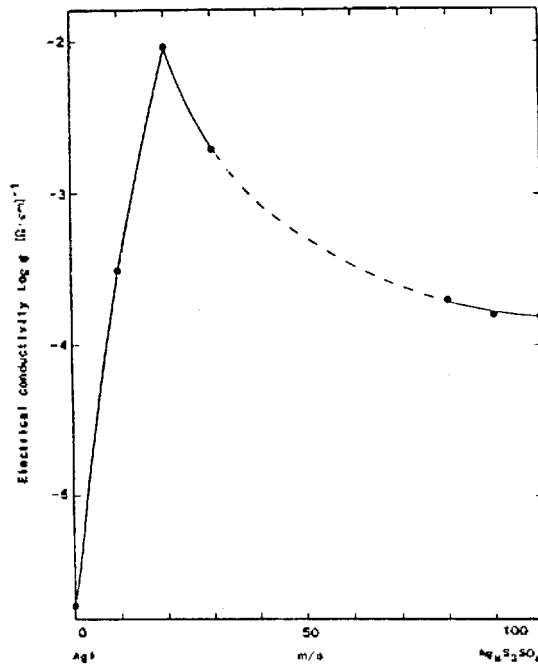


Fig. 1. Electrical conductivities in the system AgI-Ag₈S₃SO₄ vs. the composition of Ag₈S₃SO₄ at room temperature.

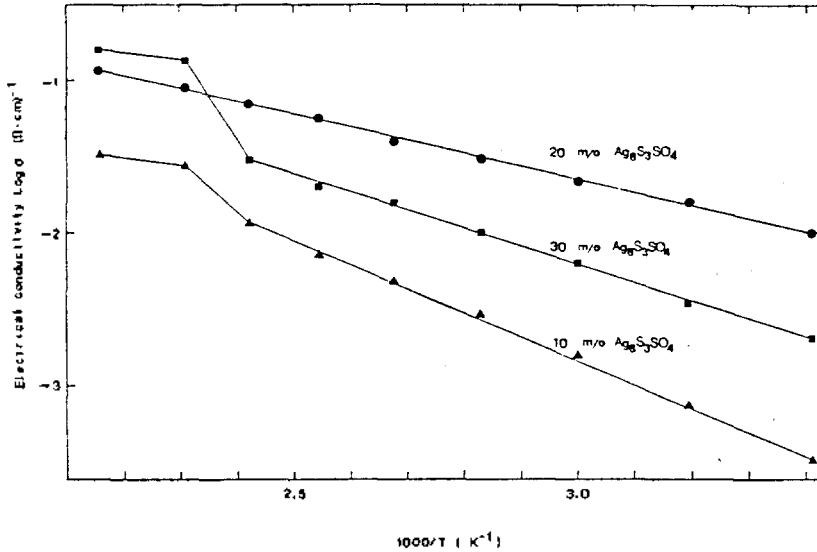


Fig. 2. Electrical conductivities of the system of AgI-Ag₈S₃SO₄ vs. the reciprocal of the absolute temperature.

시료를 전해질로, Ag powder를 cathod material로 그리고 I₂, C, Ag-Hg amalgam을 무게 비, 1:8:1로 혼합한 혼합물을 anode material로 사용하여 실제 전지를 제작하여 open circuit voltage를 (o. c. v) 측정하였다. 이때 내부저항이 10¹³Ω 이상인 Multi electrometer를 사용하여 o. c. v를 측정하였다¹⁸.

3. 실험결과

- (1) Ag₈S₃SO₄의 mole 분율에 따른 상온에서의 AgI-Ag₈S₃SO₄ system들의 전기전도도 변화를 Fig. 1에 도시하였다. 80mole% AgI-Ag₈S₃SO₄ system이 가장 좋은 전기전도성을 나타내는 결과를 얻었다.
- (2) 전기전도도의 온도 의존성은 다음과 같은 Arrhenius 식으로 나타낼 수 있다.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/RT) \quad (1)$$

20°C 간격으로 온도를 올리면서 측정된 전기전도도 값을 Arrhenius plot한 결과를 Fig. 2에 도시하였다.

- (3) AgI-Ag₈S₃SO₄ system들의 DTA 결과를 Fig. 3에 도시하였다. 80 mole% AgI-Ag₈S₃SO₄ system은 147°C에서 흡열 Peak가 없

Table 1. Silver cation transport number of the various AgI-Ag₈S₃SO₄ systems

System	Open circuit voltage	Ag ⁺ transport number (t_{Ag^+})
10mol% Ag ₈ S ₃ SO ₄ -AgI	0.674	0.98
20mol% Ag ₈ S ₃ SO ₄ -AgI	0.680	0.99
30mol% Ag ₈ S ₃ SO ₄ -AgI	0.678	0.99
80mol% Ag ₈ S ₃ SO ₄ -AgI	0.681	0.99
90mol% Ag ₈ S ₃ SO ₄ -AgI	0.673	0.98

으나, 다른 system들은 상응한 온도에서 peak를 보임을 알 수 있었다.

- (4) AgI-Ag₈S₃SO₄ system들의 20°C에서의 Ag⁺ 이온의 운반수율은 다음식으로 구할 수가 있다.

$$t_{Ag^+} = \frac{V_{meas.}}{V_{theory}} \quad (2)$$

여기서 $V_{measured}$ 는 측정된 open circuit voltage이고, V_{theory} 는 계산되어진 이론적인 voltage 값이다. 측정된 o. c. v와 계산된 t_{Ag^+} 값들을 Table 1에 수록하였다.

- (5) 80 mole% AgI-20 mole% Ag₈S₃SO₄ system의 전기전도도의 온도 의존성을 이미 보고 되어진 다른 AgI-based ionic conductor와

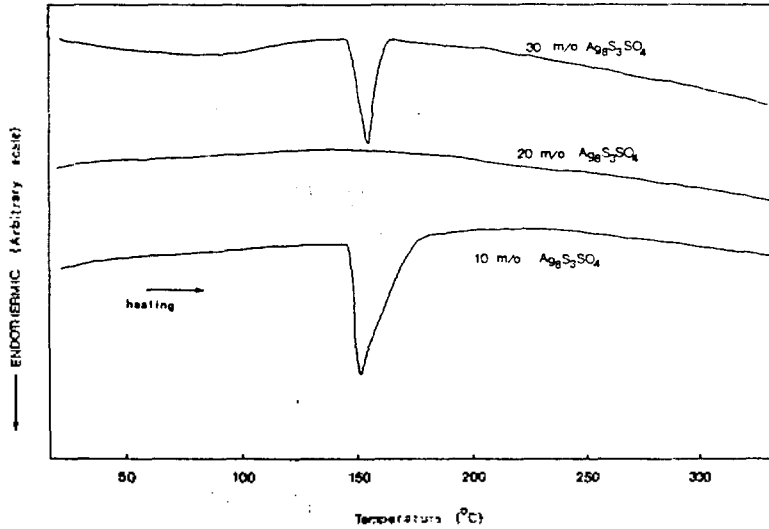


Fig. 3. DTA curves of the system AgI-Ag₈S₃SO₄ in the heating process in the temperature range of 20°-330°C.

비교하여 Fig. 4에 도시하였다. 147°C에서 전기전도도의 급격한 변화가 보이지 않는 결과를 얻었다.

- (6) 80mole% AgI-20mole% Ag₈S₃SO₄ system의 실험적인 *d* 값과 calculated *d* 값을 서로 비교, Table 2에 수록하였다. 이론적인 값들이 실험적으로 구한 값들과 잘 일치되는 것으로 부터 80mole% AgI-20mole% Ag₈S₃SO₄ system은 $a=16.202$, $b=15.346$, $c=8.353$ 인 lattice constant 값과 $\beta=88.5^\circ$ 인 monoclinic structure를 갖음을 알 수 있다. cell volume은 다음식을 이용하여 구하였다.

$$V=abc \sin\beta \quad (3)$$

- (7) 80mole% AgI-20mole% Ag₈S₃SO₄ system의 X-ray study로 부터 얻어지는 실험적인 결과를 기저의 AgI-based solid electrolyte들과 비교, Table 3에 수록하였다. 서로 다른 *d* 값들을 갖고 있음을 알 수 있었다.
- (8) 단위부피당 chemical formula의 수 (\bar{n})는 아래와 같은 식을 이용하여 구할 수 있다.

$$\rho = \frac{ZM}{VA} \quad (4)$$

ρ 는 측정된 density, V 는 X-ray study로

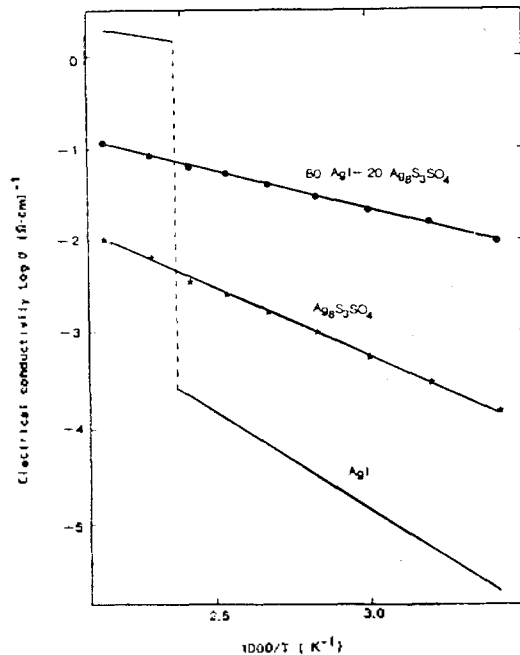


Fig. 4. Electrical conductivity vs. $1/T$ for various solid electrolytes.

부터 구한 부피, M 는 화학식량, A 는 Avogadro 수이다. Z 는 unit cell 당의 chemical formula의 수이다. toluene을 이용하여 구

Table 2. The result of indexation for corresponding experimentally obtained interspacing d values

P. N.	$d_{obs.}$	$d_{cal.}$	(hkl)	P. N.	$d_{obs.}$	$d_{cal.}$	(hkl)
1	16.2066	16.2028	(-1 0 0)	26	4.3202	4.3252	(2 3 0)
2	15.3465	15.3462	(0-1 0)	27	4.3036	4.3022	(-3-1-1)
3	abs.	11.1416	(1-1 0)	28	3.5938	3.5953	(12 -1)
4	8.3552	8.3521	(0 0 1)	29	3.5740	3.5721	(2 1 2)
5	8.1238	8.1009	(2 0 0)	30	3.5604	3.5599	(1 2 2)
6	7.6661	7.6731	(0 2 0)	31	3.2734	3.2694	(3 1-2)
7	7.5326	7.5402	(1 0-1)	32	2.5932	2.5937	(1 2-3)
8	7.3697	7.3459	(1 0 1)	33	2.5486	2.5499	(6 0 1)
9	7.3360	7.3078	(0-1-1)	34	2.5459	2.5472	(6 2 0)
10	7.1420	7.1640	(2 1 0)	35	2.5264	2.5264	(1 6 0)
11	6.9558	6.9347	(2 1 0)	36	2.5162	2.5154	(6 1 1)
12	abs.	6.7414	(1-1-1)	37	2.5069	2.5085	(2 2-3)
13	abs.	5.8926	(-2 0 1)	38	2.5038	2.5031	(4 3 2)
14	abs.	5.6505	(0 2 1)	39	2.5006	2.5014	(3 0 3)
15	abs.	5.4006	(-3 0 0)	40	2.4763	2.4755	(5 4 0)
16	5.3761	5.3766	(-2-1-1)	41	2.2851	2.2821	(6 3 1)
17	5.3553	5.3650	(1 2-1)	42	2.2396	2.2383	(1 4-3)
18	5.2350	5.3062	(1 2 1)	43	2.1966	2.1979	(-6-2 2)
19	5.0554	5.0944	(3-1 0)	44	2.1136	2.1134	(2 6-2)
20	abs.	4.8780	(1 3 0)	45	2.0698	2.0690	(0 1-4)
21	4.5965	4.5902	(3 0-1)	46	2.0662	2.0659	(5 1 3)
22	4.4563	4.4819	(3 0 1)	47	2.0525	2.0526	(6 3 2)
23	abs.	4.4164	(-3-2 0)	48	2.0417	2.0406	(1 5 3)
24	4.4025	4.3977	(3 1-1)	49	1.9789	1.9791	(6 5-1)
25	abs.	4.3622	(0 3 1)	50	1.7888	1.7883	(-3 6-3)

(abs. : absent).

하면, $V_{meas.} = 6.32$, $V_{theory} = 6.40$ 이었고 unit cell 당 Z 는 4 이었다.

4. 고 찰

$Ag_8S_3SO_4$ mole fraction 변화에 따른 상온에서의 $AgI-Ag_8S_3SO_4$ system의 전기전도도 변화를 나타내는 Fig. 1로부터, 80 mole% $AgI-Ag_8S_3SO_4$ system이 maximum conductivity를 가지는 것을 알 수가 있다. $RbAgI_5$, $KAgI_5$ 등 대부분의 silver cation conductor가 80mole% AgI 의 물분율을 갖는 system들이라는 사실로 미루어 보아, 이러한 결과가 타당하다는 것을 알 수가 있다. 따라서 이러한 실험적인 결과로부터 상온에서 큰 전기전도성을 가진 intermediate compound가 존재한다고 제안할 수가 있다.

측정된 개개의 system의 전기전도도가 이온성 전기전도도 인지를 재확인하기 위한 t_{Ag^+} 의 측정에 대한 결과가 Table 1에 수록되어 있다. Table 1에 수록되어 있듯이 모든 system들의 t_{Ag^+} 값이 1에 가까운 값을 가지게 되므로 측정된 전기전도도 값이 이온성 전기전도도임을 확인하였다.

전기전도도의 온도의존성을 나타내는 Fig. 2로부터 10mole%, 30mole% $Ag_8S_3SO_4$ 이 들어 있는 system들은 단일상이 아님을 알 수가 있다. 즉 10mole, 30mole% $Ag_8S_3SO_4$ 가 들어 있는 system들은 AgI 의 β - α transition temperature인 $147^\circ C$ 를 전후로 전기전도도가 급격히 증가하는 반면에 20mole% $Ag_8S_3SO_4-AgI$ system은 $190^\circ C$ 까지 linear하게 증가한다. Geller²⁰

Table 3. The powder data for containing 20mol% $\text{Ag}_8\text{S}_3\text{SO}_4$ and comparison with the tabulated data for some known compounds

This system	β -AgI ^a	α -AgI ^a	α - Ag_3SI ^a	$\text{Ag}_8\text{S}_3\text{SO}_4$ ^b
<i>d</i> value	<i>d</i> value	<i>d</i> value	<i>d</i> value	<i>d</i> value
4.5965				5.14
4.4563				4.18
4.4025				3.61
4.3036				3.22
3.5938	3.98	3.58		2.94
3.5740	3.75			7.23
3.5604	3.51		3.53	2.552
3.2734				2.402
2.5932	2.731			2.279
2.5486		2.53		2.172
2.5451				2.083
2.4763	2.296		2.497	2.001
2.1966				1.8616
2.0698		2.066		1.8010
2.0417	1.989		2.038	1.7497
1.9789	1.959			1.6995
1.7888	1.9228	1.788	1.765	1.6569
1.3657	1.7574	1.353	1.579	1.6106
	1.5570		1.442	1.5732
	1.3258		1.355	1.5358
			1.248	1.5060
			1.177	1.4721
				1.4400
				1.4150

^a adopted from ASTM card. ^b adopted ref. 11.

는 전기전도도 측정이 unreacted AgI 존재를 확인할 수 있는 좋은 실험방법이 된다고 보고한 바 있다. 따라서 이러한 실험결과로부터 20mole% $\text{Ag}_8\text{S}_3\text{SO}_4$ -AgI system 만이 단일상을 가짐을 알 수가 있다.

개개의 시료들이 single phase 들을 이루는지는 DTA analysis 를 통하여 좀더 확실한 결과를 얻을 수가 있다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 10, 30mole% $\text{Ag}_8\text{S}_3\text{SO}_4$ -AgI system 들은 AgI 의 β - α transition 에 해당하는 endo peak 가 발생하나 20mole% $\text{Ag}_8\text{S}_3\text{SO}_4$ -AgI system 은 전 온도영역에서 peak 가 전혀 발생하지 않는다. 이러한 결과는 전기전도도 측정으로 부터 얻은 결과와 일

치함을 보이고 있다. 따라서 단지 20mole% $\text{Ag}_8\text{S}_3\text{SO}_4$ -AgI system 만이 단순한 mixture 가 아닌, single phase 를 이룸을 알 수가 있다. X-ray powder diffraction method 로 얻은 interspacing *d* values 를 적용시켜 얻어진 lattice constant 와 angle 을 이용하여 calculate 한 *d* 값들을 Table 2 에 수록하였다. Bragg angle 이 증가할수록 측정치와 계산치는 잘 일치함을 보여주고 있고 이러한 결과로부터 20mole% $\text{Ag}_8\text{S}_3\text{SO}_4$ -AgI system 은 monoclinic structure 를 가짐을 알 수가 있다. 측정된 밀도 6.32g/cm³ 는 이론적인 값 6.40/cm³ 과 잘 일치됨을 보이고 있다. monoclinic structure 를 갖는 AgI-based solid electrolyte 인 $\text{Ag}_{26}\text{I}_{18}\text{W}_4\text{O}_{16}$ system²⁰ 이 이미 보고되어진 바가 있다. 20mole% $\text{Ag}_8\text{S}_3\text{SO}_4$ -AgI system 의 *d* value 들을 기지의 Ag compound 와 비교 수록한 Table 3 을 살펴보면 본 실험에서 구한 *d* values 가 β -AgI, α - Ag_3SI 그리고 $\text{Ag}_8\text{S}_3\text{SO}_4$ 의 values 와는 전혀 다른 값들을 보이고 있으나, α -AgI 와는 비슷한 값들을 보이고 있다. AgI 는 147°C 이하의 온도영역에서는 β -form 을 갖고 147°C 이상에서는 α -form 을 갖는다. 전기전도성이 좋지 못한 저온영역에서 존재하는 β -form 은 hexagonal structure 로 알려져 있으며 silver ion 이 단지 한쪽면으로만 face-sharing 이 존재하는 iodide ion 의 polyhedra 를 갖기 때문에 모든 iodide ion 의 polyhedra face 가 face sharing 을 하는 body centered cubic structure 를 가지는 α -form 보다 Ag^+ 이온의 전도성이 나쁘다고 Raleigh²³ 에 의하여 보고되어 있다. 또한 Takahashi²⁴ 는 AgI-based solid electrolyte 가 상온에서 Ag^+ 이온의 전도성이 좋기 위해서는 foreign anion 이 AgI 의 immobile lattice 를 이루는 I⁻ ion 과 incorporated 되어 iodide ion polyhedra 의 face sharing 을 α -AgI 의 face sharing 이 되는 것처럼 증가시켜 주어야 한다고 보고하였다. 특히, S²⁻, SO₄²⁻ 와 같은 polarizability 가 큰 anion 들이 쉽게 I⁻ ion polyhedra 의 face sharing 을 증가시켜 준다고 보고되어 있다²⁴. $\text{Ag}_8\text{S}_3\text{SO}_4$ 는 이러한 highly polarizing ion-들을 포함하고 있기 때문에 I⁻ ion polyhedra 의 face sharing 을

Table 4. Comparison the separate formula unit volume with real volume

Chemical formula	Separate formula unit volume (Å) ³	Real volume (Å) ³
α -AgI (ref. 9)	68.2	.
$2Ag_{26}I_{18}W_4O_{16}$ (ref. 20)	3231 (32AgI + 2Ag ₈ W ₄ O ₁₆)	2982
$2Ag_8S_3SO_4$ (ref. 11)	529.95	.
$4Ag_{12}I_4S_3SO_4$ (this system)	2153 (16AgI + 4Ag ₈ S ₃ SO ₄)	2067

증가시켜 주므로써 Ag⁺ ion의 transport를 용이하게 해준다. 따라서 20mole% Ag₈S₃SO₄-AgI system은 상온에서도 α -AgI와 같은 face sharing에 의한 Ag⁺ 이온이 mobile 할 수 있는 conduction passage way를 형성하기 때문에 저온영역에서도 전기전도도가 크게 증가하게 된다. 특히 AgI-based solid electrolyte들은 α -AgI와 비슷한 방법으로 conduction passage way를 형성하기 때문에 α -AgI와 거의 비슷한 d 값들을 포함하고 있음을 Table 3에서 확인할 수가 있다. Geller²⁵는 AgI-based solid electrolytes가 비록 원래의 AgI 또는 사용된 dopant의 구조와 판이한 구조를 가지더라도, 구성원자들 사이의 distance는 별차이가 없기 때문에, AgI와 dopant 자체의 부피를 이용하여 구한 separate volume과 실제 가지는 real volume 사이에는 큰 차이가 없고 face sharing이 증가되었을 경우에만 다소 real volume이 줄어든다고 보고하였다. Table 4에 기지의 Ag⁺ ion conductors의 20 mole% Ag₈S₃SO₄-AgI system의 separate volume, real volume을 비교수록하였다. 20mole% Ag₈S₃SO₄-AgI system을 살펴보면 real volume이 separate volume 보다 다소 적음을 알 수가 있다. 이러한 결과는 20mole% Ag₈S₃SO₄-AgI system에서 face sharing에 의해 Ag⁺ ion의 conduction passage way가 존재함을 나타내준다. high ionic conductivity를 가지는 solid electrolyte는 다음 2가지 구비조건을 만족시켜야 한다⁹. 첫째, 점유된 site 보다 더 많은 ion이 움직일 수 있는 sub sites들을 가져야 되며, 둘째, 이러한 site 사이의 energy barrier가 작아야 한

Table 5. Concentration of mobile species in some ionic conductors at roomtemperature (n : calculated assuming every Ag⁺ ion mobile)

Formula	n_{Ag^+} (mobile Ag ⁺ /unit cell) $10^{22}cm^{-3}$
α -AgI* (ref. 9)	1.57
RbAg ₄ I ₅ * (ref. 9)	1.13
PysAg ₁₃ I ₂₃ (ref. 7)	0.89
AgCl* (ref. 9)	1×10^{-5}
β -AgI* (ref. 9)	1×10^{-2}
Ag ₁₂ I ₄ S ₃ SO ₄ (this system)	2.32

다. AgI-based solid electrolyte들은 0.1~0.3eV 사이의 activation energy를 갖을 것으로 보고 되어 있다. 또한 이러한 작은 activation energy가 conductivity value 자체보다 fast ionic conductor를 규명하는 더 좋은 척도가 된다고 Geller²⁰에 의하여 밝혀진 바 있다. 전기전도도의 온도 의존성으로부터 20mole% Ag₈S₃SO₄-AgI system의 activation energy는 0.17eV를 얻을 수 있다. 따라서 이러한 activation energy로부터 20 mole% Ag₈S₃SO₄-AgI system이 Ag⁺ fast ionic conductor임을 알 수가 있다. 일반적으로 ionic conductor의 전기 전도도는 charge carrier의 농도 (n) mobility(μ)와 직접적인 연관관계를 나타내게 된다. 이온성 전기전도도는 다음과 같이 나타낸다.

$$\sigma = ne\mu \quad (5)$$

Amstrong⁹ 등은 실제로 charge carrier의 농도를 직접 측정할 수 있는 방법은 없는 것으로 보고 하였으나, 최근에 Geller^{14, 25}에 의하여 single crystal을 이용한 X-ray study를 통하여 직접 구성원자의 거리를 계산해 내므로써 mobile 할 수 있는 실제 ion의 농도를 구한 결과들이 보고 되어 있다. 그러나 본 실험에서는 single crystal을 이용한 X-ray analysis를 하지 못하였으므로 직접적으로 mobile 할 수 있는 Ag⁺ 이온의 농도를 구할 수는 없었다. Amstrong⁹ 등은 모든 Ag⁺ 이온이 움직일 수 있다는 가정하에 구한 Ag⁺ ion의 concentration도 실제 결과와 그리 큰 차이를 나타내지 않는다고 보고하였다. 모든 Ag⁺ 이온이 움직인다는 가정하에 구한 단

위 부피당의 20mole% $\text{Ag}_8\text{S}_3\text{SO}_4\text{-AgI}$ system의 Ag^+ 의 수를 이미 알려져 있는 다른 Ag^+ 이온 conductor와 비교할 수 있다.

Table 5으로 부터 20mole% $\text{Ag}_8\text{S}_3\text{SO}_4\text{-AgI}$ system 역시 fast ion conductor로 알려져 있는 system들과 거의 같은 order의 Ag^+ 이온수를 가지고 있음을 알 수 있다. 실제로 silver fast ion conductor에서는 새로운 charge carrier가 thermally activated process에 의하여 형성되지 않으므로, 일어난 activation energy는 주로 bottle neck로 작용하게 되는 서로 다른 종류의 polyhedra가 공유하는 sharing face를 통과할 때 필요한 squeezing energy로 부터 기인되어진다고 알려져 있으며 $\text{RbAg}_4\text{I}_6^7$ system에서는 I-polyhedra가 $\text{Ag}_{26}\text{I}_{18}\text{W}_4\text{O}_{16}^{20}$ system에서는 I-polyhedra 및 I-O polyhedra가 보고 되었다. 이런 결과들로 미루어 보아 20mole% $\text{Ag}_8\text{S}_3\text{SO}_4\text{-AgI}$ system에서는 I-polyhedra, S-polyhedra, 그리고 I-O polyhedra가 존재할 수 있고 그리고 이러한 서로 다른 I-O polyhedra, I-polyhedra, S-polyhedra들이 공유하게 되는 sharing face가 Ag^+ ion의 transport하는데 bottle net work로 작용을 하며 activation energy는 주로 이러한 bottle neck을 통과하는데 필요한 energy로 사료 되어진다. 20mole% $\text{Ag}_8\text{S}_3\text{SO}_4\text{-AgI}$ 의 전도도는 이미 알려져 있는 $\text{Ag}_{26}\text{I}_{18}\text{W}_4\text{O}_{16}^{20}$, $\text{RbAg}_4\text{I}_6^{5,26}$ system 보다는 1 order 정도 낮다. Geller²⁵가 보고한 결과인 conduction passage way가 간단하면 간단할수록 전기전도성은 더욱 좋아진다고 보고한 것으로 미루어 보아 20mole% $\text{Ag}_8\text{S}_3\text{SO}_4\text{-AgI}$ system의 conduction passage way가 다른 system들의 conduction passage way보다 더 복잡하기 때문에 기인되는 결과로 보여진다.

5. 결 론

새로운 전지의 개발을 위하여 서로 다른 $\text{Ag}_8\text{S}_3\text{SO}_4$ 분분율을 포함하는 $\text{AgI-Ag}_8\text{S}_3\text{SO}_4$ system들을 합성하여 전도도 측정, 상변환유무 및 조분석을 한 결과, DTA Study로 부터 20mole% $\text{Ag}_8\text{S}_3\text{SO}_4\text{-AgI}$ system은 단순한 AgI 와 Ag_8S_3

SO_4 의 혼합물이 아닌 새로운 화합물임을 알 수 있으며 X-ray diffraction method로 이 system이 $10^{22}/\text{cm}^3$ 개의 mobile Ag^+ 이 있는 단사정계 구조임을 규명하였다. 전도도 측정으로부터 20mole% $\text{Ag}_8\text{S}_3\text{SO}_4\text{-AgI}$ System이 전도성을 가지는 순수한 Ag^+ ion conductor임을 밝힐 수 있었다.

이상과 같은 결과들로 부터 20mole% $\text{Ag}_8\text{S}_3\text{SO}_4\text{-AgI}$ System이 cell에 적용될 수 있는 고체 전해질로써의 특성을 지닌 새로운 화합물이라는 결론을 내릴 수가 있다.

본 연구는 85년도 "첨단과학지원 연구비" 지원에 의하여 이루어졌으며 한국학술진흥재단에 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. H. Obayashi and T. Kudo, "Solid State Chemistry of Energy Conversion and Storage", P. 316~363 B. Goodenough Ed., American Chemical Society, Washington D. C., 1977.
2. J. N. Mrgudich and D. V. Louzos, "The Primary Battery", Vol. 1, P. 372~442, N. C. Gahoon and W. Heise, Ed., John Wiley and Sons, N. Y., 1971.
3. S. Geller, "Super ionic Conductor", P. 174~182, G. Maham and W. Roth, Ed., Plenum Press, N. Y., 1980.
4. P. Hagenmuller and W. Gool, "Solid Electrolytes" Academic Press, N. Y., 1978.
5. E. S. Subbarao, "Solid Electrolytes and Their Applications" Plenum Press, N. Y., 1980.
6. B. Owens and G. R. Argue, *Science*, **117**, 898 (1970).
7. S. Geller and B. B. Owens, *J. Phys. Chem. Solids*, **33**, 1241 (1972).
8. B. Reuter and K. Hardel, *Ber. Bunsengens. Phys. Chem.*, **70**, (1966).
9. R. D. Armstrong, R. S. Bulmer and T. Dickinson, *J. Sol. Sta. Chem.*, **8**, 219 (1973).
10. K. Hauffe and D. Hoeffgen, *Z. Physik. Chem.*, **49**, 94(1966).
11. H. Hinsch, *J. Appl. Cryst.*, **12**, 129 (1979).
12. T. Takahashi, S. Ikeda and O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 647 (1973).

13. T. Takahashi, S. Ikeda and O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 477 (1972).
14. G. W. Mellors and D. V. Louzos, *J. Electrochem. Soc.*, **118**(6), 847 (1971).
15. T. Ito, "The Powder Method in X-ray Crystallography", P.106~123, L. V. Azaroff and M. J. Buerger, Ed., McGraw-Hill, N. Y., 1958.
16. M. S. Whittingham and R. A. Huggins, *J. Chem. Phys.*, **54**, 414 (1971).
17. K. K. Kim, J. N. Mundy and W. K. Chen, *J. Phys. Chem. Solids*, **40**, 734 (1979).
18. Y. Kawamoto, N. Nagura and S. Tsuchihashi, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 489 (1974).
19. Y. Kawamoto and M. Nishida, *J. Non-Crystal. Solids*, **20**, 393 (1976).
20. L. Y. Y. Chan and S. Geller, *J. Sol. Sta. Chem.*, **21**, 331 (1977).
21. J. S. Choi and K. H. Kim, *J. Phys. Chem.*, **77**, 2430 (1973).
22. J. S. Choi and K. H. Kim, *J. Phys. Chem.*, **80**, 666 (1976).
23. D. O. Raleigh, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1157 (1977).
24. T. Takahashi, "Fast Ion Transport in Solids", p. 521~526, p. Vashishta, J. N. Mundy and G. K. Sbenoy, Ed., Northholland, N. Y., 1979.
25. S. Geller "Solid Electrolytes", P. 56~58, S. Geller, Ed., Springer-Verlag, N. Y., 1977.
26. S. Geller, *Science*, **157**, 310 (1967).