

Li⁺ 이온성 고체 전해질에 관한 연구

朴聖鎭 · 李斗源 · 金奎弘* · 崔在時*†

전주대학교 이공대학 화학과

*연세대학교 이과대학 화학과

(1991. 1. 28 접수)

A Study on the Li⁺ Ion Conducting Solid Electrolytes

Sung Ho Park, Doo-Weon Lee, Keu Hong Kim*, and Jae Shi Choi*†

Department of Chemistry, Jeonju University, Jeonbuk 560-759, Korea

*Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received January 28, 1991)

요 약. Li₂SO₄를 기질로 한 Li₂SO₄-CaSO₄ 계를 합성하여 상온에서 700°C까지의 온도구간에서 구조와 전도성을 연구하였다. CaSO₄의 몰비가 5% 이상일 경우 Li₂SO₄-CaSO₄는 고용체를 형성하지 않음을 규명하였다. 치환되는 Ca²⁺ 이온에 의해 단사정계에서 면심입방구조로의 전이온도는 다소 낮아졌다. 단사정계의 전도도는 Ca²⁺ 치환에 의해 생성되는 Li 공위에 의해 증가되나 면심입방구조의 전도도는 Ca²⁺ 치환에 별 영향을 받지 않았다.

ABSTRACT. The Li₂SO₄ system containing various mol% of CaSO₄ were synthesized. The structure and the electrical conduction of these system were studied at the temperature from 20 to 700°C. In the region of CaSO₄ mol ratio higher than 0.05, it could be confirmed that Li₂SO₄-CaSO₄ system does not form solid solution. Due to the substituted Ca²⁺, the transition temperature (monoclinic to cubic) is shifted to the low temperature. The ionic conduction of monoclinic Li₂SO₄-CaSO₄ increased with increasing lithium vacancy which was produced by substituted Ca²⁺, but that fcc Li₂SO₄-CaSO₄ was not influenced by the substituted Ca²⁺ ion.

서 론

Li⁺ 이온성 전도체는 산업적인 유용성으로 인해 많은 연구들이 진행되어져 왔으며, 그 중 Li₂SO₄는 고온형태인 α-Li₂SO₄가 최고의 Li⁺ 이온성 전도성을 갖는 것으로 알려져 있어, Li₂SO₄를 이용하여 좀 더 좋은 특성을 나타내는 새로운 Li⁺ 이온성 전도체를 개발하고자 하는 연구들이 수행되고 있는 바, Li₂SO₄-Li₃PO₄ System 등의 새로운 Li⁺ 이온성 전도체 등이 개발된 바 있다²⁻⁴. Li₂SO₄는 573°C에서 단사정계에서 면심입방구조로 상전이가 일어나며 저온영역에서는 $a=0.824$, $b=0.4953$, $c=0.8474$ nm 그리고 $\beta=107.58^\circ$ 인 단사정계를, 고온영역에서는 $\alpha=0.707$ nm인 면심입방구조를 갖음이 규명된 바

있다^{5,6}. 고온형태인 α-Li₂SO₄가 높은 Li⁺ 이온성 전도성을 갖는 것을 이론적으로 규명하려는 많은 시도가 있었으며, 특히 Nilson 등⁵은 SO₄²⁻ 이온의 회전으로 인해 Li⁺ 이온의 이동도가 증가되어 전도성이 증가한다는 paddle-wheel 메커니즘을 제안하였다. 이러한 paddle-wheel 메커니즘은 Na₂SO₄I에서 확인된 바 있다⁷. 그러나 이러한 연구결과에 반하여 Gundusharma 등⁸은 SO₄²⁻와 같이 같은 2가 이지만 moment of inertia가 1.5배 큰 WO₄²⁻를 가진 Li₂WO₄를 incorporation시킨 Li₂SO₄-Li₂WO₄계의 전도성을 측정한 결과 paddle-wheel 메커니즘이 타당치 못하다고 주장하였으며, Campbell 등⁹은 격자내의 free volume이 전도성의 중요역할을 하는 percolation

type 메카니즘을 제안하였다. 이와 같은 결과를 살펴볼 때 Li_2SO_4 의 Li^+ 이온전도성 메카니즘은 아직 명확히 규명된 바 없음을 알 수 있다.

Li 전지에 적용하기 위한 새로운 Li^+ 이온성 전도체를 개발하기 위하여 실용적인 측면에서, Li_2SO_4 에 여러 가지 황산염을 incorporation시켜 고온형 구조인 $\alpha\text{-Li}_2\text{SO}_4$ 를 낮은 온도영역에서 안정화시키려는 연구가 시도되었으나, Stabilized Zirconia계와 같은 팔복할 만한 결과들은 아직까지 보고되어진 바 없다. 그 연구결과를 살펴보면 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ ¹⁰, $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Ag}_2\text{SO}_4$ ¹¹, $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4$ ¹², $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-ZnSO}_4$ 등¹³의 대부분 계들이 온도조건에 따라 단일상이 아닌 여러 가지 상으로 존재한다. 따라서 상변환이 기인된 부피변화 등에 따른 전지의 파괴 등을 일으킬 수 있으므로 이들의 실제적인 응용성은 줄어들게 된다. 그러나 이러한 계들과는 달리 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4$ 는 넓은 온도구간에서 단일 고용체를 형성함이 Muller¹⁴에 의해 보고된 바 있으나 전기적 물성에 관한 연구 결과는 보고된 바 없다. 따라서 본 연구는 Li_2SO_4 에 CaSO_4 를 치환시킨 $\text{Li}_{2-x}\text{Ca}_x\text{SO}_4$ 계를 합성하여 이들의 구조와 전도메카니즘을 규명하는데 그 목적을 두고 있다.

실 험

시료 제조

$\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4$ 계의 제조. Li_2SO_4 (Aldrich Co., 순도 99.99%)와 CaSO_4 (Aldrich Co., 순도 99.99%)를 만들고자 하는 mol 비로 평량한 다음 고르게 혼합시켰다. 정확한 열처리 조건을 알아보기 위해 혼합시료를 일정량 취해 대기 중에서 TGA를 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 알 수 있듯이 200~700°C 온도영역에서 일어나는 무게감소는 성분 원소인 황 또는 리튬의 기화에 의한 것으로 생각되며 이러한 요인들은 시료들이 가지는 전자성 전도를 증가시킬 수 있으므로 시료의 열처리하는 비활성 기체하에서 수행하였다. 즉 혼합시료를 일정량 취해 5 ton의 압력으로 펠렛을 압력반응기(Parr Instrument Co., Model 4521)에 넣고 N_2 기체를 충전시켜 5 기압으로 한 후 700°C에서 24시간 열처리하여 시료를 합성하였다.

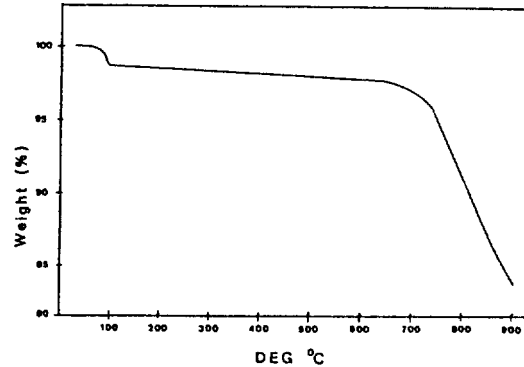


Fig. 1. TGA curves of low material ($0.95\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-}0.05\text{CaSO}_4$).

시료의 구조분석

시료의 결정구조는 X-선 회절분석기(Philips PW 1710 $\text{CuK}\alpha$)를 이용하여 분석하였으며 회절각은 $5\sim 70^\circ$ 주사속도는 분당 0.5° 로 하였다.

전도도 측정

전도도 측정은 임피던스 분석기(Hewlett Packard, Model 4194A)를 사용하여 측정하였다. 그 내용과 방법은 보고한 바와 같다^{15,16}.

상분석 및 미세구조분석

시료들의 상변환 유무는 DTA(Rigagu, Model PTC-10A)로 미세구조는 SEM으로 관찰하였다.

결과 및 고찰

$\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4$ 계 중 3 mol% CaSO_4 를 함유하고 있는 계의 회절도를 Fig. 2에 도시하였으며, 각 계들의 회절도를 시행오차법을 이용하여 분석한 결과를 Table 1에 수록하였다. 1, 3, 5 mol% CaSO_4 를 함유한 시료들은 고용체를 형성함을 확인할 수 있으나 8 mol% CaSO_4 계는 확인되지 않은 peak를 보인다. 단일상을 형성한 $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4$ 계에서 이온반경이 큰 Ca^{2+} 가 Li^+ 로 치환된다면 Li^+ 이온 이동에 관한 free volume을 증가시킬 것이므로 Li_2SO_4 의 전도메카니즘이 Percolation type 메카니즘이 타당하다면 전도성을 증가시킬 것으로 생각된다. 열처리를 마친 시료들 중 5 mol% CaSO_4 및 8 mol% CaSO_4 를 함유한 시료들의 DTA 분석결과를 Fig. 3에 도시하였다. CaSO_4 가 1, 3 mol%를 함유한 시료역시 5 mol%

CaSO₄와 마찬가지로 결과를 보였다. 5 mol% CaSO₄계는 560°C 부근에서 하나의 흡열 peak를 보이나 7 mol% CaSO₄계는 690°C에서 또 하나의 흡열 peak를 나타낸다. 7 mol%계가 나타내는 690°C에서의 peak를 규명하기 위해 710°C에서 열처리한 후 이 시료의 표면을 SEM으로 관찰하였다. Fig. 4에 Li₂SO₄-5 mol% CaSO₄의 SEM 연구결과와 Li₂SO₄-8 mol% CaSO₄의 SEM 결과를 나타내었다. 5 mol% CaSO₄계는 결정이 그대로 있으나 8 mol% CaSO₄는 유리질화된 부분에 다른 결정이 있음을 보여준다. 따라서 8 mol%계는 690°C의 흡열 peak는 녹음에 의한 것임을 알 수 있다. Fig. 5에 합성된 계들이

일정한 온도에서 주파수 변화에 따른 임피던스 변화를 도시하였다. 하나의 반원을 나타내는 결과로부터 계들이 하나의 저항성분과 축전성분을 갖고 있음을 알 수 있다. 실제 저항은 실수축과 저항성분이 만나는 점으로부터 구할 수 있으며, 여기에 cell parameter를 고려하여 전도도를 계산하였다. 측정된 저항이 본체 성분인지를 확인하기 위하여 표면적과 두께를 변화시켜 측정한 바 이를 확인하였다. Fig. 6에 전도도의 온도의존성을 나타내었다. 전도도는 560°C 부근에서 급격히 증가하는 결과를 보여준다. 이러한 결과는 DTA 분석으로부터 내린 560°C에서의 흡열 peak가 β→α 전이에 기인된다는 것을 뒷받침

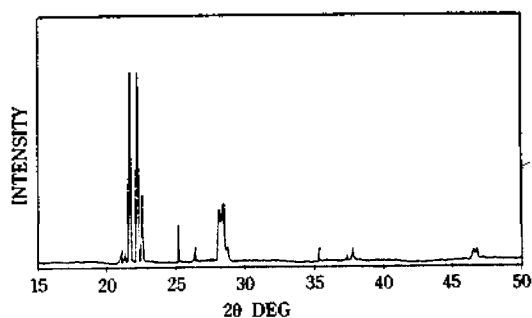


Fig. 2. X-ray diffraction of Li₂SO₄-CaSO₄ system.

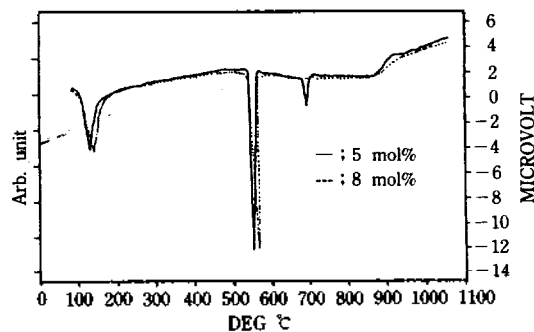


Fig. 3. DTA curves of sintered specimens.

Table 1. The result of indexation for corresponding experimentally obtained interspacing *d* values

Pure-Li ₂ SO ₄ ^a			Li ₂ SO ₄ -5 mol% CaSO ₄				Li ₂ SO ₄ -8 mol% CaSO ₄			
<i>d</i> _{obs}	<i>I</i> / <i>I</i> ₍₁₁₁₎	<i>hkl</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>d</i> _{cal}	<i>I</i> / <i>I</i> ₍₁₁₁₎	<i>hkl</i>	<i>d</i> _{obs}	<i>d</i> _{cal} ^b	<i>I</i> / <i>I</i> ₍₁₁₁₎	<i>hkl</i>
4.23	12	011	4.242	4.221	14	011	4.247		20	011
4.19	10	110	4.202	4.189	12	110	4.099		up	up
4.04	100	201 002	4.092	4.040	100	201 002	3.992	4.040	100	201 002
4.00	100	111	4.023	4.032	90	111	3.952	3.991		200
3.92	40	111	3.930	3.930	42	200	abs	3.930		200
3.49	20	111	3.502	3.496	15	111	abs	3.946		111
3.38	10	202	3.387	3.372	7	202	3.32	up		
3.18	30	112	3.195	3.219	25	112	3.164	3.179	20	201
3.16	40	201	3.170	3.175	40	201	3.03	up	10	
3.14	12	211	3.144	3.130	10	211	2.788	2.786	10	212
2.792	10	212	2.788	2.786	12	212	2.710	up	15	
2.479	20	020	2.482	2.406	24	020	2.472	2.476	20	020
2.402	10	311	2.401	2.402	10	311	2.423	up	15	
2.319	10	213	2.320	2.324	9	213	2.410	2.401	10	311
1.952	12	203	1.952	1.962	14	203	2.332	up	8	
1.947	10	114	1.947	1.946	10	114	1.964	1.947	10	203
							abs	1.947	10	114

^a data from JCPDS; ^b adopted from 5 mol% CaSO₄, ab: absent up: unidentified peak

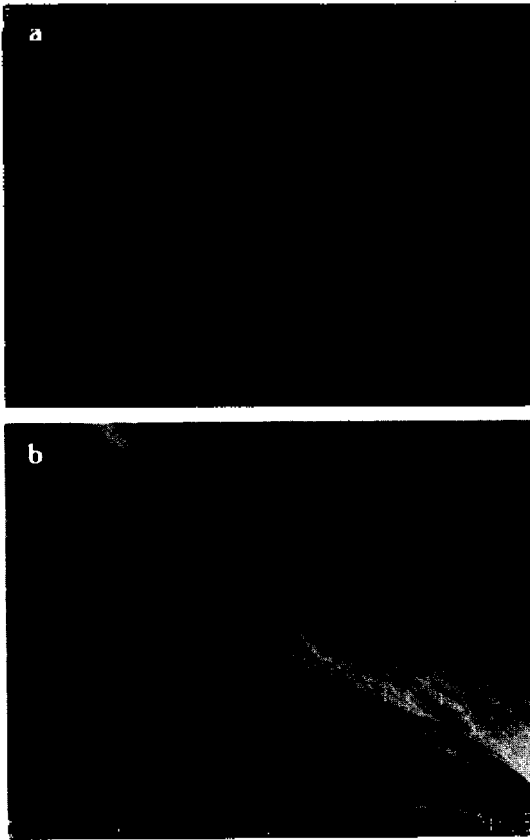


Fig. 4. Microstructure of specimens after sintered 710°C; a) Li₂SO₄-CaSO₄(0.95:0.05), b) Li₂SO₄-CaSO₄(0.92:0.08).

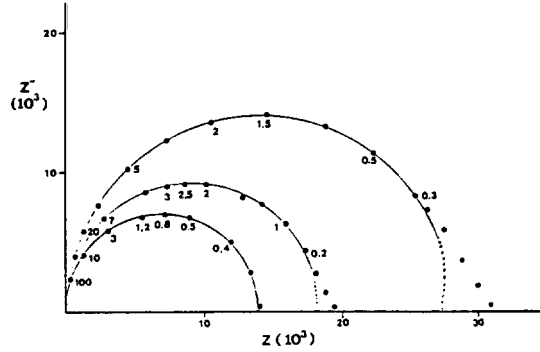


Fig. 5. Impedance diagram for Li₂SO₄-CaSO₄ (95: 5 mol%) at 450, 480 and 520°C.

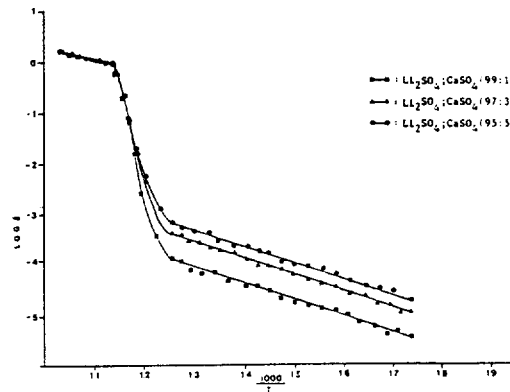
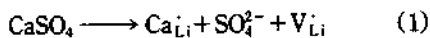


Fig. 6. Log Conductivity vs 1000/T Li₂SO₄-CaSO₄ system.

하여 준다.

높은 원자가의 Ca²⁺가 낮은 원자가를 갖는 Li⁺ 위치에 치환되어 고용체를 형성하는 현상을 다음과 같이 쓸 수 있다.



(1)식은 여기서 Ca_{Li} 위치에 치환된 Ca²⁺, V_{Li}은 Li 공위이다. 식 (1)에 의하여 생성된 결합인 Li 공위로 이웃하는 Li⁺ 이온이 이동하므로 Li₂SO₄-CaSO₄계는 Li⁺ 이온성 전도성을 나타낸다.

전도도와 하전운반체와 관계는 다음식으로 나타낼 수 있다.

$$\sigma = n e \mu \quad (2)$$

여기서 n : 하전운반체의 농도, μ : 이동도

결합의 농도가 적은 영역에서는 결합종들 사이의 상호작용이 없게 되므로 전도도는 (2)식에 의해 농도가 커지며 증가하게 된다. 그러나 결합의 농도가 크면 결합종들 사이에 상호작용이 존재하게 되어 활성화에너지가 농도에 의존하게 되므로 전도도는 단순히 식 (2)에 의존하지 않는다. 저온영역에서 Li₂SO₄-CaSO₄계의 전도도의 온도의존성으로부터 구한 활성화에너지는 CaSO₄ 양에 관계없이 전부 0.98 eV이며 Ca⁺의 양이 증가함에 따라 전도성 역시 증가하는 결과를 보인다. 따라서 저온영역에서 결합은 식 (1)에 의해 생성된 V_{Li}이며 이웃에 있는 격자 Li⁺ 이온이 hopping하므로 이온전도성을 나타내며, 생성된 V_{Li} 사이에는 상호작용이 없음을 알 수 있다. α-Li₂SO₄ 같은 구조를 갖는 고온영역에서도 전도성은 Ca²⁺인 경우 paddle-wheel mechanism인

경우 Ca^{2+} 가 Li^+ 에 비해 크고 무겁기 때문에 SO_4^{2-} 이온의 rotation을 억제하므로 전도성의 감소를 줄 것으로 생각된다. 그러나 측정된 전도도는 순수한 $\alpha\text{-Li}_2\text{SO}_4$ 와 거의 같은 결과를 보이고 있다. 이러한 것은 Ca^{2+} 이온의 치환에 의해 free volume의 증가에 기인된 것으로 판단되므로 free volume이 중요한 역할을 하는 percolation type mechanism이 타당함을 뒷받침하여 준다.

본 연구는 1989년 연세대 학술연구 지원에 의하여 수행된 바 이에 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. B. Heed, A. Lunden, and K. Schroeder, *Electrochim. Acta.*, 705(1977).
2. N. Kimura and M. Greenblatt, *Mat. Res. Bull.*, 19, 1635(1984).
3. U. Vonalpen, A. Rabenau, and G. H. Talat, *Appl. Phys. Lett.*, 30, 621(1977).
4. H. Y. P. Hong, *Mat. Res. Bull.*, 13, 117(1987).
5. L. Nilson, J. O. Thomas, and B. C. Tofield, *J. Phys.*, C13, 327(1980).
6. A. Kvist and A. Lunden, *Zeitschrift für naturforschung Teil.*, A20, 235(1965).
7. W. Eysel, H. H. Hofer, K. L. Keester, and T. Han, *Acta. Crystallog. Sect.*, B41, 5(1985).
8. U. M. Gundushrama, C. Macien, and E. A. Secco, *Sol. State Comm.*, 57(7), 479(1989).
9. A. S. Campbell, K. G. Maclean, and E. A. Secco, *Sol. State Chem.*, 81, 65(1989).
10. K. Schroeder and A. Kuist, *Z. Naturforsch.*, A23(5), 774(1968).
11. M. A. Deye, *Acta. Chem. Scand.*, 18(2), 372(1964).
12. K. Singh and V. K. Desphande, *Sol. State. Ionics*, 13, 157(1984).
13. B. Heed, A. Lunden, and K. Schroeder, *Electrochimica Acta.*, 22, 705(1977).
14. H. Muller, *N. Jahrb. Mineral Gool.*, 30, 45(1910).
15. K. H. Kim, S. H. Park, J. S. Choi, and K. W. Hyung, *J. Phys. Chem. Solids*, 49(9), 1019(1988).
16. S. H. Park, K. S. An, K. H. Kim, and J. S. Choi, *Korean Chem. Soc.*, 34(6), 527(1990).