

솔-젤법에 의한 $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 계 유리 고체 전해질의 제조와 그의 이온전도성

박강석 · 김기원* · 강은태

경상대학교 무기재료공학과

*경상대학교 금속재료공학과

(1993년 12월 21일 접수)

Preparation of $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ based Glassy Solid Electrolytes by Sol-Gel Process and Their Ionic Conduction

Kang-Seok Park, Ki-Won Kim* and Eun-Tae Kang

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Gyeongsang National University

*Dept. of Metallurgical Materials Engineering, Gyeongsang National University

(Received December 21, 1993)

요 약

출발물질로 금속알콕사이드를 사용하여 저온화학중합기술인 솔-젤법으로 $\text{LiZr}_{1.5}\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_{12.5}$ 조성의 투명하고 균열이 없는 건조젤을 제조할 수 있었다. 반응개시 후 20~40분에 각 금속알콕사이드의 가수분해반응이 유사한 양상으로 빠르게 일어남을 알았다. 건조속도와 열처리조건을 조절하여 750°C 까지 열처리함으로써 균열이 없는 유리를 얻을 수 있었다. FTIR 스펙트럼은 젤이 실리카가 많은 영역과 리튬과 회합된 인산염이 많은 영역으로 분상되어 있음을 가리킨다. 이 유리는 수분이 잔존하여 상온에서의 전기전도는 프로톤에 의한 영향이 지배적이었다.

ABSTRACT

Transparent, crack-free dried gel monoliths with a composition of $\text{LiZr}_{1.5}\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_{12.5}$ have been synthesized by the low temperature polymerization of the Sol-Gel technique using metal alkoxides as starting materials. After initial reaction (20~40 min), each metal alkoxide closely paralleled each other during the hydrolysis reactions. The safe drying conditions of gels with no cracks the control of the shrinkage rate. The gels converted into the glass by heat treatment at 750°C. FTIR data indicated that the gels were phase separated into silica-rich and phosphate-rich regions with the lithium. XRD results showed the formation of crystalline LiH_2PO_4 . The gels dried at 150°C or fired at 750°C contained the residual water. The high ionic conductivity at room temperature for these gels was attributed to the motion of protons.

1. 서 론

높은 이온 전도도를 갖는 재료를 fast ion(또는 super-ionic) conductor(FIC)라고 부르며, 이 재료는 고체 전해질로써 사용될 수 있다. 이 재료의 공학적 응용의 예로, 액상금속계와 가스에서의 산소센서, 고온연료 셀, 특정 성분 정제용 펌프라인, 타이머, coulometer, 메모리 소자, display장치, 그리고 아마도 가장 중요한 응용인 에너지 저장용 배터리등을 들 수 있다^{1,2}. 상평형과 자유에너

지와 같은 많은 과학적 연구들에서도 고체 전해질을 사용하고 있으며³, 고상 전기화학에서도 emf나 전류를 측정하기 위해 이 재료가 사용된다⁴.

나트륨이온 전도체중 Na β -alumina(NaAl_3O_7)와 NASICON($\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2\text{P}_3\text{-xSi}_x\text{O}_{12}$, $0 < x < 3$)이 높은 에너지와 power밀도 배터리용으로써 가장 좋은 고체 전해질로 알려져 있다. NASICON($\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2\text{P}_3\text{-xSi}_x\text{O}_{12}$)은 $x=2.0\sim 2.3$ 범위에서 이온전도도가 가장 좋으며, 이는 Na β -alumina에서 보고된 가장 큰 전기전도도에 필적하며, 소결

온도가 낮고 공기중에서 안정하다는 장점이 있어 Naβ-alumina의 대용재료로써 각광을 받고 있다⁶⁾. 그러나 NASICON은 2가지의 주된 문제점을 갖고 있다. 첫째는 실온에서 200°C의 온도범위에서 monoclinic에서 rhombohedral로 상전이가 일어난다는 것이다⁷⁾. 상전이와 관련된 전기전도도의 변동과 팽창의 이방성은 NASICON의 전해질로의 응용을 어렵게 한다. 두번째 문제는 빈약한 기계적 물성을 이끄는 소결NASICON에서의 free monoclinic zirconia second phase⁸⁾의 존재이다. 최근에는 Li가 Na보다 가벼워 에너지밀도가 Naبات테리보다 훨씬 크고, 리튬의 전기음성도가 나트륨보다 커서 리튬계가 나트륨계보다도 높은 전압을 갖는다는 장점⁹⁾ 때문에, 리튬계의 연구가 널리 행해지고 있다.

공기중에서 안정한 LISICON의 전기전도도는 10⁻³~10⁻⁷ S/cm 범위의 NASICON에 비해 낮은 전도도를 갖는다¹⁰⁾. Boulot와 Colomban¹¹⁾은 Li₂O-ZrO₂-SiO₂-P₂O₅계 (LISIGLASS) 유리가 NASICON에 상용하는 전도도를 나타냄을 밝혔으나, 이 조성의 유리는 제조하기가 어렵다는 문제점을 갖고 있다. 유리질 고체전해질은 조립의 용이성(bipolar array가 가능), 등방성, 제조의 용이성, 훌륭한 기계적 성질(얇은 시료에서 양호한 강도/무게비),

조성의 다양성 및 상전이의 결여등의 관점에서 결정질에 비해 우수하다. NASICON의 문제점을 해결할 수 있으며 리튬의 장점을 살린 리튬계 유리질 고체전해질은 솔-겔법을 사용하여 제조될 수 있다.

본 연구에서는 LiZr₁₅Si₂P₂O_{12.5}을 기본조성으로 하는 균질한 monolithic lisiglass를 저온화학중합기술인 솔-겔법을 사용하여 투명하고 균열없이 건조될 수 있는 다성분 리튬 이온 super ionic conductor인 LISIGLASS를 제조 하는데 주안점을 두었으며, 건조제어제를 사용하지 않고 금속알콕사이드의 가수분해반응과 응축반응만을 통한 겔의 제조와 건조제어제로 DMF(N,N-dimethylformamide)와 산촉매인 HCl을 사용한 경우의 겔 제조를 비교할 것이다. 또한 이들의 전기적 특성을 복소임피던스로 측정하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료 제작

솔은 LiZr₁₅Si₂P₂O_{12.5}의 조성을 금속 알콕사이드를 출발원료로 하여 가수분해반응과 응축반응을 시킴으로써 만들었다. 리튬 메톡사이드 용액은 1몰 리튬을 12몰 메

Table 1. Composition of Starting Metal Alkoxide Solutions (mol%)

Sol No.	Si(OC ₂ H ₅) ₄	C ₆ H ₁₅ O ₄ P	Lithium metal	Zr(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O
S1	1	1	0.5	0.75	6	3	0
S2	1	1	0.5	0.75	6	3	1
S3	1	1	0.5	0.75	6	3	2
S4	1	1	0.5	0.75	6	3	1

S1: no hydrolysis, S2: teos hydrolysis (1 day), S3: teos and tepp hydrolysis (1 day), S4: teos hydrolysis (5 day)

Table 2. Solvent Used in Gelation of LISIGLASS (mol%)

Sol No.	Si(OC ₂ H ₅) ₄	DMF	C ₂ H ₅ OH	HCl	H ₂ O
S5	1		3		3.5
S6	1		3		5.3
S7	1		3		11.5
S8	1		3	0.04	3.5
S9	1		3	0.04	5.3
S10	1		3	0.04	11.5
S11	1	1.5	1.5		3.5
S12	1	1.5	1.5		5.3
S13	1	1.5	1.5		11.5
S14	1	1.5	1.5	0.04	3.5

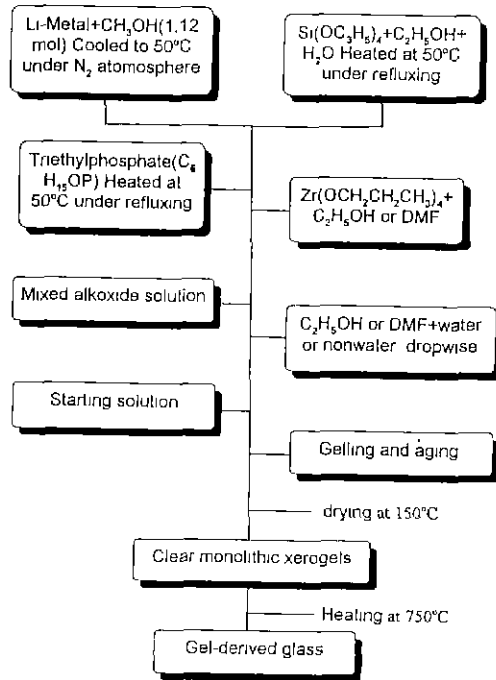


Fig. 1. Flow diagram for the preparation of LISIG-LASS.

탄올에 N₂ 가스를 흘려주면서 refluxing하에서 과량의 메탄올과 반응시켜 제조하였다. tetracetyl orthosilicate (TEOS)와 zirconium propoxide는 Aldrich사 제품을 사용했고, triethyl phosphate(TEPP)는 Janssen사 제품을 사용했다. 실험에 사용된 시료의 조합은 Table 1, 2와 같다. 건조젤을 제조하기 위한 손-겔공정은 Fig. 1에 나타내었다. 가수분해반응이 느린 TEOS와 TEPP는 모두 부분가수분해하거나 TEOS만을 부분가수분해하였다. 가수분해가 빠른 zirconium propoxide는 가수분해속도를 조절하기 위해 전체용액(mixed alkoxide solution)의 1/2 무게에 해당하는 에탄올로 희석시켰다. 가수분해속도가 느린 TEOS의 경우는 가수분해 촉진을 위해서 산촉매인 HCl을 첨가하거나, 겔을 강화시키고 기공의 크기를 증가시킨다고 알려진 건조제어제인 DMF를 첨가하였다. 산촉매인 HCl을 첨가하는 경우에는 TEOS의 부분가수분해시에만 첨가되었으며, 1TEOS : 1H₂O : 3C₂H₅OH : 0.04HCl의 mole비로 혼합하여 50°C에서 1시간 부분가수분해하였다. 희석시 첨가되는 DMF의 경우에는 희석용매인 에탄올 용매부피의 1/2을 첨가하였으나, TEOS의 부분가수분해시에 첨가된 DMF의 경우에는 1TEOS : 1H₂O : 1.5C₂H₅OH : 1.5DMF의 mole비로 첨가하였다. 이렇게 하여 만들어진 alkoxide 혼합용액에 가수분해의

화학양론에 필요한 총물의 양에 대해 1/3, 1/2, 1씩 번화시켜 첨가하였으며, 물의 첨가시 전체용액의 1/2에 해당하는 에탄올과 DMF, 혹은 에탄올만을 방울방울 첨가하였다. 겔화시간은 용기를 기울여봐서 용액이 유동하지 않는 시간으로 했다.

2.2. 젤의 건조 및 유리화

제조된 알콕사이드 용액을 실린더 형태의 유리와 플라스틱 용기에 부어 알루미늄 호일을 덮어 밀폐시키거나 핀으로 구멍을 3개 틀어 상온에서 숙성시켰다. 건조과정중 균열발생시점과 안전한 건조속도를 측정하기 위하여 가열속도를 변화시키면서 알루미늄 호일을 덮은 경우와 덮지 않은 두가지 경우의 무게변화와 수축율을 측정하였다. 이로부터 얻어진 결과를 토대로 균열이 발생하지 않는 건조속도로 건조하였다. 유리화를 위한 열처리는 TG-DTA의 결과와 가열조건을 변화시키면서 석영유리를 통하여 균열여부를 관찰한 결과로부터 얻어진 최적의 조건으로 행하였다.

2.3. 측정 및 분석

Gas-liquid Chromatography(GC)는 시간에 따른 가수분해 반응을 감지하기 위해서 사용했다. 부분가수분해 반응시 생성되는 에탄올 양을 알아보기 위해 음매로 첨가되는 에탄올 대신 부탄올을 사용했다. FID 검출기를 갖는 HP model 5890 series II의 GC에 6ft×1/8", OV-17 column을 이용하여 컬럼내에 0.2μ를 주입하여 가수분해시 생성되는 에탄올, 부탄올, 프르판올, Triethylphosphate를 감지했다.

시차열분석(DTA) 및 중량분석(TG)은 미건조된 젤 분말시편을 5°C/min의 가열 속도로 950°C까지 Rigaku Thermoflex 모델로 측정했다.

X-ray diffraction(XRD)은 비정질상의 확인과 결정상의 동정을 위해 상온에서 니켈을 필터로 사용하고 CuKα 선을 조사시켜 Rigaku 모델 D/max-3C를 이용하여 10°~70°까지의 범위를 측정했다.

비표면적은 젤분말을 degas trap에서 200°C로 1시간 탈기시켜 Flowsorb II 2300(Micromeritics Co. U.S.A)에서 77.3 K N₂ 가스를 흡착시켜 BET 방법으로 측정하였다.

젤의 내부구조 변화를 관찰하기 위하여 KBr법을 사용하여 Bio-Rad SPC-3200 모델의 Fourier transform infrared(FTIR)분광기로 400~4000 cm⁻¹의 파수범위에서 흡수스펙트럼을 측정하였다.

전기적 물성 측정용 시편은 표면전도를 최소화하기

위한 $t \ll D \ll l$ 조건을 충족시키는 은 페이스트를 전극으로 하였다 여기서 t 는 시편의 두께이고 D 는 전극의 지름이며 l 은 시편의 길이이다. 시료를 전기적으로 차폐된 측정 전지에 장입한 후 컴퓨터로 조정되는 Hewlett Packard 4192A LF 임피던스 분석기를 사용하여 주파수의 함수(5 Hz~13 MHz)로 교류전기전도도를 측정하였다. 직류전기전도도는 복소임피던스 그림으로부터 외삽하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 화학중합

가수분해반응은 본 실험 조성의 경우에 메탄올, 에탄올, 프로판올을 발생시킨다. 이 반응의 경로는 이들 알코올을 GC로 분석함으로써 추적할 수 있다. GC 측정 동안 젤화가 일어나지 않으며 가수분해와 응축이 일어날 수 있는 조건을 주기위해 가수분해에 필요한 총 물량의 1/3 mol을 첨가하였으며 알콜분석의 정도를 높이기 위해 부탄올을 용매로 사용하였다. S2 솔을 반응시간의 함수로 가수분해반응의 생성물들인 알코올과 triethylphosphate의 상대농도를 가스 크로마토그램으로 얻어 이들을 Fig. 2에 나타내었다. 방출되는 에탄올은 대략 20분에서 최대에 이르고 실험동안 거의 일정하다. 프로판올은 대략 20분까지는 빠르게 방출되다가 20~40분 사이에서는 느린 속도로 방출되고 이후에는 에탄올과 마찬가지로 실험종료시까지 거의 일정하였다. 리튬 메톡사이드의 경우에는 본 실험에서 제조하여 사용하였는데, 제조시 용매로 과산화량의 메칠알콜을 가하였으므로 리튬 메톡사이드의 가수분해에 의한 메칠알콜 생성량을

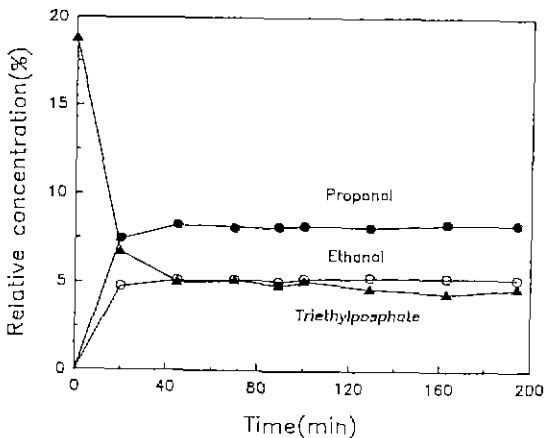


Fig. 2. Results of GC solution analyses for S2 sol.

정확히 구하기는 어려워 본실험에서는 이 결과를 제외하였다. triethylphosphate는 가수분해시 메칠알콜을 방출하나, 이보다 많은 양이 첨가된 TEOS도 이를 방출하므로 메칠알콜양으로는 이의 가수분해반응을 추적하기 어려운 까닭에 반응에 따른 triethylphosphate의 감소를 추적하였다. triethylphosphate는 그림에서 보이듯 40분까지는 빠르게 감소하다가 이후는 거의 일정하다. 이의 감소로 triethylphosphate의 가수분해가 일어남을 알 수 있다. 이들 결과로부터 본 실험에서 사용된 반응젤차에 따라 metal alkoxide들의 가수분해속도를 근접시켜 이들이 균일하게 혼합된 솔이 만들어 질 수 있음을 알 수 있다.

3.2. 젤의 건조 및 유리화

각 알콕사이드들의 총 가수분해에 필요한 물량에 대한 가수분해시 첨가된 물량의 비에 따른 젤화시간은 Fig. 3과 같으며, 부분가수분해만 행하고 이후 물을 첨가하지 않은 S1~S4 시편(삽입 그림)보다는 물을 첨가한 경우 젤화시간이 상당히 짧아지고 건조제어제인 DMF를 첨가한 경우 보다는 첨가하지 않은 경우가 젤화시간은 짧았으며, HCl을 첨가한 경우는 더욱 짧아졌다. 그러나 첨가되는 물의 양이 총 가수분해에 필요한 물량과 같아졌을때 이들의 젤화시간이 거의 일치함을 알 수 있었다.

Fig. 4는 젤이된 S5 시편을 60°C에서 숙성시켰을 경우

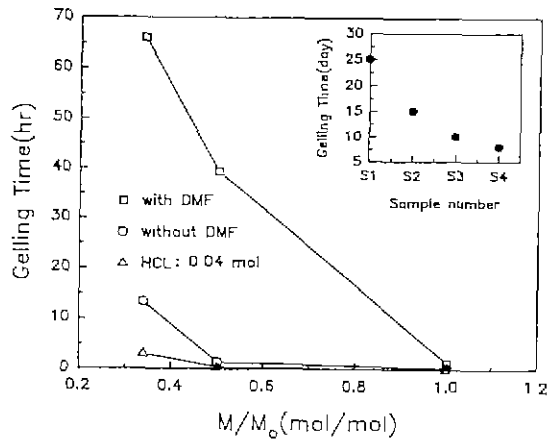


Fig. 3. Gelling time at room temperature against the water content, where M and M_0 are amounts of water used to hydrolyze alkoxide and the theoretical amount corresponding to complete hydrolysis, respectively.

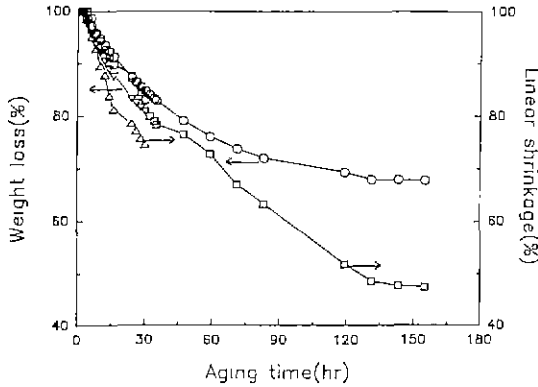


Fig. 4. Plot of weight loss(%), linear shrinkage(%) vs. aging time for gel S5 at 60°C. The symbols ○ and □ represent weight loss and linear shrinkage, respectively for the gel aged for 1 month at room temperature. ▽ and △ represent weight loss and linear shrinkage, respectively for the gel aged for 1 week at room temperature.

숙성시간에 따른 중량 및 선수축율을 나타내는 그림으로, 젤이된 후 상온에서 일주일간 숙성시킨 경우는 측정동안 균열이 발생했지만, 한달간 숙성시킨 경우에는 균열이 발생하지 않았다. 전자는 무게에 비하여 초기에 수축율 및 증량감소가 커서 용매의 증발에 의한 응력 발생으로 균열이 발생하나 후자는 이에 비해 수축율이 작아 150

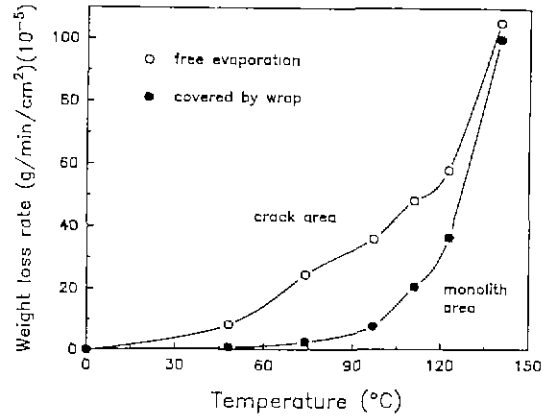


Fig. 5. Weight loss rates vs. temperature in various drying stages for gel S11.

°C까지의 건조동안에도 균열이 발생되지 않았다. 이는 숙성에 의한 젤의 강화가 응력에 대한 저항을 증가시킴으로써 균열발생을 억제할 수 있음을 알 수 있다. 그러나 선수축율이 증량감소보다 크므로 균열발생의 가능성은 항상 존재함을 알 수 있었다.

일반적으로 건조속도가 느릴수록 건조시의 균열발생을 억제할 수 있다고 알려져 있으나¹²⁾, 본 실험 조성의 안전한 건조속도를 알아 볼 필요가 있다. Fig. 5는 중량, 부피 변화속도에 따른 균열발생 시점을 알아보기 위해

Table 3. Appearance and Crack Formation in Gel Monoliths and Gel-Driven Glasses with Different Solvents

Sol No.	Appearance			Crack formation			Gelling time
	At gelled	Drying	Sintering	1'st step (70°C)	2'nd step (150°C)	3'nd step (750°C)	
S1	Transparent	Transparent	Transparent	crack-free	crack	crack	25 day
S2	Transparent	Transparent	Transparent	crack-free	crack-free	crack	15 day
S3	Opaque	Very opaque	Very opaque	crack-free	crack	crack	10 day
S4	Transparent	Transparent	Transparent	crack-free	crack	crack	8 day
S5	Transparent	Transparent	Translucent	crack-free	crack-free	crack-free	13.3 hr
S6	Transparent	Transparent	Translucent	crack-free	crack-free	crack-free	1.3 hr
S7	Transparent	Translucent	Opaque	crack-free	crack-free	crack-free	0.3 hr
S8	Transparent	Transparent	Transparent	crack-free	crack-free	crack-free	3 hr
S9	Transparent	Transparent	Translucent	crack-free	crack	crack	0.5 hr
S10	Transparent	Transparent	Translucent	crack-free	crack	crack	0.0 hr
S11	Transparent	Transparent	Transparent	crack-free	crack-free	crack	66 hr
S12	Transparent	Transparent	Transparent	crack-free	crack-free	crack	39.3 hr
S13	Transparent	Transparent	Transparent	crack-free	crack	crack	1.3 hr
S14	Transparent	Opaque	Opaque	crack-free	crack	crack	20 hr

시편(S11) 한쪽은 밀폐시키고 다른 한쪽은 가혹한 조건을 주기 위해 대기중에 노출한 경우로써 승온속도를 달리 하면서 균열이 발생하는 온도를 관찰한 그림이다. 건조 승온속도가 빠를 경우에는 느린 경우에 비해 피상젤에 동일한 크기의 증발응력(균열이 발생응력)을 발생시키는 시점이 높은 온도에서 발생하고 느린 경우에는 낮은 온도에서 발생한다. 이때 시편을 대기중에 노출시킨 경우는 수축속도가 빨라 각 온도에서 균열이 발생했으며, 밀폐시킨 경우는 균열이 발생하지 않았다. 따라서 하얀 원 위 부분은 균열이 발생하는 영역이다. 하얀 원과 검은원 사이영역은 균열의 발생이 잠재해 있는 영역으로 구분할 수 있다. 검은 원 아래 영역은 균열이 발생하지 않는 monolith 영역이라 할수 있다. 이 결과 150°C 까지 건조에서 균열없이 투명한 건조젤을 제조하기 위해서는 시편의 수축속도가 monolith 영역에 들어가야 함을 알 수 있었고, 이로부터 구해진 안전한 건조속도는 ~0.06°C/min 이하임을 알 수 있었다.

부분가수분해 유무와 건조제어제인 DMF, 그리고 산 촉매인 HCl을 첨가한 경우의 젤의 투명도와 균열의 형성, 젤화시간을 Table 3에 나타내었다. 동시가수분해시킨 S3 시편은 젤시에 불투명하였으며 열처리를 하면 더욱 불투명하게 되었다. DMF와 HCl을 동시에 첨가한 S14 조성도 소결시 불투명하게 되었다. 기본시편으로 S1~S4는 S3를 제외하고 모두 투명하였으나, 건조시 S2 시편을 제외하고 균열이 발생하였다. DMF를 첨가한 S11~S13 시편은 건조시 균열의 발생은 억제할 수 있었으나 소결시 균열이 발생하였다. DMF를 첨가하지 않고 가수분해에 필요한 물의 양을 1/3, 1/2, 1씩 변화시켜 첨가한 S5~S7 시편은 소결시 균열이 발생하지 않았다. 산 촉매인 HCl을 첨가한 S9, S10 시편은 소결시 반투명하였으며 균열발생을 억제할 수 없었으나, S8 시편은 소결시 균열이 발생하지 않았으며 투명하고 균질한 유리를 얻을 수 있었다. 각 시편에 따른 건조젤과 유리의 외관사진을 Fig. 6에 나타내었다.

DMF나 DMF와 HCl을 동시에 첨가한 젤들은 유리화를 위한 열처리 중간에서 균열이 발생하여 작은 여러 파편으로 파괴되었다. 이들 젤은 산소분위기아래 가열했음에도 불구하고, Fig. 6(a)에서 보듯이 150°C에서 투명했던 젤이 Fig. 6(b)에서 처럼 탄화됨에 따라 차콜이 생성되었으며 330°C 부근의 온도에서 균열이 발생했다. 따라서 이런 차콜의 생성이 가열에 의한 수축동안 젤에 국부적인 응력을 만들어 이들 젤에 균열을 발생시킨 것으로 생각된다. Fig. 6(c)는 750°C 까지 열처리시 투명한 유리를 얻을 수 있음을 보이고 있다.

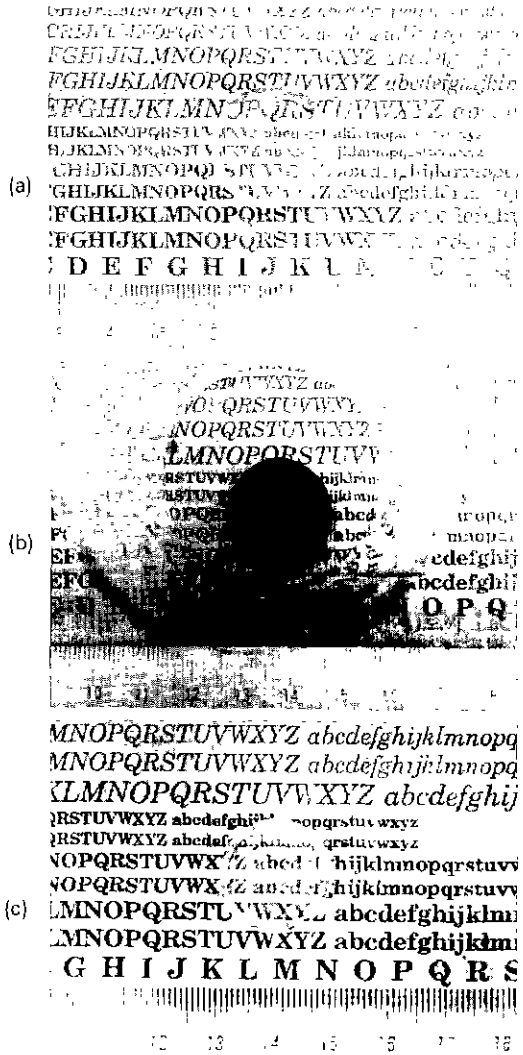


Fig. 6. The photographs of dried and gel-derived glasses.
(a) S11(150°C), (b) S11(330°C), (c) S8(750°C)

건조젤의 유리화과정 동안 합성시에 도입된 잔류 유기물과 물은 Fig. 7의 DTA와 TG 곡선에서 보듯이 600°C 미만의 온도로 가열함으로써 제거되었다. 100°C 부근의 온도에서는 주로 물리적으로 결합된 물의 방출에 기인한 완만한 흡열거동이 보여진다. 젤을 가열하민 잔존하는 수분 이외에 유기물의 연소가 비교적 높은 온도에서 일어난다. 300°C 바로 위의 온도에서 연소과정에 의해 제거된 잔류 유기물이 넓은 발열부분을 이룬다. 알록사이드의 느린 가수분해반응을 위해 화학양론에 비해 적은 불이나 분위기 수분을 사용한 까닭에, 알록사이드는 (OR)

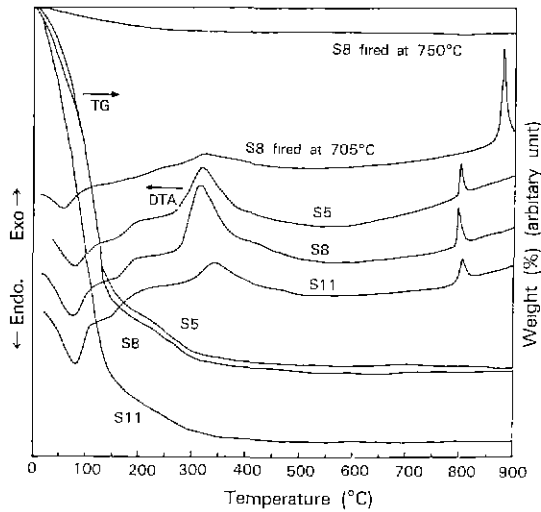


Fig. 7. DTA-TG curves for S8, S11, and S14 gel dried at 70°C, and for S8 gel fired at 750°C.

이 없는 착물로 완전히 가수분해되지 않아, 고온에서 연소되는 잔류 알킬군이 존재할 것이다. 300°C 부근에서 날카로운 발열피크가 보여지며 이들 피크는 금속알콕사이드와 연관된 잔류 알킬군의 제거 때문이다¹³. DMF가 첨가된 S11 조성의 경우는 Table 4의 150°C에서 건조된 겔의 비표면적의 결과에서 보여지듯 비표면적이 가장 작아, 즉 기공이 작아 미세기공을 통한 물질확산의 시간이 길어 다소 더 높은 온도에서 완만하게 나타난 것으로 생각된다. 800°C 부근의 발열피크는 결정의 석출에 의한 것이다. 열중량분석의 곡선에서 보이듯 대부분의 무게손실은 150°C 아래 온도에서 일어나며 이는 주로 H₂O의 제거 때문이다. 이들 온도에서 겔은 극히 큰 표면적을 가져 이 무게손실중 물리적으로 그리고 화학적으로 결합된 물중 어느 쪽의 비중이 큰지는 구별하기가 어렵다. 150°C 위 온도에서는 응축반응의 부산물로 생성되는 물이 여전히 방출되지만 대부분의 무게손실은 고분자 종에 의한 것일 것이다. 이들 결과 초기의 젤망목은 덜 가교되어 무게손실에 따른 밀한 구조로 완화할 수 있고, 큰 알킬군의 자리에 가교산소를 형성하는 축합반응이 열처리 중반부 전에 일어나므로 저온에서 치밀화가 빠르게 일어남을 예상할 수 있다.

건조된 시편은 TG-DTA 결과 잔존수분 방출에 의한

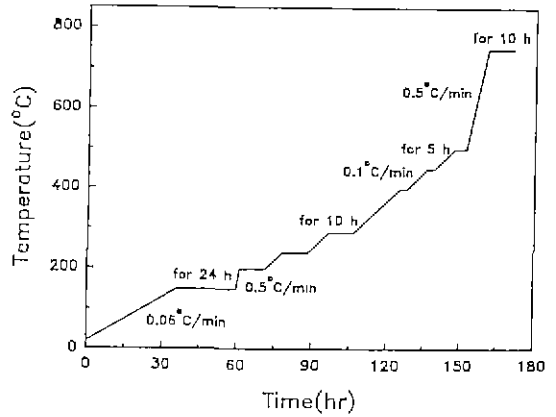


Fig. 8. Heating schedule for conversion of gel into gel-derived glass.

흡열피크와 잔류알킬군들 혹은 탄화물들이 산화되면서 나타내는 발열피크와 XRD의 결정상이 나타나는 열처리 온도 및 가열조건에 따른 균열발생 여부를 조사한 결과를 토대로 Fig. 8에서 처럼 승온속도를 조절하면서 결정상이 나타나지 않는 750°C 까지 소결하였다. 산 촉매인 HCl을 첨가한 경우(S8)는 강한 골격¹⁰을 형성시켜 주기 때문에 동일한 열처리속도에서도 균열이 발생하지 않았다. 그러나 과량의 물을 첨가한 경우(S9, S10)는 표4에서 보여지듯 물이 증가함에 따라 150°C에서의 비표면적이 감소하므로 작은 기공에 의한 응력발생이 커져 균열이 발생한 것으로 생각된다. DMF와 HCl을 동시에 첨가한 경우(S14)도 DMF산화에 따른 응력발생으로 균열이 발생했으며 건조제어제를 첨가한 경우도 DMF산화에 따른 응력발생으로 균열이 발생했다. 건조제어제와 촉매 둘다를 사용하지 않은 경우(S5, S6, S7)는 다소 유백화가 나타나는 경향을 보이나 균열은 발생하지 않았다. 이들 조성에서는 비표면적이 커서 건조응력은 다른 조성에 비하여 적으나, 계에서 빠져 나오지 못한 silanol의 탈수축합에 의해 발생된 물이 포획된 작은 기공의 형성때문에 유백화된 것으로 판단된다.

젤이 800°C로 가열될때 비정질상 이외에 결정상이 XRD(Fig. 9)에 의해 관찰되었다. Fig. 9는 S5조성에 대한 XRD의 그림이나, 다른 조성에서도 같은 양상을 보였다. 1000°C에서 열처리된 겔의 XRD 패턴에서 명확히 보여

Table 4. The BET Surface Areas of Various Gels Dried at 150°C

Gel No	S1	S2	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14
suface ares (m ² /g)	117	447	315	326	266	230	172	123	170	195	217	107

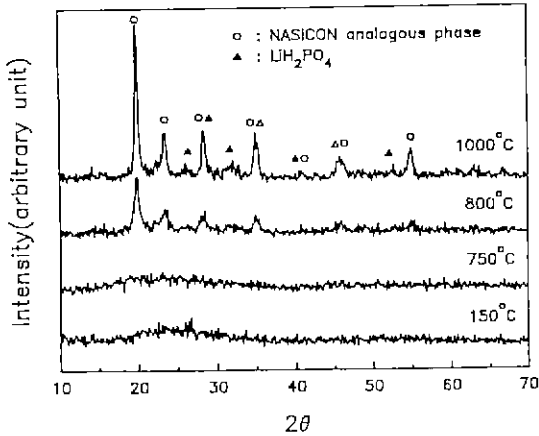
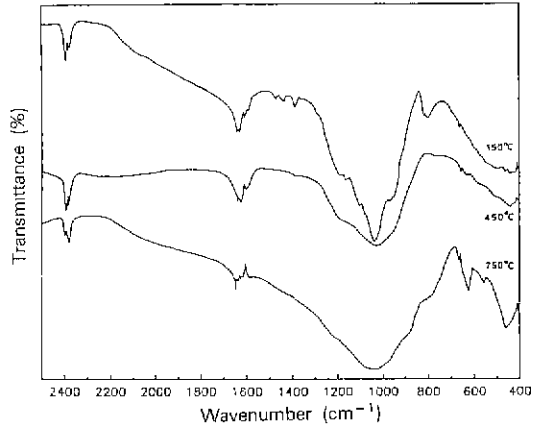


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of S5 gel heated at various temperatures.

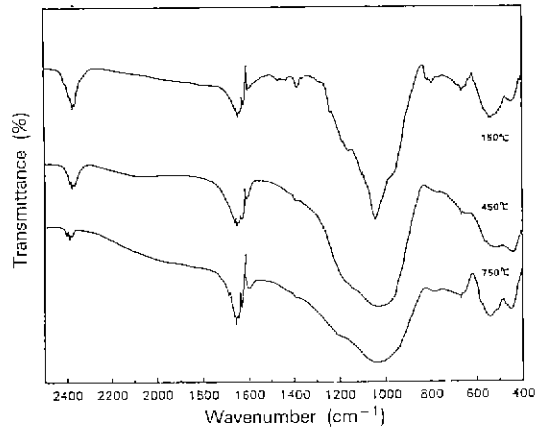
지듯이 분말 X선 회절상의 회절강도의 차이는 있지만 회절 위치가 다소 높은 각으로 이동된 것을 제외하고는 NASICON과 유사한 상과 LiH_2PO_4 의 상이 혼재함을 보이고 있다.

3.4. 적외선 분광분석

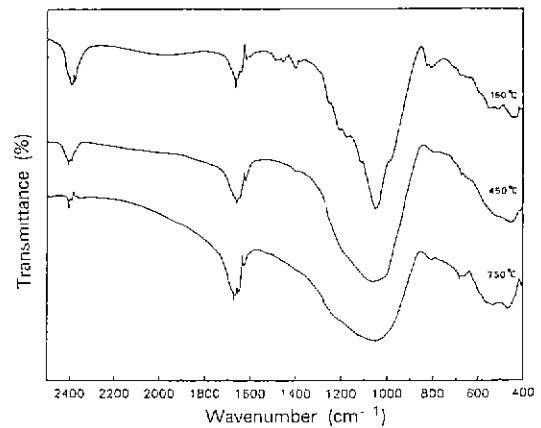
S8, S11, S14 시편에 대한 FTIR 스펙트럼은 Fig. 10과 같다. 2400 cm^{-1} 에서의 결정질 LiH_2PO_4 와 관련된 P-OH 진동¹⁵⁾, 1640 cm^{-1} 의 H_2O 변형모드, 1040 cm^{-1} 부근의 Si-O-Si 신축모드, 970 cm^{-1} 의 Si-OH 모드, 800 cm^{-1} 의 SiO_4 사면체 모드, 790 cm^{-1} 의 P-O-P 모드, 655 cm^{-1} 의 O=P-O와 550 cm^{-1} 의 O-P-O 굽힘진동모드¹⁶⁾, 620 cm^{-1} 의 Zr-O 신축진동¹⁷⁾, 440 cm^{-1} 의 Si-O-Si 결합이 존재한다. 그러나 $1000\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 부근에서는 deconvolution이 가능하도록 예리하지는 못하나 1040 cm^{-1} 부근의 Si-O-Si 신축모드 이외에 1020 cm^{-1} 의 Si-O-Zr 신축모드와 1100 cm^{-1} 의 P-O-P와 Si-O-P 가교단위의 P-O 신축진동모드가 중첩해 있는 것으로 생각된다. 또한 440 cm^{-1} 흡수대는 P-O와 P-O-P 진동과도 연관이 있다고 알려져 있다¹⁶⁾. 따라서 이들 겔의 구조에 관하여 IR에 의해 얻어질 수 있는 정보는 Si-O와 P-O의 진동모드의 중첩에 의해 제한된다. 그러나 970 cm^{-1} 에서의 흡수는 온도가 올라갈 때 흡수대가 소멸하며 $1000\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 부근의 피크는 온도가 증가함에 따라 넓어지는데 이는 SiOH의 응축 외에 Si-O-Si, Si-O-P, P-O-P 결합이 증가함을 의미한다. 또한 750°C 까지 열처리된 겔들은 XRD상으로는 비결정이나, LiH_2PO_4 진동과 관련된 2400 cm^{-1} 의 P-OH 진동이 건조겔과 마찬가지로 나타나는 것으로 보아 유



(a)



(b)



(c)

Fig. 10. FTIR spectra of gels heated at various temperatures.

(a) S8, (b) S11, (c) S14.

Table 5. Ionic Conductivities of Dried Gels and Glass at Room Temperature

State of sample	σ_{dc} (S/cm)
gel(S5)	6.5×10^{-5}
gel(S8)	7.3×10^{-5}
gel(S11)	8.5×10^{-5}
glass(S8) fired at 750°C	5.6×10^{-5}
glass(S8) fired at 800°C	$\sim 5 \times 10^{-7}$
# # H ⁺ -/ β / β' Alumina ²¹	10^{-5}
NH ₄ ⁺ - β Alumina ²¹	10^{-6}
NASICON ceramics ²⁵⁾	2.0×10^{-4} (0.2 at 300°C)
Na(Li)- β'' Alumina ²⁰⁾	2.7×10^{-3}

리가 실리카가 많은 영역과 Li과 회합된 인산염이 많은 영역으로 분상되어 있음을 가리킨다. 결정화 온도 이상으로 열처리된 젤들의 XRD의 결과에서 보여지듯 LiH₂PO₄ 결정의 존재가 이의 사실을 뒷받침한다.

3.5. 이온전도도 측정

건조젤과 유리의 전기적 특성을 분석하기 위해 상온에서 AC 복소 임피던스 방법을 사용했다. 일반적으로 고체이온 전도체의 임피던스는 복소평면에서 반원으로 나타나고 실축과 교차하는 점이 저항으로써 이로부터 전도도(σ)를 계산할 수 있다. 실온에서 이들 값은 안정하고 재현성이 있었다.

실온에서의 전기전도도 값을 다른 연구자들의 실험치와 함께 Table 5에 나타냈다. 전기전도도는 젤의 경우에 $\sim 7 \times 10^{-5}$ S/cm이었으나 유리의 경우에는 $\sim 6 \times 10^{-5}$ 으로써 NASICON이나 β -alumina에 필적하는 값을 갖는다 그러나 이들 상온에서의 전기전도도는 젤에 함유된 수분에 의해 상당히 영향을 받고 있다. 전기전도도의 온도의존성은 수분의 함유 여부에 따라 Fig. 11에서 보이듯 온도를 냉각하면서 측정한 경우와 가열하면서 측정한 경우에 서로 다른 양상을 보이고 있다. 750°C 까지 열처리된 S8 조성의 경우 가열에 따른 $\log \sigma$ 대 1000/T의 그림은 50°C까지는 선형으로 증가하나 이후의 온도에서는 전기전도도가 감소하고 150°C부터 다시 선형으로 증가한다. DTA의 Fig. 7에서 보이듯 이 유리는 50°C 부근에서 탈수에 의한 흡열피크를 보이고 있으며, Fig. 12(a)의 FTIR의 그림에서 보이듯 상온에서는 이 유리에서 O-H 진동모드가 나타나나, DTA의 흡열피크 온도부근인 150°C 이상의 온도에서는 물의 휘발에 따라 이들 진동이 완전히 사라진다 따라서 전기전도도의 증가영역은 물의 휘발없이 proton에 의한 열적 활성화에 의한 것이며 전

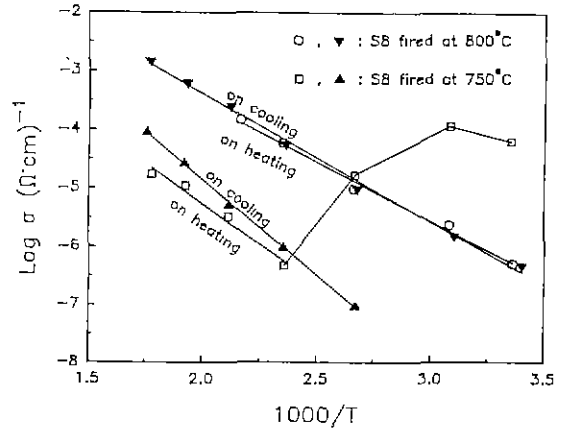
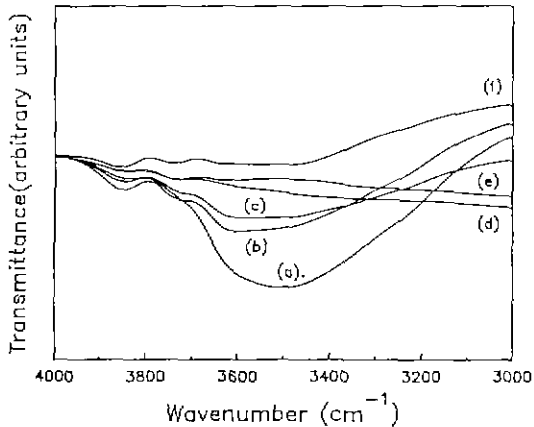


Fig. 11. Plots of $\log \sigma$ vs. $1/T$ for S8 glasses. The symbols \circ and \square represent conductivity values measured on heating. \blacktriangle and \blacktriangledown represent values measured on cooling.

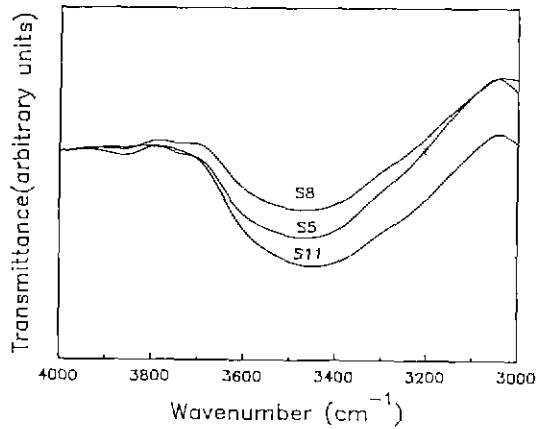
기전도도가 감소하는 영역은 물의 휘발에 의해 이동 가능한 proton이 감소한 때문이라고 판단할 수 있다. 반면에 냉각시에는 Fig 11에서 보이듯 80°C까지는 선형이나 이 온도아래에서는 가열시의 전기전도도의 값들보다 훨씬 크다(Hayri 등^{15,16)}도 $M_2O-P_2O_5-SiO_2$ 유리계에서 유사한 결과를 얻은 바 있음). 이때는 전도이온이 Li⁺ 이온이나 유리가 미소기공(기공율 5.2%)을 다소 함유하고 있어 전도도가 훨씬 낮게 나타난 것으로 생각된다. 반면에 800°C 까지 열처리되어 수분이 존재하지 않으며 기공도 거의 없어진 S8 조성(기공율 0.4%)은 가열해 가면서 측정한 경우와 냉각해 가면서 측정한 경우에 거의 같은 $\log \sigma$ 대 1000/T의 그림을 보이며 수분과 기공을 함유하는 경우보다 큰 전도도를 보이고 있다. 따라서 이 경우에는 proton에 의한 전도없이 Li⁺이온만에 의한 전도가 일어남을 알 수 있다. Table 5에서 보이듯 건조젤에 따른 전기전도도의 차이도 Fig. 12(b)에서 보이듯 수분 함량의 차이에 의한 프로톤 전도의 효과에 따른 것임을 알 수 있다. 건조젤, 750°C에서 열처리된 젤, 그리고 800°C에서 열처리된 젤의 상온에서의 전기전도도와 이들 젤에 대한 Fig. 12의 FTIR의 데이터로부터도 상온에서의 전기전도는 프로톤의 주된 전도에 의한 것임을 유추할 수 있다.

4. 결 론

솔-젤법을 이용한 Li₂O-ZrO₂-P₂O₅-SiO₂계 유리 고체 전해질의 제조와 그의 이온전도도에 관한 연구결과 다음과



(a)



(b)

Fig. 12. (a) FTIR spectra from 2800 to 3800 cm^{-1} for S8 gel which were fired at 750°C and then heat-treated for five hours at (b) 50°C (c) 80°C (d) 150°C (e) 300°C. The sample (a) and (f) are intact S8 gel fired at 750°C and at 800°C, respectively.

(b) FTIR spectra from 2800 to 3800 cm^{-1} for S5, S8 and S11 gel dried at 150°C.

같은 결론을 얻었다.

1. 알콕사이드를 출발원료로 하여 이들의 가수분해속도를 조절하여 제조된 본 실험조성의 다성분 유리의 경우에 안전한 건조승온속도는 $\sim 0.06^\circ\text{C}/\text{min}$ 였고 건조 제어제의 첨가없이도 수축속도의 제어에 의해서 균열이 없는 유리를 솔-젤법으로 제조할 수 있었다.

2. 솔-젤법을 사용하여 제조한 본 실험조성의 유리는 실리카가 많은 영역과 Li과 혼합된 인산염이 많은 영역으로 분상되어 있음을 알 수 있었다.

3. 750°C에서 열처리된 겔에는 수분이 잔존하며 저온에서의 전기전도는 프로톤에 의한 전도를 보이나 고온에서는 Li^+ 이온에 의한 전도를 나타낸다. 800°C에서 열처리된 겔은 거의 기공과 수분을 함유하지 않으며 Li^+ 에 의한 전기전도만을 보인다.

감사의 글

본 연구는 92년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1992)에 의하여 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. R.A. Huggins, in "Critical Materials Problems in Energy Production," ed. by C. Stein(Academic Press) 1976.
2. R.M. Dell, in "Electrode Processes in Solid State Ionics," ed. by M. Kleitz and J. Dupuy(D. Reidel Pub.) p. 389, 1976.
3. M. Voinov, in "Electrode Processes in Solid State Ionics," ed. by M. Kleitz and J. Dupuy(D. Reidel Pub.) p. 431, 1976.
4. C. Wagner, "Electrochemistry of Ionic Crystals," *J. Chem. Phys.*, **21** (1953).
5. K. Kuikkola and C. Wagner, "Measurements of Galvanic Cells Involving Solid Electrolytes." *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 308 (1957).
6. J.A. Kafalas, Monthly Progress Reports on DOE Contract No. E(49-18)2295, Lincoln Laboratory (1977-1978).
7. J.P. Boilot, J.P. Salanie, G. Desplanches and D. Le Potier, "Phase Transformation in $\text{Na}_{1-x}\text{Si}_x\text{Zr}_{2-x}\text{P}_3\text{O}_{12}$ Compounds," *Mater. Res. Bull.*, **14**, 1469 (1979).
8. M.L. Bayard and G.G. Barna, "A Complex Impedance analysis of The Ionic Conductivity of Sodium Zirconium Silicon Phosphorous Oxides ($\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$) Ceramics," *J. Electroanal. Chem.*, **91**, 201 (1978).
9. B.A. Boukamp, I.D. Raistrick, C. Ho, Y.W. Hu and R.A. Huggins, "Recent Developments in Lithium Ion Conductor at Standford," Presented at the International Conference on Superionic Conductors Chemistry, Physics and Application, Schenectady, N.Y. May 12, 1976.
10. B.E. Taylor, A.D. English and T. Berzins, "New solid ionic conductors", *Mat Res Bull.*, **12**, 171 (1977).
11. J.P. Boilot and Ph. Colomban, "Sodium and Lithium Superionic Gels and Glasses." *J. Mat Sci Lett.*, **4**, 22 (1985).
12. G.W. Scherer. "Theory of Drying," *J. Am. Ceram. Soc.*

- 73(1), 3 (1990).
13. C.J. Brinker and S.P. Mukherjee, "Conversion of Monolithic Gels to Glasses in a Multicomponent Silicate Glass System," *J. Mat. Sci.*, **16**, 1980 (1981).
 14. L.L. Ulrich, "Use of Drying Control Chemical Additives (DCCAs) in Controlling Sol-Gel Processing," p. 52-64 in *Science of Ceramic Chemical Processing*, ed. by L.L. Hench and D.R. Ulrich, A Wiley-Interscience Publication, 1986.
 15. E.A. Hayri and M. Greenblatt, "The Preparation and Ionic Conductivity of Sol-Gels in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ System," *J. Non-Cryst. Solids*, **94**, 387 (1987).
 16. I.N. Chakraborty and R.A. Condrate, Sr, "The Vibrational Spectra of Glasses in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ System with a 1:1 $\text{SiO}_2:\text{P}_2\text{O}_5$ Molar Ratio," *Phy. Chem. Glasses*, **26**(3), 68 (1985).
 17. Ph. Colomban, "Raman Study of the Inorganic Polymer \rightarrow Superionic NASICON Transformation: Dynamical, Static Orientational Disorder and Superionic Conductivity," *J. Mol. Str.*, **143**, 191 (1986).
 18. E.A. Hayri, M. Greenblatt, M.T. Tsai and P.P. Tsai, "Ionic Conductivity in the $\text{M}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ (M=H, Li, Na, K) System Prepared by Sol-Gel Methods," *Solid State Ionics*, **37**, 233 (1990).