

## $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3-x)}\text{TiO}_3$ 계의 리튬 이온 전도 특성

정훈택 · 정태석\* · 김초기\*

동신대학교 세라믹공학과

\*한국과학기술원 재료공학과

(1995년 10월 30일 접수)

### Lithium Ion Conductivity in $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3-x)}\text{TiO}_3$ System

Hoon-Taek Chung, Tae-Serk Chung\* and Ho-Gi Kim\*

Dept. of Ceramics Dongshin Univ.

\*Dept. of Mater. Sci. and Eng., KAIST

(Received October 30, 1995)

#### 요 약

$\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3-x)}\text{TiO}_3$ 계에서  $x=0.117\sim 0.317$ 로 변화시켰으며 이때의 상온  $\text{Li}^+$  이온 전도도를 complex impedance 법을 이용하여 측정하였다. ICP, SEM 및 XRD 분석을 행하여  $\text{Li}^+$  이온 전도도에 영향을 주는 인자에 대하여 조사하였으며 결과  $\text{Li}^+$  이온의 전도도에 영향을 미치는 주인자(main factor)는 primitive cell의 구조로 판단되며 primitive cell이 완벽한 cubic에 가까울수록 전도도는 증가하는 듯 하였다.

#### ABSTRACT

Room temperature  $\text{Li}^+$  ion conductivities of  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3-x)}\text{TiO}_3$  system with  $x=0.117\sim 0.317$  were measured by complex impedance method. ICP, SEM and XRD analysis were conducted to study the main factor which influence the  $\text{Li}^+$  ion conductivity.  $\text{Li}^+$  ion conductivity seems to have a close relationship with the crystal structure of primitive cell, increase as the primitive cell as close to cubic.

**Key words:**  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3-x)}\text{TiO}_3$  system ( $x=0.117\sim 0.317$ ), Room temperature, Lithium ionic conductivity, Complex impedance method and primitive cell

#### 1. 서 론

일반적으로 대부분의 세라믹은 부도체이나, 일부 세라믹의 경우 전도성을 나타낸다. 이러한 전도성은 대부분 이온 또는 이온 전자 혼합 전도성이며 이러한 특성을 나타내는 대표적인 재료로 AgI,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  및  $\text{Na}^+$  이온의 초이온 전도체로 유명한 NASICON( $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2\text{P}_3\text{-}_x\text{Si}_x\text{O}_{12}$ ;  $x\approx 2$ ) 등이 있다. 최근 이러한 이온 전도체가 주목을 받고 있는데 이는 SOFC형 연료 전지, 전지 및 센서등에 이러한 이온 전도체가 이용되기 때문이다<sup>1)</sup>.

이중 가장 각광 받는 것 중의 하나가 리튬 2차 전지이다. 리튬 2차 전지는 기존의 전지에 비해 기전력이 크고, 단위 질량당 얻을 수 있는 전기량이 크며 무엇보다 환경을 오염시키지 않는다는 장점으로 인해 최근 차세대

전지로 활발히 연구되고 있다<sup>2)</sup>. 이러한 리튬 2차 전지를 개발함에 있어 현재는 전해질로 사용할 마땅한 리튬 이온 전도체가 없어 리튬염의 전해액을 전해질로 사용하고 있지만 만일 리튬 이온 전도 특성이 우수한 고체전해질이 개발된다면 모두 고체로 이루어진 리튬 2차 전지가 개발되는 획기적인 전기를 이루게 될 것이다.

최근 이러한 가능성을 엿보게 하는 재료가 Inaguma 등에 의해 보고되었다<sup>3)</sup>. ( $\text{Li}_{0.34(1)}\text{La}_{0.5(1)}\text{TiO}_{2.94(2)}$ )의 조성식을 갖는 페로브스카이트(perovskite) 구조로 입자(grain)가 상온에서  $1\times 10^{-3}$  S/cm라는 높은 리튬 이온 전도성을 나타낸다고 보고하고 있다. 입계(grain boundary)에서의 전도도가 상대적으로 낮아 D.C. 법으로 측정된 상온에서의 전도도는  $2\times 10^{-5}$  S/cm이었으나 좀 더 특성이 향상될 경우 리튬 2차 전지의 고체 전해질로서의 가능성을 엿볼 수 있다 하겠다.

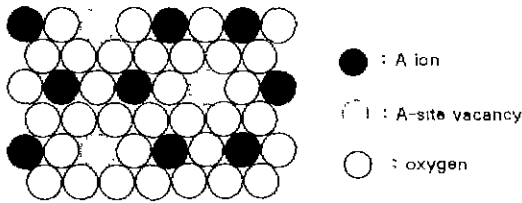
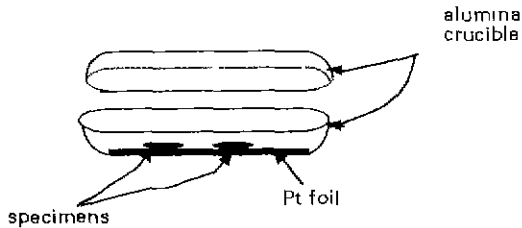
Fig. 1. (111) plane of  $A_{2/3}BO_3$  type perovskite structure.

Fig. 2. The shape of crucible.

페로브스카이트 구조는 강유전성동을 나타내는 구조로 잘 알려져 있으나, 이온 전도성을 나타내는 구조로는 거의 알려진 바가 없다<sup>5)</sup>. 이러한 페로브스카이트 구조에서 이온 전도성이 나타나는 이유를 살펴 보면 다음과 같다. 이온 전도성을 나타내는 페로브스카이트 구조는 A-site deficient 한 페로브스카이트 구조이다.  $La_{2/3}TiO_3$ 를 예로 들면 다음과 같다.  $La_{2/3}TiO_3$ 의 (111) 면은 Fig. 1과 같이 A-site vacancy를 포함하고 있으며 이러한 면이 적층되어 페로브스카이트 구조를 이룬다. 즉 A-site vacancy가 channel을 형성하여 이온 전도가 일어나는 것으로 예상된다.

$(Li_{0.34(1)}La_{0.5(1)})TiO_{2.94(2)}$ 의 전도도를 향상시키기 위해서는 전도에 영향을 주는 주인자(main factor)가 무엇인지를 알 필요가 있다. Kawai등은  $Li^+$  이온이 A-site를 차지하고 있다는 가정하에 Armstrong equation을 이용하여  $\sigma = e \cdot N_L N_v / N \cdot u (N_L : \text{number of lithium ion, } N_v : \text{number of vacancy and } u : \text{mobility of lithium ion, } N : N_L + N_v)$ 와 같이 전도도를 설명하였다<sup>6)</sup>. 즉 전도도에 영향을 주는 주인자가 A-site vacancy와  $Li^+$  이온의 농도라는 주장이다. 하지만  $Li^+$  이온의 격자내에서의 위치가 확실치 않으므로 이를 적용하는 것은 무리가 따르는 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는  $Li_{3x}La_{1.2(1-x)}TiO_3$ 계에서 리튬 이온 전도성에 가장 큰 영향을 주는 인자가 무엇인가를 살펴 보는 것을 연구 목적으로 하고 있다.

## 2. 실험방법

본 실험에서는 고순도의 특급 시약인  $Li_2CO_3(99.99\%)$ ,

Table 1. Specimen Name and Composition.

Specimen	Composition
LL35T	$Li_{0.35}La_{0.55}TiO_3$
LL50T	$Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$
LL65T	$Li_{0.65}La_{0.35}TiO_3$
LL80T	$Li_{0.8}La_{0.2}TiO_3$
LL95T	$Li_{0.95}La_{0.05}TiO_3$

Table 2. The Results of ICP Analysis.

	LL35T	LL50T	LL65T	LL80T	LL95T
Li	0.347 (0.35)*	0.504 (0.5)	0.641 (0.65)	0.465 (0.80)	0.965 (0.95)
La	0.502 (0.55)	0.459 (0.5)	0.405 (0.45)	0.373 (0.4)	0.319 (0.35)
Ti	1	1	1	1	1

\*괄호안은 조성식

$TiO_2(99.9\%)$  및  $La_2O_3(99.99\%)$ 를 조성비에 맞게 칭량하고, 이들을 에탄올을 사용하여 마노 유발에서 혼합하였다. 이 혼합물을  $850^\circ\text{C}$ 에서 10시간 하소하였으며, 이를 다시 분쇄하여 같은 조건으로 다시 하소하여 가능한 완전한 반응이 이루어지도록 하였다. 하소한 분말을 직경 10 mm의 원통형 몰드를 사용하여  $1.5 \text{ ton/cm}^2$ 의 압력으로 성형하였다. 소결은  $1250^\circ\text{C}$ 에서 7시간 행하였으며 이때 리튬의 휘발을 억제하기 위하여 Fig. 2와 같이 crucible을 덮어 소결하였다. 소결된 시편을 분말로 만들어 X-선 회절분석을 행하였으며 이때  $20^\circ$ 에서  $80^\circ$ 의  $2\theta$  범위에서  $0.02^\circ$  간격으로 데이터를 수집하였다. 시편의 양면에 은 전극을 부착 후 Impedance Analyzer(HP4192a)를 사용하여 complex impedance 특성을 측정하였으며 이때 시편의 두께는 약 1.5 mm, 직경은 약 8 mm였다. 리튬의 휘발 정도를 확인하기 위하여 ICP 분석을 행하였으며 SEM을 이용하여 시편 표면의 미세구조를 관찰하였다. 본 연구에 사용한 시편명과 조성을 Table 1에 나타냈다.

## 3. 결과 및 고찰

Table 2는 각 조성에서의 ICP 결과를 나타낸 것이다. 결과에서 알 수 있듯이 리튬의 휘발이 거의 일어나지 않았음을 알 수 있다. 따라서 Fig. 2와같이 소결하는 것이 리튬의 휘발 억제에 효과가 있는 것으로 판단된다. LL65T, LL805 및 LL95T의 경우 조성식에서 알 수 있듯이  $Li^+$  이온이  $La^{3+}$  이온이 차지하고 남은 여분의 A-site

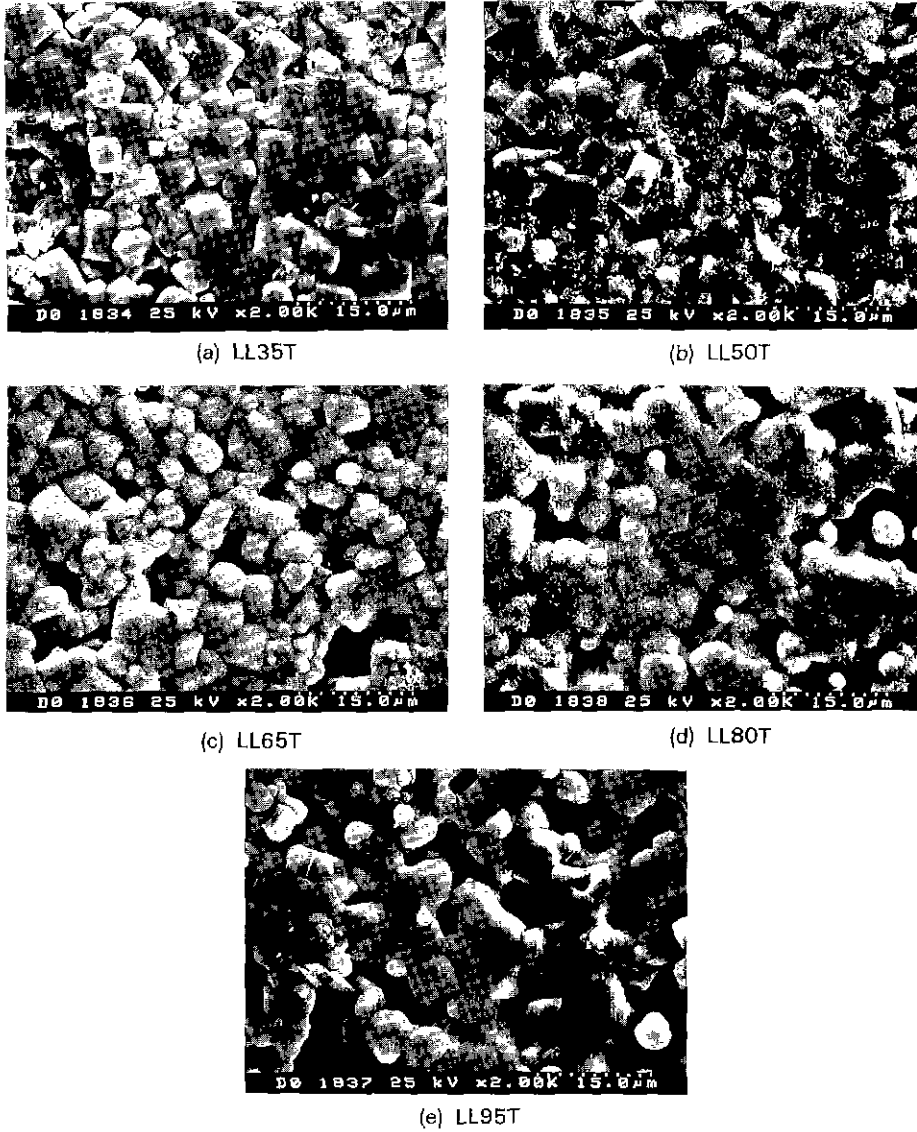


Fig. 3. SEM micrographs of the surfaces of each samples.  
 (a) LL35T, (b) LL50T, (c) LL65T, (d) LL80T and (e) LL95T

보다 많이 재료내에 들어가 있으나, Fig. 7의 X-ray diffraction pattern에서 알 수 있듯이 LL95T를 제외하고는 2nd phase가 거의 관찰되지 않음을 알 수 있다. 따라서 리튬이 페로브스카이트 구조의 A-site 뿐 아니라 interstitial site에도 들어가는 것으로 판단된다. 이는 Li<sup>+</sup>의 이온 반경이  $r_{Li^+}(VI \text{ in coordination}) = 0.74 \text{ \AA}$ 으로 La<sup>3+</sup>의 이온 반경  $r_{La^{3+}}(XII) = 1.32 \text{ \AA}$ 보다 작고 따라서 페로브스카이트 구조의 A-site를 차지하기에는 상대적으로 작다는 것을 고려할 때 타당한 것으로 생각된다.

Fig. 3은 시편 표면의 SEM 사진이다. 세가지 특징을 발견할 수 있는데 한가지는 grain의 모양이 LL35T의 경우는 cubic에 가까우나 LL95T로 갈수록 cubic에서 벗어나고 있다는 것이다. 이는 primitive cell의 결정 구조가 변하고 있다는 간접적인 결과로 생각된다. 두번째 특징은 시편의 표면에 반응물이 많이 보이는데 이는 리튬화합물이 공기중의 수분과 반응하여 생긴 것으로 판단되며, 그 양은 리튬의 양이 많은 화합물에서 더욱 많이 나타나는 듯이 보인다. 즉 이 재료가 공기중의 수

분에 대하여 안정적이 아니라는 것을 알 수 있다. 세번째 특징은 LL35T와 LL50T는 관찰되는 기공이 적으나 LL65T에서 LL95T로 갈수록 관찰되는 기공의 양이 많아지며,

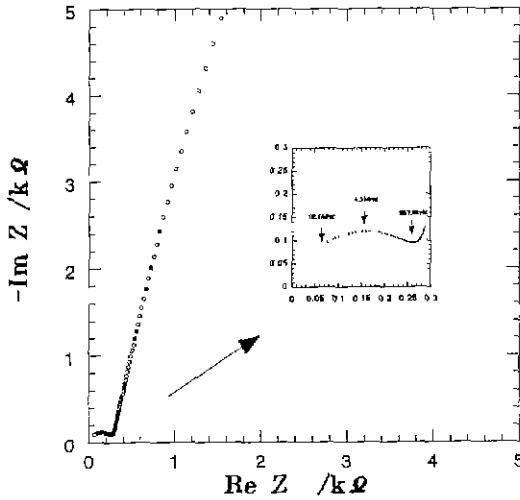


Fig. 4. The complex impedance plot for the sample LL50T.

따라서 소결성이 떨어진다는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 LL50T 조성에 대한 complex impedance plot을 나타낸 것이다. Silver paste 전극을 사용하였기 때문에 grain에서의 전도도는 관찰이 되나 grain boundary에서의 전도도는 관찰되지 않고 있음을 알 수 있다<sup>4)</sup>. 각 조성에 대한 complex impedance plot을 측정하였으며, grain에 대한 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 완전한 반원을 형성하지 않은 것을 알 수 있으며, 이는 grain의 chemical inhomogeneity 등 여러 원인에 기인하는 것으로 추측이 된다. 각 조성에서 계산한 conductivity를 Fig. 6에 나타냈다. 그림에서 알 수 있듯이 리튬의 양이 많아짐에 따라 전도도가 점차 감소하는 것을 알 수 있으며 LL35T와 LL50T의 경우는 전도도는 약  $3 \times 10^{-3}$  S/cm로 거의 유사하다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 Kawai 등이 제시한  $\sigma = e \cdot N_L N_N / N \cdot u$  식으로 설명하기 어렵다. 왜냐하면 LL35T의 경우  $N_L = 0.35 \text{ mol\%}$ ,  $N_N = 0.1 \text{ mol\%}$  이고, LL50T의 경우는  $N_L = 0.5 \text{ mol\%}$ ,  $N_N = 0 \text{ mol\%}$ 로 전도도가 차이가 있어야 하나 결과에서 알 수 있듯이 거의 비슷하기 때문이다. 더우기 과량의 리튬이 고용되어 있는 LL65T, LL80T와 LL95T의 경우도 상당히 높은

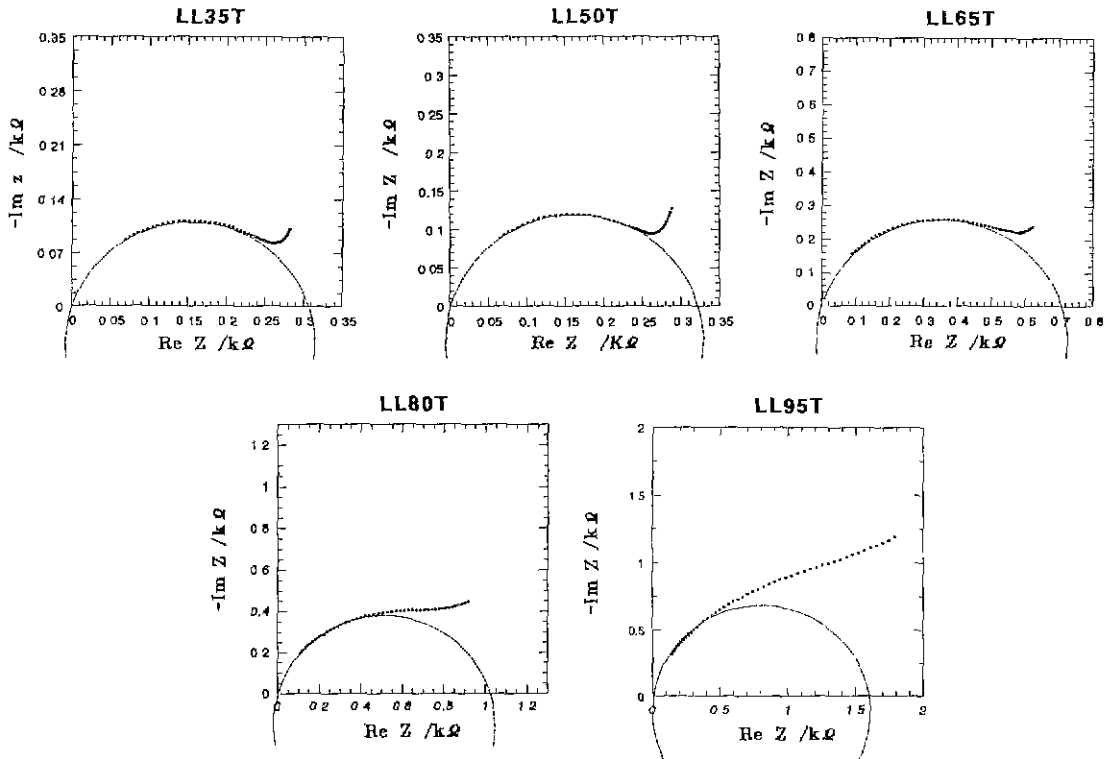


Fig. 5. The complex impedance plot for each samples.

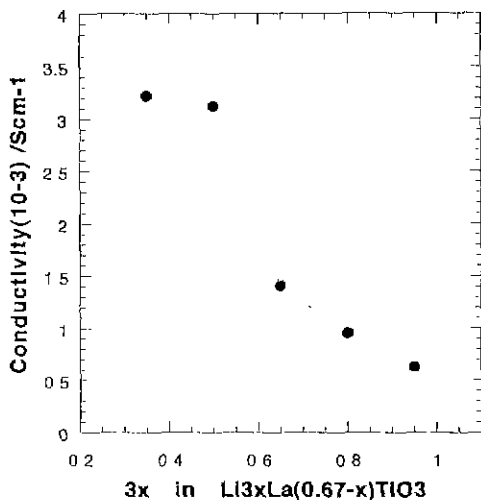


Fig. 6. Bulk conductivity for the compositions Li<sub>3x</sub>La<sub>(0.67-x)</sub>TiO<sub>3</sub>.

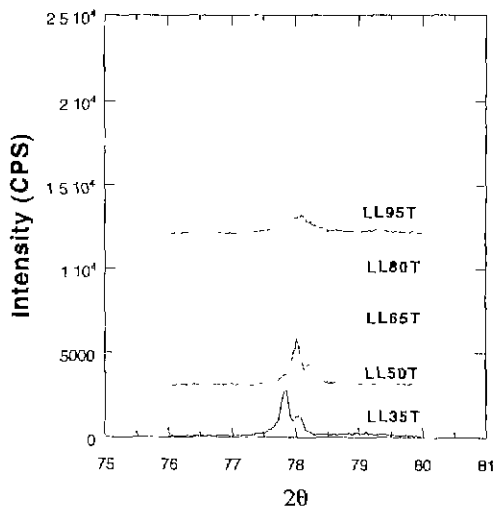


Fig. 8. 310 peaks for each samples.

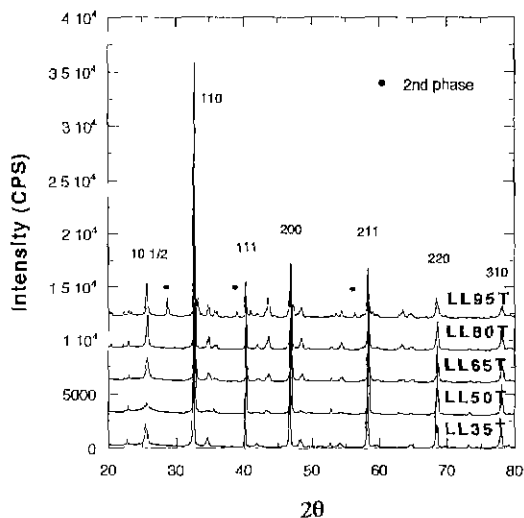


Fig. 7. X-ray diffraction patterns for each samples.

전도도를 나타내는 것으로 보아 A-site vacancy와 리튬의 양에 의해 전도도가 결정된다는 이론은 무리라고 판단된다.

Fig. 7은 각 조성의 X-ray diffraction pattern을 나타낸 것이다. 몇가지 특징을 살펴보면 다음과 같다. 첫째 LL95T의 경우 약간의 2nd phase가 관찰되나, 그 외의 조성에서는 대부분 고용체를 형성하고 있다는 것을 알 수 있다. 둘째 10 1/2 peak의 intensity로 알 수 있는 ordering의 정도를 볼 때 LL50T의 경우 특별히 ordering이 적게 일어났다는 것을 알 수 있다. 셋째 Fig. 8의 310

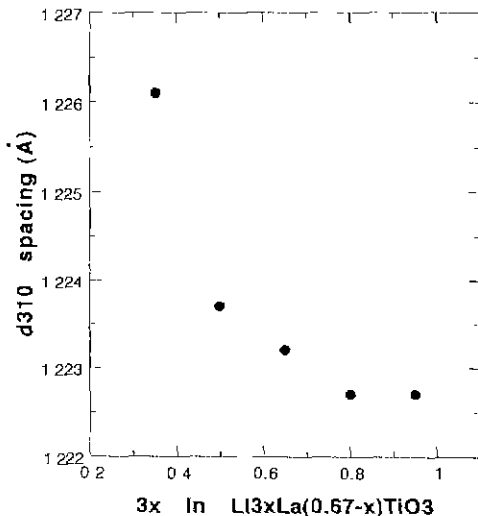


Fig. 9. d<sub>310</sub> spacing for the composition Li<sub>3x</sub>La<sub>(0.67-x)</sub>TiO<sub>3</sub>.

peak의 변화를 살펴 볼 때 LL35T와 LL50T의 경우 primitive cell이 cubic 상을 형성하고 있으나, LL65T에서 LL95T로 갈수록 primitive cell이 rhombohedral과 유사한 상으로 변화하고 있다는 것을 알 수 있다. 이는 SEM에서 입자 모양의 변화 경향과 일치함을 알 수 있다. 네번째 특징을 살펴보면 Fig. 9의 (310) 번의 면간거리 d<sub>310</sub>의 변화에서 알 수 있듯이, LL35T에서 LL95T로 갈수록 면간거리가 선형적으로 감소하는 것을 볼 수 있다.

위의 X-ray diffraction pattern에서 관측되는 특징으로부터 리튬 이온의 전도도에 ordering의 정도나 격자

상수의 변화는 영향을 미치지 못하여 primitive cell의 구조가 리튬 이온의 전도도와 관계가 있는 변수라는 것을 알 수 있다. 즉 primitive cell이 cubic에 가까운 경우 이온 전도도가 크지만, 이에서 벗어날 경우 이온 전도도가 떨어진다는 것을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

$\text{Li}^+$  이온이 들어갈 수 있는 A-site 수보다 더 많은 양의  $\text{Li}^+$  이온이 고용되는 것으로 보아  $\text{Li}^+$  이온은 interstitial site에도 상당량 들어가는 것으로 판단되며 따라서 A-site vacancy가 전도도에 영향을 미치는 주인자가 아님을 알 수 있었다. 본 연구 결과  $\text{Li}^+$  이온의 전도도에 영향을 미치는 주인자는 primitive cell의 구조로 판단되며 primitive cell이 cubic에 가까울수록 전도도는 증가하는 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 95 핵심전문연구(과제번호 : 951-0802-035-1)의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사

드립니다.

#### REFERENCES

1. 工 徹一, 木和雄, "固體 Ionics," ch.1 講談社 (1991).
2. 吉澤四朗, "電池," 講談社 (1993).
3. Zen-ichiro Takihara and Kiyoshi Kanamura, "Historical Development of Rechargeable Lithium Batteries in Japan," *Electrochimica Acta*, **38**(9), 1169-1177 (1993).
4. Y. Inaguma, Chen Liquan, Mitsuru Itoh and Tetsuro Nakamura, "High Ionic Conductivity in Lithium Lanthanum Titanate," *Solid State Communications*, **86**(10), 689-693 (1993).
5. L. Latie, G. Villeneuve, D. Contle and G.L. Flem, *J. Solid State Chem.*, **93**, 293 (1984).
6. Hiroo Kawai and Jun Kuwano, "Lithium Ion Conductivity of A-site Deficient Perovskite Solid Solution  $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ ," *J. Electrochem. Soc.*, **141**(7), L78-79 (1994).