

Relationship between Ionic Conductivity and Composition of $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ Glasses Determined from Mixture Design

Eun-Tae Kang,[†] Myoung-Joong Kim,* and Jae-Dong Kim**

Division of Nano & Advanced Materials Science and Engineering, Engineering Research Institute,
Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

*R&D center, Gonggan Ceramic Co., Ltd., Ansong 456-842, Korea

**ATT Ltd., Ansan 425-100, Korea

(Received March 2, 2007; Accepted March 26, 2007)

혼합물계획법에 의한 $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 유리의 이온전도도와 조성의 관계

강은태[†] · 김명중* · 김재동**

경상대학교 나노·신소재공학부, 경상대학교 공학원

*공간세라믹스(주) 기술연구소

**ATT(주)

(2007년 3월 2일 접수; 2007년 3월 26일 승인)

ABSTRACT

The ionic conductivity of $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ glasses has been designed and analyzed on the basis of a mixture design experiment with constraints. Fitted models for the activation energy and the ionic conductivity are as follows:

$$Q(\text{kJ/mol}) = 54.8565x_1 + 144.825x_2 + 133.846x_3 - 170.908x_1x_3 - 334.338x_2x_3$$

$$\log\sigma(300\text{K}) = -5.00245x_1 - 1.17876x_2 - 15.5173x_3 + 17.4522x_1x_3$$

The electrical properties are very sensitive to the ratio of $\text{Li}_2\text{O/SiO}_2$. The effect of ZrO_2 is less than that of this ratio but ZrO_2 component attributes to the reduction of the activation energy. The optimal composition for best ionic conduction based on these fitted models is $55\text{Li}_2\text{O} \cdot 10\text{ZrO}_2 \cdot 35\text{SiO}_2$. Its activation energy and ionic conductivity at 300 K are 46.98 kJ/mol and $1.08 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, respectively.

Key words: Experimental design, Mixture design, $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ glass, Ionic conductivity, Optimal composition

1. 서 론

리튬 이온의 전도성을 보이는 유리는 리튬 전지의 고체 전해질로 응용이 가능하다. 음전극으로의 리튬 금속은 흑연에 비해 높은 에너지밀도를 갖는다는 장점이 있지만, 반복된 충방전시 수지상 리튬의 형성 때문에 전기적으로 내부 쇼트회로를 발생시킨다는 문제가 있다. 이를 해결하기 위한 하나의 방편으로 리튬 금속에 LIPON¹⁾과 같은 유리질 보호층을 형성시킨다. 그러나 RF 스퍼터링에 의해 제조된 LIPON은 -3에서 +5까지의 모든 산화상태를 나타내어 균질한 것을 제조하기가 매우 어렵다는 문제를 갖고 있다.²⁾ 보호층 재료는 두께가 1000Å일 경우 $7.03 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이상의 전도도가 필요하며, 전도도가 높을수록 두께를 얇게 할 수 있어 유리하다.³⁾

리튬이온 전도유리의 전기전도도는 Li^+ 이온의 농도가 증가함에 따라 향상되나, 화학적 내구성은 약화된다.^{4,5)} 다른 성분의 첨가에 의해 이런 화학적 내구성의 열화를 방지할 수 있다. Oliveria 등⁶⁾은 $30\text{Li}_2\text{O} \cdot 70\text{SiO}_2$ 유리에 ZrO_2 첨가는 화학적 내구성을 향상시킨다고 보고하였다. 또한 Miyauchi 등⁷⁾은 lithium silicate 박막유리에 작은 양의 zirconia 첨가가 유리의 전도도를 증가시킨다고 하였다.

유리의 조성으로부터 물성의 예측은 매우 중요하며, 이를 위해 예전의 연구자들은 보고된 자료를 경험적으로 가성식에 적합하였으나, 얻어진 계수값들에 대한 어떤 통계적 처리도 되어 있지 않으며 이런 방식은 물질이동을 수반하는 물질들에는 효과가 없다고 알려져 있다. 최근 Mazurin^{8,9)}은 2성분 유리에 대한 물성의 조성 의존성을 보고된 자료들을 활용하여 분석한 결과 통계적 처리를 하였을 시에 가장 신뢰성이 있는 의존성을 얻을 수 있다고 보고하였다.

본 실험에서는 $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 유리의 이온전도특성의 조성 의존성을 파악하기 위해 수학적 또한 통계적으로 처리가 가능하도록 실험계획법을 적용하였다. 실험계획법중

[†]Corresponding author : Eun-Tae Kang
E-mail : etkang@gsnu.ac.kr
Tel : +82-55-751-5327 Fax : +82-55-758-1987

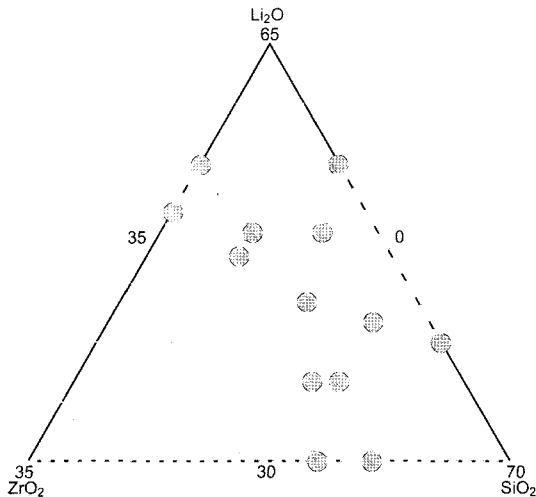


Fig. 1. Glass compositions determined by extreme vertices design.

에서도 제한을 갖는 혼합물계획법을 적용하여 Li₂O-ZrO₂-SiO₂유리의 이온전도도의 조성의존성을 파악하고, 최적화 처리를 행하여 제한된 조성범위내 가장 높은 전도도를 보이는 조성을 구하였다.

2. 실험 방법

Li₂O-ZrO₂-SiO₂ 유리의 유리형성범위는 Kitaigorodskii¹⁰⁾에 의하면 10 ≤ Li₂O ≤ 55, 0 ≤ ZrO₂ ≤ 14, 35 ≤ SiO₂ ≤ 60(mol%)이다. 그러나 본 연구에서는 다음의 범위로 제한하였다: 30 ≤ Li₂O ≤ 55, 0 ≤ ZrO₂ ≤ 14, 35 ≤ SiO₂ ≤ 60. 이런 제한아래 혼합물계획법을 적용하여 Fig. 1에서 보여지듯 육각형 꼭지점 6개, 내부 작은 육각형 꼭지점 6개 및 육각형의 중심점을 포함하는 총 13개의 조성점을 선정하였다. Table 1에

이들 조성을 나타내었으며, 그 순서는 랜덤화의 원리에 따라 재배열하였다.

선정된 조성은 Li₂CO₃(Aldrich, 99.99%), ZrO₂(Aldrich, 99.5%), SiO₂(junsei)를 원료로 하여 각 조성으로 평량한 후, 마노유발에서 1시간 혼합하여 배치를 만들었다. 이 배치를 백금도가니에 담아 전기로에서 1400~1600°C 1~1.5시간 유지한 후, 냉각된 동판으로 순간 압착하여 유리를 제조하였다. 제조된 유리는 육안 관찰로 유리화를 판별하였으며 1 μm 크기의 알루미나 연마분말까지 연마하였다.

연마된 시편에 전극으로 금을 스퍼터링 증착한 후, HP 4192A Impedance Analyzer를 이용하여 5 Hz~10 MHz의 주파수 범위에서 상온에서 250°C까지 온도를 변화시켜가며 측정하였다. 측정된 복소임피던스는 복소비선형계곡법¹¹⁾으로 fitting하여 이온전도도를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

모든 시료의 이온전도도는 측정온도범위내에서 이온전도도의 온도의존성을 나타내는 이론식, $\sigma T = \sigma_0 \exp(-Q/RT)$ 를 잘 따랐다. Table 1에 각 조성에 대한 지수앞상수, 활성화에너지(Q) 그리고 내삽된 300 K에서의 전도도를 나타내었다. 활성화에너지와 전도도의 조성의존성을 통계적으로 파악하기 위해 조성 분율과 이들 값들간의 회귀모델을 평가하였다. 맨 먼저 실험 데이터와 선정된 6개의 항, Li₂O, ZrO₂, SiO₂, (Li₂O × SiO₂), (ZrO₂ × SiO₂), (Li₂O × ZrO₂)를 토대로 2차 회귀모델에 fit하였다. 검증의 결과 활성화에너지의 경우는 (Li₂O × ZrO₂)의 교호작용이 유의하지 않는 반면에 300 K에서의 이온전도도는 (Li₂O × ZrO₂)만이 아니라 (ZrO₂ × SiO₂)의 교호작용도 유의하지 않음을 보였다. 한편 지수앞상수의 조성의존성은 회귀모델에 어떤 유의성도 보이지 못하였

Table 1. Glass Compositions Determined by DOE, Its Ionic Conduction Parameters (log σ₀ and Q) and Its Conductivities at 300 K

Li ₂ O (mol %)	ZrO ₂ (mol %)	SiO ₂ (mol %)	log σ ₀ (Ω ⁻¹ cm ⁻¹ K)	Q (kJ/mol)	Q _{pred} (kJ/mol)	Log σ _{300K} (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)	Log σ _{300K} (pred.) (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)	Log σ _{300K} * (Ω ⁻¹ cm ⁻¹)
41.75	4	54.25	5.63	55.89	55.10	-6.581	-6.601	-6.779
51	14	35	5.71	48.02	48.61	-5.124	-5.032	-5.409
36.75	9	54.25	4.96	54.03	55.16	-6.922	-6.883	-6.455
55	0	45	5.61	49.24	48.65	-5.445	-5.415	-5.622
36.75	11	52.25	5.23	54.65	54.04	-6.764	-6.725	-6.564
49.25	9	41.75	5.38	47.39	47.99	-5.345	-5.460	-5.299
30	14	56	5.00	57.13	57.40	-7.429	-7.423	-6.995
55	10	35	5.69	46.98	46.51	-4.972	-4.941	-5.227
43.5	8	48.5	5.32	52.02	51.09	-6.214	-6.114	-6.104
49.25	4	46.75	5.19	47.63	49.64	-5.583	-5.747	-5.341
47.25	11	41.75	5.65	49.74	48.67	-5.484	-5.529	-5.709
40	0	60	5.94	61.38	61.44	-7.230	-7.123	-7.736
30	10	60	5.28	60.27	60.07	-7.690	-7.788	-7.541

Table 2. Estimated Regression Coefficients for Activation Energy

Term	Coef.	SE Coef.	T	P	VIF
Li ₂ O	43.62	2.680	*	*	13.69
ZrO ₂	55.09	5.019	*	*	16.17
SiO ₂	74.26	2.646	*	*	13.34
Li ₂ O×SiO ₂	-20.94	8.776	-2.39	0.044	11.88
ZrO ₂ ×SiO ₂	-40.96	11.146	-3.67	0.006	14.54

S=1.17839 R²=96.27% R_a²=94.40%

Coef.: Least square estimator of regression coefficient,
 T: Test statistic, P: p-value, VIF: variance inflation factor,
 s= \sqrt{MSE} (error mean of squares), R_p²: predicted R²,
 R_a²: adjusted R²

Table 3. Analysis of Variance for Activation Energy

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	4	286.569	286.569	71.642	51.59	0.000
Linear	2	258.042	170.918	85.459	61.54	0.000
Quadratic	2	28.527	28.527	14.264	10.27	0.006
Residual error	8	11.109	11.109	1.389	-	-
Total	12	297.678	-	-	-	-

DF: Degrees of freedom, SS: Sum of squares,
 MS: Mean square, F: Test statistic, P: p-value

Table 4. Estimated Regression Coefficients for Ionic Conductivity at 300 K

Term	Coef.	SE Coef.	T	P	VIF
Li ₂ O	-4.712	0.1833	*	*	9.188
ZrO ₂	-5.512	0.2808	*	*	7.266
SiO ₂	-8.698	0.1833	*	*	9.188
Li ₂ O×SiO ₂	2.138	0.7306	2.93	0.017	11.820

S=0.098 R²=99.18% R_a²=98.91%

Table 5. Analysis of Variance for Conductivity at 22°C

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	3	10.5466	10.5466	3.5155	363.45	0.000
Linear	2	10.4637	10.5329	5.2665	544.46	0.000
Quadratic	1	0.0828	0.0828	0.0828	8.56	0.017
Residual error	15	0.0871	0.0871	0.0097	-	-
Total	18	10.6336	-	-	-	-

다. 실험의 분석은 실험설계의 구축과 회귀모델에의 fitting의 용이성 때문에 조성으로 유사(pseudo)조성을 사용하였으며, 이로부터 얻어진 회귀계수는 실질조성의 값으로 변화시켰다. 이 결과로 얻어진 회귀모델식은 다음과 같다.

$$Q(kJ/mol) = 54.8565x_1 + 144.825x_2 + 133.846x_3 - 170.908x_1x_3 - 334.338x_2x_3$$

$$\log \sigma(300K) = -5.00245x_1 - 1.17876x_2 - 15.5173x_3 + 17.4522x_1x_3$$

여기서 x₁, x₂, x₃는 각기 Li₂O, ZrO₂, SiO₂의 몰분율이다. 이들 모델로부터 예측된 활성화에너지와 300 K의 전기전도도를 Table 1의 6과 8열에 나타내었다. Table 1의 5와 7열에 보이는 측정값들과 이들 예측값들은 매우 잘 일치함을 보인다.

Tables 2-5에 이들 예측된 회귀모델의 통계적 분석과 분산분석표를 나타내었다. 회귀모델에 의해 설명되는 변동의 양을 나타내는 값으로 R²이 사용된다. 활성화에너지와 300 K의 전도도에 대한 이 값들은 각기 96.27%와 99.18%이다. 이는 활성화에너지와 300 K의 전도도의 데이터의 변동 중 각기 96.27%와 99.18%가 이들 회귀모델로 설명될 수 있음을 의미한다. 불필요한 항을 증가시키면 R²이 비정상적으로 커질 수 있으므로, 이를 위해 보통 수정R²값을 잘 사용한다. 이 값은 모델에 예측자의 수를 고려하므로 다른 예측자의 수를 갖는 모델을 비교하는데 R²보다 더 유용하다. 활성화에너지와 300 K의 전도도에 대한 위의 회귀모델들의 이들 값은 각기 94.40%와 98.91%로서 매우 변동을 잘 설명함을 보이고 있다. 모델이 이후의 데이터를 어느 정도 예측하는지를 반영하는 R²인 예측 R²은 활성화에너지와 300 K의 전도도에 대해 각기 91.21%와

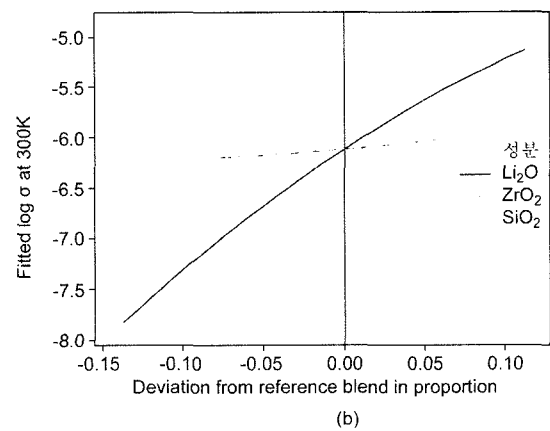
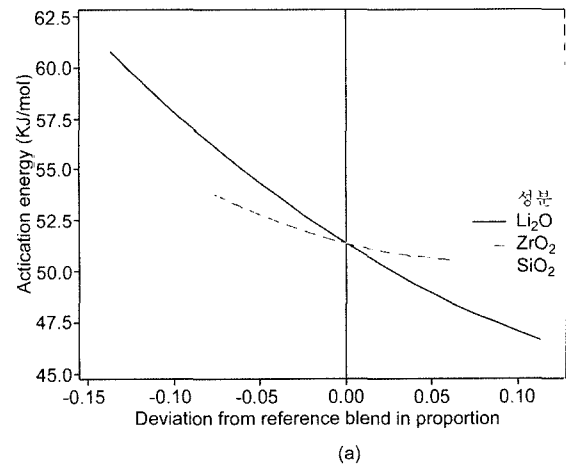


Fig. 2. Cox response trace plots for (a) activation energy and (b) log σ at 300 K.

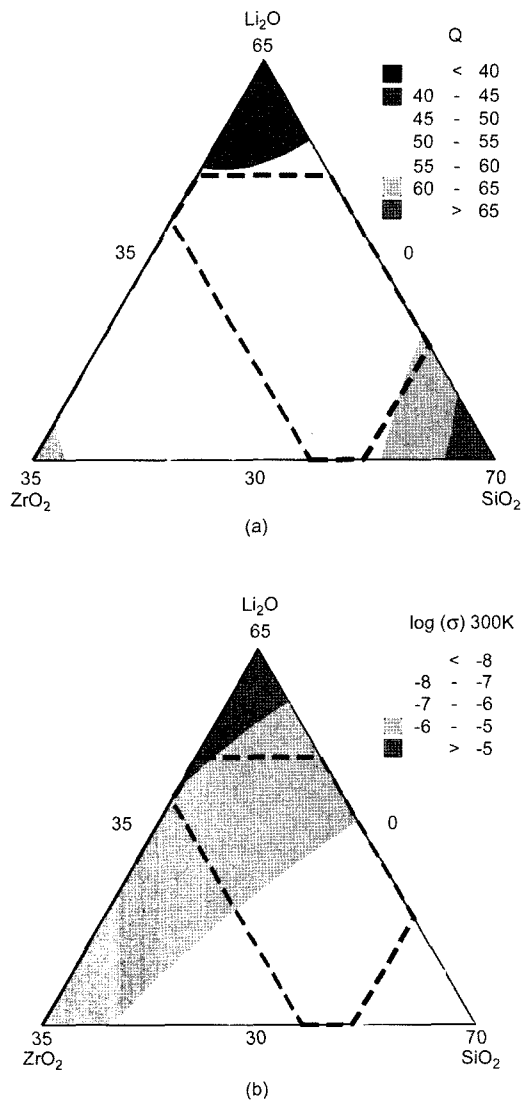


Fig. 3. Mixture contour plots for (a) activation energy and (b) $\log \sigma$ at 300 K.

98.15%이었다. fit된 모델의 계수 예측치의 안정성을 평가하는 다른 통계량으로 VIF(variance inflation factor)가 있다. Marquardt¹²⁾는 VIF가 10보다 크면 예측치가 좋지 않을 수 있다고 하였으나, Cornell¹³⁾은 큰 VIF값을 회귀계수 예측치를 갖는 모델을 실험영역내 예측목적으로 사용할 수 있으나 예측된 반응표면의 형상을 추론하는 능력이 큰 VIF에 의해 희생된다고 하였다. 본 연구의 활성화에너지와 300 K의 전도도에 대한 이들 값은 10에 근접하거나 다소 큰 값을 보이고 있으나, 반응계적(response trace)을 나타내거나 등고선을 나타내는데 지장이 없음을 보여주고 있다.

분산분석표는 F검정을 행하고 이로부터 얻어진 p값을 사용하여 모델의 효과 중 통계적으로 유의한 효과를 결정하게 해준다. 즉 활성화에너지와 300 K의 전도도 대한 모델의 회귀계수 값들이 활성화에너지와 300 K의 전도도

에 효과가 있는지의 여부를 검정한다. Tables 3과 5에서 보여지는 분산분석 결과는 일반적으로 사용되는 유의수준 $\alpha=0.05$ 과 비교해 볼 때 p값이 0.05보다 적으므로 회귀계수들 값이 모두 유의함을 보여주고 있다.

Fig. 2는 실험조성 중 중앙조성을 기준조성으로 하여 각 성분이 반응에 미치는 영향을 보여주는 반응계적 그림이다. 그림에서 보여지듯 Li_2O 와 SiO_2 는 각기 반응값에 상반된 큰 효과를 나타내는 반면에 ZrO_2 는 이들에 비하여 효과가 그다지 크지는 않다. 하지만 이의 첨가는 이 계의 유리의 전기전도도 향상에 긍정적인 효과를 나타냄을 분명히 보여주고 있다. Fig. 3은 활성화에너지와 300 K의 전도도의 세 성분간의 관계를 보여주는 등고선 그림이다. Li_2O 함량이 65 mol%에 근접할 정도로 매우 많고 ZrO_2 가 소량인 조성계가 매우 우수한 전도도 특성을 갖는다고 예측하며, 그림의 점선으로 표시된 영역내의 본 실험조건에서도 가능한 많은 함량의 Li_2O 와 소량의 ZrO_2 를 함유하는 조성이 전도도 특성이 우수함을 보여 주고 있다.

회귀모델의 완성은 전기적 특성을 최적화하는 조성을 추적할 수 있게 한다. 본 연구는 적합모델에서 회귀계수의 분산을 최소화하는 D-최적화법¹⁴⁾을 적용하여 실험조성영역내 최적의 조성을 구하였다. 이의 조성은 $55\text{Li}_2\text{O} \cdot 10\text{ZrO}_2 \cdot 35\text{SiO}_2$ 이었으며, 이의 활성화에너지와 300K에서의 전도도는 각기 45.40 kJ/mol과 $1.15 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이었다. 예측 반응 값이 목표 요건에 어느 정도 근접하는 지를 보이는 바람직성(desirability)의 값은 0.993으로 매우 높은 값을 보였다. 이 조성의 측정된 활성화에너지와 300K에서의 전도도는 각기 46.98 kJ/mol과 $1.08 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 이었다. 이는 아주 높은 바람직성의 값에서 보이듯 최적화로 예측된 조성이 본 실험조성범위내에서 낮은 활성화에너지와 높은 전도도를 갖는 최상의 조성임을 입증한다.

4. 결 론

제한된 조성범위, $30 \leq \text{Li}_2\text{O} \leq 55$, $0 \leq \text{ZrO}_2 \leq 14$, $35 \leq \text{SiO}_2 \leq 60$ 를 갖는 $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ 유리에 대하여 이온전도특성의 조성의존성의 관계를 실험계획법 중 혼합물계획법을 도입하여 통계적으로 분석하였다. 이온전도의 활성화에너지와 300 K에서의 전도도의 조성의존성은 2차회귀모델로 매우 잘 묘사되었으나, 지수앞상수의 조성의존성은 통계적으로 어떤 유의성도 보여지지 않았다. 회귀모델에 근거한 통계적 분석은 Li_2O 와 SiO_2 의 함량이 이온전도특성에 크게 영향을 미치며 ZrO_2 의 영향은 Li_2O 와 SiO_2 보다 못하지만 전도도 특성 향상에 기여함을 보였다. 최적화를 통해 예측된 최상의 조성은 $55\text{Li}_2\text{O} \cdot 10\text{ZrO}_2 \cdot 35\text{SiO}_2$ 이었으며, 이의 활성화에너지와 300 K에서의 전도도는 각기 45.40 kJ/mol과 $1.15 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 로서 측정 값인 46.98 kJ/mol과 $1.08 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 에 양호하게 일치하였다.

Acknowledgment

이 연구는 2004년도 경상대학교연구년제연구교수 연구 지원비에 의하여 수행되었습니다.

REFERENCES

1. J. B. Bates, N. J. Dudney, G. R. Gruzalski, R. A. Zuhr, A. Choudhury, C. F. Luck, and J. D. Roberston, "Electrical Properties of Amorphous Lithium Electrolyte Thin Films," *Solid State Ionics*, **53** 647-54 (1992).
2. P. Birke, W. F. Chu, and W. Weppner, "Materials for Lithium Thin-Film Batteries for Application in Silicon Technology," *Solid State Ionics*, **93** 1-15 (1997).
3. S. J. Visco and M. Y. Chu, "Protective Coatings for Negative Electrodes," U.S. Patent 6, 025, 094 (2000).
4. M. Yoshiyagawa and M. Tomozawa, "Electrical Properties of Rapidly Quenched Lithium-Silicate Glasses," *J. de Phys.*, **C9** 411-14 (1982).
5. M. Tatsumisago, K. Yoneda, N. Machida, and T. Minami, "Ionic Conductivity of Rapidly Quenched Glasses with High Concentration of Lithium Ions," *J. Non-Cryst. Solids*, **95 & 96** 857-64 (1987).
6. A. P. Novaes de Oliveira, C. Leonelli, T. Manfredini, G. C. Pellacani, C. Ramis, M. Trombetta, and G. Busca, "Properties of Glasses belonging to the $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ System," *Phys. Chem. Glasses*, **39** [4] 213-21 (1998).
7. K. Miyauchi, K. Matsumoto, K. Kanehori, and T. Kudo, "New Amorphous Thin Films Ion Conductive Solid Electrolyte," *Solid State Ionics*, **9&10** 1469-72 (1983).
8. O. V. Mazurin, M. V. Strel'tsina, T. P. Shvaiko-Shvaik-Ovskaya, and A. O. Mazurina, "Determination of the Most Probable Concentration Dependences of the Properties of Binary Glasses with the Use of the SciGlass Information System," *Glass Physics and Chemistry*, **29** [6] 555-70 (2003).
9. O. V. Mazurin, "Glass Properties: Compiation, Evaluation, and Prediction," *J. Non-Cryst. Solids*, **351** 1103-12 (2005).
10. I. I. Kitaigorodskij, I. I., and G. A. Ellern, "Research of the Glass Formations B Alkaline Zirconium Silicate Systems," *Tr. Mosk. Khim. Teknol. Inst.*, **50** 26-31 (1966).
11. J. R. Macdonald, and J. A. Garber, "Analysis of Impedance and Admittance Data for Solids and Liquids," *J. Electrochem. Soc.*, **124** [7] 1022-30 (1977).
12. D. W. Marquardt, "Generalized Inverses, Ridge Regression, Biased Linear Estimation and Nonlinear Estimation," *Technometrics*, **12** 591-612 (1970).
13. J. A. Cornell, *Experimental with Mixture*; pp. 481, Wiley-Interscience Publication, 1990.
14. T. J. Mitchell, "An Algorithm for Construction of 'D-optimal' Experimental Designs," *Technometrics*, **16** 203-10 (1974).