

## Spark Plasma Sintering으로 제조한 $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ 유리 소결체의 전기적 특성

윤혜원\* · 송철호\* · 양용석\*\*\* · 윤수종\*\*\*†

\*부산대학교 나노과학기술대학 나노융합공학과, \*\*부산대학교 나노과학기술대학 나노소재공학과

## Electrical Property of the $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ Glass Sintered by Spark Plasma Sintering

Hae-Won Yoon\*, Chul-Ho Song\*, Yong-Seok Yang\*\*\* and Su-Jong Yoon\*\*\*†

\*Department of Nano Fusion Technology, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

\*\*Department of Nanomaterials Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(2011년 12월 26일 접수 : 2012년 1월 31일 최종수정 : 2012년 2월 1일 채택)

**Abstract** A  $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$  ( $\text{LS}_2$ ) glass was investigated as a lithium-ion conducting oxide glass, which is applicable to a fast ionic conductor even at low temperature due to its high mechanical strength and chemical stability. The  $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$  glass is likely to be broken into small pieces when quenched; thus, it is difficult to fabricate a specifically sized sample. The production of properly sized glass samples is necessary for device applications. In this study, we applied spark plasma sintering (SPS) to fabricate  $\text{LS}_2$  glass samples which have a particular size as well as high transparency. The sintered samples, 15 mm $\varnothing$  × 2 mmT in size, ( $\text{LS}_2$ -s) were produced by SPS between 480°C and 500°C at 45MPa for 3~5min, after which the thermal and dielectric properties of the  $\text{LS}_2$ -s samples were compared with those of quenched glass ( $\text{LS}_2$ -q) samples. Thermal behavior, crystalline structure, and electrical conductivity of both samples were analyzed by differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD) and an impedance/gain-phase analyzer, respectively. The results showed that the  $\text{LS}_2$ -s had an amorphous structure, like the  $\text{LS}_2$ -q sample, and that both samples took on the lithium disilicate structure after the heat treatment at 800°C. We observed similar dielectric peaks in both of the samples between room temperature and 700°C. The DC activation energies of the  $\text{LS}_2$ -q and  $\text{LS}_2$ -s samples were  $0.48 \pm 0.05$  eV and  $0.66 \pm 0.04$  eV, while the AC activation energies were  $0.48 \pm 0.05$  eV and  $0.68 \pm 0.04$  eV, respectively.

**Key words**  $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$  glass, spark plasma sintering, amorphous, lithium disilicate, ac/dc activation energy.

### 1. 서 론

리튬 이차전지는 전자, 통신 및 컴퓨터 산업이 급속히 진전됨에 따라 휴대용 기기의 전원으로 기업체 및 연구소들이 관심을 가지고 개발 중에 있다. 차세대 소형 시스템의 전원인 리튬전지의 전해질로써 비교적 이온전도도는 낮지만 등방성의 전도도와 화학적, 열적 안정성 및 넓은 전압 범위에서도 전기화학적 안정성을 가지는 리튬 전도성 산화물 유리가 대두 되고 있다.

$\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 계 유리는 시편의 제조가 용이하고, 간단한 화학구조를 가지고 있어 fast ionic conductor로서 저온에서 전도도가 좋으며 강도 및 화학적 안정성이 높아 이

차전지 재료의 기본조성으로 많은 연구가 진행 되고 있다.<sup>1-4)</sup>  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 계 유리 중 조성의 결정학적 관계에 의해 유리형성에 보다 유리한  $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$  조성의 응용 가능성을 조사할 필요가 있다.  $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$  조성의 유리제조에는 일반적으로 용융 급랭법이 많이 사용된다. 이 제조법은  $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$  유리 제조시 급격한 열변화로 유리가 불특정 방향으로 파괴가 일어나 얻어지는 유리시편이 작고 불규칙한 형태로만 제조가 가능하므로 시편을 일정한 크기로 제조하는 것이 매우 어렵다. 이러한 단점을 개선하기 위해 용융 급랭법으로 제조된 유리를 분말화하고 이를 방전 플라즈마 소결법(Spark Plasma Sintering, SPS)으로 소결하여 일정한 크기를 가진 소결체의 제조를 시도하였다. SPS 장치는 원료분말에 압력을 가하는 동시에 직류 펄스 전압을 인가하기 때문에 기존 열적 작용 소결법에 비해 낮은 온도 및 단시간 안에 소결이 가능하

†Corresponding author

E-Mail : yoonsj@pusan.ac.kr (S. J. Yoon)

다.<sup>5,7)</sup> 또한 유리-세라믹 재료의 제조에도 사용이 가능한 것으로 알려져 있다.<sup>8,9)</sup>

본 연구에서는 급속 냉각법으로 제조된  $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$  유리 시편과 이 시편을 분말화 시킨 후 SPS장치를 적용하여 제조한 소결체의 열적특성 분석과 유전특성을 비교 분석하여 이 소결방법의 유효성을 검토 하였다.

## 2. 실험 방법

실험에 사용된  $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$  ( $\text{LS}_2$ ) 조성의 유리를 제조하기 위하여  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Sigma-Aldrich chemistry, 99+%)와  $\text{SiO}_2$  (Sigma-Aldrich chemistry, 99.9%) 시약을 1:2 몰비로 지르코니아 유발에 투입해 1시간 동안 균일 혼합하였다. 만들어진 혼합물은 백금도가니에 넣어  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로  $1200^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 용융 시킨 후 구리판 위에 붓는 급속 냉각법으로 급랭시켜 두께가 0.05-1 mm인 무색투명한  $\text{LS}_2$  유리( $\text{LS}_2$ -q)를 제조하였다. 제조된 시료는 mill (Fritsch, P-6 (ZrO<sub>2</sub> bowl), Germany) 로 분쇄하여 입자크기가 125~150  $\mu\text{m}$ 인 분말을 확보하였다. 소결온도는 제조된 유리의 DSC 측정결과로 얻어진  $\text{LS}_2$ -q의 전이온도( $T_g$ )  $456^\circ\text{C}$ 와 결정화 시작온도( $T_c$ )  $542^\circ\text{C}$  사이인  $480\sim 500^\circ\text{C}$ 에서 SPS 장치(Fuji Electronic Industrial Co., SPS-515S, Japan)를 사용하여 소결하였다.  $\text{LS}_2$ -q 분말을 직경 15 mm의 graphite mold에 분말 0.6 g을 넣고 45 MPa의 하중으로 상온에서 소결온도까지 3~5분간 소결하여  $\text{LS}_2$  소결체( $\text{LS}_2$ -s)를 제조하였다.

제조된  $\text{LS}_2$ -q 및  $\text{LS}_2$ -s는 Differential Scanning Calorimetry (Netzsch STA409, Germany) 분석을 통해 열적 특성을 비교하였다. DSC 승온율은  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 질소 분위기에서 측정 하였고,  $\text{LS}_2$ -q와  $\text{LS}_2$ -s의 결정성을 관찰하기 위해 벌크 상으로 각각의 시편을 준비하여 XRD (X-Ray Diffractor, Rigaku. Cu K $\alpha$ , 30 KV, 15 mA)로  $1^\circ/\text{min}$ 로  $10^\circ$ 에서  $80^\circ$ 까지 측정하였다. 유전특성을 조사하기 위하여 Impedance/Grain-Phase analyzer (HP4194A, USA)를 사용하였다. 시료의 양면에 면적이 3 mm인 금을 증착 시킨 후 금선을 달아 전극을 만들었으며 준비된 시료는 전기로에 넣어 승온을  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 상온에서  $700^\circ\text{C}$ 까지 온도를 올리면서 유전율을 측정하였다. 측정된 주파수의 범위는 100 Hz에서 15 MHz이다.

## 3. 결과 및 고찰

$\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$  유리 시료의 가공성을 높이기 위하여 급랭된 유리를 분쇄한 후 SPS를 이용하여 유리시료의 소결을 시도하여  $490^\circ\text{C}$ , 4 min, 45 MPa 조건에서 가장 투명성이 높은 15 mm $\phi$  × 2 mmT 크기의 amorphous 구조의

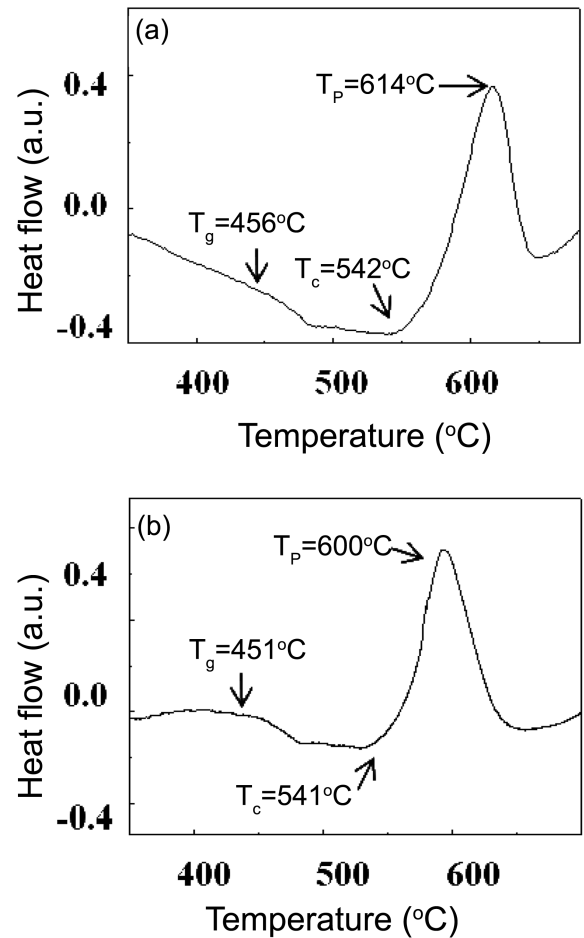


Fig. 1. DSC curve for (a)  $\text{LS}_2$ -q and (b)  $\text{LS}_2$ -s. (heating rate:  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

유리시료가 제조되었다.  $\text{LS}_2$  조성 유리 비정질의 결정화 과정 중에서 나타나는 열적인 특성을 조사하기 위해 승온율  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 DSC 측정한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)는 급랭법으로 제조된  $\text{LS}_2$ -q이고, (b)는  $\text{LS}_2$ -q를 SPS로 소결시킨  $\text{LS}_2$ -s이다. DSC측정 결과  $\text{LS}_2$ -q의 유리전이 온도( $T_g$ ), 결정화 시작 온도( $T_c$ ), 최대 결정화 온도( $T_p$ )는 각각  $456^\circ\text{C}$ ,  $542^\circ\text{C}$ ,  $579^\circ\text{C}$  였다.  $\text{LS}_2$ -q 시료를 분쇄한 후 비정질 상태의  $\text{LS}_2$ -s를 제조하기 위해 계의 점도가 작아지고 유동도가 커지는  $T_g$ 와  $T_c$  사이인  $480\sim 500^\circ\text{C}$ 에서 SPS를 이용하여 소결하였다. DSC 측정 결과 Fig. 1(a)의  $\text{LS}_2$ -q와 비교했을 때 두시료 모두  $T_g$ 와  $T_c$ 는 유사하였다.

제조된  $\text{LS}_2$ -q와  $\text{LS}_2$ -s의 결정 상태를 확인하고자 XRD 실험을 한 결과는 Fig. 2와 같다. Fig. 2(a)와 Fig. 2(b)는 각각  $\text{LS}_2$ -q와  $\text{LS}_2$ -s로 일반적인 유리의 패턴을 보여주고 있다. 이를 통해 SPS를 적용하여 소결체를 제조시 용융 급랭법을 이용하여 제조된 유리와 마찬가지로 비정질상태를 유지하는 것을 확인하였다. 내삽된 그래프는

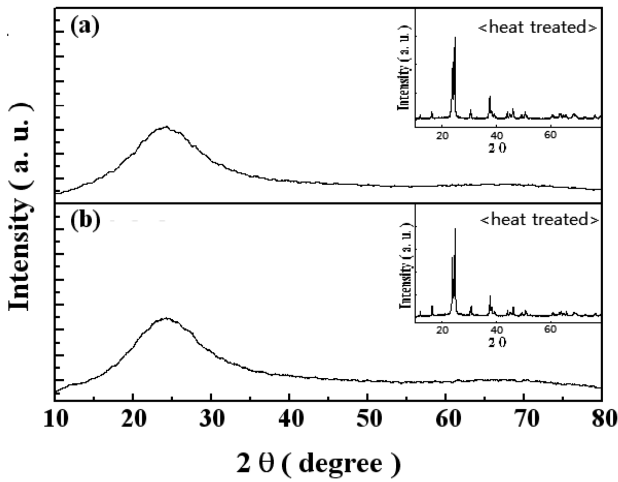


Fig. 2. XRD patterns of (a) LS<sub>2</sub>-q and (b) LS<sub>2</sub>-s. The inset shows the crystalline structures after heating up to 800°C.

시료를 상온에서부터 800°C까지 열처리 한 후 냉각시켜 측정한 XRD 피크이며 이 물질은 결정화된 orthorhombic 구조의 Lithium-disilicate (Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 단일상임을 확인하였다. 또한 LS<sub>2</sub>-s의 평균 투과도는 LS<sub>2</sub>-q의 약 60% 정도를 나타내었다.

Fig. 3는 각각의 시료에서 주파수에 따른 유전율 실수부와 허수부의 온도 의존성을 나타낸 것이다. Fig. 3(a)와 Fig. 3(b)를 보면 두 시료 모두 300~500°C에서 유전율이 급격히 증가하는 모습을 보였다. 일반적인 비정질 시료에서는 유리전이 온도 부근에서 점성이 급격히 떨어진다. 이 결과로 원자들의 유동도가 커지게 되어 외부 전기장에 변화에 잘 반응을 하게되어 유전율 실수부와 허수부 값이 급격하게 증가하기 때문이다. 또한 T<sub>c</sub> 근처에서 계는 유리상태에서 결정상태로 상 변화를 겪게되며 이에 따른 외부전기장의 변화가 발생한다. Fig. 1(a)와 Fig. 1(b)에서 확인된 결정화 온도(T<sub>c</sub>) 근처에서 유전율의 감소가 나타났다. LS<sub>2</sub>-q와 LS<sub>2</sub>-s의 주파수에 따른 유전율 실수부와 허수부의 변화를 보면 주파수가 증가할수록 유전율 실수부와 허수부가 급격히 감소하였다. 가벼운 전자는 관성이 작기 때문에 주파수에 크게 의존하지 않고 반응하지만 이온은 무겁기 때문에 고주파수에서는 그 기여가 작지만 저주파수에서는 유전율 값에 영향을 미치므로 두 비정질 시료 내에 존재하는 외부 전기장과 반응하는 요소들이 이온이라는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 4(a)와 Fig. 4(b)는 온도에 따른 임피던스 Cole-Cole 그림을 나타낸 것으로, 이를 통해 시료들의 전기적 특성 및 이온들의 ac거동을 알 수 있다. Fig. 4(a)와 Fig. 4(b)에서 x축은 임피던스 실수부, y축은 임피던스 허수부를 주파수에 따라 나타낸 것으로 반원의 형태를 가진

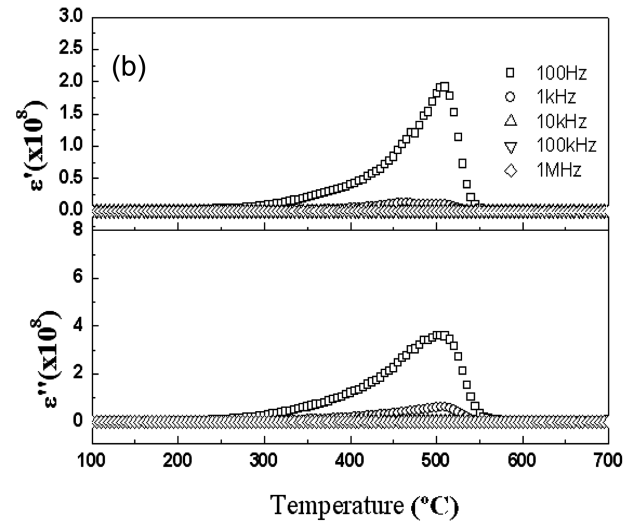
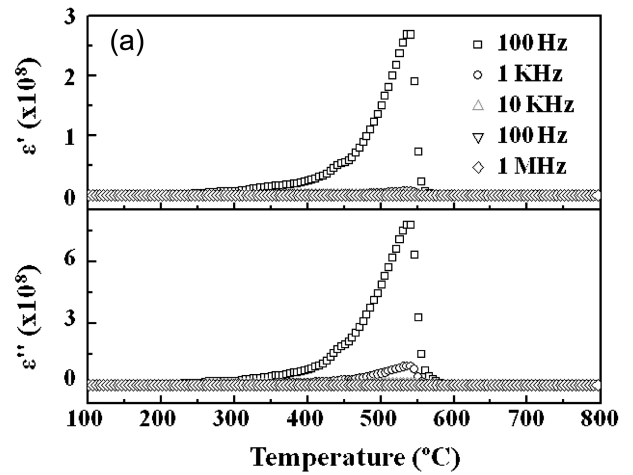
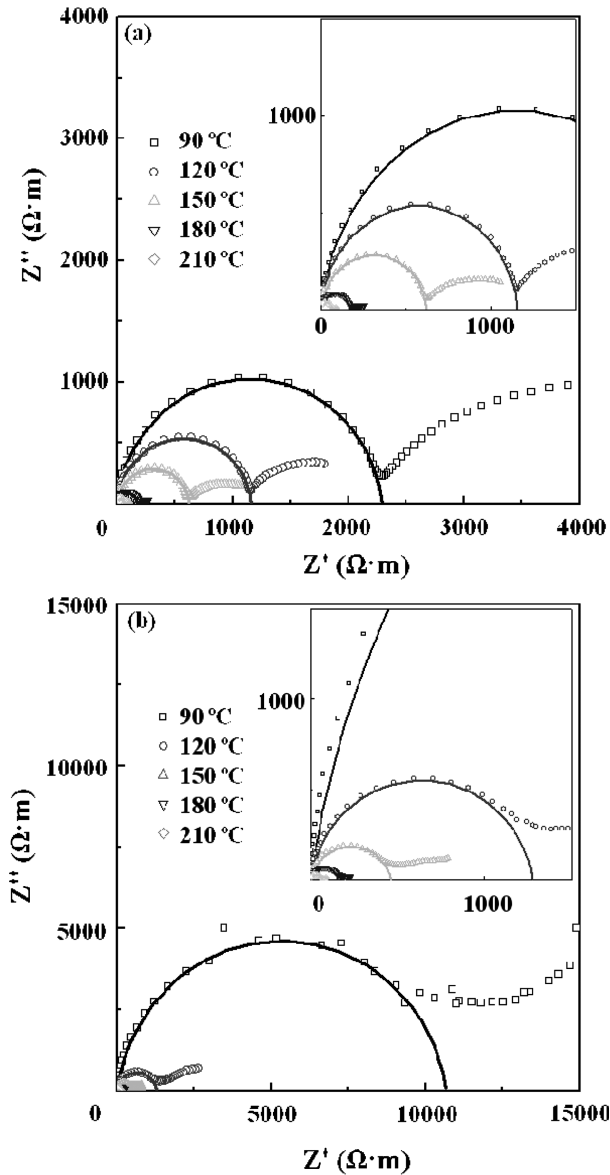


Fig. 3. Temperature dependence of the real and imaginary parts of the dielectric constant in the glass state and during the crystallization of (a) LS<sub>2</sub>-q and (b) LS<sub>2</sub>-s. (heating rate: 5°C/min).

다. Debye 형태는 원의 중심축이 x축 위에있는 완전한 반원 형태로 하나의 유전완화 시간을 가진다. LS<sub>2</sub>-q와 LS<sub>2</sub>-s 모두 반원의 중심이 x축 아래로 내려간 완전한 반원 형태가 아닌 찌그러진 반원의 형태를 나타내는 non-Debye 형태임을 확인할 수 있다. 또한 내부의 확대된 그림은 온도가 증가하면서 나타나는 효과를 보여주기 위한 것이다. LS<sub>2</sub>-q와 LS<sub>2</sub>-s 모두 온도가 증가할수록 임피던스의 반원의 연장선과 실수축과의 교점 즉, bulk 저항값이 작아짐을 확인할 수 있다. Cole-Cole 그림은 시료내의 손실을 나타내는 저항과 전하의 축적을 나타내는 축전기가 병렬로 연결된 회로의 형태로 맞추기가 가능하다. 아래와 같은 Cole-Cole 맞추기 함수를 이용하여 α, R, ω<sub>p</sub>값을 계산 하였다.<sup>10)</sup>

$$Z^* = \frac{R}{1 + (i\omega\tau)^\alpha} \quad (1)$$

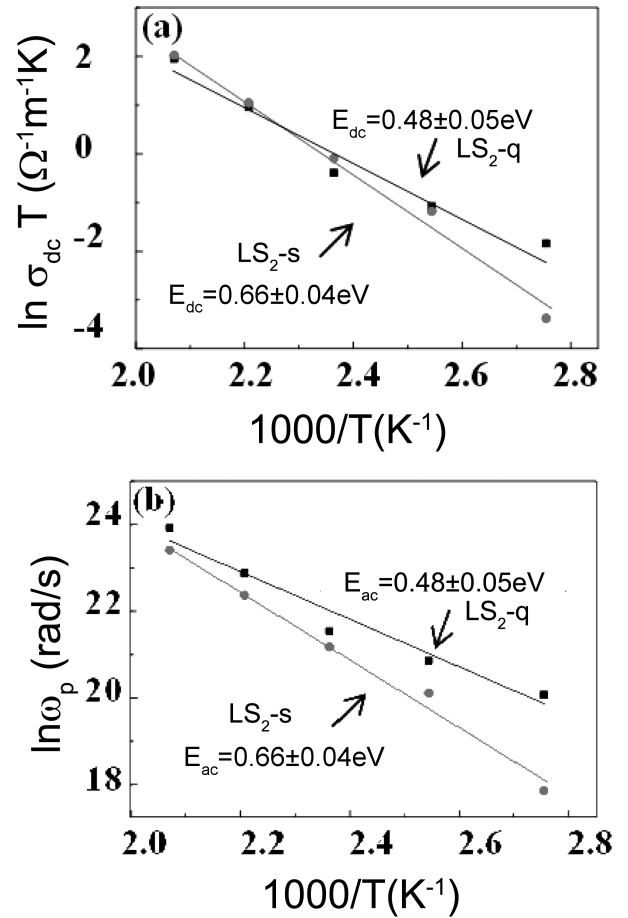


**Fig. 4.** Complex impedance Cole-Cole plot of (a) LS<sub>2</sub>-q and (b) LS<sub>2</sub>-s for several temperatures, measured at a heating rate of 5°C/min. The symbols are measured data, and the lines are fits with the Cole-Cole function. The inset shows the magnified impedance at high temperature.

$$Z' = \frac{R \left( 1 + (\omega\tau)^\alpha \sin\left(\frac{(1-\alpha)\pi}{2}\right) \right)}{1 + (\omega\tau)^{2\alpha} + 2(\omega\tau)^\alpha \sin\left(\frac{(1-\alpha)\pi}{2}\right)} \quad (2)$$

$$Z'' = \frac{R(\omega\tau)^\alpha \cos\left(\frac{(1-\alpha)\pi}{2}\right)}{1 + (\omega\tau)^{2\alpha} + 2(\omega\tau)^\alpha \sin\left(\frac{(1-\alpha)\pi}{2}\right)} \quad (3)$$

여기서 인자  $\alpha$ 는  $0 \leq \alpha \leq 1$ 의 값으로 완화시간의 분포 정도를,  $\omega_p$ 는 peak 주파수, R는 실수축과 만나는 교점



**Fig. 5.** (a) DC activation energy and (b) AC activation energy obtained from the complex impedance Cole-Cole plots of Li<sub>2</sub>O-2SiO<sub>2</sub> glasses.

인 벌크 저항값을 나타낸다. Debye 형태의 경우  $\alpha$ 가 1 이고, 완화시간의 분포가 클수록  $\alpha$  값은 0에 가까워진다. LS<sub>2</sub>-q 의 경우  $\alpha$ 가 0.93~0.96 이었고, LS<sub>2</sub>-q 소결체는 0.84~0.9 였다. 이 값을 통해 LS<sub>2</sub>-s 내부의 이온들의 상호 작용이 LS<sub>2</sub>-q 내부이온들의 상호작용보다 커짐을 알 수 있다. Cole-Cole 맞추기 그림으로부터 구한 벌크 저항값과 peak 주파수 값을 이용하여 dc와 ac 전도에 대한 활성화에너지를 Fig. 5(a)과 Fig. 5(b)에 나타내었다. Fig. 5(a)과 Fig. 5(b)의 실선은 자연로그를 취한 결과 값들을 선형 맞추기 한 결과이고, 기울기를 통해서 dc와 ac 전도에 대한 활성화에너지를 구하였다. dc와 ac 활성화에너지는 다음의 Arrhenius식으로부터 구할 수 있다.<sup>11)</sup>

$$\sigma'_{dc} T = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_{dc}}{k_B T}\right) \quad (4)$$

$$\omega_h = \omega_0 \exp\left(-\frac{E_{ac}}{k_B T}\right) \quad (5)$$

여기서  $E_{dc}$ 와  $E_{ac}$ 는 각각 dc, ac 전도에 대한 활성화

에너지,  $k_B$ 는 Boltzmann 상수이다.

Arrhenius식으로부터 구한 dc 활성화에너지는 각각 LS<sub>2</sub>-q =  $0.48 \pm 0.05$  eV, LS<sub>2</sub>-s =  $0.66 \pm 0.04$  eV이고, ac 활성화에너지는 각각 LS<sub>2</sub>-q =  $0.48 \pm 0.05$  eV, LS<sub>2</sub>-s =  $0.68 \pm 0.04$  eV였다. 동일한 시료에서의 dc 활성화에너지 값과 ac 활성화에너지 값을 비교해 보면 유사한 값을 나타내었고, 두 시료의 dc, ac 활성화에너지 값 모두 SPS 소결한 LS<sub>2</sub>-s의 활성화에너지가 급랭법으로 제조된 LS<sub>2</sub>-q 보다 큰 값을 나타냄을 확인하였다.

#### 4. 결 론

이차전지의 고체 전해질로의 가능성을 가진 리튬 산화물 Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>계 유리 중 Li<sub>2</sub>O-2SiO<sub>2</sub> (LS<sub>2</sub>)에 대해 연구하였다. 급랭법으로 제조된 LS<sub>2</sub> 유리를 분쇄하여 소결체를 제조한 후 급랭된 유리와 전기적 특성을 비교분석함으로써 그 응용가능성을 조사하였다. LS<sub>2</sub> 유리 시료의 소결에는 Spark Plasma Sintering 장치를 이용하여 490°C, 4min, 45 MPa 조건에서 가장 투명성이 높은 15 mmØ × 2 mmT 크기의 amorphous 구조를 가진 유리시료를 제조하였다. 급랭법으로 제조된 LS<sub>2</sub> 유리와 전기적 특성을 비교한 결과 두 시료 모두 유사한 유전율 peak를 나타내었으며, 활성화에너지는 dc 활성화에너지가 각각 LS<sub>2</sub>-q = 0.478 eV, LS<sub>2</sub>-s = 0.663 eV이고, ac 활성화에너지는 LS<sub>2</sub>-q = 0.483 eV, LS<sub>2</sub>-s = 0.678 eV로 LS<sub>2</sub> 소결체가 LS<sub>2</sub> 유리보다 높은 활성화에너지 값을 나타냈다. 추후 LS<sub>2</sub>-s 소결체에 원자가가 다른 이온을 첨가하는 등의 방법으

로 전도도와 투명성을 향상시키는 연구가 진행된다면 다양한 분야에서 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

#### 감사의 글

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

#### 참 고 문 헌

1. Y. Iqbal, W. E. Lee, D. Holland and P. E. James, *J. Non-Cryst. Solids*, **224**(1), 1 (1998).
2. P. Hautajarvi, A. Vehanen, V. Komppa and E. Pajanne, *J. Non-Cryst. Solids*, **29**, 365 (1978).
3. S. Furusawa, T. Kasahara and A. Kamiyama, *Solid State Ionics*, **180**, 649 (2009).
4. J. Du and L. R. Corrales, *J. Chem. Phys.*, **125**, 114702 (2006).
5. M. Omori, *Mater. Sci. Eng.*, **287**(2), 183 (2000).
6. M. Tokita, *J. Soc. Powder. Tech. Jpn.*, **30**(11), 790 (1993).
7. L. Stanciu, V. Y. Kodash and J. R. Groza, *Metall. Mater. Trans.*, **32**(10), 2633 (2001).
8. G. Delaizir, M. Dollé, P. Rozier and X. H. Zhang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **93**(9), 2495 (2010).
9. P. Riello, S. Bucella, L. Zamengo, U. Anselmi-Tamburini, R. Francini, S. Pietrantonio and Z. A. Munir, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**(15), 3301 (2006).
10. J. S. Kim, H. S. Lee and C. H. Jeong, *J. Korean Phys. Soc.*, **42**(94), 1042 (2003).
11. B. Sundarakannan, K. Kakimoto and H. Ohsato, *J. Appl. Phys.*, **94**, 5182 (2003).