

LiF-Li₂O-B₂O₃-P₂O₅계 유리고체 전해질에 관한 연구

박강석 · 강은태 · 김기원* · 한상목**

경상대학교 무기재료공학과

*경상대학교 금속재료공학과

**강원대학교 재료공학과

Studies on LiF-Li₂O-B₂O₃-P₂O₅ based Glassy Solid Electrolytes

Gang-Seok Park, Eun-Tae Kang, Gi-Won Kim* and Sang-Mok Han**

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Gyeongsang National University

*Dept. of Metallurgical Materials Engineering, Gyeongsang National University

**Dept. of Materials Engineering, Gangwon National University

초 록 높은 알칼리량을 함유하는 LiF-Li₂O-B₂O₃-P₂O₅계 유리의 전기적 특성을 분석하였다. Li⁺ 이온은 모두 전기전도에 기여하지 않으나 조성에 따른 전기전도도의 변동은 약전해질 모델을 따르지 않았다. 또한 이동이온의 농도를 구하는데 사용되는 승법칙(power law)의 적용이 가능하지 않았다. 이들 계에서 조성에 따른 전기전도도의 변동은 유리내에서의 이동 가능한 Li⁺ 이온의 농도변화만으로 또는 이동도의 변화만으로는 설명할 수 없었다. 전도도의 향상은 (B-O-P)⁻보다 Li⁺ 이온의 확산에 부가적인 자리를 제공하는 (B-O-P)⁻, di⁻, 및 metaborate가 형성된 것과 관련이 있었다. 전기전도성이 가장 좋은 조성의 150°C에서의 전기전도도는 2.43×10^{-4} S/cm였고 분해포텐셜은 5.94V, emf는 3.14V였고 에너지밀도는 22Wh/Kg이었다.

Abstract Electrical characteristics of LiF-Li₂O-B₂O₃-P₂O₅ glasses with fixed Li₂O content have been investigated by using AC impedance spectroscopy. Part of the total lithium ions present in these glasses contributes to conduction, and the changes in electrical conductivity with composition was inconsistent with the weak electrolyte model. The power law could not be used to determine the hopping ion concentration in these glasses. Both mobile carrier density and mobility have been modified as Li were added in the form of LiF. The formation of (B-O-P)⁻, di⁻, and metaborate group gave additional available sites for Li⁺ diffusion causing the enhancement of conductivity. The observed maximum conductivity was 2.43×10^{-4} S/cm at 150°C at the composition containing 8mol% LiF. The decomposition potential amounted to 5.94V. The Li/glass electrolyte/TiS₂ solid-state cell showed open circuit voltage of 3.14V and energy density of 22 Wh/Kg at 150°C.

1. 서 론

빠른 이온전도체(fast ion conductor, FIC)분야에 리튬이온 전도유리가 최근에 bat테리용으로 주목받고 있다. 리튬이온은 등가중량이 작으며 전기음성도가 크므로 높은 전지전압과 에너지밀도를 나타낸다. 알칼리금속을 함유하는 산화물유리는 이온전도체이고 알칼리이온 농도가 증가함에 따라 전기전도도가 증가한다는 것은 잘 알려져 있다. 리튬이온의 높은 이온전도도를 나타내는 리튬 붕산계 유리를

1966년대 Otto¹⁾가 발표한 이후 여러 연구자들이 전기전도도 향상을 위해 연구하였다. K. Evstrop'ev²⁾은 300°C에서 10^{-2} S/cm의 전기전도도를 나타내는 Li₂O-LiF-Al(PO₃)₃ 삼성분계 유리를 보고하였다. Angell^{3,4)}은 Li₂O-LiF-Li₂SO₃-Li₂SO₄-B₂O₃의 다성분 유리를 연구하여 리튬산화물과 리튬염의 혼재에 의해 상당히 높은 이온전도도가 나타나고, 80mol% Li₂X유리의 경우에 200°C에서 2.26×10^{-3} S/cm의 최대전도도를 얻었다. Magistris⁵⁾과 Tatsumisago⁶⁾ 등은 각기 두 종류의 다른 유

리형성제(B₂O₃와 P₂O₅, SiO₂와 B₂O₃)를 함유하는 silver와 lithium계 유리전도체의 “혼합효과”를 연구하여 상응하는 단일 유리형성제를 함유하는 유리보다 실온에서 10⁻⁴~10⁻⁷S/cm 범위의 큰 전기전도도를 갖는 유리전해질을 보고하였다. 이 효과는 “혼합알칼리효과”와 상반되며, “혼합형성제효과(mixed former effect)” 또는 “혼합음이온효과(mixed anion effect)”라고 불리운다. Tsai등⁷⁾은 Li₂O-P₂O₅-SiO₂ 유리에서 300°C에서 3.2×10⁻³S/cm의 높은 리튬이온 전도도를 얻었으며 Li₂O/P₂O₅의 비가 2일때 이온전도도가 가장 큼을 보였다. Tsuchiya와 Moriya⁸⁾ 및 Magistris⁹⁾는 Li₂O-B₂O₃-P₂O₅계 유리에 관하여 연구하였으나, 전기 전도도만을 측정하고 다른 전기적 특성에 관하여는 언급을 하지 않았으며 B₂O₃/P₂O₅의 비가 1부근에서 최대의 전도도를 얻었다. 또한 저자들도¹⁰⁾ 50mol% Li₂O로 고정된 Li₂O-B₂O₃-P₂O₅계 유리에서 최대의 전도도를 1부근의 B₂O₃/P₂O₅의 비에서 얻었고, 150°C에서의 리튬이온 전도도는 1.2×10⁻⁴S/cm로서 Li₂O·P₂O₅ 유리의 약 60배이고, 2성분 유리에 비하여 열적 화학적으로도 매우 안정함을 보였다.

리튬염의 첨가는 이온전도도의 향상에는 효과적이거나, 유리의 화학적 내구성을 약화시켜 유리전이온도를 상당히 낮추며 흡습성을 갖게 해 공기중에서의 사용을 어렵게 한다. 유리형성제가 혼합된 유리는 높은 이온전도도와 더불어 양호한 열적 안정성과 같은 두드러진 특성을 보인다. Li₂O-B₂O₃-P₂O₅계 유리는 혼합 유리형성제효과를 가지고 있으나 리튬산화물의 최대함량은 50mol%이므로 전기전도도의 향상에는 한계가 있다. 이를 해결하기 위해

이 계 유리에서 전기 물성과 내구성이 가장 양호한 조성영역에 LiF를 첨가하여 더욱 많은 리튬을 함유하며 공기중에서 사용이 용이한 유리질 고체전해질의 가능성을 연구하였다. 이의 방편으로 전기적 물성은 복소임피던스로 연구하였다. 완화현상은 electric modulus로 분석하였다. 이들 유리의 전기적 물성은 어떤 구조와 연관된 것인지, 그리고 이온 이동을 이해하기위해 전하운반 이온의 농도, 이온의 hopping rate, 완화시간과 같은 특성을 조사하였으며 전지를 구성하여 에너지밀도를 구하였다.

2. 실험 방법

유리제조의 원료로는 Li₂CO₃, LiF, NH₄H₂PO₄ 및 H₃BO₃를 사용하였다. 표 1에서 보이는 선정조성의 유리벤티치는 백금도가나내에서 1000~1050°C에서 용융하였다. 용융물을 구리로 제조된 수냉 냉각판들 사이에서 성형한 후 곧 바로 300~350°C에서 서냉하였다. 수냉 냉각판들 사이에서 성형된 유리들의 외관을 육안으로 판별하여 유리형성범위를 정하였다. 전기적 물성 측정용 시료는 다이아몬드 연마제로 연마하여 표면전도를 최소화하기 위해 $t \ll D \ll L$ 조건을 충족하는 지름의 금을 양면에 증착하여 준비하였다. 이 시료를 전기적으로 shield된 측정셀에 장입한 후 아르곤가스 분위기아래 컴퓨터로 조정되는 Hewlett Packard 4192A LF 임피던스 분석기를 사용하여 25~150°C의 여러 온도에서 주파수의 함수(5Hz-13MHz)로 교류전기 전도도를 측정하였다. 직류전기전도도는 복소임피던스 그림으로부터 외삽¹¹⁾하여 구하였다.

Table 1. Thermal and electrical properties of the glasses in the LiF : Li₂O : P₂O₅ : B₂O₃

No.	Li ₂ O (mol%)	P ₂ O ₅ (mol%)	B ₂ O ₃ (mol%)	LiF (mol%)	T _g (°C)	E (KJ/mol)	log σ_0 ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	log $\sigma_{150^\circ\text{C}}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹	β	#Li/cm ³ ($\times 10^{22}$)
F0	50	25	25	0	418	57.82	3.254	-3.866	0.51	1.97
F1	50	25	23	2	412	55.78	3.089	-3.772	0.491	2.19
F2	50	25	21	4	403	54.77	2.974	-3.762	0.489	2.25
F3	50	25	19	6	401	54.42	3.011	-3.684	0.492	2.33
F4	50	25	17	8	392	55.34	3.193	-3.614	0.467	2.42
F5	50	23	25	2	413	57.73	3.389	-3.712	0.485	2.23
F6	50	24	24	2	411	56.5	3.215	-3.735	0.49	2.21

유리전이온도는 Rigaku사의 DTA를 사용하였다. 각 조성유리에서의 Li^+ 이온의 농도와 이온간의 거리는 유리의 밀도와 조성으로 구해질 수 있는 까닭에 유체로 광물유를 사용하여 아르키메데스법으로 유리의 밀도를 측정하였다. 구조를 유추하기 위한 Raman 스펙트럼은 Jovin Yvon사 모델 U-1000의 분광기와 광원으로 Laser Coherent사 Innova 70 Series Ar-Kr Laser의 514.5nm 파장을 사용하였고, 분광분해능은 $\sim 4.5\text{cm}^{-1}$ 으로 적분시간은 0.5초로 하였고 Micro-Raman 방법을 사용하였다.

유리전해질의 안정성을 평가하기 위한 목적으로 Li/Glass/C 전지의 분해포텐셜을 측정하였다. 개회로전압의 측정은 음극 활성물질로 리튬금속을 그리고 TiS_2 를 양극으로 하여 구성한 전지, 즉 Li/Glass/ TiS_2 전지에 일정시간 동안 통전하여 회로를 열어 전압이 일정하게 될때까지 유지한 후 일정전압을 읽는 방법을 택하였다. 전지의 출력특성은 가변저항을 접속하여 부하의 크기를 변화시켜 전압-전류곡선을 얻어 평가하였다. 또한 에너지밀도는 정저항 방전 곡선을 구하여 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

삼성분 산화물유리에서 최대로 함유될 수 있는 50mol% Li_2O 를 함유하고 혼합유리 형성제효과를 나타내는 즉 두가지 유리형성제의 물량이 비슷한 조성을 기준했을 때 수냉동관 사이에서 유리를 성형하여 냉각속도를 일정하게 제어한 본 실험의 유리제조방법으로 유리의 성분중 알칼리 함유량을 높일 수 있었으며, 8mol% LiF의 첨가가 유리형성의 한계였다.

일정한 온도에서 조성에 따른 복소임피던스의 한 예를 그림 1에 나타내었다. Ravaine등¹¹⁾에 의하면 저항 R_p 와 정전용량 C_p 를 갖는 병렬 RC회로의 복소임피던스는 다음과 같이 주어진다.

$$Z^* = \frac{R_p}{1 + i\omega C_p R_p} \quad (1)$$

Z' 대 Z'' 의 그림은 그림 1에서 보여지듯 반원이며, 곡선이 낮은 주파수에서 X축과 교차하는 Z' 값이 직류저항(R_{dc})을 의미한다. 이때 직류전기전도도는 다음에 의해 주어진다.

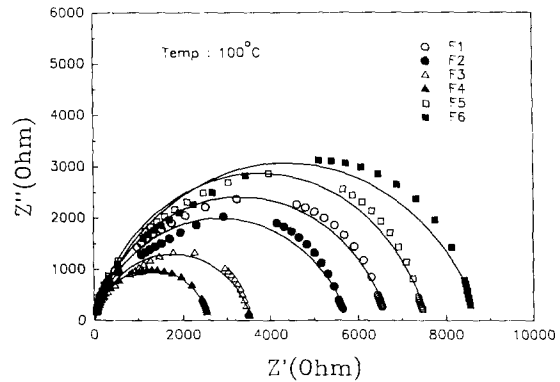


Fig. 1. Complex impedance with LiF contents at 100°C.

$$\sigma_{dc} = \frac{t}{R_{dc} S_e} \quad (2)$$

여기서 t 는 시료의 두께이고 S_e 는 유효전극이다. 모든 조성의 경우에 절대온도의 역수에 대한 이 값은 직선상에 놓이며 이로부터 구한 전도의 빈도인자와 활성화에너지 그리고 전기전도도를 그림 2에 나타내었다. 동일한 유리형성제의 비에서 알칼리 함량이 증가함에 따라 전도성이 양호해 지는 것을 알 수 있다. 50mol% Li_2O 로 고정된 삼성분 유리의 경우에 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 의 비가 증가함에 따라 Li^+ 이온의 농도는 증가하고 빈도인자는 이의 비에 상관없이 거의 일정하다($\log \sigma_0 \sim 3.5$)¹⁰⁾, 그러나 B_2O_3 가 LiF로 치환됨(즉 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 의 비가 감소함)에 따라 표 1에서 보이듯 Li^+ 의 농도는 증가하고 빈도인자는 그림 2(a)에서 보이듯 조성에 상관없이 거의 일정하다. 활성화에너지는 그림 2(c)에서 보이듯 LiF치환에 따라 다소 감소한다. 그러므로 B_2O_3 가 LiF로 치환됨에 따른 전기전도도의 증가는 이동 가능한(mobile) 전하운반자의 농도증가보다는 활성화에너지의 감소로 설명될 수 있다. 반면에 첨가된 LiF가 일정하나 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 의 비가 증가하면 표 1에서 보여지듯 전기전도도, Li^+ 이온의 농도 및 빈도인자가 증가하나 활성화에너지도 증가한다. 이 경우의 전기전도도의 증가는 전하운반자의 증가와 밀접하게 관련된다고 생각할 수 있다. 전기전도도와 전하운반자의 농도간에는 이론적으로 직선이고, 이 직

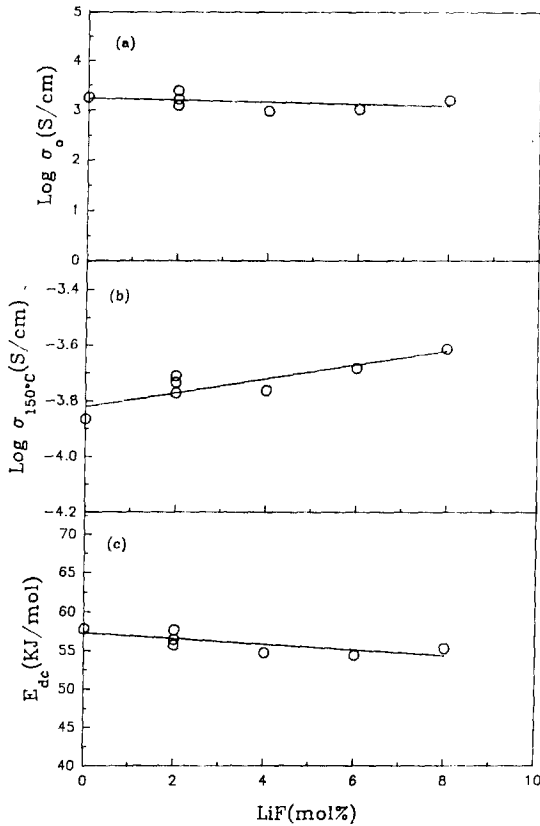


Fig. 2. Pre-exponential term $\log \sigma_0$ (a), $\log \sigma_{150^\circ\text{C}}$ (b), and activation energy(c), plotted against LiF contents.

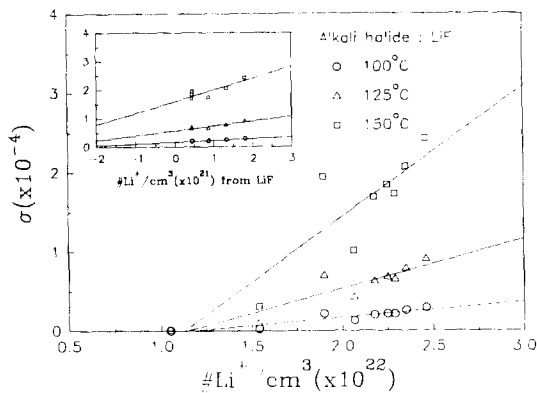


Fig. 3. Variation of dc conductivity with Li ion concentration in the glasses measured at different temperatures. The Partial concentration of Li⁺ ions brought to glass from the LiF component was used in the inserted figure.

선은 원점을 통과한다. 그러나 그림 3에서 보

이듯 본 실험의 유리계에서는 Li⁺이온의 어떤 농도에서 영의 전기전도도를 보인다. 또한 이 그림에서 전기전도도는 총 Li⁺이온의 농도에 대해 근사적으로 선형으로 증가하나, 전체적으로 산란되어 있다. 반면에 삽입된 그림과 같이 LiF로부터 주어진 Li⁺이온의 농도에 대해서는 각 온도에 대해 하나의 직선에 수렴함을 보이고 이 Li⁺이온이 없어도 어느 정도의 전기전도도를 보이는 것으로 보아 이동가능한 전하운반자는 Li₂O와 LiF로부터 주어진 Li⁺이온임을 알 수 있다. 이들 결과로부터 이들 유리계에 존재하는 모든 리튬이온이 전도과정에 관여하는 것이 아니라 이들 중의 일부는 다른 것에 비해 이동이 어려운 상태에 있음을 알 수 있다. 이동이 어려운 리튬이온은 다른 것보다 유리골격에 강하게 결합되어 있으리라고 예상된다. 이는 첨가된 이온이 모두 전도에 관여한다는 "random site model"¹²⁾이 이 유리계에 적용될 수 없음을 의미한다. 리튬이온 중 이동에 관여하는 이온이 적음에도 불구하고 큰 전기전도도 값을 이들 유리계의 큰 이동도를 나타낸다. F4 조성의 경우에 모든 Li⁺이온이 전도에 관여한다고 가정하여 $\sigma = ne\mu$ 의 관계식으로부터 100°C에서의 이동도를 계산하여 보아도 $7.55 \times 10^{-9} \text{cm}^2/\text{V}$ 로서 Buack¹³⁾에 의해 보고된 리튬전도 유리전극에서의 리튬이온의 이동도 값보다 약 4승정도 더 크다. 그림 4는 알칼리 함량에 대한 위의 관계식으로 계산된 이동도를 나타낸다. 알칼리 증가에 따른 이동도의 변화는 Li⁺이온의 도입원이 Li₂O인 경우가 LiF보다 약 3배정도 더 크나, 이동도가 유리조성에 좌우됨을 명백하게 보이고 있다. 또한 그림 4중에 삽입그림은 이들 유리계에서의 전하운반자가 LiF로부터 유리에 도입된 Li⁺이온의 농도와 같다고 가정하여 계산된 이동도를 LiF함량에 대하여 나타낸 것으로, LiF의 첨가량에 따라 이동도가 감소되므로 이동도가 유리조성에 의존함을 뒷받침한다. 이는 전하운반 이온중 일부분만이 전도에 기여하고 이동도가 유리조성에 무관하다는, 즉 조성에 따른 전기전도도의 변화가 전하운반자의 농도에 좌우된다는 "약전해질 모델"¹⁴⁾과도 일치하지 않는다. 그림 5는 조성에 따른 유리전이온도의 변화양상을 나타낸 것으로, 전기전도도의 변화양상과 거의 일치되는 양상

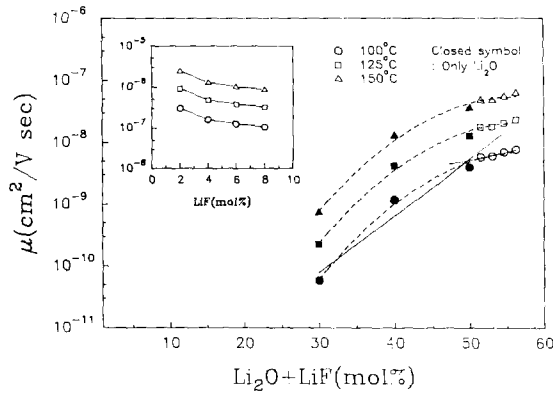


Fig. 4. Variation of the estimated mobility with $\text{Li}_2\text{O} + \text{LiF}$ contents. The Partial concentration of Li^+ ions brought to glass from the LiF component was used for the estimation of the mobility in the inserted figure.

을 보이고 있다. 이는 LiF 첨가에 따른 유리 골격의 약화를 의미한다. 따라서 이들 유리계에서 조성에 따른 전도도의 변화는 구조적인 변화에 따른 전하운반자의 이동도의 변화가 주된 요인으로 작용한 때문이라고 생각할 수 있다.

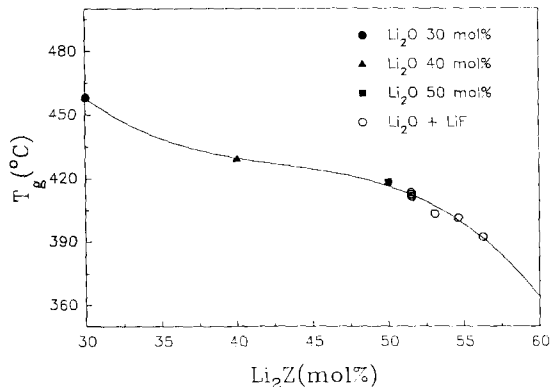


Fig. 5. Composition dependence of glass transition temperature.

전기전도도를 평가하기 위해서는 실험적으로 측정이 가능하지 않은 이동이온(mobile)의 농도와 이동도, 그리고 측정이 가능한 활성화 에너지와 빈도인자가 필요하다. 이동이온의 농도는 간접적으로 Anderson-Stuart 모델¹⁵⁾과 Almond 등^{16,17)}의 방법으로 구할 수 있다. An-

derson-Stuart 모델에서 활성화에너지는 결합 에너지와 스트레인에너지의 합으로 나타내지며, Martin과 Angell¹⁸⁾은 위의 결합에너지가 약전해질 이론의 해리에너지, 즉 이동가능한 이온을 형성하는데 필요한 에너지와 같다는 것을 증명하였다. 이들 에너지를 계산하기 위한 여러 값들이 현재 알려져 있지 않으므로 여기서는 Almond 등의 방법을 사용하였다. 그림 6은 주파수 의존전도성, 즉 교류이온전도도를 보여주고 있다. 낮은 주파수에서 전극분극에 의한 분산효과가 보여지며, 높은 주파수에서의 전도도분산은 많은 hopping 이온전도체에서 관찰되듯이 다음 식에 의해 나타낼 수 있다고 알려져 있다^{16,17)}.

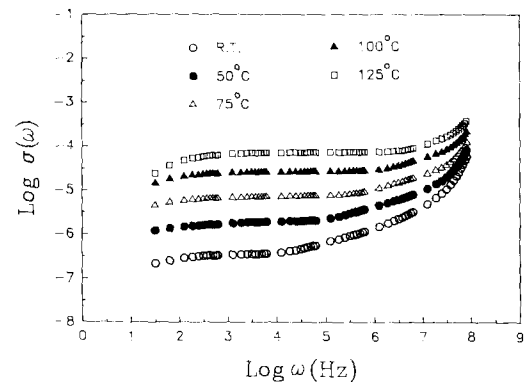


Fig. 6. $\text{Log } \sigma$ versus $\text{log } f$ plots at various temperature for F4 glass.

$$\sigma(\omega) = \sigma(0) + A\omega^n \quad (3)$$

대부분 이온 전도체의 직류전도도 σ_{dc} 는 다음과 같이 나타낼 수 있다고 알려져 있다.

$$\sigma = (Ne^2a^2/kT)\gamma c(1-c)\omega_p \quad (4)$$

Jonscher¹⁹⁾는 전하 hopping에 의해 전도하는 여러 재료의 데이터를 경험적으로 분석하여 전기전도도의 주파수 의존성을 다음과 같이 나타내었다.

$$\sigma(\omega) \propto \omega [(\omega/\omega_c)^{n_1-1} + (\omega/\omega_c)^{n_2-1}] \quad (5)$$

여기서 n_1 과 n_2 는 재료의 경험상수이고 ω_c 는 특성주파수이다. Almond 등은 ω_c 가 ω_p 와 같다고 가정하고 식 (4)과 (5)을 비교하여 다음의 식을 유도하였다.

$$\sigma = (Ne^2 a^2 / kT) r c_o \omega_o \exp[(s_o + s_c) / k] \exp[-(E_a + E_c) / kT] \quad (6)$$

여기서 r 는 상관인자를 포함하는 기하학적 인자, C 는 단위부피당의 N 동가(equivalent) 격자자리에 이동이온(mobile ion)의 농도, a 는 hopping거리, e 는 전자전하, k 는 볼츠만 상수, T 는 절대온도, ω_p 는 이온의 hopping 속도, c_o 는 유효이온농도, 그리고 ω_o 는 격자자리에서의 이온의 진동주파수이다. 이 식으로부터 실험적으로 구해지는 활성화에너지는 이동가능한 이온을 만드는데 필요한 열과 이동의 활성화엔탈피로 이루어져 있음을 알 수 있다. 따라서 전기전도도와 A 그리고 ω_p 의 활성화에너지는 각기 $(E_a + E_c)$, $[(1-n)E_a + E_c]$ 그리고 E_a 이다. 따라서 만약 전기전도도와 ω_p 가 같은 온도의존성을 나타낸다면 $E_c=0$ 이고 모든 이온이 이동 가능함을 의미한다. Almond 등은 위의 관계식들로부터 hopping속도 ω_p 는 $(\sigma(o) / A)^{1/n}$ 이나 $2\sigma_{dc}$ 일때의 주파수로부터 구할 수 있다고 하였다. 그림 7(b)는 이로부터 구해진 ω_p 와 A 의 온도의존성을 보여준다. $\log \sigma T$ 대 $1/T$ 과 $\log \omega_p$ 대 $1/T$ 의 그림이 같은 기울기를 가짐을 알 수 있으나, $\log AT$ 대 $1/T$ 의 데이터는 측정온도범위에서 모든 조성들이 직선으로 fit될 수 없었다. 그림 8은 온도에 따른 식 (5)의 n 값의 변동을 나타낸다. Almond 등은 n 이 재료의 성질이며 온도에 무관하다고 하여 위의 관계식들을 유도하였으나, 그림 8은 n 값이 온도에 무관하지 않음을 보이고 있다. 최근에 Dyre²⁰⁾는 일반적인 현상으로 n 의 주파수와 온도 의존성을 논의하였으며, Jain과 Mundy²¹⁾도 여러 봉산염과 게르마늄 유리들에서 n 이 온도에 무관하지 않음을 보였다. 그림 7(b)와 8에서 보이듯 데이터를 분석해보면 온도에 따른 n 값의 변동이 미약한 온도구간에서는 직선으로 fitting이 가능하나 n 값의 변동이 심한 온도구간에서는 fitting이 가능하지 않았다. 이로부터 $\log AT$ 대 $1/T$ 의 데이터의 직선으로의 fitting이 조성에 따라 불가능한 것은 n 의 온도의존때문임을 알 수 있다. 그러므로 Almond 등의 방법은 본 실험유리들에서의 전도거동을 설명하기는 부족하나, 조성 따른 전도도의 변동은 이동 가능한 이온의 농도와 이동도가 중요한 요인이라는 앞의 결과

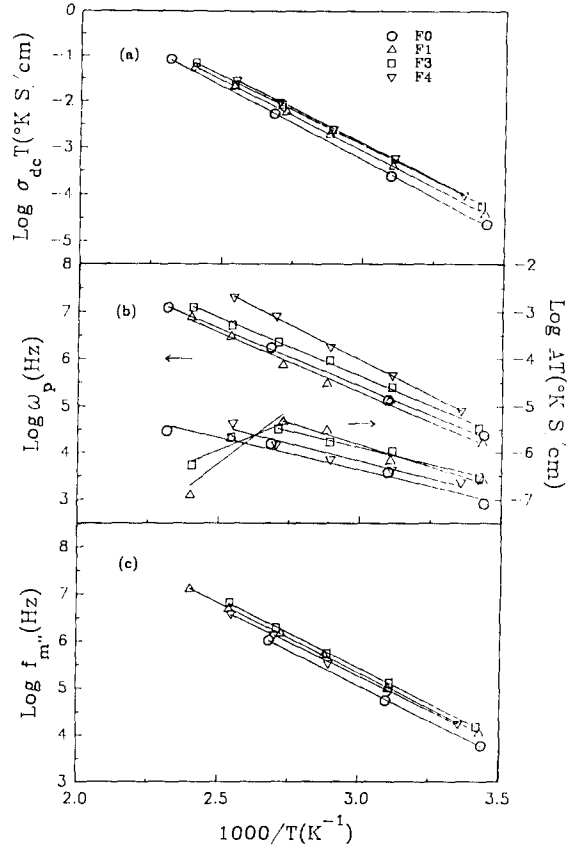


Fig. 7. Temperature dependence of conductivity σT (a), hopping rate ω_p and AT (b) and relaxation time f_{max} (c).

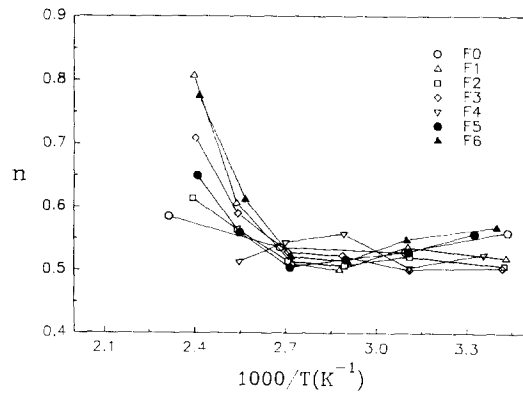


Fig. 8. Plot showing the variation of the parameter n of eq. (3) as a function of inverse temperature.

를 뒷받침한다.

전기적 완화는 시료내부의 거동을 방해하는 전극효과를 없애기 위해 복소electric modulus²²⁾

가 사용되었다. 이상적인 유전체의 경우 R과 C의 병렬결합으로 묘사할 수 있으며 임피던스나 modulus의 스펙트럼은 $\omega_{\max}RC=1$ 로 주어지는 각주파수(angular frequency)에서 최대를 나타내는 하나의 디바이(Debye) 피크를 나타낸다. 그러나 실질적인 이온전도체의 경우에 전도도와 유전상수는 주파수에 무관하지 않으며 완화시간의 분포에 의한 분산효과가 나타난다. 전형적인 유리의 경우에 M^* 대 주파수의 관계는 수학적으로 다음 식으로 조화된다²²⁾.

$$M^*(\omega) = 1/\epsilon^*(\omega) = (1/\epsilon_\infty) \{1 - \int dt \exp(-i\omega t) (-d\phi/dt)\} \quad (7)$$

여기서 ϵ_∞ 는 고주파 유전상수이고 $\phi(t)$ 는 감쇠 또는 완화함수이다. 이상적인 유전체의 경우에 $\phi(t)$ 는 재료에서의 전기장의 감쇠를 묘사하는 간단한 지수함수이나, 유리의 경우에는 Kohlrausch²³⁾에 의해 제안된 다음의 형을 취한다.

$$\phi(t) = \exp[-(t/\tau^*)^\beta] \quad (8)$$

여기서 τ^* 는 완화시간으로 $1/\omega_{\max}$ 과 같다. Moynihan²²⁾과 같이 modulus 스펙트럼의 반높이에서의 전체폭(full width at half height, FWHH)과 문헌 (22)의 표 2의 완화함수를 선형으로 내삽함으로써 본 실험의 τ^* 를 구할 수 있다. 그림 9는 F4 조성의 M^* 대 $\log f$ 의 피크를 보여주고 있다. 그림에서 보여지듯 스펙트럼의 형상은 일정하나 온도가 증가함에 따라 최대주파수가 증가함을 알 수 있다. 스펙트럼의 퍼짐은 완화시간의 분포때문이다. 감쇠가 지수적($\beta=1$)이라면 modulus 스펙트럼의 FWHH는 1.14이나, 그림 5의 M^* 피크는 대부분 2.20으로 상당히 크므로, 이로부터 완화시간의 분포가 존재함을 알 수 있다. 최대주파수는 강한 온도의존성을 나타내므로 다른 온도에서의 modulus 스펙트럼은 활성화에너지를 구하게 해준다. 절대온도의 역수에 대한 $\log f_{\max}$ 의 그림은 그림 7(a)와 (c)에서 보이듯 임피던스 데이터로부터 얻어진 기울기와 매우 비슷한 기울기를 갖는 직선이다. 이 기울로부터 계산된 활성화에너지는 그림 2에서 보여지듯 실험오차내에서 전도도의 값과 일치한다. 이로부터 관찰된 직류전도도와 modulus

스펙트럼은 같은 이온이동에 의한 것임을 알 수 있다.

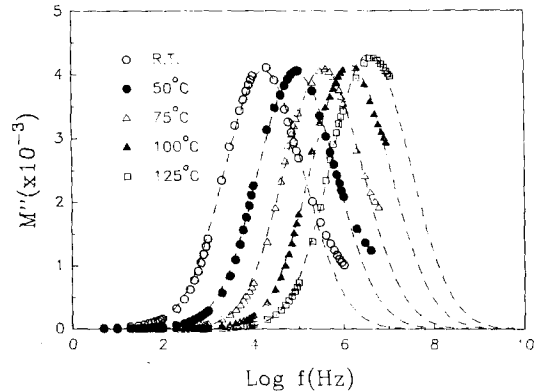


Fig. 9. M^* vs. $\log f$ peak for F4 glass measured at different temperature, where marks indicate observed values and dashed curves the calculated ones.

Ngai²⁴⁾은 유리의 조성(즉 이동이온의 농도)에 따른 전기전도의 활성화에너지간의 관계를 설명하기 위해 결합모델(coupling model)을 제시하였다. 이 모델의 기본적인 개념은 다음과 같다: 일반적으로 이동이온의 농도가 증가하면 이온간의 거리가 감소하여 이온간의 상관관계가 심화되어 양이온 전도 과정의 에너지에 변화를 일으킨다. 이에 따라 이온간의 상호작용이 크면 활성화에너지가 작아짐을 예상할 수 있다. 이온간의 상관관계는 이온의 주위와 포텐셜우물 깊이의 변동에 따라 복잡해지나, 우물이 깊을수록 이온의 자유도를 제한하여 다른 이온간의 상관관계를 감소시킨다. 이온간의 상관관계를 나타내는 계수와 한 이온의 도약높이(즉 우물깊이, E_p)를 알 수 있으면 전도도 값의 변화양상을 추적할 수 있다. 이들은 상관계수의 값으로 Kohlrausch의 β 값을 결합계수(coupling coefficient)로 제시하고 M^* 대 $\log f$ 의 자료로부터 β 를 구하여 $E_p = \beta E_{\text{act}}$ 의 관계를 사용하여서 E_p 값을 구할 수 있다고 하였다. 이 모델에 따르면 β 는 양이온이 전도하는 동안에 결합(coupling)하는 정도, 따라서 비지수(non-exponentiality)의 크기를 나타내는 결합상수이다. 이동이온의 농도가 증가함에 따라 이온간의 거리가 감소하고 구조적 변화(비가교산

소의 농도와 같은) 또한 복잡한 양상으로 변하므로 β의 변화가 구조적 변화에 의한 E_{dc} 때문인지 이동이온의 농도때문인지를 판단하기 어렵기 때문에 본 실험에서는 개개 이동이온간의 상호작용의 척도로서만 사용하였다.

표 1에서 보여주듯 본 실험의 조성에 따른 β의 변화는 거의 없다. 알칼리 농도가 20mol% 이하에서는 활성화에너지와 β값이 크게 변하나 높은 알칼리 함량에서는 ~0.5로 거의 일정하다고 알려져 있다²⁵⁾. β값이 거의 같은 까닭에 이온간의 상호작용이 비슷한 반면에, 알칼리 함량이 증가함에 따라 이온간의 거리가 감소하여 한 이온의 도약에 대한 활성화에너지는 감소(문헌 18의 그림 10 참조)하므로, 전기전도의 걸보기 활성화 에너지에 미치는 E_p의 영향은 크다. E_p는 쿨롱에너지와 비가교 산소의 농도나 거리에 따라 다르다. 그림 10은 조성에 따른 E_p값의 변화양상을 보이고 있다. LiF첨가에 따라 Li⁺이온의 농도는 다소 증가하나 전하운반자의 온도 의존성이 없으므로 이들 유리계에서 조성에 따른 걸보기전도도의 변동은 주로 LiF 첨가에 의한 구조적 변화에 의한 것으로 여길 수 있다.

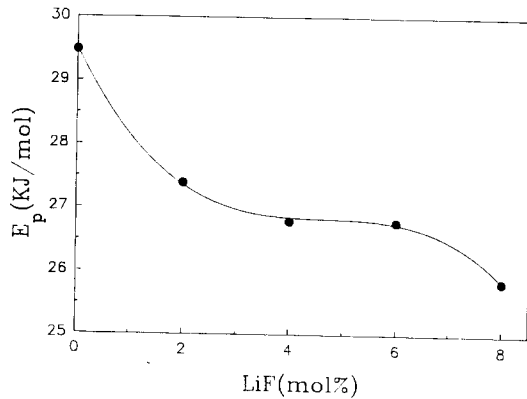


Fig. 10. Variation of primitive activation energy with composition.

조성에 따른 전도도의 변화는 구조를 규명함으로써 더욱 명확히 할 수 있을 것이다. 그림 11은 LiF-Li₂O-B₂O₃-P₂O₅계 유리의 Raman 스펙트럼이다. Tsuchiya 등⁸⁾과 Jin 등²⁶⁾에 따라 Raman band를 할당하여 이들 유리계의 구조를 유추하면 다음과 같다. F0조성의

경우에 (B-O-P)⁰와 (P₃O₁₀)⁻⁵군의 중첩에 의한 1115cm⁻¹영역의 밴드, (B-O-P)⁻와 (P₂O₇)⁻⁴군의 진동이 중첩된 1000cm⁻¹영역의 밴드, 840cm⁻¹영역의 pyroborate, 740cm⁻¹영역의 diborate, 그리고 610~660cm⁻¹영역의 BO⁻²이온의 사슬을 함유하는 metaborate군과 BO₄단위와 결합된 (PO₃)_n와 (BO)⁻의 중첩진동에 의한 밴드가 보여진다. LiF 2mol% 첨가되었으나 B₂O₅/P₂O₅의 비가 유사한 F1과 F5조성의 경우에 F0조성과 크게 차이를 보이지 않으나, 1115cm⁻¹과 1000cm⁻¹의 밴드가 다소 낮은 주파수로 이동하고 1115cm⁻¹ 피크가 1000cm⁻¹ 피크에 비해 상대적으로 적어졌다. 이는 LiF 첨가에 의해 (B-O-P)⁰와 (P₃O₁₀)⁻⁵군이 결합이 약한 (B-O-P)⁻와 (P₂O₇)⁻⁴군으로 변해감을 의미한다. F0조성중 B₂O₃의 일부가 LiF로 치환된 F3조성의 경우 1115cm⁻¹ 영역대신에 (P₄O₁₃)⁻⁶에 의한 1125cm⁻¹ 밴드가 나타난다. 이는 (B-O-P)⁰는 사라지고 (P₃O₁₀)⁻⁵이 (P₄O₁₃)⁻⁶로 바뀌고 B-O-P 결합은 (B-O-P)⁻군만이 존재함을 나타낸다. 또한 낮은 주파수 영역에서 pyro⁻, di⁻ 및 metaborate

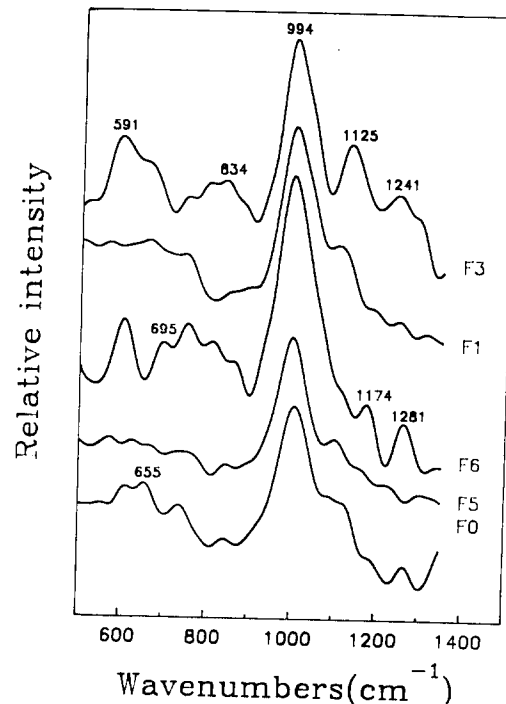


Fig. 11. Raman spectra for glasses with compositions specified by Table 1.

군의 진동에 의한 피크가 보이며 810cm^{-1} 에서의 boroxol ring의 진동피크도 보여진다. 이로부터 LiF첨가에 의한 알칼리량의 증가에 따라 불소가 산소와 치환되는 것은 알 수 없으나 구조를 결합이 느슨한 구조로 변화시키고 알칼리이온과 결합될 수 있는 화학종을 많이 생성시킴을 알 수 있다.

고체전해질로 표 1의 F4조성의 유리를 사용한 Li/Glass/C전지의 150°C 에서의 분해포텐셜은 그림 10에서 보이듯 매우 높은 5.94V 의 값이 얻어졌다. 음극활성물질로 리튬금속을, 양극으로 TiS_2 를 사용한 전지에서 관찰된 기전력은 3.14V 이었다. 이는 전극반응과 전극전위에 대한 Nernst식으로부터 구한 이론값인 2.5V 보다 크다. 전지반응 $\text{Li} + \text{TiS}_2 \rightarrow \text{LiTiS}_2$ 에는 TiS_2 층사이에 리튬의 intercalation을 포함

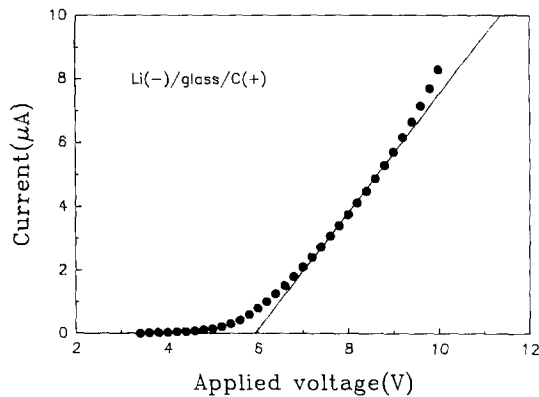


Fig. 12. Decomposition potential at 150°C for Li/F4 glass/C cell.

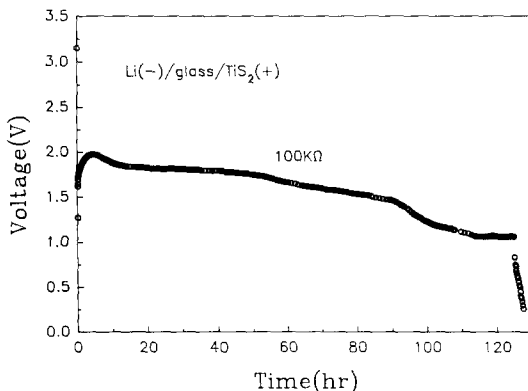


Fig. 13. Discharge curve at 150°C for Li/F4 glass/ TiS_2 cell.

하고 있으며 intercalation을 하는 Li^+ 이온의 농도가 작아질수록 기전력이 증가하므로, TiS_2 와 유리와의 물리적인 접촉을 행한 실험방법에 의해 Li^+ 이온의 intercalation이 제대로 일어나지 못하여 이론치와 차이를 나타낸 것으로 판단된다. 일정한 부하($100\text{K}\Omega$)아래 시간의 함수로 전압을 측정한 결과 그림 13에서 보이는 전지의 방전특성을 얻었다. 전극과 전해질간의 물리적 접촉에도 불구하고 전압/시간 그림의 면적으로부터 22Wh/Kg 의 에너지밀도를 나타내었다.

4. 결 론

$50\text{mol}\%$ Li_2O 를 함유하며 혼합형성체효과가 나타나는 붕인산 유리에 LiF $8\text{mol}\%$ 까지의 알칼리를 부가적으로 더 첨가할 수 있었다. 이들 첨가에 의한 전기전도도의 향상은 낮은 알칼리 함유조성의 유리에 알칼리량을 증가시키는 것보다는 미약하였다. 유리에 함유된 모든 리튬이온이 전기전도에 기여하지는 않으나 약전해질 모델이 적용되지 않았다. 이동이온의 농도를 구하기 위해 Almond등에 의해 개발된 승법칙(power law)의 적용이 가능하지 않았다. 이들 계에서 조성에 따른 전기전도도의 변동은 농도변화만으로 또는 이동도의 변화만으로는 설명할 수 없었다. 강한 결합의 BPO_4 군이 이들 유리계에 존재하며 특히 $(\text{B}-\text{O}-\text{P})^+$ 보다 알칼리이온과 결합될 수 있는 $(\text{B}-\text{O}-\text{P})^-$, di, metaborate가 많았다. LiF가 $8\text{mol}\%$ 첨가된 조성의 150°C 에서의 전기전도도는 $2.43 \times 10^{-4}\text{S/cm}$ 이었으며, 이를 고체전해질로 사용하여 구성된 전지의 분해포텐셜은 5.94V , emf는 3.14V 였고 에너지밀도는 22Wh/Kg 이었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 일반연구비(과제번호: 911-0603-004-2)중 일부로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

인용 문헌

1. K. Otto, Phys. Chem. Glasses 7(1), 29 (1966)
2. K.K. Evastrop'ev, G.I. Veksler and B.S. Kondrat'ev, Dokl. Akad. Nauk. SSSR.

- 215, 902 (1974)
3. S.I. Smedley and C.A. Angell, *Solid State Commu.*, 27, 21 (1978)
 4. L. Boehm and C.A. Angell, in : *Proc. of Fast Ion Transport in Solids*, Lake Geneva, 719-722 (1979)
 5. A. Magistris, G. Chiodelli and M. Duclot, *Solid State Ionics*, 9/10, 611 (1983)
 6. M. Tatsumisago, N. Machida and T. Minami, *요업학회지*, 95(2), 197 (1987)
 7. P.P. Tsai and M. Greenblatt, *High Temp. Sci.*, 19, 229 (1985)
 8. T. Tsuchiya and T. Moriya, *J. Non-Cryst. Solids*, 38&39, 323 (1980)
 9. A. Magistris, G. Chiodelli and M. Villa, *J. Powder Sources*, 14, 87 (1985)
 10. 박강석, 강은태, *요업학회지*, 30(5), 373 (1993)
 11. D. Ravaine and J.L. Souquet, *J. Chim. Phys.* 71(5), 693 (1974)
 12. A. Glass and K. Nassau, *J. Appl. Phys.*, 51, 3756 (1980)
 13. F.G.K. Bauck, "Mass Transport Phenomena in Ceramics", edited by A.R. Cooper and A. Heuer, (Plenum Press, New York 1975) P. 337
 14. D. Ravaine and J.L. Souquet, *Phys. Chem. Glasses*, 18, 27 (1977)
 15. O. Anderson and D. Stuart, *J. Am. Ceram. Soc.*, 37, 573 (1954)
 16. D.P. Almond, G.K. Duncan and A.R. West, *Solid State Ionics*, 8, 159 (1983)
 17. D.P. Almond and A.R. West, *Solid State Ionics*, 9&10 277 (1983)
 18. S.W. Martin and C.A. Angel, *J. Non-Cryst. Solids*, 83, 185 (1986)
 19. A.K. Jonscher, *Phys. Thin Films*, 11, 231 (1980)
 20. J.C. Dacy, *Phys. Lett.*, 108A, 457 (1985)
 21. H. Jain and J.N. Mundy, *J. Non-Cryst. Solids*, 91, 315 (1987)
 22. C.T. Moynihan, L.P. Boesch and N.L. Laberge, *Phys. Chem. Glasses*, 14(6), 122 (1973)
 23. R. Kohlrausch, *Pogg. Ann.*, 12(3), 393 (1847)
 24. K.L. Ngai, J.N. Mundy, H. Jain, O. Kanert and G. Balzer-Jollenbeck, *Phys. Rev. B*, 39(9) 6169 (1989)
 25. S.W. Martin, *Appl. Phys. A*, 49, 239 (1989)
 26. Y. Jin, X. Chen and X. Huang, *J. Non-Cryst. Solids*, 112, 147 (1989)