High Electric Conductivity를 갖는 New Glass의 개발과 응용(I)

The development and application of new glass with high electric conductivity

姜 元 浩*
Kang, Won-Ho

1. 서 언

Glass가 전기를 통하지 않는 것은 잘 알려진 일반 상식이다. 사실, 전구를 시작으로 해서 활용되고 있는 glass는 종래의 전기절연성을 이용하고 있다. 이것은 어느쪽인가 하면 passive한 용도라고 볼 수 있다. 기능재료로서 active한 용도로 glass를 바꾸기 위해서는 전도성을 높이는 것이 중요한 과제로 생각되어 진다. 이러한 관점에서, 전기전도성을 가진 glass의 개발과 혼합전도성 glass, 전자전도성 glass의 응용에 대해서 논하고자 한다.

전기도성은 하전체의 종류에 의해, ion 전도와 전자전도로 크게 나눌 수 있으며 ino과 전자의 전도가 혼재하는 소위 혼합전도성재료도 주목되고 있기 때문에, (1)ion 전도성 glass, (2)혼합전도성 glass, (3)전자전도성 glass의 3개로 나누어 진다.

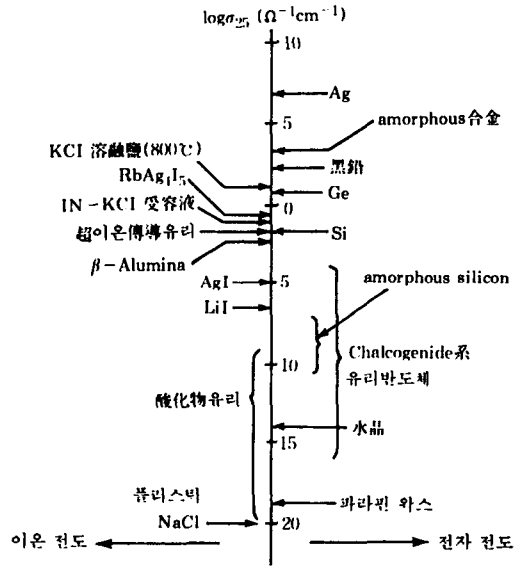

그림 1. 여러 물질의 전도도 비교

2. Ion 전도성 Glass

여러종류의 물질에 대한 전기전도도를 비교하여 보면 「그림 1」과 같다. 이온전도에 속하는 glass로는 산화물유리, 초이온전도 glass가 있으며, 전자전도도에 속하는 glass로는 비정질 합금 및 칼코겐계 반도체 glass가 있다.

2.1 초 Ion 전도 Glass

Ion은 전하를 갖는 것 뿐만 아니라 상당한 반경과 질량을 갖기 때문에 고체중에서 이동하는 것은 일반적으로 곤란하다. 그렇기 때문에 높은 ion 전도성은 여러종류의 특별한 조건이 충만한 때에 처음으로 관측되는 것이된다. 이것들의 조건으로서 다음의 3가지가 잘 알려져 있다.

(1)격자결함이 존재하는 것 : 예를 들면, ZrO_2에 CaO를 첨가하면, 4가의 Zr위치에 2가

* 화공 및 요업(요업기술사). 단국대학교 신소재 기술연구소 소장. 공학박사

의 Ca가 들어간다. 이대로는 전기적 중성을 만족할 수 없기 때문에 산소의 격자차를 만든다. 그 때문에, 산소 ion이 움직일 수 있을 것 같이 된다.

(2)특별한 결정구조를 취하는 것 : 예를 들면, β-Alumina는 $Na_2O \cdot 11Al_2O_3$라고 하는 조성을 가진 층상결정이다. 그 층과 층사이는, 층내에 비해서 약하게 결합하고 있다. Na^+ ion은 그와 같은 층간에 존재하기 때문에, 잘 움직일 수 있다. ion이 움직이기 적당한 tunnel이, 결정중에 존재하는 호란다이도구조라고 불리우는 것도 있다.

(3)평균구조를 취하는 것 : 이것은, 특별한 결정구조를 갖는 별도의 예로 생각 하는것도 가능하지만, (2)와는 꽤 다르기 때문에 별개로 취급한다. 예를들면 α-AgI는 ion 반경이 큰 I^- ion이 체심입방격자를 형성한다. 그러면, 이 단위자격중에는 I ion은 2개 존재한다. AgI라고 하는 화학양론을 만족하기 위해서는 Ag^+ ion도 2개 존재하면 좋은 것이된다. Ag^+ ion에 의해서 같은 값의 위치가 12개소있고 Ag^+ ion은 그것들 12개 위치의 어딘가에 고정되어 있는 것은 아니고 평균적, 통계적으로 분포하기 때문에 Ag^+ ion으로서는, 실질적으로 응용상태와 같은 정도로 잘 움직일 수 있다.

상기 3가지는, 결정재료에서 높은 ion 전도성을 얻는 방법이고, 이러한 결정으로 높은 ion 전도성을 나타내는 것은 「초 ion 전도체」라고 불리운다. 최근, 제 4의 방법으로서, Amorphous化 또는 Glass化 된 것이 높은 ion 전도성을 실현하기에 유리한 것을 나타냈다. Glass상의 초 ion 전도체는 그것들과 구별하기 위해, 「초 ion 전도 glass」라고 불려진다.

2.2 Glass의 장점

「그림 2」에 $AgI-Ag_2O-P_2O_5$계를 예로 하여 glass와 결정의 전도도(25℃)의 비교를 나타낸다. Glass조성의 전조성역에 걸쳐서 glass의 쪽이 높은 전도도를 나타내고 있고, 높은

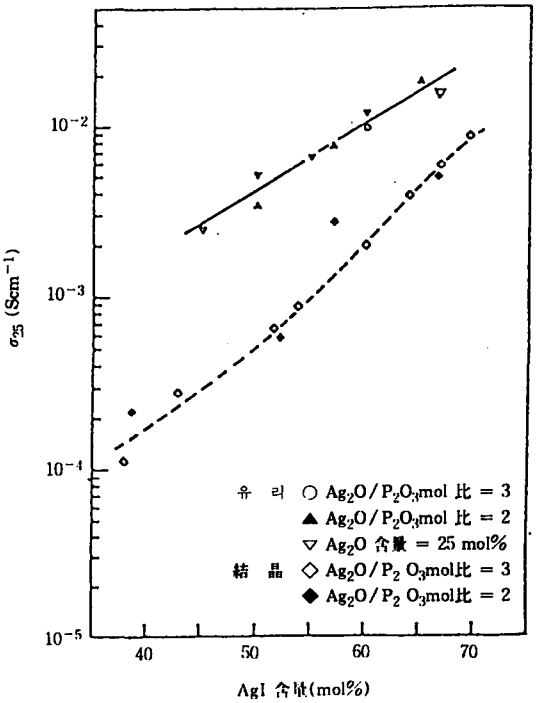

그림 2. $AgI-Ag_2O-P_2O_5$계 결정유리의 전도도(25℃) 비교

ion 전도도를 실현함으로써 glass化 되는 것이 유리함을 나타내고 있다. 같은 화학조성의 glass와 결정을 비교한 경우, 예외는 있지만 glass쪽이 일반적으로 ion 전도성은 높게 된다. 어느 크기를 가진 ion이 고체중을 움직일 때, 격자가 흐트러져 모르는 구조가 되어 있는 glass쪽이 결정보다는 ion의 이동에는 유리한 것이라고 설명된다. 더욱, 전자전도체의 경우, Amorphous化 하면, 전자와 정공이 격자진동에 의해서 보다 심하게 산란되는 것 같이 되기 때문에 전도도는 낮게된다.

위에서 논한 것 같이 「glass化」 하는 것에 의해, 전도도가 높게 된다는 것에 첨가해, 「표 1」에 나타낸 것은 glass에 고유의 특질도 겸비하고 있기 때문에, ion 전도재료의 분야에 있어서 glass와 amorphous재료는 점점 중요성을 더하는 것이라고 기대된다.

표 1. Glass의 장점

①높은 ion 전도도가 실현 가능
②균질, 등방성이다.
③입계가 없다.
④성형성이 풍부
⑤박막화가 용이하다.
⑥화학조성은 넓은 선택에 의한 특성치의 제어가 용이하다.

2.3 새로운 glass 생성계의 개발

「표 1」에 나타난 장점의 제 ⑥의 특징에 대해서 「표 2」을 사용하여 조금 더 자세히 설명하면, 가능한 ion 종으로서, Ag^+, Li^+, Cu^+, Na^+의 4개를 나타내고 있다. 이 중에 Ag^+ ion에 대해서의 연구가 가장 진행되어 있고 최근에는 Li^+ ion으로 연구의 중심이 이동되고 있다. 여기에서는 구체적인 화학조성으로서가 아닌 glass 생성계로서 나타나 있다. 이것들은 특히 대표적인 것 만으로 그 밖에도 가능성은 대단히 크다. 더욱이 여기에 기재된 glass 생성계의 대부분은 최근 glass化한 것이 발견된 것으로 그 의미도 당연히 new glass이다. 이것들 속에서 Ag^+ ion 전도glass와 Li^+ ion 전도glass에 대해서 우선 논하고 전도기구의 항에서는 Cu^+ ion 전도glass에 대해서도 언급하겠다.

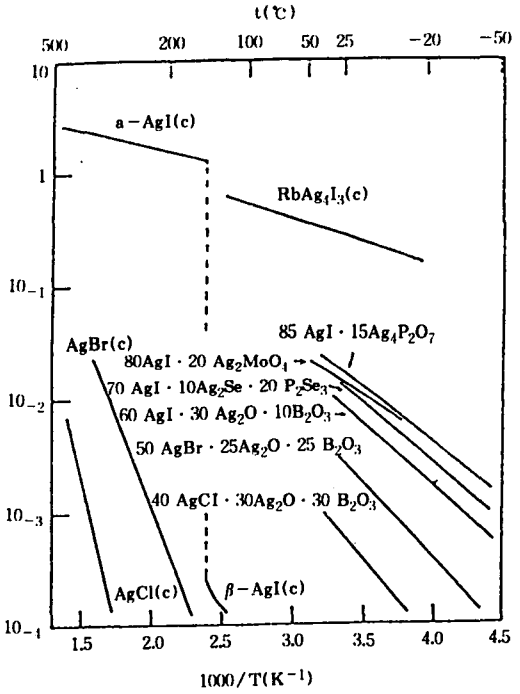

그림 3. 대표적인 Ag^+ 이온전도유리의 전도도의 온도의존성. 비교를 위해 혼합전도성 유리, 전자전도성 유리 결정의 data도 표시

(a)Ag^+ ion 전도 glass

「그림 3」에 Ag^+계의 초 ion 전도 glass에 대해서 전도도의 온도 의존성을 나타내었다. 비교를 위해서 혼합전도성 glass, 전자전도성 glass의 결정의 data도 기호(c)를 붙여 표시하였다. 이중에서 $RbAg_4I_5$(c)는 고체 ion 전도체의 하나의 유형이고 전도도는 실온에서 2×10^{-1}s/cm로 대단히 크다(현재 보고되어 있는 고체 ion 전도도의 최대치는 $Rb_4Cu_{16}I_7Cl_{13}$의 일부에서 K로 치환한 화합물의 4.7×10^{-1}이다)

그림이 복잡하게 되는것을 피하기 위해, 혼합전도성 glass, 전자전도성 glass의 대표적인 조성의 glass만을 나타내었지만, AgI를 포함한 glass만이 아니고 AgBr과 AgCl을 포함한 glass도 상당히 높은 전도도를 유지하고 있는 것을 알았다. AgI 결정은 146℃보다도 높은 온도에서는 α-AgI로서 존재하고, 이것은 「그림 3」에서도 명확한 것처럼, 대단히 높은 전도도를 가지고 있다. AgI를 포함한 glass가 높은 전도도를 나타내는 이유는 α-AgI가 이것과 같이 높은 전도도를 갖는것과 연관지어서 설명되어진다. 그렇지만, AgBr 결정과 AgCl 결정에는 α-AgI에 상당하는 것과 같은 높은 ion 전도도를 나타내는 상은 존재하지 않고, 그림에 나타난 대로 전도도는 상당히 낮다. 여기에 나타난 glass를 구성하고 있는 다른 성분도 단독으로는 거의 전도성을 나타내지 않는다. 그럼에도 불구하고, glass가 높은 전도도를 갖게 되는 것은 ion 전도재료를 개발함으로써, 「glass化」가 대단히 유효한 것의 또 다른 예로 생각되어진다. 「표 2」에는 Ag^+와 Li^+ ion 전

표 2. 초이온 전도 glass의 종류와 전도도

이온 유리	유 리 계	전도도의 최대 (S/cm, 25℃
Ag^+	$AgI-Ag_2O-M_mO_n$	$\sim10^{-2}$
	$AgX-Ag_2O-M_mO_n$ (X=Bi, Cl)	$\sim10^{-3}$
	$AgI-Ag_2ch-M_mCH_n$ (ch = S, Se)	$\sim10^{-2}$
	$AgPo_3-PbX2$ (X=I, Br)	$\sim10^{-2}$
	$Ag-As-Se-Te$	$\sim10^{-4}$
Cu^+	$CuI-Cu_2O-P_2O_5$	$\sim10^{-2}$
	$CuI-CuCI-RbCl$	$\sim10^{-2}$
	$CuI-Cu_2O-M_oO_3$	$\sim10^{-2}$
Li^+	$Li_2O-oxide-oxosalt$	$\sim10^{-5}$
	$LiI-Li_2S-P_2S_5$	$\sim10^{-3}$
	$LiI-Li_2S-B_2S_3$	$\sim10^{-3}$
	$LiX-Li_2S-SiS_2$ (X=I, Br Cl)	$\sim10^{-3}$
	Li_2S-SiS_2	$\sim10^{-4}$
	$Li2O-SiO_2-ZrO_2$ film	$\sim10^{-5}$
Na^+	$NaF-NaCl-Na_2O-B_2O_3$	$\sim10^{-5}$at 150℃
	$NaO-ZrO_2-P_2O_5-SiO_2$	$\sim10^{-5}$at 150℃
F^-	$Zr-Ba-Cs-F$	$\sim10^{-5}$at 200℃
	$Zr-Th-Ba-Li-F$	$\sim10^{-4}$at 200℃
	$In-Sn-Pb-F$	$\sim10^{-3}$at 200℃

도 glass의 수가 비슷한 것처럼 되어 있지만, 논문의 수는 Ag^+ ion에 대한 것임이 압도적으로 많고, 자주 연구되고 있다. 그것은 glass의 제조가 용이한 것과, 통상의 분위기하에서도 안정되 있는것, 전도도가 높은 것 등이 그 원인일 것이다.

이러한 Ag^+ ion 전도glass의 기본조성은 $AgI-Ag_2O-M_mO_n$계(M_mO_n은 각종 산화물)로 나타낼 수 있다. 이 산화물 M_mO_n에는 많은 종류가 있고, 또 각각의 계에 있어서, 비교적 넓은 glass생성역이 알려져 있기 때문에, glass 조성의 선택에 큰 자유도가 있게된다. 더욱, I와 O를 다른 7족과 6족의 원소에서 치환해도 glass化되는 것이 알려져 있다. 그 양자를 「그림 4」에 나타내었다. 이러한 glass 생성계의 다

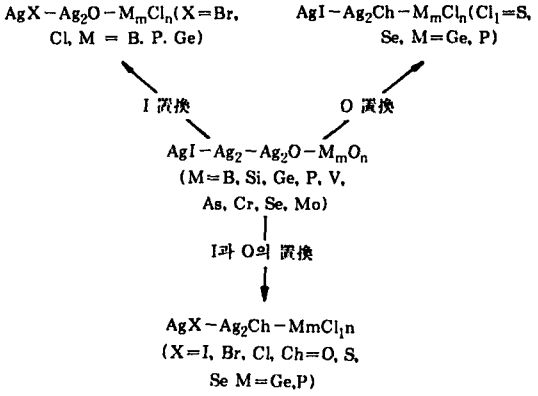

그림 4. $AgI-Ag_2O-MmOn$계의 I, O의 치환에 의한 유리생성계의 확장

양성이 Ag^+ ion 전도 glass의 구조와 전도기구의 연구에 큰 역할을 하고 있다.

(b) Li^+ ion 전도 glass

「표 2」에 나타난 Li^+ ion 전도 glass중에, 대표적인 것에 대해서 전도도의 온도의존성을 「그림 5」에 나타내었다. Ag^+ ion 전도 glass와 비교해서 Li^+ ion 전도 glass는 아직 종류도 적고, 전도도도 상당히 낮다고 한다. 여기에 나타난 $LiI-Li_2S-B_2S_3$계와 $LiI-Li_2S-P_2S_5$계는 Li^+ ion 전도 glass중에서는 뛰어나게 높은 값을 나타내고 있는 것이다.

그림에는 비교를 위해서 혼합전도성 glass, 전자전도성 glass의 결정의 data(기호(c)로 구별)도 나타내고 있지만, 이중에, LISICON이라고 하는 것은 Li Superionic Conductor의 약칭으로, Li^+ ion 전도체로서 대표적인 것의 하나이고, 화학조성은 $Li_{14}Zn(GeO_4)_4$로 나타난다. 또 $Li_4SIO_4-Li_3PO_4$는 고용체를 형성하고 mol 비에서 1대1의 $Li_4SiIO_4 \cdot Li_3PO_4$의 조성으로 전도도가 극대를 타나낸다. Li_3N은 순도가 높고 전도도는 낮고, 겨우 혼재하는 수분의 영향으로 높은 전도도가 관측되고 또 공기중에서 불안정하게 있다고 하는 문제점이 있다.

Glass에서는, 순수한 산화물계로 높은 Li^+ ion 전도성을 실현하는 것은 상당히 곤란하고,

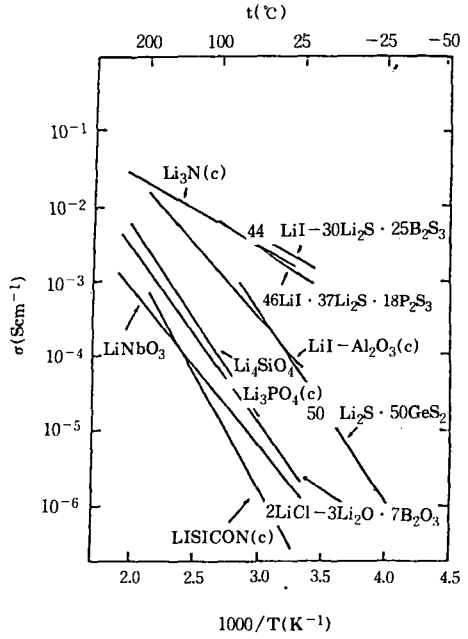

그림 5. 대표적인 Li+이온전도유리의 온도의존성. 비교를 위해 혼합전도성 유리, 전자전도성 유리 결정의 data도 표시

halogen化 litium을 포함한 계와 산화물계 대신에 유화물계로 하는 것에 의해, 높은 Li^+ ion 전도성을 실현하려고 하는 시도가 행해지고 있다. 이것들은 공기중에서 불안정하기 때문에 취급에 주의를 요한다. 한편, 박막화하는 것에 의해 외관의 저항을 낮게 해서 실용재료로 하는 것도 많이 시도되고 있다.

2.4 전도기구

전도도 α는 일반적으로

$$\alpha = ne\mu$$

로 나타내어 진다. 여기서 n은 하전단체의 농도, e는 전하, μ는 이동도이다. glass조성이 변한 때, 즉 예를 들면 그림 2.에서도 알 수 있듯이, σ는 지수관수적으로 변한다. glass조성의 변화에 대한 이러한 전도도의 변화를 설명하는 것, 즉 glass에 있어서 전도기구를 고찰하는 것은 매우 중요한 의미가 있다.

(1)μ의 변화에 주목했던 「란다무사이트 model」 (2)n의 변화에 주목한 「약전해질 model」, 및 (3)n, μ 양방의 변화를 고려한 「확산로 model」이 제안되고 있다. 이것들 3가지의 model을 「표 3」에 나타내었다.

란다무사이트 model에서는 Ag^+ ion과 Li^+ ion과 같이 전도에 기여할 가능성이 있는 ion은 모두 전하단체가 되고, 한편 활성화 energy가 side마다 다르기 때문에 분포를 갖고 이것을 반영해서 이동도는 조성의 변화에 의해 변화한다. 일반적으로 조성의 변화에 의한 ion 농도의 변화는 작기 때문에 조성변화에 의한 전도도의 변화는 주로 이동도의 변화에 의해 지배된다.

약전해질 model 에서는 전도에 기여할 수 있는 ion도 모두 하전단체로서 작용하지 않고, 약전해질용액에 있는 것과 같은 일부분만이 ion에 해리하고, 이 해리한 ion만이 전도에 기여한다. 한편 이동도는 조성에 의하지 않고 일

표 3. 전도기구의 요약

model	농도 n	이동도 μ	전도도 σ
Random model	양이온 전제(조성에 의한 변화는 작다)	조성에 의해 크게 변화	σ의 변화는 μ의 변화를 지배한다.
弱電解質 model	양이온의 일부 해리에 의해 나누워짐	조성에 일정	σ의 변화는 μ의 변화를 지배
擴散路 model	양이온의 일부	조성에의해 변화	σ의 변화는 n의 μ양방향의 변화에 의존

정하다. 따라서, 조성의 변화에 의한 전도도의 변화는 해리한 ion의 농도에 지배된다.

확산로 model에서는 ion의 이동과 확산에 잘 도압한 道筋(확산로)이 glass중에 존재하고 ion은 그 확산로로 이동한다. 확산로의 길이는 이동도의 크기와 밀접하게 관계하고 그것은 glass조성과 구조에 따라서 변화한다고 생각되어진다. 또, 확산로에 위치한 ion만이 전하단체로서 작용한다. 따라서, cation의 일부분만이 전도에 기여하고 이동도가 glass조성이 변하면 변화하기 때문에 조성의 변화에 의한 전도도의 변화에는 농도와 이동도의 변화가 양방같이 관계하는 것이 된다. 이것을 「그림 6」의 구조 model에 나타내었다. 이 그림은 $AgI-Ag_2MoO_4$계 glass의 구조 model이지만, 평면적인 삼각형으로 나타나 있는것이 MoO_4^{2-} 사면체 ion, 사선을 세운 원이 I^- ion, 작은 원이 Ag^+ ion이다. 통상의 glass가 무규칙 삼차원 망목구조인것에 비하면, 이러한 구조는 glass로서 상당히 특이하다고 할 수 있다. 이 model중에서 Ag^+ ion은 두 종류가 있는것을 주의, 산소 ion의 가까이에 있는 것과 I^- ion에 둘러 싸인 것이다. 후자의 I^- ion에 둘러 싸인 것이 전도에 주로 관여하고 있고 그것들이 I^- ion의 형성하는 확산로로 이동한다고 생각되어 지고 있다.

전도기구로서 하나 더 중요한 기구가 있다. 「표 2」에서도 관찰 할 수 있는 것처럼, 비슷한 화학조성에서 비교하면 전도도는,

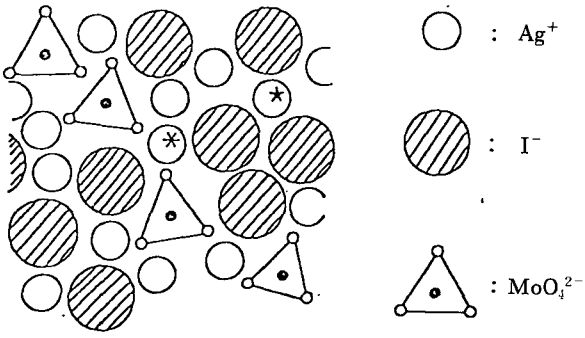

그림 6. $AgI-Ag_2M_oO_4$계 유리의 구조 Model

표 4. 1가 cation의 ion 반경과 전자구조

ION	반경/A	전자구조
Ag^+	1.26	[Kr각]$4d^{10}$
Cu^+	0.96	[Ar각]dd^{10}
Li^+	0.68	[He각]
Na^+	0.97	[Ne각]

$$\sigma(Ag^+) > \sigma(Li^+) > \sigma(Na^+)$$

의 순이 되어 있는 것을 알 수 있다. 「표 4」에 나타난 이것들 ion의 ion반경을 생각하면, 이 순서는 주목해야 한다. 즉, ion반경이 가까운 값의 Ag^+ ion이 ion 반경이 반정도인 Li^+ ion보다 확실히 큰 전도도를 나타내고 있는 것이 된다. Ion반경이 큰 Ag^+ ion이 가장 높은 전도도를 나타내는 이유로서 다음의 두 가지가 생각되어 진다. 제 1은, 구조상으로 생각해서, 공극의 size와 ion반경과의 사이에 가끔 Ag^+ ion에 있어서 최적이 되는 것 같은 관계가 성립하고 있다는 것이다. 각종 $\beta-Al_2O_3$ 중에서, Na^+ $\beta-Al_2O_3$가 가장 높은 전도도를 나타내는 것은 잘 알려져 있다. 이것은 ion반경과 공극의 크기의 관계가 최적이기 때문이라고 설명되고 있다. 제 2는, Ag^+ ion 그것의 전자구조에 의한다고 하는 것이다.

「표 4」에 나타난 것처럼, Ag^+는 최외각이 d^{10}이라고하는 전자배치를 갖고 있는 것에 대해 Li^+와 Na^+는 S_2와 S^2p^6 라고 하는 희gas 구조를 갖는다. d궤도가, s궤도와 p궤도에 비해서 차폐효과가 작고, 가벼운 궤도이기 때문에, 어느 공극을 ion이 이동하는 때, 격자와의 衝擊의 shock를 緩和하는 것이 가능하기 때문에, 크더라도 움직이기 쉽다고 생각하는 것이다. $\beta-Al_2O_3$와 같은 결정의 경우, 강한 결정격자가 존재하기 때문에, ion의 이동에 따라서 상당한 공극의 크기라고 하는 개념이 생기지만 용액과 glass와 같이 무정형물질에서는 작은 ion 정도 원칙적으로는 움직이기 쉬운것은 일반적으로 잘 알려져 있다. 이렇게 생각하면, 제 1의 생각에서 설명한 것은 곤란하고, 제 2의 관점, 즉,

ion 반경에 대해서 ion의 전자구조가 중요한 움직임을 하고 있을 가능성이 높다.

「그림 7」에 AgI－$Ag_2M_oO_4$계와 CuI－$Cu_2M_oO_4$계 glass의 전도도(25℃)의 조성 의존성을 나타내었다. 그림에서 확실한 것처럼, 유사한 조성에서 Cu계의 쪽이 높은 전도도를 나타내고 있다. 「표 4」에 나타나 있는 것처럼, Cu^+ ion은 Ag^+ ion과 같이 d^{10}구조이고, 게다가 ion 반경이 보다 작기 때문이라고 생각하면, 이 결과는, 앞서말한 제 2의 사고방식이 타당한 것을 나타내고 있는 것처럼 생각되어 진다. 즉 galss속에서 높은 ion 전도도를 나타내기 위해서는 ion 반경이 작고, ion의 전자구조가 희gas type 보다는 d^{10}인 것이 좋다.

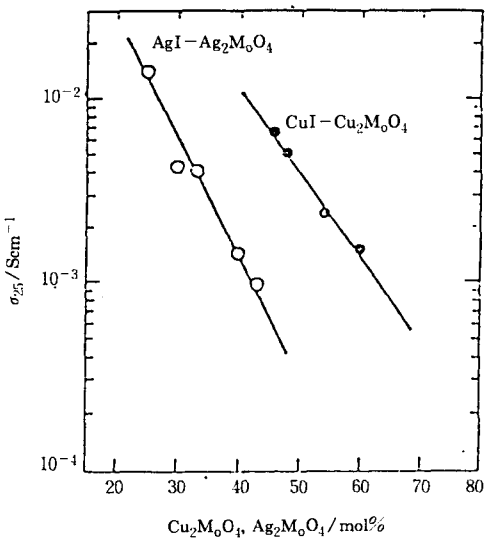

그림 7. CuI－$Cu_2M_oO_4$계와 AgI－$Ag_2M_oO_4$계의 유리전도도 (25℃)의 온도의 존성

2.5 Glass 구조

glass 구조에 대해서는, Ag^+ ion 전도 glass의 적외흡수 spectro와 라만 spectro의 대표예에 대해서 나타 내었다. 이것들은, 앞에 표시한 전도기구와 밀접하게 관계하고 있다.

「그림 8」은 AgI－Ag_2O－M_oO_3계 glass의 적

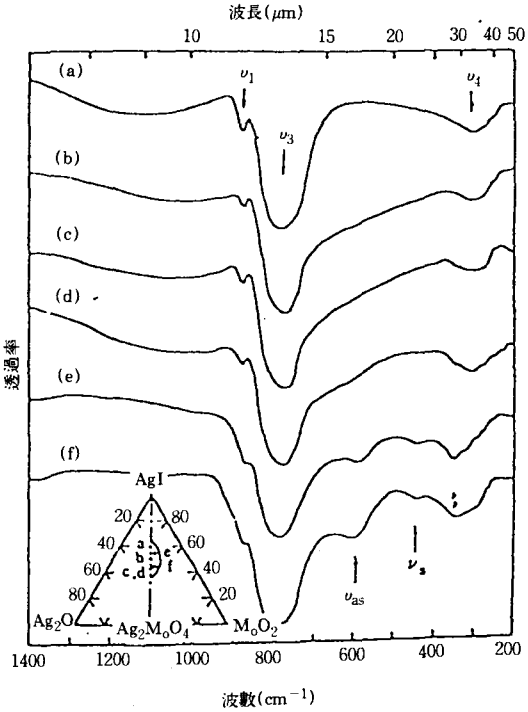

그림 8. AgI－Ag_2O－M_oO_3계 유리의 적외흡수 프렉트럼

외흡수 spectro이다. 각 spectro의 화학조성은 삽입삼각그림에 나타나 있다. (a)～(b)는 AgI－Ag_2M_oO의 2성분계에 대응하는 화학조성을 갖고 있고, (e), (f)는 그것에 M_oO_3가 겨우 더해져 있다. (a)～(d)에서는 MoO_4^{2-} 사면체 ion의 ν_3와 ν_4 mode의 흡수가 보이고, (e)～(f)에서는 그것들외에 MoO_4^{2-}가 축합한 것에 의해 생긴다. Mo－O－Mo 결합의 대칭과 비대칭의 흡수가 보여진다. 이러한 결과는, 화학조성에서 기초되어 있고, (a)～(d)에서는 孤立한 monomer ion $Mo_2O_7^{2-}$와 I^- 및 Ag^+ ion 만으로 glass가 구성되고 있고, (e), (f)에서는 MoO_7^{2-}와 같은 축합 anion이 겨우 혼재하는 것을 나타내고 있다. 더욱, (c)와 (d)는 전체로서의 화학조성은 같지만, 출발원료가 (c)는 AgI, Ag_2O_3, MoO_3 부터, (d)는 AgI, Ag_2MoO_4 부터 다르다. 출발원료가 달라도 spector에서는 거의 차이가 인정되지 않는다(a, b는 c와

같고, AgI, Ag_2O, MoO_3를 출발원료로 하고 있다.)

이러한 결과를 기본으로, 이 계 glass의 구조 model을 묘사한 것이 앞에 있는 「그림 6」이다. 더욱 Ag^+와 K^+와의 ion 교환에 의한 흡수는 픽 시홋의 실험에서, MoO_4^{2-}의 산소 ion과 Ag^+ ion과의 사이에는 상당히 강한 부분적 공유결합성이 존재하는 것이 인정되고 있다. 그림 중, 가는 *표를 붙인 Ag^+ ion과 같이 MoO_2^{2-} ion 가까이에 있는 것은 산소 ion과 상당히 강하게 결합하고 있는 것이된다. 「그림 6」에 표시한 glass의 구조는, 소위 「ion glass」로서의 특징을 갖고 있지만, 종래 알려져 있는 ion glass는, 2종류의 cation을 포함하고 있고, 통상 그 한편은 2가의 cation이고, 그것이 anion과 강한 상호작용하는 것에 의해 galss化한다고 말해지고 있다. 그것에 대해, 여기서 논한 glass는, cation으로서 Ag^+ ion만을 포함하고 있는 점에서 특징적이지만, 이러한 강한 부분적 공유결합성이 glass 형성에 유효하게 작용하고 있다고 생각되어 진다. 더욱 그것이, 움직이기 쉬운 Ag^+ ion과, 움직이기 어려운 Ag^+ ion이라고 하는 2종의 Ag^+ ion을 만들고 있다고 생각되어 진다. 그런데 적외흡수 spectro는 anion구조에 대해서의 정보를 얻는것에는 유효하지만, Ag^+ ion의 회전구조에 대해서는 정보를 주지 않는다. 이 점에 대해서, 흥미있는 라만 spectro가 보고되어 있는데 그것을 「그림 9」에 나타내었다. 이것은 $40AgX \cdot 60AgPO_3$ (mol%)라고 하는 조성 glass의 라만 spectro이다. X는 I, Br, Cl등의 halogen이다. 약 $60cm^{-1}$로 보이는 bond가 산소에 둘러 싸인 Ag^+에 의한 것(움직이기 어려운 Ag^+), 190~$115cm^{-1}$에 있고, halogen의 종류가 변한것에 대응해서 픽시 홋을 나타내고 있는 bond가 AgX_4의 존재에 의한(움직이기 쉬운 Ag^+)면으로 되어 있다. 이 라만 spectro의 결과는, 앞서 말한 전도기구의 속에, 확산로 model에 대한 유력한 지지라고 생각된다.

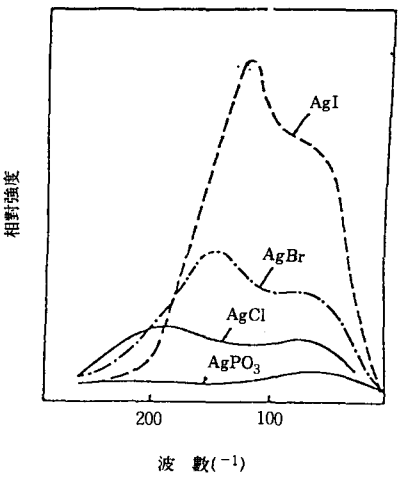

그림 9. $AgX \cdot 60AgPO_3$ 유리(mol%) 라만 스펙트럼 (X = I, Br, Cl) $1142cm^{-1}$ 관측된 ν_3PO_2의 강도를 기준해서, 상대강도로 표시

2.6 응용

결정도 포함해서 ion전도도의 응용으로서, (1)ion sensor, (2)연료전지, (3)capacity, (4)고체전지, (5)표시재료, (6) 2차전지용 정극재료 등이 생각되지만, 여기서는 고체전지에 대해 서술한다.

오래된 건전지가 액누락을 일으켜, 전지를 조합한 기기에 까지 부식이 진행되어 피해를 준 것은 누구라도 경험하고 있는 것이다. 이것은 「건」전지라고 하는 이름이 붙어 있어도 실제로는 전해질용액이 사용되어지고 있는 것의 증거이다.

뛰어난 ion 전도도를 얻으려면 이 전해질용액 대신에 사용해서, 전고체전지가 제작될 수 있게 한다. 이 고체전지는 소형, 경량, 잔수명, 액누락의 걱정이 없고, 제조행로의 간소화가 가능할 것등의 특징을 갖고 있어 정력적인 개발연구가 진행되고 있다.

초 ion 전도 glass를 전해질로한 고체전지로서는,

(−)Ag / Ag^+ Glass / I_2, C(+)

(−)LiAl/Li^+ Glass/TiS_2(+)

(−)LiAl/Li^+ Glasss/$Cu_4O(PO_4)_2$ (+)

(−)Li 박막/Li^+Glass 박막/TiS_2박막(+)

등의 조성을 가진 것이 보고되어 있다. 최후에 나타난 전지의 전해질의 부분은 6㎛, Li층은 8㎛, TiS_2층은 20㎛으로 전체로서 약 34㎛라고 하는 1장의 종이 보다도 얇은 초박형 전고체전지이다. 이 전지는, 방전만이 아니고 충전하는 것도 가능한 2차전지로서 작동하는 것도 큰 특징이다.

「그림 10」에 그 충방전특성과, 반복에 의한 성능의 변화를 나타낸다. Li^+ ion이 TiS_2층에 출입하는(Intercalation과 Deintercalation이라고 하는)것을 이용해서, 충방전을 행하고 있지만 「그림 10」의 위의 그림은 TiS_2중의 Li의 함유량을 횡축에 의해서 정전류방전을 시킨 때의 전지의 기전력의 변화를 나타내고 있다. 또 밑의 그림에서는, 2000회 충방전을 반복해도, 초기특성의 약 80%의 특성을 지니고 있는 것이 나타나 있다. 이처럼, 아주 새로운 전지가 실현되었다고 생각하는 것이 가능하다.

〈다음호에 계속〉

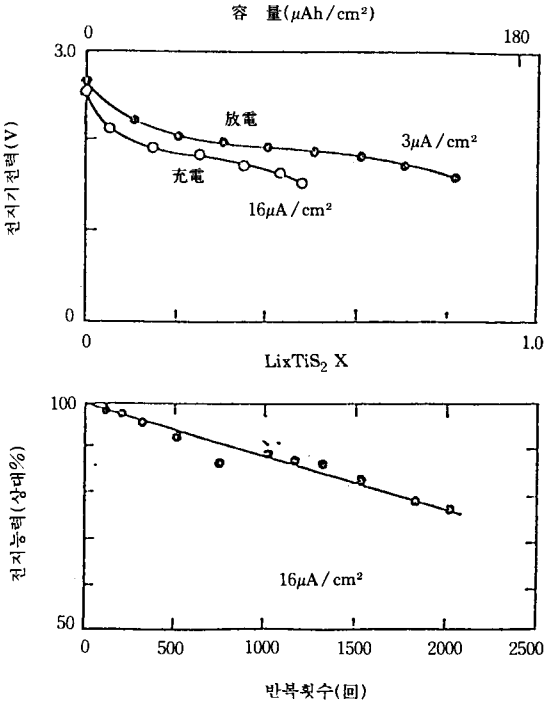

그림 10. 전고체박박 2차전지 충방선특성(전지 구성은 Li/$60Li_4SiO_4 \cdot 40Li_3 \cdot 40Li_3PO_4$/$TiS_2$)