

$(\text{Li}_{1/2}\text{La}_{1/2})_{1-y}\text{Sr}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 계의 리튬이온전도특성

정훈택

동신대학교 신소재공학부, 나주, 520-714

(1999년 3월 22일 접수)

Lithium ionic conductivity of $(\text{Li}_{1/2}\text{La}_{1/2})_{1-y}\text{Sr}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$

Hoon-Taek Chung

Division of New-Materials Engineering, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

(Received March 22, 1999)

요 약 본 연구에서는 $(\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5})_{1-y}\text{Sr}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 와 같은 조성계를 택하여 고용범위 내에서 Sr과 Mn을 변화시켜가며 이온전도도를 고찰하였다. 결과 Sr 치환의 경우 $y=0.05$ 이상에서는 전도도가 급격히 감소하였으며 이는 이온전도에 기여하는 리튬의 절대량이 감소하였기 때문인 것으로 판단된다. Mn의 경우 치환에 의한 격자상수의 변화 외에 Jahn-Teller distortion에 의하여 전도도가 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다. A-site와 B-site의 이온이 독립적으로 이온전도에 기여한다는 것을 알 수 있었으며 $x=0.0006$, $y=0.05$ 에서 이온전도도는 2.8×10^{-2} S/cm였다.

Abstract The effect of cation substitution on the ionic conductivity was studied in $(\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5})_{1-y}\text{Sr}_y\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ system. In case of Sr substitution, the ionic conductivity abruptly decreased over $y=0.05$. This may be caused by the decrease of lithium contents which contribute to lithium ionic conductivity. Jahn-Teller distortion as well as lattice parameter variation influenced the ionic conductivity in case of Mn substitution. A and B-site cations effects on the conductivities were found to be independent, and the ionic conductivity as high as 2.8×10^{-2} S/cm was obtained in $x=0.0006$ and $y=0.05$.

1. 서 론

페로브스카이트구조는 BaTiO_3 나 PZT 등과 같은 유전체나 압전체의 대표적인 구조로 알려져왔으며 이러한 재료가 부도체이므로 페로브스카이트구조의 이온전도체가 있으리라고는 예상하기 힘들었다. 하지만 1993년 페로브스카이트 구조를 하고있는 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 가 상온에서 1×10^{-3} S/cm 라는 지금까지 보고된 어떤 재료보다 리튬이온전도성이 큰 재료라는 것을 우연히 발견하였다 [1]. 그 후 이 재료를 리튬이온전지의 고체 전해질로 이용하기 위한 다양한 연구가 이루어지고 있으며 크게 다음과 같은 방향으로 연구가 이루어지고 있다. 첫째는 리튬이 인터칼레이션(intercalation)되었을 때 Ti^{4+} 의 Ti^{3+} 로의 환원이 일어나 이로인하여 전자전도성이 나타나는 문제를 해결하기 위한 연구이다 [2]. 둘째는 입자의 이온전도도는 높으나 입계의 이온전도도가 매우 낮은 문제를 해결하기 위한 연구이다 [3]. 셋째는 이온전도도를 높

이려는 시도이다 [4-5]. 일반 세라믹 재료와 마찬가지로 다양한 첨가제의 치환에 따른 이온전도도의 변화가 보고되고 있으며 치환에 의하여 이온전도도가 향상될 수 있다는 것을 확인할 수 있다. 그외에도 미세구조 연구와 같은 기초적인 분야의 연구도 상당부분 발표되고 있다 [6-8].

이온의 치환에 의한 전도도의 변화는 크게 A-site의 La의 치환에 관한 결과와 B-site의 Ti의 치환에 대한 결과로 구분할 수 있다. 지금까지의 대표적인 결과를 요약하면 다음과 같다. 먼저 La^{3+} (1.32 Å) 이온을 Pr^{3+} (1.14 Å), Nd^{3+} (1.12 Å) 및 Sm^{3+} (1.09 Å) 등과 같은 다른 란타네 이온으로 치환할 경우 이온반경이 작아질수록 이온전도도가 감소한다는 사실을 확인하였다. 또 La^{3+} 보다 이온반경이 큰 Sr^{2+} (1.44 Å)으로 치환할 경우는 전도도가 증가하다 감소하는 것으로 보고되고 있다. B-site 이온의 경우 치환되는 이온의 크기가 작아짐에 따라 이온전도성이 증가하는 것으로 보고되고 있다. 이러한 결과

를 종합하여 볼 때 A-site에는 La^{3+} 보다 이온반경이 큰 이온을 치환하고, B-site에는 Ti^{4+} 보다 이온반경이 작은 이온을 치환하는 것이 이온전도도의 향상에 적합할 것이라는 것을 유추할 수 있다. 하지만 아즈마와 같이 A-site와 B-site를 동시에 치환한 경우에 대한 연구결과 는 보고된 바가 없다.

따라서 본 연구에서는 A-site에는 La^{3+} 보다 이온반경 이 큰 Sr^{2+} 를 치환하고, B-site에는 Ti^{4+} 보다 이온반경이 작은 Mn^{4+} 를 치환함으로써 $(\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5-y}\text{Sr}_y)\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 와 같은 계를 형성하여 기대하는 바와같이 이온전도도가 증가하는 가를 확인하여 보고, 이러한 계에서의 이온전 도도에 영향을 미치는 인자에 대하여 고찰하여 보고자 한다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 고순도의 특급 시약인 Ardlich사의 Li_2CO_3 (99.997%), La_2O_3 (99.99%), SrCO_3 (99.995%), TiO_2 (99.99%) 및 Kanto Chemical사의 MnO_2 (99.9%)를 사용하여 조성비에 맞게 칭량하고 이들을 에탄올을 사용하여 마노유발에서 혼합하였다. 이 혼합물을 850°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 ton/cm^2 의 압력으로 성형하였으며 소결은 $1270\text{--}1320^\circ\text{C}$ 의 범위에서 1시간 행하였다. X-선 회절분석은 소결된 시편을 분말로 만들어 10° 에서 80° 의 2θ 범위에서 0.05° 간격으로 행하였으며, 시편의 양면에 금 전극을 sputtering한 후 Impedance Analyzer (HP4192a)를 사용하여 complex impedance를 측정하였다. 이때 시편의 두께는 0.8 mm이고 전극의 직경은 0.6 mm였다. 시편의 미세구조는 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 A-site의 $(\text{Li}_{1/2}\text{La}_{1/2})$ 를 Sr로 0.05 mol 치환한 경우 Mn 치환에 따른 XRD pattern의 변화를 나타낸 그림이다. Mn의 치환량을 0.001 mol 이하로 한 것은 그 이상 치환하였을 때 이차상이 나타나기 때문이다. Fig. 2는 Sr이 0.2 mol인 경우의 XRD pattern으로 이 경우 역시 단일상의 페로브스카이트 구조를 형성하고 있다는 것을 알 수 있다. Fig. 3은 Mn의 치환량에 따른 격자상수 변화를 나타낸 그림이다. 치환량에 따른 격자상수의 변화

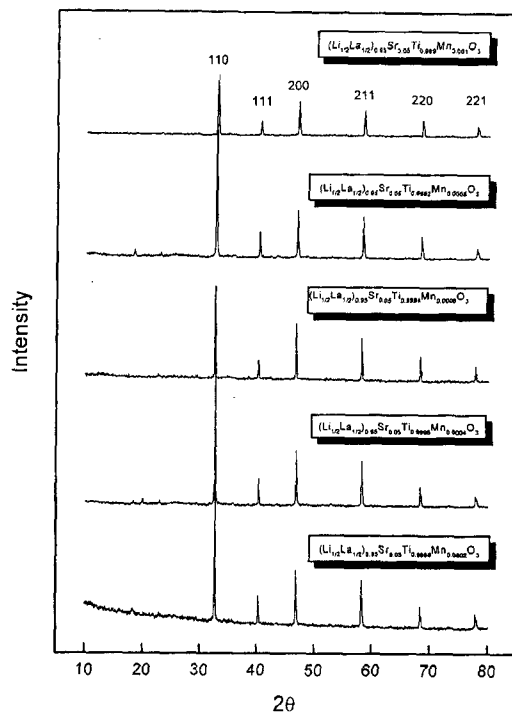


Fig. 1. XRD patterns of $(\text{Li}_{1/2}\text{La}_{1/2})_{0.95}\text{SrTi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ system.

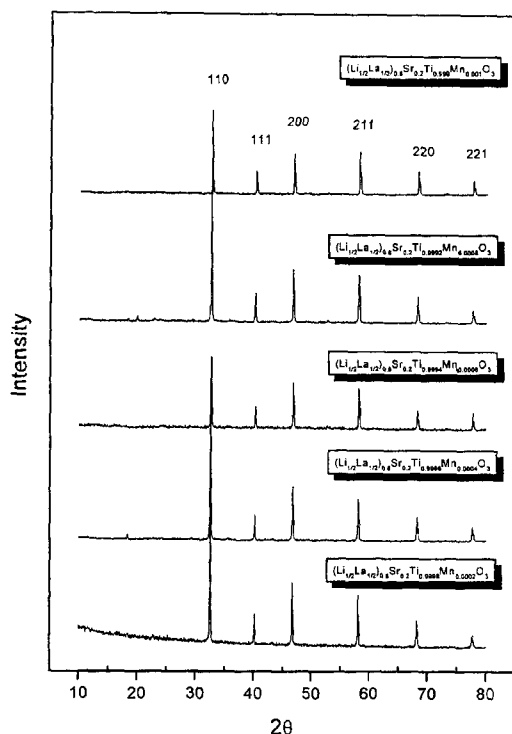


Fig. 2. XRD patterns of $(\text{Li}_{1/2}\text{La}_{1/2})_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ system.

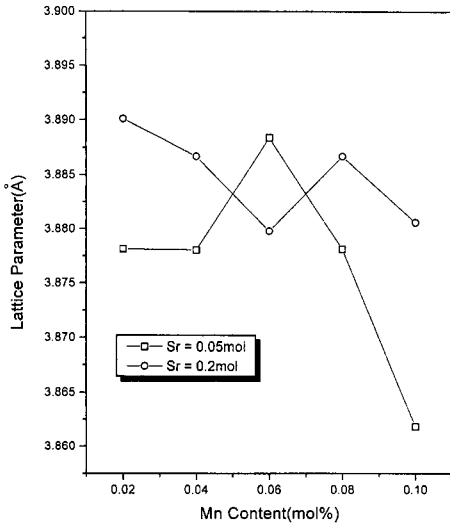


Fig. 3. Lattice parameter variation of (Li_{1/2}La_{1/2})_{0.95}Sr_{0.05}Ti_{1-x}Mn_xO₃ and (Li_{1/2}La_{1/2})_{0.8}Sr_{0.2}Ti_{1-x}Mn_xO₃ system.

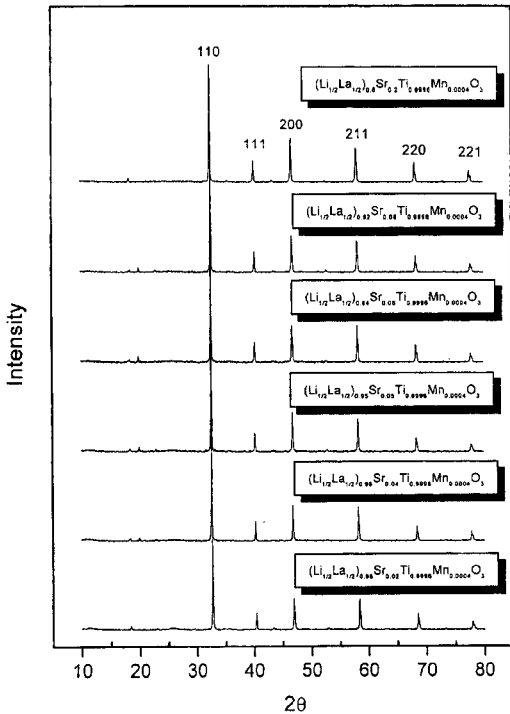


Fig. 4. XRD patterns of (Li_{1/2}La_{1/2})_{1-x}Sr_xTi_{0.9996}Mn_{x0.0004}O₃ system.

에 규칙성이 없다는 것을 알 수 있다. 6배 위에서의 이온 반경만을 고려할 때 Mn⁴⁺의 경우 이온반경이 0.54 Å로 Ti⁴⁺의 0.605 Å 보다 작으므로 치환에 따라 격자상수가 감소할 것으로 예상된다. 하지만 격자상수 감소하지 않

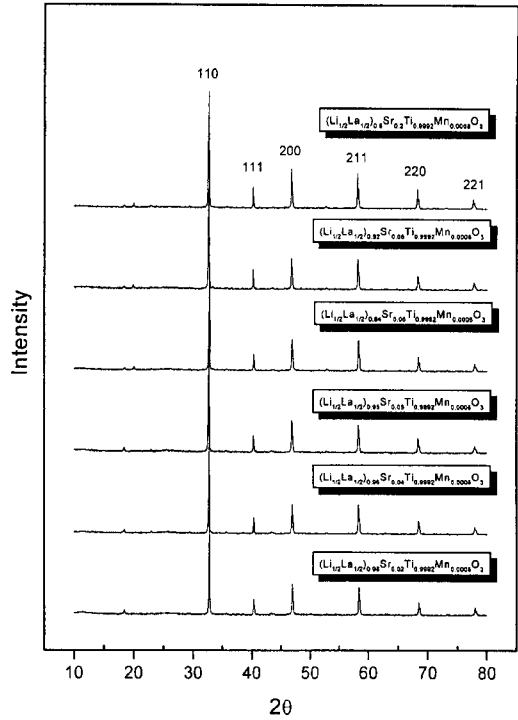


Fig. 5. XRD patterns of (Li_{1/2}La_{1/2})_{1-x}Sr_xTi_{0.9992}Mn_{x0.0008}O₃ system.

는다는 것은 망간이온이 Mn⁴⁺로만 존재하는 것이 아니라 일부는 Mn³⁺로도 존재하는 것을 의미한다고 할 수 있다. Mn³⁺의 경우 최외각 전자가 4d⁵로 에너지상태에 따라 이온반경이 달라진다. 낮은에너지 상태의 경우 이온반경이 0.58 Å이나 Jahn-Teller 변형을 일으키는 높은 에너지상태의 경우 0.65 Å이다. 따라서 격자상수의 변화로부터 Mn이 Mn⁴⁺ 뿐만아니라 Mn³⁺로도 존재한다는 것을 알 수 있으며 이들간의 비가 치환량이나 격자상태에 따라 달라지는 것이 아닌가 유추된다. Fig. 4와 Fig. 5는 각각 Ti를 Mn으로 0.0004 mol과 0.0008 mol 치환한 경우의 Sr의 변화에 따른 XRD pattern이다. 단일상의 페로브스카이트 구조를 형성하고 있다는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 6은 대표적인 시편의 미세구조사진으로 입자크기가 조성에 따라 큰 변화가 없으므로 미세구조가 전도도에 미치는 영향은 미미할 것이라는 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 입자부분의 복소임피던스 특성을 나타낸 것이고 이로부터 이온 전도도를 계산하면 Fig. 8과 같다. Sr의 경우 다른 조성계에서와 같이 본 조성계에서도 역시 0.05 mol 치환할 때 까지는 전도도가 증가하였으나 그 후에는 전도도가 감소한다는 것을 알 수 있다. Inagum 등은 Sr의 치환에 따른 이온전도도의 증가는

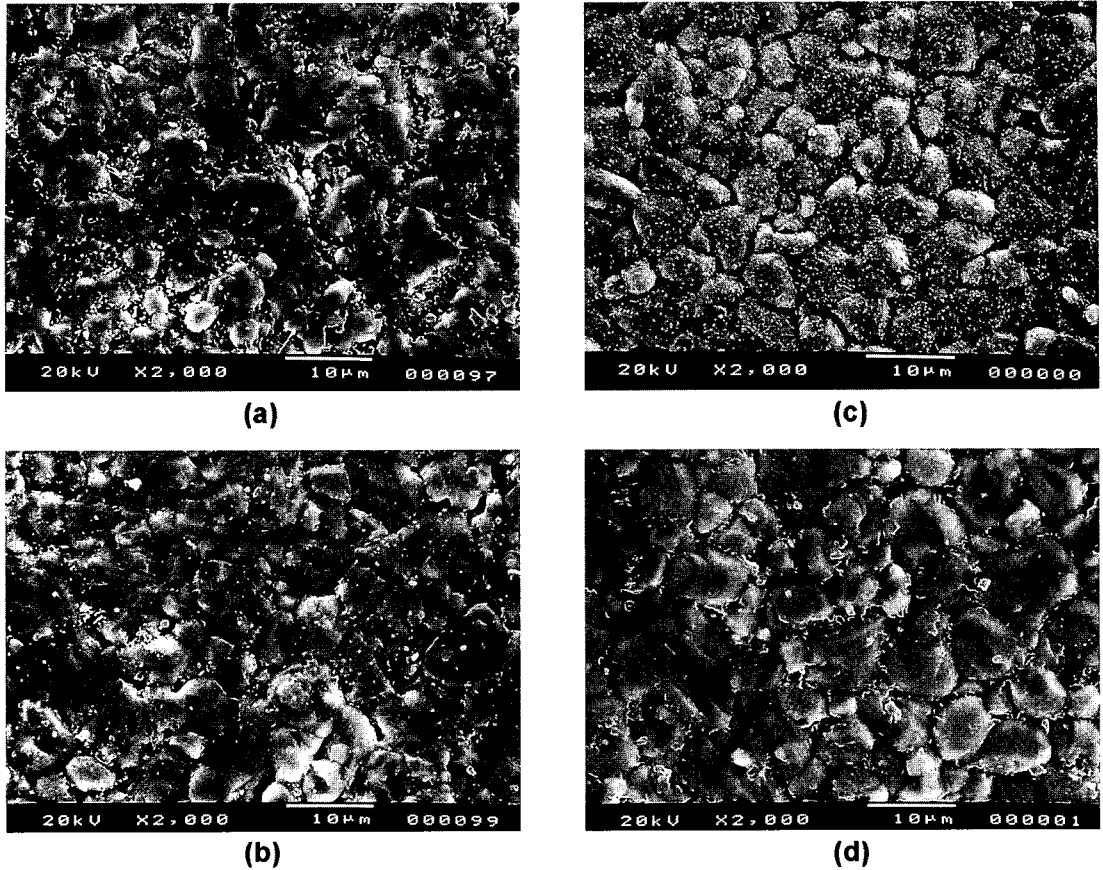


Fig. 6. SEM micrographs of (a) $(\text{Li}_{1/2}\text{La}_{1/2})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ti}_{0.999}\text{Mn}_{0.001}\text{O}_3$ (b) $(\text{Li}_{1/2}\text{La}_{1/2})_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_{0.999}\text{Mn}_{0.001}\text{O}_3$ (c) $(\text{Li}_{1/2}\text{La}_{1/2})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ti}_{0.9994}\text{Mn}_{0.0006}\text{O}_3$ (d) $(\text{Li}_{1/2}\text{La}_{1/2})_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_{0.9994}\text{Mn}_{0.0006}\text{O}_3$.

La^{3+} 보다 이온반경이 큰 Sr^{2+} 를 치환함으로써 격자상수가 증가하여 병목(bottleneck)의 크기가 커졌기 때문이라고 설명하였으며, 전도도가 감소하는 것은 Sr의 치환에 따라 전도에 참여하는 리튬의 양이 감소하였기 때문에 즉 리튬의 농도가 감소하여 전도도가 감소하는 것으로 보고하고 있다[2]. 하지만 전도도를 나타내는 $\sigma = |e|n\mu$ 식에서 알 수 있듯이 농도가 감소하더라도 mobility는 격자상수 증가에 의하여 증가할 것이므로 이러한 설명에 모순이 있다는 것을 알 수 있다. Kawai 등은 리튬의 양이 특정 값보다 작아질 경우 전도도가 급격히 감소한다는 사실을 보고하고 있다[9]. 따라서 이러한 사실들로부터 리튬의 전도가 리튬의 양에 따라 선형적으로 변하는 것이 아니라 특정 값 이하에서는 급격히 떨어지는 것으로 판단된다. 즉 포코레이션 이론에 따라 리튬이온의 전도가 잘 일어나기 위하여는 절대량 이상의 리튬이 필요한 것이 아닌가 판단된다. 이러한 경향은 Mn의 치환량에 상관없이 일어났으며 이로부터 Sr의 치

환에 의하여 야기되는 격자의 변화보다는 리튬의 농도가 전도도에 더 큰 영향을 미치는 인자라는 것을 알 수 있다.

Mn의 경우 치환량에 따른 전도도의 변화가 단순하지 않다는 것을 알 수 있다. Mn 치환의 경우 Sr 치환의 경우와는 다르게 치환에 따른 리튬 농도의 변화가 없으므로 치환에 의한 이온전도도의 변화는 치환에 의한 격자의 변화에 의한 것이라고 생각할 수 있다. 이온전도의 경우 격자의 빈공간을 따라 이온이 이동하는 것이므로 격자상수나 격자의 외곡이 이온전도에 큰 영향을 미친다. 이 재료의 경우 이온전도가 일어나기 위하여는 이온이 격자간의 병목(bottleneck)을 통과하여야 하며 이 병목은 격자상수에 비례하는 것으로 보고되고 있다. 따라서 격자상수와 이온전도도가 비례할 것으로 예상되었으나 결과는 그렇지 않다는 것을 알 수 있다. 이는 Mn^{3+} 가 높은 에너지 상태에 있을 때 Jahn-Teller distortion에 의한 격자의 변형을 일으키며 이로인하여 이온전도도가

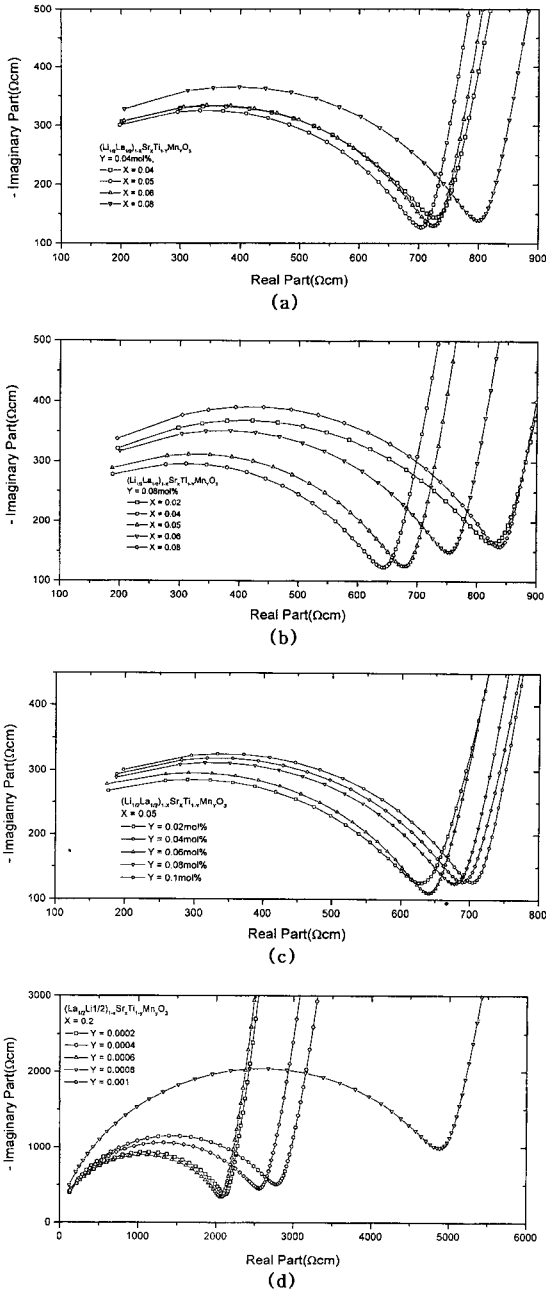


Fig. 7. Complex impedance plots of the bulk parts for (a) $(\text{Li}_{1/2}\text{La}_{1/2})_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.9996}\text{Mn}_{0.0004}\text{O}_3$ (b) $(\text{Li}_{1/2}\text{La}_{1/2})_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.9992}\text{Mn}_{0.0008}\text{O}_3$ (c) $(\text{Li}_{1/2}\text{La}_{1/2})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (d) $(\text{Li}_{1/2}\text{La}_{1/2})_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$.

영향을 받는 것으로 판단된다. Mn의 이러한 효과는 다른 조성계에서도 관찰되고 있다[5]. Mn 치환의 경우 0.06 mol%를 치환한 경우가 이온전도도가 2.8×10^{-2} S/cm로 가장 높았으며 이는 지금까지 보고된 조성계 중에

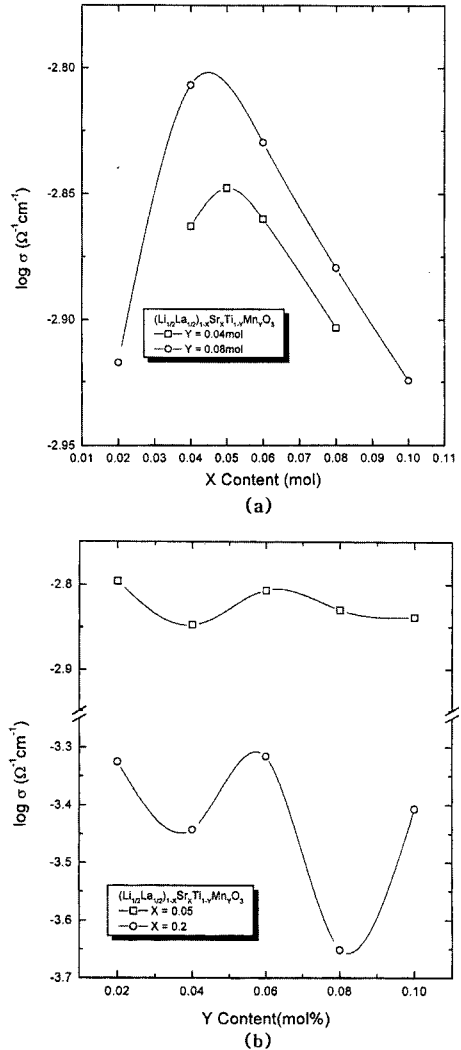


Fig. 8. Ionic conductivities for (a) $(\text{Li}_{1/2}\text{La}_{1/2})_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.9996}\text{Mn}_{0.0004}\text{O}_3$ and $(\text{Li}_{1/2}\text{La}_{1/2})_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{0.9992}\text{Mn}_{0.0008}\text{O}_3$ (b) $(\text{Li}_{1/2}\text{La}_{1/2})_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ and $(\text{Li}_{1/2}\text{La}_{1/2})_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$.

서는 가장 높은 이온전도도를 나타내는 계라는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

$(\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5-y}\text{Sr}_y)\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ 와 같은 조성계에서 A-site 의 Sr과 B-site의 Mn은 각각 독립적으로 이온전도에 영향을 미친다는 것을 알 수 있었으며 Sr의 경우 격자상수의 변화보다는 치환에 의한 리튬의 농도변화가 전도도 변화에 더 큰 영향을 미치는 것으로 판단되었다. Mn의

경우 Jahn-Teller distortion이 전도도에 영향을 미쳤으며 $x = 0.0006$, $y = 0.05$ 일 때 2.8×10^{-2} S/cm라는 높은 리튬이온전도도를 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1997년 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] Y. Inaguma, L. Chen, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, M. Ikuta and M. Wakihara, Solid State Commun. 86 (1993) 689.
- [2] Y. Inaguma, L. Chen, M. Itoh and T. Nakamura, Solid State Ionics 70/71 (1994) 196.
- [3] J.G. Kim, H.T. Chung and H.G. Kim, J. of Materials Science Letters, in press.
- [4] M. Itoh, Y. Inaguma, W.H. Jung, L. Chen and T. Nakamura, Solid State Ionics 70/71 (1994) 203.
- [5] H.T. Chung, J.G. Kim and H.G. Kim, Solid State Ionics 107 (1998) 153.
- [6] H.T. Chung and D.S. Jeong, Solid State Ionics in press.
- [7] A. Varez, F. Garcia-Alvarado, E. Moran and M.A. Alario-Franco, J. of Solid State Chemistry 118 (1995) 78.
- [8] A.D. Robertson, S. Garcia Martin, A. Coats and A.R. West, J. Mater. Chem. 5 (1995) 1405.
- [9] H. Kawai, J. Kueano, J. Electrochem. Soc. 141(7) (1994) L78.