

(Li_{0.5}La_{0.5})Ti_{1-x}M_xO₃ (M=Sn, Mn, Ge) 계의 결정구조가 리튬이온
전도특성에 미치는 영향에 관한 연구

정훈택, 김진균[†], 김호기[†], 박은성[†], 이주성[†]

동신대학교 세라믹공학과

[†]한국과학기술원 재료공학과

[†]한양대학교 공업화학과

1. 서론

최근에 높은 에너지 밀도의 전지와 화학 센서로의 응용을 위하여 또한 전도 메카니즘에 대한 흥미로 인하여 리튬이온 전도 고체 전해질에 대한 연구가 진행되어왔다. 특히 전지로의 응용은 상당히 매력적인데 리튬의 높은 환원 전위 ($E^\circ = -3.045 \text{ V}$) 와 가벼운 무게 때문에 리튬을 기초로한 전지는 높은 에너지 밀도와 높은 전압을 가지고 있다.

리튬 이차전지에 사용되는 대부분의 양극재료는 hexagonal-layered 구조이거나 spinel 구조이다. 많은 양극재료가 poor 한 전자 전도체이며, 예로서 가장 증진된 LiMn₂O₄ 의 전자 전도도는 상온에서 $1.4 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ 이다 [1]. 실제로, graphite 나 carbon black 같은 전자 전도체를 양극재료에 10 에서 50% 가량 혼합하여야만 한다 [2]. 그 결과로 전지의 에너지 밀도는 감소하게 된다. 그러므로, 높은 이온 전도도와 전자 전도도를 가진 양극재료가 큰 에너지 밀도를 가진 이차전지를 위해 필요하게 되었다.

페로브스카이트 산화물, ABO₃ 에서의 리튬이온 전도에 대한 몇가지의 연구가 진행되어 왔다. Latie et al. [3] 은 A-site deficient 페로브스카이트 Ln_{1/2}Li_xNb_{1-x}Ti_xO₃ (Ln = La, Nd and $x \leq 0.1$) 에서의 리튬이온 전도도를 관찰하였다. Inaguma et al. 은 페로브스카이트 구조를 가진 lanthanum lithium titanate 가 상온에서 10^{-3} Scm^{-1} 정도의 높은 이온 전도도를 가진다고 보고하였다 [4-6]. 이러한 높은 이온 전도도는 리튬이 점유하고 이동하기위한 A-site 에서의 많은 공공과 equivalent site 의 존재에 기인한다고 하였다. 따라서 리튬과 공공의 함량은 전도도에 크게 영향을 미치며, 예로써 (La_{2/3-x}Li_{3x}□_{1/3-2x})TiO₃ 에서 전도도는 리튬의 함량에 따른 포물선 형태를 나타내며 최대값을 가진다 [6]. 또한 열용량과 전기계수가 측정되었으며 리튬이온의 위치적인 무질서가 없어지는 것에 기인한 glass transition 이 $T_g = 102 \pm 2\text{K}$ 에서 관찰

되었다. 이것으로 리튬이온의 위치적인 무질서와 높은 이온 전도도와와의 관계를 설명하였다 [7]. "bottleneck" 이라는 가장 작은 interstitial passageway 가 두 개의 이웃한 A-site 사이의 공간에 존재하며 이것은 네 개의 산소이온에 의해 둘러싸여 있다. La 이온에 비해 작은 이온 반경의 다른 Lanthanide 이온 (Ln = Pr, Nd, Sm) 의 치환은 이온 전도도의 감소를 초래하였다 [8]. 반면에 $La_{1/2}Li_{1/2}$ 대신에 큰 이온 반경의 Sr 이온의 치환은 이온 전도도의 증가를 가져왔다 [6]. lanthnum lithium titanate 에 압력을 인가한 경우에는 이온 전도도가 감소하는 경향을 나타내었으며 치환의 효과에 비해 그리 크게 나타나지 않았다 [9]. 이러한 결과는 A-site 공간의 수축은 bottleneck 크기의 감소를 초래하고 이로 인하여 A-site 공공을 통한 리튬이온의 이동은 방해받을게 된다. 반면에 A-site 공간의 팽창은 bottleneck 크기의 증가를 초래하고 이로 인하여 리튬이동은 촉진된다. 또한 percolation theory 에 의해 리튬이온과 공공의 함량이 0.312 이상일 때 높은 이온 전도도를 나타낸다고 보고하였다 [10]. 이러한 lanthanum lithium titanate 은 리튬이온이 insertion 될 때의 급격한 전자 전도도의 증가로 인하여 높은 이온 전도도와 높은 전자 전도도를 가짐으로써 양극재료로의 가능성을 보여주고 있다 [5]. 이에 lanthanum lithium titanate 의 B-site 를 Sn, Mn, Ge 의 치환에 따른 이온 전도도의 변화와 양극재료로의 특성을 살펴보고자 한다.

2. 실험 방법

La_2O_3 (4N), Li_2CO_3 (4N), TiO_2 (4N), SnO_2 (3N), GeO_2 (4N), MnO_2 (4N) 의 시약이 사용되었으며 마노유발에서 에탄올과 함께 혼합하였다. 화학양론적으로 혼합된 분말을 850°C 에서 10 시간 하소한 후 grinding 처리를 하고 다시 850°C 에서 10 시간 하소를 하였다. 하소한 분말을 40MPa 의 압력을 가하여 직경 8mm, 두께 1mm 의 pellet 을 만들어 1290°C 에서 7 시간 유지하고 로 냉을 하여 소결을 행하였다.

상동정과 격자상수의 결정은 Rigaku X-ray 회절기를 사용한 Cu K α 선은 이용하여 분말 X-ray 회절법에 의해 행하였다. 격자상수의 정확한 측정을 위하여 실리콘 분말 (5N) 이 내부 표준시료로 사용되었다.

시편의 리튬이온 전도도를 측정하기 위하여 Au electrode 를 sputtering 을 하였으며, 5Hz 에서 13MHz 범위에서 측정가능한 HP 4192A impedance analyzer 를 이용한 a.c. 임피던드 분석법에 의하여 리튬이온 전도도를 측정하였다.

양극으로의 특성을 측정하기 위하여 다음과 같이 전지를 구성하여 충방전 실험을 행하였다.



충방전 실험은 TOSCAT-3000U를 이용하였으며 실험온도는 25°C 이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 결정학적 특성 고찰

먼저 XRD를 이용하여 고용한계를 알아보았다. SnO_2 의 경우 0.1 mol%를 치환하여도 2차상이 형성되지 않았으나 MnO_2 의 경우 0.01 mol% 이상을 치환한 경우 2차상이 형성되었다. 따라서 각각 0.02 mol% 와 0.002 mol% 간격으로 치환량을 변화시켜가며 특성변화를 연구하였다. GeO_2 의 경우 MnO_2 를 치환한 경우와 특성을 비교하기 위하여 MnO_2 와 같은 mol%로 치환하였다. 각각의 경우 대표적인 XRD pattern을 그림 1에 나타내었다. 격자상수를 보정하기 위한 Si 분말(99.999%)의 peaks 과 초격자구조에 의한 broad 하고 강도가 작은 peaks 이 관찰되는 것을 알 수 있다. 첨가제의 치환에 의하여 초격자구조의 변화는 관찰되지 않고 있으며 2차상 역시 관찰되지 않는다는 것을 알 수 있다.

그림 2는 첨가제의 치환에 따른 격자상수의 변화를 나타낸 그림이다. Sn^{4+} 의 경우 최외각 전자가 $4d^{10}$ 이며 따라서 octahedral site에서 sphere 형태를 갖을 것이다. 산소에 의한 6 C.N의 경우 이온 반경이 0.69Å로 Ti^{4+} 의 0.605Å보다 크며 따라서 그림 2에서 나타난 것과 같이 치환량이 증가함에 따라 격자상수가 증가하는 것을 알 수 있다. Ge^{4+} 의 경우도 최외각 전자가 $3d^{10}$ 으로 sphere 형태를 갖을 것이며 6 C.N의 경우 이온 반경이 0.54Å으로 Ti^{4+} 의 이온 반경보다 작아 치환량에 따라 격자상수가 감소하는 것을 알 수 있다 [11]. Mn은 MnO_2 의 형태로 첨가하였으며 따라서 valence state가 Mn^{4+} 일 것으로 예상되었다. Mn^{4+} 의 경우 최외각 전자가 $3d^3$ 이며 따라서 3개의 전자가 octahedral crystal field의 낮은 에너지 state인 t_{2g} 의 3개의 d_{xy} , d_{xz} , d_{yz} 를 차지할 것이다. 이 경우 역시 이온은 대칭성이 높은 형태를 갖을 것이라는 것을 예상할 수 있으며 격자의 distortion을 유발시키지 않을 것이다. 따라서 Mn^{4+} 의 이온 반경이 Ge^{4+} 와 같은 0.54Å인 것을 생각할 때 치

환에 따라 그림 2 에서와 같이 격자상수가 증가하는 것을 설명하기가 어렵다. 이는 다음과 같이 설명이 가능하다. Mn 의 경우 다양한 valence state 가 존재하며 비록 MnO_2 로 표시되기는 하나 Mn^{3+} 도 상당량 존재할 것으로 예상할 수 있다. Mn^{3+} 의 경우 최외각 전자가 $4d^4$ 이며 이 때 d 궤도에 4개의 전자를 갖게 된다. 이 경우 low spin 상태도 될 수 있고 high spin 상태도 될 수 있다. low spin 상태의 경우 이온 반경이 0.58 \AA 이고 high spin 상태의 경우 이온 반경이 0.65 \AA 일 뿐아니라 Jahn-Teller effect 에 의한 격자의 distortion 도 나타내게 된다. 따라서 Mn 의 치환에 의한 격자상수의 증가로부터 미루어볼 때 Mn 의 상당량이 high spin 상태의 Mn^{3+} 상태로 존재할 것이라 판단할 수 있다.

3.2 Ionic Property

그림 3 은 lanthanum lithium titanate 에 Au-sputtered electrode 를 사용한 impedance plot 을 나타내고 있다. 이러한 임피던스 plot 에서 재료내에 세가지 분극기구가 나타나고 있음을 알 수 있으며 첫째, 입자 (grain) 자체의 순수한 polarization 이고, 둘째는 전해질의 입계에 의한 polarization 이며, 셋째는 전극에 의한 polarization 이다. 여기에서 리튬이온의 전도기구를 살펴보기 위하여 치환에 따른 입자 자체의 순수한 polarization 만을 살펴본다면, 그림 4(a) 에서 Ti 자리에 이온 반경이 큰 Sn 으로 치환한 경우의 impedance plot 을 나타내고 있다. Sn 의 치환량이 점차적으로 증가함에 따라 grain 의 resistivity 는 증가하는 경향을 나타내고 있었다. 그림 4(b), (c) 는 Ti 자리에 작은 이온 반경의 Mn, Ge 을 각각 치환하였을 경우의 impedance plot 을 나타내고 있으며 Mn, Ge 의 치환량이 증가할수록 grain 의 resistivity 는 점차적으로 감소하는 경향을 나타내고 있었다. 위의 결과를 grain 의 리튬이온 전도도와 치환량의 관계로 재 plot 하여 그림 5 에 나타내었다. 앞의 격자상수의 변화와 이러한 리튬이온 전도도의 관계에서 리튬이온 전도기구를 살펴보면,

$$\sigma = n \cdot |e| \cdot \mu = A n e^2 r^2 \frac{v}{kT} \exp\left(-\frac{4G}{kT}\right) \quad (1)$$

에서 앞서의 연구자들은 격자의 팽창 (리튬이온이 이동할 수 있는 A-site vacancy 와 equivalent site 의 공간은 격자상수³ 에 비례한다.) 은 리튬이온의 mobility 의 증가를 초래하여 이온 전도도가 증가한다고 하였으나 Sn 의 치환량이 증가함에 따라 격자의 팽창을 초래하나 실제 이온 전도도가 감소하였으며 Ge 의 치환량이 증가함에 따라 격자의 축소를 가져왔으나 이온 전도도는 증가하는 경향을 나타내고 있었다. 이러한 결과로부터 리튬이온 전도에서

리튬이온의 mobility 에 영향을 미치는 다른 기구가 존재한다고 생각되어진다. 이에 리튬이온의 mobility 의 변화를 살펴보기 위하여 식 (1) 로부터 이온 전도도와 온도의 관계로부터 activation energy 를 구하여 그림 6 에 나타내었다. 그림 6 에서 살펴보면 Sn 의 치환은 activation energy 이 증가하였으며 Mn, Ge 의 치환은 activation energy 가 감소하는 것을 알 수 있었다.

3.3 전지특성

그림 7 은 충방전 작업전위 0.7 - 2.1V (Li+/Li), 충방전 전류밀도 0.2mA/cm² 하에서의 충방전 실험 결과를 나타내고 있다. 전도체로 4% acetylene black을 첨가하였으며 binder 로 8% 의 PVDF를 첨가하여 측정하였다. open-circuit voltage(OCV) 가 거의 3V에서 나타나고 있었으며 Mn을 치환한 경우가 특성이 우수할 것으로 생각되었으나 실제로는 Mn < Sn < Ge 의 순으로 특성이 우수하였으며 Ge을 치환한 경우 충방전 용량이 150mAh/g 이상의 값을 가졌다

4. 결론

- 1) Lanthanum lithium titanate 에 B-site 의 Ti ion 대신에 Sn, Mn, Ge ion 의 치환으로부터 리튬이온의 mobility 에 영향을 미치는 factor 로서 리튬이온이 이동하기 위한 공간의 크기 이외에 다른 인자가 존재함을 알 수 있었다.
- 2) Lanthanum lithium titanate 에 Ge 0.01 mol%를 첨가하였을 경우 가장 좋은 grain conductivity를 나타내었으며 그 값은 $1.2 \times 10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ 이었다.
- 3) 또한 충방전 특성 역시 Ge을 첨가한 경우가 가장 좋았으며 충방전 용량은 150mAh/g 이상의 값을 나타내었다.

참고문헌

- [1] L. Chen and J. Schoonman, Solid State Ionics 67 (1993) 17.
- [2] N. Kumagai, S. Tanifuji and K. Tanno, J. Power Sources 35 (1991) 313.
- [3] L. Latie, G. Villeneuve, D. Conte and G.L. Flem, J. Solid State Chem. 51 (1984) 293.
- [4] A.G. Belous, G.N. Novitskaya, S.V. Polyanetskaya and Yu.I. Gornikov, Izv. Akad. Nauk SSSR, Nerog. Mater. 23 (1987) 470.

- [5] Y. Inaguma, L. Chen, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, M. Ikuta and M. Wakihara, Solid State Commun. 86 (1993) 689.
- [6] Y. Inaguma, L. Chen, M. Itoh, T. Nakamura, Solid State Ionics 70/71 (1994) 196.
- [7] M. Oguni, Y. Inaguma, M. Itoh, T. Nakamura, Solid State Commun. 91 (1994) 627.
- [8] M. Itoh, Y. Inaguma, W.H. Jung, L. Chen and T. Nakamura, Solid State Ionics 70/71 (1994) 203.
- [9] Y. Inaguma, J. Yu, Y. Shan, M. Itoh and T. Nakamura, J. Electrochem. Soc. 142 (1995) L8.
- [10] Y. Inaguma, Y. Matsui, Y. Shan, M. Itoh, T. Nakamura, Solid State Ionics 79 (1995) 91.
- [11] R.D. Shannon, Acta Crystallogr. A32 (1976) 751.

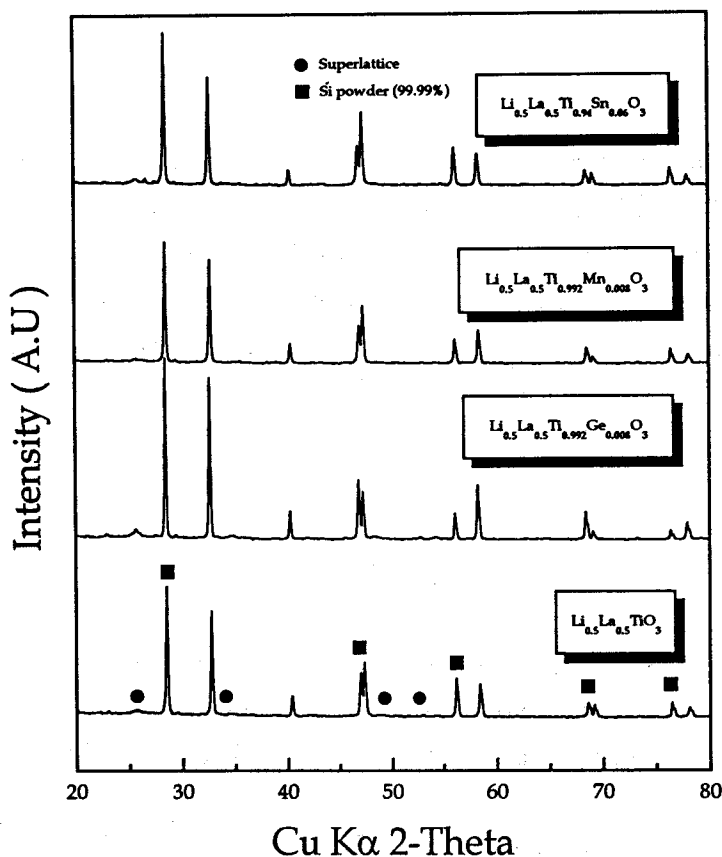


그림 1. $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 에 Sn, Mn, Ge 치환에 따른 분말 X-ray 회절 무늬

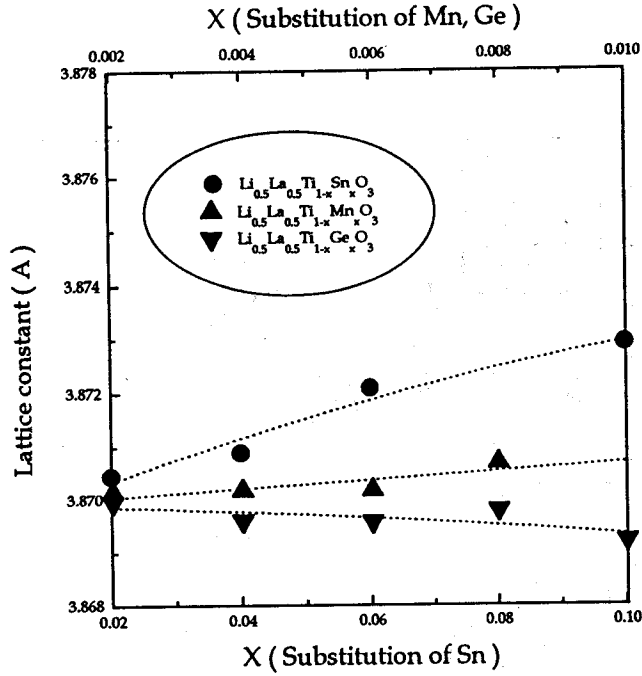


그림 2. $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 에 Sn, Mn, Ge 치환량의 변화에 따른 격자 상수의 변화

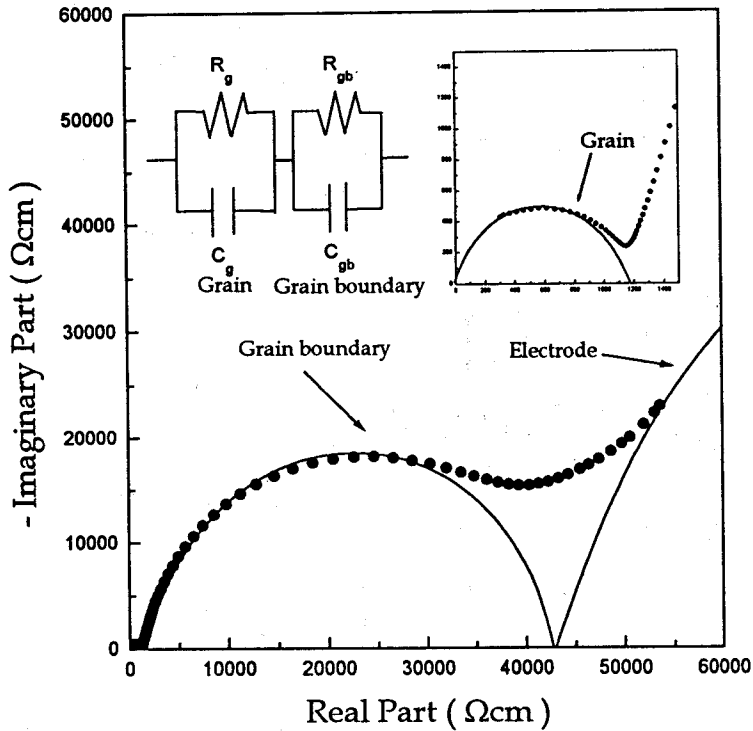


그림 3. Sputtered Au 전극을 가진 lanthanum lithium titanate 에 대한 복소 임피던스와 그에 대한 등가회로 분석

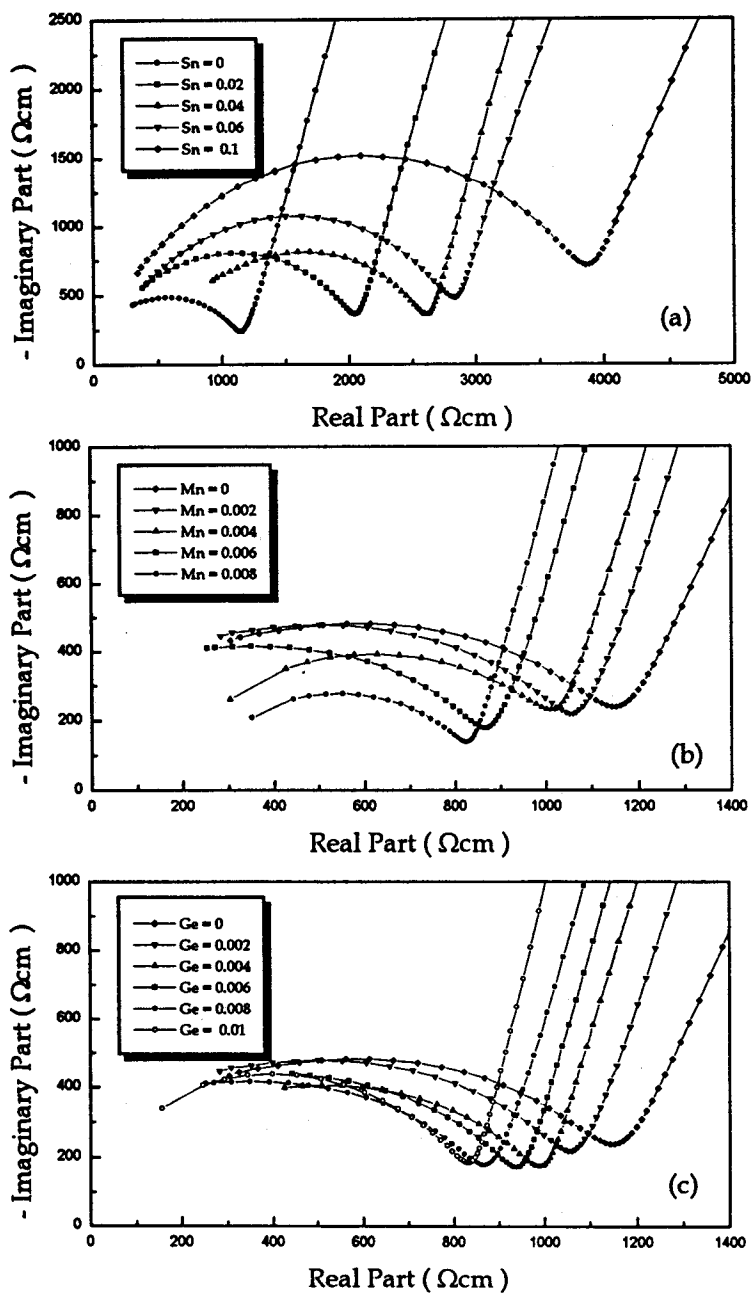


그림 4. $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 에 Sn, Mn, Ge 치환량의 변화에 따른 복소 임피던스 변화

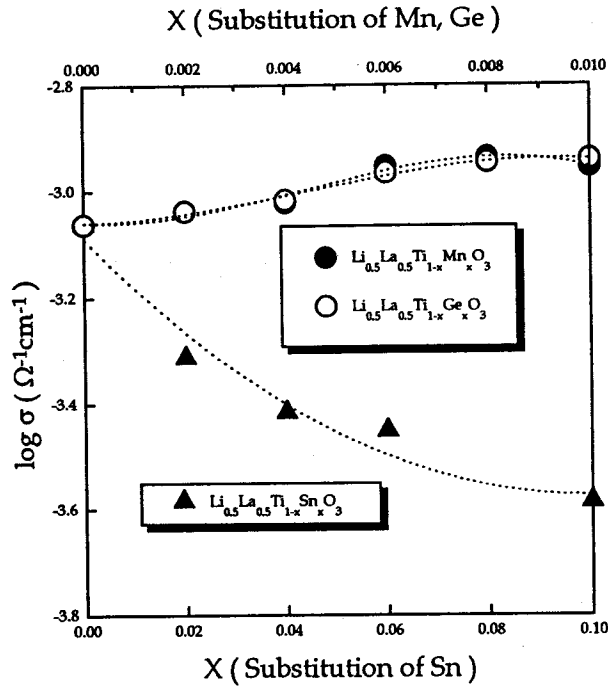


그림 5. $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 에 Sn, Mn, Ge 치환량의 변화에 따른 ionic conductivity 의 변화

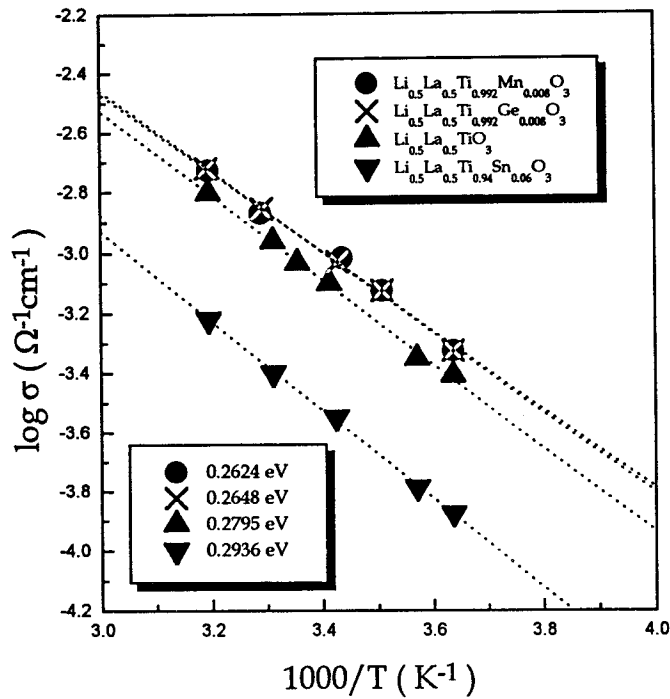


그림 6. $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 에 Sn, Mn, Ge 치환과 온도에 따른 ionic conductivity 의 변화와 activation energy 의 변화

