〈技術資料〉

초이온 전도성 유리

Superionic conducting glass

姜 元 浩*
Kang, Won Ho

1. 서론

〈유리는 전기 절연물이다〉라고 보편적으로 알려진 상식이다. 그러나 최근 이 상식을 파괴하고 전해질 용액에 침적하면 상당히 높은 이온 전도도를 갖는 〈초이온 전도성 유리(Superionic conducting glass)〉가 합성되여 새로운 기능성 유리로서 주목받고 있다.

실제로 높은 이온 전도도를 갖는 초이온 전도성 유리와 전해질 용액의 비교를 〈표1〉에 나타내고 있다. 이온 전도도는 보통 소다 석회 유리가 10^{-13} Scm^{-1} 정도이나 초이온전도성 유리는 표에 보는 바와 같이 10^{-2} Scm^{-1}의 높은 전도도를 가진다. 이는 염화나트륨(NaCl)이나 질산은($AgNO_3$)의 5% 수용액과 같은 전도도를 갖는 것이다.

표1. 초이온 전도성 유리의 예

5% NaCl 수용액	6×10^{-2}
5% $AgNO_3$ 수용액	2×10^{-2}
75AgI 25Ag_2MoO_4유리(mol%)	1.1×10^{-2}
80AgI 20Ag_3POI_4유리(mol%)	1.2×10^{-2}
Soda-lime 유리	3×10^{-13}

융점보다 낮은 온도에서 높은 이온 전도도를 나타내는 고체는 일반적으로 고체 전해질(Solid electrolyte)로 불리지만, 최근에는 초이온 전도체(Superionic conductor)라고도 불리워진다. 주요 연구 대상이 되고 있는 고체 전해질은 β-alumina, α-AgI, stabilized ZrO_2 등의 결정계와 B_2O_3, P_2O_5, SiO_2 등을 유리 형성제로 하는 유리계와 PEO(polyethylene oxide)를 중심으로 하는 고분자계이다. 고체 전해질에 대한 가장 기본적 연구 과제는 온도에 따른 이온 전도도의 변화를 조사하여 물성을 연구하는 것 뿐만 아니라 상온에서 보다 나은 이온 전도체를 발견 혹은 합성하는 것이다.

1973년 Kunze가 결정의 고체 전해질을 연구하다 유리질의 고체 전해질을 우연히 발견하게 되어 유리상의 고체 전해질의 연구의 발단이 되었다. 고체 전해질은 초이온 전도체이고 통상은 결정을 가리키는 것이 많고 이에 반하여 유리질의 전해질을 초이온 전도 유리라고 지칭한다. 이 발견은 glass 내에서의 전도 기구에 관한 새로운 가설의 진보를 자극하였다. 그 이후로, 고체 상태의 이온 기구에 대한 관심이 더 넓게 유지되어 왔고, 다양한 기술 장치로 유리, 결정과 고분자계의 전해질에 대한 가능성이 나타나고 있다.

결정중에는 가동 이온으로 빠른 하전체로는 Ag^+, Cu^+, Li^+, Na^+, H^+ 등의 양이온이 있으며 F^-, O^{2-} 등의 음이온이 알려져 있다. 음이온은 고온에서 높은 전도성을 나타내지 않고, 이온 반경이 작은 1가의 양이온이 주요 하전체로

*요업 기술사, 공학박사, 단국대학교 신소재연구소 소장, 재료공학과 교수

서 관심이 커지고 있다. 그중 Ag^+의 초이온 전도 유리와 최근에는 Li^+를 주요 하전체로 하는 전도성 유리에 대한 관심이 고도되고 있다.

유리 전해질은 넓은 조성 범위에서 제조할 수 있으므로 물성을 조절할 수 있고, 물리적으로 등방성이며, 입계(grain boundary)가 없이 bulk 형태로 제조가 가능하고, 나아가서 여러 모양으로 제조할 수 있을뿐만 아니라 박막 형성도 가능하다는 장점이 있어 응용 연구에 보다 적합하다.

battery 내에서 내부 저항 효과를 최소화하기 위하여 더 큰 이온 전도 가능성이 있는 유리에 대한 조사가 이러한 조사 방법의 독특한 형상으로 진행되고 있다. 또한 광 display 소자의 응답 시간을 이러한 무정형 전해질과 연관시키고 있으며 이러한 방향에서 상당한 진전이 되고 있다. 최근에 이러한 목적으로 발전시킨 glass를 포함한 lithium battery가 상업화 되어지고 있다.(Malugani et al., 1983; Akridge and Vourlis, 1988)

그럼에도 불구하고 일상 생활에서, glass의 전기적 성질은 절연체 또는 단지 최소한의 전도성만을 필요로 하는 ion-sensing 소자로써 연구되고 있다(e.g.pH meters). 그러므로 glassy ionics에 대한 논의는 보다 폭넓은 범위로 그리고 다양한 응용 분야에 대한 적합성을 논의해야 한다. 유리 내에서의 이온 전도 기구는 이러한 다양한 의미를 주는 모든 이론들은 잇점이 되고 있다. 본 자료에서는 glassy 전해질에 대한 이론을 간단한 요약으로 나타내고, 이러한 지식의 실제적인 응용 분야에 대해 관심을 두었다. 이온전도성에 대한 조성적 의존성과, 이론적인 model과 실제적인 응용들에 대해 기술해 보고자 한다.

2. 조성-전도성 관련 연구 경향

지난 세기 말에 Warburg의 고전적인 연구 이래로, alkali-silicate glass가 unity와 밀접한 양이온 이송수로 전해질로서 작용하는 것이 알려져 왔다. 최근에, (Hughes와 Isard, 1972), 더 많은 Li^+, Na^+, K^+, Ag^+ 전도 유리가 발견되었고, 특정지어져 왔다.

〈그림1〉은 어떻게 이온 전도가 두 가지 양이온 전도 glass에 대해 온도에 따라 변화하는가를 보여지고 있다. 양쪽의 경우에, 엄밀히 전이온도 T_g 이하는 Arrhenian(인접 온도에 대한 $\log\sigma$의 선형 의존성)이지만, 활성화 에너지 E_A는 더 평범하게 전도하는 sodium silicate계보다 더 높게 전도하는 silver iodoborate glss에 대해 한층 더 낮다. 가능한 한 활성화 에너지의 높은 수치는 전기 화학적인 응용에서는 제한되는 것이 쉽게 나타난다. sodium trisilicate glass($E_A \doteqdot 65 kJ mol Ag^{-1}$)가 300℃ 이상에서 합당하게 잘 전도를 한다 할지라도, 상온($\sigma \doteqdot 10^{-1} Scm^{-1}$)에서는 절연체로서 작용한다.

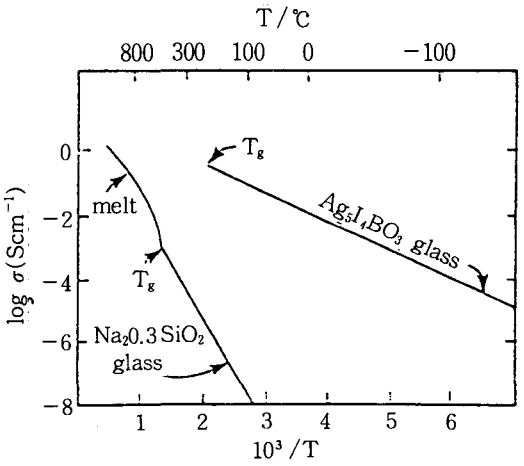

그림1. Temperature dependence of conducivity in glass(from Ingram, 1987).

300℃에서 조차, 이온 전도성은 강하게 유리 조성에 의존한다. 이것은 sodium borate glass에 대한 glass의 data로 〈그림2〉에 증명된다. $Na_2O-B_2O_3$계에서 glass 형성 범위는 많은 sub-

stitution을 만듦으로써 확장하고 있다(예를 들어 Na_2O에 대해 Na_2SO_4, Na_2F_2 또는 Na_2Cl_2, B_2O_3에 대해 Al_2O_3의 치환). 전도성을 감소시키는 것처럼 보이는 알루미나의 10, 20mol% 농도를 제외하고, substitution은 전도성을 매우 심하게 변화시키지 않는다. 결국, 가장 현저한 결과는 완전히 7개 격자의 크기에 의해 전도성의 증가를 야기하는 5가지 요소(Na_2O 함량 10~50%)에 의한 sodium 농도의 증가이다.

borates, silicates, phosphates와 같은 network glass를 수식하는 모든 alkali-oxide에서 유사한 형태의 거동이 나타난다. 통상, 전도성 유리는 항상 알칼리-금속 이론의 상당한 농도를 포함하고 있다. 전도도의 크기는 때때로 독자적으로 〈그림2〉에서 보여지는 Na^+의 선택의 경우와 같이 총 알칼리 농도에 의해 결정되어진다. 종종 Na^+이온의 이동도는 가시적으로 glass basicity의 함수이다(Hunter and Ingram, 1984).

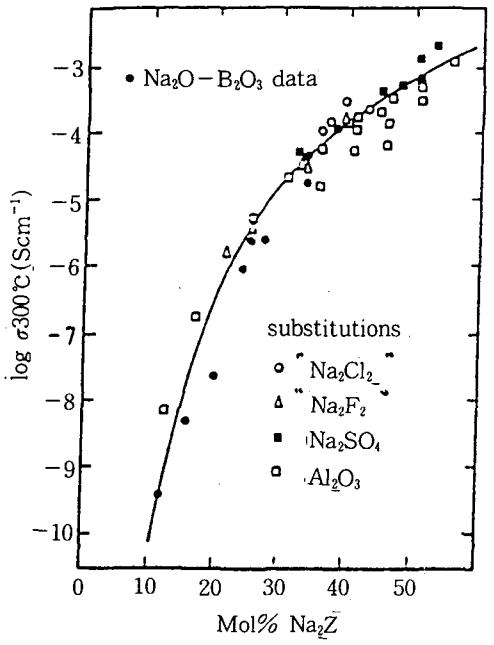

그림2. Conductivities of sodium borate glasses at 300℃(after hunter and Ingram, 1984).

어떤 유리 형성계에서, 특수한 첨가제의 첨가는 전도도에 상당한 증가를 이끈다. 여기의 토론보다 더 큰 장점이 두가지 시료에서 나타난다. 첫째로, LiCl을 도핑한 $Li_2O-B_2O_3$ glass에 집중된다(Levasseur et al., 1979; Tuller et al., 1980). Bordeaux glass라 불리는 이러한 것들은 B_2O_3계에서 다른 결정 고체 전해질과 비교하여, 300℃에서 $10^{-2}/cm^{-1}$에 달하는 전도도를 지니고 있다. 그러나, 변함없이 활성화 에너지(>45kJ/mol^{-1})는 실온에서 약 $10^{-6}Scm^{-1}$로 제한되도록 충분히 크다. 그러나, 그것은 많은 전기 화학적인 응용에는 너무 작은 값이다.

두 번째로 관심을 가지는 것은 AgI을 기초로 하는 Ag^+이온 전도 glass의 family이다. 이러한 glass는 기본적으로 존재하는 silver phosphate glass에 AgI을 첨가함으로써 준비된다. 또한, 유리는 유사계 내에서 $AgI-AgMoO_4$, $AgI-Ag_2CrO_4$, $AgI-Ag_3AsO_4$와 같이 형성된다. 여기에서 silver oxysalt는 그 자체적으로 유리 형성제가 아니다. 유리계와 관계된 또 다른 것은 thio 화합물과 관계된 것을 기본으로 하고, P_2O_5는 P_2S_5 등으로, Ag_2O는 AgS로 대치된다. 이러한 유리에서 전도도는 AgI를 첨가함으로써 매우 강화된다.(〈그림3〉) 모유리의 전도도가 다양할지라도, 보통 실온에서 고AgI 농도 함유의 모든 유리는 약 $10^{-1}Scm^{-1}$의 전도도를 가진다. 이러한 glass는 이제까지 만들어졌던 비정질 이온 전도체 중 가장 높은 전도성을 나타내는 것이다.

그것들이 감광성이라 할지라도, 대개 비흡습성이고 조작하기가 쉽다. 유리에서 높은 양이온의 이동도가 나타나는 이유는 다음과 같다.

① 이동성이 있는 양이온의 고농도

② Cl^-, I^-, S^{2-}와 같은 큰 분극율을 가진 음이온의 존재

음이온의 분극율도는 실제로 양이온적인 이동도로 결정되는 요소로서 폭넓게 인식되어졌다(Souquet, 1981).

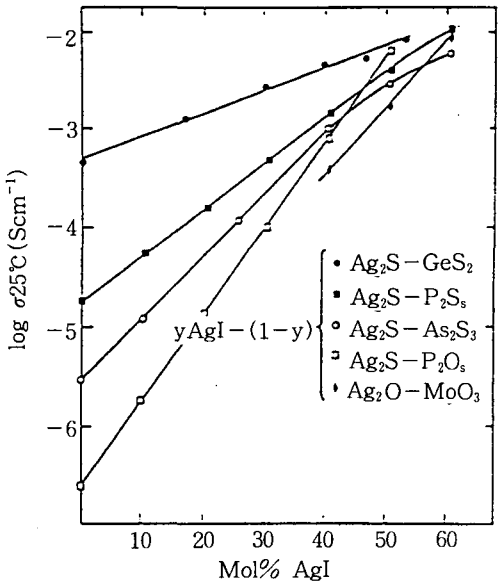

그림3. *Conductivities in AgI−containing glasses at 25℃(after Robinel et al. (1983) with permission).*

$$E_b = \beta z z_0 e^2 / \gamma(r+r_0) \quad \cdots\cdots (2)$$

$$E_s = 4\pi G r_D (r-r_D)^2 \quad \cdots\cdots (3)$$

여기에서, z_0와 r_0는 각각 음이온의 전하와 반경이고, β는 이웃한 자리 사이의 거리에 의존하는 격자 상수이고, γ는 양이온 반경, γ_D는 glass에서 표준 doorways의 반경이다. 그리고 γ은 covalency 또는 shielding parameter이다(γ은 음이온의 분극의 증가에 따라 증가한다).

electrostatic term(Li^+, Na^+, AG^+와 같이 작은 양이온에 대한 합당한 가정)이 지배 받는다면, 활성화 에너지는 site 사이의 거리가 증가(β−parameter의 효과)함에 따라, 공유 결합의 정도가 증가(γ−parameter의 효과)함에 따라 감소한다. 양적으로, 이러한 주장은 전도도에 관한 실험적인 추세를 설명하는데, 미래에 새로운 비정질 전해질의 성능을 예측하는 데 사용될 수 있다.

3. 이온전도에 관한 이론적인 models

3.1 고전적인 model

Anderson과 Stuart(1954)에 따르면, glass에서 양이온의 이동은 간단한 hopping 과정이다. 활성화 에너지 E_A는 E_b와 E_s의 두 가지 요소들의 합이다. E_b는 비교적 glass의 배위 자리에 이온을 결합하는 기전력을 극복하는데 필요한 에너지이고, E_s는 이온이 site 사이를 이동하는 데 발생하는 탄성 변형 과정이다.

Martin과 Angell(1986)이 제시한 것과 같이 〈그림4〉에 이 model을 편리하게 나타냈다. E_A는 일반적으로 양이온이 거주하는 에너지 우물의 바닥과 sites 사이에 양이온이 절반 잠겨 있는 에너지의 최고 높이 사이에 다른 점이 보여진다. 몇가지 유사한 것과 관계하여 Anderson과 Stuart는 다음과 같이 나타내었다.

$$E_A = E_b + E_s \quad \cdots\cdots (1)$$

여기에서,

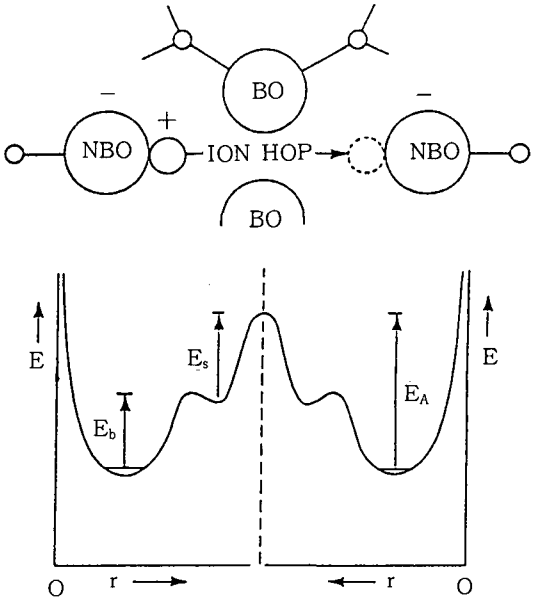

그림4. *Cation−hopping processes in glass as envisaged in the Anderson−Stuart theory; BO=bridging oxygen; NBO=nonbridging oxygen(after Martin and Angell(1986) with permission).*

3.2 약전해질 이론

Ravaine과 Souquet의 약전해질 이론에 따라, 유리는 용매(SiO_2)와 용질(예를 들어, Na_2O)로 구성되는 비수용성 용질이라고 간주된다. 예를 들면, sodium silicate glass의 전도도는 교대로 용해의 정도와 관계되는 Na_2O의 열역학적인 활성에 의존한다.

더 후에 그들은 Na_2O-SiO_2 glass의 범위 내에서 Na^+ 이온의 이동도가 농도에 독립적이고, 전도도는 free sodium 이온의 농도에만 의존한다는 것을 제안했다. 이러한 제안은 Na_2O 용질에 관계하여 다음 식으로 요약된다.

$$Na_2O = Na^+ + ONa^- \quad \cdots\cdots(4)$$

$$\mu(Na_2O) = \mu^0(Na_2O) + RT\ln(Na_2O) \quad \cdots(5)$$

$$= \mu^0(Na_2O) + RT\ln[Na^+]^2 \quad \cdots(6)$$

$$\sigma = const[Na^+] \quad \cdots\cdots(7)$$

식 (5)~(7)을 조합하면, 매우 간단한 관계를 이끌어 낸다.

$$\sigma = const\{a(Na_2O)\}^{0.5} \quad \cdots\cdots(8)$$

이것은 실험적으로 alkali silicate(Ravaine과 Souquet, 1977)와 silver iodophosphate glass (Reggiani et al., 1978)에 대해 증명되었다. 후자의 경우 AgI는 용질로서 작용한다.

Martin과 Angell(1986)은 만약 Na^+ 이온의 용해 에너지(실제로 (4) 반응에서 $\Delta H/2$)가 정전기의 결합 에너지로 확인되고 이동 에너지는 탄성 변형 에너지로 확인된다면 약전해질과 Anderson-Stuart 이론들은 화합할 수 있다는 것을 보이고 있다. 이것은 중간 에너지〈그림4〉의 자리, 또는 공극 자리를 도입하는 데 등가이다.

이 관계에 따르면, AgI 함유 유리는 Ag^+와 I^-이온 사이의 상호 작용의 매우 부드러운 성질 또는 AgI가 자유 이온과 관계되는 것에서 즉각 용해한다는 이유 때문에 좋은 전도체라고 말하는 것과 같다.

3.3. Cluster-tissue 모델

많은 저자들이 미세 불균질 유리 구조의 존재를 제안했다. 여기에서, 각각 밀집한(그리고 아마도 더 정렬된) 미세 영역 또는 사슬들은 각각 덜 밀집된(그리고 아마도 덜 정렬된) 연결된 조직(Hayler와 Goldstein, 1977; Goodman, 1985; Phillips, 1979; Rao와 Rao, 1982)에 의해 둘러싸여 있다. cluster-bypass 모델(Ingram et al., 1988; Ingram, 1989)에 따르면, 이온 이동에 대한 우선적인 전도 기구의 통로는 이 연결된 조직 내에 위치한다.(〈그림 5〉) 사슬은 T_g까지 냉각된 평형 용융물에서 이미 존재하는 것으로 간주된다. 그것들은 glass의 냉각 동안 압축력을 받게 된다. 이온 hopping에 대한 doorway를 개시함으로써 그리고 국부적으로 효과적인 탄성 계수 G(위의 식 7.3 참조)를 감소시킴으로써 이온 이동 기구는 연결된 조직 내에 인장 응력의 반대 편에 존재한다. iodoborate와 관계된 유리의 고전도도는 연결된 조직 내에 느슨하게 충진된 고농도 AgI 재료의 축적으로 이해될 수 있다.

많은 면에서, 이러한 모델은 Anderson-Stuart 이론에 대한 정의로써 볼 수 있다. 그러나, 초기에 제안했던 pathway 모델의 어떤 형태와 연관시킬 수 있다(Minami, 1985; Yamamoto와 Namikawa, 1988). 그리고, 이것은 혼합된 mobile-ion 효과와 같이, 유리의 거동의 어떤 여과적인 면에서 고려될 수 있다.

4. 배터리에서의 전극으로서의 유리 전해질의 응용

위에 나타낸 것과 같이, 실온에서 최고의 전도도는 silver iodide(AgI)/silver oxysalt(AgO) 유리 사이에서 발견된다. 이것들은 timers, coulometers, microbatteries와 같은 다양한 장치로 이용되어진다.(McKenzi et al., 1978). 그러나, 이러한 응용은 다만 silver의 고가이며, silver

compound의 저 자유 에너지 밀도면에서 상업적인 관심이 제한이 된다.

최근 sodium-sulphur batteriy에서 더 많은 효과가 Na^+ 전도 glass로서의 사용과 실온에서 모든 고상 소자에서의 Li^+ 전도체로서의 사용을 추구하는데 노력하여 왔다. 양쪽 분야에서, cell technology와 응용은 다음으로 정의된다. 상술된 전극과 양립된 glass를 발견하는 것이 필요하고, 그것은 상술된 온도에서 만족스럽게 전도할 것이다.

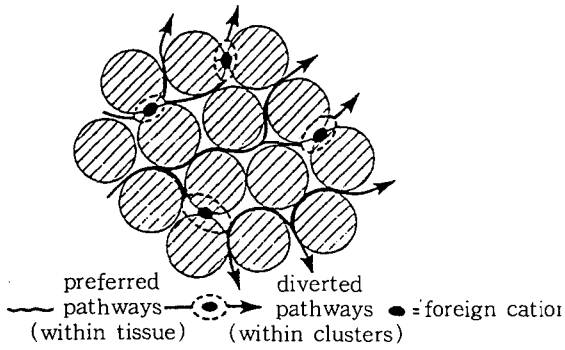

그림5. The cluster-bypass model (after Ingram *et al.*, 1988).

sodium-sulphur cells(전기차와 유사한 자동차 응용이 오랫동안 논의되고 있다)의 경우에는, 유리상의 전해질은 결정 sodium β-alumina [비화학 양론적인 대략의 $Na_2:Al_2O_3$의 조성은 1:9]와 300~500℃(약 $5\times10^{-1}Scm^{-1}$)에서 양쪽의 전도도와 용융 sodium과 용융 sulphur에 대한 안정성을 비교해야 한다. 두 가지 상호 교환적인 전략은 이러한 battery에서 비정질 전해질을 사용하는 것을 추구하는 것이었다. 첫째로, Dow 개념에서 hollow-figer cell이 cell 저항을 최소화한 $10^{-1}Scm^{-1}$의 전도도의 sodium borate/fluoride glass에서조차 고안되었다(〈그림 2〉 참조). 다소 최근에, 전도도의 추세는 광범위하게 β-alumina의 전도도와 matching시키는 면에서 다양한 sodium aluminosilicate, borosilicate, zirconia-modified silicate systems에서 연구되어 오고 있다. 그러나 350℃에서 $10^{-1}Scm^{-1}$보다 큰 Na^+ 이온 전도도를 지닌 glass는 이제까지 발견되지 못했고, 이것은 결정 전해질이 무한한 잇점을 가지고 있다는 것처럼 보인다.

고상 lithium cell을 생산하려는 노력은 더 발전할 여지를 가지고 있다. 그러한 cell은 전형적으로 양이온으로서 TiS_2, MnO_2, V_6O_{16}인 고체 lithium anode와 고체 intercalation 전극을 포함한다. Li^+전도 glass는 다시 전형적인 액체와 유연성이 폴리머 전해질과 비교된다.

필요한 것은 25℃에서 약 10^{-1} Scm^{-1}의 Li^+ 이온의 전도도를 가진 유리상 전해질이다. 그러한 glass는 1980년 이전의 것보다 유용하지는 않지만, 여러 실험실(특히 Malugani et al., 1983)에서 그것들의 부수적인 준비는 〈그림2〉와 〈그림3〉에 확대된 전도도의 확장 추세와 3.1 부분에서 제시된 이론적인 주장에 기초를 두고 있다. 이러한 새로운 전해질은 가능한 한 음이온 분극을 높게 하기 위해 lithium thiophosphate glass에 lithium iodide을 도핑하는 것을 포함했다. $Li_2P_4O_7$-LiI 계에서의 glass는 $10^{-1}Scm^{-1}$보다 큰 전도도를 가지고 best solid 사이에서 상온에서 Li^+이온 전도체이다. 그것들의 주된 불리함은 고흡습성이라는 것이다.

전기 화학적인 cell이 지금까지 계속 상업화되어 왔다(Akridge와 Vourlis, 1988). Li/Li^+ glass $/TiS_2$ cells는 넓은 작동 범위(-40에서 +200℃까지)를 가지고 있고, 우주 항공 기술면에 응용되도록 고안되어지고 있다. working cells 제조에서 중요한 것은 isostatic compression technique에 의한 전해질-전극 impedances의 제거이다.

5. 결론

이상과 같이 초이온 전도 유리에 대한 개괄적인 이론과 연구 동향, 전도 기구의 모델과 응용에 대하여 기술해 보았다. 전술한 바와 같이 초

이온 전도체는 보다 많은 연구와 개발의 대상이 되어지리라 본다.

• 참고 문헌

1. T. Minami : J. Non-Cryst. Solids, 56 (1983)15.

2. D. Kunze : Fast Ion Transport in Solids, Ed. by W. van Gool,(1973) p405, North-Holland Pub.(Amsterdam)

3. T. Minami, Y. Takuma and M. Tanaka : J. Electrochem. Soc., 124 (1977) 1659

4. J. L. Souquet : Solid State Ionics, 5(1981) 77

5. M. Cable and J. M. Parker : High-Performance Glasses(Blackie Glasgow and London) (1992) p133~147

6. T. Minami, T. Shimizu and M. Tanaka ; Solid State Ionics 9/10 (1983) 577

7. K. Hughes & J.O Isard ; The ionic Transport in Glass in physics of Electrolytes ed., J. Hladik, Academic Press, New York(1972).

8. C.C. Hunter, M.B. Ingram and A.R. West ; Solid state Ionics 8(1983) 55

9. H.L. Tuller, D.D. Button and D.R. Ulmann ; J. Non-Crytalline Solid 40(1980) 93

10. A. Levasseur, J.C. Brethous, J.M. Reau and P. Hagen Muller ; Mater. Res. Bull. 14 (1979) 921.

11. D. Ravaine and J. L. Souquet ; Phys. Chem. Glasses 18(1977) 27

12. B. Carette, E. Robinel and M. Ribes ; Glass Tech, n 24 (1983) 157

13. J. L. Souquet ; Ann. Rev. Mater. Sci., 11 (1981) 211

14. J. P. Malugani, B. Fahys, R. Mercier, G. Robert, J. P. Duchanrge, S. Baudry M. Broussely and J. P. Gabano ; Solid State Ionics 9/10(1983) 659

15. J. C. Reggiani, J. P. Malugani and J. Bernard ; J. Chem. Phys. 75 (1978) 849

16. E. Robinel, B. Carette and M. Ribes ; J. Non-Crystalline Solids 57 (1983) 49

17. O. L. Anderson and D.A. Stuart; J. Am. Ceram. Soc., 37 (1954) 573

18. J. C. Phillips ; J. Electrochem. Soc., 123 (1976) 934

19. T. Minami ; J. Non-Crystalline Solids., 73 (1985) 273

20. L. Hayler and M. Goldstein ; J. Chem. phys., 66 (1977) 4736

21. C.H.L. Goodman ; Phys. Chem. Glasses 26 (1985)