

Lithium Titanium Phosphate 고체 전해질의 이온 치환에 의한 이온 전도도의 변화

강은태 · 위홍복* · 권영진

경상대학교 무기재료 공학과

*삼성전기

(1998년 12월 29일 접수)

Effect of the Ion Substitution on the Ionic Conductivity of Solid Electrolytes Based on Lithium Titanium Phosphate

Eun-Tae Kang, Hong-Bok Wee* and Young-Jean Kwon

Department of Inorganic Materials Engineering Gyeongsang National University,
Chinju, Gyeongnam 660-701, Korea

*Samsung Electro-Mechanics, Yeongi-Gun, Chung Cheongnam-Do 339-860, Korea

(Received December 29, 1998)

초 록

$\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{1+2x}\text{Ti}_2\text{Al}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, 그리고 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$)를 합성하여, 조성 변화에 따른 결정 구조 그리고 밀도와 이온전도도의 변화를 분석하였다. 구조는 전반적으로 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (S.G : R-3CH)가 주상을 이루었으나, 예외로 $\text{Li}_{1+2x}\text{Ti}_2\text{Al}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ 계는 $x \geq 0.4$ 범위에서 LiTiPO_5 (S.G : Pnma)구조를 주상으로 가졌다. 전도도와 밀도는 x 가 증가함에 따라 증가하였으나, 2차상이 석출될수록 감소하였다. 결론적으로 높은 이온 전도도는 2차 상의 석출을 억제하고 밀도를 증가시키므로써 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 계의 이온 전도도를 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다. 가장 양호한 이온 전도도는 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_2\text{Si}_{0.3}\text{P}_{2.7}\text{O}_{12}$ 에서 얻어졌으며 그 값은 25°C 에서 $1.29 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 이었다.

ABSTRACT

$\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{1+2x}\text{Ti}_2\text{Al}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$, and $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) were synthesized, and the structure, the density and the ionic conductivity of samples were investigated. The main structure was a $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (S.G : R-3CH) phase over all systems, except for $\text{Li}_{1+2x}\text{Ti}_2\text{Al}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ system in the range of $x \geq 0.4$ which had LiTiPO_5 (S.G : Pnma) as a main phase. The density and the conductivity of samples increased with x , but decreased by the precipitation of the second phase. Consequently the ionic conductivity of these system could be enhanced by the increment of the density restraining from precipitating the second phases. The highest ionic conductivity of $1.29 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ at 25°C was obtained in $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_2\text{Si}_{0.3}\text{P}_{2.7}\text{O}_{12}$.

Key words : Solid electrolytes, Lithium Titanium Phosphate, Ionic conductivity

1. 서 론

리튬은 금속 중 원자번호가 가장 작고 비중이 작아 전지에 사용될 경우 단위질량 당의 에너지밀도가 다른 전지에 비하여 높고, 또 전기 용성도도 크기 때문에 전지 전압이 높다는 특징을 가지고 있다. Li_3N , $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$,¹⁾ LiFeCl_2 ,²⁾와 같은 비산화물계의 경우 높은 이온전도도를 보이는 물질로 알려졌으나, 이들은 공기중의 수분의 영향을 쉽게 받으므로 제조와 취급이 곤란하다는 단점이 있다. 이를 해결하기 위해 공기 중에서 안정하며

높은 리튬이온 전도를 보이는 산화물 전도체의 개발에 많은 연구가 이루어져 왔다.

NASICON의 성분의 하나인 $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 는 300°C 에서 10^{-5} Scm^{-1} 정도의 낮은 전도도를 보이나 Na를 완전히 Li이온으로 치환시킨 경우 전도도가 약 10배정도 증가한다고 알려져 있다.³⁾ $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 은 구조적으로는 ZrO_6 팔면체와 PO_4 사면체가 모서리를 공유하여 3차원적인 골격을 형성하고 있으며, 이 골격의 터널을 리튬 이온이 이동하고 있다. Subramanian 등⁴⁾은 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 의 Zr^{4+} 이온을 더 작은 이온인 Ti^{4+} 이온으로 치환하면 구조

결격은 같으나 전도터널이 이온이동에 더 적합한 크기가 되어 이온 전도도가 크게 개선된다고 보고하였다. 또한 Aono 등⁵⁾은 Ti^{4+} 와 P^{5+} 이온을 여러 종류의 이온으로 치환하여, 전도도의 증가가 기공율의 감소와 입계의 리튬 농도 증가에 따른 밀도증가와 관련이 있다고 보고하였다.

본 연구에서는 $LiTi_2(PO_4)_3$ 의 Ti^{4+} 이온과 P^{5+} 이온을 Al^{3+} 과 Si^{4+} 이온으로 치환하여 치환된 이온의 양과 종류에 따른 이온 전도도의 변화를 복소임피던스로 측정하고, 밀도 변화, X선 회절 분석, Rietveld refinement를 이용한 구조 분석 그리고 SEM을 통한 미세구조를 관찰하여 $LiTi_2(PO_4)_3$ 계 고체전해질의 이온치환에 따른 이온전도도 변화의 원인을 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시편 제작

완전고용이 일어나는 경우와 한계 고용되는 경우의 전기 전도도의 변화를 관찰하기 위해 $LiTi_2(PO_4)_3$ 의 P^{5+} 와 Ti^{4+} 와 치환되는 이온은 Al^{3+} 과 Si^{4+} 이온으로 선정하였다. 이때 치환되는 이온의 반경차는 P^{5+} 이 Si^{4+} 이온으로 치환되는 경우에는 21.2%, P^{5+} 이 Al^{3+} 이온으로 치환되는 경우에는 18.2%, Ti^{4+} 가 Al^{3+} 이온으로 치환되는 경우는 13.1%이다. 치환되는 이온에 의해 생성되는 화합물은 $Li_{1+x}Ti_2Si_xP_{3-x}O_{12}$, $Li_{1+2x}Ti_2Al_xP_{3-x}O_{12}$, $Li_{1+x}Ti_{2-x}Al_x(PO_4)_3$ 이며 $X=0.1\sim 0.5$ 의 범위에서 변화시켰다.

출발 물질로는 Li_2CO_3 , TiO_2 , Al_2O_3 , $(NH_4)_2HPO_4$, Al_2O_3 , SiO_2 를 사용하였다. Li_2CO_3 , TiO_2 , Al_2O_3 , Al_2O_3 와 SiO_2 는 Junsei사의 제품을 사용하였으며, $(NH_4)_2HPO_4$ 는 Shunyo사의 제품을 사용하였다. 이들 시약의 화학 양론적 혼합물을 볼 밀로 혼합한 후, 백금 도가니에서 900°C로 2시간 하소하고, 6시간 동안 습식 불밀링한 후 건조하는 공정을 2회 반복하여 시료 분말을 제조하였다. Pellet을 성형하기 위하여 시료 분말에 3% PVA 용액을 Binder로 첨가하여 1000 psi의 압력으로 지름 1.5 cm, 두께 1.5~1.8 cm의 disc로 일축 성형하였다. 소결은 $LiTi_2(PO_4)_3$ 의 경우는 990°C, $Li_{1+x}Ti_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ 계는 1200°C, $Li_{1+2x}Ti_2Al_xP_{3-x}O_{12}$ 계와 $Li_{1+x}Ti_{2-x}Al_x(PO_4)_3$ 계는 990°C로 2시간씩 행하였다.

2.2. 전도도 측정

전도도 측정은 시편을 연마한 후 Fisons Instrument사의 Polaron SC50C Sputter coater 모델을 사용하여 Gold 전극을 이온 증착한 후, 복소 임피던스 측정 방법을 이용하여 전도도를 측정하였다. 임피던스 측정은 Hewlett Packard사의 4192A Impedance Analyzer를

이용하여 5 Hz에서 13 MHz의 주파수 범위에서 온도를 상온에서 290°C 범위에서 30°C의 간격으로 변화시키면서 측정하였다. 측정된 복소 임피던스는 J. R. MacDonald에 의해 개발된 LEVM V6.¹⁶⁾ 프로그램을 사용하여 등가회로를 선정하고 복소 비선형 최소 자승법 (complex nonlinear least square, 여기에서 CNLS로 약칭하여 사용)⁷⁾으로 fitting하여 전기전도도(σ)를 계산하였다.

2.3. XRD 분석

결정상의 분석과 격자상수의 측정을 위해 실시한 X선 회절 분석은 Rigaku사의 D-max 3 model을 사용하였으며, 이때 분석 조건은 $Cu K\alpha$ 선을 조사하여 10°~60°의 범위에서 0.2°/min의 주사속도로 0.01°간격으로 X선 회절 분석을 하였으며, 이때 filter로는 Ni를 사용하였다. 격자상수의 계산은 UNITCELL⁸⁾ 프로그램으로 행하였다.

Rietveld분석용 XRD측정은 흑연 monochromator가 부착된 Siemens D5005 model을 사용하였고, 가장 전도도가 좋은 $Li_{1.3}Ti_2Si_{0.3}P_{2.7}O_{12}$ 와 $Li_{1.5}Ti_{1.5}Al_{0.5}(PO_4)_3$ 그리고 가장 나쁜 $Li_2Ti_2Al_{0.5}P_{2.5}O_{12}$ 를 분석하였다. 측정조건은 다음과 같다. 산란 slit은 V6/V6(6 mm), receiving slit은 0.05 mm로 고정하고, 10°~120°의 범위에서 0.02°마다 30초/step의 속도로 Step scan을 행하였다. Rietveld refinement는 FullProf⁹⁾ 프로그램을 사용하여 행하였다.

2.4. 기타 물성 측정

밀도, 기공율, 흡수율은 KS규격(KS L 3114)에 준하여 측정하였다. 이론 밀도는 X선 회절 분석의 결과 얻어진 격자 상수를 이용하여 계산하였으며, 계산된 밀도는 이온의 치환에 의해 나타나는 2차상을 고려하지 않고, X선 회절 분석 결과 얻어진 주상의 격자 상수를 기준으로 계산하였다. 시편의 미세 구조를 관찰하기 위하여 500°C에서 2시간 thermal etching한 후 Akasi beam사의 SX-40A 모델을 이용하여 소결 온도에 따른 미세 구조의 변화와 치환된 이온의 양에 의한 미세 구조의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결 온도에 따른 전도도 변화

전기전도도는 복소 임피던스법으로 구하였으며, 이를 위해 사용된 등가회로와 CNLS법에 의한 fitting결과에 한 예를 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보듯이 사용된 등가회로에 의한 CNLS법에 의한 fitting결과가 실제의 data를 잘 묘사하고 있음을 보여 주고 있다. 소결 온도

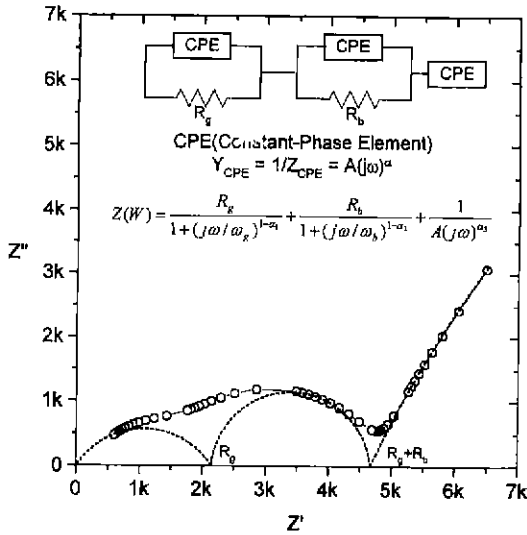


Fig. 1. Equivalent circuit model and complex impedance plot for $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_2\text{Si}_{0.3}\text{P}_{2.7}\text{O}_{12}$ compound measured at 25°C.

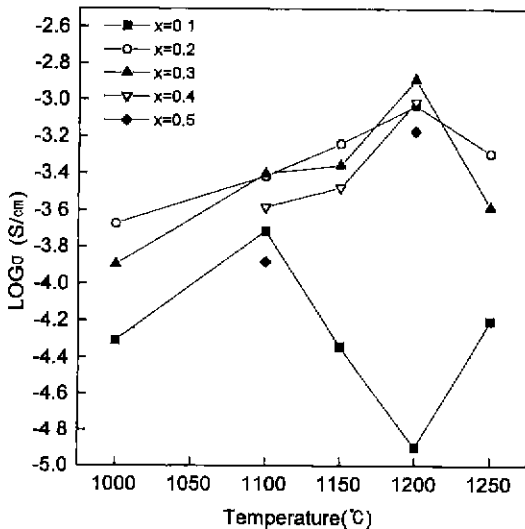


Fig. 2. The total ionic conductivity of $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ system at 25°C as a function of sintering temperature.

변화에 따른 전도도 변화를 측정하기 위하여 P가 Si이온으로 치환된 시편의 소결 온도를 1000°C에서 1250°C의 범위에서 변화시켜 시편을 제조하고, 상온에서 전도도를 측정하였다. 이의 결과는 Fig. 2와 같다. 이 그림에서 보듯이 소결 온도의 변화에 따른 시편의 전도도 변화는 1200°C로 소결한 시편인 경우 Si가 x=0.1치환된 경우를 제외한 모든 경우 다른 시편보다 양호한 전도도 값

을 나타냈다. 이에 따라 P가 Si로 치환된 경우의 소결 온도를 상온 전도도가 가장 양호한 1200°C로 결정하였다. 그리고 Al이온이 P이온과 Ti이온에 치환된 경우도 Si가 치환된 경우의 소결 온도 결정과 동일한 방법을 이용하여 상온 전도도가 가장 양호한 990°C로 결정하였다.

3.2. Si가 P에 치환된 경우($\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$)

Si가 P에 치환된 경우 측정 온도와 치환된 이온의 양에 의한 전도도 변화를 Fig. 3과 Fig. 8에 나타내었다. 치환된 이온 양에 의한 전도도 변화는 치환된 Si의 양이 x=0.1인 경우에는 이온이 치환되지 않은 경우보다 전도도가 감소하지만, 치환되는 이온의 양이 x=0.1이상으로 증가함에 따라 전도도는 증가하고, 치환된 Si의 양이 x=0.3인 경우에 가장 양호한 전도도($\sigma=1.29 \times 10^{-3}$ S/cm)를 나타냈으며, 치환되는 Si의 양이 x=0.3을 넘어서면서 전도도는 다시 감소하였다. Table 1에서 보듯이 x=0인 경우는 소결성이 매우 나빠 34.53%의 높은 기공율을 가졌다. 그러나 x의 양이 증가하면서 상당한 기공율의 감소를 보이며 치밀화가 일어났다. 그러나 x>0.3에서 기공율이 증가하면서 밀도가 감소하였고 전기 전도도도 같은 양상을 보였다. 이의 원인은 뒤의 SEM 사진에서 자세히 언급한다.

Si가 P에 치환된 경우의 X 선 회절 peak는 Fig. 4로 나타내었다. 이 경우 주상은 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 이며, 이때 나타나는 회절 peak는 치환되는 Si의 양이 증가함에 따라 고 용되지 못한 SiO_2 와 TiO_2 에 의한 peak이 성장함을 보인다. Rietveld methods로 분석한 결과는 Fig. 5와

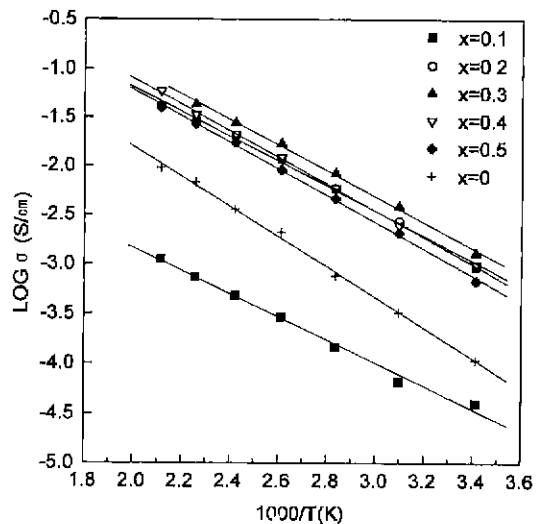


Fig. 3. Arrhenius plots of the total ionic conductivity for $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ System heated at 1200°C for 2 h.

Table 1. Lattice Constants, Density, Porosity, and The Total Conductivity Measured at 298K for Various Sintered Pellets

Sample	Lattice constants		Density (g/cm ³)	Porosity (%)	Log σ (298K) (S/cm)
	a	c			
LiTi ₂ (PO ₄) ₃	8.521(2)	20.880(0)	1.93(6)	34.53(7)	-3.9653(0)
Li _{1.1} Ti ₂ Si _{0.1} P _{2.9} O ₁₂	8.524(6)	20.870(7)	2.62(0)	8.00(2)	-4.3975(2)
Li _{1.2} Ti ₂ Si _{0.2} P _{2.8} O ₁₂	8.524(4)	20.876(7)	2.69(1)	4.65(5)	-3.0328(2)
Li _{1.3} Ti ₂ Si _{0.3} P _{2.7} O ₁₂	8.524(1)	20.872(4)	2.83(0)	4.01(1)	-2.8884(3)
Li _{1.4} Ti ₂ Si _{0.4} P _{2.6} O ₁₂	8.523(0)	20.877(5)	2.62(3)	4.62(1)	-3.0106(9)
Li _{1.5} Ti ₂ Si _{0.5} P _{2.5} O ₁₂	8.520(8)	20.877(9)	2.62(5)	4.84(9)	-3.1706(9)
Li _{1.2} Ti ₂ Al _{0.1} P _{2.9} O ₁₂	8.514(8)	20.848(5)	2.08(7)	30.31(6)	-3.4193(3)
Li _{1.4} Ti ₂ Al _{0.2} P _{2.8} O ₁₂	8.511(7)	20.836(9)	2.41(5)	19.85(4)	-3.5720(0)
Li _{1.6} Ti ₂ Al _{0.3} P _{2.7} O ₁₂	8.498(2)	20.814(4)	2.80(2)	6.04(1)	-3.5167(2)
Li _{1.8} Ti ₂ Al _{0.4} P _{2.6} O ₁₂	8.502(0)	20.817(1)	2.88(3)	3.90(0)	-5.0078(0)
Li ₂ Ti ₂ Al _{0.5} P _{2.5} O ₁₂ *	-	-	2.88(1)	1.07(4)	-13.4061(3)
Li _{1.1} Al _{0.1} Ti _{1.9} (PO ₄) ₃	8.518(4)	20.864(5)	1.91(5)	35.18(2)	-3.6557(8)
Li _{1.2} Al _{0.2} Ti _{1.8} (PO ₄) ₃	8.509(7)	20.832(3)	2.16(5)	25.83(9)	-3.1504(8)
Li _{1.3} Al _{0.3} Ti _{1.7} (PO ₄) ₃	8.508(8)	20.826(8)	2.30(4)	20.21(1)	-3.1505(3)
Li _{1.4} Al _{0.4} Ti _{1.6} (PO ₄) ₃	8.503(0)	20.810(4)	2.55(9)	11.12(6)	-3.1273(9)
Li _{1.5} Al _{0.5} Ti _{1.5} (PO ₄) ₃	8.499(1)	20.800(0)	2.75(3)	4.11(4)	-3.0390(6)

*The lattice constants of Li₂Ti₂Al_{0.5}P_{2.5}O₁₂ refer to Table 4.

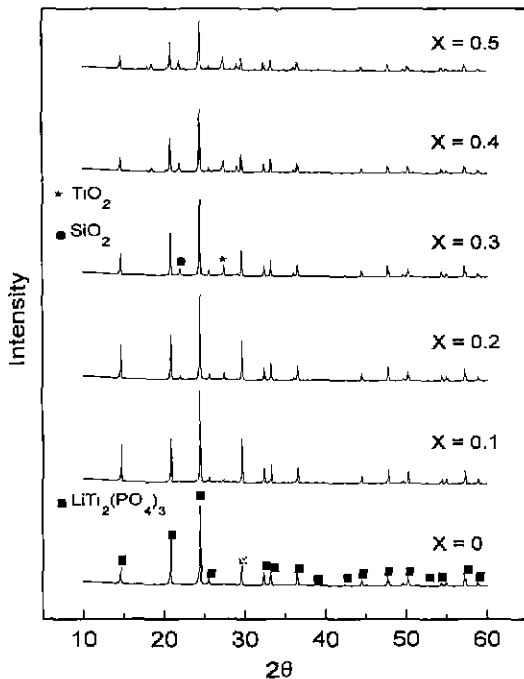


Fig. 4. X-ray powder diffraction patterns of Li_{1+x}Ti₂Si_xP_{3-x}O₁₂ system heated at 1200°C for 2 h.

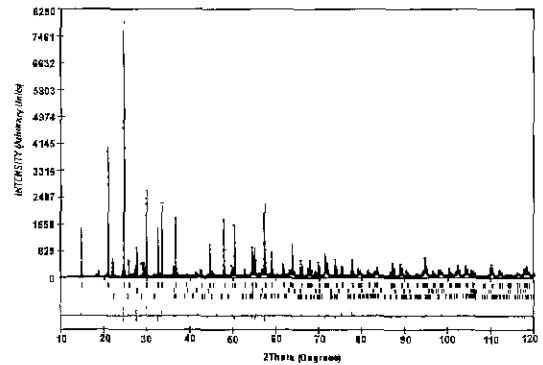


Fig. 5. Calculated (solid line) and observed (dotted line) x-ray diffraction patterns and residuals for Li_{1.3}Ti₂Si_{0.3}P_{2.7}O₁₂ compound sintered at 1200°C. Vertical bars indicate Bragg reflections of Li_{1.3}Ti₂Si_{0.3}P_{2.7}O₁₂, TiO₂(rutile) and SiO₂(cristobalite) from above. A phase of closed circle is unknown.

Table 2, Table 3에 보이며, 결정상은 LiZr₂(PO₄)₃와 같은 구조를 갖는 LiTi₂(PO₄)₃ 주상 이외에 2차상과 3차상은 SiO₂(Cristobalite)와 TiO₂(Rutile)임을 알 수 있었다. Rietveld refinement는 LiZr₂(PO₄)₃의 구조를 기본 모델로 선정하고, 이온치환에 따른 전기중화를 위해 x양

Table 2. Results of Rietveld Refinements of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_2\text{Si}_{0.3}\text{P}_{2.7}\text{O}_{12}$ and $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{Al}_{0.5}\text{P}_{2.5}\text{O}_{12}$ Compounds

	$\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$	$\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_2\text{Si}_{0.3}\text{P}_{2.7}\text{O}_{12}$	$\text{Li}_{1.5}\text{Ti}_2\text{Al}_{0.5}\text{P}_{2.5}\text{O}_{12}$ (phase : LiTiPO_8)
Space group	R-3CH	R-3CH	Pnma
Number of reflectins	458	458	562
a	8.49183(2)	8.51459(6)	7.4010(6)
b	8.49183(2)	8.51459(6)	6.3744(3)
c	20.77075(3)	20.84267(8)	7.2370(2)
α	90	90	90
β	90	90	90
γ	120	120	90
Vol.	1294.087	1308.615	341.423
Bragg R-factor	4.97	7.25	5.44
RP	7.84	10.4	6.38
Rwp	11.0	14.7	9.04
Re	7.81	8.35	3.51
GOF	1.4	1.7	2.5

Table 3. Positional Parameters and Occupancy and Thermal Factors for $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_2\text{Si}_{0.3}\text{P}_{2.7}\text{O}_{12}$ Compound

Atom	Position	Occupancy	X	Y	Z	Biso.
Ti	12f	0.3333	0	0	0.1415(4)	1.36
P	18e	0.459(4)	0.2887(4)	0	0.25	0.82
Si	18e	0.041(7)	0.2887(4)	0	0.25	0.82
O1	36f	1	0.1828(8)	0.9884(7)	0.1907(3)	1.27
O2	36f	1	0.1897(5)	0.1617(5)	0.0835(2)	1.07
Li1	6b	0.1667	0	0	0	3.98
Li2	18e	0.05	-0.1113(86)	0	0.25	9.00

만큼의 Li가 과잉으로 첨가되므로, 이 구조에 NASICON과 마찬가지로 Li(2)자리를 생성시켜 행하였다. 이 refinement에 의한 결정학적 근거에 따르면, Table 3에서 보이듯 Li(2)자리수는 Li(1)자리수보다 3배 많으나, 실제 점유율은 매우 적어, Li(1)→Li(2)→Li(1)의 전도경로를 통해 쉽게 이동할 수 있는 구조로 변환되어 $x=0$ 인 조성에 비해 전도가 용이하다고 생각된다.

소결 온도에 따른 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_2\text{Si}_{0.3}\text{P}_{2.7}\text{O}_{12}$ 의 미세 구조 변화를 Fig. 6에 나타냈다. 소결 온도에 따른 시편의 미세 구조 변화를 관찰하면 소결 온도가 1000°C일때 소결 반응이 완전히 진행되지 않아 입자상이 그대로 존재하는 것을 관찰할 수 있었으며, 이온이 치환되지 않고 990°C에서 소결한 시편을 3500배로 확대하여 보면 소결이 진행되지 않고, 약간의 neck만 형성된 상태로 입자가 그대로 존재하였다. 반면에 치환된 경우는 소결 온도가 높아질수록 소결 반응이 진행되어 시편의 치밀화 과정을 관찰할 수 있었다. 가장 치밀한 조직은 1200°C에서 소결한 시편에서 나타났고, 소결 온도가 1250°C가 되면 과잉 소결의 결과로 보이는 국부적으로 조대 기공이 생성되었다. 시편의 전도도는 Fig. 2에서 보았듯이 1200°C로 소

결한 시편에서 가장 양호하게 나타났으며, 가장 치밀한 조직을 가진 시편이 가장 양호한 전도도를 나타내는 것을 알 수 있었다.

치환된 Si 이온의 양에 의한 미세 구조의 변화는 Fig. 7과 같이 치환된 이온의 양이 증가하면 치밀화가 진행되는 것을 관찰할 수 있었다. 그러나 치환하는 Si의 양이 $x=0.4$ 이상일 때 국부적으로 조대 기공이 생성되고, 치환되는 Si의 양이 $x=0.5$ 로 증가하면 P에 치환된 Si가 $x=0.4$ 인 경우보다 훨씬 더 큰 기공이 나타났다. 가장 높은 전도도는 Fig. 7에서 나타난 것처럼 가장 치밀한 미세구조를 가진 P에 치환된 Si의 양이 $x=0.3$ 인 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_2\text{Si}_{0.3}\text{P}_{2.7}\text{O}_{12}$ 에서 나타났다.

Si이온의 치환에 의한 밀도 변화와 전도도 변화를 Fig. 8에 나타냈다. P에 치환되는 Si이온의 양이 증가하면 밀도는 증가하고, Si이온이 $x=0.3$ 인 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_2\text{Si}_{0.3}\text{P}_{2.7}\text{O}_{12}$ 에서 이론 밀도의 96.99%의 밀도를 나타낸다. 치환된 Si의 양이 $x=0.3$ 을 넘어서면 밀도는 더 이상 증가하지 않고 감소하기 시작한다. 이것은 Fig. 7의 SEM 사진에서 보았듯이 국부적으로 조대 기공이 생성되기 때문으로 판단된다. Si를 P에 치환한 경우의 전도도 변화는

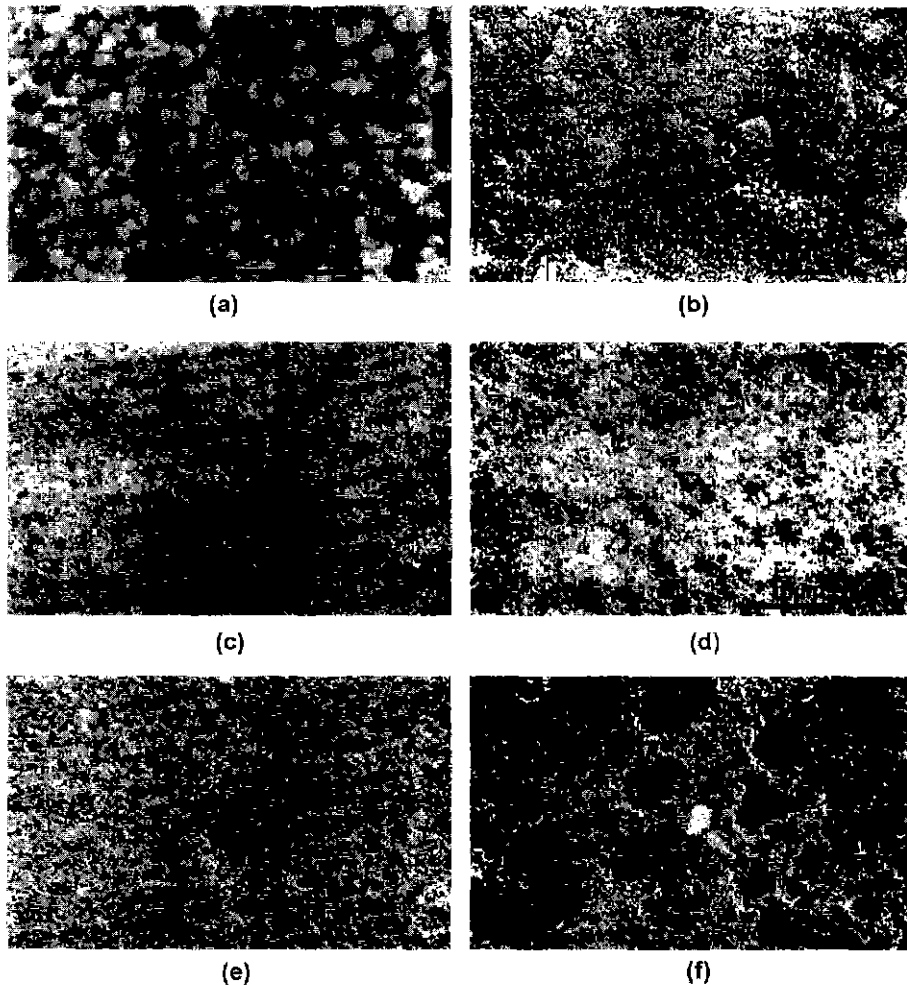


Fig. 6. The SEM microstructure of the sintered pellet. ($\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_2\text{Si}_{0.3}\text{P}_{2.7}\text{O}_{12}$ compound). a) $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (sintered at 990°C), b) sintered at 1000°C , c) sintered at 1100°C , d) sintered at 1150°C , e) sintered at 1200°C and f) sintered at 1250°C .

Si이온 치환에 의한 밀도 변화와 유사한 양상을 보이며 최대 밀도가 나타나는 Si가 $x=0.3$ 치환된 경우에 가장 높은 전기 전도도가 나타났다.

3.3. Al이 P에 치환된 경우($\text{Li}_{1+2x}\text{Ti}_2\text{Al}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$)

P가 Al로 치환된 경우의 측정 온도와 치환된 이온의 전도도 변화는 Fig. 9와 Fig. 12에 나타내었다. Al이 P에 치환된 결과 전도도 개선은 나타나지만, 치환된 이온 양의 변화에 의한 전도도 변화는 관찰하기 어려울 정도로 미세하게 변화하였으며, P에 치환된 Al의 양이 $x \geq 0.4$ 에서 급격한 전도도 감소가 나타났다.

Al이 P에 치환된 경우의 X선 회절 peak를 Fig. 10에 나타내었다. 이온이 치환되지 않은 시편과 Al이 P에 치

환된 경우의 X선 회절 peak를 비교하면, $x=0$ 에서 단일 상 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 만 보이지만, 이온이 치환되면서 2차상인 LiTiPO_5 가 생성되기 시작한다. 그리고 치환된 Al 이온의 양이 $x=0.4$ 가 되면, 주상인 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 와 2차상인 LiTiPO_5 의 peak의 역전이 일어나고, $x=0.5$ 에서는 주상이었던 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 상의 흔적이 거의 보이지 않았다. Fig. 11의 $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{Al}_{0.5}\text{P}_{2.5}\text{O}_{12}$ 의 netveld refinement로부터 LiTiPO_5 (pnma)와 소량의 AlPO_4 (p63/mmc), AlPO_4 (p3121)가 관찰됨을 알 수 있었고, 주상이었던 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 는 refine이 불가능하였다.

Al이 P에 치환된 경우의 밀도와 전도도 변화를 Fig. 12에 나타내었다. Al이 P에 치환된 경우 치환된 Al의 양 ($0 \leq x \leq 0.3$)에서 밀도는 크게 증가하지만, 전도도는 미

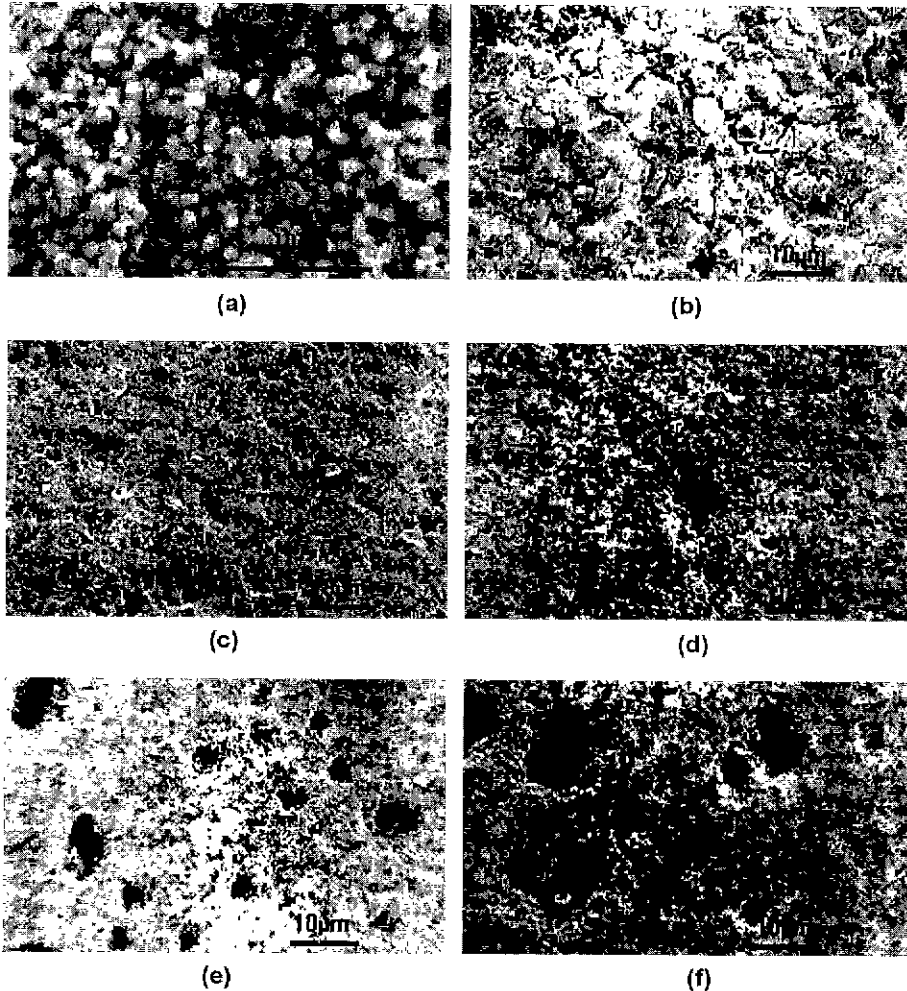


Fig. 7. The SEM microstructure of the sintered pellet for $\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ system heated at 1200°C for 2 h. a) $X=0$. b) $X=0.1$. c) $X=0.2$ d) $X=0.3$, e) $X=0.4$ and f) $X=0.5$.

약한 증가를 보였다. 그러나 Al의 양이 $x=0.4$ 를 넘으면서 밀도 증가는 있지만 전도도는 급격히 감소함을 볼 수 있다. $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 의 흔적이 보이지 않는 $x=0.5$ 에서는 $3.93 \times 10^{-14} \text{ S/cm}$ 의 매우 낮은 전기전도특성을 보였다.

3.4. Al이 Ti에 치환된 경우($\text{Li}_{1-x}\text{Ti}_2\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$)

Al이 Ti에 치환된 경우의 치환된 이온의 양과 온도 변화에 따른 전도도 변화를 나타내보면 Fig. 13와 Fig. 16와 같이 치환되는 이온의 양에 비례하여 전도도가 증가함을 알 수 있었으며, 가장 많은 Al이온이 Ti이온에 치환된 $\text{Li}_{1.5}\text{Ti}_{1.5}\text{Al}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ 에서 가장 높은 전도도($9.14 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$)가 나타났다.

Ti^{4+} 이온을 Ti^{3+} 보다 이온반경이 약간 작은 Al^{3+} 이온으로 치환된 경우의 X선 회절 peak를 이온이 치환되지

않은 경우와 비교하면 치환되는 범위에서 이온이 치환되지 않은 경우와 비교하여 고품에 의해 높은 각도로 미세하게 이동하였음을 Fig. 14로 알 수 있었으며, 이는 Table 1의 격자상수의 감소와도 일치하고 있다. 이때 결정상은 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 이나, 치환량이 증가함에 따라 peak의 강도가 다소 감소하는 것으로 보아 결정도가 감소해 감을 예상할 수 있다. 이는 Ti^{4+} 이온을 Al^{3+} 이온으로 치환함에 따라 유리상이 형성됨을 의미한다. 이 경우 좀더 정확한 분석을 위해 Rietveld method로 분석한 결과를 Fig. 15와 Table 2와 Table 5에 나타냈으며, 이때 생성되는 2차상은 극히 미량으로 분석이 곤란하였다. Si이온 치환과 마찬가지로, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 에 비해 Li의 양이 x 양 만큼 많으므로 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 를 기본모델로 NASICON과 마찬가지로 Li(2)자리를 생성시켜 Rietveld re-

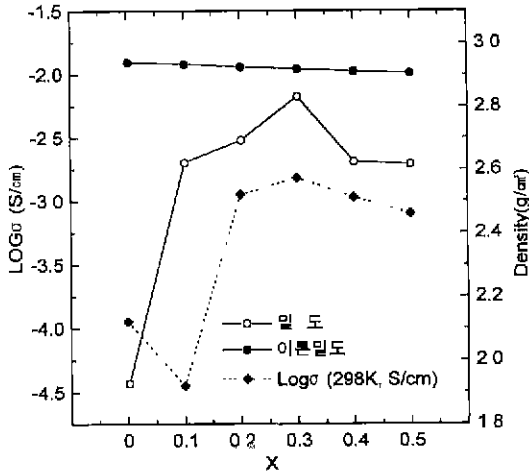


Fig. 8. The relation between the density and the total ionic conductivity for the $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ system heated at 1200°C for 2 h.

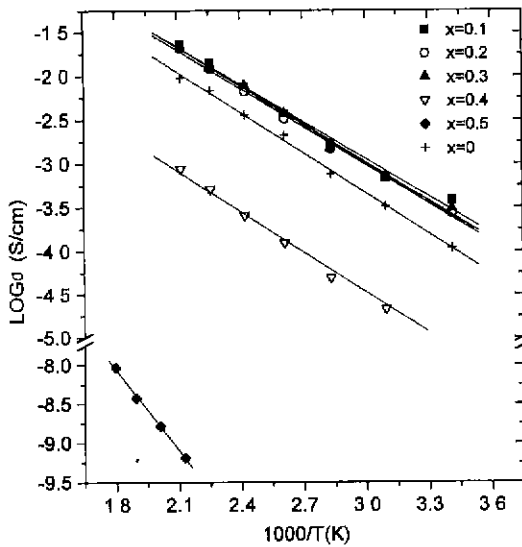


Fig. 9. Arrhenius plots of the total ionic conductivity for $\text{Li}_{1+2x}\text{Ti}_2\text{Al}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ System heated at 990°C for 2 h.

finement를 행하였다.

Al이 Ti_1 에 치환된 경우의 밀도 변화와 전도도 변화는 Fig. 16에서 보이듯 치환되는 Al의 양이 증가할 수록 증가하고, Ti에 치환된 Al의 양이 $x=0.5$ 인 경우에 가장 높은 밀도를 나타내었다. 이는 알의 격자상수감소와 회절 피크의 감소로 보아 첨가한 Al_2O_3 에 의한 소결의 치밀화 과정 촉진과 유리상의 형성에 의한 입자간 접촉이 양호해진 때문이라고 생각된다. 치환시의 전기중화를 위해

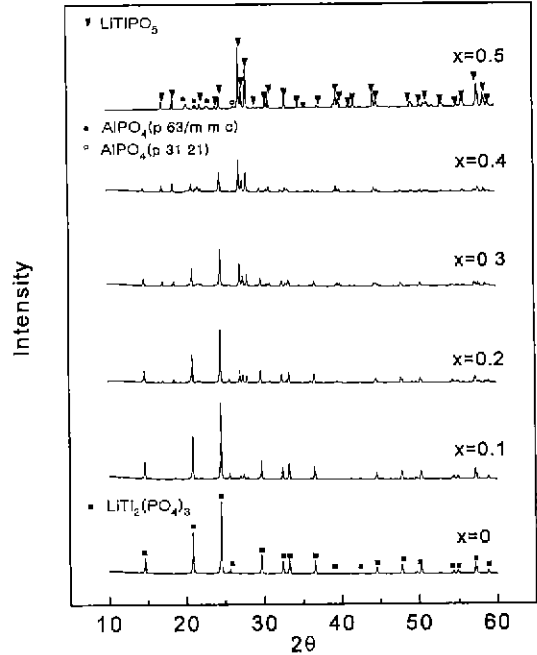


Fig. 10. X-ray powder diffraction patterns of $\text{Li}_{1+2x}\text{Ti}_2\text{Al}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ system heated at 990°C for 2 h.

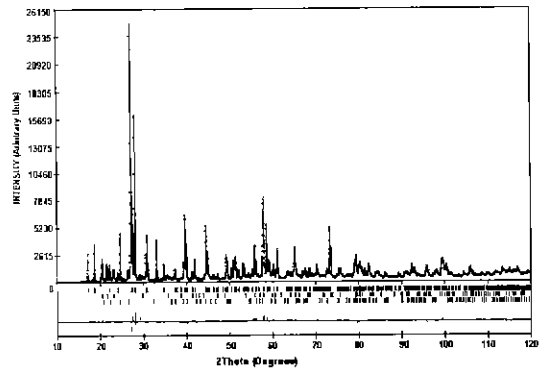


Fig. 11. Calculated (solid line) and observed (dotted line) x-ray diffraction patterns and residuals for $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{Al}_{0.5}\text{P}_{2.5}\text{O}_{12}$ compound sintered at 990°C . Vertical bars indicate Bragg reflections of Li-TiPO_5 , $\text{AlPO}_4(\text{p } 63/\text{m m c})$ and $\text{AlPO}_4(\text{p } 31 \ 2 \ 1)$ from above.

첨가된 과잉의 Li_2O 에 의한 전하운반자의 증가도 전도도의 향상에 기여했으리라 예상된다.

전도도 변화는 치환된 Al이온에 의한 밀도 변화와 유사하게 변화하는 경향이 나타나고, Ti에 치환된 Al이 $x=0.5$ 인 $\text{Li}_{1.5}\text{Ti}_{1.5}\text{Al}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ 에서 이론 밀도의 94.46%에 이르고, 가장 높은 밀도와 전도도 값을 얻을 수 있었다.

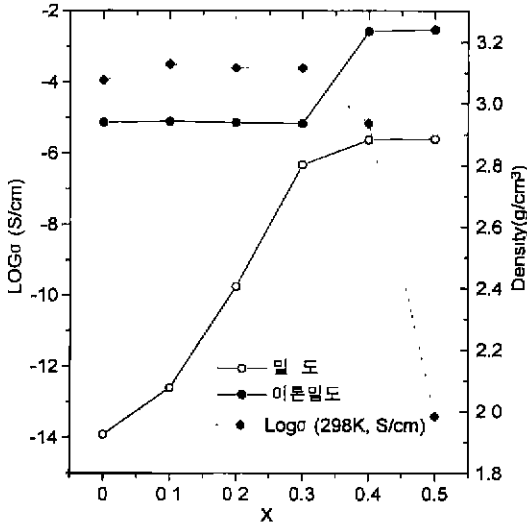


Fig. 12. The relation between the density and the total ionic conductivity for the $\text{Li}_{1+2x}\text{Ti}_2\text{Al}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ system heated at 990°C for 2 h.

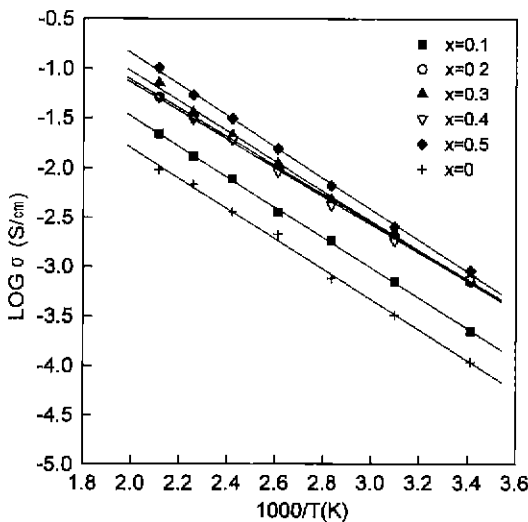


Fig. 13. Arrhenius plots of the total ionic conductivity for $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ System heated at 990°C for 2 h.

4. 결 론

$\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 계의 P와 Ti 이온을 Si와 Al 이온으로 치환하여 전도도 변화를 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. Si를 P에 치환 시킨 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ 계에서 X=0.3인 $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_2\text{Si}_{0.3}\text{P}_{2.7}\text{O}_{12}$ 화합물에서 $1.29 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 상

요업학회지

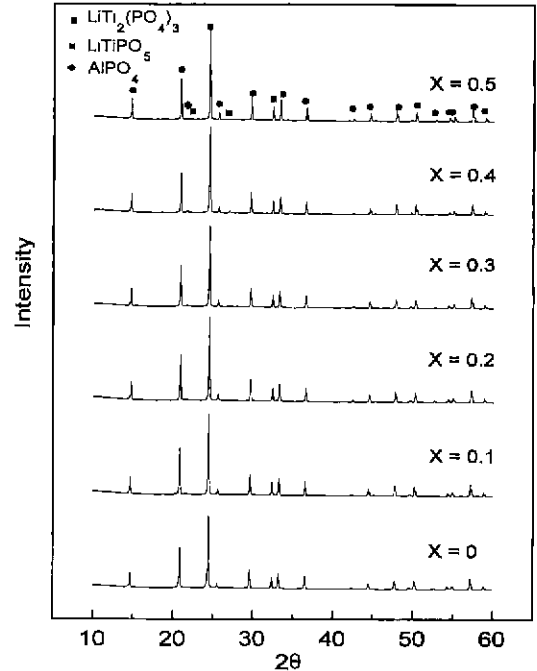


Fig. 14. X-ray powder diffraction patterns of $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ system heated at 990°C for 2 h.

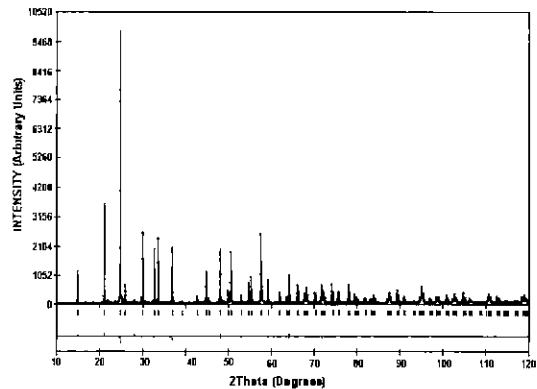


Fig. 15. Calculated (solid line) and observed (dotted line) x-ray diffraction patterns and residuals for $\text{Li}_{1.5}\text{Ti}_{1.5}\text{Al}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$ compound sintered at 990°C . Vertical bars indicate Bragg reflections of $\text{Li}_{1.5}\text{Ti}_{1.5}\text{Al}_{0.5}(\text{PO}_4)_3$.

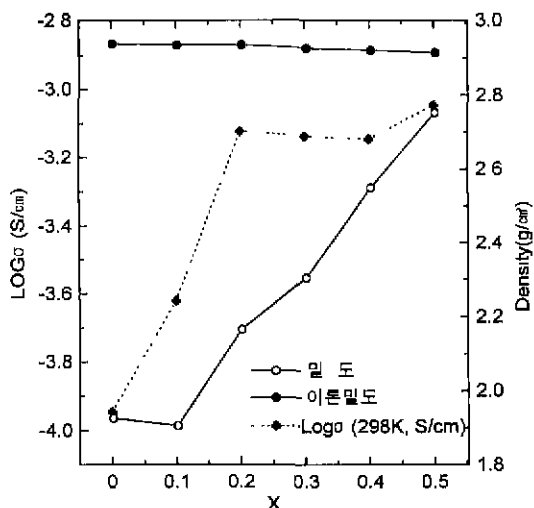
은 전도도를 얻을 수 있었고, 이 값은 이온이 치환되지 않은 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 보다 약 12배가 높은 값이다. 그리고 $X > 0.3$ 일 때 전도도가 감소하였다. 이것은 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ 계에 치환되는 Si이온의 양이 증가하면서 치환되지 못한 SiO_2 와 TiO_2 의 2차상 석출과 조대 기공의 생성으로 인한 밀도 감소가 원인인 것으로 판단된다.

Table 4. Positional Parameters and Occupancy and Thermal Factors for $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{Al}_0.5\text{P}_{2.5}\text{O}_{12}$ Compound with The phase of LiTiPO_3 (Pnma)

Atom	Position	Occupancy	X	Y	Z	Biso.
Ti	4a	0.5	0.3322(1)	0.3333	0	0.75
Li	4c	0.5	0	0.459(4)	0.2887(4)	0
P	4c	0.5	0.3	0.041(7)	0.2848(2)	0.25
O1	4c	0.5	12f	1	0.1083(5)	0.75
O2	4c	0.5	18e	1	0.7911(5)	0.75
O3	4c	0.5	18e	0.1667	0.0508(5)	0.25
O4	8d	1	36f	0.05	0.8715(3)	0.4472(3)

Table 5. Positional Parameters and Occupancy and Thermal Factors for $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ Compound

Atom	Position	Occupancy	X	Y	Z	Biso.
Ti	12f	0.254(3)	0	0	0.1413(1)	0.31
Al	12f	0.079(7)	0	0	0.1413(1)	0.31
P	18e	0.5	0.2883(3)	0	0.25	0.44
O1	36f	1	0.1840(6)	0.9920(5)	0.1895(2)	1.21
O2	36f	1	0.1875(4)	0.1623(4)	0.0818(2)	0.56
Li1	6b	0.165(5)	0	0	0	3.70
Li2	18e	0.156(4)	0.5015(164)	0	0.25	6.70

**Fig. 16.** The relation between the density and the total ionic conductivity for the $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ system heated at 990°C for 2 h.

2. $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_2\text{Al}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ 계에서 $0.1 \leq x \leq 0.3$ 범위에서는 이온 치환에 따른 밀도증가에 비해 전도도 증가는 미미하였다. 반면에 $X \geq 0.4$ 에서는 전도도가 급격히 감소하였다. 이 때 전기전도도가 좋지 못한 LiTiPO_3 가 이온전도를 방해하는 주 요인으로 작용하였다고 생각한다.

3. $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ 계는 Ti이온과 치환하는 Al이온은 이온 반경이 비슷하기 때문에 치환되는 이온의 양

이 증가하여도 완전 고용이 가능하여 2차상의 석출이 없었고, 치환되는 이온의 양이 증가함에 따라서 밀도와 전도도는 같은 양상으로 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 1997년 환경부 환경기술연구개발사업과 경상대학교 생산기술연구소의 부분적 지원을 받아 수행되었기에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. R. Mercier, J.-P. Malugani, B. Fahys and G. Robert, "Superionic Conduction in $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ -LiII Glasses," *Solid State Ionics*, **5**, 663-666 (1981).
2. R. Kanno, Y. Takeda, K. Takada and O. Yamamoto, "Phase Diagram and Ionic Conductivity of the Lithium Chloride-iron(II) Chloride System," *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 469-474 (1984).
3. D. Petit, Ph. Colomban, G. Collin and J.P. Boilot, "Fast Ion Transport in $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$: Structure and Conductivity," *Mat. Res.*, **21**, 365-371 (1986).
4. M.A. Subramanian, R. Subramanian and A. Clearfield, "Lithium Ion Conductors in the System $\text{AB}(\text{IV})_2(\text{PO}_4)_3$ (B=Ti, Zr and Hf)," *Solid State Ionics*, **18-19**, 562-569 (1986).
5. H. Aono and E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka and G. Adachi, "Ionic Conductivity of Solid Electrolytes Based on Lithium Titanium Phosphate," *J.*

- Electrochem. Soc.*, **137**(4), 1023-1027 (1990).
6. J.R. Macdonald, "Complex Nonlinear Least Squares Impedance Fitting Program," Solatron Instruments LTD, 1994.
 7. J. R. Macdonald and J.A. Garber, "Analysis of Impedance and Admittance Data for Solids and Liquids," *J. Electrochem. Soc.*, **124**(7), 1022-1030 (1977).
 8. T. Holland and S. Redfern, "Unit Cell Refinement from Powder Diffraction Data: the use of Regression Diagnostics," *Mineralogical Magazine*, **61**, 65-77 (1997).
 9. J. R. Carvajal, FULLPROF program: Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns. ILL, Grenoble, 1990.