

# 페로브스카이트구조 고용체 $\text{Li}_x\text{Sr}_{1-x}\text{M}_{(1/2-x/2)}\text{N}_{(1/2+x/2)}\text{O}_3$ , ( $M=\text{Cr, Fe, N}=\text{Ta, Nb}$ )의 합성 및 전기적특성

논문  
12-7-3

Synthesis and electrical properties of perovskite structure  
solid solutions  $\text{Li}_x\text{Sr}_{1-x}\text{M}_{(1/2-x/2)}\text{N}_{(1/2+x/2)}\text{O}_3$  ( $M=\text{Cr, Fe, N}=\text{Ta, Nb}$ )

정훈택\*

(Hoon-Taek Chung\*)

## Abstract

Recently the perovskite structure  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$  has been reported to have a lithium ionic conductivity as high as  $1 \times 10^{-3}$  S/cm at room temperature. However, the ionic conduction mechanism has not been clarified yet, only the following factors are known to affect the ionic conductivity : concentration of vacancy/ $\text{Li}^+$  ions, bottleneck size and the facility of tilting of  $\text{TiO}_6$  octahedron. In this study, complex perovskite solid solutions  $\text{Li}_x\text{Sr}_{1-x}\text{M}_{(1/2-x/2)}\text{N}_{(1/2+x/2)}\text{O}_3$  ( $M=\text{Cr, Fe, N}=\text{Ta, Nb}$ ) were synthesized and the lithium ionic conductivities were examined. However no lithium ionic conductivity were observed in any composition. This might be due to the larger ionic size of B-site ions, which inhibited the tilting of  $\text{TiO}_6$  octahedron.

**Key Words(중요용어) :** Ionic conductor(이온전도체),  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ , Lithium battery(리튬전지), Solid Electrolyte(고체전해질)

## 1. 서 론

1993년 Inaguma등은 유전체를 연구하다 우연히  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 라는 재료가 상온에서  $1 \times 10^{-3}$  S/cm 라는 지금까지 보고된 어떤 재료보다 상온에서의 리튬이온전도성이 큰 재료라는 것을 발견하였다[1]. 일반적으로 이온전도체의 경우 이온이 통과할수 있는 공간이 격자내에 필요하나 페로브스카이트 구조를 하고 있는  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 의 경우 공간이 없음에도 불구하고 이온전도성이 나타난다는 것이 특이하게 여겨졌다. 하지만 연구 결과 소결중 상당량(약40%)의 리튬이 휘발하여 A-site에 vacancy를 만들고 이 vacancy들이 터널을 형성하며, A-site에 존재하기에는 상대적으로 이온반경이 작은  $\text{Li}^+$ (0.74 Å)이 이

터널을 통하여 전도되는 것으로 밝혀졌다. 하지만 아직도 정확한 이온전도기구는 밝혀지지 않고 있으며 단지 다음과 같은 결정학적 인자들이 리튬의 전도에 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다.

- ① A-site에 존재하는 vacancy와  $\text{Li}^+$ 의 농도[2, 3].
- ② 이온의 전도path에서 가장 협소한 부분인 병목(bottleneck)의 크기 : 이 병목의 크기는 이온의 치환, 압력 또는 격자상수에의하여 결정되는 것으로 보고되고 있다[4].
- ③  $\text{TiO}_6$  팔면체의 tilting 용이성 : 이온이 전도되는 경우  $\text{TiO}_6$  팔면체의 tilting이 일어나야 하며 이러한 tilting이 쉽게 일어날수록 이온전도가 쉽게일어난다[5].

하지만 이러한 인자의외에도 이온간의 결합력이 전도에 영향을 미치는 것으로 보고되는등 다른 다양한 인자가 이온전도도에 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다[6~8].

본 연구에서는  $\text{BaTiO}_3$ 나 PZT등에 대한 연구가 초기에는 단순 페로브스카이트 구조에서 시작하여 다

\* : 동신대학교 신소재공학부  
(전남 나주시 대호동 252, Fax : 0613-330-2909  
E-mail : htchung@dongshinu.ac.kr)  
1999년 3월 29일 접수, 1999년 6월 8일 심사완료

양한 형태의 복합 페로브스카이트 구조에 대한 연구로 발전하였다는데 착안하여  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 와 같은 단순 페로브스카이트 구조를 모체로 리튬을 포함한 새로운 형태의 복합 페로브스카이트형 고용체를 합성하고 이 재료에 대한 리튬이온전도성을 고찰하려고 한다.

이러한 복합페로브스카이트 형태의 리튬이온전도체에 대한 연구는 다음과 같은 면에서 그 의의가 있다고 하겠다. 첫째 이러한 복합페로브스카이트 구조를 하고있는 재료에 대한 연구가 전혀 보고되고 있지 않으며 따라서 새로운 재료에 대한 연구라는데 그 의의가 있다. 둘째 아직도 명확히 규명되지않고 있는 이 재료의 이온전도기구 해석을 위한 다양한 결정학적 변수를 제공함으로써 이온전도기구의 구명에 기여할 수 있다.

### 2. 실험방법

본 실험에서는 고순도의 특급 시약인 Ardlich사의  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ (99.997%),  $\text{SrCO}_3$ (99.995%),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ (99.98%),  $\text{PbO}$ (99.9%),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (99.995%),  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ (99.99%) 및 Strem Chemical사의  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (99.5%)를 조성비에 맞게 칭량하고 이들을 에탄올을 사용하여 마노 유발에서 혼합하였다. 이 혼합물을 850℃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<sup>2</sup>의 압력으로 성형하였으며 소결은 1300~1390℃의 범위에서 1시간 행하였다. X-선 회절분석은 소결된 시편을 분말로 만들어 10°에서 80°의 2θ범위에서 0.05°간격으로 행하였다. 시편의 양면에 금 전극을 sputtering한 후 Impedance Analyzer(HP4192a)를 사용하여 complex impedance를 측정하였으며 이때 시편의 두께는 0.8mm이고 전극의 직경은 0.6mm였다. 유전특성은 상온에서 100℃까지 온도를 변화시키며 측정하였다. 미세구조는 Scanning Electron Microscope를 이용하여 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는  $\text{Li}_x\text{A}_{1-x}\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_3$  (A=Sr, Pb, M=Co, Cr, Fe, Mg, Ni, N=Ta, Nb)등에 대하여 다양하게 합성하여 보았으나 그중에서 단일 페로브스카이트상을 형성하는 조성계는  $\text{Li}_x\text{Sr}_{1-x}\text{M}_{(1/2-x/2)}\text{N}_{(1/2+x/2)}\text{O}_3$  (M=Cr, Fe, N=Ta, Nb)계 뿐이었다. 따라서 이 조성계에대하여 연구하였다.

Fig. 1은  $\text{Li}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{1/2-x/2}\text{Ta}_{1/2+x/2}\text{O}_3$  계에서 x를 0.1부터 0.4까지 변화시켰을 때 X-선 회절분석 결과

이다. 그림에서 알 수 있듯이 결정상은 모든 조성에서 입방정(cubic)이며, x=0.4인 경우에는 이차상이 나타나는 것을 확인할 수 있다. x가 증가함에 따라  $\text{ABO}_3$  페로브스카이트구조에서 A-site의  $\text{Li}^+$  (0.74 Å)양은 많아지고  $\text{Sr}^{2+}$  (1.44 Å)의 양은 줄어들며, B-site의  $\text{Ta}^{5+}$  (0.64 Å)의 양은 많아지고,  $\text{Fe}^{3+}$ 의 양은 줄어든다.  $\text{Fe}^{3+}$ 의 경우 산소 6배위에서 low spin의 경우 이온반경이 0.55 Å이고, high spin의 경우 0.645 Å으로 보고되고 있다[9]. Fig. 2는 이계의 격자상수 변화를 나타낸 것으로 격자상수 변화로부터 유추하여 볼때  $\text{Fe}^{3+}$ 의 이온 반경은 0.645 Å으로 판단된다. Fig. 3에서 Fig. 5는 각각  $\text{Li}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{1/2-x/2}\text{Nb}_{1/2+x/2}\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_{1/2-x/2}\text{Ta}_{1/2+x/2}\text{O}_3$  및  $\text{Li}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_{1/2-x/2}\text{Nb}_{1/2+x/2}\text{O}_3$  계에서 조성변화에 따른 X-선 회절분석결과를 나타낸 것이다. 이 경우  $\text{Cr}^{3+}$ 는 이온반경이 0.615 Å이고,  $\text{Nb}^{5+}$ 의 이온반경은 0.64 Å이다.

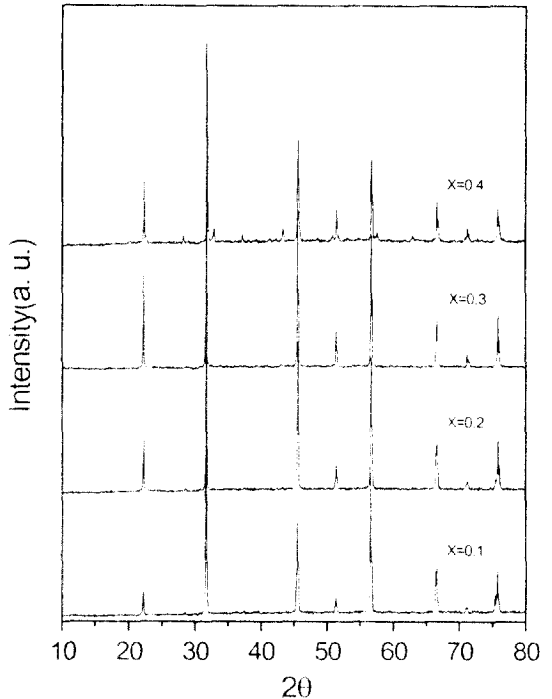


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the  $\text{Li}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{1/2-x/2}\text{Ta}_{1/2+x/2}\text{O}_3$ .

X-선 회절분석결과로부터 B-site에 존재하는

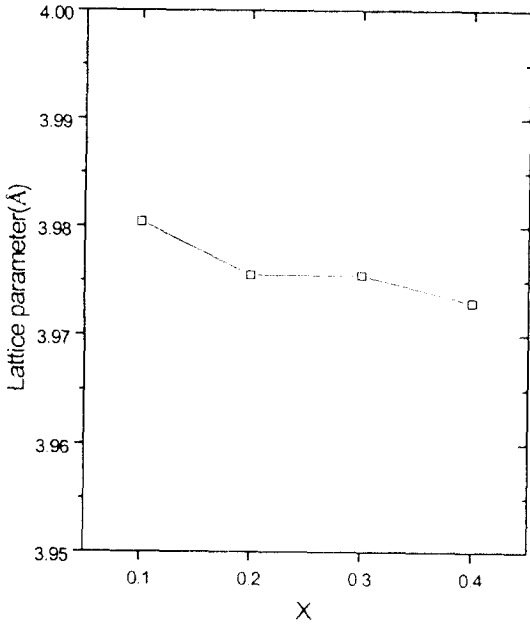


Fig. 2. Lattice parameter variation with  $x$  in the  $\text{Li}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{1/2-x/2}\text{Ta}_{1/2+x/2}\text{O}_3$ .

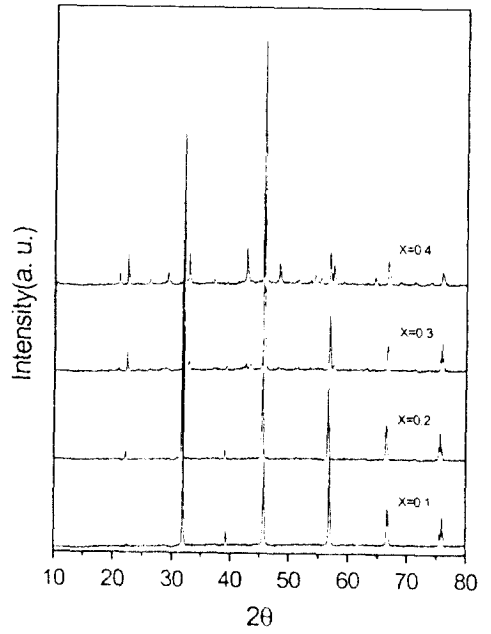


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the  $\text{Li}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_{1/2-x/2}\text{Ta}_{1/2+x/2}\text{O}_3$ .

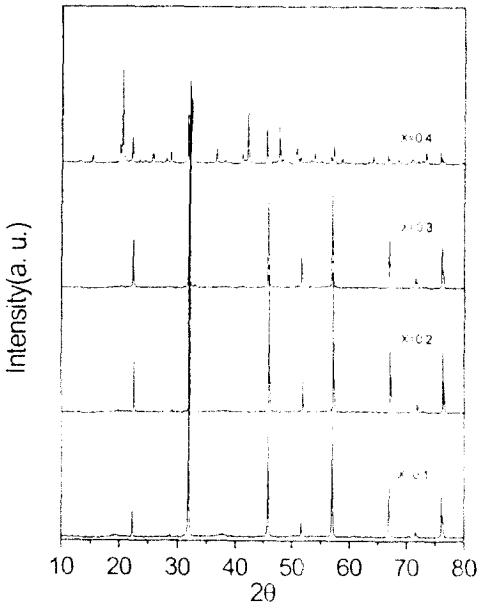


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the  $\text{Li}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{1/2-x/2}\text{Nb}_{1/2+x/2}\text{O}_3$ .

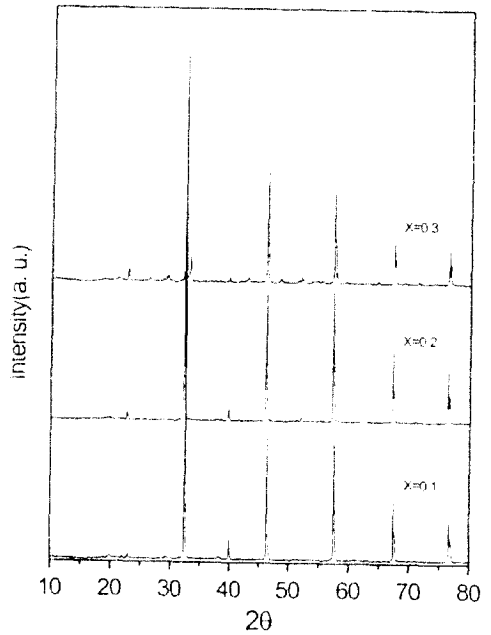


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the  $\text{Li}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_{1/2-x/2}\text{Nb}_{1/2+x/2}\text{O}_3$ .

$Nb^{5+}$ 와  $Ta^{5+}$ 에 따라 치환특성이 달라진다는 것을 확인할 수 있다. B-site에  $Nb^{5+}$ 가 존재하는 경우 치환되는 양이  $x=0.3$ 인 경우에 이차상이 관찰되기 시작하나, B-site에  $Ta^{5+}$ 가 존재하는 경우  $x=0.3$ 까지는 이차상이 관찰되지 않다가,  $x=0.4$ 에서부터 이차상이 관찰된다는 것을 알 수 있다. 이와같은 차이는 다음과 같은 원인에 기인한 것으로 판단된다.  $Nb^{5+}$ 의 경우 최외각 전자궤도가  $4p^6$ 이고,  $Ta^{5+}$ 의 경우  $5p^6$ 로 최외각은 각각  $4p$ 와  $5p$ 궤도로 채워져있지만 배위수가 6인 경우 이온반경은  $0.64\text{\AA}$ 으로 같은 것으로 보고되고 있다. 비록 이온반경은 같지만 산소에 의한 6 배위를 형성할 경우 Nb-O간의 공유결합성이 Ta-O간의 공유결합성보다 더 강하여 Nb-O간에는  $\pi$ -결합성이 더 강하여 지고 이는 산소팔면체를 distortion 시키는 것으로 보고되고 있다[10]. 즉 페로브스카이트 구조에서 B-site에  $Ta^{5+}$ 와  $Nb^{5+}$ 가 존재하는 경우를 비교하는 것은 이온반경의 변화없이 이온간의 결합특성이 결정구조 및 물성에 미치는 영향에 대하여 연구할 수 있는 매우 흥미로운 경우라는 것을 알 수 있다. 본 X-선 회절분석결과에서 발견되는 현상은

B-site에  $Ta^{5+}$ 가 존재하는 경우  $Nb^{5+}$ 가 존재하는 경우보다 더 많은 양이 치환된후에 이차상이 나타난다는 것이다. 이러한 현상은  $Fe^{3+}$ 가 존재하는 경우나  $Cr^{3+}$ 가 존재하는 경우에 상관없이 어느 경우에도 나타나고 있음을 확인할 수 있다. 이는 고용체를 형성할 경우 고용되는 양이 이온간의 결합양상과 관계있음을 보여주는 좋은 예라 하겠다. 즉 본 경우와같이  $\pi$ -결합성이 커져 격자의 뒤틀림이 커질 경우 그렇지 않은 경우보다는 고용되는 양이 적어지는 것으로 판단된다.

Fig. 6은 각 시편의 미세구조사진으로  $Cr^{3+}$ 이 존재하는 경우  $Fe^{3+}$ 가 존재하는 경우보다 입자크기가 작고 기공이 더 많다는 것을 알 수 있으며 리튬의 양이 많아질수록 액상의 양이 많아진다는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 각 시편의 임피던스 곡선이다. 모든 시편에서 리튬이온전도성이 나타나지 않는다는 것을 알 수 있다.  $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ 의 경우 리튬이온전도 기구는 아직 명확히 구명되지않고 있는 상태이며 지금까지 알려진 조건에의하면 임방정 페로브스카

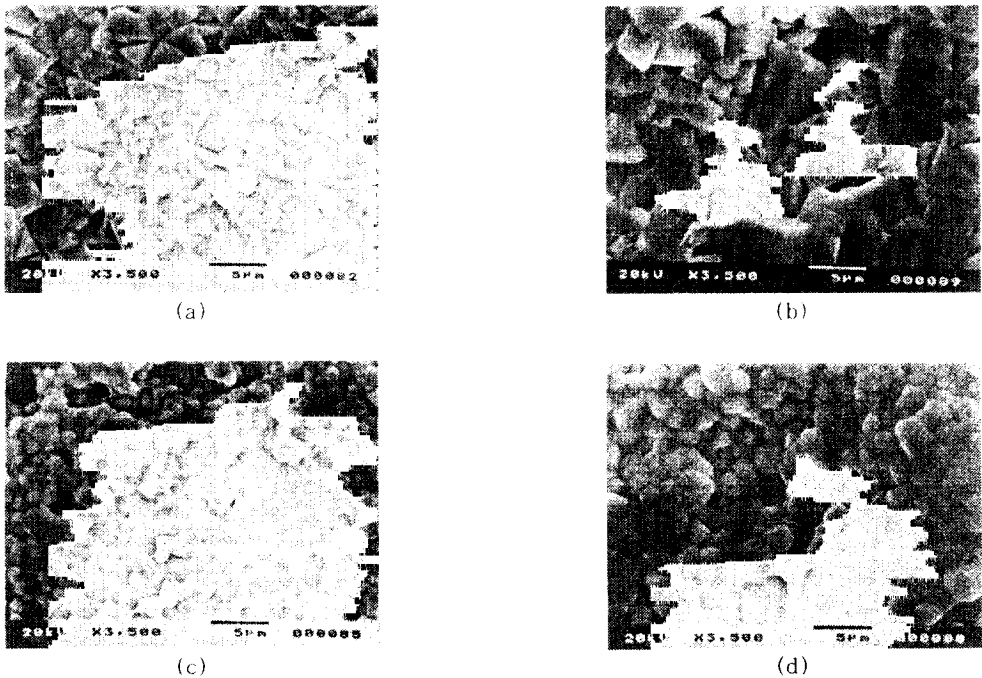


Fig. 6. SEM micrographs of (a)  $Li_xSr_{1-x}Fe_{1/2-x/2}Ta_{1/2+x/2}O_3$  (b)  $Li_xSr_{1-x}Fe_{1/2-x/2}Nb_{1/2+x/2}O_3$  (c)  $Li_xSr_{1-x}Cr_{1/2-x/2}Ta_{1/2+x/2}O_3$  (d)  $Li_xSr_{1-x}Cr_{1/2-x/2}Nb_{1/2+x/2}O_3$  ( $X=0.2$ ).

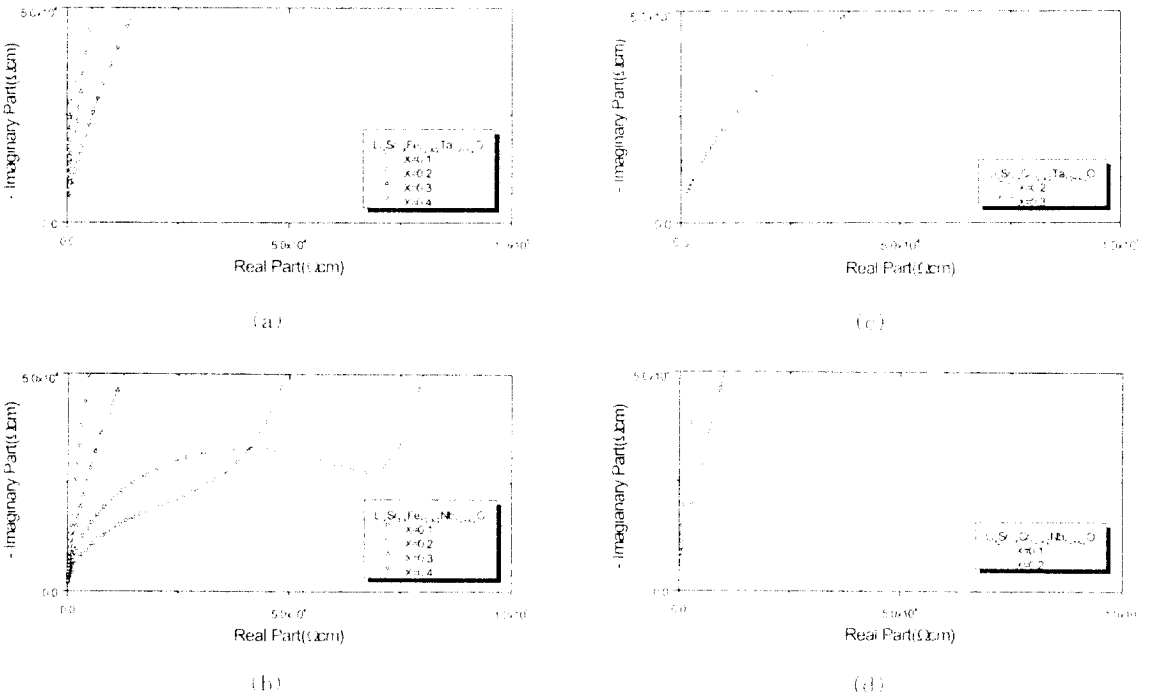


Fig. 7. Complex impedance plots of the bulk parts for (a)  $\text{Li}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{1/2-x/2}\text{Ta}_{1/2+x/2}\text{O}_3$  (b)  $\text{Li}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{1/2-x/2}\text{Nb}_{1/2+x/2}\text{O}_3$  (c)  $\text{Li}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_{1/2-x/2}\text{Ta}_{1/2+x/2}\text{O}_3$  (d)  $\text{Li}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Cr}_{1/2-x/2}\text{Nb}_{1/2+x/2}\text{O}_3$ .

이트 구조를 하고 있는 A-site에 리튬과 vacancy가 존재하는 경우 리튬전도현상이 나타날 것으로 기대되었었다. 하지만  $\text{Li}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Fe}_{0.3}\text{Ta}_{0.7}\text{O}_3$ 의 경우 결정구조도  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 와 같은 입방정이며 A-site에 리튬 이온과 vacancy가 공존할 것으로 예상되나 리튬이온전도성이 전혀 나타나지 않았다. 더욱이 현재까지 리튬 이온전도도에 큰 영향을 미치는 것으로 보고되는 bottleneck의 크기는 격자 상수에 비례하는 것으로 보고되고 있으므로  $\text{Li}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Fe}_{0.3}\text{Ta}_{0.7}\text{O}_3$ 의 경우 격자상수가 3.973Å으로  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 의 3.871Å보다 커 bottleneck의 크기도 더욱 클 것으로 판단되지만 리튬의 전도현상은 전혀 나타나지 않았다. 이러한 현상은 다음과 같이 추측하여 볼 수 있다.  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 의 경우 B-site에 존재하는  $\text{Ti}^{4+}$ 의 이온반경이 0.605Å으로  $\text{Li}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Fe}_{0.3}\text{Ta}_{0.7}\text{O}_3$ 의 경우 약 0.64Å보다 작다는 것을 알 수 있다. 이와같이 B-site 이온의 크기가 클 경우  $\text{TiO}_6$  팔면체의 tilting이 어려워지고 이로인하여 이온의 전도가 어려워 지는 것으로 판단된다. 지금까지  $\text{TiO}_6$  팔면체

의 tilting이 이온전도도에 영향을 미칠 것이라는 것은  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ 에 압력을 가하며 이온전도도를 측정할 경우의 결과였으며 본 연구에서와 같이 B-site에 이온반경이 큰 이온을 치환하여 얻은 결과는 없었다. 이는  $\text{Ti}^{4+}$ 이온을 다른 하나의 이온으로 치환하여 입방정의 페로브스카이트 구조를 얻기가 어려웠기 때문이었다. 본 연구에서는 복합페로브스카이트 형태로 이온을 치환함으로써 B-site 이온의 이온반경을 변화시켰고 입방정의 페로브스카이트 구조를 얻을 수 있었다. 이러한 경우 리튬의 이온전도도가 전혀 나타나지 않는 것을 볼 때 리튬의 전도에 가장 큰 영향을 미치는 인자가  $\text{TiO}_6$  팔면체의 tilting이 아님이 판단된다.

Fig.8은 각 조성에서 온도에 따른 유전특성의 변화를 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 상 유전체와 같은 특성을 보이고 있으며 B-site에  $\text{Fe}^{3+}$ 가 존재하는 경우  $\text{Cr}^{3+}$ 가 존재하는 경우보다 유전율이 컸으며,  $\text{Nb}^{5+}$ 가 존재하는 경우  $\text{Ta}^{5+}$ 가 존재하는 경우보다 유전율이 약간 더 크다는 것을 알 수 있다.

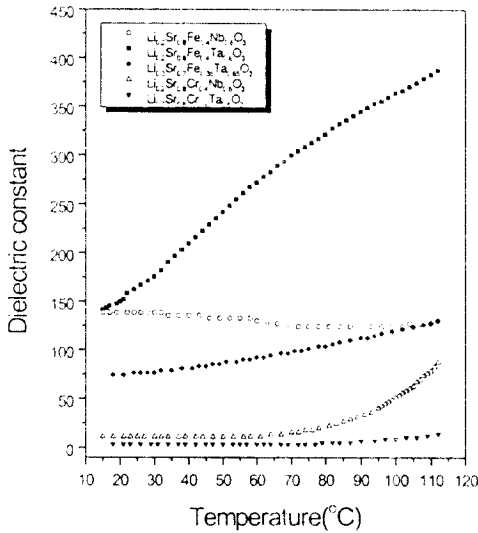


Fig. 8. Dielectric constant as a function of temperature.

#### 4. 결 론

리튬을 포함하는 복합페로브스카이트 구조중 입방정의 단일상을 형성하는 조성계는  $\text{Li}_x\text{Sr}_{1-x}\text{M}_{(1/2-x/2)}\text{N}_{(1/2+x/2)}\text{O}_3$  ( $\text{M}=\text{Cr}, \text{Fe}$   $\text{N}=\text{Ta}, \text{Nb}$ )계 뿐이었다. 하지만 이 조성계는 리튬전도성이 전혀 나타나지 않는 유전체라는 것을 확인할 수 있었다. 이와같이 리튬 전도성이 나타나지 않는 이유는 B-site이온이 너무커서  $\text{BO}_6$  팔면체의 tilting이 어려워 리튬의 전도현상이 나타나지 않는 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

"본 연구는 1997년도 교육부 학술연구조성비(신소재)지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다."

#### 참 고 문 헌

1. Y. Inaguma, L. Chen, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, M. Ikuta and M.

Wakihara, "High Conductivity in Lithium Lanthanum Titanate", *Solid State Comm.*, 86, pp. 689-693(1993).

2. H. Kawai and J. Kuwano, *J. Electrochem. Soc.*, "Lithium Ion conductivity of A-site deficient Perovskite Solid Solution  $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_x\text{TiO}_3$ ", 141(7), L78-79(1994).

3. M. Ohuni, Y. Inaguma, M. Itoh, T. Nakamura, "Calorimetric and Electrical studies on the Positional Disorder of Lithium Ions in Lithium Lanthanum titanate", *Solid State Comm.*, 91, 627-630(1994).

4. Y. Inaguma, J. Yu, Y. J. Shan, M. Itoh, T. Nakamura, "The Effect of the Hydrostatic Pressure on the Ionic Conductivity in a Perovskite Lanthanum lithium Titanate", *J. Electrochem. Soc.*, 142, L8-11(1995).

5. O. Bohnke, C. bohnke, J. L. Fourquet, "Mechanism of ionic conduction and electrochemical intercalation of lithium into the perovskite lanthanum lithium titanate", *Solid State Ionics*, 91, 21-31(1996).

6. H. T. Chung, J. G. Kim and H. G. Kim, "Dependence of the lithium ionic conductivity on the B-site ion substitution in  $(\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5})\text{Ti}_1\text{M}_2\text{O}_3$  ( $\text{M}=\text{Sn}, \text{Zr}, \text{Mn}, \text{Ge}$ )", *Solid State Ionics* in press.

7. H. T. Chung and D. S. Jeong, "The microscopic features of  $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ ", *Solid State Ionics* in press.

8. J. G. Kim, H. T. Chung and H. G. Kim, "Microstructure-ionic conductivity relationships in perovskite lithium lanthanum titanate", *J. of Materials Science Letters*, in press.

9. R. D. Shannon and C. T. Prewitt, "Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides", *Acta Cryst.* B25, 925-946(1969)

10. J. Ravez, "Relations between Curie Temperature and Chemical bond in Octahedral monodimensional Ferroelectrics", *Phase Transitions*, 33, 53-64(1991).