한국부식학회지
J. Corros Sci. Soc. of Korea
Vol. 22, No. 1, March, 1993
〈總　說〉

고체 전해질의 구조 및 특성에 대한 개요

金　重　道·邊　秀　一
한국과학기술원 재료공학과

A Review of Structures and Properties of Solid Electrolyte

J. D. Kim and S. I. Pyun
Department of Materials Science and Engineering,
Korea Advanced Institute of Science and Technology, Daejon 305-701, Korea

1. 서　론

고체 전해질 그중에서도 특히 superionic conductors란 결정상태 또는 비정질상태에서 액체 전해질에서의 이온 이동(ionic transport)에 견줄만한 높은 전도도를 나타내는 무기 및 유기화합물이라 할 수 있다. 재료내에서의 이온 이동은 일반적으로 열적 활성화 과정(thermally activated process)으로서 Arrhenius 거동을 나타내는 것으로 알려져 있다. 따라서 이온 전도도는 σ는 (1)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\sigma=\frac{\sigma_0}{T}\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \qquad (1)$$

여기서 σ_0는 pre-exponential term을 나타내며 Q는 이온 이동에 필요한 몰당 활성화 에너지, R은 기체상수 그리고 T는 절대온도를 나타낸다. 이때 수치상의 경계는 명확하지 않으나 보통 DC 전기전도도가 녹는점(melting point) 이하에서 10^{-2} ($ohm^{-1}\cdot cm^{-1}$) 이상이고 활성화 에너지가 약 48 kJ/mol 이하이며 σ_0값이 10^2(K $ohm^{-1}\cdot cm^{-1}$) 이상의 수치를 나타내면 고체 전해질로 분류하고 있다.[1)]

1884년 Warburg를 비롯한 몇몇 연구자들에 의해 이온 전도성을 나타내는 고체 화합물에 대한 연구가 시작된 이후 1950년대까지 고체 전해질은 전기화학, 고체물리, 금속, 요업 등의 각 분야에서 순수 학문적인 (scientific) 관심대상으로 연구되었으나 1960년대 이후부터 battery, 고온연료전지, 여러 종류의 감지장치(sensor) 그리고 전자회로의 소자 등을 포함하는 공업적 응용분야에 고체 전해질이 가지고 있는 여러가지 장점들을 이용하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 에너지 자원고갈 문제, 화석연료 사용에 의한 대기 오염문제 등을 해결할 새로운 에너지 생산 및 저장수단으로써 그 응용가능성은 높이 평가되고 있다.[2~4)]

1980년대 말부터 국내에서 기업, 대학 및 국책연구소에서 아무런 준비없이 너도나도 고체 전해질 연구에 대한 관심이 높아지고 있다. 아직까지 국내에서 과학자들에게 관심은 많지만 고체 전해질의 기본적인 성질을 이해하고 체계적으로 분류 및 소개하는 작업은 매우 미비하다. 본고에서는 이와같은 작업의 초보적 단계로서 고체 전해질 내에서의 이온 이동기구와 높은 전기전도성을 나타내는 구조적 특성을 살펴봄으로써 고체 전해질이 높은 이온

전도성을 나타내는 원인들에 대해서 알아보고 대표적인 고체 전해질계와 그 응용예를 소개하여 재료과학을 전공하는 대학원 학생들에게 고체 전해질의 성질을 이해시키는데 기여하고자 한다.

2. 고체 전해질에서의 이온 전도기구 (ion conduction mechanism in solid electrolytes)

0K 이상의 온도에서 모든 이온성 고체 화합물(ionic solid compound)들은 점결함(point defects)을 포함하고 있다. 이러한 점결함은 온도, 압력 및 다른 원자의 doping 등에 의해 그들의 농도와 존재하는 결함형태(defect type)가 변하며, 전기장(electric field)하에선 mobile carrier의 역할을 하여 재료내의 전기전도과정에 큰 영향을 미친다. 고체전해질은 일반 이온성 고체 화합물에 비해 이러한 점결함을 많이 포함하고 있으며 이로 인해 고체 전해질의 전기전도도가 일반 이온성 고체 화합물의 전기 전도도보다 높은 값을 나타내게 되는 것이다. 따라서 고체 전해질내에서의 이온전도과정(ion conduction process)을 이해하기 위해서는 점결함의 종류와 점결함의 농도를 변화시키는 환경적인자(온도, 압력, doping)가 이온의 전기전도도에 미치는 영향 그리고 높은 결함농도를 유지할 수 있는 고체 전해질의 구조적 특성 등에 대한 이해가 필요하다. 여기서는 현재까지 결함화학분야에서 정립되어 온 결정내에서의 점결함의 종류, 전기전도도와 결함농도관계, 전기전도도와 온도 및 압력관계에 관하여 살펴보고 고체전해질의 구조적 특성에 관하여 설명하므로써 고체 전해질내에서의 이온전도기구를 이해하는데 도움이 되고자 한다.

2.1 고체 전해질내에서의 점결함과 이온 전도도

이온성 고체 화합물에 존재하는 점결함은 이온결함(ionic defect)과 전자결함(electronic defect)으로 나누어진다. 이들을 나타내는 방법에는 reference state로써 아무것도 없는 상태인 vacuum state를 기준으로 하여 structure element로 결함평형식을 나타내는 Kröger-Vink notation과 reference state를 ideal perfect crystal로 하여 building unit으로 결함평형식을 나타내는 Schottkey-Wagner notation의 두가지 방법이 있다. 여기서는 Kröger-Vink notation으로 결함을 표시하여 결함의 종류를 나타내고 결함평형관계를 이용하여 결함농도와 전기전도도의 관계식에 관하여 살펴보며 온도 및 주위 분압이 이온전도도에 미치는 영향에 대해 실제 예를 들어 설명할 것이다.

2.1.1 점결함의 종류

Van Gool[5]은 단가(monovalency)의 양이온 M^+와 음이온 X^-로 이루어져 있는 이온결정 MX를 가정할 때 전하중성조건을 만족하면서 발생 가능한 점결함을 다음과 같이 분류하였다.

－ionic defects

1) vacancies : $(V_M' \cdot V_X^{\cdot})$
2) interstials : $(M_i^{\cdot} \cdot X_i')$
3) misplaced atoms : $(M_X \cdot X_M)$
4) Schottky defects : $((V_M'V_X^{\cdot}))$
5) Frenkel defects : $((V_M'M_i^{\cdot}))$
6) impurities : $(L_M^{\cdot} \cdot X_i')$ or $(L_M^{\cdot} \cdot V_M')$

－electronic defects

1) free electron or excess electron : (e')
2) hole or defective electron : $(h^{\cdot})$

한편 결정의 stoichiometry는 유지된 상태에서 결함의 농도가 온도에만 의존하여 변하는 경우 고유결함(intrinsic defects)이라 하고 온도뿐만 아니라 주위 분압(partial pressure)의 변화나 doping에 의해 농도변화가 일어나는 경우 외부결함(chemical defects ; extrinsic defects)이라 하여 분류한다.[6] 고체 전해질내에선 전자결함이 아닌 이온 또는 이온결함의 이동에 의한 전기전도도가 중요하며 보통 고체전해질내에선 위의 열거한 여러 형태의 결함들 가운데 주어진 온도, 압력하에서 어느 한가지의 결함이 주로 전도 과정에 기여하게 된다.

2.1.2 이온전도도와 결함농도 및 온도, 압력관계

이온 전도도 σ는 전기화학적 포텐셜 구배(electrochemical potential gradient)하에서 고체 전해질 내에 존재하는 모든 이동가능한 화학종 i의 농도 n_i, 전하량 q_i과 그리고 이동도(mobility) μ_i의 곱으로 표시한다.

$$\sigma=\sum_i n_i q_i \mu_i \tag{2}$$

그런데 고체 전해질내에서 전기전도도는 주로 한 화학종의 전도도에 지배를 받으므로 (2)식은 다음 식과 같이 간략하게 표시될 수 있다.

$$\sigma=nq\mu \tag{3}$$

이온 전도도 σ의 온도 의존성은 n과 μ의 온도 의존성으로부터 유추할 수 있다. Stoichiometric MX 결정에서 결함농도 n은 다음과 같이 표현된다.

$$n=N\exp\left(\frac{\Delta S_f}{2K}\right)\left(-\frac{\Delta H_f}{2kT}\right) \tag{4}$$

여기서 N은 단위 mol의 결정내에 있는 이온의 수이고 ΔS_f와 ΔH_f는 각각 한쌍의 Schottky 또는 Frenkel 결함 형성에 수반되는 thermal 엔트로피 변화와 형성 엔탈피 변화를 나타낸다. k는 볼쯔만 상수이다. Activated complex theory로부터 구해진 확산계수 D를 Nernst-Einstein 관계식에 대입하여 이동도 μ의 온도의존성을 다음과 같이 구할 수 있다.[7]

$$\mu=Ga^2qv(kT)^{-1}\exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right) \tag{5}$$

여기서 G는 geometrical constant이고 a는 이온의 가장 짧은 평균단위이동거리(mean jump distance)이며 v는 이온이동의 빈도수를 나타낸다. ΔS_m과 ΔH_m은 각각 이온이동에 필요한 엔트로피와 엔탈피값이다. (3)(4)(5)식으로부터 전도도를 온도의 함수로 나타내어 보면 아래식과 같다.

$$\sigma=Ga^2q^2vN(kT)^{-1}\exp\left(\frac{\Delta S_f}{2k}+\frac{\Delta S_m}{k}\right)$$

$$\exp\left(-\frac{\Delta H_f}{2kT}-\frac{\Delta H_m}{kT}\right) \tag{6}$$

고온영역에선 mobile species는 주로 온도증가에 의해 생성되며 이러한 영역을 고유영역(intrinsic region)이라 한다. 이 영역에선 온도에 관련되지 않는 모든 항들을 상수 C로 취급하여 (6)식은 다음과 같이 간단하게 Arrhenius type 방정식으로 표현할 수 있다.

$$\ln\sigma T=C-\left(\frac{-\Delta H_m}{kT}-\frac{\Delta H_f}{2kT}\right) \tag{7}$$

저온영역에서는 결함의 형성은 온도증가에 의존하기보다 외부결함의 분율(fraction) $x_D(=n/N)$에 의존하게 된다. 따라서 (6)식은 (8)식과 같이 표현되며

$$\sigma=Ga^2q^2vNx_D(kT)^{-1}\exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right) \tag{8}$$

(8)식을 온도에 의존하지 않는 모든 항을 상수 C′으로 구별하여 Arrhenius plot으로 나타내보면 다음식으로 표현된다.

$$\ln\sigma T=C'-\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right) \tag{9}$$

여기서 C′은 impurity 농도의 함수이다.

AgCl 단결정에 대한 log σT vs. T^{-1}의 관계를 Fig. 1에 나타내었다.[8] Fig. 1에서 A는 AgCl 단결정에 매우 소량의 2가 양이온 불순물이 포함되어 있는 경우인데 430K 이상의 온도 범위에서 intrinsic 영역이 나타나고 그 이하의 온도영역에서 extrinsic 영역이 나타남을 보여주고 있다. (7)식에 의해 intrinsic 영역에서의 직선의 기울기로부터 $\Delta H_f/2+\Delta H_m$을 구할 수 있고 (9)식에 의해 extrinsic 영역에서의 직선의 기울기로부터 이온 이동을 위한

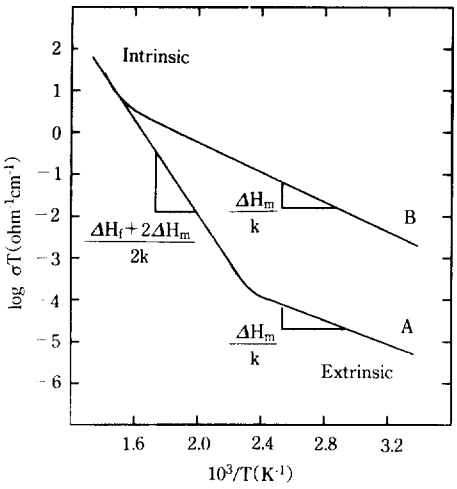


Fig. 1. Arrhenius plot of conductivity showing intrinsic and extrinsic regions. Single crystal AgCl samples : crystal A, nominally pure containing 4.8 ppm divalent impurity ; crystal B, doped with 1200ppm Cd^{2+}, taken from Corish and Jacobs.[8]

엔탈피값 ΔH_m을 구할 수 있다. 즉 어느 특정계에서의 결함의 종류와 전하이동 화학종을 알면, 온도 변화에 대한 이온 전도도 측정을 통해 결함 형성 및 이동 엔탈피와 엔트로피를 구할 수 있게 된다. AgCl 단결정에 상당량의 Cd^{2+}이 doping될 경우에는 extrinsic 영역이 나타나는 온도구간이 더 높은 온도영역까지 확장되고 전도도 값도 증가되는 결과가 Fig. 1에서의 B에 나타나 있다. 이는 Cd^{2+}가 AgCl 결정내에 doping되면서

$$Cd_{cd}+2AgCl \rightleftharpoons Cd^{\cdot}_{Ag}+V'_{Ag}+2Cl_{Cl}$$

와 같이 Ag격자 공공(lattice vacancy)을 형성하게 되고 이렇게 형성된 공공이 전기전도과정에 참여하기 때문이다.

한편 온도뿐만 아니라 이온결정을 이루고 있는 비금속 원소의 주위 분압에 의해서 결함 농도는 크게 영향을 받게되어 전도도 기구의 변화가 나타나게 된다. 주위 분압에 의한 산화환원반응에 의해 결함이 생성될 경우의 예로서 순수한 단사정계(monoclinic) 구조의 ZrO_2와 CaO가 doping된 입방정계(cubic) ZrO_2를 고려해 보았다. 순수한 단사정계 ZrO_2에서 주로 존재하는 결함형태는 anti-Frenkel 결함인 것으로 알려져 있다.[9] 이 경우 존재하게 되는 점결함의 종류는 침입형 산소이온(interstitial oxygen ion), 산소이온 공공(oxygen ion vacancy), 과잉전자(excess electron) 그리고 결함전자(defective electron)이다. 위의 각 점결함 농도를 C_i, C_v, C_n, C_p라 하고 결함 평형식(defect equilibria)을 이용하여 산소분압의 변화에 대응하는 각 점결함의 평형 농도를 세가지의 경계 조건을 상정하여 구해보면 다음과 같이

1) 거의 이상적인 stoicheometry를 갖는 경우 (열적으로 형성된 결함이 우세한 경우)

$$C_p \propto P_{o_2}^{1/4} \quad (10)$$

$$C_n \propto P_{o_2}^{1/4} \quad (11)$$

2) 과잉산소가 존재하여 nonstoichiometric 조성을 갖는 경우

$$C_i \propto P_{o_2}^{1/6} \quad (12)$$

$$C_v \propto P_{o_2}^{1/6} \quad (13)$$

3) 산소이온이 부족하게 되어 nonstoichiometric 조성을 갖는 경우

$$C_i \propto P_{o_2}^{1/6} \quad (14)$$

$$C_v \propto P_{o_2}^{1/6} \quad (15)$$

요약될 수 있고[9] 이를 Fig. 2(a)에 나타내었다. 여기서 $P^I_{o_2}$는 경계조건 1에서 경계조건 2로 천이하는 곳의 산소분압이며 $P^V_{o_2}$는 경계조건 1에서 경계조건 3으로 천이하는 곳의 산소분압을 나타낸다. 보통 전자의 이동도는 이온의 이동도에 비해 훨씬 크고, ZrO_2의 경우 음이온 공공의 이동도가 침입형 이온의 이동도보다 크며 이동도가 산소분압에 거의 영향을 받지 않는다고 생각하면 3가지 경계조건 영역에 대응되는 각 결함의 전기 전도도와 산소분압관계는 Fig. 2(b)와 같이 나타낼 수 있다. 여기서

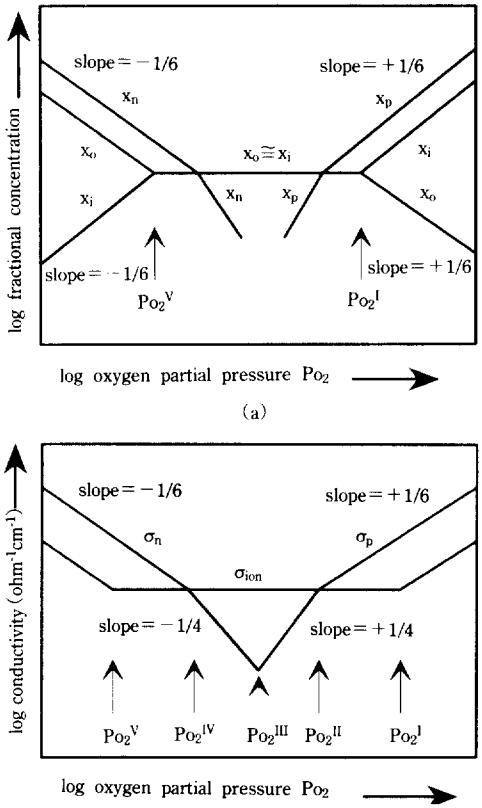


Fig. 2. Schematic diagram of defect concentration (a) and ionic and electronic equilibrium conductivities (b) as a function of oxygen partial pressure, taken from Douglass and Wagner.[9]

$P_{o_2}^{II}$는 이온 전도도가 p형 전자 전도도와 같아지는 산소분압을, $P_{o_2}^{III}$는 n형과 p형 전자전도도가 같아지는 전자 전도도의 최소값을 표시하는 산소분압을, $P_{o_2}^{IV}$는 이온 전도도가 n형 전자 전도도와 같아지는 산소분압을 각각 표시한다. Fig. 2(b)로부터 산소분압이 $P_{o_2}^{IV}$보다 낮거나 $P_{o_2}^{II}$보다 높게 되면 자유전자나 결함전자가 전도과정에 크게 기여하게 되므로 이온 전도체가 아닌 반도체 성질이 나타나게 되며 $P_{o_2}^{IV}$와 $P_{o_2}^{II}$ 사이의 산소압 구간에서만 ZrO_2가 고체 전해질로 사용될 수 있다. 일정온도에서 순수한 ZrO_2의 총 전기전도도를 일반화시켜 나타내면 다음식과 같다.

$$\sigma = \sigma_1 P_{o_2}^{-1/6} + \sigma_2 P_{o_2}^{+1/6} + \sigma_3 \quad (16)$$

ZrO_2에 CaO가 doping되면 mobile species로써의 역할을 하는 산소이온 공공의 농도는 산소분압에 상관없이 doping된 Ca^{2+} 이온의 양에 의해 결정된다. 그런데 주위의 산소 분압이 평형산소 분압에 비해 낮을 경우 정규격자에 위치한 산소이온중 일부가 산소기체로 환원되며 이때 재료내에 과잉전자가 발생하여 총 전기 전도도에 크게 영향을 미치게 된다. 이를 결함평형식으로 나타내면 다음과 같다.

$$O_0 \rightleftharpoons V_0^{\cdot\cdot} + 2e' + \frac{1}{2}O_{2(g)} \quad (17)$$

자유전자와 결합전자가 intrinsic하게 형성되는 반응은

$$null \rightleftharpoons e' + h^{\cdot} \quad (18)$$

이며 (17)식과 (18)식으로부터 다음과 같은 식이 표현된다.

$$O_0 + 2h^{\cdot} \rightleftharpoons V_0^{\cdot\cdot} + \frac{1}{2}O_{2(g)} \quad (19)$$

높은 산소분압의 경우 (19)식에 나타난 바와 같이 결함전자가 총 전기전도도에 주로 기여한다. O_0와 V_0^{2+}의 농도는 산소분압의 변화에 대해 거의 변화가 없다고 생각하여 질량작용의 법칙과 전하중성조건을 적용하면 과잉전자와 결함전자 농도의 산소분압 의존성을 아래식으로 표현할 수 있다.

$$C_n \propto P_{o_2}^{-1/4} \quad (20)$$

$$C_p \propto P_{o_2}^{1/4} \quad (21)$$

비록 과잉전자나 결합전자의 농도가 작기는 하지만 그들의 이동도는 이온결함에 비하여 크기 때문에 (20)식과 (21)식과 같은 산소분압의존성을 가지고 총 전기전도도에 기여할 수 있다. 따라서 총 전기전도도는 아래식으로 일반화되어 표현될 수 있다.

$$\sigma = k_n P_{o_2}^{-1/4} + k_p P_{o_2}^{+1/4} + \sigma_{ion} \quad (22)$$

2.2 Fast ion conductors의 구조적 특성

고체 전해질이 일반 고체 화합물에 비해 결정내부에 점결함을 많이 포함하고 있는 원인에는 크게 두가지로 생각해 볼 수 있다.

첫번째로는 결정을 이루고 있는 금속이온과는 다른 valence를 갖는 aliovalent impurities가 첨가될 경우 점결함 농도는 크게 증가하게 되어 첨가되기 이전에 절연성을 나타내는 재료가 고체 전해질로 사용되는 경우이다. 2.1절에서도 예를 들었던 입방정계 ZrO_2에 CaO가 doping되는 경우를 다시 생각해보면 Zr^{4+}이 Ca^{2+}에 의하여 치환되고 완전한 고용체를 이룬다면 전하 중성조건(charge neutrality condition)과 자리수 평형(site ballance), 질량평형(mass ballance) 원칙에 의해 양이온 부격자(cation sublattice)는 Zr^{4+}와 Ca^{2+}로 완전히 채워지고 음이온 공공(vacancy)이 형성된다. 이렇게 형성된 음이온 공공이 이온전도과정에 참여하므로써 이온전도도의 증가효과가 유발되는 것이다. 그런데 이러한 doping process를 통해서 발생한 결함에 의해 이온 전도성을 나타내는 재료의 경우 보통 점결함의 농도는 $10^{16}\sim10^{20}cm^{-3}$정도의 값을 갖는다고 한다.[1,6] 따라서, 이동도가 어느 정도 높은 값을 나타낸다 하더라도 ambient temperature에서 이러한 재료의 이온 전도도는 용액상태의 전해질에 비해 몇 order 정도 더 낮은 값을 갖게 된다. 실제로 위에서 예를 든 CaO doped ZrO_2의 경우도 1000℃ 이상의 온도가 되어야 고체 연료전지로 응용이 되고 있다.

두번째로는 결정내부에 mobile carrier의 수에 비해 이동이온이 점령 가능한 위치가 훨씬 많고 이동이동이 용이한 경로가 존재하는 화합물은 매우 높은 이온 전도성을 나타내게 되는데 이들을 구조적인 불규칙 고체(structurally disordered solids)라고도 하며 고체 전해질 중에서도 Fast Ion Conductors(FIC)로써 첫번째의 경우에 속하는 재료들과는 구별하여 부르기도 한다.[1,10~12] 고체 전해질에 속하는 대부분의 화합물이 이러한 부류에 속하기 때문에 이러한 구조적 특성을 이해하는 것은 매우 중요하다.

좀더 구체적으로 높은 이온 전도도를 나타내는 FIC의 구조적 특성을 이해하기 위해서 Frenkel 결함을 갖는 조성이 MX인 이온성 고체 화합물을 생각해보자. 이 화합물 내부에서 이온이 이동할때의 원자위치에 대한 에너지 profile을 Fig. 3에 나타내었다. 여기서 M은 정규격자의 위치를 i는 침입형 위치를 나타낸다. ΔG_t는 양위치간의 몰당 에너지차이고 ΔG_m은 침입형 위치간의 몰당 potential energy barrier이다. a와 ν는 (5)식에서 나타낸 바와 같이 가장 짧은 단위이동거리와 이온이동 빈도수를 의미한다. 정규격자 위치와 침입형원자 위치의 수는 N_M과 N_i로, 정규격자 위치와 침입형 원자 위치를 점유하고 있는 M 원자의 수를 n_M과 n_i로 표시할 때 전하량 q를 갖는 mobile carrier의 이온 전도도는 다음식으로 표현된다.[13]

$$\sigma = \left(n_i + n_M \exp\left(-\frac{\Delta G_t}{RT}\right)\right)\left(\frac{N_i}{N_i + N_M}\right)\frac{\nu(qa)^2}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \quad (23)$$

(23)식에서 mobile ion의 농도를 나타내는 항과 이동도를 나타내는 항으로 나누어 각각 A와 B로 정의하면[13] 다음식과 같다.

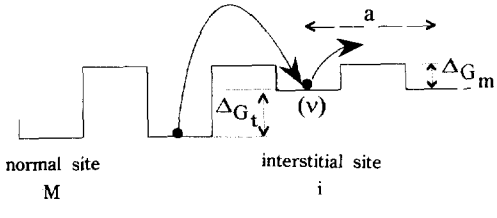


Fig. 3. Schema of fast ionic transport from normal to interstitial positions, taken from Pouchard and Hagenmüller.[14]

concentration term :

$$A \equiv \left(n_i + n_M \exp\left(-\frac{\Delta G_t}{RT}\right)\right)\left(\frac{N_i}{N_i + N_M}\right) \quad (24)$$

$$\text{mobility term} : B \equiv \frac{\nu(qa)^2}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \quad (25)$$

만약 ΔG_t가 매우 커서 정규격자 위치에서 침입형 위치로 이온의 이동이 매우 어렵게 되면 이온 전도도는 낮은 값을 갖게 되고 (24)식은 다음과 같이 표시된다.

$$A \approx \frac{n_i N_i}{N_i + N_M} \quad (26)$$

반면에 ΔG_t가 매우 작게되어 정규격자위치에서 침입형 원자 위치로 이온의 이동이 용이해지면 이온 전도도는 증가되어 (24)식은 다음과 같이 표시된다.

$$A \approx [n_i + n_M] \frac{N_i}{N_i + N_M} \quad (27)$$

즉 점령가능한 비슷한 에너지의 격자위치(equi-potential energy site)의 수가 증가하므로써 mobile carrier의 농도가 apparent하게 증가되는 효과가 나타나며 이로인해 FIC에서의 이온 전도도가 크게 증가하게 되는 것이다.

Mobility항 B를 고려해 볼 때 아직까지 모든 FIC에 대해 적용이 가능한 결정학적 rule이 제시되지는 않고 있으나 Pouchard[14] 등은 FIC에서 ΔG_m 낮아지므로써 mobility term이 증가되는 구조적 원인들을 다음과 같이 요약하였다.

1) 이동 양이온은 낮은 음이온 배위수를 갖는다.

2) 이동 양이온과 음이온간의 bonding energy가 낮다.

3) 이동 양이온이 점유하는 격자위치의 size가 크다.

결정학자들은 비록 재료마다 차이가 있기는 하지만 위와 같은 조건을 동시에 만족하는 이온이동이 유리한 경로가 결정학적 방향성을 가지고 FIC의 내부에 존재함을 여러가지 구조분석 연구를 통해 보고하였다.[15~19] 이러한 결정학적 경로를 open channel 또는 tunnel이라고 하며 FIC의 중요한 특성으로 간주하고 있다.

즉 α-AgI, β-alumina, Nasicon($Na_3Zr_2PSi_2O$) 등 FIC로 분류되는 대부분 이온성 고체 화합물이 높은 전도도값을 갖는 이유는 구조적으로 equi-potential 위치를 많이 포함하여 매우 높은 농도의 mobile carrier가 존재하고 이러한 과량의 mobile carrier가 open channel 또는 tunnel이라고 표현되는 이온이 동이 매우 유리한 내부경로를 통해 이동하기 때문으로 요약할 수 있다.

3. 대표적인 고체 전해질

현재까지 알려진 고체 전해질을 분류하는 방법중 가장 일반적인 방법을 두가지로 나누어 보면 첫째로는 구조적 조건을 근거로 분류하는 방법이며 두번째로는 전도과정에 참여하는 이동이온의 종류에 근거하여 분류하는 방법으로 나눌 수 있다. 전자는 이온 이동경로인 tunnel이 삼차원이거나 이차원 또는 일차원 구조를 나타내는 가에 따라 나누는 것인데 예를 들면 $RbAg_4I_5$와 같은 대부분의 α-AgI계 화합물은 삼차원 tunnel이, β-alumina계 화합물은 대표적인 이차원 tunnel이 존재하며 fluorite나 anti-fluorite 구조의 화합물은 일차원 tunnel 구조를 갖는 화합물로 분류한다.[11,12] 후자의 예로는 전도과정에 참여하는 이동이온의 종류에 근거하여 고체 전해질을 분류하는 경우이다.[11,12] 이중 후자의 방법을 택하여 분류하면 양이온 전도체와 음이온 전도체로 나누어 질 수 있다. 양이온 전도체는 주기율표 상에서 1A족에 해당하는 원소인 Li^+, Na^+, K^+이온과 1B족에 속하는 Ag^+, Cu^+ 이온 전도체로 크게 나뉘어 지고, 음이온 전도체로는 주기율표 상에서 7B족에 해당하는 원소인 F^-, Cl^-이온 전도체와 O^{2-} 이온 전도체로 분류될 수 있다.[11,12]

여기서는 고체 전해질의 가장 대표적인 화합물인

Ag^+ 이온 전도체인 α-AgI계 화합물과 Na^+, K^+ 이온 전도체인 β-alumina, 그리고 산소이온 전도체인 ZrO_2 등에 대해서 그 구조와 특성을 간단하게 살펴보고자 한다.

3.1 α-AgI계 화합물

높은 이온 전도성을 갖는 화합물 가운데 Ag^+이온이 mobile carrier가 되는 이온 전도체 group이 가장 대표적이라 할 수 있다. 처음으로 이 화합물계에서 상온에서도 FIC의 특성을 갖는 재료가 발견되었고 현재까지 알려진 고체 전해질 중에서 가장 높은 전도도를 나타내는 재료도 이 화합물계에 대한 구조 연구를 통해 밝혀지게 되었다.

Ag^+이온 전도체중 가장 대표적인 화합물로는 AgI를 들 수 있다. AgI는 상온에서 안정한 zinc-blend 구조의 γ상과 137℃에서부터 안정한 hexagonal 구조의 β상 그리고 147℃에서부터 용융점인 555℃까지 BCC구조를 갖는 α상등 세가지 결정형태를 나타낸다.[20] 1914년 Tubandt와 Lorenz는 β상($10^{-3}ohm^{-1}\cdot cm^{-1}$)에서 α상으로 상전이시 β상에 비해 약 1000배 이상 이온 전도도(>1 $ohm^{-1}cm^{-1}$)가 증가되는 것을 관찰하였다.[21] 1934년 Stroke는 α-AgI에 대한 구조연구를 통해 음이온들은 규칙적으로 BCC배열을 하고 양이온들이 여러 점유 가능한 위치에 같은 점유확률을 가지고 불규칙적으로 분포되어 있음을 발견하였다.[22] X선 회절실험을 통해 밝혀진 바에 의하면[23] α-AgI 단위격자당 양이온이 점유가능한 equi-potential site는 8면체 위치 6개, 4면체 위치 12개, 4면체 공유면의 중심점 24개로써 총 42개인데 반하여 단지 두개의 Ag^+이온만이 42개의 위치에 대해 같은 점유확률을 가지고 불규칙적으로 분포되어 있다고 한다. 이 경우 Ag^+이온은 준용융(quasi-molten) 상태 또는 불규칙(disorder) 상태에 놓여있다고 묘사되며 이로인해 높은 이온 전도성이 나타난다고 해석되고 있다.

α-AgI는 상온에서 화학적으로 안정하지 못하여 높은 전도도가 일정하게 유지되지 못하는 단점이 있다. 따라서 Ag^+나 I^-이온을 다른 종류의 양이온이나 음이온으로 치환하여 상온에서도 높은 전도도 특성을 유지시키려는 연구가 활발히 진행되었다.[24~27] Table 1에 대표적인 Ag^+이온 전도성 전해질의 상온 전도도와 활성화 에너지를 나타내었다. I^-이온 대신 치환된 음이온들은 Cl^-, Br^-, S^{2-}, PO_4^{-}, $P_2O_7^{2-}$ 등이 있다. I^-대신 같은 7B족인 Cl^-나 Br^-이 치환된 AgCl이나 AgBr은 AgI에 비해서 화학적으로는 안정하나 낮은 전도도 값을 나타낸다. Ag_3SI 화합물내에선 모든 음이온위치에 걸쳐 S^{2-}와 I^- 위치를 함께 공유하고 있으며 3개의 Ag^+이온이 불규칙적(random)으로 분포되어 있는 anti-perovskite 구조를 가지고 있다.[25] 상온에서의 전도도가 $10^{-2}(ohm\cdot cm)^{-1}$로 매우 높으나 약 60℃에서 AgI와 S로 분해되는 단점이 있다. $Ag_6I_4WO_4$는 상온에서 300℃까지 높은 전도도를 유지하나 235℃에서 β-α 상변태가 일어나는 단점이 있다.[26] Takahashi[27] 등은 AgI-silver-oxyacid계를 고찰하여 $Ag_7I_4PO_4$와 $Ag_{19}I_{15}P_2O_7$의 높은 전도도를 나타내는 두 화합물을 발견하였다.

Ag 이온대신 다른 종류의 양이온이 치환된 화합물중의 하나로써 Table 1에 $RbAg_4I_5$를 나타내었다. $RbAg_4I_5$는 상온에서 전기 전도도가 $0.26(ohm\cdot cm)^{-1}$로써 여태까지 발견된 AgI계열 화합물 가운데 가장 높은 전도도를 나타내지만 화학적으로 안정하지 못하다는 단점이 있다.[24] 상온에서 안정하면

Table 1. Conductivities and activation energies of Ag ion conducting solid electrolytes, taken from Choudhary et. al.[6]

Compound	$\sigma_{at\ 25℃}$ $(ohm\cdot cm)^{-1}$	Activation energy (kJ/mol)
AgCl	3×10^{-8}	8
AgBr	4×10^{-9}	7
Ag_3SI	10^{-2}	3.3
$RbAg_4I_5$	2.6×10^{-1}	1.7
$Ag_6I_4WO_4$	4.7×10^{-2}	3.7
$Ag_7I_4PO_4$	1.9×10^{-2}	3.8
$Ag_{19}I_{15}P_2O_7$	9×10^{-2}	3.3
$7AgI(CH_3)_2(C_2H_5)_2NI$	6.4×10^{-2}	3.6

서도 높은 이온 전도도를 나타내는 재료를 찾는 연구를 통해 QAg_6I_7(여기서 Q란 tetramethyl 또는 tetraethyl radical을 나타낸다)을 발견하게 되었다.[28] Table 1에 나타난 $7AgI(CH_3)_2(C_2H_5)2NI$가 그 예에 속하는 재료이다. 이들 재료의 상온 전도도는 $2\sim6\times10^{-2}ohm^{-1}cm^{-1}$로써 비교적 높은 값을 나타낸다. 이들은 hexagonal 구조를 가지며 고용체도 형성 가능함이 밝혀졌다. 이외에도 여러 radical이 관련된 복잡한 구조의 Ag^+ 이온 전도체가 발견되고 있다.[29] AgI계 화합물에 대한 연구는 현재까지 매우 활발하게 진행되어 왔는데 저온에서 높은 전도성을 유지하면서 이 화합물계의 가장 큰 단점인 화학적 불안정성을 극복하려는 방향으로 연구가 계속되고 있다.[30,31]

3.2 β-Al_2O_3계 산화물

1967년 Kummer와 Yao에 의하여 alkaline 이온 전도체로써 β-alumina를 처음으로 인식하게 되면서 β-alumina계 고체 전해질 연구가 시작된다.[32] 이 재료의 장점은 200~300℃의 온도범위에서 작동되고 값싸고 매우 풍부한 원료로부터 만들어질수 있다는 것이다. 또한 Na^+이온의 이동을 가능케 하는 β-alumina의 구조가 밝혀짐으로써 높은 이온 전도도를 나타내기 위한 구조적 조건의 규명에도 큰 도움을 주게 되었다. 기능면인 면을 보더라도 Na/S battery에 전해질로써 사용됨으로 battery가 전기자동차에 응용될 수 있는 가능성을 열게 하였다.

β-alumina계 고체 전해질은 일반적으로 nA_2O_3-B_2O($A^{3+}=Al^{3+}$, Ga^{3+}, Fe^{3+} $B^+=Na^+$, K^+, Rb^+, Ag^+, Ti^+, H_3O^+)의 기본조성식으로 표시된다.[33] 이 가운데 가장 많은 연구가 되어 온 재료는 Na^+ β-alumina($Na_2O\cdot11Al_2O_3$)와 Na^+ β''-alumina($Na_2O\cdot5Al_2O_3$)이다.

Fig. 4는 이들이 존재하는 조성영역을 나타낸 상태도이다.[34] 50 mol%보다 더 큰 alumina의 양에 대해 3개의 allotropic form(β, γ, δ)을 갖는 $NaAlO_2$와 $5.3Al_2O_3\cdot Na_2O$에서 $8.5Al_2O\cdot Na_2O$ 사이의 조성 범위를 갖는 nonstoichiometric phase인 β-alumina의 2개의 안정상이 나타난다. β-alumina 영역은 1050℃에서 1400℃까지 증가하고 Na_2O rich 영역쪽에서 감소함을 알 수 있다. β-alumina의 제조시에 준안정상인 β''-alumina가 함께 생성되기도 하는데 이것의 조성은 $5.3Al_2O_3\cdot Na_2O$와 $8.5Al_2O_3\cdot Na_2O$ 사이에서 nonstoichiometric phase로써 존재한다. β-alumina란 명칭이 붙은 이유는 처음 이재료가 발견되었을때 alumina의 동소체(polymorphic form)로 생각하였기 때문이다.[6] 그러나 이후에 Na^+이온등의 일가(monovalency) 이온 등이 항상 β-alumina 구조내에 존재하여 alumina와는 다른 독립적인 조성을 갖는 화합물임이 밝혀지게 되었다. 따라서 alumina의 동소체를 의미하는 β-alumina란 적절한 명칭은 아니지만 관례적으로 계속 사용되고 있다.

Fig. 5(a), (b)는 β-alumina의 기본구조를 나타낸 그림이다. β-alumina의 기본구조는 격자상수가 a=5.59Å, c=22.53Å인 hexagonal 구조이다.[35] Fig. 5(a)는 c축에 대해 평행한 단면을 나타낸 그림이고 Fig. 5(b)는 c축에 대해 수직한 mirror plane을 나

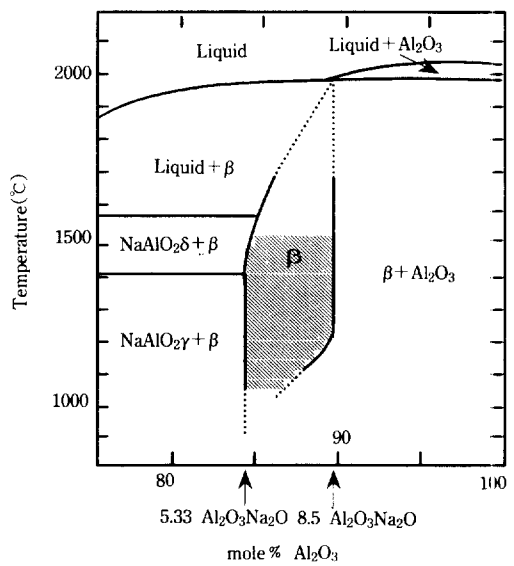


Fig. 4. Binary Na_2O-Al_2O_3 diagram, taken from Lecars et. al.[34] Shaded area represents β phase.

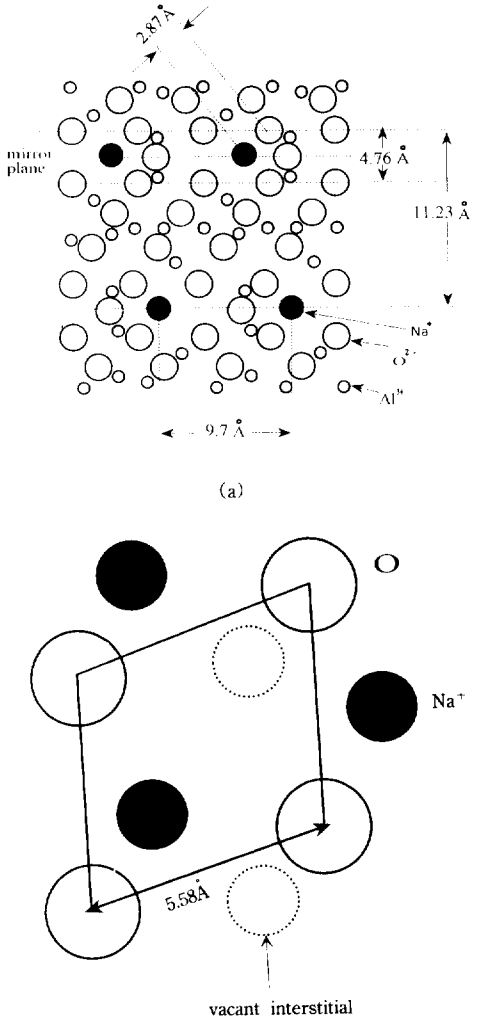


Fig. 5.(a) Arrangement of ions on (110) plane of β-alumina crystal. (b) Arrangement of ions in the [NaO] layer taken Bettman and Peters.[35]

타낸 그림이다. 단위 격자는 하나의 mirror plane을 사이에 두고 약 4.76Å정도의 거리만큼 분리된 두 개의 block으로 구성된다. 하나의 block은 4개의 산소이온으로 이루어진 조밀입방충진면(cubic close packed layer)과 각 면 사이에 있는 octahedral 위치와 tetrahedral 위치를 점유하고 있는 3개의 Al^{3+}이온으로 이루어져 있다. 이는 마치 $MgAl_2O_4$ spinel에서 하나의 tetrahedral 위치에 Mg^{2+}이온이

Table 2. Conductivities and activation energies of various monovalent ion conducting β-aluminas, taken from Choudhary et. al.[6]

Ion	$\sigma_{at\ 25C}$ $(ohm \cdot cm)^{-1}$	Activation energy (kJ/mol)	Ionic radii (Å)
Na^+	1.4×10^{-2}	16.00	0.95
Ag^+	6.7×10^{-3}	17.01	1.26
K^+	6.5×10^{-5}	22.50	1.33
Ti^+	2.2×10^{-6}	34.52	1.44

두개의 octahedral 위치에 Al^{3+}이온이 각각 점유하고 있는 것과 흡사하여 이러한 block을 spinel block이라고 한다. 이 spinel block은 Na와 O로 이루어진 mirror plane의 역할을 하는 비충진면(non compact plane)에 의해 분리되며 이들 mirror면 사이의 거리는 11.2Å이다. 비 충진면의 위와 아래쪽에 있는 조밀입방 충진면은 서로에 대해 mirror image이며 4.76Å 떨어져 있다. Na-O의 가장 근접한 거리는 2.87Å으로 이 값은 Na와 O의 이온 반지름보다 훨씬 큰 값이다. 이 사실은 Na이온이 점유가능한 위치가 많다는 사실과 함께 c축에 수직한 면으로 Na이온의 확산이 매우 용이함을 설명해준다. Rapp과 Shores는 Na^+ β-alumina에 대한 방사성 동위원소를 이용한 확산 연구를 통해 Na^+ 이온이 c축에 대해 수직한 방향으로 2차원적 확산한다는 사실을 명백히 증명하였다.[36]

Na^+-β alumina는 Ag^+, K^+, Ti^+등의 이온과 교환되는 특성이 있다. Table 2에 이온 교환된 β-alumina의 전도도와 활성화 에너지 값이 나타나 있다. 전체적으로 보았을때 Na^+-β alumina가 가장 높은 전도도와 낮은 활성화 에너지를 가지고 있음을 알 수 있다.

3.3 산소이온 전도체

산소 이온 전도성을 나타내는 화합물들은 fluorite structure(CeO_2, ThO_2)나 distorted fluorite structure(ZrO_2, HfO_2)를 가진 4가 양이온 산화물 가운데에서 주로 발견되고 있다. 4가 양이온 산화물

소지(matrix)에 CaO나 Y_2O_3, Sc_2O_3같은 alkaline earth 산화물 또는 희토류 산화물(rare earth oxide)들이 약 10에서 20 mole% 정도의 농도범위 정도로 doping되어 고용체가 형성되면 유용한 고체 전해질로 사용된다. Doping을 통해 얻을 수 있는 장점은 다음 두가지로 요약될 수 있다.[37~39]

첫째 2.2절에서도 언급한 바와 같이 양이온 부격자위치에 2가나 3가의 양이온이 존재하면 전기적 중성을 유지하기 위해 음이온 공공이 발생되고 이들이 전도기구에 기여하게 된다.

둘째 ZrO_2나 HfO_2와 같이 불화물 구조가 안정하지 못한 재료를 안정화시키는 효과가 있다. 즉 산소공공이 형성되어 전도과정에 참여하는 결함농도의 증가효과와 안정한 불화물 구조의 유지를 통한 이온 이동도 증가 효과가 복합되어 높은 이온전도성을 나타내게 되는 것이다.

Table 3은 대표적인 산소 이온전도체에 대한 이온전도도와 활성화 에너지를 요약한 것이다. 활성화 에너지 값은 약 70에서 135kJ/mol의 넓은 범위에 걸쳐 변하고 있음을 알 수 있다. 활성화 에너지는 산화물의 조성뿐만 아니라 시편 밀도나 산소 분압과 같은 변수에 의해서도 영향을 받는다고 한다. 특히 산소 분압을 조절하는 것은 2.2절에서도 언급한 바와 같이 전자나 결함전자에 의한 전도성과도 밀접한 관계가 있기 때문에 매우 중요하다. 또한 치환되는 2가 이온이나 3가 이온의 종류에 따라서도 이온 전도도는 달라진다. 지르코니아의 경우 Ca^{2+}, Y^{3+} 그리고 Sc^{3+}로 치환할 때 1000℃에서의 전도도값은 낮아지는 경향을 갖는다고 한다. ZrO_2-CaO계에 비해 ZrO_2-Y_2O_3계가 더 높은 전도도를 갖는 이유는 effective charge가 +2인 산소 공공과 Zr^{4+} 위치에 치환된 effective charge가 −1인 Y^{3+}이온의 정전기적 상호작용이 산소 공공과 effective charge가 −2인 Ca^{2+}이온의 정전기적 상호작용에 비해 더 작기 때문이라고 보고되고 있다.[40]

Table 3. Conductivities and activation energies of oxygen ion conducting solid electrolytes, taken from Estell and Flengas.[63]

Electrolyte	$\sigma_{at\ 1000℃}$ $(ohm \cdot cm)^{-1}$	Activation energy (kJ/mol)
ZrO_2+12% CaO	5.5×10^{-2}	106.08
ZrO_2+9% Y_2O_3	1.2×10^{-1}	77.15
ThO_2+8% Y_2O_3	4.8×10^{-3}	106.08
ThO_2+5% CaO	4.7×10^{-4}	106.08
CeO_2+11% La_2O_3	8.0×10^{-2}	87.76
CeO_2+15% CaO	2.5×10^{-2}	72.33

ZrO_2이외에도 ThO_2,[41] CeO_2[42] 등이 산소이온 전도체로써 연구되었다. Thoria based 산화물계에선 대응되는 ZrO_2 산화물계에 비해 더 작은 전도도값을 내지만 열역학적으로 안정하다는 장점이 있다. 이러한 성질은 1000℃이상의 고온이나 ZrO_2계의 경우에 전자에 의한 전도도가 나타나는 높은 환원 분위기하에선 매우 유리한 성질이다.

CeO_2는 Ce^{4+}가 Ce^{3+}으로 환원되려는 경향이 강하므로 전자 전도도가 나타날 확률이 높아 그 자체로는 고체전해질로써 이용되기가 어려우나 Y_2O_3나 CaO가 첨가되면 산소 공공의 농도가 증가하고 전자의 농도가 감소되어 같은 조성의 ZrO_2계에 비해 더 큰 이온전도도를 나타낸다고 한다.[42] 그러나 상온에서 열역학적으로 안정하지 못하므로 실제 응용에는 제약이 따른다.

4. 고체 전해질의 기능적 응용 예

고체 전해질을 기능적으로 응용하는 예는 다음과 같이 분류할 수 있다.[43]

(1) Open circuit application : 이것은 열역학적 평형을 측정하는 것과 관련되어 있다. 한 예로써 gas나 금속내에 존재하는 산소의 양을 검출하는 것과 같이 galvanic cell에서의 전해질로써 이용된다.

(2) Closed circuit application : 여기서 고체 전해질은 인가된 외부 전압하에서 물질이동(mass transfer)시키는 매개체로써의 역할을 한다.

(3) Solid state battery : 이온의 이동이 에너지 저장 및 에너지 공급에 이용된다.

(4) Fuel cell : 전기화학적 에너지 변환시 연료(fuel)는 산화되어 직접 전력으로 변환된다.

여기서 고체 전해질은 기전력 발생과 이온이동에 필요한 전해 매개체(electrolyte medium)로써 작용한다.

이와같이 고체 전해질은 매우 다양한 분야에 걸쳐 그 응용 가능성을 내포하고 있다. 그러나 현재까지 예상되는 것에 비하면 실제로 응용되는 경우는 그 수가 적은데 이는 원하는 조건을 갖춘 재료의 수가 아직까진 한정되어 있을 뿐만 아니라 이러한 재료를 원하는 device에 incorporation시키는데 기능적인 어려움이 따르기 때문이다. 따라서 이를 극복하기 위한 연구가 현재 활발히 진행되고 있으며 특히 solid state battery 분야에선 주목할만한 성과가 나타나고 있다.

여기서는 위에 언급한 각 응용분야에 대한 대표적인 고체 전해질의 응용예들의 기본적인 원리와 특징에 대해 간단히 소개하고자 한다.

4.1 Open circuit application : 산소검출기 (oxygen sensor)

먼저 cell의 open circuit voltage와 자유에너지(free energy)와의 기본 관계식에 대해서 알아보기 위해 아래와 같은 MO조성의 금속 산화물이 고체 전해질의 역할을 하는 전기화학 cell을 가정하자.

Pt, $\mu'o_2$|MO|$\mu''o_2$, Pt

MO 고체 전해질내에서의 전도과정에 참여하는 이온은 O^{2-}, 자유전자 e^-, 결함전자 h^+이며 $\mu'o_2$과 $\mu''o_2$은 양쪽 전해질/전극 계면 각각에서의 산소의 chemical potential이다. 일차원 이동을 가정할 때 전해질 내부의 임의의 위치에서 어느 이동 화학종(mobile species) i의 partial current density I_i는 아래식으로 표현된다.

$$I_i=-\frac{\sigma_i}{Z_iF}\frac{d\eta_i}{dx} \tag{28}$$

여기서 σ_i는 이동 화학종 i의 partial conductivity 이고 Z_i는 i의 valency 그리고 η_i는 i의 electrochemical potential로써 아래와 같이 정의된다.

$$\eta_i=\mu_i+Z_iF\phi_i \tag{29}$$

여기서 ϕ_i는 i의 Galvani potential이다.

(28)식과 (29)식으로부터 MO 결정내에서 각 이동 화학종들의 net current는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$I_{O''}+I_{h^\cdot}+I_{e'}=-\frac{d\phi}{dx}(\sigma_{O''}+\sigma_{h^\cdot}+\sigma_{e'})+\frac{\sigma_{O''}}{2F}\frac{d\mu_{O''}}{dx}+\frac{\sigma_{e'}}{F}\frac{d\mu_{e'}}{dx}-\frac{\sigma_{h^\cdot}}{F}\frac{d\mu_{h^\cdot}}{dx} \tag{30}$$

open circuit voltage 하에서 net current=0이므로 (30)식은 아래식으로 표시된다.

$$d\phi=\frac{t_{O''}}{2F}d\mu_{O''}+\frac{t_{e'}}{F}d\mu_{e'}-\frac{t_{h^\cdot}}{F}d\mu_{h^\cdot} \tag{31}$$

여기서 $t_{O''}$, $t_{e'}$, $t_{h^\cdot}$는 각 이동 화학종의 transference number로써 $t_{O''}+t_{e'}+t_{h^\cdot}=1$이 성립한다.

한편 MO 결정내부의 임의의 위치에서 다음과 같은 전기화학적 평형을 가정할 수 있으며

$$\frac{1}{2}O_2+2e'\rightleftharpoons O'' \tag{32}$$

$$h^\cdot+e'\rightleftharpoons null \tag{33}$$

(32), (33)식과 $\sum_i \nu_i\eta_i=0$으로부터

$$d\mu_{O''}=\frac{1}{2}d\mu_{O_2}+2d\mu_{e'} \tag{34}$$

$$d\mu_{e'}=-d\mu_{h^\cdot} \tag{35}$$

와 같이 표현되므로 (31)식에서 (35)식까지 고려하여 아래의 식이 유도될 수 있다.

$$d\phi=\frac{t_{O''}}{4F}d\mu_{o_2}+\frac{1}{F}d\mu_{e'} \tag{36}$$

x=0에서 x=L까지 적분하면 양 전극 사이의 Galvani potential 차이는 다음식으로 표현될 수 있다.

$$\phi''-\phi'=\frac{1}{4F}\int_{\mu_{o_2}'}^{\mu_{o_2}''} t_{o^{=}}d\mu_{o_2}+\frac{1}{F}((\mu_e)''-(\mu_e)') \quad (37)$$

여기서 $\phi''-\phi'$는 cell의 open circuit voltage, E_{ocv}이고 양 전극은 같은 백금 전극이므로 $(\mu_e')''=(\mu_e')'$이 성립하여 (37)식은 다음식으로 표현된다.

$$\phi''-\phi'=E_{ocv}=\frac{1}{4F}\int_{\mu_{o_2}'}^{\mu_{o_2}''} t_{o^{=}}d\mu_{o_2} \quad (38)$$

좀더 일반화된 표현으로 나타내면 다음식과 같다.

$$E_{ocv}=\frac{1}{4F}\int_{\mu_{o_2}'}^{\mu_{o_2}''} t_{ion}d\mu_{o_2} \quad (39)$$

(39)식은 solid state galvanic cell을 이용하여 열역학적 측정을 할 수 있는 기초가 되는 식이다. 대부분의 고체 전해질에서 $t_{ion}\simeq 1$이라 할 수 있으므로 (39)식은 아래식으로 표현된다.

$$E_{ocv}=\frac{1}{4F}\int_{\mu_{o_2}'}^{\mu_{o_2}''} d\mu_{o_2}=\frac{1}{4F}((\mu_{o_2})''-(\mu_{o_2})')$$

$$=\frac{1}{4F}\Delta\mu_{o_2} \quad (40)$$

즉 net current가 zero가 되는 상태에서 cell의 open circuit voltage 또는 기전력(electromotive force) 측정으로 부터 양전극사이의 산소이온의 chemical potential 변화를 구할 수 있다. 이 식을 이용한 예로 아래와 같은 단위 cell 형태를 갖는 산소 검출기의 경우를 생각해 보면

reference gas,	Pt	solid electrolyte	Pt,	sample gas
$(Po_2)^0$, $(\mu o_2)^0$		(O^{2-})		(Po_2), (μo_2)

cell의 기전력은 (40)식으로부터 다음과 같이 나타낼 수 있다. 여기서 ^{0}는 표준상태를 의미한다.

$$E_{ocv}=-\frac{\mu o_2-\mu^0 o_2}{4F}\ln\frac{Po_2}{P^0 o_2} \quad (41)$$

즉 표준상태에서의 산소분압과 기전력을 알면 알고자하는 산소분압 Po_2 또는 activity를 얻을 수 있게 된다.

4.2 Open circuit application : Coulometric titration

Coulometric titration이란 solid state galvanic cell에 외부전류(external current)를 흘려주고 그 양을 monitor하므로써 단상(single phase)인 금속 산화물전극의 nonstoichiometry range와 mobile ion의 activity를 결정하는 방법이다.[44]

좀더 자세히 고찰해 보기 위해 아래와 같이 AgI가 고체전해질의 역할을 하는 solid state galvanic cell을 생각해 보자.

Pt(I) | Ag | AgI | Ag_2S | Pt(II)

여기서 AgI는 순수한 Ag^+이온 도체이다.

Ag/AgI계면과 AgI/Ag_2S 계면 각각의 평형반응과 전체 반응은 아래식과 같이 표현될 수 있다.

anode : $Ag(\text{in Ag}) \rightleftarrows Ag^{\cdot}+e'_{(I)}$

cathode : $Ag^{\cdot}+e'_{(II)} \rightleftarrows Ag(\text{in } Ag_2S)$

$$Ag(\text{in Ag})+e'_{(II)} \rightleftarrows Ag(\text{in } Ag_2S)+e'_{(I)}$$

한편 $\sum\nu_i\eta_i=0$인 조건과 (29)식으로부터 다음식이 유도된다.

$$\eta_{e(I)}-\eta_{e(II)}=F(\phi_{(II)}-\phi_{(I)}) \quad (42)$$

$Pt_{(I)}$과 Ag, $Pt_{(II)}$와 Ag_2S는 good electronic conductor인 반면에 각각의 계면을 통한 electrical current는 없으므로 다음식이 성립한다.

$$\eta_{e(I)}=\eta_{e(Ag)} \quad (43)$$

$$\eta_{e(II)}=\eta_{e(Ag_2S)} \quad (44)$$

따라서 (42)~(44)식으로부터 다음식이 성립한다.

$$\eta_{e(Ag)}-\eta_{e(Ag_2S)}=EF \quad (45)$$

한편 AgI는 순수한 Ag^+이온 전도체이므로 전해질

내부에서 Ag^+이온의 electrochemical potential gradient,

$$\frac{d\eta_{Ag^+}}{dx}\Big)_{(AgI)}=0$$

이 성립하여 AgI내에서 Ag^+이온의 electrochemical potential 값은 일정하다. 따라서 전해질과 평형을 이루는 양쪽전극에서의 Ag^+이온의 electrochemical potential도 같게 되어 다음식이 성립한다.

$$\eta_{Ag^+(Ag)}=\eta_{Ag^+(Ag_2S)} \quad (46)$$

$$[\eta_{e(Ag)}+\eta_{Ag^+(Ag)}]-[\eta_{e(Ag_2S)}+\eta_{Ag^+(Ag_2S)}]=EF \quad (47)$$

그런데 전자와 Ag^+이온의 electrochemical potential의 합은 Ag 원자의 chemical potential의 합과 같으므로 (47)식은 다음식과 같이 표시된다.

$$\mu_{Ag(Ag_2S)}-\mu^0_{Ag}=-EF \quad (48)$$

한편 전해질 내부의 어느 위치에서도 $Ag^+ + e' = Ag$의 반응이 성립되고 $\sum \nu_i\eta_i=0$과 (29)식으로부터 다음식이 성립한다.

$$d\mu_{Ag}=d\mu_{Ag^+}+d\mu_{e'}\simeq d\mu_{e'} \quad (49)$$

(48)식과 (49)식으로부터 아래식이 유도된다.

$$d\mu_{e(Ag_2S)}=d\mu_{Ag}=-FdE \quad (50)$$

위 식의 의미는 galvanic cell에서 기전력 변화가 Ag_2S내에 존재하는 전자의 chemical potential 변화에 대응된다는 것이다. 즉 galvanic cell을 사용하면 cell을 통해 전류를 흘려주므로써 Ag_2S의 stoichiometry를 변화시킬 수 있으며 변화된 양은 chemical potential gradient를 측정하므로써 정량적으로 예측할 수 있다. Cell 왼쪽에 (+)극을 인가하면 Ag^+이온은 AgI를 통과하여 Ag_2S로 들어오게 되어 Ag_2S내의 Ag의 양은 Faraday 법칙에 의해 아래의 나타난 식처럼 증가하게 된다.

$$\Delta n_{Ag}=\int_0^t \frac{Idt}{F} \quad (51)$$

여기서 Δn_{Ag}는 Ag_2S내로 유입되는 Ag의 몰수를 나타내며 I는 시간 dt동안에 cell을 통해 흐르는 순간 전류(instantaneous current)를 나타낸다.

시간에 따라 전류가 일정하다면 (51)식은 아래 식과 같이 표시될 수 있으며

$$\Delta n_{Ag}=\frac{It}{F} \quad (52)$$

이때 대응되는 Ag_2S의 stoichiometry 변화는 다음과 같이 표시된다.

$$\Delta\delta=\frac{It}{n_sF} \quad (53)$$

4.3 Solid state battery

고체 전해질을 공업적으로 응용하는 가장 대표적인 예가 battery에 전해질로써 사용하는 것이다. battery란 전기화학적인 산화-환원 반응에 의해서 화학에너지를 직접 전기에너지로 바꾸는 전기적 소자라고 말할 수 있다.[45] 현재 공업적으로 응용되고 있는 대부분의 battery는 수용액을 전해질로 이용하는 것인데 이 경우 단위부피당 에너지 밀도가 낮고, 자기방전속도(self discharge rate)가 커서 저장수명(shelf life)이 낮으며, 전해액의 누출문제 및 전해액의 어는점과 녹는점 사이의 온도구간에서만 작동가능하다는 문제점을 갖고 있다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위해 액체 전해질 대신 고체 전해질을 이용하기 위한 많은 연구가 진행되어 왔다. 고체 전해질을 사용하게 되므로써 단위부피당 높은 에너지밀도를 얻을 수 있게 되어 소형 경량화가 가능하고 저장수명이 증가되며 작동온도범위가 증가되는 등의 장점이 있게 된다.

일반적으로 battery는 충전만이 가능한 일차전지(primary battery)와 충방전이 모두 가능한 이차전지(secondary battery, rechargeable battery)로 크게 분류된다. 일차전지는 주로 심장박동기, 전자시계, 자동노출 카메라, 시간조절기 등 소형경량의 전기소자의 전력원으로 사용되며 대표적인

고체전해질전지로는 Ag 이온전도체와 Li 이온전도체가 사용된 전지이다. 이차전지는 수송수단의 구동원이나 발전소에서의 전력조절 등과 같이 50mA/cm^2이상의 고전력원으로 쓰이며 대표적인 고체전해질 전지로는 Na-S 전지이다.

4.3.1 일차전지(primary battery)

Galvanic cell로 응용되는 대부분 Ag^+이온 전도체는 AgI계 화합물이다. Takahashi[46] 등이 AgI계 화합물중 Ag_3SI를 택하여 처음으로 Ag이온 전도체를 battery의 고체 전해질로 사용한 이래 3.1절에서 언급한 여러 재료들을 사용한 solid state battery에 대한 연구가 진행되었다.[46,47]

그런데 Ag이온 전도성 전해질을 이용할 경우 비용이 많이 들고 에너지 밀도가 너무 낮으며 저장수명(shelf life)이 길지 못하다는 단점이 있다. 따라서 최근에는 이론적인 emf값과 에너지 밀도가 매우 높은 lithium계 이온 전도성 전해질에 대한 연구가 여러 연구자들의 주목을 끌고 있다.[48~54] Lithium(Li)은 sodium(Na)이나 potassium(K)과 같은 다른 양이온에 비해 매우 낮은 산화 potential ($-3.24V_{SHE}$)을 가지고 있으며 가격이 싸고 무게가 가볍다는 특징이 있다. 따라서 lithium계 고체 전해질을 이용한 전지는 단위 cell에서 얻을 수 있는 전압이 높고 긴 저장수명(shelf life), 넓은 사용온도범위, 소형화 가능성 등 여러가지 장점때문에 심장 박동기, 시계, 컴퓨터 메모리의 back-up등 장시간 저전력을 필요로 하는 분야에 응용을 목적으로 현재 연구가 계속되고 있다.[53]

이들의 단점은 Ag이온 전도성 고체 전해질처럼 상온에서 높은 전도도를 갖는 재료가 아직 발견되고 있지 않다는 것이다. 이러한 문제를 극복하기 위해 composite[50,54]형태로 만들거나 비정질 및 박막형태로 만드는 연구가[51,52] 활발히 진행되고 있다.

4.3.2 이차전지(secondary battery)

여기서는 고체전해질을 사용한 이차전지의 가장 대표적인 예인 Na/S 전지에 대해서 간단히 그 원리에 대해 설명하고자 한다.

Na-S battery는 1967년 Kummer와 Weber[55]에 의해 처음으로 그 응용이 제안되었는데, 액체 전해질과 고체 전극으로 구성된 기존의 battery와는 달리

sodium(liquid) | β-alumina | sodium-polysulfides-graphite

와 같이 고체 전해질과 액체 전극으로 구성되어 있다. Cathode 역할을 하는 sulphur는 값싸고 풍부하며 용융점이 115℃로 낮고 polysulfides 형성 에너지가 매우 높아 높은 theoretical specific energy(반응물의 단위 mass당 방출되는 에너지)를 생산할 수 있는 장점이 있다.

양극과 음극에서 일어나는 전지반응은 아래 식과 같다.

$$\text{anode}: 2Na \rightleftharpoons 2Na^{\cdot} + 2e'_{(I)}$$

$$\text{cathode}: 2Na^{\cdot} + 2e'_{(II)} + xS \rightleftharpoons Na_2S_x$$

$$2Na + 2e'_{(II)} + xS \rightleftharpoons Na_2S_x + 2e'_{(I)}$$

즉 Na^+이온이 β-alumina 전해질을 통과하여 음극에서의 Sulphur와 반응하여 Na_2S_x가 형성되고 한편 전자는 외부와 연결된 회로를 통과하면서 전기적인 일을 수행하게 된다. 반응물과 생성물이 액체이므로 cell반응은 빠르다. 따라서 높은 전류밀도를 얻을 수 있게 된다. 이렇게 하여 발생되는 에너지 밀도는 약 200wh/kg으로써 보통 액체 전해질을 사용하는 경우에 비해 수배이상 높고, 고에너지 저장 cell이나 전기 자동차의 에너지원으로써 응용되고 있다.[56]

4.4 고온 연료전지

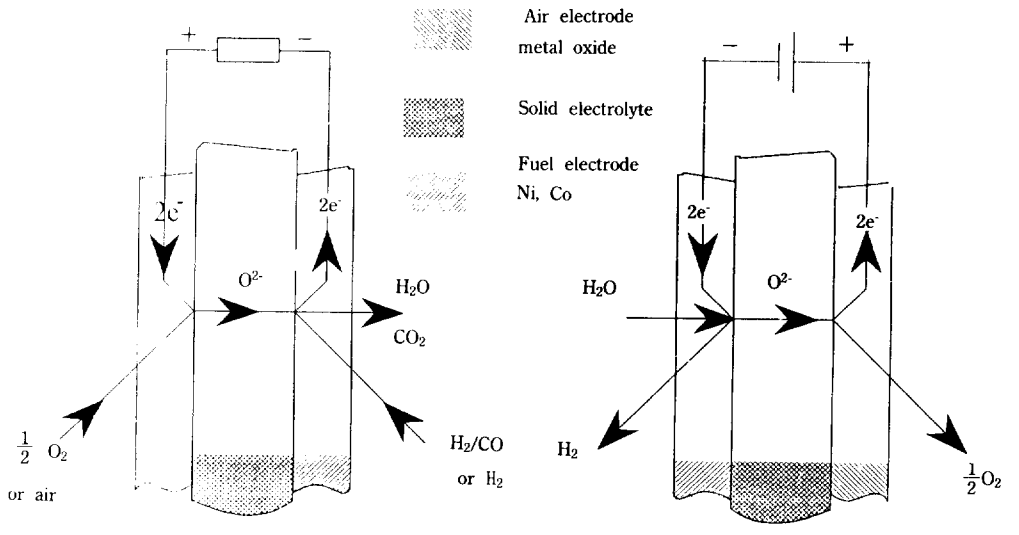
연료전지란 anode의 역할을 하는 연료(fuel)가 외부에서 공급되어 cathode에서 산화되므로써 화학에너지를 전기적에너지로 변화시키는 일종의 일차전지라 할 수 있다. 다만 일차전지와의 차이점은 anode의 역할을 하는 연료가 전지내에 저장되어 있는 것이 아니라 외부에서 공급된다는 점이다. 따라서 일단 방전이 된 후엔 재사용이 불가능한 일차전지와는 달리 연료가 계속 공급되는 한 연료

전지는 계속 사용할 수 있게 된다.

ZrO_2계 고체 전해질을 이용한 고온 연료 전지에 대한 연구는 1937년 Baue와 Pries에 의해 처음으로 수행되었으나[57] 실제적으로 응용면에서 크게 발전하게 된 시기는 우주항공산업과 그외의 다른 응용면에서 새로운 전력원(electric power source)이 필요하게 된 1960년대부터였다. 저온이나 중간온도에서 작동되는 연료전지에 비해 기술적으로 더 어려움이 있었으나 고온 연료전지를 사용함으로써 얻을 수 있는 유리함을 이용하기 위해 많은 연구가 진행되었다.[58~62]

부식성이 강한 알칼리성 수용액 전해질에 비해 열적 및 화학적으로 안정한 산소 이온 전도성 ZrO_2계 화합물을 전해질로 사용함으로써 800~1000℃에 해당하는 높은 작동온도를 얻게되어 천연가스나 기화석탄과 같은 화석연료에 비해 고효율의 전기화학적 에너지 생산(power generation)이 가능하게 되었고 전극에서의 반응 kinetics 및 물질이동이 유리하게 되어 큰 분극전압 손실이 없이도 높은 전류밀도와 전력밀도가 얻어질 수 있다.

Fig. 6(a), (b)는 고온 연료전지의 기본적인 구조와 작용원리를 나타낸 그림이다. 전지의 내부구조는 두께가 얇은 튜브 모양의 고체 전해질과 전해질의 안쪽에 위치한 금속 전극 그리고 전해질의 바깥쪽 표면에 있는 다공성인 금속산화물 전극으로 이루어져 있다. Fig. 6(a)를 보면 안쪽 전극에 수소가스나 수소와 일산화탄소의 혼합가스가 주입되고 바깥쪽 전극에 산소나 공기가 주입되면 양쪽 전극에서의 산소이온 활동도(activity)의 차이에 의해 바깥쪽에서 부터 이동한 산소이온과 수소나 수소와 일산화탄소의 혼합가스와 반응하여 물과 이산화탄소가 생성되며 이때 방출되는 전자는 외부와 연결된 회로를 따라 다시 바깥쪽 전극으로 되돌아가게 된다. 이 경우 공기 전극(air electrode)는 cathode로 작용하게 되고 금속 전극은 anode로 작용하며 이때의 전기화학반응은 아래식으로 나타낼 수 있다.



(a) High temperature fuel cell

(b) High temperature electrolysis

Fig. 6. Principles of (a) electrochemical power generation and (b) water-vapor electrolysis in a zirconia solid electrolyte cell, taken from Scholtens and Gool.[56]

cathode $1/2O_2+2e'_{(I)}\rightleftharpoons O^{2-}$

anode $O^{2-}+H_2 \rightleftharpoons H_2O+2e'_{(II)}$

또는 $O^{2-}+CO \rightleftharpoons CO_2+2e'_{(II)}$

$1/2\ O_2+H_2+2e'_{(I)}\rightleftharpoons H_2O+2e'_{(II)}$

또는 $1/2\ O_2+CO+2e'_{(I)}\rightleftharpoons CO_2+2e'_{(II)}$

$\sum_i \nu_i\eta_i=0$으로부터

$$E_{ocv}=\phi_{II}-\phi_I=-\frac{RT}{4F}\ln\left(\frac{Po_{2(anode)}}{Po_{2(cathode)}}\right) \qquad (54)$$

와 같이 위의 전기화학반응을 통해 전기적인 일(work)이 발생하게 된다. Fig. 6(b)는 Fig. 6(a)와는 반대로 물의 전기분해에 의해 air electrode에선 수소가 생성되고 금속전극(fuel electrode)에선 산소가 생성되는 경우를 나타내고 있다.

고온연료전지를 실제로 응용하는데 있어서의 가장 큰 문제점은 작동온도가 너무 높아 고온환경하에서 재료의 사용수명이 짧아진다는 것이다. 1000 ℃이상의 고온에서 고체 전해질이 연료전지에 사용되기 위한 조건은 전자나 정공에 의한 전도도가 거의 없는 상태에서 높은 산소 이온 전도도, 상의 안정성(phase stability), 높은 기계적 강도와 열충격 저항, 반응가스에 대한 화학적 안정성, gas tightness 등으로 열거할 수 있다. 현재까지 이러한 조건을 가장 적절히 만족시킬 수 있는 전해질로써는 안정화 ZrO_2 화합물계이다. 특히 전해질을 박막형태로 제조하여 작동온도를 상당히 낮추는 연구가 현재 활발히 진행중에 있다.[62]

5. 결 론

지금까지 고체 전해질내에서의 mobile carrier의 농도, 온도, 압력 등이 전해질 내부의 이온 이동에 미치는 영향 그리고 높은 이온 전도도가 나타나는 고체 전해질의 구조적 특성에 대해 알아보았다. 또한 α-AgI, β-alumina, 안정화 ZrO_2와 같은 대표적인 몇몇 재료의 예를 들어 고체 전해질의 특성과 그 응용예에 대해서 간략하게 기술하였다.

현재 고체 전해질에 대한 연구가 활발히 진행됨에 따라 높은 이온 전도도를 나타내는 여러 물질들이 계속 발견되고 있는 한편, 대표적인 고체전해질들에 대하여 고전도도를 나타낼 수 있는 구조적 조건과 고체 전해질 내부에서의 이온 이동기구가 규명되므로써 이론적인 면에서 커다란 발전이 있어왔다. 그러나 화학적으로 안정하면서도 그와 동시에 ambient temperature에서 높은 이온전도도를 나타낼 수 있는 재료가 아직까지 매우 드물기 때문에 device로 고체전해질을 응용하는데 있어선 현재까지 발견된 물질로는 제약이 많다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위해 polymer 재료 등을 포함하여 H^+, Li^+, Na^+, Cu^{2+}, F^-, Cl^-, O^{2-} 등 여러 이온들이 mobile carrier의 역할을 하는 다양한 종류의 높은 이온 전도성 재료들을 더욱 많이 발견하려는 연구와 함께 박막화, 비정질화, doping 등 다양한 형태의 고체 전해질 제조방법에 대한 연구가 필요하다.

참 고 문 헌

1. H. L. Tuller, "Highly Conductive Ceramics", in Ceramic Materials for Electronics, 1st ed. P. 425, R. C. Buchanan(ed.), Marcel Dekker, New York, U. S. A., 1986.
2. C. C. Liang, "Solid State Batteries", in Applied Solid State Science, Vol. 4, 1st ed. P. 95, Wolfe (ed.), Academic Press, New York, U. S. A., 1973.
3. B. B. Owens, P. M. Skarstad, and D. F. Untereker, "Solid Electrolyte Cells", in HandBook of Batteries & Fuel cells, 1st ed. chap 12, David Linden(ed.), McGraw Hill Book Company, New York, U. S. A., 1984.
4. J. R. Akridge, "Solid State Batteries", in Solid State Microbatteris, J. R. Akridge and M. Balkanski(ed.), 1st ed., P. 343, Plenum Press, New York, U. S. A., 1988.
5. W. V. Gool, "Principle of Defect Chemistry of Crystalline Solids", 1st ed. P. 26, Academic

Press, New York, U. S. A., 1966.
6. C. B. Choudhary, H. S. Maiti and E. C. Subbarao, "Defect Structure and Properties", in Solid Electrolyte and their Applications, 1st ed., P1 E. C. Subbarao(ed.), Plenum Press, New York, U. S. A., 1980.
7. W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlman, Introduction to Ceramics, 2nd ed., P. 217, A Wiley Interscience Publication, New York, U. S. A., 1976.
8. J. Corish and P. W. M. Jacobs, *J. Phys. Chem. Solid*, **33**, 1799 (1972).
9. D. L. Douglass and C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.*, **113(7)**, 671 (1966).
10. P. Mcgeehin and A. Hooper, *J. Mat. Sci.*, **12**, 17 (1977).
11. D. H. Whitemore, *J. Cryst. Growth*, **39**, 160 (1977).
12. R. A. Huggins, "Crystal Structures and Fast Ion Conduction", in Solid Electrolytes, W. V. Gool(ed.), P. 27, Academic Press, New York, U. S. A., 1978.
13. R. D. Armstrong, R. S. Bulmer, and T. Dickson, *J. Solid State Chem.*, **8**, 219 (1973).
14. Michel Pouchard and Palu Hagenmüller, "Solid Electrolytes as a materials Problem" in Solid Electrolytes, 1st ed., P. 191, W. V. Gool (ed.), Academic Press, New York, U. S. A., 1978.
15. W. L. Roth, *J. Solid State Chem.*, **4**, 60 (1972).
16. L. D. Clark, M. S. Whittingham, and R. A. Huggins, *J. Solid State Chem.*, **5**, 487 (1972).
17. W. F. Flygare and R. A. Huggins, *J. Phys. Chem. Solid.*, **34**, P. 1199 (1973).
18. P. D. Dernier and J. P. Remeika, *J. Solid State Chem.*, **17**, 245 (1976).
19. W. Weppner and R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1569 (1977b).
20. R. C. Evans, "An Introduction to Crystal Chemistry", 2nd ed., P. 136, Cambridge University Press, London, Great Britain, 1966.
21. C. Tuband and B. B. Owens, *Z. Phys. Chem.*, **87**, 513 (1914), cited in ref. 12.
22. L. W. Strock, *Z. Phys. Chem.*, **B25**, 441 (1934) Cited in Ref. 12.
23. A. A. Ketalaar, *Z. Phys. Chem.*, **B26**, 327 (1934 b).
24. J. N. Bradley and P. Greene, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 2069 (1964).
25. T. Takahashi and O. Yamamoto, *Electrochim. Acta*, **11**, 779 (1966).
26. T. Takahashi, S. Ikeda and O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 473 (1972).
27. T. Takahashi, S. Ikeda and O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 647 (1973).
28. B. B. Owens, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 1536 (1970).
29. M. V. Susic, *Electrochim. Acta*, **31**, 1117 (1986).
30. M. Laquibi, *Solid State Ionics*, **23**, 21 (1987).
31. T. Takahashi, "Recent Trends in High Conductivity Solid Electrolytes and Their Applications" in Super Ionic Solids and Solid Electrolytes", A. R. Laskar and Suresh Chandra(ed.), 1st ed., P. 1, Academic Press Inc., New York, U. S. A., 1989.
32. J. T. Kummer, in Progress in Solid State Chemistry, 1st ed., Vol. 7, P. 141, H. Reiss and J. O. McCaldin(ed.), Pergamon Press, New York, U. S. A., 1972, Cited in Ref. 12.
33. R. Collongues, J. Thery and J. P. Boilot, "β-Aluminas", in Solid Electrolytes, 1st ed., P. 253, W. V. Gool(ed.), Academic Press, New York, U. S. A., 1978.
34. Y. Lecars, J. Thery and R. Collongues, *C. R. Acad. Sci. Paries*, **274**, 4 (1971), Cited in Ref. 6.
35. M. Bettman, C. R. Peters, *J. Phys. Chem.*, **73**,

1774 (1969).

36. R. A. Rapp and D. A. Shores, in Techniques of Metals Research, Vol 4, Part 2, P. 123, R. A. Rapp(ed.), Interscience, New York, U. S. A., 1970, Cited in Ref. 4.
37. K. Kiukkola, C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 379 (1957).
38. W. H. Rhodes and R. E. Carter, *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 244 (1966).
39. T. Y. Tien, E. C. Subbarao, *J. Chem. Phys.*, **39**, 1041 (1969).
40. T. Kudo, H. Obayashi, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 142 (1975).
41. I. Branskey and N. M. Tallen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 625 (1970).
42. R. N. Blumental, F. S. Brugner and J. E. Garnier, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 1230 (1973).
43. K. P. Jaganathan, S. K. Tiku, H. S. Ray, A. Ghosh and E. C. Subbarao, "Technical Applications of Solid Electrolytes", in Solid Electrolyte and Their Applications, 1st ed., P. 201, E. C. Subbarao(ed.), Plenum Press, New York, U. S. A., 1980.
44. H. Rickert, Electrochemistry of Solids, 2nd ed. Vol. 7, P. 138., Springer-Verlag, New York, U. S. A., 1982.
45. David Linden, Handbook of Batteries & Fuel Cells, 1st ed., P. 1, David Linden(ed.), McGraw-Hill Book Company, New York, U. S. A., 1984.
46. B. B. Owens, G. R. Argue, I. J. Groce and L. D. Hermo, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 312 (1969).
47. B. Scrosati, F. Papaleo, G. Pistoia and M. Lazzari, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 339 (1976).
48. B. Scrosati, *J. Appl. Electrochem.*, **2**, 231 (1972).
49. R. D. Shannon, B. E. Taylor, A. D. English and T. Belzins, *Electrochim. Acta*, **22**, 783 (1977).
50. J. B. Phipps and D. H. Whitemore, *Solid State Ionics*, **9&10**, 123 (1983).
51. A. Sundara Raj, V. Sundaram and J. Kuppusami, *Trans. SAEST*, **23(4)**, 295 (1988).
52. M. Balkanski, *Materials Science and Engineering*, **B3**, 1 (1989).
53. A. Levasseru, M. Menetrier, R. Dormoy and G. Meunier, *Mater. Sci. and Eng.*, **B3**, 5 (1989).
54. J. S. Bae and Su-Il Pyun, Manuscript in Publication.
55. J. T. Kummer and N. Webar, in Proceedings of the 21st Annual Power Sources Conference, P. 37, Atlantic City, New Jersey, U. S. A., PCS Publication Committiee, 1967.
56. B. B. Scholtens, W. V. Gool, "Application of Solid Electrolytes in Galvanic Cell", in Solid Electrolytes, 1st ed., P. 451, W. V. Gool(ed.), Academic Press, New York, U. S. A., 1978.
57. E. Baur, H. Pries, *Z. Electrochem.*, **43**, 727 (1937), Cited in Ref. 2.
58. J. Weissbart and R. Ruka, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 723 (1962).
59. C. C. Tedmon, H. S. Spacil and S. P. Mitoff, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 1170 (1969).
60. N. J. Maskalick and C. C. Sun, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1386 (1971).
61. H. Obayaski and T. Kudo, in Solid State Chemistry of Energy Conversion and Storage, P. 316, Washington, D. C., U. S. A., 1977, Cited in Ref. 1.
62. A. J. Appleby and F. R. Foulkes, Fuel Cell Handbook, 1st ed., P. 261, Van Nostrand Reinhold, New York, U. S. A., 1988.
63. T. H. Estell and S. N. Flengas, *Chem. Rev.*, **70**, 339 (1970).