

고체 전해질용 CuO-P₂O₅-V₂O₅유리의 결정화와 전기전도도

Crystallization and Electrical Conductivity of CuO-P₂O₅-V₂O₅ Glass for Solid-state Electrolyte

손명모, 이현수, 구할본*

Myung-Mo Son, Heon-Su Lee, Hal-Bon Gu†

Abstract

The CuO-P₂O₅-V₂O₅ Glasses Containing P₂O₅ as glass-former were prepared by press-quenching method on the copper plate. By post-heat treatment of these glasses, the CuO-P₂O₅-V₂O₅-glass ceramics was obtained and the crystallization behavior and dc conductivities were investigated. The heat-treated glass-ceramics decreased in electrical conductivity by the order of 10¹ compared to amorphous glass. The linear relationship between ln(σT) and T⁻¹ indicated that electrical conduction in CuO-P₂O₅-V₂O₅-glass occurred by a small polaron hopping.

Key words : CuO-P₂O₅-V₂O₅ glasses and glass-ceramics, Electrical conduction.

1. 서론

V₂O₅를 함유하는 바나듐산 유리는¹⁻¹⁰⁾ 일반적으로 $\sigma = 10^{-4} \sim 10^{-7}$ S/cm에 해당하는 전자전도성을 나타내며, 전도는 V⁴⁺와 V⁵⁺이온들의 전자교환에 의하여 일어나며 비교적 안정한 제조비와 원료 cost가 저렴하다. 그러나 전기전도가 Ag나 S계 이온전도성 유리에 비해 떨어지므로 재료응용에 문제가 되었다. 최근에 glass matrix로부터 일부 전도성 결정을 석출시켜 높은 전도성을 갖는 결정화 전도성 유리가 일본, 미국 등지에서 연구조사 되면서 3성분계 유리인 Sb₂O₃-TeO₂-V₂O₅, Bi₂O₃-Fe₂O₃-V₂O₅, Sb₂O₃(or Bi₂O₃)-SrO-V₂O₅, Bi₂O₃-TeO₂-V₂O₅ 등의⁴⁻⁶⁾ V₂O₅계 전자전도성 유리가 새롭게 부각되고 있다. 바나듐을 함유하는 전이금속 산화물 유리의 전기전도도는 전자가 hopping 하는 Mott, Austin⁷⁻⁹⁾ 이론

에 입각하여 입증되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 CuO-V₂O₅계 고전자전도성 조성에 실패를 방지 하기 위하여 저온 유리형성 산화물인 P₂O₅를 첨가시켜 CuO-P₂O₅-V₂O₅계의 비교적 안정한 유리조성영역에서 저렴한 손쉬운 준급냉법(동판 프레스 성형)으로 유리를 만들고 적절한 열처리 결정화에 의하여 $\sigma = 10^{-3} \sim 10^{-2}$ s/cm의 고전도성 결정화 유리를 제조했다.

가장 전도성이 높은 유리형성 영역을 찾아서, 열처리 결정화 과정을 거쳐 최대의 전도성을 갖는 결정화조건을 찾고, 결정화 유리의 전도기구, 비정질유리와의 전도성 비교 및 물성차이를 설명하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시편제조

시판 특급시약(99.9%) CuO, H₃PO₄, Nb₂O₅, V₂O₅를 혼합하여 30분동안 충분히 혼련시킨후 각유리 batch 10g을 자체 Crucible에 담아 전기로에서 950~1000℃, 1시간동안 대기중 용융되었다. 유리조성

1) 대구공업대학 세라믹신소재과

E-mail : smm813@ttc.ac.kr

*전남대학교 전기공학과

비는 Table 1 과 같고 용해된 유리용융물은 상온에 유지된 Copper block 에 부어서 다른 Copper block 으로 즉시 pressing 하여 준급냉되었다. 일부시편은 시험측정용으로 미분쇄(200mesh 이상)하고 나머지는 두께 1mm, 5cm²크기의 시편으로 가공하고 150~180℃ 부근에서 서냉처리 되었다.

Table 1. Batch Composition of Conductive glasses

sample	oxide(mol.%)		
	CuO	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅
S - 1	30	5	65
S - 2	30	10	60

2.2 열분석 및 X-선회절 분석

CuO-P₂O₅-V₂O₅ 유리분말에 대한 결정화영역 및 열적특성을 분석하기 위하여 일본 Rigaku사의 시차열분석기 (DTA)로 측정하였다.

측정조건은 DTA range ±50μV로 하고 승온속도를 10℃/min로 하여 상온에서 700℃까지 측정하였다.

제조한 전도성유리의 비정질 확인과 열처리시킨 시편의 결정상을 동정하기 위하여 일본 Ribaku사의 X-선회절 분석기를 사용하여 측정하였다. 측정조건은 2θ=10~70° 였고, 주사속도는 2°/min이었다. X-선은 Ni-filter로 단색화시킨 CuKα(1.5405Å)선을 이용하였다.

2.3 전기적 물성분석

DC전기 전도도를 측정하기 위하여 press성형한 시편의 양면을 polishing 한후 상온용 silver paste를 screen printing한 다음 150℃(1 hr)에서 건조하여 전극을 만든 후 0.1mm의 silver wire를 리드선으로 사용하여 측정용 시료를 만들었다. 제작된 시료는 High Voltage Source-Measurement Unit(Keithley-237)를 사용하여 상온(25℃)에서 200℃까지 1℃/min의 속도를 승온시키며 매 10℃간격으로 직류 전기전도도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 열분석 결과

Fig.1에서와 같이 S-1시편은 240℃에서 유리가 연화되어 약 308℃부근에서 발열 peak이 나타나는데 이것은 CuV₂O₆결정의 석출로 인한 것으로 생각된다. 형성된 결정은 631℃용융되었다.

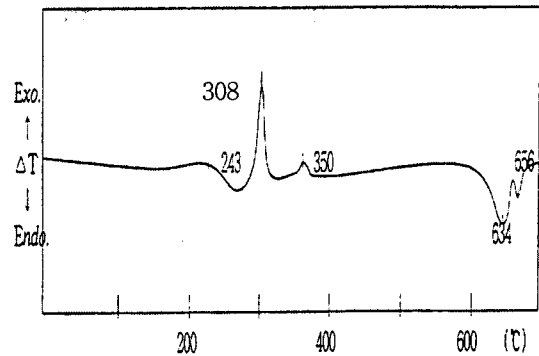


Fig. 1 DTA curve of CuO-P₂O₅-V₂O₅ glasses.

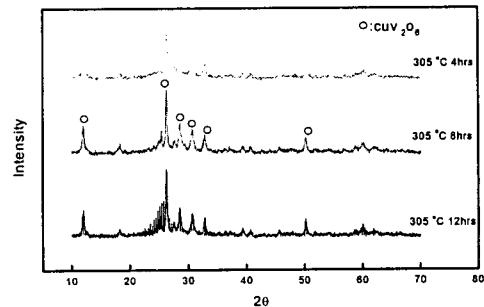


Fig.2 XRD patterns of CuO-P₂O₅-V₂O₅ glass ceramics

3.2 XRD분석결과

전도성 유리 matrix로부터 열처리에 의하여 생성된 결정상의 확인과 결정성장과정을 해석하기 위하여 Fig.1에서 얻은 결과를 토대로 XRD 분석한 결과를 Fig.2에 도시하였다. Fig. 2의 경우 최대 결정화 영역 308℃부근에서 열처리 시간을 증가시키면서 결정화시킨 S-1시편에 대한 X-선 회절 결과로 glass matrix로부터 CuV₂O₆결정만 계속 시간이 경과하면서 성장하고 있다는 것을 볼 수 있다. 처음 4시간 열처리시킨 상태에서는 CuV₂O₆결정의 peak 강도가 작은 것으로 보아 결정성장의 초기 단계로 생각된다. 그러나, 8시간 열처리시킨 경우 완전한 결정성장이 일어난다고 볼 수 있다. 이미 CuV₂O₆결정이 상당히 성장되었고 8시간 열처리 시편과 12시간 열처리시킨 시편의 회절강도는 크게 차이가 없는 것으로 보아 8시간 정도의 열처리 과정에서 CuV₂O₆결정성장이 거의 최대에 이른다는 것을 알 수 있다. 이런 현상은 glass former로 들어간 P₂O₅함량이 낮은 관계로 용

용상 상태에서 점성이 높고, 열처리 과정에서 결정화 속도가 빠르기 때문인 것으로 사료된다.

3.3 전기전도도

고체 전해질로서 특성인 전기전도도를 측정하고, Fig. 3과 Fig. 4에 도시하였다. 인가전압에 따른 전기전도도 변화를 조사해본 결과 거의 전압에 따른 전도도의 의존성을 느낄 수 없었다.

Fig. 3은 비정질의 전도도 변화로 4×10^{-3} S/cm의 높은 전도도 값을 가졌다. 그러나 Fig. 4는 305°C에서 4시간 열처리한 결정화 시편으로 오히려 비정질보다 낮은 전도도 값을 가졌다. 이는 결정성장으로 인한 glass matrixcy cu^+ 이온의 이동을 억제시키는 것으로 생각될 수 있다. 그렇지만 결정화 유리도 10^{-3} order에 가까운 높은 전도도 값을 가졌다.

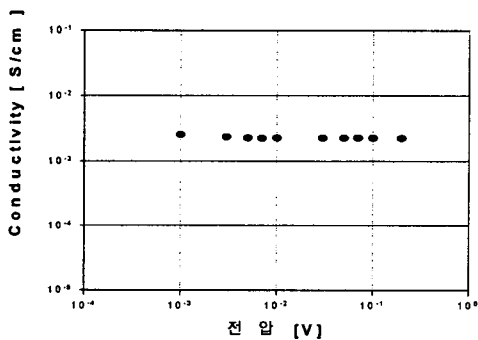


Fig.3 Conductivity of CuO-P₂O₅-V₂O₅glass for applied voltage [v]

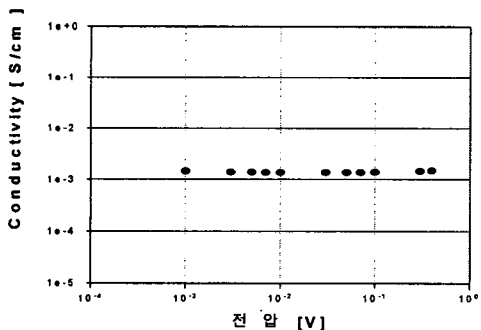


Fig.4 Conductivity of CuO-P₂O₅-V₂O₅glass-ceramics for applied Voltage

3.4 전기전도기구 및 활성화 에너지

Mott와 Austin¹⁴⁻¹⁵에 의한 Small polaron hopping에 의한 전도기구 이론에서 직류 전기 전도도는,

$$\sigma T = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \dots\dots\dots(1)$$

여기에서, E_a 는 전도에 따른 활성화 에너지

$$\sigma_0 = [v_o N e^2 R^2 C_v (1 - C_v) / R] \exp(-2\alpha R)$$

v_o : optical phonon frequency

N : density of transition metal ions

R : distance between transition metal ions

C_v : concentration of one type ion

α^{-1} : radius of localized wavefunction

이다. 이때 N, R, C_v 는 유리조성에 의존하는 양이므로 같은 조성에 대해서는 상수로 볼 수 있으며, adiabatic regime에서는 $\exp(-2\alpha R) \approx 1$ 이므로 σ_0 는 상수로 생각할 수 있다.

따라서, (1)식과 같이 시편들의 직류 비전기 전도도를 $\ln \sigma T$ vs. T^{-1} 에 plot 했을 때 직선적인 비례관계가 성립하면 small polaron hopping conduction이고, 지수 함수적인 비례관계가 성립한다면 variable range hopping conduction의 전도기구로 작용한다고 결론 지을 수 있다.

따라서, CuO-P₂O₅-V₂O₅유리와 결정화 유리에 대한 온도에 따른 전기전도도를 측정한 값을 Fig.5와 Fig.6과 같이 $\ln \sigma T$ 대 $1000/T$ 를 plot한 결과, 모두 직선적인 관계를 얻을 수 있었다. 이 결과는 (1)식으로부터 small polaron hopping에 따른 전도기구로 해석할 수 있다.

그리고 그 직선 기울기로부터 전도에 따른 활성화 에너지를 계산할 수 있다.

그 결과를 Table 2에 도시하였다. 비정질 상태에서 활성화 에너지가 가장 낮고 열처리 시간이 길어질수록 과도한 결정성장으로 인하여 활성화 에너지 값이 높게 나타났다.

Table.2 Electrical properties after heat-treatment (at 25°C)

sample NO.	Heat-treatment		Activation Energy Wa(eV)	Conductivity at room temper Scm ⁻¹
	Temper (°C)	Holding time(hr)		
S-1	Amorphous		0.03	4×10^{-3}
	305	4	0.07	1.5×10^{-3}
		8	0.06	8.5×10^{-4}
		12	0.08	1.3×10^{-3}

order로 가장 높았으며 결정화 유리는 다소 낮았다.

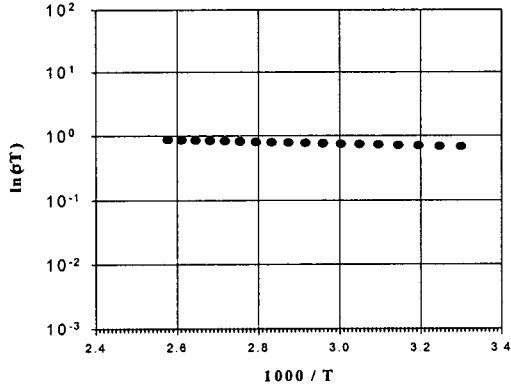


Fig. 5 $\ln \sigma T$ versus $10^3/T$ plots for glass

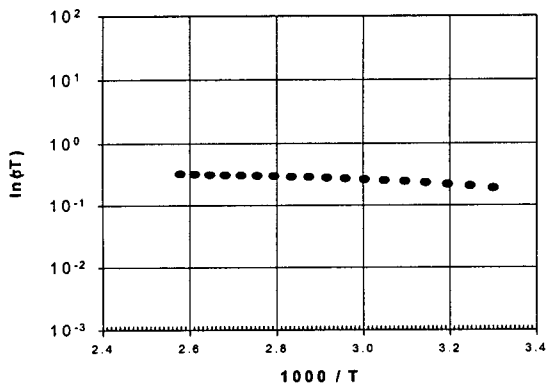


Fig.6 $\ln \sigma T$ versus $10^3/T$ plots for glass-ceramics

참 고 문 헌

- [1]. Kazunori Takada, Shigeo kondo, Electronic -ceramics 26[129]7 (1995)
- [2]. Chaudry, M.A. & Biral, M.S., Matter. Chem. Phys., 41, 975 (1995)
- [3]. R. Suresh Kumer, K.Hariharan, et. al., Solid State Ionics, 86-88, 441-446 (1996)
- [4]. M.S.Biral, M.A.Chaudhry, et.al., Phys. Chem. Glasses, 38(4) 221-3 (1997)
- [5]. D.Ravine & J.L.Souquet, Phys. Chem. Glasses, 18 27 (1977)
- [6]. Yu. G. Vu E. Ermolenko, et. al., Solid State Ionics, 34, 157 (1989)
- [7]. H.Takahashi, Y.Hiki, et al, Solid State Ionics, 90, 125 (1996)
- [8]. C.Rousselot, J.P.Malugani, et.al., Solid State Ionics, 78, 211 (1995)
- [9]. K.Yamashita, T.Kakuta, B.Sakurai, T.Umekaki, Solid State Ionics, 86-88, 585 (1995)

4. 결론

CuO-P₂O₅-V₂O₅유리의 결정화와 전기 전도도에 대한 연구에서 얻은 결과는 아래와 같다.

1. glass former인 P₂O₅를 첨가시킴으로서 준급 냉 방법으로 CuO-P₂O₅-V₂O₅계의 유리를 쉽게 얻을 수 있었다.
2. 열처리 결정화에 의하여 CuV₂O₆의 전도성 결정이 석출되었으며, 이는 cu⁺ ion의 전도에 장애가 되었다.
3. $\ln \sigma T$ 대 T^{-1} 의 plot로부터 결정화 유리는 small polaron hopping 전도기구에 잘 일치했다.
4. 비정질 유리의 전기 전도도는 상온에서 4×10^{-3}