

CuI - Cu₂S - Cu₂O - MoO₃계 유리의 전기전도 및 유전완화와의 상관성

論文
43~7~14

Correlation between Electrical Conduction and Dielectric Relaxation in the Glass System CuI - Cu₂S - Cu₂O - MoO₃

李 在 滢*·林 基 祚**
(Jae-Hyung Lee·Kee-Joe Lim)

Abstract—The glasses were prepared in the system CuI—Cu₂S—Cu₂O—MoO₃ by rapid quenching technique. These glasses have high ionic conductivities at 20°C in the range of 10⁻¹[S/m], and the conductivities increase with increasing CuI and Cu₂S content. The value of activation energy for dielectric relaxation is nearly identical with that for conductivity. The Cole—Cole parameter β for representation of the distribution of dielectric relaxation times varies the range from 0.92 to 0.96. This parameter has a weak dependence on the composition of glass, and is independent of temperature. The correlation factors P for the glasses shows from 1.1 to 1.7.

Key Words : Copper Ionic Conductor, Glass

1. 서 론

이온 전도성 고체는 전기 전도가 주로 이온에 의하여 이루어지는 고체로서 전지의 고체 전해질, 센서, 기억소자, 연료전지, 전기발색재료 등으로 응용 범위가 매우 넓은 재료이다. 이 분야의 연구는 대체에너지 개발의 일환으로 전기화학 전지의 변환효율, 증량효율의 향상을 위하여 기존의 액상 전해액 기능을 대체할 수 있는 고체 재료의 개발 요구에 따라 매우 활발히 연구되어 왔으며, β -알루미나로 대표되는 결정질의 고체 전해질이 주로 연구되어 왔다[1]. 높은 전도도를 갖는 유리질의 이온성 전도체는 1973년 Kunze에 의해 처음으로 보고된 이후[2], 매우 활발히 연구되어 왔으며, Ag⁺, Cu⁺, Li⁺, Na⁺, F⁻ 등이 유리질 전도체에서의 전도이온종으로 알려져 있다[3]. 지금까지 유리질 전도체 전도기구 규명을 위한 많은 연구가 진행되어 왔으며[4-6], Tay-

lor는 alkali-silicate 유리에서 전기전도와 유전완화의 활성화 에너지가 거의 일치됨을 관측하고 전기전도는 유전완화 특성과 매우 밀접한 관련이 있는 것으로 보고한 바 있다[7]. 그 후 Nakajima는 광범위한 유리 조성을 대상으로 전기전도와 유전완화간의 상관식을 제시하였다[8]. 그러나, 또 다른 종류의 유리를 대상으로 이 두 특성간의 상관성을 검토한 보고[9]에서는 이들 이론이 성립되지 않음을 보여주고 있어서 논의의 대상이 되고 있다. 본 연구에서는 높은 이온 전도를 갖는 Cu⁺전도체 유리를 제조하여 전기특성을 측정하고 전기전도와 유전완화 특성과의 상관성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시편 제작

시약급의 CuI, Cu₂O, MoO₃, Cu₂S 등을 표 1의 조성과 같이 몰비로 혼합하여, 질소가스 분위기에서 600°C의 온도로 2시간 동안 용융한 후, 유리관 사이에 부어서 급냉하는 방식으로 두께 1.2mm의 bulk 시편을 제작한 후, 두께 0.6mm로

*正 會 員 : 忠北大 大學院 電氣工學科 博士課程

**正 會 員 : 忠北大 工大 電氣工學科 教授·1.博

接受日字 : 1994年 4月 31日

1 次修正 : 1994年 6月 28日

연마하고, 양면을 지름 5mm의 원형으로 은(silver paste)을 발라서 최종 시편을 제작하였다.

2.2 측정

전도도는 Impedance & Gain-Phase Analyzer(HP, model 4194A)로 주파수와 온도에 따라 임피던스의 실수부, 허수부를 측정하여 산출하였으며, 유전완화 특성은 동일한 장비를 이용하여 정전용량과 유전정접을 각각 측정하여 각상수들을 산출하였다. 이 때 측정온도와 주파수 범위는 각각 253 ~ 293 K, 10 kHz ~ 40 MHz 이다. 기타 상세한 측정방법은 이미 보고[10]한 바 있으므로 여기서는 생략한다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전기전도 특성

그림 1은 전도도를 구하기 위하여 각 온도별 주파수에 따른 복소임피던스를 측정하여 도시한 예로서 표 1의 1번 시편을 대상으로 한 것이다. 그림에서 수평축은 임피던스의 실수부를, 수직축은 허수부를 나타내고 있다. 반원의 연장선이 실수축과 만나는 교점이 시편의 bulk 저항값이며 [11], 반원의 모양으로부터 벗어나고 있는 것은 전극 임피던스 영향 때문이다[12]. 그림에서 보는 바와 같이 온도가 높아질수록 반원의 연장선과 실수축과의 교점 즉, bulk 저항값은 작아지고 있다. 각 시편의 전도도를 20℃의 bulk 저항값으로부터 산출하여 표 1에 보였다.

그림 2는 1번 부터 5번 유리에 대해서 측정된

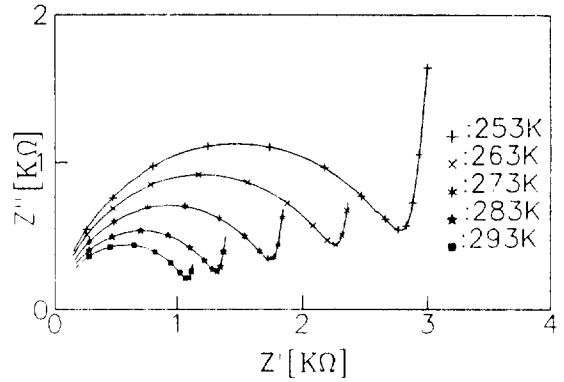


그림 1 온도에 따른 유리의 복소 임피던스.(No.1 유리)

Fig. 1 Complex Impedance Plot for Glass at Various Temperature(No.1 Glass).

전도도와 온도의 관계($\ln\sigma : 1/T$)를 나타낸 것으로 선형적인 관계를 보이고 있으며, 전기전도도 σ 는 온도 T 에 대해서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/RT) \tag{1}$$

여기서, σ_0 는 선지수 계수, E_a 는 전도 활성화 에너지, R 은 기체상수이다.

각각의 유리에서 온도가 높아짐에 따라 전도도가 증가함을 보여주고 있으며, 식(1)과 그림 2의 기울기로부터 산출한 활성화에너지 값을 표 1에 나타내었다. 표 1의 데이터에서 알 수 있듯이 전도도는 CuI 함량이 증가할수록, Cu_2S 함량

표 1 Cu^+ 전도유리의 전기특성

Table 1 Electrical Properties of Cu^+ Conducting Glasses.

Glass No.	CuI	Cu ₂ O	MoO ₃	Cu ₂ S	$\sigma(20^\circ C)$ [S/m]	E_{dc} [eV]	E_{dr} [eV]	β	P
1	1.5	4.0	4.0	0.5	2.6×10^{-2}	0.153	0.147	0.92	1.1
2	2.0	3.75	3.75	0.5	5.3×10^{-2}	0.145	0.145	0.92	1.7
3	2.5	3.5	3.5	0.5	8.4×10^{-2}	0.143	0.147	0.93	1.4
4	3.0	3.25	3.25	0.5	1.3×10^{-1}	0.138	0.140	0.96	1.1
5	3.5	3.0	3.0	0.5	1.7×10^{-1}	0.128	0.125	0.94	1.1
6	1.5	3.75	3.75	1.0	4.6×10^{-2}	0.153	0.157	0.94	1.4
7	2.0	3.5	3.5	1.0	7.5×10^{-2}	0.147	0.138	0.96	1.2
8	2.5	3.25	3.25	1.0	1.2×10^{-1}	0.140	0.142	0.94	1.3
9	3.0	3.0	3.0	1.0	1.7×10^{-1}	0.133	0.141	0.96	1.1
10	3.5	2.75	2.75	1.0	3.1×10^{-1}	0.129	0.133	0.93	1.7

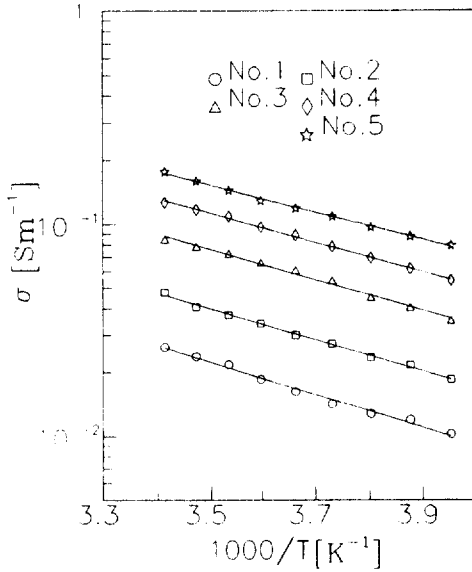


그림 2 온도에 따른 유리의 전도도.
Fig. 2 Temperature Dependence of Conductivities of the Glasses.

이 많음에 따라 증가되며, 전도활성화 에너지는 작아지고 있다. 표 2에 각 유리별 선지수 계수와 mol당 Cu이온의 관계를 나타냈다. 각 난에서 Cu⁺(CuI+Cu₂O)는 CuI 및 Cu₂O에 포함된 Cu 이온들이 가동 이온이라고 간주하고 계산한 수를 의미하며, 다른 경우도 이와 같은 방식으로 계산된 값이다. 선지수 계수와 일정한 상관성을 보이는 경우는 Cu⁺(CuI+Cu₂S)의 경우이다. 따라서, 이 두가지 사실에서 CuI와 Cu₂S 함량이 많은 조성의 유리가 높은 이온 전도도를 보이는 이유는

표 2 Cu⁺ 전도유리의 Cu⁺ 갯수와 선지수값.

Table 2 Cu⁺ Particles and Pre-exponent of Cu⁺ Conducting Glasses.

Glass No.	Composition(mol ratio)				Cu ⁺ [particles/mol]			Pre-exponent σ ₀ [S/m]
	CuI	Cu ₂ O	MoO ₃	Cu ₂ S	Cu ⁺ (CuI+Cu ₂ O)	Cu ⁺ (CuI+Cu ₂ S)	Cu ⁺ (Cu ₂ O+Cu ₂ S)	
1	1.5	4.0	4.0	0.5	22849 × 10 ¹⁶	6013 × 10 ¹⁶	21646 × 10 ¹⁶	11.3
2	2.0	3.75	3.75	0.5	23090 × 10 ¹⁶	7292 × 10 ¹⁶	20660 × 10 ¹⁶	14.4
3	2.5	3.5	3.5	0.5	22161 × 10 ¹⁶	8165 × 10 ¹⁶	18662 × 10 ¹⁶	25.2
4	3.0	3.25	3.25	0.5	22204 × 10 ¹⁶	9349 × 10 ¹⁶	17529 × 10 ¹⁶	31.0
5	3.5	3.0	3.0	0.5	22748 × 10 ¹⁶	10776 × 10 ¹⁶	16762 × 10 ¹⁶	27.8
6	1.5	3.75	3.75	1.0	21851 × 10 ¹⁶	8498 × 10 ¹⁶	23065 × 10 ¹⁶	19.5
7	2.0	3.5	3.5	1.0	21596 × 10 ¹⁶	9598 × 10 ¹⁶	21596 × 10 ¹⁶	25.4
8	2.5	3.25	3.25	1.0	21387 × 10 ¹⁶	10694 × 10 ¹⁶	20199 × 10 ¹⁶	30.7
9	3.0	3.0	3.0	1.0	20976 × 10 ¹⁶	11653 × 10 ¹⁶	18645 × 10 ¹⁶	34.4
10	3.5	2.75	2.75	1.0	21060 × 10 ¹⁶	12870 × 10 ¹⁶	17550 × 10 ¹⁶	49.2

전도활성화 에너지의 감소 즉, 전도기구를 일종의 hopping model로 간주할 때 I 및 S 이온은 O 이온에 비해서 상대적으로 전위장벽이 낮은 hopping site가 되기 때문이며, 또한 조성성분 중에서 CuI와 Cu₂S 중의 Cu 이온이 주로 가동이온(mobile ion)으로 작용하기 때문으로 사료된다.

3.2 유전완화 특성

그림 3은 5번 유리에서 관측한 유전율의 실수부 및 허수부를 온도 및 주파수별로 나타낸 것

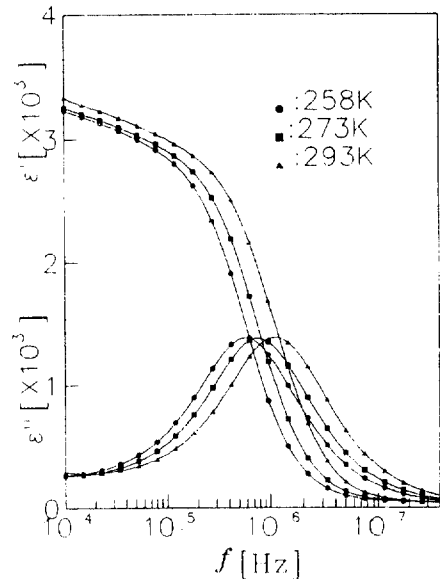


그림 3 유전 분산과 흡수(No.5 유리)
Fig. 3 Dielectric Dispersion and Absorption(No.5 Glass).

이다. 유전율 허수부는 중형 곡선을 보이며, 그 최대치가 나타나는 주파수는 온도의 증가에 따라 고주파수 쪽으로 이행되고 있다.

그림 4는 각각 다른 조성의 이온 전도체 유리에서 관측된 최대 손실 주파수와 온도와의 관계를 나타낸 것으로 $\ln f_{max}$ 와 $1/T$ 는 좋은 선형성을 보이고 있으며, 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$f_{max} = f_{mo} \exp(-E_{\sigma} / RT) \quad (2)$$

여기서, f_{mo} 는 선지수 계수, E_{σ} 은 유전완화 활성화에너지, R 는 기체상수이다. 각 이온 전도체 유리 모두에서 온도가 증가함에 따라 최대손실 주파수는 증가함을 보여주고 있으며, CuI 함량이 증가함에 따라 최대손실 주파수가 증가함을 알 수 있다. 표 1에 각각의 조성에 대한 유전완화 활성화에너지를 나타내었는데, 전도 활성화에너지 값과 비슷함을 알 수 있다.

그림 5는 ϵ' 과 ϵ'' 을 실수축, 허수축으로 해서 Cole-Cole plot한 것으로 원호가 ϵ' 축과 교차하는 두 점을 각각 ϵ_{ro} 와 $\epsilon_{r\infty}$ 로 하고, 원 중심이 원호에 대해서 이루는 각은 $\beta\pi$ 로 한다. 여기서, ϵ_{ro} 와 $\epsilon_{r\infty}$ 는 유전분산이 나타나는 주파수보다 훨씬 낮은 주파수와 높은 주파수측의 유전율을

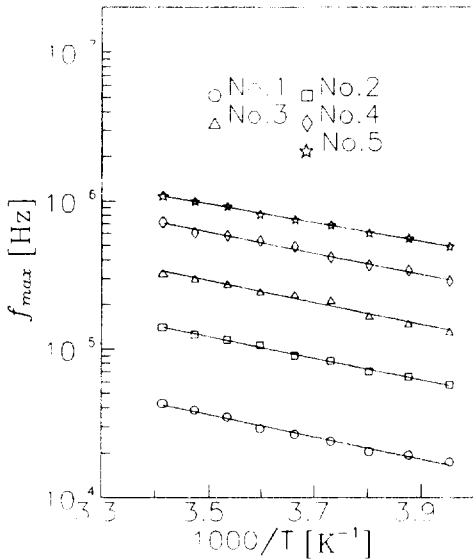


그림 4 온도에 따른 유리의 최대손실 주파수.
Fig. 4 Temperature Dependence of Frequency at Loss Peak of the Glasses.

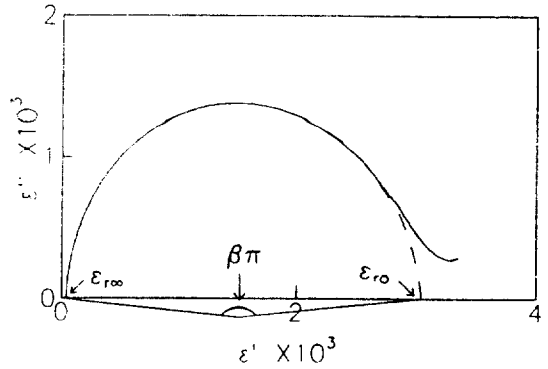


그림 5 유리의 Cole-Cole원호(No.5 유리, 20°C)
Fig. 5 Cole-Cole Plot for the Glass(No.5 Glass, 20°C).

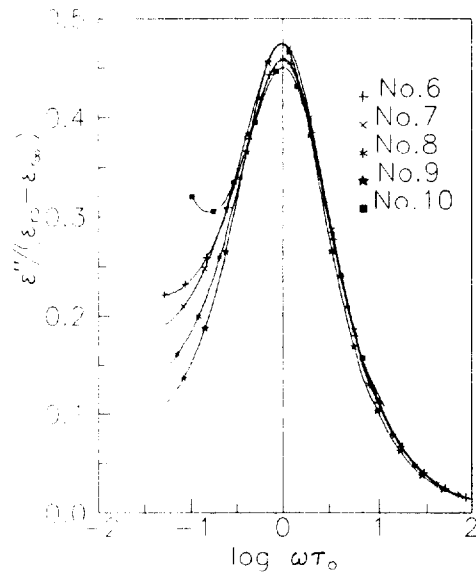


그림 6 Cole-Cole식에 의한 흡수곡선.
Fig. 6 Absorption Curve According to Cole-Cole Equation.

의미한다. $\beta\pi$ 는 실험결과로부터 구할 수 있으며, 이로서 완화시간 분포 정도를 나타내는 양인 β 값을 구하여 표 1에 나타내었다. 완화시간이 단 하나인 물질에서는 $\beta=1$ 이 되며, 완화시간이 넓게 분포될수록 β 값은 작아지게 된다. 액체에서는 0.6~0.9 정도의 값이 되고, 고분자 고체는 0.3~0.6 정도의 예가 많으나[13], 본 연구 대상인 이온전도체 유리는 0.92~0.96으로 1에 가까운 수치를 나타내고 있다. 또한 이 값은 유리의 조성에 그다지 영향을 받지 않으며, 온도에 무관하다.

그림 6은 Cole-Cole식에 의한 흡수곡선으로서

β 값에 따른 곡선의 폭이 거의 비슷함을 나타내고 있어서, 완화시간 분포는 실험 범위내 각 조성에서 거의 동일함을 알 수 있다.

3.3 전기전도와 유전완화 특성과의 상관성

표 1에 나타낸 바와 같이 전기전도 활성화에너지와 유전완화 활성화에너지는 각각의 조성에서 거의 비슷한 값을 알 수 있다. 이러한 경향은 다음과 같이 생각된다. 전도기구에서 설명된 hopping site들의 포텐셜 분포가 유전완화에서도 그대로 적용된다면, 즉 유전완화 기구를 two site jumping model로 가정할 때 site 간의 포텐셜 분포가 전도의 그것과 유사하다면, 양 특성의 활성화 에너지는 비슷한 값을 보일 것이다. 이러한 설명을 보다 자세히 검토하기 위하여 그림 7은 유전완화와 전기전도의 상관관계를 나타낸 것인데 Nakajima가 제시한[8] 다음의 상관관계식에 의한 것이다.

$$\sigma = P \epsilon_0 \Delta \epsilon 2 \pi f m \tag{3}$$

여기서, σ 는 전기전도도, P 는 상관계수, f_m 은 최대 유전손실 주파수, $\Delta \epsilon$ 는 유전완화 강도이다. 각 조성에 따라 산출한 상관계수를 표 1에 나타내었는데 1.1 ~ 1.7 사이의 값을 보이고 있다. 이 경우 수치가 1 이면 Taylor의 이론이 잘 성

립하는 경우가 된다. 본 실험에서 얻어진 수치들은 거의 1에 근접되는 값으로 실험오차를 감안한다면 실험대상 유리질도 Taylor 이론이 적용 가능한 것으로 생각된다.

4. 결 론

CuI-Cu₂S-Cu₂O-MoO₃ 조성의 이온전도 유리를 제작하여 전기전도 특성 및 유전완화 특성을 측정하고 이들의 상관성을 검토하여 다음의 결론을 얻었다.

- (1) 제조된 유리 전도체의 전도도는 $10^{-2} \sim 10^{-1}$ [S/m]이었고, 전도활성화 에너지는 0.15 ~ 0.13[eV]였다.
- (2) CuI 및 Cu₂S 함량이 증가 할 수록 전기전도도는 증가하는 경향을 보였는데, 이는 I 및 S에 의한 전위장벽이 상대적으로 얇게 형성되어 전도활성화 에너지가 적어지고, 가동 이온으로 주로 작용하는 것이 CuI와 Cu₂S에 포함된 Cu 이온이기 때문으로 사료된다.
- (3) 유전완화 활성화 에너지는 0.16 ~ 0.13 [eV]로서 각 조성에서 전기전도 활성화 에너지와 유사한 값이며, 유전 완화시간 분포를 나타내는 파라미터인 β 는 0.92 ~ 0.96으로서 완화시간 분포가 좁은 것으로 나타났다.
- (4) 전기전도 기구는 일종의 hopping model로 유전완화 기구는 two site jumping model로 볼 수 있으며, 양 기구에 대한 model에서의 포텐셜 분포는 서로 유사한 것으로 생각되고 양 특성간의 상관성에 대한 Taylor 이론이 본 실험 유리질에서도 적용 가능한 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

[1] 新素材産業, 産業研究院, pp.26 - 42.,1989
 [2] D.Kunze, Fast Ion Transport in Solid, ed. W. Van Gool (North-Holland, Amsterdam), pp.405,1973
 [3] T.Minami, "Recent Progress in Super Ionic Conducting Glasses." J. Non-Cryst. Solids, 95/96, pp.107-18, 1987

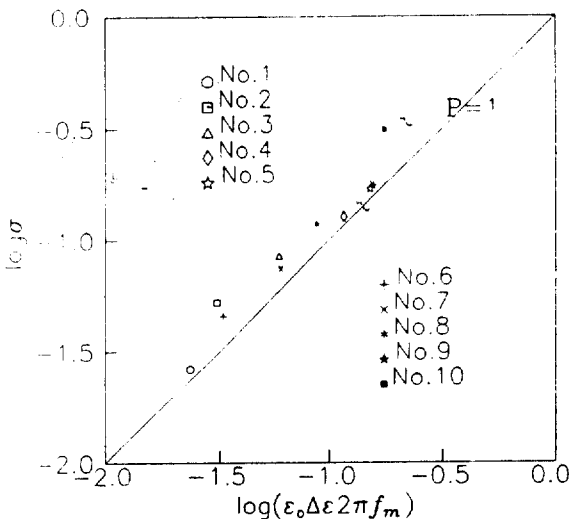


그림 7 유전완화 현상과 전도도와의 상관관계.
Fig. 7 Correlation between Conductivity and Dielectric Relaxation.

- [4] M.Tatsumisago, T.Minami and M.Tanaka, "Properties of Highly Ionic Conducting $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{BO}_3$ Glasses Prepared by Rapid Quenching." *Glastech.Berlin* 54K, pp. 945-950,1983
- [5] M.Tatsumisago,K.Yoneda,N.Machida and T.Minami,"Ionic Conductivity of Rapidly Quenched Glasses with High Concentration of Lithium Ions." *J.Non-Crystalline Solids* 95 & 96, pp. 857-864,1987
- [6] T.Minami,N.Fujikawa and M.Hattori,"Electrical Properties of As_2Se_3 based Oxychalcogenide Glasses." *Yogyo-Kyokai-shi*, Vol.82, pp.597-602,1974.
- [7] H.E.Taylor,*J.Soc.Glass Tech.*41,pp.350T, 1957 and 43,pp.124T,1959.
- [8] 中島達二,第12回應用物理學關係連合講演會, 日本物理學會物性關係分科會,合同講演會講演豫稿集 2, pp.446,1965.
- [9] H.Namikawa,K.Kumata, " D.C.Polarization and Dielectric Relaxation in Electron Conduction Oxide Glasses." *J.Ceram.Assoc. Japan* 76[3] pp.64-71,1968
- [10] 정경기,이재형,김명녕,임기조, "(CuI,CuCl)- $\text{Cu}_2\text{O-MoO}_3$ 계 유리의 전기전도 및 유전특성" 대한전기학회논문집, 제40권 5호, PP.524-530,1991
- [11] N.Machida, T.Minami, "Electrical Properties of Superionic Conducting Glass in Pesudobinary System $\text{CuI-Cu}_2\text{MoO}_4$," *J. Am.Ceram. Soc.*, 71(9) pp. 784-88 1988.
- [12] H.L.Tuller, D.P.Button and D.R.Uhlmann, "Fast Ion Transport in Oxide Glasses", *J. Non-Cryst.Solids*,40,pp.93-118,1980.
- [13] 太石嘉雄 外, 誘電體現象論, 日本電氣學會, PP. 136-143, 1975.

저 자 소 개



이재형(李在滯)

1948년 8월 19일생. 1986년 대전 산업대 전기공학과 졸업. 1988년 충북 대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1989년 충북 대학교 전기공학과 박사과정. 현재 한국 원자력 연구소 근무



임기조(林基祚)

1952년 5월 20일생. 1973년 한양대 공대 전기공학과 졸업. 1979년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1986년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박사). 1977~81년 국방 과학연구소. 현재 충북대 공대 전기공학과 교수. 당학회 평의원 및 편집위원.