

구리 이온 전도체 유리의 전기적 특성

이 재형, 임 기조, 박 수길, 류 부형*, 김 봉흡**
. 충북대 공대, *원자력 안전기술원, ** 한양대

Electrical Characteristics of Cu-Ion Conducting Glasses

J.H.Lee, K.J.Lim, S.G. Park, B.H. Ryu*, B.H.Kim**
. Chungbuk Nat'l Univ., *Korea Institute of Nuclear safety, ** hanyang Univ.

Absract:

The correlation between electrical conduction and dielectric relaxation properties of copper ion conducting glasses is discussed. The glasses were prepared in the system $\text{CuI}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{Cu}_2\text{O}-\text{MoO}_3$ using rapid quenching technique. These glasses have high ionic conductivities at room temperature in the range of 10^0 [S/m], and the conductivities increase with increasing CuI content. The activation energies for conduction are 0.26 - 0.57 eV. The dielectric relaxation times are 1 - 10 μ s, and the activation energy for ion jumping are 0.18 - 0.41eV. It is shown that the tendency of conduction properties depending on composition of the glass is similar those of dilectric relaxation.

1. 서론

이온 전도성 고체는 전기 전도가 주로 이온에 의하여 이루어지는 고체로서 전지의 고체 전해질, 센서, 전기발색(electrochromic) 재료 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 알루미늄으로 대표되는 결정질의 고체 전해질이 주로 연구되어 왔다[1].

유리질의 이온성 전도체는 1973년 Kunze에 의해 처음으로 보고[2]된 이후 매우 활발히 연구되어 왔으며, 은(silver)이나 구리(copper)이온 전도체의 경우 10^{-3} - 10^{-1} [S/m]의 이온 전도도를 갖는 것으로 보고되었다 [3].

이들 이온 전도체 유리에 대한 전도기구 규명에 많은 연구가 진행되어 왔으며, 특히 전기 전도 특성과 유전 완화 특성이 매우 밀접한 관련성이 있는 것으로 보고 [4-7]된 바 있다. 즉, Taylor는 alkali-silicate 유리에서 전기 전도와 유전 완화의 활성화 에너지가 거의 일치됨을 관측하였다. 이 사실은 비정질인 유리의 이온 전도 기구를 이해하는 데 매우 중요한 정보가 된다.

본 연구에서는 상온에서 10^0 S/m 오더의 높은 이온 전도도를 갖는 유리를 제조하고 전도기구를 이해하기 위하여 전도 특성과 유전 완화 특성과의 상관성을 검토하여 보았다.

2. 실험

2.1 시편 제작

시약급의 CuI, Cu_2O , MoO_3 , Cu_2S 등을 표 1의 조성과 같이 mol%비로 혼합하여, 질소 가스 분위기에서 600°C의 온도로 2시간 동안 용융한 후, 구리판 사이에 부어서 급냉하는 방식으로 두께 1.2mm의 bulk 시편을 제작, 두께 0.6mm로 연마한 다음 양면을 지름 5mm의 원형으로 은(silver)을 증착하여 최종 시편을 제작하였다.

2.2 측정

주파수를 변화시키면서 복소 임피던스의 실수부, 허수부를 측정하여 산출하였으며, 유전 완화 특성은 동일한 장비를 이용하여 정전용량과 유전 정점을 각각 측정하였다. 이 때 측정 온도와 주파수 범위는 각각 298 - 323K, 30kHz - 40MHz 이다. 상세한 측정 방법은 이미 보고[8]한 바 있으므로 약술한다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전기 전도 특성

그림 1은 각각 다른 조성의 이온 전도 유리에서 측정된 전도도와 온도의 관계를 나타낸 것으로 전기 전도도 σ 는 온도 T 에 대해서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_{ac}/RT) \quad (1)$$

여기서, σ_0 는 선지수 계수(preexponential factor), E_{ac} 는 전도 활성화 에너지, R 은 기체상수이다.

각 이온 전도 유리에서 온도가 증가함에 따라 전도도가 증가함을 보여주고 있으며, CuI 함량이 증가함에 따라 전도도가 증가함을 알 수 있다. 표 1에 각각의 조성에 대한 상온에서의 전도도와 활성화 에너지 값을 나타내었다. 상온에서 최대 0.93 S/m로서 거의 액체 전해질의 전도도와 비견되는 매우 높은 전도도를 보여주고 있다.

한편 각 조성에 따른 전도도와 활성화 에너지와의 관계에서 전도도가 높은 조성일수록 활성화 에너지도 커짐을 보이고 있는데, 이러한 사실은 그동안 본인들이 검토했던 (CuI, CuCl)-Cu₂O-MoO₃계 유리[8]나 CuI-Cu₂O-MoO₃계 유리[9]에서의 전도 특성 또는 타연구자의 관측사실 즉, 전기 전도도가 높을수록 활성화 에너지가 저하하는 사실과는 상이한 현상이다. 따라서 조성 에 따른 전도도의 경향은 일반적으로 설명되고 있는 활성화 에너지의 대소만에 의해서 이해될 수 없다.

식 (1)의 선 지수 계수와 각 조성별 단위 체적당의 구리 이온과의 상관성을 살펴보았다. 표 2에 각 조성별 선 지수 계수와 단위 체적당의 Cu 이온의 관계를 나타냈다. 각 난에서 Cu⁺(CuI)는 각 조성의 유리에서 CuI의 Cu 이온만 mobile ion으로 보고 계산한 구리 이온의 수이고, Cu⁺(CuI+Cu₂O)는 CuI 및 Cu₂O에 포함된 Cu 이온들이 mobile ion이라고 간주하고 계산한 수를 의미하며, 다른 경우도 이와 같은 방식으로 계산된 값이다. 선 지수 계수와 일정한 상관성을 보이는 경우는 Cu⁺(CuI), Cu⁺(CuI+Cu₂S)의 경우로서 이것은 CuI 중의 Cu 이온외 Cu₂S 중의 Cu 이온도 전도에 기여할 수 있음을 의미한다고 생각된다.

3.2 유전 완화 특성

그림 2는 2CuI-3.5Cu₂O-3.5MoO₃-1Cu₂S 조성 유리의 유전율의 실수부 및 허수부를 온도 및 주파수별로 나타낸 것이다. 유전율 실수부의 모습은 완화시간이 넓

게 분포된 유전체의 특성과 유사하고, 허수부는 중형 곡선을 보이며, 그 최대치가 나타나는 주파수는 온도의 증가에 따라 고주파 쪽으로 이행되고 있다.

그림 3은 각각 다른 조성의 이온 전도체 유리의 최대 손실 주파수와 온도와의 관계를 나타낸 것으로 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$f_m = f_{m0} \exp(-E_{dr}/RT) \quad (2)$$

여기서, f_{m0} 는 선 지수 계수, E_{dr} 은 유전 완화 활성화 에너지, R 은 기체 상수이다.

각 이온 전도체 유리 모두에서 온도가 증가함에 따라 최대 손실 주파수는 증가함을 보여주고 있으며, CuI 함량이 증가함에 따라 최대 손실 주파수가 증가함을 알 수 있다. 표 1에 각각의 조성에 대한 유전 완화 활성화 에너지를 나타내었다.

그림 4는 1.5CuI-3.75Cu₂O-3.75MoO₃-1Cu₂S 조성 유리의 각 온도별 유전 흡수 곡선을 표준화하여 나타낸 것이다. 다른 조성의 경우도 표준화하여 보았는데 모두 동일한 형상을 보였다. 이것은 유전 완화 시간의 분포가 본 연구에서 실험된 조성의 범위내에서는 동일함을 의미한다. 완화 시간의 분포를 나타내는 척도가 되는 Cole-Cole식의 β 를 표준화 곡선의 半値를 기준으로 구해본 바 0.82를 얻었다.

3.3 전기 전도와 유전 완화의 상관성

표 1에서 보듯이 각 조성별 유리의 유전 완화와 전기 전도도의 활성화 에너지가 서로 일치하지는 않으나 일정한 관계에 있음을 알 수 있다. 즉, 전기 전도 활성화 에너지가 큰 조성일수록 유전 완화 활성화 에너지도 크게 됨을 보이고 있다.

그림 5는 유전 완화와 전기 전도의 상관성을 알아보기 위하여 Nakajima에 의해 제시된 다음 식에 따라 이들의 관계를 나타낸 그림이다.

$$\sigma = p2\pi f_m \epsilon_0 \Delta \epsilon \quad (3)$$

여기서, σ 는 전기 전도도, p 는 상관 계수, f_m 은 최대 유전 손실 주파수, $\Delta \epsilon$ 는 유전완화의 크기이다.

각 경우의 상관 계수를 구하여 표 1에 나타내었으며 약 0.03 - 0.06 사이의 값을 보이고 있다. 그림 5에서 전도도와 유전완화가 선형적인 관계를 보이고는 있으나 상관 계수의 값은 1보다 작은 값으로 나타나고 있어서 본 연구에서 검토된 유리의 유전완화는 Taylor나

Nakajima가 제시한 전기 전도의 경우와 동일한 carrier diffusion process가 아님을 의미한다고 생각된다.

4. 결론

CuI- Cu₂S-Cu₂O-MoO₃ 조성의 이온 전도 유리를 제작하여 전기 전도 특성 및 유전 완화 특성을 측정하고 이들의 상관성을 검토하여 다음의 결론을 얻었다.

본 실험에서 검토된 조성의 유리의 전기 전도도는 상온에서 최대 0.9 S/m 정도로서 전해액 정도의 높은 전도도를 얻었으며 전기 전도 활성화 에너지는 0.3 - 0.65 eV 정도 였으며 일반적으로 관측되는 현상인 높은 전도도의 유리에서 낮은 활성화 에너지를 보이는 현상과는 상반된 결과를 보였으며 결국 조성에 따른 전도도의 변화 거동은 조성과 상관된 전도 활성화 에너지의 변화로서 설명될 수 없고 조성에 따른 가동 이온의 밀도에 관계되는 것으로 보여진다.

또한 유전 완화 주파수는 1 - 10uS 정도이고 유전 완화 활성화 에너지는 0.2 - 0.4eV이며 유전 완화 시간 분포를 나타내는 척도인 β는 0.82를 얻었다.

전기 전도 특성과 유전 완화 특성의 상관성을 검토한 바, 각 조성에 따른 전도 및 유전 완화시의 활성화 에너지의 변화 거동은 동일한 경향을 보였으나, 양자의 경우를 동일한 carrier diffusion process로 보고 검토한 상관 계수는 0.03 - 0.06 정도로 1보다 매우 적은 값을 보이고 있어서 본 실험 대상 유리의 유전 완화 기구는 Taylor나 Nakajima의 이론에 따르지 않음을 알 수 있다.

참 고 문 헌

[1] 新素材産業, 産業研究院, pp.26 - 42., 1989
 [2] 高機能性無機材料の 先端的技術開發の 現状と將來. 日本産業技術振興協會, pp.45., 1989
 [3] D.Kunze, Fast Ion Transport in Solid, ed., W. Van Gool (North-Holland, Amsterdam), pp.405, 1973
 [4] M.Tatsumisago, T.Minami and M.Tanaka, "Properties of Highly Ionic Conducting Li₄SiO₄-Li₃BO₃ 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 As₂Se₃-based Oxychalcogenide Glasses", Yogyo-Kyokai-shi, Vol.82, pp.597-602, 1974.
 [7] R.T. Johnson, Jr., R.M. Biefeld, M.L. notek, and Morsin, "Ionic Conductivity in Solid", Electrochem. Soc., Vol.123, No.5, pp.680-687, 1976.
 [8] 정경기, 이재형, 김명녕, 임기조, "(CuI, CuCl)-Cu₂O-MoO₃ 계 유리의 전기전도 및 유전특성" 대한전기학회논문집, 제40권 5호, pp.524-530, 1991
 [9] J.H.Lee, H.I.Chae, S.H.Jeong, K.J.Lim, S.G.Park "Electrical Conduction and Dielectric Properties of CuI-Cu₂O-MoO₃ Glasses", IEEE, 92-CEIDP Annual Report, 1992.10

표 1 유리이온 전도체의 전기 전도도, 활성화에너지 및 상호관계수

Composition(mol%)				Conductivity	Activation Energy		Correlation Factor
CuI	Cu ₂ O	MoO ₃	Cu ₂ S	σ [S/m]	E _a [eV]	E _w [eV]	P
1.5	3.75	3.75	1	1.05 × 10 ¹	0.255	0.180	0.031
2.0	3.5	3.5	1	2.78 × 10 ¹	0.397	0.206	0.039
2.5	3.25	3.25	1	5.88 × 10 ¹	0.566	0.410	0.052
3.0	3.0	3.0	1	9.26 × 10 ¹	0.468	0.388	0.056

표 2 유리 이온 전도체의 각 성분별 Cu⁺이온 갯수와 전도도의 선지수값

Composition(mol%)				Cu ⁺ particles		
CuI	Cu ₂ O	MoO ₃	Cu ₂ S	Cu ⁺ (CuI)	Cu ⁺ (Cu ₂ O)	Cu ⁺ (Cu ₂ S)
1.5	3.75	3.75	1	3539 × 10 ¹⁶	17693 × 10 ¹⁶	4718 × 10 ¹⁶
2.0	3.5	3.5	1	4793 × 10 ¹⁶	16777 × 10 ¹⁶	4793 × 10 ¹⁶
2.5	3.25	3.25	1	5913 × 10 ¹⁶	15375 × 10 ¹⁶	4731 × 10 ¹⁶
3.0	3.0	3.0	1	7072 × 10 ¹⁶	14143 × 10 ¹⁶	4714 × 10 ¹⁶
				Cu ⁺ (CuI+Cu ₂ O)	Cu ⁺ (CuI+Cu ₂ S)	Cu ⁺ (Cu ₂ O+Cu ₂ S)
				21232 × 10 ¹⁶	8257 × 10 ¹⁶	22411 × 10 ¹⁶
				21570 × 10 ¹⁶	9586 × 10 ¹⁶	21570 × 10 ¹⁶
				21288 × 10 ¹⁶	10644 × 10 ¹⁶	20106 × 10 ¹⁶
				21215 × 10 ¹⁶	11786 × 10 ¹⁶	18857 × 10 ¹⁶
				Cu ⁺ (CuI+Cu ₂ O+Cu ₂ S)		σ _a (Pre-exponential)
				25950 × 10 ¹⁶		2108
				26363 × 10 ¹⁶		1320340
				26019 × 10 ¹⁶		2284013410
				25929 × 10 ¹⁶		80357822

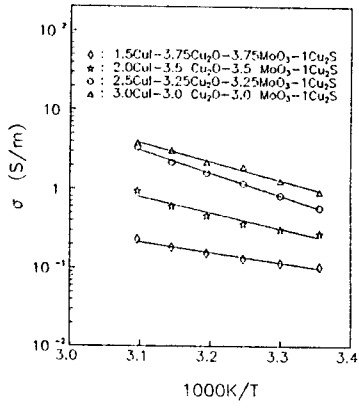


그림 1 온도에 따른 유리 전도도

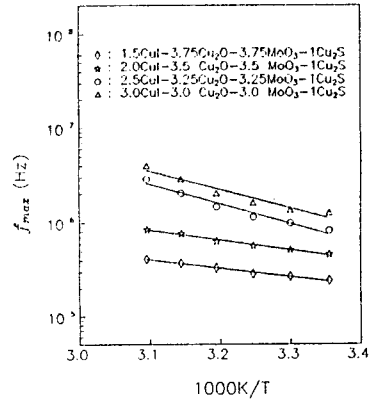


그림 3 온도에 따른 유리의 최대 손실 주파수

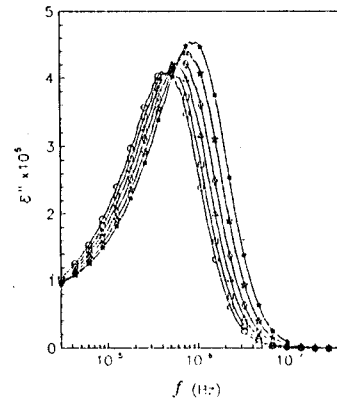
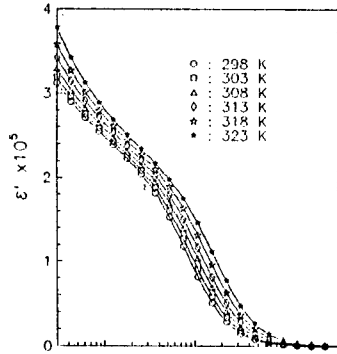


그림 2 온도에 따른 유리의 유전분산과 흡수 (2CuI-3.5Cu₂O-3.5MoO₃-1Cu₂S)

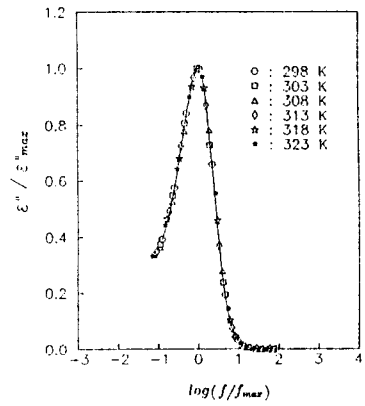


그림 4 규준화한 유전흡수곡선 (1.5CuI-3.75Cu₂O-3.75MoO₃-1Cu₂S)

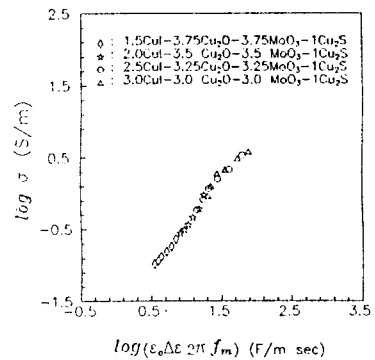


그림 5 유전완화 현상과 전도도와의 상관관계