

## 고체 전해질용 CuO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계 유리의 결정화와 전기적 특성

### Crystallization and Electrical properties of CuO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Glass for Solid-state electrolyte.

손명모, 이현수, 구활본\*, 김윤선\*

( Myung-Mo Son, Heon-su Lee, Ha-Bon Go\*, Yun-Sun Kim\* )

#### Abstract

The crystallization behavior and dc Conductivities of CuO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses prepared by quenching on the copper plate were investigated.

The conductivities of the glasses were range from 10<sup>-4</sup> s · cm<sup>-1</sup> at room temperature, but the conductivities of the glass-ceramics were 10<sup>-3</sup> s · cm<sup>-1</sup> increased by 10<sup>1</sup> order.

The linear relationship between ln(σT) and T<sup>-1</sup> suggested that the electrical conduction in the present glass system would be due to a small polaron hopping mechanism.

The value of activation energy of glass-ceramics heat-treated at 300°C for 12hrs was found to be 0.1eV.

**Key Words(중요용어)** : CuO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses, electrical conduction, glass-ceramics.

#### 1. 서론<sup>1)</sup>

유리는 원래 절연체이나 최근에 β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 필적하는 높은 전기 전도율 (σ=10<sup>-3</sup> ~ 10<sup>-2</sup> s m<sup>-1</sup>)을 나타내는 전도성 유리들이 많이 연구되고 있으며 고성능 반도체 재료 및 Li polymer 전지용 고체 전해질로서의 가능성을 증대시켜주고 있다.<sup>1-6)</sup>

유리가 전도성을 나타내는 기구는 크게 super ionic conduction 과 small polaron hopping conduction 으로 분류된다고 보고되어 있다.<sup>7-9)</sup>

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 함유하는 바나듐산 천이금속이온 V<sup>4+</sup>와 V<sup>5+</sup>의 정량적인 관계가 전도도를 결정한다.<sup>11~14)</sup>

이러한 계에서의 전기전도도는 Mott와 Austin<sup>15)</sup>에 의해 잘 설명되어져 있다. 천이금속산화물과 유리형성체로 구성된 2성분계 또는 3성분계 유리에 대한 연구가 최근까지 주종을 이루고 있으며, 이들 유리

는 초급냉법에 의해 연구되었다. 2성분계로는 CuO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>13)</sup>, ZnO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>14)</sup>계 등이 있고 3성분계로는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,<sup>11-12)</sup> V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub><sup>16)</sup> 등이 있으며 이들 유리의 전도는 SPH 또는 Variable range hopping (VRH)기구로 보고되어 있다. 그러나, 상기 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계 유리는 실투 경향이 크므로 초급냉을 시키지 않고는 안정한 유리를 얻기 힘들다. 따라서 본 연구에서는 CuO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>조성에 준안정 glass former인 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 CuO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>조성으로 저렴한 동판 press에 의한 준급냉법으로 쉽게 유리를 얻을 수 있었다. 얻은 CuO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계 유리를 적절한 열처리 결정화시킨 결과 상온에서 10<sup>-3</sup>order이상의 높은 전기전도도 값을 얻었다. 이들 유리 및 결정화 유리의 열처리 조건에 따른 전기적 특성 및 전도기구를 설명하고자 한다.

#### 2. 실험방법

##### 2.1 시편제조

대구공업대학 세라믹공학과

E-mail : smm813@pyunji.taegutech.ac.kr

\*전남대학교 전기공학과

시편 특급시약(99.9%) CuO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 혼합하여 30분동안 충분히 혼련시킨후 각유리 batch 10g을 자제 Crucible에 담아 전기로에서 950~1000℃, 1시간동안 대기중 용융되었다. 유리조성비는Table1과 같고 용해된 유리용융물은 상온에 유지된 Copper block 에 부어서 다른 Copper block으로 즉시 pressing하여 준급냉되었다. 일부시편은 시험측정용으로 미분쇄(200mesh이상)하고 나머지는 두께 1mm, 5cm크기의 시편으로 가공하고 150~180℃부근에서 서냉처리 되었다.

Table 1. Batch Composition of Conductive classes

Sample NO.	Composition (mol %)			phase after press quenching
	CuO	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
S - 1	30	5	65	glass
S - 2	30	10	60	glass

## 2.2 X-선회절 분석

제조한 전도성유리의 비정질 확인과 열처리시킨 시편의 결정상을 동정하기위하여 일본 Ribaku사의 X-선회절 분석기를 사용하여 측정하였다. 측정조건은  $2\theta=10\sim70^\circ$  였고, 주사속도는  $2^\circ/\text{min}$ 이었다. X-선은 Ni-filter로 단색화시킨  $\text{CuK}\alpha$  (1.5405Å)선을 이용하였다.

## 2.3 열분석 시험

CuO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 유리분말에 대한 결정화영역 및 열적특성을 분석하기 위하여 일본 Rigaku사의 시차열분석기 (DTA)로 측정하였다.

측정조건은 DTA range  $\pm 50\mu\text{V}$ 로 하고 승온속도를  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하여 상온에서  $700^\circ\text{C}$ 까지 측정하였다.

## 2.4 전기적 물성분석

DC전기 전도도를 측정하기 위하여 press성형한 시편의 양면을 polishing 한후 상온용 silver paste를 screen printing한 다음  $150^\circ\text{C}$ (1 hr)에서 건조하여 전극을 만든후 0.1mm의 silver wire를 리드선으로 사용하여 측정용 시료를 만들었다. 제작된 시료는 High Voltage Source-Measurement Unit(keithley-237)를 사용하여 상온( $25^\circ\text{C}$ )에서  $200^\circ\text{C}$ 까지  $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도를 승온시키며 매  $10^\circ\text{C}$ 간격으로 직류전기전도도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 유리조성 선정 및 열분석 결과

SiO<sub>2</sub>와 유사한 공유 결합성을 가지나, 단독으로 유리를 형성치 못하는 불완전 유리형성 물질중에서 반도체성을 갖고있는 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 glass former로 5~10mol% 첨가시켜 CuO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 조성으로 용융시켜본 결과 쉽게 비정질의 CuO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 유리를 얻을 수 있었다. 그 확인은 X-선회절로 점검해본 결과 완전한 비정질 이었다.

CuO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 유리의 열적특성 및 결정화 영역을 선정하기 위하여 시차열분석(DTA)한 결과는 Fig. 1에 도시하고 각 시료의 열적특성치를 Table. 2에 표기하였다. Fig. 1에서와 같이 S-1 시편은  $243^\circ\text{C}$ 에서 유리가 연화되어 약  $300^\circ\text{C}$ 부근에서 발열 peak이 나타나는데 이것은 CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>결정의 석출로 인한 것으로 생각된다.

또한  $350^\circ\text{C}$ 부근의 작은 발열 peak은 CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>의 결정이 과대 성장한 것이나 재결정화로 사료된다. 형성된 결정은  $634^\circ\text{C}$ ,  $656^\circ\text{C}$ 부근에 각각 용융되었다.

Fig. 1에서 얻은 결과를 토대로 얻은 각 시료에 대한 Table. 2의 특성치로부터 S-1보다 S-2가 연화온도 및 결정화온도가 약간 더 늦어지고 있다는 것을 알 수 있으며, 이는 조성의 차이 때문인 것으로 생각되며 S-1가 유리화 및 결정화 과정이 먼저 일어난다는 것을 알 수 있다. 그러나, 주 결정화 peak인 첫 번째 결정화온도는 크게 차이가 없기 때문에 두 시편의 결정화영역을 일단  $280^\circ\text{C}\sim 300^\circ\text{C}$  정도로 잡고 각 시편을 열처리 결정화시켜서 결정상을 확인하였다

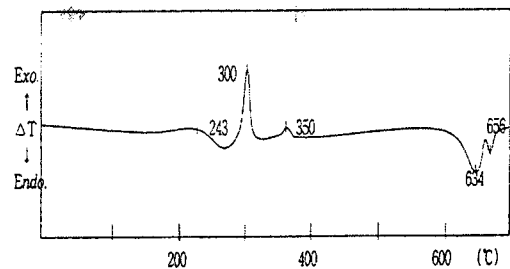


Fig. 1 Thermal properties of CuO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass.

Table. 2 Thermal properties of CuO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass.

sample No.	softening Tamper(°C)	Crystallization Tamper(°C)		melting point(°C)	
		1st.	2nd	1st.	2nd
S - 2	243	300	350	634	656
S - 3	265	310	400	638	665

### 3.2 XRD분석결과

전도성 유리 matrix로부터 열처리에 의하여 생성된 결정상의 확인과 결정성장과정을 해석하기 위하여 XRD분석한 결과를 Fig. 2와 Fig. 3에 도시했다.

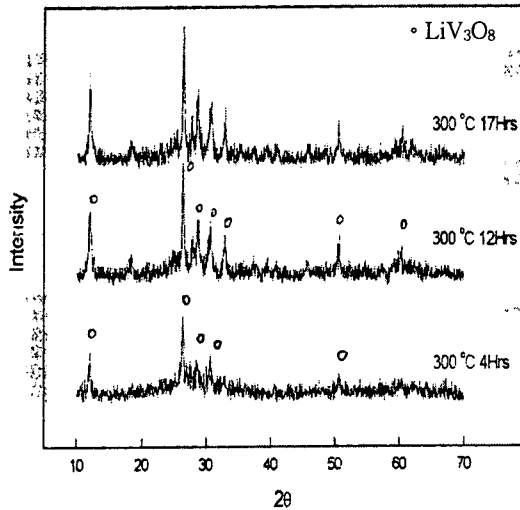


Fig. 2 XRD patterns of S-1 glass-ceramics.

Fig. 2의 경우 첫 결정화 영역 300°C부근에서 열처리 시간을 증가시키면서 결정화시킨 S-1시편에 대한 X-선 회절 결과로 glass matrix로부터  $\text{CuV}_2\text{O}_6$  결정만 계속 시간이 경과하면서 성장하고 있다는 것을 볼 수 있다. 처음 4시간 열처리시킨 상태에서는  $\text{CuV}_2\text{O}_6$  결정의 peak 강도가 작은 것으로 보아 결정 성장의 초기 단계로 생각된다. 그러나, 12시간 열처리시킨 경우 완전한 결정성장이 일어나서 17시간 열처리 할 때까지 계속 성장을 하고 있다.

반면에 Fig. 3의 경우 S-2시편에서는 이미 300°C, 4시간 열처리시킨 결과 결정성장이 이미 상당히 진행되었고, 8시간 열처리 시편과 12시간 열처리시킨 시편의 회절강도는 크게 차이가 없는 것으로 보아 8시간 정도의 열처리과정에서  $\text{CuV}_2\text{O}_6$  결정성장이 거의 최대에 이른다는 것을 알 수 있다. 이런 현상은 S-2시편의 경우 S-1시편보다 불완전 glass former로 들어간  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  함량이 높은 관계로 S-2가 S-1보다 용융상태에서 점성이 높고, 열처리 과정에서 결정화 속도가 빠르기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 너무 급속하고 과도한 결정성장은 glass matrix내 전도성 이온들의 이동성을 억제시키기 때문에 오히려 전기전도도 향상에는 장애가 될 수 있다.

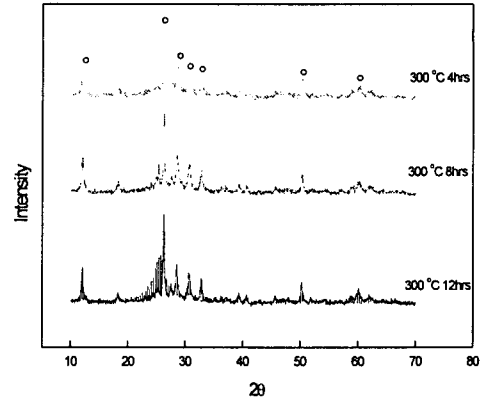


Fig. 3 XRD patterns of S-3 glass-ceramics.

### 3.3 전기전도도

고체전해질로서 특성인 전기전도도를 측정하고, Fig. 4과 Fig. 5에 전도도에 따른 온도의존성을 도시하였다. 그림에서도 나타난 바와 같이 온도가 증가하면서 전기전도도는 대체로 linear 하게 증가한다. 그러나, Fig. 4의  $\text{CuO-Nb}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5$  유리의 경우 온도 의존성이 직선을 나타내는 영역은 50~100°C로 비교적 짧고, 고온영역인 반면에 Fig. 5의 열처리 결정화된 시편의 경우보다 넓은 영역에 걸쳐 온도증가에 따른 전도도의 직선관계가 유지되고 있다(-5°C~100°C) 이것은 비정질보다 일부 전도성결정이 함유된 결정화유리가 온도증가에 따른 전도도의 변화가 균일하다는 것을 단적으로 보여준다.

상온에서의 전기전도도는 Fig. 4에 나타난 바와 같이  $\text{CuO-Nb}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5$  유리의 경우  $1.25 \times 10^{-4} \text{ s/cm}$ 로 상당히 높게 나타나고 있다. 이것은 일반  $\text{V}_2\text{O}_5$  3 성분계유리 ( $\text{CaO-Sb}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SrO-Bi}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$  등)보다  $10^2 \sim 10^3$  order나 높고, Tsuguki 등의 발표한 초급냉법으로 제조한 30Cu 70V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(mol %)과 거의 유사한 값으로  $\text{V}_2\text{O}_5$ 를 주성분으로 한 저렴한 제조비로도 고전도성의 유리를 얻을 수 있다는 가능성을 보여주고 있다. Tsuguki가 밝힌 바와같이  $\text{Cu}^+$  ion 이 바나듐 유리내 modifier로 위치하여 급냉된  $\text{CuO-V}_2\text{O}_5$  유리막의 전기전도도는  $\text{V}^{4+}$  ion의 증가 때문에  $\text{CuO}$  함량이 증가할수록 증가했다. 특히, 30CuO 70V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(mol%)조성에서 가장 우수한  $10^{-4}$  order의 전도도 값을 가졌다. 따라서 본 연구에서도 glass former 5~10 mol%의  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 를 첨가시켜  $\text{CuO}$  30mol%범위에서 준급

냉법으로 유리를 제조한 결과 초급냉법으로 제조한 CuO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 같은 고전도성유리를 얻을 수 있었다.

그리고, Fig. 5은 30CuO 10Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 60V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 유리를 결정화 peak온도 300℃에서 4시간 열처리시킨 시편으로 상온에서 전기전도도 값은 1.4×10<sup>-3</sup>S/cm로 Fig. 4의 비정질보다 10<sup>1</sup>order의 전도도 값이 상승했다. 이것은 Fig. 3의 X-선회절에서도 밝혀진 바와 같이 glass matrix내 고전도상의 CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>결정의 석출로 추정된다. 즉, 석출결정상인 CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>가 도전성 결정체로서 matrix인 유리질상보다 전기전도도에 대한 기여가 크기 때문이라고 생각된다.

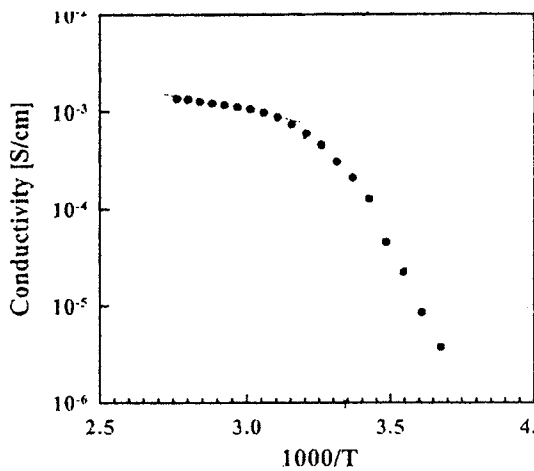


Fig.4 Temperature dependence of the conductivity for the as-cast glass.

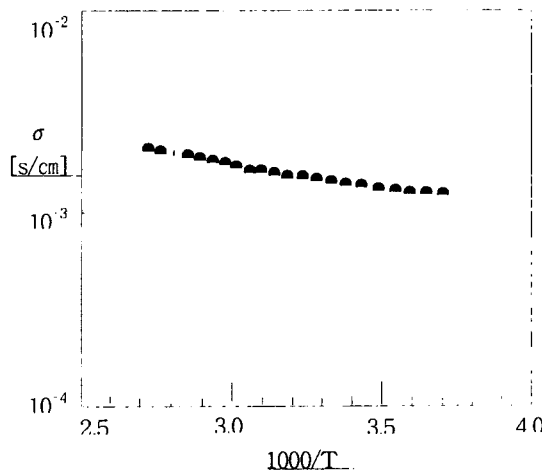


Fig.5 Temperature dependence of the conductivity for S-2 glass-ceramics.

### 3.4 전기전도기구 및 활성화 에너지

Vanadate glasses는 일반적으로 V<sup>4+</sup>와 V<sup>5+</sup>간의 redox reaction에 의한 small polaron hopping이 발생한다고 알려져 있다. 유리질 matrix로부터 생성된 결정질 상에서의 전도기구 또한, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, α-CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, β-CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>의 세상에서 Vanadium ion이 V<sup>5+</sup>로 존재하여 excess electron의 trapping site로 작용하기에 결정질에서도 SPH(Small polaron hopping)이 일어난다고 보고 있다.<sup>15)</sup> Mott와 Austin<sup>14-15)</sup>에 의한 Small polaron hopping에 의한 전도기구 이론에서 직류전기 전도도는,

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

여기에서, Wa는 전도에 따른 활성화 에너지

$$\sigma_0 = [\nu_0 N e^2 R^2 C_v (1 - C_v) / R] \exp(-2\alpha R)$$

$\nu_0$  : optical phonon frequency

N : density of transition metal ions

R : distance between transition metal ions

C<sub>v</sub> : concentration of one type ion

$\alpha^{-1}$  : radius of localized wavefunction

이다. 이때 N, R, C<sub>v</sub>는 유리조성에 의존하는 양이므로 같은 조성에 대해서는 상수로 볼 수 있으며, adiabatic regime에서는 exp(-2αR)≈1이므로 σ<sub>0</sub>는 상수로 생각할 수 있다.

따라서, (1)식과 같이 시편들의 직류 비전기 전도도를 lnσT vs. T<sup>-1</sup>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, S-1와 S-2의 결정화 유리에 대한 온도에 따른 전기전도도를 측정 한 값을 Fig. 6과 같이 lnσT 대 1000/T를 plot한 결과 모두 직선적인 관계를 얻을 수 있다. 이 결과는 (1)식으로부터 small polaron hopping에 따른 전도기구로 해석할 수 있다.

그리고 그 직선 기울기로부터 전도에 따른 활성화 에너지를 계산 할 수 있다. 두 시편 모두 300℃에서 12시간 열처리 한 시편의 경우 0.1eV정도의 값을 가졌다.

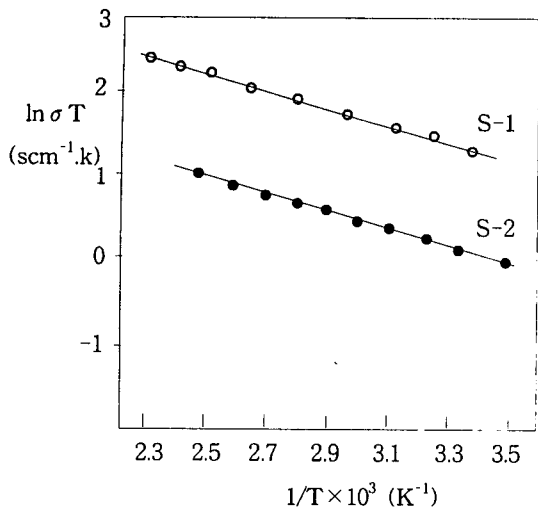


Fig. 6  $\ln \sigma T$  versus  $10^3/T$  plots for S-2 and S-3 Crystallized at 300°C.

#### 4. 결론

CuO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>유리의 결정화와 전기 전도도에 대한 연구에서 얻은 결과는 아래와 같다.

1. 부분 glass former인 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가시킴으로서 준 급냉 방법으로 CuO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계의 유리를 쉽게 얻을 수 있었다.
2. 열처리 결정화에 의하여 CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>의 전도성 결정이 석출되었으며, 이는 전도도 향상에 도움을 주었다.
3.  $\ln \sigma T$  대  $T^{-1}$ 의 plot로부터 결정화 유리는 모두 small polaron hopping 전도기구에 잘 일치했다.
4. 비정질 유리의 전기 전도도는 상온에서 10<sup>-4</sup>order 이나 결정화 유리는 10<sup>1</sup>order이상 증가한 8×10<sup>-3</sup> 이상의 높은 전기 전도도 값을 가지며 고분자 고체 전해질 보다 높은 전도성을 가진다고 볼 수 있다.

#### 참고 문헌

- [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)
- [10]. H.Sakata, M.Amano, et al, J. Ceram. Soc. Japan, 102(5), 424 (1994)
- [11]. G.D.L.K.Jayasinghe, M.A.K.L.Dissanayake, Solid State Ionics, 93, 291 (1997)
- [12]. A.Tsuzuki, S.Kawakami, et.al., J.Mater. Sci. Lett., 7, 745 (1988)
- [13]. Jie Fu, Solid State Ionics 96 (1997) 195.
- [14]. N.F.Mott, Phil. Mag., 19, 835~852 (1969)
- [15]. I.G.Austin and N.F.Mott, Adv. Phys., 18, 41 (1969)
- [16]. H.Mori, T.kitami, and H.Sakata, J. Ceram. Soc. Jpn., 101(3), 347 (1993)