

## CuO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 유리의 결정화와 전기전도도

### Crystallization and Conductivity of CuO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Glasses

손명모, 이현수, 구할본\*

( Myung-Mo Son, Heon-soo Lee, Hal-Bon Go\* )

#### Abstract

The crystallization behavior and dc Conductivities of CuO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-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>-5</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>2</sup> order. The crystalline product in the glass-ceramics was CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

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

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

#### 1. 서론

유리가 전도성을 나타내는 기구는 크게 super ionic conduction 과 small polaron hopping conduction 으로 분류된다고 보고되어 있다.<sup>1-7)</sup>

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 함유하는 바나듐산 유리는 천이금속이온인 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 유리 형성체로 구성된 2성분계 또는 3성분계 유리에 대한 연구가 최근까지 주종을 이루고 있으며, 이들 유리는 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)기구조로 보고되어 있다. 그러나, 상기 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계 유리는 실험 경향이 크므로 초급냉을

시키지 않고는 안정한 유리를 얻기 힘들다. 따라서 본 연구에서는 초급냉법으로 10<sup>-5</sup>~10<sup>-4</sup> order의 전도도를 갖는 CuO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계 고전도성 조성에 실험을 방지하기 위하여 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>등의 glass former를 첨가시켜 저렴한 동판 press에 의한 준급냉법으로 쉽게 유리를 얻을 수 있었다. 얻은 CuO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-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

시판 특급시약(99.9%) CuO, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 혼합하여 30분동안 충분히 혼련시킨후 각유리 batch 10g을 자체 Crucible에 담아 전기로에서 950~1000℃, 1시간동안 대기중 용융되었다. 유리조성비는 Table1과 같고 용해된 유리용융물은 상온에 유지된 Copper block 에 부어서 다른 Copper block으

대구공업대학 세라믹공학과  
E-mail : smm813@pyunji.taegutech.ac.kr  
\*전남대학교 전기공학과

로 즉시 pressing하여 준급냉되었다. 일부시편은 시험측정용으로 미분쇄(200mesh이상)하고 나머지는 두께 1mm, 5cm<sup>2</sup>크기의 시편으로 가공하고 150~180℃ 부근에서 서냉처리 되었다.

Table 1. Batch Composition of Conductive glasses

oxide(mol.%) sample	CuO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
S - 1	28	8	4	60
S - 2	28	6	2	64

## 2.2 X-선회절 분석 및 열분석

제조한 전도성유리의 비정질 확인과 열처리시킨 시편의 결정상을 동정하기 위하여 일본 Ribaku사의 X-선회절 분석기를 사용하여 측정하였다. 측정조건은  $2\theta = 10 \sim 70^\circ$  였고, 주사속도는  $2^\circ / \text{min}$ 이었다. X-선은 Ni-filter로 단색화시킨  $\text{CuK}\alpha$  (1.5405Å) 선을 이용하였다.

열분석은 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.

## 2.3 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

$\text{SiO}_2$ 와 유사한 공유 결합성을 가지나, 단독으로 유리를 형성치 못하는 불완전 유리형성 물질중에서 반도성을 갖고있는  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 와 glass former인  $\text{P}_2\text{O}_5$ 를 첨가시켜  $\text{CuO-P}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5$  조성으로 용융시켜본 결과 쉽게 비정질의 유리를 얻을 수 있었

다. 그 확인은 X-선회절로 점검해본 결과 완전한 비정질이었다.

$\text{CuO-P}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5$  유리의 열적특성 및 결정화 영역을 선정하기 위하여 시차열분석(DTA)한 결과는 Fig. 1에 도시하였다. Fig. 1에서와 같이 S-1 시편은  $225^\circ\text{C}$ 에서 유리가 연화되어 약  $360^\circ\text{C}$  부근에서 발열 peak이 나타나는데 이것은  $\text{CuV}_2\text{O}_6$ 결정의 석출로 인한 것으로 생각된다.

또한  $443^\circ\text{C}$  부근의 작은 발열 peak은  $\text{CuV}_2\text{O}_6$ 의 결정이 과대 성장한 것이나 재결정화로 사료된다. 형성된 결정은  $645^\circ\text{C}$  부근에서 용융되었다.

S-2시편은  $333^\circ\text{C}$  부근에서 결정화가 일어나며 S-1 시편보다 peak높이가 크고 예리한 것으로 보아 결정도가 보다 높을 것으로 생각된다.

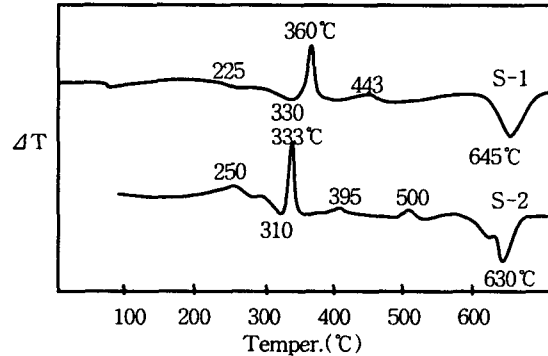


Fig. 1 DTA curve of  $\text{CuO-P}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5$  glasses.

### 3.2 XRD분석결과

전도성 유리 matrix로부터 열처리에 의하여 생성된 결정상의 확인과 결정성장과정을 해석하기 위하여 XRD분석한 결과를 Fig. 2와 Fig. 3에 도시했다. Fig. 2의 경우 첫 결정화 영역  $360^\circ\text{C}$  부근에서 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 결정성장의 초기 단계로 생각된다. 그러나, 8시간 열처리시킨 경우 완전한 결정성장이 일어난다고 볼 수 있다.

반면에 Fig. 3의 경우 S-2시편에서는 이미  $330^\circ\text{C}$ , 4시간 열처리시킨 결과 결정성장이 이미 상당히 진행되었고, 8시간 열처리 시편은 4시간 열처리 시편의 회절강도와 크게 차이가 없는 것으로 보아 8시간 정도의 열처리과정에서  $\text{CuV}_2\text{O}_6$  결정성장이 거의 최

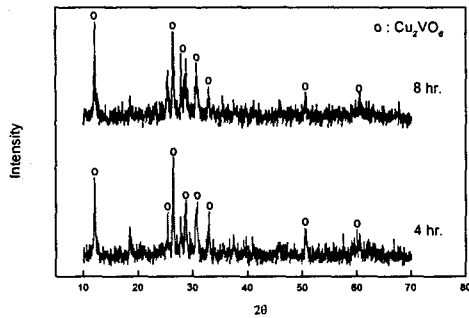


Fig. 2 XRD patterns of S-1 glass-ceramics heat-treated at 360°C.

대에 이른다는 것을 알 수 있다. 이런 현상은 S-2시편의 경우 S-1시편보다 glass former로 들어간  $P_2O_5$ 와  $Nb_2O_5$  함량이 적은 대신에  $V_2O_5$ 의 함량이 높은 관계로 S-2가 S-1보다 용융상태에서 점성이 높고, 열처리 과정에서 결정화속도가 빠르기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 너무 급속하고 과도한 결정성장은 glass matrix내 전도성 이온들의 이동성을 억제시키기 때문에 오히려 전기전도도 향상에는 장애가 될 수도 있다.

### 3.3 전기전도도

DC conductivity를 이용하여 고체전해질로서 특성인 전기전도도를 측정하고 그 결과를 Table 2와 Fig. 4에 도시하였다. Table 2에 나타난 바와 같이 비정질 상태에서는  $10^{-6}$  order의 전도도값을 가지나 Fig. 2나 Fig. 3의 결과와 같이  $CuV_2O_6$  결정상이 glass matrix로부터 성장된 결정화 유리의 경우  $10^2$  order이상 증가한  $10^{-4} \sim 10^{-3}$  order의 높은 전도도값을 나타내고 있다. 이는 glass matrix로부터 석출된 결정상인  $CuV_2O_6$ 가 도전성 결정체로서 matrix인 유리질상보다 전기전도도에 대한 기여가 크기 때문으로 생각된다. 그리고 Table 2에서 보는 바와 같이 S-1보다 S-2가 결정화 속도가 빠르고 이미 4시간 열처리에서  $CuV_2O_6$  결정이 최대 성장하여 가장 높은  $2 \times 10^{-3}$  S/cm의 전도도값을 가지며, 더 이상의 과대 결정화는 오히려 전도도를 떨어뜨렸다. Fig. 4는 S-1 시편의 360°C 결정화 영역에서 열처리한 결과로 전도도에 따른 온도의존성이 양호하고 온도가 증가하면서 전기전도도는 linear하게 증가한다. 4시간보다 8시간 열처리한 시편의 경우 전체적으로 보다 높은 전도도값을 가졌다.

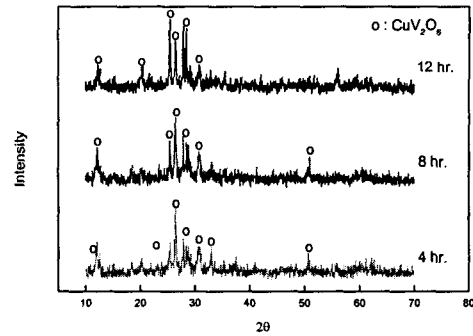


Fig. 3 XRD patterns of S-2 glass-ceramics heat-treated at 330°C

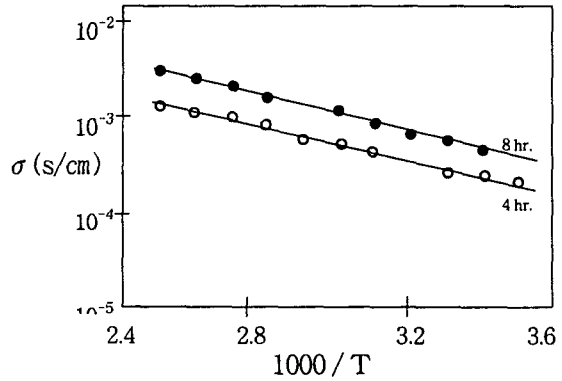


Fig. 4 Conductivity versus  $10^3/T$  of S-1 heat-treated at 360°C.

Table 2. Electrical properties for different samples.

Sample NO.	Heat-treatment		Activation energy. Wa(eV)	Conductivity at room temp. $S_{cm}^{-1}$
	Temp. (°C)	Holding time (hr)		
S-1	360	4	0.26	$5.2 \times 10^{-4}$
		8	0.21	$6.8 \times 10^{-4}$
S-2	330	비정질		$6.6 \times 10^{-6}$
		4	0.13	$2.2 \times 10^{-3}$
		8	0.11	$1.8 \times 10^{-3}$

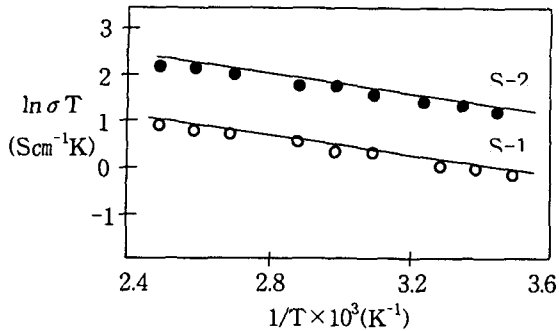


Fig.5  $\ln \sigma T$  versus  $10^3/T$  plots for S-1 and S-2 Crystallized at 360°C, 330°C

### 3.4 전기전도기구 및 활성화 에너지

Mott와 Austin<sup>14-15)</sup>에 의한 Small polaron hopping 에 의한 전도기구 이론에서 직류전기 전도도는,

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

여기에서,  $W_a$ 는 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
- $C_v$  : concentration of one type ion
- $\alpha^{-1}$  : 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  $\sigma_0$ 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, S-1와 S-2의 결정화 유리에 대한 온도에 따른 전기전도도를 측정 한 값을 Fig. 5와 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. 결과는 조성 및 열처리 조건에 따라 약간의 차이를 보이며 S-2의 8시간 열

처리 시편의 경우 가장 낮은 0.11 eV의 값을 가졌다.

### 4. 결론

CuO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-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 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가시킴으로서 준급냉 방법으로 CuO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-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 전도구에 잘 일치했고 상온에서 결정화 유리의 전기전도도값은 10<sup>-3</sup> order이었다.

### 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)