

## 고체 전해질용 CuO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 유리의 결정화와 전기 전도도

손명모, 이현수, 전연수\*, 구할본\*, 이상근\*\*

대구공업대학교, 전남대학교\*, 부산대학교\*\*

### Crystallization and Electrical properties of CuO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Glass for solid state Electrolyte

Myung-Mo Son, Heon-Soo Lee, Yon-Soo Chun\*, Hal-Bon Gu\*, and Sang-Geun Lee\*\*

Daegu Technical College, Chonnam N. Univ.\* Pusan N. Univ.\*\*

#### Abstract

Glasses in the system CuO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> were prepared by a press-quenching method on the copper plate. The glass-ceramics from these glasses were obtained by post-heat treatment, and the crystallization behavior and DC conductivities were determined.

The conductivities of the glasses were range from  $10^{-6}$  s · cm<sup>-1</sup> at room temperature, but the conductivities of the glass-ceramics were  $10^{-3}$  s · cm<sup>-1</sup> increased by  $10^3$  order. The crystalline product in the glass-ceramics was CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Heat-treatment conditions influenced the crystal growth of CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> and conductivity.

The linear relationship between  $\ln(\sigma T)$  and  $T^{-1}$  suggested that the electrical conduction in the present glass-ceramics would be due to a small polaron hopping(SPH) mechanism.

**Key Words** : CuO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, glass, glass-ceramics, CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> crystal phase, electrical conduction

#### 1. 서 론

유리가 전도성을 나타내는 기구는 크게 super ionic conduction 과 small polaron hopping(SPH) conduction으로 분류된다고 보고되어 있다[1-9]. 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. 이러한 계에서의 전기 전도도는 Mott와 Austin [2-4]에 의해 잘 설명되어져 있다. 천이금속산화물 과 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>[9], ZnO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>[3]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> [10-11], V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub>[12]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 연구에

서는 초급냉법으로  $10^{-9}$ ~ $10^{-4}$  order의 전도도를 갖는 CuO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계 고전도성 조성에 실투를 방지하기 위하여 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 glass former로 첨가시켜 저렴한 동판 press에 의한 준급냉법으로 쉽게 유리를 얻었다. 얻어진 CuO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계 유리를 적절한 열처리하여 결정정화 시킨 결과 상온에서  $10^{-3}$  order 이상의 높은 전기 전도도 값을 얻었다. 이들 유리 및 결정화 유리의 열처리 조건에 따른 전기적 특성 및 전도기구를 설명하고자 한다.

#### 2. 실험

##### 2.1 시편제조

시판 특급시약(99.9%) CuO, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 혼합하여 30분 동안 충분히 혼련시킨 후 각 유리 batch 10g을 자제 도가니에 담아 전기로에서 950~1000℃, 1시간동안 대기 중에서 용융하였다. 유리 조성비는 Table 1과 같고 용해된 유리 용융물은 상온에 유지된 copper block에 부어서 다른

copper block으로 즉시 pressing하여 준급랭 하였다. 일부 시편은 시험측정용으로 미분쇄(200mesh 이상)하고 나머지는 150~180℃부근에서 서냉 처리시킨 후, 1mm 두께의 적절한 크기의 시편으로 가공하였다.

표 1. Batch composition of conductive glasses.

| oxide(mol.%) | CuO | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
|--------------|-----|-------------------------------|-------------------------------|
| Sample       |     |                               |                               |
| S-1          | 30  | 8                             | 62                            |

### 2.2 X-선 회절 분석 및 열분석

제조한 전도성 유리의 비정질 확인과 열처리시킨 시편의 결정상을 동정하기 위하여 일본 Rigaku사의 X-선 회절 분석기를 사용하여 측정하였다. 측정 조건은  $2\theta = 10 \sim 70^\circ$  이었고, 주사속도는  $2^\circ/\text{min}$ 이었다. X-선은 Ni-filter로 단색화시킨  $\text{CuK}\alpha$  (1.5405 Å) 선을 이용하였다. 열분석은 일본 Rigaku사의 시차열분석기(DTA)로 측정하였다. 측정 조건은 DTA range  $\pm 50 \mu\text{V}$ 로 하고 승온 속도를  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하여 상온에서  $700^\circ\text{C}$ 까지 측정 하였다.

### 2.3 전기적 물성분석

DC 전기 전도도를 측정하기 위하여 프레스 성형한 시편의 양면을 연마한 후 상온용 silver paste를 스크린 인쇄한 다음  $150^\circ\text{C}$  (1 hr)에서 건조하여 전극을 만든 후 0.1mm의 silver wire를 리드선으로 사용하여 측정용 시편을 만들었다. 제작된 시편은 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 속도로 승온 시키며 매  $10^\circ\text{C}$ 간격으로 직류 전기 전도도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 유리조성 선정 및 열분석 결과

glass former인  $\text{P}_2\text{O}_5$ 를 첨가시켜  $\text{CuO-P}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5$  조성으로 용융시켜 본 결과 쉽게 비정질의 유리를 얻을 수 있었다. X-선 회절로 점검해본 결과 완전한 비정질이었다.

$\text{CuO-P}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5$  유리의 열적특성 및 결정화 영역을 선정하기 위하여 시차열분석(DTA)한 결과를 Fig. 1에 도시하였다. Fig. 1에서와 같이 S-1시편은  $260^\circ\text{C}$ 에서 유리가 연화되어 약  $350^\circ\text{C}$ 부근에서 발열 피크가 나타나는데 이것은  $\text{CuV}_2\text{O}_6$  결정의

석출로 인한 것으로 생각된다.

또한  $540^\circ\text{C}$  부근의 작은 발열 피크는  $\text{CuV}_2\text{O}_6$ 의 결정이 과대 성장한 것이나 재결정화로 사료된다. 형성된 결정은  $645^\circ\text{C}$ 부근에서 용융되었다.

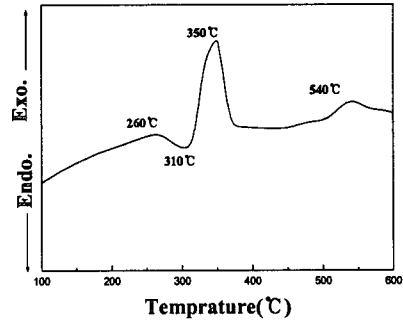


그림 1. DTA curves of  $\text{CuO-P}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5$  glasses.

### 3.2 XRD 분석결과

전도성 유리 Matrix로부터 열처리에 의하여 생성된 결정상의 확인결과 결정 성장과정을 해석하기 위하여 XRD 분석한 결과를 Fig. 2에 도시하였다. Fig. 2의 경우 첫 결정화 영역  $340^\circ\text{C}$ 부근에서 열처리 시간을 증가시키면서 결정화시킨 S-1시편에 대한 X-선 회절 결과로 glass matrix로부터  $\text{CuV}_2\text{O}_6$  결정만이 계속 시간이 경과하면서 성장하고 있다는 것을 볼 수 있다. 처음 4시간 열처리시킨 상태에서 이미  $\text{CuV}_2\text{O}_6$  결정의 피크가 상당히 크게 나타나 있다. 8시간 열처리시킨 경우 크게 피크의 높이 변화를 볼 수 없다. 이는 S-1시편의 경우 4시간 결정화 열처리에서 충분한  $\text{CuV}_2\text{O}_6$  결정이 성장된다고 볼 수 있다.

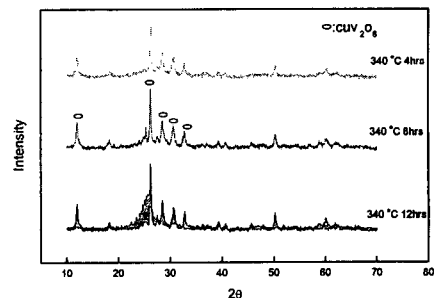


그림 2. XRD patterns of  $\text{CuO-P}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5$  glass ceramics.

### 3.3 전기적 특성

High voltage source measurement unit를 이용하여 고체 전해질로서 특성인 전류밀도를 측정하고 그 결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 도시하였다. Fig. 3은 CuO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 유리의 인가된 전압에 따른 전류밀도의 변화를 나타낸 것으로 비정질의 경우 처음 2V 까지 전류밀도가 급격히 증가하다 3V 이후에서는 거의 지수함수적으로 소량 증가하고 있다. 그러나 열처리된 결정화 유리는 1V에서 이미 비정질보다 10<sup>3</sup>order나 높은 전류밀도를 가졌으며 전압이 증가하면서 거의 지수함수적으로 증가하고 있다. 이는 비정질 유리보다 열처리된 결정화 프리트가 전도성이 높은 CuV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>의 결정의 영향으로 1V부터 이의 전자와 정공의 재결합이 활발하여 전류밀도가 증가되고 있다는 것을 보여주고 있다.

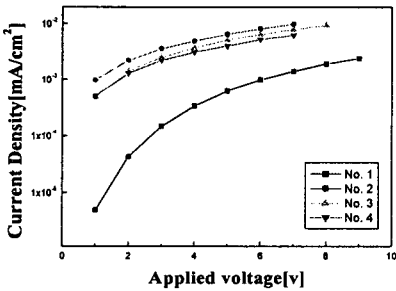


그림 3. Voltage-Current of glass-ceramics.

Fig. 4에 열처리한 각 시편들의 온도에 따른 전류밀도를 plot 해본 결과 모두 일정한 온도영역에서 직선적인 관계를 얻을 수 있었다. 직선의 기울기로부터 Table 2와 같이 활성화 에너지를 구하였다. 340°C에서 4시간 열처리하여 결정화시킨 시편이 가장 낮은 활성화 에너지 값을 가졌으며 상온에서 전류밀도는 1.3×10<sup>-3</sup> order로 가장 높았으며, 비정질 유리보다 10<sup>3</sup> order의 증가를 나타냈다. 따라서, 비정질보다 결정화 유리가 전도성 결정의 영향으로 전기 전도도가 증가한다는 것을 단적으로 알 수 있다.

표 2. Electrical properties for S-1.

|     | Heat-treatment |                  | Activation energy(eV) | Current density (mA/cm²) at room temp |
|-----|----------------|------------------|-----------------------|---------------------------------------|
|     | Temp (°C)      | Holding Time(hr) |                       |                                       |
| S-1 | 325            | 비정질              | 0.34                  | 6.8×10 <sup>-6</sup>                  |
|     |                | 4                | 0.24                  | 1.3×10 <sup>-3</sup>                  |
|     |                | 8                | 0.26                  | 6×10 <sup>-4</sup>                    |
|     |                | 12               | 0.275                 | 7.4×10 <sup>-4</sup>                  |

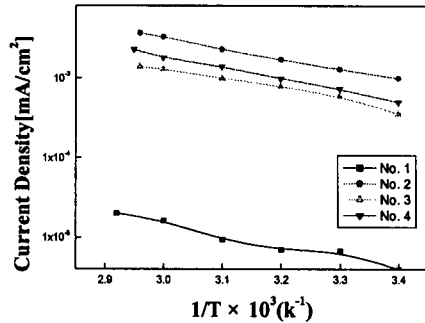


그림 4. Current density versus 10<sup>3</sup>/T plots for glass-ceramics.

### 4. 결론

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

1. glass former인 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가시킴으로서 준급 냉 방법으로 CuO-P<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 석출 되었으며, 이것은 전도도 향상에 큰 도움을 주었다.
3. 결정화 유리가 비정질 보다 10<sup>3</sup>order의 전류 밀도 값의 향상을 보였으며, 4시간 열처리된 시편의 경우 가장 높은 전류밀도 값을 가졌다.

### 참고 문헌

- [1] M. Sayer and A. Mansingh, "The Application of Small-Polaron Theory to Transition Metal Oxide Glasses", J. Non-Cryst. Solids, Vol. 58, No.1, pp. 91-98, 1983.
- [2] I. G. Austin and E. S. Garbett, "Amorphous Transition Metal Oxide", Electric and Structural Properties of Amorphous Semiconductors ; pp. 398, Edited by P. G. Comber and J. Mort, Academic Press, London, 1973.
- [3] A. Tsuzuki, S. Kawakami, T. Sekiya, Y. torii, and E. Ishii, "Preparation and Properties of Glassy Films in the V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZnO System", J. Non-Cryst. Solids Vol. 83, pp. 151-61, 1986.
- [4] N. F. Mott and E. A. Kavis, Electronic

Processes in Non-Crystalline Materials, 2nd ed. ; pp. 17, Oxford University Press, Oxford, 1979.

- [5] H. Mori, T. Kitami, and H. Sakata, "Electrical Conductivity of  $V_2O_5$ - $Sb_2O_3$ - $TeO_2$  Glass," J. Non-Cryst. Solids, Vol. 168, pp. 157-66, 1994.
- [6] M. Amano, K. Suzuki, H. Sakata, "Electrical properties of  $Sb_2O_3$ - $CaO$ - $V_2O_5$ ", Glasses and Glass-Ceramics, Chapman & Hall, pp. 4325-4330, 1997.
- [7] I. G. Austin and N. F. Mott, "Polaron in Crystalline and Non-crystalline Materials", Adv. Phys., Vol. 18, pp. 41-102, 1969.
- [8] 김종욱, 문성인, 진봉수, 구할본, 윤문수, "이온전도성 poly(ethylene oxide)고분자 전해질의 전도 특성", 전기전자재료학회 논문지, Vol. 8, No. 4, pp. 487-494, 1995.
- [9] 강원호, 이명원, "전기전도성 New Glass의 개발과 응용", 전기전자재료 학회 논문지, Vol. 6, No. 6, pp. 498-504, 1993. Vol. 15, No. 1, p. 10, 2001.
- [10] H. Skata, M. Amano, T. Ishiguro, and T. Hirayama,, " $Sb_2O_3$ - $SrO$ - $V_2O_5$  Glasses and Crystallized Ones", J. Ceram. Soc. Jpn, Vol. 100, pp. 1398-1404, 1992.
- [11] M. Amaon, H. Skata, K. Tanaka and T. Hirayama, "Electrical Properties of  $Bi_2O_3$ - $SrO$ - $V_2O_5$  Glasses and Glass-Ceramics", J. Ceram. Soc. Jpn, Vol. 102, No. 5, pp. 434-429, 1994.
- [12] H. Mori, T. Kitami, and H. Sakata, "Electrical Conductivity of  $V_2O_5$ - $Bi_2O_3$ - $TeO_2$  Glasses", J. Ceram. Soc. Jpn, Vol. 101, No. 3, pp. 347-353, 1993.