

CuO-V₂O₅-TeO₂계 결정화 유리의 전기적 특성

이창희*, 손명모, 이현수, 구할본**, 박희찬*

대구공업대학교 보석귀금속디자인학과, 부산대학교 재료공학부, 전남대학교 전기공학과

Electrical Properties of CuO-V₂O₅-TeO₂ Glass-Ceramics

Chang Hee Lee, Myung Mo Son, Hun Soo Lee, Hal Bon Gu**, Hee Chan Park*

Daegu Technical College, Pusan N. Uni., Chunnam N. Uni**

Abstract

Ternary tellurite glassy systems (CuO-V₂O₅-TeO₂) have been synthesised using tellurium oxide as a network former and copper oxide as network modifier. The addition of a transition-metal oxide makes them electric or mixed electric-ionic conductors, which are of potential interest as cathode materials for solid-state batteries.

This glass-ceramics crystallized from the CuO-V₂O₅-TeO₂ system are particularly interesting, because they exhibit high conductivity (up to 6.03×10^{-3} S/cm) at room temperature. the glass samples were prepared by quenching the melt on the copper plate and the glass-ceramics were heat-treated at crystallizing temperature determined from differential thermal analysis (DTA). The electric D.C conductivity result have been analyzed in terms of a small polaron-hopping model.

Key Words : tellurite, Conductivity, Glass-Ceramics

1. 서론

전해질 용액은 주로 액체로서 고이온 전도성을 가지고 있지만, 전자 부품의 외부로 누출되어 성능을 열화 시키거나 주변부품을 오염시키는 결점을 가지고 있다. 이런 결점을 보완시키기 위하여 전해질 용액과 거의 비슷한 이온 및 전자전도성을 가지는 고체 전지용 전해질 재료의 합성에 관한 연구가 최근에 활성화 되고 있다.¹⁻⁶⁾ ZrO₂ 고용체, β-Al₂O₃ 이온 및 전자 전도성 유리, 고분자 재료 등이 연구의 대상이 되고 있다. 특히 전도성 유리는 유리의 고유 특성을 지니고 있지 때문에, 결정에 비하여 입계가 없는 균일한 등방성의 재료로 쉽게 얻어지고, 성형성이 좋고, 화학 조성에 따른 물성 조절이 용이하고, 박막화가 쉬운 장점을 가지고 있다. Ag⁺, Cu⁺, Li⁺ 등의 이온들을 함유하는 이온 전도성유리

와 V⁴⁺, V⁵⁺의 전이 금속 인은들의 정량적인 관계가 전기 전도성을 갖게 하는 전자 전도성 유리로 분류된다.⁷⁻¹⁰⁾

이온전도성 유리는 AgI, AgCl, CuI, CuCl 등의 할로젠 화합물이 함유된 조성물을 용융시킨 후, 초급 냉화 하여 얻으므로 전기 전도성은 높지만 원료비가 비싸고 제조공정이 까다로운 단점이 있다. 전자 전도성 유리는 V₂O₅-P₂O₅, V₂O₅-ZnO, V₂O₅-CuO, V₂O₅-TeO₂ 등의 이성분계 유리,¹¹⁻¹⁴⁾ V₂O₅-P₂O₅-BaO, V₂O₅-P₂O₅-PbO, TeO₂-MoO₂-V₂O₅, Sb₂O₃-SrO-V₂O₅, Bi₂O₃-SeO-V₂O₅ 등의 삼성분계 유리¹⁵⁻¹⁸⁾가 있지만, 이온 전도성 유리에 비하여 10⁻²Ω⁻¹cm⁻¹ 이상의 높은 전기전도도를 가지는 결정화 유리가 제조되지 못하고 있는 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 10⁻²Ω⁻¹cm⁻¹이상의 높은 전기 전도도를 가지는 바나듐산계 전자 전도성 유리

의 조성을 찾기 위하여 CuO-V₂O₅-TeO₂ 삼성분계 유리를 선택하여 수증 급냉법으로 제조하여 열처리 시켜 결정화 유리를 제조하여 전기적 특성을 비교 분석하고자 하였다.

2 실험 방법

특급시약인 CuO, V₂O₅, TeO₂를 Table 1에 주어진 조성비에 조합하여 충분히 혼합하였다. 혼합된 시료를 약 10g을 백금 도가니에 넣고 전기로에서 약 1000℃에서 1시간 동안 충분히 용융시켰다. 이 용융물을 구리판에 급냉시킨 후 얻어진 유리를 육안과 X선 회절분석법을 통해서 확인 하였다.

결정화 열처리온도는 Regaku사의 열분석기를 사용하여 얻어진 DTA곡선으로부터 결정하였다. X선 회절분석기를 사용하여 결정상을 동정하였다. 열분석기의 측정 조건은 승온속도 10℃/min으로 상온에서 700℃ 까지이고, X-선 회절분석의 측정조건은 2θ=10~70°였고, 주사속도는 2%/min 였고, Ni-filter로 단색화 시킨 CuKα(1.5405Å)선을 이용하였다. 시편의 전기전도도는 고압 발생 측정기를 사용하여 측정하였다. 전기 전도도 측정용 시편의 양쪽편에 Ag 페이스트를 상온에서 스크린 인쇄하여 만들어 졌고, 측정 조건은 1℃/mindn 승온 속도로 25~200℃의 온도 범위에서 10℃ 간격으로 하였다.

Table 1 Chemical composition of frit glass(mol%).

Oxide (mol%) \ Sample	CuO	V ₂ O ₅	TeO ₂
S-1	45	45	10
S-2	36	54	10

3 결과 및 고찰

3.1. 열분석 결과

Fig. 1은 각 시료의 열분석 결과이다. 각 조성의 유리전이점은 270~300℃ 사이에서 분포하였고, 모유리내에서 결정화가 일어나면서 형성된 피크의 온도는 330~340℃ 사이에서 볼 수 있다. DTA 분석 결과로부터 330~340℃사이의 온도에서 충분한 결정화가 일어날 수 있다고 판단되어지므로 시편들의 열처리 조건을 335℃로 선택하였다.

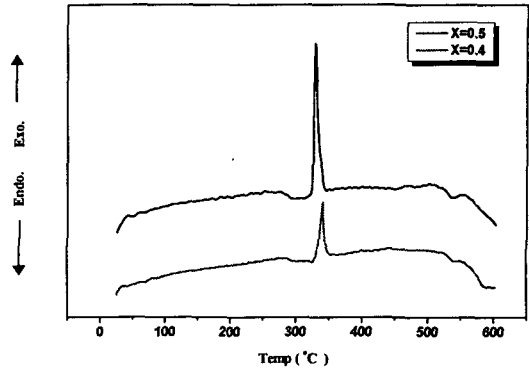


Fig. 1 DTA curve of 90[xCuO-(1-x)V₂O₅]-10TeO₂ glass ceramics.

3.2 X선 회절결과

Fig. 2는 335℃에서 4~12시간 동안 열처리된 시편들의 X선 회절패턴을 나타내었다. Fig. 2를 보면, 열처리 시간이 증가 할수록 CuVO₃의 피크가 증가하는 경향을 볼 수 있다, 이 결과는 열처리 시간에 따라 모유리 내에서 석출되는 CuO₃결정이 활발히 성장하고 있다고 사료된다.

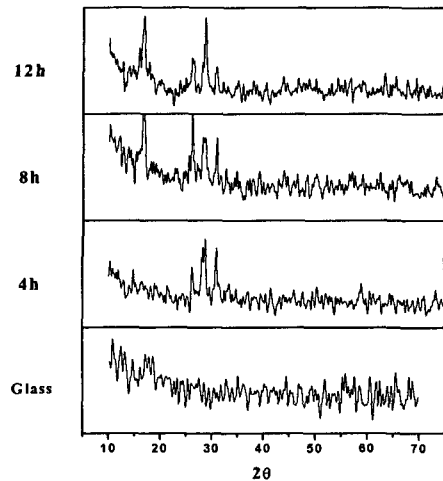


Fig. 2 XRD patterns of Sample x=0.4 at 335℃ various heat treatment time.

3.3 전기전도도

열처리 시간이 시편의 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 335°C에서 열처리 시간의 함수로서 시편의 전기 전도도 변화를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 6을 보면, 8h 동안 열처리된 시편이 상온에서 가장 높은 전기 전도도 값인 $\sigma=6.03 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 를 나타내고, 열처리 시간이 증가할수록 전기 전도도는 감소하여 비열처리 시편 (유리상)의 전기 전도도 값에 근접함을 알 수 있다.

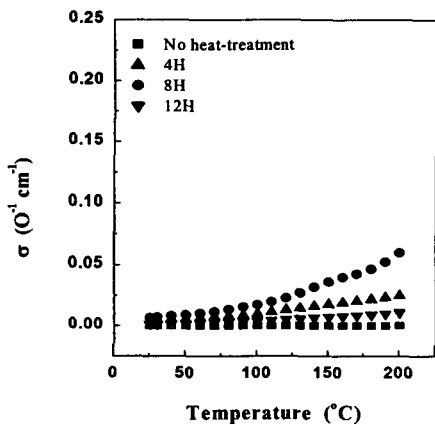


Fig. 3. Variation of electrical conductivity as a function of temperature in the 90[xCuO-(1-x)V₂O₅]-10TeO₂(mol%) glass heat-treated at 335°C for various times.

4. 결론

CuO-V₂O₅-TeO 삼성분계 전도성 유리에서 열처리 시간과 온도에 따라 결정의 성장 및 전기 전도도의 경향을 조사하였다. CuO-V₂O₅-TeO₂ 삼성분계에서 유리화 영역에 속하는 여러 조성 가운데 80CuO-20V₂O₅-10TeO₂ (mol%)의 조성을 가진 시편이 상온에서 가장 높은 전기 전도도를 나타내었다. 상기의 조성을 가진 시편을 335°C에서 8h, 동안 열처리하여 결정화 시켰을 때, 고체 전해질용으로서 매우 높은 값인 $6.03 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 의 전기 전도도를 나타내었다.

참고 문헌

[1]. N. F. Mott, Phil. Mag., 19, 835 (1969).

[2]. J. H. Kennedy, Mater. Chem. Phys., 23, 29 (1989).

[3]. H. Mori and H. Sakata, J. Ceram. Soc. Jpn., 102, 562 (1994).

[4]. J. P. Prereira-Ramos and R. Messina, Solid State Ionics, 40/41, 970 (1990).

[5]. R. Singh and K. Sehtupathi, J. Phys. D: Appl. Phys, 22, L709 (1989).

[6]. M. Wasiucionek, J. Garvarczyk, P. Kurek and W. Jakubowski, Solid State Ionics, 70/71, 346 (1994).

[7]. H. Sakata, M. Amano, T. Ishiguro and T. Hirayama, J. Ceram. Soc. Jpn., 100, 1398 (1992).

[8]. M. Amano, H. Sakata, K. Tanaka and T. Hirayama, J. Ceram. Soc. Jpn., 102, 424 (1994).

[9]. A. Tazuki, S. Kawasaki, M. Awano, T. Sekiya and Y. Torii, Mater. Res. Bull., 23, 323 (1988).

[10]. A. Tsuzuki, S. Kawasaki, T. Sekiya, Y. Torii and E. Ishii, Mater. Res. Bull., 22, 1315 (1987).

[11]. P. T. Sarjeant and R. Roy, J. Am. Ceram. Soc., 50, 500 (1967).

[12]. A. Tsuzuki, S. Kaqakami, M. Awano, T. Sekiya and Y. Torii, J. Mater. Sci, Lett., 7, 745 (1988).

[13]. A. B. Schmid, J. Appl. Phys., 39, 3140 (1968).

[14]. A. Tsuzuki, K. Kani, S. Kawakami, T. Sekiya and Y. Torii, J. Mater. Sci. Lett., 9, 706 (1990).

[15]. C. H. Chung and J. D. Mackenzie, J. Non-Cryst. Solids, 42, 357 (1980).

[16]. N. Lebrun, M. Le'vy and J. L. Soquet, Solid State Ionics, 40/41, 718 (1990).

[17]. H. Mori, T. Kitami, H. Sakata, J. Non-Cryst. Solids, 168, 157 (1994).

[18]. H. Sakata, M. Amano, T. Ishiguro and T. Hirayama, J. Ceram. Soc. Jpn., 100, 1398 (1992).

[19]. I. G. Austin and N. F. Mott, Adv. Phys., 18, 41 (1969).