

고체전해질용 $\text{Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ 유리의 전기적 특성

이창희*, 손명모, 이현수 구할본**, 박희찬*
 대구공업대학교 보석귀금속디자인학과, *부산대학교 재료공학부, **전남대학교 전기공학과

Electrical Properties of $\text{Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ Glasses for Solid State Electrolyte

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 ($\text{Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$) have been synthesised using Vanadium oxide as a network former and Lithium oxide as network modifier. The addition of a 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 $\text{Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ system are particularly interesting, because they exhibit high conductivity (up to 5.95×10^{-4} 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 : Conductivity, Glass-Ceramics

1. 서 론

이온전도성 유리는 AgI, AgCl, CuI, CuCl 등의 할로겐 화합물이 함유된 조성물을 용융시킨 후, 초급냉화 하여 얻으므로 전기 전도성은 높지만 원료비가 비싸고 제조공정이 까다로운 단점이 있다. 전자 전도성 유리는 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-CuO}$, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ 등의 이성분계 유리,¹⁻³⁾ $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-BaO}$, $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-PbO}$, $\text{TeO}_2\text{-MoO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$, $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-SrO-V}_2\text{O}_5$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SeO-V}_2\text{O}_5$ 등의 삼성분계 유리⁴⁻⁵⁾가 있지만, 이온 전도성 유리에 비하여 $10^{-2}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 이상의 높은 전기전도도를 가지는 결정화 유리가 제조되지 못하고 있는 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 $10^{-2}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 이상의 높은 전기 전도도를 가지는 바나듐산계 이온 전도성 유리의 조성을 찾기 위하여 $\text{Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ 삼성분계 유리를 선택하여 수증 급냉법으로 제조하여 열처리시켜 결정화 유리를 제조하여 전기적 특성을 비교 분석하고자 하였다.

2. 실험 방법

특급시약인 Li_2O , V_2O_5 , P_2O_5 를 Table 1에 주어진 조성비에 조합하여 충분히 혼합하였다. 혼합된 시료를 약 10g을 백금 도가니에 넣고 전기로에서 약 1000°C 에서 1시간 동안 충분히 용융시켰다. 이 용융물을 구리판에 급냉시킨 후 얻어진 유리를 육안과 X선 회절분석법을 통해서 확인 하였다.

Regaku사의 열분석기를 사용하여 얻어진 DTA곡선으로부터 결정화 열처리온도를 결정하였다. X선 회절분석기를 사용하여 결정상을 동정하였다. 열분석기의 측정 조건은 승온속도 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 상온에서 500°C 까지이고, X선 회절분석의 측정조건은 $2\theta=10\sim 80^\circ$ 였고, 주사속도는 $2^\circ/\text{min}$ 였고, Ni-filter로 단색화 시킨 $\text{CuK}\alpha(1.5405\text{\AA})$ 선을 이용하였다. 시편의 전기전도도는 고압 발생 측정기를 사용하여 측정하였다. 전기 전도도 측정용 시편을 양쪽면에 Ag 페이스트를 상온에서 스크린 인쇄하여 만들어 고압 발생 측정기를 이용하여 전기 전도도를 측정하였다. 측정 조건은 $1^\circ/\text{min}$, 승온 속도로 $25\sim 200^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 10°C 간격으로 하였다.

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

Oxide (mol%)	Li_2O	V_2O_5	P_2O_5
Sample	30	62	8

3. 결과 및 고찰

Fig. 1는 260°C 에서 4~12시간 동안 열처리된 시편들의 X선 회절패턴을 나타내었다. Fig. 1를 보면, 열처리 시간이 증가 할수록 LiVO_8 의 피크가 증가하는 경향을 볼 수 있다. 이 결과는 열처리 시간에 따라 모유리 내에서 석출되는 LiVO_8 결정이 활발히 성장하고 있다고 사료된다.

참 고 문 헌

- [1]. A. Tsuzuki, K. Kani, S. Kawakami, T. Sekiya and Y. Torii, *J. Mater. Sci. Lett.*, 9, 706 (1990).
- [2]. C. H. Chung and J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, 42, 357 (1980).
- [3]. N. Lebrun, M. Le'vy and J. L. Soquet, *Solid State Ionics*, 40/41, 718 (1990).
- [4]. H. Mori, T. Kitami, H. Sakata, *J. Non-Cryst. Solids*, 168, 157 (1994).
- [5]. H. Sakata, M. Amano, T. Ishiguro and T. Hirayama, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 100, 1398 (1992).

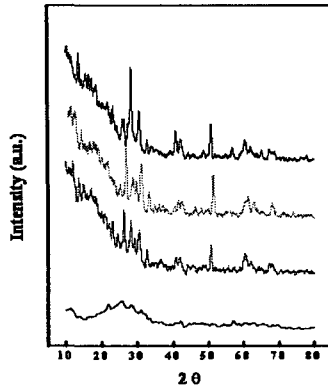


Fig. 1 XRD patterns of Sample at 260°C various heat treatment time.

열처리 시간이 시편의 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 260°C에서 열처리 시간의 함수로서 시편의 전기 전도도 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2를 보면, 8h 동안 열처리된 시편이 상온에서 가장 높은 전기 전도도 값인 $\sigma=5.95 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 를 나타내고, 열처리 시간이 증가할수록 전기 전도도는 증가함을 알 수 있다.

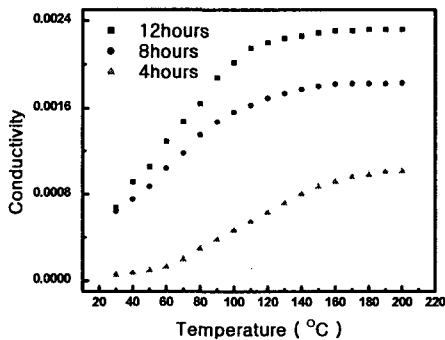


Fig. 2. Variation of electrical conductivity as a function of temperature in the $\text{Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ (mol%) glass heat-treated at 260°C for various times.

4. 결 론

$\text{Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ 삼성분계 전도성 유리에서 열처리 시간과 온도에 따라 결정의 성장 및 전기 전도도의 경향을 조사하였다. $\text{Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$ 삼성분계에서 유리화 영역에 속하는 여러 조성 가운데 $30\text{Li}_2\text{O-62V}_2\text{O}_5\text{-8P}_2\text{O}_5$ (mol%)의 조성을 가진 시편이 상온에서 가장 높은 전기 전도도를 나타내었다. 상기의 조성을 가진 시편을 260°C에서 8h 동안 열처리하여 결정화 시켰을 때, 고체 전해질용으로는 매우 높은 값인 $5.95 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 의 전기 전도도를 나타내었다.