

CuO-Bi₂O₃-V₂O₅계 글라스에서 조성 변화에 따른 전기 전도도의 특성

박성수 · 정동진 · 이 현 · 박찬영* · 민성기* · 박희찬

부산대학교 무기재료공학과

*부경대학교 고분자공학과

Characteristic of Electrical Conductivity in the CuO-Bi₂O₃-V₂O₅ Glass System with Various Compositions

S.S. Park, D.J. Jeong, H. Lee, C.Y. Park*, S.K. Min* and H.C. Park

Department of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735

*Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739

(1998년 7월 15일 받음, 1998년 10월 19일 최종수정본 받음)

초 록 CuO-Bi₂O₃-V₂O₅ 삼성분계 유리 시편을 열처리 시간과 온도를 달리하여 열처리 하였을 때, 열처리된 시편의 결정화 거동 및 전기전도도 특성을 조사하였다. 여러 조성의 시편들 가운데 31CuO-14Bi₂O₃-55V₂O₅ (mol%)의 조성을 가진 시편이 상온에서 가장 높은 전기 전도도를 나타내었고, 이 시편을 358°C에서 8h 동안 열처리하여 결정화 시켰을 때, 고체 전해질용으로서 매우 높은 전기 전도도 값인 $2.67 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 를 나타내었다. 유리상의 시편을 열처리 하였을 때 열처리된 시편은 BiVO₄ 및 CuVO₃ 결정의 형성과 성장이 이루어지면서 전기 전도도가 비열처리 시편에 비하여 10^3 - 10^4 배 크기로 증가하였다.

Abstract The crystallization behaviors and electrical conductivities of the glasses heat-treated at various times and temperatures in the CuO-Bi₂O₃-V₂O₅ glass system were investigated. Among glass samples with various compositions, the highest conductivity obtained in the 31CuO-14Bi₂O₃-55V₂O₅ (mol%) glass sample. The 31CuO-14Bi₂O₃-55V₂O₅ (mol%) glass sample crystallized by heat treatment at 358°C for 8h had $2.67 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, which was much high value as a solid electrolyte. Compared to the glass sample, the heat-treated glass sample was increased in conductivity by an order of 10^3 - 10^4 due to the formation and growth of BiVO₄ and CuVO₃ crystals.

1. 서 론

전해질 용액은 주로 액체로서 고이온 전도성을 가지고 있지만, 전자 부품의 외부로 누출되어 부품의 성능을 열화시키거나 주변 부품을 오염시키는 결점을 가지고 있다. 이런 결점을 보완시키기 위하여 전해질 용액과 거의 비슷한 이온 및 전자 전도성을 가지는 고체 전지용 전해질 재료의 합성에 관한 연구가 최근에 활성화되고 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 가지고 있기 때문에, 결정에 비하여 입계가 없는 균질 등방성의 재료로 쉽게 얻어지고, 성형성이 좋고, 화학조성에 따른 물성 조절이 용이하고, 박막화가 쉬운 장점들을 가지고 있다. 전도성 유리는 높은 전기 전도성을 갖게 하는 Ag⁺, Cu⁺, Li⁺ 등의 이온들을 함유하는 이온 전도성 유리나 V⁴⁺, V⁵⁺의 천이금속 이온들의 정량적인 관계가 전기 전도성을 갖게하는 전자 전도성 유리로 분류된다.^{7~10)}

이온 전도성 유리는 AgI, AgCl, CuI, CuCl 등의 할로젠 화합물이 함유된 조성물을 용융 합성시킨 후, 초급냉화하여 얻으므로 전기 전도성은 높지만 원료비가 비싸고 제조공

정이 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-MoO₃-V₂O₅, Sb₂O₃-SrO-V₂O₅, Bi₂O₃-SrO-V₂O₅ 등의 삼성분계 유리^{15~18)}가 있지만, 이온 전도성 유리에 비하여 $10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이상의 높은 전기 전도도를 가지는 결정화 유리가 제조되지 못하고 있는 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 $10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 이상의 높은 전기 전도도를 가지는 바나듐산계 전자 전도성 유리의 조성을 찾기 위하여 CuO-V₂O₅ 이성분계를 선택하여 유리의 실투를 억제시키는 유리 형성 및 중간재 산화물¹⁹⁾인 Bi₂O₃를 첨가시킨 CuO-Bi₂O₃-V₂O₅ 삼성분계 유리를 수증 급냉법으로 제조하여 열처리시켜 결정화 유리를 제조하여 전기적 특성을 비교 분석하고자 하였다.

2. 실험 방법

특급 시약인 Bi₂O₃, V₂O₅, CuO를 임의로 주어진 몰 조성비에 따라 조합하여 알루미늄이나 유발에서 충분히 혼합하였다. 혼합된 시료 약 10g을 백금 도가니에 넣고 뚜껑을 닫은 후, 전기로에서 약 1000°C에서 1h 동안 충분히 용융시켰다.

이 용융물을 증류수로 수냉하여 건조시킨 후 프리트를 얻었다. 얻어진 프리트의 유리화 상태는 육안과 X선 회절분석법을 통하여 확인하였다. 얻어진 유리상의 프리트를 알루미늄 유발에서 분쇄시켜 325mesh 이하의 분말만을 취하여 시료로 사용하였다. 약 10g의 시료 분말을 몰드에 채운 후, 400kgf/cm²으로 냉압하여 지름이 100mm이고 두께가 2mm인 원판형으로 성형된 펠렛을 열처리 시편으로 사용하였다.

결정화 열처리온도는 TG-DTA (Seiko Co., SSC/5200)를 사용하여 입도를 조절한 프리트 시료 약 70mg을 백금 도가니에 넣고 10°C/min의 승온속도로 측정하여 얻어진 TG/DTA 곡선으로부터 결정하였다. 사용된 표준물질은 α-Al₂O₃ 분말이었다. 급냉한 프리트의 유리상 및 열처리된 시편들의 결정상의 동정은 X-선 회절 분석기(Rigaku Co., D-Max3)를 사용하여 X선 회절 분석으로 행하였다. X선 측정 조건은 Ni 필터가 부착된 CuKα, 40kV-30mA, 4°/min의 주사 속도이며, 측정 범위는 2θ=10~100°로 하였다. 시편들의 미세구조는 HF 에칭액에 약 2분간 화학적으로 에칭한 표면을 주사형 전자현미경(Jeol Co., JSM-5400)을 사용하여 관찰하였다. 시편들의 전기 전도도는 고압 발생 측정기(Keithley Ltd., Keithley-237)를 사용하여 측정하였다. 전기 전도도 측정용 시편들은 열처리된 펠렛의 양쪽 면에 Ag 페이스트를 상온에서 스크린 인쇄하여

150°C에서 1h 동안 건조시켜 만들어졌고, 측정 조건은 1°C/min의 승온 속도로 25~200°C의 온도 범위에서 10°C 간격으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

유리 형성 영역 및 열적 거동

표 1에 주어진 여러 조성의 mol%에 따라 혼합하여 용융시키고 수냉시킨 후, 얻어진 프리트들의 상을 X선 회절법으로 분석한 결과, 각 시료들의 조성 mol%에 따라 존재하는 상들을 그림 1에 도식화 하였다. 그림 1을 보면, CuO-Bi₂O₃-V₂O₅ 삼성분계에서 조성 변화에 따른 유리화 영역과 실투화 영역을 쉽게 알 수 있다. 그림 1의 유리화 영역에 속하는 시편들의 열처리 조건을 선택하기 위하여 DTA 분석을 행하였다. 이 분석에서 각 시편들의 두 번째 피크 온도를 열처리 온도로 선택하고 열처리 유지 시간을 8h로 정하였다. 반복된 예비 실험 결과, 상기의 열처리 조건에서 가장 높은 전기 전도도가 나타남을 알 수 있었다. 따라서, 이 열처리 조건에서 열처리된 시편들의 전기 전도도 값을 표 1에 나타내었다.

조성 변화에 따른 전기 전도도 특성

V₂O₅ 성분을 55 mol%로 고정하고, CuO/Bi₂O₃의 몰비의 함수로서 열처리된 시편들의 전기 전도도 변화를 그림 2에 나타내었다. 바나듐 전이 금속 산화물계 글라스에서

Table 1. Chemical compositions and physical properties in the Bi₂O₃-CuO-V₂O₅ system

Chemical Composition (mol%)			Phase after quenching*	Crystallization peak temperature**(°C)			Conductivity after heat-treatment*** (× 10 ⁻³ Ω ⁻¹ cm ⁻¹)
Bi ₂ O ₃	CuO	V ₂ O ₅		1st	2nd	3rd	
3	20	77	glass	292	390		3.83
3	0	57	glass	297	363		4.70
5	25	75	glass	315	351	418	4.12
5	30	70	glass	295	345		7.13
5	40	55	glass	313	365	413	9.65
10	15	75	glass	302	390	417	4.26
10	20	70	glass	320	370		7.90
10	25	65	glass	315	370		9.40
10	30	60	glass	328	370		15.10
10	40	55	glass	320	353		9.87
12	33	55	glass	320	353		7.65
14	31	55	glass	332	358	420	26.70
16	29	55	glass	335	350		4.64
20	5	55	glass	333	356		6.51
25	5	60	crystal + glass				
25	5	50	crystal + glass				
30	0	70	crystal				
30	20	50	crystal				
30	30	40	crystal				
40	0	60	crystal				

*determined by X-ray diffraction

**determined by DTA analysis

***heat-treated for 8h at 2nd crystallization peak temperature of each sample

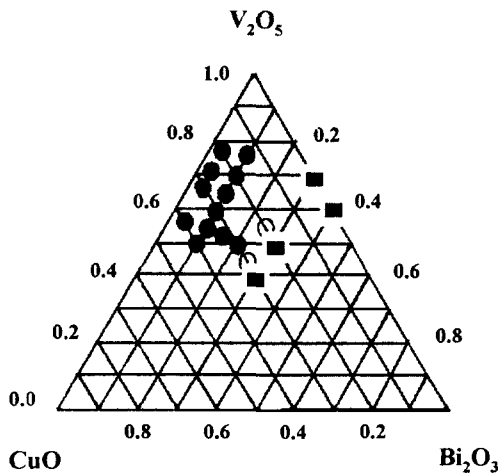


Fig. 1. Compositions studied in the CuO-Bi₂O₃-V₂O₅ system; ● for glass, ○ for glass and crystal, and ■ for crystal.

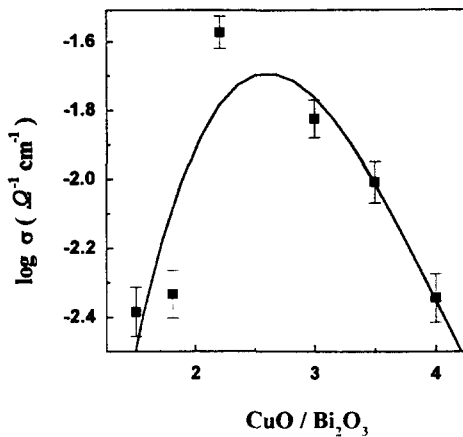


Fig. 2. Electrical conductivity vs. CuO/Bi₂O₃ mol rate at fixed composition of 55mol% V₂O₅ in the CuO-Bi₂O₃-V₂O₅ glass system.

전기 전도는 low valence 상태의 V⁴⁺ 이온의 전자가 high valence 상태의 V⁵⁺ 이온으로 호핑에 의해 일어난다. CuO-Bi₂O₃-V₂O₅ 삼성분계에서는 V⁴⁺ 농도는 CuO/Bi₂O₃의 염기도에 따라 변한다. 따라서, 그림 2를 보면, CuO/Bi₂O₃의 몰비가 2.21이 될 때까지 전기 전도도가 증가하지만, 2.21 이상에서는 전기 전도도가 감소하는 경향을 볼 수 있다. 이는 CuO/Bi₂O₃ 몰비가 2.21일 때의 V⁴⁺ 농도에서 가장 높은 전기 전도도를 나타내지만, CuO/Bi₂O₃ 몰비가 2.21 이상에서의 과도한 V⁴⁺ 농도는 오히려 전기 전도도를 감소시킨다고 사료된다. 과도한 V⁴⁺ 농도에 의해 전기 전도도가 감소하는 경향을 규명하는 연구는 이루어지고 있지만, 이에대한 정확한 규명을 하지 못하고 있는 실정이다.

열처리 조건에 따른 전기 전도도 변화

유리화 영역에 속하는 조성중 31CuO-14Bi₂O₃-55V₂O₅ (mol%) 조성을 갖는 유리상의 시편을 358℃에서 8h 동안 열처리시켰을 때, 다른 조성의 시편에 비하여 상온에서 가장 높은 전기 전도도 값을 나타내므로, 상기의 조성에서 최대치의 전기 전도도를 갖게하는 열처리 조건을 조사하였다.

31CuO-14Bi₂O₃-55V₂O₅(mol%)의 조성을 가진 유리상의 시편에서 적절한 열처리 온도를 선택하기 위하여 DTA 분석을 행한 결과를 그림 3에 나타내었다. 시료의 유리 전이 온도가 약 277℃ 이었고, 3개의 발열 피크들이 332℃, 358℃ 및 420℃에서 나타났고, 이 발열 피크들은 모유리 내에서 결정화가 일어나면서 형성된 피크들로 볼 수 있다. 또한, 590℃와 635℃ 사이에서 3개의 흡열 피크들을 볼 수 있는데, 이 흡열 피크들은 332℃, 358℃ 및 420℃에서 생성된 결정화물들이 용융되면서 형성된 피크들로 사료된다. 따라서, DTA 분석의 결과로부터 330~450℃의 온도 범위에서 모유리 내에서 충분한 결정화가 일어날 수 있다고 판단되어지므로, 시편들의 열처리 조건을 표 2와 같이 선택하였다.

표 2에 주어진 열처리 조건에서 358℃에서 4~16h 동안 열처리된 시편들의 X선 회절 패턴을 그림 4에 나타내었다. 그림 4를 보면, 열처리 온도에 무관하게 시편의 모유리 내에서 BiVO₄와, CuVO₃ 및 미확인 결정상들이 형성되고, 시편들의 X선 회절패턴이 열처리 시간과 무관하게 거의 비슷함을 알 수 있다. 이 결과는 열처리 시간이 4h 이상이 되면, 모유리 내에서 결정들의 성장에 충분한 시간이 제공되므로, 4h 이상 열처리된 시편들 사이에서는 열처리 시간이 결정화 거동에 큰 변수로 작용되지 않은 것으로 사료된다. 한편, 열처리 온도의 변화에 따른 시편들의 결정화 거동을 관찰하기 위하여, 충분한 열처리 시간인 8h를 선택하여 332℃에서 450℃ 사이의 열처리 온도에서 열처리된 시편들의 X선 회절패턴을 그림 5에 나타내었다. 그림 5를 보면, 열처리 온도의 전 범위에서 BiVO₄ 결정들은 잘 성장하여 주결정상으로 존재하지만, 450℃ 이상에서는 CuVO₃ 결정상이 소멸되고 있음을 확인할 수 있다. 상기의 결과로부터 BiVO₄와 CuVO₃ 결정상들의 존재 및 소멸은 시편들

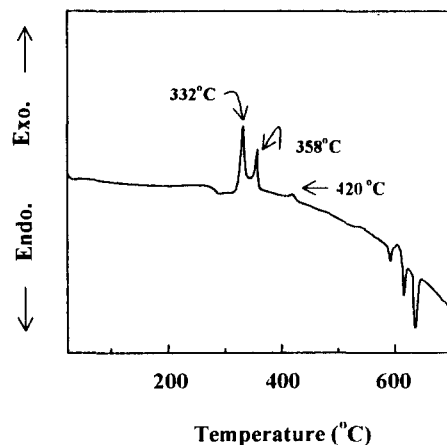


Fig. 3. DTA curve of the 31CuO-14Bi₂O₃-55V₂O₅(mol%) glass at heating rate, 10℃/min.

Table 2. Heat-treatment condition of the 31CuO-14Bi₂O₃-15V₂O₅(mol%) glass

Heat-treatment time (h)	4	8	12	16	
Heat-treatment temperature (℃)	332	358	382	400	450

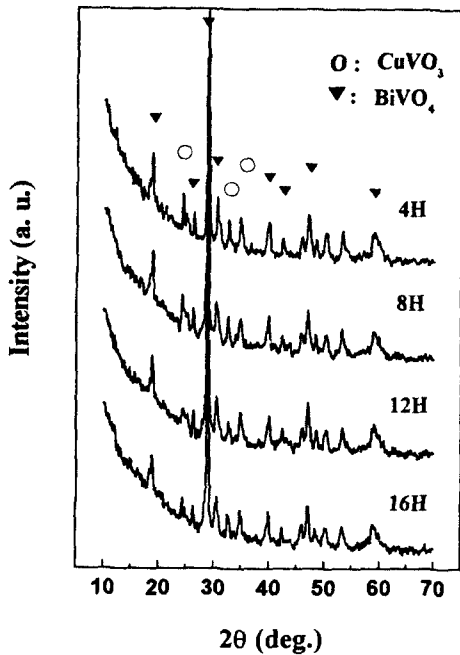


Fig. 4. XRD patterns of the 31CuO-14Bi₂O₃-55V₂O₅(mol%) glass heat-treated at 358°C for various times.

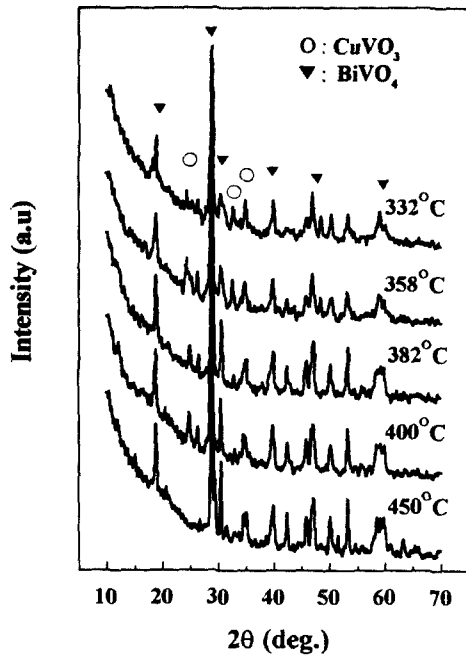


Fig. 5. XRD patterns of the 31CuO-14Bi₂O₃-V₂O₅(mol%) glass heat-treated at various temperatures for 8h.

의 전기 전도도에 영향을 미친다고 사료된다.

열처리 시간이 시편의 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 358°C에서 열처리 시간의 함수로서 시편의 전기 전도도 변화를 그림 6에 나타내었다. 그림 6을 보면, 8h 동안 열처리된 시편이 상온에서 가장 높은 전기 전도도 값인 $\sigma=2.67 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 를 나타내고, 열처리 시간이 증가할수록 전기 전도도는 감소하여 비열처리 시편(유리상)의 전기 전도도 값에 근접함을 알 수 있다. 한편, 열처리 온

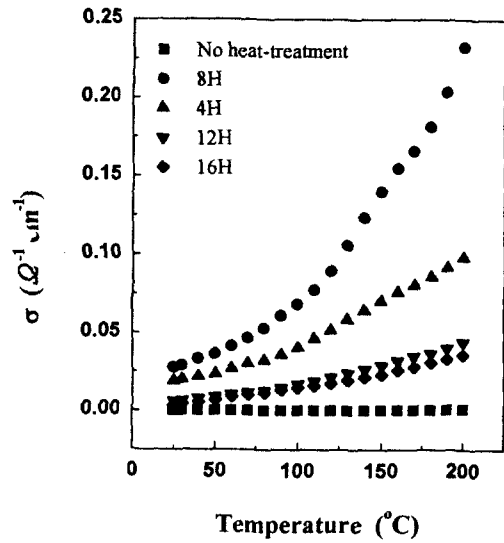


Fig. 6. Variation of electrical conductivity as a function of temperature in the 31CuO-14Bi₂O₃-55V₂O₅(mol%) glass heat-treated at 358°C for various times.

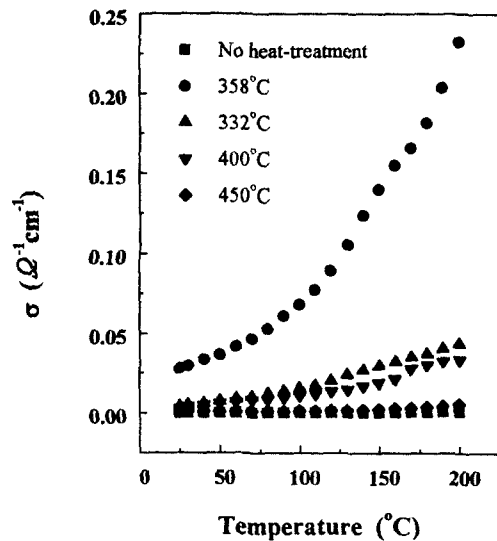


Fig. 7. Variation of electrical conductivity as a function of temperature in the 31CuO-14Bi₂O₃-55V₂O₅(mol%) glass heat-treated at various temperatures for 8h.

도가 시편의 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 온도의 함수로서 시편의 전기 전도도 변화를 그림 7에 나타내었다. 358°C에서 열처리된 시편이 상온에서 가장 높은 전기 전도도 값인 $\sigma=2.67 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 를 나타내고, 450°C 이상에서 열처리된 시편들의 전기 전도도 값은 비열처리 시편(유리상)의 전기 전도도 값과 거의 비슷하게 감소됨을 알 수 있다. 이 결과는 저온 영역에서 열처리된 시편들(미세 결정의 성장)의 전기 전도도 값은 매우 높은 값을 나타내지만, 358°C 이상의 고온 영역에서 열처리된 시편들(과대 결정의 성장)의 전기 전도도는 감소한다고 사료된다. 저온 영역에서 열처리된 시편들의 전기 전도도 값이 상대적으로 높은 이유는 V⁴⁺-O-V⁵⁺ 구조의 적은 비블림성을 주는 미세 전도성 결정인 BiVO₄와 CuVO₃ 결정들의

존재로 전기 전도도가 증가한다고 사료된다. BiVO_4 와 CuVO_3 결정들이 과대하게 성장하면 $\text{V}^{4+}-\text{O}-\text{V}^{5+}$ 구조의 비틀림성이 증가하며 이로 인해 전기 전도도가 오히려 감소된다고 사료된다. 또한, F_2 의 보고와 같이, 열처리 시간이 길어지거나 열처리 온도가 증가함에 따라 전도성 결정인 BiVO_4 결정이 모유리 내에서 과대하게 성장하면, 모유리와 성장하는 BiVO_4 결정들의 계면에서 응력이 발생하여 전자들의 이동을 방해하여 전자 이동도가 떨어지기 때문에 전기 전도도가 감소된다고 사료되지만, 이에 대한 보다 많은 연구가 요구되어진다.

4. 결 론

$\text{CuO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ 삼성분계 전도성 유리에서 열처리 시간과 온도에 따라 결정의 성장 및 전기 전도도의 경향을 조사하였다. $\text{CuO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ 삼성분계에서 유리화 영역에 속하는 여러 조성 가운데 $31\text{CuO}-14\text{Bi}_2\text{O}_3-55\text{V}_2\text{O}_5$ (mol %)의 조성을 가진 시편이 상온에서 가장 높은 전기 전도도를 나타내었다. 상기의 조성을 가진 시편을 358°C 에서 8h 동안 열처리하여 결정화 시켰을 때, 고체 전해질용으로는 매우 높은 값인 $2.67 \times 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 의 전기 전도도를 나타내었다. 유리화 시편을 열처리 하면, 시편의 모유리 내에서 전도성 결정인 BiVO_4 와 CuVO_3 결정들이 형성됨에 따라 전기 전도도를 증가시키지만, 고온 영역에서 BiVO_4 결정의 과대 성장은 $\text{V}^{4+}-\text{O}-\text{V}^{5+}$ 구조의 비틀림성 증가 및 계면 응력의 증가에 기인하여 전자 이동도를 떨어뜨려 전기 전도도를 감소시킨다고 볼 수 있다.

감사의 글

본 연구는 97년도 한국과학재단 핵심전문연구(과제번호: 971-0801-005-2) 연구 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

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. Tazuki, 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. Tazuki, S. Kawakami, 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. Tazuki, 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)
20. J. Fu, *Solid State Ionics*, **96**, 195 (1997)