

고체 전해 질용 CuO-P₂O₅-Nb₂O₅-V₂O₅계 유리의 결정화와 전기전도도

Crystallization and Conductivity of CuO-P₂O₅-Nb₂O₅-V₂O₅ Glasses for Solid State Electrolyte

손명모*, 이현수*, 김종욱**, 김윤선***, 구할본***

(Myung-Mo Son*, Heon-Soo Lee*, Jong-Uk Kim**, Yun-Sun Kim***, Hal-Bon Gu***)

Abstract

Glasses in the system CuO-P₂O₅-Nb₂O₅-V₂O₅ 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 10⁻⁶s · cm⁻¹ at room temperature, but the conductivities of the glass-ceramics were 10⁻³ s · cm⁻¹ increased by 10³ order. The crystalline product in the glass-ceramics was CuV₂O₆. The crystal growth of CuV₂O₆ phase increased with heat-treatment conditions

The linear relationship between ln(σT) 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-P₂O₅-Nb₂O₅-V₂O₅ glass, glass-ceramics, CuV₂O₆ phase, electrical conduction

1. 서론

유리가 전도성을 나타내는 기구는 크게 super ionic conduction 과 small polaron hopping(SPH) conduction으로 분류된다고 보고되어 있다[1-8]. V₂O₅를 함유하는 바나듐산 유리는 천이금속이온인 V⁴⁺와V⁵⁺의 정량적인 관계가 전도도를 결정한다 [9-15]. 이러한 계에서의 전기전도도는 Mott와 Austin[2-4]에 의해 잘 설명되어져 있다. 천이금속

산화물과 유리 형성체로 구성된 2성분계 또는 3성분계 유리에 대한 연구가 최근까지 주종을 이루고 있으며, 이들 유리는 초급냉법에 의해 연구되었다. 2성분계로는 CuO-V₂O₅[9], ZnO-V₂O₅[3]계 등이 있고 3성분계로는 Bi₂O₃-SrO-V₂O₅, Sb₂O₃-SrO-V₂O₅ [10-11], V₂O₅-Bi₂O₃-TeO₂[12]등이 있으며 이들 유리의 전도는 SPH 또는 Variable range hopping(VRH) 기구로 보고되어 있다. 그러나, 상기 V₂O₅계 유리는 실투 경향이 크므로 초급냉을 시키지 않고는 안정한 유리를 얻기 힘들다. 따라서 본 연구에서는 초급냉법으로 10⁻⁵~10⁻⁴ order의 전도도를 갖는 CuO-V₂O₅계 고전도성 조성에 실투를 방지하기 위하여 P₂O₅, Nb₂O₅등의 glass former를 첨가시켜 저렴한 동판 press에 의한 준급냉법으로 쉽게 유리를 얻었다. 얻어진 CuO-P₂O₅-Nb₂O₅-V₂O₅계 유리를 적절한 열처리 결정화시킨 결과 상온에서 10⁻³order이상의 높은 전기전도도 값을 얻었다. 이

* : 대구공업대학 세라믹신소재과 (대구시 달서구 본동 831 Fax: 053-622-2521, E-mail: smm813@ttc.ac.kr)
** : 전북대학교 전자정보사업단
*** : 전남대학교 전기공학과
2001년 2월 13일 접수, 2001년 4월 6일 1차심사완료
2001년 4월 25일 2차심사완료

들 유리 및 결정화 유리의 열처리 조건에 따른 전기적 특성 및 전도기구를 설명하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 시편제조

시판 특급시약(99.9%) CuO, H₃PO₄, Nb₂O₅, V₂O₅를 혼합하여 30분 동안 충분히 혼련시킨 후 각 유리 batch 10g을 자제 도가니에 담아 전기로에서 950~1000℃, 1시간동안 대기 중에서 용융되었다. 유리조성비는 표 1과 같고 용해된 유리 용융물은 상온에 유지된 copper block에 부어서 다른 copper block으로 즉시 pressing하여 준급냉되었다. 일부 시편은 시험측정용으로 미분쇄(200mesh이상)하고 나머지는 150~180℃부근에서 서냉 처리시킨 후, 1mm 두께의 적절한 크기의 시편으로 가공되었다.

표 1. 전도성 유리의 배치 조성비.

Table 1. Batch composition of conductive glasses.

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

2.2 X-선 회절 분석 및 열분석

제조한 전도성유리의 비정질 확인과 열처리시킨 시편의 결정상을 동정하기 위하여 일본 Rigaku사의 X-선 회절 분석기를 사용하여 측정하였다. 측정조건은 2θ=10~70° 이었고, 주사속도는 2°/min이었다. X-선은 Ni-filter로 단색화시킨 CuKα(1.5405Å)선을 이용하였다. 열분석은 일본 Rigaku사의 시차열분석기 (DTA)로 측정하였다. 측정조건은 DTA range±50μV로 하고 승온속도를 10℃/min로 하여 상온에서 700℃까지 측정하였다.

2.3 전기적 물성 분석

DC 전기전도도를 측정하기 위하여 프레스 성형한 시편의 양면을 연마한 후 상온용 silver paste를 스크린 인쇄한 다음 150℃(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℃)에서 200℃까지 1℃/min의 속도를 승온시키며 매 10℃간격으로 직류 전기전도도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 유리조성 선정 및 열분석 결과

SiO₂와 유사한 공유 결합성을 가지나, 단독으로 유리를 형성치 못하는 불완전 유리형성 물질 중에서 반도체성을 갖고있는 Nb₂O₅와 glass former인 P₂O₅를 첨가시켜 CuO-P₂O₅-Nb₂O₅-V₂O₅ 조성으로 용융시켜 본 결과 쉽게 비정질의 유리를 얻을 수 있었다. 그 확인은 X-선 회절로 점검해본 결과 완전한 비정질이었다.

CuO-P₂O₅-Nb₂O₅-V₂O₅ 유리의 열적 특성 및 결정화 영역을 선정하기 위하여 시차열분석(DTA)한 결과는 그림 1에 도시하였다. 그림 1에서와 같이 S-1 시편은 225℃에서 유리가 연화되어 약 360℃부근에서 발열 피크가 나타나는데 이것은 CuV₂O₆ 결정의 석출로 인한 것으로 생각된다.

또한 443℃부근의 작은 발열 피크는 CuV₂O₆의 결정이 과대 성장한 것이나 재결정화로 사료된다. 형성된 결정은 645℃부근에서 용융되었다.

S-2시편은 333℃부근에서 결정화가 일어나며 S-1시편보다 피크높이가 크고 예리한 것으로 보아 결정도가 보다 높을 것으로 생각된다.

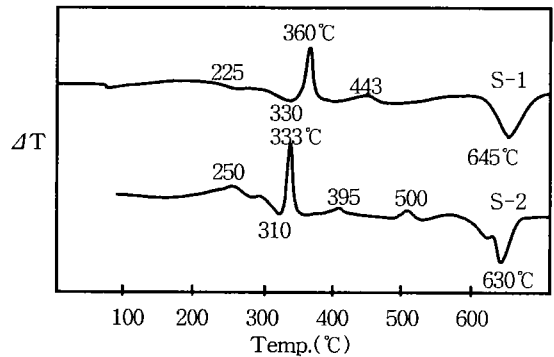


그림 1. CuO-P₂O₅-Nb₂O₅-V₂O₅ 유리의 열분석 곡선.

Fig. 1. DTA curves of CuO-P₂O₅-Nb₂O₅-V₂O₅ glasses.

3.2 XRD분석결과

전도성 유리 matrix로부터 열처리에 의하여 생성된 결정상의 확인과 결정성장과정을 해석하기 위하여 XRD분석한 결과를 그림 2와 그림 3에 도시했다. 그림 2의 경우 첫 결정화 영역 360°C 부근에서 열처리 시간을 증가시키면서 결정화시킨 S-1시편에 대한 X-선 회절 결과로 glass matrix로부터 CuV_2O_6 결정만 계속 시간이 경과하면서 성장하고

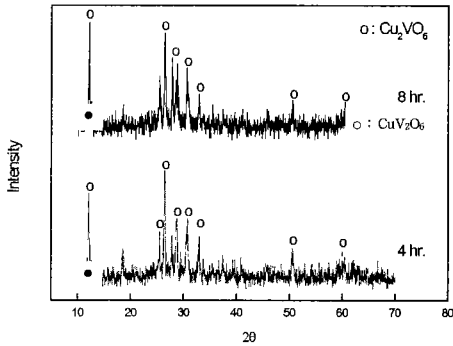


그림 2. 360°C에서 열처리한 S-1시편의 X-선 회절 분석 곡선.

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

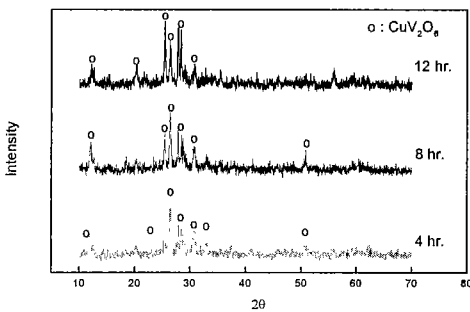


그림 3. 330°C에서 열처리한 S-2시편의 X-선 회절 분석 곡선.

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

있다는 것을 볼 수 있다. 처음 4시간 열처리시킨

상태에서 이미 CuV_2O_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 CuV_2O_6 결정이 성장된다고 볼 수 있다.

반면에 그림 3의 경우 S-2시편에서는 이미 330°C, 4시간 열처리시킨 결과 결정성장이 이미 상당히 진행되었고, 8시간 열처리 시편은 4시간 열처리 시편의 회절강도와 크게 차이가 없는 것으로 보아 8시간 정도의 열처리과정에서 CuV_2O_6 결정성장이 거의 최대에 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

High voltage source measurement unit를 이용하여 고체전해질로서 특성인 전기전도도를 측정하고 그 결과를 그림 4와 그림 5에 도시하였다. 그림 4는 비정질 $\text{CuO-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5$ 유리의 전도도에 따른 온도의존성을 나타낸 그림으로 고온측의 좁은 온도구간(15~50°C 정도)에서 직선적인 일관성

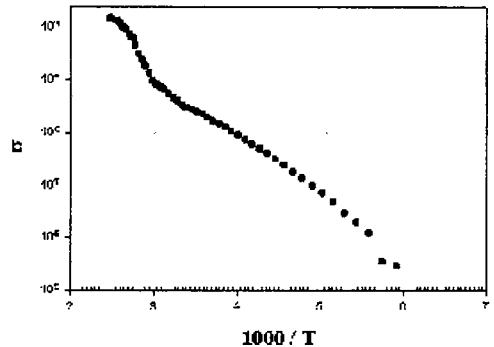


그림 4. $\text{CuO-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5$ 유리에서 전기 전도도의 온도의존성.

Fig. 4 Temperature dependence of conductivity for $\text{CuO-Nb}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_5$ glass.

을 보이고 상온에서의 전기전도도값은 6×10^{-6} order정도에 불과하다. 그리고, 저온측에서 상당히 넓은 온도 영역에서 직선적인 관계를 보이나 전도도가 $10^{-8} \sim 10^{-7}$ order로 실제 고체전해질로서의 적용에 전도도가 너무 낮아 의미가 없다. 그러나, 그림5의 그림은 S-2시편의 330°C에서 8시간 열처리한 시편으로 상온에서 2.4×10^{-3} s/cm의 높은 전도도값을 나타내며, 이 값은 그림 4의 그림에서 보는 바와 같이 비정질유리보다 10^3 order나 증가한 값이다. 그리고 온도의 의존성도 저온에서 비교적 고온까지 넓은 온도 영역(-53 ~ 170°C)에 걸쳐 직선 관계를 나타내고 전도도 값도 10^{-3} order이상

이었다. 이것은 그림 2와 그림 3의 결과와 같이 결정화 유리가 비정질 유리보다 glass matrix내 석출된 도전성 결정체인 CuV_2O_6 결정상들이 전기전도도 향상에 크게 기여한 것으로 생각될 수 있다. 그림 6의 결과도 그런 현상을 단적으로 보여주고 있으며 열처리시간이 보다 길어질수록 전기전도도 값이 더 상승하고 넓은 온도영역에 걸쳐 직선관계를 보이고 있다. 그리고 그림 6보다 그림 5의 경우가 전기전도도값이 높게 나타나는 것은 그림 6의 S-1 시편보다 그림 5의 S-2시편이 조성에서 V_2O_5 의 함량이 높은 관계로 CuV_2O_6 의 균일결정석출이 빠르고 결정도가 크기 때문에 보다 전도도값이 높은 것으로 사료된다.

3.4 전기전도기구 및 활성화 에너지

Mott와 Austin[2-4]에 의한 small polaron hopping에 의한 전도기구 이론에서 직류 전기전도도는,

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

이다.

여기서, E_a 는 전도에 따른 활성화 에너지, $\sigma_0 = [v_o N e^2 R^2 C_v (1 - C_v) / R] \exp(-2\alpha R)$

- v_o : optical phonon frequency
- N : density of transition metal ions
- R : distance between transition metal ions
- C_v : concentration of one type ion
- α^{-1} : radius of localized wave function이다.

이 때 N, R, C_v 는 유리조성에 의존하는 양이므로 같은 조성에 대해서는 상수로 볼 수 있으며, adiabatic regime에서는 $\exp(-2\alpha R) \approx 1$ 이므로 σ_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 hopping가 성립한 다면 variable range hopping conduction의 전도기구로 작용한다고 결론지을 수 있다. S-1과 S-2의 결정화 유리에 대한 온도에 따른 전기전도도를 측정 한 값을 그림 7과 8에서와 같이 $\sigma T, \ln \sigma T$ 대 $1000/T$ 를 plot한 결과, 모두 일정한 온도 영역에서 직선적인 관계를 얻을 수 있었다. 이 결과는 (1)식 으로부터 small polaron hopping에 따른 전도기구

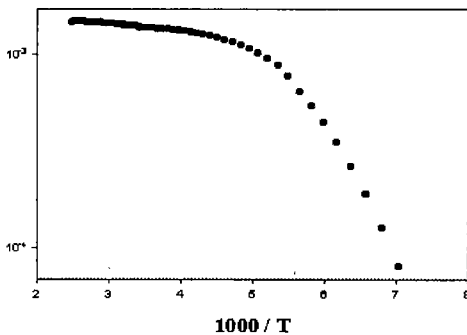


그림 5. S-2시편에서의 전기전도도의 온도의존성.
Fig. 5. Temperature dependence of the conductivity for S-2 glass-ceramics.

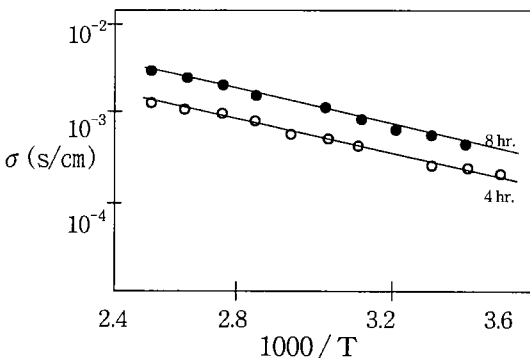


그림 6. 360°C에서 열처리한 S-1시편의 전기 전도도.
Fig. 6. Conductivity versus $10^3/T$ of S-1 sample heat-treated at 360°C.

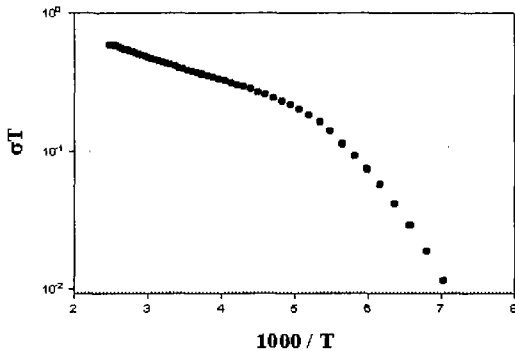


그림 7. 330°C에서 8시간 결정화 열처리한 S-2 시편의 6T 대 10³/T 곡선.
 Fig. 7. σT versus $10^3/T$ plot for S-2 sample crystallized at 330°C for 8hr.

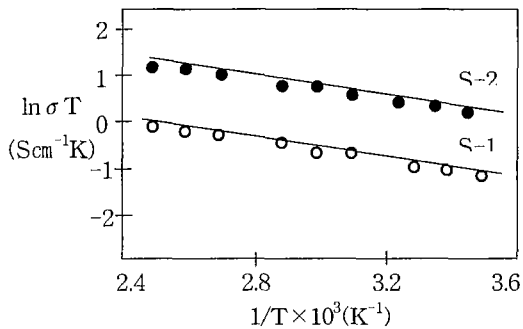


그림 8. 360°C와 330°C에서 각각 결정화 열처리한 S-1과 S-2시편의 ln σT 대 10³/T 곡선.
 Fig. 8. $\ln \sigma T$ versus $10^3/T$ plots for S-1 and S-2 samples crystallized at 360°C, 330°C, respectively.

로 해석할 수 있다.

특히 그림 7의 경우, -70~200°C까지 상당히 넓은 온도영역에서 SPH기구에 잘 일치하는 전도성 결정화 유리라고 생각하며, 그림 8과 같이 S-1시편보다 S-2시편이 보다 높은 전도도값을 가지고 직선기울기로부터 얻은 활성화 에너지값도 보다 낮게 나타났다. 그 일부 결과를 표 2에 도시하였다.

S-2시편의 8시간 열처리한 결정화유리가 가장 활성화에너지가 낮은 0.04eV값을 가지며 상온에서 전도도값은 2.4×10^{-3} s/cm로 가장 높았다. 그러나, 표 2의 결과에서 S-2의 13시간 열처리한 경우와

표 2. 각 시편들의 전기적 특성.

Table 2. Electrical properties for different samples.

Sample NO.	Heat-treatment		Activation energy. Wa(eV)	Conductivity at room temp. $S \cdot cm^{-1}$
	Temp. (°C)	Holding time (hr)		
S-1	360	4	0.26	5.2×10^{-4}
		8	0.21	6.8×10^{-4}
S-2	330	비정질		6.6×10^{-6}
		4	0.06	1.8×10^{-3}
		8	0.04	2.4×10^{-3}
		13	0.14	1.5×10^{-3}

같이 너무 과도한 결정화는 전기전도도값을 떨어뜨렸다. 이는 그림 8의 X-선 회절결과와도 일치한다고 볼 수 있다.

4. 결론

CuO-P₂O₅-Nb₂O₅-V₂O₅유리의 결정화와 전기 전도도에 대한 연구에서 얻은 결과는 아래와 같다.

1. glass former인 P₂O₅와 부분 glass former인 Nb₂O₅를 첨가시킴으로서 준급냉 방법으로 CuO-P₂O₅-Nb₂O₅-V₂O₅계의 유리를 쉽게 얻을 수 있었다.
2. 열처리 결정화에 의하여 CuV₂O₆의 전도성 결정이 석출되었으며, 이는 전도도 향상에 도움을 주었다.
3. ln σT 대 T⁻¹의 plot로부터 결정화 유리는 넓은 온도 영역에서 small polaron hopping (SPH) 전도 기구에 잘 일치했고 상온에서 결정화 유리의 전기 전도도 값은 2×10^{-3} order이었다.

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 Oxides", Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors ; pp. 398, Edited by P. G. Le 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_2O_5 -ZnO System", J. Non-Cryst. Solids, Vol. 83, pp. 151-61, 1986.
- [4] N. F. Mott and E. A. Davis, 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 Glasses", 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, 구할분, 윤문수, "이온 전도성 poly (ethylene oxide) 고분자 전해질의 전도 특성", 전기전자재료학회논문지, Vol. 8, No.4, pp. 487-494, 1995
- [9] A. Tsuzuki, S. Kawakami, M. Amano, T. Sekiya, Y. Torii, "Properties of Semiconductive glasses in the V_2O_5 -CuO system", J. Mater. Sci. Lett., Vol. 7, pp. 745-747, 1988.
- [10] H. Sakata, 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. Amano, H. Sakata, 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. 424-429, 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.
- [13] 김종욱, 성장호, 구할분, 박복기, "고체 전지용 $Li_xV_3O_8$ composite정극의 전기화학적 특성", 전기전자재료학회논문지, Vol. 11, No. 9, pp. 733-738, 1998.
- [14] R. Iordanova, Y. Dimitriev, V. Dimitriev, S. Kassabov, D. Klissurski, "Glass Formation and Structure in the V_2O_5 - Bi_2O_3 - Fe_2O_3 glasses", J. Non-Cryst. Solids, Vol. 204, pp. 141-150, 1996.
- [15] V. Dimitrov, "Structural changes in vitreous vanadate systems", J. Non-Cryst. Solids, Vol. 192&193, pp. 183-186, 1995.
- [16] 강원호, 이명원, "전기전도성 New Glass의 개발과 응용", 전기전자재료학회논문지, Vol. 6, No. 6, pp. 498-504, 1993.