

# 구리 이온 전도체 유리의 전기적 특성

이 재형, 임 기조, 박 수길, 류 부형\*, 김 봉흡\*\*  
.충북대 공대, \*원자력 안전기술원, \*\* 한양대

## Electrical Characteristics of Cu-Ion Conducting Glasses

J.H.Lee, K.J.Lim, S.G. Park, B.H. Ryu\*, B.H.Kim\*\*  
Chungbuk Nat'l Univ., \*Korea Institute of Nuclear safety, \*\* hanyang Univ.

### Abstract:

The correlation between electrical conduction and dielectric relaxation properties of copper ion conducting glasses is discussed. The glasses were prepared in the system  $\text{CuI-Cu}_2\text{S-Cu}_2\text{O-MoO}_3$  using rapid quenching technique. These glasses have high ionic conductivities at room temperature in the range of  $10^0$  [S/m], and the conductivities increase with increasing CuI content. The activation energies for conduction are 0.26 - 0.57 eV. The dielectric relaxation times are 1 - 10 $\mu$ s, and the activation energy for ion jumping are 0.18 - 0.41eV. It is shown that the tendency of conduction properties depending on composition of the glass is similar those of dielectric relaxation.

### 1. 서론

이온 전도성 고체는 전기 전도가 주로 이온에 의하여 이루어지는 고체로서 전지의 고체 전해질, 센서, 전기발색(electrochromic) 재료 등으로 응용 범위가 매우 넓은 재료이다. 이 분야의 연구는 대체에너지 개발의 일환으로 전기화학 전지의 변환효율, 증량효율의 향상을 위하여 기존의 액상 전해액 기능을 대체할 수 있는 고체 재료의 개발 요구에 따라 매우 활발히 연구되어 왔으며,  $\beta$  알루미나로 대표되는 결정질의 고체 전해질이 주로 연구되어 왔다[1].

유리질의 이온성 전도체는 1973년 Kunze에 의해 처음으로 보고[2]된 이후 매우 활발히 연구되어 왔으며, 은(silver)이나 구리(copper)이온 전도체의 경우  $10^{-3}$ - $10^{-1}$  [S/m]의 이온 전도도를 갖는 것으로 보고되었다 [3].

이들 이온 전도체 유리에 대한 전도기구 규명에 많은 연구가 진행되어 왔으며, 특히 전기 전도 특성과 유전 완화 특성이 매우 밀접한 관련성이 있는 것으로 보고 [4-7]된 바 있다. 즉, Taylor는 alkali-silicate 유리에서 전기 전도와 유전 완화의 활성화 에너지가 거의 일치됨을 관측하였다. 이 사실은 비정질인 유리의 이온 전도 기구를 이해하는 데 매우 중요한 정보가 된다.

본 연구에서는 상온에서  $10^0$  S/m 오더의 높은 이온 전도도를 갖는 유리를 제조하고 전도기구를 이해하기 위하여 전도 특성과 유전 완화 특성과의 상관성을 검토하여 보았다.

### 2. 실험

#### 2.1 시편 제작

시약급의 CuI,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$  등을 표 1의 조성과 같이 mol%비로 혼합하여, 질소 가스 분위기에서 600°C의 온도로 2시간 동안 용융한 후, 구리판 사이에 부어서 급냉하는 방식으로 두께 1.2mm의 bulk 시편을 제작, 두께 0.6mm로 연마한 다음 양면을 지름 5mm의 원형으로 은(silver)을 증착하여 최종 시편을 제작하였다.

#### 2.2 측정

주파수를 변화시키면서 복소 임피던스의 실수부, 허수부를 측정하여 산출하였으며, 유전 완화 특성은 동일한 장비를 이용하여 정전용량과 유전 정접을 각각 측정하였다. 이 때 측정 온도와 주파수 범위는 각각 298 - 323K, 30kHz - 40MHz 이다. 상세한 측정 방법은 이미 보고[8]한 바 있으므로 약술한다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 전기 전도 특성

그림 1은 각각 다른 조성의 이온 전도 유리에서 측정된 전도도와 온도의 관계를 나타낸 것으로 전기 전도도  $\sigma$ 는 온도  $T$ 에 대해서 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_{dc}/RT) \quad (1)$$

여기서,  $\sigma_0$ 는 선지수 계수(preexponential factor),  $E_{dc}$ 는 전도 활성화 에너지,  $R$ 은 기체상수이다.

각 이온 전도 유리에서 온도가 증가함에 따라 전도도가 증가함을 보여주고 있으며, CuI 함량이 증가함에 따라 전도도가 증가함을 알 수 있다. 표 1에 각각의 조성에 대한 상온에서의 전도도와 활성화 에너지 값을 나타내었다. 상온에서 최대 0.93 S/m로서 거의 액체 전해질의 전도도와 비견되는 매우 높은 전도도를 보여주고 있다.

한편 각 조성에 따른 전도도와 활성화 에너지와의 관계에서 전도도가 높은 조성일수록 활성화 에너지도 커짐을 보이고 있는데, 이러한 사실은 그동안 본인들이 검토했던 (CuI, CuCl)-Cu<sub>2</sub>O-MoO<sub>3</sub>계 유리[8]나 CuI-Cu<sub>2</sub>O-MoO<sub>3</sub>계 유리[9]에서의 전도 특성 또는 타연구자의 관측사실 즉, 전기 전도도가 높을수록 활성화 에너지가 저하하는 사실과는 상이한 현상이다. 따라서 조성에 따른 전도도의 경향은 일반적으로 설명되고 있는 활성화 에너지의 대소만에 의해서 이해될 수 없다.

식 (1)의 선지수 계수와 각 조성별 단위 체적당의 구리 이온과의 상관성을 살펴보았다. 표 2에 각 조성별 선지수 계수와 단위 체적당의 Cu이온의 관계를 나타냈다. 각 난에서 Cu'(CuI)는 각 조성의 유리에서 CuI의 Cu 이온만 mobile ion으로 보고 계산한 구리이온의 수이고, Cu'(CuI+Cu<sub>2</sub>O)는 CuI 및 Cu<sub>2</sub>O에 포함된 Cu 이온들이 mobile ion이라고 간주하고 계산한 수를 의미하며, 다른 경우도 이와 같은 방식으로 계산된 값이다. 선지수 계수와 일정한 상관성을 보이는 경우는 Cu'(CuI), Cu'(CuI+Cu<sub>2</sub>S)의 경우로서 이것은 CuI 중의 Cu이온의 Cu<sub>2</sub>S 중의 Cu이온도 전도에 기여할 수 있음을 의미한다고 생각된다.

#### 3.2 유전 완화 특성

그림 2는 2CuI-3.5Cu<sub>2</sub>O-3.5MoO<sub>3</sub>-1Cu<sub>2</sub>S 조성 유리의 유전율의 실수부 및 허수부를 온도 및 주파수별로 나타낸 것이다. 유전율 실수부의 모습은 완화시간이 넓

게 분포된 유전체의 특성과 유사하고, 허수부는 중형 곡선을 보이며, 그 최대치가 나타나는 주파수는 온도의 증가에 따라 고주파 쪽으로 이행되고 있다.

그림 3은 각각 다른 조성의 이온 전도체 유리의 최대 손실 주파수와 온도와의 관계를 나타낸 것으로 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$f_m = f_{m0} \exp(-E_{dr}/RT) \quad (2)$$

여기서,  $f_{m0}$ 는 선지수 계수,  $E_{dr}$ 은 유전 완화 활성화 에너지,  $R$ 은 기체 상수이다.

각 이온 전도체 유리 모두에서 온도가 증가함에 따라 최대 손실 주파수는 증가함을 보여주고 있으며, CuI 함량이 증가함에 따라 최대 손실 주파수가 증가함을 알 수 있다. 표 1에 각각의 조성에 대한 유전 완화 활성화 에너지를 나타내었다.

그림 4는 1.5CuI-3.75Cu<sub>2</sub>O-3.75MoO<sub>3</sub>-1Cu<sub>2</sub>S 조성 유리의 각 온도별 유전 흡수 곡선을 표준화하여 나타낸 것이다. 다른 조성의 경우도 표준화하여 보았는데 모두 동일한 형상을 보였다. 이것은 유전 완화 시간의 분포가 본 연구에서 실험된 조성의 범위내에서는 동일함을 의미한다. 완화 시간의 분포를 나타내는 척도가 되는 Cole-Cole식의  $\beta$ 를 표준화 곡선의 半値를 기준하여 구해본 바 0.82를 얻었다.

#### 3.3 전기 전도와 유전 완화의 상관성

표 1에서 보듯이 각 조성별 유리의 유전 완화와 전기 전도도의 활성화 에너지가 서로 일치하지는 않으나 일정한 관계에 있음을 알 수 있다. 즉, 전기 전도 활성화 에너지가 큰 조성일수록 유전 완화 활성화 에너지도 크게 됨을 보이고 있다.

그림 5는 유전 완화와 전기 전도의 상관성을 알아보기 위하여 Nakajima에 의해 제시된 다음 식에 따라 이들의 관계를 나타낸 그림이다.

$$\sigma = p2\pi f_m \epsilon_0 \Delta \epsilon \quad (3)$$

여기서,  $\sigma$ 는 전기 전도도,  $p$ 는 상관 계수,  $f_m$ 은 최대 유전 손실 주파수,  $\Delta \epsilon$ 는 유전완화의 크기이다.

각 경우의 상관 계수를 구하여 표 1에 나타내었으며 약 0.03 - 0.06 사이의 값을 보이고 있다. 그림 5에서 전도도와 유전완화가 선형적인 관계를 보이고는 있으나 상관 계수의 값은 1보다 작은 값으로 나타나고 있어서 본 연구에서 검토된 유리의 유전완화는 Taylor나

Nakajima가 제시한 전기 전도의 경우와 동일한 carrier diffusion process가 아님을 의미한다고 생각 된다.

#### 4. 결론

CuI- Cu<sub>2</sub>S-Cu<sub>2</sub>O-MoO<sub>3</sub> 조성의 이온 전도 유리를 제작하여 전기 전도 특성 및 유전 완화 특성을 측정하고 이들의 상관성을 검토하여 다음의 결론을 얻었다.

본 실험에서 검토된 조성의 유리의 전기 전도도는 상온에서 최대 0.9 S/m 정도로서 전해액 정도의 높은 전도도를 얻었으며 전기 전도 활성화 에너지는 0.3 - 0.65 eV 정도 였으며 일반적으로 관측되는 현상인 높은 전도도의 유리에서 낮은 활성화 에너지를 보이는 현상과는 상반된 결과를 보였으며 결국 조성에 따른 전도도의 변화 거동은 조성과 상관된 전도 활성화 에너지의 변화로서 설명될 수 없고 조성에 따른 가동 이온의 밀도에 관계되는 것으로 보여진다.

또한 유전 완화 주파수는 1 - 10uS 정도이고 유전 완화 활성화 에너지는 0.2 - 0.4eV이며 유전 완화 시간 분포를 나타내는 척도인 β는 0.82를 얻었다.

전기 전도 특성과 유전 완화 특성의 상관성을 검토한 바, 각 조성에 따른 전도 및 유전 완화시의 활성화 에너지의 변화 거동은 동일한 경향을 보였으나, 양자의 경우를 동일한 carrier diffusion process로 보고 검토한 상관 계수는 0.03 - 0.06 정도로 1보다 매우 적은 값을 보이고 있어서 본 실험 대상 유리의 유전 완화 기구는 Taylor나 Nakajima의 이론에 따르지 않음을 알 수 있다.

#### 참고 문헌

[1] 新素材産業, 産業研究院, pp.26 - 42., 1989  
 [2] 高機能性無機材料の 先端的技術開發の 現状と將來. 日本産業技術振興協會, pp.45., 1989  
 [3] D. Kunze, Fast Ion Transport in Solid, ed., W. Van Gool (North-Holland, Amsterdam), pp.405, 1973  
 [4] M. Tatsumisago, T. Minami and M. Tanaka, "Properties of Highly Ionic Conducting Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>-Li<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> Glasses Prepared by Rapid Quenching" Glastech, Berlin 54K, pp.945-950, 1983.  
 [5] M. Tatsumisago, K. Yoneda, N. Machida and T. Minami, "Ionic Conductivity of Rapidly Quenched Glasses with High Concentration of Lithium Ions", J. Non-Crystalline Solids 95 & 96, pp.857-864, 1987.

[6] T. Minami, N. Fujikawa and M. Hattori, "Electrical Properties of As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>-based Oxychalcogenide Glasses", Yogyo-Kyokai-shi, Vol. 82, pp. 597-602, 1974.  
 [7] R. T. Johnson, Jr., R. M. Biefeld, M. L. notek, and Morsin, "Ionic Conductivity in Solid", Electrochem. Soc., Vol. 123, No. 5, pp. 680-687, 1976.  
 [8] 정경기, 이재형, 김명녕, 임기조, "(CuI, CuCl)-Cu<sub>2</sub>O-MoO<sub>3</sub> 계 유리의 전기전도 및 유전특성" 대한전기학회논문집, 제40권 5호, pp.524-530, 1991  
 [9] J. H. Lee, H. I. Chae, S. H. Jeong, K. J. Lim, S. G. Park "Electrical Conduction and Dielectric Properties of CuI-Cu<sub>2</sub>O-MoO<sub>3</sub> Glasses", IEEE, 92-CEIDP Annual Report, 1992.10

표 1 유리이온 전도체의 전기 전도도, 활성화에너지 및 상호관계수

Composition(mol%)				Conductivity	Activation Energy		Correlation Factor
CuI	Cu <sub>2</sub> O	MoO <sub>3</sub>	Cu <sub>2</sub> S	σ [S/m]	E <sub>a</sub> [eV]	E <sub>a</sub> [eV]	P
1.5	3.75	3.75	1	1.05 × 10 <sup>-1</sup>	0.255	0.180	0.031
2.0	3.5	3.5	1	2.78 × 10 <sup>-1</sup>	0.397	0.206	0.039
2.5	3.25	3.25	1	5.88 × 10 <sup>-1</sup>	0.566	0.410	0.052
3.0	3.0	3.0	1	9.26 × 10 <sup>-1</sup>	0.468	0.388	0.056

표 2 유리 이온 전도체의 각 성분별 Cu<sup>+</sup>이온 갯수와 전도도의 선지수값

Composition(mol%)				Cu <sup>+</sup> particles		
CuI	Cu <sub>2</sub> O	MoO <sub>3</sub>	Cu <sub>2</sub> S	Cu <sup>+</sup> (CuI)	Cu <sup>+</sup> (Cu <sub>2</sub> O)	Cu <sup>+</sup> (Cu <sub>2</sub> S)
1.5	3.75	3.75	1	3539 × 10 <sup>15</sup>	17693 × 10 <sup>15</sup>	4718 × 10 <sup>15</sup>
2.0	3.5	3.5	1	4793 × 10 <sup>15</sup>	16777 × 10 <sup>15</sup>	4793 × 10 <sup>15</sup>
2.5	3.25	3.25	1	5913 × 10 <sup>15</sup>	15375 × 10 <sup>15</sup>	4731 × 10 <sup>15</sup>
3.0	3.0	3.0	1	7072 × 10 <sup>15</sup>	14143 × 10 <sup>15</sup>	4714 × 10 <sup>15</sup>
				Cu <sup>+</sup> (CuI+Cu <sub>2</sub> O)	Cu <sup>+</sup> (CuI+Cu <sub>2</sub> S)	Cu <sup>+</sup> (Cu <sub>2</sub> O+Cu <sub>2</sub> S)
				21232 × 10 <sup>15</sup>	8257 × 10 <sup>15</sup>	22411 × 10 <sup>15</sup>
				21570 × 10 <sup>15</sup>	9586 × 10 <sup>15</sup>	21570 × 10 <sup>15</sup>
				21288 × 10 <sup>15</sup>	10644 × 10 <sup>15</sup>	20106 × 10 <sup>15</sup>
				21215 × 10 <sup>15</sup>	11786 × 10 <sup>15</sup>	18857 × 10 <sup>15</sup>
				Cu <sup>+</sup> (CuI+Cu <sub>2</sub> O+Cu <sub>2</sub> S)		σ <sub>a</sub> (Pre-exponential)
				25950 × 10 <sup>15</sup>		2108
				26363 × 10 <sup>15</sup>		1320340
				26019 × 10 <sup>15</sup>		2284013410
				25929 × 10 <sup>15</sup>		80357822

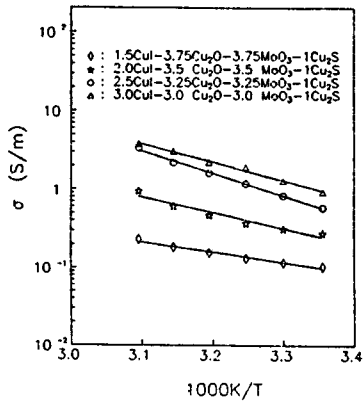


그림 1 온도에 따른 유리 전도도

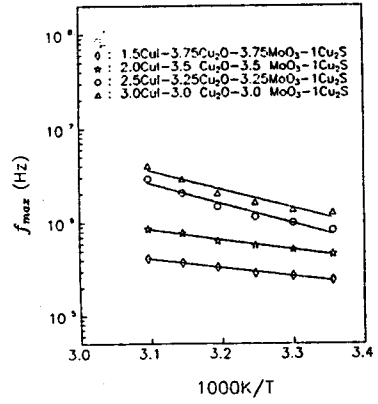


그림 3 온도에 따른 유리의 최대 손실 주파수

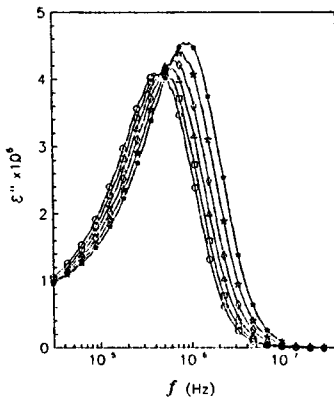
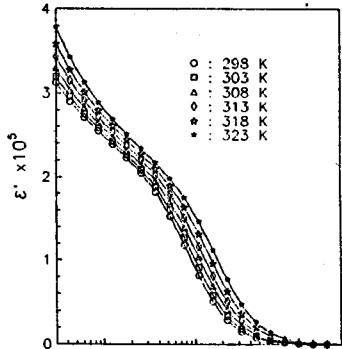


그림 2 온도에 따른 유리의 유전분산과 흡수  
(2CuI-3.5Cu<sub>2</sub>O-3.5MoO<sub>3</sub>-1Cu<sub>2</sub>S)

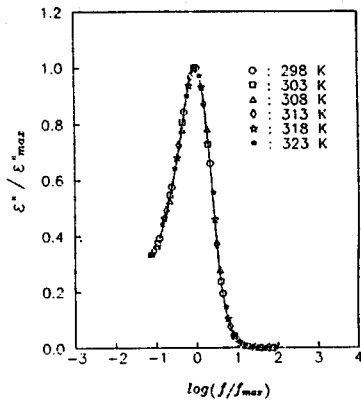


그림 4 규준화한 유전흡수곡선  
(1.5CuI-3.75Cu<sub>2</sub>O-3.75MoO<sub>3</sub>-1Cu<sub>2</sub>S)

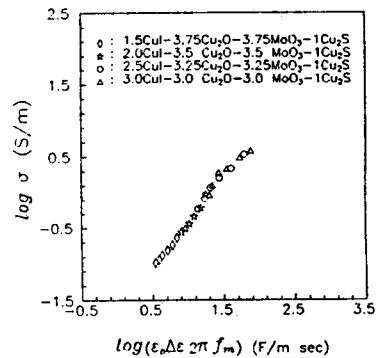


그림 5 유전완화 현상과 전도도와의 상관관계