

산화물유리에서의 Na^+ 이온과 Ag^+ 이온 교환에 따른 전기전도도 변화

논문
9-3-8

Electrical conductivity in oxide glasses subjected to sodium \leftrightarrow silver ion exchange treatment

한준수*, 강원호*, 이효경**

(Joon-Soo Han · Won-Ho Kang · Hyo-Kyoung Lee*)

Abstract

The electrical properties of bulk glasses in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ containing 20 to 30mol% sodium which have been subjected to a sodium \leftrightarrow silver ion exchange reaction for 24, 36 and 48 hrs. were analysed by impedance spectroscopy method. Ion exchanged glasses exhibit activation energy values lower than those of the untreated ones. The electrical conductivity increase with sodium content and ion exchanging time. In this experiment the electrical conductivity exhibits a maximum value of $1.78 \times 10^{-4} \text{S/cm}$ at 200°C which contains 30mol% sodium and subjects ion exchange reaction for 48hrs.

key words (중요단어) : ion exchanged glass (이온교환 처리된 유리), electrical conductivity (전기 전도도), activation energy (활성화 에너지)

1. 서 론

1980년대 이후에 결정계의 이온전도체 보다 유리계의 이온전도체에서 보다 큰 이온전도성을 갖는 물질들이 발견된 이후 최근까지 유리전해질에 대한 많은 연구결과가 발표되었다.¹⁻³⁾ 대부분 연구되어온 고이온전도성 유리계에서 큰 이동도를 갖는 이온 중에서 대표적인 이온은 Ag^+ 이온과 Li^+ 이온으로서 유리계에서의 함유량은 40~70mol%였다. 이들 중 Ag^+ 함유 유리는 낮은 용융점과 매우 적은 사면체 규산염 구조(silicon-oxygen tetrahedral framework structure)를 가지고 있다. 그러므로 유리용융 조작시 많은 양의 Ag^+ 산화물이 사용되면 metallic silver agglomerates가 밖으로 침전 된다. 이러한 현상을 없애기위하여 이온교환반응(ion exchange reaction)에 의한 방법이 연구되어 왔다.⁴⁾ 산화물유리계내에서의 Na^+ 이온과

Ag^+ 이온의 상호확산(interdiffusion) 기구에 대한 연구는 Ag^+ 이온의 자기확산(self-diffusion)의 활성화에너지 값과 산화물유리계내에서의 Na^+ 이온과 Ag^+ 이온의 상호확산비의 기준치(interdiffusion coefficient values) 만큼 작다고 판단되어짐으로써 가능하다.^{5,6)}

본 실험에서는 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계 유리를 기본 조성으로 하여 Na_2O 첨가량을 변화시켜 모유리를 제조한 후 AgNO_3 용융염에 시편을 넣어 Ag^+ 이온과 Na^+ 이온의 이온교환반응에 의해 Ag^+ 이온을 함유한 유리시편을 제조하여 용융염의 온도를 고정하고 이온교환처리 시간의 변화를 주어, 이온교환 시간의 변화에 따른 Ag^+ 이온이 모유리에 확산되는 변화를 분석하고 각 시편의 전기전도도를 측정하여 Ag^+ 이온과 Na^+ 이온의 교환에 따른 산화물 유리에서의 전기전도성을 규명코자 한다.

2. 실험 방법

그림 1은 실험방법에 대한 흐름도이다. 유리 조성표는 표 1과 같다. 유리조성은 $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 계로 Na_2O 함량을 20, 25, 30mol%

* : 단국대학교 재료공학과

** : 단국대학교 과학교육과

접수일자 : 1995년 11월 20일

심사완료 : 1996년 1월 6일

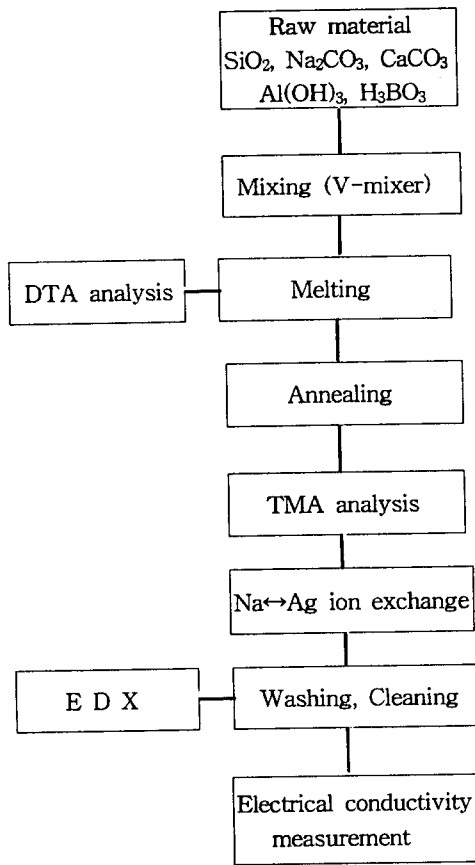


그림 1. 실험 과정의 흐름도
Fig. 1. Flow chart of experimental procedure.

표 1. 유리의 기본 조성
Table 1. The basic composition of glasses (mol %)

Sample No.	Na ₂ O	CaO	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂
S-1	20	13	4	3	60
S-2	25	13	4	3	55
S-3	30	12	-	3	55

로 변화시켰다. 유리제조는 특급시약(JUNSEI사)으로 Na₂CO₃, CaCO₃, H₃BO₃, Al(OH)₃, SiO₂를 사용하였다. 선정조성의 유리 batch는 백금도가니를 사용하여 용융하였으며 용융 schedule은 S-2 batch의 DT-TG분석을 통하여 탄산염의 분해 반응이 일어나는 800°C에서 30분간 하소시킨 후 10°C/min.의 가열속도로 1300°C까지 승온 시켜 1시간 유지한 후 용융물을 흑연판 위에 부어 냉각 시켰다. 냉각된 유리는 육안으로 관찰하여 판단하였다. 급랭된 유리는 550°C의 저온로에 넣어 노냉 시키는 과

정을 통하여 서냉처리 하였다. 서냉처리한 유리는 Rigaku사의 TAS1000 TMA를 사용하여 열분석을 행하였다. 저속 다이아몬드 절단기를 사용하여 시편을 약 6×6×2mm³ 크기로 절단한 유리를 SiC 연마제로 연마하여 이온교환용 시편을 제작하였다.

제작된 시편을 Na⁺ ↔ Ag⁺ 이온을 교환시키기 위하여 약 330°C의 AgNO₃ 용융염이 담긴 용융염조에 각각 24, 36, 48시간동안 침적시켰다. 균질한 이온교환을 위해 분당 90회로 용융염을 저어주었다. 이온교환처리 후 시편 표면에 묻은 잔여의 AgNO₃를 제거하기 위하여 용융염에서 꺼낸 시편은 2시간 동안 끓는물에 처리하여 세척하였다. 세척된 시편은 EDX line scanning(HITACHI사)을 통하여 유리 내에 확산된 silver ion을 분석하였다. 동일한 크기의 시편을 표면 전도를 최소화하기 위하여 t ≪ D ≪ L조건을 충족하는 지름의 알루미늄을 증착하여 전기물성용 시료를 준비하였다. 이 시료를 전기적으로 차폐된 측정셀에 장입한후 컴퓨터로 조정되는 Hewlett Packard 4192A LF 임피던스 분석기를 사용하여 80~300°C범위에서 1°C/min.의 비율로 온도를 변화시키면서 주파수의 함수(100Hz~13MHz)로 교류 전기전도도를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 모유리의 특성분석

그림 2는 모유리의 열분석곡선이다. Na₂O의 함량이 증가할수록 유리의 연화점(Mg), 전이점(Tg) 및 비중이 감소하였고 열팽창 계수는 증가하였다. 이는 유리내에 망목수식체로 작용하는 알칼리 금속의 함량이 증가함에 따라 비가교(non-bridging) 산소이온의 수가 증가함으로써 유리의 망목구조가 깨어지므로 구조가 개방화되기 때문인 것으로 이해할 수 있다.

3.2 이온교환 후의 전기적 특성분석

그림 3은 동일시간(48시간)동안 이온교환한 후의 Ag 함량의 EDX line Scanning 사진이다. Na₂O 함량이 증가할수록 이온교환에 의한 모유리내의 silver 확산이 증가함을 알 수 있다. 이는 유리구조내에 망목수식체로 작용하는 이온 중 비교적 이동하기 용이한 1가의 양이온인 알칼리 금속의 함량이 증가할수록 유리 표면에서의 이온교환이 더 활발하다고 볼 수 있다.

그림 4는 Na₂O함량 30mol% 조성을 48시간동안 이온교환한 후의 복소임피던스를 나타낸다. 이것은 높은 주파수 영역의 왼쪽 반원 부분과 낮은 주파

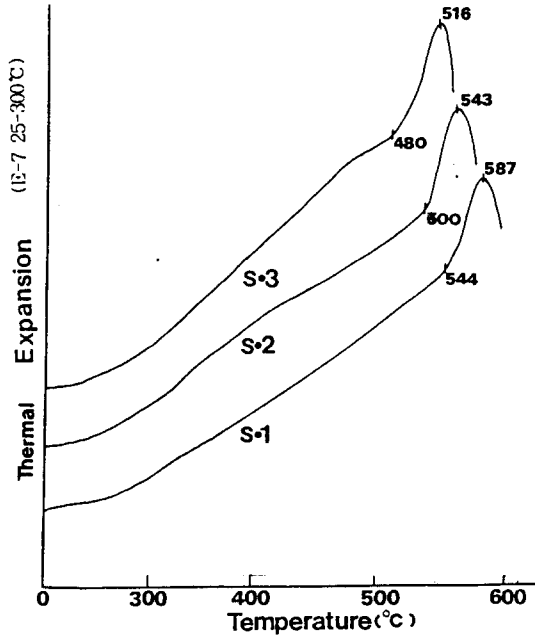
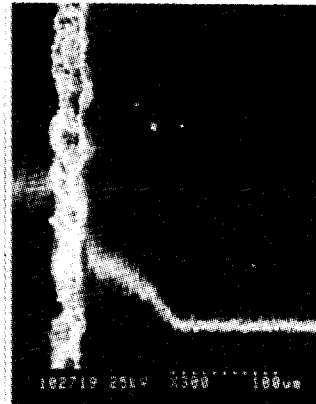


그림 2. Na₂O를 함유한 유리의 TMA곡선
Fig. 2. TMA curve of Na₂O content glasses.

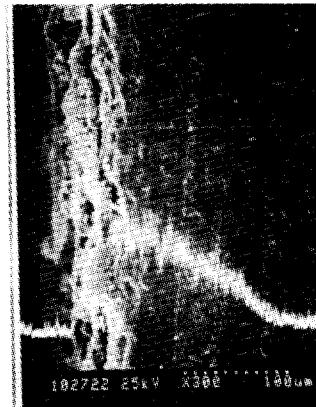
수 영역의 오른쪽 부분으로 구성되어 있다. 여기서 높은 주파수 영역은 bulk 임피던스에 의한 것이며 낮은 주파수 영역은 전극 임피던스에 해당된다. 온도가 높아질수록 bulk 임피던스 값은 작아지면서 고주파쪽으로 이동하고 있다. 이때 반원 부분이 Z' 축과 만나는 점이 bulk 저항인 데 여기에서는 단순히 최소점(화살표 부분)을 선택하여 계산하였다. 온도가 높아질수록 저항값은 작아지므로 전도도는 커짐을 알 수 있다.

Arrhenius식과 비교하기 위하여 온도의 역수에 대한 $\log \sigma T$ 값을 각 시료에 대해 나타낸 것이 그림 5, 6, 7이다. 그림 5는 이온교환을 행하지 않은 모유리의 전기전도도를 나타낸다. Na₂O의 함량이 증가할수록 전기전도성이 증가함으로 전기전도에 기여하는 이온이 바로 Na⁺ 이온임을 알 수 있다. 따라서 Na⁺ 이온의 농도가 클수록 전도도도 커짐을 볼 수 있다. 그러나 이러한 Na₂O 함량에 따른 전도도의 증가는 단지 Na⁺ 이온수, 즉 전하운반자수의 증가 뿐만 아니라 망목구조의 변화에 의한 이동도(mobility)의 증가 때문인 것으로 해석될 수 있다. 또한 고전적 Arrhenius 식 $\sigma T = A \exp(-E_a/RT)$ 과 잘 일치되므로 열적으로 활성화된 이온전도도 특성을 가지고 있음을 알 수 있다.

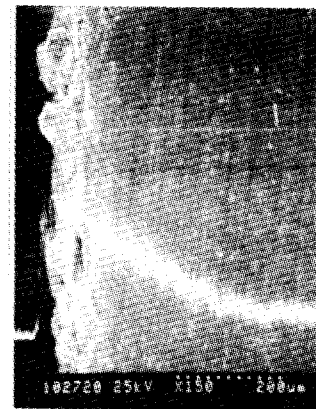
그림 6은 이온교환시간이 같을 때 Na₂O 함량에 따른 전도도의 Arrhenius 그림이다. 이 결과 역시



S-1



S-2



S-3

그림 3 48시간 이온교환 후의 Ag line scanning EDX 사진

Fig. 3. Ag line scanning EDX after ion exchanged for 48hrs.

앞의 그림 5에서와 같이 Na₂O 함량이 증가할수록 전도도가 증가함을 보여주고 있다. 이 그림에서 대

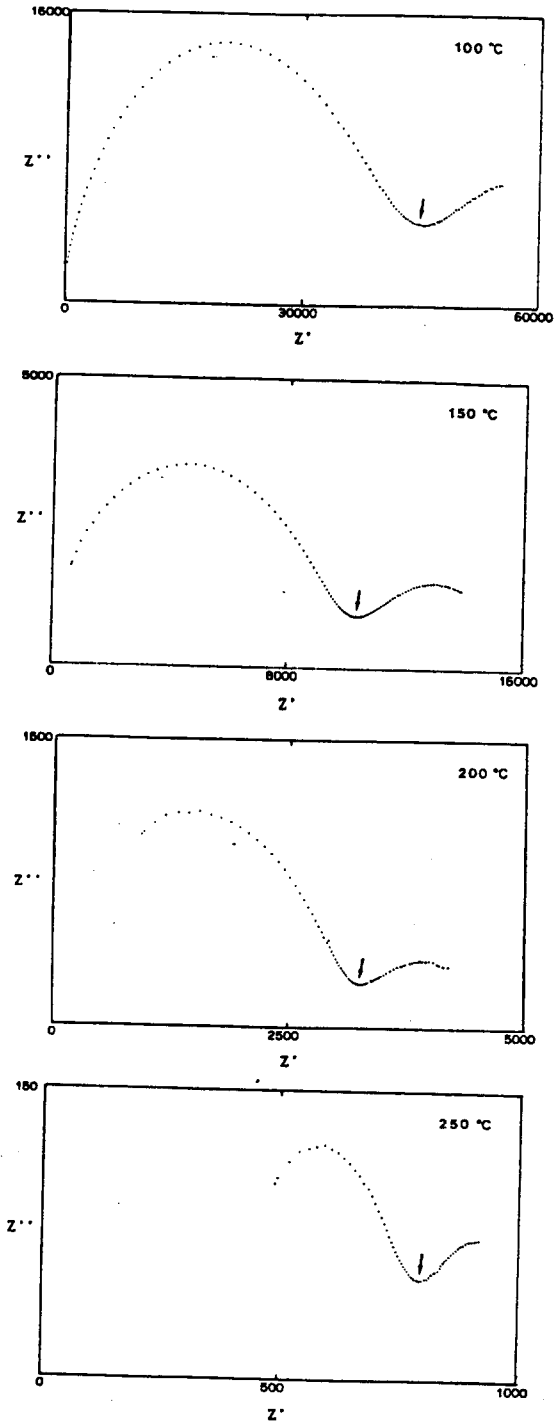


그림 4. 여러 온도에서 48시간 이온교환 후의 S-3 Complex impedance
 Fig. 4. Complex impedance in S-3 after ion exchanged for 48hrs. at various temperature.

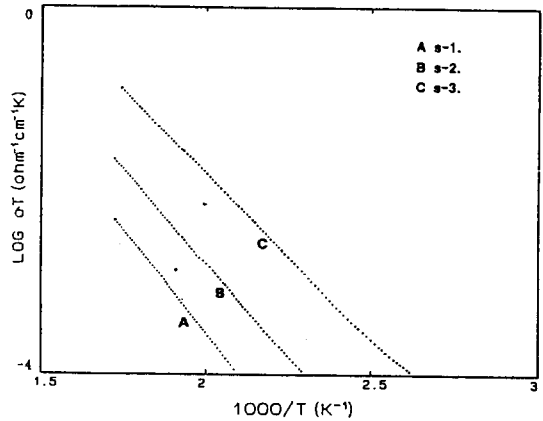


그림 5. Na₂O 함량과 온도에 상관되는 ac 전도도의 Arrhenius plots
 Fig. 5. Arrhenius plots of the ac conductivity with sodium contents and temperature.

부분은 Arrhenius 식에 잘 부합되지만 일부(그림 (a) 의 C, 그림 (b) 의 B,C)는 고온부(약 250 °C)에서 갑작스런 전도도의 증가를 보이고 있다. 이것은 열적으로 활성화된 Ag⁺ 이온들의 percolation 현상에 의한 것으로 추측된다. 여기에서 특기할 만한 사항은 s-1 과 s-2 사이보다도 s-2 와 s-3 사이에서의 전도도 증가 폭이 넓다는 것이다. 위에서 기술한 바와 같이, 이러한 현상은 단지 전하 운반자 수의 증가에 의한 것이라기 보다는 B₂O₃ 존재여부에 따른 구조변화에 의한 이동도의 증가 때문인 것으로 볼 수 있다.

그림 7은 이온교환시간과 함량에 따른 활성화에너지의 변화를 나타낸 것이다. 이온교환시간이 많을수록 활성화에너지는 작아지는 데, 그 이유는 Na⁺ 이온과 Ag⁺ 이온의 입자크기에 관계된다.⁴⁾ 활성화에너지는 이온을 유리시키는 데 필요한 정전기적 에너지와 이온을 이동시키기 위하여 격자 사이의 공간을 벌여지게 하는 데 필요한 에너지의 합으로 나타내어질 수 있다. 이때, 충분한 양의 양이온이 유리구조 내에 존재한다면 이온이 움직이는 데 충분한 공간이 형성될 수 있으므로 활성화에너지는 단지 정전기적 에너지만으로 표현될 수 있다. 정전기적 에너지는 이온의 크기가 클수록 작아지므로, Na⁺ 이온이 상대적으로 반지름이 더 큰 Ag⁺ 이온으로 교환되는 양이 많아질수록 활성화에너지는 작아지며 따라서 전도도는 커지게 된다. 이러한 현상은 Cu⁺ 이온으로 교환된 동일유리계에서도 나타나는 것으로 보고된 바 있다.⁷⁾ 또한 이온교환시간이 같을 때 Na₂O의 함량에 따라 활성화에너지는 감소하는 데 이것은 그림 3에서 보여주듯이 Na₂O의 함량이 많을수록 교환되는

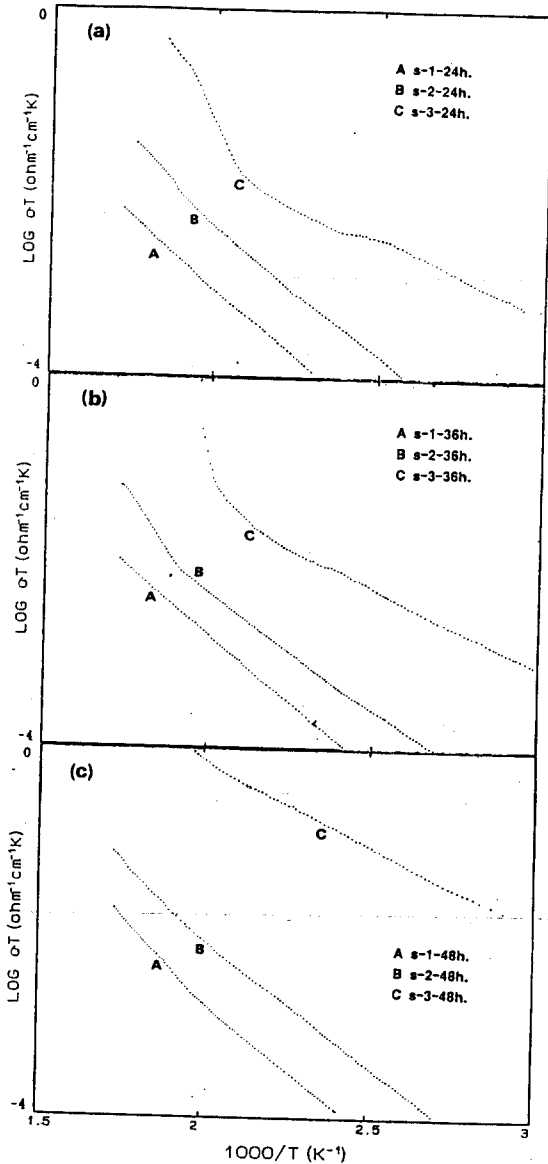


그림 6. (a) 24시간, (b) 36시간 그리고 (c) 48시간 Ag⁺ ↔ Na⁺ 이온교환 처리 후 ac 전도도의 Arrehnius plots

Fig. 6. Arrehnius plots of the ac conductivity after Ag⁺ ↔ Na⁺ ion exchanged for (a) 24hrs., (b) 36hrs., and (c) 48hrs.

Ag의 양이 많아지므로 위의 논의에 따르기 때문이다.

그림 8 과 9는 이온교환 시간과 Na₂O 함량에 따른 200°C에서의 전기전도도를 각각 비교한 것이다. 이 결과 역시 이온교환 시간이 많을 수록, Na₂O 함량이 많을 수록 전도도가 증가함을 보여주고 있

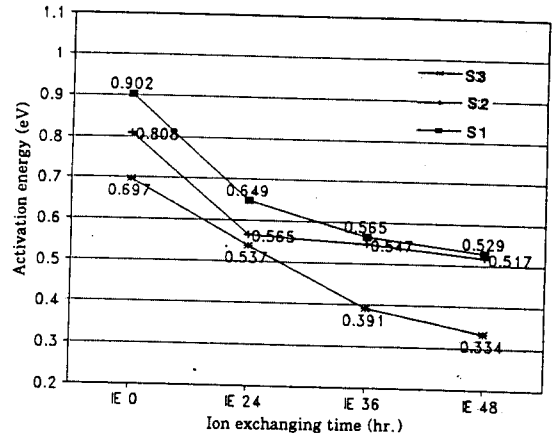


그림 7. 이온교환시간에 의한 활성화 에너지의 변화

Fig. 7. Variation of activation energy by ion exchanging time.

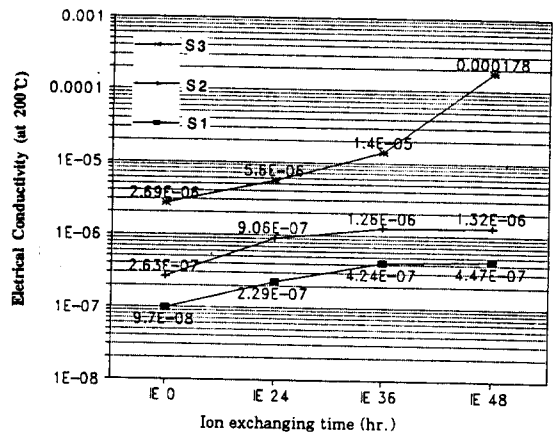


그림 8. 이온교환시간에 의한 전기전도도의 변화

Fig. 8. Variation of electrical conductivity by ion exchanging time.

다. 이러한 현상에 대한 mechanism은 아직 확실히 밝혀지지 않았지만 앞으로 구조적 측면에서의 접근방법으로 많은 연구가 되어야 할 것이라 사료된다.

4. 결 론

Na₂O-CaO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂계 유리에 Na₂O 20, 25, 30mol% 함량을 변화시켜서 유리를 제조하여 AgNO₃ 용융염에 각각 24, 36, 48시간동안 이온교환을 행한후 시편의 전기적 특성을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

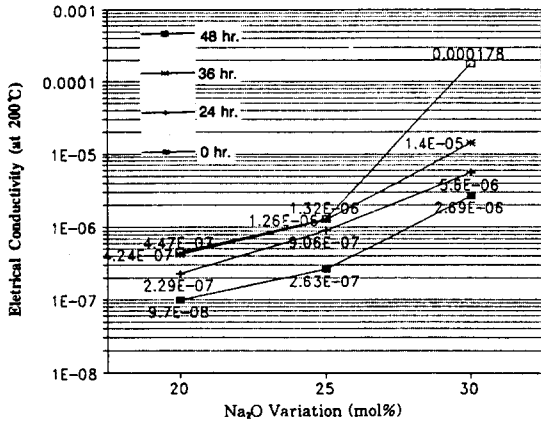


그림 9. 전기전도도에 대한 Na₂O 함량의 효과
 Fig. 9. Effect of Na₂O content on electrical conductivity.

1. Na₂O 함량과 이온교환 시간의 증가에 따라 silver ion의 유리내의 확산이 증가하였다.
2. 대부분 시료는 Arrhenius 법칙을 잘 따른다.
3. Na₂O 함량에 따라 전도도는 증가하였다. 또한 Na⁺ ↔ Ag⁺ 이온교환 시간의 증가에 따라 활성화 에너지는 감소 하였으며, 전도도는 증가하였다.
4. 가장 높은 전기전도도를 갖는 시료는 Na₂O 함량이 30mol%의 모유리를 48시간동안 침적한 것으로 전도도 $\sigma(200^{\circ}\text{C}) = 1.78 \times 10^{-4} \text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 이었다. 이 값은 잘알려진 고이온 전도성 유리의 그것 보다는 다소 작은 값이지만 다양한 유리성분과 이온교환 반응을 이용하면 더 높은 전도도를 갖는 유리를 개발할 수 있으리라 본다.

참 고 문 헌

1. H. L. Tuller, D. P. Button and D. R. Uhlmann "Fast ion transport in oxide glasses" J. Non-cryst. 40, 93-118, (1980).
2. T. Minami "Fast ion conducting glasses" J. Non-cryst. 73, 273-284, (1985).
3. D. Ravaine "Ionic transport properties in glass" J. Non-cryst. 73, 287-303, (1985).

표 2. 조성과 이온교환 시간에 따른 200°C에서의 전기전도도와 활성화에너지 변화

Table 2. Variation of electrical conductivity at 200°C and activation energy according to composition and ion exchanging time

Sample No. & time	Conductivity (Ω/cm) ¹ at 200°C	Activation energy (eV)
S-1- Non	0.97 E -7	0.902
S-1-24 hrs.	0.424 E -6	0.649
S-1-36 hrs.	0.229 E -6	0.565
S-1-48 hrs.	0.447 E -6	0.529
S-2- Non	0.263 E -6	0.808
S-2-24 hrs.	0.906 E -6	0.565
S-2-36 hrs.	0.126 E -5	0.547
S-2-48 hrs.	0.132 E -5	0.517
S-3- Non	0.269 E -5	0.697
S-3-24 hrs.	0.56 E -5	0.537
S-3-36 hrs.	0.14 E -4	0.391
S-3-48 hrs.	0.178 E -3	0.334

4. D. Chakravorty and A. Shrivastava "Electrical conduction in glass fibers subjected to a sodium ↔ silver ion-exchange treatment" J. Phys. D: Appl. Phys., 19, 2185-2195, (1986).
5. D. Chakravorty, A. N. Tiwari and P. S. Goel, "Diffusion studies in nabal glasses" Phys. Chem. Glasses, 13, 91, (1972).
6. R. H. Doremus "Exchange and diffusion of ions in glass" J. Phy. Chem., 68(8), 2212-2218, (1964).
7. A. K. Shrivastava, S. Roy and D. Chakravorty "Electrical conductivity of ion-exchanged oxide glasses" J. Mater. Sci. 25, 3236-3240(1990).

저자소개



한준수

1967년 10월 20일생. 1986년 여의도 공
등학교 졸업. 1993년 단국대학교 공대
재료공학과 졸업. 1995년 단국대학교 재
료공학과 석사.



강원호

1945년 3월 18일생. 1971년 한양대학교
공대 요업공학과 졸업. 1973년 동 대학
교 무기재료공학과 석사. 1985년 동 대
학교 무기재료공학과 박사. 1987.9.-89.8.
삼성코닝(주) 중앙연구소 소장. 현재 단
국대학교 공대 재료공학과 교수.



이효경

1963년 5월 28일생. 1985년 단국대학교
과학교육학과 졸업. 1987년 동 대학교
과학교육학과 석사. 현재 단국대학교 과
학교육학과 박사과정.