

(60-x)SiO₂-40Na₂O-xCaO(x = 0~15 wt%) 조성유리계의 조성, 온도 및 전기전도도간의 상관특성

정영준 · 김영석 · 이규호 · 김태호 · 진현주 · 류봉기[†]
부산대학교 재료공학과

Relations between Composition, Temperature and Electrical Conductivity of (60-x)SiO₂-40Na₂O-xCaO(x = 0~15 wt%) Glass System

Y. J. Jung, K. H. Lee, T. H. Kim, Y. S. Kim, H. J. Chin and B. K. Ryu[†]

Division of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(2007년 7월 12일 받음, 2007년 8월 3일 최종수정본 받음)

Abstract We report the electrical conductivity of the mixed alkali silicate glasses in the system (60-x)SiO₂-40Na₂O-xCaO(x= 0~15 wt%) in the temperature range from 150°C to 620°C. In the range from 150°C to glass transition temperature(T_g), the electrical conductivities of glass samples had a tendency to be proportion with temperature. The glasses of containing over 7.5 wt% CaO showed lower conductivities than the glasses of containing 0 and 5 wt% CaO because two kinds of alkali ions(Na⁺, Ca²⁺) were obstructed each other. On the other hand, in the range from T_g to 620°C, the electrical conductivity of glasses(7.5≤x≤12.5) was unstable and decreased in some region. From XRD results, the Na₄Ca(SiO₃)₃ phase were observed in these glasses. This means the alkali ions didn't behave as carrier, it seems that this caused the conductivities decrease. In case of glass of containing 15 wt% CaO, any crystal phase were not observed. This means the alkali ions behaved as carrier, it consequently seems the conductivity increased.

Key words SiO₂-Na₂O-CaO glass, Conductivity, Crystallization, High and/or Low Temperature Region, Na₄Ca(SiO₃)₃ phase.

1. 서 론

일반적으로 유리의 대부분은 절연체로서의 전기적 특성을 나타내고 있어서 애자 등 대표적인 전기절연재료로서 사용되어 왔지만, 최근에는 10⁻²ohm⁻¹cm⁻¹ 전후의 값을 갖는, 이른바 포화식염수와 동등한 정도의 초도전성 유리가 개발되었으며, 또한 고체리튬이온전지의 고체 전해질용 후보재료로서 유리의 적용가능성 검토 등 유리의 전기전도도와 관련한 폭넓은 연구가 이루어지고 있다.¹⁻³⁾ 특히 T. Minami 등⁴⁾에 의해서 Ag₂O-P₂O₅ 또는 Ag₂O-MoO₃ 산화물을 메인조성으로 하는 초도전특성의 유리를 대상으로 연구 검토된 결과로부터, 다성분계 유리의 경우 동일 조성의 결정에 비해 그 전도성이 상대적으로 양호하다는 연구결과가 얻어졌다. 그 이유로서 유리의 경우 결정에 비해 구조내의 공극이 다량 존재하고 있다는 점과, 동일조성이면서 특정성분간의 동일한 비율(예, Ag₂O/P₂O₅)의 경우에서, 캐리어이온의 농도 및 이동도가 주요한 인

자로서 작용하여, 상대적으로 더 큰 전기전도 값을 나타내게 된다고 결론하고 있다.

한편, 유리의 전기전도도는 일반적으로 $\sigma \propto \exp(-W/kT)$ 와 같이 전기전도도의 온도의존식으로 부터도 알 수 있듯이 온도증가에 따라 증가^{5,6)}한다. 특히 알칼리 함유 다성분계 유리에서는 주로 비가교산소(non bridging oxygen)와 전하균형을 유지하며 근접하고 있는 알칼리 이온이 전하운반자가 되면서 주어진 온도의 변화에 민감하게 변화한다.⁷⁾ 하지만 이와 관련한 많은 연구중에서, 반지름이 서로 다른 알칼리 이온들이 혼합되어있는 경우 두 이온은 전기전도과정에서 이동을 서로 방해하는 이른바 이중알칼리의 혼재에 따른 전기전도도 감소경향 및 원인규명 관련의 보고⁸⁻¹⁰⁾도 있으며, 또한 유리의 내부구조의 상변화 즉, 준안정 결정상의 석출 등에 따라 이온간 공극이 유발되어 동일 조성의 결정상보다 낮은 밀도를 나타낸다고 하는 흥미로운 보고 등^{11,12)}도 다수 있다. 이와 같은 기존의 연구결과들에 따르면 특정성분간의 결정상에 의한 영향도 고려해야 하며, 결정화에 따라 대체로 캐리어 성분의 이동경로가 좁아지게 되며 이로 인해 전기전도도가 낮아지는 것으로 설명되고 있다.

[†]Corresponding author

E-Mail : bkryu@pusan.ac.kr (B. K. Ryu)

이와 같이 과거의 유리의 전기전도도에 관련된 다양한 연구들로부터, 특히 유리의 내부 구조적 특징과 함께 이온의 종류와 양 그리고 외부에서 가해진 온도변화 및 이에 따른 결정화 등의 특성변화 등의 인자들이 상호 복잡하게 관련되고 있다고 이해할 수 있겠다.

본 연구에는 이미 조성 및 처리온도에 따른 내부구조 변화 및 그 특성과 관련하여 많은 연구성과¹³⁻¹⁶⁾가 이루어진바 있으며, 실용화가 선행되고 있는 SiO₂-Na₂O-CaO 3성분계 유리를 검토대상으로 하여, 우선 SiO₂-Na₂O 2성분계를 출발조성으로 하여 CaO를 SiO₂에 치환 도입함으로써 함량변화에 따른 구조변화, 결정화 유무, 또한 외부의 온도조건의 변화에 따른 전기전도도 변화경향 등 상호관계에 대해 검토하였다.

2. 실험 방법

60SiO₂-40Na₂O(wt%) base조성으로부터, Table 1 과 같이 SiO₂에 대해 CaO를 5~15 wt%까지 치환첨가한 Batch를 이용하여 유리를 제조하였다. 유리제조용 원료로는 시약급 SiO₂, Na₂CO₃, CaO 등을 사용하였으며, 승온 시 650°C전후에서 30분간 탈탄산처리 후 1300°C의 목표온도에서 100cc의 Pt-Rh도가니를 이용하여 1시간동안 용융하였다. 균질하게 용융된 용액은 디스크 형상의 벌크시편을 얻기 위해 그라파이트재질의 몰드에 부어 상온에서 급랭하였으며, 이후 500°C의 온도에서 30분간 어닐링처리하였다.

후열처리 한 시편을 적당한 크기로 자른 뒤 양면에 알루미늄전극을 사용하여 전기전도도측정용 시편을 준비하였다. $\sigma = (L/A)(1/r)$ 로부터 전도도 값을 구하였는데, 계산하기 위해 각 시편의 두께와 전극의 면적을 측정하였으며,¹⁷⁾ 준비된 시편은 진공 가열부(Image type furnace)와 전류전압 계측부가 일체화된 가열측정장치(장치명; TER2000(Ulvac Sinku Riko))를 사용하였으며, 석영튜브 내에 장착된 시료의 양단에 직류전압을 부가하면서, 60°C/min, ~620°C까지의 온도범위에 걸쳐 실시간 측정하였다.

열처리 조건결정 및 열간의 재료특성의 변화에 대한 정보를 얻기 위해 제조된 유리를 분쇄하여 400 mesh 전통한 소정량의 유리미분과 동량의 표준물질 즉, 열간 물리

화학적 변화에 있어서 매우 안정한 α -Al₂O₃을 충전한 백금셀을 DTG-60H(Shimadzu)에 장착한 후 10°C/min의 승온속도로 1000°C까지 측정하였다.

Miniflex(Rigaku)의 X-ray(측정조건; Cu/30 kV/15 mA)을 이용하여, XRD를 측정하였다. 분말용 고정대(holder)에 상기의 DTA측정에 사용했던 것과 동일한 원료미분을 충전시킨 후, 20~80°의 스캔범위를 설정하고, 유리형성 및 결정화여부 등에 대해서 확인하였다.

제조된 유리벌크로부터 가로, 세로 1 cm의 육면체 형상으로 컷팅한 후, 3 mm 두께로 양면을 CeO₂를 이용하여 표면을 경면처리하였다. 측정과장은 300~700nm로 설정하였으며, 8453 UV-visible Spectroscopy system(Agilent Technologies)를 사용하여 흡수도를 측정하였다. 또한 조성 및 다양한 열이력을 갖는 유리시편들에 대한 조성 및 구조의 변화에 대한 정량, 정성적 이해를 위해 각 유리시편의 밀도를 측정하였는데, 각 유리의 무게를 측정 후, Accupyc1330(micromeritics Co.)를 이용하여 실측하였다. 결과값은 3회 측정 후 평균값을 구하여 표준오차와 함께 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

전기전도도는 다음 식 (1), (2)에서와 같이 $f(W, T)$ 의 함수로써 나타난다.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-W/kT) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$W = W_p + W_d \quad \dots\dots\dots (2)$$

여기서, W 는 활성화에너지이며, W_p 는 polaron binding energy이고, W_d 는 disorder energy라 하며, T 는 온도, k 는 플랑크상수를 나타낸다.⁵⁾

주지하고 있는 바와 같이, 일반적으로 유리에서의 전기전도의 메카니즘은 주로 비가교산소와 연결되어 있는 알칼리이온 및 알칼리토륨이온의 이동 즉, 이온전도에 의해 설명이 용이하다.^{14,18)} 다시 말하면, Na-O와 Ca-O의 결합력(W_p)에 해당하는 에너지와 전하캐리어로서 거동하기 위한 이동에너지(W_d)가 동시에 작용하고 있다는 것이다. 외부에너지인 온도가 증가함에 따라 이온의 진동이 일어나게 되며, W_p 는 감소하게 되고, W_d 는 증가하게 되

Table 1. Glass composition (wt%).

Glass Number	SiO ₂	Na ₂ O	CaO
No. 0	60	40	0
No. 1	55	40	5
No. 2	52.5	40	7.5
No. 3	50	40	10
No. 4	47.5	40	12.5
No. 5	45	40	15

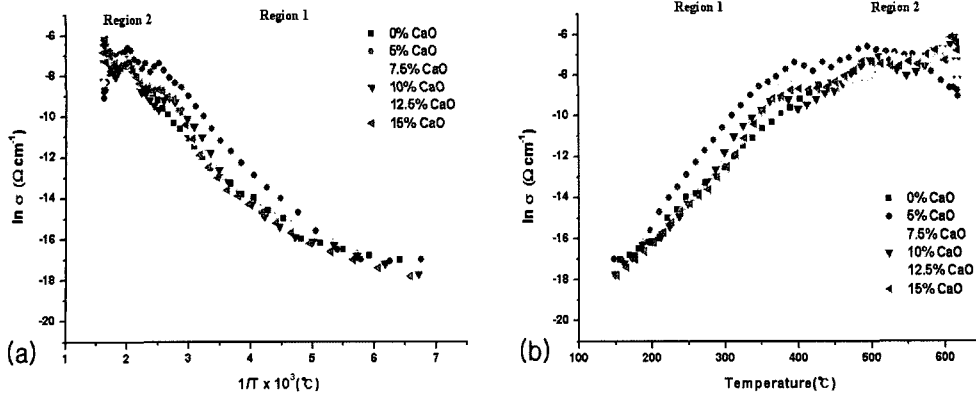


Fig. 1. Effect of different glass compositions and temperature on the σ ; (a) Arrhenius plot (b) $\ln \sigma$ vs T plot.

며, 이에 대한 실험적 검증은 N. Soga 등^{5,19)} 다수의 연구결과에서도 잘 설명하고 있다. 연구에 따르면 온도가 증가함에 따라 $\ln \sigma - 1/T$ 그래프에서 기울기가 증가하며, 식(1)로부터 기울기는 활성화에너지를 의미하므로 전체 활성화에너지는 증가한다는 것을 알 수 있으며, 이는 온도에 따라 W_d 가 더 크게 증가한다는 것을 의미한다.

유리의 온도와 전기전도도의 관계그래프를 Fig. 1에 나타내었다. 온도영역 1(T_g 이하)과 온도영역 2(T_g 이상)에서의 전기전도도는 모두 온도에 비례하는 결과를 나타내고 있다. 하지만, 온도가 증가함에 따라 T_g 근처에서부터 전기전도도 증가기울기의 큰 감소를 보인다. 이는 T_g 이하의 온도에서는 온도가 W_p 와 W_d 에 미치는 영향이 적어 전기전도도는 온도의 단일변수에 의존하지만, T_g 이상의 온도에서는 이온전동의 증가에 따라 W_d 가 증가하여 활성화에너지가 크게 증가하기 때문으로 생각된다.

Fig. 1의 온도영역 1(T_g 이하)에서의 전기전도도는 5 wt% CaO함유유리가 0 wt% 경우 및 7.5~15 wt% 경우에 비해 가장 높게 나타났으며, 7.5~15 wt%의 함유유리는 CaO 무함유 유리보다 낮은 값을 나타내었다.

이와 같이 CaO함유 유무 또는 함유량에 따른 전기전도도의 특이변화에 대한 설명이 필요하다. 먼저, 5 wt% CaO함유유리가 0 wt% 경우에 비해 높은 전기전도도를 나타내는 것에 대해서 Eldin 등²⁰⁾에 따르면, CaO가 소량 도입되었을 때 전기전도도가 증가하며 이것은 Ca^{2+} 이온이 비가교산소를 이어주는 가교역할자리에 위치하여, Na^+ 이온이 비가교산소의 영향을 적게 받게 함으로써 Na^+ 이온의 이동을 용이하게 하기 때문이라고 설명한 바 있다.

한편, 5 wt% CaO함유유리보다 7.5~15wt%로 함유량이 증가함에 따른 전기전도도감소경향에 대해서는, S. N. Salman²¹⁾등의 논문에서 따르면, Ca^{2+} 와 Na^+ 의 이종 알칼리이온의 혼재효과 때문으로 설명된다. 즉, 두 이온은 산소이온과 결합되어 있으며, 이때 Na-O의 결합강도가 Ca-O의 결합강도보다 상대적으로 낮기 때문에 이온전도도에서는 Na^+ 이온이 주 전하운반자의 역할을 하게 된다. 이때

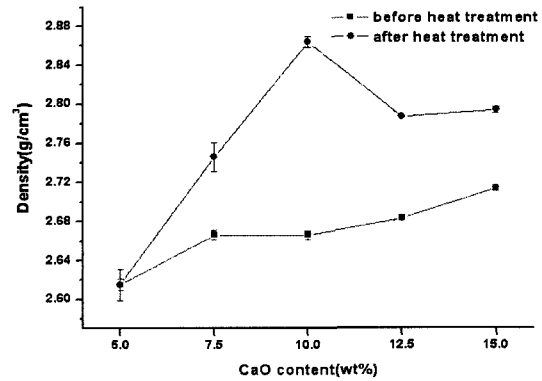


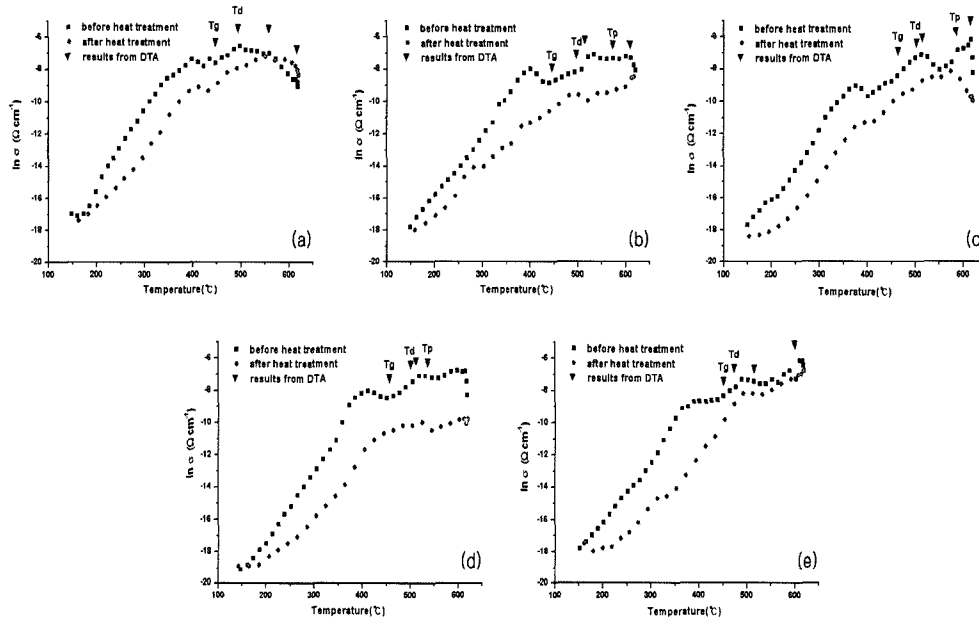
Fig. 2. Densities of glass samples before and after heat treatment.

Na^+ 의 이동경로에 Ca^{2+} 이온이 존재하게 되면 방해요소로 작용하여 캐리어 이온의 이동도가 낮아지며, 그 결과로서 전기전도도가 낮아지게 된다고 설명하고 있다. 이러한 설명에 대한 실험적 근거중 하나로서 CaO첨가량의 변화에 따른 밀도측정결과를 제시하였다. Fig. 2의 밀도측정결과로부터 CaO의 함량에 따라 밀도는 증가하는데, 이는 증발 등의 조성적 질량손실이 추가적으로 거의 일어나지 않는 각 시편들에 대해서 부피의 감소가 일어나는 과정과 이와 직접 관련된 결과로서, 구체적으로 이온간 공극의 부피 감소에 따른 밀도증가를 의미하며 그 결과 Na^+ 의 경로가 감소된다는 추측에 대한 뒷받침이 될 수 있다.

Fig. 1의 온도영역 2(T_g 이상)에서는 전기전도도 값이 증감을 반복하는 다소 불안정한 경향을 보이는데, 이는 유리내부의 구조적인 문제에 기인하고 있는 것으로 생각된다. Table 2의 DTA분석결과로부터, 각각의 유리에서는 많은 변곡 점(또는 온도)이 발견되었다. 각각의 유리시편에 대하여 DTA에서 발견된 변곡 온도에서의 전기전도도의 변화를 Fig. 3에 나타내었으며, 변곡 온도에서 전기전도도의 기울기 변화가 일어난다는 것을 알 수 있다. 특히, 7.5~12.5 wt% CaO 함유유리에 대한 DTA결과는

Table 2. Results of differential thermal analysis (DTA).

Glass Number	T _g (°C)	T _d (°C)	T _c <T(°C)	T _p (°C)	T<T _c (°C)
No. 1	431.67	480.80	565.45	-	615.82
No. 2	446.40	490.05	524.40	578.96	619.23
No. 3	457.29	492.56	503.78	565.07	608.87
No. 4	450.44	494.01	497.06	533.18	600.86
No. 5	451.73	479.46	515.57	-	600.73

**Fig. 3.** Electrical conductivity of before and after heat treatment of (a) 5 wt%, (b) 7.5 wt% (c) 10 wt% (d) 12.5 wt% (e) 15 wt% CaO included glass samples.

620°C이하에서 결정화온도영역이 존재한다는 것을 보여 주고 있는데, 이는 전기전도도를 측정하는 동안 유리내부에서 이온들의 이동에 의한 결정화가 이루어 졌다는 것으로 추정할 수 있다. 이러한 추정을 실험적으로 확인하기 위해, 즉, 결정상의 정출여부를 알아보기 위하여 620°C의 온도에서 1시간 30분 동안 결정화 열처리를 하였다. 열처리 후 얻어진 각 시편에 대해 XRD측정한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 결정화는 7.5~12.5 wt% CaO함유유리에서 일어났으며, XRD측정결과 주 결정상은 Na₄Ca(SiO₃)₃으로 분석되었으나, 일부 불안정한 미확인 결정상들이 관찰되기도 하였다.

결정화된 유리의 전기전도도를 Fig. 3에서 나타내었으며, 이 결과는 결정화된 유리의 전기전도도가 결정화 전 유리의 전기전도도보다 상대적으로 낮다는 것을 보여주고 있다. 이는 비록 다른 산화물계를 검토대상으로 하였지만, T. Minami 등⁴⁾의 연구결과와 유사한 결과 및 결론을 나타내고 있다고 할 수 있겠다. 즉, T. Minami 등에 따르면 유리의 경우 결정에 비해 구조내의 공극이 다량 존재하고 있다는 점과 특정 성분간의 동일한 비율의

경우에서, 캐리어이온의 농도 및 이동도가 주요한 인자로서 작용하여 상대적으로 더 큰 전기전도 값을 나타내게 된다고 하겠다.

7.5~12.5 wt% CaO 함유유리에서는, 전기전도는 주로 비가교산소와 연결되어 있는 알칼리이온 및 알칼리토륨이온의 이동과 밀접하게 관련되고 있다. 모든 실험시편에 대해 열처리 후 밀한 구조가 되어가는 실험적 결과(Fig. 2 참조)와 함께 이러한 밀도증가가 유리의 전기전도 매개체인 알칼리 이온의 이동을 방해하는 직접적인 원인이 되어 전기전도도가 감소한다고 할 수 있다. 또한 동조성의 유리의 경우에서도 일반적인 유리의 전기전도 특성과 같이, 알칼리 이온의 농도에 따라 직접적으로 영향을 받고 있다. 따라서 결정화온도영역에서 Na₄Ca(SiO₃)₃의 결정상을 형성하는 과정에서, 알칼리 이온들이 결정격자 내에 구속되며, 그 결과 전기전도에 직접 기여하는 전하운반자의 농도감소에 따라 전기전도도 값이 감소한다고 할 수 있다.

15% CaO함유조성의 유리에 대한 DTA측정결과(Table 2. 참조), XRD측정결과(Fig. 4 참조)및 UV-vis 관찰결과

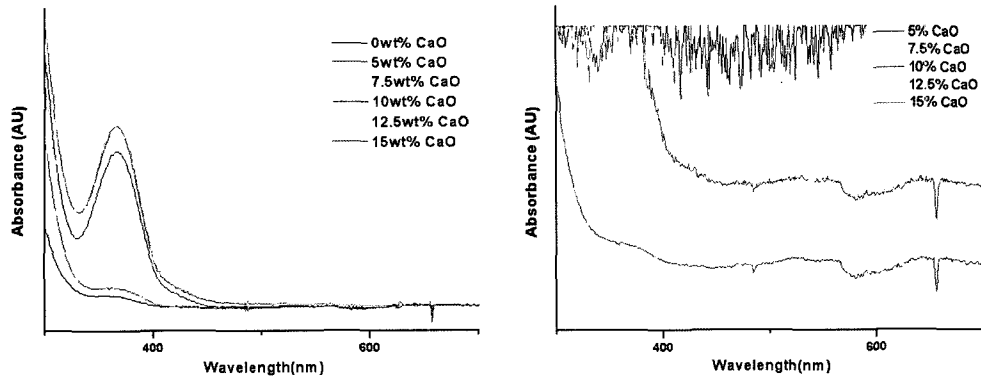


Fig. 5. Absorbance of (a) before (b) after heat treatment of glass samples.

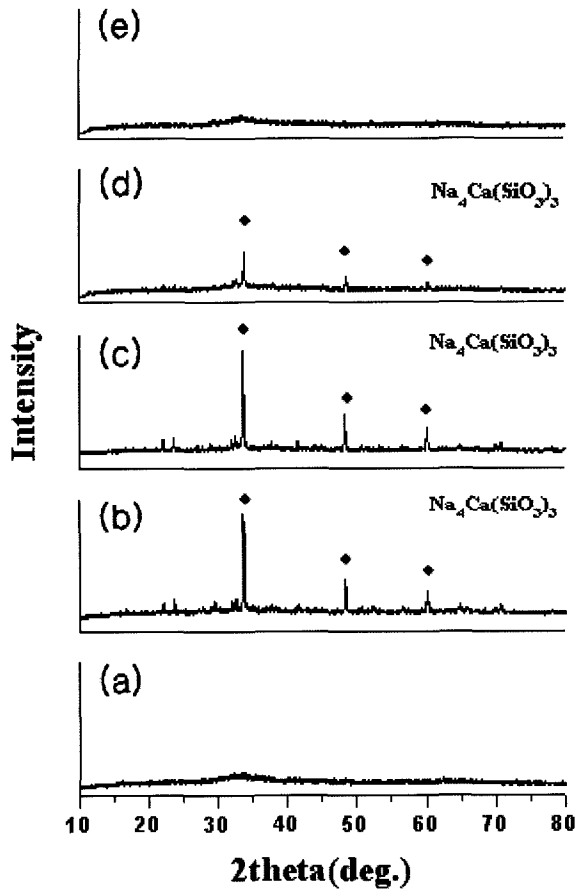


Fig. 4. X-ray diffraction results of (a) 5 wt%, (b) 7.5 wt% (c) 10 wt% (d) 12.5 wt% (e) 15 wt% CaO included glass samples after heat treatment for crystallization.

(Fig. 5 참조) 등으로 부터, 열처리에 따른 결정화는 거의 일어나지 않음을 알 수 있다. 이를 통해 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 에 15 wt% CaO함유 유리계에서 이 조성은 620°C 이하의 온도에서는 결정화 영역밖에 존재한다는 것을 알 수 있다. 특히 동 조성의 유리는 결정화열처리 후에도 모유리와 동일한 수준의 투명도를 나타내고 있었다. 이는 620°C 의 온

도에서도 Ca^{2+} 및 Na^+ 이온들의 기여에 의한 특정상으로의 결정화가 일어나지 않았고, 전하운반자로서 기능하는 이온농도의 감소없이, 전기전도에 기여하는 전하운반자의 역할을 충분히 다하고 있다는 것을 간접적으로 예측가능하게 하며, 620°C 에서 전기전도도가 가장 높게 나타나는 것은 온도의 증가에 따른 전하운반자의 밀도증가와 함께 그들의 이동도에의 기여에 의한 것이라고 생각된다.

4. 결 론

$\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ 3성분계 유리를 검토대상으로 하여, CaO를~15 wt%까지 SiO_2 에 대해 치환 도입함으로써 함량변화에 따른 구조변화, 결정화 유무, 또한 외부의 온도조건의 변화에 따른 전기전도도 변화경향 등 상호관계 등을 검토규명하기 위해 유리제조에서 부터 각종 특성 평가에 이르기까지 기초적인 실험 및 이론 검증을 수행하였으며 다음과 같은 몇 가지 유의의의 결과들을 확인할 수 있었다.

1. T_g 이하의 온도에서의 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ 에 대한 전기전도도는 7.5~15 wt% CaO함유유리의 경우 알칼리이온 혼재효과와 밀도증가에 따라 전기전도도가 감소하였으나, 5 wt% CaO함유유리의 경우에는 Ca^{2+} 이온이 비가교산소를 이어주는 가교역할자리에 위치하여 Na^+ 이온이 비가교산소에 의한 영향을 적게 받게 함으로써 전기전도도가 증가하였다.

2. T_g 이상의 온도에서 7.5~12.5 wt% CaO 함유유리의 전기전도도는 증감을 반복하는 불한정한 경향을 보이는 데, 특히 전기전도도의 감소는 결정화온도영역에서 $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{SiO}_3)_3$ 결정상의 생성, 성장에 따른 결과임을 알 수 있었다.

3. 15 wt% CaO 함유유리의 경우 T_g 온도 이상에서도 지속적인 전기전도도의 증가를 보여주었는데 이것은 620°C 이하의 온도에서 결정화가 일어나지 않았기 때문에 다량

의 Ca²⁺ 및 Na⁺이온이 전하운반자로 자유롭게 거동할 수 있었기 때문이라고 생각된다.

감사의 글

“This work was supported for two years by Pusan National University Research Grant and”

참 고 문 헌

1. A. V. Deshpande, V. K. Deshpande, *Solid State Ionics*, **177**, 2747-2751 (2006).
2. R. S. Gedam, V. K. dechpande, *Solid State Ionics* **177**, 2589-2592 (2006).
3. K. I. Cho, S. H. Lee, D. W. Shin and Y. K. Sun, *Electrochimica Acta* **52**, 1576-1581 (2006).
4. T. Minami, *Miraisangyoukijutsu*, Vol.III, p.444, Kagakukijustukouhouzaidan, Japan, (1982)
5. H. Nasu, K. Hirao and N. Soga, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** (4), c-63, (1981).
6. N. A. Elalaily, Ph. D. Thesis, Dept. chemical Engineering, University, Faculty of Engineering, Cairo, Egypt (1991).
7. I. F. Kelly, T. F. cordaro and M. Tomazawa, *J. Non-Cryst. Solids* **41**, 47 (1980).
8. X. Fang, C. S. Ray, G. K. Marasinghe and D. E. Day, *J. Non-Cryst. Solids* **263-264**, 293-298 (2000).
9. S. Ghosh, A. Ghosh, *Solid State Ionics*, **149**, 67-72 (2002).
10. A. R. Kulkarni, P. Lunkenheimer and A. Loidl, *Materials Chem. Phys.*, **63**, 93-97 (2000).
11. P. Alizadeh, M. Yousefi, B. E. Yekta, N. Ghafoorian and F. Molaie, *Ceramics International*, **33**, 767-771 (2007).
12. G. H. Chen, X. Y. Liu, *J. Alloys and Compounds*, **431**, 282-286 (2007).
13. T. Sakai, M. Eguchi and K. Takizawa, *J. Non-Cryst. Solids*, **185**, 159-162 (1995).
14. M. Schwartz, J.D. Mackenzie, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York 12181
15. E. Verne, E. Bona, *J. Mater. Sci.*, **36**, 2801-2807 (2001).
16. B. G. Montoya, L. M. Torres-Martinez, P. Quintana and J. Ibarra, *J. Non-Cryst. Solids*, **329**, 22-26 (2003).
17. M. S. Meikheil, A. I. Gohar, and A. A. Megahed, *J. Phys. D., Appl. Phys.*, **26**, 1-5 (1993).
18. D. K. Kim, C. Y. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33**(4), 385-390, (1996).
19. S. W. Martin, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(6), 438-45 (1988).
20. F. M. Ezz Eldin, N. A. El Alaily, *Materials Chem. Phys.*, **52**, 175-179 (1998).
21. S. N. Salman, H. A. El-Batal, *J. Non-Cryst. Solids*, **168**, 179-185 (1994).