

산화물유리에서의 Na<sup>+</sup>이온과 Ag<sup>+</sup>이온 교환에 따른  
전기전도도 변화에 관한 연구

Electrical Conductivity in oxide glasses subjected to  
a sodium ↔ silver ion-exchange treatment

한준수 \*, 강원호, 단국대학교 재료공학과  
, 이효경 , 과학교육과\*

Joon-Soo Han \*, Won-Ho Kang Dept. of Materials Science and Engineering,  
Hyo-Kyoung Lee, Dept. of Science Education, Dankook University

요 약

Na<sub>2</sub>O함량 20, 25, 30mol% 변화를 준 Na<sub>2</sub>O-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 유리를 제조하여 AgNO<sub>3</sub> 용융염에 각각 0, 24, 36, 48시간동안 이온교환처리를 행한후 시편의 전기적 특성을 분석하였다. 이온교환처리된 유리의 저항값과 활성화에너지값이 이온교환처리 되지 않은 모유리보다 낮았다. Na<sub>2</sub>O의 함량이 증가할수록, 이온교환시간이 증가할수록 전기전도도는 증가하였다. 본 실험에서는 Na<sub>2</sub>O 함량30mol%의 유리를 48시간 이온교환시킨후의 시료의 전기전도도가 제일 좋았으며 200℃에서의 전기전도도는 1.78×10<sup>-4</sup>S/Cm이었다.

ABSTRACT

Bulk glasses in the system Na<sub>2</sub>O-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> containing 20 to 30mol% sodium have been subjected to a sodium ↔ silver ion-exchange reaction for 0, 24, 36, 48 hr were analysed by electrical characterization. Ion-exchanged glasses exhibit resistivity and 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 1.78×10<sup>-4</sup>S/Cm at 200℃ which contains 30mol% sodium and subjects ion-exchange reaction for 48hr.

## 1. 서론

1980년대 이후에 결정계의 이온전도체보다 유리계의 이온전도체에서 보다 큰 이온 전도성을 갖는 물질들이 발견된 이후 최근까지 유리 전해질 (Glass electrolytes)에 대한 많은 연구결과가 발표 되었다. 대부분 연구되어 온 고이온전도성 유리계에서 큰 이동을 갖는 이온중에서 대표적인 이온은  $Ag^+$ 와  $Li^+$ 로써 유리계에서의 함유량은 40-70mol% 였다(그림1.2참조). 이들 은(silver) 함유유리는 낮은 용융점(melting point)과 매우 적은 사면체 규산염구조(silicon-oxygen tetrahedral framework structure)를 가지고 있다. 그러므로 유리용융조작시 많은양의 집중된 산화은(silver oxide)이 사용되어진다면 용융유리중에는 금속은덩치(metallic silver agglomerates)가 밖으로 침전되어지는 이유가 되어진다. 이에 연구되어진 방법이 규산염유리(silicate glass)에서 유리전이온도 이하에서 은이온(silver ion)과 알칼리이온과의 이온교환반응(ion exchange reaction)에 의해 이온전도성 유리의 제조방법으로 은이온의 유리조성내에서의 큰 침전현상을 피하게 되었다. 산화물 유리계내에서의 sodium ion과 silver ion의 교환확산(interdiffusion)기구에 대한 연구는 silver ion의 자체확산(self-diffusion)의 활성화 에너지(activation energy)값과 산화물 유리계내에서의 sodium ion과 silver ion의 교환확산비의 기준치(interdiffusion coefficient values) 만큼 작다고 판단되어짐으로써 가능하다.

본 실험에서는  $Na_2O-CaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ 계 유리를 기본 조성으로 하여 Na첨가량의 변화를 주어 모유리를 제조한후  $AgNO_3$ 용융염에 시편을 넣어  $Ag^+$ 이온과  $Na^+$ 이온과의 이온교환반응(ion-exchange reaction)에 의해  $Ag^+$ 를 함유한 유리시편

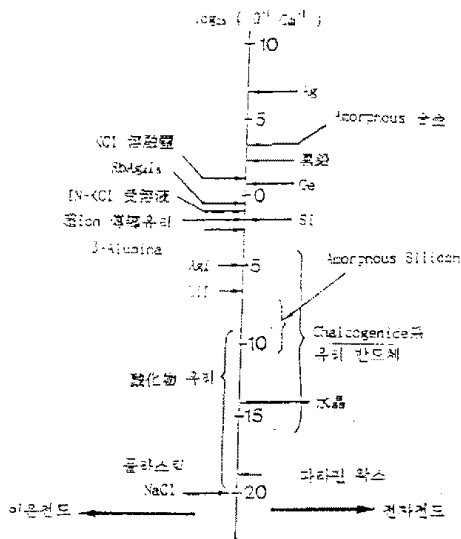


Fig 1 여러물질의 전도도 비교

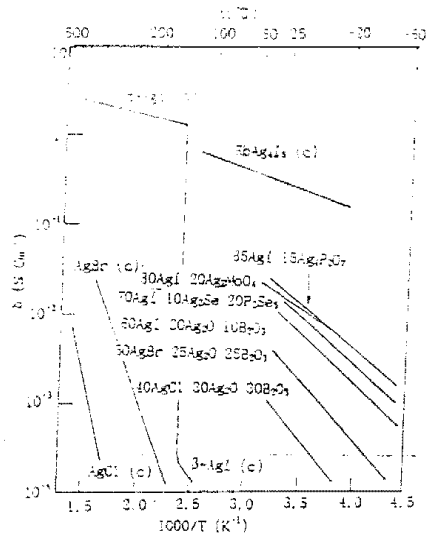


Fig 2  $Ag^+$  Ion Conductive Glass

을 제조하였다. 용융염의 온도를 고정하고 이온교환 처리시간의 변화를 주어, 이온교환시간의 변화에 따른  $Ag^+$ 이온이 모유리에 침투되는 변화를 분석하고 각 시편의 전기전도도를 측정하여  $Ag^+$ 이온의  $Na^+$ 이온과의 교환에 따른 산화물 유리에서의 전기전도성의 변화를 보았다.

## 2. 실험방법

그림3은 실험방법에 대한 flow chart이다. 유리 조성표는 표1과 같다. 유리조성은  $Na_2O-CaO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ 계로 sodium의 함유량을 20, 25, 30mol%로 변화를 주었다. 유리제조원료는 일급시약급의 Si

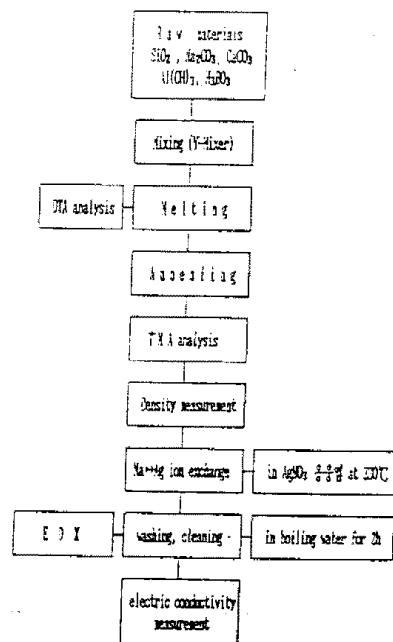


Fig 3 Flow Chart of Experimental Procedure

Table 1 The Basic Composition of Sample

Sample NO.	[wt%]		
	S - 1	S - 2	S - 3
Na <sub>2</sub> O	20	25	30
CaO	13	13	12
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.0	4.0	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.0	3.0	3.0
SiO <sub>2</sub>	60.0	55.0	53.0

O<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>를 사용하였다. 용융스케줄은 그림5에 나타낸 S2 batch의 DT-TG 분석을 통하여 작성하였다. 선정조성의 유리batch는 백금도가니를 사용하여 1250-1300℃에서 용융하였다. 용융물을 흑연판위에 부어 냉각시킨후 육안으로 관찰하여 유리화를 판별하였다. 제조된 유리를 550℃의 저온로에 넣어 노냉시키는 과정을 통하여 서냉처리하였다. 서냉처리한 유리는 Rigaku사의 TAS1000 TMA를 사용하여 열분석을 행하였다. 저속 다이아몬드 절단기를 사용하여 시편을 약 6×6×2mm<sup>3</sup>크기로 절단한 유리를 SiC연마제로 연마하여 이온교환용 시편을 제작하였다. 제작된 시편을 Na<sup>+</sup> ↔ Ag<sup>+</sup>이온을 교환시키기 위하여 약 330℃의 질산은 용융염이 담긴 용융염조에 다 각각 24, 36, 48시간동안 침적시켰다. (그림12) 균질한 이온교환을 위해 분당 90회로 용융염을 저어주었다. 이온교환처리후 시편표면에 묻은 잔여의 질산은을 제거하기 위하여 용융염에서 꺼낸 시편은 2시간 동안 끓는물에 처리하여 세척하였다. 세척된 시편은 EDX line scanning (HITACHI사)을 통하여 유리내에 확산된 Ag<sup>+</sup>이온을 분석하였다. 동일한 크기의 시편을 표면전도를 최소화하기 위하여 t<<D<<L조건을 충족하는 지름의 알루미늄을 증착하여 전기물성용 시료를 준비하였다. 이시료를 전기적으로 차폐된 측정셀(그림16)에 장입한후 컴퓨터로 조정되는 Hewlett Packard 4192A LF 임피던스 분석기를 사용하여 80-300℃의 1℃/1min의 비율로 온도를 변화시키면서 주파수의 함수(100Hz-13MHz)로 교류전기전도도를 측정하였다. (그림17)

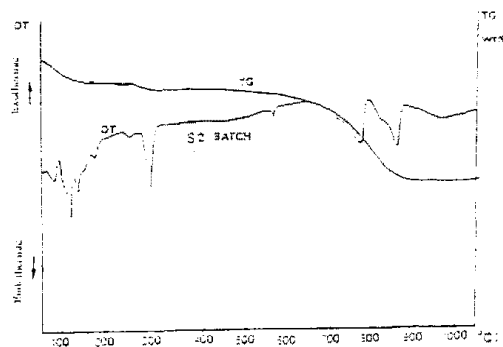


Fig5 DT-TG Curve of S-2 Batch

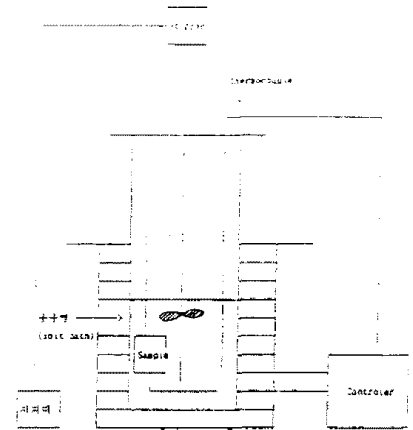


Fig12 Schematic Diagram of ion exchange apparatus

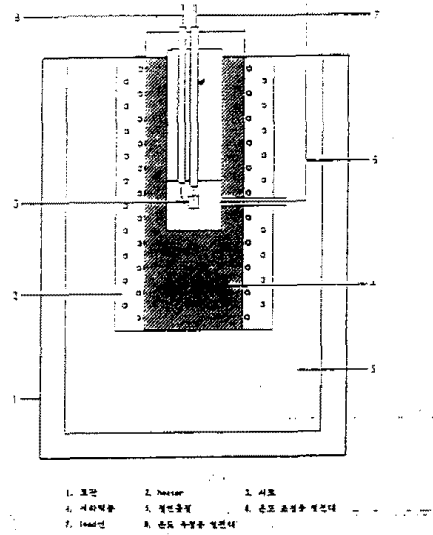


Fig16 Schematic Diagram of High Temp. Cell Equipment

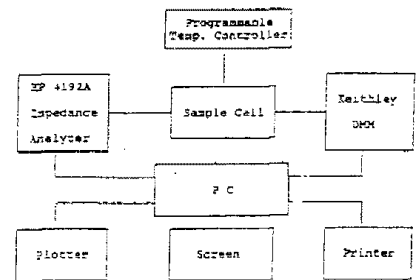


Fig17 Schematic Diagram of Electric Conductivity measurement system

### 3. 결과 및 고찰

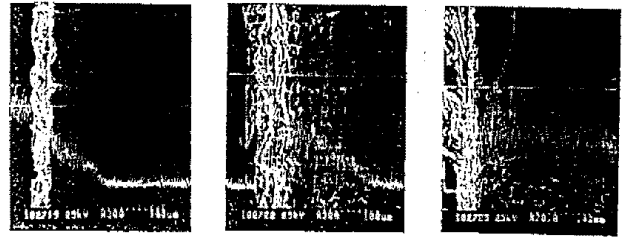
#### 3.1 모유리의 특성분석

그림6은 모유리의 열분석곡선이다. Na의 함량이 증가할수록 유리의 연화점(Ts), 전이점(Tg), 비중이 감소하였고 열팽창 계수는 증가하였다. 이는 유리내에 망목수식제로 작용하는 알칼리 금속의 함량이 증가함에 따라 망목연결구조가 깨어지

므로 구조가 개방화되기 때문인것으로 잘하는 사실이다.

### 3.2 이온교환후의 전기적 특성분석

그림 14는 동일시간(48시간)동안 이온교환한 후의 Ag EDX line Scanning 사진이다. Na의 함량이 증가할수록 이온교환에 의한 모유리내의 Ag확산이 증가함을 알수있다. 이는 유리구조내에 망목



S-1-48h S-2-48h S-3-48h

Fig.14 Ag Line Scanning EDX Photo after ion-exchanged for 48hr.

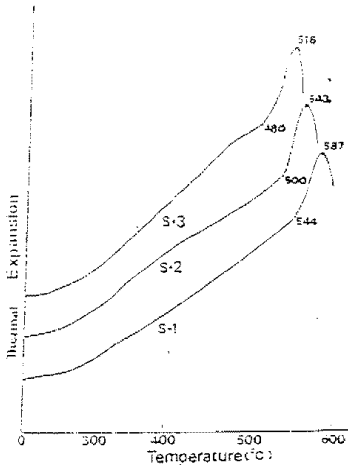


Fig6 Thermal Expansion Curve of Na<sub>2</sub>O content glasses

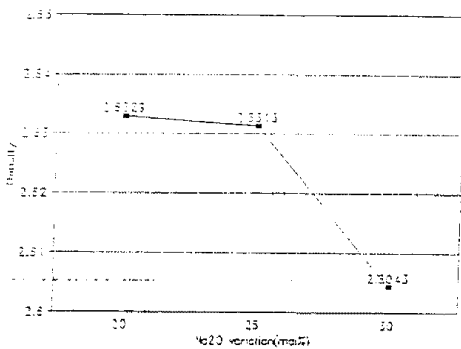


Fig10 Effect of various Na<sub>2</sub>O on Density

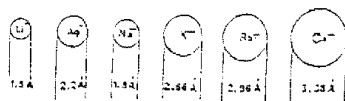
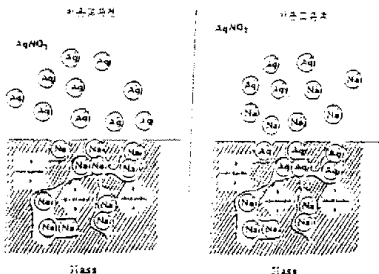


Fig11 Na<sup>+</sup>→Ag<sup>+</sup> Ion Exchange Model

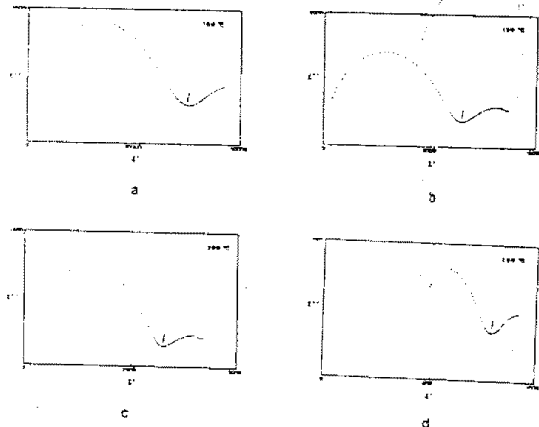


Fig18 Complex impedance in S-3 after ion-exchanged for 48hr

수식제로 작용하는 이온중 비교적 이동하기 용이한 1가의 양이온인 알칼리 금속의 함량이 증가할수록 유리표면에서의 이온교환이 더 활발하다고 볼수있다.

그림 18은 Na 함량 30mol%조성을 48시간동안 이온교환한 후의 복소임피던스 그림을 나타내고 있다. 본 그림에 나타난 화살표를 기준으로 저항값을 구하였다. 그림 19는 이온교환을 행하지 않은 모유리의 전기전도도를 나타낸 그림이다. Na함량이 증가할수록 전기전도성이 좋은 것을 볼수 있다. 그림20, 21, 22는 이온교환시간을 고정시킨 가운데 각조성의 전기전도도 변화를 나타낸것이다. 그림20은 이온교환을 24시간처리후의 시편의 전기전도도를 분석한 것으로 Na함량이 20, 25mol%인 조성은 급격한 전도도의 증가를 만나타내었지만 30mol%를 함유한 유리의 경우 약 280℃부근에서 급격한 전도도의 증가를 나타내었다. 이는 Na함량이 많은 조성일수록 Ag와의 이온교환이 증가하여 유리표면내에 Ag<sup>+</sup>이온의 분포가 확대된 것을 나타낸다고 볼수 있다. 그림 21은 36시간동안 이온교환후의 전기전도도값을 나타낸 그림이다. Na함량이 25mol%인 조성외에는 230-260℃부근에서 급격한 전도도의 증가를 나타내고 있다. 이는 유리내에 확산된 은이온이 이온전도성의 기구를 유지하다가 온도에 변화에 따라 전도기구 자체가 바뀌는 현상을 나타낸다고 볼수있다. Na 25mol%함유유리의 경우 그 증가의 폭이 그리크지 않지만 역시 나타나고 있다고 볼수 있다. 그림 22는 48시간동안 이온교환후의 전기전도도를 나타

내고 있다. 역시 동일한 온도대에서 급격한 전도도의 증가를 나타내고 있다. 이온교환시간이 증가함에 따라 전기전도도가 증가하는데 주목되는 것은 Na함량이 20, 25% 조성에서의 전도도의 증가는 그리 큰 변화를 나타내지 않으나 30mol% 함유 유리조성의 경우 이온교환시간 증가에 따라 전기전도도가 증가하는 양상이 뚜렷함을 볼수있다. 이로써 Na30mol% 유리조성에서 이온교환의 활성화가 훨씬 용이함을 고찰할수 있다. 그림23, 24, 25는 동일조성에서의 이온교환처리시간 변화에 따른 전기전도도 변화를 나타낸것이다. 그림23은 Na함량 20% 함유 조성유리에서의 이온교환처리 시간변화에 따른 전기전도도 변화이다. 특이한 것은 36시간, 48시간 처리한 시료가 260℃ 부근에서 급격한 전기전도도 증가를 나타내고 있는 것이다. 24시간동안 처리한 시료는 급격한 전도도 변화가 나타나지 않는것으로 보아 이 전도기구의

변화를 발휘할 만한 음이온의 확산이 안된것으로 볼수있다. 전기전도도는 이온교환처리 시간이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다. 그림24는 Na함량 25mol% 조성에서 이온교환처리 시간변화를 준것으로 역시 이온교환처리시간의 증가에 따라 전기전도도가 증가함을 알수있다. 이 조성에서 주목할점은 260℃ 부근에서 급격한 전도도의 증가를 나타내던 현상이 거의 나타나지 않는다는 것이다. 이는 유리내의 전기전도기구에 변화가 없이 일관된 현상을 나타내는 것으로 Arrhenius식에 잘 따르고 있다. 이로써 이 조성이 전도기구에 있어서 가장 안정된다고 볼수있다. 그림25는 Na 30mol% 함유 조성에서 이온교환처리시간 변화를 준것으로 잠시 주춤했던 전기전도도의 급격한 증가가 다시 나타나고 있다. 모두 고르게 처리시간에 따라서 급격한 전기전도도 증가를 나타내고 있는데 주목할 점은 이온교환처리시간의 증가에 따라 전도도의 급상승이 아주 가파르다는 것이다. 이로써 거의 220℃ 부근에서부터 급상승한 전도도 증가를 나타내는데 이는 다른 조성보다 더 낮은 온도에서의 전도기구 변화를 나타낸다고 볼수있다. 표2는 각 조성별, 이온교환처리시간별로 측정된 전기전도도값중 200℃에서의 전기전도도와 활성화 에너지 값을 구한 것이다. 이 값을 가지고 그림26은 이온교환 시간변화에 따른 활성화 에너지 값을 비교한 것이고, 그림27은 이온교환 시간에 따른 전기전도도값의 변화를 나타냈으며, 그림28은 Na함량변화에 따른 전기전도도의 변화를 나타낸것이다. 이를 통하여 볼때 200℃에서 이온교환시간이 증가할수록 전기전도도는 증가하고 활성화에너지는 감소함을 알수있다. 또한 Na함량이 증가할수록 전기전도도가 증가함을 알수 있다.

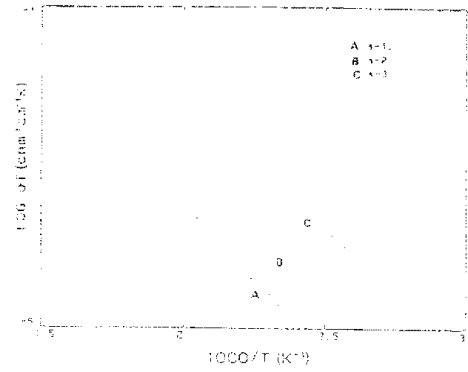


Fig.19 Arrhenius plots of the ac conductivity with sodium contents

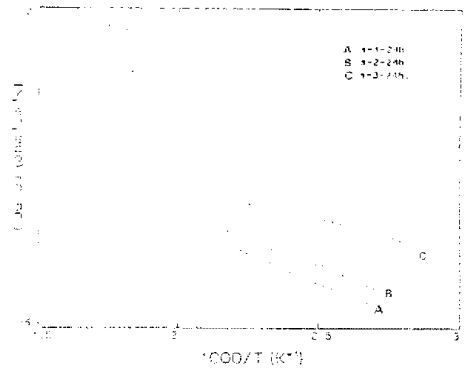


Fig.20 Arrhenius plots of the ac conductivity after Ag<sup>+</sup>-Na<sup>+</sup> ion-exchanged for 24hr.

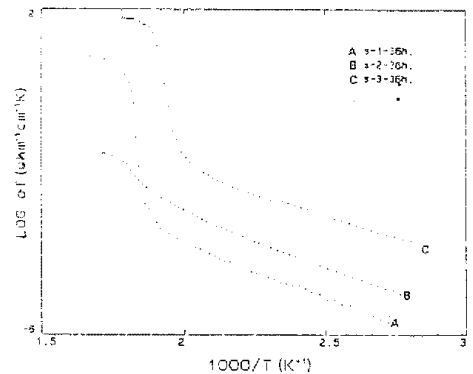


Fig.21 Arrhenius plots of the ac conductivity after Ag<sup>+</sup>-Na<sup>+</sup> ion-exchanged for 36hr.

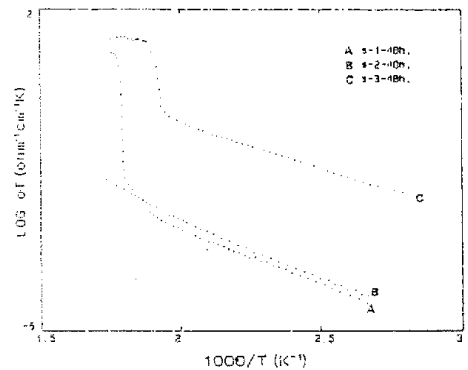


Fig.22 Arrhenius plots of the ac conductivity after Ag<sup>+</sup>-Na<sup>+</sup> ion-exchanged for 48hr.

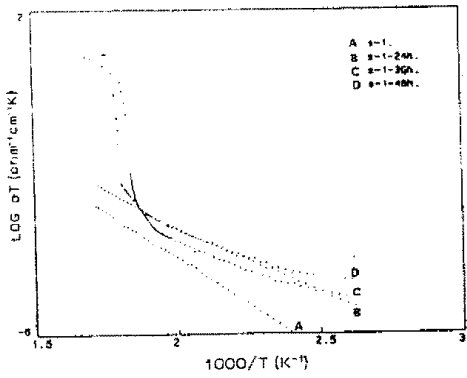


Fig 23 Arrhenius plots of the dc conductivity with variation of ion-exchanging time in S-1

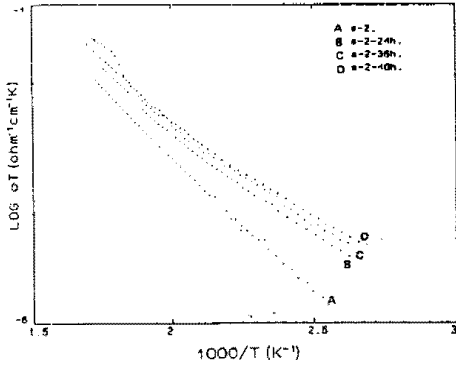


Fig 24 Arrhenius plots of the ac conductivity with variation of ion-exchanging time in S-2

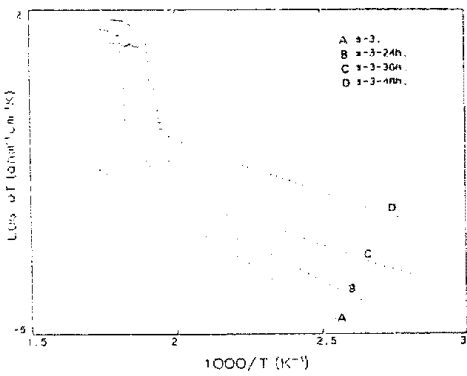


Fig 25 Arrhenius plots of the ac conductivity with variation of ion-exchanging time in S-3

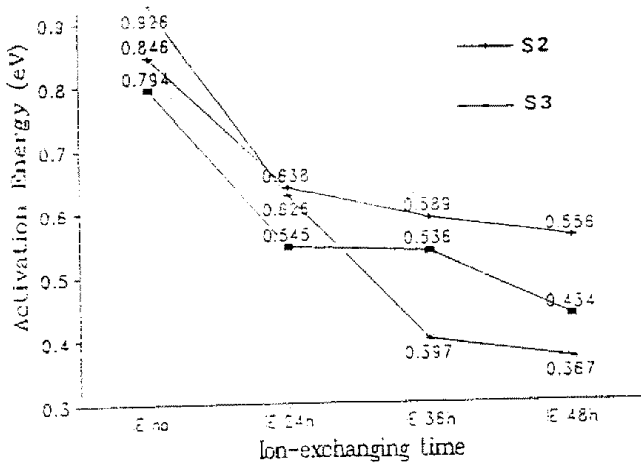


Fig 26 Variation of activation energy by ion-exchanging time

Table 2 Variation of electric conductivity at 200°C and activation energy.

Sample No.	Conductivity (Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ) at 200°C	Activation Energy (eV)
S-1	0.97 E -4	0.794
S-1-24h	0.424 E -6	0.545
S-1-36h	0.229 E -6	0.536
S-1-48h	0.447 E -6	0.434
S-2	0.253 E -6	0.846
S-2-24h	0.906 E -6	0.638
S-2-36h	0.126 E -5	0.589
S-2-48h	0.132 E -5	0.556
S-3	0.259 E -5	0.926
S-3-24h	0.56 E -5	0.626
S-3-36h	0.14 E -4	0.397
S-3-48h	0.178 E -3	0.367

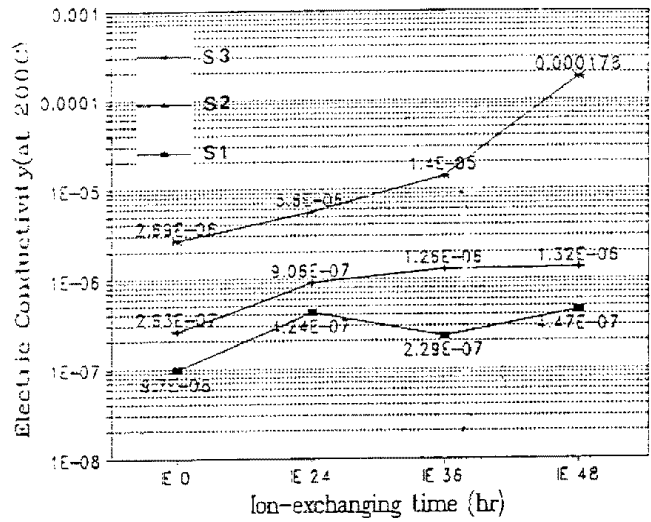


Fig 27 Variation of electric conductivity by Ion-exchanging time

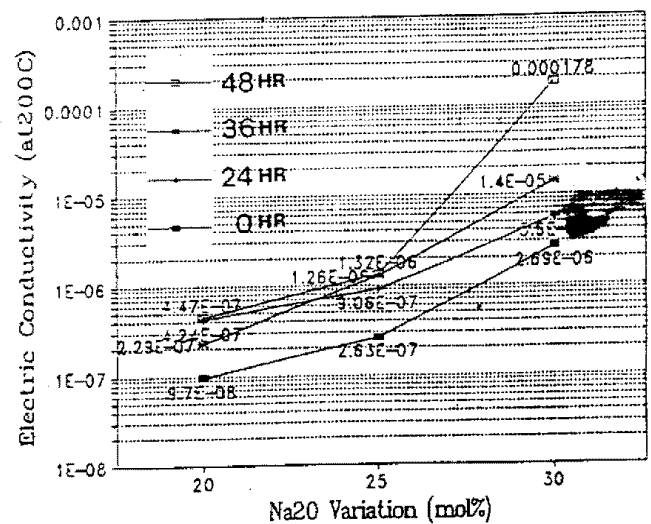


Fig 28 Effect of Na<sub>2</sub>O content on electric conductivity

#### 4. 결론

Na<sub>2</sub>O-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 유리에 Na<sub>2</sub>O 20, 25, 30mol% 함량의 변화를 주어 유리를 제조하여 AgX O<sub>3</sub>용융염에 각각 0, 24, 36, 48시간동안 이온교환을 행한후 시편의 전기적 특성을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Na<sub>2</sub>O함량과 이온교환시간의 증가에 따라 Ag의 유리내의 확산이 증가하였다.
2. Na<sup>+</sup>↔Ag<sup>+</sup>이온교환 시간의 증가에 따라 전기전도도는 증가를 나타내었으며, 활성화 에너지는 감소하였다. 따라서, 알칼리 금속의 함량과 이온교환시간의 증가에 따라 전기전도도가 증가하는 경향을 나타내었다.
3. 온도의 증가에 비례하여 전기전도도는 증가하였으며, 220-260℃에서 급격한 전기전도도의 증가를 나타내었다.
4. Na함량이 25mol%인 조성의 전기전도도가 온도에 비례하여 안정적인 증가를 나타내었다.
5. 가장 높은 전도도를 갖는 시료는 Na함량이 30 mol%의 모유리를 48시간동안 침적한것으로 전도도  $\sigma(200^{\circ}\text{C})=1.78 \times 10^{-4} \text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 이다.

9. Heinz Burscher and A.Schmidt-Ott "Enormous Enhancement of van der Waals Force between Small Silver Particles" *Physic.rev.let.* 48 (1982) p 1734-11737
10. R Dupree and M A Smithard "The electronic properties of small metal particles : The electric polarizability" *J.Phys. C:Solid State Phys.* 5 (1972) p 408-414
11. U.Kreibig "Electronic propeties of small silver particles:the optical constants and their temperature dependence" *J.Phys. F: Metal Phys.* 4 (1974) p 999-1014
12. J. D. Mackenzie "Conductivity of glasses and other amorphous solids" *Electrical Conductivity in Ceramics and Glass part B.* (Marcel Dekker, inc) 1974. p 560-614

#### REFERENCES

1. D. Ravaine "IONIC TRANSPORT PROPERTIES IN GLASS" *J.non-cryst.* 73 (1985) p 287-303.
2. D. Chakravorty and A Shrivastava "Electrical conduction in glass fibers subjected to a sodium↔silver ion-exchange treatment" *J.Phys. D:Appl. Phys.* 19 (1986) p 2185-2195
3. D. Chakravorty and P Afafsal "Electrical conductivity of ion-exchange oxide glasses containing aluminium dispersoid" *J. Mar.Sci.* 26 (1991) p 3643-3648
4. Tsutomu MINAMI "FAST ION CONDUCTING GLASSES" *J. non-cryst.* 73 (1985) p 273-284
5. R.H. Doremus "Exchange and Diffusion of Ions in Glass" *J. Phy.Chem.* vol 68,no 8 (1964) p 2212-2218.
7. D. Chakravorty and T Mathews "Conductivity enhancement in heterophase glasses after ion-exchange treatment" *J.Phys. D:Appl. Phys.* 22 (1989) p 149-153
7. H.L.Tuller, D.P. Button and D.R.Uhlmann "FAST ION TRANSPORT IN OXIDE GLASSES" *J. non-cryst.* 40 (1980) p 93-118
8. D. Chakravorty "GLASS METAL NANOCOMPOSITES -A REVIEW" *GLASSES FOR ELECTRONIC APPLICATION* (Ceramic Transiton series book)