

MgO·P₂O₅ 유리의 전기전도도에 미치는 수분의 영향

강은태 · 박용완 *

경상대학교 재료공학과

*한양대학교 무기재료공학과

(1986년 6월 19일 접수)

Effects of Water on the Electrical Conductivity of Magnesium Metaphosphate Glasses

Eun-Tae Kang and Yong-Wan Park *

Dept. of Materials Eng., Gyeong Sang University

*Dept. of Inorganic Materials Eng., Han Yang University

(Received June 19, 1986)

ABSTRACT

Electrical conductivity have been measured as function of temperature in MgO·P₂O₅ glasses containing small amounts of water. Conduction was due to the contribution of H⁺ and the mobility of protons in the glass increased linearly with increasing its concentration. The conductivity was proportional to the square of the proton concentration and the activation energy decreased linearly with increasing logarithm of the proton concentration. And σ₀ and A₀ was independent of the proton concentration but not on glass compositions.

1. 서 론

유리에 잔존하는 수분이 이온전도에 영향을 미친다는 것이 여러 연구자들^{1~10)}에 의해 알려졌다. 그 중 Hughes 등³⁾은 소오다-납-실리카계 유리에서 프로톤이 전기전도에 기여할 수 있다고 하였으며, M. Takata 등⁷⁾은 Na₂O·3SiO₂ 유리에서 혼합알칼리(mixed alkali) 효과와 유사하게 H₂O 농도에 따라 H⁺와 Na⁺ 이온의 상호작용에 의해 전도도가 좌우된다는 것을 알아냈다. 또한 Namikawa 와 Asahara⁹⁾는 바륨인산염유리에서 OH⁻로 부터 이온화하여 생긴 H⁺, 즉 프로톤이 전기운반자라고 하였다. 그리고 Abe 등¹⁰⁾은 칼슘메타인산염유리에서 전도도가 프로톤 농도의 제곱에 비례한다고 하였다.

본 연구에서는 알칼리를 함유하지 않고 수분을 함유하는 마그네슘 메타인산염유리에 대한 전기전도도를 구하여 프로톤 농도와 전도도 또는 활성화에너지 사이의 관계를 규명하여 마그네슘 메타인산염유리의 전기전도에 미치는 수분의 영향을 체계적으로 검토하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시료유리의 제조

2가금속 인산염유리의 경우 일반적으로 MO/P₂O₅ 몰비가 0.5~1.0 범위에서는 용이하게 유리화 하지만 1보다 크게됨에 따라 실험경향이 커지므로 Table 1의 몰비를 갖는 마그네슘인산염 조성을 택하였다. 각 유리체에 공통으로, 유리원료로는 MgO 원으로서 일급시약인

$Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ 를, 그리고 여기에 85%의 액상 정인산을 P_2O_5 원으로 하여 계산량을 가하였다. 이를 파이렉스 증발접시에 담아 서서히 400°C 까지 가열하고 이온도에서 3시간 유지하여 인산염의 생성반응을 충분히 진행시킴과 동시에 탈수시켜 전체를 젤상으로 고화시켰다. 이를 분쇄하여 배치를 알루미나도가니에 넣어 수화상태를 조절하기 위해 1,250 ~ 1,310°C에서 용융시간을 달리하여 용융시켰다. 용융유라는 흑연 물도 위에 유출시켜 고화시킨 후, 곧바로 600°C로 유지된 전기로에서 30분 유지시킨 다음 로냉시켰다. Table 1의 MgO/P_2O_5 몰비의 분석치는 MgO 를 칼레이트법으로 정량하고 수분을 다음의 2.2에 따라 구한 후 나머지를 P_2O_5 라고 보고 계산한 값이다.

2.2 수분함량의 측정

유리의 수분함량은 No. 1에서 No. 7까지는 적외선분광기로 측정하였으며, 그 결과는 Table 1과 같다. 저속 절단기로 지름이 약 20mm, 두께가 약 0.5mm 되게 디스크형으로 자르고, 0.3μm 알루미나 분말로 양면 연마한 시험편을 4,000 cm⁻¹에서 1,750 cm⁻¹ 범위에 걸쳐 Nicolet 5DX FT IR을 사용하여 적외선 흡수 스펙트럼을 조사하였으며, 이 스펙트럼으로부터 수분함량을 Lambert-Beer 법칙에 따라 측정하였다.

$$C = 1 / (\epsilon d) \log (T_b / T_{\infty}) \quad (1)$$

여기서 C는 수분의 함량(mol/l), ε는 몰흡광계수(1 · mol · cm⁻¹), d는 두께(cm). T_b 는 바탕선의

% 투광도이고, T_{∞} 은 흡수피크의 최소에서의 % 투광도이다. 시료중 No. 8부터 No. 11까지의 시료는 저자들이 앞서 보고한 방법과 같은 중량감소법¹¹⁾으로 수분함량을 측정하였다.

2.3 적류전기전도도의 측정

지름 20mm의 디스크를 두께 1.5mm로 0.3 μm 알루미나를 사용하여 양면 연마하여, 시료의 양면에 금을 증착하였다. 표면전도의 영향을 최소화하기 위해 시료와 전극의 판계는 다음의 판계¹²⁾를 만족하게끔 하였다.

$$t < D < < 1$$

여기서 t는 시료의 두께, D는 전극의 지름, 그리고 1은 표면전류의 경로길이이다. 적류전도도 측정은 100°C에서 200°C 까지의 온도범위에 걸쳐 외부전원을 이용한 Takeda Riken TR 8652 electrometer로 행하였다. 전도의 정상상태에 이르는 시간은 시료의 전도도와 온도에 따라 다르기 때문에, 정상상태의 값을 측정치로 취하기 위한 측정시간을 시료마다 각기 달리 하였다.

3. 결과 및 고찰

Scholze¹³⁾는 유리에 OH나 수분에 의한 3 가지의 주된 적외흡수대가 있다고 하였다. 흡수대1은 3,640 ~ 3,390 cm⁻¹, 흡수대 2는 3,000 ~ 2,600 cm⁻¹, 그리고 흡수대 3은 2,350 cm⁻¹이다. 그러나 이를 흡수대의 수는 유리의 종류에 따라 다르다. Fig. 1은 수

Table 1. DC Electrical Conductivity Data of Magnesium Phosphate Glasses

Glass No.	Glass composition		OH absorption band (cm ⁻¹)	[H ⁺] content (mol/l)	$\log \sigma$ at 423 K ($\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$)	$\log \sigma_0$	$\log A_0$	ΔH_{dc} (Kcal/mol)
	From batch	From chemical analysis						
1	1	1.06	3,200	0.12	-13.85	-1.09	-12.01	24.72
2	1	1.07	3,200	0.14	-13.78	-1.13	-12.07	24.60
3	1	1.07	3,200	0.15	-13.67	-1.11	-12.02	24.34
4	1	1.06	3,200	0.16	-13.58	-1.05	-11.99	24.29
5	1	1.04	3,200	0.18	-13.51	-1.08	-12.02	24.09
6	1	1.06	3,200	0.22	-13.33	-0.93	-12.01	23.84
7	1	1.06	3,200	0.24	-13.22	-0.93	-11.98	23.63
8	0.92	0.93	3,080	0.23	-13.17	-0.85	-11.89	23.75
9	0.88	0.88	3,130	0.20	-13.12	-0.79	-11.72	22.94
10	0.75	0.74	3,010	0.26	-12.44	-0.55	-11.27	22.69
11	0.66	0.66	2,925	0.25	-12.55	-0.61	-11.35	22.60

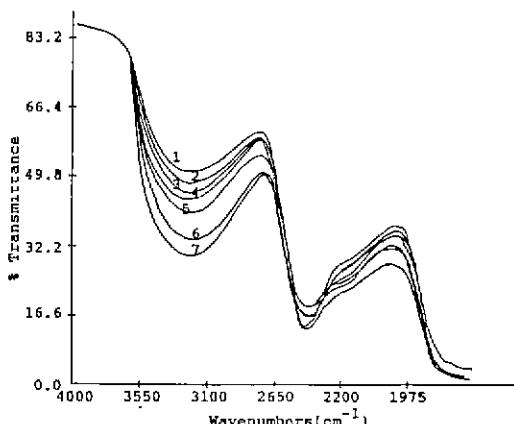


Fig. 1. IR spectra of a magnesium metaphosphate glass plate specimen. The number indicated in the figure denotes the sample number in Table 1.

분함량이 다른 마그네슘 메타인산염유리를 같은 두께로 표준화한 적외선스펙트럼을 나타내고 있다. Naruse 와 Abe의 결과¹⁴⁾처럼 3,200 cm⁻¹에서의 넓은 흡수대는 소오다-석회체 유리에서의 비가교산소원자에 대해 강한 수소결합으로 결합하는 OH군에 의한 Scholze의 흡수대 2와 같고, 2,420 cm⁻¹에서의 흡수대는 Scholze의 흡수대 3으로서 유리형성제(즉 P - O - P)에 의한 흡수대가 중첩되는 까닭에 원스펙트럼에서 용이하게 해석되지 않으며, Scholze의 흡수대 1은 나타나지 않았다.

또한 2가금속 메타인산염유리의 경우 OH는 사슬 끝에 결합되므로¹⁵⁾ 수분에 의한 단하나의 흡수대만을 갖는다. 따라서 수분의 총량을 정량하기 위해서는 나타나는 모든 흡수대의 합이 요구되나, 본 연구의 조성유리의 경우, 수분의 함량은 적외선스펙트럼의 3,200 cm⁻¹에서의 흡광도에 비례한다고 여길 수 있다. 흡광계수는 저자들이¹⁶⁾ 앞서 보고한 값인 76.9 (1 · mol · cm⁻¹)를 사용하였으며 식(1)에 의해 계산된 수분의 함량은 OH군의 파괴에 의해 방출된 수분의 함량이지 OH의 것이 아니므로 OH의 함량을 구하기 위해 2배를 해주었다. 이로부터 구한 값을 Table 1에 실었다.

Fig. 2는 수분함량이 다른 마그네슘 메타인산염 유리의 전도도의 온도특성 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보여지듯 전도도 $\log \sigma$ 와 $1/T$ 의 관계는 직선의 양상을 나타내며 적어도 측정된 온도범위내에서 특별한 이상성은 보이지 않아, 일반적으로 유리의 전기전도도와 온도의 관계를 나타내는 다음의 Arrhenius 형의 식이 사용될 수 있다.

$$\sigma = \sigma_0 \exp (-\Delta H_{dc} / RT) \quad (2)$$

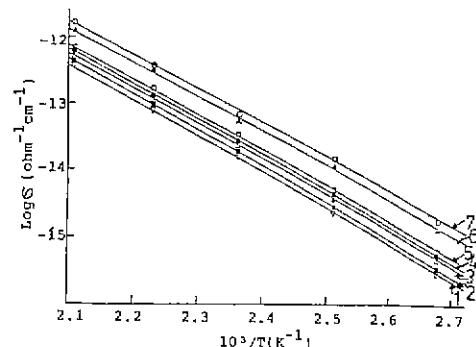


Fig. 2. Temperature dependence of dc conductivity of magnesium metaphosphate glasses. The number indicated in the figure denotes the sample number in Table 1.

여기서 σ 는 전기전도도, σ_0 는 빈도인자, ΔH_{dc} 는 적류 전기전도도의 활성화에너지, R은 가스상수, 그리고 T는 절대온도이다. 측정결과로부터 최소자승법으로 구한 ΔH_{dc} 를 Table 1에 실었다.

Fig. 3은 MgO - P₂O₅계 유리에서 MgO함량에 따른 전도도의 결과이다. Milnes 와 Isard¹⁷⁾는 PbO - SiO₂계 유리에서 수소결합에 관여하지 않는 산소이온으로 배위되는 경우보다 OH군으로 수소결합된 산소이온으로 배위될수록 Pb²⁺이온이 더욱 움직이기 쉽다고 하여 전기전도가 Pb²⁺이온에 좌우된다고 하였다. 그러나 MgO - P₂O₅계 유리에서 전하운반자가 Mg²⁺이온이고 이의 전도기구가 알칼리구산염유리의 경우와 같다고 하면, 다음의 식 (3)의 N과 μ 그 어느 것을 고찰하여도 MgO / P₂O₅의 비가 증대함에 따라 전도도는 높게된다.

$$\sigma = N e \mu \quad (3)$$

여기서 N은 단위체적당의 전하운반자의 수, e는 전하, 그리고 μ 는 이동도이다. 따라서 전도도의 조성의존성은 Fig. 3의 결과와 완전히 역의 경향을 나타내야만 한다. Drury 와 Roberts¹⁸⁾는 SiO₂유리에서 OH함량에 따라 H⁺의 확산계수가 증가함을 보였으며, Schaeffer 등¹⁹⁾은 이 결과를 사용하여 수분을 함유하는 SiO₂유리에서 전기전도는 H⁺이온에 의해 우세하게 일어난다고 하였다. 그리고 Abe¹⁶⁾는 인산염유리의 높은 전도도는 유리중에 수소결합하고 있는 프로톤때문이며 이의 이동도는 수소결합이 강할수록 즉 O - H 결합이 약할수록 크다고 하였다. Fig. 1과 Table 1에서 보아듯 MgO / P₂O₅의 비가 감소할수록 파수가 감소하므로 O - H 결합은 약해지게 되는데, 이를 Fig. 3과 조합하면 MgO - P₂O₅계 유리의 전기전도도에 기여

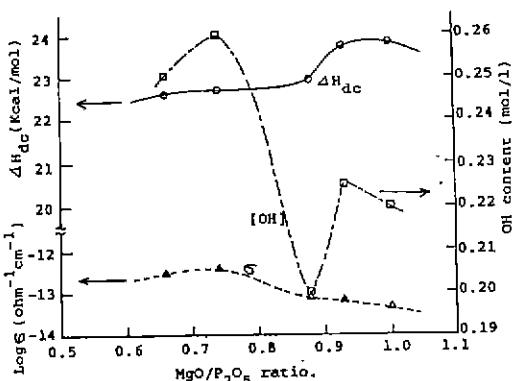


Fig. 3. Variation of conductivity, activation energy for conduction and OH content with MgO/P_2O_5 ratio.

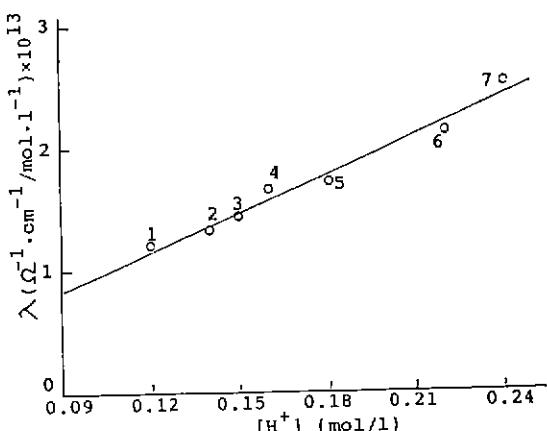


Fig. 4. Variation with proton concentration of the equivalent conductivity at 423 K of magnesium metaphosphate glasses.

하는 전하운반자는 Mg^{2+} 이온이라기 보다는 프로톤이라는 것이 타당할 것이다. 따라서 본 연구의 조성유리인 경우 전기전도와 수분합량의 관계에서 OH합량 대신에 H^+ 이온의 함량을 사용하여도 무방하리라 생각된다.

프로톤 함량이 증가하면 유리조성에 전하운반이온의 비율을 증가시키고 유리의 밀도를 변화시키므로 밀도와 프로톤 농도의 영향을 무시하기 위해 마그네슘 메타인산염유리의 등가전도도 λ (equivalent conductivity)를 구할 필요가 있으며, 그 결과는 Fig. 4에서 보는 바와 같다. 여기서 λ 는 $\sigma/[H^+]$ 로, 전도도를 리터당 프로톤 1몰의 농도로 나눈 값이다. 이 그림의 곡선은 절편이 -0.11 이고 기울기가 10.57 인 직선이므로 다음과 같은 실험식이 얻어진다.

$$\lambda \times 10^{13} = 10.57 [H^+] - 0.11 \quad (4)$$

따라서 전도도는 다음 식으로 표현된다.

$$\sigma_{423} = A_0 [H^+]^2 \quad (5)$$

여기서 σ_{423} 는 423°K 에서의 전도도이고, A_0 는 상수 ($\text{mho} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{l}^2$)이다. 이 식으로부터 마그네슘 메타인산염유리의 전도도는 프로톤 농도의 제곱에 비례함을 알 수 있으며, 식(3)과 조합하면 프로톤의 이동도가 프로톤의 농도가 증가함에 따라 적선적으로 증가함을 알 수 있다.

식(2)와 (5)를 조합하면 직류전도의 활성화에너지 ΔH_{dc} 는 다음과 같은 프로톤 농도의 의존성을 나타낸다.

$$\Delta H_{dc} = 2.303 RT (\log \sigma_0 - \log A_0 - 2 \log [H^+]) \quad (6)$$

Table 1에서 보이듯 O-H 결합에너지가 같을 때, 즉 OH흡수 진동수가 같을 때인 마그네슘 메타인산염유리의 σ_0 와 A_0 값은 프로톤 농도나 전도도에 무관하게 거의 일정하므로, 식(6)에 423°K 에서의 $\log \sigma_0$ 와 $\log A_0$ 의 평균값을 취하면 다음식이 얻어진다.

$$\Delta H_{dc} = 21.2 - 3.9 \log [H^+] \quad (7)$$

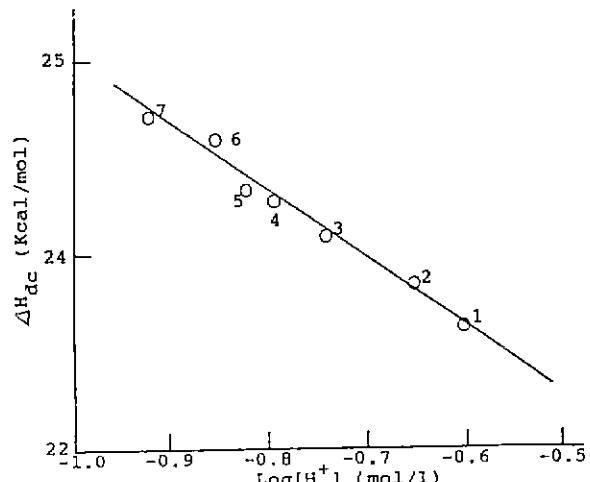


Fig. 5. Variation of activation energy for conduction of magnesium metaphosphate. The number indicated in the figure denotes sample number in table 1.

Fig. 5는 ΔH_{dc} 대 $\log [H^+]$ 의 결과도로서 절편이 21.5, 기울기 -3.53 , 그리고 상관계수가 0.99인 직선이 얻어지며 식(8)과 상당히 잘 일치함을 보이고 있다. 따라서 ΔH_{dc} 는 $\log [H^+]$ 에 따라 적선적으로 감소한다.

4. 결 론

수분을 함유하는 마그네슘 메타인산염유리의 전기전도를 프로톤 농도의 함수로 측정한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

마그네슘 인산염유리의 전기전도는 프로톤의 기여때문이며 프로톤의 이동도는 그의 농도에 따라 직선적으로 증가하여 전도도는 식(5)에서 보듯 프로톤 농도의 제곱에 비례하여 감소하고 직류전도의 활성화 에너지는 식(7)에서 보듯 프로톤의 지수농도가 증가함에 따라 직선적으로 감소하였다. 또한 σ_0 와 A_0 는 프로톤 농도에는 무관하나 유리의 조성에 따라 변하였다.

REFERENCE

1. A. E. Owen and R. W. Douglas, "Electrical Properties of Vitreous Silica", *J. Soc. Glass. Technol.*, **43**, 159 - 178 (1959).
2. J. H. Simmons, P. B. Elterman, C. J. Simmons, and R. K. Mohr, "Dielectric Relaxation in High-Silica Borosilica Glasses", *J. Am. Ceram. Soc.*, **62** (3-4) 158 - 161 (1979).
3. K. Hughes, J. O. Isard and G. C. Milnes, "Measurement of Ionic Transport in Glass, Part 2, Soda - Lead - Silica Glass", *Phys. Chem. Glasses*, **9** (2) 43 - 46 (1968).
4. G. C. Milnes and J. O. Isard, "The Mechanism of Electrical Conduction in Lead Silicate Glasses and Its Dependence on Water Content", *Phys. Chem. Glasses*, **3** (5) 157 - 162 (1962).
5. W. E. Martinsen and T. D. McGee, "Effect of Water Content on Electrical Resistivity of Na₂O - SiO₂ Glasses", *J. Am. Ceram. Soc.*, **54** (3) 175 - 176 (1971).
6. G. L. McVay, M. L. Knotek, R. L. Baughman and R. J. Eagan, "The Effect of Water on Ionic Conductivity and Diffusion in Na₂O · 3 SiO₂ Glasses", Tech. Rept. No. SAND 76 - 0384, Sandia Lab., 3 - 27 (1976).
7. M. Takata, J. Acocella, M. Tomozawa and E. B. Watson, "Effect of Water Content on the Electrical Conductivity of Na₂O · 3 SiO₂ Glass", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** (12) 719 - 724 (1981).
8. J. F. Cordaro, J. E. Kelly, and M. Tomozawa, "The Effect of Impurity OH on the Transport Properties of High Purity GeO₂ Glasses", *Phys. Chem. Glasses*, **22** (4) 90 - 93 (1981).
9. H. Namikawa and Y. Asahara, "Electrical Conduction and Dielectric Relaxation in BaO - P₂O₅ Glasses and Their Dependence on Water Content", *Yogyo Kyokaishi*, **74** (6) 205 - 212 (1966).
10. Y. Abe, H. Shimakawa, and L. L. Hench, "Protonic Conduction in Alkaline Earth Metaphosphate Glasses Containing Water", *J. Non-Cryst. Solid*, **51**, 357 - 365 (1982).
11. 강은태, 박용완, "MgO · P₂O₅계 유리의 수분측정", *요업학회지* **23** (3) 94 - 98 (1986).
12. N. M. Tallan, "Electrical Conductivity in Ceramics and Glass, Part A", Dekker Press, 99 (1983).
13. H. Scholze, "Incorporation of Water in Glasses: I", *Glastech. Ber.*, **32** (3) 81 - 88 (1959).
14. A. Naruse and Y. Abe, "Infrared Absorption Spectra of the Residual Water in the Glasses in MO - P₂O₅ System", *名工大付屬 烹研報*, 3, 1-8 (1966).
15. A. Naruse, Y. Abe, and H. Inoue, "Infrared Spectra and some Physical Properties of Divalent Metal Phosphate Glasses Containing Residual Water", *J. Ceram. Assoc. Japan*, **76** (2) 36 - 50 (1968).
16. T. Drury and J. P. Roberts, "Diffusion in Silica Glass Following Reaction with Tritiated Water Vapor", *Phys. Chem. Glasses*, **4** (3)
17. H. A. Schaeffer, J. Mecha and J. Steimann, "Mobility of Sodium Ions in Silica Glass of Different OH Content", *J. Am. Ceram. Soc.*, **62** (7-8) 343 - 346 (1979).
18. 阿部良弘, "リン酸塩ガラスの新展開", *化學と工業*, **37** (4) 94 - 95 (1984).