

$\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 계 유리의 이온전도성

박강석 · 강은태

경상대학교 무기재료공학과

(1993년 3월 23일 접수)

Ionic Conductivity of $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ based Glasses

Gang-Seok Park and Eun-Tae Kang

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Gyeongsang National University

(Received March 23, 1993)

요 약

높은 알칼리량을 함유하는 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 계 유리의 전기적 특성을 분석하였다. 전기전도도는 Li의 함량이 증가함에 따라 증가하고 혼합유리형성제의 효과에 의한 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5=1$ 부근에서 최대를 나타내며 150°C 에서의 전기전도도는 $1.2 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ 이었다. 유리전이온도도 이 영역에서 가장 높았다. 전하운반자의 농도와 완화분포는 온도에 무관하였다. 이들 계에서 조성에 따른 전기전도도의 변동은 유리내에서의 Li^+ 의 이동도에 좌우됨을 알 수 있었다. 기본적으로 이는 단위활성화에너지가 주된 요인으로 작용한 때문이라 생각된다. 전도도의 향상은 $(\text{B}-\text{O}-\text{P})^0$ 보다 Li^+ 이온의 확산에 부가적인 자리를 제공하는 $(\text{B}-\text{O}-\text{P})^-$, di^- 및 metaborate가 형성된 것과 관련이 있었다.

ABSTRACT

$\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ glasses with high lithium content were analysed by electrical characterization. The electrical conductivity increase with Li content and exhibits a maximum value of $1.2 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ near $\text{B}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5=1$ at 150°C . Glass transition temperature increased with conductivity. Concentration of charge carrier and distribution of relaxation time were independent of temperature. In this system the variation of conductivity with the composition was depend on mobility of lithium ion. Basically, it is attribute to primitive activation energy. Enhancement of conductivities was related to be formation of $(\text{B}-\text{O}-\text{P})^-$, di^- , and metaborate group, which give additional available sites for Li^+ diffusion.

1. 서 론

리튬 붕산계 유리에서 리튬이온의 높은 이온전도도를 1966년에 Otto¹⁾가 맨처음 발표한 이후 빠른 이온전도체 (fast ion conductor, FIC)분야에 리튬이온 전도유리가 최근에 배터리용으로 주목받고 있다. 리튬이온은 등가중량이 작고 전기음성도가 크므로 높은 전지전압과 에너지 밀도를 발생한다. 알칼리금속을 함유하는 산화물 유리는 이온전도체이고 알칼리 이온의 농도가 증가함에 따라 전기전도도가 증가한다는 것은 잘 알려져 있다. Magstris 등²⁾과 Tatsumisago 등³⁾은 각기 두 종류의 다른 유리형성제를 함유하는 silver와 lithium계 유리전도체의 "mixing effect"를 연구하여 상용하는 단일 유리형성제를 함유하는 유리보다 실온에서 $10^{-4} \sim 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 범위

의 큰 전기전도도를 갖는 유리전해질을 보고하였다. 이 효과는 "혼합알칼리효과"와 상반되며, "mixed former effect" 또는 "mixed anion effect"라고 불리운다. Tsai 등⁴⁾은 $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 유리에서 300°C 에서의 $3.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 의 높은 리튬이온전도도와 $\text{Li}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ 의 비가 2일 때 이온전도도가 가장 큼을 보였다. Tsuchiya와 Moriya⁵⁾ 및 Magstris⁶⁾는 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 계 유리에 관하여 연구하였으나, 전기전도도만을 측정하고 다른 전기적 특성에 관하여는 언급을 하지 않았으며 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 의 비가 1 부근에서 최대의 전도도를 얻었다. Tian 등⁷⁾과 Jin 등⁸⁾은 각기 NMR과 Raman 분광기를 사용하여 이들 유리체의 구조를 연구하였다. 그러나 이들 유리체의 전기적 물성에 미치는 혼합유리형성제에 관한 연구는 거의 보고가 되어 있지 않다.

하나' 이상의 유리형성제를 함유하는 계에서의 전기전도도 증가현상은 문제로 남아있다. 혼합유리는 높은 이온전도도와 더불어 양호한 열적 안정성과 같은 두드러진 특성을 보이므로 양호한 빠른 이온전도체의 연구에 혼합유리형성제의 영향을 이해할 필요가 있다. 이를 위해 많은 리튬을 함유하는 $0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (0.5-x)\text{P}_2\text{O}_5$ 유리계를 선택하여 이 삼성분계의 전도도 향상을 유리전이 온도, coupling 지수와 구조적인 개념에 의해 논의하고자 한다. 이 계의 전기적 물성은 복소임피던스와 교류저동으로부터 그리고 완화현상은 실험치로부터 electric modulus를 이용하여 분석하였다. 이로부터 이들 유리계에서의 전기적 특성에 미치는 혼합유리형성제의 효과와 고체 전해질로서의 응용 가능성을 찾아 삼성분계 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 유리에서의 혼합유리 항성제에 의한 최적조건을 찾는다. 또한 이들 유리의 전기적 물성은 어떤 구조와 연관된 것인지, 그리고 이온이동을 이해하기 위해 라만 스펙트럼 및 전하운반이온의 농도, 이온의 hopping rate, 완화시간과 같은 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

유리제조의 원료로는 Li_2CO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 및 H_3BO_3 를 사용하였다. 선정조성의 유리벤티치는 백금도가니를 사용하여 $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$ 에서 용융하였다. 용융물을 구리로 제조된 수냉 냉각판들 사이에서 성형한 후 곧 바로 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 에서 서냉하였다. 수냉 냉각판들 사이에서 성형된 용융물의 외관을 육안으로 관찰하여 유리화를 판별하였다. 저속 다이아몬드 절단기로 데락 $2 \times 1.5 \times 1.5 \text{ mm}^3$ 크기로 절단한 유리를 다이아몬드 연마제로 연마하여 표면전도를 최소화하기 위해 $t \ll D \ll L$ 조건을 충족하는 지름의 금을 양면에 증착하여 전기물성용 시료로 준비하였다. 이 시료를 전기적으로 차폐된 측정셀에 장입한 후 아르곤가스 분위기 아래 컴퓨터로 조정되는 Hewlett Packard 4192A LF 임피던스 분석기를 사용하여 $25 \sim 150^\circ\text{C}$ 의 여러 온도에서 주파수의 함수($5 \text{ Hz} \sim 13 \text{ MHz}$)로 교류전기전도도를 측정하였다. 직류전기전도도는 복소 임피던스 그림으로부터 외삽하여 구하였다. 전기적 완화는 시료내부의 거동을 방해하는 진극 효과를 없애기 위해 복소 electric modulus¹⁰⁾를 사용하여 측정하였다. 이온의 hopping 속도는 주파수의존 전기전도도로부터 구하였다. 유리전이온도는 Rigaku사의 DTA를 사용하였다. 각 조성유리에서의 Li^+ 이온의 농도와 이온간의 거리는 유리의 밀도와 조성으로 구해질 수 있는 까닭에 유체로 광물유를 사용하여 아르키메데스법으로 유리의 밀도를 측

정하였다.

구조를 유추하기 위한 Raman 스펙트럼은 Jovin Yvon사 모델 U-1000의 분광기와 광원으로 Laser Coherent사 Innova 70 Series Ar-Kr Laser의 514.5 nm 파장을 사용하였고, 분광분해능은 $\sim 4.5 \text{ cm}^{-1}$ 으로 적분시간은 0.5초로 하였고 Micro-Raman 방법을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

높은 알칼리를 함유하는 조성의 유리형성능은 B_2O_3 의 함량이 P_2O_5 에 비해 상대적으로 많아지면서 어려워졌다. 삼성분의 경우에 50 mol% Li_2O 함량이 한계이며 이 이상의 Li_2O 를 첨가하는 것은 본 실험상에 사용된 수냉 동판을 이용한 유리제조 장치에서는 불가능하였다.

50°C 에서의 $0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (0.5-x)\text{P}_2\text{O}_5$ 유리들에 구해진 복소임피던스를 Fig. 1에 나타내었다. Z'대 Z''의 Fig. 1은 저항 R_p 와 정전용량 C_p 를 갖는 병렬 RC회로의 복소임피던스에 관한 Ravaine 등⁹⁾의 분석과 같이 반원이며, 곡선이 낮은 주파수에서 x축과 교차하는 Z'값이 직류저항(R_{dc})을 의미한다. 따라서 Fig. 1로부터 B_2O_3 의 함량이 증가함에 따라 직류저항이 감소함을, 즉 직류전기전도도가 증가함을 알 수 있다. Fig. 2(a), (b)는 조성에 따른 전기전도도의 온도에 대한 아르헤니우스 그림이다. 모든 조성의 경우에 절대온도의 역수에 대한 이들 값은 직선상에 놓이며 이로부터 구한 전도의 빈도인자와 활성화에너지를 Fig. 3(a), (b)에 나타내었다. 동일한 유리형성제의 비에서 알칼리 함량이 증가함에 따라 전도성이 양호해지는 것을 알 수 있다. Table 1에서 보이듯 조성에 따라 Li^+ 이온의 농도가 다름에도 불구하고 빈도인자는 조성에 상관없이 거의 일정하다. 또한 Fig. 4에서 보여 지듯 가장 높은 전도도는 $50 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 25 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 25 \text{ P}_2\text{O}_5$ 조성

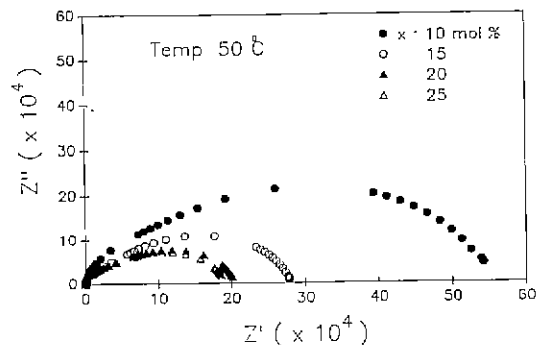


Fig. 1. Complex impedance with B_2O_3 contents for 0.5 $\text{Li}_2\text{O} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3 \cdot (0.5-x)\text{P}_2\text{O}_5$ glasses.

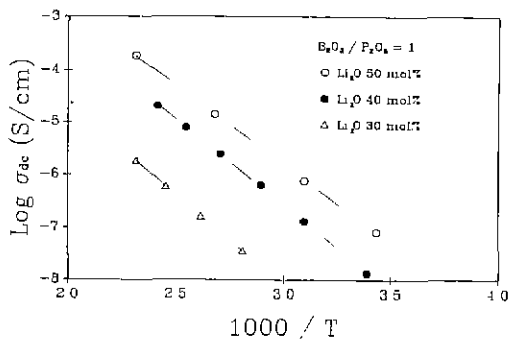


Fig. 2. (a) Arrhenius plots of the dc conductivity with lithium contents.

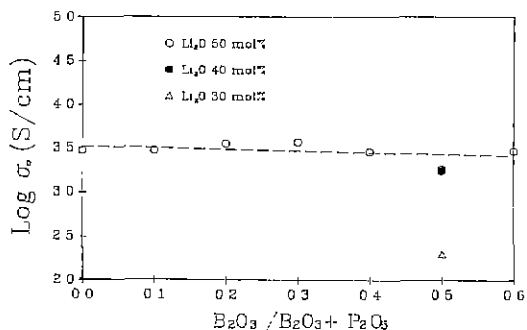
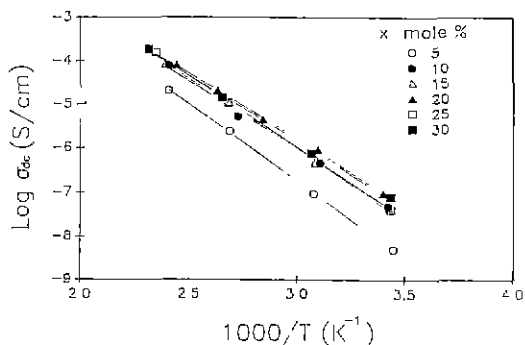
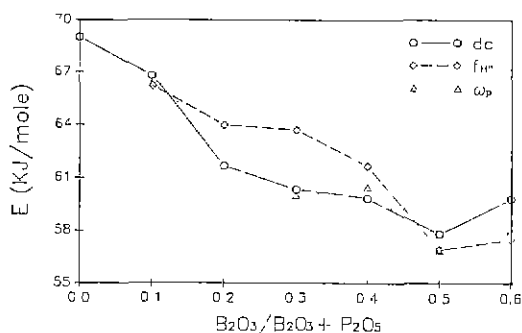


Fig. 3. (a) Variation of pre-exponent with B₂O₃/(B₂O₃ + P₂O₅).



(b) Arrhenius plots of the dc conductivity for 0.5Li₂O · xB₂O₃ · (0.5 - x)P₂O₅ glasses.



(b) Variation of activation energy with B₂O₃/(B₂O₃ + P₂O₅).

Table 1. Thermal and Electrical Properties of Li₂O-B₂O₃-P₂O₅ Glasses

NO.	Li ₂ O (mol%)	P ₂ O ₅ (mol%)	B ₂ O ₃ (mol%)	T _g (°C)	E (KJ/mol)	log σ _n (Ω cm) ⁻¹	log σ ₁₅₀₃ (Ω cm) ⁻¹	β	Li 농도 (×10 ²²) (#Li/cm ³)
N1	50	45	5	345	66.78	3.472	-4.689	0.510	1.66
N2	50	40	10	362	61.67	3.551	-4.043	0.520	1.71
N3	50	35	15	387	60.33	3.568	-3.910	0.510	1.90
N4	50	30	20	405	59.83	3.453	-3.922	0.500	1.97
N5	50	25	25	418	57.82	3.254	-3.866	0.510	2.07
N6	50	20	30	434	59.83	3.461	-3.922	0.510	2.19
N40	40	30	30	429	62.89	3.235	-4.500	0.476	1.54
N30	30	35	35	458	66.69	3.297	-5.907	0.450	1.05

영역으로 다소의 조성변동에도 전도도 값에 큰 변화가 없음을 보여주고 있으며, 이 조성에서 실온의 전도도는 1.9×10^{-7} S/cm이고 150°C에서는 1.2×10^{-4} S/cm이다. 실온의 전도도가 3.2×10^{-9} S/cm인 베타인산염, 즉 Li₂O · P₂O₅ 조성의 전도도 값의 약 60배 증가함을 알 수 있다. 이 그림에서 Li₂O · B₂O₃의 값은 Tatsumisago¹¹⁾의 결과를

인용한 것이다. 이들 그림과 Table 1로부터 알칼리 함량이 일정한 조성의 경우 전기전도도와 전도의 활성화 에너지는 B₂O₃의 함량이 증가함에 따라 점차 증가하여 B₂O₃/(B₂O₃ + P₂O₅) = 0.5 부근의 조성들에서 50 mol%의 알칼리를 함유하는 이들 계 유리의 최대전도도에 근접했음을 예상할 수 있다 이 비가 0.7을 넘어서면 유리화가

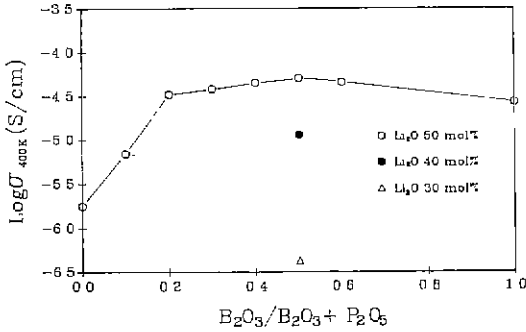


Fig. 4. Composition dependence of the 400 K isothermal dc conductivity.

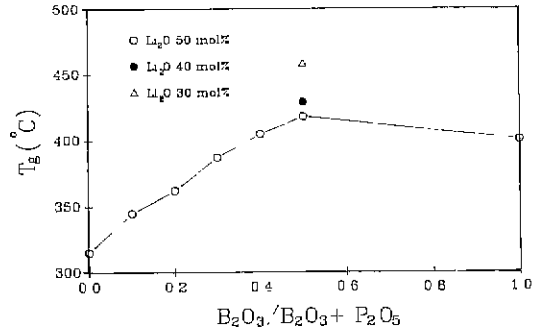


Fig. 5. Composition dependence of glass transition temperature.

어려워 시편을 제조하기가 어려워 실험을 행하지 못하였으나, 본 실험과 같은 조성제이나 알칼리 함량이 적은 조성들에서의 다른 연구자들^{5,6)}의 결과로부터도 최대의 전기전도도가 나타나는 조성영역을 유추할 수 있다. 또한 그림 4로부터 보여지듯 이 비가 0.5이나 알칼리 함량이 40 mol%인 경우가 B/P=0.1이고 Li₂O가 50 mol%인 조성의 경우보다 우수한 전도도를 나타내는 것으로부터도 예상할 수 있다.

앞의 그림들과 Table 1에서 알 수 있듯이, B/P의 비가 0.5 부근의 조성에서 전기전도성이 양호한 것은 이온의 이동이 가장 용이한 때문(가장 낮은 활성화에너지)이라고 판단된다. Fig. 5는 조성에 따른 유리전이온도의 변화양상을 나타낸 것으로, 전기전도도의 변화양상과 거의 일치되는 양상을 보이고 있다. 이로부터 이들 3성분계 유리에서는 일반적인 경향과는 달리 전도성이 양호한 유리일수록 강한 골격으로 구성되어 있음을 알 수 있다.

이상적인 유전체의 경우 R과 C의 병렬결합으로 묘사할 수 있으며 임피던스나 modulus의 스펙트럼은 ω_{max} RC=1로 주어지는 각주파수(angular frequency)에서 최대를 나타내는 하나의 디바이(Debye) 피크를 나타낸다. 그러나 실질적인 이온전도체의 경우에 전도도와 유전상수는 주파수에 무관하지 않으며 완화시간의 분포에 의한 분산효과가 나타난다. 전형적인 유리의 경우에 M* 대 주파수의 관계는 수학적으로 다음 식으로 조화된다.

$$M^*(\omega) = 1/\epsilon^*(\omega) \\ = (1/\epsilon_\infty) [1 - \int dt \exp(-i\omega t) (-d\phi/dt)] \quad (3)$$

여기서 ε_∞는 고주파 유전상수이고 φ(t)는 감쇠 또는 완화함수이다. 이상적인 유전체의 경우에 φ(t)는 재료에서의 전기장의 감쇠를 묘사하는 간단한 지수이나, 유리의 경우에는 Kohlrausch¹³⁾에 의해 제안된 다음의 형을 취

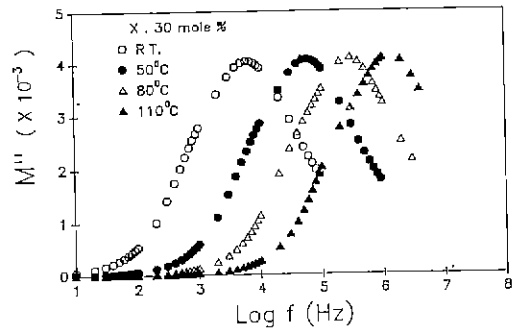


Fig. 6. M'' vs. log f peak for 0.5Li₂O·0.3B₂O₃·0.2P₂O₅ glass at different temperature.

한다.

$$\phi(t) = \exp[-(t/\tau^*)^\beta] \quad (4)$$

여기서 τ*는 완화시간으로 1/ω_{max}과 같다. Moynihan 등¹⁰⁾과 같은 처리를 함으로써 본 실험의 τ*를 구할 수 있다. Fig. 6에서 x=0.3 mole 조성의 M'' 대 log F의 피크를 보여주고 있다. 그림에서 보여지듯 스펙트럼의 형상은 일정하나 온도가 증가함에 따라 최대주파수가 증가함을 알 수 있다. 스펙트럼의 피침은 완화시간의 분포 때문이다. 감쇠가 지수적(β=1)이라면 modulus 스펙트럼의 반높이에서의 전체폭(full width at half height, FWHH)은 1.14이나, 이들의 환산(normalized) M'' 피크는 Fig. 7에서 보여지듯 하나의 곡선으로 합치되며 대부분 2.20으로 상당히 크므로, 이로부터 완화시간의 분포가 존재함을 알 수 있다. Fig. 8에서는 50°C에서 조성에 따른 M'' 스펙트럼을 보여준다. Fig. 4의 조성에 따른 전도도의 결과와 마찬가지로 최대주파수는 B₂O₃의 함량증가에 따른 일률적인 증가를 보이지 않는다.

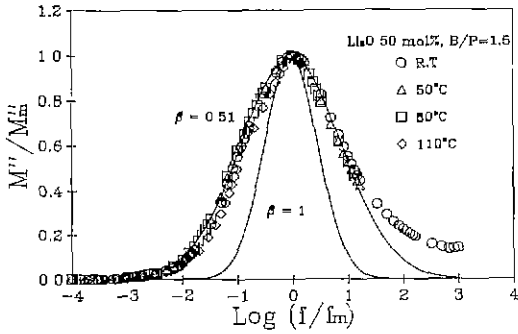


Fig. 7. Normalized complex modulus plot for 0.5Li₂O-0.3B₂O₃-0.2P₂O₅ glass.

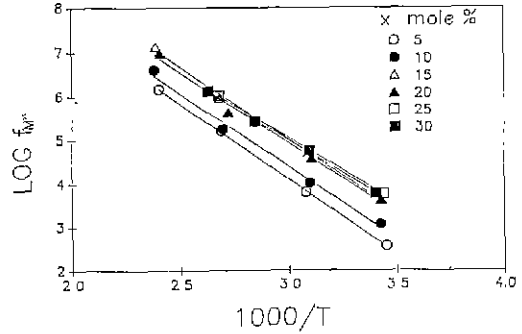


Fig. 9. Arrhenius plot of log f_{max} vs. $1/T$.

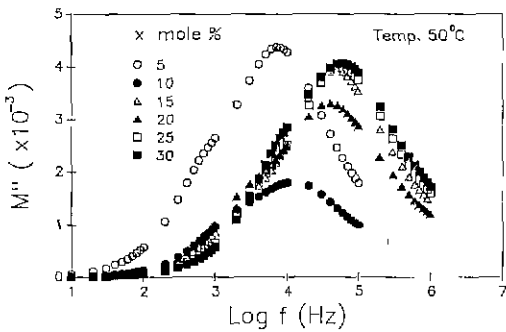


Fig. 8. Complex modulus plot with composition at 50 °C.

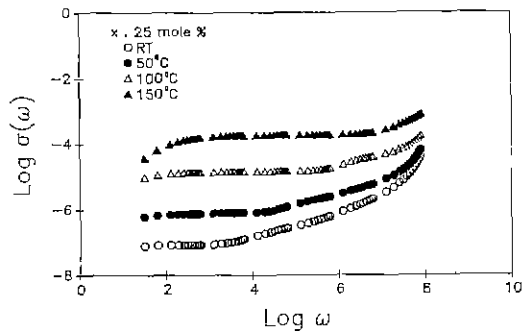


Fig. 10. Variation of log σ with log ω .

최대주파수는 강한 온도의존성을 나타내므로 다른 온도에서의 modulus 스펙트럼의 주파수 분산은 원자적 과정의 활성화에너지를 구하게 해준다. 절대온도의 역수에 대한 log f_{max} 의 그림은 Fig. 9에서 보이듯 임피던스 데이터로부터 얻어진 Fig. 2의 기울기와 매우 비슷한 기울기를 갖는 직선이다. 이 기울기로부터 계산된 활성화에너지는 Fig. 3(b)에서 보여지듯 실험오차내에서 전도도의 값과 일치한다. 이로부터 관찰된 직류전도도와 modulus스펙트럼은 같은 이온이동에 의한 것임을 알 수 있다.

Fig. 10은 주파수 의존 전도성, 즉 교류이온전도도를 보여주고 있다. 이런 곡선은 다음 식에 의해 나타낼 수 있다고 알려져 있다^{13,14}.

$$\sigma(\omega) = \sigma(0) + A\omega^n \quad (5)$$

여기서 $\sigma(0)$ 는 직류전기전도도, A는 온도의존상수이고 n은 0과 1 사이의 실험상수이다. 대부분 이온 전도체의 직류전도도 σ_{dc} 는 다음과 같이 나타낼 수 있다고 알려져 있다.

$$\sigma = (Ne^2a^2/kT)\gamma c(1-c)\omega_p \quad (6)$$

또는

$$\sigma = (Ne^2a^2/kT)\gamma c_0\omega_0 \exp[(s_b + s_c)/k] \exp[-\Delta H_a + \Delta H_c/kT] \quad (7)$$

여기서 γ 는 상관인자를 포함하는 기하학적 인자, C는 단위부피당의 N 등가(equivalent)격자자리에 이동이온(mobile ion)의 농도, ω_p 는 이온의 hopping 속도, a는 hopping 거리, e는 전자전하, c_0 는 유효이온농도, ω_0 는 격자자리에서의 이온의 진동주파수, k는 볼츠만 상수, 그리고 T는 절대온도이다. 이 식으로부터 전기전도도의 활성화에너지는 이동 가능한 이온을 생성시키는 에너지와 이동의 활성화엔탈피로 구성되어 있음을 알 수 있다. ω_p 인 hopping 속도는 $\sigma(\omega) = 2\sigma_{dc}$ 일 때의 주파수로부터 구할 수 있다. 이로부터 구해진 절대온도의 역수 대 log ω_0 의 그림을 Fig. 11에서 보여준다. 이 그림도 임피던스와 완화데이터로부터 구해진 직선과 마찬가지로 이들과 매우 근접된 기울기 값을 보여주고 있다. 즉 hopping 속

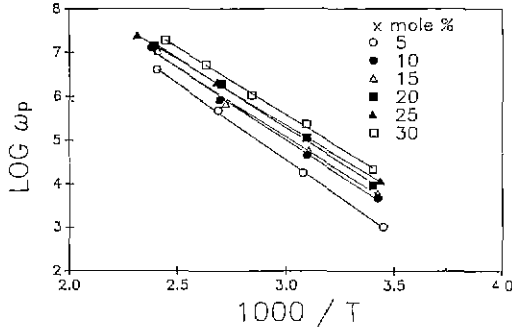


Fig. 11. Arrhenius plot of $\log \omega_p$ vs. $1/T$.

도의 활성화에너지는 Fig. 3(b)에서 보여지듯 직류전도와 완화과정의 활성화에너지와 실험오차내에서 거의 같다. 전하운반자의 농도가 열적 활성화에 관계된다면 ($E_a + E_c$) = E_{dc} 이나, 농도가 온도에 무관하다면 $E_a = E_{dc}$ 이므로 전하운반자의 농도는 온도에 무관하고 단지 이동도에만 이온전도도가 좌우된다는 것을 의미한다.

Ngai 등¹⁵⁾은 유리의 조성(즉 이동이온의 농도)에 따른 전기전도의 활성화에너지간의 관계를 설명하기 위해 결합모델(coupling model)을 제시하였다. 이 모델의 기본적인 개념은 다음과 같다. 일반적으로 이동이온의 농도가 증가하면 이온간의 거리가 감소하여 이온간의 상관관계가 심화되어 양이온 전도과정의 에너지에 변화를 일으킨다. 이에 따라 이온간의 상호작용이 크면 활성화 에너지가 작아짐을 예상할 수 있다. 이온간의 상관정도는 이온의 주위와 포텐셜우물 깊이의 변동에 따라 복잡해지나, 우물이 깊을수록 이온의 자유도를 제한하여 다른 이온간의 상관관계를 감소시킨다. 이온간의 상관관계를 나타내는 계수와 한 이온의 도약높이(즉 우물깊이, E_p)를 알 수 있으면 전도도값의 변화양상을 추적할 수 있다. 이들은 상관계수 값으로 KWW의 β 값을 결합계수(coupling coefficient)로 제시하고 M^* 대 $\log f$ 의 자료로부터 β 를 구하여 $E_p = \beta E_{dc}$ 의 관계를 사용하여서 E_p 값을 구할 수 있다고 하였다. 이 모델에 따르면 β 는 양이온이 전도하는 동안에 결합(coupling)하는 정도, 따라서 비지수(non-exponentiality)의 크기를 나타내는 결합상수이다. 이동이온의 농도가 증가함에 따라 이온간의 거리가 감소하고 구조적 변화(비가교산소의 농도와 같은) 또한 복잡한 양상으로 변하므로 β 의 변화가 구조적 변화에 의한 E_{dc} 때문인지 이동이온의 농도 때문인지를 판단하기 어렵기 때문에 본 실험에서는 개개 이동이온간의 상호작용의 척도로서만 사용하였다.

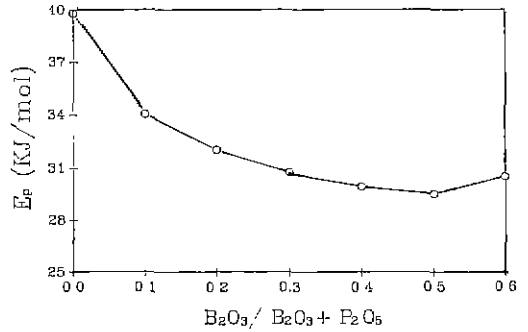


Fig. 12. Variation of primitive activation energy with $B_2O_3/(B_2O_3 + P_2O_5)$.

Table 1에서 보여주듯 본 실험의 조성에 따른 β 의 변화는 거의 없다. Martin¹⁶⁾의 전도도 완화에 대한 조성의존의 결과를 조심스럽게 분석해 보면 2성분 유리의 경우에는 알칼리함량에 따라 β 값이 감소하나 구조의 안정성을 가해주는 성분 예를 들어 알루미늄을 함유하는 3성분 봉산염 유리의 경우에는 본 실험과 비슷한 알칼리함량의 조성에서 β 값은 소숫점 둘째자리에서의 변화만이 있으며, 알루미늄 함량이 많은 경우에 이 값은 알칼리함량에 따라 다소 증가한다. Table 1과 Martin의 결과로부터 β 값만으로는 전도도의 조성의존성을 설명하기 어려움을 알 수 있다. 알칼리 농도가 20 mol% 이하에서는 활성화에너지와 β 값이 크게 변하나 높은 알칼리함량에서는 ~ 0.5 로 거의 일정하다. 그러나 높은 알칼리함량에서는 β 값이 거의 같은 까닭에 이온간의 상호작용이 비슷한 반면에, 알칼리 함량이 증가함에 따라 이온간의 거리가 감소하여 한 이온의 도약에 대한 활성화에너지는 감소(문헌 17의 Fig. 10 참조)하므로, 전기전도의 결보기 활성화에너지에 미치는 E_p 의 영향은 크다. E_p 는 쿨롱에너지와 비가교산소의 농도나 거리에 따라 다르다. Fig. 12는 조성에 따른 E_p 값의 변화양상을 보이고 있다. 동일 알칼리함량과 동일성분의 유리에서 전기전도도의 온도존성은 전하운반자의 농도가 거의 같고 이들의 온도존성이 없다면, 구조변화가 주된 조성간의 차이를 일으킬 것이다. 본 실험의 조성중 50 mol% Li_2O 를 가지며 두 유리형성체간의 비가 다른 경우의 위의 실험결과에 따르면 이들 조성들간에 Li^+ 이온의 농도는 별 차이가 없으며 빈도인자가 거의 같고, $E_a = E_{dc}$ 이므로 전하운반자의 온도존성이 없다. 따라서 이들 유리계에서 조성에 따른 결보기전도도의 변동은 유리형성체들간의 비가 변화에 따른 구조적 변화에 의한 것으로 여길

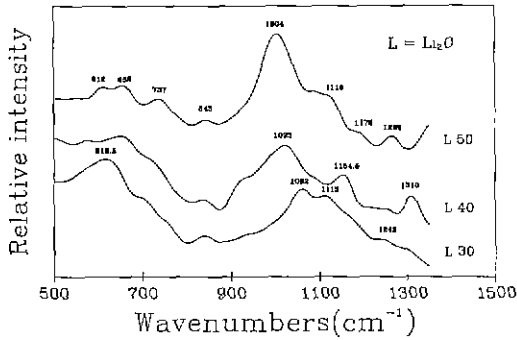


Fig. 13. Raman spectra of $(1-2x)\text{Li}_2\text{O}\cdot x\text{B}_2\text{O}_3\cdot x\text{P}_2\text{O}_5$ glasses.

수 있다.

Fig. 13은 알칼리 함량은 다르나 유리형성체의 비가 일정한 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 계 유리의 Raman 스펙트럼이다. Tsuchiya 등⁵⁾과 Jin 등⁸⁾에 따라 Raman band를 할당하여 이들 유리체의 구조를 유추하면 다음과 같다. PO_4 단위의 대칭진동에 의한 1170 cm^{-1} 영역의 band는 단지 Li_2O 50 mol%의 경우에만 단지 어깨로 나타나고 다른 두 조성에서는 보이지 않는다. 또한 BO_3 의 진동에 해당하는 1205 cm^{-1} band는 모두 조성에서 나타나지 않는다. Li_2O 30 mol%의 경우에는 BO^{2-} 이온의 사슬을 함유하는 metaborate군이 620 cm^{-1} 영역에서 나타나나, 알칼리 함량이 많아짐에 따라 이 band는 BO_4 단위와 결합된 $(\text{PO}_3)_n^-$ 와 $(\text{BO}_2)^-$ 의 진동이 중첩하여 나타난다. BPO_4 결정은 1116 cm^{-1} 에서 강한 Raman 피크를 $(\text{P}_4\text{O}_{13})^{6-}$ 은 1120 cm^{-1} 에서 그리고 $(\text{P}_3\text{O}_{10})^{5-}$ 은 1112 cm^{-1} 에서 피크를 보인다. Li_2O 30 mol%에서의 1113 cm^{-1} 의 피크는 이들이 중첩되어 있으며 특히 $(\text{B}-\text{O}-\text{P})^0$ 가 주된 중임을 암시하고 있다. 40 mol%에서는 이 피크가 PO_4 의 피크에 중첩되어 버리고 50 mol%에서는 1110 cm^{-1} 에서 어깨로 존재를 나타내나 낮은 파수로 이동하는 것으로 보아 $(\text{B}-\text{O}-\text{P})^0$ 가 감소하고 1070 cm^{-1} 에서 나타나는 $(\text{B}-\text{O}-\text{P})^-$ 로 변해감을 알 수 있다. Jin 등에 의하면 B/P의 비가 증가함에 따라 1020 cm^{-1} 주위에서 생기는 $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ 군의 진동과 1070 cm^{-1} 부근의 $(\text{B}-\text{O}-\text{P})^-$ 의 진동이 중첩되어 나타나는 피크가 낮은 파수쪽으로 이동하여 알칼리함량이 높고 B/P의 비가 1에 가까워지면 1000 cm^{-1} 영역으로 이동한다. 30 mol%에서의 1062 cm^{-1} 피크는 $(\text{B}-\text{O}-\text{P})^-$ 의 것으로 알칼리 함량이 증가함에 따라 $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ 에 의한 1020 cm^{-1} 쪽으로 이동하는 것으로 보아 $(\text{B}-\text{O}-\text{P})^-$ 보다 $(\text{P}_2\text{O}_7)^{4-}$ 이 더욱 생성되어 감을 시사하고 있다. 세 조성 모두 840 cm^{-1} 영역의 pyroborate를 그리고 50 mol%에서만 730

cm^{-1} 의 diborate군이 보여진다. 이로부터 30 mol%에서는 강한 결합으로 구성된 BPO_4 군이 상당히 존재하나 알칼리 함량이 증가함에 따라 유리 전이온도가 감소하는 Fig. 5의 양상과 일치한다.

4. 결 론

3성분체에 대한 지금까지의 실험결과를 종합하면 다음과 같다. 알칼리가 50 mol%까지 함유된 삼성분체에서 혼합유리형성체(혼합음이온)의 효과에 의해 $\text{B}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5 = 1$ 부근의 조성영역에서 가장 양호한 전기전도성을 나타내었다. 유리전이온도도 이 영역에서 가장 높다. 전하운반자의 농도와 원화분포는 온도에 무관하였다. 전하운반자의 농도가 거의 같음에도 불구하고 유리형성체의 비에 따라 전도성의 차이가 생긴 것은 양이온의 이동도의 차이 때문이며 근본적으로 이온간의 상관성이 무시된 단 하나의 이온의 활성화에너지를 나타내는 단위(primitive) 활성화에너지의 차이에 의한 것으로 이는 구조적 개념이 중요함을 암시하고 있다. 강한 결합의 BPO_4 군이 이들 유리체에 많으며 특히 $(\text{B}-\text{O}-\text{P})^0$ 보다 알칼리이온과 결합될 수 있는 $(\text{B}-\text{O}-\text{P})^-$ 와 di-, metaborate가 많을수록 전기전도성이 양호해 짐을 알 수 있다. 또한 혼합유리형성체의 효과에 의해 2성분에 비해 유리의 구조가 강화됨을 알 수 있다.

감사의 글

본 연구는 1991년 경상대학교 연구장학재단과 한국 과학재단의 일반연구비(과제번호 : 911-0603-004-2)중 일부로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. K. Otto, "Electrical conductivity of $\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ glasses containing lithium or sodium," *Phys Chem Glasses*, 7(1), 29 (1966).
2. A. Magistris, G. Chiodelli and M. Duclot, "Silver borophosphate glasses: Ion transport, thermal stability and electrochemical behavior," *Solid State Ionics*, 9/10, 611 (1983).
3. M. Tatsumisago, N. Machida and T. Minami, "Mixed anion effect conductivity of rapidly quenched $\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Li}_3\text{BO}_3$ glasses," *窯業協會誌*, 95(2), 197 (1987).
4. P.P. Tsai and M. Greenblatt, "New lithium ion conducting glasses in the $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ system", *High Temp Sci.*, 19, 229 (1985).

5. T. Tsuchiya and T. Moriya, "Anomalous behavior of physical and electrical properties in borophosphate glasses containing R_2O and V_2O_5 ," *J. Non-Cryst. Solids*, **38&39**, 323 (1980).
6. A. Magistris, G. Chiodeli and M. Villa, "Lithium borophosphate vitreous electrolytes," *J. Powder Sources*, **14**, 87 (1985).
7. F. Tian and L. Pan, "NMR studies of lithium borophosphate glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **112**, 142 (1989).
8. Y. Jin, X. Chen and X. Huang, "Raman studies of lithium borophosphate glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **112**, 147 (1989).
9. D. Ravaine and J. L. Souquet, "Application of complex impedance diagrams to the study of electric and dielectric properties of alkali glasses," *J. Chim. Phys* **71** (5), 693 (1974).
10. C.T. Moynihan, L.P. Boesch and N.L. Laberge, "Decay function for the electrical field relaxation in vitreous ionic conductors," *Phys. Chem. Glasses*, **14**(6), 122 (1973).
11. M. Tatsumisago, K. Yoneda, N. Machida and T. Minami, "Ionic conductivity of rapidly quenched glasses with high concentration of lithium ions," *J. Non-Cryst. Solids*, **95&96**, 857 (1987).
12. K.L. Ngai and R.W. Rendell and H. Jain, "Anomalous isotope-mass effect in lithium borate glasses: Comparison with a unified relaxation model," *Phys. Rev.*, **B30** (4), 2133 (1984).
13. D.P. Almond, G.K. Duncan and A.R. West, "The determination of hopping rates and carrier concentrations in ionic conductors by a new analysis of ac conductivity," *Solid State Ionics*, **8**, 159 (1983).
14. D.P. Almond and A.R. West, "Mobile ion concentration in solid electrolytes from analysis of A.C. conductivity," *Solid State Ionics*, **9&10**, 277 (1983).
15. K.L. Ngai, J.N. Mundy, H. Jain, O. Kanert and G. Balzer-Jollenbeck, "Correlation between the activation enthalpy and Kohlrausch exponent for ionic conductivity in alkali aluminogermanate glasses," *Phys. Rev. B*, **39**(9), 6169 (1989).
16. S.W. Martin, "Conductivity relaxation in glass: Compositional contributions to non-exponentiality," *Appl. Phys. A*, **49**, 239 (1989).
17. S.W. Martin and C.A. Angel, "Dc and ac conductivity in wide composition range $Li_2O-P_2O_5$ glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **83**, 185 (1986).