

혼합물설계법에 의한 $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2-\text{ZnO}$ 유리의 물성에 대한 조성의 가성성인자 분석

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

Additivity Factors Analysis of Compositions in $\text{Li}_2\text{O}-\text{TeO}_2-\text{ZnO}$ Glass System Determined from Mixture Design

Young Joon Jung, Kyu Ho Lee, Tae Ho Kim, Young Seok Kim, Young Hoon Na and Bong Ki Ryu[†]
Division of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(2008년 10월 8일 접수 : 2008년 10월 29일 최종수정 : 2008년 10월 31일 채택)

Abstract In this study, the additivity factors of compositions to density and glass transition point (T_g) in a $x\text{Li}_2\text{O}-(1-x)[(1-y)\text{TeO}_2-y\text{ZnO}]$ ($0 < x < 20$, $0 < y < 20$) glass system were analyzed by using mixture design, and the change of ionic conductivity with density and T_g was discussed. As a method for predicting the relation between glass structure and ionic conductivity, density was measured by the Archimedes method. The glass transition point was analyzed to predict the relation between ionic conductivity and the bonding energy between alkali ions and non-bridge oxygen (NBO). The relation equations showing the additivity factor of each composition to the two properties are as follows: $\text{Density}(\text{g}/\text{cm}^3) = 2.441x_1 + 5.559x_2 + 4.863x_3$, $T_g(^{\circ}\text{C}) = 319x_1 + 247x_2 + 609x_3 - 1950x_1x_3$ (x_1 : fraction of Li_2O , x_2 : fraction of TeO_2 , x_3 : fraction of ZnO) The density decreased as Li_2O content increased. This was attributed to change of the TeO_2 structure. From this structural result, the electric conductivity of the glass samples was predicted following the ionic conduction mechanism. Finally, it is expected that electric conductivity will increase as the activation energy for ion movement decreases.

key words mixture design, tellurite glass, additivity factor, ionic conduction

1. 서 론

Tellurite glass는 유리와 범위¹⁾, 구조분석²⁻⁴⁾, 전기적 특성⁵⁻⁸⁾ 등 많은 분야에서 연구가 진행되어 왔다. 특히 tellurite glass의 전기적 특성은 전자장치등과 같은 적용 분야를 위해서 최근에 많은 연구가 진행되고 있다.

유리의 전도 메커니즘은 크게 small polaron hopping (SPH) 메커니즘과 이온전도메커니즘으로 나눌 수 있다. SPH 메커니즘은 천이금속간의 전하이동에 따른 것이고, 이온전도메커니즘은 Li^+ , Na^+ 등의 알칼리 이온이 유리 내부에서 이동함에 따른 것이다. El-Desoky⁵⁾는 SPH 메커니즘을 따르는 $\text{TeO}_2-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 계 유리의 전도도에 대한 실험을 하였으며, 이 유리는 127°C 에서 $3.31 \times 10^{-3} \text{ Sm}^{-1}$ 에서 $2.88 \times 10^{-2} \text{ Sm}^{-1}$ 의 높은 전기적 특성을 나타내었다. 또한, SPH 메커니즘을 따르는 tellurite glass는 $\text{V}_2\text{O}_5-\text{NiO}-\text{TeO}_2$,⁶⁾ $\text{V}_2\text{O}_5-\text{MnO}-\text{TeO}_2$ ⁷⁾ 계 등 많은 연구가 있다. Bhat 등⁸⁾이 $\text{B}_2\text{O}_3-\text{TeO}_2-\text{Li}_2\text{O}$ 계에서의 이온전도도에 대한

연구를 한 적이 있으나, tellurite glass계의 이온전도도에 관한 연구는 더 필요하다.

이온전도메커니즘은 유리내부 구조와 알칼리 이온과 non bridge oxygen (NBO)간의 결합에너지와 관련되어 있다.⁹⁾ 유리내부 구조와 이온전도도와의 관계는 glass former의 이온간 거리가 멀수록(loose한 구조) 전도이온(알칼리 이온)의 이동도가 증가하는 관계가 있다. 이에 더하여, 알칼리 이온과 NBO간의 결합에너지가 약할수록 이동도가 증가한다. 유리내부 구조를 분석하는 방법으로는 Raman, FTIR 등 구조분석방법이 있으나, 수치로 표시 가능한 방법으로는 밀도측정방법이 있다. 유리전이점(T_g)은 유리내부의 이온간 결합에너지와 관련이 있으며,¹⁰⁾ T_g 는 알칼리 이온과 NBO간의 결합에너지와 비례한다고 생각할 수 있다. 따라서 유리의 밀도와 T_g 의 측정으로 통해 이온전도도의 경향성을 예상할 수 있을 것으로 생각된다.

본 연구에서는 Kozhukraov 등²⁾에 의해 구조가 분석된 TeO_2-ZnO 계에 Li_2O 를 첨가한 $x\text{Li}_2\text{O}-(1-x)[(1-y)\text{TeO}_2-y\text{ZnO}]$ ($0 < x < 20$, $0 < y < 20$)의 조성범위내에서, 유리의 밀도와 T_g 의 조성 의존성을 파악하기 위해 수학적으로 처리가 가능하도록 혼합물설계계획법을 적용하였다. 또한 실

[†]Corresponding author

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

험의 결과를 바탕으로 하여, 유리구조와 이온전도도와의 관계를 고찰하였다.

2. 실험 방법

2. 1. Mixture design

혼합물설계법은 각 인자가 혼합물의 조성(또는 성분)인 경우, 어떤 성분의 반응변수에 대한 유의관계를 판단하기 위해 사용하는 실험 설계 방법이다. 혼합물설계법을 통한 결과는 수학적 모델로써 등고선도(contour) 또는 표면도(surface)로써 나타나며, 실험을 하지 않은 영역의 반응변수를 예측할 수 있게 한다. 일반적으로, 다변항 모델(polynomial model)이 사용되며, 회귀상수(regression coefficient, β_i , β_{ij} and β_{ijk})와 실험변수(factors x_i)의 함수로써 반응변수(Y)를 나타내는 가장 일반적인 다변항 모델을 Table 1에 나타내었다.¹¹⁾

본 연구에서는 유리시편의 밀도와 T_g 에 대한 각 성분(x_1 : Li_2O , x_2 : TeO_2 , x_3 : ZnO)의 상관관계를 분석하기 위해서, 꼭지점 설계법(extreme vertex design)을 사

용하고, 중심점(central point)과 축점(axial point)을 더하여 실험설계를 하였다. 최소 실험 조성비는 총 11개로 나타났으며, 이를 Table 2와 Fig. 1에 나타내었다.

2. 2. 시편 제조 및 측정

실험설계를 통해 선정된 조성은 Li_2CO_3 (99.9%), ZnO (99.9%), TeO_2 (99.99%)를 원료로 하여 각 조성으로 10g 배치를 제조하였다. 이 배치는 백금도가니를 사용하여, 전기로에서 1000 °C, 1시간 유지하여 용융하였으며, 스테인레스 몰드위에 퀀칭하여 투명한 유리시편을 제조하였다. 각 시편의 밀도는 아르키메데스 법으로 측정하였다. 각 시편은 시차열분석(DTA)을 측정하기 위한 조건으로, 분쇄한 뒤, 53 μm 이하(270 mesh)의 입도크기로 통일시켰다.

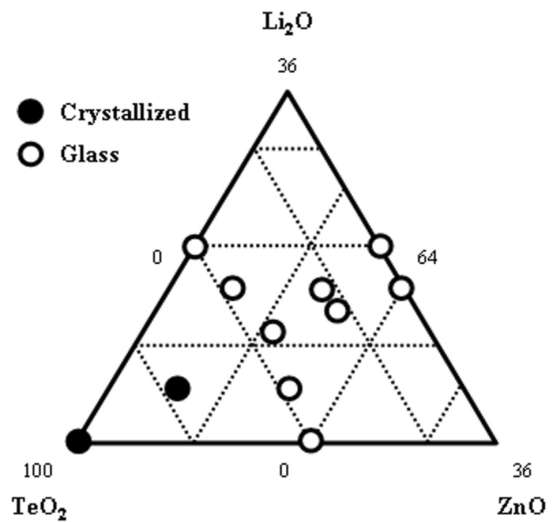


Fig. 1. Glass compositions determined by extreme vertices design.

Table 1. Polynomial models for mixture designs of q components.

Linear model :

$$\gamma = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i \quad (1)$$

Quadratic model :

$$\gamma = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i<j}^q \beta_{ij} x_i x_j \quad (2)$$

Special cubic model :

$$\gamma = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i<j}^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i<j<k}^{k=q} \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad (3)$$

Table 2. Glass compositions determined by DOE, its density and glass transition temperature (T_g).

Glass no.	Li_2O (mol%)	TeO_2 (mol%)	ZnO (mol%)	T_g (°C)	T_g (pred) (°C)	Density (g/cm^3)	Density (pred) (g/cm^3)
TLZ-1	0	100	0	-	-	-	-
TLZ-2	0	80	20	320.1	319.4	5.4493	5.4198
TLZ-3	20	80	0	259.88	261.4	4.9635	4.9354
TLZ-4	20	64	16	258.22	256.92	4.8352	4.8240
TLZ-5	16	64	20	267.89	268.52	4.9265	4.9209
TLZ-6	11.2	77.6	11.2	268.94	271.1472	5.0902	5.1318
TLZ-7	15.6	78.8	5.6	264.65	261.4688	5.0229	5.0336
TLZ-8	15.6	70.8	13.6	265.54	266.0928	4.9847	4.9779
TLZ-9	5.6	78.8	15.6	290.24	290.4688	5.2706	5.2758
TLZ-10	5.6	88.8	5.6	-	-	-	-
TLZ-11	13.6	70.8	15.6	270.64	271.8928	5.0044	5.0263

DTA는 Shimadzu DTA-60를 사용하여 측정하였으며, 승온속도를 분당 10 °C로 하여, 700 °C까지 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

혼합물설계법으로 설계된 조성의 유리화여부를 판단하기 위해서 DTA를 측정하여 T_g의 생성여부를 분석하였다. 각 시편의 T_g는 Table 2에 나타내었다. 선정된 조성 중에서 TLZ-1과 TLZ-10을 제외한 모든 시편에서 T_g가 나타났으며, 유리화가 되었음을 알 수 있다. TLZ-2가 320.1°C로 가장 높게 나타났으며, Li₂O가 증가함에 따라서 T_g는 감소하는 것으로 분석되었다.

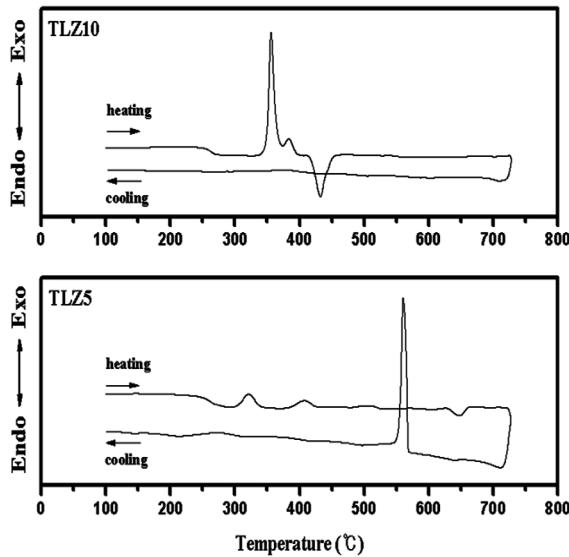


Fig. 2. DTA heating and cooling curves for TLZ-5 and TLZ-10. The heating and cooling rates are 10°C/min.

일반적으로 TeO₂는 단일 성분으로는 유리화가 어려우며, 망목수식제를 첨가하여 유리화 한다고 알려져 있다.¹⁾ TLZ-1의 용융결과, 본 실험조건에서는 유리화가 되지 않음을 확인하였다. TLZ-10은 Li₂O와 ZnO가 0.56 mol%씩 첨가된 조성이지만, 결정화가 일어나는 현상을 관찰하였다. 이러한 현상은 TLZ-10조성의 용융 후 퀘칭 시에 결정화 영역이 있다는 것을 의미한다. 이것을 분석하기 위해 Tatsumisago등¹²⁾의 연구방법과 동일하게 승온과 하온시의 DTA를 재측정하였다. 또한 TLZ-10번과의 비교를 위해 TLZ-5번 조성 또한 승하온시의 DTA를 재측정하였다. 재측정한 DTA결과는 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에 따르면, TLZ-5 조성에서는 하온 시 결정화 피크가 나타나지 않았지만, TLZ-10은 하온 시 570°C에서 결정화 피크가 나타났음을 알 수 있다. 따라서 10번 유리는 1000°C에서 용융 후 퀘칭 시 결정화 영역을 지나 감으로써 결정화가 되는 것으로 분석되었다.

일반적으로 유리의 밀도, 열전도도등과 같은 물성은 유리의 조성의 고유특성에 의해 영향을 받는다고 알려져 있다. 이러한 유리의 물성을 예측하기 위한 이론으로써, 가성성이론(additivity principle)이 사용되고 있다. 가성성이론은 유리의 조성의 물성간의 관계를 선형적(linear)으로 보여주며, 물성과 조성의 관계식은 다음과 같이 나타난다.

$$P(\text{Glass properties}) = \sum_{i=1}^n p_i f_i \quad (1)$$

이 때, f_i 는 유리의 각 조성의 분율을 의미하며, P_i 는 각 조성의 물성 P 에 대한 기여율로 가성성인자라 한다. 가성성이론은 각 성분의 물성기여도를 선형적으로 나타낸 것으로써, 각 성분간의 영향에 대해서는 고려하지 않는다. 따라서 각 성분간의 영향에 대해서 알아보기 위해서 본 실험에서는 통계적 분석방법을 사용하였다.

Table 3. Analysis of variance (ANOVA) for glass transition temperature (T_g).

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	5	3055.43	3055.430	611.0860	121.26	0.001
Linear	2	2801.38	25.947	12.9733	2.57	0.223
Quadratic	3	254.05	254.046	84.6821	16.80	0.022
Residual Error	3	15.12	15.116	5.0396	-	-
Total	8	3070.55	-	-	-	-

Table 4. Analysis of variance (ANOVA) for density.

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	5	0.2839	0.2839	0.0567	257.22	0.000
Linear	2	0.2804	0.0000	0.0000	0.07	0.932
Quadratic	3	0.0035	0.0035	0.0011	5.37	0.100
Residual Error	3	0.0006	0.0006	0.0002	-	-
Total	8	0.2846	-	-	-	-

T_g 와 밀도의 조성의존성을 통계적으로 파악하기 위해 조성 분율과 이들 값들간의 회귀모델을 평가하였으며, 분산분석(ANOVA) 결과를 Table 3와 Table 4에 나타내었다. Table 3의 T_g 의 분산분석결과에 따르면, p -value가 0.05보다 낮은 값은 2차 회귀모델(quadratic mixture model)이 반응변수인 T_g 를 가장 잘 나타내는 모델로 분석되었다. Table 4의 밀도의 분산분석결과에 따르면, 밀도를 가장 잘 나타내는 모델은 일반적인 가성성이론을 따르는 선형적(linear)모델인 것으로 알 수 있다 (p -value > 0.05).

p -value값이 0.05보다 큰 조성간 인자를 제거한 T_g 와 밀도의 회귀모델식은 다음과 같다.

$$T_g(^{\circ}\text{C}) = 319x_1 + 247x_2 + 609x_3 - 1950x_1x_3 \quad (2)$$

$$\text{Density}(\text{g}/\text{cm}^3) = 2.441x_1 + 5.559x_2 + 4.863x_3 \quad (3)$$

여기서 x_1 , x_2 , x_3 는 각기 Li_2O , TeO_2 , ZnO 의 몰분율이며, 각 성분의 몰분율 항의 계수는 가성성인자에 해당하는 값이다. 이들 모델로부터 예측된 T_g 와 밀도를 Table 2에 나타내었다. Table 2에 나타난 측정값들과 이들 예측값들은 매우 잘 일치함을 보인다. T_g 와 밀도의 회귀식에 따르면, 각 반응변수는 각 인자간의 교호작용인자보다 각 인자의 가성성인자에 크게 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 특히 밀도의 경우, 각 성분간 교호인자가 없으며, T_g 의 경우에도 Li_2O 와 ZnO 의 교호인자만 있음을 알 수 있다.

회귀모델에 의해 설명되는 변동의 양을 나타내는 값으

로 R^2 이 사용된다.¹³⁾ T_g 와 밀도의 R^2 값은 각각 99.30%, 99.71%이다. 이는 T_g 와 밀도의 데이터의 변동 중 각각 99.30%과 99.71%가 이들 회귀모델로 설명될 수 있음을 의미한다.

T_g 와 밀도에 대하여 반응계적 그림(cox response trace plot)과 등고선도(mixture contour plot)를 각각 Fig. 3, Fig. 4에 나타내었다. 통계분석결과(Fig. 3)에 따라, T_g 는 Li_2O 의 증가에 따라 감소하는 경향이 나타남을 알 수 있다. 이는 Li_2O 의 증가에 따른 NBO의 증가에 따른 것으로 생각된다. T_g 는 유리내부구조에서 이온간 결합력과 관계가 있다. 이 때 bridging oxygen이 많을 경우, 조밀한 망목구조를 형성하게 되어 결합력이 커지게 된다. 하지만 NBO의 증가가 많을 경우 망목구조는 끊어지게 되며, 이온간 결합은 느슨한(loose) 상태가 된다. 또한 Li^+ 등의 알칼리이온은 낮은 이온장강도(ionic field strength)를 가지며,¹⁴⁾ 알칼리 함유 유리내부에서 이온전도매체로서 거동한다. 따라서 Li_2O 가 증가함에 따른 T_g 의 감소는 NBO의 증가와 더불어 Li^+ 이온의 낮은 이온장강도 때문인 것으로 생각된다.

또한 Fig. 4에 따르면 Li_2O 가 증가함에 따라 밀도도 감소함을 알 수 있다. Fig. 5에 TeO_2 계 유리 중에 Te 와 O 의 결합과 TeO_4 trigonal bipyramid (tbp) 및 TeO_3 trigonal (tp)의 기본구조단위를 나타내었다. Sekiya¹⁵⁾에 의하면 알칼리 금속산화물인 $\text{Li}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O})$ 가 TeO_2 에 도입되어지면 TeO_2 는 비교적 쉽게 유리를 형성하지만,

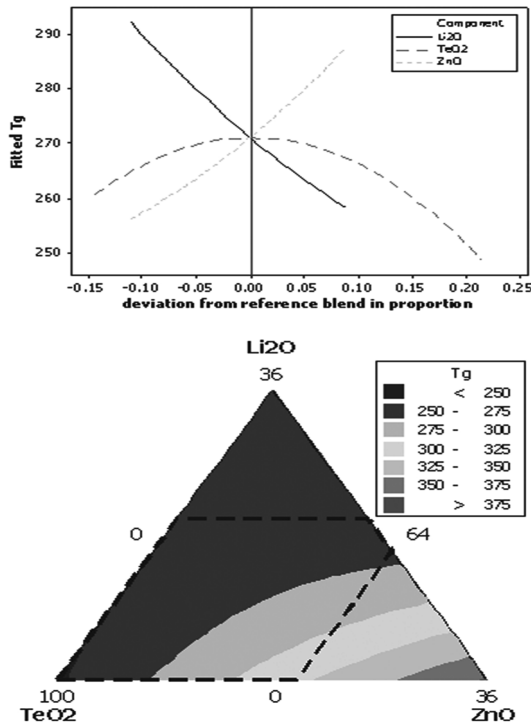


Fig. 3. Cox response trace plot and mixture contour plot for glass transition temperature (T_g).

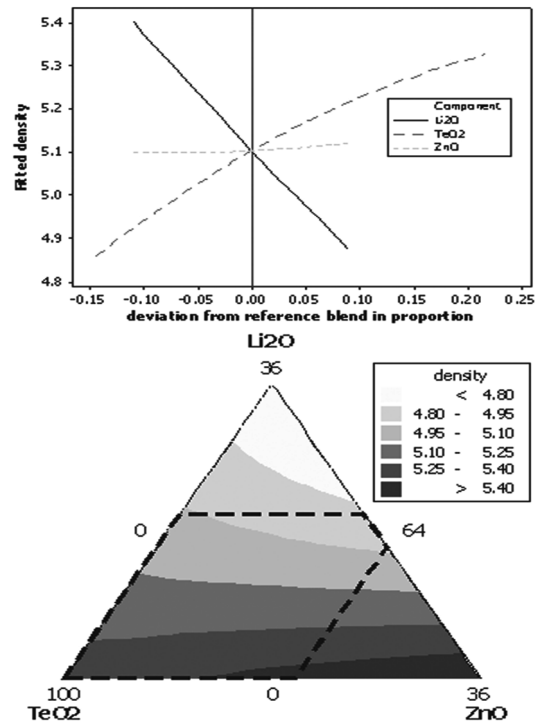


Fig. 4. Cox response trace plot and mixture contour plot for density.

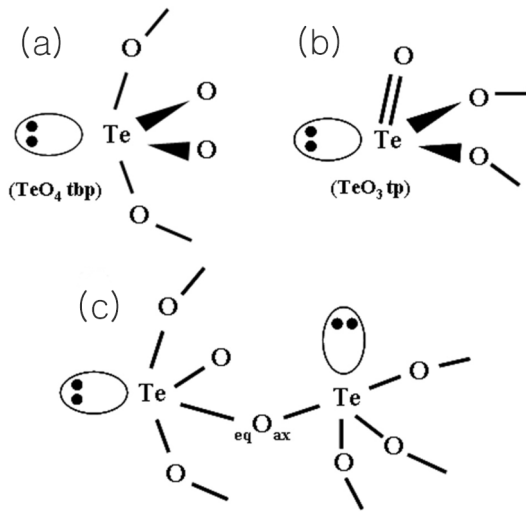


Fig. 5. Basic structure units of TeO₄ trigonal bipyramid (a) and TeO₃ trigonal (b), and Te-eqO_{ax}-Te band (c) in TeO₂-based glasses.

TeO₂의 기본구성단위인 TeO₄ tbp 구조에서 TeO₃ tp 구조로 변화한다. 즉 TeO₄ tbp 구조로 구성되어진 연결망목구조에 LiO_{1/2}(KO_{1/2}, NaO_{1/2})가 도입되어지면, LiO_{1/2}는 Te-eqO_{ax}-Te 결합을 파괴하여 2종류의 NBO, 즉 Te-eqO_{ax}⁻, Te-axO⁻를 형성하며, Li⁺ 이온에 의하여 Te-eqO⁻ 결합은 짧게 되고, 반대로 Te-axO⁻ 결합은 조금 늘어나게 되며 아주 약한 Te...O 결합으로 형성한다. 그리고 수식이온(K⁺)이 약한 Te...O 결합으로 이동하여 최종적으로 Te=O 결합형태의 TeO₃ tp 를 형성한다. 이러한 과정을 통해, TeO₂에 Li₂O가 도입됨에 따라 TeO₂계 유리의 전체적인 물체적은 증가함과 동시에 TeO₃ tp 단위구조도 증가하며, 최종적으로 밀도는 감소하게 된다.

밀도와 T_g의 측정을 통해, 본 실험조성계에서는 Li₂O가 증가함에 따라 느슨한 구조를 가진다는 것을 알 수 있다. 따라서 Li⁺ 이온의 이온전도도가 증가할 것으로 예상되며, 이는 다음과 같이 설명이 가능하다.

본 실험조성계인 Li₂O-TeO₂-ZnO에서는 Li⁺ 이온의 이동에 따른 이온전도메커니즘을 따른다. 이온전도도 식은 다음과 같다.

$$\sigma T = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (4)$$

Anderson과 Stuart는 이온전도성 유리에서의 전도 에너지 이론의 양적인 분석에 대해 연구하였다.⁹⁾ 특히, 총 활성화에너지(E_A)는 두 항의 합으로 나타난다고 제안하였으며, 다음과 같다.

$$E_A = E_B + E_S \quad (5)$$

여기서, E_B는 정전기적 결합에너지(electrostatic binding energy), 그리고 E_S는 변형에너지(strain energy)이다. E_B

는 이온이 전하보상사이트로부터 이동할 때 이온에 작용하는 쿨롱힘이며, E_S는 이온이 구조내에서 이동하기 위해 사이트 사이에 존재하는 이온간 간격을 팽창시킬 때 이온에 작용하는 기계적 힘이다. Anderson과 Stuart는 이후 몇차례 근사실험을 통해 다음과 같은 식을 제안하였다.

$$E_B = \frac{\beta Z Z_0 e^2}{\gamma(r + r_0)} \quad (5-1)$$

$$E_S = 4\pi G r_0 (r - r_D)^2 \quad (5-2)$$

여기서 β 과 γ 는 상수로써, γ 는 상대유전율(ε_∞)과 같다. Z 와 r, Z₀ 와 r₀ 은 각기 양이온과 산소의 전하량과 반경을 나타내며, G는 유리의 전단응력을 나타낸다. r_D는 doorway 반경 또는 양이온 사이트간 구조수축의 반경이라 한다. 따라서 유리의 밀도가 높으면, doorway 반경이 줄어들게 되고, 이온의 이동에 필요한 활성화에너지는 증가하게 된다.

본 실험조성계에서는 Fig. 4의 통계적 분석을 통해 Li₂O의 양이 증가함에 따라 밀도가 감소하는 것을 알 수 있다. 따라서 유리의 구조가 느슨하게 되어, doorway 반경은 커질 것으로 생각된다. 이에 따라 doorway와 관계가 있는 활성화에너지가 줄어들게 되며, 최종적으로 이온의 이동이 용이해져 유리의 이온전도도가 증가할 것으로 예상된다.

4. 결 론

본 연구에서는 xLi₂O-(1-x)[(1-y)TeO₂-yZnO] (0 < x < 20, 0 < y < 20)의 조성계에서의 밀도와 T_g의 조성의존성의 관계를 혼합물설계법을 도입하여 통계적으로 분석하였다. 또한 이를 이용해서 각 조성의 물성에 대한 가성성 인자를 분석하였으며, T_g(°C)=319x₁ + 247x₂ + 609x₃ - 1950x₁x₃, Density(g/cm³)=2.441x₁ + 5.559x₂ + 4.863x₃의 회귀모델을 얻었다.

본 실험조성계에서는 Li₂O의 양이 증가함에 따라 T_g는 감소함을 알 수 있었다. 이는 NBO의 증가와 더불어 Li⁺ 이온의 낮은 이온장강도 때문인 것으로 생각된다. 또한 Li₂O가 증가함에 따라 밀도도 감소함을 보여주는데, 이 역시 NBO의 증가에 따른 것으로 설명된다. 본 실험에서는 밀도와 T_g의 분석을 통해 이온전도도를 예상하였으며, Li₂O가 증가함에 따라 이온전도도는 증가할 것으로 예상되었다.

참 고 문 헌

1. K. Tanaka, T. Yoko, H. Yamada and K. Kamiya, J. Non-Cryst. Solids, **103**, 250-256 (1988).
2. V. Kozhukraov, H. Burger, S. Neov, and B. Sizhimov, Polyhedron, **5**, 771-777 (1986).

3. J. C. Champarnaud-Mesjard, S. Blanchandin, P. Thomas, A. Mirgorodsky, T. Merle-Méjean and B. Frit, *J. Phys. Chem. Solids*, **61**, 1499-1507 (2000).
4. P. A. Thomas, *J. Phys. C:Solid State Phys.*, **21**, 4611 (1988).
5. O. Noguera, T. Merle-Méjean, A. P. Mirgorodsky, M. B. Smirnov, P. Thomas and J.C. Champarnaud-Mesjard, *J. Non-Cryst. Solids*, **330**, 50 (2003).
6. M. M. El-Desoky, *J. Non-Cryst. Solids*, **351**, 3139 (2005).
7. M.M. El-Desoky, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*, **14**, 215 (2003).
8. K. Sega, Y. Kuroda and H. Sakta, *J. Mater. Sci.*, **33**, 1303 (1998).
9. M. H. Bhat, M. Kandavel, M. Ganguli and K. J. Rao, *Bull. Mater. Sci.*, **27**(2), 189 (2004).
10. L. Anderson and D. A. Stuart, *J. Am. Ceram. Soc.*, **37**, 573 (1954).
11. N.H. Ray, *J. Non-Cryst. Solids.*, **15**, 423 (1974).
12. A. Santafé-Moros, J. M. Gozávez-Zafrilla, J. Lora-García and J. C. García-Díaz, *Desalination*, **185**, 289 (2005).
13. M. Tatsumisago, S. Kato, T. Minami and Y. Kowada, *J. Non-Cryst. Solids.*, **192&193**, 478 (1995).
14. E. T. Kang, M. J. Kim and J. D. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **44**(4), 219 (2007).
15. A. Dietael and Z. Elektrochem, *Angew Physik Chem.*, **48**, 9 (1942).
16. T. Sekiya, N. Mochida and A. Soejima, *J. Non-cryst. Solids*, **191**(1-2), 115 (1995).