Fe₂O₃를 포함한 78V₂O₅-15P₂O₅-7B₂O₃계 유리의 결정화에 따른 전기 전도도와 촉매특성의 상관관계

정화진·김종환·류봉기*

부산대학교 재료공학과

Correlation Between Electrical Conductivity and Catalytic Property in 78V₂O₅-15P₂O₅-7B₂O₃ Glass Containing Fe₂O₃

Hwa-Jin Jeong, Jong-hwan Kim, and Bong-Ki Ryu*

Pusan National University, Department of Materials Science and Engineering, Busan 46241, Republic of Korea

Abstract: In this study, we established a correlation between the electrical conductivity and catalytic properties of vanadium borophosphate glass containing Fe₂O₃. Glasses were synthesized in the 78V₂O₅-15P₂O₅-7B₂O₃ ternary-system containing x mol% Fe₂O₃ (x = 1, 5, 7.5, and 10). Electrical conductivity was measured at 45 °C for samples heat-treated at 340 °C for 12 h. To examine catalytic effects, we used TGA measurements of a mixture of fatty acid and sample powders. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) was used to analyze the structural changes after crystallization, while X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis indicated changes with different valence state ions. X-ray diffraction (XRD) analysis of the structure array verified these inferred changes. Conductivity and catalytic effects are discussed in relation to the migration of vanadate ions and iron ions with different valence states due to the increase crystallinity.

(Received May 10, 2016; Accepted June 7, 2016)

Keywords: crystallization, electrical conductivity, catalytic property, polaron

1. 서 론

유리의 전도 메커니즘은 크게 small polaron hopping (SPH) 메커니즘과 이온전도메커니즘으로 나눌 수 있다 [1]. SPH 메커니즘은 천이 금속이온 간의 전자이동에 따른 것이고, 이온 전도메커니즘은 Li⁺, Na⁺ 등의 알칼리 이온이 유리 내부에서 이동함에 따른 것이다. Fe, V, Co 등과 같은 천이 금속 이온들을 포함하는 산화물 유리가 반도체적 특성을 나타낸다는 사실은 많은 실험으로 밝혀져 있는 사실이다 [2]. 이런 유리 내에서의 반도체적 거동은 Mott에 의해 제안된 small polaron hopping 전도 이론에 따라 유리의 높은 전기전도도는 유리 내 천이 금속 이온의 낮은 가전자 상태에서부터 높은 가전자 상태로의 전자 호핑(hopping)에 의한 것으로 알려져 있다 [3].

바나듐산염계(Vanadate) 유리의 전기전도도에 관한 연구는 Baynton, Austin, Bogomolova 등의 초기 연구자들에 의해

기틀이 다져져 그 후 이론적 및 실험적으로 많은 연구가 이루어져 왔으며 전기전도도의 증가에 영향을 주는 인자인 유리 내 [V⁵⁺]/[V⁴⁺]의 비가 중요하다는 사실이 잘 밝혀져 있는 바이다 [4-6]. 반도체산화물 유리의 전기 전도도는 환원된 천이 금속 산화물의 이온비에 영향을 받게 되는데 제2의 천이금속 산화물을 치환시킴으로써 본래의 유리보다 활성화 에너지 (activation energy)가 낮아져 전기전도도 향상에 큰 기여를 한다는 연구결과들이 보고되었다 [7]. 바나듐산염계 유리의 내구성 증진에 영향을 미치는 인자로 알려져 있는 Fe₂O₃를 바나듐산염계 유리에 혼합해봄으로써 바나듐산염계 유리의 전기전도도 뿐만 아니라 내구성 향상에도 긍정적인 영향을 미칠 것이라 예상된다 [8]. 하지만 제2의 천이금속을 첨가하였을 때의 바나듐산염계 유리의 전기전도도에 관한 연구는 많이 이루어져 왔지만 또 다른 독특한 특성 중하나인 촉매특성에 관한 연구는 미흡한 편이다 [9]. Fe 또한 산화상태가 두 가지 이상이므로 결정화에 따라 서로 다른 가수 이온 사이에서의 산화 환원반응이 발생하여 촉매 특성에 영향을 줄 것이

*Corresponding Author: Bong-Ki Ryu

[Tel: +82-51-510-3200, E-mail: bkryu@pusan.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

Fig. 1. Differential scanning calorimetry for $78\text{V}_2\text{O}_5\text{-}15\text{P}_2\text{O}_5\text{-}7\text{B}_2\text{O}_3$ containing 10 mol% Fe_2O_3 .

라고 예상할 수 있다 [2,22].

본 연구에서는 V_2O_5 의 특성구현이 잘 되도록 V_2O_5 를 최대한 포함시키고 P_2O_5 와 B_2O_3 를 유리형성체로 사용하여 전기 전도도 및 촉매특성을 극대화 시킨 $78\text{V}_2\text{O}_5\text{-}15\text{B}_2\text{O}_3\text{-}7\text{B}_2\text{O}_3$ 삼 조성계 유리에 Fe_2O_3 를 여러 농도로 첨가함으로써 제2의 천이금속 첨가를 통해 혼합(mixing)효과 및 Fe_2O_3 결정화시킴으로써 유리 구조의 조성 의존성(compositional dependence)을 확인하고, 이것이 V^{4+} 와 V^{5+} 의 존재상태와 비율의 차이에 영향을 미치는 것을 확인하였다. 또한 X선 회절분석(X-ray diffraction, XRD), X선 광전자 분광(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 및 푸리에 변환 적외선 분광(Fourier transform infrared, spectroscopy, FTIR)의 정성 및 정량적 구조 변화 분석을 통해 유리의 전기 전도도 및 산화반응에 대한 촉매효과를 검토하였다 [21].

2. 실험 방법

2.1. 유리 제조 및 결정화

본 연구에서는 $78\text{V}_2\text{O}_5\text{-}15\text{P}_2\text{O}_5\text{-}7\text{B}_2\text{O}_3$ 삼성분계 유리에 Fe_2O_3 를 1, 5, 7.5, 10 mol%로 외비로 첨가하여 제조하였다. 출발원료로는 Junsei Chemical Co., LTD의 Extra Pure등급 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, V_2O_5 , B_2O_3 , Fe_2O_3 를 사용하였다. 준비된 원료를 조성비에 따라 조합한 후 알루미늄 유발에서 10 분간 혼합하여 배치(batch)를 만들었다. 잘 혼합된 배치를 알루미늄 도가니에 넣어 전기로의 800°C 에서 2시간 동안 용융 후, 스테인레스판 위 공기 중에서 급랭하였다. 제작된 샘플은 자동유발기를 이용해 분쇄하고, 325 mesh를 통과시켰다. 시차주사 열

Fig. 2. XRD patterns of $78\text{V}_2\text{O}_5\text{-}15\text{P}_2\text{O}_5\text{-}7\text{B}_2\text{O}_3$ containing 1, 5, 7.5 and 10 mol% Fe_2O_3 glasses heat treated at 340°C .

량 측정법(differential scanning calorimetry, DSC), XRD, XPS, FTIR, 그리고 열중량 분석(thermogravimetric analysis, TGA) 측정에는 입자크기가 $44\ \mu\text{m}$ 이하인 분말을 사용하였다 [23].

SDT(SDT Q600, TA instrument, USA)를 이용해 시차주사 열량측정법을 시행함으로써 유리전이온도(T_g)와 결정화 온도(T_c)를 정의하였고 그것을 그림 1에 나타내었다. 급랭 제작된 유리를 탄소몰드 위에 놓고 300°C 에서 1시간 동안 어닐링시키고 결정화온도(340°C)에서 12시간으로 열처리하였다. 열처리 및 결정화가 완료된 유리시편의 전기전도도 측정을 위해 샘플을 $1 \times 1\ \text{cm}$ 크기의 사각형태로 자른 후, 표면을 SiC 연마지(#220-1000)로 미세 연마하였다.

2.2. 측정

2.2.1. 결정상 분석

제조된 유리샘플들은 XRD(Rigaku Corporation/Cu/34kV/15mA) 패턴을 통하여 결정화 유무를 확인함과 동시에 생성된 결정상의 종류를 확인하였다. 각 결정상에 대한 결정화도를 분석하여 정량적으로 나타내었다.

2.2.2. 구조 및 상태분석; FTIR, XPS

구조변화를 검토하기 위해 분광법으로 FTIR spectroscopy

Table 1. Peak position and relative concentration of V^{5+} and V^{4+} of the V 2p_{3/2} spectra and Fe^{2+} and Fe^{3+} of the Fe 2P_{3/2} spectra.

Sample	V 2p _{3/2}	Fe 2P _{3/2}
VBPF1	516.52 (90.2)	711.9 (20.56)
	517.5 (9.8)	714.2 (79.44)
VBPF5	516.01 (89.18)	711.8 (25.74)
	517.41 (10.82)	713.3 (74.26)
VBPF7.5	516.23 (85.84)	711.7 (32.67)
	517.52 (14.16)	713.9 (67.33)
VBPF10	516.39 (81.27)	711.6 (38.91)
	517.50 (18.73)	714.0 (61.09)

를 측정하였다. 측정 시료는 KBr법으로 유리분말과 KBr 분말을 1:1200으로 혼합한 후 100 °C 건조기에서 건조하여 사용하였다. 측정기의 측정조건은 400~4000 cm⁻¹ 영역의 값을 주사횟수 20회, 분해능 2 cm⁻¹이다. 유리내의 바나듐 양이온과 철 양이온의 가수변화를 측정하기 위하여 XPS를 측정하였다. XPS는 탄색(monochromatic) Al K α (h ν = 1486.6 eV) 방사(radiation)조건 하에서 ESCALAB250 XPS 시스템과 Theta Probe XPS 시스템으로 측정되었다. 400 μ m 지름의 분석면적이 이용되었고 reference C_{1s}(284.6 eV)로 보정하였다.

2.2.3. 주요특성; 전기전도도, 촉매특성

본 연구에서 고찰하고자 하는 주요특성인 전기전도도와 촉매특성은 다음과 같은 방법으로 측정하였다. 먼저 각 시편의 전기전도도를 측정하기 위하여 캐리어 밀도(carrier density)를 홀효과 측정기(Hall effect Measurement system, HMS-3000, ECOPIA)을 이용하여 상온에서 측정하였다. 제조된 유리가 지방산(stearic acid)의 산화반응에 작용하는 촉매효과를 검토하기 위해, 결정화시킨 유리 분말 10 mg과 지방산 10 mg를 혼합한 샘플에 대하여 TGA 분석을 실시하였다. TGA의 경우 TA Instruments의 Q600을 이용하여 5 vol%의 N₂ 가혼합된 air 분위기에서 10 °C/min의 승온속도로 상온에서부터 600 °C까지 측정하였으며, 실험에서 사용된 지방산은 Sigma-Aldrich Co.의 technical, 95% 등급 지방산이다.

3. 결과 및 고찰(Results and Discussion)

3.1. 결정상 분석

그림 2는 78 mol% V₂O₅ - 15 mol% P₂O₅ - 7 mol% B₂O₃에 Fe₂O₃를 1, 5, 7.5, 10 mol%를 첨가하여 340 °C에서 12시간 열처리하여 결정화한 유리의 XRD 패턴이다. Fe₂O₃ 첨가를 늘림에 따라 결정상들이 전체적으로 증가하는 것이 보이는

Fig. 3. Infrared spectra of 78V₂O₅-15P₂O₅-7B₂O₃ containing 1, 5, 7.5, and 10 mol% Fe₂O₃ glasses heat treated at 340 °C.

데 이는 V₂O₅와 Fe₂O₃가 조핵제 역할을 한다는 사실에 기인한 것으로 보인다 [11]. 이러한 전이금속 산화물은 높은 이온화 포텐셜을 가지므로 균일한 핵생성을 기대할 수 있다 [12]. V₂O₅상(V⁵⁺/JCPDS-001-0359), VO₂상(V⁴⁺/JCPDS-009-0142), B₂O₃상(BO₄/JCPDS-006-0297), BPO₄상(JCPDS-001-0519), Fe_{0.12}V₂O₅(JCPDS-049-0805)상이 감지되었다. Fe₂O₃ 첨가량을 늘림에 따라 Fe_{0.12}V₂O₅상이 증가하는 것이 감지되었고 V₂O₅상은 감소하게 되고 VO₂상은 상대적으로 증가하는 것이 감지되었다. 이를 통해 Fe₂O₃ 첨가에 따라 V-O-V결합이 약해지고 Fe-O-V의 새로운 결합이 발생하였음을 확인할 수 있다. 또한 BPO₄상이 감소하며 B₂O₃상이 상대적으로 증가하는 것으로 감지되었다.

3.2. FTIR spectroscopy

Fe₂O₃ 첨가량에 따라 발생하는 유리의 구조변화를 확인하기 위해 FTIR spectroscopy를 분석하였다. 78V₂O₅-7B₂O₃-15P₂O₅ 유리에 Fe₂O₃를 1, 5, 7.5, 10 mol% 첨가한 유리의 400-2000 cm⁻¹영역에서의 FTIR spectroscopy가 그림 3에 나타나있다. 450 cm⁻¹ ~ 520 cm⁻¹사이에서 위치한 밴드는 Fe₂O₄ 그룹에 의한 것으로 Fe₂O₃ 첨가를 증가시킬수록 낮은 파수로의 이동되는 것을 보아 Fe-O 결합이 증가함을 볼 수 있고, 750 cm⁻¹부근에서 V-O의 신축진동운동에 의해 V₂O₇⁴⁻와 VO₄³⁻의 대칭성이 줄어들어 고립된 결합이 증가하게 된다 [13,14]. 1320 cm⁻¹ 영역에서의 흡수 피크가 점점 발생하고 1280 cm⁻¹ 밴드에서의 피크가 점점 줄어드는 것을 볼 수 있는데 이는 3배위를 하는 붕소의 B-O 결합이 진동함에 따라 발생하는 것으로서 3배위 붕소결합에서 4배위로 변화하는 것으로 해석할 수

Fig. 4. V $2p_{3/2}$ spectra fitted with a single peak of V^{5+} and V^{4+} for glasses containing (a) 5 mol% Fe_2O_3 and (b) 10 mol% Fe_2O_3 . Fe $2p_{3/2}$ spectra fitted with a single peak of Fe^{2+} and Fe^{3+} for glasses containing (c) 5 mol% Fe_2O_3 and (d) 10 mol% Fe_2O_3 .

Fig. 5. The relation between $-\log \sigma$ and the Fe_2O_3 content at 25 $^{\circ}C$.

있다 [15]. 860 cm^{-1} 부근에서의 밴드는 V-O-V의 신축운동에 의한 것인데 점차 비대칭적으로 피크가 변화가 보이는데 이를 통해 V_2O_5 매트릭스(matrix)내에 Fe 이온이 침입함으로써 V-O-V 결합이 약화하게 되고 새로운 V-O-Fe 결합이 발생한다고 볼 수 있다 [16]. 이를 XRD 분석결과와 연관지으면 Fe_2O_3 함량증가에 따라 $Fe_{0.12}V_2O_5$ 상이 발생하게 되는데 이 결정상을 통해 V-O-V 결합이 약화되어 새로운 V-O-Fe 결합

이 발생하여 이것이 전기전도도 및 촉매특성에 직접적인 영향을 주는 인자가 된다.

3.3. XPS spectroscopy

XRD 분석 결과에 따른 바나듐 이온 및 철 이온의 가수 변화를 정량적으로 확인하기 위해 각 시편에 대해 XPS분석을 하였다. $78V_2O_5-7B_2O_3-15P_2O_5$ 유리에 Fe_2O_3 를 1, 5, 7.5, 10 mol%로 각각 다르게 첨가한 네 가지 샘플에 대해 X선 에너지, X선 소스(source)와 샘플간의 위치, 샘플링 시간을 동일하게 유지한 상태에서 분석하였다. 샘플마다 V 2p 및 Fe 2p 피크가 비대칭적으로 나타나는데, 이는 바나듐 및 철 이온이 한 가지 이상의 산화상태로 존재한다는 것을 의미한다 [17]. V $2p_{3/2}$ 에서 피크 분리를 하면 V^{5+} 의 결합에너지(binding energy, BE)는 $\sim 517.3\text{ eV}$ 일 때 나타나고, V^{4+} 는 $\sim 516.1\text{ eV}$ 에서 BE가 나타난다. Fe $2p_{3/2}$ 에서 피크 분리를 하면 Fe^{2+} 의 BE는 $\sim 711.7\text{ eV}$ 일 때 나타나며 Fe^{3+} 는 $\sim 713.8\text{ eV}$ 에서 나타난다 [18]. 이를 기준으로 하여 각 이온의 농도를 정량 분석을 할 수 있다 [19]. 최소자승법에 의해 피팅된 Gaussian-Lorentzian 피크로부터 얻은 V^{4+} , V^{5+} 의 피크와

Table 2. Weight loss of stearic acid with 78V₂O₅-15P₂O₅-7B₂O₃ containing 1, 5, 7.5 and 10 mol% Fe₂O₃ glasses heat treated at 340 °C.

Fe ₂ O ₃ mol %	Stearic Acid	
	Start temp. of weight loss	Finish temp. of weight loss
1	212.38	298.56
5	214.56	305.73
7.5	220.71	314.81
10	228.56	320.24

Fig. 6. Weight loss of stearic acid with 78V₂O₅-15P₂O₅-7B₂O₃ containing 1, 5, 7.5 and 10 mol% Fe₂O₃ glasses heat treated at 340 °C.

Fe²⁺, Fe³⁺ 피크를 그림 4에 나타내었다. 이러한 피팅 절차에 의해 얻어진 각 이온의 상대적인 함량비를 표1에 나타내었다. 이를 통해 본 실험조성계에 Fe₂O₃ 첨가를 증가함에 따라 유리 내 V⁴⁺ 함량이 증가하고 V⁵⁺의 함량은 감소하며, Fe²⁺ 함량이 증가하고, Fe³⁺ 함량은 감소하는 것이 보이는데 이를 통해 고원자가 이온에서 저원자가 이온으로 환원반응이 발생함을 의미하며, 이는 전기전도도 및 촉매특성의 변화경향성에 직접적인 영향을 주는 인자로 작용함을 뒷받침해주는 증거가 된다.

3.4. 전기전도도

Fe₂O₃ 함량에 따른 전기전도도의 변화를 그림5에 나타내었다. Fe₂O₃ 함량이 증가할수록 전기전도도가 증가하는 경향을 보이는데 이를 앞선 XRD 분석을 통해 Fe_{0.12}V₂O₅상이 생성되어 Fe-O-V결합을 통한 새로운 전도로(conduction path) 발생 및 XPS분석을 통한 Fe²⁺와 Fe³⁺ 상태의 철 이온 수가 증가함에 따라 호핑 자리가 증가함으로써 결과적으로 전기 전도도 향상에 큰 기여를 했음을 확인할 수 있다. 또한 Kenji [20]의 연구에 따르면 바나듐계 유리의 전기 전도성은 금속 이온 비율(metal ion values ratio) C 값이 0.5에 근접함에 따

라 전기전도도가 증가한다.

$$C = \frac{[V^{4+}]}{[V^{4+}][V^{5+}]} \quad (1)$$

본 조성계유리의 XPS 분석을 통해 바나듐 가수분석 결과를 보면 이온비 C값이 0.5를 향해 근접하는 것이 보이는데 같은 맥락으로 전기전도도 향상에 가수 이온비가 영향을 미쳤음을 해석할 수 있다. 또한 바나듐 이온에서 철 이온 사이의 호핑은 같은 종류의 이온 사이의 호핑보다 더 작은 활성화에너지가 필요하다는 선행연구와도 잘 부합하는 결과이다 [20].

3.5. 촉매 특성

78V₂O₅-7B₂O₃-15P₂O₅ 유리에 Fe₂O₃ 첨가량을 다르게 하여 같은 열처리 조건으로 결정화 시킨 유리 분말 10 mg과 지방산 10 mg를 혼합한 샘플의 TGA 분석 결과를 그림 6과 표 2에 나타내었다. 지방산은 탄소수 18의 대표적인 포화 고급 지방산(CH₃(CH₂)₁₆COOH)으로 산화반응에 의해 CO₂ 가스로 일부 변환되어 무게 소실이 발생한다.

Fe₂O₃함량을 다르게 첨가한 본 실험조성계 유리를 340 °C에서 12시간 동안 열처리 하여 결정상이 생성됨에 따라 지방산의 산화반응이 완료되는 온도가 320.24 °C에서 298.56 °C으로의 저온대로 이동하게 된다. 유리 내 V⁵⁺와 V⁴⁺의 환원이 반응물(지방산)의 산화반응에 촉매효과를 준다고 알려진 기존의 연구 결과와 XPS 분석을 통한 가수 이온분석결과와도 일치한다. 또한 이중의 전이금속 사이에서도 전자 호핑이 발생하게 되는데 앞선 FTIR 분석 및 XRD분석을 통해 Fe₂O₃첨가량 증가에 따라 Fe_{0.12}V₂O₅상이 강화되어 V-O-Fe 결합 발생이 증가함을 확인할 수 있었고 이를 통해 V⁴⁺에서 Fe³⁺ 및 Fe³⁺에서 Fe²⁺로의 환원 반응 또한 지방산의 산화반응에 촉매역할을 하였음을 확인할 수 있다. 또한 결정화에 의해 음전하 이온인 산소이온이 전자를 방출하며 중성으로 되면서 최근 접 바나듐 이온의 환원반응으로 연결되게 된다. 이러한 바나듐의 환원 과정에서 발생하는 산소 공공(oxygen vacancy)이 촉매 반응에 유효작용을 하게 되어 지방의 산화반응의 완료 온도 저하에 기여하였을 것이라 판단된다 [21].

4. 결 론

본 연구에서 78V₂O₅-15P₂O₅-7B₂O₃계 유리에 Fe₂O₃를 최

대 10 mol%까지 첨가하여 열처리를 통해 결정화시킴으로써 발생하는 구조 변화에 따른 전기전도 특성변화 및 촉매효과의 상관관계를 검토해보았다. XRD 분석을 통해 결정화로 인해 VO₂상, V₂O₅상, B₂O₃상, BPO₄상, Fe_{0.12}V₂O₅상이 감지되었고, Fe₂O₃ 함량이 증가할수록 Fe_{0.12}V₂O₅상이 증가함을 볼 수 있었는데 이는 앞선 FTIR 구조 분석을 통해 Fe-O-V결합이 발생과 함께 V와 Fe사이의 전자 호핑이 발생하여 V⁴⁺에서 Fe³⁺ 또는 Fe²⁺에서 V⁵⁺로의 환원 반응이 일어남을 뒷받침해주는 직접적인 증거가 된다고 판단할 수 있다. 또한 Fe₂O₃ 첨가량 증가에 따라 V⁵⁺에서 V⁴⁺로의 변화하고, Fe³⁺에서 Fe²⁺로 변화함을 XPS 분석을 통해 확인 할 수 있었는데 이는 Fe₂O₃ 첨가를 통해 V와 Fe의 환원 반응이 활성화 되었음을 뒷받침하는 근거가 된다.

전기전도도 및 촉매효과 분석결과, 구조분석을 통해 예측되는 결정구조 변화와 바나듐 및 철 이온의 상태변화가 전기전도도와 촉매효과에 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었다. 전체적인 이온비 C값(ion ratio C value)이 0.5에 근접해감에 따라 전기전도도가 향상됨을 확인할 수 있었고 이는 바나듐산염 유리의 전기전도도 증진 메커니즘과 부합하는 결과이다. 또한 Fe-O-V 결합 발생증가를 통해 전도도가 늘어나 전자 호핑이 더 활발하게 이루어져 전기전도도 향상에 영향을 미침을 확인할 수 있다. 또한 가수가 서로 다른 동일한 천이금속 이온 사이에서의 환원반응뿐만 아니라 이중의 천이금속 즉, V이온에서 Fe이온 사이에서도 환원 반응이 발생함을 통해 촉매효과가 증진되는데 직접적인 영향을 준 인자가 되었음을 확인할 수 있었다. 간접적인 영향으로는 V₂O₅상이 약화되고 VO₂상이 강화되면서 6 배위를 하는 바나듐 결정에 공공이 발생함으로써 촉매작용에 유효작용을 하였음을 유추할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부와 한국산업기술진흥원, 울산지역사업평가단이 지원하는 경제협력권산업 육성사업으로 수행된 연구결과입니다.

REFERENCES

1. Y. J. Jung, K. H. Lee, T. H. Kim, Y. S. Kim, Y. H. Na and B. K. Ryu, *Korean J. Mater. Res.* **18**, 617 (2008).
2. A. K. Bandyopadhyay and J. O. Isard, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **10**, 99 (1977).
3. N. F. Mott, *J. Non-Cryst. Solids* **1**, 1 (1968).
4. A. P. Schmid, *Appl. Phys.* **39**, 3140 (1968).
5. Chomka W., O. Gzowski, L. Murawski, D. Samatowicz, S. Stizza, I. Davoli and V. Prantera, *J. Mater. Sci. Lett.* **1**, 264 (1982).
6. I. Kashif, H. Farouk, S. A. Aly, A. M. Sanad, M. H. El-Kottamy and E. E. Assem, *J. Mater. Sci.-Mater. El.* **3**, 144 (1992).
7. I. Kashif, H. Farouk, S. A. Aly, A. A. Abdel-Rahman and A. M. Sanad, *Mater. Sci. Eng.* **10**, 1 (1991).
8. S. Ibrahim, M. M. Gomaa and H. Darwish, *Journal of Adv. Ceram.* **3**, 155 (2014).
9. Deo, Goutam and I. E. Wachs, *J. Catal.* **146**, 323 (1994).
10. L. D. Bogomolova, M. P. Glassova, O. E. Dubatovko, S. I. Reiman and S. N. Spasibkina, *J. Non-Cryst. Solids* **58**, 71 (1983).
11. G. V. Lewis, and C. R. A. Catlow, *J. Phys. C-Solid State* **18**, 1149 (1985).
12. I. Kashif, A. M. Sanad and Y. M. Abo-Zeid, *Phys. Chem. Glasses* **31**, 196 (1990).
13. S. Y. Choi and B.-K. Ryu, *J. Non-Cryst. Solids* **431**, 112 (2016).
14. I. Ardelean, C. Andronache, C. Cimpean, and P. Pascuta, *Mod. Phys. Lett. B* **20**, 105 (2006).
15. S. Mandal, S. Hazra, D. Das and A. Ghosh, *J. Non-Cryst. Solids* **183**, 315 (1995).
16. A. Mekki, D. Hollang, C. F. McConville and M. Salim, *J. Non-Cryst. Solids* **208**, 267 (1996).
17. M. A. Salim, G. D. Khattak, P. S. Fodorb and L. E. Wengerb, *J. Non-Cryst. Solids* **289**, 185 (2001).
18. D. Ilieva, V. Dimirov, Y. Dimitriev and G. Bogachev, *Phys. Chem. Glasses.* **40**, 6 (1999).
19. G. D. Khattak, A. Mekki and L. E. Wenger, *J. Non-Cryst. Solids* **355**, 2148 (2009).
20. T. X. T. Sayle, S. C. Parker, C. R. A. Catlow, *Surf. Sci.* **316**, 329 (1994).
21. S.-Y. Choi, Y.-S. Kim, J. -H. Kim, J.-Y. Jung, I. G. Kim, H.-J. Park, J.-S. Bae and B. -K. Ryu, *Korean J. Met. Mater.* **53**, 198 (2015).
22. M. K. Hwang, I. G. Kim and B. K. Ryu, *Korean J. Met. Mater.* **54**, 621 (2016).
23. J. Park, J.-H. Shim and Y.-K. Lee, *Met. Mater. Int.* **22**, 7 (2016).