

## Monte Carlo 방법에 의한 유리 고체 전해질의 이온전도도에 관한 전산 모사

최진삼 · 서양곤\* · 강은태  
경상대학교 무기재료공학과  
\*경상대학교 화학공학과  
(1993년 11월 12일 접수)

### Computer Simulation of Ionic Conductivity Application to Glassy Solid Electrolytes by Monte-Carlo Method

Jin-Sam Choi, Yang Gon Seo\* and Eun-Tae Kang

Dept. of Inorganic Material Engineering, Gyeongsang National University

\*Dept. of Chemical Engineering, Gyeongsang National University

(Received November 12, 1993)

#### 요 약

온도와 농도의 함수로서 가장 이웃한 원자간의 상호작용을 고려한 Monte Carlo(MC)방법으로 유리의 이온전도도를 계산하였다. 아울러 이온전도도 계산에 필요한 인자들인 vacancy availability factor(V), effective jump frequency factor(W) 그리고 charge correlation factor( $f_c$ )에 대해서도 농도와 온도의 의존성을 조사하였다.  $\ln T$ 와  $1/T^*$ 의 곡선으로부터 Arrhenius plot를 얻을 수 있었고, 이것은 실험결과와 잘 일치하였다. 여러 종류의 potential well이 이온전도도에 미치는 영향에 대해서도 조사하였다. 유리에서 이온의 이동에 대한 활성화에너지  $E_g$ 는  $\ln \sigma T$ 와  $1/T^*$ 의 기울기로부터 구할 수 있었고, 본 연구에서는  $1.3|\epsilon|$ 이었다.

#### ABSTRACT

The ionic conductivity in glassy systems were calculated as functions of temperature and ion concentration using Monte-Carlo method considering interaction between neighbouring ion-site occupancies, p's. Also the vacancy availability factor, V, the effective jump frequency factor, W, and the charge correlation factor,  $f_c$ , have been investigated. The Arrhenius plot could be obtained from the  $\ln \sigma T$  vs.  $1/T^*$  plots and was in excellent agreement with the experimental observations. The effects of the various types of potential well on the ionic conductivity have been considered. The activation energy  $E_g$  for ion motion in the glass was  $1.3|\epsilon|$  from the  $\ln \sigma T$  vs.  $1/T^*$  plots.

#### 1. 서 론

빠른 이온전도체(Fast Ion Conductor, FIC)는 배터리 등에 고체 전해질로서의 사용 가능성 때문에 연구의 대상이 되고 있다. 특히 유리전도체는 결정질 재료보다 등방성의 이온전도도를 가지며 입계에 관련된 문제점이 없고, 결정질보다 전기전도도가 다소 낮으나, 박막제조가 용이하며, 전기적인 물성 조절이 열이력 조절에 의해서 가능하다는 장점 때문에 주목받고 있는 실정이다<sup>1-3)</sup>.

한편 빠른 이온전도체에 대한 이온전도도 계산에 관한 많은 이론적인 연구도 수행되었는데, 이들에 관한 연구는 potential field에서 분자동력학(molecular dynamics, MD)<sup>4)</sup> 및 stochastic Langevin dynamics<sup>5)</sup>와 같은 입자 운동에 대한 연속적인 모델과 경로확률방법(Path Propability Method, PPM)<sup>6)</sup>과 Monte Carlo(MC) 방법<sup>7-11)</sup>과 같이 vacancy mechanism에 기초를 두고 있는 hopping 모델의 두 부류로 나누어져 수행이 되었다.

비록 모든 hopping 모델이 이온 이동에 대한 국부적인

동력학은 무시하는 단점이 있음에도 불구하고, 이온전도도의 정확한 온도의존성을 예측할 수 있는 장점을 가지고 있다. 특히 연속 모델에서 고려해야 될 변수들이 많아 적용이 불가능한 아주 복잡한 격자에 대한 적용이 가능한 점과 단순성으로 인해 이온전도도 계산에 많이 사용되고 있다. Sato와 Kikuchi<sup>9)</sup>는  $\beta$ -와  $\beta'$ -alumina에서 Na이온의 확산계수와 이온전도도의 계산에서 cluster-variation 방법의 한 형태인 PPM을 적용하였다. 이 방법은 복잡한 cluster로의 확장이나 더 많은 쌍(pair)으로의 접근을 시도할 경우, 이온전도의 계산은 장시간이 요구된다. 따라서 확산의 계산에 대한 선택적인 방법으로 de Bruin과 Murch<sup>7)</sup> 그리고 Murch와 Thorn<sup>8-10)</sup>은 MC 방법에 기초를 둔 전산모사를 수행하였다. 그들은  $\beta$ -와  $\beta'$ -alumina에 MC 방법을 적용하여 이들 물질의 전도도에 대해 영향을 미치는 인자들의 역할을 밝혔고, 몇 가지 인자들은 PPM에서 계산한 값과 거의 일치하며, 이온전도도는 이온 농도가 0.5 근처에서 약간의 편차를 나타내는 것을 제외하고는 PPM과 거의 일치함을 보였다. 특히 MC 방법은 computer의 비약적인 발전과 함께 관심의 대상이 되었고, 이온전도도 뿐만 아니라 실험적으로 측정하기 어려운 여러가지 열역학적 특성치 계산에도 적용이 될 수 있었다. 지금까지의 MC 방법을 이용한 이온전도도 계산은  $\beta$ -와  $\beta'$ -alumina같은 결정 격자를 중심으로 연구가 주로 이루어졌고, 유리에 관해서는 거의 보고가 되어있지 않는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 유리에서 이온전도도 계산에 MC 방법을 적용하고자 한다. 잘 알려져 있는 Nernst-Einstein식으로부터 이온전도도에 관한 식을 유도하고, 이온전도도의 계산에 필요한 인자들의 온도와 이온의 농도에 대한 의존성을 조사하였다. 또한 MC 방법에 의해 계산된 이온전도도를 LiAlSiO<sub>4</sub>계와 Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계 유리의 실험결과에 적용하였다.

## 2. 모 델

유리에서 이온전도도를 계산하기 위하여 격자 내에서 이온 이동을 가장 이웃한 빈자리로 이온이 이동한다는 vacancy mechanism을 따른다고 가정하였다. 또한 가장 가까운 위치에 이웃한 두 이온간에는  $\epsilon$ 의 에너지로 서로 반발한다고 가정한다. 그러므로 여기서  $\epsilon$ 은 음의 값을 갖는다. 이온과 가장 가까운 이웃 빈자리 간에 또는 두 이웃 빈자리간에는 어떤 상호작용 에너지도 없다고 가정할 경우에 이온전도도는 통상적으로 잘 알려진 Nernst-Einstein식으로부터 구할 수 있다.

$$\frac{\sigma}{D_c} = \frac{q^2 C}{kT} \quad (1)$$

여기서  $D_c$ 는 전하의 확산계수,  $C$ 는 이온의 농도,  $k$ 는 Boltzmann 상수,  $\sigma$ 는 이온 전도도, 그리고  $q$ 는 이온의 전하를 나타낸다 만약에 전하 운반자 간의 상호간섭이 전혀 없는 경우에는

$$D_c = \frac{D^*}{f_t} \quad (2)$$

여기서  $D^*$ 는 tracer 확산계수, 그리고  $f_t$ 는 tracer correlation factor(상관인자)를 나타낸다.

Sato와 Kikuchi<sup>9)</sup> 그리고 Murch와 Thorn<sup>8)</sup>은 전하 운반자간의 상호작용이 있는 경우 hopping 모델은 아래의 식으로 유도될 수 있음을 보였다.

$$D_c = D^* \frac{f_c}{f_t} \quad (3)$$

여기서  $f_c$ 는 charge correlation factor를 나타낸다. 따라서 Sato와 Kikuchi에 의해서 제시된  $D_c$ 의 일반형은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$D_c = a^2 V W f_c \Theta \exp\left(\frac{-U}{kT}\right) \quad (4)$$

여기서  $a$ 는 전하의 확산계수가 측정되는 축을 따라 이온이 점프하는 거리,  $\Theta$ 는 attempt frequency factor,  $V$ 는 vacancy availability factor,  $W$ 는 effective jump frequency factor, 그리고  $U$ 는 saddle-point 에너지를 나타낸다.

식 (1)에 식 (4)를 대입하면 이온전도도에 관한 식을 얻을 수 있다.

$$\sigma T = K \rho V W f_c \exp\left(\frac{-U}{kT}\right) \quad (5)$$

여기서  $K$ 는 온도에 무관하고 전도체 재질에 의존하는 상수이다.

## 3. 계산방법

MC 방법에서 사용되는 온도는 일반적으로 아래와 같이 정의된 환산온도를 사용하며, 본 연구에서  $\epsilon$ 은 이온간의 반발력을 나타내므로 음의 값을 가지게 된다.

$$T^* = \frac{-kT}{\epsilon} \quad (6)$$

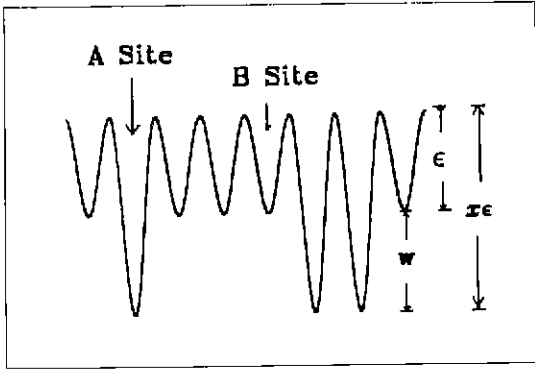


Fig. 1. Sketch of the potential energy levels at the BR (A site) and aBR(B site) and the variation of the potential energy along the path joining these sites (A random array of the BR and the aBR sites for a glassy structure).

일반적으로 potential 에너지 차이는  $w$ 로 표시하는데, Fig. 1에서와 같이 유리에서는 A자리( $U_a = -3\epsilon$ )와 B자리( $U_b = -\epsilon$ )를 무작위(random)로 배열하였다. 이때의 배열 조건은 전체 격자 자리의 수( $N$ )를 1000으로 하고, A자리를 500자리와 B자리 역시 500자리로 하였다. computer simulation은 두 개의 배열(array)을 사용하였고, 첫번째 배열은 각 자리의 상태를 정수, 즉 0(empty)과 1(filled lattice)로 저장하였고, 두번째 배열은 각 자리의 saddle-point 에너지를 저장하였다.

먼저 적당한 수의 이온을 격자 자리에 배당하였다. 이 계의 potential 에너지를 최소화하기 위하여 Metropolis importance sampling technique<sup>13)</sup>를 이용하여 계가 평형에 도달하게 하였다. 일반적으로 이온을 격자 자리에 배치할 때, 선택되는 출발 시점의 배열(starting configuration)에 의해 평형에 도달하는 step에 크게 영향을 받게 된다. 출발 시점의 배열로써 완전한 ordered 상태와 완전한 disordered 상태의 두 가지 상반되는 방법이 있다. 본 연구에서는 평형에 도달하는 step을 가능한 줄이기 위하여 온도가 높을 경우에는 전 격자에 대해 무작위로 이온을 배치하고, 온도가 낮을 경우에는 이온을 위치 에너지가 낮은 자리인 A자리로부터 우선 이온을 배치하고 나서, 이온이 남는 경우에 B자리에 배치하였다. 평형 상태로의 도달은 다음과 같은 방법으로 수행하였다.

우선 무작위로 이온이 없는 빈자리를 선정한다. 다시 무작위로 이온이 차지하고 있는 자리를 선택하고, 선정된 이온이 있는 자리와 빈자리가 서로 이동했다고 가정한다. 이때 두 상태의 configurational 에너지를 구하기 위하여

이온들의 potential 에너지를 pairwise summing법<sup>13)</sup>으로 아래와 같이 구하였다.

$$E = -W(N/2) - \epsilon N X_{00} \quad (7)$$

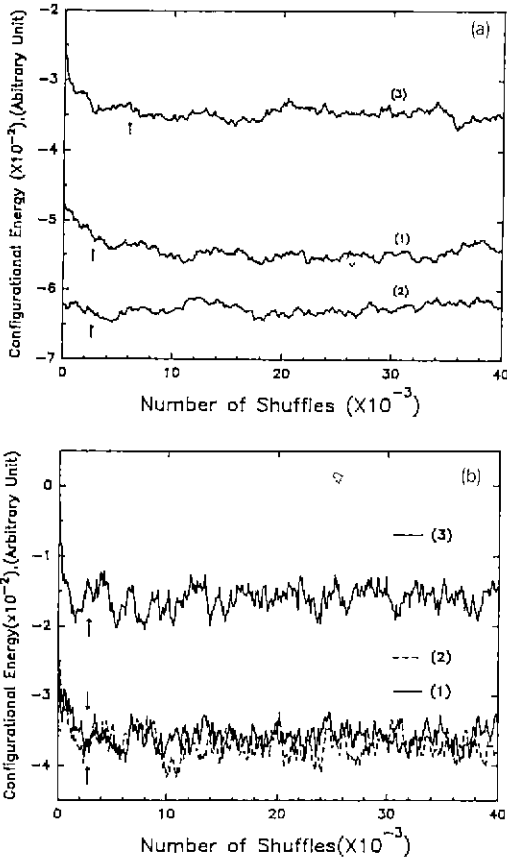
여기서  $p$ 는 A자리에 이온이 차지하고 있을 확률을 나타내고,  $X_{00}$ 는 가장 이웃한 이온-이온 쌍의 수를 나타낸다. 이동한 결과에 의한 configurational 에너지 차이 ( $\Delta E$ )를 계산한다. 만일  $\Delta E < 0$ 인 에너지가 낮은 상태로 계가 움직인다면 즉 안정된 상태로 된다면 이동은 허락되고,  $\Delta E > 0$ 인 경우는  $\exp(-\Delta E/kT)$ 의 확률로서 이동이 허락된다. 즉 우선 random number  $R$ 를  $0 \leq R < 1$ 의 범위에서 선정한다. 만일  $R < \exp(-\Delta E/kT)$ 이면 이동은 허락되고,  $R \geq \exp(-\Delta E/kT)$ 의 경우에는 이동이 허락되지 않고 이온은 원위치로 돌아간다. 이와같은 교체 과정을 200번 수행하고 이것을 10번 평균하였다.

$$\bar{E} = \frac{1}{m} \cdot \sum_{n=1}^m E(200 \cdot n) \quad (8)$$

여기서  $E$ 는 매 200번 후에 계산한다. 만일 configurational 에너지가 전의 2000번의 교체 동안 결정된 표준 편차내에 든다면 계는 평형에 도달했다고 가정하고, 그렇지 않으면 위의 조건을 만족할 때까지 반복하였다. 사용된 계가 제대로 평형 상태에 도달하는지를 확인하기 위하여 몇 가지 온도와 이온의 농도에 대해 각 step에 따른 configurational 에너지를 Fig. 2(a)와 (b)에 나타내었다. 그림에 나타난 화살표는 위의 방법에 의해 평형 상태에 도달하도록 했을 때, 평형에 도달한 step을 나타낸다. 그림에서 나타난 바와 같이 초기에 아주 심하게 configurational 에너지가 변한 이후 평형에 도달하고, 평형에 도달한 후부터는 평형 값을 중심으로 configurational 에너지가 요동하고 있으므로 충분히 평형에 도달했음을 알 수 있다. 계가 평형에 도달한 후, 이온의 확산은 이온이 오른쪽으로 배열을 떠날 때는 왼쪽으로 들어가는 cyclic boundary condition이 적용되었고, 다음과 같은 방법으로 수행하였다.

먼저 하나의 이온을 무작위로 선정하고, 두 개의 점프 가능한 방향(오른쪽 혹은 왼쪽) 중의 하나를 무작위로 선정한다. 이때 선정된 방향으로 이웃한 빈자리가 없으면 다른 이온이 선정되고 과정은 반복된다. 일단 가장 이웃한 빈자리가 점프할 방향에 발견되면 field 결여시 점프 확률은 다음과 같이 계산된다.

$$P_0 = \exp\left(-\frac{U + m\epsilon}{kT}\right) \quad (9)$$



**Fig. 2.** Configurational Energy calculated from Metropolis importance Sampling Technique ( $\uparrow$  means the number of shuffles after approaching the equilibrium state)/  
 (a) at  $T^*=0.5$  (1)  $\rho=0.3$  (2)  $\rho=0.5$  (3)  $\rho=0.7$   
 (b) at  $T^*=2.0$  (1)  $\rho=0.3$  (2)  $\rho=0.5$  (3)  $\rho=0.7$

여기서  $m$ 은 가장 이웃한 격자 중에서 이온으로 채워진 자리의 수를 나타내는데, 본 연구에서는 0과 1값 중 하나를 가지게 된다. 만일  $m$ 의 값이 2가 될 경우에는 점프할 방향으로 빈 자리가 존재하지 않으므로 전의 과정에서 거절이 될 것이다. 정전기장  $E$ 가 존재할 때 점프 확률은 다음과 같이 계산된다.

$$P = P_0 \exp\left(-\frac{aqE}{kT}\right) \quad (10)$$

계산된  $P$ 값은 이후 선정된 random number  $R(0 < R < 1)$ 과 비교한다. 만일  $R < P$ 인 경우는 점프가 허락되고,  $R > P$ 인 경우는 점프가 허락되지 않고, 다른 이온을 선정하여 계속 과정을 반복한다.

인가전장  $E$ 방향으로 이온당  $n$ 번의 점프가 일어난 후 다음과 같이 상수들을 결정하였다.

(1) vacancy availability factor  $V$ 는 이온이 차지하고 있는 격자 자리의 이웃에서 빈자리를 발견할 확률과 같다.

(2) effective jump frequency factor  $W$ 는 jump 확률에 미치는 주위 환경의 평균 영향을 결정 짓는 것으로 다음으로부터 구해진다.

$$P_{av} = V W \exp(-U/kT) \quad (11)$$

여기서  $P_{av}$ 는 점프의 평균 확률을 나타낸다.

(3) charge correlation factor  $f_c$ 는 Murch와 Thorn<sup>10)</sup>에 의해 다음과 같이 주어진다.

$$f_c = \frac{2kT\langle x \rangle}{qEna^2} \quad (12)$$

여기서  $\langle x \rangle$ 는 이온이 평균  $n$ 번 점프하는 동안 정전기가 인가된 방향을 따라 이온이 움직인 평균거리이다. 최종적으로 전의 과정에서 구해진  $V, W, f_c$ 를 식 (5)에 대입하여  $\sigma T$ 를 구하였다.

#### 4. 계산 결과 및 고찰

본 연구에서 field의 세기 즉 식 (10)의 두번째 항, 즉  $\exp(-aqE/kT)$ 은 0.75로 선택하였고,  $V, W$  및  $f_c$ 값은 각 이온당 20번의 점프가 일어난 후에 계산하였다. field의 세기를 0.67, 0.75 그리고 0.8을 선택하여 예비 계산을 한 결과,  $V$ 와  $f_c$ 는 세 경우 거의 같은 결과를 얻었고,  $W$ 는 0.67의 경우에 다른 두 결과에 비하여 5%정도 적은 결과를 얻었다. 또한 random number의 불확실성을 줄이기 위하여 각각의 계산을 3번 수행하여 평균하였다. 환산온도  $T^*$ 는 0.25에서 4의 범위에서 수행하였다. 이온전도도 계산에서 더 낮은 온도 영역에서의 확장은 온도에 대한 지수적인 영향으로 많은 시간이 필요하게 된다.

MC 방법에 의한 vacancy availability factor  $V$ 에 관한 계산 결과를 Fig.3에 나타내었다.  $V$ 는 이온이 차지하고 있는 자리의 이웃 자리에서 빈자리를 발견할 확률과 같으므로, 이온의 농도가 1에 접근함에 따라  $V$ 는 0이 되고 농도가 0에 접근하면  $V$ 는 1이 된다. 그러므로  $V$ 는 이온의 농도가 증가함에 따라 1에서 0 사이의 값으로 감소하게 되고, 이온과 이온의 반발력에 의해서 반발력이 없는 경우에 해당하는 직선보다 양의 방향으로 편차(deviation)를 보이고 있다. 이것은 온도가 증가함에 따라

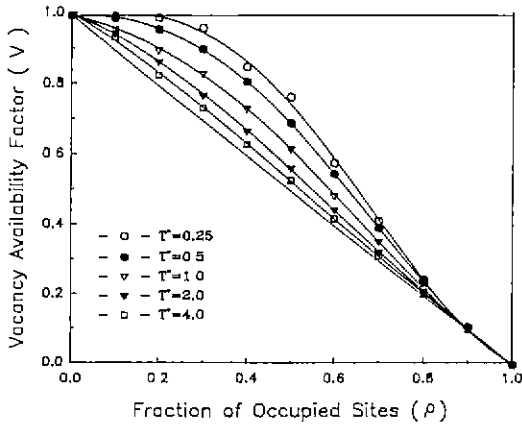


Fig. 3. The vacancy availability factor,  $V$  as a function of ion concentration,  $\rho$ .

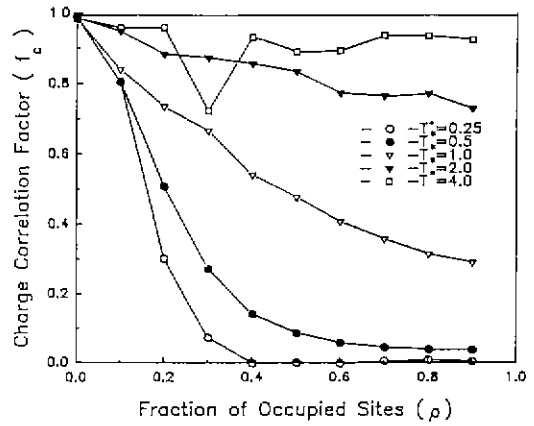


Fig. 5. The charge correlation factor,  $f_c$  as a function of ion concentration,  $\rho$ .

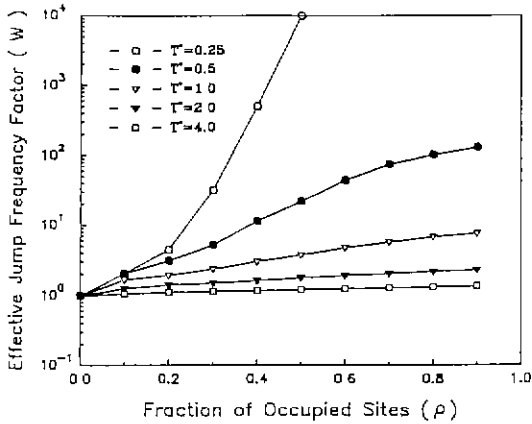
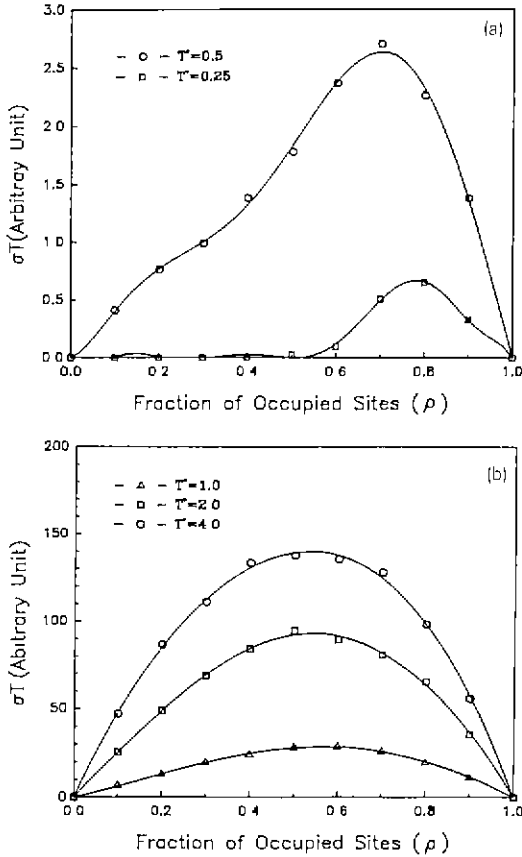


Fig. 4. The effective jump frequency factors,  $W$  as a function of ion concentration,  $\rho$ .

감소하는 경향을 보이고 있는데 이와 같은 현상은 이전의 결정에 대한 연구와 유사한 경향을 보이고 있다. effective jump frequency factor  $W$ 에 대한 결과는 Fig. 4에 나타내었다. 낮은 온도 영역에서  $W$ 는 가장 이웃한 자리에 위치하는 이온과 이온의 상호작용이 아주 중요한 인자가 되기 때문에  $W$ 가 농도에 따라 아주 크게 증가하고 있고, 높은 온도에서는 상호작용이 덜 중요한 인자가 되므로 이온의 농도에 따른 영향이 적어졌다. 유리에서의  $W$ 는 두 자리 간의 에너지 차이가 없는 결정인  $\beta$ -alumina의 경우와 아주 유사한 경향을 나타내고 있다. 그러나 두 자리간의 에너지 차이가 존재하는 결정인  $\beta$ -alumina는 거의 모든 온도에서 낮은 농도에서는  $W$ 가 일정한 값을 보이다가, 0.5 이상에서는 농도에 따라 증가하는 경향을

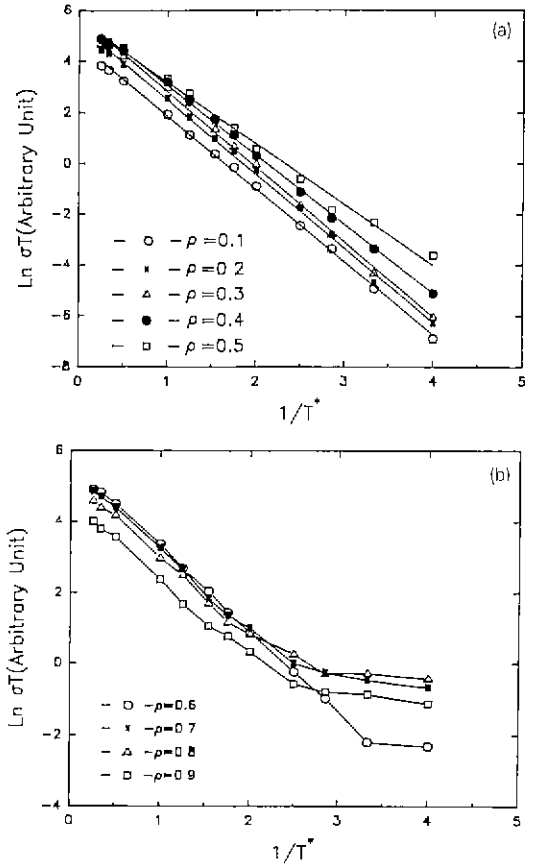
나타내고 있다. 이것은 결정의 경우 A자리와 B자리가 규칙적이고, 이온이 우선 A자리부터 채우기 때문이다. 그러나 유리의 경우는 A자리 이웃에 B자리가 존재할 확률이 0.5이고 불규칙성 때문에 오히려  $\beta$ -alumina와 유사한 경향을 나타내고 있다. charge correlation factor  $f_c$ 는 Fig. 5에 나타내었다. PPM<sup>9)</sup>에 의한  $f_c$ 는 온도와 농도에 관계없이 1의 값을 가지게 되며, Murch와 Thorn<sup>8)</sup>에 의하면 결정인  $\beta$ -alumina의 경우 이온의 농도가 0과 1로 접근함에 따라  $f_c$ 는 1로 접근하고, 이온의 농도가 약 0.5에서 최소값을 가지는 대칭형을 얻었다. 그러나 유리의 경우는 이온의 농도가 1에 접근함에 따라  $f_c$ 가 1로 접근하지 않고 대칭형이 되지 않았다. 이것은 빈자리가 둘 혹은 더 이상의 shallow potential well이 함께 존재하는 영역내에서 위치할 가능성이 있다는 사실에 근거하고 있다. 이온의 농도에 따른 이온전도도를  $\sigma T$ 의 향으로 Fig. 6에 나타내었다. 높은 온도 영역에서 이온전도도는 이온의 농도가 0.5~0.6에서 최대의 값을 나타내고 있고, 낮은 온도 영역에서는 이온의 농도가 0.7~0.8에서 최대의 값을 나타내고 있다. 이 경향은 결정인  $\beta$ -alumina의 연구에서 Pechenk 등<sup>10)</sup>이 보고한 것처럼 낮은 온도 영역에서는 이온전도도의 최대 값이 이온의 농도가 큰 방향으로 이동하는 것과 유사한 경향을 보이고 있다. 이것은 낮은 온도에서 effective jump frequency  $W$ 의 값이 이온의 농도에 따라 아주 급격하게 증가하는 것에 기인한다. 또한  $\ln \sigma T$ 의  $1/T^*$ 에 대한 의존성을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 나타난 바와 같이 이온의 농도가 0.5 이하일 때는 Arrhenius형을 나타내고 있다.  $\ln \sigma T$ 와  $1/T^*$ 의 곡선에서 기울기는 참 활성화 에너지를



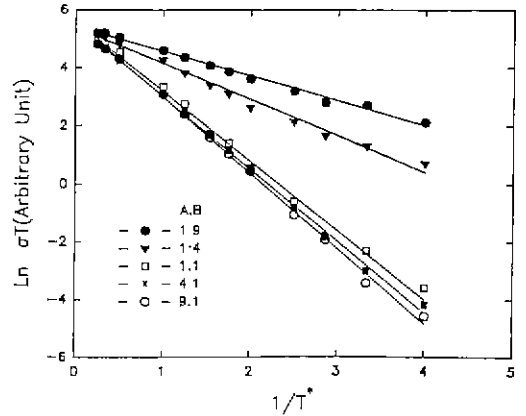
**Fig. 6.** Ionic conductivity as a function of the fraction of occupied sites,  $\rho$ .  
 (a) at low temperatures  
 (b) at high temperatures

나타내므로 이 기울기로부터 전도체의 참 활성화에너지를 알 수 있다. 그러나 이온의 농도가 0.6 이상일 경우에 높은 온도영역에서는 0.5 이하에서와 같이 Arrhenius형을 나타내나 아주 낮은 온도의 영역에서는 온도에 따라 기울기가 거의 영으로 되는 경향을 보이고 있다.

유리의 불규칙성을 보다 잘 묘사하기 위하여 A자리와 B자리의 수를 변화시키면서 계산한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 모든 경우에 이온의 농도는 0.5로 고정하였고, 전체 격자 자리수를 1000개로 하여 A자리와 B자리의 비를 1 : 9에서 9 : 1까지 변화시키면서 같은 계산을 수행하였다. A와 B의 비가 1 : 9에서 1 : 1까지는 A자리의 수가 증가함에 따라 기울기는 증가하는 경향을 보이다가 비가 1 : 1 이후에는 기울기 및 이온전도도의 값이 거의 변하지 않았다. 두자리의 potential 에너지 차이  $w$ 값을 1e에서 4e까지 변화시키면서 계산한 결과를 Fig. 9에 나



**Fig. 7.** Plot of  $\ln \sigma T$  versus  $1/T^*$  with various fractions of occupied sites.  
 (a) at low fractions of occupied sites  
 (b) at high fractions of occupied sites



**Fig. 8.** Plot of  $\ln \sigma T$  versus  $1/T^*$  with the ratio of A sites and B sites.

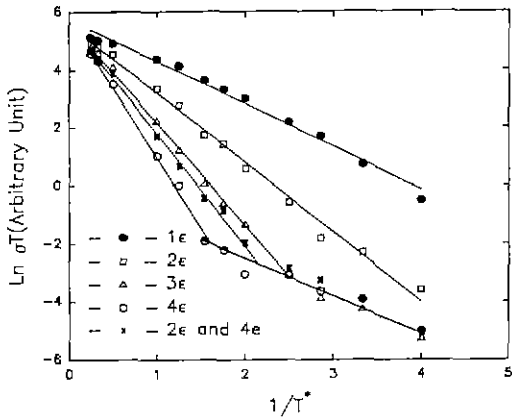


Fig. 9. Plot of  $\ln \sigma T$  versus  $1/T^*$  with the various values of the potential energy difference,  $w$ , between A and B sites.

타내었다. 또한 비교를 위해 에너지 차이를  $2\epsilon$  그리고  $4\epsilon$ 으로 하는 세 종류의 potential well을 가지는 격자에 대해서도 동일한 계산을 수행하였다. 이 경우 모든 종류의 potential well의 수는 같은 수를 사용하였다.  $w$ 값의 차이가 작을 경우는 넓은 온도 영역에서 Arrhenius형을 나타내고 있으나,  $w$ 값의 차이가 커지면 높은 온도 영역에서는 기울기도 증가하였고 변곡점이 나타났다. 이것은 potential well의 종류수에 관계없이 일정한 경향을 나타내었다. 그러나 낮은 온도 영역 즉 변곡점 이하 부분은  $w$ 값에 관계없이 일정한 값을 나타내고 있다. 일반적으로 유리는 전이온도( $T_b$ )를 중심으로 이온전도도의 변곡점이 생기고, 전이온도 이상에서의 기울기는 낮은 온도에서의 기울기보다 큰 값을 가지는 것으로 알려져 있다. 따라서 이 변곡점을 전이온도라 가정할 경우 유리의 이온전도도의 일반적인 경향과 잘 일치하고 있다.  $\ln \sigma T$ 와  $1/T^*$ 의 곡선에서 변곡점 이하의 기울기로부터 1.31eV의 활성화에너지가 얻어졌다.

### 5. 유리의 이온전도도 실험결과에 적용

MC 방법에 의해 계산된 이온전도도를  $\text{LiAlSiO}_4$ 계<sup>13a)</sup>와  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 계<sup>14)</sup>의 유리의 실험결과에 적용하였다.  $\text{LiAlSiO}_4$  유리는  $\text{Li}^+$  이온이 대부분  $\text{Al}^{3+}$  이온의 주위에 위치하면서, 그들의 꼭지점에  $\text{SiO}_4$ 와  $\text{AlO}_4$ 의 정사면체가 연결되는 연속적인 불규칙한 망상으로 구성되어 있다. 그리고  $\text{Li}^+$  이온은 Al자리 이웃한 자리에서 Si자리 이웃의 다른 자리로 이동한다. 따라서 이온전도 기구는 두 종류의 자리 즉 Al 이웃 자리에 해당하는 깊은 포텐셜

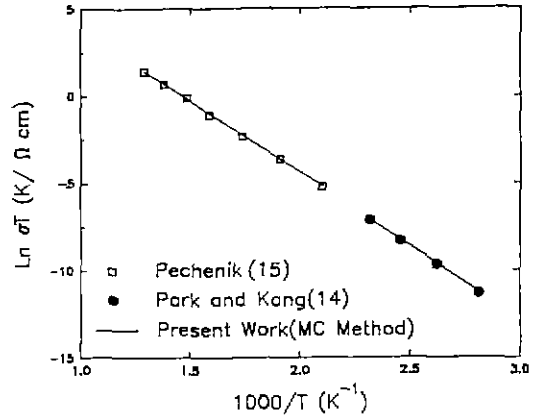


Fig. 10. Comparison between the results of this work and experimental observations.

우물과 Si 이웃 자리에 해당하는 얇은포텐셜우물로 구성된 불규칙한 격자에서  $\text{Li}^+$  이온의 hopping 움직임으로 묘사할 수 있다. 한편  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 계의 유리는  $\text{B}_2\text{O}_3$ 와  $\text{P}_2\text{O}_5$ 군 이외에  $\text{BPO}_4$ 군이 존재하는 것으로 알려져 있다. 그러므로 세 종류의 potential well이 존재한다고 가정할 수 있다. 그러나 Fig. 9에서 보는 바와 같이 potential well 종류의 수에 관계없이 이온전도도의 경향이 일정하므로 두 계를 같은 방법으로 적용할 수 있다.

MC 방법을 실험결과에 적용하기 위해서는 우선 식 (5)의 비례상수인  $K$  및 실험의 온도와 MC 방법의 환산온도에 해당하는 값을 알기 위해  $\epsilon$ 의 값이 결정되어야 한다. 이들 값은 일반적으로 전도체의 재질에 의해 결정이 되는 변수들이다. 임의의 온도  $T$ 에 해당하는 환산 온도  $T^*$ 를 구하기 위해 임의의  $\epsilon$ 값을 가정한다. 어떤 온도에 해당하는 실험에서 구한 이온전도도와 MC 방법에 의한 이온전도도값이 같아지도록  $K$ 값을 조정한다. 가정된  $K$ 와  $\epsilon$ 값을 이용하여 다른 온도에서 두 경우의 이온전도도를 비교하여 결과가 다를 경우  $\epsilon$ 값을 다시 조정하고 계속 반복한다.  $\text{LiAlSiO}_4$  유리의 경우  $\rho=0.5$ 가 되고  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 계의 경우  $\text{BPO}_4$ 군의 양을 정확히 알 수 없으므로  $\rho$ 의 값이 거의 0.5가 될 수 있는 30 : 35 : 35 mol%의 조성을 택하였다. 본 연구에서 사용된 전 격자 자리중 이온이 차지하고 있는 비율  $\rho$ 는 실제 유리 제조시에 사용된 알칼리 금속의 농도와 1 대 1로 대응한다고 볼 수 없으므로 실험의 이온 농도와  $\rho$ 값의 함수 관계는 여전히 해결해야 할 문제로 남아 있다. 그러나 Fig. 7(a)에서 보는 바와 같이  $\rho$ 의 값이 0.5 이하에서는 기울기가 거의 일정하였다. Arrhenius형으로부터 변곡점 이하 부분을 외삽하여 계산한 결과를 Fig. 9에 나타내었

다. 식 (5)에서,  $\epsilon$ 와  $K$ 는 재료의 매개상수이므로 실험치에 적용하기 위하여  $\text{LiAlSiO}_4$ 계 경우  $\epsilon=0.6$ ,  $K=8.53 \times 10^8$ 을 대입하였고,  $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 계인 경우  $\epsilon=0.545$ ,  $K=1.58 \times 10^8$ 을 대입하여 Fig. 10을 얻었는데, 이론치와 실험치가 잘 일치함을 보여 주었다.

### 6. 결 론

Hopping model을 기초로 하여 1차원 격자로 구성된 유리에 대한 MC 방법에 의한 이온전도도 계산으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다. 유리에서 potential well들의 에너지 차이가 커지면 변곡점이 생기나, 변곡점 이하의 온도 영역에서  $\ln \sigma T$ 와  $1/T^*$ 의 기울기는 포텐셜 에너지 간의 차이나 포텐셜 우물의 종류에 관계없이 일정하였다.  $\ln \sigma T$ 와  $1/T^*$ 의 곡선은 이온의 농도가 낮은 영역에서는 Arrhenius 형태를 나타내었고, 유리에서 활성화에너지  $E_a$ 는 1.3[eV]이었고, MC 방법에 의한 유리에서의 이온전도도 계산은 실험결과에 잘 적용할 수 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 1991년 한국과학재단의 일반 연구비(과제 번호 : 911-0603-004-2) 중 일부로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

### REFERENCES

1. D. Ravain, "Glasses as Solid Electrolytes," *J. Non-Cryst. Solids*, **38 & 39**, 353 (1980).
2. H.L. Tuller, D.P. Button and D.R. Uhlmann, "Fast Ion Transport in Oxide Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **40**, 93 (1980).

3. J.L. Souquet, "Ionic Transport in Amorphous Solid Electrolytes," *Am Rev Mat Sci.*, **11**, 211 (1981).
4. T.F. Soules, "Molecular Dynamic Calculations of Glass Structure and Diffusion in Glass," *J. Non-Cryst. Solids*, **49**, 29 (1982).
5. S.H. Jacobson, M.A. Ratner and A. Nitzan, "Stoichiometry-dependent Conductivity in Framework Ionic Conductivity," *Phys. Rev.*, **B23**, 1580 (1981).
6. H. Sato and R. Kikuchi, "Cation Diffusion and Conductivity in Solid Electrolytes I," *J. Chem Phys.*, **55**, 677 (1971).
7. H.J. de Bruin and G.E. Murch, "Diffusion Correlation Effects in Non-Stoichiometric Solids," **27**, 1475 (1973).
8. G.E. Murch and R.J. Thorn, "A Monte Carlo Study of Sodium Diffusion in  $\beta$ -alumina," *Phil. Mag.*, **36**, 517 (1977).
9. G.E. Murch and R.J. Thorn, "Computer Simulation of Sodium Diffusion in  $\beta$ -alumina," *Phil. Mag.*, **35**, 493 (1977).
10. G.E. Murch and R.J. Thorn, "Computer Simulation of Ionic Conductivity Application to  $\beta$ -alumina," *Phil Mag.*, **36**, 529 (1977).
11. A. Pechenik, D.H. Whitmore and M.A. Ratner, "Superdefects in Na  $\beta$ -alumina: Computer Simulation of Ionic Conductivity and Conduction Mechanisms." *Solid State Ion.*, **9 & 10**, 287 (1983).
12. J.C. Wang, J.B. Bates, N.J. Dudney and H. Engstrom, "Study of  $\beta$ - and  $\beta'$ -aluminas by means of Potential Energy Calculations," *Solid State Ion.*, **5**, 35 (1981).
13. N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A. H. Teller and E. Teller, "Equation of State Calculations by Fast Computing Machines," *J. Chem Phys.*, **21**, 1087 (1953).
14. 박강석, 강은태, " $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ 계 유리의 이온전도성," *요업학회지*, **30**, 373 (1993).
15. A. Pechenik, Ph. D. Thesis, Northwestern University (1985).