

NASICON 고체 전해질의 이온 전도도 계산 (II) Na1-Na2 전도 경로에 미치는 mid-Na의 영향

최진삼 · 서양곤* · 강은태

경상대학교 무기재료공학과

*경상대학교 화학공학과

(1995년 8월 2일 접수)

Computation of Ionic Conductivity at NASICON Solid Electrolytes (II) Effect of mid-Na Sites on Na1-Na2 Conduction Paths

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

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Gyeongsang Nat. Univ.

*Dept. of Chemical Eng., Gyeongsang Nat. Univ.

(Received August 2, 1995)

요 약

NASICON의 전도경로에서 Na이온의 이동은 Na1에서 Na2자리로 이동하며, 이때 Na1과 Na2자리 사이에 침입형 자리로 존재하는 mid-Na는 Na이온간의 반발력을 증가시켜 부가적인 Na이온 이동의 구동력을 제공한다는 전도 경로를 가정하여 Monte-Carlo Method를 이용하여 NASICON의 이온전도도를 계산하였다. 빈자리이용인자, V는 최대의 mid-Na site가 생성되는 조성에서 변곡점을 보였다. 저온 영역에서는 유효점프인자, W가 농도에 따라 아주 크게 증가했으나, 고온인 경우 이온의 농도에 따른 영향이 적어지는 거동을 보였다. 전도경로가 Na1-Na2인 경우 전하상관인자, f_c 는 $x=2.0$ 부근에서 최소의 f_c 값을 보였다. σT 는 $x=2$ 부근에서 최대의 전도거동을 보여, mid-Na이온이 V, W 및 f_c 인자와 연관됨을 보였다. $\ln \sigma T$ 대 $1/T^*$ 는 모두 Arrhenius 거동을 보였다. 그러나 $\ln(VWf_c)$ 의 곡선은 전도경로에 관계없이 mid-Na가 최대로 생성되는 조성에서만 Arrhenius 거동을 보였다. 전도경로가 Na1-Na2일 때 saddle point 값을 $6\epsilon : 3\epsilon$ 으로 설정한 경우, 실험 데이터와 가장 잘 일치하였고, 이때 구해진 재료매개변수, K값은 -4.001×10^3 이었으며, MC모사에 의해 구해진 상전이 온도는 178°C ($1/T^*=1.92$, $1000/T=2.22$)로서 실험값과 잘 일치하였다.

ABSTRACT

The ionic conductivity of NASICON solid electrolytes was simulated by using Monte Carlo Method (MCM). There were included two conduction paths: (1) Na1-Na2 and (2) Na1-Na2 including Na2-Na2. We assumed that mid-Na ions provide an additional driving force for Na mobile ions due to the interionic repulsion between Na1 and Na2 ions. The inflection point of vacancy availability factor, V has been shown at nearby $x=2$, the maximum mid-Na sites are occupied. The effective jump frequency factor, W increased rapidly with the composition at low temperature, but decreased at high temperature region. On Na1-Na2 conduction path, the minimum of charge correlation factor, f_c and the maximum of σT were appeared at $x=2.0$. This indicated that mid-Na ions affect on the high ionic conductivity behavior. At the whole range of NASICON composition, $\ln \sigma T$ vs. $1/T^*$ plots have been shown Arrhenius behavior but $\ln(VWf_c)$ vs. $1/T^*$ have been shown the Arrhenius type tendency at $x=2$, which mid-Na is being the maximum. The results of MCM agreed with the experimental one when the chosen saddle point value was $6\epsilon : 3\epsilon$. Here the calculated characteristic parameter of materials, K and the phase transition temperature were -4.001×10^3 and 178°C ($1/T^*=1.92$, $1000/T=2.22$), respectively.

Key words: Mid-Na, Repulsion between Na ions, Na1-Na2 conduction path, Arrhenius plot, NASICON ionic conductivity

1. 서 론

Sodium-zirconium phosphate와 sodium-silicate, $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) 간의 고용체인 NASICON은 조성 범위가 $x=2$ 의 다결정질에서 최소의 저항치(약 $3 \Omega cm$, $300^\circ C$)를 가지며 β'' -Alumina¹⁾에 필적하는 전도거동을 보인다. 그러나 NASICON은 Na자리의 복잡성 때문에 이온 전도기구가 명확하지 않다. 이런 복잡한 cluster를 단순화시켜 전도기구 등을 규명하는 이론적인 연구의 일종인 hopping model에 근거를 둔 Monte-Carlo Method(MCM)를 NASICON의 이온 전도기구 규명에 적용하였을 때, 전도경로에 따른 NASICON의 전도기구 규명 등에 관해서 실험으로 얻기 어려운 정보를 제공하는 강력한 수단이 될 수 있으며, MCM으로 얻어진 정보와 현상론적으로 얻어진 결과들을 상호 연관시켜 재료 고유의 전기불성 등의 규명에 실질적인 도움을 줄 수 있는 도구로 자리잡고 있다. 따라서 전보의 경우 FIC의 일종인 NASICON의 이온 전도기구를 Na이동에 대한 사례별 모델을 설정하여 MCM을 glass 및 NASICON의 이온 전도기구 규명²⁻⁴⁾에 적용하였다. 기존의 전도경로에 관한 연구⁵⁻⁸⁾에서 Na1-Na2의 전도경로는 대체적으로 일치하나, Na2-Na2로의 이동에는 논쟁의 여지가 있었기 때문에 전보의 경우²⁾에서는 두 전도경로 모두를 고려하여, 전도경로를 Na1-Na2 그리고 Na1-Na2, Na2-Na2인 경우의 사례별 모델을 온도와 조성의 함수로서 이온 전도도의 거동을 추정하였다. 전도경로에 따라 빈자리이용인자, V는 조성과 온도에 따라 척력이 감소하는 경향이나 척력이 작용하는 양(+)의 편차를 보였으며, 최소의 charge correlaton factor, f_c 값을 보이지 않았다. 또한 $\ln \sigma T$ 대 $1/T^*$ 의 곡선은 $x=2.5$ 이상에서만 Arrhenius plot 거동을 보였다. $\ln(VWf_i)$ 대 $1/T^*$ 에서도 조성이 2.5로 근접할 때만 $\ln(VWf_i)$ 는 $1/T^*$ 의 선형 함수가 됨을 보여, 고려된 두 전도경로에 대한 모사의 결과는 실험 결과와 일치하지 않았으며, 전도경로 상에서 Na이온 이동에 따른 여러 인자들의 거동은 mid-Na^{9,10)}를 배제하고는 NASICON의 전도거동을 이해하기가 매우 난해하였다. 따라서 여기에서는 mid-Na를 전도경로 상에서 고려하였다.

$Na_{1-x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$)계의 NASICON은 x 가 점진적으로 증가하면 Na1, Na2와 정규 cation 자리의 중간에 위치하는 mid-Na등 3종류의 Na가 분포한다고 알려져 있다¹¹⁾. NASICON은 전도경로 내에 단위화학식당 많아야 4개의 Na이온이 있기 때문에 모든 위치의 Na 이온들은 동시에 채워지는 것은 불가능하다. 이는 Na이온의 각자리에 대한 점유비율은 조성과 온도에 의해서

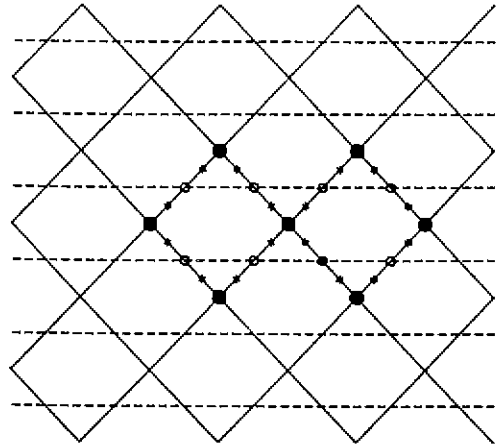
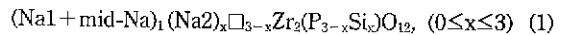


Fig. 1. Two-dimensional lattice to treat the diffusion problem of NASICON.

● Na1, ○ Na2, * mid-Na

결정¹⁾됨을 의미한다. NASICON에서의 Na이온은 우선적으로 Na1자리를 먼저 채우고, 나머지 이온들은 점진적으로 Na2자리를 채우는 것으로 알려져 있다. 그러나, Na1자리는 완전히 채워져 있지 않고, 단위화학식당 하나의 Na이온이 Na1 혹은 mid-Na자리를 차지한다. 따라서 NASICON의 이상적인 화학식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



x 가 증가하면 전하의 불균형이 일어나기 때문에 이를 보상하기 위한 Na는 Na2자리로 이동하게 된다. Na1이온의 일부가 Na2자리 쪽으로 이동할 때 Na2자리가 차지되어 있으면 이온간의 반발에 의해 Na1자리와 Na2 자리 중앙에 위치하여 침입형인 mid-Na자리가 발생한다고 알려져 있다¹²⁾.

여기에서는 mid-Na가 Na이온간의 척력을 제공하여 Na이온 이동의 부가적 구동력을 제공하는 모델을 선정하였다. 전도경로 모델은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 NASICON의 2차원 평면에서 Na이온의 이동을 Na1-Na2(A 전도경로)경로와 Na1-Na2에 hexagonal cell에서 동일 Z 평면에 존재하는 Na2-Na2(B 전도경로)의 경로를 포함한 두 경로를 선정하였으며, 여기서 Na1과 Na2자리 사이에 침입형으로 mid-Na를 추가하였다. 전도경로 내에 침입형 자리로 존재하는 mid-Na의 역할은 Na이온간의 척력에 의해서 제어 받기 때문¹³⁾에 Na1-Na2 전도경로 사이에 mid-Na가 존재할 경우, Na이온간의 척력이 생기므로 이 척력이 Na1에서 다른 Na2로의 이동에 관한 구동력으로

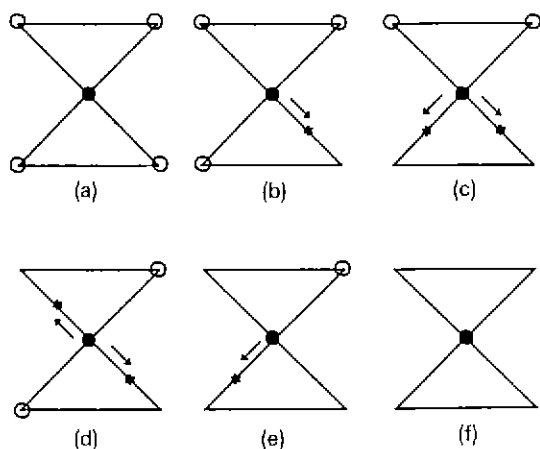


Fig. 2. Schematic representation of mid-Na sites formation.

● Na1, ○ Na2, * mid-Na

작용한다고 가정하였다.

전보의 경우, NASIOCN에서 Na이온 이동을 mid-Na의 역할을 배제하고는 현상론적인 결과와 상이한 차이를 보였고 또한 설정된 모델의 결과와 일치하지 않았기 때문에 여기서는 제시된 사례별 모델인 mid-Na가 고려된 Na이동의 전도경로를 실행한 MCM의 결과를 실험 결과에 적용시켰을 때 mid-Na의 모델에 대한 전도경로 상에서의 역할 설정이 올바른가를 검토하여, NASIOCN의 전도기구 규명과 전도경로 상에서 mid-Na의 역할을 이해할 수 있으리라 기대된다.

2. 계산 방법

Na이온이 Na1, Na2 그리고 mid-Na자리를 차지하는 비율은 NASICON 조성 즉, x 에 크게 의존한다. Boilot 등⁹⁾의 연구에 따르면 x 가 0인 경우 먼저 Na1자리만 채우며, x 가 증가함에 따라 점진적으로 Na이온이 빈자리 Na2자리를 채운다.

$x=2$ 인 경우, 대략적으로 Na1자리의 2/3만이 Na1자리를 점유되며, 나머지 1/3은 mid-Na으로 전이되는데 이때 최대의 mid-Na이온이 존재한다. $x=2$ 이상인 경우, mid-Na 이온은 급진적으로 감소하기 시작하며, $x=3$ 의 경우에 Na1자리가 다시 완전히 채워지며, Na1과 mid-Na 점유의 합은 거의 1이 된다. 한편, Na2의 점유는 x 에 따라 꾸준히 증가함을 보이며, 이 비율은 온도에 따라 거의 영향을 받지 않는 것으로 보고되어 있다. 따라서 본 연구에서 mid-Na의 생성 비율은 Boilot과 Tillement

등의 결과^{12,13)}에 따른다.

여기서의 계산과정은 전보²⁾와 동일하게 수행하였다. 다만 평형도달 과정과 이온의 확산과정 사이에 조성에 따른 mid-Na의 영향을 고려하기 위해 mid-Na 생성과정이 추가되었다. mid-Na 생성과정은 본 연구의 알고리즘상에서는 Fig. 2와 같은 방법으로 수행하였다. 즉 Fig. 2에서 (a)와 (f)같이 이웃한 빈자리가 완전히 채워져 있거나, 혹은 비워져 있을 경우 mid-Na의 발생은 일어나지 않는다. 이것은 $x=3$ 과 $x=0$ 에 각각 해당한다. 우선 무작위로 Na1자리를 차지하고 있는 Na이온을 선택한다. 그리고 가능한 4방향으로 가장 이웃한 Na2자리에 빈자리들이 있는지를 확인한다. 만일 가장 이웃한 Na2자리들 중 빈자리가 없거나 모든 자리가 비어 있다면 다른 이온을 선택하여 계속한다. 만일 일부의 Na2자리가 비어 있다면 (b)에서 (e)와 같은 방법으로 전이되어 mid-Na 자리를 채운다. (c)와 (d)의 경우, Na1에 의한 mid-Na의 발생은 각 방향에 따라 1/2씩의 확률을 보이며, (e)의 경우는 1이었다.

그후 cyclic boundary 조건을 적용하여, 이온의 확산 과정을 수행했다. 이온의 점프확률은 주위에 mid-Na이 차지하고 있을 경우, 2 단층의 반발력이 추가되는 것으로 가정하여 계산하였다. Fig. 3(a), (b), (c)는 $x=2$ 와 $T^*=0.8$ 일 때 초기 배열(a), 평형 배열(b) 및 mid-Na생성 후 배열(c)에 대한 snapshot을 나타낸 것이다.

전도경로 상에서 Na자리의 potential well의 깊이는 다음과 같이 고려하였다. 기존의 연구결과에 따르면 조성, x 의 증가에 따라 Na1자리를 우선적으로 채우므로 Na2자리보다 Na1자리의 potential well의 깊이가 깊은 것으로 고려할 수 있는데, 이는 Boilot 등¹⁴⁾의 연구에서 Na-Oxygen간 거리와 조성에 따른 자리 점유의 상관관계로부터 고려될 수 있다. 그러나 본 연구에서는 Na1과 Na2간의 potential well에 따른 전도거동을 검증하기 위하여 Na1과 Na2의 potential well을 변화시켜 결과 및 고찰에서 검토하였다. 그러나 불행하게도 mid-Na의 potential well에 대한 직접적이고 명확한 것은 없었기 때문에 기존의 연구^{7-9,12,14)}로부터 유추하였다. Boilot 등⁹⁾은 전도경로 상에서 Na이온의 이동은 Na1자리로부터 mid-Na자리를 경유하여 Na2자리로 이동하며, 이때 mid-Na는 potential well이 얕아 이동이 용이하게 된다고 하였다.

반면에 여기에서는 이온 평형과정에서 생성된 mid-Na자리의 potential well은 매우 안정하며, 조성의 증가에 따라 기존에 차지하고 있는 mid-Na이온이 차지하고 있는 전도경로를 통한 Na이온 이동은 불가능한 것으로 가정하였다. 따라서 Na이온이 차지하고 있지 않는 mid-Na

```

Na2      1  1  1  1  0  1  1  1  0  1  1  0
mid-Na   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
Na1      1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1
mid-Na   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
Na2      1  1  1  0  1  1  1  1  1  0  1  0
mid-Na   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
Na1      1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1
mid-Na   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
Na2      0  0  1  0  1  1  1  0  1  1  1  1
mid-Na   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
Na1      1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1
mid-Na   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
Na2      0  0  1  0  1  1  1  1  1  1  1  1
mid-Na   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
Na1      1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1
mid-Na   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
Na2      0  0  1  0  0  0  1  1  0  0  0  0  1
mid-Na   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
Na1      1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1
mid-Na   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
    
```

(a)

```

Na2      1  1  1  1  1  0  1  0  1  1  0  0
mid-Na   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
Na1      1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1
mid-Na   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
Na2      1  0  1  1  1  0  1  1  0  1  0  1  0
mid-Na   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
Na1      1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1
mid-Na   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
Na2      0  0  1  1  0  0  1  1  0  1  0  1  1
mid-Na   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
Na1      1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1
mid-Na   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
Na2      1  1  1  1  1  1  0  1  1  1  0  0  0
mid-Na   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
Na1      1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1
mid-Na   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
Na2      1  1  0  1  1  1  0  1  0  1  0  1  0
mid-Na   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
Na1      1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1
mid-Na   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
Na2      0  1  1  1  1  0  1  0  1  1  0  1  1
mid-Na   0  0  0  1  0  0  0  0  0  0  0  0
Na1      1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1
mid-Na   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
Na2      1  1  1  1  1  1  0  1  1  1  0  0  0
mid-Na   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
Na1      1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1
mid-Na   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
Na2      1  1  0  1  1  1  0  1  0  1  0  1  1
mid-Na   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
Na1      1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1
mid-Na   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
Na2      0  1  1  1  1  0  0  0  0  0  0  0  0
mid-Na   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
Na1      1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1
mid-Na   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
    
```

(b)

```

Na2      1  1  1  1  1  0  1  0  1  1  0  0
mid-Na   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
Na1      0  1  0  0  1  0  0  0  0  0  0  0
mid-Na   0  0  0  0  0  1  0  0  0  0  0  1
Na2      1  0  1  1  1  0  1  1  0  1  0  1  0
mid-Na   0  1  0  0  0  0  0  0  0  0  1  0  1
Na1      0  0  0  0  1  0  0  0  0  0  0  0
mid-Na   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
Na2      0  1  1  0  1  1  0  1  0  1  1  0  1  1
mid-Na   0  0  0  1  0  0  0  0  0  0  0  0  0
Na1      1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1
mid-Na   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
Na2      1  1  1  1  1  1  0  1  1  1  1  0  0  0
mid-Na   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
Na1      1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1
mid-Na   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
Na2      1  1  0  1  1  1  0  1  0  1  0  1  1
mid-Na   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
Na1      1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1
mid-Na   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
Na2      0  1  1  1  1  0  0  0  0  0  0  0  0  0
mid-Na   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
Na1      1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1
mid-Na   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
Na2      0  0  1  1  1  0  0  0  0  0  0  0  0  0
mid-Na   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
Na1      1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1
mid-Na   0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0  0
    
```

(c)

Fig. 3. Computer printout of a snapshot of the ion distribution at $x=2$ and $T^*=0.8$.
 (a) Initial configuration
 (b) Configuration at equilibrium state
 (c) Configuration after mid-Na generation

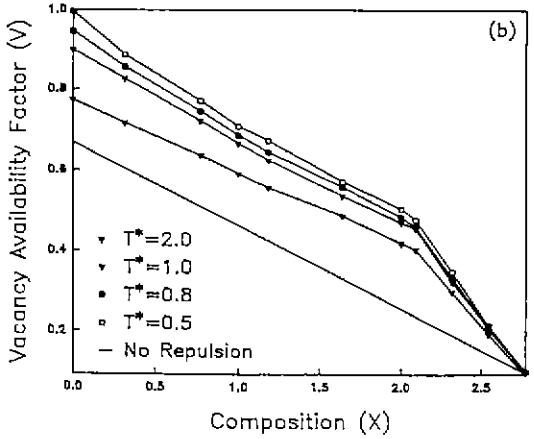
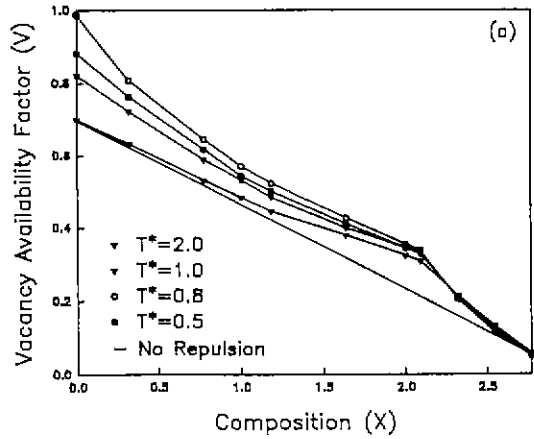


Fig. 4. The vacancy availability factor, V as a function of composition, x of NASICON.
 (a) A conduction path (Na1-Na2)
 (b) B conduction path (Na1-Na2, Na2-Na2)

자리는 계산의 간편화와 신속성을 위하여 점프 확률은 1로 가정하였다. 또한, 전도경로 내의 mid-Na는 Na이온간의 척력을 부가하므로 mid-Na가 점유된 자리를 경유한 Na1에서 Na2로의 이온점프는 매우 어려운 것으로 가정하였다. 따라서 Na이온의 이동은 Na1에서 이온 평형과정에서 생성된 Na이온이 점유하지 않은 mid-Na 자리를 지나 Na2자리로 곧바로 이동하는 것으로 알고리즘을 만들었다.

3. 결과 및 고찰

MC 방법에 의한 vacancy availability factor, V 대 조성, x 에 따른 계산 결과물 Fig. 4(a), (b)에 나타내었다. 전도경로 상에서 mid-Na의 영향을 배제한 전보의 경우²⁾,

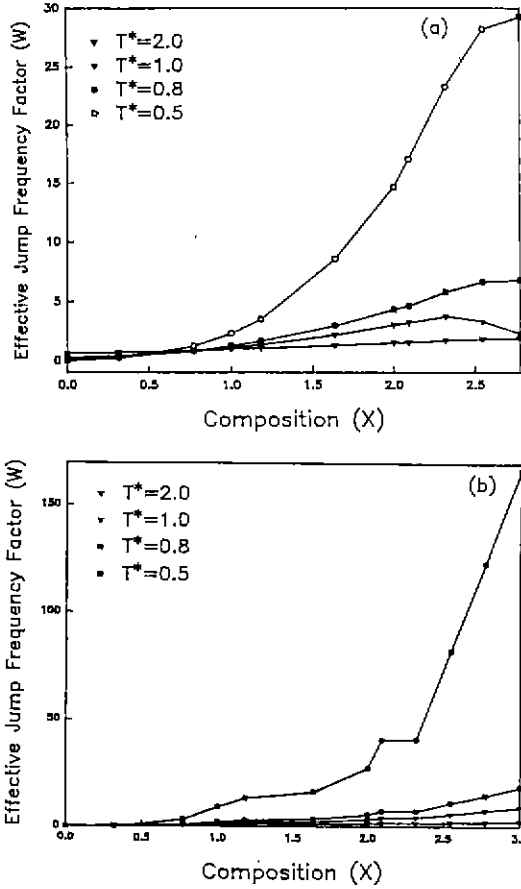


Fig. 5. The effective jump frequency factor, W as a function of composition, x of NASICON.
 (a) A conduction path (Na1-Na2)
 (b) B conduction path (Na1-Na2, Na2-Na2)

전도경로에 관계없이, vacancy availability factor, V 는 Na가 낮은 조성 영역과 저온인 경우 우선적으로 Na1을 채우기 때문에, 이웃한 빈자리로의 이동은 1에 가까운 확률을 보이다가 온도가 증가하면 척력의 영향이 감소하게 되므로 상대적으로 이웃한 빈자리의 이용 값은 감소하는 경향을 보였다. 특히 Na1-Na2 전도경로만 가능했던 경우 Na2자리에서 빈 Na1자리를 발견할 확률은 거의 없고, 이웃한 Na1자리들 사이의 척력이 균형을 유지하므로 척력이 없는 경우의 vacancy availability factor 값 보다 오히려 낮은 값을 보였다.

Mid-Na를 고려한 여기에서는 온도와 조성 및 전도경로에 관계없이 $x=2$ 부근에서 변곡점을 보이고 있다. 이는 조성, x 에 따라 채워지는 정규 자리의 빈자리에 의해 빈자리 이용인자, V 가 결정됨을 의미한다. $x=2$ 인

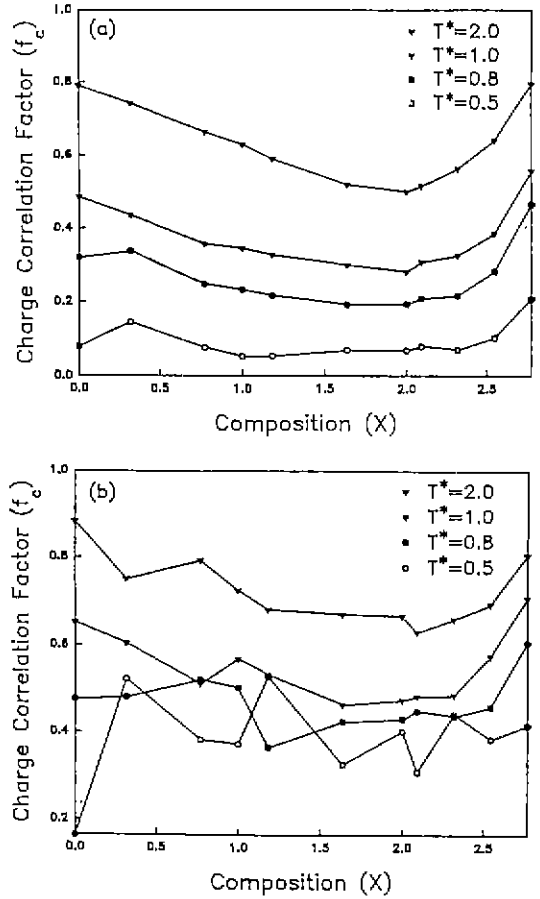


Fig. 6. The charge correlation factor, f_c as a function of composition, x of NASICON.
 (a) A conduction path (Na1-Na2)
 (b) B conduction path (Na1-Na2, Na2-Na2)

경우 이웃한 빈자리의 이용확률은 mid-Na에 의해서 결정되고, 특히 $x=2$ 에서 최대의 mid-Na site가 생성되기 때문에 이웃한 빈자리의 이용확률은 양(+)의 편차를 보이는 척력의 증가 쪽으로 변곡점을 보이는 것으로 판단된다. 이는 조성에 따른 자리분율을 고려할 때 다음과 같다. x 의 증가로 전하의 불균형에 따른 Coulombic 포텐셜 에너지의 최소화는 $x=2$ 에서 최대로 일어난다. 또한 침입형 mid-Na가 Na이온간의 척력에 의해서 제어되기 때문에 $x=2$ 에서 변곡점을 보이는 것으로 판단된다.

Effective jump frequency factor, W 대 조성, x 에 대한 결과는 Fig. 5(a), (b)에 나타내었다. 전보²⁾에서 전도경로가 Na1-Na2인 A 전도경로인 경우, 저온에서는 이웃한 자리로의 점프는 척력의 인자 영향이 감소함으로 인해서

유효점프인자, W 는 조성에 관계없이 계속적으로 증가하는 양상을 보였으나, 고온으로 갈수록 W 는 온도에 의한 영향의 인자가 상대적으로 작아짐을 보였다. 한편 전도경로가 Na1-Na2, Na2-Na2의 경우(B 경로), potential well이 상대적으로 낮은 Na2자리에서의 Na 이온의 이동이 증가함으로써, 점프가 상대적으로 쉽게 일어나기 때문에 온도의 영향에 따른 W 는 큰 경향을 보이지는 않았다.

한편 여기에서도 T^* 가 1.0 이하의 온도 영역의 경우, W 는 농도에 따라 아주 크게 증가하나, T^* 가 1 이상의 온도일 경우, 온도에 큰 영향을 받지 않음을 보여 주고 있다. 이는 저온인 경우, W 가 가장 이웃한 자리에 위치하는 이온간의 상호작용이 가장 중요한 인자가 되기 때문에 W 가 농도에 따라 아주 크게 증가하나, 고온인 경우 상호작용이 덜 중요한 인자가 되므로 이온의 농도에 따른 영향이 적어지는 일반적인 경향^{15, 16)}을 보이고 있다. 이와 같은 경향은 전도경로에 관계없이 같은 경향을 나타내었다. 그러나 전보²⁾와 달리 Na1-Na2, Na2-Na2경로인 B경로의 경우 오히려 높은 W 값을 나타내었다.

Charge correlation factor, f_c 와 조성, x 의 관계를 Fig. 6 (a), (b)에 나타내었다. 전보의 경우²⁾ 전도경로에 관계없이 최소의 f_c 값을 보이지 않았다. 그러나 여기에서는 f_c 는 x 와 T^* 의 함수임을 보여 주고 있다. 저온 영역과 조성이 낮은 경우는 mid-Na의 생성 비율이 낮기 때문에 mid-Na의 영향이 없는 전보와 같은 경향을 나타내고 있다. 그러나 농도가 점진적으로 증가하고 온도가 $T^*=1$ 이상인 경우, $x=2.0$ 부근에서 최소 f_c 값을 보이고 있다. 또한 $T^*=1$ 이상의 영역에서 조성에 따라 f_c 가 최우 대칭이 되는 경향과 온도가 증가할 수록 f_c 는 1로 가는 경향을 보이고 있다. 그러나 전도경로가 Na1-Na2, Na2-Na2인 B경우(Fig. 6(b)) T^* 가 0.5와 2를 제외하고는 최소의 f_c 를 보이지 않으며 또한 2.2 이상으로 이동된 영역에서 최소의 f_c 값을 보이고 있으나, 조성과 온도에 따른 일정한 경향을 보인다고 말하기는 어렵다. 특히 기존의 연구에서 이웃의 동일한 potential well을 가지는 β -alumina¹⁵⁾와 이웃에 다른 potential well을 가지는 β -alumina의 경우¹⁶⁾로 미루어 볼 때, f_c 는 온도가 증가할 수록 1로 가는 경향을 보였고, f_c 가 가장 낮은 값을 나타내는 농도(p) 0.5의 범위 내에서 최대의 전도도를 보였다. 따라서 전기물성이 가장 좋다고 알려진 $x=2.0$ 조성범위내에서 명백한 최소의 f_c 거동을 보이는 Na1-Na2인 A 전도경로가 여러 기존의 연구를 잘 설명하고 있다.

조성에 따른 이온전도도를 σT 대 조성, x 의 향으로 Fig. 7(a), (b)에 나타내었다. 전도경로가 A의 경우(Fig. 7

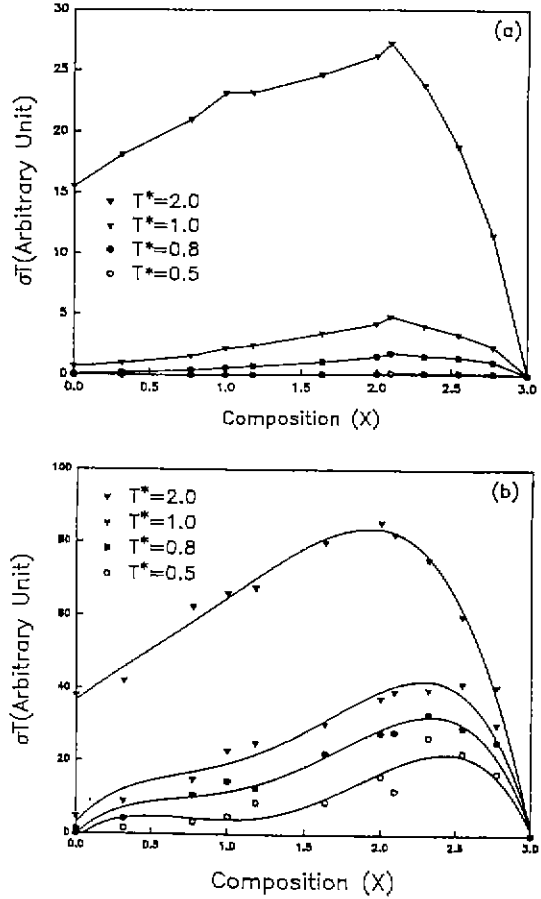


Fig. 7. Ion conductivity as a function of composition, x of NASICON.

(a) A conduction path (Na1-Na2)

(b) B conduction path (Na1-Na2, Na2-Na2)

(a). 온도에 관계없이 $x=2.0\sim 2.1$ 부근에서 최대의 전도도를 보이고 있으나, 전도경로가 Na1-Na2, Na2-Na2인 B(Fig. 7(b))인 경우 $T^*=2.0$ 일 경우 $x=2.0$ 에서 최대의 전도도 거동을 보이고 있으나, T^* 가 2 이하의 영역으로 온도가 낮아질수록 최대 전도도는 2.5로 shift됨을 보이고 있는데, 이는 조성에 따른 mid-Na이온의 생성, 빈자리 이용인자, V , 유효점프빈도인자, W 거동 및 f_c 인자와 연관됨을 보이고 있다.

통상적으로 전기물성이 가장 좋다고 알려진 NASICON의 조성 영역 범위인 $2 < x < 2.4$ 에서 $x=2.0$ 부근에서 최대의 전기물성을 보이는데, 전도경로가 A인 경우 온도에 관계없이 $x=2.0\sim 2.1$ 부근에서 최대의 전도도를 보이고 있으나, 전도경로가 B인 경우 T^* 가 낮아질 수록 최대 전도도는 2.5로 shift됨을 보여 A 전도경로가 더

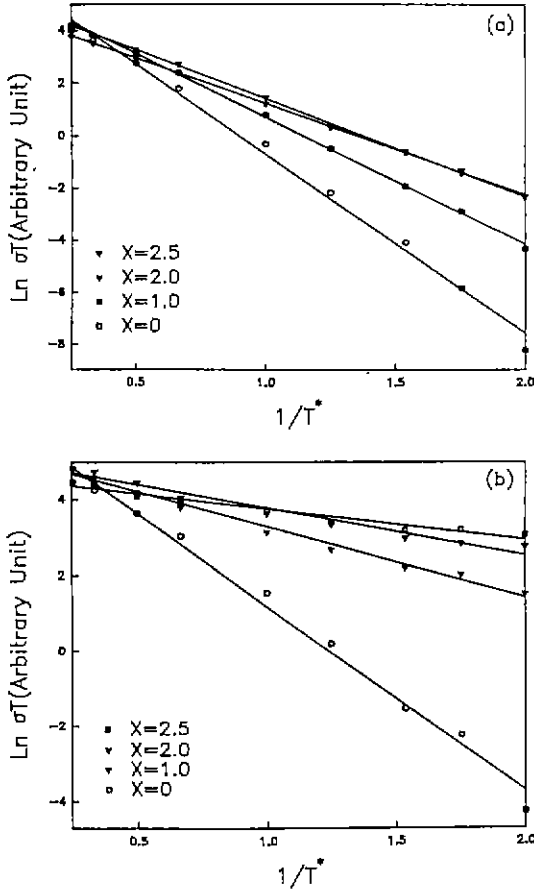


Fig. 8. Plot of $\ln \sigma T$ versus $1/T^*$ with the various compositions, x of NASICON.
 (a) A conduction path (Na1-Na2)
 (b) B conduction path (Na1-Na2, Na2-Na2)

타당함을 보였다.

Fig. 8(a), (b)는 $\ln \sigma T$ 의 $1/T^*$ 의 의존성을 나타낸 것이다. 전보의 연구²⁾와 달리 그림에서와 같이 전도경로와 이온의 농도에 관계없이 Arrhenius형을 보이고 있으며, 이 기울기는 조성의 변화에 따라 감소하는 경향을 보이고 있다. Na이온 이동의 slope가 활성화 에너지가 된다고 가정할 때, $\ln \sigma T$ 대 $1/T^*$ 의 곡선 기울기는 활성화 에너지를 나타내므로 이 기울기로부터 전도체의 활성화 에너지를 구할 수 있다.

또한 Na 조성의 이온의 농도 차에 의한 $\ln(VWf_c)$ 대 $1/T^*$ 의 기울기가 활성화 에너지의 값에 기여함으로 $\ln(VWf_c)$ 대 $1/T^*$ 의 관계를 Fig. 9(a), (b)에 나타내었다. 전도경로가 A인 경우 조성이 2로 근접할 수록 $\ln(VWf_c)$ 는 $1/T^*$ 의 선형함수가 됨을 보이나, 조성이 낮을 경우 비

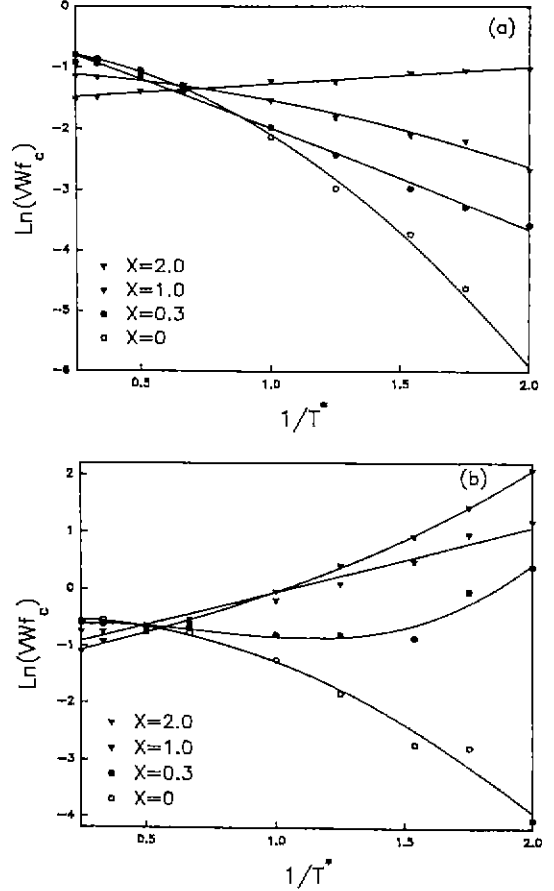


Fig. 9. The results of MC simulation of the prefactor, $\ln(VWf_c)$ in the ionic conductivity expression, Eq. (3). The numbers correspond to the NASICON composition, x .
 (a) A conduction path (Na1-Na2)
 (b) B conduction path (Na1-Na2, Na2-Na2)

선형함수 거동을 보이고 있다. 따라서 mid-Na이온의 생성이 시작되는 조성에서부터 $\ln(VWf_c)$ 는 $1/T^*$ 의 선형함수가 되는 Arrhenius 거동을 보인다. 전도경로가 B인 경우에도 조성이 2로 근접할 수록 $\ln(VWf_c)$ 는 $1/T^*$ 의 선형함수가 됨을 보이다가 조성이 낮을 경우 비선형함수 거동을 보이고 있다. Na 조성의 이온의 농도 차에 의한 $\ln \sigma T$ 대 $1/T^*$ 와 $\ln(VWf_c)$ 대 $1/T^*$ 의 기울기가 활성화 에너지의 값에 기여한다. 이온전도도의 식 (2)와 같다.

$$\sigma T = K\rho VWf_c \Theta \exp\left(\frac{-U}{kT}\right) \quad (2)$$

여기서 K 는 온도에 무관한 재료의 매개변수, ρ 는 점

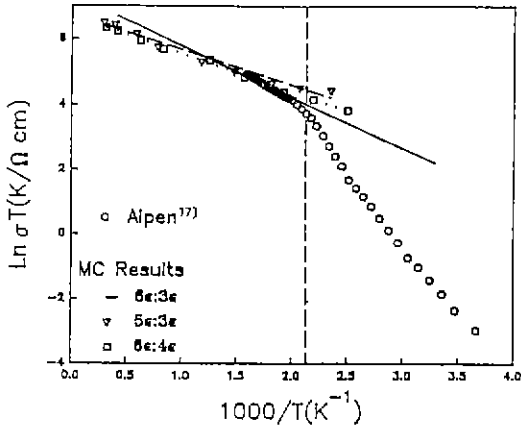


Fig. 10. Comparison between the experimental observation¹⁷⁾ and MC results.

유된 자리의 분율, V 는 vacancy availability factor, W 는 effective jump frequency factor, f_c 는 charge correlation factor, Θ 는 빈도 인자, U 는 saddle point 에너지, k 는 Boltzmann 상수를 각각 나타낸다. 활성화 에너지를 구하기 위하여 식 (2)를 미분하면 다음과 같다.

$$\frac{U}{\epsilon} = \frac{\partial \ln(VWf_c)}{\partial (1/T^*)} - \frac{\partial \ln(\sigma T)}{\partial (1/T^*)} \quad (3)$$

여기서 U 는 실험치의 활성화 에너지이며, 첫 번째 항은 $\ln(VWf_c)$ 대 $1/T^*$ 의 기울기이며, 두 번째 항은 $\ln(\sigma T)$ 대 $1/T^*$ 의 기울기를 의미한다. 실험과 이론치의 비교를 위해서는 먼저 U 값이 결정되어야 한다. Alpen 등의 연구¹⁷⁾에서 제시된 rhombohedral상에 해당하는 고온 영역의 값인 20 kJ mol^{-1} (425K 이상의 온도) U 값으로 이용하였다. 식 (2)의 오른쪽의 첫 번째와 두 번째의 기울기 값들로부터 구해진 ϵ 는 0.0732 였다. 본 연구에서는 V , W , f_c 및 $\ln \sigma T$ 대 $1/T^*$ 의 결과로부터 A 전도경로가 더 타당성이 있다고 판명되었기에 A 전도경로에 온도와 재료에 무관한 재료 매개변수, K 값을 적용시켜 Fig. 10의 curve를 얻었다. 이때 Na1과 Na2간의 potential well에 따른 전도거동을 검증하기 위해서 Na1과 Na2의 saddle point를 $6\epsilon : 4\epsilon$, $6\epsilon : 3\epsilon$, $5\epsilon : 3\epsilon$ 으로 하였을 때의 결과도 Fig. 10에 나타내었으며, 여기서 $x=2$ 부근의 조성에 해당하는 매개변수, K 는 -4.001×10^3 이었다

계산된 값과 $T^* = -kT/\epsilon$ 의 식으로부터 구해진 상전이 온도에 해당하는 T^* 는 0.5217 이였으며, 여기서 k 는 Boltzmann 상수이다. 또한 Fig. 10은 MC모사 전도도로부터 계산된 값과 $T^* = -kT/\epsilon$ 의 식으로부터 환산 온도 T^* 를

절대온도($1000/T$)로 바꾸어서 실험치와 함께 나타내었다. Fig. 10에서 보는 바와 같이 Na1과 Na2의 saddle point 값이 $6\epsilon : 3\epsilon$ 일 때와 T^* 로부터 계산된 NASICON의 상전이 온도(가로 점선, 178°C ($1/T^* = 1.92$, $1000/T = 2.22$)) 전을 기준으로 고온 영역의 MC모사 전도도의 기울기는 실험치의 기울기와 가장 잘 일치함을 보여준다. 이로부터 본 실험의 MC모사 결과는 고온상인 rhombohedral 구조에서의 전기전도의 기구^{18,19)}를 잘 묘사함을 알 수 있다.

4. 결 론

NASICON에서 Na이온 전도경로가 Na1에서 이온 평형과정에서 생성된 Na이온이 점유하지 않은 mid-Na 자리를 지나 Na2자리로 이동하며, 전도경로 상에서 침입형 자리로 존재하는 mid-Na의 역할은 Na이온간의 반발력의 증가를 야기하므로 Na이온 이동의 원동력으로 작용한다고 가정된 MCM의 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다. Vacancy availability factor, V 는 온도와 조성 및 전도경로에 관계없이 최대의 mid-Na site가 생성되는 $x=2$ 에서 최력의 증가 쪽으로 변곡점을 보였다. W 는 가장 이웃한 자리에 위치하는 이온간의 상호작용이 가장 중요한 인자가 되기 때문에 W 가 농도에 따라 아주 크게 증가했고, 고온인 경우 이온의 농도에 따른 영향이 적어지는 일반적인 거동을 보였다. 한편 전도경로가 Na1-Na2인 경우 f_c 는 $x=2.0$ 부근에서 최소의 f_c 값을 보였으며, σT 는 $x=2$ 부근에서 최대의 전도거동을 보였는데, 이는 조성에 따른 mid-Na이온, V , W 및 f_c 인자와 연관됨을 보였다. $\ln \sigma T$ 대 $1/T^*$ 는 온도 조성 전도경로에 관계없이 모두 Arrhenius 거동을 보였다. 그러나 $\ln(VWf_c)$ 의 곡선은 전도경로에 관계없이 mid-Na가 최대 생성되는 조성에서만 Arrhenius 거동을 보였다. mid-Na에 의한 부가적인 구동력이 NASICON의 높은 전도도에 기여하며, 또한 mid-Na의 고려 없이는 NASICON의 전기전도를 이해할 수 없음을 알 수 있었다. 전도경로가 Na1-Na2에서 Na1과 Na2의 saddle point 값을 $6\epsilon : 3\epsilon$ 으로 설정한 경우, 실험 데이터와 가장 잘 일치하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 특정연구과제(과제번호 : 92-23-00-03)중 일부로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. G. Staikov, "Beta-Aluminas and Beta Batteries." Trans Tech Publications (1991).
2. 최진삼, 서양곤, 강은태, "NASICON 고체 전해질의 이온 전도도 계산. (1) mid-Na의 영향을 고려하지 않은 경우." *요업학회지*, **32**(8), 957-965 (1995).
3. 최진삼, 서양곤, 강은태, "Monte Carlo방법에 의한 유리 고체 전해질의 이온 전도도에 관한 전산 모사." *요업학회지*, **31**(3), 241-248 (1994).
4. Jin Sam Choi, Yang Gon Seo and Eun-Tae Kang, "Computer Simulation of Ionic Conductivity in NASICON by using Monte Carlo Method," *Synthetic Metals*, **71**, 1859-1860 (1995).
5. H.Y-P. Hong, "Crystal Structures and Crystal Chemistry in the System $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$." *Mat. Res. Bull.*, **11**, 173-182 (1976).
6. H. Kohler and H. Schulz, "NASICON Solid Electrolytes, Part I: The Na^+ -diffusion Path and its Relation to the Structure," *Mat. Res. Bull.*, **20**, 1461-1471 (1985).
7. H. Kohler and H. Schulz, "NASICON Solid Electrolytes, Part II: X-ray Diffraction Experiments on Sodium-zirconium-phosphate Single Crystals at 295K and at 993K," *Mat. Res. Bull.*, **21**, 23-31 (1986).
8. D T. Qui, J.J. Capponi, M. Gondrand, M. Saïb, J.C Joubert and R.D Shannon, "Thermal Expansion of the Framework in NASICON-Type Structure and Its Relation to Na^+ Mobility," *Solid State Ionics*, **3/4**, 219-222 (1981).
9. J.P. Boilot, Ph. Colomban and G Collin, "Stoichiometry-Structure-Fast Ion Conduction in the NASICON Solid Solution," *Solid State Ionics*, **28-30**, 403-410 (1988).
10. A.L. Lasker and S. Chandra, "Superionic Solids and Solid Electrolytes Recent Trends." Academic Press, 227-263 (1989).
11. D. Tran Qui, J.J. Capponi and J.C. Joubert, "Crystal Structure and Ionic Conductivity in $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{PO}_{12}$," *J Solid State Chem.*, **39**, 219-229 (1981).
12. J.P. Boilot, G. Collin and Ph. Colomban, "Relation Structure-Fast Ion Conduction in the NASICON Solid Solution," *J. Solid State Chem.*, **73**, 160-171 (1988).
13. O. Tillement, J. Angenault, J.C.C. Couturier and M. Quarton, "Electrochemical Studies of Mixed Valence NASICON," *Solid State Ionics*, **53-56**, 391-399 (1992).
14. J.P. Boilot, G. Collin and Ph. Colomban, "Crystal Structure of the true NASICON: $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$." *Mat. Res. Bull.*, **22**, 669-679 (1987)
15. G.E. Murch and R.J. Thorn, "Computer Simulation of Sodium Diffusion in β -Alumina," *Phil. Mag.*, **35**(2), 493-502 (1977).
16. G.E. Murch and R.J. Thorn, "A Monte Carlo Study of Sodium Diffusion in β -alumina," *Phil. Mag.*, **36**(3), 517-527 (1977).
17. U. von Alpen, M.F. Bell and W. Wichelhaus, "Phase Transition in NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$)," *Mat. Res. Bull.*, **14**, 1317-1322 (1979).
18. Ph. Colomban, "Orientational Disorder Glass/Crystal Transition and Superionic Conductivity in NASICON," *Solid State Ionics*, **21**, 97-115 (1986).
19. J.P. Boilot, J.P. Salani, G. Desplanches and D. Le Potier, "Phase Transformation in $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ Compounds," *Mat. Res. Bull.*, **14**, 1469-1477 (1979).