

비화학양론적 Na^+ β -alumina를 위한 Mg 원자의 치환: 제일원리 계산

김대현 · 김대희 · 정용찬 · 서화일* · 김영철†
한국기술교육대학교, 신소재공학과, *정보기술공학부

Mg Atom Substitution for Nonstoichiometric Na^+ β -Alumina: A First Principles Study

Dae-Hyun Kim, Dae-Hee Kim, Yong-Chan Jeong, Hwa-Il Seo* and Yeong-Cheol Kim†

Department of Materials Engineering, *School of Information Technology, Korea University of Technology
and Education, Cheonan 330-708, Korea

(2009년 12월 16일 접수 : 2010년 1월 21일 최종수정 : 2010년 1월 25일 채택)

Abstract Na^+ ion conductivity can be improved by the substitution of an Mg atom for an Al atom to form a nonstoichiometric Na^+ β -alumina. We performed a first principles study to investigate the most stable substitution site of an Mg atom and the resulting structural change of the nonstoichiometric Na^+ β -alumina. Al atoms were classified as four different layers in the spinel block that are separated by conduction planes in the nonstoichiometric Na^+ β -alumina. The substitution of an Mg atom for an Al atom at a tetragonal site was more favorable than that at an octahedral site. The substitution in the spinel block was more favorable than that close to the conduction plane. This result was well explained by the volume changes of the polyhedrons, by the standard deviation of the Mg-O distance, and by the comparison with bulk MgO structure. Our result indicates that the most preferable site for the Mg atom was the tetrahedral site at the spinel block in the nonstoichiometric Na^+ β -alumina.

Key words Na^+ β -alumina, Mg substitution, density functional theory, nonstoichiometry

1. 서 론

최근 기후변화 문제와 화석연료의 고갈 등으로 재생가능 에너지(renewable energy)의 중요성과 비중은 점차 증가하고 있다. 하지만 태양열, 풍력, 조력과 같은 재생가능 에너지는 시간에 따라 출력되는 에너지의 양이 다르기 때문에, 효과적인 에너지 저장 방법이 필요하다. 이런 이유로 1980~90년도에 활발하게 연구가 진행되었던 Na/S (sodium/sulfur) 배터리는 최근 다시 주목받고 있고, 현재 일본 TEPCO (Tokyo Electric Power Co.)과 NGK (NGK Insulators Ltd.)사는 합작으로 Na/S 배터리를 생산하여 일본 미우라 (Miura), 후타마타(Futamata) 풍력발전소 등에 공급하고 있다.¹⁾ Na (sodium) 이온 전도체는 낮은 온도에서도 동작하기 때문에 자동차 또는 인공위성을 위한 높은 전력 밀도를 가지는 배터리에도 적합하다. 가장 성공적인 Na 이온 전도체는 1967년에 Ford 사의 Yao와 Kummer가 제안한 β -alumina이다.²⁾

Na^+ β -alumina에서 비화학양론은 빠른 이온 전도도를

위해서 아주 중요하다. 화학양론적 Na^+ β -alumina는 비화학양론적 Na^+ β -alumina에 비해 매우 낮은 이온 전도도를 가지는데, 이것은 전도층에 위치한 Na 원자의 이동도와 관련있다.^{3,4)} 화학양론적 조성은 원자들이 장범위에서 정렬된 안정한 상태이기 때문에, Na 원자가 이동할 때 상대적으로 높은 에너지가 필요하다. 반면, 비화학양론적 Na^+ β -alumina인 경우, 추가된 Na 원자는 상대적으로 불안정한 자리에 위치하여 전체적으로 높은 에너지 상태가 되기 때문에, Na 원자의 이동은 쉽게 일어날 수 있다.⁵⁾ 전기적 중성도 (charge neutrality)를 유지하기 위해서는 추가된 Na 원자에 대한 전하를 보상해야 한다. Na^+ β -alumina에서 전하의 보상은 전도층에 침입형으로 추가된 O 원자에 의해 이루어질 수 있지만, 침입형 O 원자는 Na 원자의 움직임을 방해하여 평균 Na^+ 이온 전도도가 낮아졌다.⁶⁻⁸⁾ 만약 약간의 조성 변화로 전하를 보상할 수 있다면, 침입형 O 원자를 추가하지 않을 수 있다. Na^+ β -alumina를 구성하는 spinel 블록에 위치한 Al 원자를 Mg 원자로 치환하면 전하를 보상할 수 있고, Mg 원자 또는 Co 원자로 안정화된 Na^+ β -alumina는 실제 더 높은 이온 전도도를 보였다.^{9,10)}

Na^+ β -alumina에서 전하 이동은 결정형 Al_2O_3 spinel 블

†Corresponding author

E-Mail : yckim@kut.ac.kr (Y. -C. Kim)

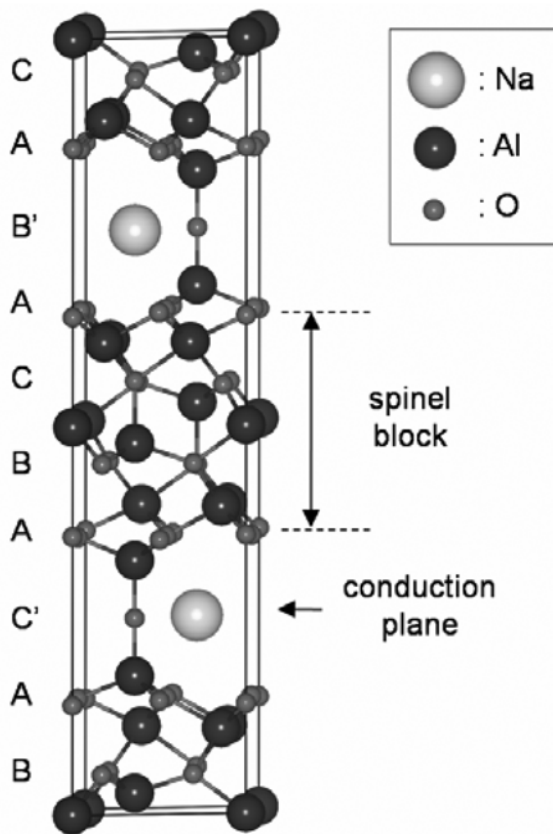


Fig. 1. Crystal structure of stoichiometric Na⁺ β-alumina unit cell.

력들에 의해 나뉜 이차원적 전도층에서 Na 원자의 확산에 의해서 이루어진다. Fig. 1과 같이 Na⁺ β-alumina는 전도층과 spinel 블록으로 구분되어 있고, 조성은 Na₂O·11Al₂O₃이다. Spinel 블록은 4개의 조밀하게 적층된 O 원자층으로 이루어져 있고, 그 O 원자층에 의해 생성되는 사면체와 팔면체의 중심에 일정한 양의 Al 원자가 채워져 있는 구조이다. 전도층은 Na 원자와 O 원자가 상대적으로 덜 조밀하게 배열해 있고, Na 원자는 c 축과 수직인 방향으로 쉽게 이동한다.

Mg 원자로 안정화된 Na⁺ β-alumina에서 이온 전도도의 변화와 전도 기구에 대한 연구는 진행되었지만, Mg 원자가 치환하는 자리에 대한 연구는 아직 보고된 바 없다.¹¹⁻¹⁴⁾ Mg 원자와 O 원자가 만드는 가장 이상적인 구조는 MgO이며, 이것은 O 원자들이 만드는 팔면체의 중심에 Mg 원자가 있는 halite 구조이다. 따라서, Na⁺ β-alumina에서도 Mg 원자는 spinel 블록의 O 원자들이 만드는 팔면체의 중심에 있는 Al 원자를 치환할 것이라고 예상할 수 있다. 본 연구에서는 비화학양론적 Na⁺ β-alumina에서 추가된 Na 원자에 대한 전하 보상으로 spinel 블록에 위치한 Al 원자를 Mg 원자로 치환했을 때, 구조의 변화와 가장 안정한 치환 위치를 제일원리 계산을 통하여 고찰하였다.

2. 계산 방법

본 연구는 Vienna *ab-initio* Simulation Package (VASP) 코드로 구현된 first-principles generalized gradient approximation (GGA)을 이용하여 수행되었다.¹⁵⁻¹⁹⁾ 사용된 포텐셜 (potential)은 projector-augmented wave(PAW)이며, 전자의 바닥 상태를 계산하기 위하여 residual minimization method direct inversion in the iterative subspace (RMM-DIIS)가 사용되었다.^{20,21)} 사용된 cutoff energy는 500 eV이고, k-points mesh는 Monk-horst pack이며, 계산 시간을 줄이기 위하여 선행 계산을 통해 추세를 확인한 후 2×2×1 크기를 사용하였다. Smearing 방법은 Gaussian 법이 사용되었으며, 0.05 eV의 smearing factor가 사용되었다. 사용된 cutoff energy와 k-points mesh 값은 계산 시간과 계산 값의 정확도를 적절히 조절한 최적화된 값이다. 초격자구조(superstructure)의 계산에서 격자의 부피는 고정하고, 모든 원자의 이완(relaxation)은 허용하였다.

계산된 Na⁺ β-alumina의 단위 격자에서 a는 5.65 Å이고 c는 22.76 Å로 문헌과 비슷한 값이다.²²⁾ Fig. 1과 같이 2개의 Na 원자, 22개의 Al 원자, 그리고 34개의 O 원자로 Na₂O·11Al₂O₃를 구성하였고, spinel 블록은 O 원자들이 FCC (face-centered cubic)와 같이 적층되고, O 원자들이 만드는 사면체 중심의 1/8, 팔면체 중심의 1/2이 Al 원자로 채워져 있다. Spinel 블록들은 Na 원자와 spinel 블록을 연결하는 bridging O 원자가 만드는 전도층을 기준으로 거울 대칭을 하고 있다. 단위 격자를 구성한 후, 2×2×1 초격자구조를 만들었다. 비화학양론적 Na⁺ β-alumina는 전도층에 2개의 Na 원자를 추가하고, spinel 블록에 위치한 2개의 Al 원자를 Mg 원자로 치환한 구조이다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 비화학양론적 Na⁺ β-alumina와 spinel 블록의 각 층을 이차원적으로 나타낸 것이다. 비화학양론적 Na⁺ β-alumina는 화학양론적 Na⁺ β-alumina의 단위격자를 2×2×1 초격자구조(4[Na₂O·11Al₂O₃])로 확장시킨 후, 각 전도층에 1개씩 총 2개의 Na 원자를 추가하고 spinel 블록에 있는 2개의 Al 원자를 Mg 원자로 치환하여 만들 수 있다(4[Na_{2.5}O·11Al_{43/22}Mg_{1/22}O₃]). 전하는 다음과 같이 2Na⁺ + 2Mg²⁺ - 2Al³⁺ 중성이 된다. 비화학양론적 Na⁺ β-alumina에서 추가된 Na 원자들은 각 전도층의 aBR (anti-Beevers-Ross) 자리를 차지한다고 알려져 있다.²³⁾ Mg 원자로 치환되는 Al 원자는 O 원자의 배위수와 전도층과의 인접유무에 따라 4개의 층으로 구분할 수 있다. Fig. 2(a)는 전도층의 bridging O 원자와 전도층과 인접한 3개의 O 원자들이 이루는 사면체의 중심에 위치한 Al 원자층,

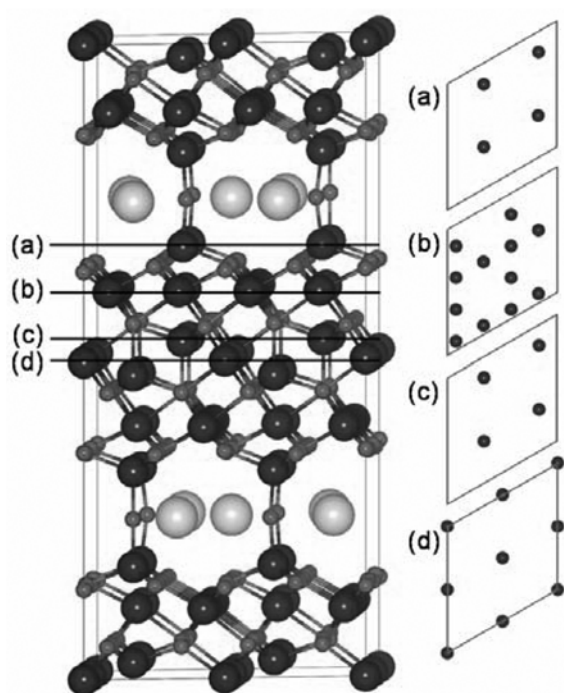


Fig. 2. Structure of nonstoichiometric Na⁺ β-alumina and 2D slice views of each layer cut perpendicular to z-axis shown as (a)~(d).

(b)는 전도층과 인접한 3개의 O 원자들과 spinel 블록 내에 위치한 3개의 O 원자들이 이루는 팔면체의 중심에 위치한 Al 원자층, (c)는 spinel 블록 내에 위치한 4개의 O 원자들이 이루는 사면체의 중심에 위치한 Al 원자층, 그리고 (d)는 spinel 블록 내에 위치한 6개의 O 원자들이 이루는 팔면체의 중심에 위치한 Al 원자층이다.

Mg 원자는 Fig. 2(a)~(d) 중 한 층에 있는 Al 원자를 치환하게 된다. 비화학적 Na⁺ β-alumina 2×2×1 초격자구조에서는 2개의 Al 원자가 Mg 원자로 치환되어야 하는데, 이 2개의 Mg 원자는 각기 다른 spinel 블록으로 나누어져서 치환될 것이라고 가정하였다. Fig. 3은 4

개의 층에 있는 Al 원자가 Mg 원자로 치환되었을 때의 구조와 상대적인 에너지 차이(ΔE)를 나타낸다. 치환되는 2 개의 Mg 원자 중 1 개는 다른 spinel 블록의 중앙에 위치시켰고, ΔE는 spinel 블록의 O 원자들이 이루는 팔면체의 중심에 치환되었을 경우인 (d)를 기준으로 계산하였다. 4 개의 경우 중에서 spinel 블록 내에 위치한 4 개의 O 원자들이 이루는 사면체의 중심에 위치한 Al 원자를 Mg 원자로 치환한 경우가 에너지적으로 가장 안정하였다. 이 결과는 Mg 원자와 O 원자가 만드는 가장 안정한 구조인 MgO에서 Mg 원자가 O 원자들이 만드는 팔면체의 중심에 있기 때문에, Na⁺ β-alumina의 spinel 블록에서도 Mg 원자는 O 원자들이 만드는 팔면체의 중심에 있는 Al 원자를 치환할 것이라는 예상과는 맞지 않았다. Fig. 3(a)~(d)의 ΔE를 비교해보면, Mg 원자가 전도층에 인접한 Al 원자를 치환했을 경우 불안정하고, 같은 위치라면 팔면체의 중심보다 사면체의 중심에 치환되었을 경우가 안정하다는 2가지의 경향을 보였다.

위의 2가지 경향에 대한 분석을 하기 위하여 Table 1과 같이 Mg 원자가 치환된 후 사면체 또는 팔면체의 부피 변화와 Mg-O 거리의 표준편차를 측정하였다. 전도층과 인접한 O 원자들이 만드는 사면체 또는 팔면체의 중심에 위치한 Al 원자가 Mg 원자로 치환된 경우인 (a)와 (b)는 Mg-O 거리의 표준편차가 각각 0.03과 0.10으로 다른 두 경우보다 상대적으로 크다는 것을 알 수 있다. 높은 표준편차는 Mg-O 사이의 거리들이 서로 차이가 있다는 것을 의미하므로 Mg 원자가 정확히 사면체 또는 팔면체의 중심에 위치하지 못한다는 것을 뜻한다. 즉, 사면체의 경우에는 전도층의 bridging O 원자와 추가된 Na 원자 사이에 인력이 작용하여 정사면체를 이루지 못하기 때문이고, 팔면체의 경우도 전도층과 인접한 3 개의 O 원자들이 추가된 Na 원자로 인해 원래 자리에 있지 못하기 때문이다. 이것으로 첫 번째 경향인 Mg 원자가 전도층에 인접한 Al 원자를 치환했을 경우가 에너지적으

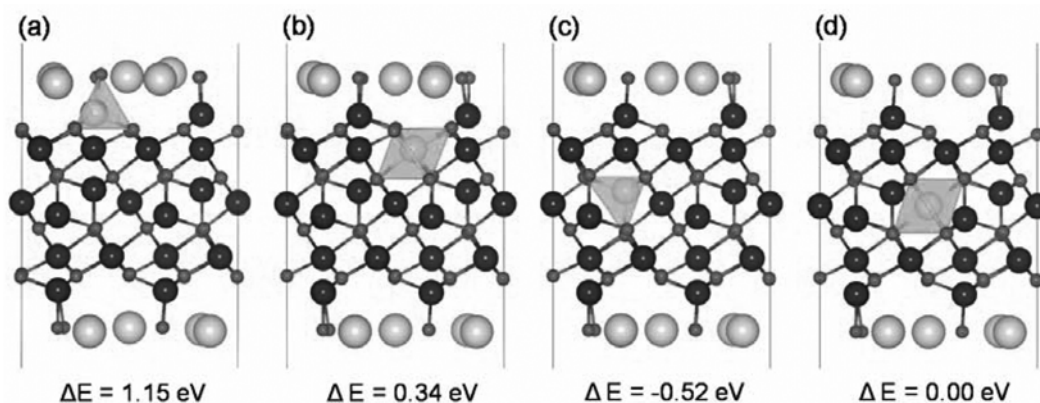


Fig. 3. Structures of nonstoichiometric Na⁺ β-alumina after the substitution of Mg for Al and relative energies with respect to the case of (d). (a) Tetrahedral site close to the conduction plane, (b) octahedral site close to the conduction plane, (c) tetrahedral site of the spinel block and (d) octahedral site of the spinel block.

Table 1. Volume changes of polyhedrons by the substitution of Mg for Al and the standard deviations of Mg-O distance. (a)~(d) in the left column are related with Fig. 3 (a)~(d).

SD* of Mg-O Distance	Polyhedral volume* (\AA^3)			Chance percentage
	Stoichiometric structure	Non-stoichiometric structure		
(a)	0.03	2.83	3.50	124%
(b)	0.10	9.54	11.40	119%
(c)	0.01	3.08	3.89	126%
(d)	0.00	9.32	10.87	117%

*SD: standard deviation †(a),(c)-tetrahedron and (b),(d)-octahedron

Table 2. Mg-O distances and Mg ionic radii in octahedral site of the bulk MgO, and tetrahedral and octahedral sites of the spinel block.

	Mg-O distance (\AA)	Ionic radius* (\AA)
Bulk MgO	2.12	0.86
Tetrahedral site	1.98	0.71
Octahedral site	1.91	0.86

*<http://www.webelements.com>

로 불안정한 이유를 이해할 수 있다.

Mg 원자의 치환에 의한 사면체 또는 팔면체의 부피는 사면체의 경우 124~126%, 팔면체의 경우 117~119% 팽창하였다. Table 2는 bulk MgO에서 O 원자들이 만드는 팔면체, 그리고 spinel 블록에서 O 원자들이 만드는 사면체와 팔면체의 Mg-O 거리와 Mg 원자의 이온반경을 나타낸다. Spinel 블록에서 사면체와 팔면체의 Al-O 거리는 각각 1.83 \AA 과 1.91 \AA 이고, Mg 원자가 치환된 후에 Mg-O 거리는 각각 1.98 \AA 과 2.02 \AA 으로 길어졌다. 길어진 Mg-O 거리는 Table 1과 같이 O 원자가 만드는 사면체 또는 팔면체의 부피를 증가시켰다. Spinel 블록에 있는 팔면체의 Mg-O 거리는 bulk MgO의 Mg-O 거리인 2.12 \AA 과 같은 값이 될 때 가장 안정할 것이다. Mg 원자가 사면체의 중심에 치환된 경우의 Mg-O 거리는 1.83 \AA 에서 1.98 \AA 으로 증가하였지만 bulk MgO의 Mg-O 거리보다는 작다. Table 2와 같이 bulk MgO는 8 배위이기 때문에 Mg 원자의 이온반경은 0.86 \AA 이지만, 사면체의 중심에 Mg 원자가 치환된 경우는 4 배위이기 때문에 Mg 원자의 이온반경은 0.71 \AA 이 된다. Bulk MgO의 Mg-O 거리 2.12 \AA 에서 두 이온반경의 차이인 0.15 \AA 을 빼면 1.97 \AA 으로 사면체의 중심에 Mg 원자가 치환된 경우의 Mg-O 거리인 1.98 \AA 와 거의 같다는 것을 알 수 있다. 따라서 사면체에서 Mg-O 거리는 1.98 \AA 이 에너지적으로 가장 적절한 거리이므로, spinel 블록의 사면체의 중심에 치환된 Mg는 안정한 배위구조를 이룬다고 할 수 있다. 반면, 팔면체의 중심에 Mg 원자가 치환된 경우의 Mg-O 거리는 1.91 \AA

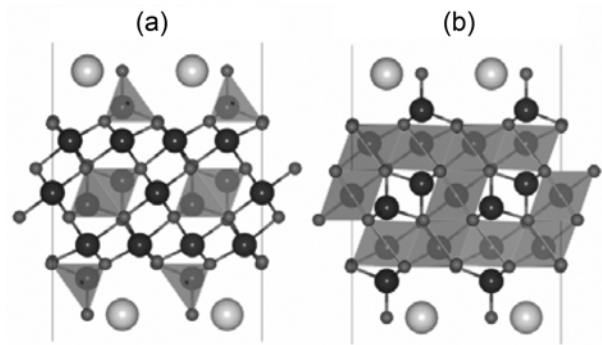


Fig. 4. Tetrahedral and octahedral sites of the spinel block showing less number of Al atoms in tetrahedral sites (a) compared to those in octahedral sites (b).

에서 2.02 \AA 으로 증가하였지만, 이는 같은 8 배위인 MgO에서의 Mg-O 거리인 2.12 \AA 과는 차이가 있었다. 따라서 Mg 원자가 MgO와 같이 O 원자들이 만드는 팔면체의 중심에 있는 Al 원자를 치환할 것이라는 예상이 맞지 않은 이유는 spinel 블록에서 Mg 원자가 사면체의 중심에 치환된 경우는 Mg-O 거리가 bulk MgO로부터 계산된 사면체 Mg-O 길이와 같지만, 팔면체의 중심에 치환된 경우는 Mg-O 거리가 bulk MgO의 Mg-O 거리보다 작아서 에너지적으로 불안정하기 때문이다.

Mg 원자가 사면체의 중심에 치환된 경우가 팔면체의 중심에 치환된 경우에 비해, Mg-O 거리가 충분히 길어지지 못한 이유는 spinel 블록의 적층 구조를 통해서 이해할 수 있다. Fig. 4는 spinel 블록의 사면체의 중심에 Al 원자가 위치한 경우와 팔면체의 중심에 Al 원자가 위치한 경우를 나타낸다. Spinel 블록은 사면체의 중심의 1/8이 양이온으로 채워지고, 팔면체의 중심의 1/2이 양이온으로 채워진 구조이다. 따라서 사면체의 중심에 Mg 원자가 치환되었을 때는 이웃하는 O 원자들이 비어있는 공간으로 이동하여 bulk MgO의 Mg-O 거리를 기준으로 계산된 사면체에서의 Mg-O 거리가 될 수 있는 반면, 팔면체를 이루는 O 원자들은 bulk MgO와 같은 Mg-O 거리가 될 수 있을 만큼 충분히 이동할 수 없다. 즉, 위에서 제기한 두 번째 경향인 사면체 중심의 Al 원자가 Mg 원자로 치환되었을 경우가 팔면체 중심의 Al 원자를 치환했을 경우보다 에너지적으로 안정한 이유는 spinel 블록 내에 존재하는 사면체와 팔면체를 채우는 양이온 비율의 차이가 O 원자의 이완 정도에 영향을 미치기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

비화학양론적 Na^+ β -alumina에서 Al 원자가 Mg 원자로 치환되었을 때의 구조변화와 Mg 원자가 치환되는 최적의 위치를 알기 위하여 제일원리 계산을 수행하였다.

Mg 원자로 치환되는 Al 원자는 O 원자 배위수와 전도층과의 인접 유무에 따라 4 개의 층으로 구분할 수 있다. O 원자들이 만드는 사면체의 중심에 Mg 원자가 치환되었을 경우가 팔면체의 중심에 치환되었을 경우보다 에너지적으로 안정하였고, 전도층에 인접한 경우보다 spinel 블럭 내의 자리에 치환되었을 경우가 더 안정하였다. 치환 후 Mg-O 거리의 표준편차 결과를 바탕으로, 전도층과 인접한 Al 원자가 Mg 원자로 치환된 경우는 전도층에 있는 O 원자들이 Na 원자들의 영향을 받아 Mg 원자가 사면체 또는 팔면체의 중심에 위치할 수 없기 때문에 에너지적으로 불안정하다는 것을 알 수 있었다. 사면체의 중심에 치환되었을 경우가 팔면체의 중심에 치환되었을 때보다 안정한 이유는 spinel 블럭의 적층 구조상 사면체를 이루는 O 원자들이 더 이동할 수 있어서 bulk MgO에서 계산된 사면체구조에서의 Mg-O 거리와 같은 Mg-O 거리가 될 수 있기 때문이었다. 따라서 비화학적 Na⁺ β-alumina에서 전하 보상을 위하여 Al 원자를 Mg 원자로 치환하였을 때, Mg 원자는 spinel 블럭 내의 사면체 중심에 있는 Al 원자를 치환하는 것이 에너지적으로 가장 유리하였다.

참고문헌

1. T. B. Kim, H. Y. Ahn and H. Y. Hur, Kor. J. Mater. Res., **16**(3), 193 (2006).
2. Y. Yao and J. Kummer, J. Inorg. Nucl. Chem., **29**(9), 2453 (1967).
3. X. Hayes, L. Holden and B. Tofield, Solid State Ionics, **1**(5-6), 373 (1980).
4. H. Sato and R. Kikuchi, J. Chem. Phys., **55**(2), 677 (1971).
5. W. Roth, Trans. Am. Cryst. Assoc., **11**(1), 51 (1975).
6. M. Zendejas and J. Thomas, Physica Scripta, **T33**(1), 235 (1990).
7. M. Zendejas and J. Thomas, Physica Scripta, **47**(3), 440 (1993).
8. K. Edstrom, J. Thomas and G. Farrington, Acta Cryst. B, **47**(2), 210 (1991).
9. S. Allen, A. Cooper, F. DeRosa, J. Remeika and S. Ulasi, Phys. Rev. B, **17**(10), 4031 (1978).
10. D. McWhan, P. Dernier, C. Vettier, A. Cooper and J. Remeika, Phys. Rev. B, **17**(10), 4043 (1978).
11. G. Mariotto, E. Cazzanelli and E. Zanghellini, Solid State Ionics, **57**(1-2), 21 (1992).
12. B. Hafskjold and X. Li, J. Phys. Condens. Matter, **7**(15), 2949 (1995).
13. M. Alden, Solid State Ionics, **20**(1), 17 (1986).
14. T. Mathews, R. Subasri and O. Sreedharan, Solid State Ionics, **148**(1-2), 135 (2002).
15. G. Kresse and J. Hafner, Phys. Rev. B, **47**(1), 558 (1993).
16. G. Kresse and J. Furthüller, Comput. Mat. Sci., **6**(1), 15 (1996).
17. G. Kresse and J. Furthüller, Phys. Rev. B, **54**(16), 11169 (1996).
18. G. Kresse and D. Joubert, Phys. Rev. B, **59**(3), 1758 (1999).
19. D. Vanderbilt, Phys. Rev. B, **41**(11), 7892 (1990).
20. D. M. Wood and A. Zunger, J. Phys. A, **18**(9), 1343 (1985).
21. P. Pulay, Chem. Phys. Lett., **73**(2), 393 (1980).
22. S. Hendricks and L. Pauling, Z. Kristallogr., **64**(3), 303 (1926).
23. J. Walker and C. Catlow, J. Phys. C Solid State Phys., **15**(30), 6151 (1982).