

NASICON 고체 전해질의 이온 전도도 계산 (III) 전도경로가 $\text{Na1} \rightarrow \text{mid-Na} \rightarrow \text{Na2}$ 인 경우

최진삼 · 서양근* · 강은태

경상대학교 무기재료공학과

*경상대학교 화학공학과

(1996년 4월 1일 접수)

Computation of Ionic Conductivity at NASICON Solid Electrolyte (III) $\text{Na1} \rightarrow \text{mid-Na} \rightarrow \text{Na2}$ 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 April 1, 1996)

요 약

전도경로가 Na1에서 mid-Na이온을 점유하여 Na2로 이동하는 모델을 가정하여 hopping model에 근거를 둔 Monte Carlo Method(MCM)를 NASICON의 이온전도도 계산에 적용하였다. 이때 NASICON의 자리분율에 따라 생성된 mid-Na자리는 Na1과 Na2자리의 중간에 위치하여, Na이온의 이동에 'breathing-like movement' 역할을 하여 potential barrier을 감소시키는 반면에 전도도를 증가시키는 것으로 고려하였다. 이는 charge correlation factor, f_c 로부터 고려되어질 수 있는데 mid-Na가 최대로 생성되는 조성, $x=2.0$ 부근에서 f_c 는 최소값을 보여 mid-Na가 potential barrier를 감소시키는 반면에 NASICON의 전도도에 강한 영향을 미침을 증명할 수 있었으며, $\ln \sigma T$ 대 $1/T^*$ 는 NASICON 조성이 증가할수록 온도에 관계없이 Arrhenius형을 나타내었다. 또한 $\ln(VWf_c)$ 대 $1/T^*$ 의 기울기 역시 조성이 1로 근접할수록 $\ln(VWf_c)$ 는 $1/T^*$ 의 선형함수가 됨을 보였다. Mid-Na가 고려된 전도경로의 MCM결과는 실험치와 유사한 경향을 보였다. 사례별 모델을 통한 MCM연구의 결과로 미루어 볼 때, mid-Na의 역할은 Na이온이 Na1에서 Na2로 이동하는데 'breathing movement' 역할을 하여 Na이온의 이동을 용이하게 하는 모델의 가설과 침입형자리의 mid-Na가 Na이온간의 반발력을 증가시켜 Na1에서 Na2로의 이동을 용이하게 하여 NASICON의 높은 전도도에 기여한다는 가설 모두가 타당성이 있는 것으로 판단되었다.

ABSTRACT

The ionic conductivity of NASICON (Na Super Ionic Conductor) solid electrolyte was simulated by using Monte Carlo Method (MCM) based on a hopping model. We assumed that the conduction path of Na ions is $\text{Na1} \rightarrow \text{mid-Na} \rightarrow \text{Na2}$, where the mid-Na sites are shallow potential sites to induce 'a breathing-like movement' of Na ions in the NASICON framework. The minimum of charge correlation factor, f_c and the maximum of appeared at nearby $x=2.0$. The occupancy of mid-Na site affected the depth of potential barrier and the conductivity of the NASICON. At above $x=0.3$, $\ln \sigma T$ vs. $1/T^*$ plots have been shown Arrhenius behavior but $\ln(VWf_c)$ vs. $1/T^*$ have been shown the Arrhenius type tendency at $x=1$. MCM results accorded with the experimental procedure. The role of mid-Na on Na^+ ion conduction could be explained by an additional driving force and a breathing-like movement model for motions of Na^+ ions in the NASICON framework. As we couldn't clearly remarked the model which is the better, it seems reasonable to conclude that these hypotheses are suitable to explain the FIC behavior at NASICON.

Key words: Monte carlo method, $\text{Na1} \rightarrow \text{mid-Na} \rightarrow \text{Na2}$ conduction path, Mid-Na, A breathing-like movement model at NASICON

1. 서 론

빠른 이온전도체(Fast Ionic Conductor, FIC)재료¹⁾의 전도거동을 규명하기 위하여 β -와 β' -alumina의 경우²⁾ Na이온의 이동은 vacancy mechanism에 기인하며 Na이온의 이동은 이웃에 동일한 potential을 가지는 빈자리에 의해 FIC 거동이 결정된다고 가정하여, hopping model에 근거를 둔 MCM(Monte Carlo Method)과 PPM(Path Probability Method) 등으로 computer simulation 실행하여 β -와 β' -alumina의 FIC거동을 실험치와 비교하여 예측하였는데, 이들의 결과치와 실험치는 상호 유사한 경향을 보였다³⁻⁵⁾. 그러나 이에 반해 NASICON(Na Super Ionic Conductor)은 Hong⁶⁾의 보고이래 Na이온의 확산 과정을 분석하려는 많은 연구가 있었음에도 불구하고 NASICON내의 Na자리 복잡성으로 인해서 Na이온의 확산 과정에 대한 여러 가지 모델이 제시되었다.

Na이온 이동에 대한 기존의 연구에서 Hong⁶⁾은 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_4\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$)인 NASICON 조성, $x=2$ 일 때 c 축이 최대가 되며, 이때 NASICON의 FIC거동은 c 축의 최대증가와 관련된 병목개방(bottleneck open)으로 규정하였다. 한편 Kohler 등⁷⁾은 p.d.f(probability density function) 결과로부터 Na이온의 확산은 Na1에서 Na2가 주 전도경로임을 보였다. 이때의 Na 경로는 Na1에서 Na2로 곧바로 이동하는 것은 아니며, bent 된 전도경로를 가진다고 보았다. 또한 Boilot 등⁸⁾은 Na이온의 이동이 Na1에서 Na2자리로 이동을 하나, 전도경로상에서 제 3의 Na인 mid-Na에 의해서 NASICON의 FIC거동이 좌우된다는 것으로 결론지었다. 한편 Rudolf 등⁹⁾은 x-선 data를 이용한 Rietveld 분석으로 부터 a, c축간의 길이 변화에 기인하여 $\text{Na}_2 \rightarrow \text{Na}_2$ 의 전도경로 역시 가능함을 제시하였다. 이러한 기존의 연구에서⁶⁻⁹⁾ 제시된 NASICON의 전도경로인 $\text{Na}_1 \rightarrow \text{Na}_2$ 경로는 대체적 일치하나 $\text{Na}_2 \rightarrow \text{Na}_2$ 의 이동에 대해서는 일치된 견해를 보이고 있지 않다. 이런 관점에서 기존에 제시된 전도 경로를 검증하기 위하여 사례별 전도모델을 설정하여 NASICON의 전도 거동을 예측¹⁰⁻¹²⁾하였다.

전보의 경우¹⁰⁾ 전도경로가 $\text{Na}_1 \rightarrow \text{Na}_2$ 그리고 $\text{Na}_1 \rightarrow \text{Na}_2$, $\text{Na}_2 \rightarrow \text{Na}_2$ 인 사례별 모델을 온도와 조성의 함수로서 이온 전도도의 거동을 hopping model에 근거를 둔 MCM으로 추정하여 실험치와 비교하였는데, 고려된 두 전도경로에 대한 MCM결과는 실험결과와 상이함을 보여주었다. 이 결과로 미루어 볼 때 $x=2$ 인 NASICON의 조성에서 Na이온의 확산과정은 제 3의 Na인 mid-Na에 대한 언급없이 FIC거동을 설명하기가 매우 어려웠다.

따라서 $(\text{Na}_1 + \text{mid-Na})_x(\text{Na}_2)_{x-3-x}\text{Zr}_2(\text{P}_{3-x}\text{Si}_x)\text{O}_{12}$, $0 \leq x \leq 3$ 인 NASICON의 이상적인 화학식을 고려하여 자리 분율과 연관지어야 할 것으로 판단되었으며, 전보의 연구결과¹⁰⁾에서 제 3의 Na인 mid-Na를 고려하지 않고는 NASICON의 FIC거동을 예측할 수 없었기 때문에 mid-Na를 고려^{11,12)}하여 NASICON의 이온전도도 거동을 추정하였다. 이때 mid-Na가 고려된 전도경로 역시 $\text{Na}_1 \rightarrow \text{Na}_2$ 그리고 $\text{Na}_1 \rightarrow \text{Na}_2$, $\text{Na}_2 \rightarrow \text{Na}_2$ 이었다. Mid-Na가 고려된 경우¹²⁾ 이온평형 과정에서 생성된 mid-Na자리의 potential well은 매우 안정하며 mid-Na이온이 차지하고 있는 전도경로를 통한 Na이온 이동은 불가능한 것으로 보았다. 이 경우 mid-Na가 Na이온간의 척력을 제공하여 Na이온 이동에 2 만큼의 부가적인 반발력을 제공하는 모델을 설정하여 적용하였다. 이들 MCM 결과치¹²⁾를 실험치와 비교하였을 때, Na이온의 이동경로가 $\text{Na}_1 \rightarrow \text{Na}_2$ 이외에 $\text{Na}_2 \rightarrow \text{Na}_2$ 를 포함하는 경우는 실험치와 상이한 경향을 보였다. 이에 반해서 $\text{Na}_1 \rightarrow \text{Na}_2$ 만을 고려한 전도경로의 경우는 빈자리 이용인자, V는 온도와 조성 및 전도경로에 관계없이 최대의 mid-Na site가 생성되는 $X=2$ 에서 척력의 증가 쪽으로 변곡점을 보였고, MCM의 결과치와 실험치는 상호 유사한 경향을 보였다.

그러나 최근 Boilot 등¹³⁾은 Na이온의 이동은 Na1에서 침입형으로 존재하는 mid-Na를 지나 Na2로 이동한다는 모델을 제시하였는데, 이때 mid-Na는 Na이온의 'breathing movement' 역할을 하는 것으로 보았다. 따라서 NASICON의 전도경로는 기존의 MCM 모델에서 제시된 부가적인 반발력을 제공하는 source인지 아니면 mid-Na가 Na1과 Na2 사이에 걸쳐있어 Na1에서 Na2로의 Na이온의 이동이 용이한지에 대해서는 지금까지의 사례별 연구¹⁰⁻¹²⁾를 통해서는 알 수 없었다. 또한 Boilot 등¹³⁾의 주장은 기존의 전도경로 연구와 상이한 견해에 속하고 MCM의 모델과 차이를 보이는 것으로 판단되었다. 따라서 여기에서는 기존의 NASICON구조의 연구 결과를 검증¹⁴⁾하고 Na자리를 확인하기 위하여, x-ray 회절 data의 Rietveld구조분석을 행한 결과¹⁴⁾로부터 전도 모델을 설정하여 NASICON의 전도경로에서 mid-Na가 어떠한 역할을 하는지를 규명하고자 하였다.

2. NASICON 구조 및 전도경로 모델

Fig. 1은 NASICON의 Rietveld결과를 Atoms program을 이용하여 그린 그림¹⁴⁾이다. Fig. 1에서 보여지듯 NASICON의 골격은 ZrO_6 팔면체와 $(\text{Si}, \text{P})\text{O}_4$ 사면체가 3차원으로 꼭지점을 공유하는 준입방골격을 하며, 2개의

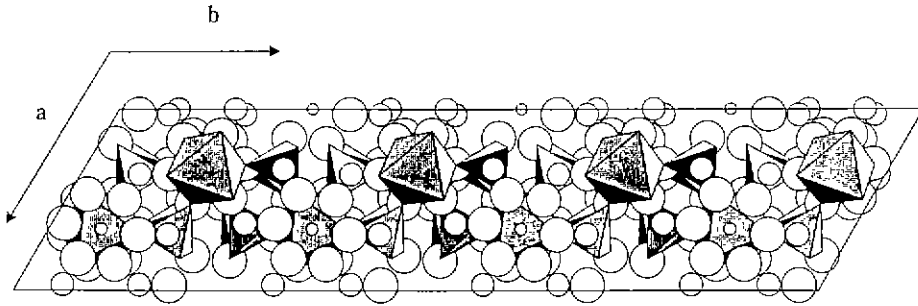


Fig. 1. The NASICON structure of rhombohedral phase obtained from the X-ray Rietveld refinement. Dark circles correspond to Na1, gray to Na2 and white to mid-Na and small correspond to Zr positions, respectively¹⁴.

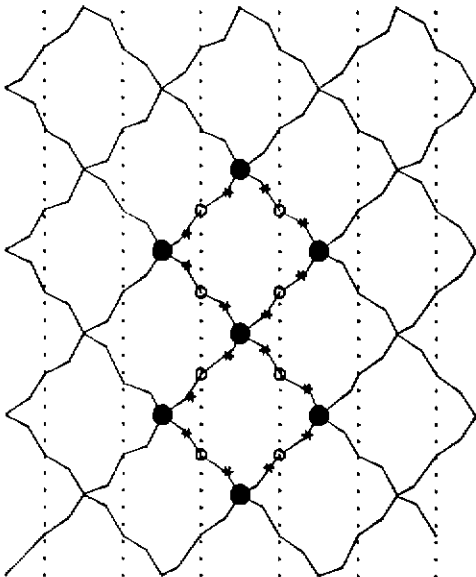


Fig. 2. Two-dimensional lattice to treat the diffusion problem of NASICON.

● Na1, ○ Na2, * mid-Na.

ZrO₆ 팔면체의 각모서리에 공유된 산소와 3개의 (Si, P)O₄로 분리된 기본그룹으로 구성되어 있음을 보인다. 또한 이들 3차원 격자에는 상호연결되는 넓은 자유공간을 가지고 있어 골격사이로 Na이온의 전도경로가 존재할 수 있어 기존에 제시된 NASICON구조와 동일함을 확인할 수 있었다. Fig. 1에서 보여지듯 Na1과 Na2 사이에 mid-Na가 존재하며 Na2→Na2로의 이동은 매우 어려울 것으로 판명되었기 때문에, Na이온의 확산 모델은 Fig. 2와 같이 고려하였다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 NASICON의 2차원 평면에서 Na이온이 Na2→Na2로의 이동은 매우 어려우며, Na이온의 이동은 hexagonal cell에서 동일 Z

평면에 존재하는 Na1에서 mid-Na를 경유하여 Na2로 이동하는 경로를 선정하여 알고리즘을 만들었다.

전도경로 내에 침입형 자리로 존재하는 mid-Na의 역할은 Na이온 상호간의 척력에 의해서 제어 받기 때문에, Boilot 등¹³⁾의 전도모델에 따라 Na이온의 이동에 'breathing movement' 역할을 하는 것으로 설정하였다.

이를 각 자리의 potential well로 고려해 볼 때 Fig. 3과 같이 고려할 수 있다. 기존의 연구 결과에 따르면 조성, x의 증가에 따라 Na1자리를 우선적으로 채우므로 Na2 자리보다 Na1자리의 potential well의 깊이가 깊은 것으로 고려할 수 있는데, 이는 Boilot 등⁸⁾¹³⁾의 연구에서 Na-O간 거리와 조성에 따른 자리 점유의 상관관계로부터 고려될 수 있다. 따라서 Fig. 3에서 보여지듯 Na이온의 이동은 potential well이 낮은 Na1자리에서 Na2로 곧바로 이동하지 못한다. 그러나 Na1과 Na2자리 사이에 존재하는 mid-Na자리가 Na이온의 이동에 'breathing movement'의 역할 가능성 때문에 Na이온 이동이 있을 경우 Na이온은 mid-Na potential well자리에 걸쳐져 있을 가능성이 매우 높다. 그러나 또 다른 Na이온의 이동이 없을 경우 mid-Na에 걸쳐 있는 Na이온은 Na1혹은 Na2자리로 이동할 가능성이 매우 높다. 이는 빈자리 이용인자, V와 연관지어 볼 때 초기의 높은 V 값은 Na이온이 빈자리의 전후 반복 점프가 일어나는 현상과 무관하지 않다¹⁵⁾. 이 Na이온이 Na1 혹은 Na2자리로 전후 점프를 하는 것은 mid-Na가 가지는 potential well의 깊이가 상대적으로 매우 얕기 때문으로 판단된다. 이는 전도경로 상에서 Na이온의 이동은 Na1자리로부터 mid-Na자리를 경유하여 Na2자리로 이동하며, 이때 mid-Na는 potential well이 얕아 이동이 용이하게 된다는 Boilot 등¹³⁾의 제안과 일치한다.

한편, 이온전도도를 계산하기 위하여 mid-Na의 생성

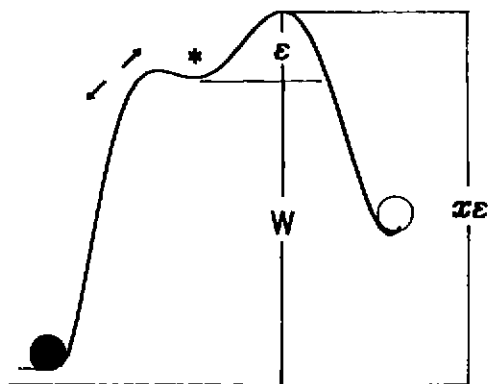


Fig. 3. Sketch of the potential barrier levels at the each Na sites and the variation of the potential energy along the path joining these sites.
● Na1, ○ Na2 and * mid-Na location positions.

과정까지는 제 2보¹²⁾와 동일하게 수행하였으며, 다만 이온의 확산과정에 다음과 같은 과정을 추가 또는 수정하였다. Na1자리에 존재하는 Na이온은 Na1자리 혹은 mid-Na자리를 점유하여 진동하는 것으로 고려하였다. 이 과정에서 mid-Na자리의 선택은 전보¹²⁾의 Fig. 2와 같은 방법으로 Na1 혹은 mid-Na자리를 점유하는 것으로 적용하였다. 따라서 Na이온의 이동경로는 Na이온이 mid-Na를 점유하여 이동하거나 또는 평형상태에서 mid-Na 자리를 차지한 Na이온은 곧장 Na2로 이동하며, Na2에서 Na1으로 Na이온의 이동 역시 가능한 것으로 고려하였다. Na이온선택시에 mid-Na자리에 Na이온이 존재할 경우 이웃한 Na1자리에 Na이온이 존재하는 것과 같은 효과를 나타내는 것으로 보았다. 다만 Na이온이 mid-Na자리에 존재할 경우 potential well이 알아지는 것으로 계산하였다. 이러한 potential well의 변화거동이 있을 경우에는 mid-Na자리에서 Na이온의 이동에 따른 potential well의 변화거동의 정확성을 고려하기 위하여 equilibrium과정을 다시 수행하였다. 이후 이온의 이온확산이 완료된 후 각 항의 인자들의 결과로부터 이온 전도도를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 4는 MC 방법에 의한 vacancy availability factor, V 대 조성, x에 따른 계산 결과를 나타낸 것이다. 전도 경로 상에서 mid-Na가 Na이온 이동의 부가적인 반발력의 모델인 경우, 조성에 따라 채워지는 정규자리의

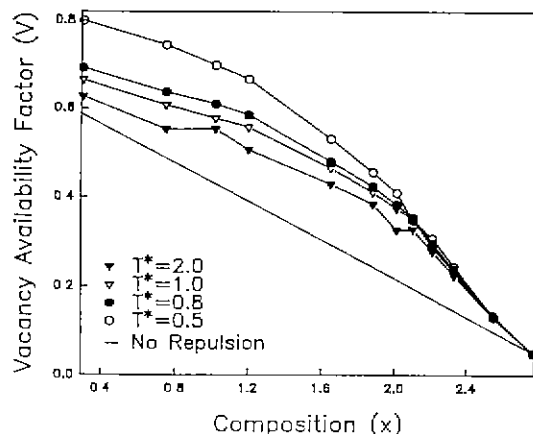


Fig. 4. The vacancy availability factor, V as a function of composition, x.

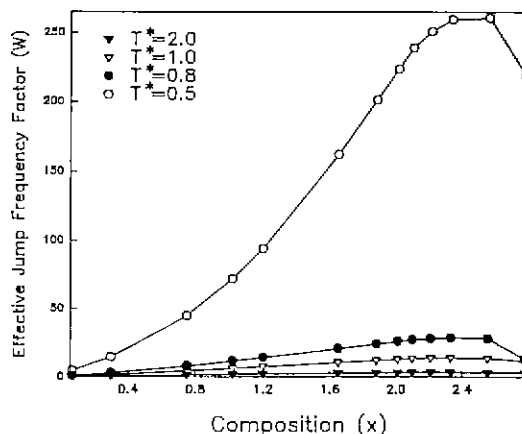


Fig. 5. The effective jump frequency factors, W as a function of composition, x.

빈자리에 의해 빈자리 이용인자, V가 결정되었는데, 이는 온도와 조성 및 전도경로에 관계없이 x=2 부근에서 변곡점을 보인 것으로부터 판단할 수 있었다¹²⁾. 일반적으로 V는 이온의 농도가 적을때는 1에 근접하나 이온의 농도가 증가할수록 감소하여 0에 근접함을 보인다³⁻⁵⁾. 여기서는 Fig. 4에서 보여지듯 조성 전체에 걸쳐 V는 양 (+)의 편차를 보이는 제 2보의 경향¹²⁾과 유사함을 보였으며, NASICON의 조성, x와 온도가 증가할수록 vacancy availability factor, V는 감소하였으며, x=2 이상에서는 온도의 영향을 받지 않고 유사한 V 값으로서 0에 근접하는 경향을 보였다.

Effective jump frequency factor, W 대 조성, x에 대한 결과는 Fig. 5에 나타내었다. W는 저온 영역에서는 조성,

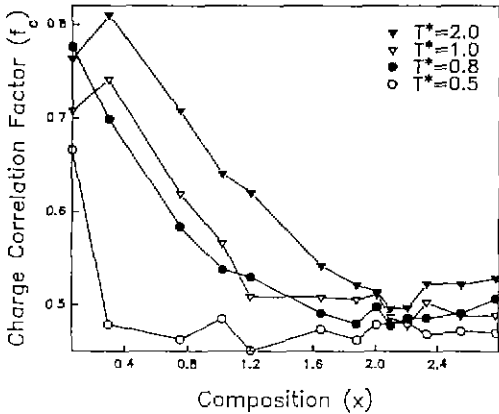


Fig. 6. The charge correlation factor, f_c as a function of composition, x .

x 에 따라 아주 크게 증가하나, 온도가 증가할수록 조성 의존성이 사라졌다. 이는 저온 영역의 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 감소하는 일반적인 경향^{3, 5, 10-12)}을 보이고 있다. 이와 같은 경향은 FIC거동을 보이는 유리고체전해질, β -와 β' -alumina, 전도경로에 따른 NASICON의 사례별연구 등에서 유사한 경향을 나타내었다. Charge correlation factor, f_c 와 조성, x 의 관계를 Fig. 6에 나타내었다. f_c 는 x 와 T^* 의 함수 관계임을 보여 주고 있다. 저온 영역과 x 가 작은 경우는 낮은 mid-Na의 생성 비율⁸⁾로 인해서 mid-Na는 f_c 의 향에 영향을 미치지 못하는 경향을 보이고 있다. 그러나 농도가 점진적으로 증가하고 온도가 $T^*=0.8$ 이상인 경우, NASICON의 최대 전도도 거동을 보이는 $x=2.2$ 부근에서 최소 f_c 값을 보이고 있다. 또한 f_c 의 최소가 mid-Na가 최대로 일어나는 조성, $x=2$ 부근에서 나타나는 것으로 보아, 이는 NASICON내의 mid-Na자리 점유비율과 무관하지 않은 것으로 판단된다.

Murch와 Thron등^{3,4)}에 따르면 f_c 는 다음과 같이 나타내어진다.

$$f_c = \frac{2kT\langle x \rangle}{qE na^2} \quad (1)$$

여기서 k 는 Boltzman상수, T 는 Kelvin온도, $\langle x \rangle$ 는 가해진 전장(field)의 방향에 따른 이온의 평균변위, q 는 입자의 전하, E 는 계에 가해진 외부전기장, n 은 입자당 점프수, a 는 확산층에서 점프거리를 각각 의미한다. 이

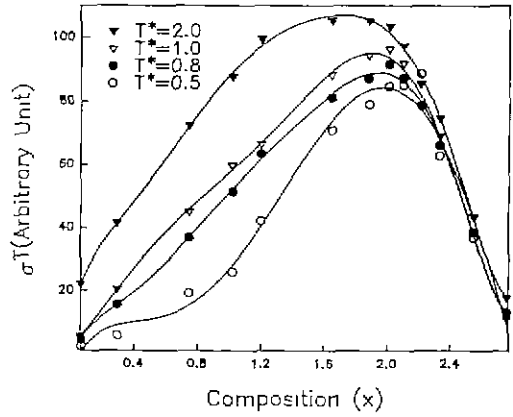


Fig. 7. Plot of σT versus $1/T^*$ as a function of composition, x .

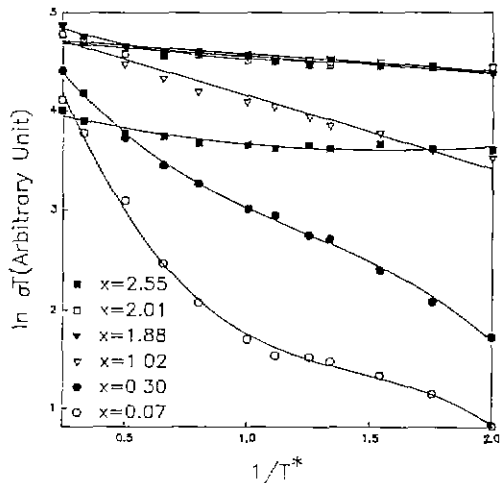


Fig. 8. Plot of $\ln \sigma T$ versus $1/T^*$ as a function of composition, x .

식중 $aqE/2 = \Delta$ 로 정의하면 이는 전하운반자의 구동력인 전기포텐셜 구배와 같으며 (1)식을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$f_c = \frac{kT}{\Delta} \frac{\langle x \rangle}{na} \quad (2)$$

식 (2)에서 보이듯 f_c 의 감소는 전기포텐셜구배의 증가를 의미하며, f_c 의 감소가 최소로 일어나는 $x=2$ 조성 부근에서 최대의 전도거동이 나타남을 알 수 있다.

이러한 경향은 β -와 β' -alumina의 경우³⁻⁵⁾에서도 가장 낮은 f_c 값을 나타내는 농도(ρ) 0.5의 범위 내에서 최대의 전도도를 보였다. Mid-Na가 부가적인 반발력을 제공하는

모델¹²⁾이나, Na이온의 이동이 Na1→mid-Na→Na2로 이동하는 모델 모두 전기물성이 가장 좋다고 알려진 2<x<2.4 조성범위내에서 명백한 최소의 f_c 거동을 보이므로, mid-Na에 의해 NASICON의 FIC 거동이 최우됨을 유추할 수 있었다.

조성에 따른 이온 전도도를 σT 대 조성, x의 향으로 Fig. 7에 나타내었다. 온도에 관계없이 x=2.0 부근에서 최대의 전도도를 보이고 있는데, 이는 조성에 따른 mid-Na이온의 생성과 f_c 인자에 가장 밀접하게 연관됨을 보이고 있다.

Fig. 8은 $\ln \sigma T$ 의 $1/T^*$ 의 의존성을 나타낸 것이다. 여기서 T^* 는 MC에서 사용하는 정의된 환산온도로서 kT/ϵ 이다. 이때 k는 볼츠만 상수, T는 켈빈온도 그리고 ϵ 은 이웃한 자리간의 반발력을 각각 나타낸다. x=0.3 이상에서부터는 온도에 관계없이 Arrhenius형을 보이고 있다. 또한 기울기의 변화는 조성, x가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이고 있다. 또한 조성, x차이에 의한 $\ln(VWf_c)$ 대 $1/T^*$ 의 기울기 역시 Fig. 9에 나타내었다.

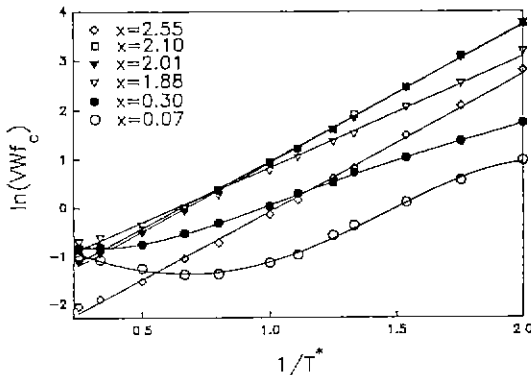


Fig. 9. The results of MCM simulation of the prefactor, $\ln(VWf_c)$ in the ionic conductivity expression¹²⁾. (2). The numbers correspond to the NASICON composition, x.

조성이 1로 근접할 수록 $\ln(VWf_c)$ 는 $1/T^*$ 의 선형 함수가 됨을 보이나, 조성이 낮을 경우 비선형함수 거동을 보이고 있다. 이 기울기의 거동을 Na생성 자리점유비율과 고려해 볼 때 mid-Na자리의 점유가 증가되는 조성일수록 $\ln(VWf_c)$ 는 $1/T^*$ 의 선형 함수가 되는 Arrhenius 거동을 보인다. 따라서 Na이온 이동의 기울기인 $\ln \sigma T$ 의 $1/T^*$ 와 조성, x차이에 의한 $\ln(VWf_c)$ 대 $1/T^*$ 의 기울기로부터 아래의 제 2보의 식¹²⁾에 따라 전도체의 활성화 에너지를 유추할 수 있었다.

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

여기서 U는 실험치의 활성화 에너지이며, 첫 번째 항은 $\ln(\sigma T)$ 대 $1/T^*$ 의 기울기이며, 두 번째 항은 $\ln(\sigma T)$ 대 $1/T^*$ 의 기울기를 의미한다.

Mid-Na의 모델에 따른 영향을 고려하기 위하여 NASICON 전도경로가 Na1→Na2이며, 이때 mid-Na는 Na이온이동에 부가적인 에너지 공급원으로서 가정된 제 2보의 연구 모델¹²⁾과 여기에서 설정한 것처럼 Na이온이

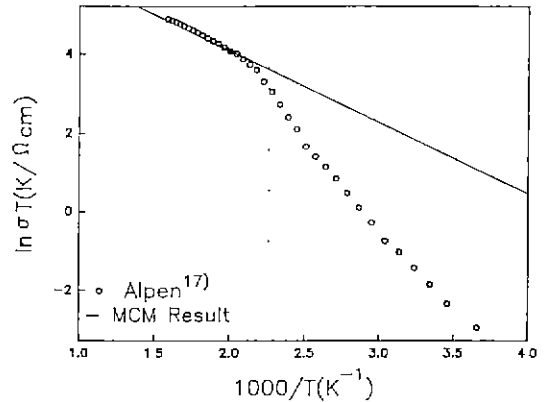


Fig. 10. Comparison between the experimental observation¹⁶⁾ and MCM results.

Table 1. Comparison of MCM Results Between the NASICON Conduction Paths.

Conduction path	Na1→Na2 ¹²⁾ , Repulsion mid-Na, 2 ϵ	Na1→mid-Na→Na2, Na2→Na1
Saddle point between Na ions	Na1:Na2=6 ϵ :3 ϵ	Na1:mid-Na:Na2=7 ϵ :4 ϵ :1 ϵ
Calculated interaction energy between nearest neighbor sites	$\epsilon=0.073$	$\epsilon=0.069$
Calculated characteristic parameter of materials, K	$K=-4.0 \times 10^3$	$K=-3.2 \times 10^3$
Calculated Phase transition temperature by MCM results	$1/T^*=1.92, T=443K$	$1/T^*=1.83, T=443K$

mid-Na를 경유하여 Na2로 이동하는 전도모델의 MCM 결과치를 비교하기 위하여 Alpen 등의 연구¹⁰⁾에서 제시된 $U_{\text{값}}(\text{rhombohedral phase, } 20 \text{ kJ mol}^{-1}, 425\text{K 이상})$ 을 적용하여 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 알 수 있듯이 NASICON의 전도경로에서 mid-Na가 고려된 사례별 모델의 MCM결과로부터 계산된 상전이온도($1/T^*$)는 전도모델에 관계없이 상호 유사한 결과치를 보였다.

NASICON의 전도모델에서 Na이온의 이동에 2 단계의 부가적인 에너지원의 모델(Na1→Na2)과 mid-Na가 Na1과 Na2 사이에 걸쳐있어 Na이온 이동에 'breathing-like movement' 역할을 하는 모델(Na1→mid-Na→Na2)의 MCM결과들로 미루어 볼 때 FIC거동은 mid-Na이온에 의해서 결정되어짐을 알 수 있었다. 그러나 이상의 MCM결과들로부터 mid-Na가 부가적인 반발력의 근원인지 아니면 Na1과 Na2 사이에 걸쳐 potential well을 감소시키는 거동인지에 대해서는 논쟁의 여지가 있을 것이다.

기존의 연구^{7,8,16,17)}에서 온도에 따라 NASICON은 저온상과 고온상으로 전도기구가 변화하는 것으로 알려져 있다. 온도와 재료에 무관한 재료 매개변수, $K_{\text{값}}$ 을 적용하여 얻어진 Fig. 10에서와 같이 NASICON의 상전이온도(세로점선, 443K)를 정점으로 왼쪽 영역에서 고온영역의 MCM의 모델에서 mid-Na가 고려된 각항으로부터 계산되어진 전도도의 결과는 실험치의 전도도기울기와 잘 일치함을 보여 고온상인 rhombohedral 구조에서의 전기 전도도 기구를 잘 묘사함을 알 수 있었다. 그러나 NASICON의 저온상 영역에서의 전도도 기울기와는 차이를 보여 이로부터 온도에 따른 NASICON의 전도기구가 달라짐을 Fig. 10에서 아울러 확인할 수 있었다. 이때 계산되어진 재료의 매개변수, $K = -3.2 \times 10^2$ 과 Na1, mid-Na 그리고 Na2 간의 saddle point는 7 : 4 : 1이었다.

Mid-Na가 고려된 제 2보의 Na1→Na2전도경로¹²⁾에서도 NASICON의 전도거동을 예측할 수 있었기 때문에 NASICON의 FIC거동에는 mid-Na가 결정적인 역할을 함을 알 수 있었다. 사례별 모델을 통한 MCM연구의 결과¹⁰⁻¹²⁾로 미루어 볼 때, NASICON내의 격자 자리에서 mid-Na가 부가적인 반발력의 근원으로 작용하여 Na2로의 Na이온의 이동이 용이한지, 아니면 여기에서와 같이 potential well의 크기를 감소시켜 Na2로의 Na이온의 이동이 용이함을 보이는지는 현 모델로서는 알 수 없다. 이는 computer simulation 에서는 model에 해당하는

미세한 부분까지 모두 설정할 수 없는 한계 때문에 판단된다. 그러나 현재까지 연구된 모델을 통해 얻어진 MCM의 결과들로 미루어 볼 때 위에 제시된 두 가설 모두가 NASICON의 FIC거동을 설명할 수 있었기 때문에 타당성이 있는 것으로 판단된다.

4. 결 론

Mid-Na의 거동에 따른 NASICON의 FIC전도기구를 규명하기 위하여 Na이온의 전도경로가 Na1에서 mid-Na이온을 경유하여 Na2로 이동하는 모델을 MCM에 적용하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

NASICON의 조성, $x=2$ 이상에서부터는 온도에 관계없이 유사한 vacancy availability factor, $V_{\text{값}}$ 으로 0에 근접하였다. Effective jump frequency factor, W 는 저온영역에서는 농도에 따라 아주 크게 증가하나, 온도가 증가함에 따라 조성의 영향이 적어지는 경향을 보였다. 저온 영역과 조성이 낮은 경우 mid-Na가 f_c 의 향에 영향을 미치지 못하나, 고온영역($T^*=0.8$)과 NASICON의 조성, $x=2.0$ 부근에서는 mid-Na의 영향으로 최소의 f_c 값을 보였다. 조성에 따른 이온전도도를 σT 대 조성의 향으로 미루어 볼 때에도 온도에 관계없이 $x=2.0$ 부근에서 최대의 전도도를 보였기 때문에 mid-Na가 f_c 인자에 가장 중요한 영향을 미침을 알 수 있었다. $\ln \sigma T$ 의 $1/T^*$ 는 $x=0.3$ 이상에서 부터는 온도에 관계없이 Arrhenius형을 나타내었다. 또한 $\ln(VWf_c)$ 대 $1/T^*$ 의 기울기 역시 조성이 1로 근접할 때만 $\ln(VWf_c)$ 는 $1/T^*$ 의 선형 함수가 됨을 보였다. Na1, mid-Na, Na2 자리간의 saddle point가 7 : 4 : 1인 경우 MCM의 결과는 실험치의 전도도기울기와 잘 일치함을 알 수 있었다. Mid-Na가 고려된 NASICON의 전도경로 모델의 MCM결과들로 미루어 볼 때 조성에 따라 생성된 mid-Na가 Na이온의 부가적인 구동력으로 작용하는지, 아니면 Na이온의 확산에서 mid-Na가 Na1과 Na2 사이에 걸쳐있어 Na1에서 Na2로 이동하는데 potential well을 감소시켜 Na이온의 이동에 'breathing movement' 역할을하여 FIC전도거동이 용이한지는 현재까지의 모델을 통해서 결론지을 수 없었으나, $x=2$ 인 NASICON의 전도도 경향과 일치함을 보였다. 따라서 NASICON의 전도경로상에서 mid-Na는 Na이동에 반발력의 source 혹은 Na1과 Na2상에 걸쳐있어 'breathing movement' 역할로의 가능성이 높아 NASICON의 높은 전기전도도에 기여한다는 가설의 모델들은 타당성이 있는 것으로 판단되었다.

감사의 글

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

REFERENCES

1. A.L. Lasker and S. Chandra, "Superionic Solids and Solid Electrolytes Recent Trends," Academic Press, 227-263 (1989).
2. J.C. Wang, J.P. Bates, N.J. Dudney and Herbert Engstrom, "Study of β - and β' -Aluminas by Means of Potential Energy Calculations," *Solid State Ionics*, **5**, 35-40 (1981).
3. G.E. Murch and R.J. Thorn, "A Monte Carlo Study of Sodium Diffusion in β -alumina," *Phil. Mag.*, **36**, 517 (1977).
4. G.E. Murch and R.J. Thorn, "Computer Simulation of Sodium Diffusion in β -Alumina," *Phil. Mag.*, **35**, 493 (1977).
5. A. Pechenik, D.H. Whitmore and M.A. Ratner, "Superdefects in Na β -Alumina," *Solid State Ionics*, **9&19**, 287 (1983).
6. 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).
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. J.P. Boilot, P.H. Colomban and G. Collin, "Stoichiometry-Structure-Fast Ion Conduction in the NASICON Solid Solution," *Sol. State Ionics*, 28-30.
9. P.R. Rudolf, A. Clearfield and J.D. Jorgensen, "A time of Flight Neutral Powder Rietveld Refinement Study at Elevated Temperature on a Monoclinic Near-stoichiometric NASICON," *J. Solid State Chem.*, **72**, 100-112 (1988).
10. 최진삼, 서양근, 강은태, "NASICON 고체 전해질의 이온 전도도 계산. (I) mid-Na의 영향을 고려하지 않은 경우," 한국요업학회지, **32**(8), 957-965 (1995).
11. 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).
12. 최진삼, 서양근, 강은태, "NASICON 고체 전해질의 이온 전도도 계산. (II) Na1-Na2전도 경로에 미치는 mid-Na의 영향," 한국요업학회지, **32**(11), 1292-1300 (1994).
13. J.P. Boilot, G. Collin and P.H. Colomban, "Relation Structure-Fast Ion Conduction in the NASICON Solid Solution," *J. Solid State Chem.*, **73**, 160-171 (1988).
14. 강은태, 최진삼, 정훈, 최진삼, "Rietveld refinement에 의한 ANSCION의 결정구조," 한국재료학회지, 인쇄중.
15. G.E. Murch, "Atomic Diffusion Theory in Highly Defective Solids," Trans Tech Publications (1980)
16. U. von Alpen, M.F. Bcll and W. Wichelhaus, "Phase Transition in NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$)," *Mat. Res.*, **14**, 1317-1322 (1979).
17. J.P. Boilot, J.P. Salan, 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).