

Rietveld Refinement에 의한 NASICON의 결정구조

강은태 · 정 훈 · 최진삼 · 최진범*

경상대학교 공과대학 무기재료공학과

*경상대학교 자연과학대학 지질학과

Crystal Structure of NASICON by Rietveld Structural Refinement

Eun-Tae Kang, Hoon Cheong, Jin-Sam Choi, Jin-Beom Choi*

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

*Dept. of Geology, Gyeongsang National University, Chinju 660-701, Korea

초 록 고상반응법과 sol-gel법으로 제조된 NASICON의 상온과 250°C에서의 X선 회절 데이터를 리트벨트 분석을 행하였다. monoclinic에서 rhombohedral로 상전이가 일어나도 원자들의 변위는 매우 작았다. 이들 상간의 ZrO₆ 팔면체와 Si(P)O₄ 사면체로 구성된 골격은 다소 다르게 나타남으로 인하여 Na 이온의 자리도 변하였다. 이들 방법으로 제조된 NASICON은 Zr이 부족한 비화학양론 화학식, Na_{1+x+4y}Zr_{2-y}Si_xP_{3-x}O₁₂으로 표현될 수 있었다. 제조법에 따라 Na 이온들의 자리 점유율이 변화하였다. 상온에서는 Na(1)과 Na(3)자리의 자리 점유율의 합이 거의 1에 가까웠으나, 250°C에서는 Na(1)과 mid Na자리를 단위 화학식 당 한개를 약간 상회하는 Na 이온이 점유하였다. 상온과 250°C에서의 Na 이온의 이동 경로가 다를 수 있었다. 또한 250°C에서는 Na(1)자리와 Na(2)자리 사이에 mid Na가 존재하며, 이 자리가 Na이온의 이동에 중요한 역할을 함을 알 수 있었다.

Abstract X-ray powder diffraction data were collected at room temperature and 250°C on NASICONs, prepared by solid-state reaction and sol-gel methods. The results of Rietveld refinements of these data were examined. The monoclinic-rhombohedral phase transition followed by only small atomic displacements. The variations in the frameworks of these phases consisting of linked ZrO₆ and Si(P)O₄ groups altered the distribution of Na⁺ ions in the vacancies. These NASICONs could be represented by the general formula with a slight deficiency of zirconium, Na_{1+x+4y}Zr_{2-y}Si_xP_{3-x}O₁₂. The Na site occupancy slightly changed with the methods of preparation. The sum of the occupancy factors for Na(1) and Na(3) sites was approximated one at room temperature but somewhat greater sodium ion than one per unit formula occupied Na(1) and mid Na sites at 250°C. The possible Na ion pathways at room temperature and 250°C differed completely. It is concluded that mid Na sites present approximately at half way between Na(1) and Na(2) sites and these sites play an important role of Na ion transport at 250°C

1. 서 론

NASICON type의 재료는 β'-alumina에 버금가는 우수한 알칼리 super ionic conductor이다. 이 재료는 sodium zirconium phosphate와 sodium zirconium silicate의 고용체이다. Hong¹⁾과 Goodenough²⁾에 의해 제안된 NASICON 화학식은 Na_{1+x}Zr₂Si_xP_{3-x}O₁₂(0 < x < 3)이었다. 그러나 이후 Hong의 방법에 따라서는 free Zirconia가 없이는 제조될 수 없음을 알게 되

었다. Von Alpen³⁾은 이를 해결하기 위해 화학양론식에서 ZrO₂의 부족을 고려한 NASICON의 새로운 화학식, Na_{1+x}Zr_{2-1/3x}Si_xP_{3-x}O_{12-2/3x}을 제안하였다. 그러나 Von Alpen의 시료에는 유리상이 존재하므로 이 화학식도 정확하다고 할 수 없다. Kohler와 Schultz⁴⁾는 응제법으로 rhombohedral NASICON 단결정을 제조하여 X-ray refinement를 행하여 새로운 화학식, Na_{1+4y+x}Zr_{2-y}Si_xP_{3-x}O₁₂을 제안하였다. Rudolf등⁵⁾은 다른 방법으로 제조된 monoclin-

ic NASICON의 powder Rietveld refinement를 행하여 산소 빈자리에 의한 전하보정을 고려한 새로운 화학식, $\text{Na}_{1+4y+z}\text{Zr}_{2-y-z}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12-2z}$ (여기서 z 는 ZrO_2 mole 부족을 나타낸다)을 제안하였다. Boilot등⁶⁾도 Na 이온이 Zr 빈자리를 채우는 일반식, $\text{Na}_{1+3y+x}(\text{Zr}_{2-y}\text{Na}_y)\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ (where $x+3y\leq 3$, $y\leq 1$)을 제안하였다.

이와 같은 여러 식이 제안되게 된 것은 NASICON 분말이나 결정의 제조시에 free zirconia의 석출, P_2O_5 와 Na_2O 의 휘발, 유리상의 형성등과 같은 문제가 관여함을 의미하며 관찰된 화학양론적 차이는 NASICON의 제조 공정의 차이에 의한 것임을 알 수 있다. 그러나 최근에 Boilot등⁷⁾은 sol-gel법을 사용하여 제조된 true NASICON 단결정의 결정구조로부터 단지 Si-P 비화학양론만을 나타내는 Hong이 제안한 고용체, 즉 $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ 의 존재를 확인하였다.

조성에 따른 전기전도도의 변동은 구조적 변화에 밀접하게 관련된다. 400K 부근에서 NASICON은 monoclinic의 저온구조가 rhombohedral의 고온구조로 상전이한다고 알려져 있다^{8,9)}. 그러나 NASICON의 monoclinic과 rhombohedral상의 회절패턴상의 차이가 극히 미약하여⁸⁾ 조심하여 同定하지 않으면 두 상을 구별하기는 어렵다. Hong은 x 가 증가함에 따라 hexagonal c parameter가 전기전도도가 최대인 $x=2$ 에서 최대값을 가진 후 $x=3$ 까지 감소하며, NASICON의 높은 전도도는 Na(1)과 Na(2) 그리고 Na(3)자리간의 window 크기와 관련이 있으며, $x=2$ 에서의 c parameter의 최대증가와 관련된 병목의 opening과 연관이 있다고 하였다. Kohler^{10,11)}은 probability density function(p.d.f.)의 결과를 사용하여 가장 가능한 전도경로로 Na(1)에서 Na(2)로의 경로이나 이 경로는 zigzag형상이라고 하였다. 또한 병목의 opening은 온도가 증가함에 따라 증가하는데 이는 포텐셜 장벽의 감소와 hexagonal c parameter의 증가와 연관된다고 하였다. 그러나 p.d.f.로부터 구해진 병목을 통한 확산의 포텐셜 장벽이 monoclinic NASICON의 전기전도의 활성화 에너지와는 잘 일치하나, rhombohedral 상의 것과는 일치하지 않음을 드러내었다. 한편 Rudolf등¹²⁾은 NASICON의 주 전도경로가 $\text{Na}(1)\rightarrow\text{Na}(3)\rightarrow$

$\text{Na}(1)$ 이고 170°C 부근에서 전기전도도의 기울기가 변하는 것은 상전이보다는 활성화에너지를 감소시킬 수 있는 새로운 전도경로(예를 들어 $\text{Na}(2)\text{--Na}(3)$ 와 $\text{Na}(3)\text{--Na}(3)$ 경로)가 생성되기 때문이라고 하였다. 반면에 Boilot등⁷⁾은 true NASICON의 결정구조로부터 Na(1)과 Na(2)자리간의 중간의 전도경로에 새로운 Na위치인 mid-Na가 존재한다고 하였다.

본 실험에서는 고상반응법과 sol-gel법으로 제조된 NASICON의 상온과 250°C에서의 X-선 회절자료를 Rietveld refinement하여 이들 공정으로 제조된 NASICON의 결정구조를 분석하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 고상반응에 의한 NASICON(SR)의 합성

화학양론적인 NASICON조성을 Na_2CO_3 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, ZrO_2 및 SiO_2 일급시약을 사용하여 조합하였다. 평량된 원료를 에탄올을 용매로 하여 zirconia ball을 사용하여 24시간 불밀하였다. 이를 100°C에서 건조한 후 900°C에서 4시간동안 하소하였다. 하소된 시료를 미분쇄하여 성형한 후 1250°C에서 15시간동안 소결하였다.

2.2 솔-젤법에 의한 NASICON(SG)의 합성

화학양론조성의 NASICON을 금속알콕사이드를 출발원료로 하여 가수분해반응과 응축반응을 시켜 합성하였다. Sodium methoxide는 N_2 분위기에서 Na를 과량의 메탄올과 반응시켜 제조하였다. Tetraethyl orthosilicate(TEOS)와 Zirconium Propoxide는 Aldrich사 제품을, 그리고 Triethyl Phosphate(TEP)는 Janssen사 제품을 사용하였다. TEOS와 TEP는 각기 TEOS(1몰) : 에탄올(3몰) : H_2O (1몰)비와 TEP(0.5몰) : 에탄올(3몰) : H_2O (1몰)의 비로 50°C에서 1시간 부분가수분해 하였으며, 이들을 혼합한 용액에 sodium methoxide를 첨가하고 전체용액의 1/2에 해당하는 에탄올에 희석된 zirconium propoxide를 혼합하여 알콕사이드 혼합용액을 만들었다. 이렇게 만들어진 alkoxide 혼합용액에 가수분해의 화학양론에 필요한 물의 양을 전체용액의 1/2에 해당하는 에탄올과 혼합하여 첨가하였다. 이 용액을 상온에서 2개월 숙성하여 얻은 반투명한 젤이 150°C에서 건조되었다. 건조된 젤을 미분

말로 분쇄하여 성형한 후 0.5°C/min의 가열속도로 1150°C에서 10시간동안 소결하였다.

2.3 X-ray diffraction

Rigaku 모델 D/max-3C를 이용하여 step size 0.06°과 step time 1°/min으로 10°-80°까지의 범위를 측정하였다. Data분석은 DB-WS9006PC¹³⁾ 소스코드를 32비트용으로 수정한 WYRIET 버전 3.0¹⁴⁾ Rietveld분석 프로그램을 사용하여 행하였다. 계산에 사용된 초기 모델은 Didisheim¹⁵⁾, Rudolf^{12, 16)} 및 Boilot⁷⁾이 연구한 구조 데이터를 사용하였다. 유사한 피크 형상을 갖는 pattern의 피크가 refinement의 출발시에 사용되었다. 리트벨트 계산은 구조인자와 실험인자를 고정된 값에서 순차적으로 계산에 참여시키면서 파라미터의 수를 늘려 나가는 방식으로 이루어졌다. 순서는 0점 조준인자, 6개의 기저선(background) 함수인자, 스케일 인자, 전체 열진동 인자, 단위정 및 편향성 인자, 피크 형태 인자, 점유율, 그리고 최종적으로 원자자리 좌표인자 등으로 이루어졌다. 상세한 계산 방식은 Robert

등¹⁷⁾과 Della Ventula¹⁸⁾이 소개하고 있다.

계산에 사용된 피크함수는 Gauss와 Lorentz 함수의 혼합형태인 Pseudo-Voigt 함수를 채택하였으며, 이때 최대반폭치(FWHM)는 2θ가 변함에 따라 3개의 인자 U, V, W가 변하면서 계산 도중에 결정된다. 자리의 점유율은 화학양론적 변화를 추적하기 위해 Zr과 Na에 대해서만 수행되었다. 그러나 상온의 경우는 Na(2)자리의 점유율을 변환시켜 계산하여 보아도 1에서 벗어나지 않아 고정을 시켰다.

3. 결과 및 고찰

SR과 SG 각각에 대한 상온과 250°C에서의 refinement 결과를 Fig. 1-4에 나타내었다. 그림에서의 observed, calculated 및 residuals는 각각 X선 회절선 실험 데이터, 리트벨트 계산 데이터 및 두 데이터 사이의 차이를 나타내며, 수직 바는 분리된 각 물질의 Bragg 회절선의 위치를 나타낸다. 이들 그림에서 보여지듯 residuals에 있어서 부분적으로 차이를 보이나, 모든 회절선이 잘 분리되어 있음을 알

Table 1. Final refinement parameters for the NASICONs

Compound	SR ^{a)}		SG	
	Room Temp.	250°C	Room Temp.	250°C
space group	C2/c	R3C	C2/c	R3C
a(Å)	15.6240(9)	9.0401(4)	15.617(2)	9.0321(6)
b(Å)	9.0402(6)	9.0401(4)	9.027(1)	9.0321(6)
c(Å)	9.2040(6)	23.014(1)	9.210(1)	23.011(2)
β(deg.)	123.691(3)		123.757(6)	
γ(deg.)		120(0)		120(0)
V(Å ³)	1081.7(6)	1628.8(2)	1079(6)	1625.7(2)
No. Contrib. refl.	680	231	683	229
R _{wp} ^{b)}	8.80%	4.94%	10.02%	5.55%
R _t	4.55	1.74	4.57	1.73
R _B	4.89	4.84	5.81	7.38
R _P	6.83	3.68	6.69	4.01
Formula from Rietveld occupancies	Na _{3.24} Zr _{1.95} Si ₂ P ₁ O ₁₂	Na _{3.36} Zr _{1.94} Si ₂ P ₁ O ₁₂	Na _{3.29} Zr _{1.94} Si ₂ P ₁ O ₁₂	Na _{3.25} Zr _{1.94} Si ₂ P ₁ O ₁₂

a) Containing ca. 4.3% ZrO₂ refined together with the main phase

b) $R_{wp} = 100 \{ \sum W(y_o - y_c)^2 / \sum W(y_o)^2 \}^{1/2}$

$R_t = 100 \{ (N - P + C) / \sum W y_o \}^{1/2}$

$R_B = 100 \sum |I_o - I_c| / \sum I_o$

$R_P = 100 \sum |y_o - y_c| / \sum |y_o|$

Table 2(a). Atomic positions, site occupancies, thermal parameters, and important bond length(Å) for SR at R.T.

	x	y	z	B	Occupancy
Zr	0.102(1)	0.251(1)	0.057(1)	3.0801	0.978(2)
Si/P(1)	0.357(1)	0.108(2)	0.261(1)	2.5047	1
Si/P(2)	0	0.039(3)	1/4	4.5665	0.5
O(1)	0.137(2)	0.438(3)	0.220(3)	8.3040	1
O(2)	0.438(1)	0.454(2)	0.090(2)	1.3401	1
O(3)	0.254(2)	0.185(3)	0.206(0)	3.9480	1
O(4)	0.383(0)	0.135(0)	0.112(0)	2.7389	1
O(5)	0.449(0)	0.175(0)	0.444(0)	5.2276	1
O(6)	0.081(0)	0.146(0)	0.237(0)	2.2523	1
Na(1)	1/4	1/4	1/2	20.9214	0.290(2)
Na(2)	1/2	0.894(3)	1/4	4.6555	0.5
Na(3)	0.827(2)	0.113(4)	0.882(4)	19.9367	0.830(3)
Zr-O(1) 1x2.12 (3)				Si/P(1)-O(1) 1x1.55(3)	
Zr-O(2) 1x2.17 (2)				Si/P(1)-O(3) 1x1.56(3)	
Zr-O(3) 1x2.07 (2)				Si/P(1)-O(4) 1x1.65(3)	
Zr-O(4) 1x1.990(6)				Si/P(1)-O(5) 1x1.61(1)	
Zr-O(5) 1x2.113(5)				<Si/P(1)-O> 1.59	
Zr-O(6) 1x2.083(6)				Si/P(2)-O(2) 2x1.45(2)	
<Zr-O> 2.09				Si/P(2)-O(6) 2x1.65(1)	
				<Si/P(2)-O> 1.55	
Na(1)-O(1) 2x2.572(1)	Na(2)-O(1) 2x2.34 (4)			Na(3)-O(1) 2x2.52(2)	
Na(1)-O(3) 2x2.76 (3)	Na(2)-O(4) 2x2.67 (2)			Na(3)-O(2) 2x2.25(4)	
Na(1)-O(6) 2x2.80 (2)	Na(2)-O(5) 2x2.546(7)			Na(3)-O(3) 2x2.90(5)	
<Na(1)-O> 2.71	Na(2)-O(6) 2x2.61 (2)			Na(3)-O(3) 2x2.29(4)	
	<Na(2)-O> 2.54			Na(3)-O(5) 2x2.54(4)	
				Na(3)-O(6) 2x2.98(3)	
				<Na(3)-O> 2.58	

Table 2(b). Atomic positions, site occupancies, thermal parameters, and important bond length(Å) for SR at 250°C.

	x	y	z	B	Occupancy
Zr	0	0	0.147(1)	0.1628	0.324(3)
Si/P	0.288(1)	0	1/4	0.1116	0.5
O(1)	0.173(1)	-0.040(1)	0.194(1)	2.8030	1
O(2)	0.195(1)	0.172(1)	0.191(4)	0.7628	1
Na(1)	0	0	0	4.2398	0.067(4)
Na(2)	0.636(1)	0	1/4	2.3654	0.315(5)
mid-Na	0.971(8)	0.810(7)	0.979(2)	8.0826	0.160
Zr-O(1) 3x2.064(7)				Si/P-O(1) 2x1.59 (1)	
Zr-O(2) 3x2.118(9)				Si/P-O(2) 2x1.582(9)	
<Zr-O> 2.09				<Si/P-O> 1.59	
Na(1)-O(2) 2x2.667(9)	Na(2)-O(1) 2x2.85 (2)			mid Na-O(1) 1x2.80(8)	
<Na(1)-O> 2.67	Na(2)-O(1) 2x2.78 (1)			mid Na-O(1) 1x2.34(5)	
	Na(2)-O(2) 2x2.56 (1)			mid Na-O(2) 1x2.57(6)	
	Na(2)-O(2) 2x2.471(3)			mid Na-O(2) 1x2.25(7)	
	<Na(2)-O> 2.67			mid Na-O(2) 1x2.32(5)	
				<mid Na-O> 2.46	

Table 2(c). Atomic positions, site occupancies, thermal parameters, and important bond length(Å) for SG at R.T..

	x	y	z	B	Occupancy
Zr	0.101(1)	0.250(2)	0.055(1)	5.0643	0.968(4)
Si/P(1)	0.355(2)	0.109(3)	0.264(3)	4.9754	1
Si/P(2)	0	0.034(4)	1/4	6.3111	0.5
O(1)	0.139(4)	0.426(6)	0.227(5)	9.1153	1
O(2)	0.447(2)	0.456(4)	0.102(4)	4.9682	1
O(3)	0.258(3)	0.169(5)	0.210(4)	3.8436	1
O(4)	0.380(3)	0.137(5)	0.099(5)	7.8872	1
O(5)	0.447(3)	0.177(4)	0.429(4)	5.8622	1
O(6)	0.090(3)	0.144(5)	0.246(5)	7.7803	1
Na(1)	1/4	1/4	1/2	9.6057	0.239(7)
Na(2)	1/2	0.889(4)	1/4	5.2383	0.5
Na(3)	0.828(3)	0.118(6)	0.883(6)	20.7548	0.908(3)
Zr-O(1)	1x2.09(5)		Si/P(1)-O(1) 1x1.65(6)		
Zr-O(2)	1x2.22(4)		Si/P(1)-O(3) 1x1.41(5)		
Zr-O(3)	1x2.16(3)		Si/P(1)-O(4) 1x1.78(6)		
Zr-O(4)	1x1.90(5)		Si/P(1)-O(5) 1x1.53(3)		
Zr-O(5)	1x2.12(4)		<Si/P(1)-O> 1.59		
Zr-O(6)	1x2.09(5)		Si/P(2)-O(2) 2x1.33(4)		
<Zr-O>	2.10		Si/P(2)-O(6) 2x1.73(6)		
			<Si/P(2)-O> 1.53		
Na(1)-O(1)	2x2.65(4)	Na(2)-O(1)	2x2.31(7)	Na(3)-O(1)	1x2.49(7)
Na(1)-O(3)	2x2.83(4)	Na(2)-O(4)	2x2.73(5)	Na(3)-O(2)	1x2.23(5)
Na(1)-O(6)	2x2.45(3)	Na(2)-O(5)	2x2.66(4)	Na(3)-O(3)	1x2.35(6)
<Na(1)-O>	2.64	Na(2)-O(6)	2x2.65(6)	Na(3)-O(3)	1x2.81(7)
		<Na(2)-O>	2.59	Na(3)-O(5)	1x2.49(7)
				Na(3)-O(6)	1x2.91(6)
				<Na(3)-O>	2.57

Table 2(d). Atomic positions, site occupancies, thermal parameters, and important bond length(Å) for SG at 250°C.

	x	y	z	B	Occupancy
Zr	0	0	0.147(1)	0.1015	0.323(6)
Si/P	0.288(1)	0	1/4	0.0168	0.5
O(1)	0.175(1)	-0.040(2)	0.195(1)	3.0367	1
O(2)	0.195(1)	0.174(1)	0.190(1)	1.1465	1
Na(1)	0	0	0	1.9398	0.074(2)
Na(2)	0.636(2)	0	1/4	2.1654	0.335(6)
mid-Na	0.97(1)	0.817(8)	0.986(3)	3.0826	0.134
Zr-O(1)	3x2.109(8)		Si/P-O(1) 2x1.55(1)		
Zr-O(2)	3x2.13 (1)		Si/P-O(2) 2x1.57(1)		
<Zr-O>	2.21		<Si/P-O> 1.56		
Na(1)-O(2)	6x2.66(1)	Na(2)-O(1)	2x2.82 (2)	mid Na-O(1)	1x2.85(9)
<Na(1)-O>	2.66	Na(2)-O(1)	2x2.80 (1)	mid Na-O(1)	1x2.30(6)
		Na(2)-O(2)	2x2.54 (2)	mid Na-O(2)	1x2.39(7)
		Na(2)-O(2)	2x2.485(4)	mid Na-O(2)	1x2.31(8)
		<Na(2)-O>	2.66	mid Na-O(2)	1x2.45(7)
				<mid Na-O>	2.46

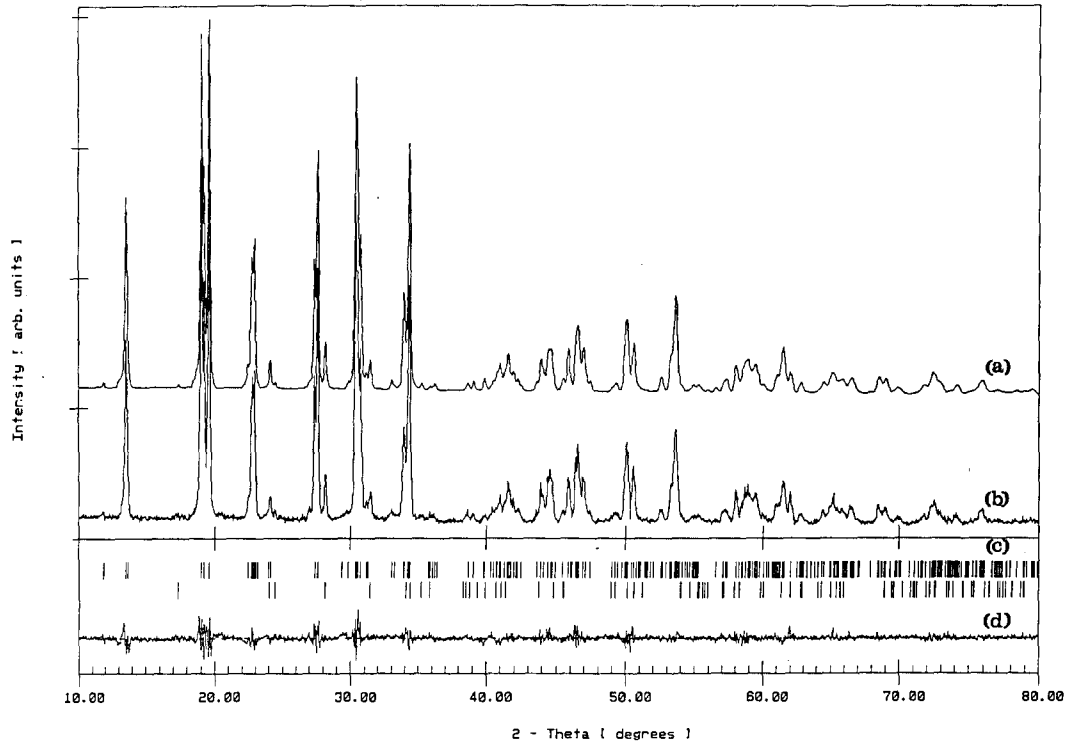


Fig. 1. Final Rietveld refinement plot for SR-RT. (a), (b), (c), and (d) represent calculated datas, observed datas, Bragg reflections for separated mineral phases, and residuals, respectively.

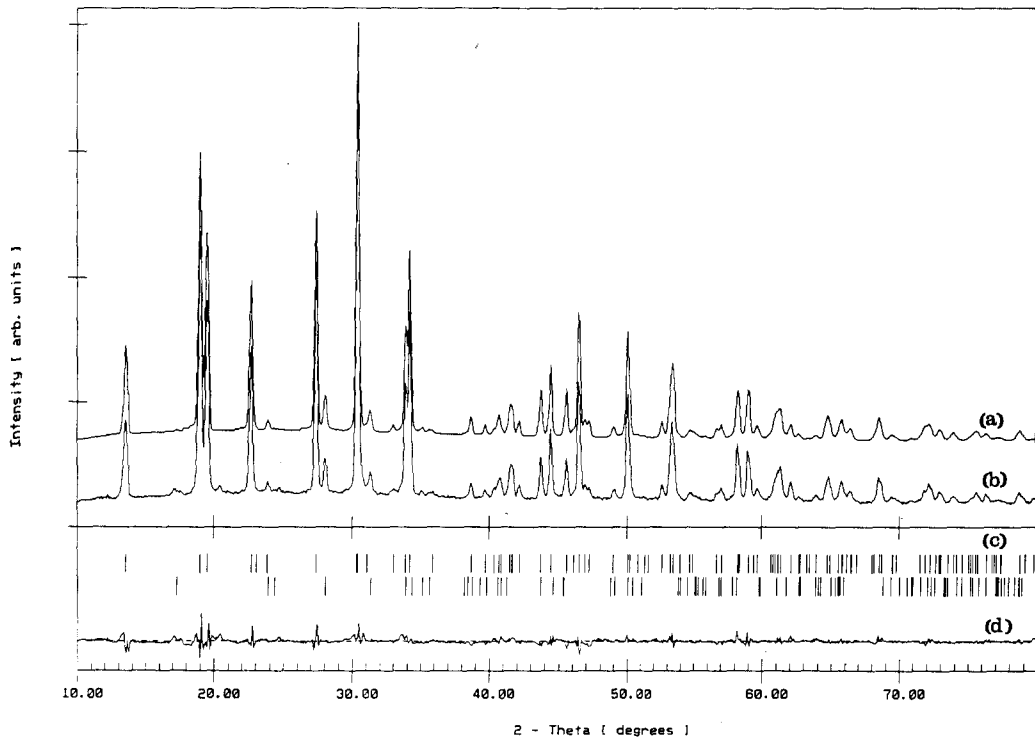


Fig. 2. Final Rietveld refinement plot for SR-250°C. (a), (b), (c), and (d) represent calculated datas, observed datas, Bragg reflections for separated mineral phases, and residuals, respectively.

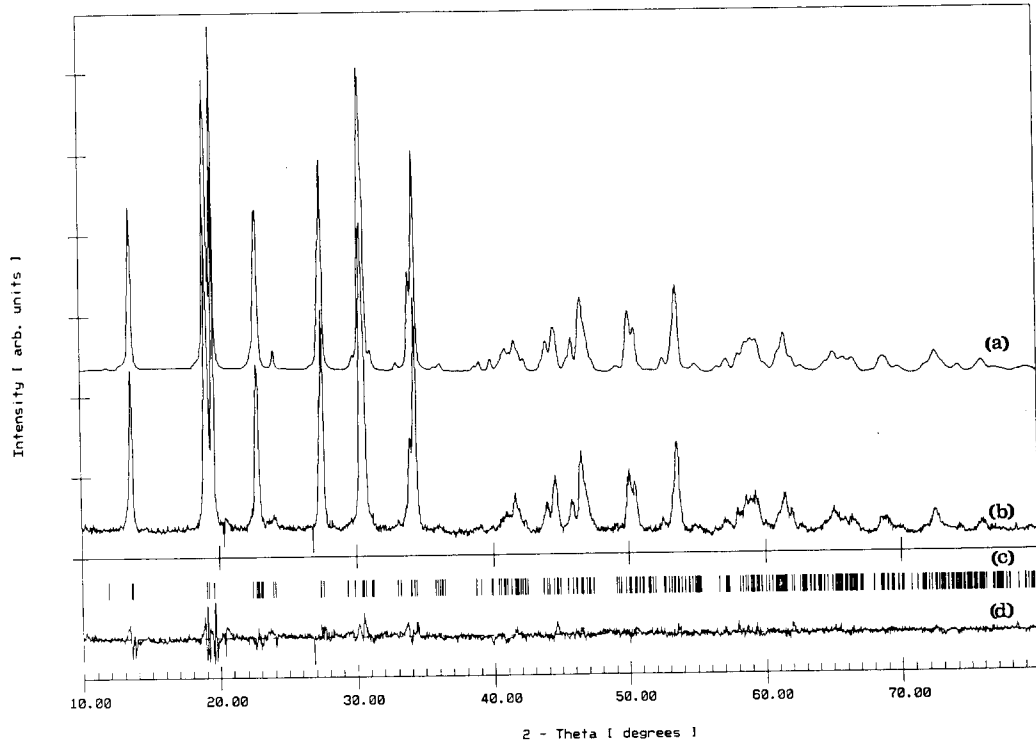


Fig. 3. Final Rietveld refinement plot for SG-RT. (a), (b), (c), and (d) represent calculated datas, observed datas, Bragg reflections for separated mineral phases, and residuals, respectively.

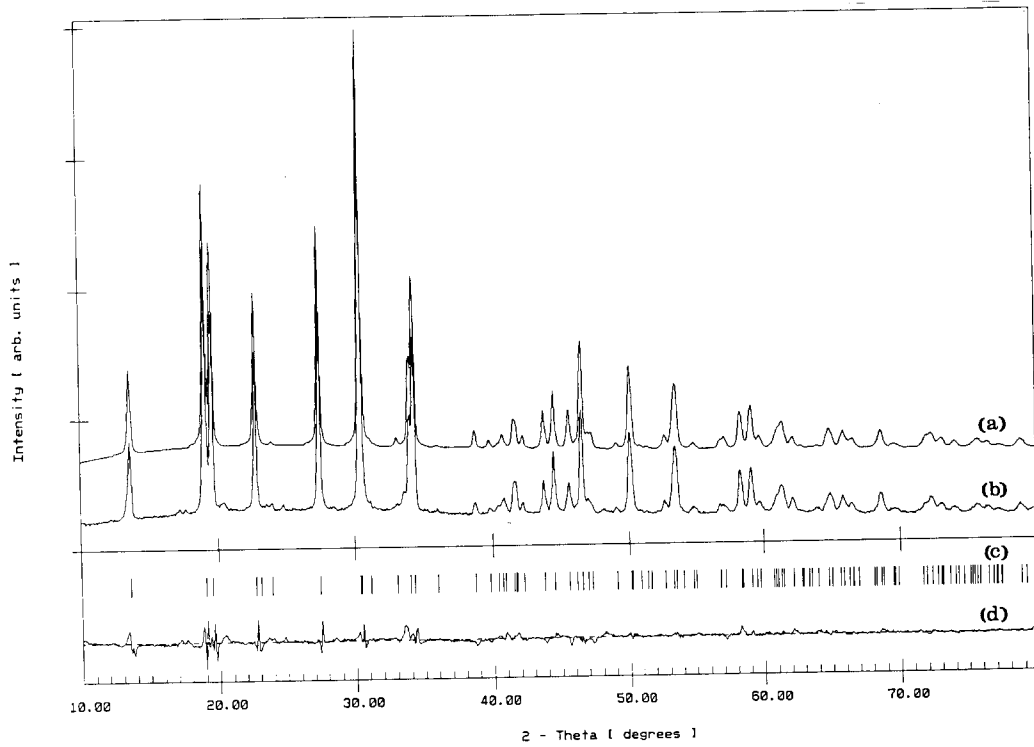


Fig. 4. Final Rietveld refinement plot for SG-250°C. (a), (b), (c), and (d) represent calculated datas, observed datas, Bragg reflections for separated mineral phases, and residuals, respectively.

Table 3. Refinements results for the 250°C data sets forced into the other models.

space group	SR		SG	
	Rhombohedral with Na(1) and Na(2) sites	Monoclinic	Rhombohedral with Na(1) and Na(2) sites	Monoclinic
	R $\bar{3}C$	C2/C	R $\bar{3}C$	C2/C
a(Å)	9.0385(5)	15.660(3)	9.0318(6)	15.638(2)
b(Å)	9.0385(5)	9.040(2)	9.0318(6)	9.035(1)
c(Å)	23.010(2)	9.279(2)	23.010(2)	9.273(1)
V(Å ³)	1627.9(2)	1085.9(7)	1625.5(2)	1083.8(5)
R _{WP}	5.30%	5.35	5.75	5.42
R _i	1.74	1.74	1.73	1.73
R _B	5.84	6.40	9.42	8.54
R _F	3.99	4.05	5.98	3.89

수 있다. 최종 Rietveld refinement parameter는 Table 1에 나타내었다. 원자들의 위치, occupation, thermal parameter 및 중요한 결합 길이를 Table 2(a),(b),(c),(d)에 나타내었다. 고상반응법으로 제조된 NASICON에서는 free Zirconia가 공존하며(Fig.1,2), sol-gel법에 의해 제조된 NASICON의 경우 상온에서는 X-ray 회절 pattern에서 Zirconia를 확인하기 어려웠다(Fig.3,4).

상온과 250°C에서의 결정계와 공간군은 각기 단사정계, C2/c와 삼방정계, 공간군 R $\bar{3}C$ 였으며 리트벨트 refinement에 의하여 결정된 단위정의 크기를 Table 1에 나타내었다. 상온의 경우에 SR과 SG의 격자상수는 모두 Rudolf 등의 보고한 값¹⁶⁾과 거의 같았으며, 250°C에서의 격자상수는 두 시료 모두 Boilot 등이 보고한 값¹⁹⁾에 가까웠다. 온도에 따른 격자상수의 변화는 상전이로 인하여 비교할 수 없으나, 250°C의 X-선 분말회절을 단사정(C2/c)으로 refinement하면 a와 c축이 증가함을 알 수 있다(Table 3).

정확한 결정 화학적 정보를 구하기 위해서는 각 원자의 자리에 따른 자리 점유율(site occupancy)이 결정되어야 한다. 등방성(isotropic) 혹은 이방성(anisotropic) 온도인자의 초기값을 적당히 주면 정확한 자리 점유율과 그에 따른 화학조성을 결정할 수 있게 된다. 그러나 리트벨트 refinement 과정에서 온도인

자의 계산 참여는 항상 많은 오차를 수반한다고 알려져 있으므로^{20, 21)} 상당한 주의를 요한다. 여기에서는 refinement의 초기 모델에 포함된 초기의 온도인자를 원자 자리의 좌표와 점유율을 고정해 한 번 계산한 후 수렴된 값들을 고정하고 전체 평균 인자(overall B, Beq) 값만 변화시켰다. 상온의 경우 제조방법에 상관없이 Na(2)자리는 완전히 채워져 있는 반면에 Na(1) 자리는 상당히 덜 채워져 있고 Zr자리는 다소 부족하게 나타났다. 이는 Rudolf 등¹⁶⁾의 NASICON의 Rietveld refinement의 결과와 잘 일치하며 이들 부족은 Na(1)과 Na(3)의 occupancy factor(각 자리의 점유비율)의 합이 거의 1인 Na 자리 점유율과 관련이 있다고 설명되었다. SR시료가 SG에 비해 Na(1) 자리는 다소 많게 그리고 Na(3)자리는 적게 채워져 있으나, Zr자리의 점유율은 거의 같았다. 250°C의 X-선 분말회절을 Didisheim 등¹⁵⁾과 Rudolf 등¹²⁾의 모델을 따라 리트벨트 계산을 행한 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 1의 Boilot 등⁷⁾에 따른 결과의 비교가 된다. 이들 방법중 Didisheim 등은 공간군을 R $\bar{3}C$ 로, Na자리를 두 종류로 구분한 반면 Boilot 등은 공간군은 같으나 Na자리를 세 종류로 구분하였다. Rudolf 등의 방법은 이와는 달리 상온과 같은 C2/c 공간군과 Na자리를 갖는다. 이들 refinement에 대한 residual 값은 이 표에서 알 수 있듯이 Didisheim

등의 방법이 시료에 상관 없이 가장 나쁜 반면에 SR시료에 대해서는 Boilot 등의 방법이 가장 좋으며, SG 시료에 대해서는 Boilot 등의 방법과 Rudolf 등의 방법이 거의 비슷하여 어느 방법이 좋은 지를 구분하기 어렵다. Rudolf 등의 방법은 NASICON의 경우에 잘 알려진 170°C 부근에서의 전기전도도의 기울기 변화를 상전이보다는 Na 이온의 무질서와 전도경로의 변화에 의해 설명하고 있다. 최등²²⁾에 의한 NASICON 이온전도의 Monte-Carlo 전산모사의 결과는 전도경로에 따라 전기전도도 기울기가 어느 온도에서도 꺾이지 않음을 보이고 있어 고온에서는 R3C로 refinement 하여야 한다고 판단된다. 그러나 고온의 데이터는 C2/c로도 잘 refinement 될 수 있음을 시사하고 있다. 250°C에서는 Table 2에서 보여 주듯이 SR시료는 SG에 비해 Na(1)과 Na(2)자리는 약간 적은 데 반하여 Na(3)자리는 많이 차지하고 있다. 한편 Zr자리의 점유율은 두 시료의 경우에 같았다. 이들 자리의 점유율로부터 구해진 화학식은 Table 1에서 보여지며, 이는 Kohler와 Schultz⁴⁾에 의해 제시된 Zr이 부족한 비화학양론 NASICON에 대한 일반식 $\text{Na}_{1+x} \text{Zr}_{2-x} \text{Si}_3 \text{P}_{3-x} \text{O}_{12}$ 을 잘 따르고 있다.

리트벨트 계산 결과로부터 얻어진 구조 자리별 원자간 거리들에 대한 값을 Table 2(a), (b), (c), (d)에 나타내었다. 상온에서 SR과 SG 시료의 Zr-O의 평균거리는 각각 2.09와 2.10 Å로서, 이온반경의 합(0.72+1.38=2.10 Å)으로부터 예상되는 값과 잘 일치한다. SR과 SG 시료의 Si/P(1)-O의 평균거리는 1.59 Å로 같으며, Si/P(2)-O의 평균거리는 각각 1.55와 1.53 Å로서 Si-O와 P-O의 사면체 결합길이를 알려준 1.62와 1.52 Å²³⁾을 사용하여 예상되는 Si/P-O 결합길이 1.57 Å보다 다소 작다.

리트벨트의 계산 결과로부터 구조를 (010)면에 대하여 그린 Fig. 5로부터 이들 원자들은 Si(P)O₄와 ZrO₆군이 결합된 골격을 형성하고 있으며, 각 Zr 팔면체는 6개의 Si 사면체와 그리고 각 사면체는 4개의 팔면체와 모서리를 공유하고 있다. 또한 이들 3차원 격자에는 상호 연결되는 넓은 자유공간을 가지고 있어 골격들 사이의 틈에 Na이온들이 채워져 있다. Na(1)은 6개의 산소에 의해 배워되어 있으며, Na(1)-O의 평균거리는 SR의 경우 2.71

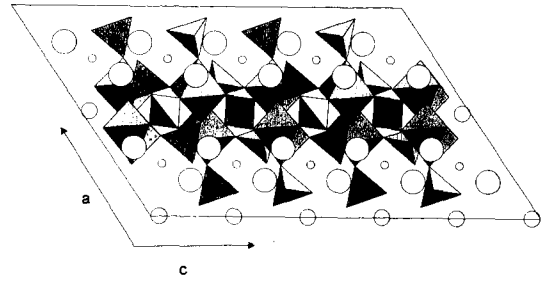


Fig. 5. Schematic projection of the monoclinic NASICON structure in the (010) plane obtained from X-ray Rietveld refinement. Open circles represent sodium ions: Na(1), smallest circles; Na(2), intermediate size circles; Na(3), largest circles.

과 SG의 경우 2.64 Å으로 6배위 Na-O의 2.39 Å²⁴⁾와 비교해 볼 때 매우 길다. Na(2)는 8개의 산소에 배워되어 있으며, Na(2)-O의 평균거리는 SR과 SG의 경우 각기 2.54와 2.59 Å으로 8배위 Na-O의 2.56 Å²⁴⁾의 길이와 유사하다. Na(3)는 6개의 산소에 배워되어 있으며, Na(3)-O의 평균거리는 SR과 SG의 경우 각기 2.58와 2.57 Å으로 6배위 Na-O의 결합길이보다 크고 8배위 Na-O의 결합길이와 유사하다. 이로부터 Na(1)과 Na(3)자리에서의 Na 이온의 이동이 어느 정도 자유로움을 예상할 수 있다. 또한 Fig. 5로부터도 C2/c인 상온에서의 Na 이온의 이동경로는 Na(1)→Na(3)→Na(1)의 경로가 가장 용이함을 알 수 있다. 이는 Rudolf등¹⁶⁾의 결과와도 잘 일치한다.

250°C에서는 SR과 SG 시료의 Zr-O의 평균거리는 각각 2.09와 2.12 Å로서, 상온과 별 차이가 없었다. SR과 SG 시료의 Si/P-O의 평균거리는 각각 1.59와 1.56 Å로서 SR 값은 상온의 것과 같으나 SG 값이 다르다. 그러나 이 값은 SG시료의 두 종류인 상온에서의 Si/P-O 거리를 평균한 값과 같다. 이는 상온과 250°C에서의 다면체의 구성에 큰 변화가 없음을 시사한다. 그러나 리트벨트의 계산 결과로부터 250°C에서의 구조를 그린 Fig. 6으로부터 알 수 있듯이 이들 원자들은 Si(P)O₄와 ZrO₆군이 결합된 골격을 형성하고 있으나 다면체간의 연결방식이 다르다. 즉 NASICON의 골격은 ZrO₆ 팔면체와 (Si,P)O₄ 사면체가 3차원으로 꼭지점을 공유하는 준입방골격을 하며, 2개의 ZrO₆ 팔면체의 각 모서리에 공유된

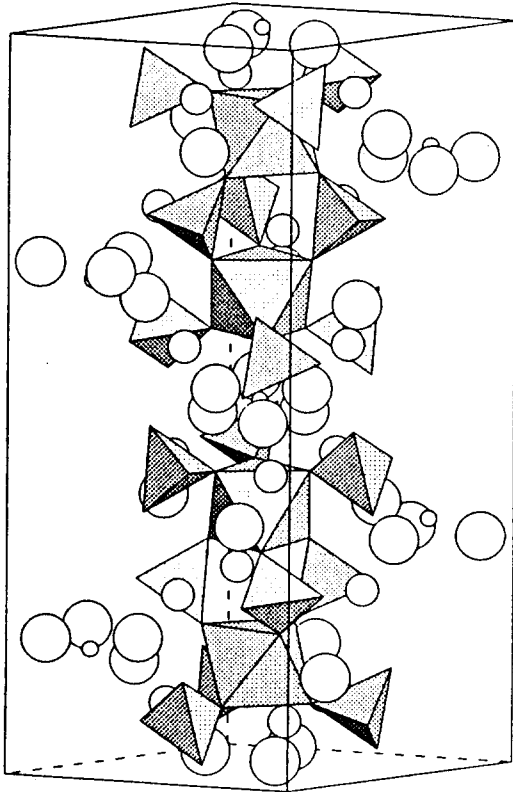


Fig. 6. The NASICON structure of rhombohedral phase obtained from X-ray Rietveld refinement. Open circles represent sodium ions: Na(1), smallest circles; Na(2), intermediate size circles; mid-Na, largest circles.

산소와 3개의 (Si,P)O₄로 분리된 기본 그룹으로 되어 있음을 알 수 있다. 또한 이들 3차원 격자에는 상호 연결되는 넓은 자유공간을 가지고 있어 골격들 사이에 Na ion의 전도경

로가 존재함을 예상할 수 있다.

Na(1)은 6개의 산소에 의해 배위되어 있으며, Na(1)-O의 평균거리는 SR의 경우 2.67과 SG의 경우 2.66 Å으로 상온의 값과 유사하다. Na(2)-O의 평균거리는 SR과 SG의 경우 각기 2.67과 2.66 Å으로 8배위 Na-O의 2.56 Å 길이보다 크며, 상온의 값들보다 무척 증가하였다. mid Na는 5개의 산소에 배위되어 있으며, mid Na-O의 평균거리는 SR과 SG의 경우 2.46 Å으로 같았다. 이는 기하학적 병목으로 여길 수 있는 NaO₆ 팔면체의 면에 있는 3개의 산소와 Na(2)를 배위하는 산소중 2개가 결합에 동참한 때문이라 여겨진다. Fig. 7은 Fig. 6의 (100)면을 나타낸 것이다. 이 그림으로부터 mid Na는 Na(1)과 Na(2) 자리의 사이에 존재하며, mid가 사용된 연유를 알 수 있다. 또한 이 그림으로부터 Na 이온의 이동은 Na(1)→mid Na→Na(2)의 경로가 가장 용이함을 알 수 있다. 250°C 데이터의 refinement 결과로부터 유도된 조성은 Table 1에 보여지며, 이는 상온의 경우와 마찬가지로 Kohler와 Schultz⁴⁾의 일반식을 따랐다. Boilot 등^{7, 19)}은 단결정 NASICON에 대한 리트벨트 refinement 결과로부터 단위 화학식 당 한 개의 Na 이온이 Na(1)자리나 mid Na자리를 차지한다고 하였다. 그러나 SR과 SG 시료 둘다 Na(1)자리와 mid-Na자리의 점유율이 Boilot 등의 값들보다 커서 이들 자리의 점유율을 화학식에 상응하도록 환산하면 합은 1을 약간 상회하였다. 즉 단위 화학식 당 한 개를 약간 상회하는 Na 이온이 Na(1)자리나

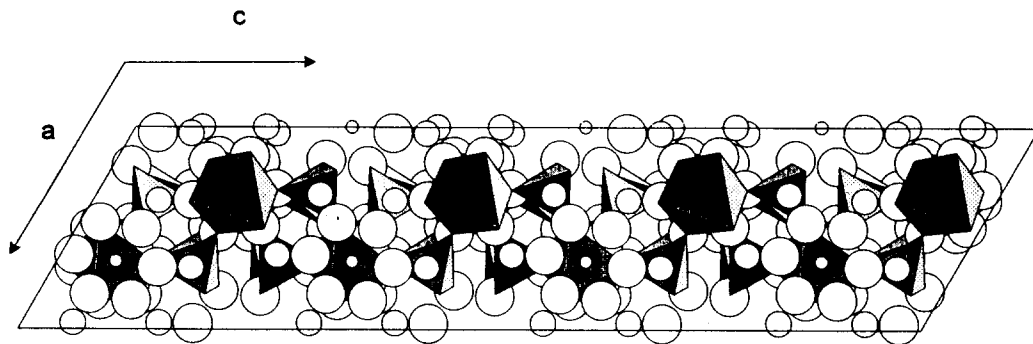


Fig. 7. Schematic projection of the rhombohedral NASICON structure in the (001) plane obtained from X-ray Rietveld refinement. Open circles represent sodium ions: Na(1), smallest circles; Na(2), intermediate size circles; mid-Na, largest circles.

mid Na자리를 차지하였다. SR과 SG 시료들의 경우 2차상(free zirconia)이나 유리상이 존재하여 단결정의 값에서 약간 벗어난 것으로 생각된다.

4. 결 론

고상반응법과 Sol-gel법으로 제조된 NASICON의 상온과 250°C에서의 X선 회절 데이터를 리트벨트 분석을 행한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1) monoclinic에서 rhombohedral로 상전이가 일어나도 원자들의 변위는 매우 작았으나, ZrO₆ 팔면체와 Si(P)O₄ 사면체로 구성된 골격은 다소 다르게 나타났다.

2) 이들 방법으로 제조된 NASICON은 Zr이 부족한 비화학양론 화학식, Na_{1+x+4y}Zr_{2-y}Si_xP_{3-x}O₁₂으로 표현될 수 있었다.

3) 제조법에 따라 Na 이온들의 자리 점유율이 변화하였다. 상온에서는 Na(1)과 Na(3) 자리의 자리 점유 비율의 합이 거의 1에 가까웠으나, 화학식에 상응하도록 환산한 250°C에서의 Na(1)과 mid Na자리의 자리 점유율의 합은 1을 상회하였다.

3) 상온과 250°C에서의 Na 이온의 이동 경로가 다름을 알 수 있었다. 또한 250°C에서는 Na(1)자리와 Na(2)자리 사이에 mid Na가 존재하며, 이 자리가 Na이온의 이동에 중요한 역할을 함을 알 수 있었다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

- H. Y. -P. Hong, Mater. Res. Bul., **11**, 173 (1976)
- J. B. Goodenough, H. Y. -P. Hong and J. A. Kafalas, Mater. Res. Bull., **11**, 203 (1976)
- U. Von Alpen, M. F. Bell and H. H. Hofer, Solid State Ionics, **3/4**, 215(1981)
- H. Kohler and H. Schulz, Solid State Ionics, **9/10**, 795(1983)
- P. R. Rudolf, M. A. Subramanian, A. Clearfield and J. D. Jorgensen, Mater. Res. Bull., **20**, 643(1985)
- J. P. Boilot, G. Collin and R. Comes, J. Solid State Chem., **50**, 91(1983)
- J. P. Boilot, G. Collin and Ph. Colomban, Mater. Res. Bull., **22**, 669(1987)
- J. P. Boilot, J. P. Salanie, G. Desplanches and D. Le Porter, Mater. Res. Bull., **14**, 1469(1979)
- U. Von Alpen, M. F. Bell and W. Wickelhaus, Mater. Res. Bull., **14**, 1317 (1979)
- H. Kohler, H. Schulz and O. Melnikov, Mater. Res. Bull., **18**, 1143(1983)
- H. Kohler and H. Schulz, Mater. Res. Bull., **20**, 1461(1985)
- P. R. Rudolf, A. Clearfield, and J. D. Jorgensen, J. Solid State Chem., **72**, 100 (1988)
- R. A. Young, Pers. Comm.
- M. Schneider, Pers. Comm.
- J. -J. Didisheim, E. Prince, and B. J. Wuensch, Solid State Ionics., **18/19**, 944 (1986)
- P. R. Rudolf, A. Clearfield, and J. D. Jorgensen, Solid State Ionics, **21**, 213 (1986)
- J. -L. Robert, G. Della Ventura, M. Raudsepp. and F. C. Hawthorne, Eur. J. Mineral., **5**, 199(1993)
- G. Della Ventura, J. -L. Robert, M. Raudsepp. and F. C. Hawthorne, Am. Mineral., **78**, 980(1993)
- J. P. Boilot, G. Collin and Ph. Colomban, J. Solid State Chem., **73**, 160(1988)
- R. J. Hill, J. Appl. Cryst., **25**, 589(1992)
- R. J. Hill, and L. M. D. Cranswick, J. Appl. Cryst., **27**, 802(1994)
- 최진삼, 서양곤, 강은태, 한국요업학회지, **32(8)**, 957(1995)
- W. H. Baur, J. R. Dygas, D. H. Whitmere, and J. Faber, Solid State Ionics, **18/19**, 13 (1986)
- C. T. Prewitt and R. D. Shannon, Trans. Am. Cryst. Assoc., **5**, 51(1969)