

열처리조건이 두 NASICON 조성의 소결 및 전기적특성에 미치는 영향

강희복* · 조남희** · 김윤호

**인하대학교 무기재료공학과
한국과학기술연구원 세라믹스 연구부
(1997년 5월 6일 접수)

Effects of Heat-treatment Condition on the Characteristics of Sintering and Electrical Behaviors of Two NASICON Compounds

Hee-Bog Kang*, N.-H. Cho** and Yoon Ho Kim

**Dept. of Ceramic Engineering, Inha University
Div. of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology
(Received May 6, 1997)

요 약

$\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 와 $\text{Na}_{3.2}\text{Zr}_{1.3}\text{Si}_{2.2}\text{P}_{0.8}\text{O}_{10.5}$ 조성을 갖는 NASICON 화합물을 고상반응법에 의해 제조할때, 열처리온도와 시간이 상생성, 소결성, 그리고 전기적특성에 미치는 영향을 조사하였다. $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 와 $\text{Na}_{3.2}\text{Zr}_{1.3}\text{Si}_{2.2}\text{P}_{0.8}\text{O}_{10.5}$ 조성을 갖는 시편으로부터 최고 상대밀도 96%와 91%가 각각 얻어졌다. 4 MHz 이하의 주파수 범위에서 나타나는 전기전도도(σ)-주파수(f) 관계에 의해서 상온으로부터 300°C까지의 온도범위에서 이온전도도 및 전도장벽 크기를 구하였다. 최대 전기전도도는 $0.45 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 였으며, 최소 전도장벽의 크기는 0.07 eV였다. 전도장벽의 크기는 NASICON 결정상의 구조에 의하여 크게 영향을 받았다. 즉 고온형 구조(공간군: R3c)의 전도장벽은 저온형 구조(공간군: C2/c)가 갖는 장벽크기의 30-40% 정도에 해당하였다. 이온전도도는 소결성의 증가에 따라 높아졌으며, 특히 $\text{Na}_{3.2}\text{Zr}_{1.3}\text{Si}_{2.2}\text{P}_{0.8}\text{O}_{10.5}$ 조성을 갖는 소결체 내의 유리상은 140°C 이상의 온도에서 이온전도도를 감소시키는 역할을 하였다.

ABSTRACT

Effects of sintering temperature and time on the phase formation, the characteristics of sintering and electrical behaviors of NASICON compounds with $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ and $\text{Na}_{3.2}\text{Zr}_{1.3}\text{Si}_{2.2}\text{P}_{0.8}\text{O}_{10.5}$ compositions synthesized by solid state reaction were investigated. Maximum relative densities of 96% and 91% were obtained for $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ and $\text{Na}_{3.2}\text{Zr}_{1.3}\text{Si}_{2.2}\text{P}_{0.8}\text{O}_{10.5}$ compounds, respectively. Complex impedance analysis in a frequency range below 4 MHz was performed to measure the ionic conductivity and migration barrier height of the compounds at RT-300°C. The maximum ionic conductivity and the minimum migration barrier height were $0.45 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ and 0.07 eV, respectively. The migration barrier height of the high temperature form (space group: R3c) is about 30-40% of that of the low temperature form (space group: C2/c) in two NASICON compounds. Ionic conductivity increases with increasing sinterability, and the presence of glass phase in $\text{Na}_{3.2}\text{Zr}_{1.3}\text{Si}_{2.2}\text{P}_{0.8}\text{O}_{10.5}$ compounds lowers significantly ionic conductivity at temperatures above 140°C.

Key words: NASICON, Sintering behavior, Ionic conductivity, Migration barrier height

1. 서 론

이온성 세라믹물질들은 고기능을 갖는 전기 제조 및 가스센서 제조에 대한 필요성의 증가와 함께 산업계에 서 많은 관심을 모으고 있다. 전기 자동차의 추진력 제

공이나 발전소에서의 전기에너지 축적 및 공급이라는 응용을 위해서 다양한 전지들이 설계 개발되고 있다. Na-S 전지는 힘이나 에너지 축적면에서 다른 유형의 전지에 비해 우수한 특성을 갖고 있기 때문에 이러한 목적에 효과적으로 이용될 수 있으며¹⁾. 현재 일본에서는 실

제 발전소에서의 응용을 위한 실험에서 커다란 진척을 보이고 있다. 이러한 Na-S 전지에 사용될 수 있는 고체 전해질¹⁻³⁾은 높은 이온전도도, 작동온도에서 액체 전극과의 화학적 안정성, 높은 기계적 강도 및 작동후 퇴화에 대한 저항성 등을 가져야 한다.

Weber 등에 의해 높은 Na^+ 이온 전도성을 갖는 β -알루미나 산화물⁴⁾이 개발된 이후에, 이 산화물은 Na-S 전지에 사용될 수 있는 고체 전해질로 많은 연구가 되고 있다. 그러나 이 물질은 층상구조(layered structure)⁵⁾로 이루어져 있어서 층에 수직인 방향과 평행인 방향 사이에 전기적 이방성을 나타낸다. 따라서 이 층은 전하흐름에 장벽역할을 하게 되며 장시간 작동후에 소결체내에 미세한 균열이 발생하게 된다. 또한 방향에 따른 열팽창계수의 차이는 기계적 강도를 약화시키는 요인이 된다.

이러한 단점을 보완할 수 있는 초이온 전도체로서 Hong 등에 의해 소개된 NASICON(Na super ionic conductor)이 주목을 받고 있다. NASICON은 ZrO_6 팔면체, PO_4 사면체, SiO_4 사면체가 서로 모서리를 공유하여 3차원적인 골격구조를 형성하고 $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$)의 일반식을 갖는 고용체이다.^{6,7)} 한편 이 고용체의 미세구조 및 물리적특성을 향상시키고자 이들 조성식으로 부터 일정한 성분(특히 ZrO_2)이 가감된 조성을 von Alpen 연구팀, H. Kohler 연구팀, 그리고 S. Fujitsu 연구팀들이 제안하여 관심을 모으고 있다.⁸⁻¹⁰⁾ NASICON은 β -알루미나와 달리 이방성이 없는 3차원적인 전기전도성을 가지며 소결온도도 낮고, 전기전도성은 특정한 온도에서 β -알루미나와 비슷하다고 알려져 있다.^{11,12)} 그러나 NASICON 상생성, 소결조건에 따른 소결성, 그리고 전기적특성의 변화관계에 대한 연구는 매우 제한적으로 행해져오고 있는 실정이다.¹³⁻¹⁵⁾

본 연구에서는 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 와 $\text{Na}_{3-2x}\text{Zr}_{1.5}\text{Si}_{2+2x}\text{P}_{0.5}\text{O}_{10.5}$ 조성을 갖는 NASICON 화합물을 고상반응법에 의하여 제조시 열처리온도와 시간이 상생성, 소결특성, 그리고 전기적특성 등에 미치는 영향을 고찰하였다. 본 논문에서는 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ 와 $\text{Na}_{3-2x}\text{Zr}_{1.5}\text{Si}_{2+2x}\text{P}_{0.5}\text{O}_{10.5}$ 조성을 각각 H-조성 A-조성으로 간략히 표현한다. 전기적특성은 복소소임피던스분석을 이용하였다. Na^+ 이온의 이동손실(migration loss)은 수MHz에서 관측되어, 이 이하의 주파수영역에서 나타나는, 주파수변화에 무관한 전도도, 즉 직류전도도로 부터 해당 측정온도에서의 이온전도도를 구하였다.^{19,20)} 300°C 이하의 여러 온도로 부터 얻은 이들 전도도의 값으로 부터 전도장벽의 크기를 구하였으며, 이를 다른 초이온전도체의 전기적특성들과 비교 분석하였다.

2. 실험방법

요약회지

2.1. 분말합성 및 소결체제조

출발원료로 Na_2CO_3 (Aldrich Chemical Co., 99%), $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Kanto Chemical Co., Extra pure), ZrO_2 (Aldrich Chemical Co., 99%), SiO_2 (Hayashi Chemical Co., Guaranteed reagent)를 사용하여 120°C에서 12시간 동안 건조시킨 후 H-조성과 A-조성에 맞추어 칭량하였다. 조성식에 맞추어 칭량된 분말들을 폴리에틸렌 통, 지르코니아 볼, 그리고 에탄올을 이용하여 혼합하였다. 혼합시간은 2시간이었으며, 혼합 후 80°C에서 건조하였다.

H-조성과 A-조성의 분말을 1000°-1250°C의 온도범위에서 일정시간 동안 열처리한 후 X-선 회절분석을 통하여 분말내의 상생성을 고찰하였다. 이러한 상생성에 관한 고찰로 부터, 소결체 제조를 위한 하소조건을 결정하였다. 본 실험에서 확인한 최적의 NASICON 상생성 조건은 1150°C(H-조성)와 1250°C(A-조성)에서 10시간이었다. 열처리된 분말을 알루미나 유발에서 분쇄한 후 에탄올과 지르코니아 볼을 이용하여 30시간 동안 볼밀링하였으며, 건조된 분말을 1,000 kg/cm² 압력을 이용하여 일축방향 가압성형을 하여 직경 10 mm, 높이 4 mm 정도의 성형체를 제작하였다.

소결체 제조시 소결온도의 영향을 조사하고자, 성형된 시편을 백금호일 위에 놓은 다음, 1160°-1360°C의 온도범위에서 1시간 동안 유지하여 열처리온도에 따른 소결체의 밀도변화를 고찰하였다. 소결체 제조시 소결기구에 관한 이해를 얻고자, H-조성 시편을 1280°C에서 1-16시간 동안, A-조성 시편은 1300°C에서 0.5-4시간 동안 각각 열처리하였다. 이때 승온속도 및 냉각속도는 5°C/min 이었다.

2.2. 물성분석

소결체의 밀도는 아르키메데스 원리를 이용하여 측정하였다. 하소된 분말의 NASICON 상의 생성 및 미반응 물질의 존재여부와 소결체 내에 존재하는 상을 조사하기 위하여 X-선 회절분석을 하였다. 사용한 기기는 Philips사 model ADP 1700 이었다. Ni filter를 거친 Cu K 선을 이용하여 10°≤2θ≤40°의 회절각도 범위에서 측정하였으며, X-선 발생을 위한 가속전압은 30 kV였다. 소결체의 미세구조를 관찰하기 위하여, 소결체를 #100, #400, #800, #1200 연마지에 순서대로 연마한 다음 1 μm Al_2O_3 분말을 이용하여 최종 연마하였다. 연마된 시편을 Au 코팅한 후 주사 전자현미경(SEM, Akashi DS-130)을 이용하여 미세구조를 관찰하였다. 전기적 특성을 측정하기 위하여 소결체 표면을 Al_2O_3 와 다이아몬드 연마분말을 이용하여 연마하였으며, 은전극을 양표면에 칠하여 열처리하였다.

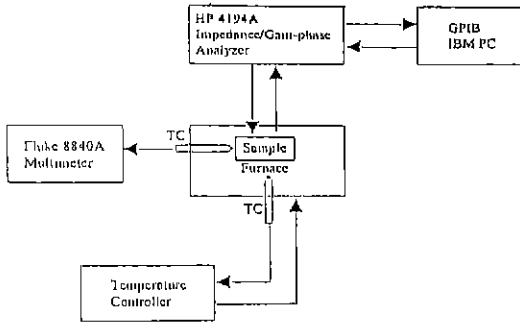


Fig. 1. Schematic diagram of the complex impedance analysis system.

Fig. 1은 측정시스템을 개략적으로 보여주고 있다. 전기전도도는 복소임피던스 분석기 (HP 4194A)를 이용하여, 4 MHz 이하의 주파수범위에서, 상온으로부터 300°C 사이의 온도범위에서 측정하였다. 측정시 질소가스를 측정노의 내부로 흘려주었으며, 측정온도를 파악하고자 K-type 열전대를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. NASICON 상생성

Fig. 2a는 H-조성의 분말을 1050°-1200°C의 온도범위에서 열처리한 후 이들 분말들로 부터 얻은 X-선 회절결과를 나타낸 것이다. 1050°C에서 NASICON 결정상과 상당량의 미반응 ZrO_2 가 존재하였다. ZrO_2 는 열처리 온도가 증가함에 따라 감소하여 1150°C 이상의 온도에서는 미량으로 존재하였으며, 이 이상의 온도에서는 온도에 따른 변화가 거의 없었다. 반면에 NASICON 결정상은 1050°C-1250°C 결과와 비교하여 급격하게 증가하였으며, 1150°C이상의 온도에서는 거의 변화없었다. Fig. 2b는 1050°-1250°C 온도범위에서 열처리한 A-조성의 분말들로부터 기록된 XRD 결과이다. A-조성의 분말들은 주어진 열처리 온도범위 내에서 온도의 증가에 따라 지속적으로 미반응 ZrO_2 양의 감소와 NASICON 결정상 양의 증가를 나타내었다. 즉 1050°-1250°C 온도범위에서 NASICON 결정상과 미반응 ZrO_2 들이 혼재하였으며, 온도증가에 따라서 NASICON 결정상의 결정성이 향상되고 ZrO_2 의 양이 감소하였다.

Fig. 3은 1050°-1250°C 온도범위에서 열처리한 분말로 부터 성형체를 만든 후, 이들 성형체를 동일하게 1260°C에서 1시간 동안 열처리한 시편들의 결보기 밀도를 나타낸 것이다. 분말 열처리 온도의 증가에 따라 H-조성 시편의 밀도는 1150°C 까지 그리고 A-조성 시편의 밀도는 1250°C 까지 각각 증가하였다. 이는 Fig. 2에서

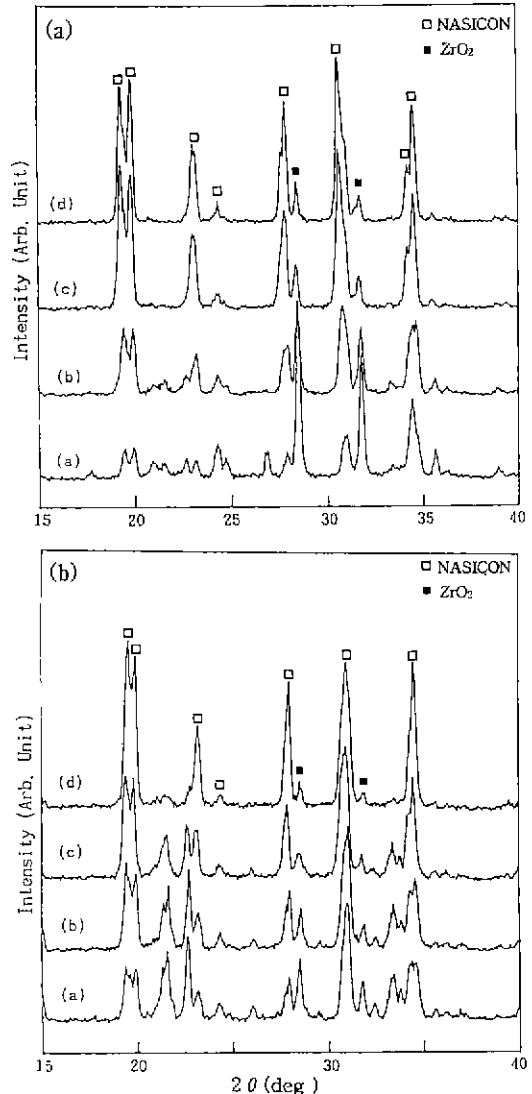


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the powders with NASICON compositions heat-treated at following temperatures for 10 hours.

- (a) H-type composition : (a) 1050°C (b) 1100°C (c) 1150°C and (d) 1200°C,
 (b) A-type composition : (a) 1100°C (b) 1150°C (c) 1200°C and (d) 1250°C.

보인 X-선 회절결과 및 열분석결과²¹⁾로 부터 얻은 NASICON 상생성의 온도 의존성과 관계가 있음을 알 수 있다. 즉, H-조성의 경우, NASICON 결정상의 양이 1150°C 이상에서는 온도와 무관하게 일정하다. 따라서 표면에너지 감소에 따른 치밀화과정에 의하여, 1150°C 이상에서는 H-조성 시편이 온도에 무관하게 일정한 소결특성(밀도)을 보이게 된다. 반면에 A-조성의 경우에

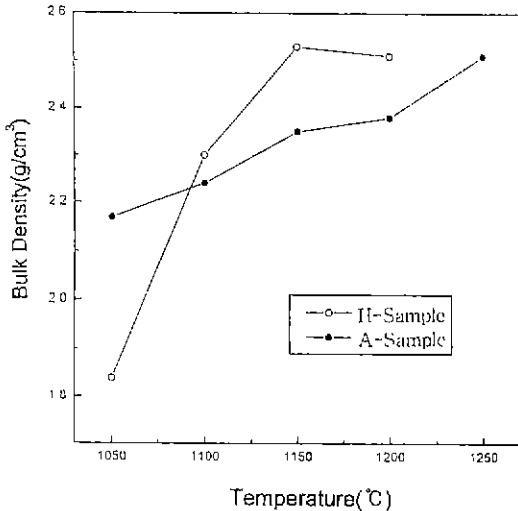


Fig. 3. Bulk density of the samples sintered at 1260°C for 1 hour as a function of calcination temperature. The powders were calcined at each temperature for 10 hours.

는 1250°C 이하의 온도범위에서 온도증가에 따라서 NASICON 결정상의 양이 단조적으로 증가한다. 즉 미반응물질의 존재는 소결구동력 감소를 가져오나 온도가 높아짐에 따라 이의 영향은 점차 감소하게 된다. 따라서 H-조성의 시편과 A-조성의 시편은 각각 1150°C 이하와 1250°C 이하의 온도범위에서 온도증가에 따라 밀도가 증가하게 된다.

한편, 이들 H-조성과 A-조성 시편들에서 조사된 NASICON 상생성온도는 액상합성법(졸-겔법)에 의해 합성된 분말로 부터 얻어진 하소온도와는 상당한 차이를 보이나 이들 조성에 따른 차이는 동일하게 나타남을 알 수 있다. 즉, Kuriakose 등¹³⁾이 발표한 겔분말로 부터 열처리한 결과에 따르면, H-조성의 경우 800°C, A-조성의 경우는 900°C가 적절한 하소온도임이 보고되었으며, 후자의 조성이 전자의 조성에 비해 약 100°C 정도 높은 적정 하소온도를 갖는다. 이는 본 실험에서 두 조성간에 나타나는 적절한 하소온도 차이와 일치한다. 한편 Choy 등¹⁶⁾이 보고한 겔분말로 부터 기록된 열분석 결과에서는 700°C 부근의 온도에서 NASICON 상생성에 상관된 피크가 나타난다. 즉, 이 온도에서 NASICON 상의 생성이 시작되며, 본 연구의 H-조성에서 처럼, 이보다 약 100°C 높은 온도에서 NASICON 결정상의 양이 급격히 증가한다. 이는 본 연구팀에서 행했던 H-조성 분말의 열분석²¹⁾ 및 XRD 결과에서 나타나는 NASICON 상생성 온도(1050°C)와 비교하면 약 350°C 정도 낮은 온도에 해당하며, 적정 하소온도도 동일한 온도차이를 보인

다. 이와 같은 차이는 졸-겔법에 의한 상합성이 분자간의 화학반응에 기인하기 때문으로 여겨진다.

3.2. 소결성

3.2.1. 소결온도의 영향

1150°C와 1250°C에서 각각 하소한 H-조성과 A-조성을 갖는 성형체들의 소결온도에 따른 밀도 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 소결공정은 열에너지에 따른 고상반응이므로 온도의 영향을 고찰하고자 열처리시간을 1시간으로 동일하게 정한 후 각각의 온도에서 나타나는 밀도를 측정하였다. H-조성 시편은 소결온도의 증가에 따라 밀도가 지속적으로 증가하여 1280°C에서 최고값(2.62 g/cm³)을 나타내었다. 반면에 A-조성의 시편들은 소결온도의 증가에 따라 밀도가 증가하여 1320°C에서 최고값(3.0 g/cm³)을 나타내었다. 또한 H-조성과 A-조성의 시편은 각각 1300°C와 1360°C에서 심한 용융현상을 보였다. NASICON 화합물의 최대 밀도가 나타나는 온도 및 용융온도는 구성하고 있는 조성에 따라 다르며, 인(P) 성분이 적을수록(Si 성분이 많을수록) 높은 온도가 필요하리라 여겨진다.¹²⁾ 따라서 본 실험에서 A-조성 시편이 H-조성 시편 보다 최대 밀도를 나타내는 소결온도와 용융온도가 높게 나타난 것은 A-조성이 H-조성 보다 인 성분이 적기 때문인 것으로 여겨진다.

3.2.2. 소결시간의 영향

소결체 제조시 소결기구에 대한 이해를 얻고자, 소결시간에 따른 밀도 변화를 측정하였다. H-조성은 1280°C, A-조성은 1300°C에서 일정시간 동안 각각 열처리하여 소결시간에 따른 밀도의 변화를 Fig. 5에 나타내

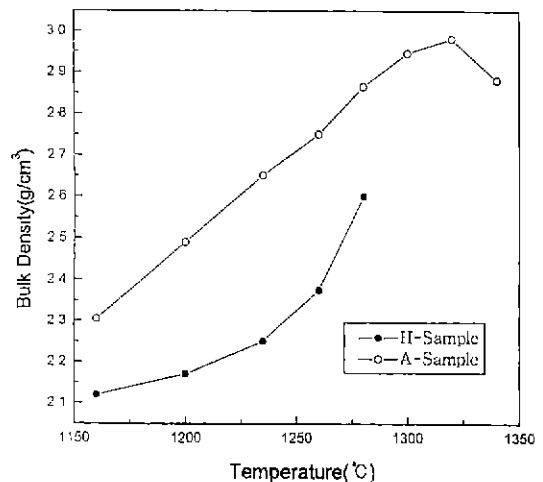


Fig. 4. Bulk density of the samples as a function of sintering temperature. The samples were sintered at each temperature for 1 hour.

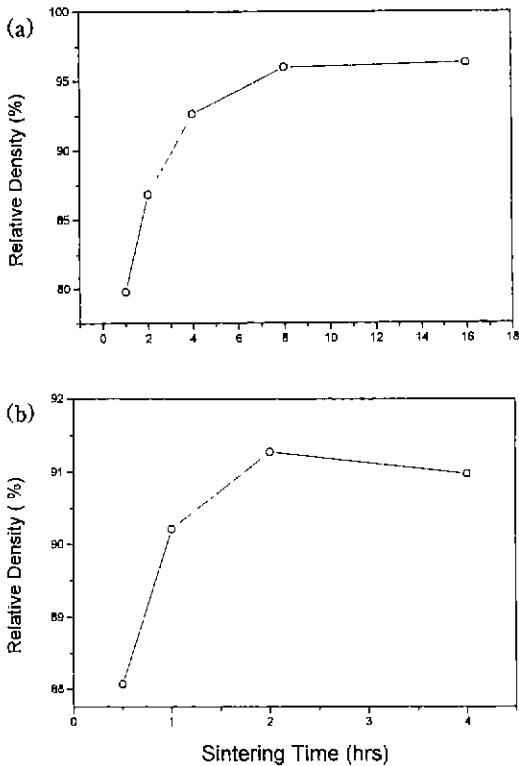


Fig. 5. Relative density of the samples as a function of sintering time. The samples with (a) H-type composition and (b) A-type composition were sintered at 1280°C and 1300°C, respectively.

었다. H-조성 시편의 밀도는, 열처리시간이 증가함에 따라 증가하여, 8시간 소결했을 때 최대값(상대밀도: 96%)을 나타내었으며, 그 이상의 열처리 시간에서는 밀도의 변화가 거의 없었다. A-조성 시편의 경우 열처리시간이 증가함에 따라 밀도는 증가하여 소결시간이 2시간 일때 최대값(상대밀도: 91%)을 나타내었다. A-조성의 시편이 H-조성의 시편에 비하여 빨리 치밀화가 이루어지며, 최대밀도는 작음을 나타낸다.

Fig. 6은 H- 및 A-조성을 갖는 NASICON 소결체의 시편으로부터 얻은 SEM사진이며, ZrO_2 상, NASICON 결정상, 그리고 유리상 등이 각각 밝은 콘트라스트(M), 밝은 회색 콘트라스트(N), 그리고 어두운 회색 콘트라스트(G)를 보여준다. 이는 고상 내에 일정량의 유리상이 존재하며, H-조성 소결체의 SEM 사진과의 비교에서, A-조성의 화합물이 더 많은 유리상을 포함하는 것으로 관측되며 이는 다른 연구팀의 보고와 일치한다.¹³⁾

NASICON 화합물의 조성에 상관된 $Na_2O-ZrO_2-SiO_2-P_2O_5$ 계의 상평형도에서 2 상 또는 3 상 사이에서 나타

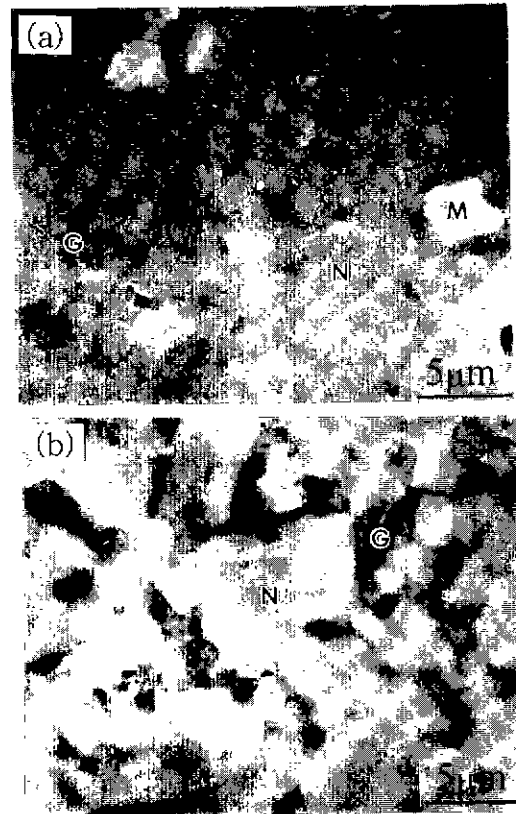


Fig. 6. SEM photographs (a) and (b) were obtained from NASICON compounds with H-type and A-type composition, respectively. Sintering conditions for samples (a) and (b) were 1280°C 8 hours and 1300°C 1 hour, respectively. Letters M, N, and G indicate ZrO_2 , crystalline NASICON, and glass phases, respectively.

나는 eutectic 반응에 의해서 900°C-1200°C의 온도범위에서 액상이 발생할 수 있으며²²⁾, 이 유리상은 상평형도에서의 liquidus line에 해당하는 액상조성을 갖게 된다. 본 실험의 하소과정에서 A-조성의 분말로부터는 흔히 "단단한 분말 케이크"라 불리는 덩어리가 많이 발생하였으며, 반면에 H-조성의 분말에서는 이의 양이 매우 미미하였다. 이는 4 종류 산화물 혼합체인 출발조성에서, H-조성에 비하여, 상대적으로 ZrO_2 양이 결핍된 A-조성에서는 하소과정에서 분말의 불균질성에 기인하여 잠정적으로 특정한 조성의 액상이 많이 발생하고, 이들은 분말의 소결성 및 NASICON으로의 상전이를 촉진시켰으리라 여겨진다. 한편 하소분말의 성형체로부터 제조된 소결체 내에서도 열처리과정에서 이들에 의하여 액상이 생성되었으리라 추정된다. 액상내에는 유리상을 형성시키는 산화물들이 많아지고 냉각과정에서 이들 조성이

추가 되는 유리상을 남기게 된다. 이 유리상의 양은 H-조성 소결체에서는 매우 미미하나, A-조성 소결체 경우는 상당량이 생성되며, 결과적으로 SEM 사진에서 관측되는 두 조성간의 상분포 차이를 나타내는 것으로 여겨진다. 본 실험에서 관측된 소결시간에 따른 소결밀도의 변화를 보면, A-조성의 시편은 액상소결이 추가 되고 반면에 H-조성의 경우는 고상반응에 의하여 치밀화가 이루어지는 것으로 여겨진다. 특히 H-조성의 시편은, A-조성의 시편에 비하여, 고상 내에 유리상의 양이 매우 적고 NASICON 결정상 및 ZrO_2 이차상의 양이 많다. 이러한 상분포는 소결시 치밀화속도를 낮게하여 H-조성의 시편이 상대적으로 긴 소결시간이 필요하게 되며, 반면에 높은 밀도를 갖게한다. 이러한 소결체의 상분포 차이는 조성에 따른 소결체들 간에 나타나는 전기적특성 차이의 요인으로 작용하게 된다.

3.3. 전기적특성

복소임피던스 측정을 이용하여 NASICON 소결체의 전기적 특성을 고찰하였으며, 본 실험의 시편들로 부터 관측된 주파수에 따른 전기전도도에 관한 그래프를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7은 1280°C에서 8시간 소결한 H-조성 소결체를 40°C에서 유지하면서 100 Hz-4 MHz의 주파수 범위에서 측정된 전기전도도를 나타내고 있다. 300 Hz 부근의 주파수 영역에서 전극편극 현상이, 2 MHz 부근의 주파수 영역에서 벌크전도 이완이 각각 발생함을 보인다. 이들 사이의 주파수영역에서 비교적 평탄한 전도도를 보이며 이 부분이 NASICON 화합물에서의 Na^+ 이온의 이온전도도에 해당하는 값을 나타내고 있다.^{19,20)} Fig. 8a는 1260°C 1시간, 1280°C 1-16시간의 소결조건 하에서 제조된 H-조성 소결체들로 부터 기록된 전도도의 크기를 측정온도(상온-300°C)에 관하여 도

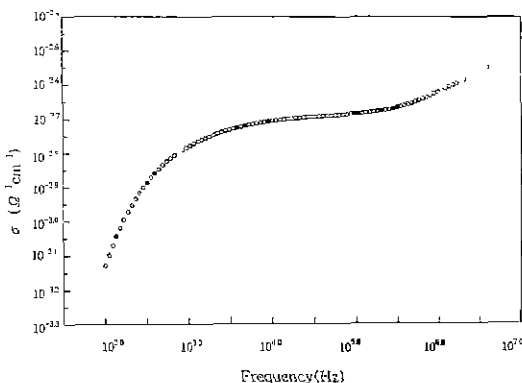


Fig. 7. Electrical conductivities for a NASICON compound with H-type composition sintered at 1280°C for 8 hours.

시한 결과이며, Fig. 8b는 1300°C 0.5-4시간의 소결조건 하에서 제조된 A-조성 소결체들로 부터 동일한 측정온도 범위에서 기록된 전도도의 크기이다. 이온전도도의 온도 의존성을 고려하여⁴⁾ $\log\sigma T$ vs. $1/T$ 그래프에서의 기울기에 의하여 이온전도장벽의 크기를 구하였다. 두 조성의 모든 시편에서 200°C 부근에서 전도장벽의 크기에 변화가 발생함을 보이고 있다. 이는 monoclinic (공간군: C2/c) / rhombohedral (공간군: R3c) NASICON 상 전이에 기인하며, 이러한 구조의 변화에 따른 전도장벽 크기의 변화가 뚜렷하게 보인다. 전이점 이하의 monoclinic 계에서 전도장벽의 크기는 0.16-0.20 eV 이며, 전이점 이상의 rhombohedral 계에서 전도장벽의 크기는 0.07 eV이다. 전도장벽의 크기는 전이점으로 여겨지는 온도의 상하영역에서 뚜렷하게 다르게 나타나며, 이는 최근의 일부 연구팀에서 이 전이에 대하여 제기한 2nd-order 유형과는 뚜렷한 대조를 보인다.²³⁻²⁵⁾

140°C-300°C 측정온도 범위내에서, H-조성의 시편(1280°C, 8 시간 소결조건)이 A-조성의 시편(1300°C, 4 시간 소결조건)에 비하여 전도도가 높으며, 140°C 이하의 온도에서는 동일한 시편들에서 A-조성의 시편들이 H-조성의 시편들 보다 전도도가 높음을 알 수 있다. 이는 소결체 내에서 액상의 존재에 기인하는 것으로 여겨질 수 있으며, 온도의 증가에 따라서 액상영역에서의 이온이동도가 낮아짐을 고려할 수 있다. Fig. 8a에서는 1280°C에서 4-16 시간 동안 소결한 시편들은 거의 동일한 전기전도도를 보이고 있으며, 이들과 소결성에서 상당한 차이를 나타낸 1280°C 1시간, 1260°C 1시간 소결 조건에서 준비된 시편은 이들보다 낮은 전도도를 보이고 있다. 한편 이들 시편들이 나타내는 전도장벽의 크기는 거의 동일함을 보이는데 이는 이들 시편 내의 NASICON 결정상의 결정성은 거의 동일함에 기인한 것으로 여겨진다. H-조성의 시편에서 최고 전도도의 크기는 $0.45 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 이며 전도장벽의 크기는 저온부와 고온부에서 각각 0.20 eV와 0.07 eV이다. 이 값들은 Goode-nough 등⁹⁾이 보고한 전도장벽의 크기(0.24-0.32 eV) 보다 작은 전도장벽을, 최대 전도도($0.2 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$) 보다 큰 최대 전도도를 보인다. 본 연구에서 얻은 전기적특성은 NASICON 상생성과 소결성의 적정화과정에 의해 매우 양호한 소결 및 결정성의 조건하에서 얻은 결과로서, Table 1에 나타낸 다른 연구팀의 결과와의 단순비교에서 우수한 전기적특성으로 여겨진다. 이들 연구팀들이 측정된 소결체의 소결성 또는 NASICON 결정성 등에 관한 자세한 사항들은 보고되어 있지 않다. A-조성 소결체에서 최고전도도의 크기는 $0.22 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 로서 H-조성의 최고전도도의 반 정도이다. A-조성 시편에서는 1300°C에서 0.5시간 소결한 시편이 같은 조성의 다른

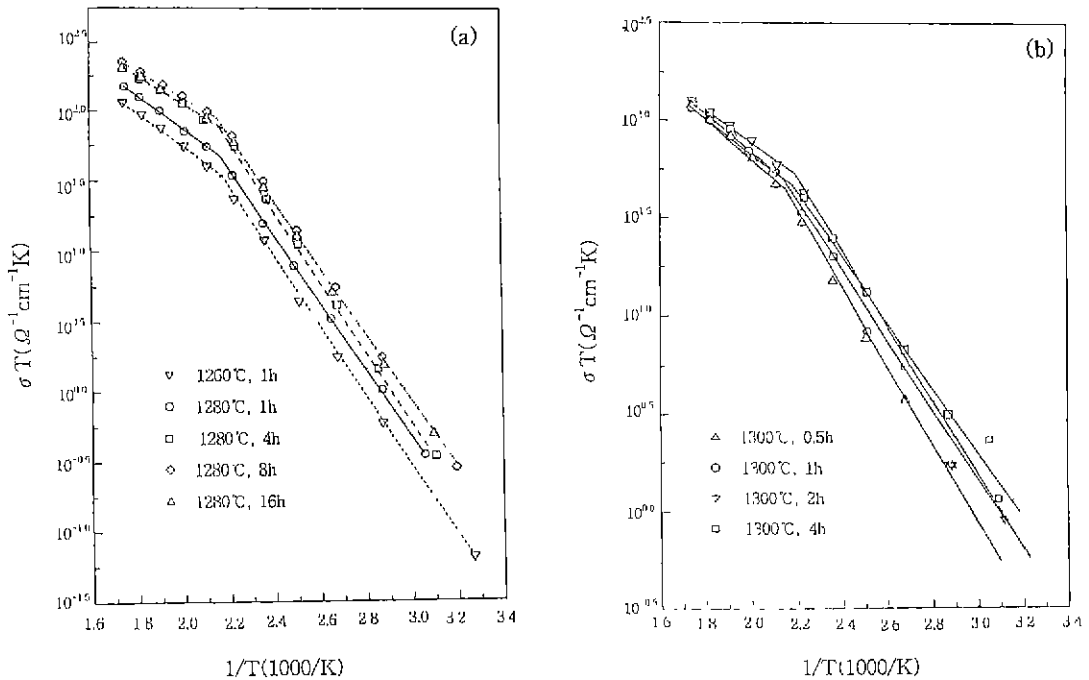


Fig. 8. σT vs. $1000/T$ for the NASICON compounds. (a) H-type composition (b) A-type composition.

Table 1. Ionic Conductivities of Superionic Conductors

Specimen	$\sigma(\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1})$ at 300°C	E(eV)	Reference
single crystal β -alumina	0.213	0.13	4
polycrystalline β -alumina	0.08	0.25	4
polycrystalline β'' -alumina	0.2-0.4	0.16-0.22	4
polycrystalline $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$	$0.2-5.4 \times 10^{-4}$ ($x=0.4$ to 2.8)	$(0.24-0.32)^*$	6
$\text{Na}_2\text{O-Ga}_2\text{O}_3$ (Na β -gallate)	0.03	0.27 [~]	26
polycrystalline $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{PSi}_2\text{O}_{12}$	0.45	0.07^* (0.20) ^{*c}	present data
polycrystalline $\text{Na}_{3.2}\text{Zr}_{1.3}\text{Si}_{2.2}\text{P}_{0.8}\text{O}_{10.5}$	0.22	$(0.07-0.09)^*$ ($0.16-0.18$) ^{**}	present data

*The energy barriers were measured at $\sim 300^\circ\text{C}$.

**The energy barriers were measured in a temperature range from room temperature to 200°C .

시편에 비하여 200°C 이하에서 비교적 낮은 전도도를 보이고 있다. 그러나 이들 A-조성 소결체들은 소결시간에 따른 밀도의 차이가 H-조성의 경우와 비교하여 작은 편으로서 전기전도도의 차이가 이들 소결시간에 따라서 크게 나타나지는 않는다.

4. 결 론

열처리 온도와 시간이 $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ (H-조성)와 $\text{Na}_{3.2}\text{Zr}_{1.3}\text{Si}_{2.2}\text{P}_{0.8}\text{O}_{10.5}$ (A-조성) NASICON 화합물의 상생성, 소결성 및 전기적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

NASICON 상생성과 소결성에 미치는 열처리 온도와 시간의 영향으로 부터 시편들의 하소 및 소결양태를 조사하였다. H-조성 화합물의 최대 소결밀도는 이론밀도의 96%에 해당하는 3.15 g/cm^3 를 나타냈으며, A-조성의 시편보다 높은 소결밀도를 보였다. A-조성 화합물은, H-조성에 비하여, 열처리과정에서 많은 액상이 발생하여 액상소결이 추가되는 치밀화가 이루어지며, 소결밀도는 낮다.

수 MHz 이하의 주파수영역에서 복소임피던스 분석을 통하여 이온전도도를 측정하였다. NASICON 결정상과 유리상의 혼합체인 소결체에서 유리상은 140°C 이상

의 온도에서 이온의 이동도를 감소시키는 역할을 하며, 이 온도 이상에서는 H-조성시편의 전도도가 A-조성 시편보다 높게 나타났다. 최대전도도는 $0.45 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 이며, 전이온도 이하와 이상의 온도범위에서 전도장벽의 크기는 0.16-0.20 eV와 0.07-0.09 eV이다. 모든 시편으로 부터 200°C 부근에서 전도장벽의 변화가 매우 뚜렷하게 관측되었으며, 이는 NASICON 결정상의 전이가 1st-order 형에 속함을 의미한다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 인하대학교 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J. L. Sudworth, "The Cell," pp 5-18 in *The Sodium Sulfur Battery*, Edited by J. L. Sudworth and A. R. Tilley, Chapman and Hall, New York, 1985.
2. J. B. Goodenough, "Skeleton Structure," pp 393-415 in *Solid Electrolytes*. Edited by Paul Hagenmuller and W. Van Gool, Academic Press, New York, 1978.
3. P. Vashishita, J. N. Mundy and G. P. Shenoy, "Fast Ion Transport in Solid," Elsevier, New York, 1979.
4. P. T. Mosely, "The Solid Electrolyte - Properties and Characteristics," pp 19-77 in *The Sodium Sulfur Battery*, Edited by J. L. Sudworth and A. R. Tilley, Chapman and Hall, New York, 1985.
5. S. Yamaguchi and A. Imai, "Review on Sodium Ion Conductors and Their Applications," *Ceram. Jpn.*, **27**(2), 122-127 (1992).
6. J. B. Goodnough, H. Y-P Hong and J. A. Kafalas, "Fast Na^+ Ion Transport in Skeleton Structure," *Mat. Res. Bull.*, **11**, 203-220 (1976)
7. H. Y-P. Hong, "Crystal Structure 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).
8. U. von Alpen, M. F. Bell and H. H. Hofer, "Compositional Dependence of the Electrochemical and Structural Parameters in the Nasicon System ($\text{Na}_{1-x}\text{Si}_x\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$)," *Solid State Ion.* **3/4**, 215-218 (1981).
9. 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).
10. S. Fujitsu, M. Nagai and T. Kanazawa and I. Yasui, "Conduction Paths in Sintered Ionic Conductive Material $\text{Na}_{1-x}\text{Y}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$," *Mat. Res. Bull.*, **16**, 1299-1309 (1981).
11. B. J. McEntire, G. R. Miller and R. S. Gordon, "Sintering of Polycrystalline Ionic Conductors: β - Al_2O_3 and Nasicon," pp 517-524 in *Sintering Process*, Edited by G. C. Kuczynski, Plenum Press, New York, 1980.
12. B. J. McEntire, R. A. Bartlett, G. R. Miller and R. S. Gordon, "Effect of Recomposition on the Densification and Properties of Nasicon Ceramic Electrolytes," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(10), 738-742 (1983).
13. A. K. Kuriakose, T. A. Wheat, A. Ahmad and J. Di-rocco, "Synthesis, Sintering and Microstructure of Nasicons," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(3), 179-183 (1984).
14. Ph. Colomban, "Orientational Disorder Glass/ Crystal Transition and Superionic Conductivity in Nasicon," *Solid State Ion.*, **21**, 97-115 (1986).
15. K. D. Kreuer, H. Kohler, U. Warbus and H. Schulz, "Nasicon Solid Electrolytes, Part III," *Mat. Res. Bull.*, **21**, 149-159 (1986).
16. W. Wang, D. Li and J. Zhao, "Solid Phase Synthesis and Characterization of $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ System," *Solid State Ion.*, **51**, 97-100 (1992).
17. N. -H. Cho, Hee-Bok Kang and Y. H. Kim, "Phase Distribution, Microstructure and Electrical Characteristics of NASICON Compounds," *The Korean Journal of Ceramics*, **1**(4), 179-184 (1995).
18. J. -H. Choy, Y. -S Han, Y. -H. Kim and K. -S. Suh, "Physico-Chemical Characterization of $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ fine Powders Prepared by Sol-Gel Method Using Citrates," *Jpn J Appl. Phys.*, **32**, 1154-1159 (1993)
19. I. M. Hodge, M. D. Ingram and A. R. West, "Ionic Conductivity of Li_4SiO_4 , Li_4GeO_4 , and Their Solid Solutions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 360-366 (1976).
20. R. J. Grant, I. M. Hodge, M. D. Ingram and A. R. West, "Migration Losses in Single Crystal Ionic Conductors: Sodium Beta Alumina and LiGaO_2 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 226-229 (1977).
21. N. -H. Cho, Hee-Bok Kang and Y. -H. Kim, "Microstructures and Secondary Phases in the NASICON Compound System," Proc. of the 11th Korea-Japan Seminar on New Ceramics, 435-439 (1994).
22. E. T. Turkdogan and W. R. Maddocks, "Phase Equilibrium Investigation of the $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ Ternary System," *J. Iron Steel*, **172**, 1-15(1952).
23. J. P. Boilot, G. Collin and R. Comes, "Phase Transition in NASICON Compounds," *Solid State Ion*, **5**, 307-310 (1981).
24. U. Warhus, J. Maier and A. Rabenau, "Thermodynamics of NASICON ($\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$)," *J. Solid State Chem.*, **72**, 113-125 (1988).
25. H. Schmid, L. C. DeJonghe and C. Cameron, "Chemical Stability of NASICON," *Solid State Ion.*, **6**, 57-63 (1982).
26. S. Chandra, "Superionic Materials and Structures," pp17-128 in *Superionic Solids Principles and Applications*, North-Holland, 1981.