

## HRTEM을 이용한 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 결정구조 및 Ca 확산과정 연구

이수정, 서원선, 이영호, 이명현, Hiroshi Itahara,\* Toshihiko Tani\*

신뢰성평가분석센터, 요업(세라믹)기술원

\*Toyota Central R&D Lab.

### 1. 서론

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 는 c축 방향으로 번갈아 반복되는 두 단위구조 -  $\text{CoO}_2$ 판과  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$  block - 에 misfit이 존재하는 층상 산화물로서, 높은 열전력과 자기저항력 등의 우수한 물성이 알려지면서 열전재료로서의 가능성으로 주목받고 있는 재료이다. 본 연구에서는 고분해능 영상을 분석하여 원자분해능에서 금속이온의 위치를 포함한  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 의 결정구조를 고찰하고, 이를 바탕으로 판상의  $\text{Co}(\text{OH})_2$  분말과  $\text{CaCO}_3$  분말을 반응시켜 RTGG법에 따라 합성한  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  결정의  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$  block내에서의 Ca 이온의 확산과정을 해석하고자 한다.

### 2. 실험방법

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  분말을 합성하기 위해 Co와  $\text{CaCO}_3$ 를 화학량론에 따라 혼합하여  $\text{HNO}_3$ 와 deionized water에서 용해하고  $\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3\text{H}_2\text{O}$ 를 첨가한 후 973-1173K에서 가열하였다. 합성된  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  분말은 pellet으로 성형하여 1193K에서 24시간 공기 중에서 소성시켰다. 한편,  $\text{Co}(\text{OH})_2$  분말을 Tape casting법으로 정방위로 배열시킨 후  $\text{CaCO}_3$ 를 첨가, 소성하여  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 상의 존재를 X-선회절분석으로 확인하였다. 투과전자현미경 시편은 ion milling으로 가공하였으며, 가속전압 400kV의 고분해능 투과전자현미경은 Jeol사 JEM 4010으로, EDS분석을 병행하였다. 고분해능 image simulation에는 MacTempas(Ver. 1.7.8) 프로그램을 사용하였다.

### 3. 결과 및 토의

[110] 방향에서  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$  block의 금속이온, Ca와 Co의 위치를 확인하였다. [110] 방향에서는  $\text{CoO}_2$  판면체판이 밝고 어두운 선으로만 나타나는데, 이는 Co와 O 원자가 동종의 원자들끼리 겹쳐져서 결과적으로 projected potential이 선으로 나타나는 때문이다. [001] 방향에서는,  $\text{Ca}_{32}\text{Co}_{42}\text{O}_{100}$ 에 해당하는 거대 단위포를 그려 전산모사를 실시한 결과 defocus -300 Å, 두께 120 Å의 모사이미지와 잘 일치하였다. 한편, 상대적으로 확산속도가 빠른 측면 확산을 통해 Ca이  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$  block으로 유입됨으로서 distorted NaCl-type의 구조가 완성되어 Ca과 Co의 contrast를 나타내는 것으로 판단된다.

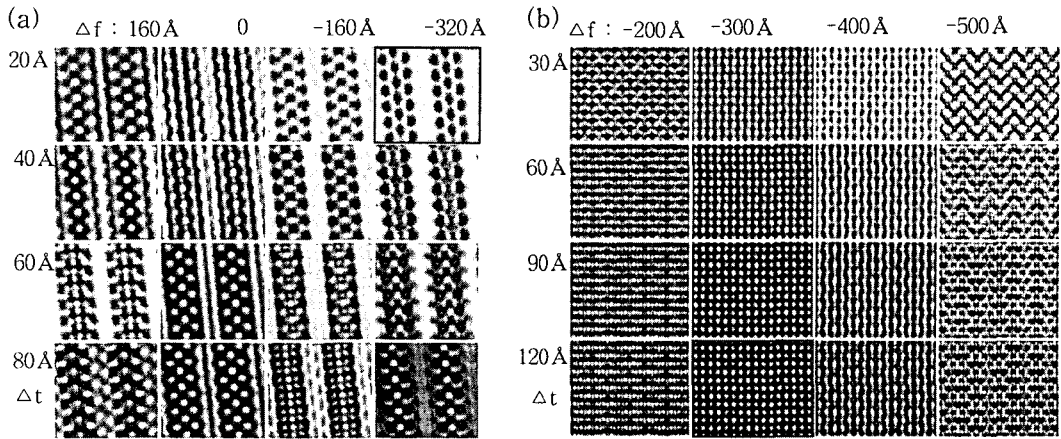


Fig. 1. Calculated HRTEM images for (a) [110] and (b) [001]  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ , depending on various defocus values and specimen thicknesses. Images marked by squares are in the best agreement in the experimental images.

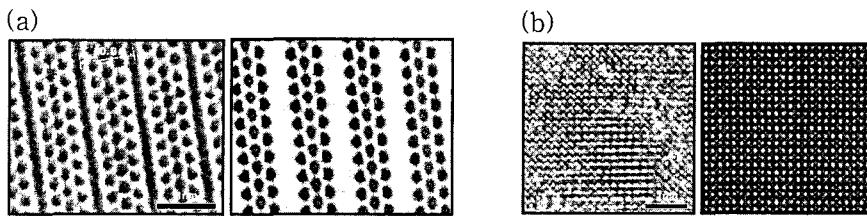


Fig. 2. Simulated HRTEM images at (a) defocus value of  $-320 \text{ \AA}$  and thickness of  $20 \text{ \AA}$  in the [110] direction and (b) defocus value of  $-300 \text{ \AA}$  and thickness of  $120 \text{ \AA}$  are in the best agreement in the experimental images.

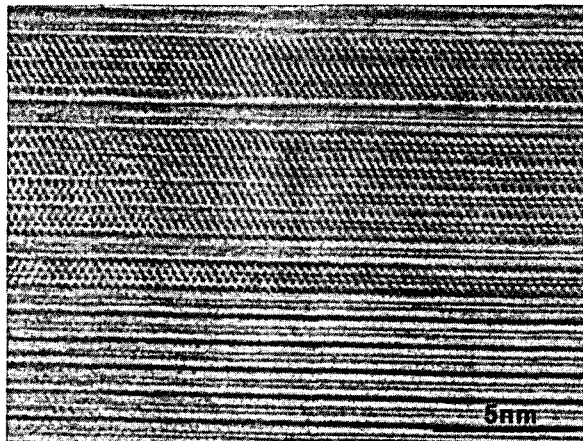


Fig. 3. HRTEM image of a layered Co oxide phase showing the effect of Ca diffusion on the crystal structure.