

## Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 층상나노복합체의 HRTEM연구 HRTEM Study of Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Layered Nano-composite

서원선, 이수정, 이영호, 이명현, 최형석, \*Peixin Zhu, \*Kunihito Koumoto  
Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology  
\*Nagoya University

### 1. 서론

나노 스케일로 재료의 물리적·화학적 성질을 어떻게 제어할까 하는 것이 재료연구자들의 초유의 관심사가 되고 있다. 지난 10년간 많은 층상화합물들이 Exfoliation과 Integration process를 거쳐 신재료로써 새로운 물성의 발현이 활발히 진행되고 있다. 층상무기산화물의 Exfoliation은 intercalation과 이온교환반응 등을 통하여 층사이의 attractive forces를 감소시킴으로써 달성할 수 있다.

층상구조의 p형 NaCoO<sub>2</sub>계 화합물은 전자간의 강한 상관관계를 갖음으로써 우수한 열전 물성을 갖는다고 보고되어 있다. CoO<sup>2</sup>층들은 hole 전도에 기여하고 큰 Seebeck계수를 나타내며 Na<sup>+</sup>층의 non-stoichiometric한 분포로 열전도도가 낮은 우수한 열전 물성을 보이고 있다.

본 연구에서는 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> 나노Sheet를 갖는 나노복합체의 제조 process를 연구하고 그 미세구조를 고분해능 관찰을 통하여 분석하였다.

### 2. 실험

탄산나트륨(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)과 산화코발트(Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 분말을 사용하여 1123K, 20시간 공기 중에서 가열하여 Na<sub>0.7</sub>CoO<sub>2</sub> 분말을 합성하고 그 시료를 상온에서 24시간 0.5M 황산 수용액에서 산화처리한 후 ethylamine 용액에서 교반하였다(Exfoliation 과정). 건조 후에 1173K의 온도로 공기 중에서 소결하여 벌크시료를 얻었다. XRD(RINT, Rigaku Co.), SEM(S-300N, Hitachi Co.), HRTEM(TEM4010, JEOL), EDS(INCA, Oxford)가 구조분석과 미세구조분석에 사용되었다. 투과전자현미경용 시편은 ion milling으로 가공하였으며 고분해능 image simulation에는 MacTempas(ver. 1.7.8) 프로그램을 사용하였다.

### 3. 결과

X선 측정 결과 Exfoliation 후의 시료는 Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> 메인상과 COOH와 Co(OH)<sub>2</sub>의 혼상으로 관찰되었으며 (0001)면의 Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>의 peak shift(16.27°→15.79°)가 관찰되어 층간간격이 팽창되었다고 예측되었다. 또한 Na<sup>+</sup>이온의 감소에 의한 charge balance로 Co<sup>3+</sup>

가  $\text{Co}^{4+}$ 로 산화되었다고 보여졌다. 이것은 EDS의 결과인 Na/Co의 비가 0.7로부터 0.3으로 감소하는 것으로부터 확인할 수 있었다.  $\text{CoOOH}$ 와  $\text{Co(OH)}_2$ 의 crystallite 크기는 Scherrer's 식으로부터 약 4nm로 계산되었다.

Fig. 1에는  $\text{Na}_x\text{CoO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$ 의 나노복합체의 HRTEM image를 나타내었다. 수 nm 크기의  $\text{Co}_3\text{O}_4$  나노복합체가 메인상인  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 에 분포하여 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 2에는  $\text{Na}_x\text{CoO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$  나노복합체 중의  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  부분을 확대한 HRTEM image 및 계산한 image를 나타내었다.

일반적으로  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ 에서는  $\text{CoO}_6$ 층 사이에 Na이온 위치가 random하게 분포되어 있으며 Na이온은 확산되기 쉬워서 [110] 방향에서의 고분해능 관찰은 불가능하였다. 그러나 본 실험에서 HRTEM 관찰이 가능한 것은  $\text{Co}_3\text{O}_4$  나노복합체가 Na이온의 확산을 막아서 HRTEM 분석이 가능하였다고 생각된다. MacTempas를 사용한 image simulation 결과도 관찰한 구조상과 잘 일치하였다.

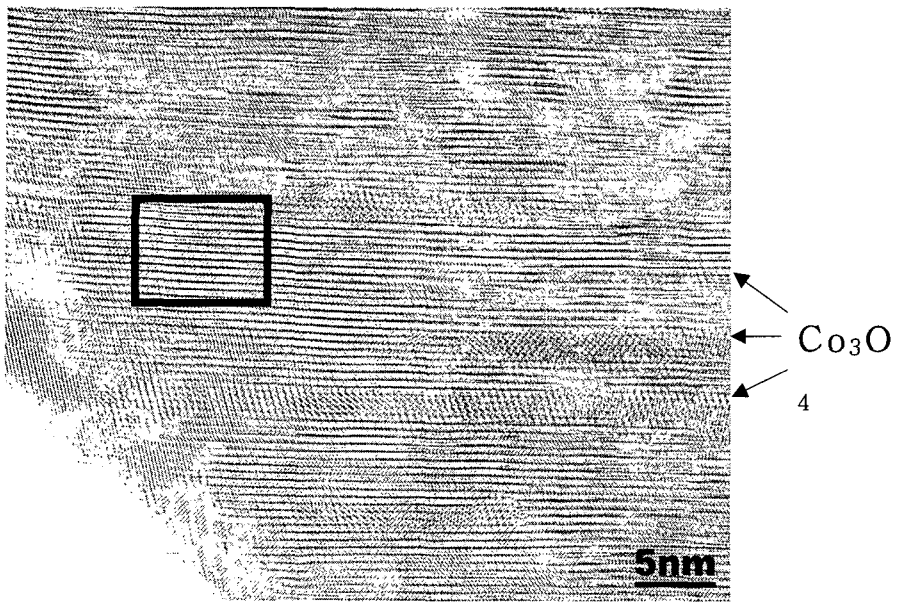


Fig. 1. HRTEM image of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2/\text{Co}_3\text{O}_4$  layered nano-composite

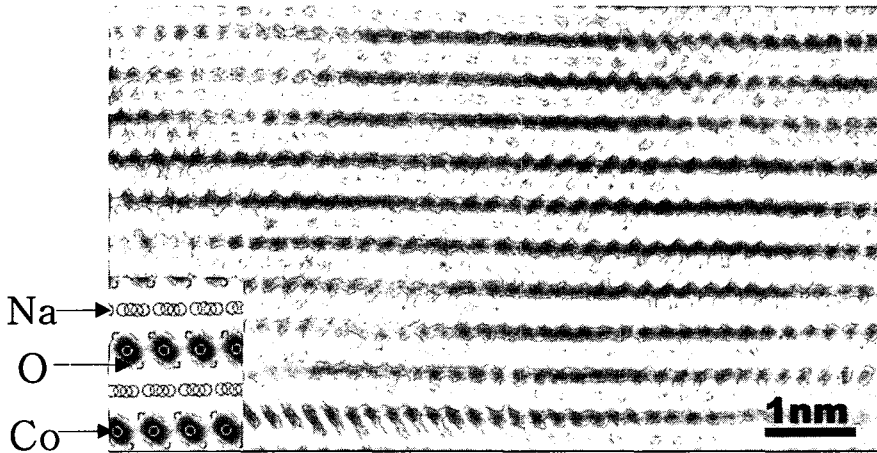


Fig. 2. HRTEM image and calculated image of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  (magnification of box in Fig 1.)