

## 단 신

# 터널구조 산화물 $\text{Na}_{0.80}\text{M}_{0.40}\text{Ti}_{3.60}\text{O}_8$ ( $\text{M}=\text{Ni}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}$ )의 합성 및 이온전도성 연구

朴美蕙 · 辛有柱\*

가톨릭대학교 자연과학부 화학전공

(2000. 6. 16 접수)

## Preparation and Ionic Conductivities of Tunnel-Type Oxides

### $\text{Na}_{0.80}\text{M}_{0.40}\text{Ti}_{3.60}\text{O}_8$ ( $\text{M}=\text{Ni}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}$ )

Mi-Hyae Park and Yu-Ju Shin\*

Chemistry, Catholic University of Natural Science, Kyeonggi 420-743, Korea

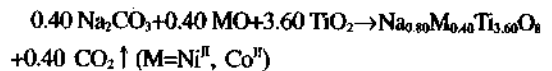
(Received June 16, 2000)

알칼리 금속 산화물  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  ( $\text{M}=\text{전이금속}$ )은 조성에 따라 다양한 구조를 갖는다. 일반적으로  $x > 0.50$  영역에서는 암염구조에서 유도되는 일차원 층상구조( $\alpha$ - $\text{NaFeO}_2$  또는  $\beta$ - $\text{RbScO}_2$ ) 결정화되고<sup>1,2</sup>  $x$ 가 그보다 작은 값일 경우에는 일차원 터널구조를 갖게 된다.<sup>3</sup> 이때, M-자리에  $\text{M}_1^{2+}/\text{M}_2^{4+}$ , 혹은  $\text{M}_1^{3+}/\text{M}_2^{4+}$  이온들이 짝을 이루어 존재하는 경우가 많다. 이들 일차원 구조의 골격은 대부분  $\text{MO}_6$  정팔면체가 서로 모서리 공유와 꼭지점 공유를 통해 서로 연결되어 형성되는데, hollandite,  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$  ( $0.72 \leq x \leq 0.90$ ) 등이 그러한 예이다.<sup>1,2</sup>  $\text{Na}_{0.80}\text{Ti}_4\text{O}_8$ 의 경우도  $\text{TiO}_6$  팔면체 4개가 모서리를 공유하여 단위체를 만들고, 이 단위체들이 같은 평면(ac평면)상에서 꼭지점을 공유하며, b-축 방향으로는 모서리를 공유하여 형성된 페로브스카이트의 변형구조를 띠고 있다<sup>4</sup>(Fig. 1). 이에 따라  $\text{Na}^+$  이온들은 b-축 방향으로 형성된 페로브스카이트 터널내에 존재하게 된다.

한편, 최근에 페로브스카이트 화합물  $\text{La}_{2z-1}\text{Li}_z\text{TiO}_3$  ( $x=0.11$ ) 등이 초이온전도성을 나타내는 것이 보고되었고 관련 화합물에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>7</sup> 그러나  $\text{Na}_{0.80}\text{Ti}_4\text{O}_8$  구조물과 같이 페로브스카이트 터널 구조내의 이온 전도성은 그리 연구가 활발히 수행되지 않은 것으로 생각된다.<sup>8</sup> 본 연구에서는 이러한 1차원 터널 구조를 갖는 새로운 화합물  $\text{Na}_{0.80}\text{M}_{0.40}\text{Ti}_{3.60}\text{O}_8$  ( $\text{M}=\text{Ni}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}$ )을 합성하고 이들의 이온전도 특성을 고찰하였다.

## 실 험

알칼리 터널구조 화합물  $\text{Na}_{0.80}\text{M}_{0.40}\text{Ti}_{3.60}\text{O}_8$  ( $\text{M}=\text{Ni}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}$ )은  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CoO}$ (or  $\text{NiO}$ ),  $\text{TiO}_2$ 를 출발 물질로 하여 고체열반응으로 합성되었으며 반응식은 다음과 같다.



이때,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 는 휘발성임을 고려하여 정량보다 15% 과량으로 사용되었다. 출발물질을 모르타르를 이용하여 잘 섞어서 80 MPa의 압력하에서 직경 13 mm의 디스크형 펠렛으로 성형하였다. 이 후 973 K에서 12시간 동안 가열하고, 최종 반응 온도인 1473 K에서 약 24시간 가열하여 반응을 종료하였다. 모든 반응은  $\text{M}^{2+}$ 에서  $\text{M}^{3+}$ 으로의 산화를 막기 위해 아르곤 분위기에서 수행되었고, 얻어진 생성물은 여분의 나트륨 성분을 제거하기 위해서 메탄올로 씻어주었다.

결정분석을 위해서  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ ) 선원 및 graphite 단색장치가 장착된 독일 SIEMENS사의 D5005 X선 분말 회절기가 사용되었다. 격자상수는 최소자승법에 기초한 컴퓨터 프로그램을 이용하여 결정하였다. 전기 전도도 측정시료는 생성물을 직경 7 mm, 두께 ~2 mm의 펠렛으로 성형한 후 1373 K에서 5시간동안 소결하여 준비하였고 디스크의 양면에 silver paste를 사용하여 전극을 부착시켰다. 시료의 임피던스 스펙트럼은

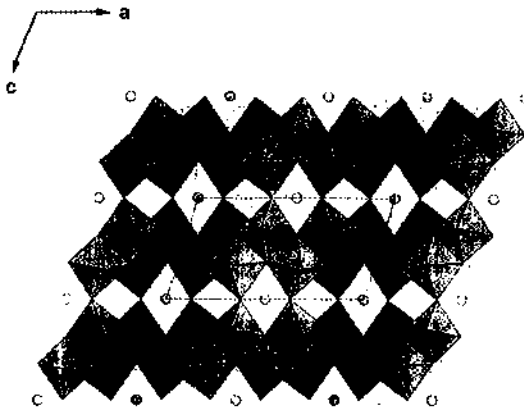


Fig. 1.  $\text{Na}_{0.80}\text{Ti}_{3.60}\text{O}_8$ 의 [010] 투시 구조.  $\text{TiO}_6$  팔면체가 b축방향으로 타일을 형성하며, 그 내부에  $\text{Na}^+$  이온(원)이 자리하고 있다. 열은 회색의 팔면체 및  $\text{Na}^+$  이온은 b축의 앞쪽, 진한 회색은 뒷쪽에 위치한 것을 나타낸다.

HP 4192A LF impedance analyzer를 이용하여 아르곤 분위기 하에서 653K-863K의 온도구간에서 측정하였고 이때 인가된 주파수 영역은 5Hz-13MHz 이었다.

결과 및 고찰

두 시료의 X선 분말 회절 패턴을 Fig. 2에 도시하였다. 모든 회절 피크는 단사정계 격자상수를 적용하여 성공적으로 indexing 할 수 있었으며, 두 시료의 격자상수는 모두  $\text{Na}_{0.80}\text{Ti}_{3.60}\text{O}_8$  (S.G. C2/m,  $a=12.146\text{Å}$ ,  $b=3.862\text{Å}$ ,  $c=6.451\text{Å}$ ,  $\beta=106.85^\circ$ )와 유사한 값을 나타내어 이들이  $\text{Na}_{0.80}\text{Ti}_{3.60}\text{O}_8$ 와 동일한 구조를 띠고 있음을 시사하였다. 격자상수 c는 니켈 화합물이, a와 b는 코발트 함유 화합물이 더 크지만, 전체적인 단위세포 부피는 코발트 함유 화합물이 약간 큰 것으로 나타났다. 이것은 일차적으로  $\text{Co}^{2+}$  (0.745Å: HS)와  $\text{Ni}^{2+}$  (0.69Å)의 이온 반경차이로 설명할 수 있다.<sup>9</sup>

Fig. 3의 (a), (c)는 830 K에서  $\text{Na}_{0.80}\text{M}_{0.40}\text{Ti}_{3.60}\text{O}_8$  ( $M=\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ )가 나타내는 임피던스  $Z^*$ 를 각각 허수부  $Z''$ 와 실수부  $Z'$ 으로 풀린 Cole-Cole diagram이다. 측정 온도영역 내에서의 임피던스 결과는 두 시료 각각 (a), (c)와 유사한 형태를 보였고 반원의 크기는 온도가 증가함에 따라 감소하였다. 코발트 화합물의 Cole-Cole diagram은 하나의 반원으로 해석할 수 없었고, 이는 총 임피던스에 벌크이외의 성분들의 기여분도 있음을 의미한다. Fig. 3(b), (d)는 830 K에서 두 시료의  $Z''$ 와

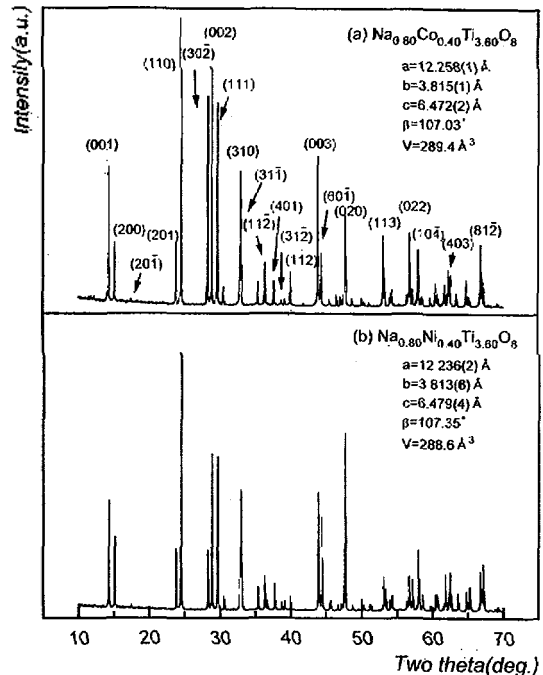


Fig. 2. 분말 X선 회절 패턴. (일부 피크만 라벨을 붙였음) (a)  $\text{Na}_{0.80}\text{Co}_{0.40}\text{Ti}_{3.60}\text{O}_8$  (b)  $\text{Na}_{0.80}\text{Ni}_{0.40}\text{Ti}_{3.60}\text{O}_8$ .

모듈러스의 정상화된 허수부  $M''/M''_{max}$ 을 주파수의 함수로 각각 도시한 것이다. 일반적으로 모듈러스  $M^*$ 는 작은 capacitance 성분에 대해 민감한 함수이기 때문에 허수부  $M''$ 는 시료의 벌크 성분에 대한 정보를 제공하는 것으로 알려져 있다.<sup>10</sup> 코발트 화합물인 경우를 보면 (Fig. 3(b)),  $Z''$ 는 570 kHz 근처에서 최대치를 갖고 (↓ 표시), 저주파 영역인  $10^4$  Hz 근처에서 어깨를 보이며 비대칭적인 모습을 보여준다. 한편,  $M''$ 는  $Z''$ 와 동일한 주파수에서 피크를 나타내는데, 이는 Cole-Cole diagram에서 고주파 영역으로부터 시작하여 570 kHz에서 정점을 갖도록 반원을 그리면 전체 임피던스 성분에서 벌크 성분을 분리할 수 있음을 의미하고, 저주파 영역의 임피던스는 입자 경계, 전극 경계의 편극 등에 의한 것임을 뜻한다.<sup>31</sup> 실제로, 570 kHz 정점을 포함하는 임피던스의 capacitance는  $\sim 10$  pF로 추정되어 이것이 벌크 성분임을 뒷받침하고 있다.<sup>12,13</sup> 이에 따라 코발트 화합물의 경우는 전체 저항치에서 벌크 성분을 따로 분리하여 생각할 수 있었으며, 벌크 저항( $Z_0$ )은 이렇게 작성된 반원이 실수축과 만나는 접점으로 정했다. 전도도  $\sigma$ 는  $\sigma=(1/Z_0)(e/S)$ 의 관계식에 의해 계산되었고, 이때 (e/S)는 시료의 형태와 관계

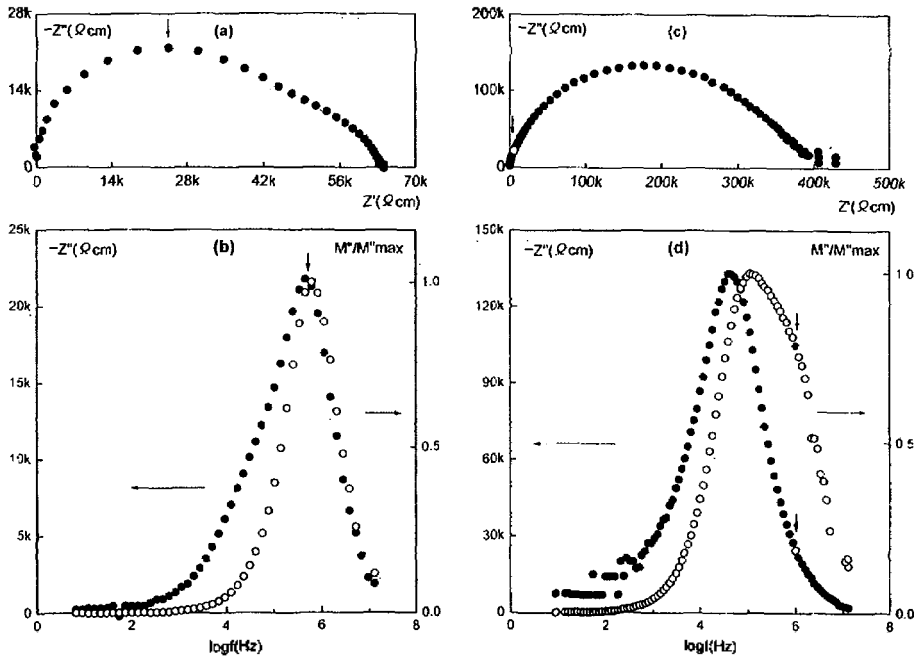


Fig. 3. 830 K에서  $\text{Na}_{0.80}\text{Co}_{0.40}\text{Ti}_{3.60}\text{O}_8$ 과  $\text{Na}_{0.80}\text{Ni}_{0.40}\text{Ti}_{3.60}\text{O}_8$ 의 Cole-Cole diagram (a) (c) 및 정상화된  $M''$ 의 주파수에 대한 플롯 (b) (d). (c)와 (d)에서 벌크 성분의 피크치로 예상되는 위치를  $Z''$ 에서는 흰색 원으로,  $M''/M''_{\text{max}}$ 에서는 검정 원으로 나타내었다.

된 가하학적 요소이다.

반면, 니켈 화합물인 경우, Cole-Cole diagram은 단일 성분을 나타내는 것처럼 보이지만,  $Z''$ 와  $M''/M''_{\text{max}}$ 의 주파수에 대한 거동은 매우 복잡하게 나타났다. 먼저  $Z''$ 는 42 kHz에서 피크치를 보여주고 있으나  $M''$ 의 경우는 117 kHz에서 나타났고, 추가적으로  $10^6$  Hz 근처에서 어깨치(↓표시)를 보이고 있다. 일반적으로 가장 높은 주파수 영역에서 나타나는  $M''$ 의 피크치가 벌크 특성을 나타낸다는 것을 고려하면,<sup>8</sup>  $10^6$  Hz 영역에 벌크 성분의 임피던스가 나타나는 것이 예상되지만,  $Z''$ 의 거동에는 그 영역에서 다른 성분과의 겹침으로 인해서 어깨치 등이 관측되지 않는 것으로 생각된다. 이는 또한 벌크의 임피던스가 상당히 작다는 것을 시사한다. 실제로  $10^6$  Hz 영역의  $Z''$ 값( $\sim 25 \text{ k}\Omega\text{cm}$ )으로부터 약 50-70  $\text{k}\Omega\text{cm}$  정도의 벌크 저항을 추정할 수 있다. 이 값은 코발트 화합물의 경우와 비교가능한 수치이다. 따라서 Cole-Cole diagram상의 전체 저항치 400  $\text{k}\Omega\text{cm}$ 를 일반적인  $(RC)_{\text{벌크}} + (RC)_{\text{전극/전해질}} + (RC)_{\text{전극/전해질}}$ 의 직렬 모형회로로 해석하면,<sup>12,14</sup> 벌크 이외의 두 성분의 저항 기여분이 전체의 80% 이상 차지하는 것으로 생각된다. Fig. 3(d)에서 보이는  $Z''$ 의 피크위치(42 kHz)가 코발트

화합물의 경우((b)의 어깨위치와 대략 일치한다는 사실도 이러한 논의를 뒷받침하고 있다. 그러나 니켈 화합물의 경우는 벌크 성분을 분리할 수 없기 때문에 벌크만의 거동을 더 이상 자세히 논할 수 없었다.

$\text{Na}_{0.80}\text{Co}_{0.40}\text{Ti}_{3.60}\text{O}_8$ 에서 여러 온도 하에서 주파수에 대한  $M''/M''_{\text{max}}$  값을 Fig. 4에 도시하였다.  $M''$ 의 피크 주파수는 온도가 증가함에 따라 높은 주파수 영역으로

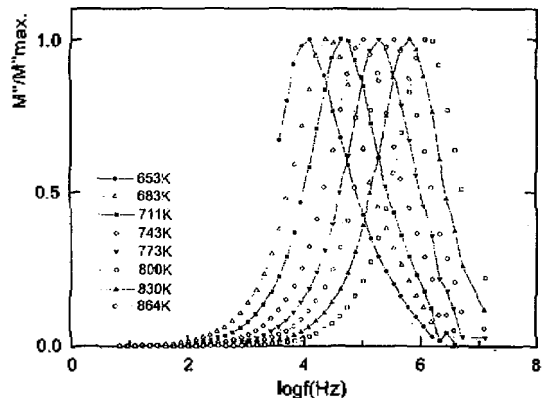


Fig. 4. 653 K-863 K 온도구간에서  $\text{Na}_{0.80}\text{Co}_{0.40}\text{Ti}_{3.60}\text{O}_8$ 의 정상화된  $M''$ 의  $\log(f(\text{Hz}))$ 에 대한 플롯.

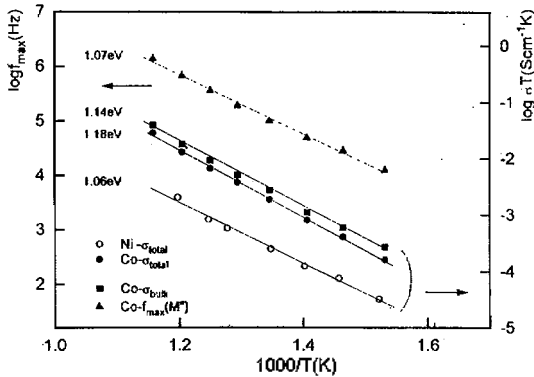


Fig. 5.  $\text{Na}_{0.80}\text{M}_{0.40}\text{Ti}_{3.60}\text{O}_8$  ( $\text{M}=\text{Co}$  or  $\text{Ni}$ )의  $1000/T(\text{K})$ 에 대한  $\log \sigma_T$ 와  $\log f_{\max}(\text{Hz})$  플롯. 코발트 화합물과 니켈 화합물의 전체 이온전도도( $\sigma_{\text{total}}$ )를 도시하였으며, 분리할 수 있었던 코발트 화합물의 벌크 성분 전도도( $\sigma_{\text{bulk}}$ )와 모듈러스 피크의 주파수( $f_{\max}$ )를 온도에 대해 도시하였다.

이동하지만, 그 모양과 최대 값의 반 높이에 있어서의 폭(FWHH)은  $1.38 \pm 0.08$  decades로 대략 일정하였다. Kohlrausch 함수  $\varphi(t) = \exp[-(t/\tau_0)^\beta]$  ( $0 < \beta < 1$ ;  $\tau_0$ =전도도 이완 시간)는 전도도 이완성(conductivity relaxation)의 거동을 나타내는데, Kohlrausch parameter  $\beta$ 는 이완 시간 분포(relaxation time distribution)를 나타낸다.<sup>10,15</sup>  $\beta$ 값은 Debye-peak의 폭(1.14 decades)을 실험적으로 관측된 FWHH로 나눔으로써 얻게 되는데, 이 경우  $0.82 \pm 0.04$ 로 계산되었고, 이 값은 측정 온도 전 영역에서 대략 일정하였는데 이는 이온의 전도 기작(conduction mechanism)이 일정하게 유지되고 있음을 의미한다.

Fig. 5에 코발트와 니켈 함유 화합물의 전체 이온전도도의 열적 거동을  $\sigma = \sigma_0/T \exp(-\Delta E_a/kT)$ 의 아레니우스 관계식으로부터 유도된  $\log \sigma_T$  대  $1000/T$ 로 플롯하였다. 또한, 코발트 화합물의 경우 분리된 벌크 성분의 거동 및 모듈러스 피크주파수의 열적 거동도  $\log f_{\max}(\text{Hz})$  대  $1000/T$ 로 같이 플롯하였다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 모든 전도도와  $\log f_{\max}(\text{Hz})$ 는 Arrhenius-type 거동을 보여주고 있다(상관계수  $r=0.99$ ). 전체 이온전도도는 코발트 화합물이 니켈보다 대략 10배 가량 크게 나타났으나, 이는 앞서 서술한 바와 같이 벌크 전도도의 차이라기보다는 니켈 화합물의 경우 벌크 성분 이외의 저항 기여분이 크기 때문으로 생각된다. 또한 전도도 거동으로부터 구한 활성화 에너지는 모두 1.1-1.2 eV 사이에서 결정되었다. 특히 코발트 화합물에서는

$f_{\max} = f_0 \exp(-\Delta E_a/kT)$ 로부터 구한 활성화 에너지  $\Delta E_a$  (1.07 eV)가  $\Delta E_a(\text{bulk})$  (1.14 eV)와 유사하게 결정되었는데, 이는  $\text{Na}^+$  이온의 전도가 주로 hopping mechanism에 의해 이루어진다는 것을 의미한다.<sup>10,16</sup>

코발트 화합물의 벌크 이온전도도는 830 K에서  $10^{-5} \text{Scm}^{-1}$ 로 이는 유사 조성을 갖는  $\text{Na}_{0.80}\text{Co}_{0.40}\text{Ti}_{3.60}\text{O}_8$  ( $10^{-4} \text{Scm}^{-1}$ ) 보다 작게 나타났고, 활성화 에너지 역시 후자의 경우(0.77 eV)보다 크게 나타났다. 두 화합물 모두 일차원 구조를 갖고, vacancy가 20%로 동일한 것을 고려하면 이러한 차이는 주로  $\text{Na}^+$  이온의 hopping-threshold 반경에 의한 것으로 생각된다. 즉,  $\text{Na}_{0.80}\text{Co}_{0.40}\text{Ti}_{3.60}\text{O}_8$ 는  $\text{Na}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0.72 \leq x \leq 0.90$ )의 구조를 띠고 있어 산소 이온이 이루는 삼각형의 threshold-반경이 비교적 크지만( $\sim 0.9 \text{\AA}$ ),  $\text{Na}_{0.80}\text{Co}_{0.40}\text{Ti}_{3.60}\text{O}_8$ 는 대략 0.5-0.6  $\text{\AA}$  정도로 예상되는데, 이는  $\text{Na}^+$  이온의 반경(1.02  $\text{\AA}$ )에 비해 매우 작기 때문이다.

최근에 보고되는  $\text{Ln}_{0.67}\text{xLi}_{0.33}\text{TiO}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La, Nd, Sm, ...}$ ) 산 화물의 높은 이온 전도성(25  $^\circ\text{C}$ ,  $10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ )은<sup>7,17,18</sup> 페로브스카이트의 골격을 이루는  $[\text{TiO}_3]^{2-}$  'network anion' 내에서  $\text{Ti}^{4+}-\text{O}^{2-}$  간 강한 공유 결합성으로 인해 그 경쟁관계의  $\text{Li}^+-\text{O}^{2-}$  간 높은 이온 결합성을 유도한 결과로도 해석할 수 있다. 따라서  $\text{Na}_{0.80}\text{M}_{0.40}\text{Ti}_{3.60}\text{O}_8$  ( $\text{M}=\text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{3+}$ )은  $\text{Na}^+$  이온 자리에 그 'network anion'은 유지하면서 반경이 작아서 이동이 유리한 리튬, 은 이온 등을 치환하면 보다 높은 이온전도성을 나타낼 것으로 기대되며 현재 본 연구실에서 실험이 수행중에 있다.

본 연구는 가톨릭대학교 연구비(2000-0137)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 인 용 문 헌

1. Delmas, C.; Fouassier, C.; Hagenmuller, P. *Physica*, **1980**, *99B*, 81.
2. Shin, Y. J.; Yi, M. Y. *Solid State Ionics*, **2000**, under publication.
3. Shin, Y. J.; Park, M. H.; Yoon, S. W. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2000**, manuscript submitted.
4. Post, J. E.; von Dreele, R. B.; Buseck, P. R. *Acta crystallogr.*, **1982**, *B28*, 1056.
5. Reid, A. F.; Mumme, W. G. *Acta crystallogr.*, **1968**, *B24*, 625.
6. Andersson, S.; Wadsley, A. D. *Acta crystallogr.*, **1962**,

- 15, 201.
7. Harada, Y.; Harakoso, Y.; Kawai, H.; Kuwano, J. *Solid State Ionics*, **1999**, 121, 245.
  8. Kawai, H.; Kuwano, J. *J. Electrochem. Soc.*, **1994**, 141, L78.
  9. Shannon, R. D. *Acta Crystallogr.*, **1976**, A32, 751.
  10. Mohamed el Omari; Senegas, J.; Reau, J. M. *Solid State Ionics*, **1998**, 107, 281.
  11. Macdonald, J. R. *Impedance Spectroscopy*; John Wiley & Sons: New York, 1987.
  12. Bohnke, O.; Ronchetti, S.; Mazza, O. *Solid State Ionics*, **1999**, 122, 127.
  13. Inaguma, Y.; Matsui, Y.; Shan, Y. J.; Itoh, M.; Nakamura, T. *Solid State Ionics*, **1995**, 79, 91.
  14. Hodge, I. M.; Ingram, M. D.; West, A. R. *J. Electroanal. Chem.*, **1976**, 74, 125.
  15. Howell, F. S.; Bose, R. A.; Macedo, P. B.; Moynihan, C. T. *J. Phys. Chem.*, **1974**, 78, 639.
  16. Chowdari, B. V. R.; Gopalakrishnan, R. *Solid State Ionics*, **1987**, 23, 225.
  17. Inaguma, Y.; Itoh, M.; Nakamura, T. *Solid State Ionics*, **1994**, 70-71, 196.
  18. Skakle, J. M. S.; Mather, G. C.; Morales, M.; Smith, R. I.; West, A. R. *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5, 1807.
-