

Na_xWO_3 ($0.5 \leq x \leq 1.0$)의 Na ion의 규칙화에 관한 연구
A Study on the Ordering of Na ions in Na_xWO_3 ($0.5 \leq x \leq 1.0$)

나종철*, 남 산, 변재동
김명호
이학주, 류 현

고려대학교 재료공학과
창원대학교 재료공학과
한국표준연구원 신소재개발센터

Jong-chul Na*, Sahn Nahm, Jae-dong Byun
Myong-Ho Kim
Hwack-Joo Lee, Hyun Ryu

Dept. of Materials Science and Engineering, Korea University
Dept. of Materials Science and Engineering, Changwon National University
New Materials Evaluation Center, Korea Research Institute of Standards and Science

Abstract

Crystal structures of Na_xWO_3 ($0.5 \leq x \leq 1.0$) were investigated. Transmission electron microscopy (TEM) studies indicate that there is an ordering of sodium ions when $x=0.75$. The direction of ordering is [110] and the wavelength of ordering is twice of the interplanar distance of (110) plane. It has been confirmed that a superlattice containing eight $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ is the unit cell of ordered structure. In this unit cell, Na sites at (000) and $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ are vacant. The ordered phase was preserved after the annealing at 600°C in the air. In reduced Na_xWO_3 with $x=0.5$ and 1.0, extra phases were found to coexist with the partially ordered perovskite phase. After annealing at 600°C, these phases were transformed into the phases found in calcined specimens.

1. 서론

Sodium Tungsten Bronze로 알려진 nonstoichiometric Na_xWO_3 은 넓은 조성범위를 가지며 특히 $0.3 < x < 1$ 인 범위에서는 입방정 구조를 가지고,^{1,2)} $0.48 < x < 1$ 에서 금속과 같은 전기전도도 특성을 나타낸다.^{3,4)} 입방정 구조를 갖는 Na_xWO_3 에서 격자상수 a 는 sodium 양 x 에 선형적으로 변화하며 이를 다음 식으로 나타낼 수 있다:^{2,5)}

$$a = (0.0820x + 3.7845)$$

중성자 회절을 이용한 Na ion의 규칙화 연구에 의하면, 규칙화된 격자의 단위포는 8개의 $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 격자를 포함하는 초격자로 이루어졌다.^{7,8)} 한편 Na ion의 규칙화로 $x=0.75$ 에서 관찰되는 비저항의 최소값을 설명하였다.⁹⁾ Na_xWO_3 계의 전기적 특성에 관한 연구사례는 많으나 결정구조에 관한 연구는 제한적으로 이루어졌고, 특히 규칙화된 격자의 단위포와 존재범위는 완전히 확인되어지지 않았다.

본 연구에서는 Na_xWO_3 ($0.5 \leq x \leq 1.0$)의 여러 상들과 Na ion의 규칙화를 XRD와 TEM으로 연구하였다. 실험결과로부터 규칙화된 구조의 단위포는 8개의 $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 격자를 포함하는 초격자임을 보여주고 초격자에 의한 TEM 회절 패턴을

computer simulation으로 재현하여, 규칙화된 단위 포를 확인할 수 있었다.

2. 실험 방법

순도 99%의 Na_2CO_3 와 99.9%의 WO_3 시약용 분말을 적당한 비로 혼합하고 ball mill한 후 600°C 에서 4시간동안 alumina 도가니에서 하소하였다. 하소된 분말을 성형한 후 alumina 판에서 $\text{N}_2:\text{H}_2=100:2$ 의 조건으로 670°C 24시간동안 소결하였다. X-ray 분석을 위해 Rigaku D/Max-Rc X-ray가 사용되었고 시편 관찰을 위해서 HITACHI H-9000 NAR TEM이 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

그림 1(a)는 600°C 4시간 하소한 $x=0.75$ 인 Na_xWO_3 의 X-선 회절 스펙트럼이다. 이 시편의 상(phase)을 확인하려는 노력을 하였으나 분말 회절 file로부터 상을 확인하지 못하였다. 그림 1(b)는 같은 조성을 670°C 24시간동안 환원시킨 시편의 X-선 회절 스펙트럼이다. 이 회절 스펙트럼은 0.384nm 의 격자상수를 갖는 입방정 perovskite 구조인 것으로 판명되었다. 이는 $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 의 계산된 격자상수인 0.3846nm 보다 작은 값이다. 하지만 값의 차이가 작으므로 이 시편에서 확인된 입방정 perovskite 상은 $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 에 매우 근접한 조성일 것으로 여겨진다. Perovskite 상의 안정성을 알아보기 위해 환원된 시편을 600°C 2시간 동안 대기 중에서 열처리한 후 X-ray로 확인하였다. 그 결과 그림 1(c)에서 보여지는 바와 같이 perovskite 상은 열처리 후에도 잘 보존되었다.

그림 2는 [001] 정대축(zone axis)을 갖는 환원된 $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 시편의 고분해능 격자 상 (high resolution lattice image)이다. 삽입된 부분은 같은 영역에서 관찰된 회절 패턴(diffraction pattern)이다. 고분해능 격자 상에서 Bragg 격자에 의한 줄무늬 외에 [110]방향으로 새로운 변조(modulation)가 나타난 것을 볼 수 있다. 또한 회절 패턴은 $\frac{1}{2}(110)$ 자리에 extra spot이 존재함을 보여준다. 이

러한 결과는 [110] 방향으로 Na ion에 의한 규칙화가 존재함을 명확히 제시한다. 변조의 파장은 (110)면의 면간거리의 2배인 0.54nm 로 확인되었다. 이전의 보고에 의하면, $0.56 < x < 0.86$ 범위의 Na_xWO_3 에서 Na ion의 규칙화가 중성자 회절을 이용하여 연구되었고 $x=0.75$ 일 때 규칙화가 발견되었다.⁷⁾ 규칙화된 격자의 단위포는 (000)와 $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ 자리가 비어 있는 8개의 Na_xWO_3 격자를 포함한 초격자로 제안되었다.^{7,8)} 그림 3(a)는 Na 격자층 (000)와 $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ 자리가 비어 있는 규칙화된 구조의 단위포를 나타낸 그림이다. $0.75 < x < 1.0$ 인 범위에서는 이들 빈자리가 어느 정도 Na ion으로 채워져서 부분적으로 규칙화된 구조를 나타낼 것으로 예상하였다.⁷⁾ 이 외에도 Danielson 등은 $x=0.75$ 부근에서 나타나는 최대 전도도를 규칙화된 구조의 격자상수를 사용하여 설명하였다.¹⁰⁾ 이들에 의해 제안된 규칙화된 격자의 단위포를 사용하여 회절 패턴의 computer simulation을 행하였다. 그림 3(b)는 [001] 정대축의 회절 패턴을 나타낸다. $\frac{1}{2}(110)$ 자리에서 보여지는 extra spot은 simulation 결과와 실험결과가 잘 일치함을 보여준다. 또한 computer simulation에 의하면, Na_xWO_3 상에서 [110] 방향을 따라 규칙화가 일어나기 위해서는 조성이 반드시 $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 이어야 함이 밝혀졌다. 따라서 $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 시편에서 발견된 규칙화는 거의 완전한 것으로 여겨진다. 다결정 $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 시편의 비저항을 측정된 결과 $10^{-4} \Omega \text{cm}$ 로 나타났으며 이는 단결정에서 측정된 값에 견줄만한 것으로 간주된다.

그림 4(a)는 $x=0.5$ 인 Na_xWO_3 를 600°C 4시간 하소한 후의 X-선 회절 스펙트럼이다. 이 시편의 결정구조는 $a=0.826\text{nm}$, $b=0.843\text{nm}$, $c=0.389\text{nm}$ 를 갖는 $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ 의 삼사정(triclinic) 구조로 밝혀졌다. 그림 4(b)는 같은 조성을 670°C 24시간 환원시킨 시편의 XRD 스펙트럼 결과이다. Peak의 위치와 강도를 분석한 결과, 정방정(tetragonal)과 입방정 perovskite 상이 함께 존재하는 것으로 밝혀졌다. 정방정 구조의 상은 $a=b=1.209\text{nm}$ 이고 $c=0.375\text{nm}$ 인 $\text{Na}_{0.28}\text{WO}_3$ 로 확인되었다. 입방정 perovskite 상의 격자상수는 0.382nm 로 측정되었다. 이는 $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 의 격자상수인 0.384nm 보다 작으므로 이

입방정 perovskite 상은 y 가 0.25보다 작은 $\text{Na}_{0.75-y}\text{WO}_3$ 로 여겨진다. 이 환원된 시편도 600°C 2시간 동안 대기 중에서 열처리를 하였다. 그림 4(c)를 보면 열처리된 시편의 XRD 결과는 하소된 시편의 결과와 같음을 알 수 있다. 그러므로 환원된 시편에서 나타나는 정방정과 입방정 perovskite 상은 안정하지 못하며 열처리 시에 삼사정 상으로 변환되는 것으로 결론지어졌다.

그림 5(a)와 (b)는 환원된 시편의 TEM 분석 결과이다. 그림 5(a)는 [001] 정대축을 갖는 $x=0.5$ 인 Na_xWO_3 perovskite 상의 회절 패턴이며 결과적으로 $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 상에 해당되는 회절 패턴이다. 이 패턴을 보면 $\frac{1}{2}(110)$ 자리에서 extra spot이 나타나며 이로부터 $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 상에서 Na ion의 규칙화가 존재함을 알 수 있다. Computer simulation에 의하면 Na_xWO_3 가 [110] 방향으로 규칙화를 갖기 위해서는 $x=0.75$ 이어야 한다. 따라서 $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ ($y<0.25$) 상에서 나타난 규칙화된 구조는 Na가 부족한 부분적으로 규칙화된 구조로 여겨진다. 이 구조에서는, Na 격자의 (000)와 $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ 자리 외에 다른 자리에도 Na 공공이 생성된다. 그림 5(b)는 같은 시편의 다른 영역에서 관찰된 회절 패턴을 보여준다. 이 패턴은 [110] 정대축을 갖는 $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 상의 회절 패턴이거나 $[1\bar{3}\bar{1}0]$ 정대축을 갖는 정방정 구조의 $\text{Na}_{0.28}\text{WO}_3$ 의 회절 패턴일 수 있다. 만일 이 패턴이 부분적으로 규칙화된 $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 에 의한 것이라면 $\frac{1}{2}(110)$ 자리에 extra spot이 반드시 존재하여야 한다. 그러나 이 패턴에서는 extra spot이 존재하지 않으므로 $[1\bar{3}\bar{1}0]$ 정대축을 갖는 정방정 구조의 회절 패턴으로 여겨진다. 이러한 TEM 분석 결과는 $x=0.5$ 인 Na_xWO_3 에 두 상이 같이 존재함을 보여준 XRD 결과와 일치한다.

$x=1.0$ 인 Na_xWO_3 를 환원시킨 후 $\text{Na}_{1-z}\text{WO}_3$ 의 입방정 perovskite 상과 Na_2WO_4 의 입방정 상이 얻어졌다 (그림 6(a)와 (b)). $\text{Na}_{1-z}\text{WO}_3$ 상의 격자상수는 0.385nm이며 이 값은 $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 의 격자상수보다 약간 크다. 따라서 z 는 0.25보다 작아야 한다. 그러나 이 상들은 열처리 후에 하소된 상으로 변환되었다 (그림 6(c)). 같은 조성의 환원된

시편의 회절 패턴은 그림 7과 같다. 이 패턴은 [001] 정대축을 갖는 perovskite 구조의 $\text{Na}_{1-z}\text{WO}_3$ 상의 회절 패턴이다. 이 패턴에서 보여지는 $\frac{1}{2}(110)$ 지점의 extra spot은 이 상에서도 Na ion의 규칙화가 나타났음을 보여준다. 또한 완전하게 규칙화된 격자의 Na 공공이 Na ion에 의해 어느 정도 채워지므로, 이 상은 Na 과잉의 부분적으로 규칙화된 구조일 것으로 여겨진다.

4. 결론

Na_xWO_3 ($0.5 \leq x \leq 1.0$)의 결정구조를 XRD와 TEM으로 연구하였다. $x=0.75$ 인 Na_xWO_3 에서 Na ion의 완전한 규칙화가 [110] 방향을 따라 나타났으며 규칙화의 파장은 (110)면의 면간거리의 두 배에 해당된다. 규칙화된 구조의 단위포는 이전의 연구자들에 의해 제시된 바와 같이 8개의 $\text{Na}_{0.75}\text{WO}_3$ 격자를 포함한 초격자임이 확인되었다. 이 단위포에서는 Na 자리의 (000)와 $(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2})$ 자리가 비어있다. 이 단위포를 사용하여 행한 computer simulated 회절 패턴은 실험 결과와 일치하였다. $x=0.75$ 인 Na_xWO_3 에서 형성된 완전히 규칙화된 상은 600°C에서 열처리한 후에도 잘 보존되었다. $x=0.5$ 와 1.0인 Na_xWO_3 에서는 부분적으로 규칙화된 perovskite 상과 다른 상들이 함께 관찰되었다. 그러나 600°C에서 2시간 열처리한 후에 이 상들은 하소된 시편에서 나타난 상들로 변환되었다.

References

1. G. Hägg, "The Spinels and the Cubic Sodium-Tungsten Bronzes as New Examples of Structures with Vacant Lattice Points," *Nature*, **135**, 874 (1935).
2. M. E. Straumanis, "The Sodium Tungsten Bronzes. I. Chemical Properties and Structure," *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 679-683 (1949).
3. M. E. Straumanis and A. Dravnieks, "The Sodium Tungsten Bronzes. II. The Electrical Conductivity of the Bronzes," *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 683-687

- (1949).
- E. J. Huibregtse, D. B. Barker and G. C. Danielson, "Electrical Properties of Sodium Tungsten Bronze," *Phys. Rev.*, **84**(1), 142-144 (1951).
 - E. O. Brimm, J. C. Brantley, J. H. Lorentz and M. H. Jellinek, "Sodium and Potassium Tungsten Bronzes," *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5427-5432 (1951).
 - B. W. Brown and E. Banks, "The Sodium Tungsten Bronzes," *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 963-966 (1954).
 - M. Atoji and R. E. Rundle, "Neutron Diffraction Study on Sodium Tungsten Bronzes Na_xWO_3 ($x=0.9\sim 0.6$)," *J. Chem. Phys.*, **32**, 627-628 (1960).
 - A. R. Mackintosh, "Model for the Electronic Structure of Metal Tungsten Bronzes," *J. Chem. Phys.*, **38**(8), 1991-1998 (1963).
 - W. R. Gardner and G. C. Danielson, "Electrical Resistivity and Hall coefficient of Sodium Tungsten Bronze," *Phys. Rev.*, **93**(1), 46-51 (1954).
 - L. D. Muhlestein and G. C. Danielson, "Effects of Ordering on the Transport Properties of Sodium Tungsten Bronze," *Phys. Rev.*, **158**(3), 825-832 (1967).

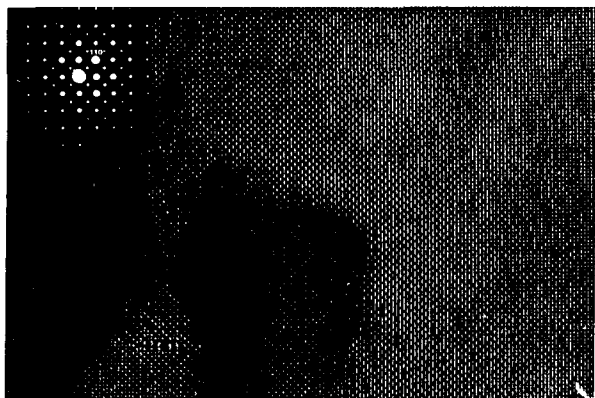


Fig. 2. High resolution lattice image with [001] beam direction taken from the reduced Na_xWO_3 with $x=0.75$. The inset is the diffraction pattern taken from the same area.

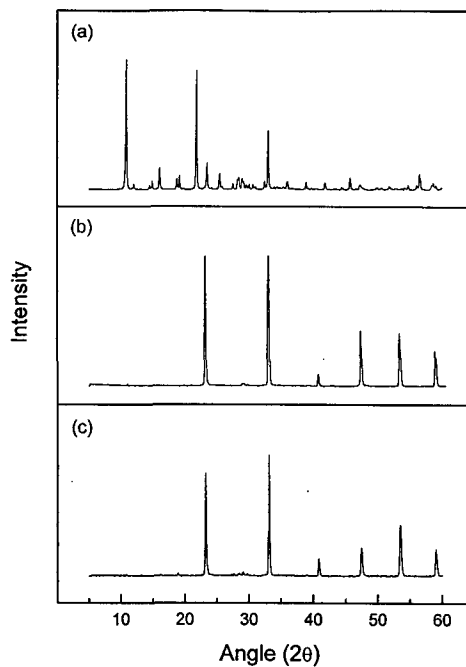


Fig. 1. X-ray diffraction spectra of Na_xWO_3 with $x=0.75$ (a) calcined at 600°C for 4 hr, (b) reduced at 670°C for 24 hr and (c) annealed at 600°C for 2 hr.

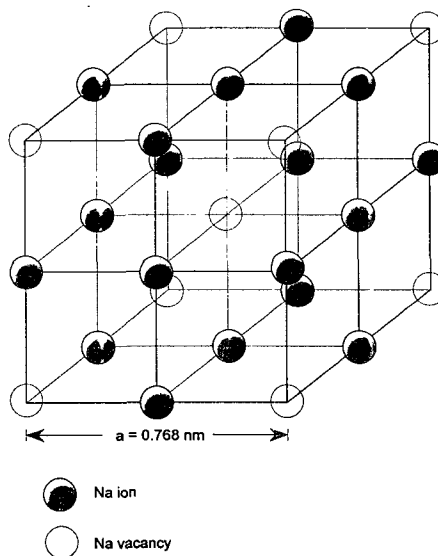


Fig. 3. (a) The unit cell of ordered Na_xWO_3 with $x=0.75$ (Na ion sites only shown)

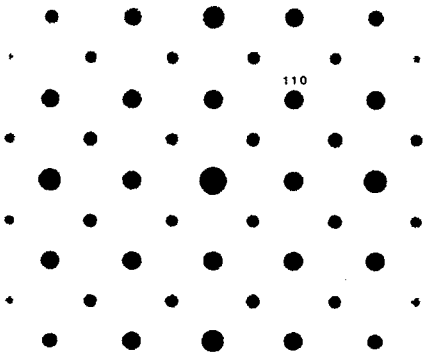


Fig. 3. (b) computer simulated diffraction pattern with [001] beam direction using the unit cell shown in Fig. 3 (a).

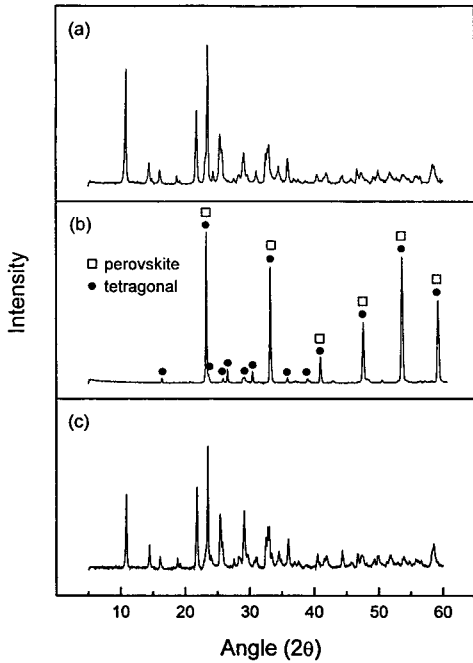


Fig. 4. X-ray diffraction spectra of Na_xWO_3 with $x=0.5$ (a) calcined at 600°C for 4 hr, (b) reduced at 670°C for 24 hr and (c) annealed at 600°C for 2 hr.

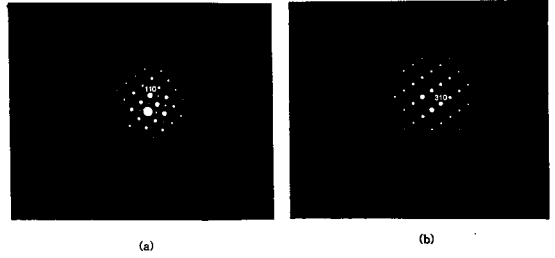


Fig. 5. Electron diffraction patterns of (a) perovskite phase with [001] zone axis and (b) tetragonal phase with $[\bar{1}\bar{1}0]$ zone axis taken from Na_xWO_3 with $x=0.5$.

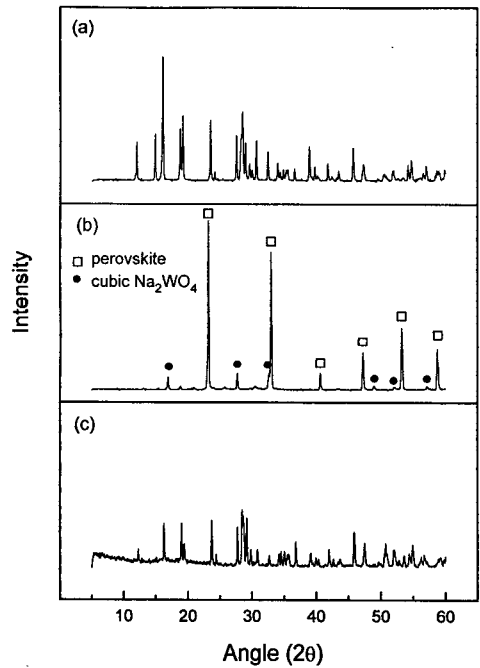


Fig. 6. X-ray diffraction spectra of Na_xWO_3 with $x=1.0$ (a) calcined at 600°C for 4 hr, (b) reduced at 670°C for 24 hr and (c) annealed at 600°C for 2 hr.

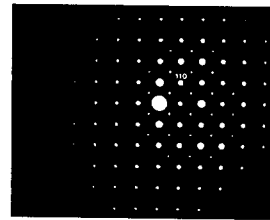


Fig. 7. Electron diffraction pattern of $\text{Na}_{1-z}\text{WO}_3$ phase with [001] zone axis taken from Na_xWO_3 with $x=1.0$.