

LaNiO₃전도성 세라믹의 합성과 도전특성

Synthesis and Conductivity Properties of LaNiO₃ Ceramic Conductors

조정호, 조주현, 김강언, 정수태.

(Jung-Ho Cho, Joo-Hun Cho, Kang-Eun Kim, Su-Tae Chung)

Abstract

The conductivity properties and synthesis of LaNiO₃ ceramics from La_{1+ δ} NiO₃ ($\delta = -0.06, 0, 0.06$) were investigated. A single perovskite phase was realized at 800°C. La₂NiO₄ and other unexpected oxide were observed at 1000°C. The Microstructure was showed clearly that it is a low density porous material. LaNiO₃ ceramic showed a metallic conductivity. The conductivity of La rich samples had a higher value than the La poor samples.

Key Words : LaNiO₃, La₂NiO₄, conductivity, perovskite.

서론

LaNiO₃는 perovskite 구조의 p형 반도체로써 Pauli 상자성체이다. 보통 Ni금속은 Ni²⁺로 변하지만 희토류 금속 산화물에서는 Ni³⁺로 형성되기 때문에 금속적인 높은 전도도와 산화-환원특성을 갖고 있으므로 그 응용 범위가 넓다¹⁾. 예를 들면 강유전체 산화물질의 전극, 연료전지의 촉매나 에탄올의 검출 센서 등에 사용된다. 그러나 LaNiO₃ 세라믹스는 소결성이 좋지 않을 뿐만 아니라 결정상의 열적인 안정성이 결여되어 1000°C 이상의 열처리 온도에서 Ni³⁺에서 Ni²⁺로 변화되어 도전성이 나빠진다.²⁾ 이러한 결과는 제조공정과 열처리 조건 등

여러 가지의 요인에 기인하는 것으로 생각된다.³⁾

그래서 본 실험에서는 LaNiO₃세라믹스의 비양론적인 조성에 대한 소결 밀도 및 전기적 특성을

조사하여 La/Ni 조성비에 대한 소결 밀도, 결정구조 및 도전성을 검토하고자 한다.

실험 공정

LaNiO₃의 합성에 사용된 출발원료는 La₂O₃ (99.99%, Yakuri pure chemical)와 NiO(Junsei chemical)를 사용하였다. 먼저 La_{1+ δ} NiO₃ 식에 따라 δ 를 -0.06, 0, 0.06의 몰비로 비 화학 양론적으로 칭량하였다. 혼합된 분말은 미세한 입자를 얻기 위해 planetary ball mill (Pulverisett6, FRITSCH)을 사용하여 6h 동안 분쇄하였다. 분쇄에 사용된 볼은 ZrO₂ 재질의 볼로 20mm-5개와 10mm-5개를 사용했으면 225ml 용량의 스텐레스 재질의 용기에 시료와 볼을 넣고 400rpm의 회전 속도로 분쇄하였다. 분쇄 시 장비 보호 및 용기 내부의 과도한 온도 상승 방지를 위해 50분 분쇄 후 10분 쉬었다. 분쇄된 시료는 750°C의 온도에서 4h 동안 열처리하였다. 열처리된 시료는 다시 3h의 분쇄 과정을 거쳤다. 소결체 제작을 위해 4wt%의 결합제(PVA)를 사용하였고 이 분말은

부경대학교 공과대학 전자공학과
(부산광역시 남구 대연3동 599-1,
Fax : 051-620-6451
E-mail : chungst@mail.pknu.ac.kr)

1500kg/cm²의 압력으로 성형되어졌다. 이 시료는 800℃~1000℃의 온도에서 4시간동안 소결하였다. 그림 1에서 이러한 제작공정을 간략화 하였다. 결정상의 변화에 대한 관찰을 위해 X-선 회절기(XRD)(CuK α , Model D/Max-2400, RIGAKU)를 사용했으며, SEM(S-2700, HITACHI)을 통해 소결체의 표면미세구조를 관찰하였다. 또한 시료의 고유저항을 측정함으로써 그들의 도전성을 구하였고 25-250℃의 온도 범위에서 도전성의 온도 의존성을 측정하였다.

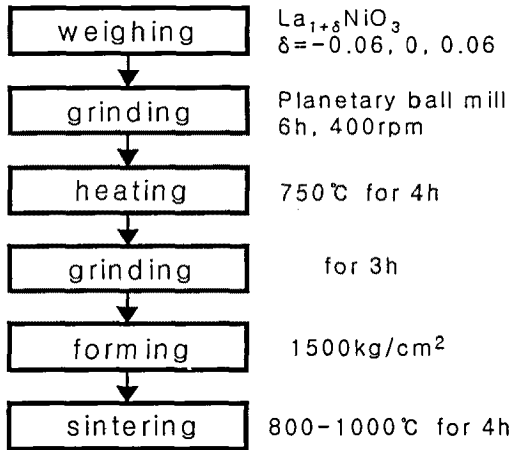


Fig. 1. Proecessing of LaNiO₃ ceramics.

결과 및 고찰

그림 2는 La/Ni의 조성비에 따라 900℃에서 소결한 시료의 X-선 회절 피이커를 나타낸 것이다. 먼저 모든 조성의 시료는 900℃의 소결로써 LaNiO₃의 피이커들이 형성됨을 관찰할 수 있다. $\delta = -0.06$ 시료의 경우 LaNiO₃의 피이커가 주로 나타났으나 $2\theta = 37.5, 43, 63$ 에서 초기물질인 Ni의 피이커들이 관찰되었다. 이것은 초기조성에서 Ni가 과잉으로 함량 되었기 때문이라 생각된다. δ 가 0과 -0.06인 시료들의 경우 $2\theta = 37.5$ 와 63의 NiO의 피이커가 사라졌으며 La의 양이 증가할수록 $2\theta = 43$ 의 NiO 피이커의 강도도 약해짐을 알 수 있다.

그림 3은 $\delta = 0$ 의 조성이 있어서 소결 온도에 대한 소결체의 상의 변화를 XRD로써 관찰한 것이다. 800-900℃의 소결 온도에서는 LaNiO₃의 상이

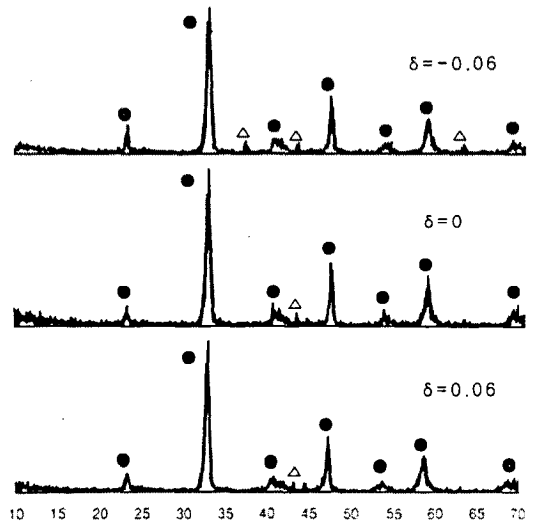


Fig. 2. XRD traces of La_{1+ δ} NiO₃ sintered at 900℃ ($\delta = -0.06, 0, 0.06$). (●:LaNiO₃, Δ :NiO)

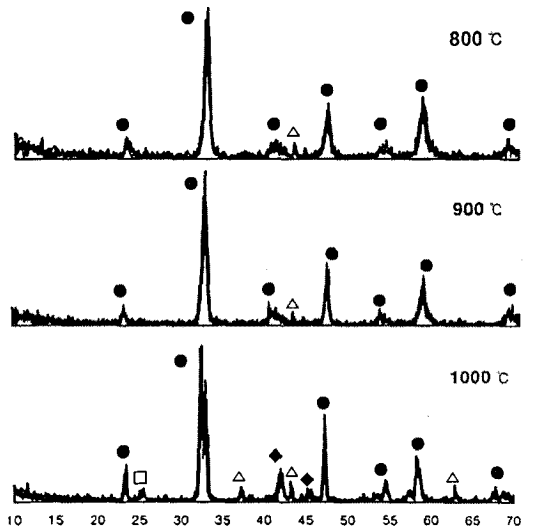


Fig. 3. XRD traces of La_{1+ δ} NiO₃ ($\delta = 0$) ceramics as a function of temperature.

(●:LaNiO₃, Δ :NiO, \square :La₂O₃, \blacklozenge :La₂NiO₄)

주로 나타나고 있으며 미량의 NiO 피이커만이 관찰되고 있다. 반면 1000℃에서는 NiO 피이커와 합

게 La_2O_3 물질과 La_2NiO_4 로 추정되는 피이커들이 나타나고 있다. 이 결과는 A.K. Norman³⁾ 등이 보고한 내용과 잘 일치하는데, 즉 소결 온도가 높아짐에 따라 산소 결핍현상이 더욱 심해져 새로운 형태의 산화물이 형성된다는 것이다.

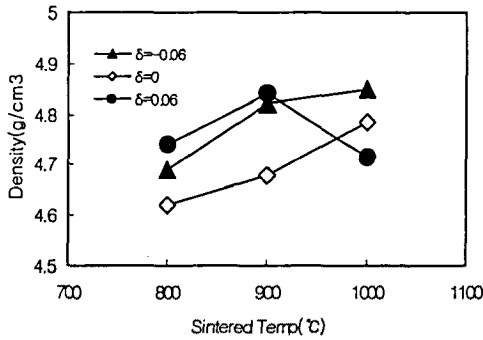


Fig. 4. Density of $\text{La}_{1-x}\text{NiO}_3$ ceramics as a function of temperature.

그림 4는 소결 온도에 대한 각 시료의 밀도를 나타내고 있다. $\delta = 0.06$ 시료의 경우 900°C에서 최고 밀도인 4.84g/cm^3 의 밀도를 보였고 1000°C 소결 시 다소 떨어지는 경향을 나타냈다. 반면 $\delta = 0$ 와 -0.06 시료의 경우 소결 온도가 증가함에 따라 밀도가 상승하였으며 1000°C에서 가장 높은 밀도를 보였다. $\delta = -0.06$ 시료의 경우 1000°C에서 4.82g/cm^3 의 밀도를 나타냈다. 이것은 앞서 XRD에서 관찰했듯이 1000°C에서 소결 시 새로운 형태의 물질이 생성되었으나 그들의 밀도를 저하시키는 역할은 하지 않은 것으로 판단된다. 이러한 밀도들은 LaNiO_3 의 이론 밀도인 7.2g/cm^3 에는³⁾ 못 미치는 값들인데 이것은 표면구조상의 다공성 기공들 때문인 것으로 생각된다.

그림 5는 900°C에서 소결한 $\delta = 0$ 시료의 표면 미세 구조를 보이고 있다. 열처리 전과 후에 각각 6h과 3h 분쇄한 결과로 인해 그들의 입경이 $0.4\mu\text{m}$ 정도로 비교적 작았다. 입경 사이에 많은 기공들이 관찰되고 있는데 이것이 그들의 밀도를 저하시키는 원인으로 생각된다.

그림 6은 소결 온도에 따른 각 시료의 도전성을 나타내고 있다. 전체적으로 소결 온도가 증가할수록 그들의 도전성은 저하되고 있다. 특히 1000°C에서 그들의 도전성이 급격히 감소하는 경향을 보이

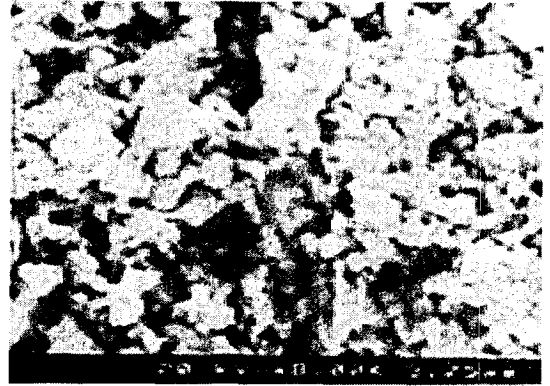


Fig. 5. Scanning electron micrograph of $\text{La}_{1-x}\text{NiO}_3$ ($\delta = 0$) sintered at 900°C

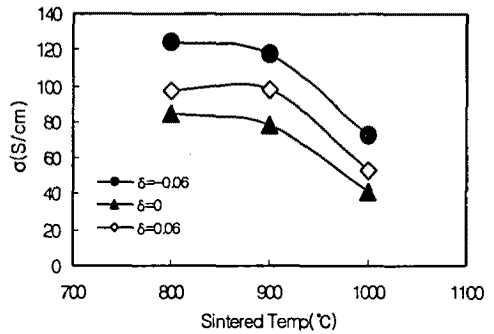


Fig. 6. Electrical conductivity (σ) of $\text{La}_{1-x}\text{NiO}_3$ ceramics as a function of temperature.

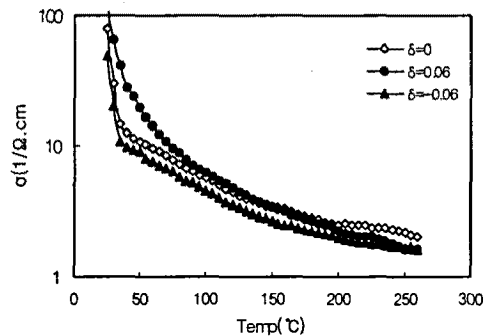


Fig. 7. Temperature dependence of conductivity $\text{La}_{1-x}\text{NiO}_3$ ceramics.

는데 이것은 페로스카이트 LaNiO_3 상 이외에 새로

운 형태의 상이 나타남으로 인해 저하된 것으로 생각된다. $\delta=0.06$ 시료의 도전성이 가장 우수했으며 800°C에서 소결했을때 122 S/cm를 보였다. 이 값은 다른 연구에서 행한 결과와 비슷했다.

그림 7은 각 시료에 대한 도전성의 온도 의존성을 나타내고 있다. 모든 시료는 온도 증가에 따라 그들의 도전성이 감소하는 것을 관찰할 수 있는데 이것은 금속성의 도전성질을 가지는 것이다. $\delta=0.06$ 과 0시료가 $\delta=-0.06$ 시료에 비해 상대적으로 모든 온도에서 높은 도전성을 가짐을 볼 수 있다.

결론

$\text{La}_{1-\delta}\text{NiO}_3$ 의 조성비 및 소결온도가 LaNiO_3 전도성세라믹의 합성과 도전특성에 미치는 영향을 조사하였다. 900°C에서 소결 시 모든 시료에서 LaNiO_3 의 피이커가 주로 나타났으나 1000°C이상의 온도에서는 새로운 형태의 물질이 생성됨을 관찰하였다. 표면구조로 관찰한 입자의 형태는 비교적 기공이 많은 상태였으며 이것은 소결 밀도를 저하시키는 원인이 되었다. La가 과잉으로 들어간 $\delta=0.06$ 시료의 소결 밀도 및 도전특성이 우수하였으며 또한 900°C에서의 소결 시 가장 우수한 LaNiO_3 세라믹을 얻을 수 있었다.

감사의 글

이 논문이 있기까지 지원을 아끼지 않은 여기호, 김대영, 서병준군에게 감사 드립니다.

참고문헌

- [1] Tzong-Rong Ling, Zhi-Bang Chen, Min-Dar Lee "Catalytic behavior and electrical conductivity of LaNiO_3 in ethanol oxidation" Applied Catalysis A: General 136(1996) 191-203.
- [2] Chen-Feng Kao, Charng-Lih Jeng "Preparation and characterisation lanthum nickel strontium oxides by combined coprecipitation and molten salt reactions" Ceramics International 26(2000) 237-243.
- [3] A.K. Norman, M.A. Morris "The preparation of the single-phase perovskite LaNiO_3 " Journal of Materials Processing Technology 92-93 (1999) 91-96.