

산화물 합성법에 의한 LaNiO_3 결정상의 저온합성

Low temperature synthesis of LaNiO_3 crystalline phase via oxide powder technology

김대영*, 정재훈*, 손세모**, 김강언*, 정수태*

(Dae-Young Kim*, Jae-Hoon Jeong*, Se-Mo Son**, Kang-Eun Kim*, Su-Tae Chung*)

Abstract

Low temperature synthesis of LaNiO_3 crystalline phase composited from mixtures of La_2O_3 and NiO via the ball mill and mechanochemical process were investigated. By the ball mill, 20% of LaNiO_3 crystalline phase was formed in the samples sintered at 900°C due to the lack of reactivity of NiO. However, the mechanochemical process yielded about 93% of LaNiO_3 crystalline phase in room temperature.

Key Words : LaNiO_3 , ball mill, mechanochemical process

1. 서론

페롭스카이트(perovskite) 결정구조를 갖는 LaNiO_3 는 희토류원소와 +3가 상태의 3d 전이금속을 가지므로 전기적, 자기적 그리고 촉매특성을 나타내는 전략적 전기전도성 산화물이다. 이 물질은 금속적 전기전도를 가지므로 강유전체 세라믹의 전극물질^[1], 산화-환원의 변환특성이 우수하므로 가스센서용 재료나 메탄과 휘발성 유기 성분의 산화촉매로 연구되고 있다^[2].

LaNiO_3 는 La나 Ni의 질산염이나 염화물 등에 의한 침전법^[3], 연소법^[4] 그리고 Pechini 법^[5] 등이 잘 알려져 있다. 이러한 방법들은 질소나 염소 등의 분해에 의한 가스의 발생이나 공정상의 번거러움이 존재한다. 그러므로 일반적으로 산업체에서 가장 많이 사용하는 산화물 분말을 출

발원료로 하여 LaNiO_3 의 결정상을 갖는 물질을 얻는 것이 매우 유용하다.

최근에는 분말의 합성에 있어서 화학적 반응의 일종으로 메카노케미칼(mechanochemical) 방법에 대한 연구가 활발하다^[6,7]. 메카노케미칼이란 2종류 이상의 원소를 갖는 분말을 강력한 기계적 에너지로 분쇄하면 분말의 입자가 매우 미세해지고, 또한 결정구조의 결합이 발생한다. 이와 같이 되면 이온의 교환이 보다 쉬워지기 때문에 입자 상호간의 물성변화가 쉽게 일어난다. 이 방법은 분쇄시에 물이나 알코올 등의 용매가 필요하지 않고 실온에서도 합성할 수 있는 이점이 있다.

본 연구에서는 La_2O_3 와 NiO의 산화물 분말을 출발원료로 하여 일반적으로 알려진 습식 혼합 방법과 기계적으로 혼합 분쇄하는 방법(메카노케미칼)에 의한 LaNiO_3 결정상의 생성을 X선 회절 분석으로 비교 검토하였다.

* 부경대학교 공과대학 전자공학과
(608-737 부산시 대연3동 부경대학교,
Fax: 051-620-6450
E-mail: chungst@mail.pknu.ac.kr)

** 부경대학교 공과대학 인쇄정보공학과

2. 실험

LaNiO₃의 합성에 사용된 출발원료는 La₂O₃(99.9%, Yakuri Pure Chemical, Japan)와 NiO(99.9%, Junsei Chemical)이다. 습식에 의한 합성은 La₂O₃-NiO의 50g분말을 폴리에틸렌 용기에 넣고 La₂O₃의 수분과의 반응을 막기 위하여 에틸알콜을 용매로 하고 지르코니아볼(3mm)과 함께 24시간 습식 혼합을 행하였다. 이것을 건조조에 넣어 100℃에서 건조하였다. 건조된 시료는 4wt%의 결합체(PVA)를 첨가하여 과립 상태로 만들었으며, 1500kg/cm²의 압력으로 성형하였다. 이들을 각각 800℃, 900℃, 1000℃에서 2시간 동안 소결하여 그 결정상의 변화를 XRD(CuK α , Model D/Max-2400, Rigaku)를 통해 알아보았다. 한편 800℃에서 4시간 하소한 분말은 900℃에서 위와 같은 조건으로 2시간 소결하였다.

메카노케미컬공정에 의한 합성은 알루미늄 용기에 La₂O₃-NiO의 10g분말과 ZrO ball (10mm:25개, 5mm:20개)을 넣어 준비하였다. 분쇄 기기는 Planetary ball mill (Pulverisett 6, FRITSCH)을 사용하였으며 350~550rpm의 회전속도로써 분쇄하였다. 분쇄 시 용기내부의 과다한 온도 상승을 막기 위해 50분 분쇄 후 10분씩 쉬었으며, 이러한 과정은 시료에 따라 각각 1시간, 2시간, 6시간, 15시간을 행하였다. 그리고 이들의 결정상의 변화를 XRD로 측정하였다. 또한 XRD 피이커의 반치폭과 Scherrer 방정식을 이용하여 습식과 메카노케미컬 공정에 따른 시료의 입자의 크기를 비교하였다.

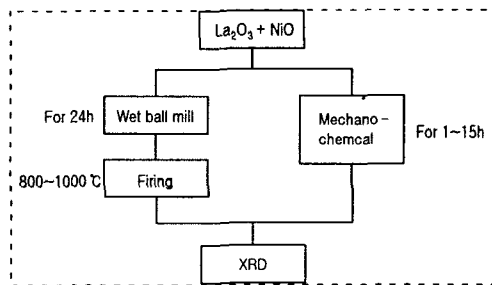


Fig. 1. Process of La₂O₃-NiO powders.

3. 결과 및 고찰

그림2는 습식혼합에 의한 분말을 열처리 온도에 따른 X선 회절곡선을 나타낸 것이다. 그림 2(a)의 혼합분말의 XRD 패턴에는 La₂O₃와 NiO의 결정성을 나타내는 피이커가 각각 예리하고 선명하게 보였으며, La(OH)₃를 제외하고는 제3의 다른 결정성을 나타내는 피이커는 관찰되지 않았다. 여기서 $2\theta = 16^\circ, 40^\circ$ 에서 La(OH)₃의 피이커가 나타나는 이유는 La₂O₃를 공기중에 방치하면 공기중의 습기와 반응하여 쉽게 La(OH)₃로 변하기 때문이다^[8]. 그림2(b)는 열처리온도가 800℃임에도 불구하고 La₂O₃와 NiO의 결정성 피이커가 매우 또렷한 반면에 LaNiO₃의 결정성 피이커는 극히 미미하게 관찰되기 시작하였다. 그런데 질화물의 분해나 침전법 등에 의하면 약 800℃에서 단일상의 LaNiO₃ 물질을 쉽게 얻을 수 있음이 보고되고 있다^[5]. 그러므로 La₂O₃와 NiO의 반응이 800℃이하에서 일어나지 않는 것은 Norman과 Morris의 보고와 같이 NiO의 반응성 결핍에 기인한다고 생각된다^[3]. 그림2(c)는 La₂O₃와 NiO의 반응이 일어나기 시작하여 LaNiO₃의 결정성 피이커가 증가함을 보였다. 이때 LaNiO₃의 반응정도를 알아보기 위하여 La₂O₃의 피이커와 LaNiO₃ 피이커를 상호 비교하여 계산한 결과 그 수율은(LaNiO₃ 피이커 / (La₂O₃의 피이커 + LaNiO₃ 피이커)) 약 20%를 나타내었다. 그러나 그림2(d)에서는 LaNiO₃의 결정성 피이커가 증가한 반면에 La₂NiO₄도 생성되었으며, 아직도 미반응한 La₂O₃와 NiO가 관찰되었다. La₂NiO₄의 생성은 LaNiO₃가 1000℃이상의 온도에서 산소결핍이 심하므로 +3Ni가 +2Ni로 변화하기 때문이다^[9]. 한편 800℃에서 4시간 하소한 분말을 900℃에서 소결하였는 시료에서도 그림 2(c)와 비슷한 결과를 얻었다. 따라서 일반적으로 알려진 습식혼합과 열처리 공정으로는 산화물로부터 LaNiO₃의 단일상을 얻기에는 적합하지 않다.

그림3은 La₂O₃와 NiO의 산화물을 몰타르로 10분 동안 혼합한 분말을 위성밀로 분쇄한 시간에 대해서 X선 회절분석한 결과를 나타낸 것이다. 이때 분말 색깔은 옅은 회색에서 짙은 검은색으로 변화하였고, 이것은 혼합물을 하소하였을 때 일어나는 현상과 비슷하므로 혼합분말에

Fig. 2. XRD patterns of mixed La_2O_3 -NiO powders via ball mill as a function of firing temperature. (◆: LaNiO_3 , ◇: La_2NiO_4 , ●: $\text{La}(\text{OH})_3$, △: NiO, ▲: La_2O_3)

서 다른 물질이 생성됨을 의미한다. 그림3(a)는 혼합분말 그대로의 X선 회절곡선이다. 그림3(b)는 1시간 분쇄한 것으로 La_2O_3 와 NiO의 예리하

고 뚜렷한 피이커를 나타내는 혼합분말 그림 3(a)와는 다름을 보였다. 즉 결정성을 나타내는 피이커의 높이는 둔하고 낮으며 주뾰 주뾰한 형

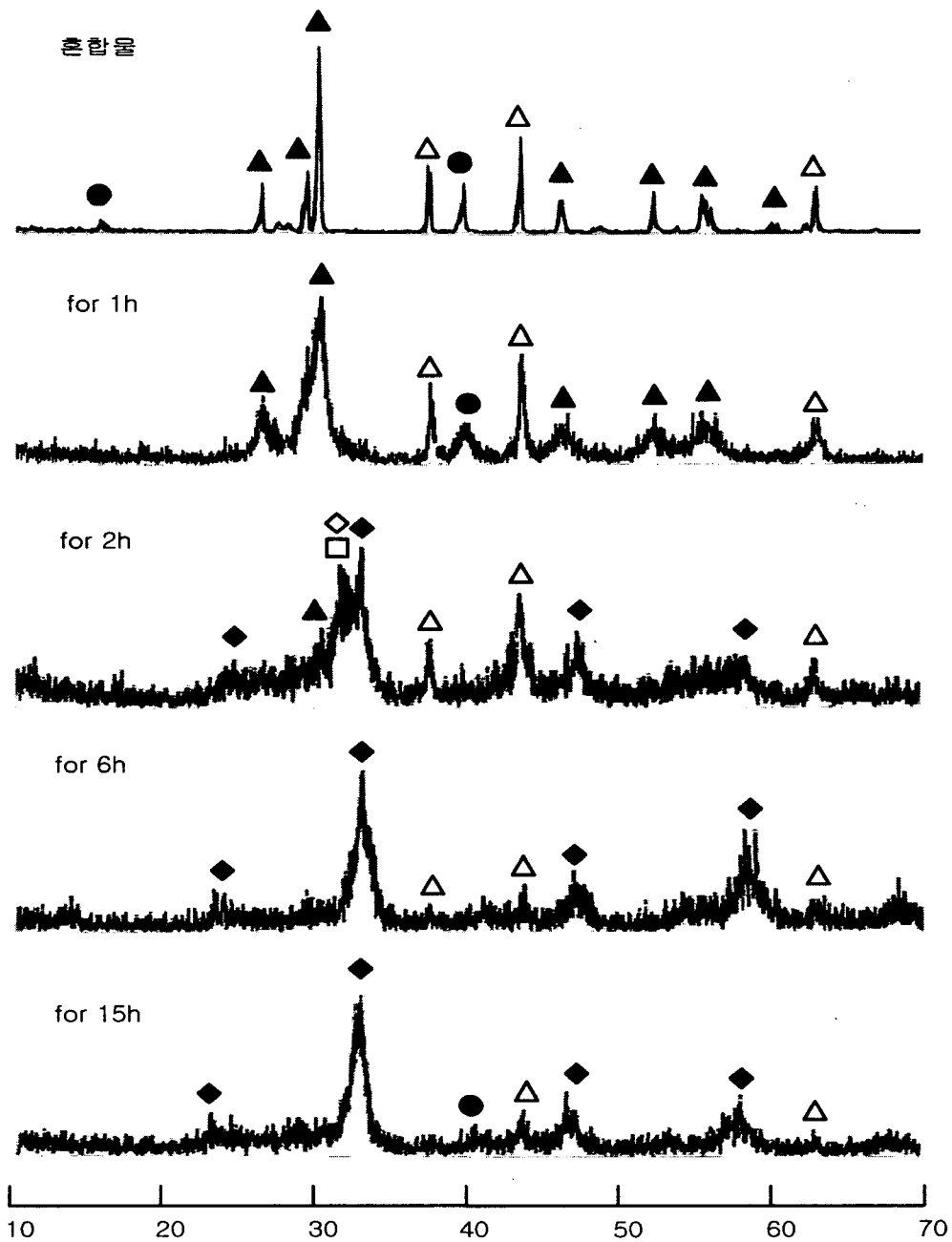


Fig. 3. XRD patterns of mixed $\text{La}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ powder via mechanically activated for various times(1, 2, 6 and 15h). (◆: LaNiO_3 , ◇: La_2NiO_4 , □: $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ ●: $\text{La}(\text{OH})_3$, △: NiO , ▲: La_2O_3)

태의 피이커로 변화였다. X선 회절곡선에서 피이커의 반치폭이 넓어지는 것은 입자의 크기가 미세함을 의미하고, 다수의 피이커가 나타나는

것은 결정성이 결여된 비정질을 의미한다. 그러므로 혼합분말이 기계적으로 강한 충격에너지를 받아서 La_2O_3 와 NiO 입자의 크기가 더욱 미세

하여 지고 비정질화되었기 때문이다. 이것을 확인하기 위하여 초기분말과 1시간 동안 기계적에너지를 가한 분말의 입자크기를 XRD 피이커의 반치폭을 이용하여 Scherrer의 식으로^[10] 계산한 결과는 표1과 같다. 기계적에너지를 가함에 따라서 La₂O₃의 입자는 457 nm에서 137 nm로 감소하였고, NiO의 입자는 475nm에서 171nm로 감소함을 확인할 수 있었다. 그림3(c)에서는 2시간 동안 분쇄함으로 인하여 La₂O₃와 NiO의 입자들의 미세화와 결정결합 등이 더욱 가속화되므로 입자상호간의 활성화에너지가 증가되어 새로운 물질인 LaNiO₃(JCPDS 34-1077)가 생성됨을 보였다. 그리고 LaNiO₃의 중간 생성물인 La₂NiO₄(JCPDS 80-1915, 80-1912)와 La₄Ni₃O₁₀(JCPDS 83-1164)로 생각되는 물질들이 2θ = 32 부근에서 관찰되었다. 6시간 분쇄한 그림3(d)에서는 La₂O₃와 NiO의 피이커는 거의 사라지고 LaNiO₃의 피이커는 더욱 뚜렷해짐을 보였다. 그러나 여기서도 미반응한 NiO의 피이커가 쉽게 관찰되었다. 이러한 것으로 보아서, 전술한 바와 같이 NiO의 반응성 결핍이 매우 큼을 알 수 있다^[3]. 또 이때 LaNiO₃의 반응정도를 알아보기 위하여 NiO의 피이커와 LaNiO₃ 피이커를 상호 비교하여 계산한 결과 그 수율은 (LaNiO₃ 피이커/(NiO의 피이커+ LaNiO₃ 피이커)) 약 93%를 나타내었다. 그리고 15시간 동안 반응시킨 경우(e)에 분말의 피이커 형태는 6시간동안 반응시킨 것과 비슷하였다. 이것은 두 물질의 반응이 완료한 이후에는 더 이상의 에너지를 가하여도 반응이 일어나지 않음을 알 수 있다. 따라서 그림3의 결과에서 열을 가하지 않고 실온에서 LaNiO₃의 물질이 생성되었으므로 혼합분말에 강력한 에너지를 가하면 화학반응이 일어나는 메카노케미칼 방법이 매우 유용함을 알 수 있다.

Table 1. Particle size of powders by the mechanochemical process.

	La ₂ O ₃	NiO	LaNiO ₃
Raw	456.937	474.75	.
1 hr	137.102	171.051	.
2 hr	.	122.15	103.51
6 hr	.	.	91.98
15 hr	.	.	68.91

4. 결론

산화물 분말인 La₂O₃와 NiO를 사용하여 일반적으로 알려진 습식 혼합방법과 기계적으로 혼합 분쇄하는 방법(메카노케미칼)에 대한 전도성 LaNiO₃ 물질의 생성을 비교 검토하였다. 그 결과 일반적으로 많이 사용하는 습식혼합 방법에서는 NiO의 반응성 결핍 때문에 900℃ 이상의 높은 온도에서도 미반응한 La₂O₃와 NiO가 많이 존재하였고, LaNiO₃의 생성율은 약 20% 밖에 되지 않았다. 그러나 메카노케미칼 방법은 450 rpm으로 6시간 분쇄하였을 때 거의 단일상의 LaNiO₃를 쉽게 얻을 수 있었으며, 이때 수율은 약 93%였다.

참고 문헌

- [1] Y. Zhang, Q.F. Zhou, H.L.W. Chan, C.L. Choy, "Conducting lanthanum nickel oxide as electrodes for lead zirconate titanate films" *Thin Solid Films* Vol. 375, p. 87-90, 2000.
- [2] Tzong-Rong Ling, Zu-Bon Chen, Min-Dar Lee, "Studies on catalytic and conductive properties of LaNiO₃ for oxidation of C₂H₅OH, CH₃CHO, and CH₄" *Catalysis Today* Vol. 26, p. 79-86, 1995.
- [3] A.K. Norman, M.A. Morris, "The preparation of the single-phase perovskite LaNiO₃" *J. Materials Processing Tech.*, p. 91-96, 1999.
- [4] A. Martinez-Juarez, L. Sanchez, E.

- Chinarro, "Electrical characterisation of ceramic conductors for fuel cell applications" *Solid State Ionics*, Vol. 135, p. 525-528, 2000.
- [5] J.D.G. Fernandes, D.M.A. Melo, L.B. Zinner, "Low-temperature synthesis of single-phase crystalline LaNiO_3 perovskite via Pechini method" *Materials Lett*, Vol. 53, p. 122-125, 2002.
- [6] Junmin Xue, Dongmei Wan, See-Ee Lee, John Wang, "Mechanochemical synthesis of lead zirconate titanate from mixed oxides" *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 82, No. 7, p. 1687-92, 1999.
- [7] Junmin Xue, John Wang, Dongmei Wan, "Nanosized barium titanate powder by mechanical activation" *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 83, No. 1, p. 232-34, 2000.
- [8] Yang Jiang, Yue Wu, Yi Xie, and Yi-Tai Qian, "Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Lanthanide Oxysulfide via a $\text{La}(\text{OH})_3$ Gel Solvothermal Route" *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 83, No. 10, p. 2628-30, 2000.
- [9] Y. Liu, N. Xu, X.G. Zheng, T. Watanabe, "Effect of thermal annealing on transparent conductive LaNiO_3 thin film prepared by an aqueous method" *J. Materials Sci*, Vol. 35, p. 937-941, 2000.
- [10] 理學電機株式會社, "X線回折斗 手引" 株式會社 R.A.P, 東京, pp. 75-79, 1983