

La(Ni_{1-x}Cu_x)O₃계 화합물의 상안정 및 전기적 특성

변재동 · 선호정 · 송기영 *

고려대학교 재료공학과

*한남대학교 물리학과

(1991년 5월 4일 접수)

The Phase Stability and the Electrical Properties of the System La(Ni_{1-x}Cu_x)O₃

Jae Dong Byun, Ho Jong Sun and Ki Young Song*

Department of Material engineering, Korea University

*Department of Physics Han Nam University

(Received May 4, 1991)

요 약

La(Ni_{1-x}Cu_x)O₃(X=0.2, 0.4, 0.6, 0.8)계의 상안정성과 전기적 특성을 조사하였다. La(Ni_{1-x}Cu_x)O₃의 단일상은 X=0.2 및 0.4일 때 얻을 수 있었으며 이때의 상안정온도는 각각 870°C, 950°C이었다. 이들 단일상을 갖는 시료들의 전기적인 특성은 상온에서부터 최고 상안정온도까지의 범위에서 LaNiO₃와 같은 금속성을 나타냈다.

ABSTRACT

The phase stability and the electrical properties of La(Ni_{1-x}Cu_x)O₃ (X=0.2, 0.4, 0.6, 0.8) have been investigated. The single phases were observed in the compositions of X=0.2, 0.4, and these single phases were stable up to 870°C and 950°C respectively. The electrical properties of these single phase samples showed metallic behavior similar to LaNiO₃ from room temperature to the temperature at which the phase was stable.

1. 서 론

희토류계 화합물 Ln³⁺B³⁺O₃(Ln은 희토류이온, B는 전이금속이온)는 perovskite 구조를 가지고 있으며 그 전기적 및 물리적인 특성은 ligand field에 의한 crystal field splitting의 상대적 크기에 따라 결정되는 전이금속내의 d전자 spin 상태와 밀접한 관계를 가지고 있다^{1,2)}. 일반적으로 low spin 상태의 이온은 순회전자(itinerant electron)가 존재하게 되어 국재적(localized) 효과가 큰 high spin 상태의 이온에 비해서 전기전도도를 높여주고 있다. LaFeO₃에서 Fe³⁺의 spin값은 s=5/2으로써 high spin 상태이며, localized된 d전자를 때문에 부도체로써 작용하고 반자성의 성질을 띠고 있다. 반면에 LaNiO₃에서 Ni³⁺의 전자배위는 t_{2g}⁶e_g¹으로써 low spin 상태(s=1/2)이다. 그 결과 d전자의 이동이 용이해져 금속체의 전기전도도를 가지고 Pauli 상자성을 가진다³⁾.

이러한 이유로 인해서 LaNiO₃는 연료전지의 전극재료⁴⁾, 또는 알칼리 용액내의 산소환원을 위한 전극⁵⁾ 또는 에탄올에 민감한 반응을 보여 에탄올 감지소자⁶⁾로써 이용될 수 있는 등 다양한 분야에서 그 응용가능성이 제시되고 있으며 이와 함께 산화물 금속체내에서의 결정장(crystal field)과 전이금속이온의 d전자 spin간의 상호작용에 따른 전도 mechanism을 규명하기 위하여 많은 관심의 대상이 되어 왔다. 그러나 LaNiO₃는 열적으로 불안정하여 고온(850°C 이상)에서 homologueous series 상^{7,8)}으로 상전이기가 일어나 단일상을 얻기 힘들며 낮은 소성온도로 인하여 치밀하고 기계적인 강도가 높은 시료를 제작하기 힘든 단점을 가지고 있다⁹⁾. 이러한 문제점을 보완하기 위하여 Ni 이온을 같은 3d 계열의 전이금속이온으로 치환하는 부분적인 치환방법이 시도되어 왔다. 실제로 Cu가 포함된 La(Ni_{0.6}Cu_{0.4})O₃ 단일상을 950°C에서 합성한 바 있어 (LaNiO₃는 850°C까지 안정하다)

Ni 대신 Cu를 치환하면 상안정온도가 높아지는 가능성을 제시하였다¹⁰⁾.

따라서 본 실험에서는 LaNiO_3 화합물에서 Ni 대신에 Ni/Cu 조성비를 변화시키면서 온도에 따른 상안정성과 그때의 전기적인 특성을 조사하므로써 Cu가 LaNiO_3 상의 열적안정성과 전기전도도에 미치는 효과를 연구하였다.

2. 실험

Nitrate 형태인 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 를 $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{O}_3$ 에서 $x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ 이 되도록 평량한 후 증류수에 용해시켜 균일한 금속 nitrate 용액을 만들었다. 이 용액을 니켈(nickel) 도가니에서 $100\sim 400^\circ\text{C}$ 로 가열하여 증류수를 증발시킨 후 공기 중에서 700°C 30분간 열처리하여 nitrate를 분해 제거시켰다. 이렇게 하여 만들어진 시료를 1 ton/cm^2 의 압력으로 가압하여 성형한 후 $800\sim 1200^\circ\text{C}$ 까지 50°C 간격으로 소성온도를 달리하여 합성하였다. 단일상 합성여부와 상전이는 X-선 회절분석기(Geiger flex D/Max 11-A)를 이용하여 확인하였으며 전기전도도 측정은 4단자법으로 사용하여 상온에서 상안정온도까지 약 50°C 간격으로 측정하였다.

3. 결과 및 논의

La-Ni-O계 화합물은 소성온도에 따라 일련의 homologous series인 $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ 로 상전이가 일어난다. 그러나 La-Cu-O계에서는 LaCuO_3 또는 La_2CuO_4 의 상만이 존재하는 것으로 알려져 왔다. 이러한 관계로 $\text{LaNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ 계의 화합물에서 일어날 수 있는 상은 $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{O}_3$ (1-1-3상), $\text{La}_4(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_3\text{O}_{10}$ (4-3-10상), $\text{La}_3(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)_2\text{O}_7$ (3-2-7상) 및 $\text{La}_2(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{O}_4$ (2-1-4상) 등이다.

Fig. 1은 $\text{LaNi}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ 에서 $x=0.2$ 인 경우 각 소성온도에 따른 X-선 회절 결과를 나타내고 있다. Fig. 1(a)에서 보는 바와 같이 800°C 에서 24시간 소성했을 경우 1-1-3상이 주로 안정하게 나타나나 2-1-4상도 함께 존재하는 것을 볼 수 있다. 이때의 2-1-4상은 La_2CuO_4 에 가까운 상으로 생각되어진다. Fig. 1(b)는 소성온도를 850°C 로 하고 소성시간을 150시간으로 했을 때 얻어진 결과이다. 이 경우 나타난 상은 800°C , 24시간의 결과와 거의 동일하였으며 870°C 까지는 같은 경향을 보이고 있다(Fig. 1(c), (d)). 그러나 소성조건이 880°C , 24시간일 때는 4-3-10상이 나타나기 시작하였으며(Fig. 1(f)) 그

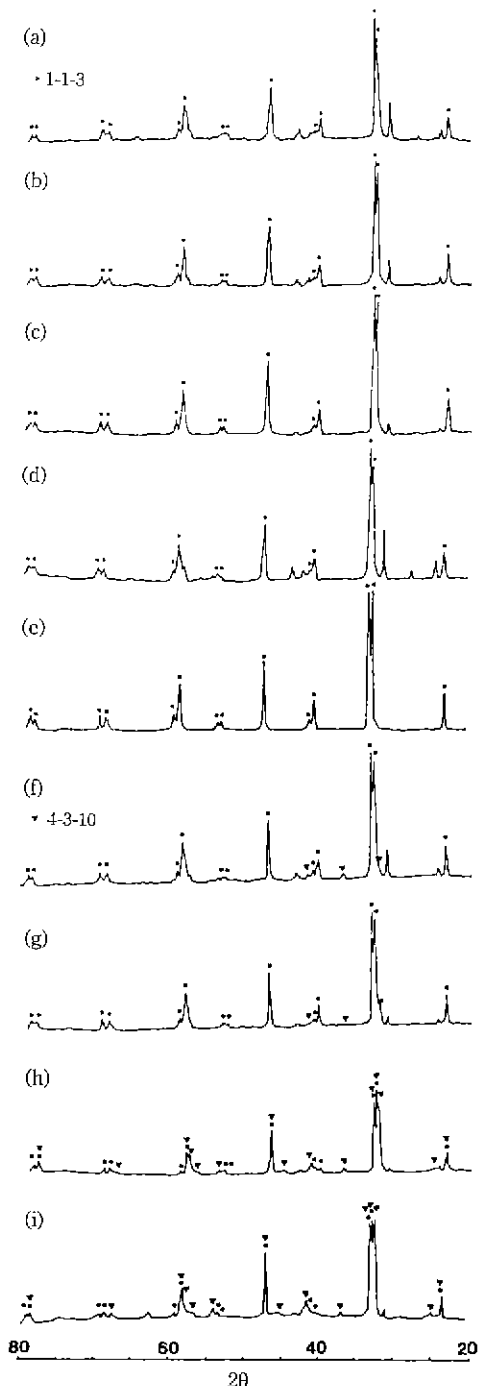


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $\text{La}(\text{Ni}_{0.8}\text{Cu}_{0.2})\text{O}_3$ sintered under different conditions.

a) 800°C , 24 hr, b) 850°C , 150 hr, c) 860°C , 200 hr, d) 870°C , 24 hr, e) 870°C , 150 hr, f) 880°C , 24 hr, g) 900°C , 24 hr, h) 950°C , 24 hr, i) 1000°C , 24 hr

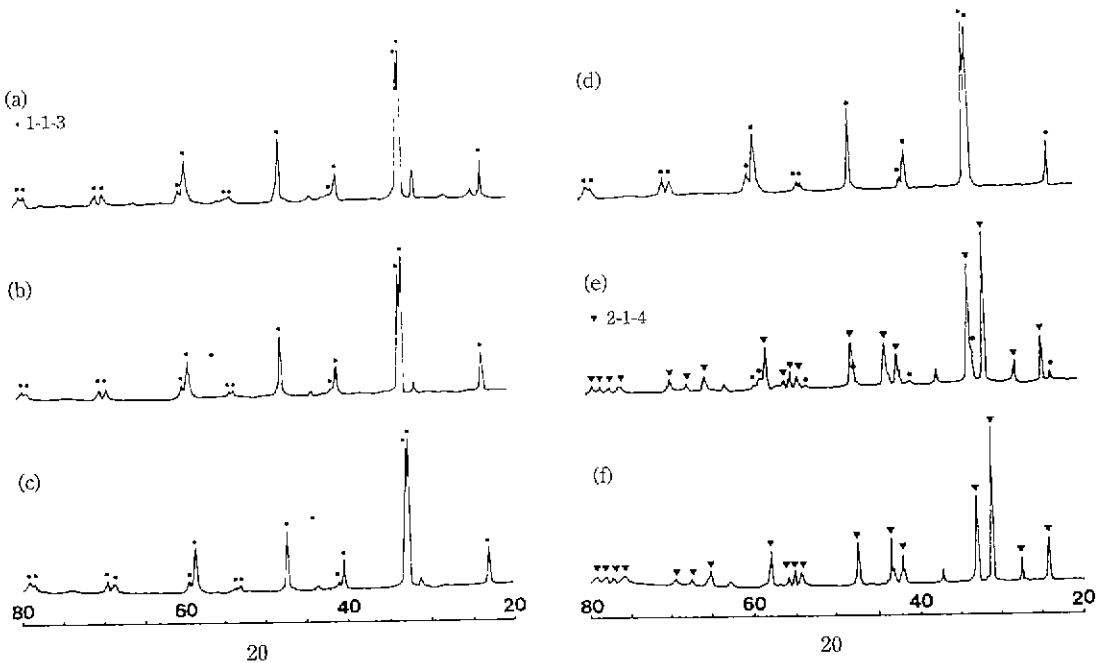


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of La(Ni_{0.6}Cu_{0.4})O₃ sintered under different conditions.
 a) 850°C, 24 hr, b) 900°C, 24 hr, c) 950°C, 24 hr, d) 950°C, 70 hr, e) 1000°C, 24 hr, f) 1100°C, 24 hr

이상의 온도에서는 1-1-3상에 비해 그 생성량의 비율이 증가함을 볼 수 있다(Fig. 1(g), (h), (i)). 이러한 사실을 볼 때 $x=0.2$ 일 때는 1-1-3상의 최고 상안정온도는 870°C임을 알 수 있었다. 본 실험에서는 소성조건이 870°C, 150시간일 때 La(Ni_{0.6}Cu_{0.4})O₃ 단일상을 얻었다(Fig. 1(e)). La-Ni-O계에서는 850°C만 되어도 La₂Ni₃O₁₀상으로 상전이가 일어나는 것으로 알려져 있다. 이러한 점에서 볼 때 Cu로 인하여 상안정온도가 상승했음을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 $x=0.4$ 일 때 더욱 분명하게 나타난다.

Fig. 2의 a, b, c의 결과를 보면 850°C에서 950°C로 소성온도가 상승함에 따라 보다 안정된 1-1-3상이 얻어졌으며 2-1-4상의 양이 감소하고 있다. 따라서 950°C에서 70시간 소성했을 때 본 실험에서는 La(Ni_{0.6}Cu_{0.4})O₃의 단일상을 얻었다(Fig. 2(d)). 그러나 1000°C 이상에서 소성했을 때는 2-1-4상이 나타나기 시작했고(Fig. 2(e)) 1100°C에서 24시간 소성한 시편에서는 2-1-4상에 의한 결과만을 보여주고 있다(Fig. 2(f)). 따라서 Ni를 치환하는 Cu의 양이 증가함에 따라 상안정온도가 상승함을 알 수 있었다. 그러나 Cu량이 $x=0.6$ 으로써 보다 많은 양이 (Cu>Ni) 치환했을 경우 소성온도가 900°C 이상에서 안정된 1-1-3상이 존재했지만 단일상을 나타내지 않았으며 미확인된 X-선 회절 peak가 나타났다(Fig. 3(a), (b)). 이러한 현상은 상대적으로 많은 양의 Cu이온

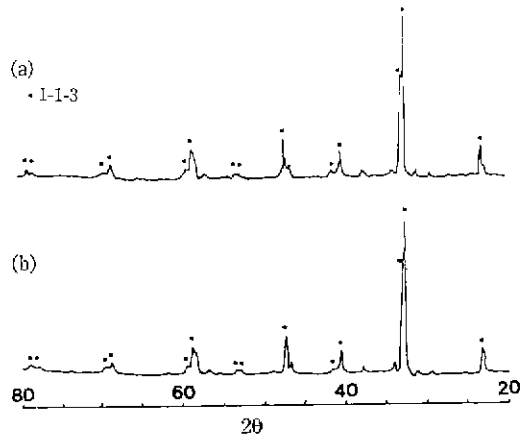


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of La(Ni_{0.4}Cu_{0.6})O₃ sintered under different conditions.
 a) 900°C, 24 hr, b) 950°C, 24 hr

때문으로 생각된다. La-Cu-O계의 화합물에서는 Cu이온은 주로 Cu²⁺로 존재하며 쉽게 La₂CuO₄상을 만들기 때문이다. 이러한 사실은 $x=0.8$ 에서도 비슷하게 나타난다. $x=0.8$ 인 경우 본 실험에서 시도한 전소성온도 영역(800~1030°C)에서 안정된 1-1-3상이 존재하나 단일상은 아니었다. 그리고 역시 소성온도가 850°C 이상에서 미지의 상이 보이기 시작했으며 온도가 높을수록 선명하게

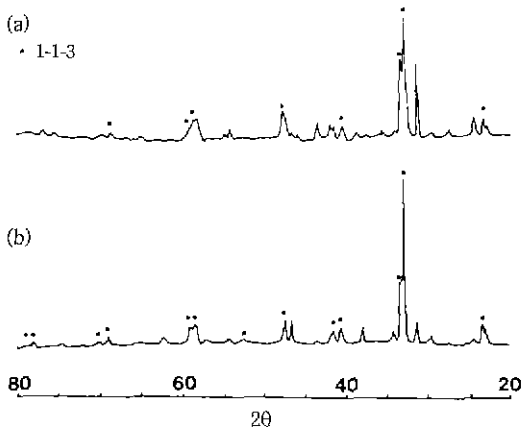


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of $\text{La}(\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.8})\text{O}_3$ sintered under different conditions. a) 850°C, 24 hr, b) 900°C, 24 hr

나타났다(Fig. 4(a), (b)).

Fig. 5는 $x=0.2$ 인 $\text{La}(\text{Ni}_{0.2}\text{Cu}_{0.8})\text{O}_3$ 와 $x=0.4$ 인 $\text{La}(\text{Ni}_{0.4}\text{Cu}_{0.6})\text{O}_3$ 단일상에 대한 상온으로부터 상안정온도까지 비저항 값을 온도에 대비하여 그린 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 비저항값은 $\sim 10^{-13} \Omega\text{-cm}$ 으로써 측정 온도 범위에서 금속체의 특성을 가지고 있다. 그러나 $x=0.4$ 인 경우 온도에 따른 비저항 곡선이 500°C 부근에서 기울기의 변화를 나타낸다. 이것은 X-선 회절점사로서는 감지되지 않는 다른 상에 의한 것으로 보여지나 확실치는 않다. 이러한 곡선의 기울기 변화에도 불구하고 $x=0.2$ 와 0.4인 두 단일상의 전기전도도는 LaNiO_3 와 유사한 특성을 가지고 있으며 Cu에 의한 변화는 거의 없는 것으로 나타났다. $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{O}_3$ 에서 $x=0.2, 0.4$ 일 때 단일상에 대한 X-선 회절모양(pattern)을 비교해 보면 peak 위치의 상대적인 변화는 거의 없다. 이러한 사실은 Ni 대신에 Cu가 치환됨으로써 격자변형이 거의 없음을 말해주고 있다. 즉, Ni-O 결합길이가 Cu-O 결합길이가 거의 동일함을 의미한다. Ni^{3+} 와 같이 $\text{Cu}^{2+}(t_{2g}^6e_g^2, s=1)$ 도 채도함수에 의해 부분만 채워진 에너지를 형성하여 Cu-O 상호작용에서도 금속적 전도현상이 일어난다고 보여진다. 그러나 x 가 0.6 및 0.8인 경우에는 전소성온도 영역에서 단일상을 얻을 수 없기 때문에 전기전도도 특성이 $x=0.2, 0.4$ 인 경우와는 다르게 나타난다. 앞에서도 언급한 바와 같이 La-Cu-O계에서 Cu이온은 LaCuO_4 상보다는 La_2CuO_4 상으로 결합하려는 경향이 강하므로 Cu량이 증가할 경우 낮은 소성온도에서도 $\text{La}_2(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{O}_4$ 상이 쉽게 형성된다. Fig. 6의 결과는 각 조성비에 대한 $\text{La}_2(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{O}_4$ 의 온도에 따른 전기전도도를 보여주고

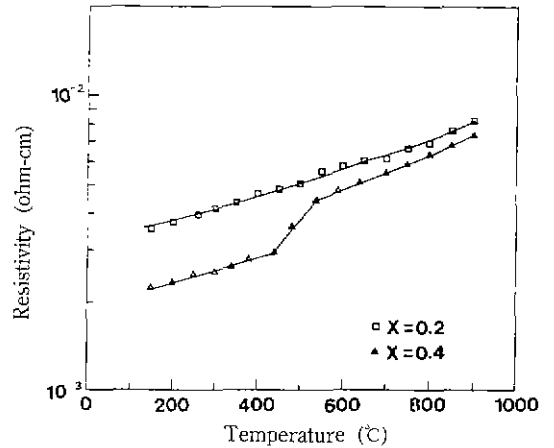


Fig. 5. Temperature dependence of the resistivity of $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{O}_3$

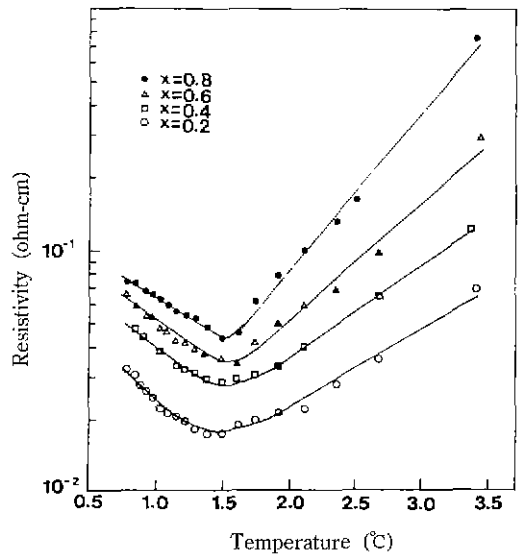


Fig. 6. Temperature dependence of the resistivity of $\text{La}_2(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{O}_4$

있다. 각 시편 모두 온도가 상온으로부터 증가할 때 400°C를 전이온도로 하여 반도체에서도 도체로 전기적 특성이 변했다. 이러한 현상은 La_2NiO_4 에서도 나타난다. 그러나 이때의 전이온도는 300°C로써 다소 낮은 온도에서 반도체에서 도체로 변한다. 따라서 2-1-4상에서 Ni의 일부를 Cu로 치환하므로써 전이온도가 약 100°C 정도 상승하는 효과를 얻을 수 있었다. 그러나 이때 Cu의 함량에 따른 전이온도의 변화는 관찰할 수 없었다. $\text{La}(\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{O}_4$ 상에서는 La_2NiO_4 의 Ni-O 결합(basal

plane)과 마찬가지로 Cu-O 결합에 의해서도 낮은 온도에서 σ_{2-2}^* 에너지 대가 분리되며 이때 발생하는 Energy gap, E_g 에 의해 반도체적 전도 특성을 보이다가 어느 온도 이상($\sim 400^\circ\text{C}$)에서 E_g 의 소멸로 금속적 전도특성으로 변화되는 것으로 생각된다. 그러나 Cu에 의한 전이온도상승 효과의 mechanism은 규명되지 않았다.

4. 결 론

LaNiO₃ 화합물에서 Ni 대신에 Cu를 부분 치환시킴에 따른 특성변화에 대한 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. La(Ni_{1-x}Cu_x)O₃ 단일상은 $x=0.2$ 일 때 870°C , $x=0.4$ 일 때 950°C 까지 안정된 단일상을 얻을 수 있었으며 LaNiO₃상에 비해서 $20\sim 100^\circ\text{C}$ 까지 Cu함량이 증가함에 따라 상안정온도가 높아짐을 알 수 있었다. 그러나 $x=0.6$ 및 $x=0.8$ 에서는 단일상을 구할 수 없었으며 이는 Cu의 함량이 상대적으로 높은 경우 La₂(Ni_{1-x}Cu_x)O₄상이 쉽게 형성되기 때문이었다.

2. La(Ni_{1-x}Cu_x)O₃상에서의 전기전도특성은 $x=0.2$ 및 0.4 일 때 LaNiO₃와 같이 금속성 전기전도도를 나타냈으며 Cu의 치환에 따른 변화는 거의 없었다.

3. La₂(Ni_{1-x}Cu_x)O₄상에서의 전기전도특성은 x 의 네 개의 조성($x=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 모두에서 약 400°C 를 전이온도로 하는 반도체-금속 전이전도특성을 나타내었으며 Cu가 치환되므로써 전이온도가 100°C 정도 상승했다.

감사의 글

본 연구는 89년도 문교부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Material)에 의하여 이루어졌으며 이에 감사를 드리는 바입니다.

REFERENCES

1. C.N.R. Rao, OM Parkash, and P. Ganguly, "Electronic and Magnetic Properties of LaNi_{1-x}Co_xO₃, LaCo_{1-x}Fe_xO₃ and LaNi_{1-x}Fe_xO₃," *J Solid State Chem.*, **15**, 186 (1975).
2. J.B. Goodenough, and S. Ramasesha, "Further Evidence for the Coexistence of Localized and Itinerant 3d Electrons in La₂NiO₄," *Mat Res Bull*, **17**, 383 (1982).
3. P. Ganguly, and C.N.R. Rao, "Electron Transport Properties of Transition Metal Oxide Systems with the K₂NiF₄ Structure," *Mat. Res Bull.*, **8**, 405 (1973)
4. A.C.C Tsueng, and H.L. Bevan, "The Electro Chemical Society Extended Abstracts of Battery Division of the 138th National Meeting," The Electro Chemical Society Inc New York, 1970.
5. C.s Tecmen Jr., H.S. Spacil and S.P. Mitoff, "Cathode Materials and Performance in High-Temperture Zirconia Electrolyte Fuel Cells," *J. Electro Chem. Soc.*, **116**, 1170 (1969).
6. Hidehito Obayashi, Yo Sakurai, and Tetsuo Gejo. "Perovskite-type Oxides as Ethanol Sensors," *J Solid State Chem.*, **17**, 299 (1976).
7. P. Odier, Y. Nigara, and J. Coutures, "Phase Relations in the La-Ni-O System Influence of Temperture and Stoichiometry on the Structure of La₂NiO₄," *J Solid State Chem.*, **56**, 32 (1985).
8. R.A. Moham Ram, L. Ganapathi, P. Ganguly, and C.N. R. Rao, "Evolution of Three-Dimensional Character Across the La_{n+1}Ni_nO_{3n+1} Homologons Series with Increase in n," *J. Solid State Chem.*, **63**, 139 (1986).
9. H. Obayashi, and T. Kudo, "Some crystallographic Electric and Thermochemical Properties of the Perovskit-type La_{1-x}M_xNiO₃," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **14**, 330 (1975).
10. S.H. Kim, Ph.d Thesis, "La-Ni-O 및 La-(Ni_{0.6}M_{0.4})-O (M=Ca, Fe)계 신화합물의 상전이와 전기전도 특성에 관한 연구," Korea University (1988) (unpublished).
11. J.B. Goodenough, "Bord-length Mismatch in Intergrowth Structures." *J. Less Common Metals*, **116**, 83 (1986).