

## A study on the growth behavior of nano NiO crystals synthesized by a solid state reaction

Chang-Sam Kim, Deock-Soo Cheong\* and Seung-Min Kang\*\*†

Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

\*Material Science and Engineering, Dankook University, Anseodong, Cheonan, Chungnam 330-714, Korea

\*\*Department of Advanced Materials Science and Engineering, Hanseo University, Seosan 356-820, Korea

(Received July 24, 2009)

(Revised August 6, 2009)

(Accepted August 14, 2009)

**Abstract** We characterized the growth behavior of nano NiO crystals synthesized by heat-treatment in air at the elevated temperatures using nickel nitrate ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). The crystals had the octahedral shape and the length of 200~500 nm. The truncation was observed when the NiO powder was heated up to 900°C for 2 hours. but not be seen at under 600°C. It was observed that nano NiO crystals synthesized at 900°C made up the networks, the coalescence of the nano crystals through the neck formation between the crystals appeared as the first stage in the sintering mechanism.

**Key words** NiO, Nano crystals, Solid state reaction, Truncation, Growth behavior

## 고상반응에 의한 NiO 나노 결정의 성장거동에 관한 연구

김창삼, 정덕수\*, 강승민\*\*†

한국과학기술원, 서울, 136-791

\*단국대학교 재료공학과, 천안, 330-714

\*\*한서대학교 신소재공학과, 서산, 356-820

(2009년 7월 24일 접수)

(2009년 8월 6일 심사완료)

(2009년 8월 14일 게재확정)

**요 약**  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 원료로 하여 고온에서 열처리함으로써 얻어진 NiO 나노 결정의 성장 거동에 대하여 고찰하였다. 성장된 결정의 상은 정 8면체의 구조를 갖고 있었으며, 200~500 nm 크기로 성장하였다. 900°C에서 2시간 동안 열처리 하였을 때, 600°C 이하의 열처리 온도에서 나타나지 않았던 (110)과 (100) facet이 생성되는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 900°C 열처리에서는, 600°C 이하의 온도에서 열처리 한 시료보다 크기가 작은 결정상이 neck을 형성하면서 성장하였음을 관찰하였다.

### 1. 서 론

NiO(nickel oxide)는 고온에서 NaCl 구조로서 Mott-Hubbard 절연체 특성을 보이고 523 K 이하에서 반강자성 특성을 가진다. Neel 온도 이하에서 입방체 구조에서 체대각선 방향으로 격자가 수축하게 되어 능면체(Rhombohedral) 구조로 상전이를 일으키며, Ni이 부족한 비화학양론적 결함을 가지고 있어 p-type 반도체로

응용이 가능한 소재이다[1]. 용점은 1998°C이며, 밀도는 6.68 g/cm<sup>3</sup>이고, FCC(Face-centered cubic) 구조로서, 공간군은 Fm3m [No.225]이고, 격자 상수는 a=4.173 (JCPDS, No. 78-0643)이다[2, 3].

최근 NiO는 유기성 용매와 용질의 합성 및 금속 Ni을 이용한 수소의 분해를 촉진하기 위한 촉매[4], NiO의 비화학양론적 결함으로 생성되는 Ni-vacancy를 이용한 가스 센서[5], 능동 광학 필터[1]로도 응용성이 있다고 보고된 바 있고, 연료 전지의 전극으로도 사용된다는 점에 많은 관심이 집중되고 있는데, 특히 YSZ(Yttria stabilized zirconia)와 NiO의 복합 분말에서 제조되는 Ni/YSZ cermets은 고체산화물연료전지의 연료극 재료로 사용될

†Corresponding author

Tel: +82-41-660-1446

Fax: +82-41-688-1343

E-mail: smkang@hanseo.ac.kr

가능성이 있음이 보고되고 있다[6].

고체산화물연료전지의 연료극에서 Ni는 연료극의 전기 전도도를 높이고 연료인 수소 가스를 이온화 시키는 촉매 역할을 하기 때문에 연료극 내에 균일하고 미세하게 분포 되어야한다. Ni의 입자크기와 분산상태는 NiO/YSZ 복합 분말제조시 NiO의 결정상에 크기와 형상에 영향을 받기

때문에 NiO 결정의 성장 거동에 대한 연구가 필요하다.

따라서, 본 연구에서는 NiO 결정의 크기와 분포를 제어할 수 있는 방법을 연구하기 위해서 먼저 nickel nitrate( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )를 열처리 하여 얻어진 NiO 나노 결정의 성장 거동과 양상에 대하여 고찰한 결과를 보고하고자 한다.

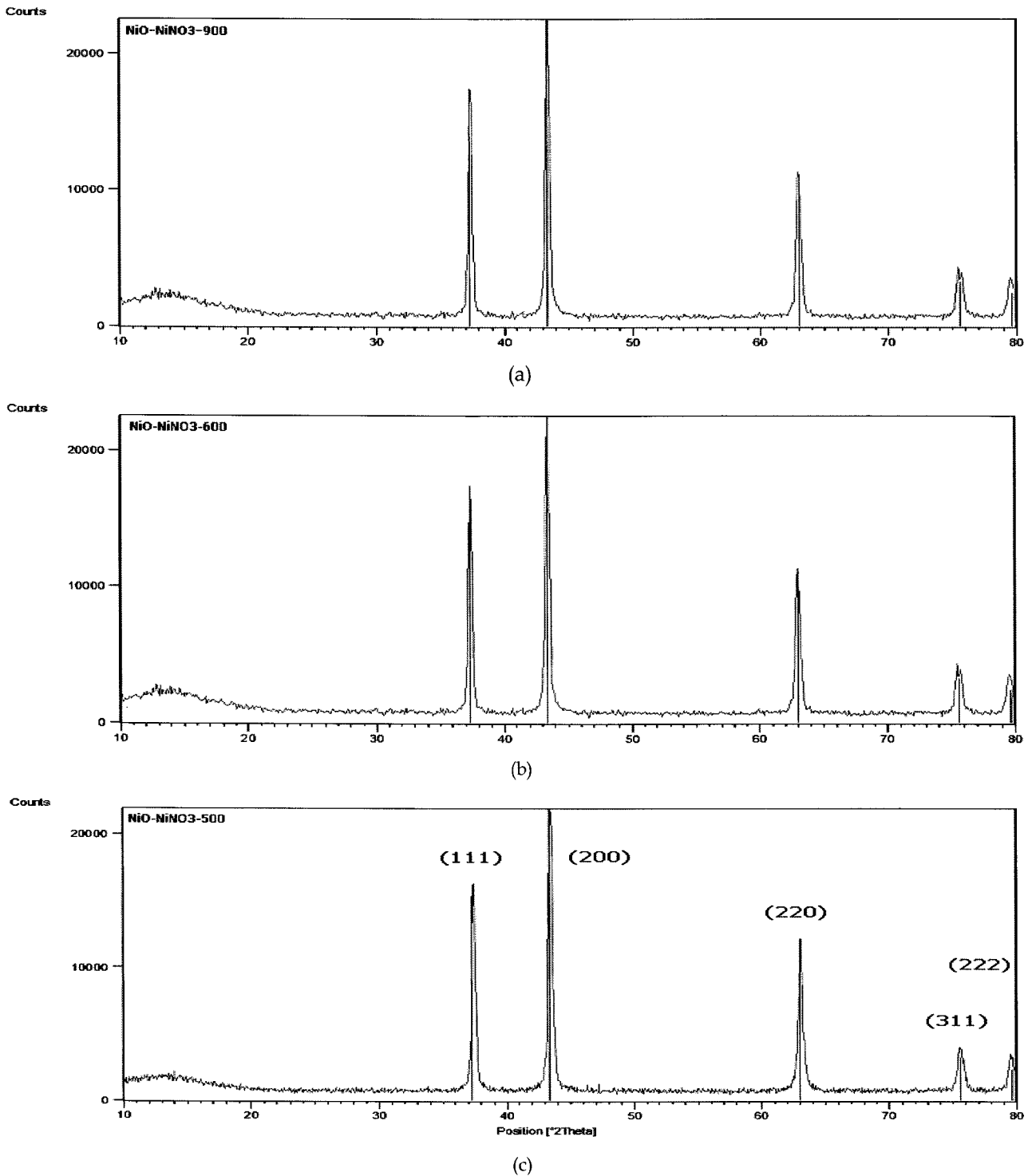


Fig. 1. XRD patterns for the NiO nano crystals synthesized at (a) 900°C, (b) 800°C and (c) 500°C respectively.

2. 실험

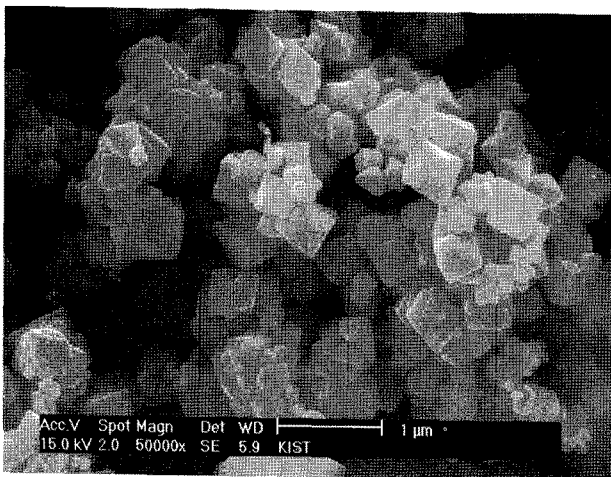
Nickel nitrate( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )(Terio, 4N)를 증류수에 용해시켜 건조하여 얻어진 시료를 공기 중에서 승온 속도  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ 에서 5시간 동안,  $900^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 열처리하였다. 얻어진 시료에 대한 X-선 회절 분석을 통하여, NiO상의 합성을 확인하였고, 주사전자현미경을 이용하여 미세 구조를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

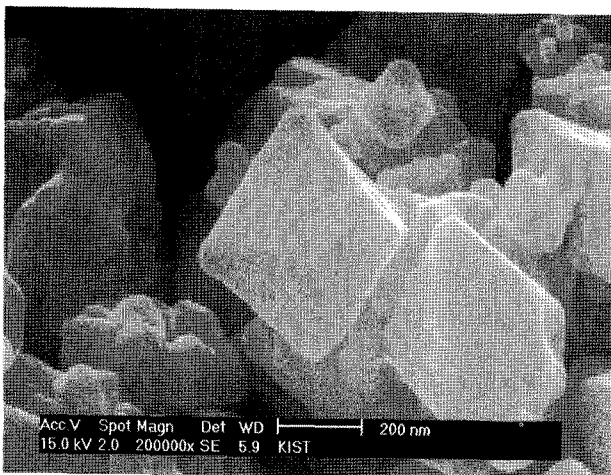
$500^\circ\text{C}$ 와  $600^\circ\text{C}$  그리고  $900^\circ\text{C}$ 에서 열처리하여 얻어진 NiO 시료에 대하여 각각 얻은 XRD pattern 결과를

Fig. 1에 나타내었다. NiO 상만이 관찰되었고 nickel nitrate( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 상에 의한 peak는 관찰되지 않았다.

Fig. 2는  $500^\circ\text{C}$ 에서 5시간 열처리한 시료에 대한 주사 전자현미경(SEM, Scanning electron microscope)을 이용하여 얻어진 사진이다. 결정은  $200\sim 500\text{ nm}$  정도의 크기를 갖는 나노 결정이었으며, 8면체의 형상을 보이고 있다. Fig. 2(a)에서 보는 바와 같이 대부분의 결정들은 랜덤한 핵생성 과정을 거쳐서 성장된 형상을 보이고 있다. 이는  $500^\circ\text{C}$  이하의 온도에서 결정수가 분해된 후, Ni-O 원자 분자들이 구조상의 자기 위치를 찾아서 이동할 수 있는 성장조건이 형성되었기 때문이며, 이와 같은 성장 과정이 모든 핵에 적용되어 결정으로 성장되어진

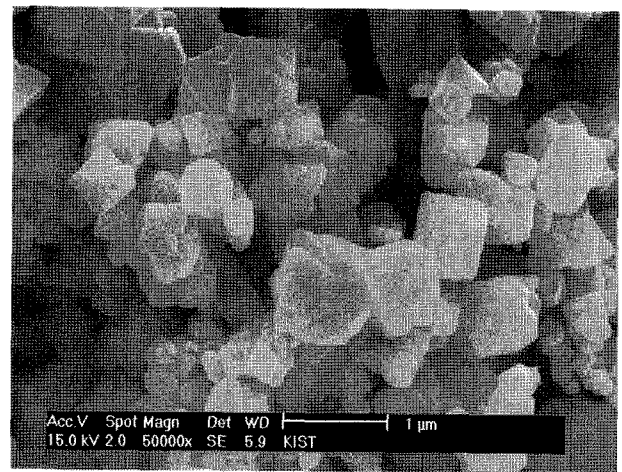


(a)

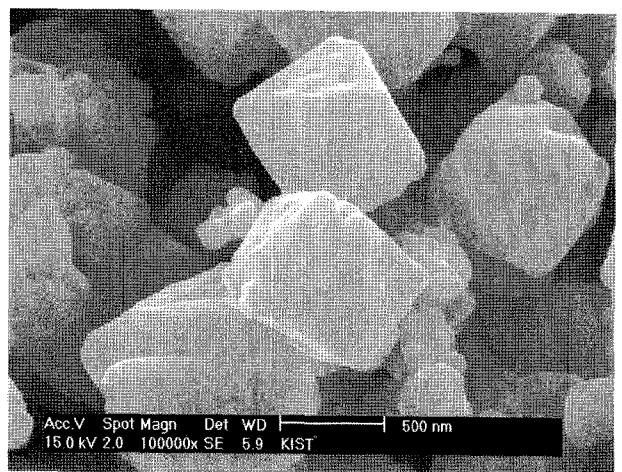


(b)

Fig. 2. SEM micrograph for NiO nano crystals synthesized by heat-treatment at  $500^\circ\text{C}$  for 5 hrs. The fine crystals were grown along random direction and had the uniform size in (a). In (b), a few crystal was magnified and the fine right triangles shaped pits could be observed as if been etched.



(a)



(b)

Fig. 3. SEM micrograph of NiO nano crystals synthesized by heat treatment at  $600^\circ\text{C}$  for 5 hours. In comparison with Fig. 2, the growth behavior that the crystals were grown a little bigger than one in the Fig. 2 was shown in (a). The growth defects on the triangle plane in the octahedral body in (b) could be seen more easily and the growth could not be proceeded any more on that.

것으로 해석될 수 있다. Fig. 2(b)는 몇몇 결정들을 확대하여 관찰한 사진으로서, FCC 구조에서 관찰되는 전형적인 8면체의 형상이었으며, 희미하게 삼각형 모양 pit 형태가 관찰된다. 이들 삼각형 모양 pit 형태는 etch pit 과 유사한 형태는 갖추고 있으나 결정이 성장하고 있는 과정에서 생성되었기 때문에 하나의 결함으로 해석되어야 하며, 성장 과정 중에 형성되는 면결함의 일종으로 고찰할 수 있다.

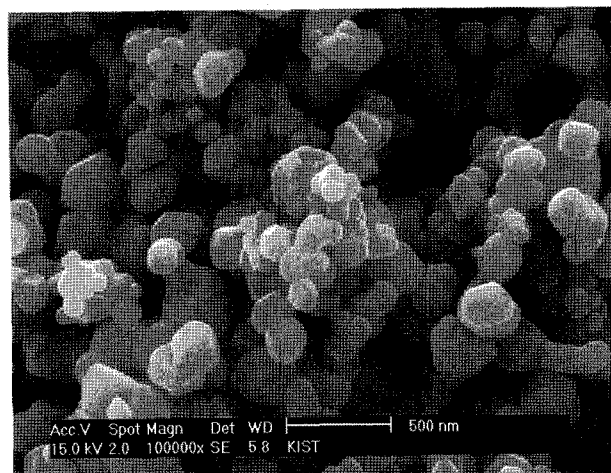
Fig. 3에 600°C에서 5시간 동안 열처리 하여 얻어진 NiO 결정의 SEM 사진을 제시하였다. Fig. 3(a)에서 보면 Fig. 2의 시료보다는 다소 결정의 크기가 증가하였음을 알 수 있다. 이는 열처리 온도가 높아짐으로서 원자들의 이동 속도가 빨라지게 되고 성장 속도도 빠르게 진행되었기 때문으로 사료된다.

Fig. 3(b)를 보면 이를 확인할 수 있는데, 결정의 모서리 부분이 Fig. 2의 결정과는 다른 양상을 보인다는 점이다. 즉, 모서리 부분이 곡선형으로 변화하고 더 두껍게 성장된 형태로 성장하였는데, 이는 결정에서 면보다는 모서리 부분이 열역학적으로 표면 에너지가 높은 상태이기 때문에 모서리 주위에서 결정성장이 빠르게 진행되어 각진 형태가 사라지고 둥근 형태로 성장하였기 때문이다. 이러한 양상의 성장 거동은 결정의 성장 환경이 고상으로부터 진행되기 때문이며, 이는 액상이나 기상으로부터 성장되는 경우보다 열역학적으로 표면에너지가 높은 상태의 성장 계면을 형성하여 결정의 성장 속도가 빠르고 불규칙적인 거동을 보이기 때문이다.

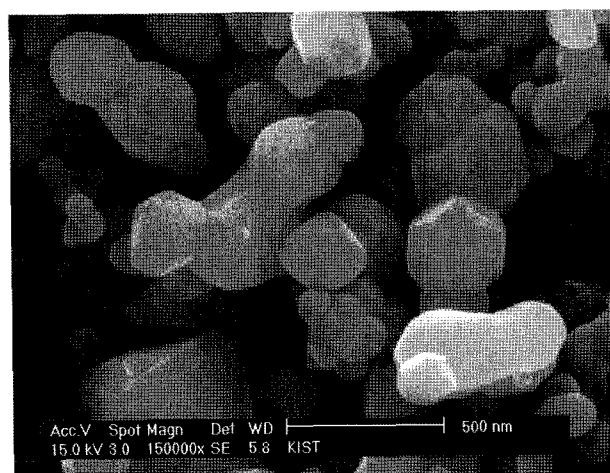
Radenovic 등의 보고에 의하면, NiO와 같은 NaCl 구조의 입방체의 경우 온도가 높을수록 [111]방향의 성장보다 [100] 방향의 성장이 매우 빠르게 진행되기 때문에 8면체의 결정 모양은 facet 면이 발달하는 다면체 형태로 변화하기 시작한다[7-10].

또한, Fig. 3(b)의 결정 성장면에 형성된 거대한 facet 결함들은 표면에너지를 낮추는 작용을 하게 되며, 따라서 이 부분에서는 결정의 성장이 더 이상 진행되지 않게 되는데, 성장이 이루어지더라도 주변 보다는 매우 느린 성장 속도로 성장하게 된다. 따라서 Fig. 2(b)와 같은 형태가 먼저 형성이 되고, 그 이후에 성장이 진행되어 Fig. 3(b)와 같은 형태가 나타나게 되는 것이라고 판단된다.

Fig. 4는 900°C에서 2시간 열처리 하여 얻어진 결정 사진이다. NiO 결정의 8면체 형상은 더 이상 관찰되지 않았다. 이는 온도가 높아짐에 따라 결정의 모양이 변하였는데, 900°C가 되면 8면체의 결정의 모서리 부분에서 함몰(truncation)현상이 나타나기 때문이다. truncation 현상은 표면에너지가 높은 성장 면에 원자들이 이동되어 표면에너지가 낮아지게 됨에 따라 facet이 형성되는 것으로, 형성된 facet 면은 결정의 면지수가 낮은 면의 성장이 점진적으로 증가되어 나타난다고 보고되었다[11].



(a)



(b)

Fig. 4. SEM micrograph of NiO nano crystals synthesized by heat treatment at 900°C for 2 hours. In (a), it was shown that the octahedral form of crystallites were disappeared and dramatically changed. Also the size of it was smaller than the one in Fig. 2 and Fig. 3. The truncation of the octahedral shape already was started in this moment.

Fig. 4(b)에서 보면, 500°C와 600°C에서 성장된 결정들 보다는 크기가 작은 결정들이 성장하였으며, 이는 온도가 높아짐에 따라 결정이 성장하기보다는 생성되는 핵이 많아져 성장 속도가 저하되었기 때문이다. 또한, 성장된 결정들은 서로 서로 결합하는 양상을 보이는데, 이는 물질의 이동이 결정의 성장보다는 소결의 초기 단계인 입자들 간의 neck의 형성에 더 집중되기 때문으로 사료된다.

Fig. 5에 열처리 온도에 따른 NiO 8면체 결정의 진화(evolution) 과정을 나타내었다. 500°C와 600°C에서 형성된 8면체 형태의 결정은 온도가 높아짐에 따라서 (110)면과 (100)면이 발달하며 facet이 형성되어진다. 고온에서는 표면에너지가 가장 낮은 결정면만이 아니라 그보다 높은 결정면의 성장속도도 충분히 빨라지기 때문에 구형

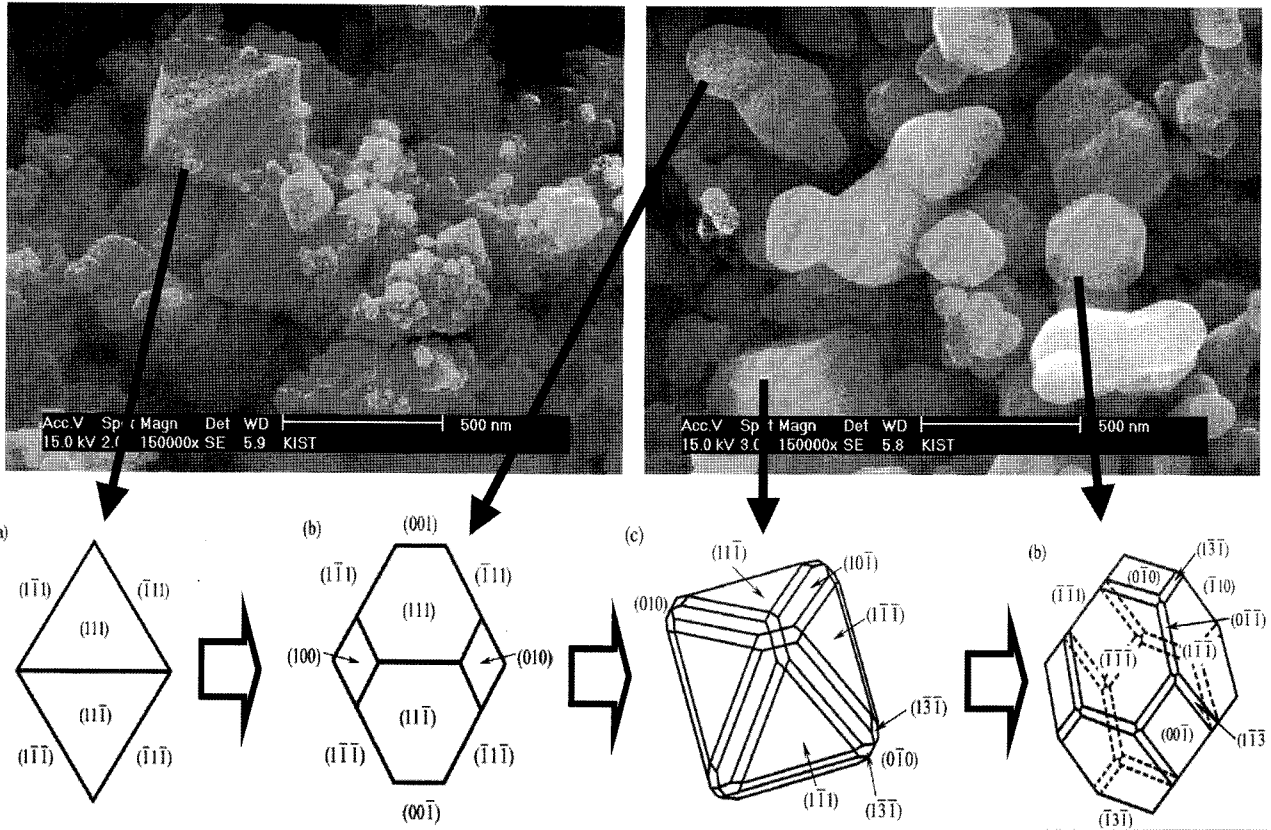


Fig. 5. The faceting process in NiO nano crystal growth and SEM micrograph. The octahedral form could be transformed to the cubic form by changing growth conditions such like the reaction temperature and the growth time in the case of NiO synthesis [13].

의 결정으로 성장하려는 양상을 보인다. 그러나 고온에서도 결정성장하기에 충분한 시간이 주어지면 Fig. 4(b)의 회살표로 표시한 결정립에서 보는 바와 같이, 낮은 표면에너지 값을 갖는 저면지수면이 발달한 형상을 보이면서 점차 입방체와 가까운 형태로 성장하게 된다. 이는 S. M. Lee 등이 보고한 금속 황화물의 나노결정성장과정에서의 결정의 성장 및 변화의 거동 결과와 일치하는 것으로 판단된다[12].

4. 결 론

NiO 나노 결정은 500°C와 600°C에서 8면체 형태로 성장되었으며, 600°C에서는 500°C에서 성장된 결정보다 크기가 증가되고, 8면체의 모서리 부분의 성장 속도가 빨라지게 되어 낮은 면지수를 갖는 facet 면이 발달하기 시작하면서 모서리 부분이 둥근 형태의 결정이 성장되는 양상을 보였다. 900°C에서는 NiO 결정의 크기가 작아졌으며, 이는 결정이 성장하기 보다는 결정들이 서로 neck를 형성하며 결합하는 소결 초기단계의 거동을 보이기 때문이었다.

이로부터 온도 변화에 의한 성장 속도 조절에 의하여,

NiO의 나노 결정의 크기를 제어할 수 있음을 알았다. 또한, 고온으로 갈수록 낮은 면지수의 facet의 형성이 발달하여 점차로 입방체에 가까운 형태로 성장할 수 있다는 점에서, 결정의 형상 또한 온도 조절에 의해 제어가 가능함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

[1] P. Lunkenheimer, A. Loidl, C.R. Ottermann and K. Bange, "Correlated barrier hopping in NiO films", Phys. Rev. B 44 (1991) 5927.  
 [2] Z.H. Liang, Y.J. Zhu and X.L. Hu, "β-Nickel hydroxide nanosheets and their thermal decomposition to nickel oxide nanosheets", J. Phys. Chem. B 108(11) (2004) 3488.  
 [3] H. Wulff, M. Mohan Rao and F. Scholz, "Crystallographic evidence for the formation of a continuous series of mixed crystals between NiO and LiNiO<sub>2</sub>", Chem. Mater. 15 (2003) 988.  
 [4] S. Berchmans, H. Gomathi and G.P. Rao, "Electrooxidation of alcohols and sugars catalysed on a nickel oxide modified glassy carbon electrode", J. Electroana. Chem. 394(1-2) (1995) 267.  
 [5] B. Alcock, Baozhen Li, J.W. Fergus and L. Wang, "New electrochemical sensors for oxygen determina-

- tion", *Solid State Ionics* 53 (1992) 39.
- [ 6 ] A. Aronin, G. Abrosimova, S. Bredikhin, K. Matsuda, K. Maeda and M. Awano, "Aging of the NiO-YSZ working electrode of the electrochemical cell for NO decomposition", *J. Cer. Soc. Jap.* 110(8) (2002) 1284.
- [ 7 ] N. Radenovic, W. van Enkevort D. Kaminski, M. Heijna and Elias Vlieg, "Structure of the {111} NaCl crystal surface grown from solution in the presence of CdCl<sub>2</sub>", *Surf. Sci.* 599 (2005) 196.
- [ 8 ] A. Langell, C.L. Berrie, M.H. Nassir and K.W. Wulser, "Adsorption of acetic acid on hydroxylated NiO(111) thin films", *Surf. Sci.* 320(1-2) (1994) 25.
- [ 9 ] N. Floquet and L.-C. Dufour, "Stability and reactivity of (001) and (111) NiO: A RHEED-AES investigation of Si surface segregation and Ni formation by gas reduction", *Surf. Sci.* 126(1-3) (1983) 543.
- [10] J.G. Chena, M.D. Weisela and R.B. Halla, "A vibrational investigation of the stability, morphology and surface reactivity of NiO on Ni(100)", *Surf. Sci.* 250(1-3) (1991) 159.
- [11] L. Dong, Y. Chua, Y. Liua and L. Lia, "Synthesis of faceted and cubic Ag<sub>2</sub>S nanocrystals in aqueous solutions", *J. Col. Interface Sci.* 317 (2008) 485.
- [12] S.M. Lee, S.N. Cho and J. Cheon, "Anisotropic shape control of colloidal inorganic nanocrystals", *Adv. Mat.* 15 (2003) 441.
- [13] M.R. Huang, C.W. Lin and H.Y. Lu, "Crystallographic faceting in solid-state reacted LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel powder", *Appl. Surf. Sci.* 177 (2001) 103.