

La₂O₃와 NiO의 혼합물로부터 LaNiO₃의 메카노케미칼 합성

Mechanochemical synthesis of LaNiO₃ from mixtures of La₂O₃ and NiO

김대영*, 서병준*, 손세모**, 김강언*, 정수태*

(Dae-Young Kim*, Byung-Jun Seo*, Se-Mo Son**, Kang-Eun Kim*, Su-Tae Chung*)

Abstract

Lanthanum nickel oxide(LaNiO₃) powders have been prepared via a mechanochemical processing without any additional heat treatment. When a mixed lanthanum and nickel oxide was mechanically activated for 6 hours with 450 rpm, a stable and single phase perovskite powder was successfully synthesized and its crystallite size of about 90 nm is calculated by using the Scherrer equation.

Key Words : LaNiO₃, mechanochemical process

1. 서 론¹⁾

LaNiO₃는 페롭스카이트(perovskite) 결정구조를 가지며, 3d 궤도를 갖는 천이금속인 Ni의 가전자가 +2가에서 +3가로 변화함에 따라서 전기적 또는 자기적 성질이 변화하는 전기전도성 산화물이다. 이 물질은 금속적 전기전도를 가지므로 강유전체 세라믹의 전극물질¹⁾, 산화-환원의 변환특성이 우수하므로 가스센서용 재료나 메탄과 휘발성 유기 성분의 산화촉매로 연구되고 있다. 또한 연료전지에 사용되는 백금촉매 대체물로 그 가능성이 제기되고 있다²⁾.

LaNiO₃의 전도성세라믹은 La나 Ni의 질산염이나 염화물 등에 의한 침전법³⁾, 연소법⁴⁾, Pechini 법⁵⁾ 등이 잘 알려져 있다. 그러나 La₂O₃와 NiO를 출발원료로 하는 LaNiO₃의 합성방법을 보고한 문헌은 찾기가 쉽지 않았다. Norman의 논문³⁾에 의하면 La와 Ni 금속산화물의 고상반응은 1500℃ 이상의 높은 온도에서 일어나므로 남은 기술하고 있다. 이러한 원인은 잘 모르겠으나 산화물 사이의 고상반응은 반응물질의 입자가 미세하면 그 반응

온도가 낮아지는 것으로 알려져 있다.

최근에 분말의 혼합에 있어서 2종류 이상의 원소를 갖는 분말을 분쇄하면 분쇄기의 강력한 기계적 에너지로 인하여 입자의 크기가 미세하고 결합이 발생하여 이온의 교환이 보다 쉽게되므로 입자 상호간의 화학적 반응이 일어나는 것을 이용한 메카노케미칼(mechanochemical)방법이 산화물 합성에 많이 사용된다.^{6,7)} 이 방법은 혼합시에 물이나 알코올 등의 용매가 필요하지 않으므로 공정을 보다 단순화시킬 수 있고 실온에서도 합성할 수 있는 이점이 있다.

본 연구에서는 메카노케미칼 방법을 이용하여 출발물질인 La₂O₃와 NiO로부터 LaNiO₃ 물질을 합성하고자 한다. 그리고 기계적 에너지를 가하는 회전속도와 시간에 따른 LaNiO₃ 상의 형성과정을 조사하고, 메카노케미칼적으로 합성된 분말의 열적 안정성을 검토하고자 한다.

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

* 부경대학교 공과대학 전자공학과

(608-737 부산시 대연3동 부경대학교,

E-mail: chungst@mail.pknu.ac.kr)

** 부경대학교 화상정보공학부 인쇄정보공학과

용매로 하고 지르코니아볼(3mm)과 함께 24시간 습식 혼합을 행하였다. 이것을 건조로에 넣어 10 0°C에서 건조하였다.

메카노케미컬공정에 의한 합성은 알루미늄 용기에 La_2O_3 -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 XRD(CuK α , Model D/Max-2400, Rigaku)로 측정하였다. 또한 XRD 피이커의 반치폭과 Scherrer 방정식을 이용하여 습식과 메카노케미컬 공정에 따른 시료의 입자의 크기를 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

La_2O_3 와 NiO의 두 산화물을 Al_2O_3 몰타르로 30분간 혼합한 분말(초기분말이라 함)과 일반적인 세라믹 공정에 따라서 습식 혼합한 분말(혼합분말이라 함)의 XRD 패턴을 나타낸 것이 Fig. 1이다.

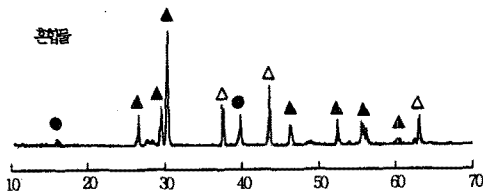


Fig. 1. XRD pattern of raw material.(▲: La_2O_3 , △: NiO, ●: $\text{La}(\text{OH})_3$.)

각각 초기분말과 혼합분말의 XRD 패턴에는 La_2O_3 와 NiO의 결정성을 나타내는 피이커가 각각 예리하고 선명하게 보였으며, $\text{La}(\text{OH})_3$ 를 제외하고 제3의 다른 결정성을 나타내는 피이커는 관찰되지 않았다. 그러므로 습식으로 혼합하는 공정에서는 La_2O_3 와 NiO로 구성되는 어떠한 화학적 반응도 일어나지 않음을 알 수 있다. 그런데 초기분말이나 혼합분말의 $2\theta = 16^\circ, 40^\circ$ 에서 $\text{La}(\text{OH})_3$ 의 피이커가 나타나는 이유는 La_2O_3 를 공기중에 방치하면 공기중의 습기와 반응하여 쉽게 $\text{La}(\text{OH})_3$ 로 변하기 때문이다^[8].

그러나 La_2O_3 와 NiO의 초기분말에 기계적인 에

너지를 가함에 따라서 분말의 색깔이 변화됨을 보였다. 즉 에너지를 인가하는 시간에 따라서 분말의 색깔은 옅은 회색에서 짙은 검은색으로 변화하였다. 분말 색깔의 변화는 혼합물을 하소하였을 때 일어나는 현상과 비슷하므로 혼합분말에서 La_2O_3 와 NiO 이외에 다른 물질이 생성됨을 의미한다.

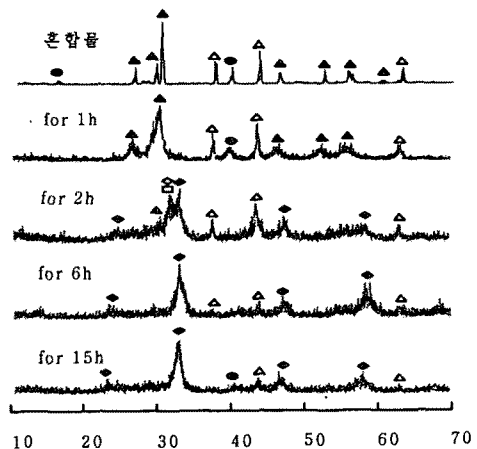


Fig. 2. XRD patterns of mixed La_2O_3 -NiO powder via mechanically activated for various times(1, 2, 6 and 15h). (◆: LaNiO_3 , ◇: La_2NiO_4 , □: $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$, ●: $\text{La}(\text{OH})_3$, △: NiO, ▲: La_2O_3)

Fig. 2는 0 - 15시간동안 메카노케미컬로 처리한 분말의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 기계적에너지를 1시간 동안 가한 분말의 경우(b)는 La_2O_3 와 NiO의 예리하고 뚜렷한 피이커를 나타내는 혼합분말(a)과는 달리 둔하고 낮은 주벧 주벧 형태의 피이커로 변화하였다. 이것은 기계적으로 강한 충격 에너지를 받아서 La_2O_3 와 NiO 입자의 크기가 더욱 미세하여 지고 비정질화되기 때문이다. 이것을 확인하기 위하여 초기분말과 1시간 동안 기계적에너지를 가한 분말의 입자크기를 XRD 피이커의 반치폭으로 계산한 결과^[9]는 표1과 같다.

Table 1. Particle size of raw and grinding materials. (nm)

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

기계적 에너지를 가함에 따라서 La₂O₃는 457 nm에서 137 nm로 감소하였고, NiO는 475nm에서 171nm로 감소하였다. 2시간 동안 가한 분말의 경우(c)는 La₂O₃와 NiO의 입자들의 미세화와 결정결합 등이 더욱 가속화되므로 입자상호간의 활성화 에너지가 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 생각되어지는 물질들이 2θ = 32 부근에서 관찰되었다. 6시간 인가한(d)의 경우는 La₂O₃와 NiO의 피이커는 더욱 낮아짐과 동시에 LaNiO₃의 피이커는 더욱 뚜렷해짐을 보였다. 그러나 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. 그러나 기계적 에너지를 가하는 시간이 증가함에 따라서 LaNiO₃의 입자크기는 표1과 같이 6시간에서는 91 nm, 15시간에서는 69 nm로 시간이 증가함에 따라서 감소함을 보였다.

Fig. 3은 반응시간을 2시간으로 하였을 때 위성 밀의 회전수에 따른 분말의 XRD패턴을 나타낸 것이다. 350 rpm의 경우(a)에는 LaNiO₃의 피이커는 아주 작게 나타난 반면에, 미반응한 La₂O₃와 NiO의 피이커는 아주 크게 존재함을 보였다. 그러나 550 rpm의 경우(c)는 LaNiO₃의 피이커가 뚜렷하였으며, 450 rpm으로 6시간 반응시킨 경우와 비슷함을 보였다. 이것은 반응에너지가 크든지 또는 반응시간을 많이 줌으로써 화합물을 쉽게 얻을 수가 있다. 그러므로 위성밀의 회전수가 높을수록 기계적 에너지가 증가하여 입자의 크기가 감소하거나 결정결합이 증가하여 반응시간이 짧아짐을 알 수 있다. 그러나 본 실험실에서 보유한 위성밀의 구조상 회전수를 너무 높게 하면 안전상의 문제가 나

타하므로 본 실험에서는 450 rpm으로 낮추어서 실험을 하였다.

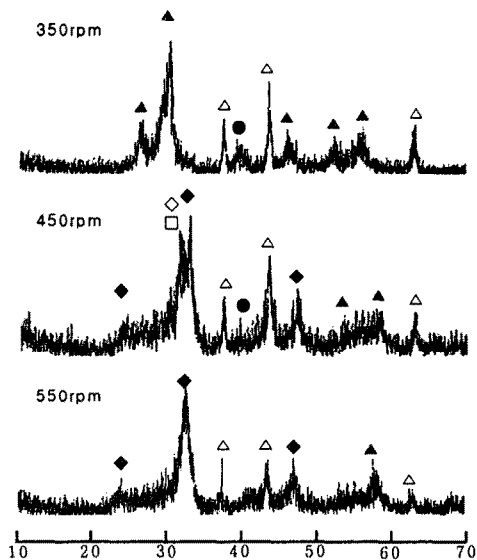


Fig. 3. XRD patterns of mixed La₂O₃-NiO powder via mechanically activated for various rpm in 2h. (◆: LaNiO₃, ◇: La₂NiO₄, □: La₄Ni₃O₁₀, ●: La(OH)₃, △: NiO, ▲: La₂O₃)

메카노케미칼로 반응시킨 LaNiO₃ 분말의 열적 안정도를 연구하기 위하여, 볼밀로 24시간 혼합한 분말과 6시간 메카노케미칼로 처리한 분말을 각각 DTA 분석을 하였다.

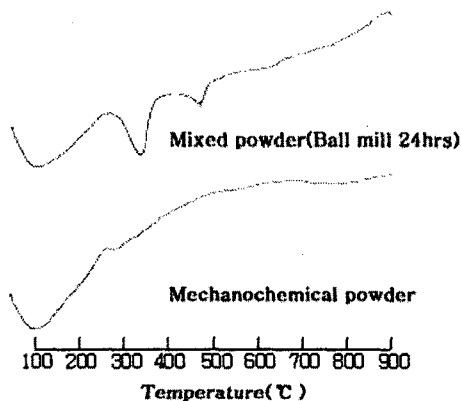


Fig. 4. DTA curves of mixed powder(Ball mill 24hrs) and Mechanochemical powder.

Fig. 4은 두 물질에 대한 DTA 곡선을 나타낸 것이다. 메카노케미칼로 반응시킨 LaNiO_3 분말의 열적 안정도를 연구하기 위하여, 볼밀로 24시간 혼합한 분말과 6시간 메카노케미칼로 처리한 분말을 각각 DTA 분석하였다. 볼밀로 24시간 혼합한 분말에서는 356°C 와 504°C 에서 각각 흡열 피이커가 관찰되었다. La_2O_3 는 공기중에 존재하는 수분과 비교적 쉽게 반응하여 $\text{La}(\text{OH})_3$ 로 변환된다. 그러므로 356°C 의 흡열피이커는 $\text{La}(\text{OH})_3$ 의 분해과정에서 나타나는 것이다. 그러나 두 번째 흡열피이커는 La_2O_3 와 NiO 의 반응에 기인한 것으로 생각되었으나, 600°C 의 XRD결과에서 LaNiO_3 로 인정되는 피이커는 관찰되지 않고 La_2O_3 와 NiO 만이 보였다. 한편 720°C 부근에 보이는 약한 발열피이커가 LaNiO_3 의 생성에 의한 피이커로 생각되어지며 800°C 에서 열처리한 분말의 XRD에서 LaNiO_3 의 피이커를 겨우 확인할 수 있었다. 그러나 메카노케미칼로 처리한 분말에서는 전반적으로 어떠한 흡열 피이커도 관찰되지 않았다. 다만 약 300°C 에서 미소한 변화는 메카노케미칼 공정중에서 남아있는 미반응한 La_2O_3 가 공기중의 수분과 반응한 $\text{La}(\text{OH})_3$ 의 분해열로 보인다. 이와 같이 일반적으로 사용되는 볼밀공정에 의해서는 La_2O_3 와 NiO 의 반응이 나타나지 않지만, 메카노케미칼에 의한 공정은 열을 가하지 않고도 LaNiO_3 의 반응이 일어남을 알 수 있다.

4. 결론

La_2O_3 와 NiO 산화물로부터 메카노케미칼 방법을 통하여 열을 가하지 않고 LaNiO_3 분말을 합성하였다. La_2O_3 와 NiO 의 혼합된 산화물을 위성밀로(450 rpm, 6시간) 기계적으로 혼합하므로써 안정하고 단일상의 페로브스카이트 결정구조를 갖는 분말을 합성하였고, Scherrer 방정식으로부터 구한 그 입자의 크기는 약 90 nm였다.

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 LaNiO_3 for oxidation of $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3CHO , and CH_4 " Catalysis Today Vol. 26, p. 79-86, 1995.

[3] A.K. Norman, M.A. Morris, "The preparation of the single-phase perovskite LaNiO_3 " 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線回折の 手引" 株式會社 R.A.P, 東京, pp. 75-79, 1983