

工學碩士 學位論文

연료 전지용 LaNiO_3 세라믹 합성과
도전특성

指導教授 鄭 守 泰

이 論文을 鄭 守 泰 先生 學 位 論 文 으 로 提 出 함



2002年 2月

釜慶大學校 産業大學院

電子工學科

趙 珠 賢

趙珠賢의 工學碩士 學位論文을 認准함

2001年 12月 日

主審 工學博士 柳 志 久



委員 工學博士 許 萬 鐸



委員 工學博士 鄭 守 泰



목 차

Abstract

I. 서 론	1
II. 도전성세라믹스	3
III. 실험	
3.1. 메카노케미컬 공정	8
3.2. 시료의 제조	12
3.3. 측정	17
IV. 결과 및 고찰	19
4.1 LaNiO_3 의 합성	19
4.2 소결온도에 따른 밀도 및 도전특성	22
4.3 La/Ni의 비양론적 조성에 따른 밀도 및 도전성	25
4.4 도전도의 온도특성	30
V. 결 론	36
참고문헌	37

Synthesis and conductive properties of LaNiO_3 ceramics for fuel cell

Ju-Hyun Cho

*Department of Electronic Engineering
Graduate School of Industry
Pukyong National University*

Abstract

$\text{La}_{1-\delta}\text{NiO}_3$ ceramics have been synthesized by using a mechanochemical process, and their densities and conductive properties were discussed with sintering temperatures (800~1100°C) and nonstoichiometric composition ($\delta = -0.06, 0, 0.06, 0.1$). A single phase perovskite LaNiO_3 was shown at 800 or 900°C and La_2NiO_4 was observed at 1000°C above. The conductivity of samples with LaNiO_3 structure showed 100 S/cm, but the samples with La_2NiO_4 showed 60 S/cm. Densities and conductivity properties of $\delta = 0.06$ sample with excessive La were excellent in all samples. $\text{La}_{1.06}\text{NiO}_3$ ceramics sintered at 900°C showed density of 4.85 g/cm³ and conductivity of 120 S/cm. The conductivity of LaNiO_3 ceramic decreased with increasing temperature and it showed the metallic conductivity.

I. 서론

LaMO₃형 산화물(여기서 M은 3d궤도를 갖는 천이 금속으로 Ni, Co, Mn, Fe, Ti 등)은 페로프스카이트(perovskite) 결정구조를 가지며, 3d-천이 금속의 가전자가 +2가에서 +3가로 변화함에 따라서 전기적 또는 자기적 성질이 변화하는 전기전도성 산화물로 알려져 있다.^[1]

LaNiO₃는 순수한 p형 반도체이고, 높은 전기전도성과 매우 좋은 산화-환원의 특성을 가지므로, 강유전체 세라믹스의 전극, 가스센서용 물질 그리고 메탄과 휘발성 유기 성분의 산화촉매로 사용되어 왔다.^[2,3,4] 예를 들면 CH의 산화는 LaNiO₃ 물질의 표면에서 일어나고, Ni²⁺와 Ni³⁺ 사이를 왕복하는 촉매의 메카니즘에 의해서 흡수된 산소는 소비되었다가 연속적인 반복을 하는 동안 재차 산소가 발생된다. 이러한 특성 때문에 Matinez등을 LaNiO₃를 연료 전지용 세라믹스로 연구한 것으로 생각된다.^[5]

한편 직접 메탄올 연료전지(direct methanol fuel cell)와 양자 교환막 연료전지(proton exchange membrane fuel cell)의 전극이나 전해질에 백금촉매가 사용되고 있다. 그러나 메탄올 산화시 생성되는 중간 생성물인 CO에 의해서 백금과 같은 귀금속의 양극 전기 촉매제에서 촉매파괴효과가 일어나기 때문에 전지의 효율이 감소된다.^[6] 이러한 문제점을 해결하고자 연료전지의 전극에 있어서 백금의 사용량을 줄이든지, 또한 백금을 대신할 다른 촉매물질이 요구된다. 최근에 LaNiO₃ 산화물은 큰 비 표면적과 높은 전도도 그리고 우수한 촉매 작용 때문에 연료의 산화를 촉진시키고 촉매파괴 효과를 피할 수 있는 백금의 좋은 대체물로 연구되고 있다.^[5] 그러나 LaNiO₃ 산화물로 만든 세라믹스 물질은 소결성이 나쁘고, 또 결정상의 열적인 안정성이 결여되어 1000°C 이상의 열처리온도에

서 Ni^{3+} 에서 Ni^{2+} 로 변화되어 도전성이 저하됨이 보고되고 있다.^[7] 이러한 결과는 제조공정과 열처리 조건 등 여러 가지의 요인에 기인하는 것으로 생각된다. 따라서 소결온도를 1000°C 이하로 하고 세라믹스의 소결밀도를 높이면, LaNiO_3 세라믹스의 전기적 전도성이 증가할 것으로 기대된다.

LaNiO_3 세라믹스의 제조공정은 증착법, 침전법, 졸겔법^[8], 연소법^[5], 용융염^[7], 반응법 등 여러 방법이 알려져 있다. 그런데 LaNiO_3 는 일반적으로 La_2O_3 와 NiO 의 합성으로 만드는 것이 보편적인 방법이다. 그러나 La_2O_3 는 수분과 반응하여 $\text{La}(\text{OH})_3$ 로 쉽게 변화하기 때문에,^[9] 이것이 LaNiO_3 의 합성에 영향이 클 것으로 생각되므로 불밀 방법이 아닌 새로운 방법이 요구된다. 최근에는 분말의 혼합에 있어서 2종류 이상의 원소를 갖는 분말을 분쇄하면 분쇄기의 강력한 기계적 에너지로 인하여 입자의 크기가 미세하고 결함이 발생하면 이온의 교환이 보다 쉽게되므로 입자 상호간의 화학적 반응이 일어나는 것을 이용한 메카노케미컬 (mechanochemical)방법이 많이 사용된다.^[10,11,12] 이 방법은 혼합시에 물이나 알코올 등의 용매가 필요하지 않으므로 공정을 보다 단순화시킬 수 있는 이점이 있다.

본 연구에서는 LaNiO_3 세라믹스의 제조과정에서 메카노케미컬 공정으로 미세한 입자크기의 분말을 얻어 시료를 제작하였다. LaNiO_3 세라믹스의 최적의 소결 온도를 알기 위해 $800\sim 1100^\circ\text{C}$ 까지 각 소결체의 소결 온도에 대한 밀도 및 도전성을 조사하고 도전성 저하에 대한 결정 구조를 검토하였다. 또한 La와 Ni의 비양론적인 조성인 $\text{La}_{1-x}\text{NiO}_3$ 의 조성비에 대한 밀도 및 도전성을 조사하였다.

II. 전도성 세라믹

전기 전도성을 중요시하는 세라믹재료를 응용한 예가 다수 있다. 반도체 재료는 저항성 발열체와 같이 특수한 분야에서 사용되었으며 정류기, 광전관, 트랜지스터, 서미스터, 검출기, 변조기와 같은 반도체는 현대 전자 부품에 있어서 중요한 부분이 되었다. 세라믹재료를 전기절연체로 이용하는 것도 또한 중요하며, 자기나 유리등은 저압 또는 고압의 애자로 이용된다. 결과적으로 우리는 전기전도성의 전 영역에 관심을 가져야 한다.

2.1 전기전도 현상

전도성 물질에 전장이 가해지면 전류는 빠르게 또는 느리게 평형 직류 값에 도달한다. 전장이 걸려있는 상태에서 하전된 입자의 수와 입자의 이동 속도로서 평형을 나타낼 수 있다. 전류밀도 j 는 단위시간에 단위 면적을 통하여 이동한 전하로써 정의된다. 단위 부피 당 하전된 입자의 수가 n 이고 그들이 v 의 이동속도를 가지고 있고 입자 당 전하가 ze 라면 i 번째 입자에 대한 전류 밀도는 식(1)과 같이 주어진다.

$$j_i = n_i z_i e v \quad \text{----- (1)}$$

이때 z 는 원자가이고 e 는 전자의 전하이다.

그리고 전도도 σ 는 식(2)와 같이 주어진다.

$$\sigma = \frac{j}{E} \quad \text{----- (2)}$$

이때 E 는 전장의 세기다.

금속의 경우는 전도대에 있는 전자의 수는 항상 한정되어 있으며, 반

도체에 있어서 전도대에 존재하는 전자수는 온도와 조성에 의존하며, 반도체는 띠간의 거리가 대단히 크므로 결정체를 통하여 전자의 이동이 불가능하며 단지 하전된 이온의 이동에 의해 전도도가 나타난다.

표 1은 금속, 반도체 및 절연체의 저항을 나타낸 것이다.

Table 1. Electrical resistivity of some materials at room temperature.^[13]

Materials	Resistivity (ohm-cm)
Metals:	
Copper	1.7×10^{-6}
Iron	10×10^{-6}
Molybdenum	5.2×10^{-6}
Tungsten	5.5×10^{-6}
ReO ₃	2×10^{-6}
CrO ₂	3×10^{-5}
Semiconductors:	
Dense silicon carbide	10
Boron carbide	0.5
Germanium (pure)	40
Fe ₃ O ₄	10^{-2}
Insulators:	
SiO ₂ glass	$> 10^{14}$
Steatite porcelain	$> 10^{14}$
Fire-clay brick	10^8
Low-voltage porcelain	$10^{12} - 10^{14}$

2.2 결정체에서의 이온 전도

산화물과 할로젠 화합물과 같은 결정질 물체에서 전기 전도대에 영향을 미치는 전하 운반자는 이온이다. 이온의 이동으로 인하여 발생하는 전기전도성은 세라믹 재료에 있어서 중요하다. 그것의 분석은 전하 운반자의 농도와 이동도를 결정할 필요가 있다. 실로 이온 물질의 전기전도성의 측정에 대한 주요 결과는 결함구조와 이온의 이동성으로 설명하였다. 식(3)은 이온 전도체의 도전율을 나타낸 것이다.

$$\sigma_i = t_i \sigma = f(n_i e z_i)(e z_i)(D_i/kT) = f D_i n_i z_i^2 e^2 / kT \quad \text{-----}(3)$$

여기서 σ_i 는 이온의 도전도, t_i 는 i 번째 전이 수, e 는 전자의 전하, z 는 원자가 수이다. 식(3)에서 n_i 는 열역학적 성질이며 전도도는 온도에 따라 변하며 또한 정공 농도와 확산계수의 곱에 따라 변하고 한편 이들 정공 농도와 확산 계수는 온도의 지수 함수로 표시된다. 낮은 온도에서는 N_a 이온의 농도는 열역학적 평형에 있지 못하고 용질과 사전이력(previous history)에 의해 결정된다. 결과적으로 불순물영역에서 전기전도도의 온도의존성은 확산계수에만 의존한다.

몇 가지 종류의 화합물은 매우 높은 이온 전도도를 나타내는 데 최근 이들에 대하여 기술적인 관심을 갖게 되었다. 이런 물질은 크게 세 가지로 나누어진다. 즉 첫째 은과 구리를 포함하는 할라이드나 칼코게나이드로써 금속이온이 불규칙하게 존재하고 있다, 두 번째로 β -알루미나 구조를 갖는 산화물로 1가 양이온이 이동할 수 있다. 세 번째로 불화물 구조를 갖는 산화물로 여러 원자를 갖는 양이온이나 낮은 원자의 이차 양이온을 갖는 고용체에 의하여 고농도의 결함을 갖는 것들이다. 그림 1은 높은 전기 전도도를 갖는 몇몇 물질의 전도도를 나타냈다. 이와 같은 것은 일반적인 이온화합물보다 수 승배 크고 묽은 황산과 같은 액체 전

해질의 전도도와 비슷하다. 그리고 이온에 의해서만 전기전도도가 되는 세라믹은 고체상태의 전해질로 사용된다. 전해질을 통한 전압과 화학포텐셜 구배와의 관계가 정확하게 성립되기 때문에 전지나 연료전지에 사용되고 또는 이온 펌프나 이온 활성프로브에 사용된다.

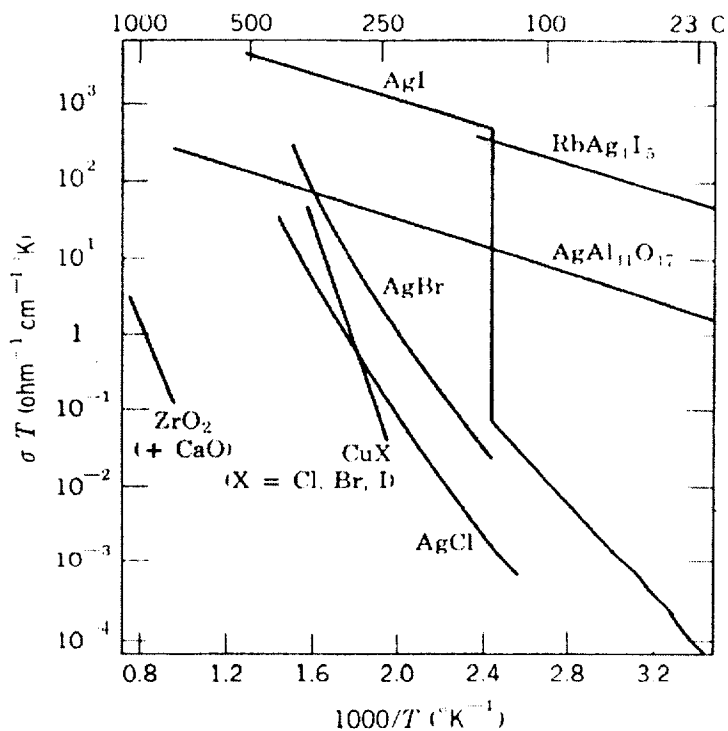


Fig. 1. Conductivity of some highly conducting solid electrolytes.¹³¹

2.3 결정 내에서의 전자전기전도

비록 소량일 지라도 전자나 정공이 있으면 이들은 이온의 이동도 보다 몇 배나 이동도가 크기 때문에 전기전도에 큰 영향을 미친다.

모든 경우 전기 전도도는 반송자의 농도와 반송자의 이동도로써 설명할 수 있다.

전이금속의 산화물 중 ReO_3 , CrO , VO , TiO , ReO 와 같은 것들은 전자 궤도가 서로 겹쳐있어서 완전히 채워지지 않은 d 각 f 각의 전자 띠가 존재하게된다. 따라서 1cm^3 당 $10^{22}\sim 10^{23}$ 개의 준 자유 전자가 있는 것과 같은 결과가 되며 금속에 해당하는 전기전도를 하게된다.^[13]

III. 실험

3.1 메카노케미컬 공정^[10]

W. nernst는 물질에 가해지는 에너지의 종류(열, 전기, 광)에 따라 열화학, 전기화학, 광화학 등으로 화학의 영역을 구분하였다.

mechanochemistry라는 것은 기계적 에너지에 기인하는 반응의 일종으로 여겨진다. 좀더 좁은 분야인 마찰화학은 고체반응물의 분쇄 과정 동안 마찰에 의해 생성되어지는 반응이다. 기계적 분쇄시에 일어나는 현상은 다음과 같다.

- a. 입자크기가 변화.
- b. 크고 새로운 표면의 발생.
- c. 결정구조에서 변위와 결함의 발생.
- d. 다결정물질에서의 상 변화.
- e. 화학반응: 분해, 이온교환, 산화-환원.

이들 반응은 분쇄과정에서 물질들 사이에 넓은 면적의 접촉이 일어나게 되어 생성된 열에 의해서 발생하게 된다. 그러나, Carey Lee는 메카노케미컬 공정이 열적 공정과는 다르다 라는 것을 주장했다.¹ 예를 들어, AgCl과 HgCl에 강한 열을 가하게되면 이러한 고체물질은 녹게된다. 반면에 이 물질들을 분쇄했을 때는 물질에 결함이 발생하여 Cl₂ 가스와 금속으로 분해되게 만든다. 분쇄를 통해 발생된 기계적 결함은 열적 공정에서 필요한 높은 에너지만큼이나 고체물질의 물성변화에 있어 중요하다는 것이 인식되었다.

두 가지 고체물질의 분쇄는 물리적으로 복잡한 변화를 일으키게 되고 결정구조의 규칙성을 깨는 기계적인 에너지에 의해서 크랙, 그리고 새로

운 결정면을 만들어낸다.

고체물질들 상호간에 충돌하는 지점에서 물질들은 변형되고, 심지어 녹기도 한다. 이렇게 높은 열에너지의 발생에 의해 분자들은 심한 진동을 하게 되고 결국 원료 물질은 그들의 결합에너지를 잃게 된다. 결과적으로 결정구조의 결합에 축적되어지는 에너지는 화학적 물성변화의 공정을 단축시킬 수 있다.

분쇄는 다양한 방법으로 행해질 수 있다. 가장 간단한 것은 실험실 모터와 막자를 사용한 경우이다. 이러한 수동적인 분쇄 공정은 높은 에너지 장벽을 넘지 않아도 되는 경우에 사용될 수 있다. 또한 실험실에서 사용되어지는 Wiggle-Bug 타입의 진동밀은 아주 작은 샘플들을 분쇄하는데 유용하다.

일반적인 습식 ball-mill(볼밀)은 혼합효과가 뛰어나고 또한 어느 정도의 분쇄효과도 기대할 수 있으나 수 시간 내지 심지어 몇 일이 걸리는 경우도 있다. 또한 용매를 사용했을 때 용매와 물질과의 반응에 의해 좋지 않은 영향을 미칠 수 있으며 건식에 비해 분쇄 효과 또한 낮다.

높은 충격을 가지는 스텐레스 볼밀 (Spex type) 이나 planetary ball mill(위성밀) 단단한 고체물질의 비정질 또는 기계적 합금에서와 같이 높은 에너지가 요구되어지는 분쇄에 사용된다. 초음파 역시 메카노케미컬 공정에 사용되어질 수 있다.

가) 상의 전이

두 가지 또는 그 이상의 상을 가지는 다결정 물질은 어떤 특정 온도 및 압력에서 안정되어진다.

표 2에 그 예를 들고있다. 이러한 상의 변화는 마찰 화학에서 연구되어질 수 있는 가장 간단한 변위이다. 그들은 또한 지질학적 연구에 있어

중요한 의미를 가진다. 분쇄공정 동안 물질이 받게되는 압력을 측정가능하며, 이것은 1500bars 이상까지 측정할 수 있다. 만약 분쇄 시의 기계적 에너지가 물질의 활성화에너지 장벽을 초과한다면, 이것은 분쇄에 의해서 안정된 낮은 압력의 상태에서 높은 압력의 형태로 변위가 가능하다는 것을 말한다.

Table 2. Mechanochemical phase transformation.

Substance	Low pressure form	High pressure form	Pressure(bars)
CaCO ₃	Calcite	Aragonite	3000
PbO ₂	I	II orthorhombic	10000
Sb ₂ O ₃	Senarmonite	Valentinite	10000
SiO ₂	Quartz	Coesite	13500

나) 측정

메카노케미컬 공정에 의한 물질의 변형을 측정하기 위한 최고의 방법은 분쇄된 물질을 분광기를 통해 분석하는 것이다. 왜냐하면 화학적인 물성의 변화는 원료물질의 특성을 불분명하게 하기 때문에 물질이 흡수하고 방출하는 빛의 스펙트럼을 관찰하는 것이 좋다. 또한 가장 보편적인 장치는 IR과 물질들의 결정상을 확인하는데 일반적인 XRD이다. 유기물의 반응에서는 Mossbauer 분광기가 가장 적당하다.

HREM, EXFAX 그리고 X-ray 이온가속기와 같은 장비들은 분쇄로 인한 새로운 표면의 형성을 고찰하는데 사용되어지고 있다.

다) 산업에서의 응용

1. 기계적 합성(mechano synthesis)

기계적 합성의 공정상의 간략화 및 경제적 향상을 비롯해 일반화학 공정에서의 문제점인 생태학적인 문제에서 많은 이점을 가지고있다.

2. 실온에서의 합금(cold alloying)

두 금속으로 실온에서 분쇄를 통해 합금이 가능하다. 분쇄를 통한 입자의 왜곡이 발생하고 또한 입자들간에 확산이 일어나 균질의 합금물질을 얻을 수 있다.

3. 도성합금(cermets)

하드(hard) 세라믹 물질과 함께 연성의 금속을 밀링했을때 새로운 특성을 나타내는 도성합금이 형성된다.

4. 광물(minerals)에의 응용

다양한 광물을 분쇄함에 의해 특정물질을 얻을 수 있다. 즉 알루미늄 원석을 Na(OH)용액과 함께 분쇄하면 $Al(OH)_3$ 을 얻을 수 있다.

3.2 시료의 제조

메카노케미컬 방식으로 $\text{La}_{1+\delta}\text{NiO}_3$ 의 세라믹스를 제조하였다. 표 3은 본 실험에 사용된 약품의 순도 및 제조회사를 나타낸 것이다. 구체적인 제조공정은 그림 2에 나타내었다. 여기에서는 세라믹의 제조상의 일반적인 제조법에 대하여 간략하게 기술하였다.

Table 3. Raw materials of LaNiO_3 ceramics.

Materials	Purity[%]	Maker
La_2O_3	above 99.9%	YAKURI PURE CHEMICAL
NiO	above 99.9%	JUNSEI CHEMICAL

가) 출발원료

그림 2는 제조공정을 간략하게 나타낸 것이다. 본 실험에서 사용한 원료는 표 3과 같이 사용하였다. 재료의 조성에 의해 기본조성의 구성요소 첨가물의 종류 및 양이 달라진다. 조성원소의 몰 량과 첨가량을 중량 비로 환산하여 칭량하였다.

먼저 $\text{La}_{1+\delta}\text{NiO}_3$ 의 조성식에 따라 δ 를 -0.06, 0, 0.06, 0.1, 0.2, 0.3으로 변화시키면서 칭량하였다. $\text{La}_{1+\delta}\text{NiO}_3$ 를 50g 기준으로 했을 때 La_2O_3 와 NiO의 첨가량은 표 4와 같다.

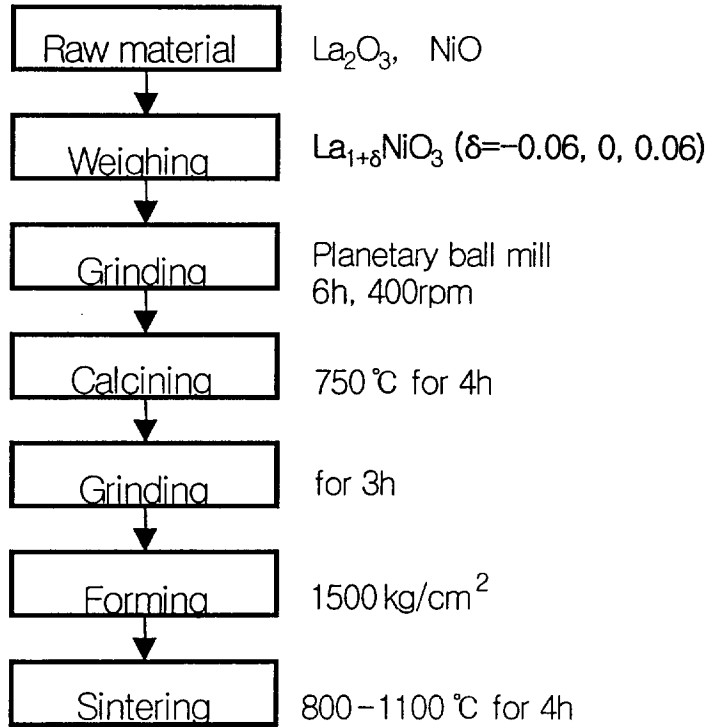


Fig. 2. Procedure of sample preparation

Table 4. The weight of raw materials for $\text{La}_{1+\delta}\text{NiO}_3$.

material \ δ	-0.06	0	0.06	0.1	0.2	0.3
La_2O_3	33.25g	34.28g	34.98g	37.71g	41.14g	44.56g
NiO	16.15g	15.72g	15.02g	12.29g	8.86g	5.44g

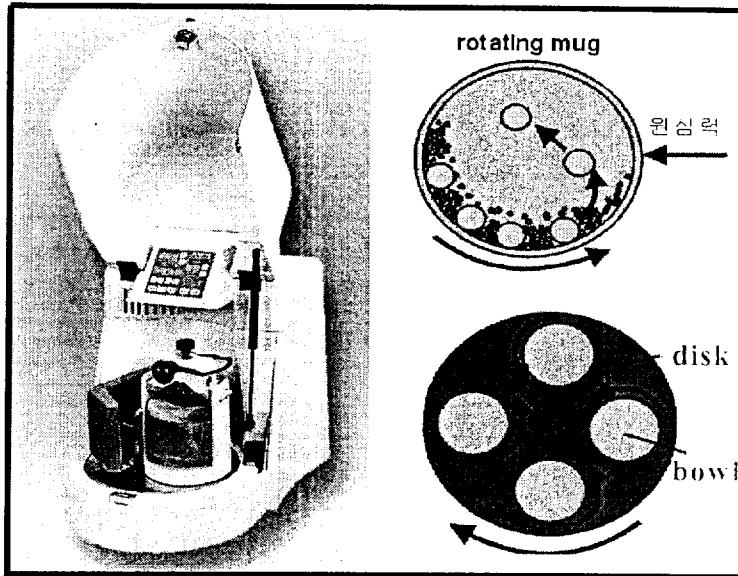


Fig. 3. Planetary ball mill.

나) 분쇄

혼합 방식에는 일반적으로는 습식 혼합방식이 많이 이용되어져 왔는데 습식법은 주로 용매로써 알코올, 아세톤, 탈 이온수 등을 사용하며 혼합 효과뿐만 아니라 어느 정도의 분쇄효과도 기대할 수 있다.

그에 반해 건식 볼밀은 용매를 사용하지 않고 원료 물질만을 사용하는 것으로 본 연구에서는 고속 볼밀인 planetary ball mill을 사용하여 메카노케미컬 방식으로 분쇄하였다. 그림 3은 planetary ball mill의 구조를 나타낸 것이다.

이 공정은 기계적 분쇄를 통해 분말에 충격응력 및 전단응력과 같은 기계적 에너지가 전달되고 이로 인해 입자가 매우 미세하여지고, 물성의 변화까지 기대할 수 있다. 본 연구에서 분쇄 시 이용한 planetary ball mill은 pulverisett 6(FRITCH) mono mill을 사용했다. 본 실험에서 사용

한 볼의 재질은 ZrO_2 이고 20mm 5개, 10mm 50개를 사용하였다. 225ml 용량의 스테레스 재질의 용기에 시료와 볼을 넣고 400rpm의 회전 속도로 분쇄하였다. 분쇄 시 장비보호 및 용기내부의 과도한 온도상승방지와 원료를 균일하게 분산하기 위해 여기서는 50분 동작 후 10분씩 쉬었고 총 6시간 동안 분쇄하였다

다) 하소

열처리는 혼합물을 분말 또는 성형된 것으로 예비 가열하는 것이다. 열처리를 하지 않으면 소결 시료의 체적수축(volume shrinking)이 크기 때문에 균열(crack)이 생기기 쉽고 좋은 세라믹스를 얻기 어려운 문제점이 있다. 이 문제점들을 해결하기 위하여 일반적으로 하소를 한다. 본 실험에서 분쇄된 시료는 750°C의 온도에서 4시간 동안 열처리하였다. 열처리되어진 시료는 다시 3시간의 분쇄 과정을 거쳤다.

라) 성형

성형은 요구되는 세라믹스의 형과 크기에 따라 형태를 갖추게 하는 것이다. 성형방법에는 분말압축법, 주입법, 몰압연법, 닥터브레이드법(doctor blade method) 등이 있다. 분말압축법은 가장 일반적인 성형 방법으로 널리 이용되고 있으므로 본 실험에서도 분말압축법을 이용하였다.

세라믹스를 성형할 때 기계적 강도를 유지시키고 취급이 용이하도록 하기 위하여 결합제를 가하는데 결합제는 결합력이 강하고 저온에서 분산되기 쉽고 조립 후 입자가 성형압력으로 쉽게 변형되어야하는 성질을 가져야한다.

본 실험에서는 분말에 결합제(4wt%, PVA)를 100g당 4cc의 비율로 섞

고, PVA 용액의 분산을 좋게 하기 위하여 $500[\text{kg}/\text{cm}^2]$ 의 압력으로 인가하였다. 이것을 직경 약 0.2mm 의 체에 통과시켜 과립으로 만들었다. 이 과립 상태의 분말을 직경 10mm 의 성형틀에 넣어서 약 $1500\text{kg}/\text{cm}^2$ 의 압력을 가하여 성형하였다.

마) 소결

성형을 한 시료를 Alumina 기판 위에 놓고 결합제(PAV)의 휘발을 위해 500°C 에서 4시간동안 유지시킨 후 소결 온도는 800°C , 900°C , 1000°C 의 소결 온도에서 12시간 동안 소결하였으며, 온도 하강은 500°C 까지 $3 [^\circ\text{C}/\text{min}]$ 로 하고 그 이하의 온도에서는 로냉하였다.

3.3 측정

시료의 결정구조는 X-ray diffractometer(D/Max-2400, RIGAKU)를 이용하였다. 타겟은 1.54Å의 CuK α , 전압35[KV], 전류35[mA]의 조건으로 하였으며 2 θ 범위는 10° 에서 70° 사이에서 행하였다. 시편은 테이프로 고정하여 홀더의 면과 평행이 되도록 한 다음 측정하였다.

시료의 미세구조는 전자 주사 현미경(S-2700, HITACHI)을 이용하였고 시편은 소결 온도보다 50°C 낮은 온도에서 열적으로 예칭하여 준비하였다. 시료의 표면적을 조사하였으며 배율은 8,000배로 하였다.

소결한 시료의 전기적 특성의 측정을 위해 시료를 일정한 두께로 연마하고 은 paste를 칠하고, 800°C에서 15분간 열처리하여 시료를 준비하였다. multimeter(2000, KEITHLEY)을 사용하여 시료의 고유저항을 측정하고 또한 그들의 도전도를 식(4)와 같이 구하였다.

$$\sigma = \frac{l}{R \cdot S} \text{ (S/cm)} \quad \text{-----(4)}$$

여기서 R은 저항, l은 시료의 두께, S는 시료의 면적이다. 그리고 3°C/min으로 25~250°C의 온도 범위에서 도전성의 온도 의존성을 측정하였으며 그 장치는 그림 4와 같다.

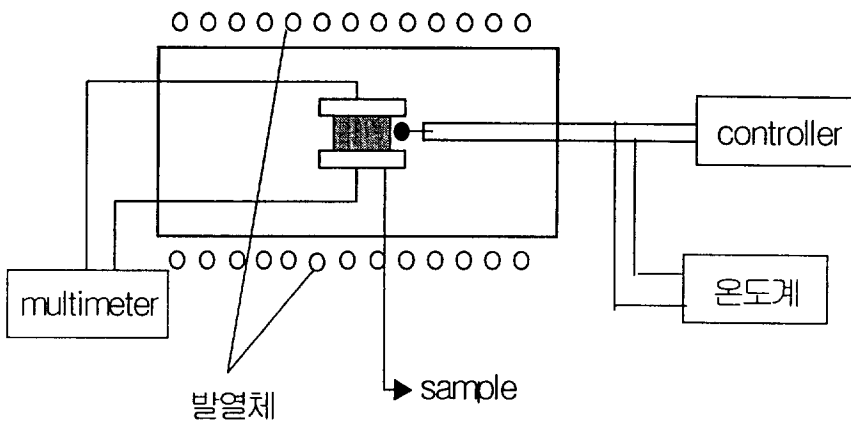


Fig. 4. A conductivity measurement device.

IV. 결과 및 고찰

4.1 LaNiO₃의 합성

그림 5는 실험공정 절차에 따른 단계별 시료의 결정상태를 XRD로 관찰한 것이다.

그림 5의 (a)는 원료물질을 칭량한 후 막자로써 30분 동안 혼합한 XRD로써 관찰한 것이다. $2\theta=26, 30, 46$ 에서 La₂O₃의 피크들이 관찰되고 있으며 $2\theta=37.5, 43.5, 63$ 에서 NiO의 피크들이 나타났다. 그런데 원료물질 외에 La(OH)₃가 관찰되고 있다. 이것은 분말을 준비한 시간과 측정시간의 차이동안 La₂O₃가 공기중의 수분과 반응하여 생성된 것으로 판단된다. 조사결과 La₂O₃는 공기 중에서도 쉽게 수분과 반응하여 La(OH)₃로 변하게 됨을 알 수 있었다. La₂O₃와 La(OH)₃는 그들의 결정 구조 및 격자상수에 있어 차이가 있으므로 소결 전후에 시료가 팽창하는 문제 등 시료의 상태에 악영향을 미치게 된다. 그래서 소결 전에 완전한 단일상을 얻는 것이 중요하다.

(b)는 위성밀에 의해 기계적 분쇄를 행한 후의 결정상의 변화를 관찰한 것이다. 분쇄를 행했지만 원료물질들의 피크는 여전히 많이 관찰되고 있다. 그러나 $2\theta=33$ 에서 LaNiO₃의 (110)면이 나타난 것으로 보아서 LaNiO₃가 생성되었음을 알 수 있다. 이것은 강력한 기계적 에너지에 의해 어느 정도의 물성의 변화를 가져왔다고 생각할 수 있는데 실제 실험을 통해서도 그러한 현상을 관찰할 수 있었다. 한편 분쇄공정을 거친 시료는 짙은 검은색으로 분말의 색깔이 변했으며, 멀티미터로 측정한 결과 분쇄한 분말에서 어느 정도의 전도성을 띠고 있었으므로 LaNiO₃가 생성되었음을 눈으로 확인할 수 있었다. 그리고 분쇄하지 않은 혼합물의 피

크의 폭에 비해 분쇄분말의 피크가 넓음을 알 수 있다. 이것은 곧 입자가 아주 미세하여졌다고 할 수 있다. 시료의 XRD 결과에서 피크의 반치폭 β 를 이용하여 분쇄를 통한 입자의 미세함을 조사하였다.

$$D=0.9\lambda/\beta\cos\theta \quad \text{-----}(5)$$

식(5)는 scherrer 식으로써¹⁴⁾ β 는 피크의 반치폭, θ 는 피크의 위치, λ 는 X-선 고유파장이다.

이 식을 사용하여 입자의 크기를 조사한 결과는 표 5와 같이 분쇄하지 않은 시료의 입자는 450nm 인데 반해 분쇄 후 입자는 60nm 까지 미세해졌다.

(c)시료는 750℃에서 하소한 분말의 결정을 보여주고 있다. 열처리를 통해 LaNiO_3 의 상들이 더욱 선명해짐을 관찰할 수 있다. 그러나 여전히 NiO와 $\text{La}(\text{OH})_3$ 의 상들이 관찰되고있다.

(d)시료는 800℃소결 후의 상의 변화를 나타내고 있다. $2\theta=43.5$ 에서 미세한 NiO가 관찰되고 있으나 거의 단일상의 LaNiO_3 가 생성된 것으로 판단된다.

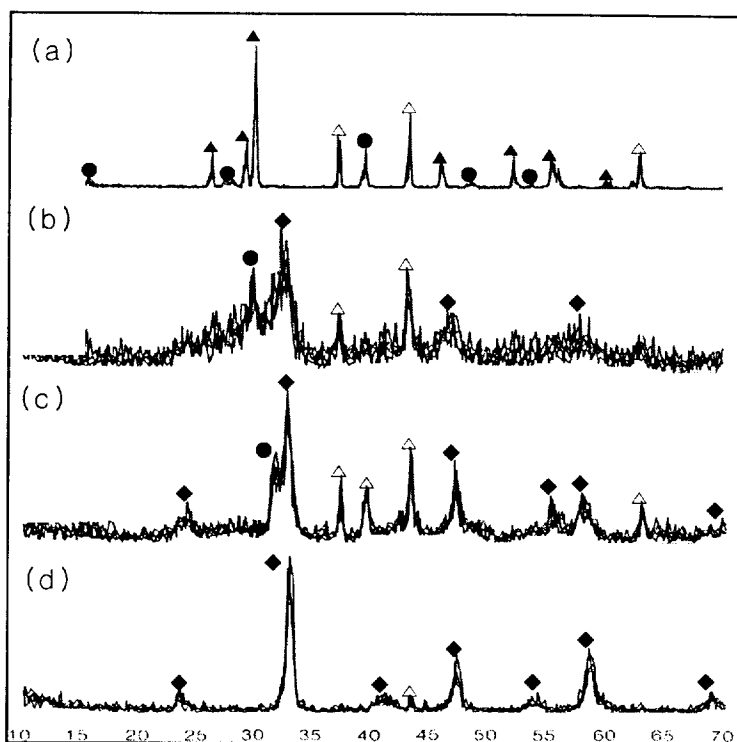


Fig. 5. XRD patterns of (a)raw materials, (b)after grinding, (c)calcining at 750°C, (d)sintering at 800°C.(◆:LaNiO₃, ●:La(OH)₃, △:NiO, ▲:La₂O₃).

Table 5. Particle size of raw and grinding materials.

sample	particle size
raw material	450nm
after grinding	60nm

그림 6은 $\delta=0$ 의 조성이 있어서 소결 온도에 대한 소결체의 상의 변화를 XRD로써 관찰한 것이다. 위에서 관찰한바와 같이 800의 소결 온도에서는 LaNiO_3 의 상이 주로 나타나고 있으며 미량의 NiO 피크만이 관찰되고있다. 900 $^{\circ}\text{C}$ 로 소결 온도가 100 $^{\circ}\text{C}$ 증가하여도 그들의 상에는 별다른 변화가 없었다. 반면 1000 $^{\circ}\text{C}$ 로 소결온도가 증가했을 때 NiO 및 La_2O_3 의 원료물질의 피크와 $2\theta=42, 45.5$ 에서 La_2NiO_4 로 추정되는 피크들이 나타나고있다. 이 결과는 A.K. Norman^[8] 등이 보고한 내용과 잘 일치하는데, 즉 소결 온도가 높아짐에 따라 산소 결핍현상이 더욱 심해져 새로운 형태의 산화물이 형성된다는 것이다.

또한 A.K. Norman등에 의하면 $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ 구조에서 750 $^{\circ}\text{C}$ 에서 LaNiO_3 상이 얻어지지만 850 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 분해되어지기 시작하여 1100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 NiO 와 La_2NiO_4 가 생성된다고 보고하였다.

그러므로 열처리에 의해 결정을 만드는 방식은 온도만 제어할 수 있다면 좁은 범위에서는 안정한 공정이다. 반면 가장 높은 전기 전도도를 가지는 물질 $\delta=0$ 즉 페롭스카이트 구조의 LaNiO_3 은 얻기가 매우 어렵다.

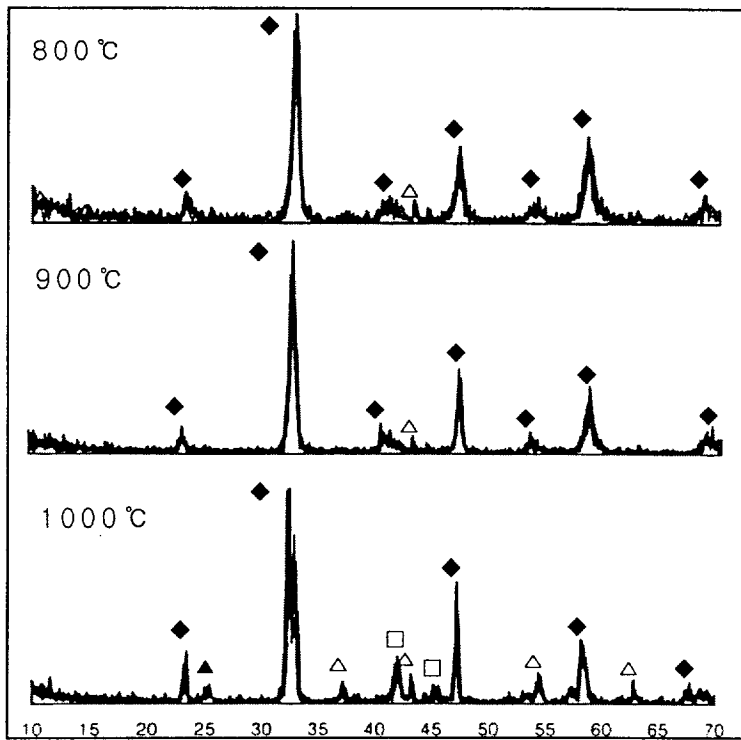


Fig. 6. XRD patterns of $\text{La}_{(1+\delta)}\text{NiO}_3$ ($\delta = 0$) ceramics as a function of sintering temperature.

(◆: LaNiO_3 , △: NiO , □: La_2NiO_4)

그림 7은 900°C에서 소결한 $\delta=0$ 시료의 표면미세구조를 보이고있다. 표면을 관찰한 결과 입경이 $0.4\mu\text{m}$ 정도로 비교적 작았다. 이것은 열처리 전과 후에 각각 6시간과 3시간 분쇄한 결과로 인해 분말의 입자가 매우 미세하여졌고 이것이 그들의 소결시료에도 영향을 미친 것으로 생각된다. 그리고 입경 사이에 많은 기공들이 관찰되고 있는데 이것이 그들의 밀도를 이론밀도에 못 미치게 하는 원인으로 생각되어진다.

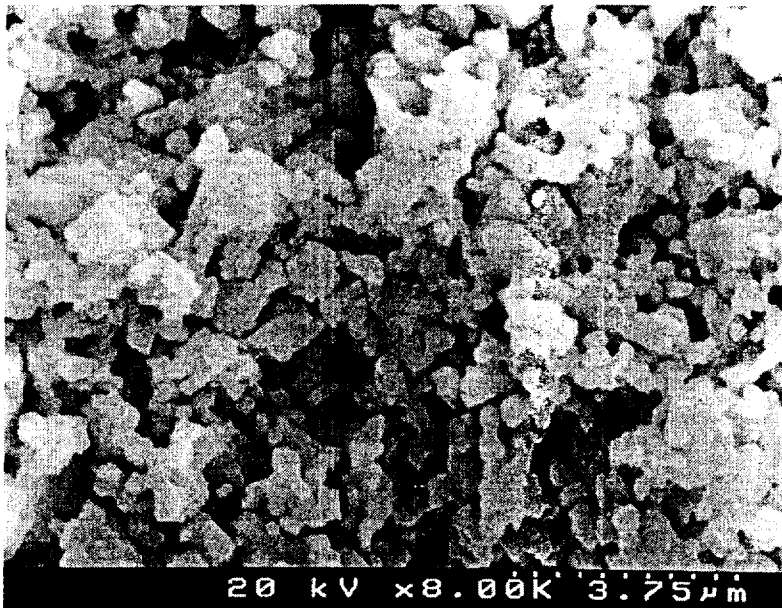


Fig. 7. Scanning electron micrograph of $\text{La}_{(1+\delta)}\text{NiO}_3$ ($\delta=0$) sintered at 900°C.

4.2 소결 온도에 따른 밀도 및 도전특성

그림 8은 소결 온도에 대한 각 시료의 밀도를 나타내고 있다.

800°C 소결시 모든 조성에서의 밀도는 4.6~4.75g/cm³의 밀도를 보이고 있다. 전체적으로 $\delta = 0.06$ 시료의 밀도가 $\delta = -0.06$ 과 $\delta = 0$ 시료보다 우수하였다. 900°C에서 소결시 800°C에서 소결에 비해 그들의 밀도가 크게 향상되었다. $\delta = 0.06$ 시료의 경우 최고 밀도인 4.85g/cm³의 밀도를 보였다. $\delta = 0$ 시료 또한 비슷한 값을 보이고 있다. 소결온도가 증가할수록 그들의 밀도가 향상되는 것으로 예측했으나 1000°C 소결시 오히려 밀도가 다소 떨어지는 경향을 나타냈다. 이것은 앞서 XRD에서 관찰했듯이 1000°C에서 소결시 La₂O₃, NiO 등의 원료물질과 새로운 형태의 물질 즉 La₂NiO₃가 생성으로 인해 그들의 밀도를 저하시킨 것으로 생각된다. 반면 $\delta = -0.06$ 시료의 경우 소결 온도가 증가함에 따라 밀도가 상승하였으며 1000°C에서 가장 높은 밀도를 보였다. $\delta = -0.06$ 시료의 경우 1000°C에서 4.82g/cm³의 밀도를 나타냈다.

본 실험에서 행한 시료의 밀도들은 LaNiO₃의 이론밀도인 7.2g/cm³에는¹⁸⁾ 못 미치는 값들이지만 지금까지 연구되어진 결과로 미루어 보아서 결코 낮은 값들은 아님을 알 수 있었다.

표 6은 합성공정에 따른 각 시료의 측정 밀도를 나타낸 것이다. 침전법, 졸-겔 및 Evaporation등으로 시료제작을 했으나 모두 이론밀도인 7.2g/cm³에는 못 미치는 값들이다. 침전법으로 제작한 경우의 밀도가 4.6g/cm³으로 비교적 높은 값이다. 물론 본 실험에서 얻어진 밀도 또한 그렇지만 표 6의 자료를 참고해볼 때 본 실험의 900°C에서 소결한 $\delta = 0$ 시료의 경우 4.85g/cm³을 보였는데 이것은 비교적 높은 값이라 말할 수 있다.

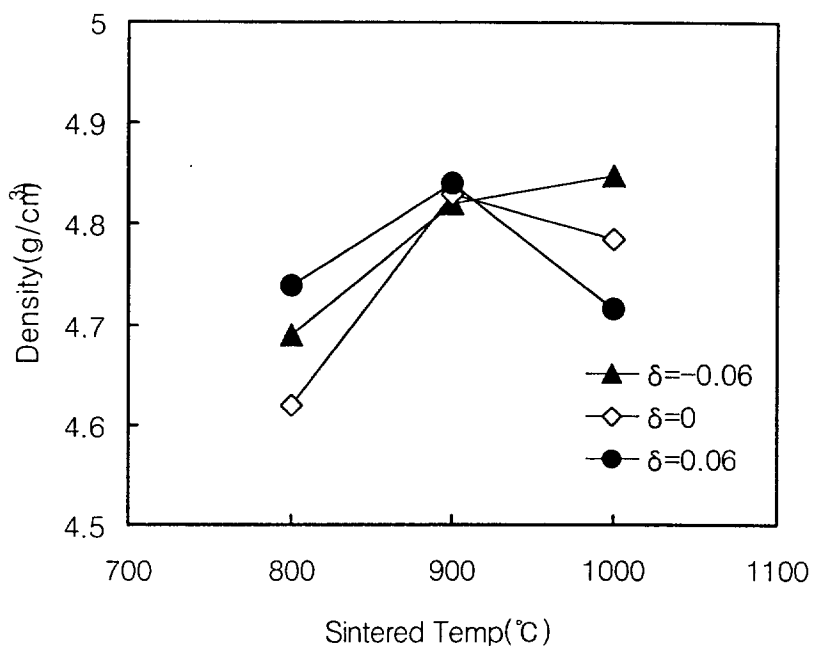


Fig. 8. Densities of $\text{La}_{(1+\delta)}\text{NiO}_3$ ceramics as a function of sintering temperature.

Table 6. Densities of the materials prepared by three methods being studied.^[8]

Synthetic method	Density [g/cm^3]
Precipitation	4.625
Evaporation	4.377
Sol-gel	3.492
Theoretical	7.212

그림 9는 소결 온도에 따른 각 시료의 도전성을 나타내고있다. 전체적으로 δ 에 관계없이 소결 온도가 증가할수록 그들의 도전성은 저하되고 있다. 특히 1000℃에서 그들의 도전성이 급격히 감소하는 경향을 보이는데 이것은 밀도의 결과와 마찬가지로 페롭스카이트 LaNiO_3 상 이외에 새로운 형태의 상 즉 La_2NiO_4 의 형성으로 인해 나타나는 현상으로 판단된다. $\delta=0.06$ 시료의 도전성이 조성비에 따른 시료들 중 가장 우수했으며 800℃에서 소결했을 때 122 S/cm를 보였다. 900℃소결에서도 비슷한 값을 보이고있다. 정량적으로 조성한 $\delta=0$ 시료의 경우 800℃와 900℃의 소결온도에서 약 100 S/cm의 도전도를 보이고 있고 1000℃에서 그 값이 50 S/cm으로 크게 감소하고있다. $\delta=-0.06$ 시료의 도전도는 800℃에서의 소결시 약 80 S/cm을 보이다가 1000℃에서는 약 40 S/cm 으로 낮아졌고 또한 모든 소결온도에서 가장 낮은 도전도를 보이고있다.

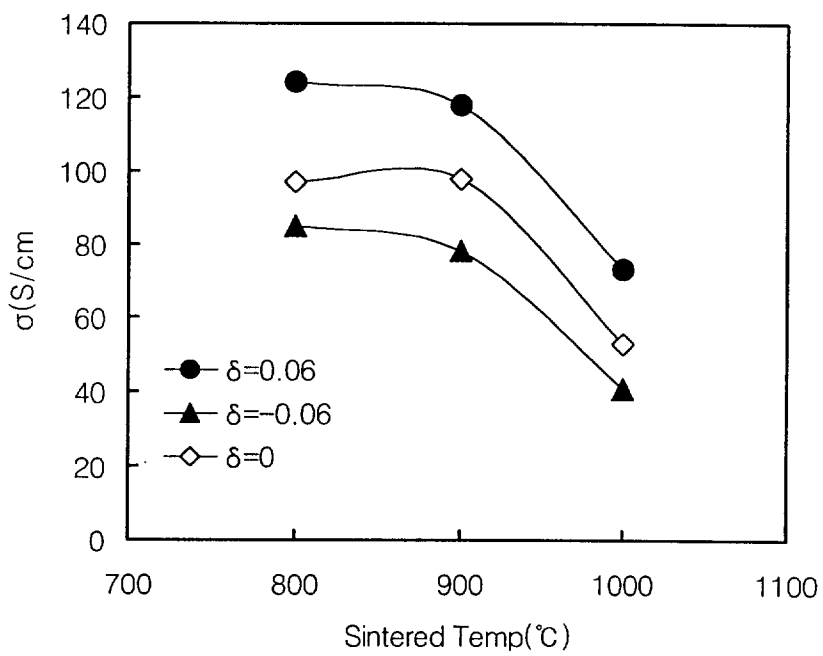


Fig. 9. Electrical conductivity(σ) of $\text{La}_{(1+\delta)}\text{NiO}_3$ ceramics as a function of sintering temperature.

4.3 La/Ni의 비양론적 조성에 따른 밀도 및 도전성

그림 10은 La/Ni의 조성비에 따라 900°C에서 소결한 시료의 X-선 회절 피이커를 나타낸 것이다. 먼저 모든 조성의 시료는 900°C의 소결로써 LaNiO_3 의 피이커들이 형성됨을 관찰할 수 있다. $\delta = -0.06$ 시료의 경우 LaNiO_3 의 피이커가 주로 나타났으나 $2\theta = 37.5, 43, 63$ 에서 초기물질인 NiO의 피이커들이 관찰되었다.

이것은 초기조성에서 NiO가 과잉으로 함량 되었기 때문이라 생각된다. $\delta = 0$ 인 경우는 $2\theta = 37.5$ 와 63 의 NiO의 피이커가 사라졌음을 알 수 있으며 $\delta = 0.06$ 인 경우도 $\delta = 0$ 인 경우와 마찬가지로 $2\theta = 37.5$ 와 63 의 NiO의 피이커가 사라졌고 La의 양이 증가하면 $2\theta = 43$ 의 NiO 피이커의 강도도 약해졌다.

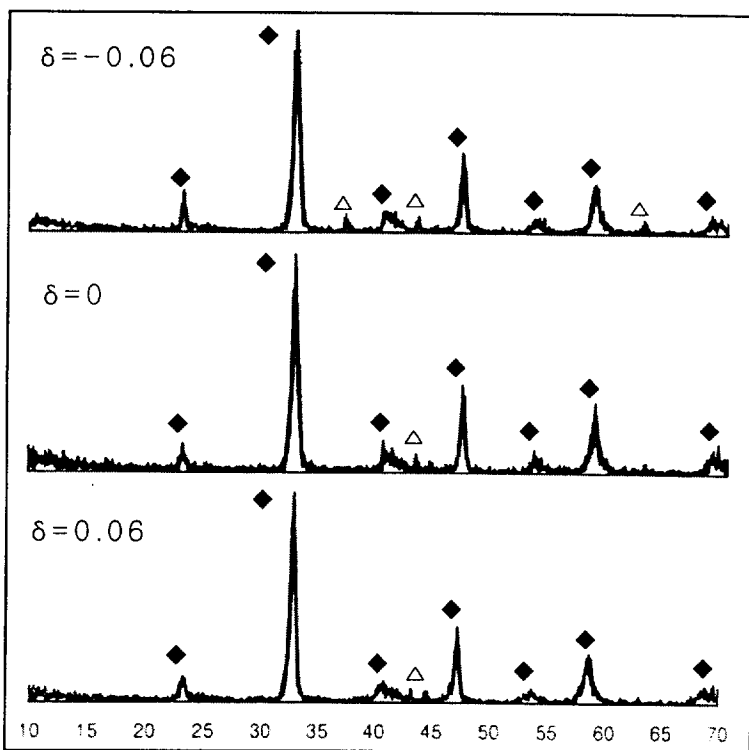


Fig. 10. XRD patterns of $\text{La}_{(1+\delta)}\text{NiO}$ ($\delta = 0$) ceramics as a function of sintering temperature.
 (\blacklozenge : LaNiO_3 , \triangle : NiO)

그림 11은 La의 조성비에 따른 밀도를 보여주고 있다. $\delta = -0.06$ 시료의 경우 밀도가 4.81g/cm^3 을 보이고있으며 La의 양이 증가할수록 미세하지만 밀도는 향상되는 경향을 보이고있다. 특히 $\delta = 0.06$ 으로 La가 과잉으로 들어간 시료의 밀도가 가장 우수하였으며 4.85g/cm^3 의 값을 보였다. 그러나 δ 의 값이 0.06이상으로 La가 과잉으로 들어간 시료의 경우 오히려 그들의 밀도가 떨어지는 현상을 보였다.

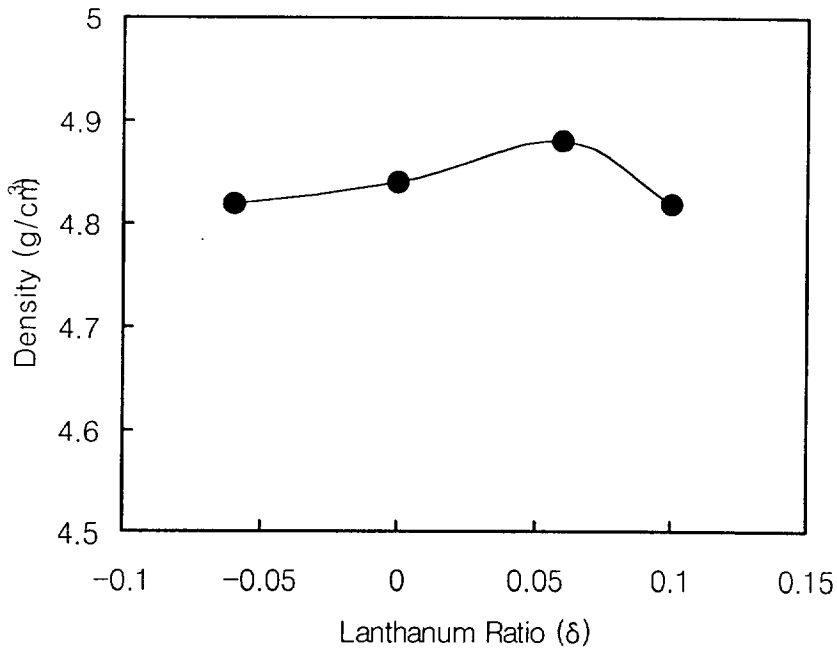


Fig. 11. Density of $\text{La}_{(1+\delta)}\text{NiO}_3$ ceramics.

그림 12는 La의 조성비에 따른 도전도를 보여주고 있다. $\delta = -0.06$ 시료의 경우 도전도가 80 S/cm을 보이고 있으며 La의 양이 증가할수록 미세하지만 도전도는 향상되는 경향을 보이고있다. 특히 $\delta = 0.06$ 으로 La가 과잉으로 들어간 시료의 도전도가 밀도의 경우와 마찬가지로 가장 우수하였으며 120 S/cm의 값을 보였다. 그러나 δ 의 값이 0.06이상으로 La가 과잉으로 들어간 시료의 경우 오히려 그들의 밀도가 떨어지는 현상을 보였다. 이것은 앞서 관찰한 밀도의 경우와 비슷한 경향을 보이고있다. 그러므로 소결밀도가 높을수록 도전도가 큼을 알 수 있다.

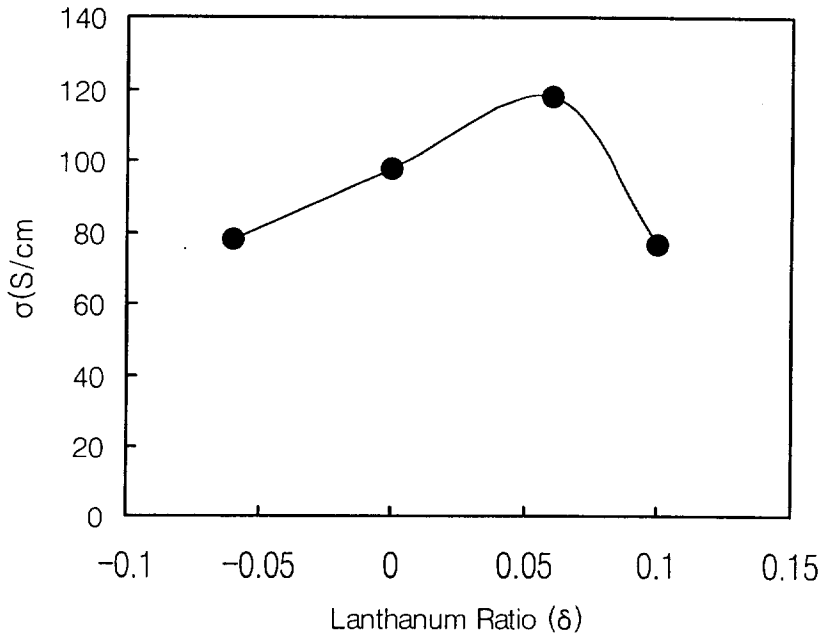


Fig. 12. Conductivity of $\text{La}_{(1+\delta)}\text{NiO}_3$ ceramics.

표 7은 다양한 합성방식에 따른 LaNiO_3 시료의 도전도를 나타낸 것이다. 침전법으로 제작한 시료의 경우 630 S/cm을 보이고 있으며 sol-gel 방법에 의해 제작되어지고 산소분위기에서 600°C 열 처리 되어진 박막의 경우가 가장 높은 1000 S/cm이상의 도전도를 보이고있다. 반면 질소 분해법으로 제작된 시료는 아주 낮은 값을 보이고있다. 본 연구에서와 비슷한 방법으로 행한 연소법의 경우 15 S/cm의 값을 보이고있다. 본 실험에서 행한 공정으로는 약 120S/cm을 얻을 수 있었는데 이것은 분쇄 공정을 통해 입자가 미세하여짐으로써 그들의 소결특성 및 도전특성이 향상된 것으로 생각된다.

Table 7. Conductivity data of some LaNiO_3 samples.^[5]

Synthesis method	Sintering temperature	$\delta_{300\text{K}}(\text{S cm}^{-1})$
Coprecipitation of precursor carbonates and hydroxides	Not mentioned	630
Sol-gel	650°C, O_2	1050
Nitrates decomposition	Not mentioned	0.56 ($\text{LaNiO}_{3-\delta}$ -Afron composite)
Combustion	800°C, air	15
In this paper	900°C	120

4.4 도전도의 온도특성

그림 13은 각 시료에 대한 도전성의 온도의존성을 나타내고있다. 모든 시료는 온도 증가함에 따라 그들의 도전성이 감소하는 경향을 보이고있다. 이것은 금속의 경우 온도가 올라가면 도전성이 감소하는 현상과 일치한다. 그래서 LaNiO_3 전도성 세라믹은 금속성의 도전성질을 가지는 것으로 생각할 수 있다.^[15] $\delta=0.06$ 과 0시료가 $\delta=-0.06$ 시료에 비해 상대적으로 모든 온도에서 높은 도전성을 가짐을 볼 수 있다.

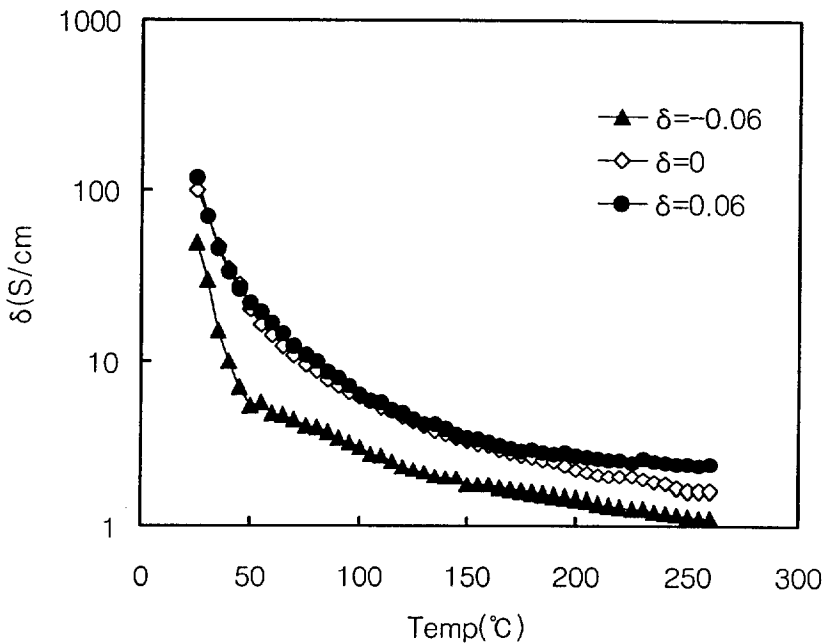


Fig. 13. Temperature dependence of conductivity of $\text{La}_{(1-\delta)}\text{NiO}_3$ ceramic.

그림 14는 각각 다른 소결 온도로 만들어진 시료의 도전성에 대한 온도 의존성을 보여주고 있다. 실온에서의 도전도는 800°C와 900°C의 소결 온도에서 전체적으로 비슷한 값을 보이고있다. 그러나 30°C 이상의 온도에서는 900°C의 소결온도에서 만든 시료의 도전도가 비교적 좋게 나타나고있다. 1000°C에서 소결한 시료의 경우 전체적으로 모든 온도에서 낮은 도전도를 보이고있다. 앞서와 마찬가지로 온도 증가에 따라 시료의 도전도는 떨어지는 것으로 보아 금속에서와 같은 도전 성질을 가짐을 알 수 있다.

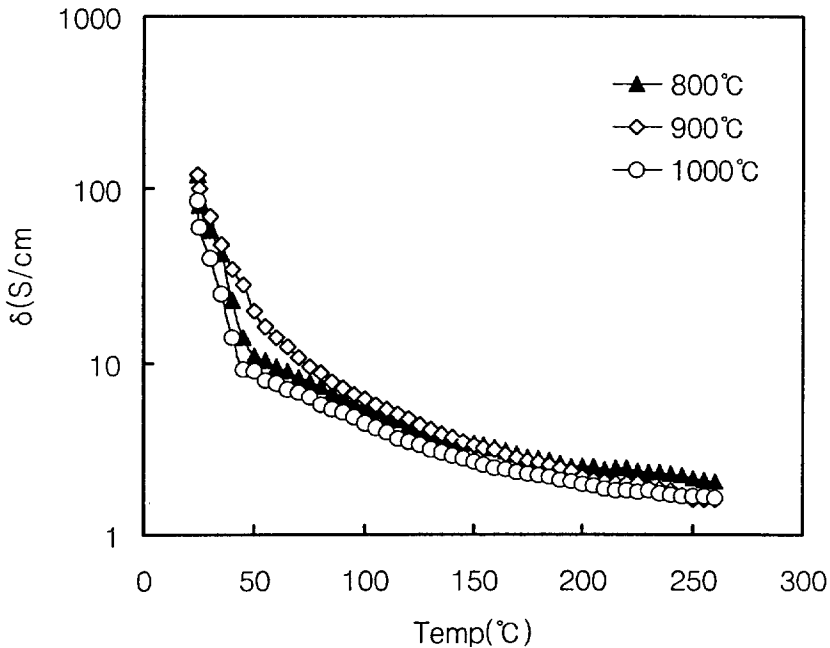


Fig. 14. Temperature dependence of conductivity of $\text{La}_{(1+\delta)}\text{NiO}_3$ ceramics.

V. 결 론

본 연구에서는 전도성 세라믹인 LaNiO_3 를 합성하기 위하여 메카노케미칼 공정으로 미세한 입자를 가진 분말을 준비하였다. 그리고 소결 온도 및 La와 Ni의 비양론적 조성이 LaNiO_3 전도성 세라믹의 밀도와 도전 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

800-900°C에서 소결시 모든 시료에서 LaNiO_3 의 피크가 주로 나타났으며 미량의 NiO피크만이 관찰되었다. 1000°C 이상의 온도에서는 새로운 형태의 산화물인 La_2NiO_4 가 생성됨을 관찰하였다. 이러한 물질의 생성은 소결밀도 및 도전특성에 나쁜 영향을 미치는 것으로 밝혀졌다. 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 우수하였다. 900°C에서 소결한 $\text{La}_{1.06}\text{NiO}_3$ 조성의 시료에서 밀도가 $4.85\text{g}/\text{cm}^3$ 이고, 도전도가 120 S/cm인 비교적 우수한 LaNiO_3 전도성 세라믹을 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] 津田惟雄 “電氣伝導性酸化物” pp. 1-33, (1987).
- [2] T. origa, O. Usaka, I. Nakabayashi, T. Kinouchi, S. Kikkawa, F. Kanamaru “Characterization of oxygen-deficient phases appearing in reduction of the perovskite-type LaNiO_3 to $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_5$ ” Solid State Ionics 79, 252-255, (1995).
- [3] 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 26, pp. 79-86, (1995).
- [4] 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, pp. 191-203, (1996).
- [5] A. Martinez-Juarez, L. Sanchez, E. chinarro, P. recio, C. pascual, Jr.jurado “Electrical characterisation of ceramic conductors for fuel cell applications” Solid State Ionics 135, pp. 525-528, (2000).
- [6] James Larminie, Andrew Dicks “Fuel cell systems explained” 1-16, (2000).
- [7] Chen-Feng Kao, Charng-Lih Jeng “Preparation and characterisation of lanthanum nickel strontium oxide by combined coprecipitation and molten salt reactions” Ceramic International 26, pp. 237-243, (2000).
- [8] A.K. Norman, M.A. Morris “ The preparation of the single-phase perovskite LaNiO_3 ” Journal of Materials Processing Technology 92-93, pp. 91-96, (1999).

- [9] 조정호, 최상수, 김강언, 정수태, “분쇄효과가 LaAlO_3 세라믹스에 미치는 영향” 한국전기전자재료학회 2001년도 하계학술대회 논문집, Vol. 2, No. 1, pp. 705-708, (2001).
- [10] Jose F. Fernandez-Bertran, “Mechanochemistry: an overview” Pure Appl. Chem., Vol. 71, No, 4, pp. 581-586, (1999).
- [11] Junmin Xue, Dongmei Wan, See-Ee Lee, etal “ mechanochemical Synthesis of Lead Zirconate Titanate from Mixed Oxides” J. Am. Ceram. Soc., Vol. 82, No. 7, pp. 1687-92, (1999).
- [12] Qiwu Zhang and Fumio Saito, “Mechanochemical Synthesis of Lanthanum Aluminate by Grinding Lanthanum Oxide with Transition Alumina” J. Am. Ceram. Soc., Vol. 83, No. 2, 439-41 (2000).
- [13] W.D. Kingery, H.K.Bowen, D.R.Uhlmann “세라믹스 總論(下)”半島出版社.
- [14] H. P. klug and L. E. Alexander, “X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials” pp. 491. Wily, New York, (1962).
- [15] Toshihiro Moriga, Osamu Usaka, Ichiro Nakabayashi, Tsuneo Kinouchi, Shinichi Kikkawz, Fumikazu Kanamaru “Characterization of oxygen-deficient phases appearing in reduction of the perovskite-type LaNiO_3 to $\text{La}_2\text{Ni}_2\text{O}_4$ ” Solid State Ionics 79, pp. 252-255, (1995).

감사의 글

새해가 되면 누구나 가슴이 들뜨기 마련입니다. 혹시나 좋은 일이 생길지도 모른다는 기대감이 앞치기 때문입니다.

그러나 한 해를 보내는 시점에서 되돌아보면 누구나 느끼는 감정이지만 아쉬운 것도 달라진 점이 없다는 것을 발견하고는 '혹시나'가 '역시나'로 끝났다는 생각에 가슴속은 괴로움과 후회로 가득 차게 됩니다.

내가 변하지 않으면 아쉬운 것도 달라지는 것이 없습니다. “행동으로 옮기지 않는다면 아쉬운 소용이 없다”라고 느낍니다.

이런 시점에서 저는 이제까지 땀 흘리고 노력했던 소망을 이루려 하고 있습니다. 한 해를 마무리하는 시점에서 되돌아 봤을 때 자기 자신이 스스로를 평가하여 감히 “정말 열심히 했구나”라고 느낀 한 해라 생각합니다. 이것을 밑거름으로 해서 밝아오는 새해엔 지금보다도 더 한 높은 목표를 설정하여도 이루어질 수 있을 것이라는 자신이 생깁니다.

이런 기쁨과 용기를 가지게 된 경로는 전자재료실의 교수님과 학우들의 끈끈한 정과 사랑이었던 것 같습니다. 그래서 지금까지 도와주신 모든 분들께 감사의 뜻을 전하고자 합니다. 두 해 동안 저의 주변에서 정말 끊임없는 격려와 지도를 해주신 정수태 교수님과, 루지구 교수님, 최민락 교수님, 그 외 가르침을 주신 교수님들의 정성어린 지도편달 및 저를 어렵게 퇴근하여도 끝까지 기다려주고 많은 조언과 지도를 해 준 석사연구과정의 조정호, 조종래, 정재훈와 그리고 밝게 까지 실험하고 고생한 여기호, 이준호, 김대영, 서병준 군에게 진심으로 감사를 드리며 그분들의 성원과 지원으로 본 눈썹이 완성 될 수 있었다고 생각합니다. 다시 한번 감사를 드리며 모두 행복하시고 건강하십시오.

2002년 1월 3주 현 올림