GNP and Pechini 법에 의한 Cathode용 $(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$ 분말 합성 및 특성
Preparation and Properties of Cathode $(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$ Powder by GNP and Pechini Process

이미재, 박상선, 이경희*, 최병현
요업기술원 신기능재료연구부, *명지대학교 무기재료공학과

초 록

고체산화물 연료전지의 구성요소인 양극(공기극)을 GNP와 Pechini 법을 이용하여 $(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$ 양극을 합성하여 합성한 분말의 특성과 단위전지로 사용하기 위한 조건에서의 특성을 측정하였다. GNP로 합성한 분말의 경우 직접 $(LaSr)MnO_3$ 단일 결정상을 얻을 수 있었으나, Pechini 법으로 합성한 분말의 경우는 비정질이었다. 또한 각각의 방법으로 합성한 분말의 입자형태는 구형이었고 1차상 입자크기는 GNP가 40㎚, Pechini 법으로 합성한 경우 20㎚ 정도의 크기를 갖고 있었다. GNP로 합성한 분말의 입자크기와 비표면적의 경우 glycine의 첨가량이 증가함에 따라 입자크기는 감소하였으나 최적 glycine 첨가량은 2.0mole 였고, 이 때 평균2차상의 입자크기는 13.24㎛로 agglomeration 되어있었다. 최적 cathode조성은 GNP법으로 합성한 $(La_{0.9}Sr_{0.1})MnO_3$로서 가능하였고, 이 조성에서의 열팽창계수는 9.89×10^{-6}/℃이고, 전기전도도(1200℃에서 2시간소결)는 110 S/㎝을 나타내었다.

1. 서론

현재 지구의 대부분의 연료는 화석연료에 의한 것으로 많은 공해문제와 연료의 고갈이라는 문제를 안고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위한 대안으로 새로운 연료전지가 등장하게 되었으며, 그 중 하나가 고체산화물 연료전지(SOFC)이다. SOFC는 공해 없이 화학에너지를 전기에너지로 변화시키는 효율이 대단히 높고 전기에너지를 축적하는 장점이 있다.

이러한 고체 산화물 연료전지는 전해질, 양극(공기극), 음극(연료극), 연결자, 밀봉재의 5부분으로 보통 구성되어 지는데, 그 중 양극의 성능은 매우 중요한 요소로 단위전지의 성능을 크게 좌우하는데, 일정한 전류밀도 하에서 높은 작동전압을 얻기 위해서는 저항과 과전압이 작아야 한다. 특히 전극반응에서의 과전압 현상은 크게 활성화 전압과 확산 과전압으로 구분할 수 있는데 확산 과전압의 경우 전극은 다공성으로 제조함으로써 줄일수 있으나 활성화 과전압을 줄이기 위해서는 우수한 촉매를 사용해야 한다. 또한 SOFC의 전해질과 양극의 계면에서 화학적으로 안정하여 접착력이 우수해야 하므로 열팽창계수차가 전해질과 양극이 유사하여 800℃의 고온에서 상호간에 반응이 적어 침식이 없고 부착력이 우수하여 crack등의 유발이 없어야 한다. 이러한 양극재료는 YSZ, $LaCoO_3$, $LaMnO_3$, GeO_2, 복합계가 알려져 있으나, 일반적인 재료로 perovskite계 ABO_3 산화물을 들 수 있으며, 특히 그 중에서도 $LaMnO_3$, $LaCoO_3$ 등은 우수한 촉매성질을 가지는 것으로 알려져 있다. 또한 전기전도

도를 향상시키기 위해 Sr^{+2}, Ca^{+2}등을 La 자리에 치환시킨 doped $LaMnO_3$나 doped $LaCoO_3$가 양극재료로 쓰인다. 따라서 본 연구에서는 양극재료의 기본조성으로 $LaMnO_3$를 선정하여 La대신 Sr을 치환하여 습식합성법(GNP법, Pechini법)으로 분말을 합성하여 양극(공기극)으로서의 특성을 고찰하였다.

2. 실험방법

그림의 제조공정도와 같이 Pechini법과 Glycine-nitrate법 모두 $La(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Sr(NO_3)_2$ 및 $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 3종의 출발물질을 증류수에 완전 용해시킨 후 GNP의 경우 La의 mole을 1.0~0.5까지, Pechini 법의 경우 La의 mole을 1.0과 0.5로 하여 각각 혼합하여 180℃로 유지한 후 pechini 법의 경우 citric acid와 ethylene glycol을 1:1mole 비로 하고, citric acid와 각 금속이온의 mole비를 2:1로 하여 반응시켰다. 또한 GNP의 경우는 glycine과 $(La_{1-x}Sr_x)$를 0.5~2.5:1mole비로 하여 반응을 진행시켰다. 반응은 불꽃과 함께 강한 폭발력을 가지고 순간적으로 진행되므로 반응용기의 위를 100mesh 채로 덮었으며, 이렇게 반응이 완전히 종결되면 130℃의 진공건조기에서 완전 건조시켰다.

얻어진 polymeric precursor는 상분석(X-선 회절분석기, Model FR 590, Enraf Noinus사, Netherlands), 비표면적(BET, Micromeritics사, Digisorb 2600, USA), DT-TG 분석(열분석장치, TAS-100, Rigaku사, Japan) 및 입자크기 및 형상을 관찰(TEM, CM-1213 TEM, Philips사, Netherlands)을 행한 후 SiC 로에서 공기분위기로 600℃와 1000℃에서 1시간과 4시간 하소하여 분말을 얻었다.

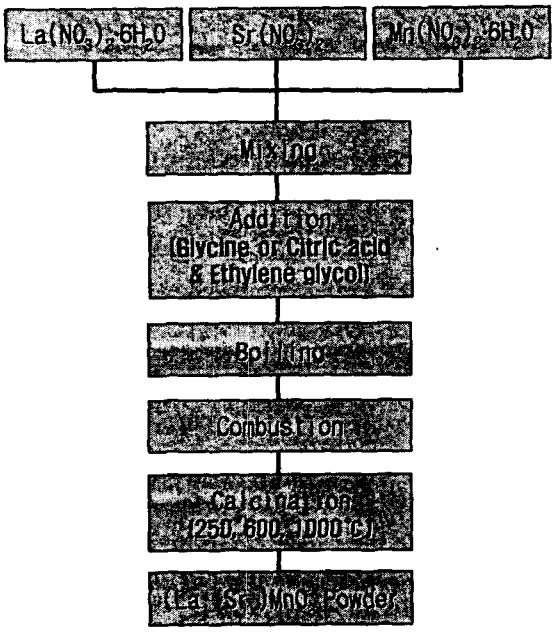


Fig. . Experimental procedure of $(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$ powder

하소한 분말은 단위전지를 만들기 위한 페이스트 상태로 만들기 위해 바인더를 첨가하여 스크린 프린팅하여 1200℃에서 1시간과 4시간 열처리하여 표면상태를 관찰하였다. 또한 바인더 첨가 없이 bar 형으로 제조하여 열팽창계수, 수축율, 기공율 및 전기전도도 등을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

1) $(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$ cathode 제조

가. GNP(Glycine-Nitrate Process)에 의한 양극 분말합성

GNP법에 의한 양극재의 합성의 경우 반응초기에는 묽은 용액의 상태를 나타내다가, 시간이 지나면 물이 증발하여 점성이 있는 resin이 된다. 이때 glycine은 선택적으로 침전이 형성되는 것을 방해하여 혼합물을 형성하게 하고, nitrate ion에 의해 산화되는 연소반응에 대한 연료로 쓰인다. 초기단계의 반응은 혼합수용액에서 glycine과 metal이 혼합되는 단계로 보통 glycine은 1mole metal cation에 대하여 2mole 농도로 진행하며, 물의 무게함수가 0.2 이하로 떨어질 때 boiling 온도는 빠르게 상승한다. 반응이 시작되어 2시간 정도가 지나면 반응이 급격하게 진행되어 지는데 심한 발열반응이 시작된다. 반응이 시작되면 solution은 부풀기 시작하여, 점도가 있는 foam을 형성하고, 이 foam은 올라와 비이커 가득 반응거품이 차게 된다. Precursor의 spontaneous 연소는 180℃에서 시작하고, 이때 연소반응은 빠르게 수초 안에 진행하여 비이커 안의 상태가 변하여, 불꽃이 튀며 순간적으로 산화물이 형성되어 검은 색의 $(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$ 분말이 형성된다.

나. Pechini method에 의한 양극 분말합성

Pechini 법은 GNP와는 다른 반응을 나타내는데 이 두 반응의 차이는 Pechini 법은 유기혼합체를 형성할 정도의 온도로 반응이 진행되어 합성이 이루어지는 반면에 GNP는 높은 온도로 연소가 일어나야 산화물이 형성된다.

Pechini 법은 반응 온도를 140℃ 정도로 유지하면 초기에는 GNP와 유사한 용액의 상태를 유지하고, 이러한 반응초기의 용액 상태가 2~3시간이 지나면 점성이 높은 polymeric resin으로 상태가 변화한 후 검은색의 분말 상태로 변화한다. 이때 심한 폭발을 동반하지 않으며 아직 유기물이 일부 남아있는 porous form을 형성한다. 이 상태는 아직 유기물이 남아있는 상태이며, 분말의 수율은 30% 내외로 매우 적었다.

2) 합성된 양극재의 열적 특성

합성된 분말의 경우 합성방법에 따른 같은 형태를 나타내고 있는데, 전 온도범위에 걸쳐 broad한 회절도가 나타나고 있다. 또한 합성한 분말은 유기물 분해에 따른 피크가 300~600℃ 구간에서 나타나고 있으며, 이때 약 25% 감량이 나타났다.

3) 결정상

GNP로 $LaMnO_3$ 분말을 합성한 경우 건조만으로도 단일상을 얻을 수 있으나 Pechini법의 경우 건조한 후의 분말은 비정질로 주 peak에서 broad한 형상만이 나타나 있는 것을 확인할 수 있었다.

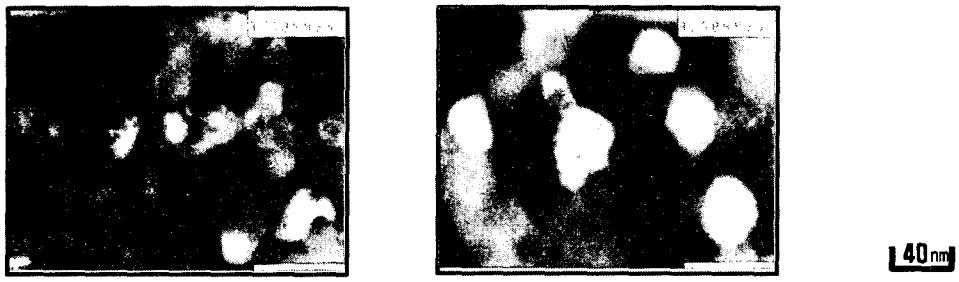
두 합성법 모두 1000℃에서 4시간 하소한 경우 단일상의 $LaMnO_3$를 얻을 수 있었는데, 특히 GNP법의 경우 40° 부근부터 peak의 분리가 일어나고 있는 것을 확인할 수 있다. 이러한 경향은 Sr을 첨가한 조성에서도 나타나고 있는데, 합성한 $LaMnO_3$ 분말의 구조에서 기인한 것으로 생각되어 진다.

GNP법에 의한 $LaMnO_3$ 분말의 합성에 있어서 glycine 첨가량에 따른 결정상의 경우 glycine의 첨가량이 0.5mole에서 1.0mole로 증가할 때까지는 결정상의 변화는 없이 유기물 상태로 존재하다가 glycine의 첨가량이 2.0mole이 되었을 때 $LaMnO_3$ 결정상이 생성되어 진다. 이때 glycine의 첨가량을 2.5mole로 증가시키면 결정상은 사라지고 다시 유기물 상태만이 존재하였다.

GNP법으로 glycine의 첨가량을 2.0mole로 하여 합성한 $LaMnO_3$ 분말의 하소온도 별화에 따른 결정상의 경우 하소온도 증가에 따라 결정상의 변화는 없었다. 그러나 하소온도 변화에 따라 결정상의 intensity는 증가하고 있으며, 특히 1000℃에서 2시간 하소한 경우 각 peak에서 일부 peak의 분리가 일어나고 있는 것을 볼 수 있다.

4) 합성된 분말의 입자특성

GNP와 Pechini 법으로 합성한 $LaMnO_3$ 분말의 TEM 사진 결과 Pechini 법으로 합성한 $LaMnO_3$ 분말은 작은 결정상이 심하게 agglomeration되어 입자의 형상을 관찰하기 곤란한 입자와, 엉켜있는 resin의 상태로 되어있는 것을 확인할 수 있었다. 이때 입자의 크기는 20㎚로 매우 작은 입자의 크기를 갖고 있는 것을 볼 수 있다. GNP로 합성한 $LaMnO_3$ 분말의 형상으로 Pechini 법에 비해 resin은 거의 존재하지 않았으며, 입자의 크기도 약 40㎚로 GNP가 Pechini 법에 비해 약 2배의 입자를 갖고 있음을 알 수 있다.



Pechini 법 GNP

5) 단위전지 제조를 위해 열처리한 양극재의 미세구조, 열팽창계수 및 전기전도도

가. 미세구조

합성한 $LaMnO_3$ 분말을 단위전지 제조 시 사용하는 조건으로 열처리한 경우 GNP와 Pechini 법으로 합성하여 600℃에서 4시간 하소한 $LaMnO_3$ 분말의 경우 grain의 크기는 매우 불균일한 형태와 크기를 갖고 있는 것을 볼 수 있었다. 그러나 GNP로 합성한 분말의 경우 Pechini 법으로 합성한 분말에 비해 입자의 크기가 2배 정도 큰 것을 볼 수 있었다. 그러나 1000℃에서 4시간 하소한 경우 GNP과 Pechini 법 모두 600℃에서 4시간 하소한

$LaMnO_3$ 분말에서 보여지던 불 균일한 입자는 사라지고 약 2~3㎛의 균일한 입자를 형성하고 있는 것을 볼 수 있었다. 또한 GNP로 합성하여 1000℃에서 4시간 동안 하소한 분말은 Pechini 법으로 합성한 분말에 비해 더욱 균일한 입자의 형태를 갖고 있는 것을 확인할 수 있었다.

GNP법으로 합성한 $LaMnO_3$ 분말을 건조와 600℃에서 4시간 하소하여 열처리한 경우 입자의 형태가 매우 불균일하고 크기도 0.5~5㎛으로 매우 불균일하며 많은 기공이 존재하였으나 grain과 grain 사이에 존재하던 많은 기공은 사라지고 치밀한 미세조직을 갖고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 1000℃에서 4시간 하소하여 열처리한 경우 grain의 크기는 2~3㎛의 균일하였으며, 치밀한 미세구조를 갖고 있는 것을 확인할 수 있었다.

나. 열팽창계수

GNP로 합성한 양극재 조성에 있어서 1200℃에서 열처리한 경우 Sr을 첨가하지 않은 경우 약 9×10^{-6} 정도의 값을 나타내고 있으나, Sr을 일부 La의 자리에 치환한 경우의 열팽창계수는 약 1.1×10^{-5}/℃ 정도의 높은 값을 나타내고 있다. 또한 $(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$ 조성에 있어서는 Sr의 첨가량에 따라 열팽창계수가 조금씩 계속 증가하고 있으나, 소결온도의 유지시간 및 냉각속도에 의해서는 별다른 영향을 받지 않는 것을 알 수 있다. 특히 소결시 미세구조 및 입자의 크기와 형상에는 소결조건 및 물리적 특성 등이 영향을 미치나, 열팽창계수에는 Sr의 첨가량에 따라 값이 달라지는 것을 확인할 수 있었다.

다. 전기전도도

GNP로 합성한 $(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$계에 있어서 1200℃에서 2시간 동안 열처리한 양극재에서 Sr 첨가량에 따른 전기전도도의 경우 Sr의 첨가량에 따라 약간의 차이를 나타내고 있는 것을 볼 수 있다. 특히 Sr이 0.1mole 첨가된 경우 온도변화에 따라 약 110S/㎝의 값으로 Sr이 첨가되지 않은 경우와 Sr이 0.2mole 첨가된 경우의 약 35S/㎝의 값에 비해 매우 높은 값을 나타내고 있는 것을 볼 수 있다. 1200℃에서 2시간 동안 소결한 경우 $(La_{0.9}Sr_{0.1})MnO_3$ 조성의 전기전도도 값이 110S/㎝로 가장 높은 값을 나타내었다.

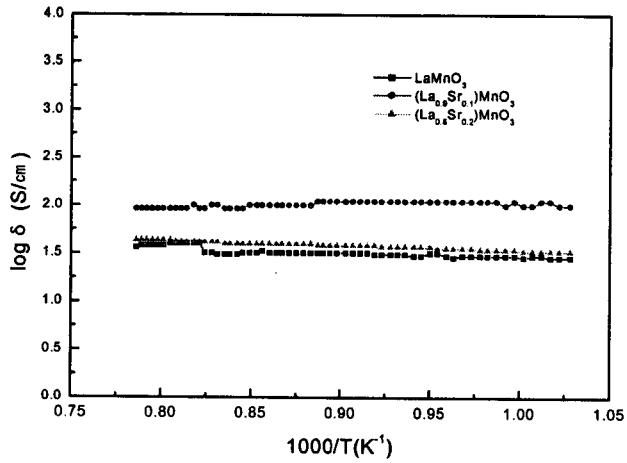


Fig. . Electrical conductivity of $(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$ cathode heated at 1200℃ for 2hrs.

4. 결 론

$(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$를 모조성으로한 Cathode 합성결과

1) Glycine-nitrate process가 pechini법보다 본 연구목적에 적합한 습식합성방법 였으며, 합성한 분말의 경우 ① 직접$(LaSr)MnO_3$ 단일결정상을 얻을수 있었고, 이때 Sr의 고용함량은 0.2mole 이었다. ② 합성분말의 입자형태는 구형이었고 1차상 입자크기는 40㎚정도였다.

2) 입자크기와 비표면적의 경우 glycine의 첨가량이 증가함에 따라 입자크기는 감소하였으나 최적 glycine 첨가량은 2.0mole 였고, 이 때 평균2차상의 입자크기는 13.24㎛로 agglomeration 되어있었다.

3) ① Sr의 첨가량이 증가함에 따라 열팽창계수는 증가하였으며, ② 전기전도도는 감소하였고, ③ 미세구조는 영향을 주지 못하였으며, ④ 냉각조건에 따라 전기전도도는 변화되었다.

4) 최적 cathode조성은 GNP법으로 합성한 $(La_{0.9}Sr_{0.1})MnO_3$로서 가능하였고, 이 조성에서의 열팽창계수는 9.89×10^{-6}/℃이고, 전기전도도(1200℃에서 2시간소결)는 110 S/㎝ 였다.

참고문헌

1. Katsuhiro Nomura, Shigeo, and Hiroshi IshKawa, "Electrical Conduction Behavior in $LaMnO_3$ Perovskite-Type Oxides", The 2nd International Fuel Cell Congerence 2nd JFCC, 489-492 (1996)

2. Tomotaka Hashimoto, Nobuyash Mizutani and Masanori Kato, "Crystal Growth and Characterization of $La_{1-x}M_xMnO_3$(M=Ca, Sr)", Journal of Crystal Growth, 84, 207-211(1987)

3. J. Lambert Bates, Larry A. Chick and W.J. Weber, "Synthesis, Air Sintering and Properties of Lanthanum and Yttrium Chromites and Manganites", Solid State Ionics, 52, 235-242 (1992)

4. L.A. Chick, L.R. Pederson, G.D. Maupin, J.L. Bates, L.E. Thomas and G.J. Exarhos, "Glycine-nitrare Combustion Synthesis of Oxide Ceramic Powders", Materials Letters, 10(1, 2), 6-12 (1990)

5. Keqin Huang, Man Feng, John B. Goodenough, and Michael Schmerling, "Characterization of Sr-Doped $LaMnO_3$ and $LaCoO_3$ as Cathode Materials for a Doped $LaGaO_3$ Ceramic Fuel Cell", J. Electrochem. Soc., 143(11), 3630-3635 (1996)

6. A. Hammouche, E. Siebert and A. Hammou, "Crystallographic, Thermal and Electrochemical Properties of the System $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ for High Temperature Solid Electrolyte Fuel Cells", Mat. Res. Bull., 24(3), 367-380 (1989)

7. 김재동, 문지웅, 김구대, 김창은, "Glycine-Nitrate Process를 이용하여 산화물 출발물질로부터 $(La,Sr)MnO_3$ 분말의 제조", J. Kor. Ceram. Soc., 34(10), 1003-1008 (1997)