

8 mol% YSZ 고체 전해질과 페로프스카이트 LaMnO_3 와의 접합

김명철 · 박순자*

군산대학교 공과대학 재료공학과
*서울대학교 공과대학 무기재료공학과
(1992년 4월 18일 접수)

Joining of 8 mol% YSZ Solid Electrolyte and Perovskite LaMnO_3

Myung Chul Kim and Soon Ja Park*

Department of Materials Science and Engineering, Kunsan National University
*Department of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University
(Received April 18, 1992)

요 약

고체산화물 연료전지의 개발에 있어 구성요소인 고체 전해질, 공기극인 페로프스카이트 산화물 그리고 음극재료인 산화니켈 간의 이중재료접합이 매우 중요시되며 이는 접합계면에서의 바람직하지 않은 전압강하현상을 최소화하기 위함이다. 핫프레스법을 이용하여 1300°C 에서 산소분위기중 가압소결하여 LaMnO_3 와 YSZ의 접합체를 만들었고 접합계면을 중심으로 하여 좌우로 EDX에 의한 조성분석을 하여 고온에서의 확산접합반응기구를 분석하였다. 페로프스카이트산화물 LaMnO_3 의 양이온 성분은 YSZ의 접합계면에 가까운 부위로 상당량 확산해 들어가 있음을 확인할 수 있었고, 반면 YSZ의 양이온 성분은 페로프스카이트산화물 내로 거의 확산해 들어가지 않음을 알 수 있었다.

ABSTRACT

For the development of solid oxide fuel cell the joined interface formation between perovskite oxygen electrode and YSZ solid electrolyte is emphasized in the aspect of reducing the undesirable overpotential. The diffusion couple of LaMnO_3 and YSZ was prepared by hot pressing at 1300°C in the flow of oxygen gas. The high temperature solid state reaction mechanism between LaMnO_3 and YSZ is discussed on the basis of the cation composition profile through EDX analysis. The cation components in perovskite compound diffuse considerably into YSZ, while cations of YSZ diffuse little into perovskite.

1. 서 론

고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell)은 산소 이온전도체인 YSZ(Y_2O_3 Stabilized ZrO_2)계 고체 전해질과 전극물질로 구성된다. 전극물질로는 YSZ 고체 전해질과의 접합성이 양호하고 열팽창계수의 차이가 적으며 전자전도특성이 우수한 재료가 요망된다¹⁾. 그리고 고온 소성에 의한 접합반응시 전해질인 YSZ 고체 전해질과의 화학반응이 일어나지 않아야 하며 작동온도인 1000°C 부근에서 장시간 사용하더라도 소결이 진행되지 않아야 한다. 따라서 이에 적합한 양극재료(oxygen electrode)로는 페로프스카이트 구조의 복합산화물이 많이 사용되

고 있으며, 이같은 페로프스카이트형 복합산화물로는 LaMnO_3 계 혹은 LaCoO_3 계의 재료가 실용화되고 있다²⁾.

고체산화물연료전지에서 발전효율 및 출력밀도를 높이기 위해서는 최적재료의 선택 이외에 고체 전해질과 전극간의 양호한 접합이 중요한 요소가 된다. 현재 고체산화물 연료전지의 중요한 기술적 난제중의 하나는 양호한 접합이외에 접합계면에서의 전압강하(overpotential)현상이다. 이같은 접합계면에서의 전압강하현상은 고온($1400^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$) 접합반응시 접합계면에 바람직하지 않은 파이로클로어(Pyrochlore)상이 생성되거나, 고온(1000°C)분위기에서 장시간 사용시 접합계면이 열화 혹은 열팽창차이에 의해 박리되거나 화학반응에 의해

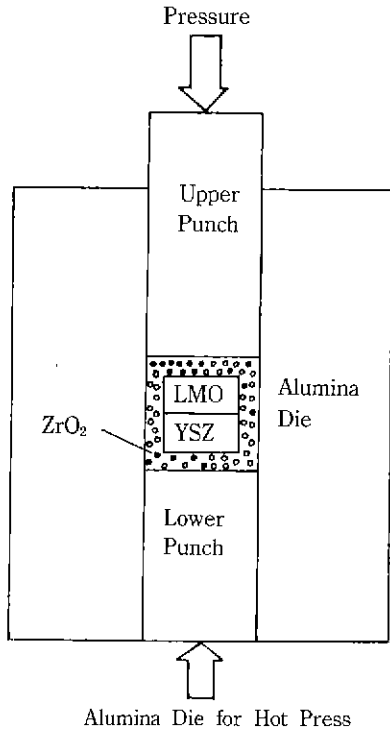


Fig. 1. Schematic diagram of hot pressing die system which is composed of alumina die, alumina punch and pressing media of zirconia powder.

새로운 상이 형성되기 때문이다.

전극재료의 최적화를 위해서는 전극재료의 선택이외에 접합계면의 형성 및 열화에 의한 접합계면의 변화에 대한 연구가 필요하다^{2,3)}, 본 연구에서는 YSZ 고체 전해질과 양극재료인 LaMnO₃ 페로프스카이트 산화물과의 효과적인 접합을 이루고 그 접합계면에 대해 고온접합시 일어나는 조성변화를 EDX 분석으로 조사하여 어떠한 고온반응이 일어나는지를 연구하였다.

2. 실험방법

LaMnO₃ 페로프스카이트 산화물은 고온소성물질로서 1500°C 이상의 고온에서 소성해야 한다. 본 실험에서는 가급적 낮은 온도에서 높은 소성밀도를 갖는 분말을 만들기 위해 금속초산염을 출발원료로 하고 소정비로 혼합된 금속초산염의 하소분말을 Na₂CO₃에 의한 flux 반응으로 고활성 분말을 얻었다²⁾.

출발원료로는 La-Acetate(Raremetallic, 시약특급), Mn-Acetate(Wako Pure Chemical, 시약특급)를 사용하였으며 순도는 모두 99.9% 이상이였다. 각각의 초산염

원료는 소정비율로 무게를 단 후 비이커 속에서 수용액을 만들어 핫스터러 위에서 교반가열하여 서서히 증발 건조시켰다. 이 건조된 케이크를 알루미늄 도가니에 옮겨 놓고 150°C~300°C 사이의 온도에서 분해시켜 분말을 얻었다. 이 분해된 점성분말을 등량의 Na₂CO₃ 분말과 잘 혼합하여 알루미늄 도가니에 넣고 1000°C에서 24 시간동안 반응시켜 flux화 하였다. Flux화 한 반응물은 열수(hot water)로 반복세척하여 Na⁻ 이온을 제거시켜 하였으며 이를 건조한 후 마노우발로 분쇄하여 분말화 하였다. 이와같이 제조된 분말은 XRD 분석결과 페로프스카이트 단일 상임이 밝혀졌다. 한편, YSZ용 원료분말로는 8 mol% Y₂O₃ 안정화 지르코니아를 사용하였다⁴⁾.

위의 분말을 직경 16 mm의 펠리트형으로 성형(압력: 5×10⁷ Pa)한 후 1.6×10⁸ Pa의 압력으로 정수압성형하였다. 성형체는 공기중에서 1400°C, 20시간 동안 소성하여 소결체를 얻은 후, 페로프스카이트 및 YSZ 소결체의 각각의 표면을 경면연마하였다.

핫프레스법으로 접합반응시켜 접합체(reaction couple)를 얻었으며, 핫프레스로는 SiC 발열체의 튜브로로 구성되어졌고⁵⁾, 알루미늄 다이 및 지르코니아 압력매체(pressing media)를 이용하였다. 경면연마한 소결체의 면을 포개어 Fig.1에서와 같이 알루미늄 다이 내에 위치시켰다. 접합반응은 산소를 흘리면서 1300°C에서 20 시간동안 10⁷ Pa의 압력을 가해 이루어졌다.

미세구조는 경면연마한 표면을 SEM(JEOL JSM-4H)으로 분석하였으며 조성은 EDX(Link System AN-10000)를 이용하여 접합면을 중심으로 하여 좌우로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 접합체의 표면에 대한 SEM 사진으로 YSZ와 LaMnO₃의 접합이 양호하게 이루어져 있음을 보여주고 있다. Fig. 2(a)를 보면 밝게 보이는 쪽이 LaMnO₃에 해당하고 어둡게 보이는 쪽이 YSZ로서 접합계면을 중심으로 확실하게 구별되고 있으며 Fig. 2(b)도 부터 접합반응이 구조적으로 잘 이루어져 있음을 알 수 있다.

접합체의 접합계면(joined interface)을 중심으로 하여 LaMnO₃의 방향과 YSZ의 방향에 대해 EDX 조성분석한 결과가 Fig. 3에 실려있다. 조성분석은 YSZ와 LaMnO₃의 접합계면(interface)을 중심으로 하여 계면에 가까운 부

[†]Osaka Cement Co., Ltd

[‡]Kakei Electric Works Co. Ltd

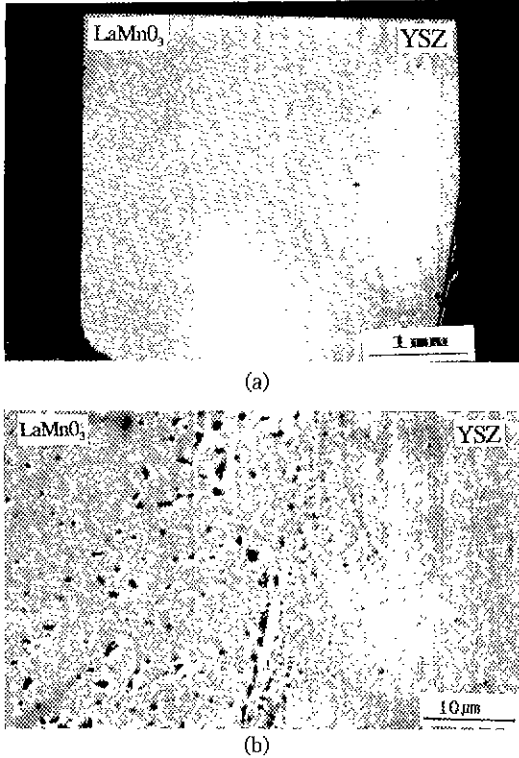


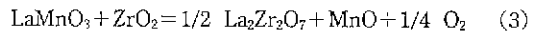
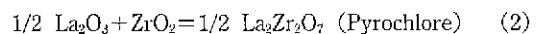
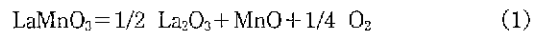
Fig. 2. SEM micrograph for the joined parts of perovskite LaMnO₃ and YSZ. The joining was performed at 1300°C for 20 hours by hot pressing in the flow of O₂. The alphabetical notations of Fig. 2(b) indicate the places which are analyzed by EDX.

분과 계면에서 밀리 떨어진 bulk 부분에 대해 Fig. 2(b)의 A, B, C, D, E, F와 같은 위치에 대하여 각각 이루어졌으며 이 결과의 대표적인 예를 Fig. 3의 (a), (b), (c), (d), (e), (f) 등으로 나타내었다. 여기서 Fig. 3(a)는 LaMnO₃ 페로프스카이트 산화물의 bulk 부분에 대하여, 그리고 (b) 및 (c)는 접합면에 가까운 부분에 대한 조성분석 결과를 보여주고 있다. 이로부터 La 및 Mn이 주성분임을 알 수 있고 YSZ에 의한 성분은 페로프스카이트 산화물 내로 거의 확산이 일어나지 않고 있음을 알 수 있다. 한편 Fig. 3의 (d), (e), (f)를 보면 (d) 및 (e)는 YSZ에서 접합면에 가까운 부분에 대한 조성분포이고 (f)는 YSZ의 bulk에 대한 조성분포이다. 그리고 Fig. 3(e)의 안에 있는 스펙트럼은 EDX 스펙트럼을 상세하게 분석한 것으로 La 및 Mn의 성분이 소량 검출되고 있음을 보여주고 있다. 여기서 특기할 점은 페로프스카이트 산화물 쪽과는 달리 주성분인 Zr 이외에 La 및 Mn 성분이

어느정도 검출된다는 점이다. 즉, 고온(1300°C) 접합반응시 페로프스카이트 산화물인 LaMnO₃의 양이온 성분이 어느정도 YSZ 방향으로 일방향 확산(unidirectional diffusion)해 들어감을 알 수 있다. 결국 YSZ의 성분은 1300°C의 고온반응에서 페로프스카이트 산화물 내로 거의 확산해 들어가지 않는 반면, 페로프스카이트 산화물의 양이온 성분은 YSZ 방향으로 상당량 확산해 들어감을 알 수 있다.

Fig. 4는 Fig. 3에서 EDX분석에 의한 양이온 성분의 함량변화를 접합계면의 중심으로 하여 양방향에 대하여 표시한 것이다. 페로프스카이트 산화물에서 접합계면에 가까이 다가갈수록 La 및 Mn의 상대적인 함량이 줄고 있음을 보여주고 있으며 이는 La와 Mn이 YSZ 내로 확산해감에 따른 것으로 판단된다. 한편 YSZ쪽에서 보면 접합계면에 다가갈수록 ZrO₂의 상대적인 함량이 감소함을 알 수 있는데 이는 그림에서 보듯이 La 및 Mn성분이 YSZ쪽의 접합계면 부근에서 상당량 검출되고 있음에 비추어 확산되어 들어온 La, Mn의 양이온 성분으로 인해 ZrO₂의 상대적인 강도가 낮게 평가되었기 때문이다.

LaMnO₃와 ZrO₂ 사이에 직접적인 고상반응이 일어나는 온도는 1820°C로 알려져 있다¹⁾ 페로프스카이트 LaMnO₃의 La₂O₃ 성분이 YSZ 상에는 거의 고용되지 않으며 YSZ의 Y₂O₃ 성분 또한 페로프스카이트 산화물에 거의 고용되지 않는다. 이같은 고온접합반응시의 조성변화로부터 다음과 같은 화학반응의 가능성을 생각할 수 있다⁵⁻⁷⁾.



LaMnO₃ 페로프스카이트 산화물은 고온 산화성분위기에서 소성할 때 Mn의 원자가 상태가 이중원자가(allovalency) 상태를 갖게 된다. 일반적으로 LaMnO₃ 페로프스카이트 산화물은 산화성분위기에서 소성할 때 산소 파잉형의 p형 전도특성을 갖게 된다⁸⁾. 따라서 이같은 산소파잉상태에 대한 전기적중성조건(charge neutrality)을 맞추기 위해 정비화합물에서 Mn³⁺ 이온의 원자가 상태 중 일부가 Mn⁴⁺로 존재하여야 한다. 실제로 공기 중 소성한 LaMnO₃ 소결체에서의 Mn⁴⁺ 이온농도는 1400°C에서 21%, 그리고 1000°C에서 25% 정도의 농도를 갖는 것으로 보고되고 있다⁸⁾. 이같은 Mn⁴⁺ 이온농도는 소성 온도가 낮을수록 높고 진공중 소성보다 공기 중 소성시

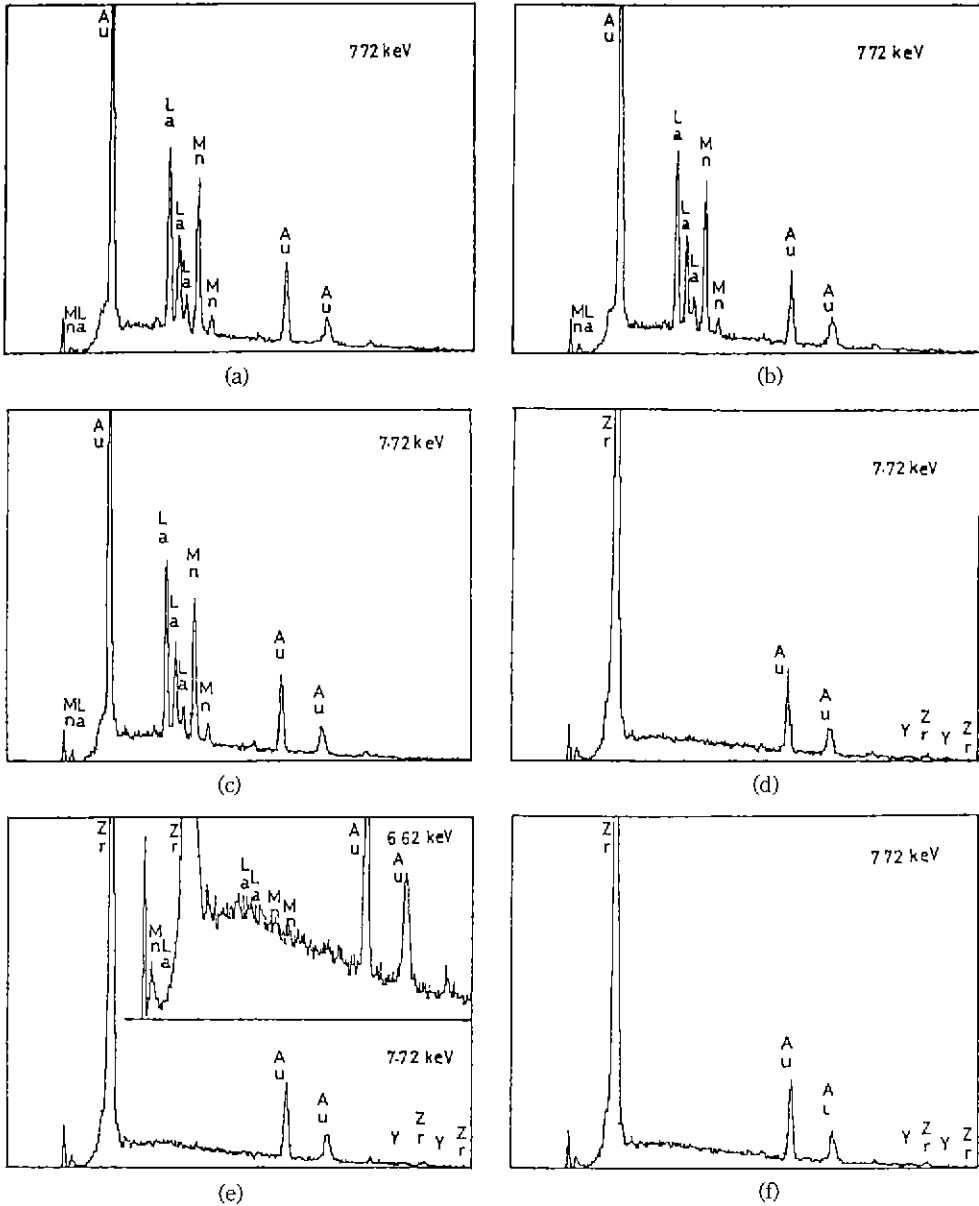
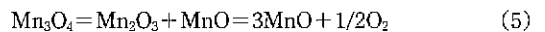


Fig. 3. EDX spectra for the joined part of LaMnO_3 and YSZ. Fig. 3(a), (b), (c), (d), (e) and (f) indicate the EDX spectra for the positions of Fig. 2(b), respectively. The back grounds contain the level of gold deposition element.

더욱 높다.

페로프스카이트산화물과 YSZ 고체전해질과의 반응에서 LaMnO_3 페로프스카이트산화물에서의 Mn의 높은 원자가 상태(Mn^{3+} , Mn^{4+})가 정상적인 원자가 상태인 Mn^{2+} (MnO)에 비해 상대적으로 불안정하다. 즉, LaMnO_3 가 분해하여 La_2O_3 와 MnO 로 되어버린다. 그리고 분해하여 생성된 La_2O_3 는 ZrO_2 와 반응하여 파이로클로아

상인 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 상을 형성하게 된다. 결과적으로 Mn^{3+} 혹은 Mn^{4+} 의 높은 원자가 상태는 식 (4) 및 (5)에서의 반응에서처럼 분해하여 MnO 를 형성하게 된다.



일반적으로 Mn이 Mn^{4+} 의 높은 원자가로 존재하면

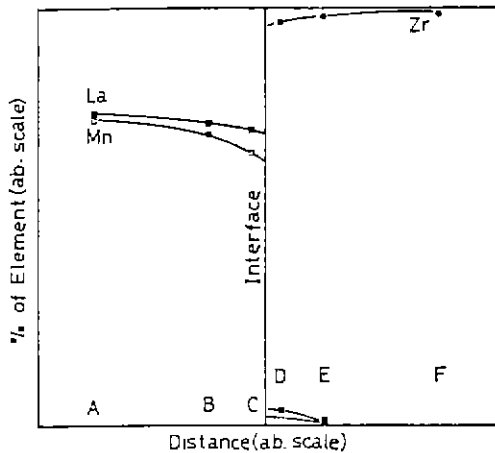
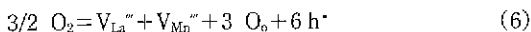


Fig. 4. Concentration profile in a reaction zone in LaMnO₃/YSZ couple which are evaluated from Fig. 3. The distance is arbitrary scale and the variation of cation concentration represents only the relative composition profile.

AMnO₃가 AZrO₃보다 안정하다⁷⁾. 그러나 기본적으로 4가 이온의 안정성은 온도 및 산소분압에 다르므로 고온으로 되면 Mn⁴⁺ 상태가 불안정한 상태로 된다. 따라서 AMnO₃가 AZrO₃ 보다 불안정해진다. 결국 Mn의 이종원자가 상태는 페로프스카이트 산화물의 불안정성을 유도하는데, 이는 페로프스카이트 산화물에서 높은 전자전도성을 얻기 위해서는 천이금속원소의 원자가 상태가 이종원자가상태이어야 한다는 점과는 배치된다. ABO₃ 페로프스카이트 산화물에서의 전자전도는 B 위치에 있는 천이금속원소에서 이종원자가 상태사이의 전자교환에 의한 호핑전도(hopping conduction) 메커니즘에 의해 일어남이 알려져 있다¹⁰⁾.

LaM(M=Fe, Mn)O₃의 경우 La가 M에 비해 부족한 hypochemistry의 가능성이 알려져 있고^{6,11)}, A 위치의 결합은 Mn³⁺나 Mn⁴⁺와 같은 높은 원자가 상태의 존재와 밀접한 관계가 있다⁸⁾. LaMnO₃는 산소과잉형의 비화학양론화합물로서 p형 전도특성을 보이며 이에따라 과잉 산소는 양이온빈자리에 의해 보상된다. 모든 결합이 원전히 이온화되어 있으며 양이온의 화학양론성이 유지된다고 가정할 때 생성된 hole은 순간적으로 Mn³⁺와 결합하여 Mn⁴⁺를 형성하게 된다. 따라서 LaMnO₃ 비화학양론화합물의 결합화학반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



한편 La에 비해 Mn을 과잉으로 첨가하면, 즉 ABO₃

페로프스카이트 산화물에서 B 위치가 결손되게(deficient)하면 결손량이 증가할수록 Mn⁴⁺의 비율이 감소한다. 즉, Mn⁴⁺의 비율이 감소하여 LaMnO₃ 페로프스카이트가 안정화할 것으로 보인다. 그리고, (La_{1-x}Sr_x)₂MnO₇(y<1)로 표기되는 Mn 과잉의 페로프스카이트 산화물은 1870 K에서도 ZrO₂와 반응하지 않음이 보고되고 있다¹²⁾.

4. 결 론

핫프레스(hot pressing)에 의한 LaMnO₃와 YSZ와의 1300°C, 산소분위기중의 접합반응으로 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. LaMnO₃의 양이온 성분이 YSZ 내로 확산해 들어가는 반면, YSZ의 양이온 성분은 LaMnO₃ 페로프스카이트 내로 거의 확산해 들어가지 않는다.
2. 여기서 LaMnO₃의 양이온 성분이 YSZ 내로 확산해 들어가는 것은 Mn의 이종원자가 상태가 존재함에 따라 LaMnO₃가 고온(1300°C)에서 분해되기 쉬워져 La 및 Mn이 YSZ 내로 확산해 들어가기 때문으로 보인다.

REFERENCES

1. A.J. Appleby and F.R. Foulkes, "Solid Oxide Electrolyte Fuel Cells," Fuel Cell handbook, pp. 597-611, Van Nostrand Reinhold, 1989.
2. M.C. Kim, S.J. Park, H. Haneda, A. Watanabe, J. Tanaka and S. Shirasaki, "Hot Pressing of Perovskite LaNiO₃," *Nippon Seramikkus Kyokai Gakujutsu Ronbunshi*, **97**(10), 1129-1133 (1989).
3. H. Taimatsu, K. Wada, H. Kaneko and H. Yamamura, "Mechanism of Reaction between Lanthanum Manganite and Yttria-Stabilized Zirconia," *J. Am Ceram. Soc.*, **75**(2), 401-405 (1992)
4. K. Tsuneyoshi, K. Mori and A. Sawata, "Kinetics Studies on the Reaction at the La_{0.6}Ca_{0.4}MnO₃/YSZ Interface, as an SOFC Air Electrode," *Solid State Ionics*, **35**, 263-268 (1989).
5. H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada and M. Dokiya, "Chemical Thermodynamic Considerations on Reactivity of Perovskite Oxide Electrodes with ZrO₂," *Denki Kagaku*, **57**(8), 821-828 (1989).
6. H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada and M. Dokiya, "Thermodynamic Analysis on Relation between Nonstoichiometry of LaMnO₃ Perovskites and Their Reactivity with ZrO₂," *Denki Kagaku*, **57**(8), 829-836 (1989).
7. H. Yokogawa, T. Kawada and M. Dokiya, "Chemical Potential Diagrams for Rare Earth-Transition Metal

- Oxygen System: 1, Ln-V-O and Ln-Mn-O System," *J. Am Ceram. Soc.*, **73**(3), 649-658 (1990).
8. K. Katayama, T. Ishihara, H. Ohta, S. Takeuchi, Y. Esaki and E. Erukai, "Sintering and Electrical Conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$," *Nippon Seramikkus Kyokai Gakujutsu Ronbunshi*, **97**(11), 1327-1333 (1989).
 9. M.C. Kim, S. J. Park, H. Haneda, S. Shirasaki, "High Temperature Electrical Conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x > 0.5$)," *Solid State Ionics*, **40/41**, 239-243 (1990).
 10. R.J.H. Voorhoeve, "Advanced Materials in Catalysts," Academic Press, New York (1977), p. 129.
 11. S. Shitayama, S. Mizusaki, Nippon Kagakukai 53th Nenkai, p. 53 (1986).
 12. H. Yokogawa, N. Sakai, T. Kawada and M. Dokiya, "Chemical Thermodynamic Considerations on Chemical Stability of $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_y\text{MnO}_3$ Perovskite Air Electrode against Reaction with ZrO_2 Electrolyte in SOFC," *Denki Kagaku*, **58**(2), 162-171 (1990).