

페로프스카이트 $\text{La}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{MnO}_3$ 의 고온전기특성

김명철 · 박순자*

군산대학교 공과대학 재료공학과

*서울대학교 공과대학 무기재료공학과

(1992년 10월 8일 접수)

High Temperature Electrical Conductivity of Perovskite $\text{La}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{MnO}_3$

Myung Chul Kim and Soon Ja Park*

Department of Materials Science and Engineering, KunSan National University

*Department of Inorganic Materials and Engineering, Seoul National University

(Received October 8, 1992)

요 약

고체산화물연료전지(Solid Oxide Fuel Cell)의 대표적인 양극재료로 알려져 있는 페로프스카이트 $\text{La}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{MnO}_3$ 계에 대해 고온에서의 산소분압에 따른 전기전도 특성을 조사하였다. 아세테이트화합물을 출발원료로 하여 Na_2CO_3 를 이용한 플럭스반응으로 고풍성분말을 얻은 후 1400°C 에서 공기중 10시간 동안 소성하였다. 아세테이트 열분해에 의해 얻은 분말을 이용해 소결한 경우보다 소결성이 크게 향상되었다. 전기전도도의 온도의존성으로부터 0.069 eV (400°C 이상) 및 0.108 eV (400°C 이하)의 활성화에너지가 얻어졌다. 산소분압에 따른 전기전도도의 변화로부터 p형 전도도를 나타내고 있으며, 970°C 에서는 $10^{-15.5}\text{ atm}$, 그리고 1250°C 에서는 10^{-11} atm 에서 상분해가 일어나고 있으며 이는 기존의 TG- Po_2 의존성으로부터 평가한 데이터와도 잘 일치한다. 공기중 소성한 페로프스카이트 $\text{La}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{MnO}_3$ 는 A위치인 La위치 및 B위치인 Mn위치 각각에 양이온 빈자리가 형성되고 Mn^{4+} 의 농도가 커져 B위치 빈자리가 많이 생성되며, 이에 따라 전자공의 농도가 늘어나 p형 전도도가 커진 것으로 생각된다.

ABSTRACT

High temperature electrical conductivity was measured for perovskite $\text{La}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{MnO}_3$ at $200\sim 1300^\circ\text{C}$ as a function of Po_2 and $1/T$. Perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ system is the typical oxygen electrode in solid oxide fuel cell (SOFC). Acetate precursors were used for the preparation of mixed water solution and the calcined powders were reacted with Na_2CO_3 flux in order to obtain highly reactive powders of perovskite $\text{La}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{MnO}_3$. The relative density was greatly increased above 90% because of the homogeneous sintering. From the conductivity (σ)-temperature and conductivity- Po_2 at constant temperature, the defect structure of $\text{La}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{MnO}_3$ was discussed. From the slope of $\ln(\sigma)$ vs $1/T$, the activation energy of 0.069 and 0.108 eV were evaluated for above 400°C and for below 400°C , respectively. From the relationship between σ and Po_2 , it was found that the decomposition of $\text{La}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{MnO}_3$ was occurred at $10^{-15.5}\text{ atm}$ (970°C) and 10^{-11} atm (1250°C). It is supposed that the improvement of p-type conductivity may be led by the increase of Mn^{4+} concentration through the substitution of divalent/monovalent cations for La site in LaMnO_3 .

1. 서 론

대체에너지 연구에 있어서 큰 부분을 차지하고 있는 연료전지는 인산형 연료전지(제 1세대), 용융탄산형 연료전지(제 2세대)를 거쳐 이제는 공해가 거의 없고 에너지

변환효율이 매우 높은 제 3세대 연료전지인 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell)에 대해 많은 관심이 집중되고 있다¹⁾. 페로프스카이트 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 계 산화물은 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)의 대표적인 양극재료로 알려져 있으며 최근에는 대부

분의 SOFC 연구그룹들이 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 계 페로프스카이트 산화물을 양극재료로 사용하고 있다. 일반적으로 SOFC의 양극재료로는 YSZ와 같은 고체전해질과 양호한 접합체를 형성하고 연료전지의 작동온도인 1000°C 에서 소결이 진행되지 않아야 되며 전기전도도, 화학적 안정성, 적당한 산소확산특성 등이 요구된다²¹.

페로프스카이트 구조를 갖는 LaMnO_3 의 La 위치에 Sr을 일부 치환하면 전자전도특성이 크게 향상되며, Sr의 함량이 La에 비해 많아지면 반도체에서 금속도전성으로 바뀌며 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 의 결정구조 또한 크게 바뀌는 것으로 알려져 있다²². 그리고 본 페로프스카이트 산화물은 난소결성(1500°C 이상 소성)물질로서 고체전해질인 YSZ와 일체소성시 지나치게 고온에서 소성하게 되면 제면에 파이로클로어상(pyrochlore phase, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)이 형성되어 전극으로서의 성능을 떨어뜨리는 문제가 생긴다²³. 따라서 본 연구에서는 가급적 낮은 온도에서 고밀도 소결체를 얻기 위해서 아세타이트 원료로부터 하소분말을 얻고 이를 다시 Na_2CO_3 를 이용하여 플렉스반응으로 고효성의 페로프스카이트 $\text{La}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{MnO}_3$ 의 분말을 합성하고자 하였다. 이를 이용하여 고밀도 소결체를 만들어 온도 및 Po_2 에 따른 전기전도특성을 조사하였고, 그 결합화학적 특성을 고찰하였다.

2. 실험방법

출발원료로는 La-Acetate(Reremetallic, 시약특급), Mn-Acetate(Wako Purechemical, 시약특급), Sr-Acetate(Wako Purechemical, 시약특급)를 사용하였으며 순도는 모두 99.9% 이상이었다. 각각의 초산염원료를 출발원료로 하여 Na_2CO_3 플렉스반응으로 고효성 분말을 얻는 방법은 기존의 방법을 따랐으며^{2,3} 이와 같이하여 제조된 분말은 흑색의 페로프스카이트 단일상임을 XRD 분석 결과 확인할 수 있었다. 이 분말을 직경 16 mm의 펠리트형으로 성형(압력: 5×10^7 Pa)한 후 1.6×10^8 Pa의 압력으로 정수압성형하였다. 이를 공기중 1400°C 에서 10시간 동안 소성하여 90% 이상의 상대밀도를 갖는 소결체를 제조하였다. 분말 및 소결체에 대해 XRD(Rigaku)의 $\text{CuK}\alpha$ 선을 이용하여 분석한 결과 페로프스카이트 단일상임을 확인하였으며, 소결체의 표면을 경면연마하여 SEM(JEOL)으로 표면을 관찰하였고 아울러 SEM-EDX(Link System 2000)에 의해 Na의 잔류량을 확인하였다. 결과 EDX의 분석한계내에서는 Na^+ 전혀 검출되지 않았으며 분말제조시 일부 Na가 남아 있었다 하더라도 고온소성시 대부분 휘발되었을 것으로 판단된

다. 한편, 같은 Na 플렉스반응으로 제조한 페로프스카이트 LaNiO_3 분말의 경우 습식분석에 의해 그 잔류 Na양을 조사하였을 때 0.05 wt% 이하로 판명되어져 있다²⁴.

고온전기전도도의 측정은 표준직류 4단자법에 의해 이루어졌으며, 시료는 자동정밀커터에 의해 소결체를 $2 \times 2 \times 10 \text{ mm}^3$ 의 크기로 절단하여 사용하였다. 측정은 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 행하였으며, 산소분압의 조절은 기본적으로 Ar- O_2 및 CO- CO_2 가스의 혼합에 의해 이루어졌다. 그리고, 필요한 경우 Ar 가스를 이용하여 산소펌프로 중간 Po_2 영역의 산소분압을 얻었으며, O_2 가 1000 ppm 포함되어 있는 Ar의 표준가스를 별도로 사용하였다. 전류를 흘릴 때 시료에 발생하는 전기화학적 영향을 최소화하기 위해 전압은 항상 10 mV 이하로 하였으며, 측정전에 오믹(ohmic)특성을 확인하였다. 전압은 Keithley Digital Multimeter로 측정하였다. 온도는 전기전도도 측정용의 내부의 Pt선에 Pt-Rh선을 스포트웰딩하여 Pt 및 Pt-Rh선 사이에서 시료의 실제온도를 측정하였고, 이상의 온도측정은 0°C 에 보정하여 사용하였다. 시료는 수직형의 SiC 튜브로에 수평으로 위치시켰으며, Po_2 를 감소시켜가면서 측정한 후 다시 저 Po_2 영역에서 Po_2 를 증가시켜가면서 측정치를 확인하였다. 산소분압의 결정은 산소센에 의한 측정치 및 가스혼합비에 의해 계산된 값으로부터 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

위에서 제조한 분말을 이용하여 공기중에서 1400°C 로 10시간 소결한 시편의 XRD 패턴을 보면 전형적인 rhombohedral structure를 보인다(Fig. 1). 이

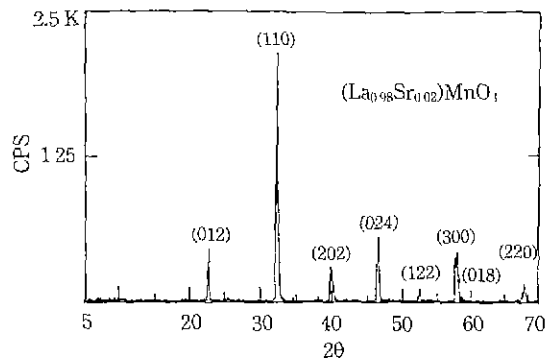


Fig. 1. XRD patterns for the sintered pellets in oxidative atmosphere which shows the singly rhombohedral perovskite phase (using $\text{CuK}\alpha$ radiation)

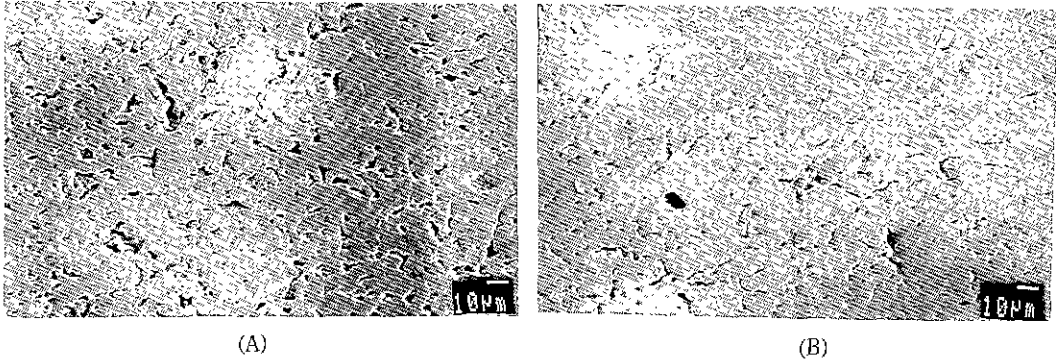


Fig. 2. SEM micrographs for the mirror polished surfaces of the sintered pellets derived by thermal decomposition of acetate precursors (A) and Na-flux reacted powders (B). The relative densities of samples (A) and (B) were evaluated as 85% and 91% by Archimedes method, respectively

는 LaMnO_3 에서 Mn^{4+} 의 함량이 증가할수록 B 위치에 있는 Mn 이온의 이온반경이 줄어들고 이에 따라 정방정 고다는 능면체의 구조를 갖는다는 점과도 일치하고 있다¹¹. 그리고 일부 작은 피크가 분리되고 있는 것은 Sr의 첨가에 의해 균일하게 고용체가 형성되어 있음을 뜻한다. 한편 본 시료는 Sr의 소량 첨가(2 mol%)로 P형 전도도에 기여하는 전자공의 농도가 늘어난다. 이에 따라 Mn^{3+} 가 Mn^{4+} 로 산화되는 농도가 높아지고 이밖에 미량의 Na가 A 위치에 치환되어 있을 것으로 판단되어 Mn^{4+} 의 농도가 더욱 높아져 있을 것이다. 즉, Na 플럭스법에 의해 만든 분말을 이용하여 공기중 소성한 $\text{La}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{MnO}_3$ 의 소결체는 Mn^{4+} 의 농도가 상당히 높아졌을 것으로 보인다¹². 일반적으로 LaMnO_3 에서 Mn^{3+} 위치를 이온반경이 작은 Mn^{4+} 가 치환하게 되면 페로프스카이트구조가 비틀리게 되고 격자의 수축이 일어난다¹³. 따라서 순수한 LaMnO_3 의 결정구조 및 그 화학적 양론성은 제조과정에 매우 민감하다¹⁴. 이와같이 $\text{La}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{MnO}_3$ 에서 La 위치를 단순히 Sr이나 Na 이온으로 치환한다해서 Mn^{4+} 의 농도가 그 치환량에 비례하여 생성되는 것이 아니며, 이밖에 과잉산소의 비화학양론성도 소성분위기, 소성온도, 소성과정 등에 따라 매우 민감하게 변한다¹⁵.

Fig. 2는 아세테이트 열분해에 의해 만든 분말을 이용하여 공기중 소결한 시편(Fig. 2(A))과 위의 Na 플럭스법에 의해 제조한 분말로부터 얻은 소결체(Fig. 2(B))에 대한 SEM 사진이다. 아르키메데스법으로 상대소결밀도를 측정된 결과 Na 플럭스법을 만든 시료의 경우가 아세테이트 열분해법에 의한 분말을 사용한 경우(상대밀도 $\approx 85\%$)보다 높은 밀도($\approx 91\%$)를 나타냈다. 여기서 Na 플럭스법에 의한 분말을 사용하여 소성한 시료의 밀도가 높은 이유는 미세하고 균일하며 반응활성이 높은 분말에

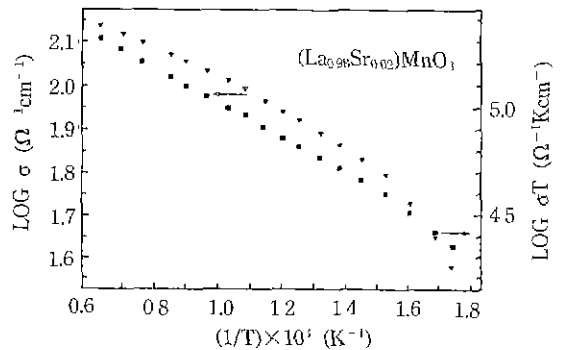


Fig. 3. Temperature dependence of electrical conductivity at the temperature range of 300°C and 1250°C. The activation energies of 0.069 eV (>400°C) and 0.108 eV (<400°C) were evaluated from the slope of $\ln(\sigma T)$ vs $1/T$.

위한 균질화 소결(homogeneous sintering)¹⁶이 이루어진 때문으로 보인다.

Fig. 3은 페로프스카이트 $\text{La}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{MnO}_3$ 에 대한 고온 전기전도도의 온도 의존성으로 $\ln(\sigma)$ vs $1/T$ 의 관계 및 $\ln(\sigma T)$ vs $1/T$ 의 관계를 보여주고 있다. LaMnO_3 의 전자전도기구가 스몰폴라론 호핑전도(small polaron hopping conduction)로 알려져 있고¹⁷, 전기전도도는 $\sigma \propto (1/T)\exp(E/kT)$ 의 관계로 표현되기 때문에 Fig. 3(B)의 기울기로부터 활성화에너지 $E = -0.069 \text{ eV}$ (400°C 이상) 및 -0.108 eV (400°C)가 얻어진다. 400°C 이하에서 LaMnO_3 의 활성화에너지¹⁸ -0.145 eV 인 것을 고려하면 본 $\text{La}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{MnO}_3$ 소결체 시료의 활성화에너지는 소량의 Sr(2 mol%)의 첨가에 의해 크게 감소하였음을 확인할 수 있다.

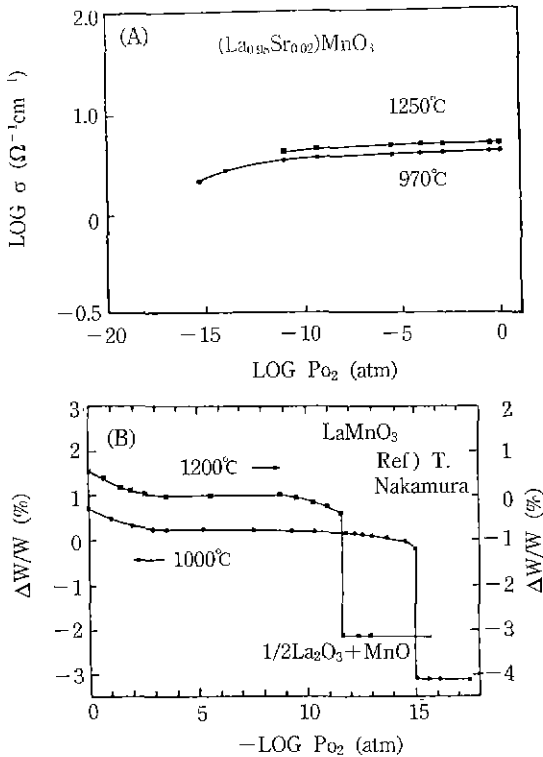
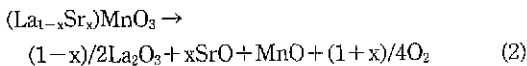
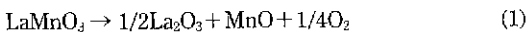


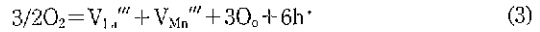
Fig. 4. (A) Po_2 dependences of electrical conductivity at 970°C and 1250°C. the phase decomposition of $\text{La}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{MnO}_3$ is occurred below 10^{-11} atm at 1250°C and $10^{-15.5}$ atm at 970°C. (B) Weight changes of perovskite LaMnO_3 as a function of Po_2 at 1000°C¹⁰⁾ and 1200°C¹¹⁾.

Fig. 4(A)는 970°C 및 1250°C에서의 산소분압에 따른 전기전도도의 변화로서 Po_2 의 감소에 따라 전자전도도가 감소하는 것으로 보아 이는 p형 전도도를 갖는 것을 의미하며, 970°C에서 측정된 경우 $10^{-15.5}$ atm에서, 그리고 1250°C에서 측정된 경우 10^{-11} atm에서 페로프스카이트상의 분해가 일어남을 알 수 있다. 이는 다음과 같은 분해반응의 결과로 보인다.

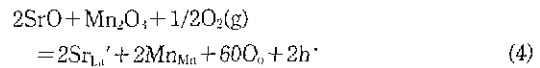


실제로 TGA에 의해 LaMnO_3 에 대해 1000°C와 1200°C에서의 산소분압에 따른 무게변화를 보면 각각 $\text{Po}_2 = 10^{-15.5}$ atm 및 10^{-11} atm 부근에서 위의 반응식과 같이 분해함이가 보고되고 있다^{11,12)}(Fig. 4(B)). 이를 보면 분해되기 이전까지는 산소과잉형으로 표시되고 있으며 이는

LaMnO_3 가 공기중에서 산소과잉형의 p형 반도체임을 보여주고 있다. 그리고 이 산소과잉분은 양이온결함에 의해 보상되어야 하며 모든 결함이 완전히 이온화되어 있다고 가정한다면 생성된 hole은 순간적으로 Mn^{4+} 와 결합하여 Mn^{3+} 를 형성하게 된다¹³⁾.

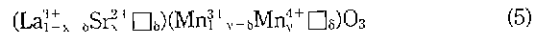


그리고, LaMnO_3 의 La위치를 일부 Sr으로 치환하는 반도체화 과정은 다음과 같은 Impurity incorporation reaction으로 설명할 수 있다.



즉, Sr은 엑셉터(acceptor)로 작용하여 p형 전도도를 높여주는 역할을 하게 된다. 이밖에 미량의 잔류 Na이 La의 위치를 치환함에 따라 원자가제어(control valency) 개념에 따라 Mn^{3+} 이온의 양이 증가하고 이와 평형을 맞추기 위해 B위치의 빈자리가 형성되게 된다. 페로프스카이트 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 는 산화성분위기에서 소성할 때 산소과잉형의 비확양론적 특성을 갖고, 이는 ABO_3 의 A위치 및 B위치의 빈자리가 형성되어 보상되는 것으로 알려져 있다¹³⁾. 한편, Teraoka¹³⁾ 등에 의한 산소승온탈리(TPD) 실험에 의하면 공기중 소성한 $\text{La}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{MnO}_3$ 은 $(\text{La}_{0.784}\text{Sr}_{0.196}\square_{0.012})(\text{Mn}_{0.718}\text{Mn}_{0.270}\square_{0.012})\text{O}_7$ 와 같은 양이온 결함형의 조성식을 보이는 것으로 알려져 있다.

이상의 결함생성과정을 종합해보면 본 시료의 가능한 결함화학구조는 다음과 같이 표현될 수 있다.



즉, Sr 혹은 미량의 잔류 Na의 치환 및 산화성 소성 분위기를 유지함에 따라 B위치에서의 빈자리가 다량 생성될 것이다. 이에 따라 p형 전자전도 특성 또한 크게 늘어나게 된다.

4. 결 론

이상의 결과를 종합해 보면 다음과 같다.

- 1) Na 플럭스법에 의한 분말제조법으로 매우 소결성이 좋은 페로프스카이트 $\text{La}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{MnO}_3$ 의 분말을 얻을 수 있었고, 이 분말을 이용하여 1400°C에서 10시간 동안 공기중 소성한 시료의 소성밀도는 아세테이트법에 비해(상대밀도 85%) 높은 91% 정도의 상대밀도를 보였다. 이는 고온플럭스반응법에 의한 균일한 고품질분말에 의한 균질화 소성(homogeneous sintering)이 일어났기 때

문으로 생각된다.

2) 이 소결체에 대한 전기전도도는 Sr 및 일부 Na의 치환으로 매우 높은 p형 전기전도도를 보였다.

감사의 글

이 연구는 92년도 한국과학재단 연구비 지원에 의한 결과임(과제번호 : 923-0600-011-2).

REFERENCES

1. A.J. Appleby and F.R. Foulkes, "Solid Oxide Electrolyte Fuel Cells," Fuel Cell handbook, pp. 579-611, Van Nostrand Reinhold, NY, 1989.
2. M.C. Kim and S.J. Park, "Joining of 8 mol% YSZ Solid Electrolyte and Perovskite LaMnO₃," *J. Kor. Ceram Soc.*, **29**(5), 377-382 (1992).
3. R.J.H. Voorhoeve, "Advanced Materials in Catalysts," Academic Press, New York. p.129, 1977.
4. 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).
5. M.C. Kim, S.J. Park, H. Haneda, A. Watanabe, J. Tanaka and S. Shirashaki, "Hot Pressing of Perovskite LaNiO₃," *Nippon Seramikkus Kyokai Gakujutsu Ronbunshi*, **97**(10), 1129-1133 (1989).
6. A. Hammouche, E. Sierbert and A. Hammou, "Crystallographic, Thermal, and Electrochemical Properties of the System La_{1-x}Sr_xMnO₃ for High Temperature Solid Electrolyte Fuel Cell," *Mat Res Bull.*, **24**, 367-380 (1989)
7. K. Katayama, T. Ishihara, H. Ohta, S. Takeuchi, Y. Esaki and E. Enukai, "Sintering and Electrical Conductivity of La_{1-x}Sr_xMnO₃," *Nippon Seramikkus Kyokai Gakujutsu Ronbunshi*, **97**(1), 1327-1333 (1989)
8. B.C. Tofteld and W.R. Scott, "Oxidative Nonstoichiometry in Perovskites, an Experimental Survey; the Defect Structure of an Oxidized Lanthanum Manganite by Powder Neutron Diffraction," *J. Solid State Chem.*, **10**, 183-194 (1974).
9. M. Kertesz, I. Riess and D.S. Tannhauser, "Structure and Electrical Conductivity of La_{0.84}Sr_{0.16}MnO₃," *J. Solid State Chemistry*, **42**, 125-129 (1982).
10. T. Ikegami, K. Kotani and K. Eguchi, "Some Roles of MgO and TiO₂ in Deasification of a Sinterable Alumina," *J. Am Ceram. Soc.*, **70**, 855-890 (1987).
11. K. Kamata, T. Nakajima, T. Hayashi and T. Nakamura, "Nonstoichiometric Behavior and Phase Stability of Rare Earth Manganites at 1200°C : (1) LaMnO₃," *Mat. Res. Bull.*, **13**, 49-54 (1978).
12. T. Nakamura, G. Petzow and L.J. Gaukler, "Stability of the Perovskite LaBO₃ (B=V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) in Reducing Atmosphere," *Mat Res. Bull.*, **14**, 649-659 (1979).
13. H.M. Zhang, Y. Teraoka and N. Yamazoe, "Oxygen-Sorptive and Catalytic Properties of Mn- and Co-based Perovskite-type Oxides," *Hyomen Kagaku*, **8**(1), p. 23-29 (1987).