

PEG를 이용한 $\text{LaMO}_3(\text{M} : \text{Cr, Mn, Co})$ 미세 분말의 합성

朴焯範 · 權鎬眞[†] · 金給中 · 金 健

고려대학교 이과대학 화학과

[†]삼성전자주식회사 기술총괄에너지연구팀

(1994. 7. 8 접수)

Preparation of $\text{LaMO}_3(\text{M} : \text{Cr, Mn, Co})$ Fine Powders Using PEG

Hyu-Bum Park, Ho-Jin Kweon[†], Si-Joong Kim, and Keon Kim

Department of Chemistry, Korea University, Seoul 136-701, Korea

[†]Samsung Electronics Co. LTD., Suwon, Kyungki 441-372, Korea

(Received July 8, 1994)

$\text{LaMO}_3(\text{M} : \text{Cr, Mn, Co})$ 는 에너지 전환 효율이 높은 발전 형태인 SOFC(solid oxide fuel cell)를 구성하는 인터코넥터와 전극의 재료로 가장 가능성 있는 물질로 알려져 있다¹⁻³. 지금까지의 일반적인 복합 금속산화물의 합성 방법은 금속산화물 혹은 탄산염 분말을 고온에서 고상 반응시키는 것이다. 그러나 이 방법으로 합성된 산화물은 조성이 균일하지 않으며 입도가 크기 때문에 소결성이 나쁘다는 문제점이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위한 방법 중에는 고분자를 이용하여 선구물질(precursor)을 만들고 이를 열분해시켜 복합 금속산화물을 합성하는 방법이 있다⁴⁻⁶. 고분자를 선구물질제조에 사용하는 경우 유리한 점은 금속 이온에 대한 선택성이 약하고 금속 이온들을 매우 균일하게 혼합시킬 수 있다는 데 있다. 옥살산이나 시트르산과 같은 유기산으로 선구물질을 만들거나 수산화물의 공침을 만드는 방법은 금속 이온에 대한 선택성 때문에 초기 용액의 조성 and 선구물질의 조성이 다를 가능성이 있으며, 다양한 복합 금속산화물을 만드는데 적용하기 어렵다.

고분자-금속염 선구물질을 제조한 예는 몇 가지가 있으며, 대체로 금속 이온과 결합할 수 있거나 상호작용을 할 수 있는 작용기를 가진 고분자를 사용한다. Pechini는⁵ 금속 이온을 과량의 시트르산에 결합시키고 이것을 알콜과 반응시켜 에스테르 중합

체를 합성하여 고분자-금속염의 선구물질을 만들고, 이 선구물질을 열분해시켜 몇 가지 복합 금속산화물을 합성하였다. Lessing은⁴ 시트르산 대신에 아크릴산을 이용해서 에스테르 중합체를 만들거나, 아크릴산 이온교환수지에 금속 이온을 흡착시키고 이것을 열분해시켜서 금속산화물을 얻는 방법을 제안하였다. 그리고 Li 등⁶은 PEG(polyethylene glycol)을 사용하여 금속 이온과 고분자가 혼합된 겔을 만들고 열분해시켜 매우 미세한 분말의 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_3$ 를 합성한 바 있다.

PEG는 물에 대한 용해도가 좋아 금속염과 함께 물에 녹일 수 있으며, 금속 이온과 상호작용을 할 수 있는 에테르 산소가 고분자 사슬내에 존재한다. 그러므로 PEG는 용액상에서 금속 양이온들과 상호작용하여 금속 이온들을 잘 분산시켜 조성이 균일한 혼합물을 만들 수 있으며, 용매가 제거될 때는 고분자 사슬이 금속 이온을 둘러싸 금속염들의 결정화를 억제할 수 있다. 본 연구에서는 제조하고자 하는 구성성분의 금속염 수용액에 PEG를 첨가하여 고분자와 금속 이온이 혼합된 용액을 만들고, 이 용액에서 물을 제거하여 PEG-금속염의 선구물질을 만들고, 이 선구물질을 열처리하여 금속산화물을 제조하는 방법의 가능성을 조사하였다.

본 연구에서는 $\text{LaMO}_3(\text{M} : \text{Cr, Mn, Co})$ 의 분말을 제조하기 위해 각 조성에 해당하는 PEG-금속염 선

구물질을 제조하였다. 금속염들은 모두 질산염을 사용하였고 PEG는 평균 분자량이 20000인 것을 사용하였다. 금속염을 먼저 물에 녹이고 PEG를 첨가하여 가열하면서 완전히 녹인다. 이때, 전체 금속 이온 0.1몰당 22.0g의 PEG를 첨가한다. 이 용액을 열판 위에서 온도가 60~80℃인 상태로 이를 정도 저어주면서 서서히 말린다. 충분히 말린 후에는 점성이 매우 높은 상태로 되며 실온으로 식히면 유동성이 없어진다. 이렇게 얻어진 PEG-금속염 선구물질을 직접 불꽃을 가하여 태운다. 이때 선구물질에 일단 불이 붙으면 화약이 탈 때와 같이 불꽃을 내면서 매우 격렬한 연소 반응이 진행된다. PEG는 연료의 역할을 하며 질산 이온은 산소를 공급하는 산화제로 작용하여 격렬한 반응을 일으키게 된다. 얻어진 분말을 다시 전기로 넣고 600℃ 혹은 800℃에서 가열하여 최종 금속산화물을 얻는다.

PEG-금속염 선구물질을 가열할 때 일어나는 반

응을 관찰하기 위해 공기중에서 분당 20℃의 속도로 가열하면서 TG 곡선을 얻어 Fig. 1에 보였다. 약 100℃부터 물의 증발에 기인하는 질량 감소가 일어나다가, 140~180℃에서는 매우 급격한 질량 감소가 발생하였으며, 240℃부터 다시 질량이 감소하다가 350℃ 이상에서는 질량의 변화가 거의 없는 현상이 관찰되었다. 선구물질을 가열하면서 육안으로 관찰할 때, 140~180℃ 부근에서 불꽃이 발생되면서 매우 격렬하게 반응하는 현상을 볼 수 있었으며, TG 곡선에서의 급격한 질량 감소는 선구물질의 격렬한 연소 반응에 의한 것임을 알 수 있었다. 그리고 240~300℃에서의 질량 감소는 완전히 연소되지 않고 남아있던 유기물이 타면서 질량 감소가 일어나는 것으로 생각된다. TG 곡선을 측정할 때, 반응이 매우 격렬하여 반응물의 일부가 용기에서 튀어나가기 때

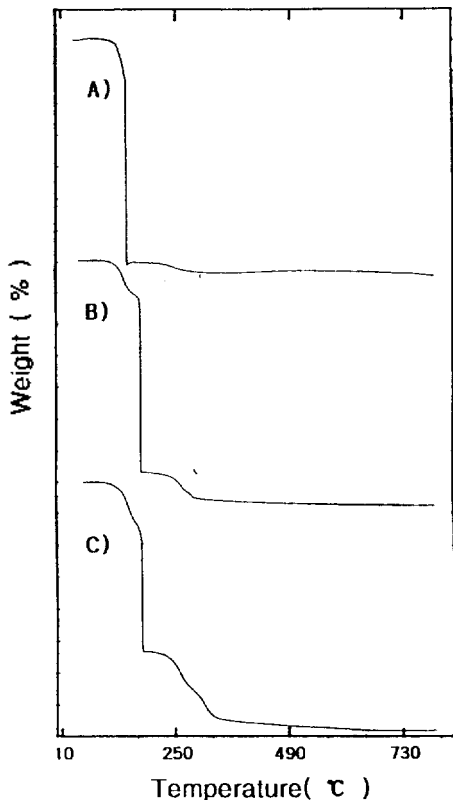


Fig. 1. TG curves of (A) LaCrO_3 , (B) LaMnO_3 , and (C) LaCoO_3 precursors in air.

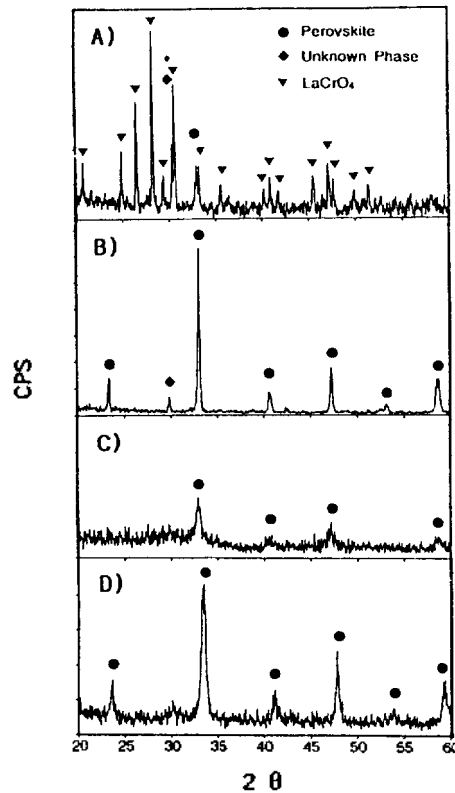


Fig. 2. XRD patterns of powders obtained from heat treatment of (A) LaCrO_3 precursor at 600℃ for 2 h, (B) LaCrO_3 precursor at 800℃ for 2 h, (C) LaMnO_3 precursor at 600℃ for 2 h, (D) LaCoO_3 precursor at 600℃ for 2 h.

문에 정량적인 결과를 얻기는 어려웠다.

선구물질을 태우고 전기로에서 열처리 후에 얻은 금속산화물 분말의 X-선 회절패턴을 Fig. 2에 보였다. LaMnO_3 (C)와 LaCoO_3 (D) 선구물질을 600°C 에서 2시간 동안 열처리하였을 때 페로브스카이트상이 형성되었다는 것을 확인할 수 있었다. LaCrO_3 선구물질을 600°C 에서 열처리한 경우(A)는 LaCrO_4 (JC-PDS 카드, No. 36-0093)가 주로 형성되었으나, 800°C 에서 2시간 동안 다시 열처리한 경우(B)에는 LaCrO_4 이 사라지고 LaCrO_3 의 페로브스카이트상이 형성되었다. Devi 등이⁷ 수행한 시트 산을 이용한 LaCrO_3 의 합성에 관한 연구에서도 500°C 이상에서는 LaCrO_4 가 형성되고 720°C 이상에서 LaCrO_3 가 되는 현상이 관찰된 바 있다.

열처리된 분말들의 적외선 스펙트럼을 측정하였으며 Fig. 3에 나타냈다. 일반적으로 페로브스카이트 구조의 적외선 스펙트럼에서는 B 자리 이온과 산화이온으로 구성된 팔면체의 진동방식(T_{1g})에 의한 두 개의 봉우리가 관찰되는 것으로 알려져 있다^{8,9}.

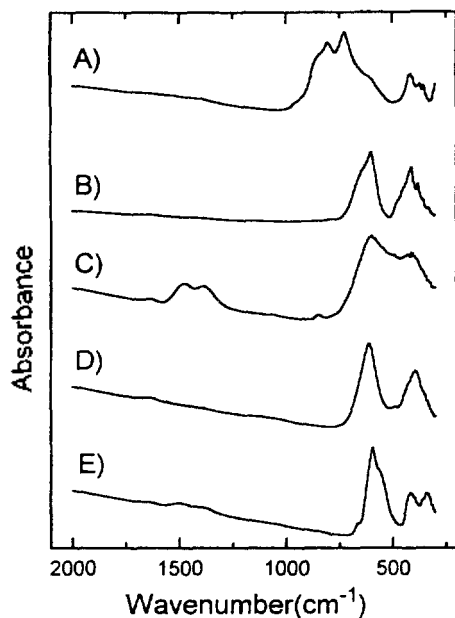


Fig. 3. IR spectra of powders obtained from heat treatment of (A) LaCrO_3 precursor at 600°C for 2 h, (B) LaCrO_3 precursor at 800°C for 2 h, (C) LaMnO_3 precursor at 600°C for 2 h, (D) LaCoO_3 precursor at 800°C for 2 h, (E) LaCoO_3 precursor at 600°C for 2 h.

측정된 스펙트럼에서는 700 cm^{-1} 이하에서 나타나는 두 봉우리가 페로브스카이트에 의한 흡광 봉우리며, 600 cm^{-1} 부근에서는 신축진동, 420 cm^{-1} 부근에서는 굽힘진동에 의한 흡광 봉우리가 나타난 것으로 판단된다. LaCrO_3 선구물질을 열처리한 분말들은 열처리 온도에 따라 다른 스펙트럼을 보였으며 600°C 의 경우(A)는 Devi 등의⁷ 연구에서 측정된 LaCrO_4 의 스펙트럼과 800°C 의 경우(B)는 LaCrO_3 과 동일한 스펙트럼을 보였다. 이것은 X-선 회절의 연구 결과와 일치한다. 600°C 에서 열처리된 LaMnO_3 의 경우(C)는 페로브스카이트에 의한 봉우리 외에 $1300\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 와 860 cm^{-1} 에서 흡광 봉우리가 나타나며, 800°C 에서 열처리한 후(D)에는 이 봉우리들이 사라지는 현상을 관찰할 수 있었다. 이는 탄산 이온에 의한 봉우리로 생각되며^{10,11}, 형성된 탄산염은 X-선 회절 패턴에서 회절선이 관찰되지



Fig. 4. SEM photographs of powders obtained from heat treatment of (A) LaMnO_3 precursor at 600°C for 2 h, (B) LaCoO_3 precursor at 600°C for 2 h.

않은 것으로 보아 비결정질임을 알 수 있었다. 선구물질로부터 금속산화물이 형성되는 중간 과정에서 연소되는 동안에 발생하는 이산화탄소에 의한 탄소염이 일부 생성되는 것을 알 수 있었다. LaCoO_3 (E)의 경우는 열처리 온도의 증가에 따른 스펙트럼의 변화를 관찰할 수 없었으며, 페로브스카이트에 의한 봉우리를 관찰할 수 있었다.

제조된 금속산화물 분말의 크기와 형태를 살펴보기 위해 주사 전자현미경 사진을 찍었다(Fig. 4). 사진으로부터 얻어진 분말의 크기가 수 십 nm 정도로 매우 작은 것을 볼 수 있다. 600°C 에서 열처리된 분말의 X-선 회절선은 일반적인 결정성 고체에 비해 약하며 회절선의 폭이 매우 넓었다. 이는 형성된 결정립(crystallite)이 매우 작다는 것을 의미하며 주사전자현미경으로부터 관찰된 결과와 잘 일치한다. 매우 미세한 입자가 형성되는 것은 선구물질이 연소될 때는 기체들이 발생되면서 연소 반응이 매우 빠르고 격렬하게 진행되어 PEG 사슬에 의해 분리되어 있던 금속 이온들이 합쳐져 입자가 자랄 수 있는 시간적 공간적 여유가 없기 때문으로 추측된다. PEG-금속염의 선구물질을 제조하고 이를 열처리하여 복합 금속산화물을 제조할 경우에 일반적인 산화물 제조법에 의해 얻을 수 없는 $1\mu\text{m}$ 이하의 매우 미세한 분말을 얻을 수 있었다.

본 연구는 1994년 과학재단의 국내 Post-doc 연구비 지원과 삼성전자의 지원에 의해 수행되었음을 밝히며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. Minh, N. Q. *J. Am. Ceram. Soc.* **1993**, 76, 563.
2. Hammouche, A.; Siebert, E.; Hammou, A. *Mat. Res. Bull.* **1989**, 24, 367.
3. Labrincha, J. A.; Meng, L. J.; Frade, J. R. *Mat. Res. Bull.* **1993**, 28, 101.
4. Lessing, P. A. *Ceramic Bull.* **1989**, 68, 1002.
5. Pechini, M. *U. S. Pat.* **1967**, No. 3 330 697.
6. Li, X.; Zhang, H.; Chi, F.; Li, S.; Xu, B.; Zhao, M. *Materials Science and Engineering* **1993**, B18, 209.
7. Devi, P. S.; Rao, M. S. *Thermochimica Acta* **1989**, 15, 181.
8. Subba Rao, G. V.; Rao, C. N. R.; Ferraro, J. R. *Applied Spectroscopy* **1970**, 24, 436.
9. Park, H. B.; Ahn, T. H.; Kim, J.; Kim, K.; Kim, S. J. *J. Korean Chem. Soc.* **1993**, 37, 683.
10. Turcotte, R. P.; Sawyer, J. O.; Eyring, L. *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 239.
11. Ross, S. D. *Inorganic Infrared and Raman Spectra*; McGraw-Hill: London, U. K., 1972.

