The Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers. Vol. 10, No. 2, pp,141-149,1997.

논 문
10-2-7

고효율 고체산화물 연료전지 개발을 위한 자발 착화 연소 합성법과 고상반응법에 의한 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 양극재료 제조 및 물성에 관한 연구

Studies on the Fabrication and Properties of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ Cathode Contact prepared by Glycine-Nitrate Process and Solid State Reaction Method for the High Efficient Solid Oxide Fuel Cells Applications

신웅선*, 박인식*, 김선재**, 박 성*
(Woong-Shun Shin, In-Sik Park, Sun-Jae Kim, Sung Park)

Abstract

$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ powders were prepared by both GNP(Glycine-Nitrate Process) and solid state reaction method in various of calcination temperature(800~1000℃) and time in air.

Also, $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ cathode contacts on YSZ(Yttria Stabilized Zirconia) substrate were prepared by screen printing and sintering method as a function of sintering temperature(1100~1450℃) in air.

Sintering behaviors have been investigated by SEM(Scanning Electron Microscope) and porosity measurement. Compositional and structural characterization were carried out by X-ray diffractometer and ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry) analysis. Electrical characterization was carried out by the electrical conductivity with linear 4-point probe method. As the calcination period increased in solid state reaction method, $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ phase increased. Although $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ single phase was obtained only for 48hrs at 1000℃, in GNP method it was easy to get single and ultra-fine $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ powders with submicron particle size at 650℃ for 30min. The particle size and thickness of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ cathode contact by solid state reaction method did not change during the heat treatment, while those by GNP method showed good sintering characteristics because initial powder size fabricated from GNP method is smaller than that fabricated from solid state reaction method. Based on enthalpy change from thermodynamic data and ICP-AES analysis, it was suggested to make cathode contact in composition of $(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.91}MnO_3$ which have little second phase ($La_2Zr_2O_7$) for high efficient solid oxide fuel cells applications. As $(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.91}MnO_3$ cathode contact on YSZ substrate was sintering at 1250℃ the temperature that liquid phase sintering did not occur. It was possible to obtain proper cathode contacts with electrical conductivity of 150(S/cm) and porosity content of 30~40%.

Key words(중요용어) : $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (란탄 스트론튬 망간 옥사이드), GNP (Glycine-Nitrate Process : 자발 착화 연소합성법), Solid state reaction method (고상반응법), Cathode contact (양극 재료), SOFC (고체산화물 연료전지).

1. 서 론

1970년대 중동전의 영향으로 전 세계가 심각한 석유 파동을 겪었고, 석유나 천연 가스등의 화석 연료의 고갈로 인해 대체 에너지의 필요성이 대두됨에 따라 그에 대한 개발에 많은 관심과 연구가 행해지고 있다. 현재 대체 에너지로서 태양전지[1], 원자력[2], 연료전지[3] 등이 연구되고 있으며, 그 중, 연료 전지(Fuel Cells)란 19세기 전반 William Grove[3]경에 의해 고안된 것으로 수소 등의 연료 가스와 산소를 전기 화학적으로 반응시켜 그 화학 에너지로부터 곧바로 전기 에너지를 얻을 수 있는 소자로서, 에너지

* : 명지대학교 무기재료공학과
** : 한국원자력 에너지연구소 성밀요업재료부
접수일자 : 1996년 11월 29일
심사완료 : 1997년 1월 18일

변환 효율이 50~60% 정도로 상당히 높고 무공해란 점에서 다른 대체 에너지원 보다 매우 긍정적인 평가를 받고 있다.

연료 전지중 에너지 변환 효율이 매우 높고 화학적으로 안정한 고체 산화물 연료전지의 구조로는 ZrO_2에 Y_2O_3를 치환 고용시킨 안정화 지르코니아(YSZ)를 전해질로 하는 양극과 음극의 전극 구성재로 구성되어 있다.

이러한 고체 산화물 연료전지를 실용화하기 위해선 electrolyte(전해질)에 쓰이는 contact 재료의 선택이 매우 중요하며 고체 산화물 연료전지의 에너지 변환 효율에 큰 영향을 준다고 보고하고 있다[4]. contact 재료에 요구되는 조건으로는 높은 전기 전도도를 가져야 하고 작동 온도 영역(1000℃)에서 화학적으로 안정하며 고체 전해질 재료 YSZ(부분 안정화 지르코니아)와의 계면 반응이 없으면서 열팽창계수가 유사해야 한다. 또 연료 가스의 원활한 공급을 위해 30~40% 정도의 충분한 기공도를 유지하여야 하며 전해질과 강한 접착성이 요구된다.[5)~6)]

또한 고체 산화물 연료전지에 cathode contact(양극재료) 재료로 이용되는 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 분말을 제조하는데 있어 종전의 고상 반응법으로는 perovskite 구조의 단일상을 얻기가 어렵고, 연료 전지 제조시 cathode contact(양극재료) 재료인 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 와 electrolyte(전해질)인 YSZ(부분 안정화 지르코니아)의 계면에서 원치 않는 계면 반응이 관찰되어 연료 전지의 효율에 막대한 손실이 발생된다고 보고되고 있다[7~8].

한편, L. A. Chick 등[9]은 자발착화 연소합성법으로 물질의 nitrate 형태를 이용하여 비평형 상태에서 물질 자체의 발열 반응을 이용하는 새로운 합성법으로 그 공정의 간편함과 용이성으로 인해 많은 관심을 받고 있다. 그러므로, 고체 산화물 연료전지의 cathode contact(양극재료)인 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 분말을 자발착화 연소 합성법을 이용하여 비평형상태에서 합성해 본다는 것은 매우 흥미로운 일이다.

따라서, 본 연구에서는 새로운 물질 합성 방법인 자발착화 연소합성법을 이용해 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 분말을 만들어 종전의 제조법인 고상 반응법으로 만든 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 분말과 그 제조 방법에 따른 분말의 물성 및 특성 등을 비교 분석하였다. 그 후 screen printer를 이용하여 YSZ substrate(부분안정화 지르코니아 기판) 위에 coating 하여 최적의 전기적 성질을 갖는 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ cathode contact(양극재료) 재료의 제조 조건을 얻고자 하였다.

2. 실험 방법

고체 산화물 연료전지에서 cathode contact(양극재료) 재료로 사용되는 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 분말의 일반적인 제조 공정인 고상 반응법에서는 모든 분말 순도가 99.9% 이상인 Aldrich 사의 La_2O_3, $SrCO_3$, $MnCO_3$를 시작 원료로 사용하였다. 원하는 조성을 weighing한 후 혼합과 분쇄는 alcohol을 이용하여 24시간 동안 습식 볼분쇄를 하였고 325메쉬의 sieve를 통과시켰다. 대강의 하소온도는 thermogravimetric analysis(TGA)를 이용하여 승온속도를 30℃/min로 알아보았으며, 하소온도는 800℃에서 1000℃까지, 하소시간은 6시간부터 약 48시간까지 변화시키며 공기 분위기에서 행하였다. 또한 자발착화 연소합성법에서는 Aldrich 사의 La, Sr 및 Mn-nitrate를 출발 물질로 하여 증류수에 금속염을 완전히 녹인 후 연료로 사용되는 glycine을 화학 정량이 맞도록 첨가하여 완전히 용해시켰다. 그 후 용매가 거의 증발될 때까지 hot plate를 이용하여 약 100℃ 정도로 가열하였고, magnetic bar를 이용하여 용액을 회전시켜 주었다. 물이 어느 정도 증발된 후 magnetic bar를 꺼내고 연료인 glycine이 산화될 때까지 더 가열시켜 그때의 발열 반응열을 이용하여 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 분말을 합성하였다. 분말 합성시 격렬한 합성 반응으로 인해 분말이 비산되는 것을 방지하기 위해 미세한 철망으로 비산을 차단하였으며, 그 후 미반응으로 남은 탄소와 유기물 제거를 위해 650℃ 에서 30분 동안 하소하였다. 고상 반응법과 자발 착화 연소 합성법의 제조에 따른 분말 특성을 알아보기 위하여, Brunauer Emmett-Teller measurment(BET), scanning electron microscope(SEM) 등을 통하여 비교, 분석하였으며 합성된 상은 X-ray diffractometer로 확인하였다.

또한 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 분말에 binder인 P.G. (Polyethylene Glycol)를 적당량 첨가하여, mortar 와 pestle 로 혼합 및 분쇄를 시켜 혼합물이 균질하고 알맞은 점도를 갖도록 만들었다. YSZ substrate(부분안정화 지르코니아 기판) 위에 혼합된 slurry 를 125 메쉬의 stainless steel screen을 사용해 coating 한 후, coating 된 시편을 공기중 100℃의 oven 에서 24시간 건조하였다. 건조된 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 막은 소결온도를 1000℃부터 1450℃까지 변화시켜 가며 소결하였다.

Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry(ICP-AES), XRD를 이용하여 YSZ substrate 위에 coating된 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 막의 소결온도에 따른 미세조성 변화와 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 와

YSZ substrate 사이의 2차상 분석을 통한 계면 반응을 알아보았다. 또한 소결 온도에 따른 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 막의 미세구조는 SEM으로 관찰하였다. Coating 막의 소결 거동을 알기 위해 $(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.91}MnO_3$ 분말을 지름 1cm의 pellet 형태로 만든 후 소결 온도에 따른 기공도 변화를 측정하였고, 소결 온도에 따른 YSZ substrate(부분 안정화 지르코니아 기판) 위에 coating된 $(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.91}MnO_3$ 막의 전기 전도도는 linear four-point probe method를 이용하여 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

고상반응법에서 대강의 하소 온도를 잡기 위해 La_2O_3, $SrCO_3$, $MnCO_3$ 분말을 섞어 만든 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 분말의 온도에 따른 TGA data를 그림 1에 나타내었다.

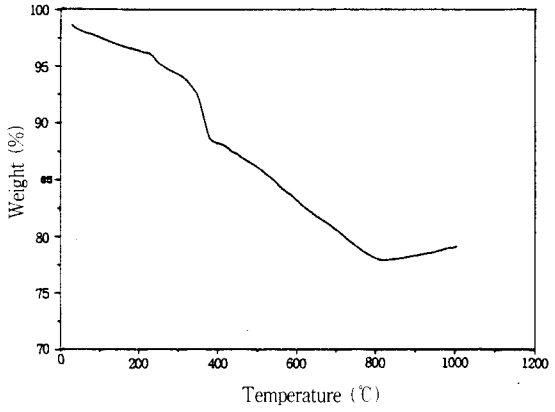

그림 1. $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 분말의 TGA 그래프

Fig. 1. TGA graph of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ powder in air.

본 graph에서 보면 약 800℃ 정도에서 weight loss가 약 22% 정도로 나타나고 그 후 weight loss 변화가 거의 없는 것을 볼 수 있다. 이것은 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$의 조성으로 초기 분말을 정량하면 그 중 CO_2의 함량이 총질량에 약 22% 정도 됨을 계산할 수 있어서 800℃ 정도까지 나타내는 weight loss는 바로 초기원료에 포함되어 있는 CO_2의 증발에 원인으로 인해 나타난다고 생각되어진다. 따라서 그림 2는 하소온도를 800℃에서 1000℃까지, 하소 시간을 6시간에서 48시간까지 변화시키면서 고상반응법으로 만든 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 분말의 X-ray diffraction pattern이다.

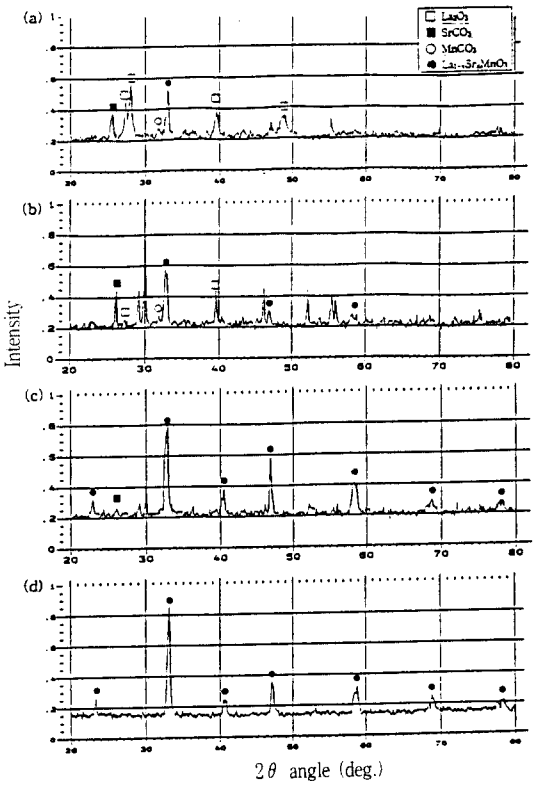

그림 2. 고상반응법으로 제조한 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 분말의 하소온도와 시간에 따른 XRD 패턴
(a) 800℃ - 6시간, (b) 900℃ - 6시간
(c) 1000℃ - 12시간, (d) 1000℃ - 24시간

Fig. 2. XRD patterns of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ powders made by solid state reaction method and calcinated :
(a) at 800℃ for 6 hrs., (b) at 900℃ for 6 hrs., (c) at 1000℃ for 12 hrs., (d) at 1000℃ for 24 hrs.

여기서 (a)는 800℃, 6시간 하소한 경우이고, (b)는 (a)의 시편을 900℃, 6시간 더 하소한 경우이고, (c)는 (a)의 시편을 1000℃, 12시간 더 하소한 경우이며 (d)는 (c)의 시편을 1000℃, 24시간 더 하소한 경우이다. 이때 La_2O_3상은 □ 으로, $SrCO_3$ 상은 ■ 으로, $MnCO_3$는 ○로, $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ phase 는 ● 으로 하였다. (a)의 경우 하소온도가 800℃이고 하소시간이 6시간인 경우 2θ=33° 에서 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 상이 약간 생성되었으나 대부분 미반응 La_2O_3상, $SrCO_3$상과 $MnCO_3$상이 관찰됨을 알 수 있다. 또한 (b)와 (c)로 하소온도와 시간이 높아지고 길어질수록 미반응 초기상은 점점 없어지고 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 상이 생성되어서 마침내 하소온도가 1000℃이고 총 하소 시간이

48시간인 (d)의 경우 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 단일상이 관찰됨을 알 수 있다. 아마도 이것은 La, Sr, Mn의 커다란 밀도차로 인해 초기 wet ball milling 후에도 중력에 의해 균일한 mixing을 기대할 수 없고 더 나아가 단일상인 perovskite 구조를 형성하기 위해 각 양이온이 diffusion해야 하는데 각각 양이온의 diffusivity차로 인해 단일상을 만들기 어려운 것으로 사료된다.

한편 자발착화 연소합성법을 이용하여 만든 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 분말을 650℃ 30분 동안 공기 분위기 하에서 하소한 XRD Pattern을 그림 3에 나타내었다.

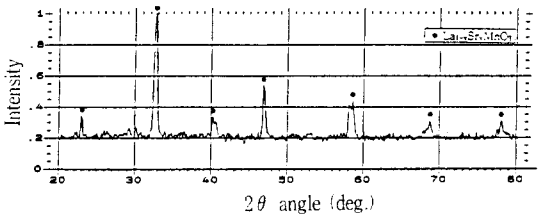

그림 3. GNP법으로 만든 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 분말의 XRD 패턴

Fig. 3. XRD pattern of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ powder prepared by glycine-nitrate method.

이것은 자발착화 연소합성시에는 약 100℃정도 열이 필요하고 반응후 미반응으로 남아 있는 탄소와 유기물을 제거하기 위해 하소를 행하였다. 이 data에서 보면 650℃ 30분만에 아주 훌륭한 perovskite 구조를 갖는 단일상 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 분말을 얻을 수 있었다. 이것은 자발착화 연소합성법을 이용하면 고상반응법과 같이 높은 하소온도와 장시간의 하소시간이 요구되지 않아 분말합성시 cost와 균일상을 얻는데 매우 유리할 것으로 보인다. 그러면 고상반응법과 자발착화 연소합성법으로 얻은 분말을 하소하여 X-ray상으로 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 분말의 단일상을 얻었는데 이렇게 얻은 분말 특성을 알아보기 위해 그 합성법들로 만든 단일상 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$의 SEM 사진을 그림 4에 나타내었다.

(a)는 고상 반응법으로 하소한 경우이고 (b)는 자발착화 연소법으로 하소한 경우이다. 고상 반응법을 이용하여 만든 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 분말은 입자가 매우 조대하여 linear intersection method로 평균 입자 크기를 구해 보면 약 3~5㎛ 정도인 반면 자발착화 연소합성법으로 만든 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 분말은 아주 미세하여 서로 엉켜 있는 것을 관찰할 수 있으며 평균 입자 크기는 submicron 정도 였다.

표 1은 고상 반응법과 자발 착화 연소 합성법으로

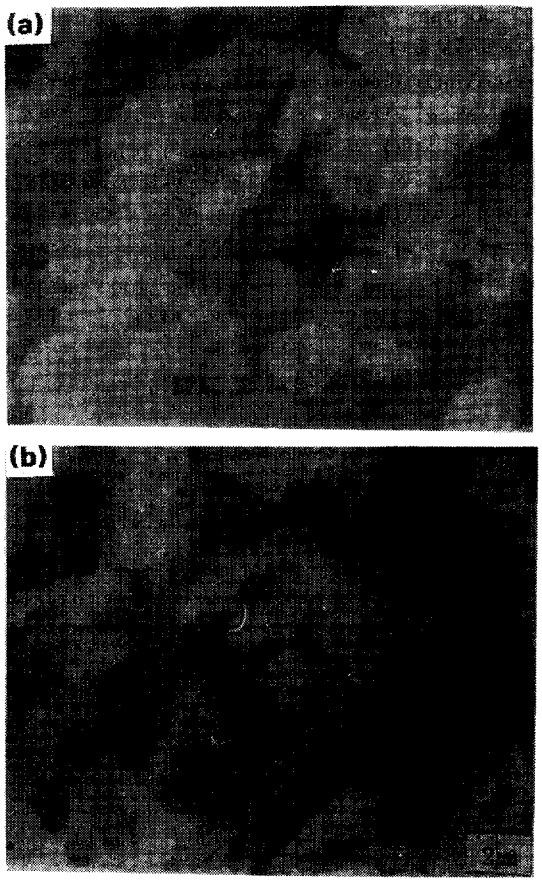

그림 4. (a) 고상반응법과 (b) GNP법으로 합성한 하소된 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 분말의 SEM 사진

Fig. 4. SEM photographs of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ powders calcined by (a) solid state reaction and (b) glycine-nitrate method.

표 1. $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 분말의 비표면적 분석 결과

Table 1. Results of BET Analysis for $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ Powders.

Systhesis Method of $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ powder	Specific Surface Area (m^2/g)
Solid State Reaction	4.2
Glycine-Nitrate Method	50

만든 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 분말의 BET 측정 결과를 나타낸 것이다. 고상 반응법으로 제조한 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 분말의 비표면적은 4.2(m^2/S)이지만 자발착화 연소합성법으로 제조한 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 분말의 비표면적

은 50(m^2/S) 정도로 고상 반응법 보다 자발착화 연소합성법으로 만든 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 분말의 비표면적이 더 넓음을 알 수 있기 때문에 고상 반응법으로 제조한 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 분말보다 자발착화 연소합성법으로 제조한 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 분말이 더 미세함을 알 수 있다. 따라서 SEM 사진으로부터 얻은 결과를 BET로 확인할 수 있었다. XRD와 SEM, BET data로부터 자발 착화 연소 합성법으로 제조한 분말이 고상반응법으로 제조한 분말보다 더 낮은 온도와 적은 시간에 균질한 상을 얻을 수 있고 평균 입자 크기가 작아 분말 특성이 우수함을 알 수 있다.

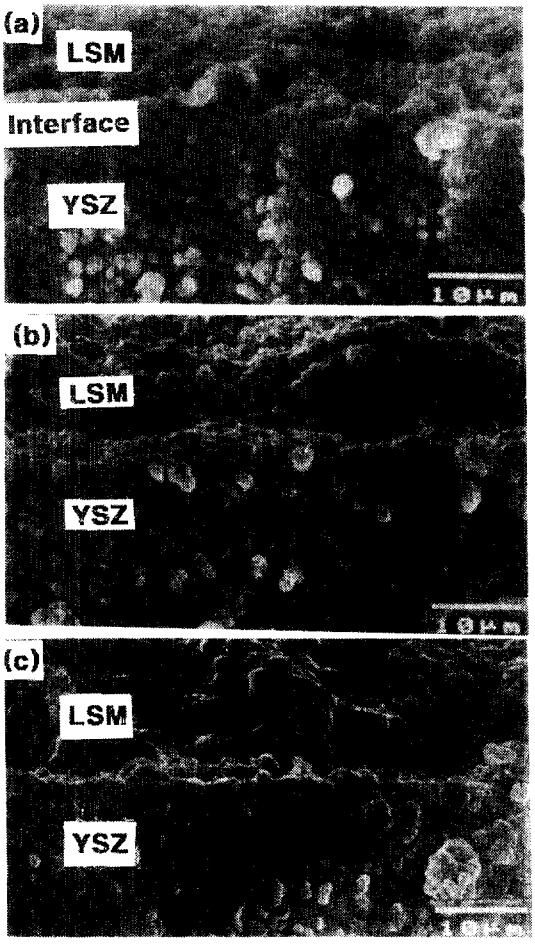

그림 5. 소결후 YSZ 기판과 고상반응법에 의해 제조한 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 분말간의 계면 SEM 사진 : (a) 1100℃-3시간, (b) 1200℃-3시간, (c) 1300℃-3시간

Fig. 5. SEM photographs of sinter interface between YSZ and $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ made by solid state reaction : (a) 1100℃-3hrs, (b) 1200℃-3hrs, (c) 1300℃-3hrs.

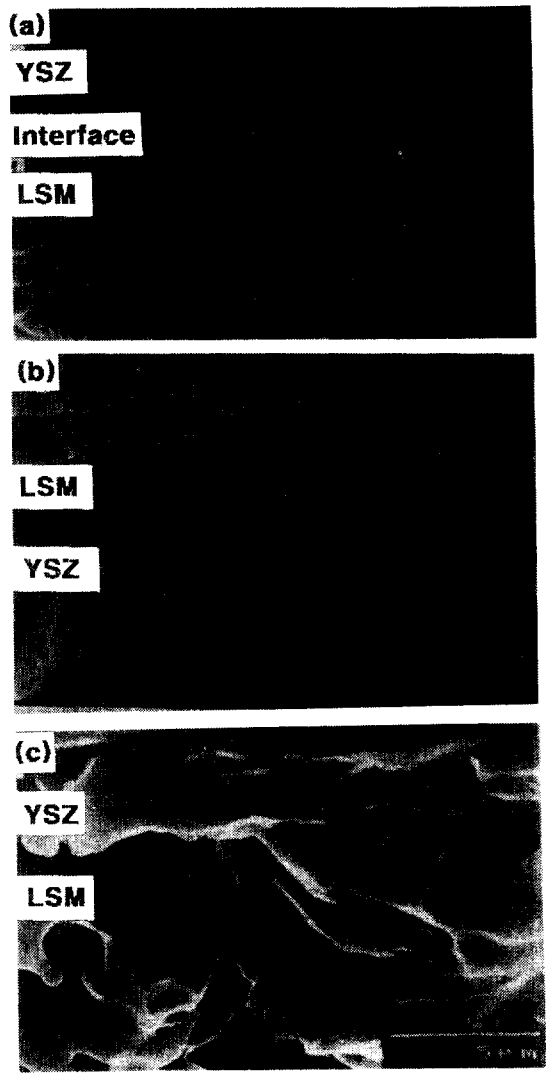

그림 6. 소결후 GNP법에 의해 제조한 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 분말과 YSZ기판사이의 계면 SEM 사진 : (a) 1100℃-3시간, (b) 1200℃-3시간, (c) 1300℃-3시간

Fig. 6. SEM photograph of sintered interface between YSZ and $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ made by glycine-nitrate method : (a) 1100℃-3hrs., (b) 1200℃-3hrs., (c) 1300℃-3hrs.

그러면 이러한 분말 특성이 소결에 어떠한 영향을 미쳤는지 알아보기 위해 그림 5와 6은 고상 반응법으로 만든 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 분말과 자발착화 연소합성법으로 만든 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 분말에 각각 결합재로

P.G.를 섞어 slurry로 만들어 YSZ(부분 안정화 지르코니아) 기판위에 screen printing 한 후 소결 온도에 따른 단면을 SEM으로 관찰한 것이다. 두 경우 모두 (a)는 1100℃에서 3시간, (b)는 1200℃에서 3시간, (c)는 1300℃에서 3시간 동안 소결한 경우이다. 고상반응법으로 만든 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 분말을 이용한 경우 소결 온도가 1100℃에서 1300℃까지 변화시켜도 입자의 크기나 시편두께의 변화가 거의 없어 소결이 잘 이루어지지 않은 반면에 자발착화 연소합성법을 이용하여 만든 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 분말인 경우 1200℃만 되어도 소결이 잘 됨을 알 수 있고 1300℃에 오면 입자의 경계면이 뭉그러진 것으로 보아 액상 소결이 일어난 것으로 사료된다. 이것은 입자의 크기가 더 작은 자발 착화 연소 합성법의 경우 입자가 더 active하여 소결의 구동력이 커져 소결이 더 잘 되어지는 것을 관찰할 수 있고 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 부분은 contact 재료이므로 액상 소결이 일어나지 않는 1300℃ 이하에서 소결하는 것이 적당하다고 생각되어 진다.

한편 고상 반응법으로 열처리시 양이온 중량 차로 인해 homogeneous한 단일상을 얻기 힘들다고 했는데 열처리하면 어떤 현상이 일어나는지 열역학적으로 알아보기 위해 각 양이온의 enthalpy change 값을 표 2에 나타내었다.

표 2. 이상적 단원자 기화시의 Enthalpy 변화

Table 2. Enthalpy Changes of Formation of ideal Monatomic Gases.

Temperature (K)	La (c,l→g) ΔH_f (Kcal/mol)	Mn (c,l→g) ΔH_f (Kcal/mol)
1500	99.961	61.342
1600	99.906	57.857
1700	99.852	57.254

열처리 온도와 enthalpy change 값을 알면 Clausius-Clapeyron equation[10]에 의해 vapor pressure 값을 알 수 있다. 따라서 각 양이온의 vapor pressure 값을 고려하면 온도에 따른 La의 enthalpy change 값들보다 Mn의 enthalpy change 값들이 모두 작다는 것은 Mn의 vapor pressure 값이 La의 vapor pressure 보다 더 높다는 것을 의미하며 초기 perovskite의 이상 조성인 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$로 시편을 제조하여도 Mn의 높은 vapor pressure로 인하여 초기에 가장 많이 승화된 Mn을 중심으로 perovskite 조성이 맞추어지게 되므로 La_2O_3가 과잉(excess)으로 남게 될 것이다.

그림 7은 YSZ 기판위에 screen printing 한

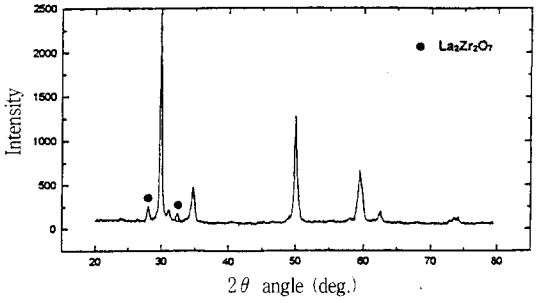

그림 7. YSZ 기판위에 입혀진 후막 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 시편의 XRD 패턴

Fig. 7. XRD pattern of sample after thick films $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ on YSZ substrate are crushed.

$La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$을 1250℃에서 열처리한 시편의 계면 반응을 알아보기 위해 mortar & pestle을 이용하여 분쇄한 분말의 XRD pattern을 나타낸 것이다. 여기서 보면 YSZ 와 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 상 이외에 $La_2Zr_2O_7$ phase가 검출됨을 알 수 있다. 이것은 앞의 열역학 data로부터 예견할 수 있었는데, YSZ의 ZrO_2와 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$의 계면에 남아 있는 excess La_2O_3이 반응하여 생긴 것으로 유추되며 SOFC(고체 산화물 연료전지)의 작동시 이런 2차상은 polarization을 일으키고 전압강하현상 및 고온에서 장시간 작동시 접합 계면이 열팽창으로 박리되는 현상이 나타나 효율이 떨어지는데 직접적인 역할을 한다고 보고하고 있다[11]. 따라서 이러한 부산물(by-product)이 형성되지 않는 것은 고효율 SOFC의 제조시 매우 중요한 역할을 할 것으로 사료되어 초기에 excess로 남는 La와 Sr의 양을 줄여 열처리시 각 원소의 승화속도가 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 분말의 조성에 미치는 영향을 알아보기 위해서 ICP-AES 분석한 것을 그림 8에 나타내었다.

(a)는 화학 양론적으로 만든 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 분말의 경우이고 (b)는 La와 Mn의 승화속도를 고려하여 excess로 남는 La과 Sr을 줄여 비화학 양론적 조성인 $(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.91}MnO_3$ 분말의 경우이다. (a)의 경우, 조성의 이론적 계산값과 실제 하소후 분석값이 많이 차이가 나고 있으나, (b)의 경우 모든 양이온에서 이론적 계산값과 실제 하소후 분석값이 거의 일치하는 것을 알 수 있다. 따라서 초기에 La과 Sr을 줄여 비화학 양론적으로 제조한 $(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.91}MnO_3$ 분말이 각 양이온들의 승화속도 차이에 의한 미반응 물질, 즉 $La_2Zr_2O_7$ 상의 생성을 억제할 수 있어 효율을 높일 수 있을 것으로 사료된다. 따라서 본 연구에서 사용하는 화학 양론적인 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 분말의 조성

을 비화학 양론적인 $(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.91}MnO_3$ 분말의 조성으로 정할 수 있었다.

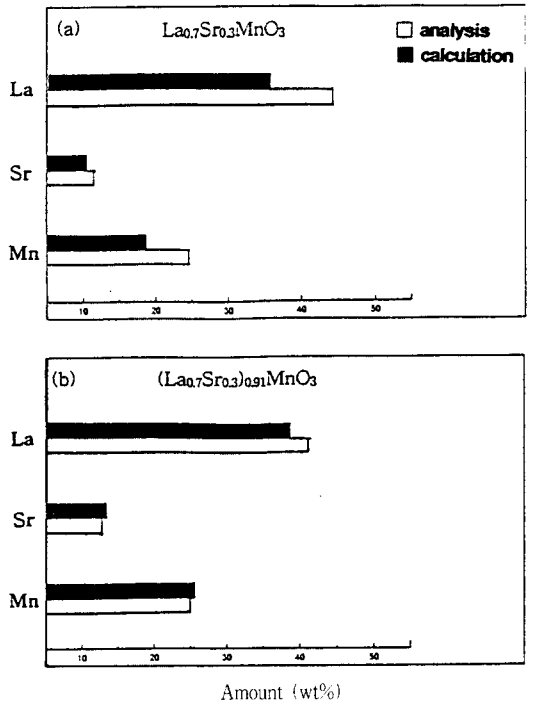

그림 8. ICP-AES에 의해 분석된 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$과 $(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.91}MnO_3$ 분말조성에 대한 히스토그램

Fig. 8. Histograms for composition in $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ and $(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.91}MnO_3$ powders by ICP-AES analysis.

그림 9는 자발착화 연소합성법으로 만든 $(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.91}MnO_3$ 분말을 YSZ(부분 안정화 지르코니아) 기판위에 screen printer를 이용하여 coating한 후 소결 온도에 따른 XRD pattern을 나타낸 것이다. 소결 온도가 1150℃에서 1450℃까지 변화되었을 때 소결 온도에 관계없이 X-ray data 상으로는 perovskite 구조를 갖는 단일상이 형성되 있음을 알 수 있다. 또한 지름이 1cm의 디스크 형태로 $(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.91}MnO_3$ cathode contact(양극재료) 시편을 만들어 소결 온도에 따른 기공도의 변화를 알아본 것을 그림 10에 나타내었다.

전반적으로 소결 온도가 높아짐에 따라 소결이 잘 되어지고 소결이 잘 되어짐에 따라 기공도가 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 이중 주목해야 할 사실은

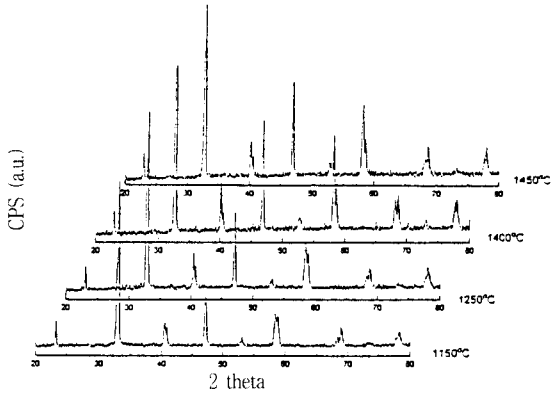

그림 9. YSZ 기판에 GNP법에 의해 제조된 $(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.91}MnO_3$ 분말의 소결온도에 따른 XRD 패턴

Fig. 9. XRD patterns as a function of sintering temperatures of $(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.91}MnO_3$ powder on YSZ substrate prepared by Glycine-Nitrate method.

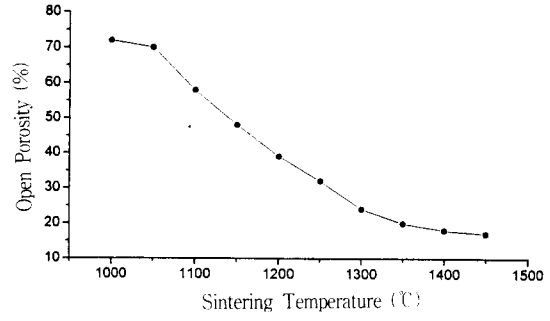

그림 10. 소결온도에 따른 $(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.91}MnO_3$ 시편의 기공률

Fig. 10. Open porosity of $(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.91}MnO_3$ pellet in various of sintering temperatures.

고체 연료전지의 운전시에 연료 gas가 공급되어야 하므로 contact의 기공도가 30~40% 정도가 적당하다고 보고하고 있다[12]

한편 그림 11은 고상반응법으로 제조한 $(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.91}MnO_3$ 분말과 자발착화 연소합성법으로 제조한 $(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.91}MnO_3$ 분말을 각각 YSZ 기판위에 screen printing한 후 소결 온도에 따른 상온 전기 전도도를 나타낸 것이다. 두 경우 모두 소결온도가 증가함에 따라 전기 전도도가 높아지고 있는데 이것은 SEM 사진에서 관찰한 미세구조와 연결시켜

생각해 보면 고상 반응법인 경우 소결 온도에 따라 소결이 잘 되지 않아 미세구조의 변화가 없으므로 전기 전도도가 약간만 증가한 반면 자발 착화 연소 합성법인 경우 소결 온도에 따라 향상된 미세구조로 인해 전기 전도도가 증가한 것으로 사료된다. 위에 모든 결과로 부터 $(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.91}MnO_3$ cathode contact(양극재료)은 기공도가 30%이고 전기전도도가 약 150(S/cm) 정도이며 액상 소결이 되지 않는 1250℃에서 소결하는 것이 가장 적합하다고 할 수 있다.

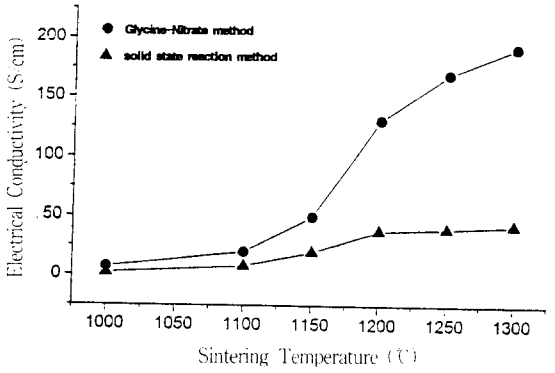

그림 11. $(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.91}MnO_3$계에서의 소결온도에 따른 전기전도도 (a) 고상반응법과 (b) GNP 법

Fig. 11. Electrical conductivities as a function of sintering temperature in $(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.91}MnO_3$ system (a) solid state reaction method and (b) Glycine-Nitrate method.

4. 결 론

산화물 혼합법과 자발착화 연소합성법을 이용하여 고체 산화물 연료 전지의 cathode contact(양극재료)으로 사용되는 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 분말을 제조한 후 그 물성을 비교 및 분석하였다. 또 YSZ substrate(부분안정화 지르코니아 기판) 위에 screen printing 하여 소결 거동과 그 전기적 물성을 측정하여 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

1. $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 분말 제조시 종전의 고상 반응법은 1000℃의 고온과 총 48시간 정도 장시간의 하소시간이 필요하고 재 분쇄 공정이 필요했으나 자발착화 연소 합성법은 하소온도 650℃, 30분만에 XRD상으로 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ single phase(단일상)를 얻을 수 있으며 공정이 매우 간단하고 평균 입자 크기가 1 μm 미만의 submicron 단위의 미세하고 균질하며 불순물이 적은 분말을 얻을 수 있었다.
2. 고상 반응법에서 열처리시 양이온 밀도 차이로 인해 nonhomogeneous(불균질)한 상을 얻을 뿐만 아니라 열역학적 고찰을 통하여 각 양이온 vapor pressure 차이로 인해 고체 연료 전지의 cathode contact(양극재료) 제조시 조성은 비화학 양론적인 $(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.91}MnO_3$가 가장 적합하였다.
3. 자발착화 연소합성법으로 제조한 $(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.91}MnO_3$ 분말을 YSZ 기판위에 screen printing 하였을 경우가 산화물 혼합법으로 만든 $(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.91}MnO_3$ 분말을 YSZ 기판위에 screen printing 하였을 경우보다 향상된 미세구조로 인해 150(S/cm) 정도로 더 높은 상온 전기 전도도를 나타내었다.
4. 자발 착화 연소 합성법으로 만든 $(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.91}MnO_3La_{1-x}Sr_xMnO_3$ powder를 이용하여 cathode contact(양극재료) 제조시 기공도가 30%~40%이고 소결시 액상이 생성되지 않는 소결 온도인 1250℃ 였을 때가 가장 적합한 물성을 나타내었다.

※본연구는 1995년도 교육부 신소재 분야 연구지원 (Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1995)에 의해 이루어 졌음.

참 고 문 헌

1. Richad C. Neville, Solar Energy Conversion(The Solar Cell), 1995.
2. Robert Jungk, (Der) Atomstaat, 1997.
3. 高橋武彦, 燃料電池.
4. H. Taimatsu, K. Wada, H. Kaneko and H. Yamamura, "Mechnism of Reaction between Lanthanum Manganite and Yttria-Stabilized Zirconia," J. Am. Ceram. Soc., 75(2), pp. 401-405, 1992.
5. A. J. Appleby and F. R. Foulkes, "Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell," Fuel Cell hand book, Van Nostland Reinhold, pp.597-611, 1989.
6. J. A. M. van Roosmalen and E. H. P. Cordfunke, S. S. Ionics, 52, pp.303-312, 1992.

7. H. K. Bowen, J. W. Halloran, and W. T. Petuskey, in Corrosion Problem in Energy Conversion and Generation, edited by C. S. Tedmon, J. Electrochemical Society, Princeton, N. J., pp.179-211, 1974.
8. Subhash C. Singhal, W. R and D. C Pittsbursh, in 1th Proc. Int. Symp. Solid Oxide Fuel Cell, pp.242-253, 1989.
9. L. A. Chick, L. R. Pederson, G. D. Maupin and J. L. Bates, Proc. 15th Annual Conf. Fossil Energy Materials, Oak Ridge, 1991, pp.117
10. J. Mackowlak "Physical Chemistry for Metallurgists" pp.96-98, 1965.
11. G. Stochniol, E. Syskakis and A. Naoumidis, "Chemical Compatibility between Strontium-Doped Lanthanum Manganite and Yttria-Stabilized Zirconia," J. Am. Ceram. Soc. 78 [4] pp.929-932, 1995.
12. Solid Oxide Fuel cells, Advances in Electrochemical Science and Engineering, Vol 2, Edited by H,Gerischer and C. W. Tobias. VCH Verfagsgesell Schaft mbh, Weinheim, FRG, 1992.

저자소개

신웅선
1971년 8월 19일생. 1995년 명지대학교 무기재료공학과 졸업. 1997년 현재 동 대학원 석사과정 졸업예정. 우영전자 연구소 주임연구원.

김선재
1963년 1월 7일생. 1986년 2월 서울대학교 금속공학과 졸업. 1988년 2월 한국과학기술원 재료공학과(석사). 1992년 2월 한국과학기술원 재료공학과(박사).
현재 한국원자력연구소 기반연구그룹 원자력 신소재 개발팀.

박인식
1968년 12월 1일생. 1995년 명지대학교 무기재료공학과 졸업. 1997년 현재 동 대학원 석사과정 재학중.

박 성
1963년 8월 19일생. 1986년 2월 연세대학교 무기재료공학과 졸업. 1987년 2월 과학기술원 재료공학과 졸업(석사). 1989년 2월 과학기술원 재료공학과 졸업(공박). 현재 명지대학교 무기재료공학과 교수.