

Effect of Starting Materials on the Characteristics of (La_{1-x}Sr_x)Mn_{1+y}O_{3-δ} Powder Synthesized by GNP

Mi-Jai Lee,[†] Sei-Ki Kim, Mi-Jung Jee, Byung-Hyun Choi, Sang-Sun Park,* and Kyung-Hee Lee**

Electronic Materials Laboratory, Korea Institute of Ceramic Engineering Technology, Seoul 153-801, Korea

*R&D Center, VITZROCELL Co., Chungnam 340-861, Korea

**Inorganic Material Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

(Received October 11, 2006; Accepted November 7, 2006)

GNP법에 의해 합성한 (La_{1-x}Sr_x)Mn_{1+y}O_{3-δ} 분말의 출발물질에 따른 특성

이미재[†] · 김세기 · 지미정 · 최병현 · 박상선* · 이경희**

요업(세라믹)기술원 전자소재팀

*비츠로셀(주)

**명지대학교 무기재료공학과

(2006년 10월 11일 접수; 2006년 11월 7일 승인)

ABSTRACT

We synthesized (La_{1-x}Sr_x)MnO₃ as a cathode for SOFC by glycine nitrate process (GNP) and knew the different properties of (La_{1-x}Sr_x)MnO₃ by using nitrate solution and oxide solution as a starting material. In case of using nitrate solution as a starting material, main crystal phase peak of LaMnO₃ increased as Sr content added up and a peak of Sr₂MnO₄ and La₂O₃ was showed as a secondary phase. We added Mn excess to control a crystal phase. In this case, the electrical conductivity had a high value 210.3 S/cm at 700°C. On the other side, when we used oxide solution as a starting material, we found main crystal phase of LaMnO₃ to increase as Sr content added up and a peak of La₂O₃ as a secondary phase. Similarly, we added Mn excess to control a crystal phase in this case. We knew (La,Sr)MnO₃ powder to sinter well and the electrical conductivity of the sintered body at 1200°C for 4 h was 152.7 S/cm at 700°C. The sintered (La,Sr)MnO₃ powder at 1000°C for 4 h got the deoxidization peak, depending on the temperature and in case of using nitrate solution as a starting material, the deoxidization peak was showed at 450°C which is lower than used a oxide solution as a starting material. As a result, when (La,Sr)MnO₃ powder was synthesized to add Mn excess and to use nitrate solution as a starting material, we found it to have the higher deoxidization property and considered it as a cathode for SOFC properly. And we found it to have different electrical conductivity the synthesized (La,Sr)MnO₃ powder by using different starting materials like nitrate solution and oxide solution which influence a sintering density and crystal phase.

Key words : (La_{1-x}Sr_x)Mn_{1+y}O_{3-δ}, SOFC, GNP, Cathode, Deoxidization

1. 서 론

연료와 산소를 전기화학적으로 반응시켜 열과 전기를 발생시키는 고체산화물 연료전지는 환경친화적이며 높은 에너지 변환효율을 가진다. 그러나 고체산화물 연료전지의 높은 작동온도는 전극과 전해질 또는 전극과 연결재 등의 각 구성요소간의 상호확산이나 화학반응이 활발해져서 계면반응으로 인한 전지의 성능이 저하되고 수명이 단축되기 때문에 구성요소의 선택에 제약이 따르게 된다. 이렇게 전지의 수명을 연장하고 재료나 제조상의 문제점을 크게 감소시킬 수 있는 방법 중 하나는 고체산화물 연료전지의 작동

온도를 낮추는 것이다. 그러나 고체산화물 연료전지의 작동온도를 낮추는 데 따라 전해질 저항의 증가와 전극분극이 증가하여 전지의 성능을 저하시키는 문제점을 가지고 있다.

따라서 공기극에서는 전기화학반응에 대해 높은 촉매 활성을 가져야 작동온도 감소에 따른 성능저하를 막을 수 있다. 이러한 공기극의 성능저하를 막기 위해 높은 전기전도도를 가지면서 낮은 분극을 갖도록 하기 위하여 공기극의 조성으로 LSCF, LSC 등과 같은 혼합이온전도체에 대한 연구와 미세구조를 제어하여 높은 전기화학반응이 발생하도록 삼상계면을 증가시킨 (La,Sr)MnO₃/YSZ, (La,Sr)MnO₃-(Ce,Gd)O₂, (LaMn_{1-x}Co_xO₃) 등의 복합체를 사용하여 분극을 낮추는 연구가 진행되고 있다.¹⁻³⁾ 이러한 공기극을 합성하는 방법으로는 고상법, 공침법, 수열합성법, 졸-겔법 등 다양한 방법들이 알려져 있으며⁴⁻⁷⁾ 이러한 방법 가운데 자발연소 합성법인 GNP법은 전구체 용액의

[†]Corresponding author : Mi-Jai Lee

E-mail : im1004@kicet.re.kr

Tel : +82-2-3282-2442 Fax : +82-2-3282-2460

분자상태에서 중간상의 형성없이 직접 최종상으로 빠르게 전환시키므로 저가의 비용으로 균일하면서도 나노크기의 분말을 얻을 수 있는 장점이 있다.⁸⁾ 이외에도 GNP로 합성한 분말들을 이용하여 제조한 공기극은 초기입자가 작아 소결 후에도 그 미세구조에서 LSM의 삼상계면의 증가와 함께 좀 더 porous한 구조를 얻을 수 있어 pechini법으로 제작한 단위전지보다 40% 높은 powder density를 가졌다고 보고되고 있다.⁹⁻¹¹⁾ 따라서 저온에서 연료전지의 효율을 높이기 위해서는 보다 미세한 분말을 사용하는 것이 바람직하며 전기화학 반응에 대한 높은 촉매 활성을 가진 전극의 개발은 필수적이다.

본 연구에서는 고체산화물 연료전지 공기극 재료로써 중저온(600~800°C)의 산화분위기에서 높은 전기전도도와 전해질과의 열팽창계수 호환, 고온에서 높은 화학적 안정성을 나타내는 LSM을 다른 출발물질을 사용하여 GNP법으로 합성하여 합성조건에 따른 분말특성과 환원특성에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

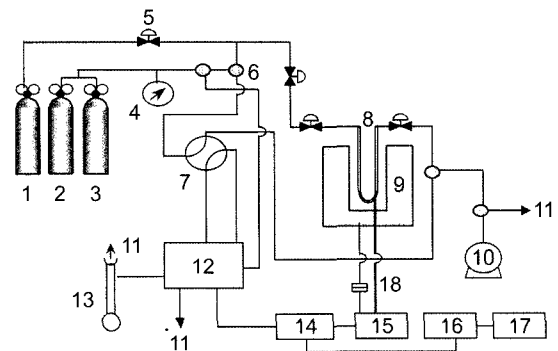
본 연구에서 사용한 출발원료는 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Sr(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 와 같은 금속질산염과 La_2O_3 , SrO , MnO_2 와 같은 금속산화물을 산화제로 사용하였고, 연료로는 글리신을 사용하였다. 금속질산염과 글리신을 증류수에 녹여 용액을 만든 후, 산화될 수 있는 원자와 환원될 수 있는 원자를 계산하여 산화제와 연료의 비가 1:1이 되도록 용액을 혼합하였고, 이때 금속산화물의 경우 HNO_3 를 산화제로 2 mole 첨가하였다. 첨가한 용액을 계속 교반 가열하면서 증류수를 증발시킨 후에 연료인 glycine과 금속질산염이 자연 발화하여 순간적으로 연소반응이 발생하여 분말을 얻었다. GNP방법으로 얻어진 분말 $(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$ 에 대해 잔류 유기물을 제거하기 위하여 1000°C에서 4시간 하소하였으며, 생성상을 분석하기 위하여 X-선 회절 분석기(AXPHF, Mac. Science, Japan)를 이용하여 40 kV,

30 mA에서 scanning speed 5°/min이고 2θ는 20~80° 범위에서 측정하였다.

또한, 환원특성을 확인하기 위하여 detector로 Gow-Mac사의 TCD(thermal conductivity detector)를 사용하였으며 700°C에서 4시간 이상 전처리를 한 후 분당 10°C로 온도를 올리면서 700°C까지 TPR을 테스트를 하였는데, 이때 장치모식도는 Fig. 1에 나타내었다. 전기전도도는 4단자법을 사용하는 측정 장비(thermoelectric property measurement system, model RZ2001i, Japan)를 사용하여 500~900°C 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

출발물질을 금속질산염과 산화물을 이용하여 GNP로 합성한 $(La_{0.8}Sr_{0.2})MnO_3$ 분말의 TG-DSC 결과를 Fig. 2에



- | | | |
|----------------------------|------------------|----------------|
| 1. He gas | 2. NH_3 gas | 3. H_2 gas |
| 4. Pressure gauge | 5. On/off valve | 6. 3-way valve |
| 7. 4-way valve | 8. Reactor | 9. Furnace |
| 10. Pump | 11. Vent | 12. TCD cell |
| 13. Bubble flow meter | 14. Galvanometer | |
| 15. Temperature programmer | 16. PC | |
| 17. Printer | 18. Thermocouple | |

Fig. 1. Outline of measurement equipment for deoxidation properties.

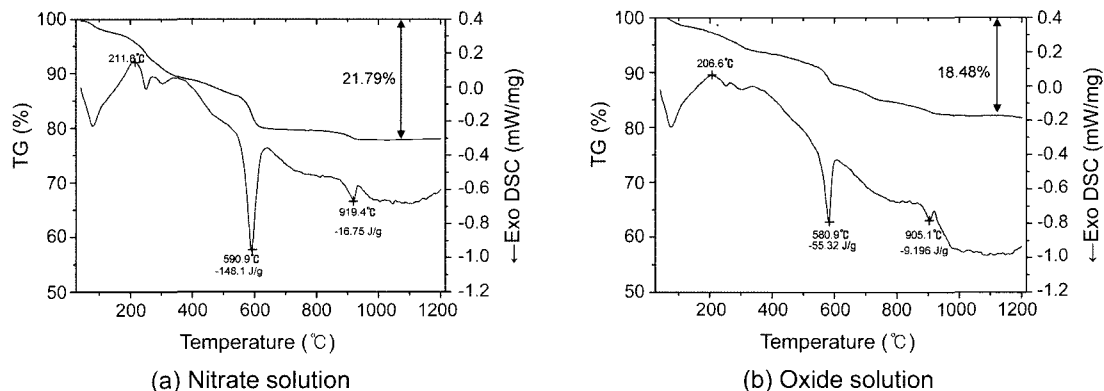


Fig. 2. TG-DSC of $(La_{0.8}Sr_{0.2})MnO_{3+\delta}$ powder.

나타내었다. 합성된 분말에 대한 TG-DSC의 분석은 25~1200°C 사이에서 10°C/min으로 승온하여 공기 중에서 실시하였다.

Nitrate solution을 이용하여 합성한 (a)의 경우 150~300°C에서 발열피크가, 600°C와 900°C 부근에서 흡열피크를 나타내었다. 엔탈피 변화는 150~300°C 사이에서는 275 J/g, 600°C에서는 -148.1 J/g, 900°C에서는 -16.75 J/g이었다. 온도에 따른 무게감량은 500~700°C 사이의 무게감량이 6.38%로 가장 많았으며 1000°C까지의 총 무게감량은 21.79%이었다. 또한 oxide solution을 이용하여 합성한 (b)의 경우는 nitrate solution을 사용한 경우와 거의 유사하게 150~300°C 부근에서 발열피크, 600°C에서 흡열피크, 900°C에서 흡열피크가 발생하였다. 각각의 온도영역에서의 엔탈피 변화는 150~300°C 사이에서는 124 J/g이었으며 600°C 부근에서의 매우 큰 흡열피크를 -55.3 J/g의 엔탈피 변화를 나타내었으며 900°C 부근에서 나타난 흡열피크의 엔탈피 변화량은 -9.1 J/g이었다. 온도가 증가함에 따라 나타난 무게감량은 총 18.48%의 무게 감량이 있었으며 500~700°C 사이의 무게감량이 -6.07%의 가장 큰 무게감량이 발생하였다.

출발물질에 따른 분말의 TG-DSC peak는 유사한 형태를 보이고 있는데, 100°C 이하의 흡열피크는 dehydration에 의한 것으로 판단되며 140~330°C 사이의 발열피크는 합성 후에 남은 잔류 글리신이 연소하는 구간으로 생각되어 진다. 600°C 부근에서 나타나는 질량감소 및 흡열반응은 유기물이 소멸되는 과정에서 나타나는 것으로 생각되며 578°C에서 나타난 흡열피크는 NO_3^- 또는 CO_3^{2-} 등이 소멸하는 것으로 판단된다.

Fig. 3은 합성한 분말의 하소온도에 따른 결정상을 나타내고 있는데, (a)는 nitrate solution을 사용하여 합성한 분말이고 (b)는 oxide solution을 사용하여 합성한 분말을

나타내었다. 이때 하소온도는 TG-DSC 결과로부터 하소온도를 400°C, 800°C, 1000°C로 변화시켜 온도에 따른 결정상을 확인하였다.

(a)의 경우 합성 후의 분말은 이미 높은 결정성을 나타내고 있으며, $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ 상 이외에 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 상이 나타났다. 하소온도가 증가함에 따라 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 상의 피크는 감소하였으며 하소온도가 800°C 이상에서는 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 의 상은 나타나지 않았으나 Sr_2MnO_4 의 피크가 31.6° 부근에서 나타나기 시작하였다. 하소온도가 1000°C 이상인 경우에는 La_2O_3 상이 생성되었으며 Sr_2MnO_4 의 피크가 성장하였다. 이와 같은 결과로부터 nitrate solution을 사용하여 GNP법으로 합성한 분말의 경우 합성 후에 매우 높은 결정성을 가짐을 알 수 있었으며 동시에 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 상이 생성됨을 알 수 있었다.

(b)의 경우 합성후의 분말은 높은 결정성을 나타내고 있었으며 $\text{LaMnO}_{3+\delta}$ 상 이외에 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 상이 나타났다. 하소온도가 증가함에 따라 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 상의 피크는 감소하였으며 하소온도가 800°C 이상에서는 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 의 상은 나타나지 않았으나 Sr_2MnO_4 의 피크가 31.6° 부근에서 나타나기 시작하여 하소온도가 1000°C 이상인 경우에는 Sr_2MnO_4 의 피크가 나타났다.

이렇게 nitrate solution과 oxide solution을 사용하여 합성한 경우 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 상이 생성되었는데, 이러한 피크는 산화제에 비하여 연료가 부족하여 반응온도가 낮은 경우에 발생된다고 보고되었으나,⁷⁾ 본 연구에서는 합성 시 반응온도가 낮아지는 현상은 관찰할 수 없었으므로 pH를 낮추기 위해서 첨가된 질산의 나이트레이트기와 Sr이 반응하여 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 가 우선적으로 생성된 것으로 판단되어진다. 이와 같이 합성온도가 높음에도 불구하고 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 우선적으로 생성된 것은 글리신의 경우 아민기와 카르복실기로 구성되어 있는데 pH영역에 따라서 금속이온과 결합하는

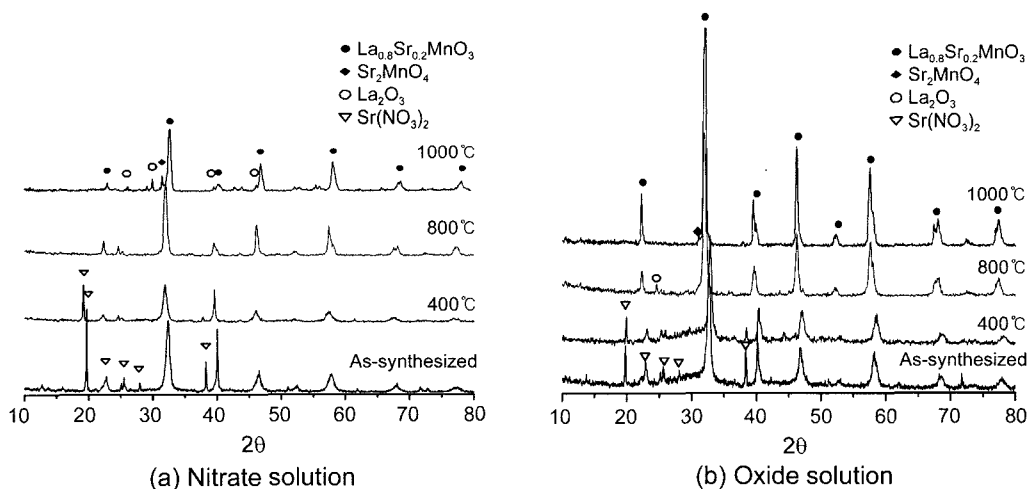


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of synthesis $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{MnO}_{3+\delta}$ powder with various calcination temperature.

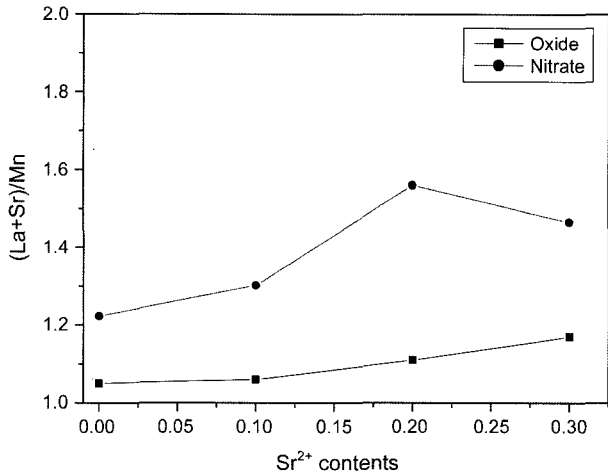


Fig. 4. Ratio (La+Sr) and Mn of synthesis $(La_{1-x}Sr_x)MnO_{3+\delta}$ powder with Sr contents.

작용기가 달라지게 된다. pH가 낮은 영역에서는 카르복실기가 거의 존재하지 않고 아민기만 존재하게 되는데, 전이금속이 아민기와 반응할 경우 높은 반응성을 나타낸다고 보고되었다.¹²⁾ 따라서 전이금속인 La과 Mn 이온은 아민기와 반응하여 높은 반응성을 나타내고 상대적으로 카르복실기와 반응하여야 할 Sr은 글리신과 반응하여 복합체가 되지 못하고 질화물로 생성된 것으로 사료된다. 그러므로 $Sr(NO_3)_2$ 의 생성은 반응온도보다는 pH에 따라 생성된 것으로 여겨진다.

또한, nitrate solution의 경우 하소온도가 $1000^\circ C$ 인 경우에 Sr_2MnO_4 상과 함께 La_2O_3 상이 생성되었으나 oxide solution을 사용한 경우에는 생성되지 않았다. 이러한 La_2O_3 의 생성은 precursor를 질화물을 사용하였으므로 대기 중에서 수화되는 성질 때문에 의도하고자 하는 조성의 분말을 얻지 못하고 La_2O_3 가 남은 것으로 생각할 수도 있다. 그러나 Fig. 4에 나타난 합성한 $(La_{0.8}Sr_{0.2})MnO_3$ 분말의 ICP 결과를 살펴보면 실제 합성 분말의 경우는 Sr의 첨가량이 증가하여도 Mn의 양이 감소하고 있어 이러한 경향은 합성 시 열역학적으로 발생하는 엔탈피 변화값의 차이 때문으로 생각할 수 있다. 일반적으로 열처리 온도와 엔탈피 변화값을 알면 Clausius-Clapeyron equation에 의해 vapor pressure값을 알 수 있다. 따라서 각 양이온의 vapor pressure값을 고려하면 온도에 따른 La의 엔탈피 값보다 Mn의 엔탈피 변화값이 작다. 이러한 Mn의 엔탈피 변화값들이 작다는 것은 La의 vapor pressure보다 Mn의 vapor pressure가 더 높다는 것을 의미하며 합성 시 Mn의 높은 vapor pressure로 인하여 초기에 가장 많이 기화되면서 합성 시 기화된 Mn을 중심으로 페로브스카이트 조성이 맞추어 지게 되므로 La_2O_3 가 과잉으로 남은 것으로 생각되어 진다.

이에 비하여 oxide solution을 사용한 경우에도 Sr의 첨

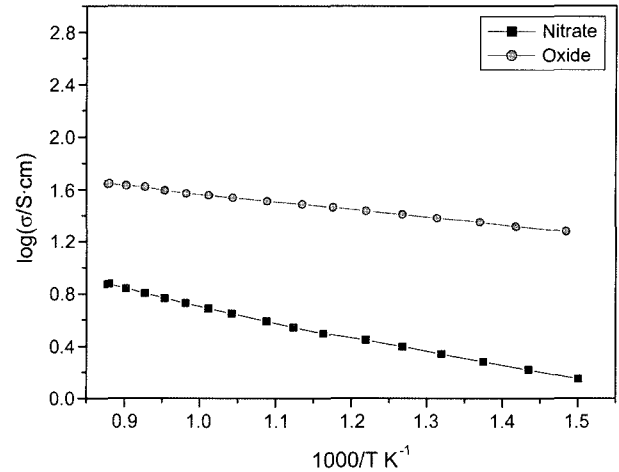


Fig. 5. Electrical conductivity of sintered $(La_{0.8}Sr_{0.2})MnO_{3+\delta}$ at $1200^\circ C$ for 4 h.

가량에 따라 Mn의 양이 감소하는 경향을 나타내었지만 nitrate solution에 비하여 상대적으로 적은 양이 감소하고 있는데, oxide solution을 사용한 경우에도 La_2O_3 의 양이 소량 존재하지만 X-ray 패턴 결과에서는 나타나지 않은 것으로 사료된다. 이러한 차이를 보이는 것은 oxide solution의 경우에는 Mn^{4+} 의 형태로 초기 solution에 첨가되고, nitrate solution의 경우에는 Mn^{2+} 의 형태로 첨가됨에 따른 출발 precursor에 따른 영향으로 사료된다.

Fig. 5는 nitrate solution과 oxide solution을 사용하여 합성한 $(La_{0.8}Sr_{0.2})MnO_{3+\delta}$ 분말을 $1200^\circ C$ 에서 4시간 소결하여 제조한 시편에 대해 측정된 $400\sim 900^\circ C$ 의 온도범위에서 전기전도도를 측정된 결과를 나타내었다.

Nitrate solution의 경우에는 $700^\circ C$ 에서 $4.87 S/cm$ 의 전기전도도 값을 나타냈으며 oxide solution의 경우에는 $700^\circ C$ 에서 $35.7 S/cm$ 의 전기전도도 값을 나타냈다. 이러한 전기전도도 값은 기존에 보고된 값보다 상당히 낮은 값으로 이렇게 낮은 전기전도도 값을 나타낸 이유는 소결이 거의 진행되지 않고, 입자크기가 너무 작아서 낮은 전기전도도 값을 나타낸 것으로 여겨진다. 또한 nitrate solution보다 oxide solution의 전기전도도 값이 높은 값을 나타내고 있는데 이러한 결과는 결정상 결과에서 보듯이 nitrate solution을 사용한 경우에는 절연체인 La_2O_3 가 생성되었지만 oxide solution을 사용한 경우에는 생성되지 않았기 때문으로 보인다. 실제로 La_2O_3 가 분말의 소결성을 저하시키고 입자성장을 억제하여 보다 낮은 밀도값을 갖게 할 뿐만 아니라 절연체로 작용하여 낮은 전기전도도 값을 나타낸 것으로 판단된다.¹³⁾

따라서 본 연구에서는 GNP로 합성한 $(La_{0.8}Sr_{0.2})MnO_{3+\delta}$ 분말 합성 시 생성되는 La_2O_3 의 생성을 제어하기 위하여 Mn을 excess로 첨가하여 제조한 분말의 하소 조건에 따른 결정상을 Fig. 6에 나타내었다.

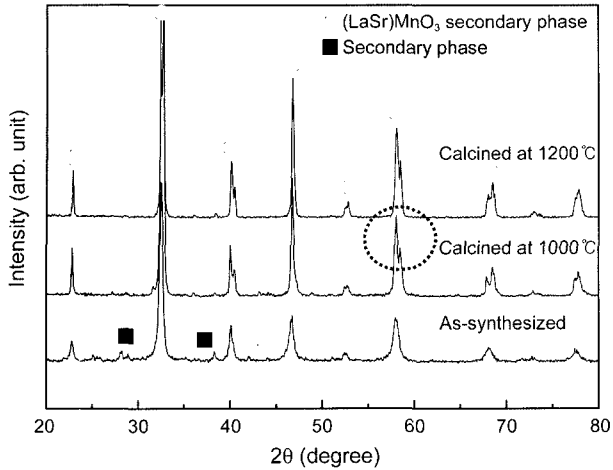


Fig. 6. X-ray diffraction pattern of calcined $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{Mn}_{1.4}\text{O}_{3+\delta}$ powder with various calcining temperature.

Fig. 6에서 살펴보면 Mn을 1.4 mole 첨가하여 합성한 경우 합성분말은 합성 후 높은 결정성을 나타내었으며 약간의 제2상이 존재하였는데, 이러한 높은 결정성은 합성시에 순간적으로 자발연소하면서 생성되는 반응열에 의한 영향으로 판단된다. 이러한 제2상은 하소온도가 증가함에 따라 점차 감소하여 사라졌으며, 1000°C에서 하소한 분말의 경우에는 주 피크 근처의 31.6°에서 미량의 제2상이 관찰되었다. 하소온도가 더 증가함에 따라 이러한 제2상도 사라졌으며, 주 피크를 포함하여 대부분의 peak가 두개로 갈라지는 현상을 나타내었는데 하소온도가 증가함에 따라 더욱 뚜렷이 구별되었다.

Mn을 excess로 첨가하여 합성한 분말의 전기전도도를 Fig. 7에 나타내었는데, nitrate solution을 사용한 경우의 전기전도도 값은 700°C에서 210.3 S/cm, oxide solution을 사용한 경우에는 152.7 S/cm의 전기전도도 값을 나타내었

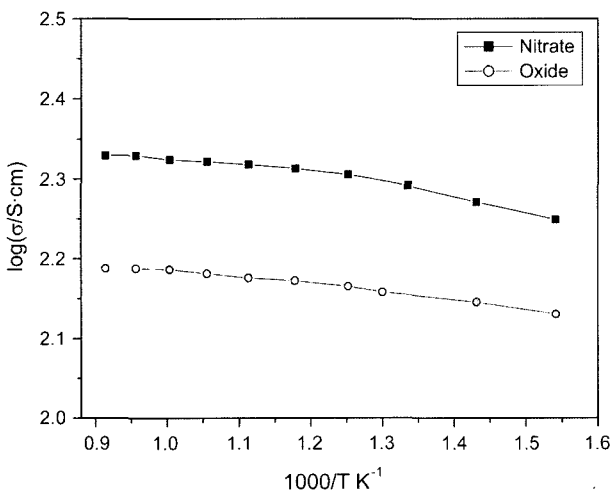


Fig. 7. Electrical conductivity of sintered $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{Mn}_{1.4}\text{O}_3$ with starting material.

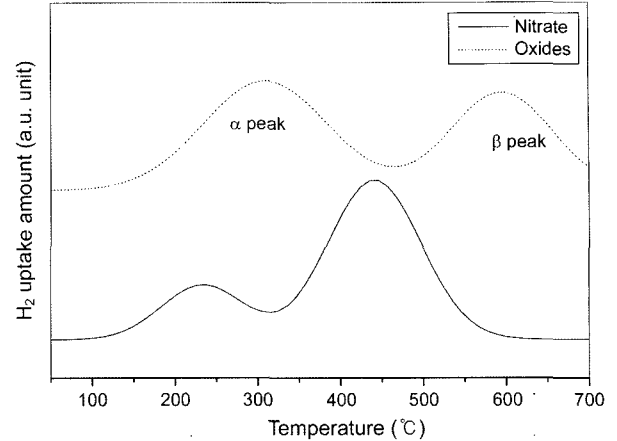


Fig. 8. Temperature programmed reduction of $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{Mn}_{1.4}\text{O}_3$ powder after calcination 1000°C for 4 h with different starting materials.

다. 이 값은 기존에 보고된 $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{MnO}_3$ 조성 800°C에서 180 S/cm 보다 100°C 낮은 온도에서 보다 높은 값을 나타내고 있다. 이러한 급격한 전기전도도 값의 증가는 Mn이 excess되면서 La_2O_3 의 생성을 억제하고, 소결 밀도의 증가와 함께 입자가 성장함으로써 높은 전기전도도 값을 나타낸 것으로 생각되어 진다.

Fig. 8은 합성한 분말 $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{Mn}_{1.4}\text{O}_3$ 에 대한 환원특성을 나타내었는데, β -peak는 nitrate solution의 경우에 450°C 부근에서, oxide solution의 경우에는 600°C 부근에서 나타났다. 이러한 β -peak는 페로브스카이트 내에 존재하는 전이금속이 열적으로 환원 ($\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$)되고 이 때 전하중성조건을 만족시키기 위해 격자산소가 빠져 가는데 기존의 보고에 의하면 Sr^{2+} 의 치환량이 작은 영역 ($x=0\sim 0.2$)에서는 TPR상에서 나타나는 β -peak 위치가 변하지 않지만 Sr^{2+} 의 치환량이 큰 영역에서는 Sr의 치환량에 따라 β -peak 위치가 보다 높은 온도로 전이되어 Mn^{4+} 가 보다 안정하게 된다고 보고되었다.¹³⁾ 일반적으로 β -peak는 400~600°C에서 나타난다고 알려져 있으며 β -peak가 낮은 온도를 갖는 카보네이트 공침법이 500°C에서 β -peak가 나타나며 환원특성도 우수하다고 보고하였다.¹⁴⁾ 따라서 GNP법이 많은 활성표면을 가지고 있으며 높은 환원특성을 가질 것으로 판단된다. 또한, Sr^{2+} 의 치환량이 적은 경우에는 β -peak가 변화하지 않는다고 하였으나 본 연구에서는 precursor에 따라 전혀 다른 환원특성을 나타내었으며 이러한 결과는 동일한 합성법을 사용하더라도 precursor에 따라서 서로 다른 표면구조를 가짐으로 인해 활성표면이 크게 차이가 생기는 것으로 여겨진다.

4. 결 론

Glycine-nitrate법을 이용하여 금속질산염 및 산화물을 이

용하여 $(La_{0.8}Sr_{0.2})MnO_{3-\delta}$ 분말을 합성하였다. 다른 출발물질을 이용하여 합성한 분말은 $1000^{\circ}C$ 에서 4시간 하소한 경우 주결정상인 $(La_{0.8}Sr_{0.2})MnO_{3-\delta}$ 결정상 외에 nitrate solution을 이용하여 합성한 분말은 La_2O_3 , Sr_2MnO_4 , $Sr(NO_3)_2$ 와 같은 이차 상을 생성하였다. 이에 반해 oxide solution을 이용하여 합성한 분말은 하소 후 주결정상 이외에 미량의 Sr_2MnO_4 결정만이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 다른 출발원료를 사용하여 합성한 분말은 $(La_{1-x}Sr_x)MnO_{3-\delta}$ 조성식에서 Sr 첨가량을 증가시켜도 Mn의 양은 감소하였다. $(La_{0.8}Sr_{0.2})$ 과 Mn의 비를 stoichiometric하게 합성한 분말의 경우 nitrate solution을 출발물질로 하였을 때 $700^{\circ}C$ 에서 4.87 S/cm의 전기전도도 값을 나타냈으며, oxide solution을 사용하였을 때는 $700^{\circ}C$ 에서 35.7 S/cm의 전기전도도 값을 나타냈다.

그러나, Mn 첨가량을 1.4 mole로 하여 합성한 분말은 출발물질에 상관없이 $1000^{\circ}C$ 에서 4시간 하소한 경우 이차상은 발견되지 않고 주결정상만 존재하였다. 특히 전기전도도 값의 경우 nitrate solution을 사용한 경우의 전기전도도 값은 $700^{\circ}C$ 에서 210.3 S/cm, oxide solution을 사용한 경우에는 152.7 S/cm의 전기전도도 값을 나타내었다. 특히 GNP법으로 합성한 분말의 경우 기존에 알려진 Sr 첨가량에 따른 β -peak의 피크와 출발원료에 따라서 다른 환원특성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

REFERENCES

1. H. B. Wang, J. F. Gao, D. K. Peng, and G. Y. Meng, "Plasma Deposition of $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ Thin Films on Yttria-Stabilized Zirconia from Aerosol Precursor," *Mater. Chem. and Phys.*, **72** [3] 297-300 (2001).
2. E. Bucher, W. Sitte, I. Rom, I. Papst, W. Grogger, and F. Hofer, "Microstructure and Ionic Conductivity of Strontium-Substituted Lanthanum Cobaltites," *Solid State Ionics*, **417** 417-21 (2002).
3. V. V. Kharton, A. V. Kovalevsky, A. P. Viskup, F. M. Figueiredo, A. A. Yaremchenko, E. N. Naumovich, and F. M. B. Marques, "Oxygen Permeability and Faradaic Efficiency of $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}-La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$ Composites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** 1763-67 (2001).
4. H. Taguchi, S.-I. Matsu-ura, M. Nagao, T. Choso, and K. Tabata, "Synthesis of $LaMnO_{3+\delta}$ by Firing Gels Using Citric Acid," *J. Solid State Chem.*, **129** [1] 60-5 (1997).
5. Q. Zhang and F. Saito, "Mechanochemical Synthesis of $LaMnO_3$ from La_2O_3 and Mn_2O_3 Powders," *J. Alloys and Comp.*, **297** 99-103 (2000).
6. M. Kakihana, M. Arima, M. Yoshimura, N. Ikeda, and Y. Sugitani, "Synthesis of High Surface Area $LaMnO_{3+\delta}$ by a Polymerizable Complex Method," *J. Alloys and Comp.*, **283** 102-05 (1999).
7. W.-S. Shin, I.-S. Park, S.-J. Kim, and S. Park, "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," *Bull. Kor. Ins. Electrical & Electronic Mat. Eng.*, **10** [2] 141 (1997).
8. R. Peng, C. Xia, Q. Fu, G. Meng, and D. Peng, "Sintering and Electrical Properties of $(CeO_2)_{0.8}(Sm_2O_3)_{0.1}$ Powders Prepared by Glycine-Nitrate Process," *Mater. Lett.*, **56** [6] 1043-47 (2002).
9. S. P. Jiang, "Issues on Development of $(La,Sr)MnO_3$ Cathode for Solid Oxide Fuel Cells," *J. Power Source*, **124** [2] 390-402 (2003).
10. S. T. Aruna, M. Muthuraman, and K. C. Patil, "Combustion Synthesis and Properties of Strontium Substituted Lanthanum Manganites $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($0 < x < 0.3$)," *J. Mater. Chem.*, **7** [12] 2499-504 (1997).
11. Y. Ji, J. Liu, T. He, L. Cong, J. Wang, and W. Su, "Single Intermedium-Temperature SOFC Prepared by Glycine-Nitrate Process," *J. Alloys and Comp.*, **353** 257-62 (2003).
12. S. J. Kim, C. H. Jung, K. H. Kim, Y. S. Kim, and I. H. Kuk, "Preparation of NiO/YSZ Ultra-Fine Powder Composites Using Self-Sustaining Combustion Process(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **33** [4] 411-17 (1996).
13. H. Y. Lee, "Study on the Electrochemical and Interfacial Properties of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ and $Y_{0.8}Ca_{0.2}Fe_xCo_{1-x}O_3$ Cathode for SOFC," in Ph.D. Thesis, Seoul University, Seoul, 1997.
14. R. J. Bell, G. J. Millar, and J. Drennan, "Influence of Synthesis Route on the Catalytic Properties of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$," *Solid State Ionics*, **131** 211-20 (2000).