

## 고온 수증기 전해용 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{GaO}_3$ 전극 재료의 합성 연구

박미선\*, 류시옥\*, 우상국\*\*, 박영태\*\*\*, 최호상\*\*\*†

\*영남대학교 응용화학과, \*\*한국에너지기술연구원 반응분리소재센터, \*\*\*경일대학교 디스플레이화학공학과

## A Study on Synthesis of $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{GaO}_3$ Electrode Material for High Temperature Steam Electrolysis

MISUN PARK\*, SIOK RYU\*, SANGKOOK WOO\*\*, YOUNGTAE PARK\*\*\*, HOSANG CHOI\*\*\*†

\*Dept. of Chem. Eng. & Tech. Yeungnam Univ., GyeongSan-Si, 712-749, Korea  
\*\*Reaction & Separation Materials Research Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon, 305-343, Korea  
\*\*\*Dept. of Display & Chem. Eng., Kyungil Univ., GyeongSan-Si, 712-701, Korea

### ABSTRACT

In this paper, we synthesized LSG powder by Modified-GNP method. Lanthanum, strontium and gallium (LSG) were selected in the preparation of an oxygen-electrode (anode) for High Temperature Steam Electrolysis system (HTSE). The used amount and concentration of nitric acid were varied to find out an appropriate composition for oxygen-electrode (anode). In order to optimize the molar ratio of La and Sr, ratio of La to Sr was varied that 2:8, 5:5 and 8:2. The combined LSGs were calcined for 2 hours at 700°C and were sintered in a furnace for 4 hours at 1200°C. The phase and crystallinity of LSG powder were determined by XRD. The surface morphology was observed through SEM photograph, and the specific surface area was investigated with BET. The thermochemical property was determined by TG/DTA. The synthesized preparation was obtained of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{GaO}_3$  formula for 3M nitric acid, which was the best perovskite phase.

**KEY WORDS** : HTSE(고온 수증기 전해), Hydrogen(수소), GNP(glycine-nitrate process),  $\text{LaSrGaO}_3$ , Perovskite (페로브스카이트,  $\text{ABO}_3$ )

### 1. 서 론

연료전지 시스템은 친환경적이며 미래의 수소에  
너지 인프라를 고려할 때 가장 적합한 발전 시스템

으로 인식되어 많은 관심을 끌고 있다. 그 중 고체 산화물 연료전지(solid oxide fuel cells)는 발전효율이 높고, 연료 개질기 없이도 다양한 연료의 사용이 가능하다는 점과 전해질을 보충할 필요성이 없다는 점 때문에 여러 연료전지 중에서도 활발한 연구가 이루어지고 있다<sup>1)</sup>.

†Corresponding author : choihs@kiu.ac.kr

[ 접수일 : 2009.8.13 수정일 : 2009.9.30 게재확정일 : 2009.10.23 ]

고온수증기전해는 산소이온의 전도를 바탕으로 하는 고체산화물 연료전지의 역반응을 이용한 것으로 고온에서 물을 전기분해 하는 방법이다<sup>2)</sup>. 이는 저온에서 물을 전기분해 하는 것보다 이론 전해 전압이  $V_{0,rev,800^\circ\text{C}}=0.69\text{V}$ 로  $V_{0,rev,25^\circ\text{C}}=1.23\text{V}$ 보다 훨씬 낮기 때문에 낮은 전력을 이용하여 효율적으로 수소를 생산할 수 있는 저비용의 공정이다<sup>3)</sup>.

고온수증기 전해 연료전지의 산소극 재료로 사용되어지는  $\text{LaSrGaO}_3$  물질은  $\text{ABO}_3$ 의 perovskite의 구조를 갖는  $\text{LaGaO}_3$ 계 물질이다<sup>4,5)</sup>.  $\text{LaGaO}_3$ 계 물질은 높은 온도와 산소분압의 넓은 범위에서도 우수한 산소 이온 전도성을 나타낸다<sup>6,7)</sup>. 특히 perovskite 구조의 산화물은 multilayer ceramic capacitors에 넓게 사용되고 있다<sup>5)</sup>.  $\text{LaGaO}_3$ 계 물질은 Sr, Mg, Fe, Cr 등<sup>2,4,6-8)</sup>을 doping 함으로서 우수한 이온전도성과 화학적 안정성(good chemical stability)의 이점을 얻을 수가 있고<sup>8)</sup>, Sr, Ca, Ba를 doping 함으로서 소량으로도 산소이온 전도성이 상당히 향상되는 효과를 얻을 수 있다고 보고되고 있다<sup>9)</sup>.

일반적으로 연료전지는 환원극(양극)과 산화극(음극), 전해질로 구성되어 있다. 이들 중 전해질이 충분한 이온전도성을 갖기 위한 조건은 높은 작동 온도이다. 작동온도가 높으면 재료선택의 제한과 장기안정성의 문제가 발생하게 되고, 작동온도가 낮으면 전극성능이 급격히 떨어지게 된다. 따라서 저온에서 연료효율을 높이기 위해서는 양극과전압을 낮추는 것이 중요하다. 그러기 위해서 삼상계면의 길이를 증가시키고 환원극 분말의 크기를 줄여 미세구조를 가능한 미세하게 만드는 것이다. 기존에 사용되어온 분말합성 방법인 sol-gel, pechini법, 고상반응법에 비해 glycine-nitrate process법은 미세구조의 분말을 얻을 수 있다고 알려져 있다<sup>9,10)</sup>.

Glycine-nitrate process(GNP)은 자연발화를 이용한 방법으로 1990년 Chick 등<sup>11)</sup>에 의해 개발되었으며, 연료인 glycine과 산화제인 nitrate가 자발연소를 일으키는 원리이다. 이 방법은 공정시간을 줄일 수 있고, 최종 분말을 형성할 때까지 복잡한 중간상의 형성 없이 직접 최종 분말로 합성되기 때문에 불순물이 적게 생성되는 장점을 가지고 있다<sup>12)</sup>.

본 연구에서는 고온수증기전해용의 산소극 물질인  $\text{LaSrGaO}_3$ 을 glycine-nitrate process를 이용하여 합성하였다. 자발연소를 일으키는 산화제인 nitrate 기로 사용되는 질산의 영향을 알아보기 위해 질산의 농도를 변화시켜 실험하였고, 미세구조를 얻을 수 있도록 La:Sr의 최적의 합성의 비를 얻기 위해 각각의 몰 비를 변화시키고 미세분말의 입자 특성 및 화학적 결정특성을 검토하였다.

## 2. 실험

본 연구에서는 출발물질로 oxide/carbonate 계열 물질 La, Sr, Ga를 사용하여 GNP 법으로 분말을 합성하였다. 먼저 La와 Sr의 최적의 비를 검토하기 위하여 La와 Sr의 합성비를 8:2, 5:5, 2:8로 변화시켜가며 질산용매와 반응시켰다. 이때 cation과 glycine의 몰 비는 1:1로 각각 0.5M:0.5M이 되도록 합성하였다. 분말 합성을 위해 출발물질  $\text{La}_2\text{O}_3$ (aldrich chemicals, 99.9%),  $\text{SrCO}_3$ (aldrich chemicals, 99.9+%),  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ (aldrich chemical, 99.99+%)과 연료인 glycine(junsei chemicals, 99%)을 질산(duksan pure chemical. CO.) 용매에 녹인 후 가열 교반 시켜주며  $90^\circ\text{C}$ 의 온도에서 수분을 서서히 증발시켰다. 수분이 증발하면서 점성을 띄는 불투명한 상태를 거쳐 순간적으로 높은 열이 방출되는 자발연소반응을 통하여 합성하게 된다. 최적의 질산용매를 알아보기 위하여 1M, 2M, 3M, 4M 100ml의 질산용매를 변화시켜가며 양이온과 glycine을 넣고 반응시켰다. 또한 GNP로 얻어진 각각의  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{GaO}_3$ 에 남아있는 잔류 유기물을 제거하기 위하여 TG/DTA 분석결과를 토대로  $700^\circ\text{C}$ 에서 2시간 하소 후  $1200^\circ\text{C}$ 에서 4시간 소결하였다.

합성한 분말에 대한 결정성을 알아보기 위해 X-ray diffraction(XRD : PAN alytical, MPD for bulk (powder))을 이용하여 40kV, 30mA에서 step size는 0.03, time per step은 0.6s로 하여 분석하였다. 소결된 분말의 미세구조를 알아보기 위해 표면을  $\text{OsO}_4$ 로 10s동안 코팅하여 전자현미경(SEM : HITACHI, S-4800) 사진을 분석하였다. 분말의 비표면적은 BET 입자표면적 분석기(BET: Micromeritics, GEMINI

2375)를 이용하였으며, 시편의 중량 및 열량변화의 측정은 TG/DTA(thermal analyzer system, seiko, SSC5200H disk station)를 사용하여 승온속도 10℃/min로 1300℃까지 열분석을 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

GNP로 합성한 LSG 분말은 La:Sr의 합성비와 질산용액의 몰 농도의 변화에 따라 합성실험을 수행하였다. LSG 분말의 합성에서 용매로 사용되는 질산을 사용하는 이유는 질산 이외의 황산이나 염산을 사용할 경우 산화물과 카보네이트를 용해시킬 수 있으나, 염산의 Cl<sup>-</sup>, 황산의 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온이 열처리 후에도 잔류하여 소결에 영향을 미칠 뿐만 아니라 결정적으로 산화제 역할을 수행하지 못하여 자발연소 반응이 발생하지 못할 수 있기 때문이다<sup>13)</sup>.

LSG 분말의 구성성분과 분해될 때 수반되는 반응들을 추적하기 위하여 가장 먼저 TG/DTA 분석을 통하여 확인하였고, Fig. 1에 나타내었다. 분석에는 3M의 HNO<sub>3</sub>용액 La와 Sr를 8:2 비율로 반응시켜 합성한 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>GaO<sub>3</sub> 분말을 사용하였고, 이 분말은 결정성과 입자의 균일도, 비표면적특성이 가장 우수하였다. 25℃에서 100℃ 사이의 중량 손실은 탈수과정으로 판단된다. 200℃에서 500℃사이의 온도 범위는 중량 손실이 많이 일어나며, 200℃에서 300℃까지의 발열피크는 미반응 glycine의 반응 및 연소에 의한 것으로 판단된다. 800℃에서의 발

열 피크 이후 중량 손실이 없는 것은 perovskite 결정성을 가지는 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>GaO<sub>3</sub>가 생성되었음을 의미한다.

질산용액의 몰 농도를 1M, 2M, 3M, 4M로 실험하여 합성한 분말의 미세입자의 변화를 X-ray diffraction를 통하여 Fig. 2에 나타내었다. 질산용액의 몰

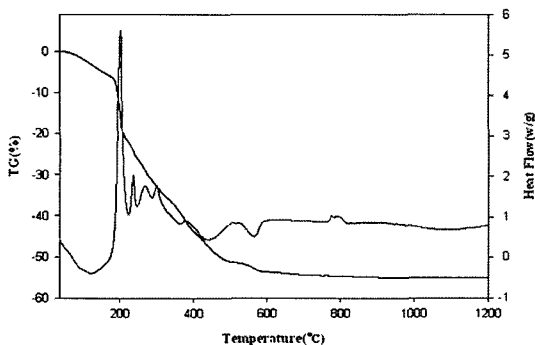
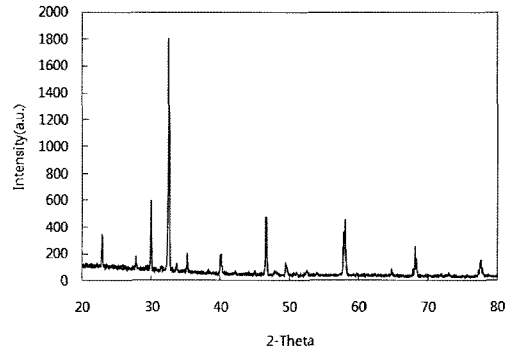
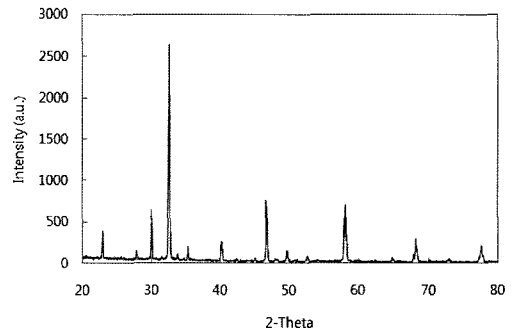


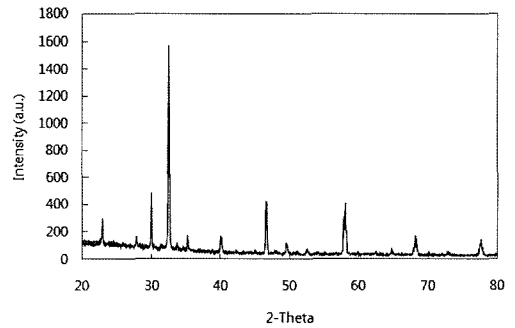
Fig. 1 TG/DTA curve precursors prepared using GNP method.



(a) 2M



(b) 3M

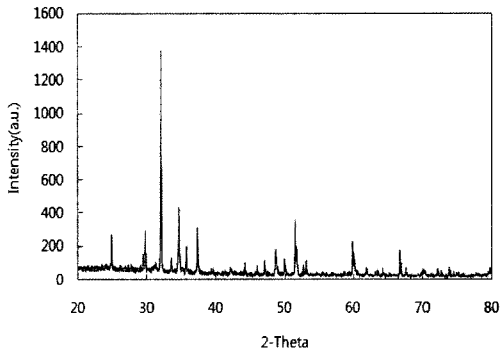


(c) 4M

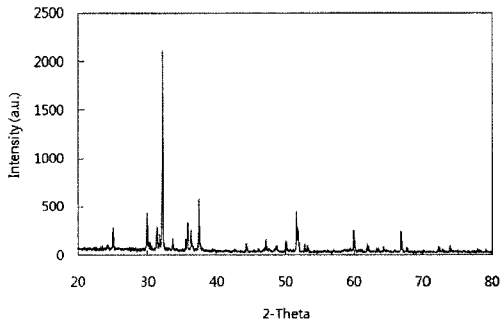
Fig. 2 X-ray diffraction pattern of synthesized La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>GaO<sub>3</sub> powders at different molar ratio of HNO<sub>3</sub>.

농도가 1M일 때의 용매에 물질을 넣고 반응을 시켰을 때 물질이 완전히 녹지 않아 자발연소가 일어나지 않았다. 질산용액의 몰 농도가 2~4M인 용매는 물질이 완전히 녹아 자발연소를 통해 분말을 합성하였다. 질산용액의 몰 농도가 2M과 3M, 4M의 조건에서 합성된 분말은 JCPDS # 53-0412를 만족

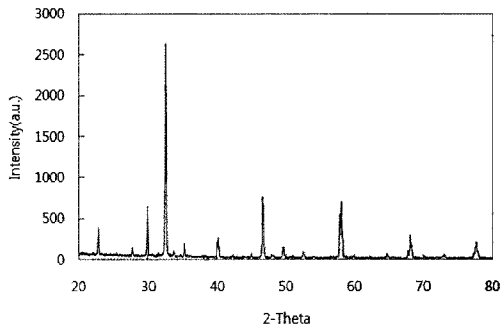
하는 perovskite 구조의  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{GaO}_3$  임을 확인하였다. TG/DTA의 결과를 참고하여 700°C에서 하소, 1200°C에서 소결하여 결정성을 확인하였다. 산용액의 몰 농도 변화에 따른 LSG의 결정성은 모두 높은 우수한 특성을 나타내었다. 그 중 3M의 질산용매의 조건을 통하여 합성된 분말은 2, 4M의 질산



(a) 2:8



(b) 5:5



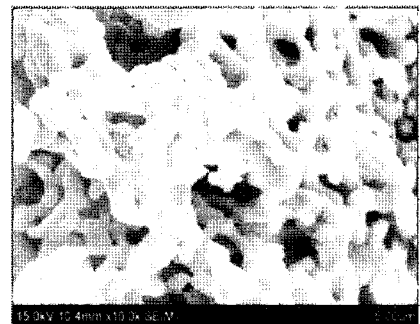
(c) 8:2



(a) 2M



(b) 3M



(c) 4M

Fig. 3 X-ray diffraction pattern of synthesis  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{GaO}_3$  powders at different molar ratio of La : Sr (3M  $\text{HNO}_3$ ).

Fig. 4 SEM image of synthesis  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{GaO}_3$  powders at different molar ratio of  $\text{HNO}_3$ .

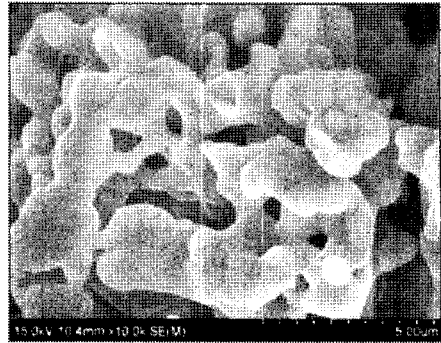
Table 1 Specific surface area of  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{GaO}_3$  powders with acid concentration at molar ratio of 8/2

	surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
2M	0.92
3M	1.12
4M	1.01

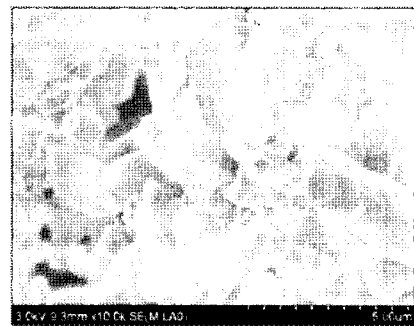
용액의 조건을 통하여 합성된 분말 보다 결정성이 뛰어나다. 질산용매의 몰 농도가 높아짐에 따라 결정성 또한 높아질 것이라는 예상과는 다르게 3M의 조건에서 분말을 합성하였을 때의 강도가 가장 높았다. 따라서 GNP를 통한 LSG 미세분말의 합성에서는 질산용액의 몰 농도가 3M일 때 가장 좋은 것으로 판단된다.

Fig. 3은 질산용액의 몰 농도가 3M 100ml일 때의 기준으로 합성한 La과 Sr의 합성비의 변화에 따른 XRD 형상이다. La과 Sr의 합성비는 2:8, 5:5, 8:2로 합성하였다. 3가지 조건으로 합성된 분말은 모두 JCPDS # 53-0412의 형상과 일치하는 perovskite 구조의  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{GaO}_3$ 가 합성되었음을 확인하였다. 분말은 모두 결정성이 높고 피크가 정확하다. La과 Sr의 합성비가 2:8과 5:5인 경우의 XRD의 피크는 강도의 차이가 거의 없다. La과 Sr의 합성비가 8:2인 경우의 분말은 두 분말에 비해 월등히 강도가 높고, 결정성 또한 뚜렷하다. 이 외의 다른 이차상과 불순물의 결정성은 나타나지 않았다. 따라서 La과 Sr의 비율이 8:2일 경우 가장 좋은 것으로 판단된다.

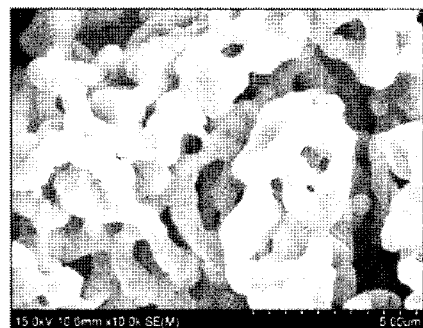
Fig. 4는 질산의 몰 농도를 다르게 하여 700°C에서 하소한 후 1200°C에서 소결한 분말의 미세구조를 SEM 사진 분석의 결과를 나타내었다. 질산의 몰 농도가 2M일 때 분말은 입자의 형상이 균일한 반면에 크기가 1000nm로 3가지 분말 중 가장 큰 입자크기를 가진다. 질산의 몰 농도가 3M일 때 합성한 분말은 가장 균일하고 입자크기는 600nm이다. 질산의 몰 농도가 가장 높은 4M의 조건에서 합성된 분말은 입자크기가 가장 작지만 분말의 형태와 크기의 균일성이 많이 떨어지고, 서로 뒤엉켜져 있는 것을 확인할 수 있다. 분말의 미세한 정도를 확인하기 위해 비표면적을 다음의 Table 1에 나타내었



(a) 2:8



(a) 5:5



(a) 8:2

Fig. 5 SEM image of synthesis  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{GaO}_3$  powders at different molar ratio of La and Sr (3M  $\text{HNO}_3$ ).

Table 2 Specific Surface Area of  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{GaO}_3$  powders with molar ratio of La and Sr at 3M acid

	surface area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
2:8	0.87
5:5	0.94
8:2	1.12

다. 질산의 농도가 3M일 때 합성한 분말은 균일하고 입자크기도 작아 다른 조건의 분말보다 BET값이 가장 크게 나타났으며, 비표면적은  $1.12\text{m}^2/\text{g}$  이다. SEM을 통하여 분석한 입자의 크기와 반비례하는 비표면적 값을 얻었다.

Fig. 5는  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{GaO}_3$ 를 La와 Sr의 합성비를 변화시켜 합성한 후  $700^\circ\text{C}$ 에서 하소한 후  $1200^\circ\text{C}$ 에서 소결한 미세분말 구조를 나타내었다. La와 Sr을 2:8의 비율로 합성한 분말은  $1000\text{nm}$  이상의 입자크기를 가졌다. La와 Sr을 5:5의 비율로 합성한 분말은  $300\text{nm}$ 이상의 입자크기를 가지고 있었으며, 입자의 형태가 일정하지 않았다. La과 Sr을 8:2의 비율로 합성한 분말은  $600\text{nm}$ 의 균일한 입자크기를 가지며 세 가지 조건의 분말 중에 균일성이 가장 우수하였다.

Table 2에는 질산 농도 3M의 경우에 La와 Sr의 합성비에 따른 비표면적을 나타내었다. 이때, La와 Sr의 비가 8:2로 합성한 분말의 입자가 균일성과 나노 크기의 면에서 가장 좋은 특성을 보였고, 가장 큰 비표면적을 나타내었다.

#### 4. 결 론

고온수증기전해의 산소극 물질인  $\text{LaSrGaO}_3$ 을 glycine-nitrate process를 이용하여 합성하였다. 자발연소를 일으키는 산화제인 nitrate기로 사용되는 질산의 영향을 알아보기 위해 질산의 농도를 변화시켜 실험하였고, La:Sr의 최적의 합성의 비를 알아보기 위해 변화시켜 실험을 수행하였다. XRD분석을 통하여 JCPDS # 53-0412를 만족하는 perovskite의 결정성을 가지는 분말이 합성되었음을 확인하였다. 이를 통해 질산의 농도가 3M일 때, La:Sr의 비가 8:2일 때 가장 적합한 합성비를 가짐을 확인하였다. SEM분석을 통하여 분말의 입자 모양과 크기, 결정성을 확인하였고, 질산농도 3M La:Sr의 비가 8:2일 때의 입자가 가장 균일하고  $600\text{nm}$  크기의 표면적이 가장 좋은 미세한 분말을 얻을 수 있다. 본 실험결과 glycine-nitrate process를 통하여 고온수증기전해의 산소극 물질  $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{GaO}_3$ 를 합성 시에

최적의 합성비와 질산의 물 농도를 알 수 있었다.

#### 후 기

본 연구는 교육과학기술부 21C 프론티어 “고효율 수소 제조·이용·저장 연구 개발사업”의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) K. N. Kim, J. H. Moon, J. W. Son, J. S. Kim, H. W. Lee, J. H. Lee, B. K. Kim, “Introduction of a Bufferign Layer for the Interfacial Stability of LSGM-Based SOFCs”, J. Korea Ceramic Society, Vol. 42, No. 9, 2005, pp. 637-644.
- 2) B. Gharbage, F. M. Figruieiredo, R. T. Baker, F. M. B. Marques, “Electrochemical permeability of  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ”, Electrochimica Acta, Vol. 45, 2000, pp. 2095-2099.
- 3) H. J. Kim, S. O. Ryu, G. J. Hwang, H. S. Choi, “Preparation and Characterization of [La, Sr]MnO<sub>3</sub> Electrode for High temperature electrolysis by Glycine-Nitrate Process”, Trans. of the Korean Hydrogen and new Energy Society, Vol. 18, No. 1, 2007, pp. 45-51.
- 4) P. Datta, P. Majewski, F. Aldinger, “Synthesis and microstructural characterization of Sr- and Mg- substituted  $\text{LaGaO}_3$  solid electrolyte”, Materials Chemistry and Physics, Vol. 102, 2007, pp. 240-244.
- 5) J. P. Jolivet, M. Henry, J. Livage, “Metal oxide chemistry and Synthesis from Solution to Solid State”, JOHN WILEY & SONS, LTD, 2000, pp. 174-176.
- 6) R.T. Baker, B. Gharbage and F.M.B. Margques, “Processing and Electrical Conductivity of Pure, Fe- and Cr- substituted  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{GaO}_3$ ”, J. European Ceramic Society, Vol. 18, 1998, pp. 105-112.

- 7) P. Datta, P. Majewski, F. Aldinger, "Thermal expansion behavior of Sr- and Mg- doped LaGaO<sub>3</sub> solid electrolyte", J. European Ceramic Society, Vol. 29, 2009, pp. 1463-1468.
- 8) J. H. Kim, H. I. Yoo, "Partial electronic conductivity and electrolytic domain of La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>", Solid State Ionics, Vol. 140, 2001, pp. 105-113.
- 9) B. S. Koo, H. S. Yoon, B. H. Kim, "Synthesis and Characterization of La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub>- Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> Cathode for Solid Oxide Fuel Cell by Glycine-Nitrate Process", J. Korean Ceramic Society, Vol. 38, No. 1, 2001, pp. 45-51.
- 10) K. Huang, M. Feng, John B. Goodenough, "Sol-Gel Synthesis of a New Oxide-Ion Conductor Sr- and Mg- Doped LaGaO<sub>3</sub> Perovskite", J. American Ceramic Society, Vol. 79, No. 4, 2005, pp. 1100-1104.
- 11) L. A. Chick, L. R. Pederson, G. D. Maupin, "Glycine-Nitrate Combustion Synthesis of Oxide Ceramic Powders", Materials Letters, Vol. 10, 1990, pp. 6-12.
- 12) N. Liu, Y. Yuan, M. Shi, Y. Xu, P. Majewski, F. Alinger, "Synthesis of Strontium- and Magnesium- doped Lanthanum Gallate by Glycine-Nitrate Combustion Method", China Particuology, Vol. 4, No. 1, 2006, pp. 9-12.
- 13) J. D. Kim, J. W. Moon, G. D. Kim, C. E. Kim, "Preparation of (La, Sr)MnO<sub>3</sub> Powder by Glycine-Nitrate Process Using Oxide as Starting Materials", J. Korean Ceramic Society, Vol. 34, No. 10, 1997, pp. 1003-1008.