

## GNP법에 의한 $(La_{1-x}Sr_x)MnO_{3+\delta}$ 분말의 환원특성

이미재, 백종후, 김세기, 박상선\*, 최병현, 이경희\*\*

요업기술원, \*비츠로셀, \*\*명지대학교

### Reduction Properties of $(La_{1-x}Sr_x)MnO_{3+\delta}$ Powder by GNP

Mi-jai Lee, Jong-hoo Paik, Sei-ki Kim, Sang-sun Park\*, Byung-hyun Choi, Kyung-hee Lee\*\*

KICET, \*VITZROCELL Co., Ltd., \*\*Myung Gi Univ.

**Abstract** : In this study,  $(La,Sr)MnO_{3+\delta}$  powder used cathode material for SOFC was synthesized with precursor by GNP and the properties of powder, crystal phase, electric properties and deoxidization properties with precursor were investigated. The synthesis powder was prepared when oxidant/fuel mole and pH were 1 and 1, respectively and the synthesis powder was synthesized by GNP method using nitrate solution or oxide solution as precursor. Deoxidization peak of the nitrate solution was appeared lower temperature than the oxide solution, at 450°C. In this result, synthesis  $(La,Sr)MnO_{3+\delta}$  powder using nitrate solution with Mn excess was suitable cathode material for SOFC due to had higher deoxidization properties. Also synthesis  $(La,Sr)MnO_{3+\delta}$  powder according to precursor had difference electrical conductivity according to influence sintering density and crystal phase with precursor. Specially, the synthesis method and starting material had effect on deoxidization properties for SOFC.

**Key Words** :  $(La,Sr)MnO_{3+\delta}$ , SOFC, GNP, 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 연결재등의 각 구성 요소간의 상호확산이나 화학반응이 활발해져서 계면반응으로 인한 전지의 성능이 저하되고 수명이 단축되기 때문에 구성요소의 선택에 제약이 따르게 된다. 따라서 전지의 수명을 연장하고 재료나 제조상의 문제점을 크게 감소시킬 수 있는 방법 중 하나는 고체산화물 연료전지의 작동온도를 낮추는 것이다. 그러나 고체산화물 연료전지의 작동온도를 낮춤에 따라 전해질 저항의 증가와 전극분극이 증가하여 전지의 성능을 저하시키는 문제점을 가지고 있다. 따라서 공기극에서는 전기화학반응에 대해 높은 촉매활성을 가져야 작동온도가 감소함에 따른 성능저하를 막을 수 있다. 이러한 공기극의 성능저하를 막기 위해 높은 전기전도도를 가지면서 낮은 분극을 갖도록 하기 위하여 새로운 공기극 조성 개발 연구가 진행되고 있다. 따라서 본 연구에서는 중저온에서 (600~800°C)에서 고체산화물 연료전지의 공기극재료로써 산화분위기에서 높은 전기전도도와 전해질과의 열팽창계수 호환, 고온에서 높은 화학적 안정성을 나타내며 가장 널리 연구된 LSM에 대해 중저온용 고체산화물 연료전지를 연구하는데 있어서 효과적 합성방법인 GNP법으로 합성하여 합성방법에 의한 분말특성과 환원특성에 대하여 연구하였다.

### 2. 실험

본 연구에서 사용한 출발원료는  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Sr(NO_3)_2$ ,  $MnO_2$  금속질산염 및 금속산화물을 산화제로 사용하였고, 연료로는 글리신을 사용하였다. 금속질산염과 글리신을 증류수에 녹여 용액을 만든 후, R.Jain이 제안한 산화될

수 있는 원자와 환원될 수 있는 원자를 계산하여 산화제와 연료의 비가 1:1이 되도록 용액을 혼합하였으며 혼합된 용액을 계속 교반 가열하면서 증류수를 증발시켰다. 증류수가 증발된 후에는 연료인 glycine과 금속질산염이 자연발화하여 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 입자크기 및 분포는 particle size analyzer로 H<sub>2</sub>O용매에서 초음파를 이용하여 분산한 후 측정하였으며 생성상을 분석하기 위하여 X-선 회절분석기 (AXPHF, Mac. Science, Japan)을 이용하여 40kV, 30mA에서 scanning speed 5°/min.이고 2θ는 20~80° 범위에서 측정하였다. 또한, 전극물질의 비표면적을 알아보기 위하여 BET(Micromeritics Co. The TriStar 3000, USA)을 사용하여 측정하였다.

분말의 형상을 관찰하기 위하여 TEM(JEN-2000EX, JEOL)과 SEM(SM-300, USA)을 이용하여 관찰하였다. 또한, 환원특성을 확인하기 위하여 detector로 Gow-Mac 사의 TCD (Thermal Conductivity Detector)를 사용하였으며 700°C에서 4시간 이상 전처리를 한 후 분당 10°C로 승온하면서 700°C까지 TPR을 테스트를 하였다. 장치모식도는 그림 1에 나타내었다. 전기전도도는 4단자법을 사용하는 측정장비 (Thermoelectric property measurement system model RZ2001i, Japan)를 사용하여 500~900°C 범위에서 측정하였다.

### 3. 결과 및 검토

그림 1은 GNP법으로 합성된  $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$  분말에 대한 TG-DSC의 분석결과를 나타내고 있다. 실험은 25~1200°C 사이에서 10°C/min으로 승온하며 공기중에서 실시하였다. 800°C까지 지속적인 무게감량을 나타내었다. 100°C 이하의

출열피크는 dehydration에 의한 것으로 판단되며 140~330℃ 사이의 발열피크는 합성후에 남은 잔류 글리신이 연소하는 구간으로 판단되며 이 구간에서 전체 무게감량중 대략 34%의 무게감량이 발생하였으며 TG-DSC로부터 구한 enthalpy 변화는 141.2J/g 이었다.

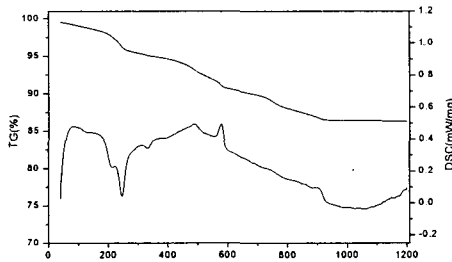


그림 1. GNP로 합성한  $(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$  분말의 TG-DSC

그림2는 합성후 얻어진 분말에 대해 결정성을 확인하기 위한 X-ray패턴을 나타내고 있다. GNP법에 의한 연소합성법은 합성후 높은 결정성을 나타내었으며 약간의 제2상이 존재하였다. 또한 하소한 분말의 경우에는 주피크를 포함하여 대부분의peak가 두개로 갈라지는 현상을 나타내었으며 하소온도가 증가함에 따라 더욱 뚜렷이 구별되었다.

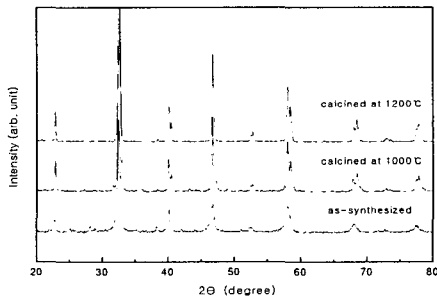


그림 2. 하소온도에 따른  $(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$  분말의 XRD

그림 3은 Sr첨가량에 따른 X-ray 패턴을 나타내고 있다. Sr의 첨가량이 증가함에 따라 제2상인  $Sr_2MnO_4$ 상이 생성되는 것을 확인할 수 있으며 전체적으로 피크가 저각으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 이것은 Ahrens에 의해 계산된 페로브스카이트 구조내에서  $Sr^{2+}$ 의 이온반경이 1.12 Å 이고,  $La^{3+}$ 의 이온반경은 1.14 Å 이므로 Sr이 고용됨에 따라 격자 구조내에 인장응력이 발생하여 면간격값이 감소하고 고각으로 이동한 것으로 생각된다.

그림 4는 Sr첨가량 증가에 따른 전기전도도를 나타내고 있다. Sr의 첨가량이 증가함에 따라 전기전도도값은 높아지는 현상을 나타내고 있으며 온도가 감소함에 따라 전기전도도가 감소하는 현상을 나타내었으며  $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ 의 조성이 다른 조성에 비해 온도에 따른 전기전도도의 감소폭이 가장 적었다. Sr의 첨가량이 0.3mole이상 첨가된 경우에는 전기전도도의 값이 급격히 감소하였다.

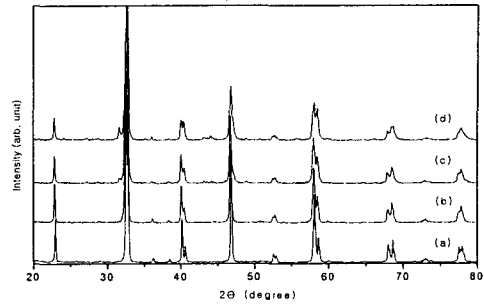


그림 3. Sr 첨가량에 따른  $(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$  분말의 XRD (1000℃, 4hrs.) (a) x=0, (b) x=0.1, (c) x=0.2 및 (d) x=0.

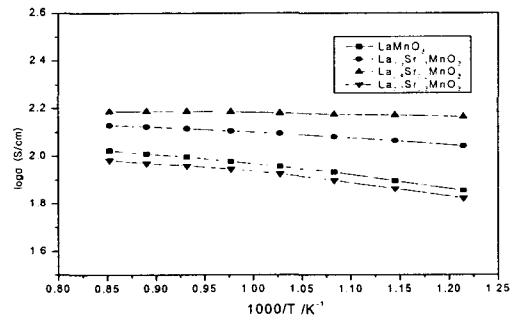


그림 4. 1200℃에서 4시간 하소한  $(La_{1-x}Sr_x)MnO_3$  분말의 전기전도도

그림 5는 합성한 분말의 TPR을 나타낸 것으로  $\beta$ -peak의 위치가 446℃에서 나타났다.

#### 4. 결론

GNP법에 의한 합성분말은 합성 후에 매우 미세한 분말들이 약하게 응집되어 있었으며 Sr이 증가함에 따라 제2상이 발생하였다. 이러한 제2상은 보다 높은 온도에서 하소함으로써 제2상을 제거할 수 있었으며 GNP법으로 합성한 경우에는 기존에 알려진 Sr첨가량에 따른  $\beta$ -peak의 피크와 출발원료에 따라서 다른 환원특성을 나타낼 수 있었다. 또한 연소합성법인 GNP법이 상대적으로 낮은 온도 446℃에서  $\beta$ -peak를 가지므로 다른 합성법에 비해 상대적으로 높은 환원특성을 나타낼 것으로 판단된다.

#### 참고 문헌

- [1] H. B. Wang, J. F. Gao, D. K. Peng and G. Y. Meng, Mater. Chem. and Phys., Vol 72, p297, 2001
- [2] E. Bucher, W. Sitte, I. Rom, I. Papst, W. Grogger and F. Hofer, Vol 417, p152, 2002
- [3] V. V. Kharton, A. V. Kovalevsky, A. P. Viskup, F. M. Figueredo, A. A. Yaremchenko, E. N. Naumovich and F. M. B. Marques, J. of the Euro. Ceram. Soc., Vol. 21, p1763, 2001