

칼슘 첨가 란탄크로마이트의 분말제조 및 소결특성

이문희 · 조성걸 · 심영재

경상대학교 공과대학 전자재료공학과, 항공기부품기술연구센터
(1996년 9월 4일 접수)

Powder Preparation and Sintering Characteristics of Calcium-Doped Lanthanum Chromite

Moon Hee Lee, Sung Gurl Cho and Young Jae Shim

Dept. of Electronic Materials Eng. and Research Center for Aircraft Parts Technology,
Gyeongsang National University
(Received September 4, 1996)

요 약

변형된 Pechini 방법을 이용하여 미세한 $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{CrO}_3$ 분말을 제조하고, 열분해과정에서 생성되는 결정 상을 조사하였다. 유기물 전구체를 열분해 하는 과정에서 먼저 $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_4$ 결정 상이 생성되었고, 700°C 이상의 온도에서 $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_4$ 는 소멸하고 $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_3$ 와 CaCrO_4 상이 형성되었으며 1100°C 까지도 유지되었다. 그러나 1250°C 에서 소성한 시편에서는 중간상인 능방정과 상온 안정상인 사방정이 공존하는 $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_3$ 상만이 검출되었다. 하소 후 볼밀을 행한 분말은 bimodal 입도 분포를 가지고 평균입경은 $2\mu\text{m}$ 이며, 일축 가압성형한 후 1400°C 에서 소성한 시편은 94%의 상대밀도와 평균 입자크기가 $2\mu\text{m}$ 정도의 균일한 미세구조를 보이고 있다. 이 분말을 테이프 캐스팅하고 1400°C 에서 소성한 결과 균일하고 치밀한 미세구조를 가진 세라믹 테이프를 제조할 수 있었다.

ABSTRACT

$\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{CrO}_3$ powder was prepared using the modified Pechini process. Various crystalline phases formed during thermal decomposition were investigated. During the decomposition of the organic precursor, $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_4$ phase was formed first, but transformed to $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_3$ and CaCrO_4 above 700°C , which were remained up to 1100°C . However, only $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_3$ phase consisting of room-temperature stable orthorhombic and intermediate rhombohedral polymorphs was observed after sintering at 1250°C . The chemically prepared powder which was ball-milled after calcination showed a bimodal size distribution with average particle size of $2\mu\text{m}$. The specimens sintered at 1400°C had a uniform microstructure with average grain size of $2\mu\text{m}$ and 94% of theoretical density. Dense ceramic tapes having uniform microstructure and fine grain size were obtained after nonaqueous tape casting and subsequent sintering at 1400°C .

Key words: Lanthanum chromite, Calcium, Pechini method, Crystalline phase, Microstructure

1. 서 론

고체 연료전지(SOFC)는 연료로 수소 또는 메탄 가스를 사용하며 공기를 산화제로 이용할 수 있고, 높은 에너지 변환 효율을 갖고 있으며 또한 환경 오염 물질의 배출이 없는 전기 에너지원으로 각광을 받고 있다. 그러나 고체 연료 전지가 1000°C 부근의 고온에서 작동하기 때문에 전지를 구성하는 재료들의 선택에 여러 가지 제한이 따른다.

고체 연료전지의 연결부(interconnector)는 높은 화학적 안정성과 전자전도도를 가져야하며 기밀성을 필요로 하기 때문에 소결성이 좋아야 한다. 유망한 연결부의 재료로서 고용점 재료이며 전기전도도가 큰 LaCrO_3 계 재료가 거론되었지만, 크롬의 높은 증기압 때문에 소결에 어려움이 있었다. 란탄크로마이트계 산화물은 일반적인 산화물 혼합 방법을 사용할 경우 1700°C 이상의 고온에서도 치밀한 소결체를 얻기가 용이하지 않다¹⁾. 그러나 최근에 칼슘을 첨가하거나 칼슘과 코발트를 동시에 첨

가한 탄탄크로마이트의 경우 1600°C 이하의 온도에서도 치밀한 소결체를 얻을 수 있으며¹⁻³⁾, 칼슘만을 첨가한 경우 화학 양론적인 조성에서는 칼슘의 함량이 30% 이상일 때, 크롬-부족인 조성에서는 칼슘 함량에 관계없이 치밀화가 이루어진다고 보고되었다⁴⁾.

본 실험에서는 변형된 Pechini 공정⁵⁾ 이용하여 고 칼슘-화학양론 조성을 갖는 분말을 준비하여 소결특성과 미세구조를 조사하고자 하였다. 또한 분말 준비과정에서 최종 소결단계까지의 열처리 공정 중에 일어나는 결정상 변화를 조사하였다. 평판형 연료전지의 제조에서 가장 보편적인 구성품 제조방식은 테이프 캐스팅으로 알려져 있으므로 유기물 바인더 시스템을 이용하여 테이프 제조를 행하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 선정된 시편의 화학조성은 $La_{0.65}Ca_{0.35}CrO_3$ 이며, Aldrich사의 99.9% La_2O_3 , 99+% $CaCO_3$, 99% $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 99+% ethylene glycol, 99.5+% citric acid 및 질산과 탈이온수를 사용하였다. 분말제조 공정은 다음과 같다. 먼저 citric acid와 ethylene glycol을 1:1 몰비로 중류수와 함께 혼합하여 수지상 형성물질을 준비하였다. 다음 금속 염을 정해진 조성에 따라 칭량한 후 질산과 물을 가하고 저온에서 혼합하며 가열하여 용해시켰다. 금속 염을 완전히 용해시킨 용액과 앞서 준비한 수지상 형성물질을 혼합한 다음 65~70°C 온도를 유지하면서 교반하여 유기 물질 등을 증발시킨 적절한 점성을 가진 수지상의 중간물질을 얻었다. 이 중간물질을 250°C로 유지된 건조기에 넣어서 1시간 동안 charring을 하고, 스펀지 상태의 생성물을 막자사발을 이용하여 분쇄하였다. 이 분말을 외부에서 공기를 주입하며 700°C 및 1000°C에서 3시간 하소한 다음, 플라스틱 병에 넣어 메칠알코올과 지르코니아 불을 사용하여 24시간 불말을 행하였다. 하소한 분말은 막자사발을 이용하여 PVA 바인더를 혼합한 다음, 체를 통과시켜 조립 화하고 170 MPa의 압력을 가하여 디스크 형태로 성형하였다. 소결은 1250°C와 1400°C에서 3시간 공기 중에서 행하였고, 이때 승온속도는 분당 5°C로 하였으며 600°C에서 1시간 동안 유지하여 바인더를 소각하였다.

Charring한 분말은 TG/DTA(General V4.1C DuPont 2100) 분석을 행하였고, 소량의 분말을 500~1100°C 온도 범위에서 열분해를 한 다음 XRD 분석(Rigaku D/MAX-3C, 동경, 일본)을 행하여 열분해 과정에서 결정상의 변화를 조사하였다. 열분해는 공기가 주입되고 있는 전

Table 1. Tape Casting Formula Used in This Study

Component	Chemical	Composition (wt%)
Solid	(La,Ca)CrO ₃	59.0
Solvent	TCE	23.5
	Ethanol	8.0
Dispersant	Menhanden fish oil	1.0
Binder	PVB	3.5
Plasticizer	PEG	5.0

기로에서 예정된 온도에 다다르면 시료를 바로 꺼냄으로써 TG/DTA 분석을 행할 때의 조건과 가능한 동일하도록 하였다.

Charring후 막자사발로 분쇄한 분말, 700°C에서 하소한 분말 및 불밀한 분말에 대하여 입도 분석(Mastersizer, Malvern Instruments, Malvern, U.K)을 하여 분말상태를 조사하였다. 소결 시편은 아르키메데스 법을 이용하여 밀도를 측정하였으며, 주사전자현미경(JEOL JSM-6400, 동경, 일본)을 이용하여 파단면의 미세구조를 관찰하였다. 또한 소결시편에 존재하는 결정상은 시편을 분쇄한 다음 XRD 분석을 행하여 조사하였다.

세라믹 테이프는 trichloroethanol과 ethanol의 혼합 용매를 사용한 유기물 테이프 캐스트 조성을 사용하여 제조하였으며, 그 조성은 Table 1과 같다. 건조한 그린 테이프는 1250° 및 1400°C에서 1시간 동안 소성하였으며, 파단면을 주사전자현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 원료 분말 제조 및 분석

변형된 Pechini법을 이용하여 $La_{0.65}Ca_{0.35}CrO_3$ 분말을 제조하는 과정 중 열분해 단계에서 일어나는 현상을 조사하기 위해 250°C에서 charring한 분말을 TG 및 DTA를 이용하여 분석한 결과는 Fig. 1 및 2와 같다. 대략 20%의 중량감소가 열분해 과정에서 일어났으며, 400°, 670° 및 920°C 부근에서 중량 감소가 크게 나타나고 940°C에서 열분해가 종료되었다. 본 연구에서 얻은 TG 곡선은 Pechini법을 사용한 타 연구결과와^{6,7)} 조성과 공정상의 차이로 인한 상이함을 보이고 있다. DTA 분석 결과는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 340°C, 460°C 및 1080°C에서 뚜렷한 발열 및 흡열 피크가 나타나고, 500~580°C 및 650~770°C에서 넓은 흡열 피크가 발견되었다. TG와 DTA 결과를 바탕으로 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 1000°C 및 1100°C에서 채취한 시료들의 X-선 회절 분석을 행한

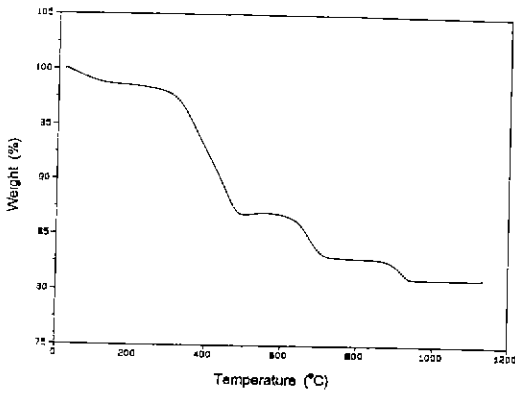


Fig. 1. TG curve for $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{CrO}_3$ prepared using modified Pechini process.

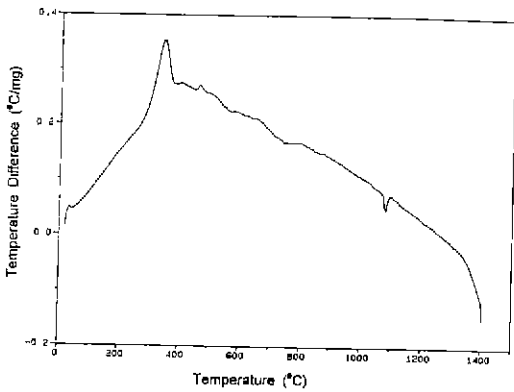


Fig. 2. DTA curve for $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{CrO}_3$ prepared using modified Pechini process.

결과, 800°C와 1100°C에서 얻은 패턴은 700°C 및 1000°C와 동일하였다. 동일한 결정상의 패턴을 보이는 것을 제하고 참고로 1250°C에서 소성한 시편의 결과를 포함하는 X-선 회절패턴은 Fig. 3과 같다. 500°C에 다다랐을 때 전기로에서 꺼낸 시료는 대부분 비정질 또는 유기물 상이나 $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_4$ 에 상응하는 약한 결정패턴이 나타났다. 이 결정상은 600°C에서 얻은 시료에서 아주 뚜렷하게 관찰되며 미확인된 결정패턴이 소수 나타났다.(Fig. 3(b) 참조) 그러나 700°C에서는 $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_4$ 결정상은 모두 소멸되고 $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_3$ 와 CaCrO_4 결정상이 형성되었다. 이 두 결정상은 1100°C 까지도 유지되고 있으나, Fig. 3(e)에서 보는 바와 같이 1250°C에서 소성한 시편에서는 CaCrO_4 결정상이 사라지고 $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_3$ 단일 상만이 관찰되었다.

TG, DTA 및 XRD 결과로부터 유기물 전구체의 열분해 과정을 추적하면 다음과 같다. 300°C와 480°C 사이에서 관찰되는 큰 중량감소는 340°C와 460°C를 전후해서 나

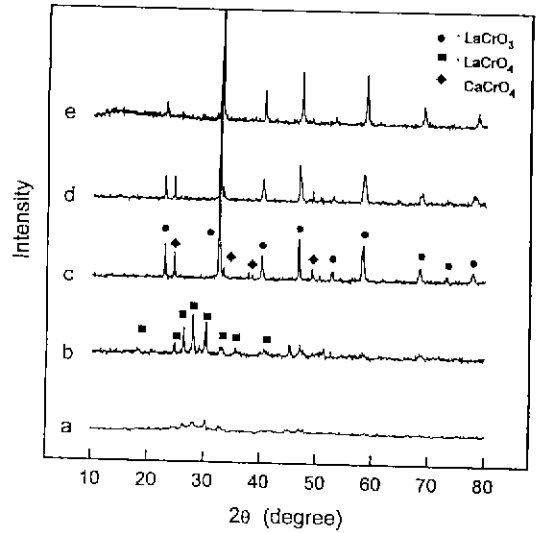


Fig. 3. XRD patterns of the samples heat-treated at various temperatures; (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 700°C, (d) 1000°C, (e) 1250°C.

탄산 발열반응에 기인하는 것으로 ethylene glycol과 citric acid 간의 polyester chain이 소멸되고, 다수의 탄소수소 유기물 골격이 소멸되는 과정으로 판단된다⁶⁾. 여기에서 340°C의 발열반응이 매우 크기 때문에 두 반응에 관계된 중량감소는 구분되지 않고 나타나게 되는 것으로 생각된다. XRD 결과로 미루어 볼 때 500~580°C 구간의 흡열반응은 $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_4$ 결정 생성과 관계 있는 것으로 판단되고, 650~770°C 구간의 흡열반응은 $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_4$ 에서 $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_3$ 와 CaCrO_4 결정상으로의 전이와 관계되는 것으로 판단된다. 1080°C에서 나타나는 뚜렷한 흡열 피크는 본 실험 데이터로 뒷받침되지는 않지만 CaCrO_4 결정상의 소멸과 관련이 있는 것으로 추측된다.

본 연구에서는 2차의 큰 중량감소가 완료되고 $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_3$ 와 CaCrO_4 결정상이 생성된 700°C와 중량감소가 더 이상 일어나지 않는 1000°C의 두 온도를 하소 온도로 선정하였다. 250°C에서 charring 후 막자사발로 가볍게 분쇄한 분말과 700°C에서 하소한 분말 및 하소 후 불밀을 행한 분말들의 입도 분석 결과는 Fig. 4와 같다. Charring 후 분쇄한 분말은 평균입경 46 μm의 큰 입자들로 아직 다량의 유기물을 함유하고 있기 때문에 점성이 큰 것이 특징이다. 따라서 이 단계에서는 분쇄가 용이하지 않고 바람직하지도 않다. 하소한 분말은 평균입경이 24 μm로 charring한 분말에 함유되어 있던 유기물들이 소각되어 입자들의 분리는 일어났으나 비교적 큰 응집체를 형성하고 있다. 따라서 하소분말의 분쇄가 필요하게

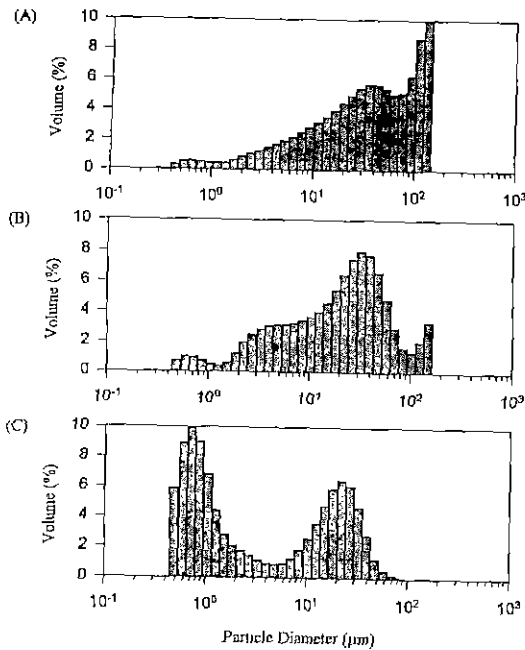


Fig. 4. Particle size distribution of the powders; (a) lightly ground after charring, (b) after calcination, (c) after ball-mill.

되어 불밀을 행하였다. 불밀 후의 분말은 평균입경이 2 μm이나 Fig. 4(c)에서 보는 바와 같이 bimodal 분포를 하고 있어 미세한 분말은 평균입경이 0.8 μm이며 응집된 분말은 평균입경이 20 μm이다. 큰 입자들의 크기가 하소된 분말들의 평균입경과 비슷한 것으로 보아 불밀 과정에서 분쇄가 이루어지지 않은 것들로 판단된다. 그러나 다음에 기술한 소결체의 미세구조 조사 결과에서 보는 바와 같이 소결특성은 매우 좋아 비정상 입성장 등이 없는 균일한 소결체를 얻을 수 있었다.

3.2. 소결특성 및 미세구조

공기 중에서 소성한 시편의 하소온도 및 소성온도에 따른 상대밀도는 Table 2와 같다. 700°C에서 하소한 시편은 1250°C에서 소성하여도 90%의 이론밀도를 보이며 1400°C에서 소성한 경우 94%의 이론밀도를 보이나, 1000°C에서 하소한 시편은 1400°C에서 소성하여도 이론밀도의 80% 밖에는 되지 않았다. 이러한 원인은 열분해 과정에서 생성되는 결정립의 크기가 매우 작으므로 1000°C에서 하소할 경우 입자들이 단단한 응집체를 형성하기 때문인 것으로 판단된다.

700°C에서 하소한 분말을 사용하여 1250°C 및 1400°C에서 소결한 시편의 파단면을 주사전자현미경을 이용하

Table 2. Relative Densities of La_{0.65}Ca_{0.35}CrO₃ Calcined and Sintered at Various Temperatures (T.D = 5.79 g/cm³)

Sample types	Calcination temp.(°C)	Sintering temp.(°C)	Relative density (%)
Disc	700	1250	90
		1400	94
Tape	700	1250	67
		1400	80



Fig. 5. SEM micrographs of fractured surface of samples calcined at 700°C and sintered at; (a) 1250°C, (b) 1400°C.

여 관찰한 결과는 Fig. 5와 같다. 1400°C에서 소성한 시편의 입자가 1200°C의 것에 비해 약간 성장하였으나, 2 μm이내의 균일한 분포를 보이고 있다. 이런 미세하고

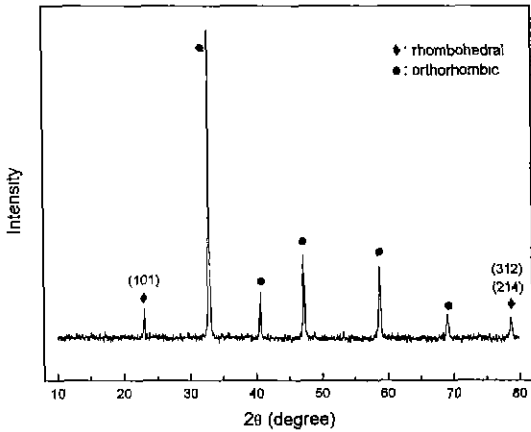


Fig. 6. XRD pattern of the specimen sintered at 1400°C.

균일한 입자분포는 연료전지의 연결부가 각 셀의 무게를 지탱하는 역할을 담당하는 점을 고려할 때 매우 중요한 결과로 생각된다. X-선 회절분석 결과에서(Fig. 3 참조) $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_3$ 단일 상만이 검출된 것은 Fig. 5의 전자현미경 사진에서도 이차상으로 예상할 수 있는 부분이 보이지 않는 것으로 확인되고 있다.

칼슘을 첨가한 란탄크로마이트의 소결기구는 본 실험에서도 확인된 바와 같이 소성과정 중에 생성되는 CaCrO_4 상이 액상을 형성하여(CaCrO_4 는 1030~1230°C에서 용융됨⁴⁾) 액상소결이 진행되고 1250°C 이상의 고온에서 $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_3$ 상에 용해되어 단일 상을 이루는 것으로 설명할 수 있다^{3,4,8)}. CaCrO_4 상은 Fig. 3의 XRD 패턴에서 관찰된 것처럼 1100°C까지는 $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_3$ 상에 용해되지 않음을 확인 할 수 있다. 따라서 $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_3$ 단일 상 얻으려면 최소한 1200°C 이상의 온도에서 소결해야 할 것으로 판단된다.

본 실험에서 제조한 소결시편에 존재하는 결정상은 $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_3$ 뿐이지만, Fig. 6의 1400°C에서 소성한 시편의 X-선 회절패턴에 보이는 바와 같이 상온에서 안정한 사방정(orthorhombic)⁹⁾과 271°C 이상에서 안정한 능방정(rhombohedral)¹⁰⁾의 혼합 상이다. $2\theta=23^\circ$ 의 피크는 능방정의 (101)면, 78° 의 피크는 (312)와 (214)면에 의해 회절된 피크로 칼슘이 고용되어 있기 때문에 다소 이동되어 나타난 것으로 생각된다.

본 연구에서 준비한 분말의 테이프 캐스팅에 적절한 tetrachloroethanol과 ethyl alcohol의 혼합 용매를 사용한 유기물 조성을 결정하였으며, 이를 이용하여 제조한 테이프를 1250° 및 1400°C에서 1시간 동안 소성하여 소결체를 얻었다. Fig. 7에 소결 테이프의 파단면을 주사

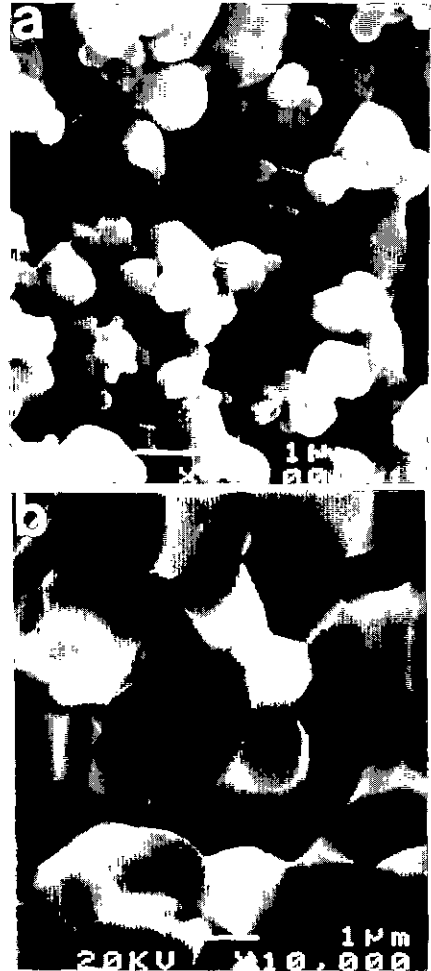


Fig. 7. SEM micrographs of fractured surface of ceramic tapes sintered at; (a) 1250°C, (b) 1400°C.

전자현미경으로 관찰한 결과를 제시하였다. 1250°C에서 소결한 테이프의 입자크기는 1400°C에서 얻은 것의 절반 정도이며 비교적 많은 기공이 관찰되나, 1400°C에서 소결한 테이프는 치밀하고 균일한 입자분포를 보이고 있다.

4. 결 론

변형된 Pechini 방법을 이용하여 미세한 $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{CrO}_3$ 분말을 제조하고 1250°C 및 1400°C에서 공기 중 소성하여 치밀한 소결체를 얻었다. 유기물 전구체를 열분해 하는 과정에서 가장 먼저 생성되는 결정상은 $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_4$ 이며, 700°C 이상의 온도에서 $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_4$ 는 소멸하고

La(Ca)CrO₃와 CaCrO₄ 상이 형성되었다. 이 두 결정상은 1100°C 까지도 유지되며, 1250°C에서 소성한 시편에서는 La(Ca)CrO₃ 상만이 나타났다. 그러나 본 실험조건에서 얻은 La(Ca)CrO₃ 상에는 271°C 이상에서 안정한 중간 상인 능방정이 혼재하고 있었다.

700°C에서 하소하고 불밀을 행한 분말은 bimodal 입도 분포를 가지고 평균입경은 2 μm이며, 일축 가압성형한 후 1400°C에서 소성한 시편은 94%의 상대밀도와 평균 입자크기가 2 μm 정도의 균일한 미세구조를 보이고 있다. 또한 이 분말을 본 연구에서 개발한 유기물 조성식을 이용하여 테이프 캐스팅하고 1400°C에서 소성하여 균일하고 치밀한 미세구조를 가진 세라믹 테이프를 제조할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1995)에 의해 이루어졌음.

REFERENCES

1. M. R. Morelli and R. J. Brook, "Electrical Conductivity of LaCrO₃ Sintered at Low Temperature (<1400°C)," pp. 1263-66 in Proc. 3rd Int. Symp. Solid Oxide Fuel Cells, ed. by S. C. Singhal and H. Iwahara, Electrochemical Soc., Pennington, NJ, 1993.
2. N. Sakai, T. Kawada, H. Yokogawa, M. Dokiya, and T. Iwata, "Sinterability and Electrical Conductivity of Calcium-doped Lanthanum Chromites," *J. Mater. Sci.*, **25**, 4531-4534 (1990).
3. L. A. Chick, T. R. Armstrong, D. E. McCready, G. W. Coffey, G. D. Maupin and J. L. Bates, "Low-Temperature Sintering and Phase Changes in Chromite Interconnect Materials," see Ref. 1, pp 374-84.
4. H. Yokogawa, N. Sakai, T. Kawada and M. Dokiya, "Chemical Thermodynamic Considerations in Sintering of LaCrO₃-Based Perovskites," *J. Electrochem. Soc.*, **138**(4), 1018-1027 (1991).
5. P. Lessing, "Mixed-Cation Oxide Powders via Polymeric Precursors," *Am. Ceram. Bull.*, **68**(5), 1002-1007 (1989).
6. S. G. Cho, P. F. Johnson and R. A. Condrate Sr., "Thermal Decomposition of (Sr,Ti) Organic Precursors during the Pechini Process," *J. Mater. Sci.*, **25**, 4738-4874 (1990)
7. K. D. Budd and D. A. Payne, "Preparation of Strontium Titanate Ceramics and Internal Boundary Capacitors by the Pechini Method," pp. 239-44 in Better Ceramic through Chemistry I, ed. by C. J. Brinker, D. E. Clark and D. R. Ulrich, MRS Symp Proc. vol. 32, 1984.
8. N. Sakai, T. Kawada, H. Yokogawa, M. Dokiya, and I. Kojima, "Liquid-Phase-Assisted Sintering of Calcium-Doped Lanthanum Chromites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(3), 609-616 (1993).
9. H. H. Wunstenberg, "Lanthanum Chromium Oxide," JCPDS No. 33-701, 1981.
10. H. H. Wunstenberg, "Lanthanum Chromium Oxide," JCPDS No. 33-702, 1981.