Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 34, No. 10 pp.1003~1008, 1997.

Glycine-Nitrate Process를 이용하여 산화물 출발물질로부터 $(La,Sr)MnO_3$ 분말의 제조

김재동 · 문지웅 · 김구대* · 김창은
연세대학교 세라믹공학과
*한국과학기술연구원 세라믹공정센터
(1997년 6월 16일 접수)

Preparation of $(La,Sr)MnO_3$ Powder by Glycine-Nitrate Process Using Oxide as Starting Materials

J.D. Kim, J.W. Moon, G.D. Kim* and C.E. Kim
Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.
*Ceramic Processing Center, KIST
(Received June 16, 1997)

요 약

Modified-GNP(Modified-Glycine Nitrate Process)를 이용하여 고체산화물 연료전지의 공기극재료인$(La,Sr)MnO_3$ 분말을 합성하였다. 출발물질로 대기 중에서 안정한 산화물과 카보네이트를 이용하고, 질산을 산화물과 카보네이트를 녹이는 용매로서 뿐만 아니라, 자발연소반응의 산화제로 이용하여 분말을 합성하였다. 자발연소반응이 발생하는데 적절한 글리신의 양을 확인하기 위하여, 글리신/양이온 비를 0.5, 1, 2, 3, 4로 변화시켜 분말을 합성하였다. ICP(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer)의 분석으로 의도한 조성과 합성된 공기극 분말의 조성이 거의 일치하였음을 확인하였다. 조성비가 2인 경우 전구체분말에서 페로브스카이트상이 나타나고, 비표면적이 19 m^2/g에 이르렀다 전구체를 850℃에서 하소한 후, 조성비가 0.5, 1인 경우를 제외한 분말은 단상의 페로브스카이트상을 나타내었다.

ABSTRACT

The $(La,Sr)MnO_3$ powder used as air-electrode material of Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) was synthesized by Modified-GNP(Modified-Glycine Nitrate Process). The powders were prepared using oxide and carbonate stable in atmosphere and nitric acid was used as a solvent of starting material as well as an oxidant for combustion. The $(La,Sr)MnO_3$ powders were synthesized with 0.5, 1, 2, 3, 4 of glycine/cation molar ratio. The ICP (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer) result represented compositional equality between synthesized and desired powders. In case of 2 molar ratio, the as-synthesized powder showed perovskite phase and specific surface area were 19 m^2/g. After calcination of 850℃, the calcined powder except 0.5, 1 molar ratio of glycine to cation showed perovskite phase.

Key words : Modified-GNP, Glycine, $(La,Sr)MnO_3$, Perovskite

1. 서 론

에너지 효율이 높고, 차세대 청정전원으로 기대를 모으고 있는 SOFC(Solid Oxide Fuel Cell)는 GR(green round)과 폐열 사용을 의무화하는 EC(European Communities)의 규정에 따라 개발이 가속화되고 있다. 이 발전방식은 화학에너지를 직접적으로 교환하여, 에너지 효율이 45%에서 60%에 이르고 부산물인 고온 폐열을 이용할 경우 전체에너지 효율이 90%에 달할 것으로 예측된다.[1,2]

SOFC는 공기극(Air-electrode), 전해질(Electrolyte), 연료극(Fuel-electrode), Interconnect의 네부분으로 분류된다. 전해질로는 산소이온전도성이 우수한 8Y-ZrO_2, 연료극으로는 Ni-ZrO_2 cermet, interconnect는 $LaCrO_3$

와 superalloy를 사용하고, 공기극 물질로는 SOFC 작동 온도인 1000℃에서 상이 안정하고, 전해질과 비슷한 열팽창계수를 가지며 높은 전기전도성과 8Y-ZrO_2와의 계면에서 안정성을 가지는 (La,Sr)MnO_3를 광범위하게 사용하고 있다.[3,4]

SOFC 단위전지의 형태는 여러 가지가 있으나, 평판형이 원통형에 비하여 단위면적당 효율이 높아 평판형에 대한 연구가 많이 진행중이다. 평판형의 단위전지를 제조할 때 공기극은 Tape-Casting, Screen Printing등의 공정이 적용되고, 이같은 공정은 공기극 분말의 상당한 양을 필요하게 된다. GNP나 페치니법을 이용하여 캐스팅의 배치(batch)에 상응하는 분말의 양을 쉽게 합성할 수 있고 L.A. Chick에 의하면 합성한 분말의 조성적 균일성은 GNP가 페치니법보다 우수한 것으로 보고되고 있다.[5,6]

일반적으로, GNP로 분말을 합성할 때 양이온의 공급원으로 물에 쉽게 용해되는 나이트레이트염을 사용한다. 그러나 나이트레이트염이 대기중에서 수화되는 성질 때문에 의도하고자 하는 조성의 분말을 얻는 것은 힘든 일이고, 정확한 순도가 알려져있는 고가의 나이트레이트를 사용하여 테이프캐스팅의 배치 이상의 분말을 합성하는 것은 현실적으로 불가능하다.

본 연구에서는 균일한 조성을 가지고, 탄소함유량이 낮은 분말을 합성할 수 있는 GNP를 채택하였다. (La,Sr)MnO_3 공기극 분말의 합성시 망간-나이트레이트는 쉽게 수화되는 성질을 가지고, 실내온도가 높을 때는 액상으로 변화하여 적절한 무게를 측정하기 어렵다. 이 결과 망간이 적은 조성의 분말을 합성하여 La_2O_3이 석출되거나 전해질과 계면 반응하여 $La_2Zr_2O_7$상을 발생시키기 쉽고, 특히 La_2O_3, $La_2Zr_2O_7$은 전기전도성이 낮고, 산소환원반응의 활성 점에서 산소이온의 교환에 대한 장벽으로 작용하여 연료전지의 성능을 저하시킨다.[7] 또한 높은 순도의 란타늄-나이트레이트는 고가이어서 테이프캐스팅 배치 이상의 분말을 합성하는 양이온의 공급원으로 적합하지 않다. 그래서 양이온의 공급원으로 La_2O_3, MnO_2, $SrCO_3$을 선택하였다.

GNP는 연료인 글리신과 산화제인 나이트레이트기에 의하여 자발연소를 일으킨다.[8] 본 실험에서는 질산을 채택하여, 양이온 공급원인 La_2O_3, MnO_2, $SrCO_3$을 녹이는 용매로서의 역할뿐만 아니라, 자발연소를 일으키는 산화제의 공급원으로 이용하였다. 기존의 GNP의 용액조건은 약산성조건이나 본 실험에서 제조한 용액은 용매인 질산으로 인하여 강산성의 조건이 된다. 이같은 조건하에서 자발연소반응에 적절한 글리신의 양을 확인하기 위하여 글리신의 양을 조절하여 첨가하였다. 글리신/양이온의 몰비에 따라 제조된 분말의 특성을 평가하였고, 이를 바탕으로 의도한 조성과 일치하고 테이프캐스팅 배치에 적합한 분말합성법을 확립하였다.

2. 실험방법

공기극 분말을 아래에 기술된 방법에 의해 합성하였다. Fig. 1은 분말을 합성하는 공정도이다. 양이온 공급원인 La_2O_3(Aldrich Chemicals, 99.9%), MnO_2(Aldrich Chemical, 99%), $SrCO_3$(High Purity Chemicals, 99.9%)를 용해시키기 위한 용매로 질산(Matsunoen Chemical, 60%)을 사용하였고, MnO_2는 질산에 용해되지 않기 때문에 과산화수소(Junsei Chemicals, 35.5%)를 첨가하여 MnO_2를 녹였다. 양이온이 용해되어 있는 투명한 강산성 용액에 글리신/양이온 의 몰비를 0.5, 1, 2, 3, 4 로 변화시켜 글리신(Junsei Chemicals, 99%)을 첨가하였다. 분말을 합성하는 반응장치를 Hot Plate에 올려놓고, 반응장치를 예열하였다. 앞서 제조한 용액이 반응장치에 투입되고 물의 증발과 자발연소반응을 거쳐 분말을 합성하였다. 출발물질로 산화물과 카보네이트를 이용하여 정확한 조성의 분말이 합성되었는지를 확인하기 위하여, 제조한 용액과 합성된 분말 조성을 ICP(VG Elemental PQ II Plus)로 분석하였다. 합성한 전구체와 열처리한 분말의 결정성을 Cukα를 이용한 XRD(Philips PW1877)으로 분석하였으며, 전구체와 열처리한 분말의 비표면적은 N_2

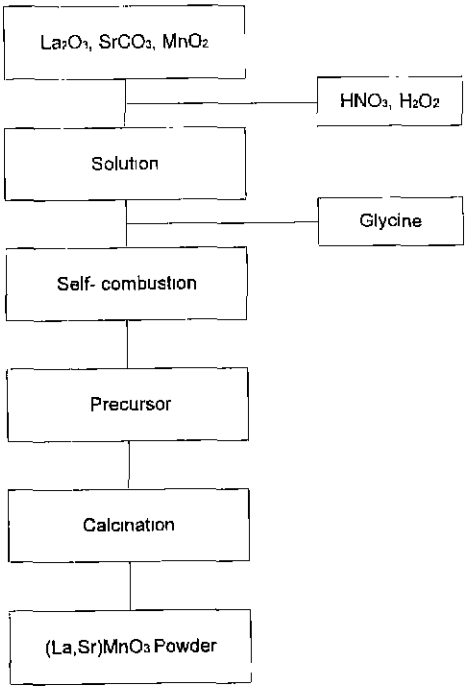

Fig. 1. Powder synthesis flow chart

흡착을 이용한 BET(multi-point Brunauer-Emmett-Teller, Quantachrom Autosorb1)방법으로 측정하였으며, 전구체의 밀도를 Helium Pycnometer(Micromeritics Accupyc 1330)로 측정하였으며, 전구체 분말의 형상과 응집정도, 크기를 관찰하기위하여 SEM(scanning electron microscopy, Hitachi S-4200)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서는 금속 염의 수화로 인한 조성적 편차를 극복하고, 테이프케스팅 매치의 분말을 합성하기 위하여, 산화물과 카보네이트를 출발물질로 도입하고, 질산과 과산화수소수를 출발물질의 용매로 사용하였다. 질산이외의 황산이나 염산을 사용할 경우 산화물과 카보네이트를 용해시킬 수 있으나 Cl^-, SO_4^{2-} 이온이 열처리 후에도 잔류하여 소결에 영향을 미칠 뿐만 아니라, 결정적으로 산화제 역할을 수행하지 못하여 자발연소반응이 발생하지 못한다.

Table 1은 의도한 조성과 Modified-GNP로 제조된 용액과 분말의 조성을 비교한 것이다. $(La,Sr)MnO_3$의 용액과 분말의 조성을 분석하기 위하여 ICP를 이용하였다. 표1에 표기되어 있는 solution은 La_2O_3, MnO_2, $SrCO_3$를 질산과 과산화수소에 용해시켜 얻은 투명한 용액의 각 이온의 조성비이다. 또한 표1의 powder은 $(La,Sr)MnO_3$ 분말을 염산으로 용해시키고, 이 용액을 증발·회석시켜 ICP로 측정한 결과이다. 일반적으로 망간-나이트레이트의 수화반응이 심하여 정확한 조성의 분말을 얻기 힘드나, 출발물질로 산화물과 카보네이트를 사용한 Modified-GNP에 의해서 의도한 양극의 조성과 거의 일치하는 분말을 얻을 수 있었다. 약간의 오차는 표준편차의 범위에 포함된다.

Modified-GNP로 분말의 합성조건을 확립하기 위하여 글리신의 첨가량을 글리신/양이온 비로 조절하여 분말을 합성하였다. Table 2는 글리신/양이온 비에 따른 자발연소 반응성을 나타낸 것이다. 글리신/양이온 비가 0.5, 1인 경우 연료의 역할을 하는 글리신의 양이 적어 자발연소반응이 격렬하게 발생하지 못하였다. 그리고 이 비가 2, 3인 경우 자발연소반응이 증대하여 격렬한 반응이 발생하였으나, 비가 4이상이 되면 연료의 역할을 하는 글리신이 과잉이 되어 불완전연소가 발생한다.

Table 1. Composition of $(La,Sr)MnO_3$ Solution and Powder.

	La	Sr	Mn
Desired composition	0.74	0.186	1
Solution	0.75	0.186	1
Powder	0.73	0.190	1

Table 2. Reactivity of Self-Combustion with Glycine/Cation Molar Ratios.

Glycine/cation molar ratio	Reactivity
0.5	weak
1.0	weak
2.0	very intensive
3.0	intensive
4.0	weak

GNP에 의한 자발연소반응은 연료의 역할을 하는 글리신과 산화제인 나이트레이트기의 비가 반응정도를 좌우하는 중요한 요인이고 분말합성시 N_2, CO_2, H_2O같은 기체가 발생한다.[8] L.A. Chick은 나이트레이트염을 이용하여 $(La,Sr)CrO_3$ 분말을 제조할 때 글리신과 나이트레이트기의 비가 0.552에서 연소반응으로 인한 온도가 최고점인 1450℃에 도달된다고 하였다.[6] 본 연구에서 제조한 용액은 강산성이지만 L.A. Chick의 결과와 비슷하게 비가 2인 조성이 글리신/나이트레이트기의 비가 약 0.6 정도여서, 가장 격렬한 자발연소반응이 발생하였다고 생각된다. 그리고 0.5, 1, 4인 조성은 글리신/나이트레이트기의 비가 약 0.17, 0.34, 1.36 이기 때문에 자발연소반응이 저조하였다.

Fig. 2은 글리신/양이온 비에 따라 생성된 전구체 분말의 XRD 결과이다. Table 2에서 제시된 자발연소반응

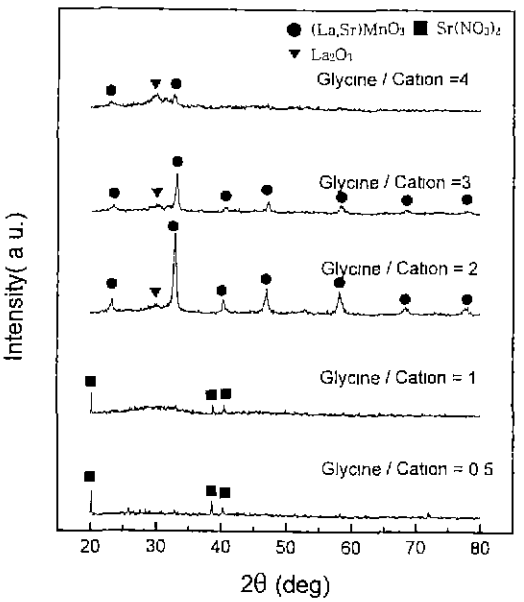

Fig. 2. XRD patterns of the as-synthesized $(La,Sr)MnO_3$ powders with glycine/cation molar ratios.

의 결과에 상응하는 피크가 검출되었다. 글리신/양이온 비가 0.5와 1인 경우 연소반응이 격렬하지 못하여 약간의 결정성의 피크를 나타내지만, 이 피크는 페로브스카이트 피크가 아닌 $Sr(NO_3)_2$ 피크 이다. 연소반응에 필요한 충반한 산화제는 있으나, 연료가 부족하여 반응온도가 낮아지고, 질산에서 공급된 나이트레이트기와 Sr이 반응하여, $Sr(NO_3)_2$이 우선적으로 생성됨을 알 수 있다. 그러나 이 비가 2또는 3인 경우, 연료인 글리신과 산화제인 나이트레이트기의 비가 적절하여 전구체 분말이 페로브스카이트결정을 나타내었으나, XRD에서 미량의 La_2O_3의 피크가 검출되었다. 이것은 분말합성장치를 Hot plate위에 올려놓아 반응시켜 열 전달이 균일하게 일어나지 않고, 결과적으로 자발연소반응이 전체적으로 균일하지 않아 일부의 La_2O_3결정이 생성되었다고 생각된다. 비가 4일 경우 연료가 과잉이 되어 불완전연소가 발생하고 약간의 결정성을 나타내고, 결정성 피크는 페로브스카이트와 La_2O_3 이었다.

Fig. 3은 글리신/양이온 비에 따라 생성된 전구체 분말의 비표면적 결과이다. 글리신/양이온의 비가 0.5 에서 2로 증가함에 따라 비표면적이 상당히 커지는 것을 알 수 있다. 비가 2인 경우 비표면적 값이 19 m^2/g에 이르렀고, 비가 3인 경우 17 m^2/g로 감소하였다. 즉 Table 2에 나타난 자발연소반응의 정도에 비례하여 비표면적이 증가하고 페로브스카이트 상의 생성하였다. 비가 4인 경우 오히려 비표면적이 증가하였는데 불완전 연소되어 생성된 미

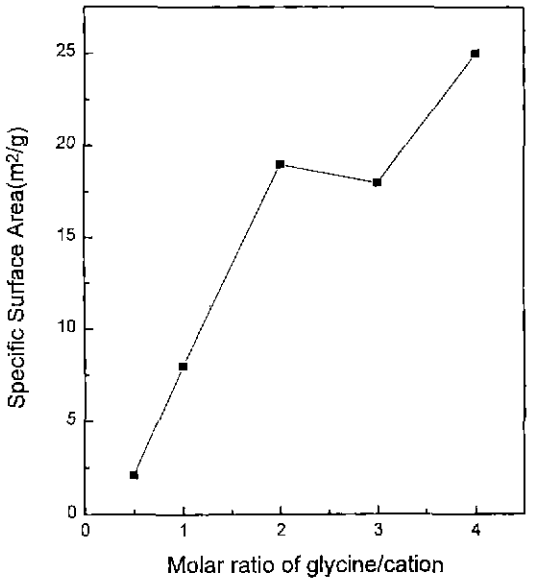

Fig. 3. Specific surface area of the as-synthesized (La, Sr)MnO_3 powders with glycine/cation molar ratios.

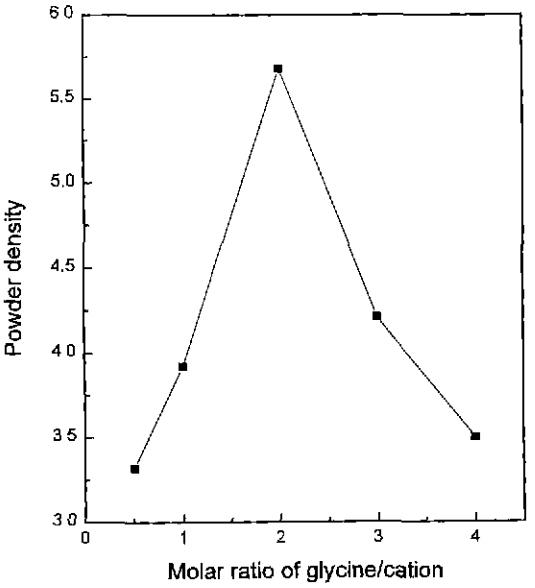

Fig. 4. Powder densities of the as-synthesized (La,Sr) MnO_3 powders with glycine/cation molar ratios.

세한 잔류카본으로 인한 비표면적의 증가라 생각된다.

Fig. 4는 전구체 분말의 Helium Pycnometer에 의한 밀도의 값이다. 전구체 분말을 850℃로 하소하여 단일상의 페로브스카이트 결정으로 되었을 때 분말밀도값은 약 6.2 정도이다. 분말밀도는 조성비가 2인 경우를 정점으로 최고도에 다다르고, 다시 감소하는 모양을 나타낸다. 비가 0.5, 1, 4인 경우 자발 연소하여 생성된 비정질과 일부 결정질의 혼합물로 분말 밀도가 3 정도에 도달한다. 비가 2인 경우 자발연소 반응이 격렬하여 페로브스카이트상이 생성되고, 밀도가 5.78로 실제 밀도에 접근하나, 분말합성시 연소반응이 불완전하게 발생하여 잔류하는 카본으로 인한 밀도의 감소로 생각된다. 비가 3인 경우 페로브스카이트상이 합성되었으나, 비가 2인 경우에 비하여 잔류카본이 많이 존재하여 분말 밀도 값이 4.21로 낮아 졌고, 분말밀도의 감소는 산화제에 비하여 글리신이 과잉으로 존재하여 산화제로서 공기중의 산소가 필요하게 되고, 이에따라 반응온도가 감소하여 잔류카본이 증가한 것이다.

Fig. 5는 전구체 분말의 SEM 사진 결과이다. 글리신/양이온 의 비가 1인 경우 다른 세 분말에 비하여 분말이 상당히 크다는 것을 알 수 있다. 또한 모든 조성비에서 일반적인 GNP처럼 분말의 응집이 많이 일어난 것을 알 수 있다. 조성비가 2인 경우 응집체의 크기가 최대 200 nm이 될 정도로 작아, 조성비가 3인 경우보다 비표면적이 크게 나타났다.

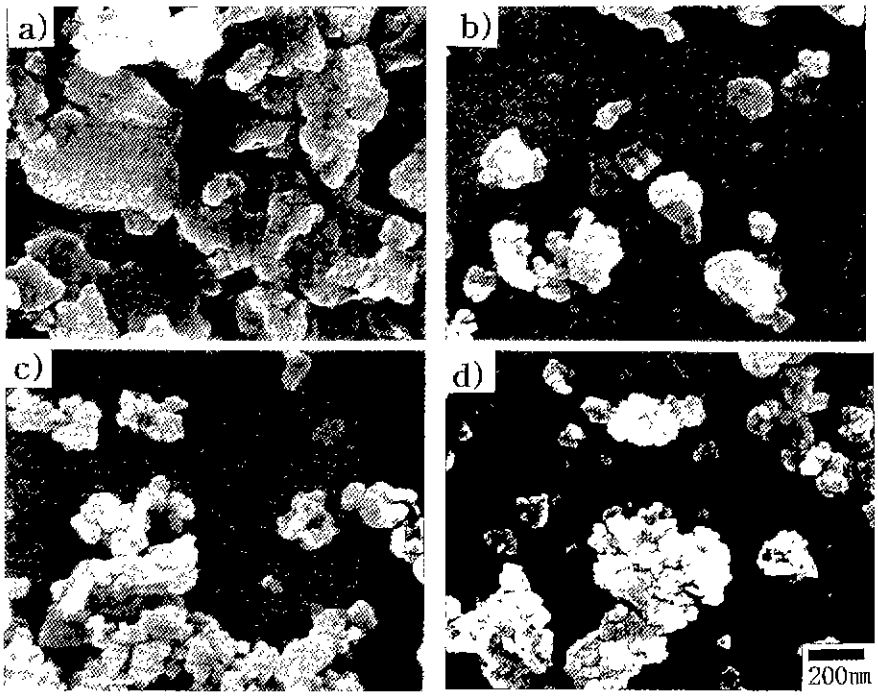

Fig. 5. SEM photographsof the as-synthesized (La,Sr)MnO_3 powders with glycine/cation molar ratio. (a) glycine/cation=1, (b) glycine/cation=2, (c) glycine/cation=3 and (d) glycine/cation=4.

Fig. 6는 전구체 분말에서 잔류하는 카본을 제거시키기 위하여 850℃에서 1시간 유지시켜 하소한 후의 XRD 결과이다. 조성비가 2, 3, 4 인 경우 모두 단일상의 페로브스카이트상으로 전이하였다. 조성비가 1인 경우 페로브스카이트의 주 피크인 32°부근에서 β-Sr_2MnO_4로 추정되는 Sr-Mn계 산화물의 피크가 관찰되었다. 단일상의 (La,Sr)MnO_3는 분말이 검은 색을 나타내나, 조성비가 0.5 인 경우 850℃에서 1시간 하소한 분말이라도 완전한 검은 색이 아닌 잔류 카본으로 인한 색을 나타내고, 다른 조성비에 비하여 XRD의 세기가 상대적으로 작음을 알 수 있다. 그래서 조성비가 0.5, 1인 분말을 900℃와 1000℃에서 5시간 하소한 후의 XRD를 분석하였다. 조성비가 0.5인 분말에서도 조성비가 1인 경우처럼 32°의 주피크 부근에 피크가 관찰되었고 조성비가 1인 경우에서도 이 피크가 사라지지않았다. Sr-Mn계 산화물의 피크가 관찰되는 것은 $Sr(NO_3)_2$의 생성과 관련이 있다고 생각된다. 조성비가 0.5, 1인 경우 약한 자발연소반응이 일어나고, $Sr(NO_3)_2$ 피크가 우선적으로 생성된다. 그 결과 전구체 분말에서 Sr 양이온의 농도가 높은 부분이 존재하고, 하소후에 Sr-Mn계 산화물가 생성되는 것으로 생각된다. 전구체의 양이온 분포가 하소후의 결정상에 영향을 미치므로, Modified-GNP에 의하여 공기극 분말을 제조할 때 글리신/양이온의 비가 적어도 1이상이 되어야 함을 알 수 있다. Fig. 7은 850℃에서 하소한 분말의 비표면적 결과이다. Fig. 3의 합성분말의 비표면적 값과 마찬가지로 조성비가 0.5에서 2로 될수

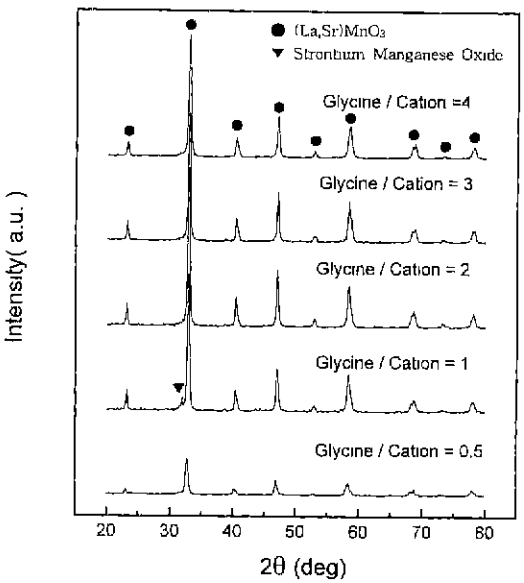

Fig. 6. XRD patterns of the calcined (La,Sr)MnO_3 powders with glycine/cation molar ratios.

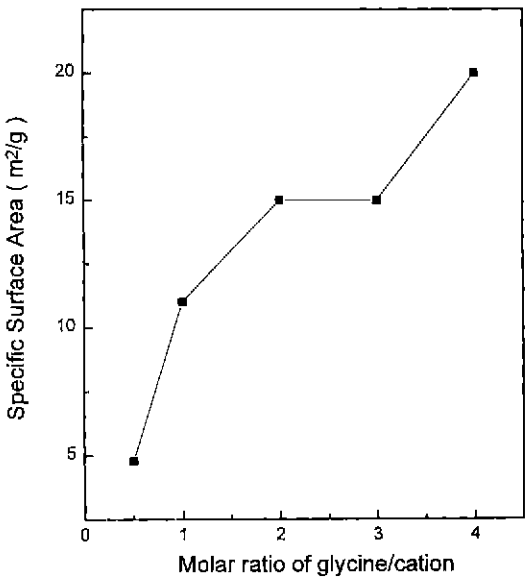

Fig. 7. Specific surface area of the calcined (La,Sr) MnO_3 powders with glycine/cation molar ratios.

록 비표면적이 증가하는 유사한 결과를 얻을 수 있었다. 850℃에서 하소하여 잔류카본을 모두 제거시킨 후 조성비가 2인 경우 15 m^2/g의 비표면적을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

고체산화물 연료전지의 공기극 분말을 정확한 조성을 가지고, 테이프캐스팅의 배치의 분말을 합성하기 위하여 Modified-GNP로 분말을 합성하였다. 대기 중에서 안정한 La_2O_3, MnO_2, $SrCO_3$를 출발물질로 사용하고, 용매와 산화제의 역할을 동시에 수행하는 질산과 과산화수소에 출발물질을 용해시켜 투명한 용액을 제조하였다. Modified-GNP에의하여 합성한 분말의 ICP분석결과 의도한 양극분말의 조성과 거의 일치하는 것을 확인할 수 있었다. 글리신이 적은 조성비 0.5, 1의 전구체는 자발연소반응이 약하여 비정질과 $Sr(NO_3)_2$ 피크의 혼합물이 발생하였고, 조성비가 4인 경우, 글리신이 과량으로 존재하여 불완전연소가 발생하고 전구제는 비정질과 La_2O_3, 페로브스카이트결정을 나타내었다. 조성비가 2인 경우 가장 격렬한 자발연소반응을 일으켜 전구체 분말이 페로브스카이트 결정과 La_2O_3 결정을 나타내었고, 비표면적은 19 m^2/g에 이르렀다. 조성비가 2, 3, 4의 전구체를 850℃에서 하소한 후, 모두 단일상의 페로브스카이트상으로 전이하였다. 그러나 조성비가 0.5, 1인 경우, 전구체에서 양이온의 균일하지 않은 분포 때문에 전구체를 900℃ 또는 1000℃까지 하소하여도 Sr-Mn계 산화물의 상이 존재하였다. 그러므로 Modified-GNP로 공기극 분말을 합성시, 글리신/양이온의 비가 적어도 1이상은 되어야한다.

참고문헌

1. N. Q. Minh and Takehiko Takahashi, "Science and Technology of Ceramic Fuel Cell," Elsevier Science B.V., pp1,(1995).
2. N. Q. Minh *et al.*, GRI Report, GRI-89/0267, (1989).
3. N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cell," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(3), pp563-88, (1993).
4. A Hammouche, E. Siebert and A. Hammou, "Crystallographic, Thermal and Electrochemical Properties of the System Lai-xSrx for High Temperature Solid Electrolyte Fuel Cell," *Mater. Res. Bull.*, **24**, pp367-80, (1989).
5. M. P. Pechini, US Patent, "Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor," 3. 330, 697, (1967).
6. L. A. Chick, L. R. Pederson and G.D. Maupin, "Glycine-Nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders," *Materials Letters*, **10**, pp6-12. (1990).
7. J. A. M. van Roosmalen and E. P. H Cordfunke, "Chemical Reactivity and Interdiffusion of (La, Sr) MnO_3 and $(Zr,Y)O_2$," *Solid State Ionics*, **52**, pp303-12, (1992).
8. J. Lambert Bates, L. A Chick and W. J. Weber, "Synthesis, air sintering and properties of lanthanum and yttrium chromites and manganites," *Solid State Ionics*, **52**, pp235-42, (1992).