

크롬부족 (란탄,칼슘)크로마이트의 열분해과정 및 소결특성

이상기 · 조성걸

경상대학교 공과대학 전자재료공학과, 첨단소재연구소
(1997년 8월 22일 접수)

Thermal Decomposition and Sintering Characteristics of Cr-Deficient (La,Ca)CrO₃

Sang Ki Lee and Sung Gurl Cho

Dept. of Electronic Materials Eng. and Advanced Materials Research Institute,
Gyeongsang National University
(Received August 22, 1997)

요 약

변형된 Pechini 방법을 이용하여 미세한 La_{0.8}Ca_{0.2}Cr_{0.98}O₃ 분말을 제조하고, 열분해과정에서 생성되는 결정상을 조사하였다. 유기물 전구체를 열분해 하는 과정에서 먼저 La(Ca)CrO₄ 결정상이 생성되었고, 800°C 이상의 온도에서 La(Ca)CrO₄는 소멸하고 La(Ca)CrO₃와 CaCrO₄ 상이 형성되었으며 1100°C 까지도 유지되었다. 그러나 1250°C에서 소성한 시편에서는 중간상인 능방정과 상온 안정상인 사방정이 공존하는 La(Ca)CrO₃ 상만이 검출되었다. 1400°C에서 소성한 시편은 98%의 상대밀도를 가지며 평균 입자크기가 3-4 μm 정도의 다소 넓은 입자분포를 보이고 있다. 1250°C 이상의 온도에서 나타나는 치밀화와 입성장은 Ca₃(CrO₄)₂ 상의 용융에 의한 액상소결에 기인하는 것으로 추측된다.

ABSTRACT

La_{0.8}Ca_{0.2}Cr_{0.98}O₃ powder was prepared using the modified Pechini process. Various crystalline phases formed during thermal decomposition were investigated. La(Ca)CrO₄ phase, first formed from the precursor, was transformed to La(Ca)CrO₃ and CaCrO₄ above 800°C, which remained up to 1100°C. However, only La(Ca)CrO₃ phase consisting of orthorhombic and intermediate rhombohedral polymorphs was observed after sintering at 1250°C. The specimens sintered at 1400°C exhibited 98% of relative density and rather wide grain size distribution with average grain size of 3-4 μm. Densification and grain growth of the specimens observed above 1250°C were presumably attributed to liquid phase sintering resulted from melting of Ca₃(CrO₄)₂ phase.

Key words : SOFC, Lanthanum calcium chromite, Crystalline phase, Thermal decomposition

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 화

학적 안정성과 전자전도도를 가져야하며 기밀성을 필요로 하기 때문에 소결성이 좋아야 한다. 유망한 연결부의 재료로서 고용점 재료이며 전기전도도가 큰 란탄크로마이트계 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 않다.¹⁾ 그러나 최근에 칼슘을 첨가하거나 칼슘과 코발트를 동시에 첨가한 란탄크로마이트의 경우 1600°C 이하의 온도에서도 치밀한 소결체를 얻을 수 있으며^{2,3)} 칼슘만

을 첨가한 경우 화학양론적인 조성에서는 칼슘의 함량이 30 몰% 이상일 때, 크롬-부족인 조성에서는 칼슘 함량에 관계없이 치밀화가 이루어진다고 보고되었다.⁴⁾ 그러나 크롬-부족 조성의 경우에는 칼슘의 함량이 15 몰% 이상일 때 소결시편 중에 La_2O_3 대신 CaO 가 석출하여 공기 중 수분에 의한 시편의 와해를 막을 수 있다.⁵⁾

본 실험에서는 변형된 Pechini 공정을⁶⁾ 이용하여 칼슘의 함량이 15% 이상인 크롬-부족 조성을 갖는 분말을 준비하여 소결특성과 미세구조를 조사하였다. 또한 Pechini 공정 중에 유기물 전구체의 열분해과정을 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 선정된 시편의 화학조성은 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Cr}_{0.98}\text{O}_3$ 이며, Aldrich사의 99.9% La_2O_3 , 99+% CaCO_3 , 99% $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 99+% ethyl alcohol, 99.5+% citric acid 및 질산과 탈이온수를 사용하였다. 분말제조 공정은 다음과 같다. 먼저 citric acid와 ethylene glycol을 1:1 몰 비로 증류수와 함께 혼합하여 수지상 형성물질을 준비하였다. 다음 금속염을 정해진 조성에 따라 칭량한 후 질산과 물을 가하고 저온에서 혼합하며 가열하여 용해 시켰다. 금속염을 완전히 용해시킨 용액과 앞서 준비한 수지상 형성물질을 혼합한 다음 65°C~70°C 온도를 유지하면서 교반하여 유기물질 등을 증발시킨 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 900°C에서 3시간 하소한 다음, 플라스틱 병에 넣어 메칠알코올과 지르코니아 불을 사용하여 24시간 불밀을 행하였다. 하소한 분말은 막자사발을 이용하여 PVA 바인더를 혼합한 다음, 170 MPa의 압력을 가하여 디스크 형태로 성형을 하였다. 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 열분해 하여 XRD 분석(Rigaku D/MAX-3C, 동경, 일본)을 행하고 열분해 과정에서 결정상의 변화를 조사하였다. 열분해는 공기가 주입되고 있는 전기로에서 예정된 온도에 다다른 시료를 바로 꺼냄으로써 TG/DTA 분석을 행할 때의 조건과 가능한 동일하도록 하였다. 소결시편은 아르키메데스 법을 이용하여 밀도를 측정하였으며, 주사전자현미경(JEOL

JSM-6400, 동경, 일본)을 이용하여 파단면의 미세구조를 관찰하였다. 또한 소결시편에 존재하는 결정상은 시편을 분쇄한 다음 XRD분석을 행하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 원료분말 제조 및 분석

변형된 Pechini법을 이용하여 $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Cr}_{0.98}\text{O}_3$ 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 27.5%의 중량감소가 열분해 과정에서 일어났으며, TG 분석결과 400°C와 720°C 부근에서 중량감소가 크게 나타났고, 820°C에서 열분해가 종료되었다. DTA 분석결과는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 335°C에서 큰 발열 피크가 있는 후에는 490°C에서 약간의 발열 피크가 있고, 770°C에서 비교적 넓고 큰 흡열 피크가 발견되었다.

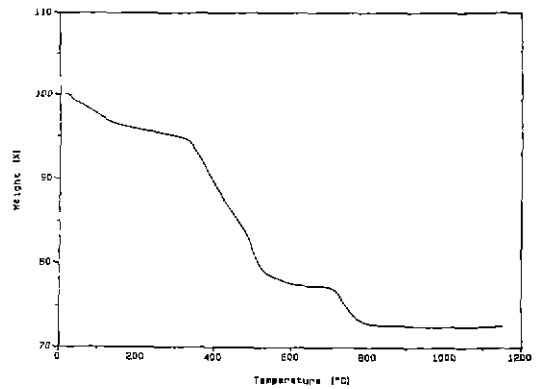


Fig. 1. TG curve for $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Cr}_{0.98}\text{O}_3$ prepared using modified Pechini process

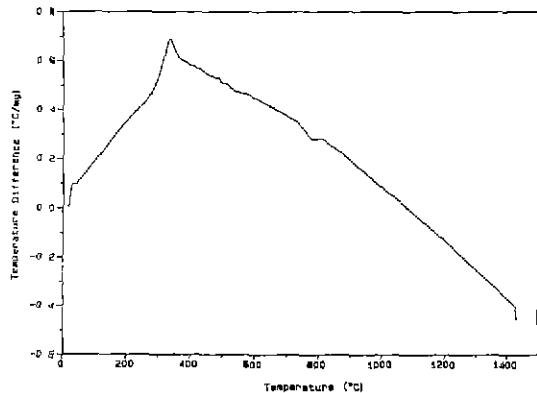


Fig. 2. DTA curve for $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Cr}_{0.98}\text{O}_3$ prepared using modified Pechini process

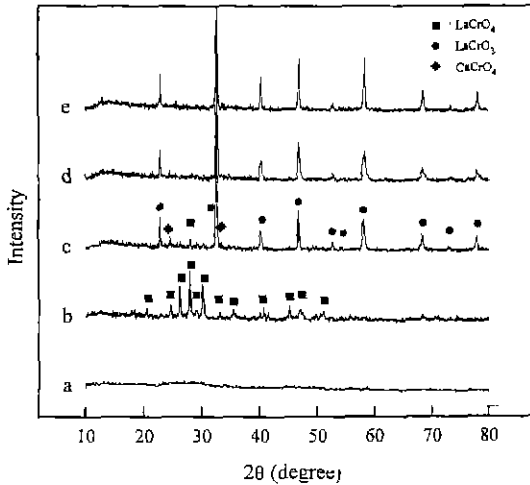


Fig. 3. XRD patterns of the samples heat-treated at various temperatures. (a) 500°C, (b) 600°C, (c) 800°C, (d) 1100°C and (e) 1250°C

TG와 DTA 결과를 바탕으로 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 1000°C 및 1100°C에서 채취한 시료들의 X-선 회절 분석을 행한 결과, 500°C에 다다랐을 때 전기로에서 꺼낸 시료는 Fig. 3(a)에서 보는바와 같이 결정질이 아닌 비정질 또는 유기물 상이었다. 열분해 과정에서 처음으로 생성된 결정상은 $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_4$ ⁷⁾로써 600°C에서 꺼낸 시료에서 확인되었다(Fig. 3(b) 참조). 이 온도는 Fig. 1의 TG 곡선에서 보는바와 같이 큰 중량감소가 일어난 후로 유기물들이 분해 소각되고 산화물 결정이 형성된 것으로 생각된다. 700°C에서도 $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_4$ 결정상만이 존재하고 있으나, 800°C에서는 $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_4$ 결정상은 미량만이 남아있고, 새로이 $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_3$ 결정상과 소량의 CaCrO_4 결정상이 생성되었다. TG 분석결과 700°와 800°C 사이에서 최종 중량감소가 관찰되고 있는데(Fig. 1 참조). 이 감소량과 $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_4$ - $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_3$ 변태와의 관계를 조사하였다. 700°C에서 시료의 상대중량은 77.5이며 $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_4$ 만이 존재하므로 이들이 모두 $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_3$ 로 변태 하였다면 예상 감소량은 4.9로 Fig. 1에서 관찰되는 5.0과 거의 일치하고 있다. 또한 $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_4$ - $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_3$ 변태과정에서 방출되는 산소는 800°C에서 발견되는 소량의 CaCrO_4 결정상에 포함되므로, 700°와 800°C 사이에서 발생하는 중량감소는 $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_4$ 가 $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_3$ 및 CaCrO_4 로 변태하는 과정에 따른 것으로 판단된다. $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_4$ 는 900°C 이상의 온도에서는 더 이상 발견되지 않으며, CaCrO_4 결정상은 1100°C에서도 관찰되었다. CaCrO_4 결정상은 Fig. 3(e)에서 보는 바와 같이 1250°C에서 소성한 시편에서는 더 이상 발견되지 않으며, $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_3$ 단일상만이

관찰되었다. 크롬-부족 조성의 시편에서 나타나는 것으로 알려진 La_2CrO_6 는 발견되지 않았다.⁸⁾

3.2. 소결특성 및 미세구조

공기 중에서 소성한 시편의 밀도를 측정된 결과, 1250°C에서 소성한 시편은 81%의 상대밀도를 보이나, 1400°C에서 소성한 경우 98%의 높은 밀도를 얻었다. 이 시편들의 파단면을 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 결과는 Fig. 4와 같다. 1250°C에서 소성한 시편의 입자는 1-2 μm 의 균일한 분포를 보이고 있고, 1400°C에서 소성한 시편은 입성장이 일어나 3-4 μm 내외의 입자크기를 보이며 입자의 분포도 다소 넓게 나타나고 있다. 또한 1250°C 및 1400°C에서 소성한 시편 모두에서 비정질상이 관찰되었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 시편의 파단면은 비정질상으로 인해 입자의 결정면이 뚜렷하게 나타나지 않고 있다. 이 결과는 화학양론 조성을 갖는 $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.35}\text{CrO}_3$ 시편을 동일 온도에서 소성하여 얻은 파단면의 결정면 윤곽이 뚜렷하게 관찰되는 것과 다른 결과로 크롬-부족 조성의 경우에만 비정질상이 형성된다는 것을 확인할 수 있다.⁹⁾ 본 연구에서는 이 비정질상의 조성을 조사하지는 못하였으나, 타 연구자들이 보고한 $\text{Ca}_m(\text{CrO}_4)_n$ 의 조성을 갖는 것으로 추측된다.⁹⁾

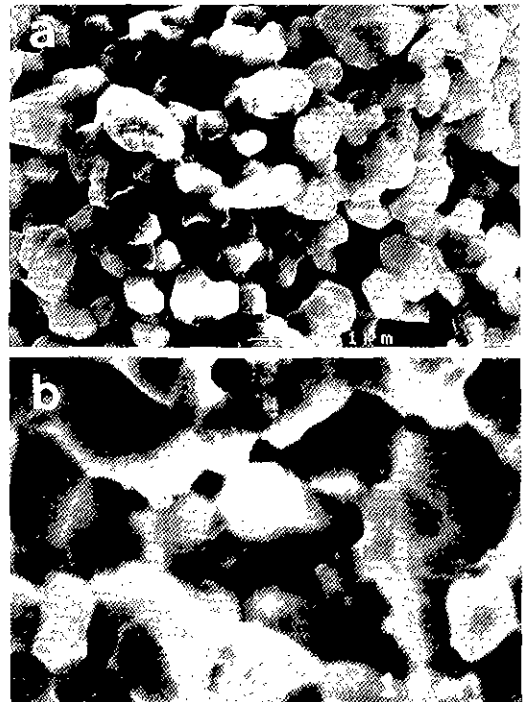


Fig. 4. SEM micrographs of fractured surface of samples sintered at (a) 1250°C and (b) 1400°C

30% 이상의 칼슘을 함유한 화학양론 조성과 크롬-부족 조성을 갖는 란탄크로마이트를 비교적 낮은 온도에서 치밀하게 소결할 수 있는 것은 액상소결에 기인한 것으로 알려져 있다.^{2,3)} 본 실험에서 상당히 높은 소결밀도를 얻을 수 있었던 것도 액상소결에 의한 것이다. 그러나 화학양론 조성인 경우와 크롬-부족 조성에 있어서 소결현상은 차이를 보이고 있다. 크롬-부족 조성의 경우 Fig. 4에서 보듯이 소성온도가 1250°C에서 1400°C로 증가함에 따라 입자의 크기가 2배정도 증가하였으나 화학양론 조성의 경우에는 입성장이 거의 일어나지 않고 있다.⁶⁾ 최근에 $La_{0.7}Ca_{0.3}CrO_3$ 조성에 대한 결정상 형성 및 소결특성에 관한 연구에서 $CaCrO_4$ 액상은 1207°C에서 완전히 페로브스카이트상에 용해되며 $CaCrO_4$ 액상에 의한 소결의 다음 단계로 1150-1250°C에서 $Ca_3(CrO_4)_2$ 로 추정되는 결정상의 생성과 용융에 의한 액상소결이 일어난다고 보고하였다.¹⁰⁾ 또한 La를 함유한 X-선 비정질상인 비페로브스카이트상이 존재하는 것을 확인하였다. 본 연구에서는 1250°C 이후에도 소결수축이 진행 되었으므로 소결현상은 상기 연구결과와 차이를 보이고 있으나, 이는 분말특성에 의한 차이로 판단되며(본 연구의 하소온도는 900°C로 다소 높음) 근본적인 소결기구는 동일한 것으로 생각된다. 실제 본 연구실에서 동일한 조건으로 1250°C에서 소성한 $La_{0.65}Ca_{0.35}CrO_3$ 시편의 경우 700°C와 1000°C에서 하소한 시편의 밀도는 각각 90%와 67% 이었다.⁶⁾ 따라서 1250°C 이상에서 진행되는 소결현상은 $Ca_3(CrO_4)_2$ 로 추정되는 결정상의 용융에 따른 액상소결에 의한 것으로 판단된다. 한편 1600°C에서 소결한 시편에서 발견되었다고 보고된 CaO는 1400°C 까지 소결한 본 연구에서는 검출되지 않았다.^{2,5)} 본 실험에서 얻은 La(Ca)CrO₃ 상은 Fig. 5의 X-선 회절 분석 결과에서 보듯이 상온에서 안정한 사방정상과

271°C 이상에서 안정한 능방정상의 혼합상이었다.

4. 결 론

변형된 Pechini법을 이용하여 $La_{0.8}Ca_{0.2}Cr_{0.98}O_3$ 분말을 제조하고 1250°C 및 1400°C에서 공기 중에서 소성하였다. 균질한 분말을 제조하기 위해 유기물 전구체를 열분해 하는 과정에서 가장 먼저 La(Ca)CrO₄ 결정상이 600°C 부근에서 생성되었으며, 이 결정상은 800°C부근에서 La(Ca)CrO₃와 $CaCrO_4$ 상으로 변태 되었다. 이 두 결정상은 1100°C 까지도 유지되나, 1250°C 이상에서 소성한 시편에서는 $CaCrO_4$ 상이 소멸되고 La(Ca)CrO₃ 상만이 나타났다. 그러나 본 실험에서 얻은 La(Ca)CrO₃ 상에는 271°C 이상에서 안정한 중간상인 능방정상이 혼재하고 있었다.

900°C에서 하소하고 불밀을 행한 분말을 일축 가압성형한 후 1250°C에서 소성한 시편은 81%의 상대밀도와 1-2 μm정도의 입자크기를 보이나, 1400°C에서 소성한 시편은 98%의 높은 밀도를 나타내고 있어 2배정도 입성장이 일어났고 다소 불균일한 입자분포를 보이고 있다. 이 현상은 1250°C와 1400°C에서 소성한 시편 모두에서 관찰된 비정질상에 의한 액상소결에 기인한 것으로 액상소결이 1400°C 까지도 진행되어 치밀화와 입성장이 함께 이루어진 것으로 판단된다.

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 $LaCrO_3$ 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 Consideration of $LaCrO_3$ -Based Perovskites," *J. Electrochem. Soc.*, **138**(4),

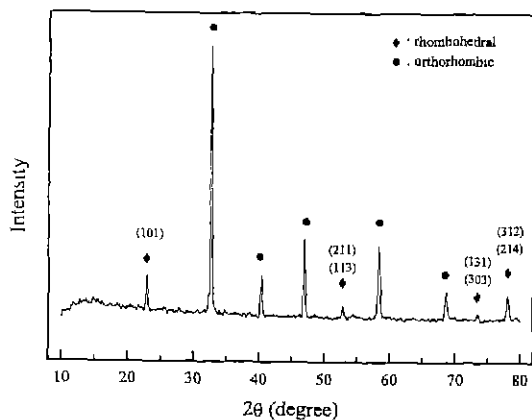


Fig. 5. XRD pattern of the specimen sintered at 1400°C

- 1018-1027 (1991).
5. N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, M. Dokiya and T. Iwata, "Thermal Expansion of Some Chromium Deficient Lanthanum Chromites," *Solid State Ionics*, **40/41**, 394-397 (1990).
 6. P. Lessing, "Mixed-Cation Oxide Powders via Polymeric Precursors," *Am. Ceram. Bull.* **68(5)**, 1002-1007 (1989).
 7. S. G. Manca and E. J. Baran, "Crystal Data for Lanthanum Chromate(V)," *J. Appl. Cryst.*, **15**, 102-103 (1982).
 8. 이문희, 조성걸, 심영재, "칼슘 첨가 란탄크로마이트의 분말제조 및 소결특성," *한국요업학회지* **33(12)**, 1347-1352 (1996).
 9. N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, M. Dokiya and I. Kojima, "Liquid-Phase-Assisted Sintering of Calcium-Doped Lanthanum Chromites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76(3)**, 609-616 (1993).
 10. L. A. Chick, J. Liu, J. W. Stevenson, T. R. Armstrong, D. E. McCready, G. D. Maupin, G. W. Coffey and C. A. Coyle, "Phase Transitions and Transient Liquid-Phase Sintering in Calcium-Substituted Lanthanum Chromite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80(8)**, 2109-20 (1997).