

Glycine-Nitrate Process를 이용한 고온 수증기 전해용 (La, Sr)MnO₃ 전극의 합성 및 특성 연구

최호상[†], 김현진^{**}, 류시옥^{**}, 황갑진^{***}

*경일대학교 생명화학공학과, **영남대학교 응용화학공학과

***한국에너지기술연구원 열화학수소연구단

Preparation and Characterization of (La, Sr)MnO₃ Electrode for High Temperature Steam Electrolysis by Glycine-Nitrate Process

Ho Sang Choi[†], Hyun-Jin Kim^{**}, Si-Ok Ryu^{**}, Gab-Jin Hwang^{***}

**Laboratory of Membrane Separation Process, Dept. of Chem. Eng.,
Kyungil University, Gyeongsan-si, Gyeongbuk, 712-701, Korea*

***Energy & Advanced Material Engineering Lab. of Chem. Eng. & Tech.,
Yeungnam University, 214-1 Dae-dong Gyeongsan-si, Gyeongbuk, 712-749 Korea*
****Thermochemical Hydrogen Research Group, Korea Institute of Energy Research,
71-2 Jang-dong, Yusong-gu, Daejeon, 305-343, Korea*

ABSTRACT

LSM powder material for an oxygen-electrode(anode) of High Temperature Steam Electrolysis (HTSE) was synthesized by a Modified-Glycine nitrate process(GNP). Amount of nitric acid and its concentration was varied to find out an appropriate composition for the oxygen-electrode(anode). In order to optimize the amount of Glycine used as an oxidant of self-combustion process, the ratio of Glycine to Anion was varied. La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃, La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃, and La_{0.2}Sr_{0.8}MnO₃ were synthesized in this study. Those LSM were dried for overnight to remove moisture from the material at 110°C and were calcined 2 hours at 650°C and were sintered in a furnace for 5 hours at 1400°C. Their structures, surface morphologies, surface areas, and weight changes were investigated with XRD, SEM, BET, and TG/DTA. The best perovskite phase for the oxygen-electrode of HTSE was obtained with La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ formula in which 100 ml of 3M nitric acid was used in the preparation of its formula. The optimized ratio of Glycine to Anion was 2.

KEY WORDS : high temperature steam electrolysis(고온 수증기 전해), GNP(Glycine-Nitrate Process), perovskite(페로브스카이트, ABO₃), oxygen-electrode(산소극), anion(음이온)

[†]Corresponding author : choihs@kiu.ac.kr

1. 서 론

산업화가 진행되어온 이래로 대부분의 국가에서 에너지는 확대 재생산되어 왔다. 화석연료와 원자력을 중심으로 한 공급위주의 대규모 중앙 집중식 에너지 체제는 다양한 경제·사회·정치·환경적 요인들에 의해 도전을 받으면서 이제 전환이 불가피한 상황에 놓여 있다. 특히 화석연료의 공급 확대가 지구 온난화 등의 기후변화 가능성에 가장 강력한 요인으로 작용하는 것으로 보인다. 뿐만 아니라, 온실가스 배출제한을 의무화하는 교토의정서가 발효됨에 따라 새로운 재생에너지의 연구가 활발히 진행되고 있다. 최근에 가장 주목받고 있는 연료전지는 환경 친화적이며, 자원이 없는 우리 현실에 가장 적합한 대체에너지 자원으로 평가받고 있다.

고온수증기 전기분해법은 고체산화물 연료전지(SOFC, Solid Oxide Fuel Cell)^{1,2)}의 역반응으로 운전되지만, 800℃ 이상의 고온에서 상용되는 것이기 때문에 SOFC보다 더욱 가혹한 조건에서 각각의 재료에 대한 분석과 개발이 필요하다. 고온에서 수증기를 전기분해 하기 때문에 저온에서 물을 전기분해 하는 것 보다 이론 전해전압이 $V_{o,rev,800℃} = 0.69 V$ 로 $V_{o,rev,25℃} = 1.23 V$ 보다 훨씬 낮기 때문에 수소를 더 효율적으로 생산 할 수 있다. 또 고온에서의 수소제조는 물 분해에 필요한 에너지의 1/3 을 열에너지로 대체하고 빠른 전극반응을 이용하여 제조단가를 낮출 수 있는 장점이 있어서 중요성이 점차 증대되고 있다^{3,4)}.

고온 수증기 전해에 사용되는 산소극 재료인 (La, Sr)MnO₃는 고온에서 합성이 좋은 장점을 가지고 있다. 그러나 불순물 등의 혼입에 의하여 산소극 전극의 합성이 저하될 수 있으므로 균일한 조성을 갖는 분말의 합성이 중요하다.

본 연구에서도 탄소함유량이 낮은 분말을 합성할 수 있는 Modified-GNP(Modified Glycine-Nitrate Process)를 이용하였다. GNP법은 전구체 용액의 분자상태의 혼합물로부터 빠르게 중간상의 형성없이 직접 최종상으로 변환시키면서도 매우

미세한 분말을 얻을 수 있는 방법이다^{5,6)}. GNP는 연료인 Glycine과 산화제인 나이트레이트기에 의하여 자발연소를 일으킨다. 이때 Glycine은 두 가지 역할을 하게 된다. 첫 번째는 금속 음이온과 복합체를 형성하여 용해도를 증가시키고, 두 번째는 수분이 증발하는 동안 침전을 억제하게 되면 자발 착화연소반응의 연료로서 nitrate ion에 의해 산화되는 것이다. 또 질산을 사용하여 음이온 공급원인 La₂O₃, MnO₂, SrCO₃를 녹이는 용매로서의 역할 뿐만 아니라 자발연소를 일으키는 산화제의 공급원으로 이용된다⁷⁻⁹⁾. 본 실험에서는 자발연소반응의 적절한 합성조건을 찾기 위하여 질산의 농도 변화와 Glycine의 비를 변화 시켜 검토하였다. 또한 La : Sr의 합성비와 하소 및 소결 과정의 온도를 변화를 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 분말의 합성

산소극의 분말은 Modified-GNP를 이용하였으며, 실험에 대한 개략적 과정을 Fig. 1에 도시하였다. 출발물질로는 산소극 공급원인 La₂O₃(Aldrich Chemicals, 99.9%), SrCO₃(Aldrich Chemicals, 99.9+%), MnO₃(Aldrich Chemicals, ≥99%)을 사용하여 La : Sr의 비가 2 : 8, 5 : 5, 8 : 2인 파우더를 다음의 몰 비로 합성하여 2 : 8(La : 7.4 mmol,

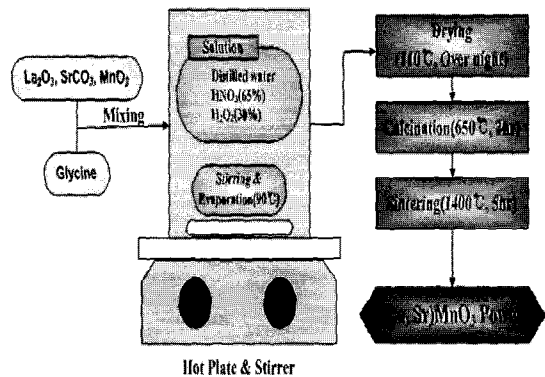


Fig. 1 Flow chart of experimental procedure

Sr : 29.6 mmol, Mn : 37 mmol, Glycine : 74 mmol), 5 : 5(La : 15.4 mmol, Sr : 15.4 mmol, Mn : 30.9 mmol, Glycine : 61.8 mmol), 8 : 2(La : 21.2 mmol, Sr : 5.3 mmol, Mn : 26.5 mmol, Glycine : 53 mmol) 각 조성의 LSM powder를 합성하였다.

산소극 전극 재료인 (La, Sr)MnO₃를 얻기 위하여 질산의 농도를 0.5M, 1M, 2M, 3M, 4M으로 변화시켰다. 질산용매의 양과 Glycine(Junsei Chemicals, 99%)의 양을 변화시켰는데, Glycine/Anion의 몰비가 0.5, 1, 2인 상태로 변화시켜 합성하였다. 또한 La : Sr의 합성비는 2 : 8, 5 : 5, 8 : 2로 변화시켰다.

분말의 합성을 위하여 hot plate로 질산용매에 출발물질과 Glycine을 넣고 교반시키면서 MnO₃의 용해를 위해 H₂O₂(30%)를 첨가 하였다. 온도를 90℃정도로 유지하며 수분을 증발시키면 용액은 점성을 띤 불투명한 상태를 거쳐 전구체를 형성하게 된다. 이때 높은 열이 방출되면서 자발연소반응이 일어나 검은색 분말이 형성되었다⁹⁾. 산화물과 카보네이트를 이용하여 정확한 조성의 분말이 합성되었는지 확인하기 위해 잔류 유기물을 650℃에서 2시간 하소한 후 1400℃에서 5시간 소결하여 분석하였다.

2.2 미세구조 분석

합성한 분말에 대해 perovskite상을 확인하기 위해 X-선 회절 분석기(X-Ray Diffractometer, RIGAKU, D/MAX-2500)를 이용하여 40 kV, 100 mA에서 scanning speed를 5 °C/min로 하여 측정하였다. 소결된 분말의 미세구조를 확인하기 위해 표면을 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, HITACHI, S-4100) 분석하였다. 분말의 비표면적은 BET(BET Surface Area Analyzer, Micromeritics, GEMINI 75)법을 이용하여 측정하였다. 시편의 중량 및 열량변화를 측정하기 위해 TG/DTA(Thermal Analyzer System, Se-iko, SSC5200H Disk Station)로 10 °C/min의 승온 속도로 1400℃까지 열분석을 수행하였다.

Table 1 Influence of the Mixing Ratio by Nitric-acid

| La : Sr (volume ratio) | Nitrate acid(M) | 0.5 | 1 | 2 | 3 | 4 |
|---------------------------|-----------------|-------|--------|---|---|---|
| | | 2 : 8 | 100 ml | X | X | O |
| | 200 ml | | | | | |
| 5 : 5 | 100 ml | X | X | O | O | O |
| | 200 ml | | | | | |
| 8 : 2 | 100 ml | X | X | O | O | O |
| | 200 ml | | | | | |

(Synthetic degree : X-Bad, O-Good)

3. 결과 및 고찰

합성에서 금속 염의 수화로 인한 조성적 편차를 극복하기 위하여 산화물과 카보네이트를 출발물질로 도입하고, 질산과 과산화수소를 출발물질의 용매로 사용하였다. 질산 이외의 황산이나 염산을 사용할 경우 산화물과 카보네이트를 용해시킬 수 있으나 Cl⁻, SO₄²⁻이온이 열처리 후에도 잔류하여 소결에 영향을 미칠 뿐만 아니라, 결정적으로 산화제 역할을 수행하지 못하여 자발연소 반응이 일어나지 않아서 사용할 수 없었다⁶⁾.

질산용액의 농도가 0.5, 1M일 때 시료를 혼합시켜 녹였을 경우에 용매는 완전히 녹지 않았으며, 질산용액의 농도가 2, 3, 4M일 때 시료는 용매에 가장 잘 녹는 결과를 얻었다. Table 1에 각각의 조성비와 질산의 혼합량에 따른 합성특성의 결과를 나타내었다.

GNP에 의한 자발연소반응은 연료의 역할을 하는 Glycine과 산화제인 nitrate기의 비가 반응정도를 좌우하는 중요한 요인이고 분말 합성 시 N₂, CO₂, H₂O같은 기체가 발생한다^{6,7)}. LSM powder의 합성 조건을 찾기 위해 Glycine의 첨가량을 Glycine/Anion 비로 조절하여 분말을 합성하였다. Glycine/Anion의 비가 0.5, 1일 때는 Glycine의 양이 적어서 자발연소반응이 활발히 일어나지 않았으며, Glycine/Anion의 비가 2일 때 활발히 일어났다.

Fig. 2는 La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ powder를 Glycine

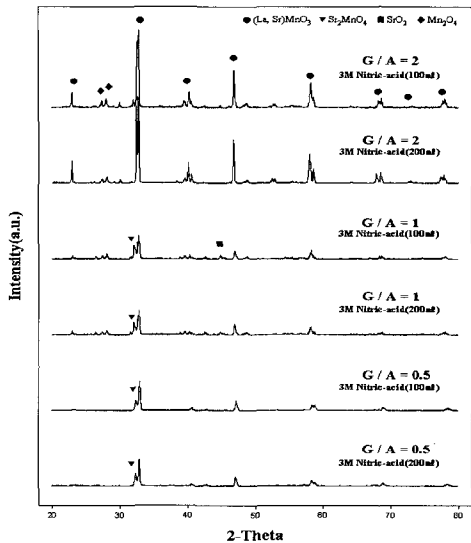


Fig. 2 XRD patterns of the synthesized $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ powder with various Glycine/Anion molar ratios

/Anion의 비와 질산용매의 양을 변화시키며 650°C 에서 2시간 하소 후 1400°C 에서 5시간 소결한 분말의 XRD patterns이다.

앞에서 설명하였듯이 Glycine/Anion의 비가 2일 때 연료인 Glycine과 산화제인 nitrate기의 비가 적절하여 자발연소반응이 활발히 일어나 전구체 분말은 perovskite 결정을 나타내었다. Glycine

/Anion의 비가 0.5, 1인 경우 자발연소 반응이 격렬하지 못하여 Glycine/Anion의 비가 2일 때 보다 Intensity 값이 낮았다. 이것은 반응이 충분하지 못하여 La_2O_3 , SrO_2 , Mn_2O_4 등의 이차상이 형성되었기 때문인 것으로 판단된다⁹⁾.

따라서 GNP를 이용한 LSM powder의 합성에서는 Glycine/Anion의 비가 2일 때 가장 좋은 것으로 판단된다.

Fig. 3은 Glycine/Anion의 비가 2일 때의 XRD patterns이다. 이것으로 질산의 농도가 3M일 때 각 조성에서 intensity가 높은 것으로 보아 가장 좋은 조성비인 것을 알 수 있다.

Table 2는 Glycine/Anion의 비가 2일 때, 3M 질산 용매를 사용하여 합성하고 650°C 로 2시간 하소시킨 후 1400°C 로 5시간 소결하여 얻어진 LSM의 비표면적을 측정하여 나타낸 것이다. 이 표로 La : Sr의 비가 8 : 2, 3M 질산의 양이 100 ml일 때 비표면적이 가장 큰 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 1400°C 에서 5시간 소결한 산소극 분말 표면의 SEM 사진 결과이다. 이것은 Glycine/Anion의 비가 2, 3M 질산 용매를 사용했을 때이다. (a), (b)의 $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{MnO}_3$ 의 입자형상은 (c), (d)의 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, (e), (f)의 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 과 달리 형상이 불규칙한 것을 알 수 있다. 이것은 Table 2의

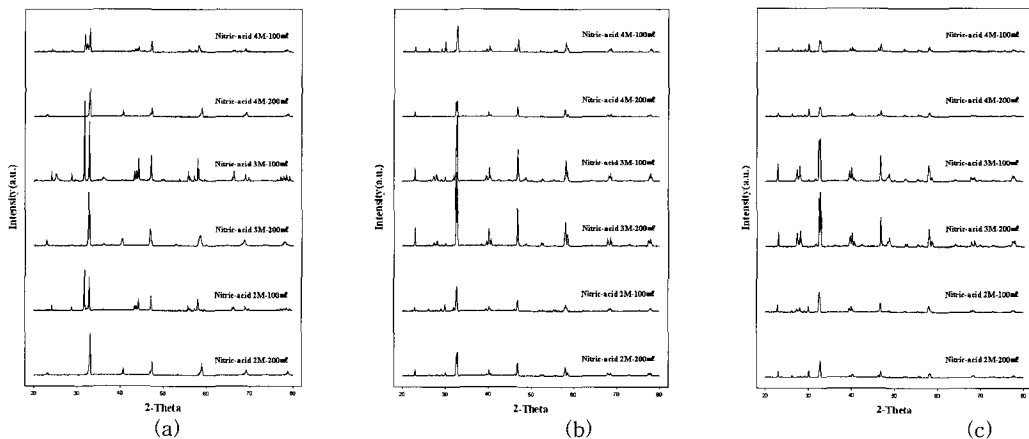


Fig. 3 XRD patterns of Glycine/Anion=2 according to Nitric-acid concentration (a) $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{MnO}_3$, (b) $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$, (c) $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$

Table 2 Specific Surface Area of LSM

| La : Sr | Volume of Nitric-acid (ml) | BET (m ² /g) |
|---------|----------------------------|-------------------------|
| 2 : 8 | 200 ml | 0.0772 |
| | 100 ml | 1.0559 |
| 5 : 5 | 200 ml | 0.7890 |
| | 100 ml | 1.3717 |
| 8 : 2 | 200 ml | 1.7925 |
| | 100 ml | 2.0789 |

BET 측정 결과에서 보듯이 La : Sr의 합성비에 따른 경과와도 잘 일치 하고 있음을 알 수 있다. Fig. 4로 입자의 크기는 (a) 4~10 μm, (b) 3~6 μm, (c) 2.5~5 μm, (d) 2~4 μm, (e) 1.5~3 μm, (f) 1~3 μm이었다. 입자형상은 질산용매를 (a), (c), (e)의 200 ml를 사용한 경우 보다 (b), (d), (f)의 100 ml를 사용한 것이 입자 크기가 작고 균일한형상을 확인 할 수 있었다. 특히 (f)의 SEM 사진을 보면 입자가 좀 더 규칙적인 것을 알 수 있다.

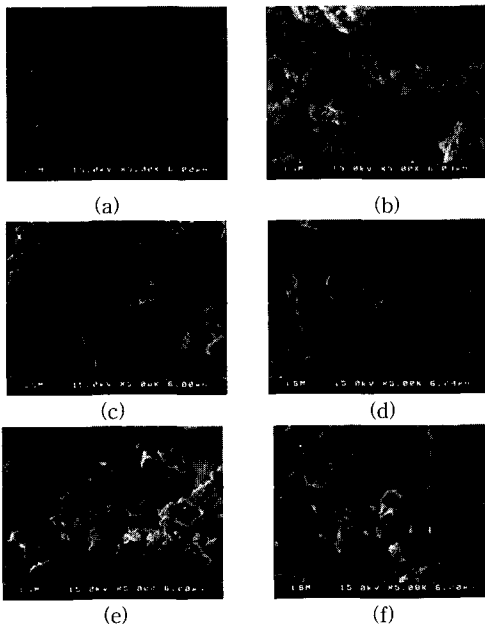


Fig. 4 FE-SEM photographs of the Anode sintered at 1400°C for 5h
 (a) La : Sr = 2 : 8(200 ml), (b) La : Sr = 2 : 8(100 ml)
 (c) La : Sr = 5 : 5(200 ml), (d) La : Sr = 5 : 5(100 ml)
 (e) La : Sr = 8 : 2(200 ml), (f) La : Sr = 8 : 2(100 ml)

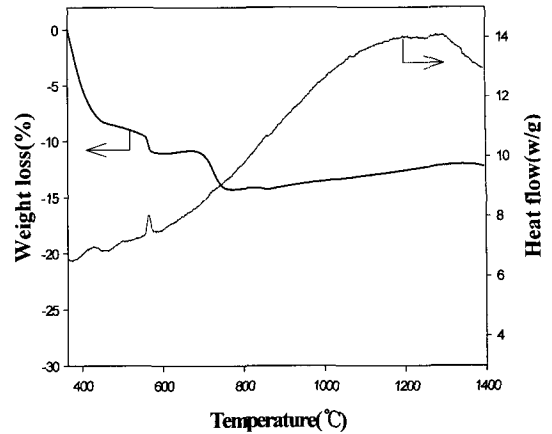


Fig. 5 TG/DTA curves of La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ precursors prepared using GNP method

Fig. 5는 시편의 중량 및 시차 열분석 결과를 나타내었다. 시료의 양은 7.11 mg, 승온속도 10 °C/min로 1400°C까지 실험하였다. 고온의 TG/DTA는 저온에서는 실험 결과가 부정확하여 온도를 364°C부터 나타내었다. 결과를 보면 360°C~450°C, 550°C~570°C, 700°C~740°C에서 중량감소가 보이는데 이것은 LSM의 질량감소 양상과 일치한다. 360°C~450°C에서 전체 질량의 약 8%가 감소하는데 이는 Glycine이 가진 carboxylic group과 amine group이 산소극 이온을 효과적으로 혼합시킨 것으로 보인다^{5,10}. 550°C~570°C에서는 C-H기가 소멸되는 것으로 보이며, DTA곡선의 발열 피크와 일치하는 것은 고분자 전구체의 연소에 의한 것으로 판단된다¹¹. 700°C~740°C에서는 잔류 유기물이 모두 소멸한 것으로 생각되며, 실제로 FT-IR 분석결과 유기물이 존재하지 않는 것으로 나타났다. 750°C 이상에서는 LSM이 형성되면 고온에서 사용 가능한 산소극 재료가 합성될 수 있는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 750°C~1200°C 사이에서는 열안정성이 좋음을 알 수 있다.

4. 결 론

고온 수증기 전해법(HTES)에 사용 할 산소극 재료를 합성하기 위해 Modified-GNP(Glycine

nitrate process)를 이용하여 LSM을 합성한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 질산의 농도와 양을 3M, 100 ml로 하였을 때 XRD 분석으로 가장 좋은 결과를 얻을 수 있었으며, Glycine/Anion의 비가 2일 때에 단일상의 perovskite 구조를 얻을 수 있었다.
- 2) La : Sr이 8 : 2의 비로 합성한 LSM이 5 : 5, 2 : 8로 합성한 것에 비해 XRD, BET, SEM의 분석 결과가 더 좋은 것을 알 수 있었으며, 입자의 크기는 1~3 μm 로 가장 균일한 것을 알 수 있었다.
- 3) TG/DTA 분석결과 700 $^{\circ}\text{C}$ ~740 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 잔류 유기물이 모두 소멸한 것으로 판단되며 실제로 FT-IR 분석결과 유기물이 존재하지 않는 것으로 보아 750 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 LSM이 형성됨을 알 수 있었다. 750~1200 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 질량 변화가 거의 생기지 않는 열안정성이 우수한 LSM의 합성이 가능하였다.

후 기

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

참 고 문 헌

- 1) N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cell", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 76, No. 3, 1993, pp. 563-588.
- 2) N. Q. Minh, "High-Temperature Fuel Cells. Part II: The Solid Oxide Fuel Cell", Chemtech., Vol. 21, 1991, pp. 120-26.
- 3) H. S. Choi, H. S. Son, K. S. Sim, G. J. Hwang, "The thermal stabilization characteristics of electrolyte membrane in high temperature electrolysis(HTE)", Trans. of the Korean Hydrogen and new Energy Society, Vol. 16, No. 2, 2005, pp. 150-158.
- 4) H. S. Choi, H. S. Son, G. J. Hwang, K. K. Bae, "Microstructure Analysis with Preparation Condition of Electrolyte Membrane for High Temperature Electrolysis", Trans. of the Korean Hydrogen and new Energy Society, Vol. 17, No. 2, 2006, pp. 141-148.
- 5) L. A. Chick, L. R. Pederson and G. D. Maupin, "Glycine-Nitrate Combustion Synthesis of Oxide Ceramic Powders", Materials Letters, Vol. 10, 1990, pp. 6-12.
- 6) J. D. Kim, J. W. Moon, G. D. Kim, C. E. Kim, "Preparation of (La, Sr)MnO₃ Powder by Glycine-Nitrate Process Using Oxide as Starting Materials", J. Korean Ceramic Society, Vol. 34, No. 10, 1997, pp. 1003-1008.
- 7) J. Lambert Betes, L. A. Chick and W. J. Weber, "Synthesis, air sintering and properties of lanthanum and yttrium chromites and manganites", Solid State Ionics, Vol. 52, 1992, pp. 235-42.
- 8) G. D. Kim and J. A. Park, "Synthesis and sintering of BaTiO₃ Powder by the Glycine-Nitrate Process Using Metal Carbonate and Alkoxide", J. of Ceram. Soc. of Jpn., Vol. 107, 1999, pp. 691-696.
- 9) B. S. Koo, H. S. Yoon and B. H. Kim, "Synthesis and Characterization of La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃-Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} Cathode for Solide Oxide Fuel Cell by Glycine-Nitrate Process", J. of Kor. Ceram. Soc., Vol. 38, No. 1, 2001, pp. 45-51.
- 10) M. J. Lee, J. H. Nam and B. H. Choi, "Cell Properties for SOFC Using Synthesized Powder of Electrolyte LSGM System and Cathode LSM System", J. of Kor. Ceram. Soc., Vol. 39, No. 4, 2002, pp. 359-366.
- 11) Y. Shimizu and T. Murata, "Sol-gel synthesis of Perovskite Type Lanthanum Manganite Thin Films Powders using Metal Acetylacetonate and Poly(vinyl alcohol)", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 80 No. 10 1997, pp. 2702-2704.