

## (La,Sr)MnO<sub>3+δ</sub> 합성에 있어서 출발물질에 따른 양극특성

이미재<sup>1)</sup>, 김세기<sup>2)</sup>, 지미정<sup>3)</sup>, 최병현<sup>4)</sup>, 박상선<sup>5)</sup>

### Cathode Characteristics in the Synthesis of (La,Sr)MnO<sub>3+δ</sub> of Precursor

MiJai Lee, SeiKi Kim, MiJung Ji, ByungHyun Choi, SangSun Park

**Key words** : SOFC(고체산화물 연료전지), (LaSr)MnO<sub>3+δ</sub>((LaSr)MnO<sub>3+δ</sub>), Cathode(공극), Starting Material(출발물질), GNP(연소합성법)

**Abstract** : We synthesized (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)MnO<sub>3</sub> as a cathode for SOFC by glycine nitrate process(GNP) and knew the different properties of (La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)MnO<sub>3</sub> by using nitrate solution and oxide solution as a starting material.

In case of using nitrate solution as a starting material, main crystal phase peak of LaMnO<sub>3</sub> increased as Sr content added up and a peak of Sr<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> and La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was showed as a secondary phase. We added Mn excess to control a crystal phase. In this case, the electrical conductivity had a high value 210.3S/cm at 700°C.

On the other side, when we used oxide solution as a starting material, we found main crystal phase of LaMnO<sub>3</sub> to increase as Sr content added up and a peak of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a secondary phase. Similary, we added Mn excess to control a crystal phase in this case. We knew (La,Sr)MnO<sub>3</sub> powder to sinter well and the electrical conductivity of the sintered body at 1200°C for 4hrs was 152.7s/cm at 700°C.

The sintered (La,Sr)MnO<sub>3</sub> powder at 1000°C for 4hrs got the deoxidization peak, depending on the temperature and in case of using nitrate solution as a starting material, the deoxidization peak was showed at 450°C which is lower than used a oxide solution as a starting material.

As a result, when (La,Sr)MnO<sub>3</sub> powder was synthesized to add Mn excess and to use nitrate solution as a starting material, we found it to have the higher deoxidization property and considered it as a cathode for SOFC properly. And we found it to have different electrical conductivity the synthesized (La,Sr)MnO<sub>3</sub> powder by using different starting materials like nitrate solution and oxide solution which influence a sintering density and crystal phase.

### 1. 서론

고체산화물 연료전지의 높은 작동온도는 전극과 전해질 또는 전극과 연결재 등의 각 구성요소간의 상호확산이나 화학반응이 활발해져서 계면반응으로 인한 전지의 성능이 저하되고 수명이 단축되기 때문에 구성요소의 선택에 제약이 따르게 된다. 이렇게 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 공극에서는 전기화학반응에 대해 높은 촉매활성을 가져야 작동온도 감소에 따른

- 
- 1) 요업기술원 전자소재팀  
E-mail : im1004@kicet.re.kr  
Tel : (02)3282-2442 Fax : (02)3282-2460
  - 2) 요업기술원 전자소재팀  
E-mail : kimseiki@kicet.re.kr  
Tel : (02)3282-2434 Fax : (02)3282-2460
  - 3) 요업기술원 전자소재팀  
E-mail : philipa@kicet.re.kr  
Tel : (02)3282-2434 Fax : (02)3282-2460
  - 4) 요업기술원  
E-mail : bhchoi@kicet.re.kr  
Tel : (02)3282-2441 Fax : (02)3282-2460
  - 5) (주)비츠로셀  
E-mail : born0805@hotmail.com  
Tel : (02)3282-2441

성능저하를 막을 수 있다. 이러한 공기극의 성능저하를 막기 위해 높은 전기전도도를 가지면서 낮은 분극을 갖도록 하기 위하여 공기극의 조성으로 LSCF, LSC등과 같은 혼합이온전도체에 대한 연구와 미세구조를 제어하여 높은 전기화학반응이 발생하도록 삼상계면을 증가시킨 복합체를 사용하여 분극을 낮추는 연구가 진행되고 있다.<sup>1-3)</sup>

본 연구에서는 고체산화물 연료전지 공기극 재료로써 중저온(600~800℃)의 산화분위기에서 높은 전기전도도와 전해질과의 열팽창계수 호환, 고온에서 높은 화학적 안정성을 나타내는 LSM을 다른 출발물질을 사용하여 GNP법으로 합성하여<sup>4)</sup> 합성조건에 따른 분말특성과 환원특성에 대하여 연구하였다.

## 2. 실험

본 연구에서 사용한 출발원료는  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 같은 금속질산염과  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{MnO}_2$ 와 같은 금속산화물을 산화제로 사용하였고, 연료로는 글리신을 사용하였다. 금속질산염과 글리신을 증류수에 녹여 용액을 만든 후, 산화될 수 있는 원자와 환원될 수 있는 원자를 계산하여 산화제와 연료의 비가 1:1이 되도록 용액을 혼합하였고, 이때 금속산화물의 경우  $\text{HNO}_3$ 를 산화제로 2mole 첨가하였다. 첨가한 용액을 계속 교반 가열하면서 증류수를 증발시킨 후에 연료인 glycine과 금속질산염이 자연 발화하여 순간적으로 연소반응이 발생하여 분말을 얻었다. GNP방법으로 얻어진 분말 ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x$ ) $\text{MnO}_3$ 에 대해 잔류 유기물을 제거하기 위하여 1000℃에서 4시간 하소하였으며, 생성상을 분석하기 위하여 X-선 회절분석기를 이용하여 40kV, 30mA에서 scanning speed 5°/min.이고 2θ는 20~80°범위에서 측정하였다.

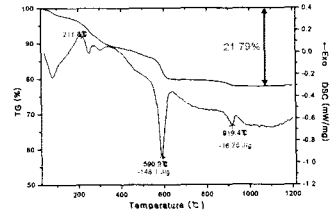
또한, 환원특성을 확인하기 위하여 detector로 Gow-Mac社의 TCD를 사용하였으며 700℃에서 4시간 이상 전처리를 한 후 분당 10℃로 온도를 올리면서 700℃까지 TPR을 측정하였다. 전기전도도는 4 단자법을 사용하는 측정 장비를 사용하여 500~900℃범위에서 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

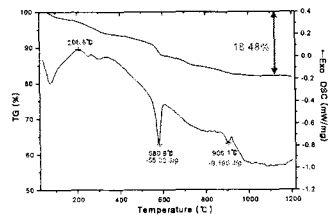
출발물질을 금속질산염과 산화물을 이용하여 GNP로 합성한 ( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}$ ) $\text{MnO}_3$  분말의 TG-DSC 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 합성된 분말에 대한 TG-DSC의 분석은 25~1200℃ 사이에서 10℃/min으로 승온하여 공기 중에서 실시하였다.

Nitrate solution을 이용하여 합성한 (a)의 경우 150~300℃에서 발열피크가, 600℃와 900℃ 부근에서 흡열피크를 나타내었다. 온도에 따른 무게감량은 500~700℃사이의 무게감량이 6.38%로 가장 많았으며 1000℃까지의 총 무게감량은 21.79%이었다. 또한 oxide solution을 이용하여 합성한 (b)의 경우는 nitrate solution을 사용한 경우와 거의 유사하게 150~300℃부근에서 발열 피크, 600℃에서 온도가 증가함에 따라 나타난 무게감량은 총 18.48%의 무게 감량이 있었으며 500~700℃사이의 무게감량이 -6.07%의 가장 큰

무게감량이 발생하였다.



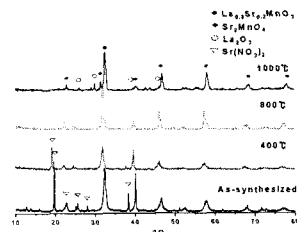
(a) Nitrate solution



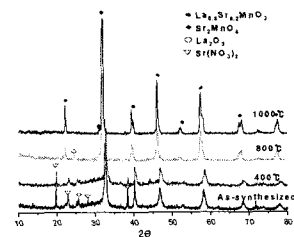
(b) Oxide solution

Fig. 1. TG-DSC of ( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}$ ) $\text{MnO}_{3+\delta}$  powder

Fig. 2는 합성한 분말의 하소온도에 따른 결정상을 나타내고 있는데, (a)는 nitrate solution을 사용하여 합성한 분말이고 (b)는 oxide solution을 사용하여 합성한 분말을 나타내었다. 이때 하소온도는 TG-DSC결과로부터 하소온도를 400℃, 800℃, 1000℃로 변화시켜 온도에 따른 결정상을 확인하였다.



(a) Nitrate solution



(b) Oxide solution

Fig.2. X-ray diffraction pattern of synthesis ( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}$ ) $\text{MnO}_{3+\delta}$  powder with various calcination temperature

(a)의 경우 합성 후의 분말은 이미 높은 결정성을 나타내고 있으며,  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  상 이외에  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 상이 나타났다. 하소온도가 증가함에 따라  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 상의 피크는 감소하였으며 하소온도가  $800^\circ\text{C}$  이상에서는  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 의 상은 나타나지 않았으나  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$ 의 피크가  $31.6^\circ$  부근에서 나타나기 시작하였다. 하소온도가  $1000^\circ\text{C}$  이상인 경우에는  $\text{La}_2\text{O}_3$ 상이 생성되었으며  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$ 의 피크가 성장하였다. 이와 같은 결과로부터 nitrate solution을 사용하여 GNP법으로 합성한 분말의 경우 합성 후에 매우 높은 결정성을 가짐을 알 수 있었으며 동시에  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 상이 생성됨을 알 수 있었다.

(b)의 경우 합성후의 분말은 높은 결정성을 나타내고 있었으며  $\text{LaMnO}_{3+\delta}$  상 이외에  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 상이 나타났다. 하소온도가 증가함에 따라  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 상의 피크는 감소하였으며 하소온도가  $800^\circ\text{C}$  이상에서는  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 의 상은 나타나지 않았으나  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$ 의 피크가  $31.6^\circ$  부근에서 나타나기 시작하여 하소온도가  $1000^\circ\text{C}$  이상인 경우에는  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$ 의 피크가 나타났다.

Fig. 3에 나타난 합성한  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{MnO}_{3+\delta}$  분말의 ICP결과를 살펴보면 실제 합성 분말의 경우는 Sr의 첨가량이 증가하여도 Mn의 양이 감소하고 있어 이러한 경향은 합성 시 열역학적으로 발생하는 엔탈피 변화 값의 차이 때문으로 생각할 수 있다.

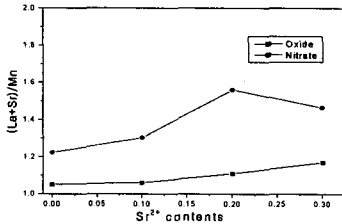


Fig. 3. Ratio (La+Sr) and Mn of synthesis  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_{3+\delta}$  powder with Sr contents

Fig. 4는 nitrate solution과 oxide solution을 사용하여 합성한  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{MnO}_{3+\delta}$  분말을  $1200^\circ\text{C}$ 에서 4시간 소결하여 제조한 시편에 대해 측정된  $400 \sim 900^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 전기전도도를 측정된 결과를 나타내었다.

Nitrate solution의 경우에는  $700^\circ\text{C}$ 에서  $4.87 \text{ S/cm}$ 의 전기전도도 값을 나타냈으며 oxide solution의 경우에는  $700^\circ\text{C}$ 에서  $35.7 \text{ S/cm}$ 의 전기전도도 값을 나타냈다. 이러한 전기전도도 값은 기존에 보고된 값보다 상당히 낮은 값으로 이렇게 낮은 전기전도도 값을 나타낸 이유는 소결이 거의 진행되지 않고, 입자크기가 너무 작아서 낮은 전기전도도 값을 나타낸 것으로 여겨진다. 또한 nitrate solution 보다 oxide solution의 전기전도도 값이 높은 값을 나타내고 있는데 이러한 결과는 결정상 결과에서 보듯이 nitrate solution을 사용한 경우에는 절연체인  $\text{La}_2\text{O}_3$ 가 생성되었지만 oxide solution을 사용한 경우에는 생성되

지 않았기 때문에 보인다. 실제로  $\text{La}_2\text{O}_3$ 가 분말의 소결성을 저하시키고 입자성장을 억제하여 보다 낮은 밀도 값을 갖게 할 뿐만 아니라 절연체로 작용하여 낮은 전기전도도 값을 나타낸 것으로 판단된다.<sup>5)</sup>

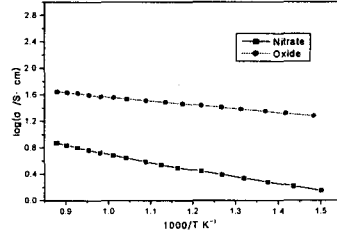


Fig. 4. Electrical conductivity of sintered  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{MnO}_{3+\delta}$  at  $1200^\circ\text{C}$  for 4hrs.

따라서 본 연구에서는 GNP로 합성한  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{MnO}_{3+\delta}$  분말 합성 시 생성되는  $\text{La}_2\text{O}_3$ 의 생성을 제어하기 위하여 Mn을 excess로 첨가하여 제조한 분말의 하소 조건에 따른 결정상을 Fig. 5에 나타내었다.

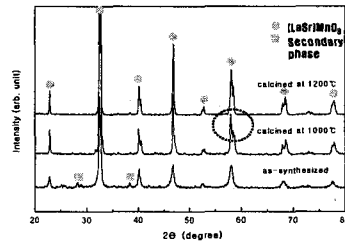


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of calcined  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{Mn}_{1.4}\text{O}_{3+\delta}$  powder with various calcining temperature.

Fig. 5에서 살펴보면 Mn을 1.4mole 첨가하여 합성한 경우 합성분말은 합성 후 높은 결정성을 나타내었으며 약간의 제2상이 존재하였는데, 이러한 높은 결정성은 합성 시에 순간적으로 자발 연소하면서 생성되는 반응열에 의한 영향으로 판단된다. 이러한 제2상은 하소온도가 증가함에 따라 점차 감소하여 사라졌으며,  $1000^\circ\text{C}$ 에서 하소한 분말의 경우에는 주 피크 근처의  $31.6^\circ$ 에서 미량의 제2상만이 관찰되었다. 하소온도가 더 증가함에 따라 이러한 제2상도 사라졌으며, 주 피크를 포함하여 대부분의 peak가 두개로 갈라지는 현상을 나타내었는데 하소온도가 증가함에 따라 더욱 뚜렷이 구별되었다.

Mn을 excess로 첨가하여 합성한 분말의 전기전도도를 Fig. 6에 나타내었는데, nitrate solution을 사용한 경우의 전기전도도 값은  $700^\circ\text{C}$ 에서  $210.3 \text{ S/cm}$ , oxide solution을 사용한 경우에는  $152.7 \text{ S/cm}$ 의 전기전도도 값을 나타내었다. 이 값은 기존에 보고된  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{MnO}_3$  조성  $800^\circ\text{C}$ 에서  $180 \text{ S/cm}$  보다  $100^\circ\text{C}$  낮은 온도에서 보다 높은 값을 나타내고 있다.

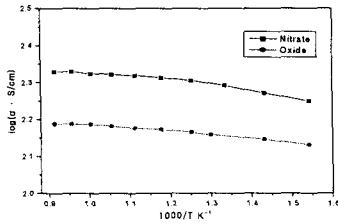


Fig.6. Electrical conductivity of sintered  $(La_{0.8}Sr_{0.2})Mn_{1.4}O_3$  with starting material.

Fig. 7은 합성한 분말  $(La_{0.8}Sr_{0.2})Mn_{1.4}O_3$  에 대한 환원특성을 나타내었는데,  $\beta$ -peak는 nitrate solution의 경우에 450°C 부근에서, oxide solution의 경우에는 600°C 부근에서 나타났다.

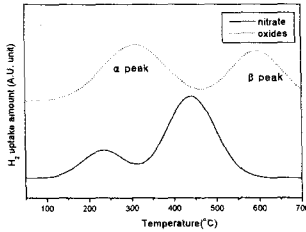


Fig. 7. Temperature programmed reduction of  $(La_{0.8}Sr_{0.2})Mn_{1.4}O_3$  powder after calcination 1000°C for 4hrs. with different starting materials

이러한  $\beta$ -peak는 페로브스카이트 내에 존재하는 전이금속이 열적으로 환원 ( $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+}$ )되고 이 때 전하중성조건을 만족시키기 위해 격자산소가 빠져 가는데 기존의 보고에 의하면  $Sr^{2+}$ 의 치환량이 작은 영역( $x=0 \sim 0.2$ )에서는 TPR상에서 나타나는  $\beta$ -peak위치가 변하지 않지만  $Sr^{2+}$ 의 치환량이 큰 영역에서는 Sr의 치환량에 따라  $\beta$ -peak위치가 보다 높은 온도로 전이되어  $Mn^{4+}$ 가 보다 안정하게 된다고 보고되었다.<sup>13)</sup>

#### 4. 결론

Glycine-nitrate 법을 이용하여 금속질산염 및 산화물을 이용하여  $(La_{0.8}Sr_{0.2})MnO_{3-\delta}$  분말을 합성하였다. 다른 출발물질을 이용하여 합성한 분말은 1000°C에서 4시간 하소한 경우 주결정상인  $(La_{0.8}Sr_{0.2})MnO_{3-\delta}$  결정상 외에 nitrate solution을 이용하여 합성한 분말은  $La_2O_3$ ,  $Sr_2MnO_4$ ,  $Sr(NO_3)_2$ 와 같은 이차 상을 생성하였다. 이에 반해 oxide solution을 이용하여 합성한 분말은 하소 후 주결정상 이외에 미량의  $Sr_2MnO_4$  결정만이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 다른 출발원료를 사용하여 합성한 분말은  $(La_{1-x}Sr_x)MnO_{3-\delta}$  조성식에서 Sr 첨가량을 증가시켜도 Mn의 양은 감소하였다.  $(La_{0.8}Sr_{0.2})$ 과 Mn의 비율 stoichio-

metric하게 합성한 분말의 경우 nitrate solution을 출발물질로 하였을 때 700°C에서 4.87 S/cm의 전기전도도 값을 나타냈으며, oxide solution을 사용하였을 때는 700°C에서 35.7 S/cm의 전기전도도 값을 나타냈다.

그러나, Mn 첨가량을 1.4mole로 하여 합성한 분말은 출발물질에 상관없이 1000°C에서 4시간 하소한 경우 이차상은 발견되지 않고 주결정상만 존재하였다. 특히 전기전도도 값의 경우 nitrate solution을 사용한 경우의 전기전도도 값은 700°C에서 210.3 S/cm, oxide solution을 사용한 경우에는 152.7 S/cm의 전기 전도도 값을 나타내었다.

#### References

- [1] H. B. Wang, J. F. Gao, D. K. Peng and G. Y. Meng, Plasma deposition of  $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$  thin films on yttria-stabilized zirconia from aerosol precursor, Mater. Chem. and Phys., 72, 297, 2001
- [2] E. Bucher, W. Sitte, I. Rom, I. Papst, W. Grogger and F. Hofer, Microstructure and ionic conductivity of strontium-substituted lanthanum cobaltites", Solid state ionics, 417, 152, 2002
- [3] V. V. Kharton, A. V. Kovalevsky, A. P. Viskup, F. M. Figueiredo, A. A. Yaremchenko, E. N. Naumovich and F. M. B. Marques, Oxygen permeability and Faradaic efficiency of  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta} - La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-\delta}$  composites, J. of the Euro. Ceram. Soc., 21, 1763, 2001
- [4] Ranran Peng, Changrong Xia, Qingxi Fu, Guangyao Meng and Dingkun Peng, Sintering and electrical properties of  $(CeO_2)_{0.8}(Sm_2O_3)_{0.1}$  powders prepared by glycine-nitrate process", Mater. Lett. 56, 1043(2002)
- [5] 이희영, 고체산화물연료전지의 양극재료인 페로브스카이트형 산화물  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  와  $Y_{0.8}Ca_{0.2}Fe_xCo_{1-x}O_3$ 의 전극 및 계면특성 연구, 박사논문, 1997