

구연산법과 수열합성법을 이용한 Perovskite 분말 제조

윤여일*, 박정훈, 김종기
 한국에너지기술연구원 연소후처리기술연구센터
 (21yoon@kier.re.kr*)

Preparation of a perovskite powder using hydrothermal and citric acid method

Yeoil Yoon*, Junghoon Park and Jongki Kim
 Flue gas treatment research center
 Korea Institute of Energy Research
 (21yoon@kier.re.kr*)

서론

온실 가스 중 가장 큰 비중을 차지하는 이산화탄소의 배출 억제 방안으로 이산화탄소를 저감하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다. 이산화탄소를 억제하기 위한 연구는 에너지 이용 효율 향상 기술을 적용하여 이산화탄소 발생을 원천적으로 저감하는 기술과 발생된 이산화탄소를 경제적으로 회수하여 처리하는 기술로 나눌 수 있다. 산소 제조 공정 중 가장 경제성이 있는 ITM(Ion Transport Membrane)은 산소를 선택적으로 투과시킴으로써 고농도의 산소를 제조할 수 있으며, 이로 인해 고농도의 이산화탄소를 발생하게 하여 회수를 용이하게 하는 기술이다. ITM의 가장 핵심 기술은 멤브레인의 원료인 ABO_3 형태의 페로브스카이트 분말을 제조하는 것이다. 산소 투과용 세라믹 멤브레인의 경우 고온에서 운전되나 산소에 대한 선택도를 거의 무한대로 유지할 수 있기 때문에 90년대 후반부터 $A_xA'_{1-x}B_yB'_{1-y}O_{3-z}$ 의 페로브스카이트 구조로 연구되어 왔다. 본 연구에서는 산소 제조 공정에 적용 가능한 페로브스카이트 형태로써 $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ 를 이용하였으며 구성비인 x 와 y 값을 변수로 정하여 각각 구연산법과 수열합성법을 이용하여 합성하였다. 합성한 결과는 XRD(X-Ray Diffraction)를 이용하여 페로브스카이트 상의 형성 여부를 고온 소성법에 의하여 제조된 페로브스카이트 표준 시료와 비교하였다. 수열합성법은 단순한 조업 특성에 의하여 분말 제조 공정을 단순화할 수 있는 장점을 가지고 있으나 페로브스카이트 분말을 구성하고 있는 각각의 성분인 $La(OH)_2$, $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$, $Co(OH)_2$, $FeO(OH)$ 의 최적 용해 조건이 pH와 온도에 따라 다르기 때문에 균일 혼합이 이루어지지 않아 비동질상에서 합성 반응이 이루어졌다. 그 결과로 페로브스카이트 상이 이루어지지 않고 다양한 산화물 형태의 상이 존재하였다. 반면 구연산 법으로 $La(N_3O_9) \cdot xH_2O$, $Sr(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 의 시료를 이용하여 제조한 분말의 경우 고온소성법으로 제조한 분말과 동일한 페로브스카이트 구조가 얻어졌다. 또한 구연산법을 이용하여 합성할 경우 금속 dopant의 조성 변화에 따른 합성분말의 XRD 결과가 페로브스카이트 구조의 결정계가 나타남을 알 수 있었다.

실험 방법 및 결과

페로브스카이트 분말을 만드는 방법으로는 고상법과 액상법이 있는데, 고상법보다 높은 접촉 면적과 반응 시간 때문에 크기와 분포에 있어서 더 미세한 분말을 만듦으로써 페로브스카이트 구조를 치밀하게 제조할 수 있는 액상법이 더욱 우세한 방법이라고 할 수 있다.

본 연구에서 선택한 액상법은 수열합성법과 구연산법이다. 수열합성법은 대상 수산화물 시료의 몰비로 혼합하여 얻는 방법으로 최적의 전환율이 얻어지는 pH 조건을 만족시켜주면 액상법 중에 가장 간단한 방법이라고 할 수 있다. 수열합성법에 사용된 시료는 $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{FeO}(\text{OH})$ 이며 Figure 1에 제조 과정을 간단히 나타내었다. 이 물질들을 원하는 몰비로 혼합하기 위하여 칭량한 후 밀폐하여 1-4시간 동안 20 $^{\circ}\text{C}$, 14 atm의 조건을 만들어주었으며, 반응 후의 물질은 XRD로 분석하였다. 수열합성법과는 달리 기존에 많이 알려진 구연산법을 이용하여 수열합성법으로 제조된 분말과 비교를 해 보기 위하여 Figure 1에 나타난 것과 같은 과정으로 제조하여 보았다. 각 시료를 칭량한 후 pH를 조절 및 원자의 선택을 위하여 구연산을 1.2 배의 몰비로 혼합하였다. 이 혼합용액을 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3.5시간 반응시킨 후 다시 80 $^{\circ}\text{C}$ 의 건조로에서 하루간 건조하였다. 건조된 분말은 분쇄하여 다시 페로브스카이트 구조를 가질 수 있도록 미량의 시료로 850-1100 $^{\circ}\text{C}$ 의 최적 소성 조건을 정한 다음 calcination 하였다. 이 방법은 이미 많이 알려져 있는 방법이므로 다양한 성분비의 페로브스카이트의 결정 성장을 알아보기 위하여 LSCF의 몰비 구성을 각각 9128, 8228, 7328, 6428 로 다르게 하여 제조해 보았으며 XRD를 통해 분석하였다.

Figure 2의 XRD 분석 결과 수열합성으로 제조한 시료의 경우 반응 시간이 각각 다르게 주어진다 하여도 페로브스카이트 성장을 나타내지 않았다. 이는 수산화란탄과 수산화스트론튬의 용해도 차이에 기인하며 액상에서 액상의 이온끼리 반응하는 것이 아니라 고상의 슬러리와 액상의 이온이 순차적으로 반응하기 때문으로 생각된다. 또한 각각의 물질들이 잘 용해되는 최적의 pH는 각각 다르기 때문이다. 수열합성법으로 반응이 진행되는 경우 반응물들은 염기성 용액 분위기에 놓여지게 되는데, 수산화스트론튬의 경우 산성에서 잘 용해되는 성질이 있다. 이러한 이유로 용해도가 거의 없는 수산화란탄과 동시에 고상의 슬러리로 존재하게 되어 반응성이 현저히 떨어지게 되는 결과가 나타나게 되었다. 수열합성으로 얻은 생성물 XRD의 분석결과 이 물질은 La_2O_3 와 기타 산화물의 혼합물이었다. 이와는 다르게 구연산법을 이용한 시료의 경우 모두 페로브스카이트 성장을 나타내었으며 9128과 같이 하나의 물질이 주를 이루고 다른 물질이 dopant로 첨가된 경우 확인한 페로브스카이트 peak가 나타났다.

결 론

이상의 결과로부터 수산화물들을 이용한 수열합성법의 경우 최적의 pH와 합성 조건을 간단으로 맞춰주어야 한다는 점을 알 수 있었으며, perovskite 촉매의 구성 성분이 주로 하나의 주된 물질에 작은 함량의 dopant로 들어갈 경우 더욱 확실한 페로브스카이트 성장을 나타냄을 알 수 있었다.

감 사

이 연구는 과학기술부 지원으로 수행하는 21세기 프론티어 사업 (이산화탄소 저감 및 처리기술 개발)의 일환으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. L.G. Tejuca and J. L. G. Fierro, "Properties and applications of perovskite-type oxides", Marcel Dekker, Inc. p.1-24 (1993)
2. X. Qi, Y. S. Lin and S. L. Swartz, " Electric transport and oxygen permeation properties of lanthanum cobaltite membranes synthesized by different methods", Ind. Eng. Chem. Res. **39**, 3, p.646-653 (2000)
3. M. Kinugasa, N. Tsubomoto and O. Kobayashi, " Process for preparing fine powder of perovskite-type compound", US patents, 5445806 (1995)
4. F.A. van Vught, "Dense inorganic membranes", Ph. D. Thesis, p. 73-90 (1997)

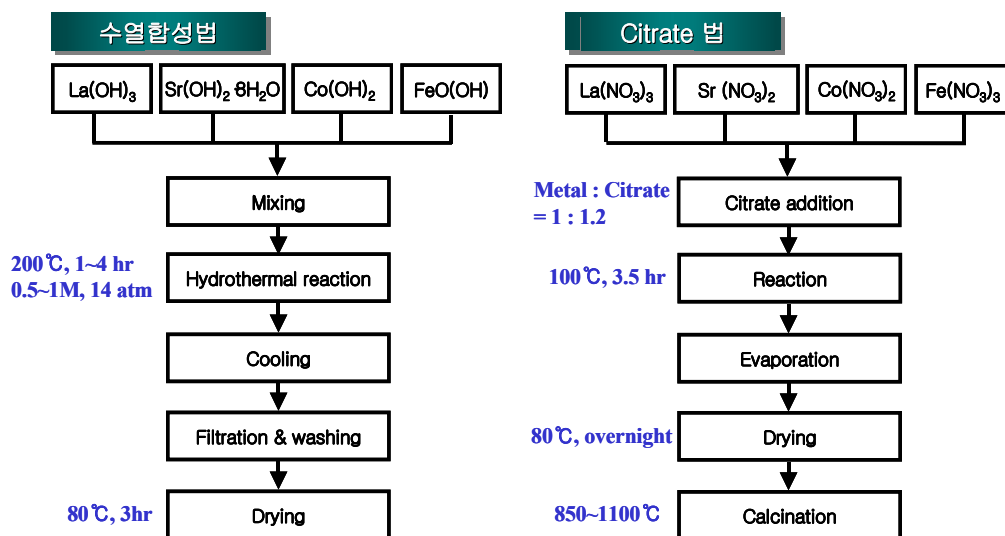


Figure 1. Procedure of preparation of perovskite

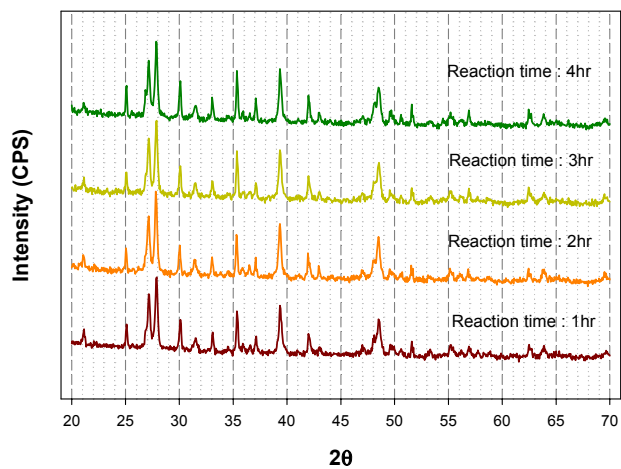


Figure.2 XRD result by Hydrothermal method

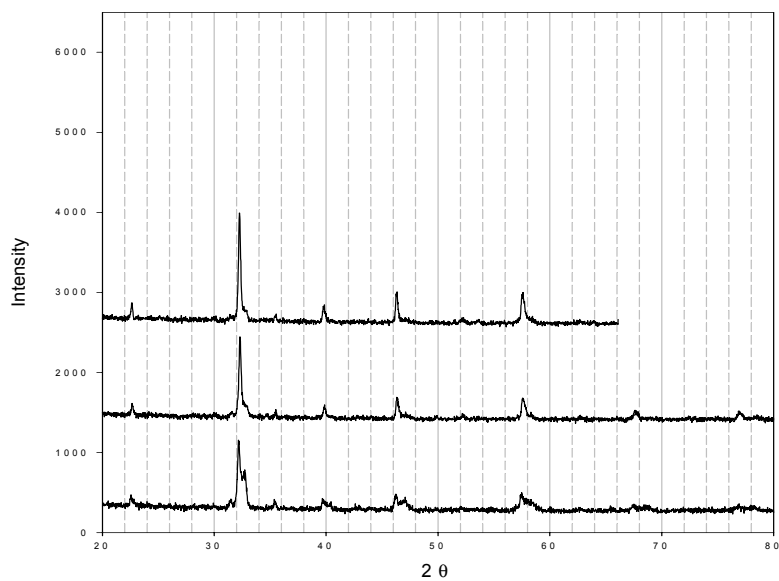


Figure 3. XRD result by Citrate method