

La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} 산화물에서 Sr 치환량에 따른 전기전도 특성

김종표, 박정훈*, 김승준
한국에너지기술연구원
(pjhoon@kier.re.kr*)

Electrical Conductivity Properties According to Sr Substitution into La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} oxide

Jong Pyo Kim, Jung Hoon Park*, Seung Joon Kim
Green House Gas Research Center, Korea Institute of Energy Research
(pjhoon@kier.re.kr*)

서론

현대 산업사회는 막대한 에너지를 소비하고 있으며 이러한 에너지 소비는 환경문제를 야기 시키는 원인이 되고 있다. 특히, 화석연료의 사용은 지구온난화 및 토양의 산성화 등의 심각한 영향을 미치고 있으며 규제 대상이 되고 있는 실정이다. 지구 온난화를 유발하는 온실가스 중 가장 큰 비중을 차지하는 것이 이산화탄소이다. 이러한 이산화탄소 억제제를 위한 방안으로 이산화탄소를 저감하거나 다른 화학물질로 전환하고자 하는 연구가 진행되고 있다. 그러나 이산화탄소는 열역학적으로 안정된 물질이기 때문에 이산화탄소의 전환은 고부가가치 물질의 생산을 목적으로 연구되지 않는 한 상업적 경제성을 충족시킬 수 없는 한계가 있다. 따라서 현재는 이산화탄소를 회수하여 처리(CCS, carbon dioxide capture and storage)하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 기술 중 하나인 산소연소 방법은 순산소를 사용하여 연소시켜 고농도의 이산화탄소를 생성, 회수하는 것으로, 저가의 산소공급 방법이 중요 기술로 인식되고 있다. 이를 위해 심냉법, PSA/VSA 등의 방법이 모색되고 있으며 최근 전도성 산화물의 산소전달 현상을 이용하여, 산소만을 선택적으로 투과시키는 이온 전도성 분리막(Ion Transport Membrane, ITM)에 대한 연구가 경제성을 갖춘 공정으로 활발히 연구되고 있다.

페롭스카이트계 산화물(ABO₃)을 소재로 한 세라믹 분리막은 우수한 혼합전도성을 가지고 있을 뿐만 아니라 표면교환 반응을 원활하게 일어나는 특성을 가지고 있어 표면에서 산소분자와 이온간의 교환 반응 속도와 분리막 내부에서의 산소이온 확산 속도를 충족시킨다[1]. 본 연구에서는 산소이온전도도가 우수한 것으로 알려진 La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} (LSCF) 형태의 복합페롭스카이트 소재 분말을 구연산법으로 제조하였다. 제조된 분말을 이용하여 분리막을 제조하였으며 Sr 치환에 따른 전도도 특성을 고찰하였다.

실험**1. 분말 및 분리막 제조**

분리막 제조용 분말 합성 산화물은 구연산법을 이용하여 제조하였다. 화학조성은 La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ}(x=0.1~0.4, y=0.8)로 하였고, 초기분말로서 La(NO₃)₃·6H₂O(순도 99.99%, Aldrich, USA), Sr(NO₃)₂(순도 99%, Aldrich, USA), Co(NO₃)₂·6H₂O(순도 98%, Aldrich, USA) 및 Fe(NO₃)₃·9H₂O(순도 99%, Aldrich, USA)를 화학양론에 맞게 질량을 측정 후 증류수에 녹여 총 0.1M의 혼합 용액을 제조하였으며, 구연산(순도 99.5%, SAMCHUN, Korea)은 질산염 용액 몰비의 1.2배로 첨가하였다. 또한, 자력 교반기 위에서 약 95~100℃의 온도로 약 4시간 동안 교반 및 가열하여 수분을 증발시킨 후 100℃ 이상으로 온도를 올려 gel 형태가 될 때 까지 가열하였다. gel 형태의 시료는 110℃에서 24hr 건조시킨 후 유발에서 분쇄하였고, 전기로

에서 500°C에서 2hr 유지하여 질산염 및 구연산 복합체를 제거한 후 800°C의 온도에서 5hr 동안 하소하여 분말을 합성하였다. 제조된 분말은 직경 20mm의 성형몰드에서 10ton의 압력으로 가압성형 하여 disk 성형체를 만들었으며, 이것을 1300°C에서 5hr 동안 소결하여 분리막을 제조하였다. 구연산법으로 합성한 gel의 하소 온도는 Thermal Analyzer-SDT(TA instrument, USA)을 이용하여 열중량 분석을 통해 결정하였다. 분석 시 N₂를 10ml/min으로 주입하였으며, 5°C/min로 승온하여 900°C까지 측정하였다. 하소한 분말의 결정상은 X-선 회절분석기(XRD, Rigaku, D/Max 2000)로 조사하였다.

2. 전기전도도 분석 실험

전기전도도는 Reference600™(Gamry instruments, USA)을 이용하여 4-probe(D.C.)법으로 측정하였다. 소결된 분리막은 입자표면을 균일하게 하기 위해 polishing 작업을 수행한 후 bar의 형태로 가공 하였으며, silver conductive paint로 Ag 와이어와 접촉시킨 후 900°C까지 열을 가해 전처리 하였다. 측정온도는 100~900°C범위로 100~400°C에서 100°C간격으로, 400~900°C에서는 50°C간격으로 하였으며, furnace 내부조건은 N₂ 80%, O₂ 20%와 He 99%, O₂ 1% 조건에서 각각 100ml/min으로 주입하였다. 또한, 각 측정온도에서 1hr 동안 평형을 유지한 후 분석하였다.

결과

구연산법에 의해 제조된 La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ}(LSCF, x=0.1~0.4, y=0.8)의 조성을 갖는 분말에 대해 열중량 분석(TGA) 결과는 Fig. 1과 같다. 3개의 발열피크가 형성되었으며, 180°C에서 수분제거, 250°C와 380°C에서는 nitrate 및 구연산 복합체가 분해되었다. 또한, x=0.2~0.4의 경우 850°C이상에서 탄산염 분해가 나타났으며, 이러한 불순물을 처리하기 위해서는 850°C이상의 소성온도가 필요할 것으로 판단된다. Fig. 2는 소성온도 800°C에서 제조된 La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ}(x=0.1~0.4, y=0.8) 분말의 X-선 회절분석(XRD) 결과를 나타낸 것이다. Sr 치환량에 관계없이 모든 조성에서 페로브스카이트 구조를 형성하였으며, Sr 치환량이 증가할수록 결정화도가 낮게 나타났다.

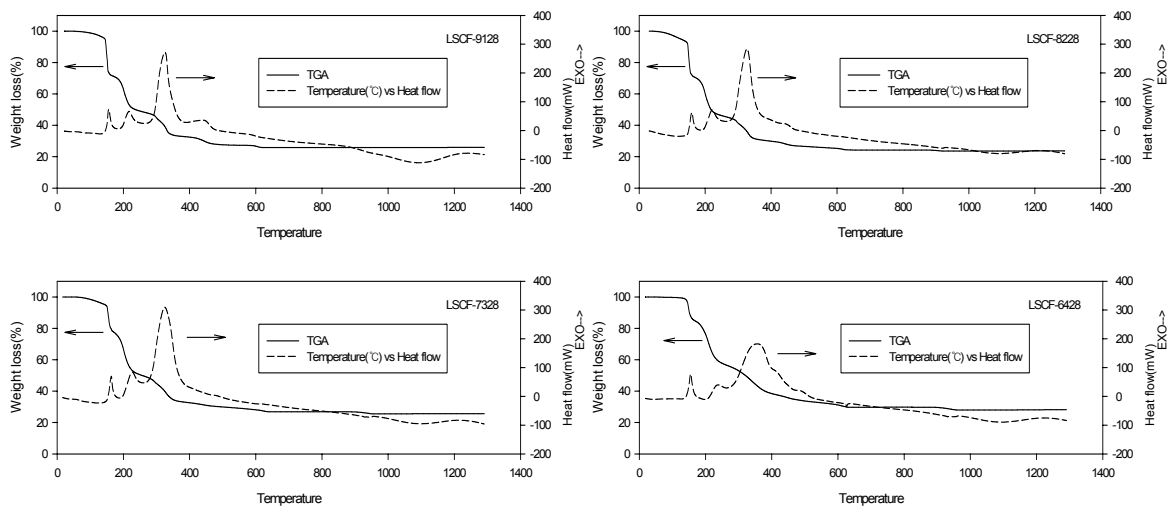


Fig. 1. TG curves of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ}(LSCF, x=0.1~0.4, y=0.8) powders made by the citrate method

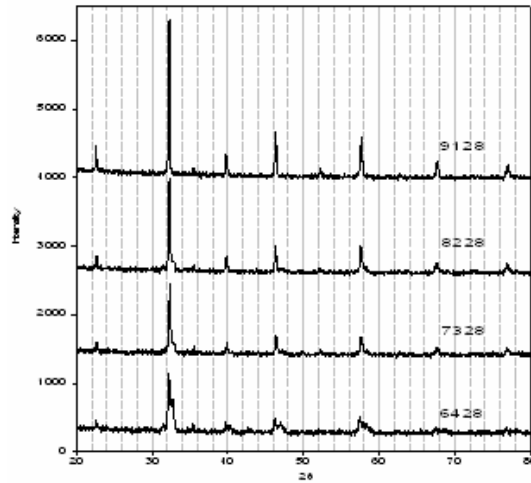


Fig. 2. XRD patterns of the calcined $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF, $x=0.1\sim 0.4, y=0.8$) powders at 800°C

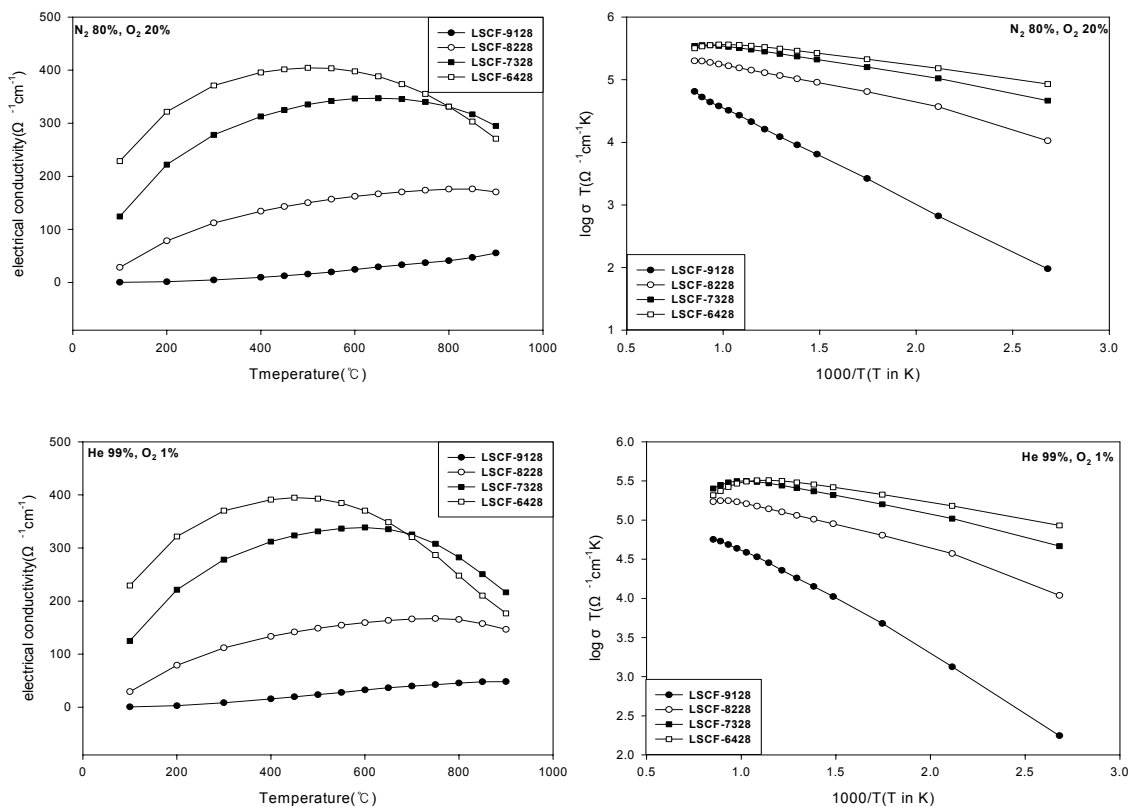


Fig. 3. Electrical conductivity for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF, $x=0.1\sim 0.4, y=0.8$) as a function of temperature

전기전도도 분석은 furnace 내부를 각각 N_2 80%, O_2 20% 및 He 99%, O_2 1% 조건으로 하여 온도변화에 따른 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF, $x=0.1\sim 0.4, y=0.8$) 조성의 변화를 살펴보았으며, 전기전도도 분석결과는 Fig. 3과 같다. N_2 80%, O_2 20% 조건의 경우 모든 조성에서 초기에 온도가 증가함에 따라 전기전도도는 증가하다 이후 감소하였으며 $x=0.2$ (LSCF-8228),

0.3(LSCF-7328), 0.4(LSCF-6428)의 분리막은 각각 850°C, 650°C, 500°C에서 최대 전도도 값을 보였다. Sr의 치환량이 증가함에 따라 전도도가 증가하며 LSCF-6428의 전기전도도는 $404 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 으로 최대값을 보였다. He 99%, O₂ 1%의 조건의 경우 온도에 따른 전기전도도 변화는 N₂ 80%, O₂ 20%와 유사한 경향을 보였으나, x=0.2(LSCF-8228), 0.3(LSCF-7328), 0.4(LSCF-6428)에서 각각 750°C, 600°C, 450°C로 N₂ 80%, O₂ 20%조건보다 낮은 온도에서 감소하였고, 최대값 또한 x=0.4(LSCF-6428)에서 $400 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 로 N₂ 80%, O₂ 20%조건보다 낮게 나타났다. x > 0.1에서 일정온도까지 전기전도도가 증가 후 감소하는 것은 이 온도이상에서 산소손실로 인한 vacancy 형성 및 electronic carrier 농도 및 이동성이 감소하였기 때문이라 판단된다[2]. 또한, N₂ 80%, O₂ 20% 및 He 99%, O₂ 1% 조건 모두에서 전기전도도는 Sr 치환량이 증가 할수록 증가하는 경향을 보였는데, 이것은 La³⁺ 자리에 치환되는 Sr²⁺의 높은 carrier concentration으로 electronic carrier의 이동성이 증가하였기 때문이라 사료된다[3]. Activation energy는 Sr 치환량이 증가 할수록 감소하는 경향을 보였으며, x=0.1에서 N₂ 80%, O₂ 20% 및 He 99%, O₂ 1%의 조건일 경우 각각 12.8, 11.3kJ/mol로 높게 나타났고, x=0.4에서 각각 3.3, 3.2kJ/mol로 낮은 값을 보여주었다.

결론

본 연구에서는 구산법에 의해 제조한 La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ}(LSCF, x=0.1~0.4, y=0.8) 조성 분말의 특성 및 전기전도도를 조사하였다. TGA 분석결과 제조분말에서 3개의 발열 peak가 형성되었으며, 180°C에서 수분제거, 250°C와 380°C에서는 nitrate 및 구연산 복합체가 분해되었다. 또한, x=0.2~0.4의 경우 850°C이상에서 탄산염 분해가 나타났다. XRD 분석결과 모든 조성에서 페롭스카이트 구조를 보였으며, Sr 치환량이 증가 할수록 결정화도가 낮게 나타났다. 전기전도도 측정결과 x=0.2, 0.3, 0.4에서 전기전도도는 증가 후 감소하는 경향을 보였으며, Sr 치환량이 증가 할수록 전기전도도는 증가하였다. 또한, N₂ 80%, O₂ 20% 조건에서 전기전도도는 높게 나타났으며, x=0.4에서 전기전도도가 $404 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 으로 최대값을 보였다. activation energy는 Sr 치환량이 증가 할수록 감소하는 경향을 보였으며, x=0.1에서 N₂ 80%, O₂ 20% 및 He 99%, O₂ 1% 조건일 경우 각각 12.8, 11.3kJ/mol로 높게 나타났다.

참고문헌

1. "The CRC handbook of solid state electrochemistry", edited by P.J.Gellings, GRC press Inc. Ch. 7
2. Q. Xu, D. P. Huang, W. Chen, J. H. Lee, H. Wang, R. Z. Yuan, "Citrate method synthesis, characterization and mixed electronic-ionic conduction properties of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ perovskite-type complex oxides," Scripta Materialia, 50, 165-170 (2004)
3. L. W. Tai, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, D. M. Sparlin, S. R. Sehlin, "Structure and electrical properties of La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O₃," Solid State Ionics, 76, 273-283 (1995)