

Sol-Gel법에 의한 Perovskite-Type Oxide($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$) 코팅용액의 제조

박자룡 · 이동일 · 정상혁 · 김태환* · 성재석* · 송기창†

건양대학교 화공생명학과

320-711 충남 논산시 내동 26

*한국에너지기술연구원 에너지시스템연구부

305-343 대전시 유성구 장동 71-2

(2004년 12월 20일 접수, 2005년 10월 10일 채택)

Preparation of Perovskite-Type Oxide ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$) Coating Solution by Sol-Gel Method

Ja-Ryong Park, Dong-Il Lee, Sang-Hyeok Jung, Tae-Hwan Kim*, Jae-Suk Sung* and Ki-Chang Song†

Department of Chemical Engineering, Konyang University, 26, Nae-dong, Nonsan, Chungnam 320-711, Korea

*Energy System Division, Korea Institute of Energy Research, 71-2, Jang-dong, Yeseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

(Received 20 December 2004; accepted 10 October 2005)

요 약

$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 출발물질로 하고 La와 Sr의 몰비를 변화시켜 perovskite형 산화물인 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ 졸을 제조하였다. 또한, 여러 조건에서 합성된 졸의 특성을 확인하기 위해 viscometer, FT-IR, TG-DTA, XRD 등을 사용하여 분석을 행하였다. 제조된 perovskite형 산화물 졸은 1.16 cp의 평균 점도를 나타내었으며 조성에 관계없이 pH 0.5 정도의 강산성을 나타내었다. 용액 중의 La 함량이 많아질수록 동일 부피에서의 용액의 점도가 낮았고, 점도가 급격하게 증가하는 겔화시간이 증가하였다.

Abstract – Perovskite-type oxide $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ sols were prepared by sol-gel method using $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ as starting materials. The properties of the perovskite-type oxide sols were investigated by viscometer, FT-IR, TG-DTA and XRD. The prepared sols showed 1.16 cp in average viscosity, and a strong acidic condition of pH 0.5, irrespective of composition of the starting materials. The viscosity of sols at the same volume decreases, but the gelation time of sols, at which the sol viscosity increases rapidly, increases when increasing La concentration in composition of starting materials.

Key words: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ Sol, Perovskite, Viscosity, Sol-Gel Method

1. 서 론

최근 들어 고온에 견디며 내화특성을 지닌 세라믹소재의 분리막에 대한 관심이 높아지고 있다. 그 중 ABO_3 로 표현되는 perovskite형의 복합산화물은 다양한 물리화학적 성질을 갖기 때문에 자기성, 유전성, 초전도성과 같은 물리분야뿐만 아니라 산화환원반응의 촉매분야, 연료전지 또는 기체감응장치 등 화학분야의 응용에서도 많은 연구가 진행되고 있다[1-6]. 특히 perovskite형 분리막은 산소를 선택적으로 투과시킴으로써 기체분리, 고체산화물 연료전지, 산소분리막, 메탄의 부분산화공정을 위한 반응기 등에 응용될 수 있다[7]. Perovskite형 산소투과 분리막은 고온에서 분리막의 양단에 산소분압의 구배가 존재하면, 높은 산소분압 쪽의 산소분자가 분리

막의 표면에 흡착되어 산소이온으로 해리되며, 해리된 이온은 산소 빈자리를 통해 반대쪽 표면으로 이동하게 되고, 반대쪽 표면에서는 전자를 내어놓고 산소분자로서 떨어져 나오게 된다[7]. 이때 산소 투과속도는 분리막 표면과 기상과 계면에서의 산소 분자-이온 교환 반응속도와 분리막 내부에서 산소이온의 확산속도에 의해 결정되며, 높은 투과속도를 충족시키기 위해서는 산소이온의 전도도가 커야하며 표면 교환반응 또한 원활하게 일어나야 한다. 또한, 분리막 내부에서 전하중성(charge neutrality)에 의해 전자가 공기 쪽으로 되돌아와서 산소를 이온화시키기 위해서는 산소투과 분리막은 전자 전도도가 우수해야 된다[7].

Sol-Gel법은 세라믹소재의 새로운 제조공정으로 반응을 용액에서 수행시키기 때문에 다성분계의 제조가 용이하므로 분리막용 균일 박막의 제조에 많이 이용되고 있다. 한편 구연산(citric acid)을 이용한 sol-gel법은 구연산 중의 카르복실산이 금속 양이온들과 citrate

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: songkc@konyang.ac.kr

착화합물을 형성하여 용액 상에서 금속 양이온들을 균일하게 분산시키며, 소성과정에서 순수한 perovskite형 산화물의 생성을 유도하므로 perovskite형 복합산화물의 제조법으로 널리 이용되고 있다[8].

Teraoka 등[1]이 $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Co}_{1-y}\text{B}_y\text{O}_{3-\delta}$ (A는 Sr, Ba, Ca 등, B는 Fe, Cu, Ni 등) 조성의 perovskite 세라믹 분리막이 안정화 지르코니아(8 mol% $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$)에 비해 같은 온도에서 높은 이온전도도를 나타낸다고 보고한 이후로, LaCoO_3 조성을 기본으로 하고 여러 양이온을 치환한 perovskite 구조의 세라믹 분리막에 대해 많은 연구가 진행되고 있다[9]. 이러한 산소 투과 분리막의 재료로는 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ 의 화학조성을 지닌 perovskite형 세라믹 막이 가장 많이 알려졌다. 그러나 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ 조성 중 La와 Sr의 조성변화가 perovskite 졸의 특성에 미치는 영향에 대한 연구는 거의 수행되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 perovskite형 중에서 우수한 산소투과 특성이 있는 것으로 알려진 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ 의 조성을 선택하여 구연산을 이용한 sol-gel법을 통해, La와 Sr 성분의 조성을 변화시켜 다양한 용액을 제조한 후 이 조성변화가 제조된 졸의 특성에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 실험

2-1. Perovskite 졸 제조

본 연구에서는 출발물질로 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, SIGMA-ALDRICH, Inc.), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (99+%, SIGMA-ALDRICH, Inc.), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98+%, SIGMA-ALDRICH, Inc.), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98+%, SIGMA-ALDRICH, Inc.)를 사용하였다. 이러한 질산염들을 물 비율에 따라 칭량한 후 증류수에 녹여 총 0.2 M의 혼합용액을 만들고 60 °C에서 1 h 동안 교반한 후 총 질산염 몰수의 1.2배에 해당하는 구연산 (99.5%, SIGMA-ALDRICH, Inc.)을 첨가하였다. 그 후 이 용액을 자석 교반기를 이용해 교반하면서 90 °C에서 8 h 동안 반응시켜 perovskite 졸을 제조하였으며 이상의 제조공정을 Fig. 1로 나타내었다. 이 과정에서 얻어진 perovskite 졸의 조성 중 La와 Sr 성분의 변화에 따른 졸의 명칭을 Table 1로 나타내었다.

2-2. Perovskite 막의 제조 및 하소

Perovskite 막은 관형 α -alumina 지지체 위에 dip-coating법으로 11 cm/min의 속도로 침적시킨 후 1 min 동안 유지하고 같은 속도로 인출시켜 실온에서 24 h 건조시킨 후 튜브로(BLUEM, LINDBERG)를 이용하여 800 °C에서 5 h 동안 열처리하여 제조하였다. 또한, 지지체 위에 형성된 perovskite 막의 하소온도에 따른 결정상 변화를 보기 위해, Fig. 1의 방법으로 제조된 졸을 80 °C의 건조 오븐에서 72 h 동안 건조한 후 막자사발을 이용하여 분말화 하였다. 건조해 얻어진 분말은 전기로(RES-P100, Daelim)에서 2 °C/min의 승온속도로 원하는 온도까지 하소시킨 후 일정한 온도에서 5 h 동안 유지된 후 5 °C/min의 속도로 상온까지 냉각시켰다.

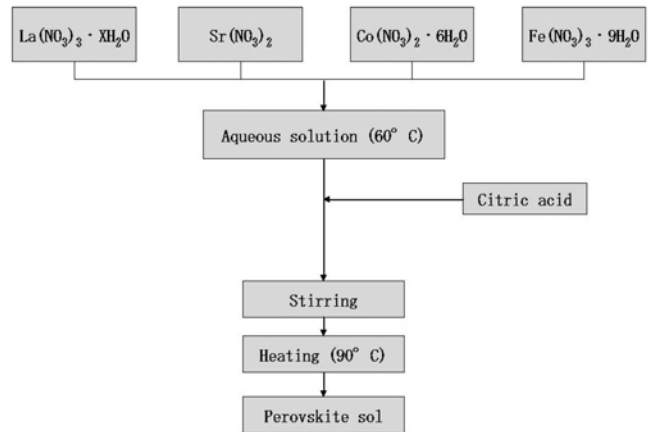


Fig. 1. Experimental procedure for preparing Perovskite sol.

2-3. 특성분석

용액의 점도는 Ostwald 점도계를 이용하여 측정하였으며, 점도 측정 시의 용액의 온도는 20 °C로 고정하였다. 또한, 여러 조건에서 합성된 분말의 화학구조는 FT-IR(FTS155, Bio-Rad)을 이용하여 400~4,000⁻¹의 적외선 파장에서 측정하였다. 제조된 분말은 공기분위기에서 10 °C/min의 속도로 TG-DTA장치(THERMOFLEX, Rigaku)를 이용해 1,000 °C까지 열분석 하였으며, 분말 중의 결정상은 X선 회절 분석기(D/Max-IIIC, Rigaku)를 이용해 회절각 10~80° 범위에서 X선 회절 분석을 행하였다. 얻어진 막의 미세구조는 SEM(JSM-6335, JEOL)을 이용하여 3,000배까지 확대하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Perovskite 졸의 점도 특성

Lanthanum(La)과 strontium(Sr) 성분의 조성을 변화시켜 제조된 perovskite 졸의 특성을 Table 1로 나타내었다. 제조된 졸의 점도는 물보다 약간 높은 평균 1.16 cp 정도를 보였으며 조성에 따라 큰 변화가 없었다. 졸의 pH는 약 0.52 정도로 조성에 관계없이 모두 강산성이며 적갈색의 투명용액을 나타내었다.

Fig. 2는 Table 1의 여러 조성의 졸을 제조한 후 rota-evaporator를 이용하여 농축시켜 용액의 부피에 따른 점도 변화를 나타낸 그림이다. 졸 중의 La 함량이 많아지고 Sr 함량이 적어질수록 같은 부피에서 용액의 점도는 낮았으며, 용액의 점도가 급격히 증가하는 겔화시간이 증가함을 알 수 있었다. 이는 La의 함량이 증가할수록 졸의 겔화가 지연되므로, 졸의 장시간 안정성이 우수함을 의미한다.

Table 1. Property of perovskite sols prepared at different conditions

Sample number	Composition	Viscosity(cp)	pH	state of sol
LSCF6428	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$	1.15	0.52	Transparent reddish sol
LSCF7328	$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$	1.16	0.50	Transparent reddish sol
LSCF8228	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$	1.17	0.54	Transparent reddish sol
LSCF9128	$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$	1.17	0.57	Transparent reddish sol

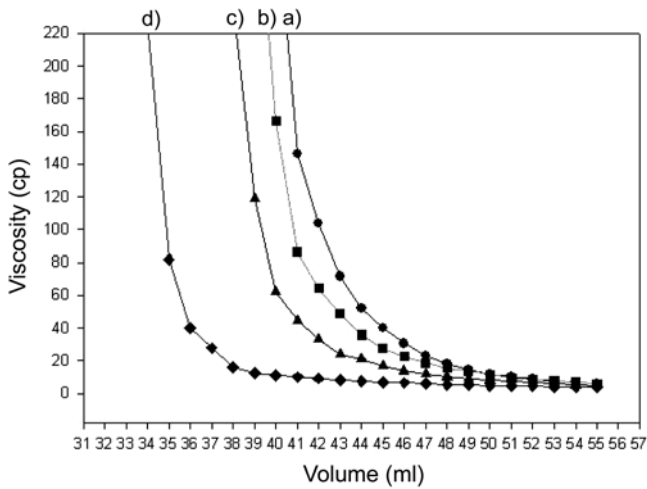


Fig. 2. Change of viscosity as a function of volume of perovskite sol. (a) LSCF6428, (b) LSCF7328, (c) LSCF8228, (d) LSCF9128.

3-2. 하소온도 변화에 따른 Perovskite 졸의 특성

Fig. 3은 Table 1의 조성으로 제조된 졸로부터 얻어진 건조분말들을 열중량분석기(TG-DTA)를 이용하여 분석한 결과이다. 모든 분말의 TG 곡선에서 총 무게 감량은 perovskite의 조성에 관계없이 약

75 wt%임을 알 수 있다. DTA 곡선도 분말의 조성에 관계없이 거의 같은 경향을 나타내며 이 곡선에서 150, 250 °C 부근에서의 작은 두 개의 발열피크와 350 °C에서의 강한 발열피크는 분말중의 구연산과 같은 유기물질이 분해반응을 일으킴에 의해 나타나며, 450 °C 부근의 약한 발열피크는 비정질상에서 perovskite상으로 상전이 되면서 나타나는 피크이다[10].

Fig. 4, 5는 각각 LSCF6428 조성과 LSCF8228 조성의 분말들을 여러 하소 온도에서 5시간 동안 열처리한 후 FT-IR 분석한 결과로 조성의 변화에도 같은 결과를 나타냈다. 이 그림에서 80 °C와 200 °C에서 열처리한 경우 3,400 cm^{-1} 에서의 H_2O 의 O-H bond에 의한 흡수대가 나타났으나, 250 °C에서 이 흡수대가 사라짐을 알 수 있다. 또한, 80 °C, 200 °C에서의 1,420 cm^{-1} 와 1,560 cm^{-1} 에서의 피크는 RCOO-의 bidentate ligand에 의한 흡수대이며, COO-의 존재를 의미한다[11]. 이것은 구연산이 용액 중의 금속이온들과 citrate 착화합물을 형성하였음을 나타낸다. 이 피크 중 1,560 cm^{-1} 의 흡수대는 250 °C에서 사라지며, 1,420 cm^{-1} 의 흡수대는 600에서 사라지는데, 이는 citrate 착화합물이 600에서 완전히 붕괴함을 의미한다. 한편, Fig. 4, 5 모두에서 400에서 860 cm^{-1} 와 1,460 cm^{-1} 에서 흡수 피크가 나타나는데 이는 이 온도에서 perovskite상이 형성되기 시작함을 의미한다[11].

Fig. 6, 7은 각각 Table 1의 LSCF6428, LSCF8228 졸을 여러 온도에서 5 h 동안 열처리하여 제조된 분말들의 XRD pattern이다.

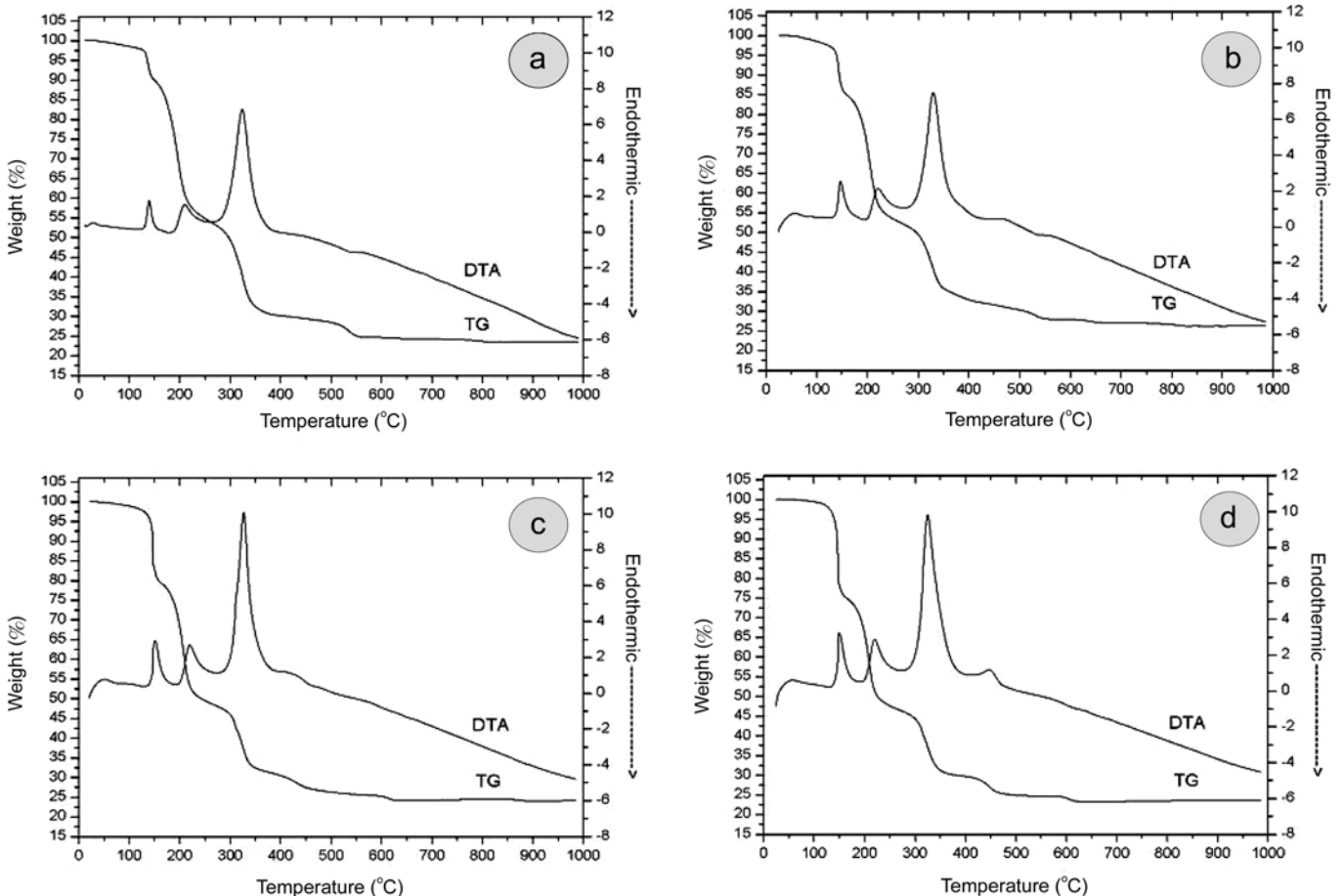


Fig. 3. TG and DTA curves of perovskite powders prepared from different compositions. (a) LSCF6428, (b) LSCF7328, (c) LSCF8228, (d) LSCF9128.

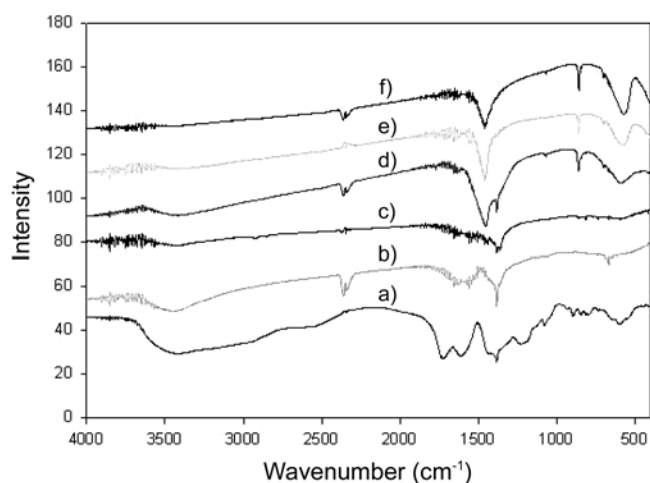


Fig. 4. Infra-red spectra of LSCF6428 powders calcined at different temperatures. (a) 80 °C, (b) 200 °C, (c) 250 °C, (d) 400 °C, (e) 600 °C, (f) 800 °C.

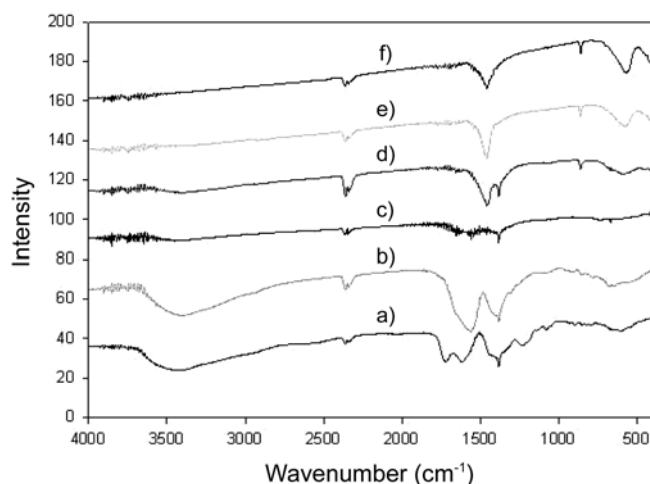


Fig. 5. Infra-red spectra of LSCF8228 powders calcined at different temperatures. (a) 80 °C, (b) 200 °C, (c) 250 °C, (d) 400 °C, (e) 600 °C, (f) 800 °C.

Fig. 6의 LSCF6428 분말은 250 °C, 400 °C에서 순수한 비정질상을 나타내지 않고 SrO 피크와 미확인의 결정상을 나타내었다. 또한, 600 °C 이상으로 열처리 시에는 perovskite 구조를 보이나 SrO 피크가 혼재되어 있었다[12]. 반면 Fig. 7의 LSCF8228 분말은 250 °C, 400 °C에서 순수한 비정질상을 나타내었으며 600 °C 이상에서 열처리 시에는 perovskite의 순수 결정상을 나타내었다. 한편, LSCF7328, LSCF9128졸은 각각 LSCF6428, LSCF8228졸과 같은 XRD pattern을 나타내었다. 이상의 결과로부터 LSCF8228, LSCF9128졸은 600 °C 이상에서 열처리 시 perovskite의 순수 결정상을 나타내므로 본 연구에서 최적의 perovskite 형성 조성임을 알 수 있다.

3-3. 코팅막의 미세구조

Fig. 8은 점도를 100 cp로 조절한 LSCF8228 졸을 이용하여 α -alumina지지체 위에 dip-coating시켜 제조한 막의 SEM사진이다. 점

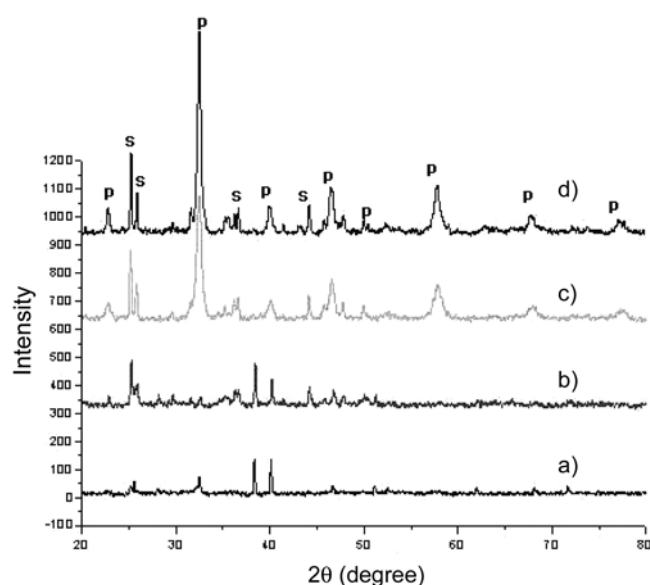


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of LSCF6428 powders calcined at different temperature for 5 h after being prepared from different compositions. The peaks marked as S and P represent the SrO and perovskite phases, respectively. (a) 250 °C, (b) 400 °C, (c) 600 °C, (d) 800 °C.

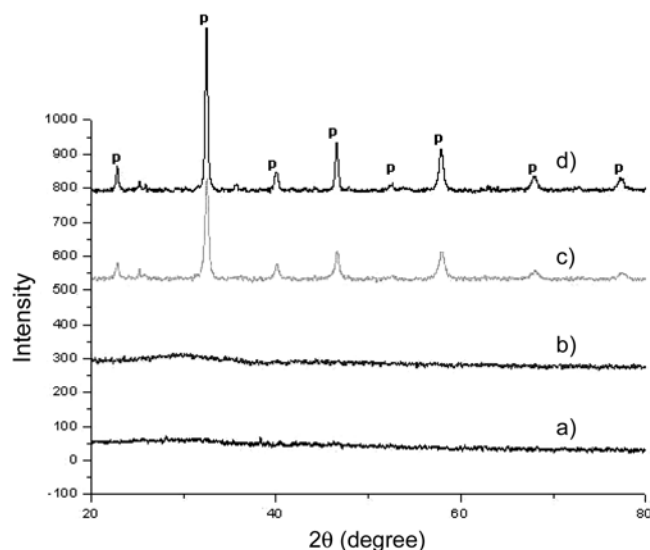


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of LSCF8228 powders calcined at different temperature for 5 h after being prepared from different compositions. The peaks marked as S and P represent the SrO and perovskite phases, respectively. (a) 250 °C, (b) 400 °C, (c) 600 °C, (d) 800 °C.

도의 조절은 Fig. 2에서의 방법을 따랐으며 dip-coating은 11 cm/min의 상승 및 하강속도로 1 min 동안 실시하였다. 열처리에는 2 °C/min의 승온속도로 800 °C까지 가열하여 5 h 동안 유지하고 5 °C/min으로 냉각하여 perovskite 막을 제조하였다. Fig. 8(a)의 3회 코팅 후 열 처리된 막의 표면 사진은 코팅이 충분히 이뤄지지 않아 α -alumina 지지체 중의 3~4 μm 크기의 α -alumina 입자가 보이며, 이 입자 사이의 기공이 나타남을 알 수 있다. 반면에 5회 코팅한 Fig. 8(b)에서

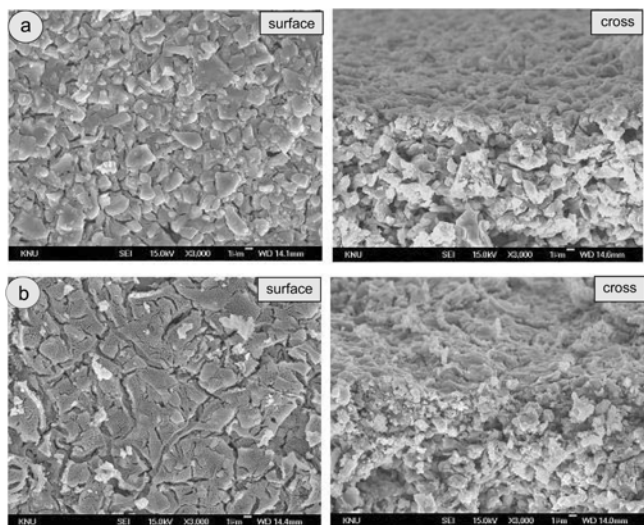


Fig. 8. SEM images of perovskite membranes calcined at 800 °C after being prepared with different coating times. (a) 3 times, (b) 5 times.

는 코팅이 충분히 이뤄져 α -alumina 입자가 보이지 않으나 균열이 많이 존재함을 확인할 수 있었다. 또한, Fig. 8(a), (b) 막의 단면사진으로부터 alumina 막은 달리 perovskite 막은 α -alumina 지지체 위에 균일한 막이 형성되지 않음을 알 수 있었다[13].

4. 결 론

본 연구에서는 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 출발물질로 하여 La와 Sr의 성분의 몰 비를 변화시켜 여러 조성의 perovskite 졸을 제조한 후 물성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 제조된 perovskite 졸은 1.16 cp의 평균 점도를 나타내었으며 조성에 관계없이 pH 0.5 정도의 강산성을 나타내었다.

(2) Lanthanum(La)의 함량이 많아지고 strontium(Sr)의 함량이 적어질수록 같은 부피에서의 용액의 점도가 낮았고 점도가 급속하게 증가하는 겔화시간이 증가하였다.

(3) 열 처리된 분말의 XRD 분석결과 LSCF8228, LSCF9128의 조성으로 제조된 분말은 600 °C 이상에서 순수한 perovskite상을 보였다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발사업인 이산화탄소 저감 및 처리 기술개발 사업단의 연구비지원(M102KP010009-04K1601-00911)으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Teraoka, Y., Zhang, H. M. and Yanazeo, S., "Oxygen Permeation through Perovskite-Type Oxide," *Chem. Lett.*, 1743-1746(1985).
2. Kruidhof, H., Bouwmeester, H., Doom, R. and Burgaraaf, A., "Influence of Order-disorder Transitions on Oxygen Permeability through Selected Nonstoichiometry Perovskite Type Oxide," *Solid State Ionics*, **63**, 816-22(1993).
3. Qui, L., Lee, T. H. and Jacobson, Y. L., "Oxygen Permeation Study of SrCoFeO_3 ," *Solid State Ionics*, **76**, 321-329(1996).
4. Stenvenson, J. W., Armstrong, J. R., Carmeim, R. D., Pederson, L. R. and Weber, L. R., "Electrochemical Properties of Mixed Conducting Perovskite $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (M=Sr, Ba, Ca)," *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2722-2729(1966).
5. Tsai, C. Y., Dixon, A. G., Ma, Y. H., Moser, W. R. and Pascucci, M. R., "Dense Perovskite $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (M=Sr, Ba, Ca) Membrane Synthesis, Application and Characterization," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 1437-1444(1998).
6. Xu, S. J. and Thomson, W. J., "Stability of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Perovskite Membrane in Reducing and Nonreducing Environment," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 1290-1299(1998).
7. Steele, B. C. H., "Oxygen Conductors and Their Technological Applications," *Mater. Sci. & Eng.*, **13**(2), 79-87(1992).
8. Kajinara, K. C. and Yao, T., "Macroporous Morphology of the Titania Films Prepared by a Sol-Gel Dip-Coating Method from the System Containing Poly(Ethylene Glycol) III. Effect of Chemical Additives," *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **16**, 257-266(1999).
9. Voorhoeve, R. J. H., "Perovskite-related Oxide as Oxidation Reduction Catalysis," *Advanced Materials in Catalysis, Academic Press*, 129-180(1977).
10. Tanaka, K., Nishida, T. and Imamura, S., "Preparation of Perovskite Type Combustion Catalyst with Large Surface Area by Submicron Grinding," *J. Kinki Chem. Soc. Japan*, **2**(12), 759-762(1987).
11. Chen, C., Zhu, W., Yu, T., Chen, X., Yao, X. and Krishnan, R. G., "FT-IR, Structure and Dielectric Property Investigation of Strontium Zirconate Thin Films Prepared by MOD Technique," *Surface & Coating Tech.*, **167**(2/3), 245-248(2003).
12. Jin, W., Li, S., Huang, P., Xu, N. and Shi, J., "Fabrication of $\text{La}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Mesoporous Membranes on Porous Supports from Polymeric Precursors," *J. Mem. Sci.*, **170**, 9-17(2000).
13. Park, J. L., Lee, D. I., Park, K. P., Kim, T. H., Sung, J. S. and Song, K. C., "Effect of PVA Addition on the Properties of Alumina Membrane," *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(5), 570-576(2004).