≪연구논문≫ Journal of the Korean Magnetics Society, Volume 22, Number 2, April 2012 http://dx.doi.org/10.4283/JKMS.2012.22.2.037

은(Ag) 나노입자가 코팅된 페롭스카이트 $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$의 Mössbauer 분광연구

엄영랑*
한국원자력연구원, 동위원소 이용기술 개발부, 대전시 유성구 대덕대로 989번길 111, 305-353

이창규
한국원자력연구원, 원자력재료개발부, 대전시 유성구 대덕대로 989번길 111, 305-353

김철성
국민대학교 나노전자물리학과, 서울시 성북구 정릉동 861, 136-702

(2012년 2월 10일 받음, 2012년 4월 3일 최종본 받음, 2012년 4월 3일 게재확정)

DC 스퍼터를 이용하여 은(Ag) 나노입자를 입도 0.2~3 μm 크기를 갖는 페롭스카이트(Perovskite) $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$(LSCF) 입자 표면에 코팅하여 복합재를 제조하였다. 제조된 LSCF/Ag 복합재에서 Ag 나노입자는 수 나노입자 크기로 형성되었으며 Ar 가스 분위기에서 800 °C 열처리 후에도 Ag입자가 응집되는 현상이 없어 안정적으로 증착되었음을 확인하였다. LSCF 표면에 Ag 나노입자 코팅양이 2.11 wt.%까지 증가함에 따라 Fourier Transform Infrared Spectroscopy(FT-IR) 분광기의 파수가 크게 변하여 강한 결합이 형성되어 있으며, Ag 코팅 전후 결정 구조의 변화는 없으나 Mössbauer 분광 분석으로 확인한 결과 Fe^{4+} 이온이 감소하면서 Fe^{3+} 이온이 증가하여 LSCF의 전자 가에 변화가 생김을 확인 할 수 있었다.

주제어 : 고체산화물연료전지, Ag-coated $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$, 뫼스바우어 분광분석

I. 서 론

고체산화물연료전지(solid oxide fuel cell, SOFC)는 상용화를 목표로 배관 소재를 인코넬(Inconel)과 같은 특수합금에서 스텐레스강으로 교체하기 위하여 저온(650 °C 이하) 동작이 가능한 셀(cell) 개발에 관심을 집중하고 있다[1]. 페롭스카이트 $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$(LSCF)는 SOFC의 대표적인 공기극 소재로 800~1,000 °C에서 동작할 경우 높은 출력효율을 보이나 700 °C 이하 에서는 동작을 하지 못하는 문제가 있다. 때문에 저온 동작을 위해서는 산소이온 전도성이 좋은 백금(Pt)과 같은 촉매제를 함께 사용하게 된다[2]. 최근, 고가의 백금(Pt) 촉매제를 대신할 수 있는 금속으로 Ag, Ag-Pd, Cu 등을 이용하는 연구가 증가하고 있다. 이중, Ag 나노입자는 가격이 싸고 반응성이 좋다는 장점이 있어 이를 이용하는 연구가 활발히 진행되고 있다[3, 4]. 그러나 Ag나노입자는 표면에너지가 매우 강하며, 부동태 피막 등의 형성이 원활치 못하여 입자간의 활성이 높으며 입자간 응집력이 매우 강한 특징이 있다. 특히, 촉매로 Ag 나노 입자를 사용 할 때 SOFC 셀 제조 과정에서 소결과정을 거칠 경우, 입자간 응집이 가속되어 실제 셀 동작시에는 촉매활성이 매우 낮아지는 단점이 있다. 때문에 나노입자 특성을 유지하며 분산성을 지켜낼 수 있는 공정 개발이 필요하다.

기존에 금속 나노입자의 산화방지 및 크기 유지를 위해 사용되던 방법으로는 나노분말 표면을 산화시켜 산화피막(2~5 nm 두께)을 형성함으로써 금속나노분말을 보호하는 형식이 대부분이었다[5-7]. 하지만 이 방법은 입자크기가 작아질수록 전체 분말 중 산화피막의 비율이 커지면서 상대적으로 금속의 비율을 감소시키는 dead layer로 작용하여 금속특성을 약하게 하고 효율도 떨어지게 만드는 부작용이 있으며, Ag의 경우에는 부동태 피막이 잘 형성되지 않는 문제가 있다. 따라서 열처리 시 내부 금속의 응집방지효과를 볼 수 있는 새로운 방법이 필요한 상태이다[8]. 이러한 Ag 입자의 셀제조 과정에서의 문제점을 극복하기 위하여 공기극 소재인 SOFC 입자 표면에 Ag를 증착하여 LSCF와 결합시켜 소결 중에도 Ag 입자가 서로 응집하는 것을 방지하도록 복합재를 제조하였으며 이러한 복합재를 이용할 경우 이전 연구결과로부터 매우 적은 양의 Ag 입자(0.466 wt.%)가 공기극셀에 포함되었음에도 SOFC셀이 저온 동작 시에 출력이 116 mW/cm^{2}에 이름을 확인하였다[9]. 본 연구에서는 LSCF 표면에 증착된 Ag의 증착 양에 따른 LSCF와 Ag 간의 결합구조와 초미세구조를 연구하였다. 또한 불활성 가스 분위기에서 열처리를 수행하여 Ag 나노입자간의 응집여부를 확인 하였다.

*Tel: (042) 868-4835, E-mail: uyrang@kaeri.re.kr

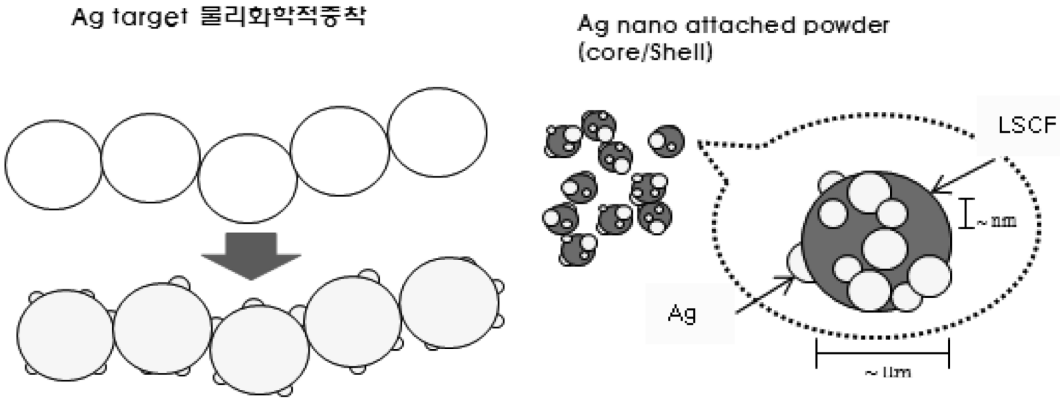


Fig. 1. Preparation of Ag nanoparticle coated LSCF by plasma deposition method.

II. 실험방법

Ag 나노입자가 코팅된 $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$(LSCF)는 DC 스퍼터(sputter)를 이용하여 제조하였다. 0.2~3 μm 입도를 가지는 LSCF(Grand C&M, 99.9 %) 입자는 상용분말이며 기지체로 사용되었다. 기지체 표면에 Ag 타겟을 이용하여 플라즈마로 나노입자를 증착하였다. 증착 조건은 1~2 kW 파워에서 300 min과 1,200 min으로 코팅시간을 변화시키면서 Ag 증착 농도를 조절 하였다. Fig. 1은 LSCF/Ag 복합재 제조에 대한 개념을 나타낸 것이다.

제조된 복합체에서 Ag 나노입자 코팅양은 Inductively Coupled Plasma(ICP)로 확인 하였다. 제조된 복합재의 소결온도에 따른 변화는 불활성가스 Ar 분위기에서 800 °C 소결 후 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM)으로 관찰 하였다. Ag 증착전후의 결정구조 및 전자가변화는 X선회절 분석과 Mössbauer 분광기를 이용하였다.

III. 실험결과 및 고찰

복합재로 제조된 Ag와 LSCF 입자간 상호작용은 나노입자로서 비표면적이 큰 Ag가 촉매제가 되어 공기극소재인 LSCF의 산소이온 투과를 원활하게 해준다. 이러한 상호작용은 두 입자의 표면에서 생기게 되며, 따라서 입자의 표면 상태는 촉매작용에 큰 영향을 미치게 된다. 플라즈마-이온(plasma-ion) 증착 법에 의하여 나노입자 Ag는 LSCF 표면에 드문드문 코팅되어 spot-shell 형태로 존재하게 된다. Fig. 2는 LSCF 모 분말에 1~2 kW 파워 조건에서 300 min 동안 Ag를 증착하여 Ag의 양이 0.466 wt.%인 LSCF/Ag 복합재의 TEM 측정결과이다. Fig. 2(a)는 기지체 LSCF표면에 둥근 반점 모양의 쉘(shell) 형태 (spot-shell)로 존재하는 Ag를 나타낸 것으로 원으로 표시된 부분이 Ag 나노입자이다. Fig. 2(b)는 코팅 된 Ag 입자를 확대한 것으로 Ag 입자는 구형의 형

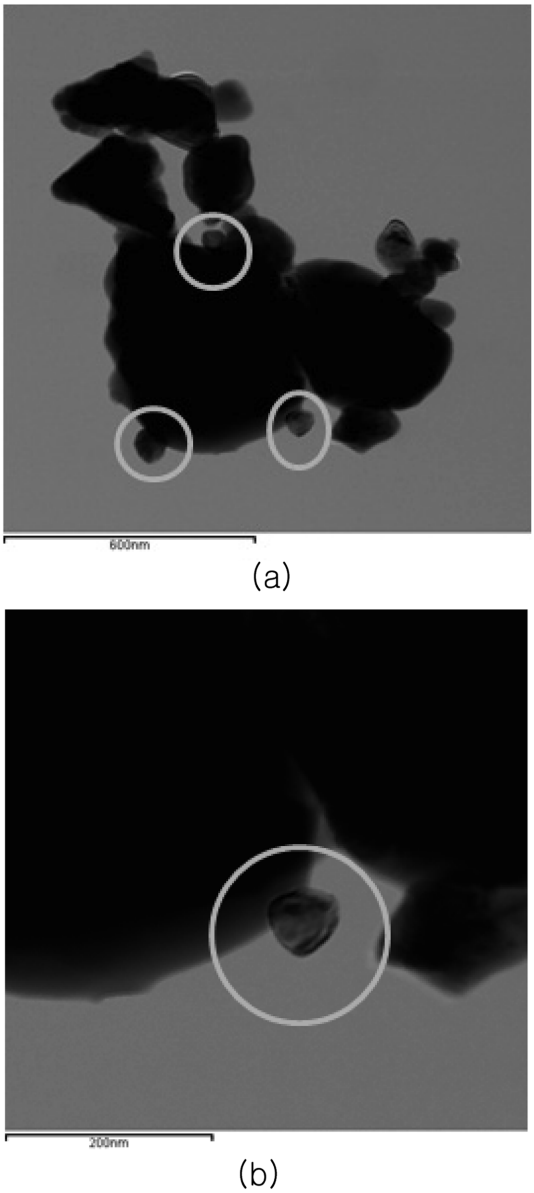
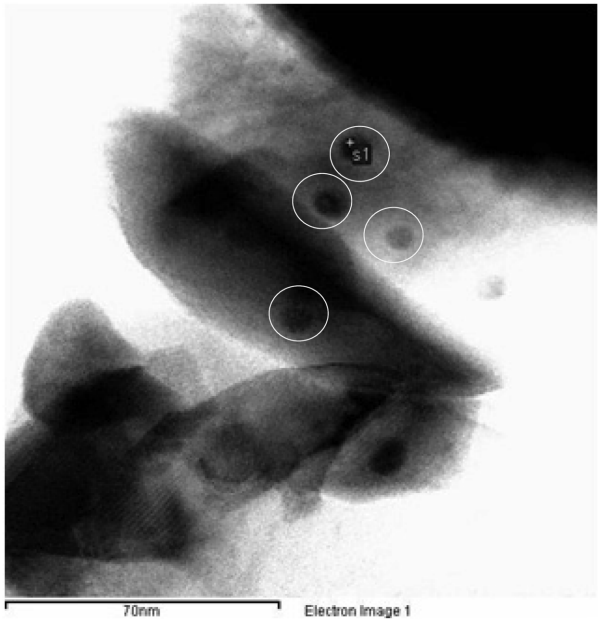


Fig. 2. (a) TEM image of the LSCF/Ag composite particles, and (b) higher- magnification image of the Ag nanoparticle coated LSCF.

Table I. Concentration of LSCF/Ag composite measured by ICP.

Deposition time	Concentration from ICP wt.% (at.%)				
	La	Sr	Co	Fe	Ag
300 min	35.8 (62.8)	15.3 (40.2)	5.07 (18.8)	19.4 (74.6)	0.466 (0.9)
600 min	35.2 (61.7)	15.2 (40)	4.97 (18.4)	19.5 (75)	1.54 (3.2)
1,200 min	34.2 (60.0)	14.7 (38.6)	4.97 (18.4)	18.6 (71.5)	2.11 (4.5)

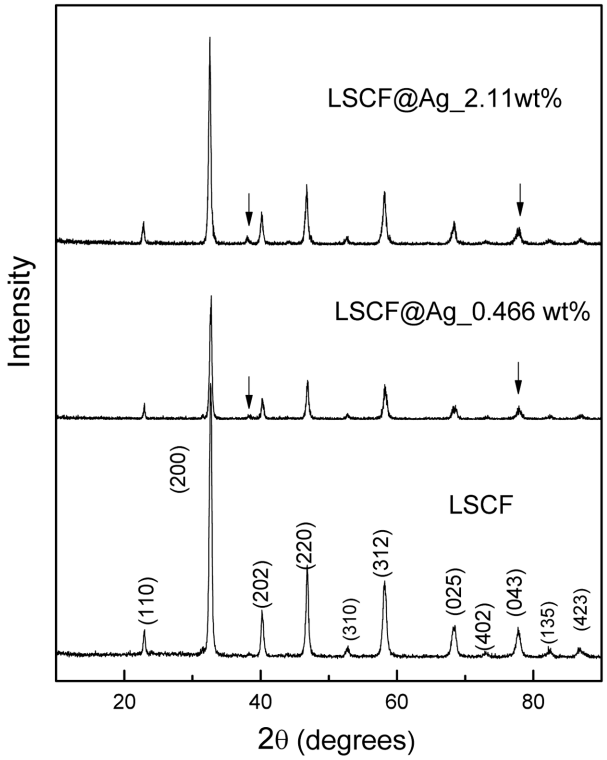


(a)

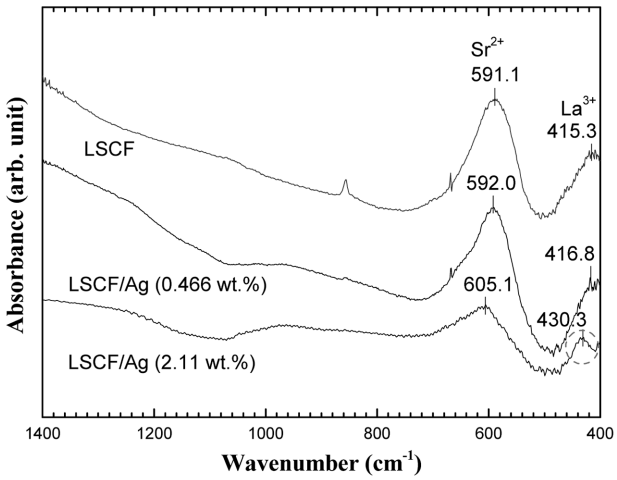
Spectrum	Fe	Co	Sr	Ag	La	Total (wt.%)
S1	14.77	10.57	10.08	10.13	54.45	100

(b)

Fig. 3. (a) TEM image of the LSCF/Ag composite particles after annealing at 800 °C for 3 h in the inert gas or Ar atmosphere, and (b) the elemental energy dispersive spectrum (EDS).



(a)



(b)

Fig. 4. (a) X-ray diffraction, and (b) FT-IR spectra for 0, 0.466, and 2.11 wt.% Ag-coated LSCF composite.

태로 존재함을 확인 하였다. Fig. 1에서 확인 하듯이 불균일한 형태를 가진 LSCF 표면에 기상합성으로 형성된 전형적인 구형 모양의 Ag의 복합재를 확인 할 수 있다. 증착시간에 따른 코팅된 Ag의 양과 LSCF의 분석은 Table I에 제시하였다.

Fig. 3은 1~2 kW 파워 조건에서 Ag를 1,200 min 증착하여 Ag 농도가 2.11 wt.%가 된 LSCF/Ag 복합재 분말을 Ar 가스를 흘려주면서 800 °C에서 3시간 동안 열처리한 분말의 EDS(Elemental energy dispersive spectrum)를 포함한 TEM 측정결과를 나타낸다. 이전 연구를 통하여 LSCF 표면에 Ag 증착양이 0.466 wt.%인 경우 SOFC 단전지셀 제조시 850 °C에서 3시간 소결하여도 Ag 입자 응집이 발생하지 않음을 확인한바 있다[9]. 본 연구에서는 Ag 증착양을 늘려 응집여부를 확인하고자 하였다. 열처리 온도를 800 °C로 결정한 이유는 실제로 SOFC셀 제조과정에서 공기극 층의 소결 온도가 최소 800 °C 이상이기 때문이다[10]. 열처리 전후에 Ag층의 탈착 여부와 Ag 입자간의 응집도를 확인한 결과, 열처리 후에도 코팅된 Ag 입자는 수 나노미터 크기로 기지체인 LSCF 분말 표면에 존재함을 알 수 있다. 때문에 plasma-ion 증착

으로 견고한 Ag 코팅 층이 생성됨을 확인 하였다. 낮은 녹는점(962 ºC)을 가지는 Ag를 촉매제로 사용하는 경우 공기중 혹은 불활성 가스 분위기에서 소결할 경우 300 ºC 이상부터는 응집이 발생한다[8]. 그러나 Fig. 2(b)에서 확인 할 수 있듯이, 불활성 가스 분위기에서 800 ºC까지 열처리를 한 경우에는 Ag 입자가 LSCF와 강한 결합을 형성하고 있어 입자간 응집이 방지되는 것을 확인 할 수 있다.

Fig. 4(a)는 Ag 나노입자가 코팅된 LSCF복합재의 결정구조를 확인 한 것으로 코팅 전 후 LSCF의 orthorhombic 구조가 변하지 않음을 알 수 있다. Ag가 LSCF 표면에 견고하게 코팅되어도 결정구조에 영향을 주지 않음을 확인하였다. Ag 나노입자와 LSCF와의 결합력은 Fig. 4(b)의 FT-IR측정 결과로 확인하였다. Ag 나노입자가 코팅되기 전・후를 비교할 경우 Ag 입자 코팅양이 0.466 wt.%인 경우 LSCF의 FT-IR 파수가 1~2 cm^{-1} 정도로 미세하게 변함을 확인 할 수 있다. 이러한 미세한 파수의 변화는 두입자간의 상호 결합이 화학적 결합이 아닌 Van der waals력과 같은 물리적 상호작용임을 알 수 있게 한다. 두입자간 형성된 Van der waals력에 의하여 열처리 후에도 Ag 입자가 LSCF 기지체에서 탈락되거나 기지체 표면에서 움직여 Ag 입자간 응집이 발생하는 등의 경우가 발생하지 않음을 확인 할 수 있다[10]. Ag 입자 코팅양이 2.11 wt.%까지 증가할 경우 FT-IR 측정 결과에서 파수변화가 더 심해지는 것을 확인 할 수 있다. peak shift폭이 클수록 결합상호작용이 매우 커지면서 Ag 입자의 LSCF 내로의 inter-diffusion이 크게 형성되는 것으로 볼 수 있다. 이는 실제로 증착시간이 길어지면서 코팅되는 Ag 입자와의 충돌횟수가 늘면서 LSCF 입자 표면이 활성된 것으로 생각된다.

Ag 나노입자 코팅 후 LSCF 기지체의 전자가 등의 미세변화는 Mössbauer 분광결과를 분석하여 확인하였다. Fig. 5(a)는 Ag입자를 코팅하기전의 LSCF의 Mössbauer 분광기 측정 결과이다. Fig. 5(b)는 Ag를 2.11 wt.%(4.5 at.%) 코팅한 LSCF/Ag 복합재의 Mössbauer 분광기 측정 결과이다. FT-IR 파수 변화가 적은 Ag 나노입자가 0.46 wt.% 코팅된 복합재의 Mössbauer 분광 결과는 LSCF 결과와 유사하였다. 그러나 파수변화가 15 cm^{-1}까지 peak shift가 생긴 Ag를 2.11 wt.% 코팅한 복합재의 경우 LSCF전자가에 변화가 생겼음을

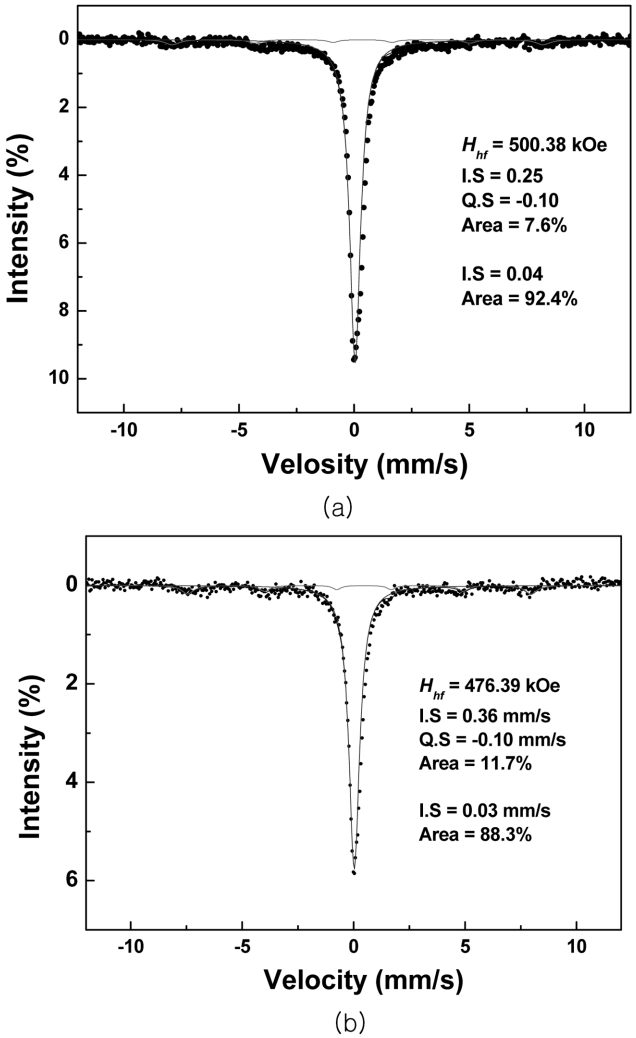


Fig. 5. Mössbauer spectra for (a) LSCF, and (b) 2.11 wt.% Ag-coated LSCF composite powder.

확인 할 수 있었다. Table II는 복합재내의 Fe^{3+}와 Fe^{4+}양과 초미세 자기장 값의 변화를 나타낸다. Ag 나노입자의 코팅양이 증가하면서 Fe^{4+} 이온이 줄고 Fe^{3+} 이온이 증가함을 확인하였다. Fe^{3+} 이온은 증가 하였으나 Fe^{3+} 이온이 나타내는 초미세 자기장 값이 줄어들어 Fe^{3+}간의 반강자성의 상호작용이 Ag 증착전보다 약해졌음을 확인 할 수 있다. 이러한 Ag에 의한 전자가 변화가 LSCF의 산소 이온 전도도에 영향을 미칠 것으로 사료된다.

Table II. Analyses of Mössbauer spectra for LSCF and 2.11 wt.%-Ag coated LSCF. Magnetic hyperfine field (H_{hf}), Quadrupole splitting (ΔE_q), Isomer shift(δ) and absorption ratio (%) at room temperature.

Sample	H_{hf} (kOe)	ΔE_q (mm/s)	δ (mm/s)	Ratio (%)	Ionic state
LSCF	500.38	-0.1	0.25	7.6	Fe^{3+}
	-	-	0.04	92.4	Fe^{4+}
2.11 wt.%-Ag coated LSCF	476.39	-0.1	0.36	11.7	Fe^{3+}
	-	-	0.03	88.3	Fe^{4+}

IV. 결 론

Ag 나노입자가 드문드문 구형 형태로 표면 코팅된 $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$(LSCF)는 plasma-ion 증착법으로 제조되었다. Ag 나노입자가 증착되어도 LSCF의 결정 구조에는 변화가 없었다. Ag 나노입자와 LSCF간의 결합은 Ag 코팅양이 0.466 wt.%인 경우 Van der waals력이 지배적이며, Ag 증착양이 2.11 wt.%로 증가한 경우 Ag가 LSCF 내로 inter-diffusion이 심화되면서 Fe 전자가를 변화시킬 만큼 강한 결합을 형성함을 확인할 수 있었다.

감사의글

본 연구는 교육과학기술부 협동연구과제 방사선을 이용한 연료전지 소재개발 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

[1] E. Perry Murray, M. J. Sever, and S.A. Barnett, Solid State Ionics **148**, 27 (2002).
[2] Yu Liu, Masashi Mori, Yoshihiro Funahashi, Yoshinobu Fujishiro, and Atsushi Hirano, Electrochem. Commun. **9,** 1918 (2009).
[3] T. L. Nguyen, T. Honda, T. Kato, Y. Iimura, K. Kato, A. Neigishi, K. Nozaki, M. Shiono, A. Kobayashi, K. Hosoda, Z. Cai, and M. Dokiya, J. Electrochem. Soc. **151**, A1230 (2004).
[4] M. Muranaka, K. Sasaki, A. Suzuki, and T. Terai, J. Electrochem. Soc. **156**, B743 (2009).
[5] G. Kim, S. Lee, J. Y. Shen, G. Corre, J. T. S. Irvine, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, Electrochem. Solid State **12**, B48 (2009).
[6] Y. Liu, S. Hashimoto, K. Yasumoto, K. Takei, M. Mori, Y. Funahashi, Y. Fijishiro, A. Hirano, and Y. Takeda, Curr. Appl. Phys. **9**, S51 (2009).
[7] S. H. Mun, S. W. Kang, J.-S. Cho, S.-K. Koh, and Y. S. Kang, J. Memb. Sci. **332**, 1 (2009).
[8] J. J. Shin, M. N. Sa, B.H. Chae, and S. K. Koh, The Korea Patent Registration Number; 0773758 (2007).
[9] S.-H. Jun, Y. R. Uhm. C. K. Rhee, R.-H. Song, S.-J. Park, and H.-W. Kim, J. Kor. Phys. Soc. **59**, 3648 (2011).
[10] S.-H. Jun, Y. R. Uhm, R.-H. Song, and C. K. Rhee, Curr. Appl. Phys. **11**, S305e (2011).

Mössbauer Study of Silver Nanoparticle Coated Perovskites $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$ (LSCF)

Young Rang Uhm*
Radioisotope Research Division, Atomic Energy Research Institute (KAERI), Daejeon 305-353, Korea

Chang Kyu Rhee
Nuclear Materials Development Division, Atomic Energy Research Institute (KAERI), Daejeon 305-353, Korea

Chul Sung Kim
Department of Nano-electro Physics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

(Received 10 February 2012, Received in final form 3 April 2012, Accepted 3 April 2012)

The Ag nanoparticles attached $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$ (LSCF) perovskites were prepared by plasma method. The Ag nanoparticles with size of several nanometers deposited from the Ag target were coated on the surface of LSCF powders with size range from 0.2 to 3 μm. The agglomeration of Ag particles annealed at 800 °C under inert gas of Ar were rarely observed. The inter-diffusion between surface Ag and core LSCF is effectively strong to prevent aggregation of Ag nanoparticles. The wave number of FT-IR spectra for LSCF were largely shifted as the concentration of Ag on LSCF up to 2.11 wt.%. The ionic states of irons in LSCF were measured by Mössbauer spectroscopy. The small amount of Fe^{4+} ions are converted to Fe^{3+} ions after Ag nanopartcles were coated on LSCF.

Keywords : solid oxide fuel cell (SOFC), Ag-coated $La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$, Mössbauer spectroscopy