

고체산화물 연료전지 $(La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y}Mg_y)O_{3-\delta}$ 계
전해질의 제조 및 특성평가

Properties of the $(La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y}Mg_y)O_{3-\delta}$ Based Electrolyte for
Solid Oxide Fuel Cell

박상선, 이미재, 윤기현*, 최병현

요업기술원 신기능재료연구부, *연세대학교 세라믹공학과

초 록

고체산화물 연료전지의 구성요소인 전해질의 $(La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y}Mg_y)O_{3-\delta}$ 계의 결정상 및 미세구조특성을 연구하였다. Mg의 첨가량이 증가할수록 Sr의 고용량도 증가하였으며 Sr의 함량이 많으면 2차상인 $LaSrGa_3O_7$ 상이 생성되었으며 Mg의 첨가량이 증가함에 따라서는 $LaSrGaO_4$ 상이 생성되었다. $LaSrGaO_4$ 상이 생성된 경우에는 낮은 전도도를 나타내었으며 $LaSrGa_3O_7$ 상의 경우에는 전기전도도에 큰 영향을 미치지 않았다. 또한 Sr과 Mg 첨가량의 증가는 grain 성장을 억제하였으며 $(La_{0.8}Sr_{0.2})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-\delta}$ 는 1000°C 에서 0.1S/cm 정도의 전기전도도를 나타내었다.

1.서론

고체산화물 연료전지의 대표적인 물질로서는 안정화 지르코니아(yttria stabilized zirconia, YSZ)를 들 수 있으며, 격자 내에 산소 vacancy를 많이 포함하고 있어서 높은 산소 이온 전기 전도도를 나타내고 있는 것으로 알려져 있다. 그러나 작동온도가 너무 높기 때문에 물질의 안정성, 호환성, 전해질 자체의 열적 퇴화등의 문제가 있다¹⁻³⁾. 따라서 낮은 온도에서 우수한 이온전도도를 갖는 새로운 물질이 필요하게 되었는데, 페롭스카이트 형태의 산화물에서 높은 이온 전도도를 나타내고 있음을 발견하였다. 현재 $LaGaO_3$ 계 산화물에서 A와 B자리에 양이온을 부분적으로 치환 시켜줌으로써 800°C 에서 이온전도도가 1000°C 에서의 안정화 지르코니아의 이온전도도와 같은 것으로 보고되어 많은 관심을 모아지고 있다⁴⁻⁸⁾. $LaGaO_3$ 계 전해질은 La나 Ga는 3가의 양이온이므로 2가의 양이온을 갖는 Sr, Ca, Ba, Mg 등을 첨가하면, 산소 빈자리가 생성되고, 산소 이온 전도성이 나타나며 산소 이온 전도도면에서는 Bi_2O_3 계에 이어 두 번째로 높은 재료이다. $LaGaO_3$ 계 산화물은 양이온의 자리가 두가지 (La와 Ga)이기 때문에, 치환하는 양이온의 종류와 양에 따라 다양

한 성질의 재료를 만들 수 있는 것이 특징이다. 본 연구에서는 연료전지용 고체전해질의 조성으로 타 조성계보다 환원 분위기에서 안정하고 산소이온전도도가 높은 LSGM계의 생성상과 미세구조를 관찰하였다.

2. 실험방법

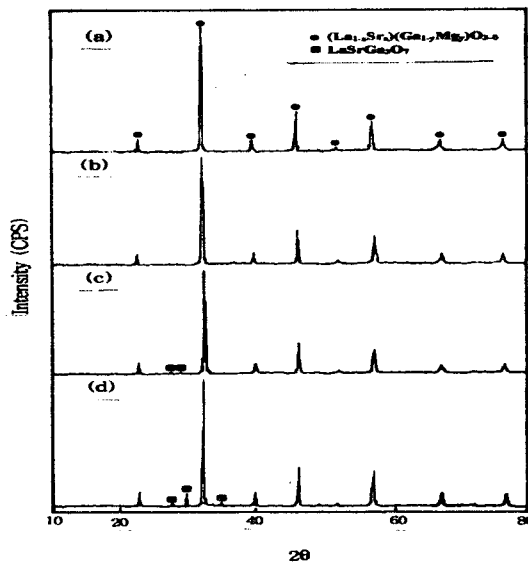
고체 전해질을 제조하기 위한 출발원료로는 일본 고순도 화학연구소의 La_2O_3 (99.99%), Ga_2O_3 (99.99%), SrCO_3 (99.00%), MgO (99.90%)을 사용하였다. 각 출발물질의 무게를 정확히 칭량하여 teflon pot에 에탄올을 용매로 하여 지크로니아 볼과 함께 혼합하였다. 이렇게 혼합한 원료는 80°C 에서 건조 후 1000°C 에서 하소하였다. 하소한 분말은 물리적 특성 측정을 위해 $0.5\text{ton}/\text{cm}^2$ 의 압력으로 성형하였으며 전기전도도 측정을 위해서는 $1\text{ton}/\text{cm}^2$ 압력으로 bar형으로 성형하였다.

각각의 성형체는 소결조건에 따라 전기로에서 소결하였으며 이렇게 소결한 성형체는 생성상, 미세구조 및 전기전도도를 측정하였으며 합성한 고체전해질의 결정성은 XRD(AXPHF, Mac. Science, Japan)을 이용하여 조사하였으며 미세구조는 SEM(ABT-32, Topcon 사제, 미국)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

1) 결정상

$(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15})\text{O}_{3-\delta}$ 계 조성에서 La자리에 Sr의 첨가량이 0.1mole인 경우에는 LaGaO_3 와 $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ 상이 생성되었고, 0.15mole인 경우에 LaGaO_3 단일상이 나타나며 Sr의 첨가량을 증가시켜 0.2mole과 0.25mole로 첨가시킨 경우는 LaGaO_3 상 외에 $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ 상이 불순물로 나타나고 있다. $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ 계 조성에서 La자리에 Sr을 치환시킨 경우에는 Sr의 첨가량이 0.1mole인 경우는 LaGaO_3 와 $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ 상이 생성되었고, 0.15mole인 경우 LaGaO_3 단일상이 나타나기 시작하여 0.2mole까지는 단일상이 나타났으며 0.25mole이 되면 $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ 불순물 상이 다시 나타났다. $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Ga}_{0.75}\text{Mg}_{0.25})\text{O}_{3-\delta}$ 계 조성은 Sr의 첨가량에 상관없이 $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ 의 불순물 상이 나타나고 있는데, $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ 의 불순물 상은 Sr의 첨가량을 0.2mole까지 증가시켰을 때까지 나타나고 있다.



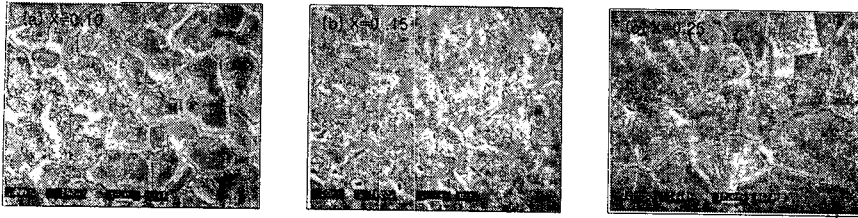
(La_{1-x}Sr_x)(Ga_{0.85}Mg_{0.15})O_{3-δ}에 있어서 Sr 첨가량에 따른 XRD pattern(1450°C, 6hrs.소결)

(a) 0.1mole, (b) 0.15mole, (c) 0.2mole 및 (d) 0.25mole

따라서 이러한 결과에 의해 1450°C에서 6시간 소결한 (La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y}Mg_y)O_{3-δ}계에서 Mg의 첨가량을 0.2mole까지 증가시킬수록, 전기전도도 상승을 위해 첨가한 Sr의 고용한계가 증가되다가 Mg 첨가량이 0.25mole이 되면 Sr의 고용한계를 넘는 것으로 확인되었고 안정한 단일상을 형성하는 것은 (La_{0.85}Sr_{0.15})(Ga_{0.85}Mg_{0.15})O_{3-δ}, (La_{0.8}Sr_{0.2})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-δ} 조성이었다.

2)미세구조

(La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y}Mg_y)O_{3-δ}계에 있어서 Sr 및 Mg 첨가량 변화에 따라 1450°C에서 6시간 동안 소결한 미세구조는 (La_{1-x}Sr_x)(Ga_{0.85}Mg_{0.15})O_{3-δ}에 있어서는 Sr 첨가량에 따른 미세구조는 Sr의 첨가량이 0.1mole에서 0.15mole로 증가함에 따라 grain은 작아지다가 Mg량이 0.25mole인 경우는 grain이 급격히 성장하여 크기는 20~40μm정도로 매우 크게 나타났으나 약간의 유리상이 생성되고 있음이 관찰 되었다. 따라서 (La_{1-x}Sr_x)(Ga_{0.85}Mg_{0.15})O_{3-δ} 조성에 있어서는 Sr의 첨가량에 따라 grain 크기는 차이가 있으나, 미세구조는 첨가량에 상관없이 치밀한 구조를 나타내고 있다.



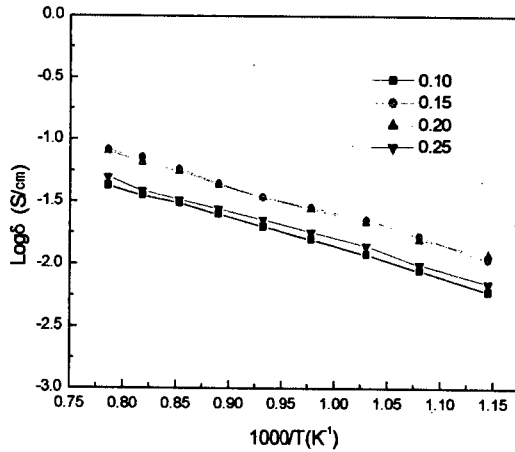
$(La_{1-x}Sr_x)(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-\delta}$ 조성에 있어서 Sr 첨가량에 따른 미세구조는 Sr 첨가량에 따라 grain 크기가 다르나, Sr의 첨가량이 0.1mole인 경우는 grain이 미소결 상태로 뚜렷하게 보이지 않고 또한 grain의 형태가 매우 불균일하였는데, 이는 입계사이의 $LaSrGa_3O_7$ 로 보이는 하얀 불순물이 나타나고 있는 것을 확인할 수 있었다. Sr 함량이 0.2mole인 경우는 grain의 성장이 뚜렷하나 아직 완전하게 소결이 진행되지 못하고 있음을 관찰할 수 있으며 Sr의 첨가량이 0.25mole인 경우는 비교적 균일하고 치밀한 구조를 나타내고 있는 것을 볼 수 있다. 전체적으로 볼 때 Sr의 첨가량이 0.10mole인 경우는 grain의 크기가 매우 크고 입계가 두껍게 형성되어 있으며, 0.2mole인 경우는 완전하게 grain이 성장되지 못하였고 0.25mole인 경우는 입자의 크기가 약 10~20 μm 정도로 매우 작고 치밀한 미세구조를 확인할 수 있었다.

$(La_{1-x}Sr_x)(Ga_{0.75}Mg_{0.25})O_{3-\delta}$ 에 있어서 Sr 첨가량에 따른 미세구조는 첨가량에 상관없이 입자의 크기가 5~15 μm 로 비교적 일정하였으나 Sr의 첨가량이 0.25mole인 경우 입자크기는 큰 변화를 나타내지 않았지만 많은 기공이 생성되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 원인은 XRD 결과에서 볼 수 있었던 것처럼 Sr의 첨가량이 0.1mole, 0.15mole 및 0.2mole인 경우 $LaSrGa_3O_7$ 상의 생성으로 grain이 치밀화 되었으나 Sr의 양이 0.25mole인 경우는 $LaSrGaO_4$ 상의 생성으로 미소결되어 기공이 많이 관찰되었다.

3) 전기전도도

$(La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y}Mg_y)O_{3-\delta}$ 계 전해질에 있어서 1450 $^{\circ}C$ 에서 6시간 소결했을 때 Sr 및 Mg 첨가량에 따른 전기전도도는 $(La_{0.75}Sr_{0.25})(Ga_{0.85}Mg_{0.15})O_{3-\delta}$, $(La_{0.85}Sr_{0.15})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-\delta}$ 및 $(La_{0.8}Sr_{0.2})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-\delta}$ 조성 시료에서는 1000 $^{\circ}C$ 에서 0.1S/cm 정도의 전기전도도를 나타내었다. 이것은 이온반경이 La와 비슷하고 전기음성도도 비슷한 Sr이 La 자리로 치환되어 들어갈 때 이온반경은 Ga와 비슷하나, 전기음성도 차이가 나는 Mg의 영향으로 이론 고용치 0.1mole 이상이 고용되어 지고 있기 때문이다. 이 때 doped $LaGaO_3$ 단일상을

생성하여 최적의 전기전도도를 나타낼 수 있는 조성은 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}$ 로 생각된다.



$(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ 계의 전해질에 있어서 Sr 첨가량에 따른 이온전도도 (1mA 측정, 1450°C, 6hrs. 소결)

4. 결론

$(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y)\text{O}_{3-\delta}$ 의 전해질에 관한 연구를 통해서 Mg의 첨가량이 증가할수록 Sr의 고용량도 증가하였으며 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.25}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 및 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 에서 높은 전도도를 나타내었다. 2차상은 Sr함량이 많으면 $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ 상이 Mg함량이 높으면 LaSrGaO_4 가 생성되었으며 Sr과 Mg첨가량이 증가함에 따라 grain 성장을 억제하여 작고 균일하게 성장하였다. 이러한 2차상 $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ 은 전기전도도에 영향을 미치지 않으나 LaSrGaO_4 이 생성된 경우에는 낮은 전도도를 나타내었다.

참고문헌

1. Olivier Tillement, "Solid state ionic electrochemical devices", Solid State Ionics 68 (1994) 9-33
2. Nguyen Q. Minh, "Ceramic Fuel Cells", J. Am. Ceram. Soc., 76(3) 563-88 (1993)
3. Tatsumi Ishihara, Hiroaki Minami, Hideaki Matsuda, Hiroyasu Nishiguchi and Yusaku Takita, "Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells with LaGaO_3 Based Perovskite Type Electrolyte", DENKI KAGAKU, (1996) 642-648
4. Peng-nian, Huang and Anthony Petric, "Superior Oxygen Ion

- Conductivity of Lanthanum Gallate Doped with Strontium and Maganesium", J. Electrochem. Soc., Vol. 143, No.5 May (1996)
5. T. Ishihara, H. Matsuda, and Y. Takita, "Effects of rare earth cations doped for La site on the oxide ionic conductivity of LaGaO₃ - based perovskite type oxide". Solid State Ionics., 79, 147 (1995)
 6. Katsuhiko Nomura, Shigeo Tanase, and Hiroshi Ishikawa, "Electrical Conduction Behavior in LaMO Perovskite-type Oxides", The 2nd International Fuel Cell Conferance in New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO), Osaka national Research Institute, AIST. P4-09, 489-492, 1996
 7. K. Nomura, S. Tanase, "Electrical conductivity behavior in (LaSr)MO (M=Al, Ga, In, and Lu) perovskites" Solid State Ionics 98, 229-236, 1997.
 8. Man Feng, Goodenough, Keqin Huang, Christopher Milliken, "Fuel cells with doped lanthanum gallate electrolyte", Journal of Powder Wources 63 (1996) 47-51.
 9. Keqin Huang, Man Feng, and John B. Goodenough, "Sol-Gel Synthesis of a New Oxide-Ion Conductor Sr- and Mg-Doped LaGaO₃ Perovskite", J. Am. Ceram. Soc., 79(4), 1100-104 (1996)