

LSGM계 전해질의 상안정과 전도도 Phase Stability and Conductivity of LSGM-based Electrolytes

이시우, 양영미, 서두원, 이상국
한국에너지기술연구원 에너지재료연구센터

1. 서론

고체산화물 연료전지(SOFC)는 (1) 에너지효율이 높아 가스터빈과 병합발전할 경우 65%이상의 효율을 얻을 수 있고, (2) 셀의 구성요소가 세라믹소재로 되어있어 내열성, 내화학성 및 내부식성이 탁월하며, (3) 고온에서 작동하므로 연료의 내부개질이 가능하여 수소 이외의 다양한 연료를 사용할 수 있다는 장점이 있어, 분산형 발전원 또는 보조동력원(APU)으로서 응용이 기대되고 있다. 그러나, YSZ 전해질을 기반으로 하는 SOFC는 1000°C 부근의 높은 작동온도를 요구하므로, 주변소재로서 가공이 쉽고 저렴한 금속 소재를 사용할 수 없으며, 장시간 작동에 따른 전극 입자의 구조변화에 따라 성능이 감소하는 문제점이 있다. 반면, 전지작동온도를 낮추면 내부저항(IR저항)과 전극분극의 증가가 수반되는 문제점이 있어, 이를 극복하기 위해 전해질 재료를 LaGaO₃ 등으로 대체하려는 연구와 기존의 전해질(YSZ)를 사용하면서 전해질의 두께를 줄여 박막화함으로써 내부저항을 낮추려는 시도 등이 이루어지고 있다.

Sr과 Mg이 치환된 LaGaO₃는 1990년대 중반, Ishihara 등에 의해 알려진 이후로 많은 연구결과가 보고되고 있다. 근래에는 Fe, Co, 또는 Ni 등의 전이금속을 소량 첨가함으로써 높은 전도도를 얻고, 전해질로 사용할 경우에 우수한 출력특성을 갖는다는 결과도 보고되고 있어, 저온작동형 SOFC에 적합한 전해질로 인식되고 있다[1,2]

일반적으로 Sr과 Mg이 각각 20 mol% 이하인 조성에서 우수한 전기적 특성을 갖는 것으로 보고되는 있으나 본 연구에서는 Sr이 20 mol% 이상 첨가된 조성에서 상(phase)의 안정성 여부와 전기전도도 특성을 고찰하고자 하였다. 특히 전이금속의 치환이 페롭스카이트 구조의 상안정성과 전기적 특성에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다. 본 논문에서는 시편조성을 표기함에 있어, 다음과 같은 원칙에 따른다. 즉, 치환되는 성분(Sr, Mg 및 Fe 전이금속)의 mol%를 이용하여 나타내는 것으로, 예로써, 30mol%의 Sr과 18mol%의 Mg이 치환되고 2mol%의 Fe가 사용된 경우에는 LSGMF 301802와 같다.

2. 실험방법

LaSrGaMgO₃를 기본으로 하는 고체산화물 전해질의 제조를 위해 La₂O₃(99.9%, Aldrich), SrCO₃(99.9%, Aldrich), Ga₂O₃(99.9%, GCM) 및 MgO(99.9%, Wako)를 출발물질로 사용하였다. 2-PrOH에 분산시킨 후 24시간동안 불밀하였으며, 건조와 제거를 한 후 1300°C에서 2시간 하소하였다. 하소된 분말은 40×40 (mm)의 몰드를 이용하여 성형

한 후, 1400MPa의 냉간정수압(CIP)을 가하였으며, 성형압분체는 1400~1500℃의 온도에서 5시간동안 공기중에서 소결하였다. 소결체의 미세구조는 1200℃에서 30분간 열부식 시킨 연마면을 SEM을 사용하여 관찰하였으며, X-선 회절을 이용하여 합성분말 및 소결체의 상분석을 행하였다. 전기전도도는 DC 4-probe 방법에 의해 600~1000℃의 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

합성된 분말의 사진을 그림 1에 나타내었다. 고상반응법으로 합성된 페롭스카이트계 다성분계 분말은 액상법(침전법, 수열합성법 등)으로 합성된 분말에 비하여 조성이 비교적 정확히 유지됨이 확인되었다. 본 연구에서는 Sr-rich 영역에서 상의 형성 여부와 전기적 특성을 고찰하는 것을 목표로 하는 바, 기존에 단상이 형성되는 영역으로 보고 되는 Sr과 Mg이 각각 20 mol% 조성(LSGM 2020)의 시편을 제조하여 비교하였다. 열처리 온도에 따른 LSGM 2020의 상변화 양상을 XRD로 분석한 결과, 1250℃ 및 1300℃에서 열처리한 시편에서는 페롭스카이트 구조 이외에 $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ 이나 LaSrGaO_4 등의 비페롭스카이트 구조가 관찰되었으나, 열처리 온도를 지속적으로 올림에 따라 페롭스카이트 구조의 분율이 현저히 증가하였으며, 1500℃에서 열처리한 시편은 평균입경이 10 μm 이상으로 성장함을 관찰할 수 있었다.

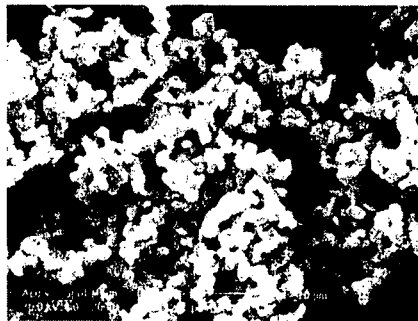


그림 1. 고상반응법으로 합성된 LSGM 하소분말

그림 2(a)는 LSGM 3020을 기본으로 하는 조성에 Fe가 B-자리 양이온으로 0~0.08 mol이 치환하여 1500℃에서 5시간 소결한 시편에 대한 XRD 분석결과이다. LSGM 3020 시편의 경우, 단상의 페롭스카이트 구조가 형성됨을 알 수 있으나, Fe의 함량을 증가시킴에 따라 $2\theta=30^\circ$ 부근에 Fe-rich 상이 소량 검출되고 있다. 한편, LSGM 2520 조성에 Fe를 첨가하여 제조된 시편의 XRD를 그림 2(b)에 나타내었으며, 전반적으로 페롭스카이트 구조가 잘 형성됨을 알 수 있다.

LSGM 3020 조성에 Fe가 첨가된 시편의 온도에 따른 전기전도도 변화를 LSGM 2020 시편에 대한 결과와 비교하여 그림 3(a)에 나타내었다. 일반적으로 가장 잘 알려

진 LSGM 2020 조성의 시편에서는 800°C에서 0.149 S/cm, 1000°C에서 0.273 S/cm의 전도도 값을 나타내었으며, 이는 기존의 문헌에 보고된 값과 유사한 범위에 해당하였다. Sr을 30mol%로 증가시킨 경우(LSGM 3020)에는 800°C에서 0.076, 1000°C에서 0.217 S/cm의 전도도를 나타내어 상대적으로 낮은 값을 나타내었다. Fe를 2 mol 첨가한 경우에 크게 증가된 전도특성을 나타내었으며, 특히 8 mol%가 첨가된 시편에서는 800°C에서 0.120, 1000°C에서 0.304 S/cm의 전도도를 나타내어, LSGM 2020 조성의 전도도에 가까운 값을 나타내었다.

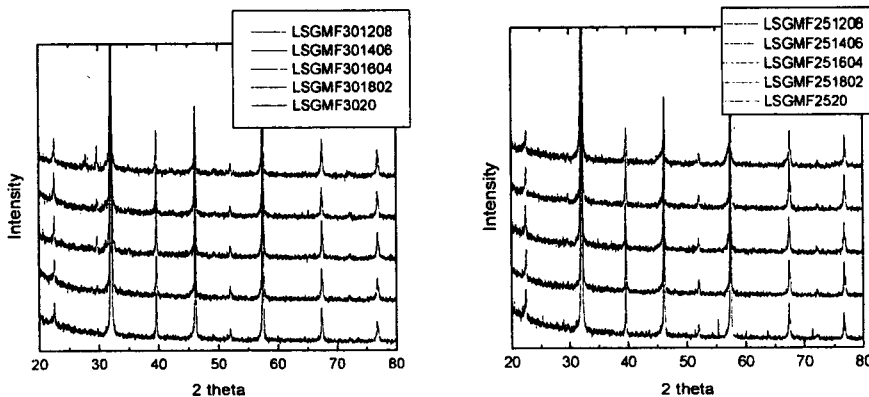


그림 2. LSGM 3020(좌) 및 LSGM 2520(우)의 Fe 첨가에 따른 XRD 변화

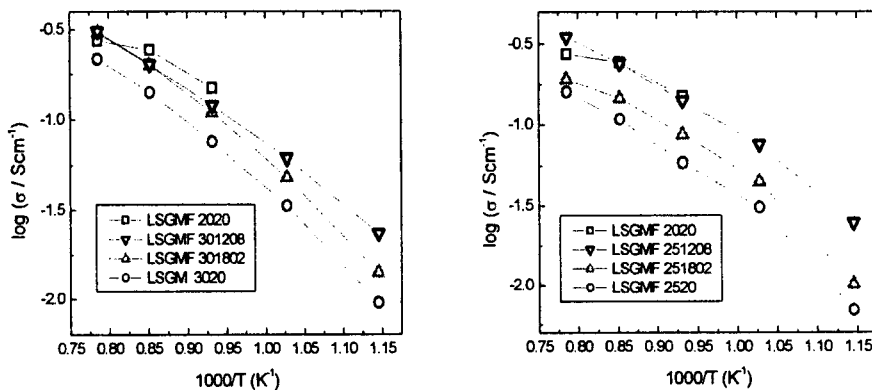


그림 3. Fe가 첨가된 LSGM 3020과 LSGM 2520의 온도에 따른 전기전도도 변화

그림 4는 각각 LSGM 3020과 LSGMF 301208 조성의 시편의 미세구조를 나타낸다. Fe가 첨가되지 않은 조성의 시편(그림 4(a))에서는 최대 20 μ m 크기의 조대한 결정립들로 구성된 미세구조를 관찰할 수 있으며, Fe가 첨가된 시편(그림 4(b))에서는 결정립은 10 μ m 정도로 상대적으로 작으면서, 일부 분리된 상이 존재함을 알 수 있다. 미세구조상

의 회색 결정립은 EDS 분석결과, Sr이 과다한 조성임을 알 수 있었다.

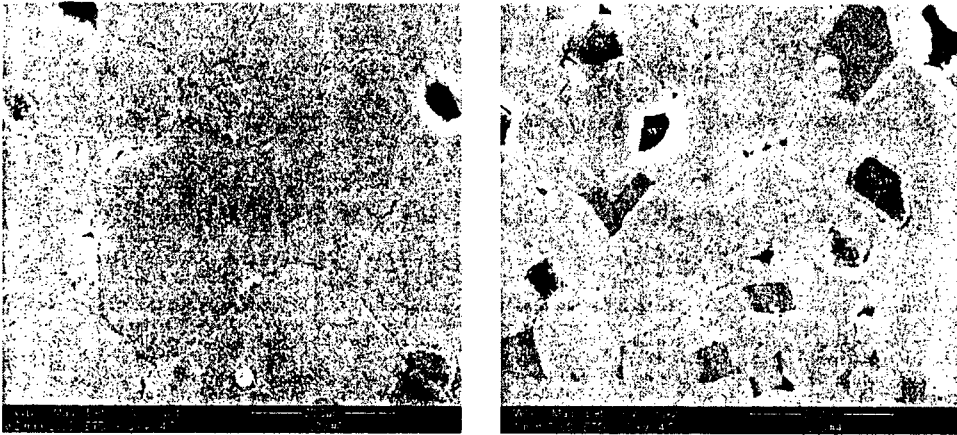


그림 4. LSGM 3020(좌) 및 LSGMF 301208(우)의 SEM 미세구조

한편, Sr이 25mol% 첨가된 조성의 시편에 대한 온도에 따른 전기전도도 변화를 그림 3(b)에 나타내었다. Fe가 첨가되지 않은 조성(LSGM 2520)에서는 800℃에서 0.058, 1000℃에서 0.16 S/cm의 비교적 낮은 전도도를 나타내었으나, Fe를 0.02 mol 첨가함으로써 약간의 증가를 나타내었으며, 특히 0.08 mol이 첨가된 경우에는 800℃에서 0.141, 1000℃에서는 0.349 S/cm의 값을 나타내었다. 이는 1000℃의 고온에서 LSGM 2020에 비하여 향상된 전도특성을 갖는 것으로, 전이금속이 소량 치환된 LSGM계의 전해질에의 적용가능성을 나타낸다. 그러나 증가된 전도도가 순수한 이온전도도의 증가에 의한 것인지, 아니면 전자-정공(electron-hole)에 의한 것인지는 계속적인 연구를 통해 규명되어야 할 것이며, 또한 전이금속의 첨가에 따라 산소이온 나뭇수(transference number)는 감소한다는 기존의 결과가 보고되고 있는 바, 전이금속이 일부 치환된 LSGM의 전해질로의 적용 가능성에 대해서는 지속적인 연구를 필요로 하고 있다.

4. 결론

본 연구를 통해, Sr-rich 영역 조성을 갖는 LSGM계에서 Fe 전이금속을 첨가함으로써 단상의 형성과 전기전도도 특성이 증진됨을 알 수 있었다. 전하 나르개(carrier)와 나뭇수에 대한 지속적인 연구를 통해 저온작동형 SOFC의 전해질로의 적용가능성을 판단할 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

- [1] T. Ishihara et al., Solid State Ionics, 113-115 (1998)585
- [2] T. Ishihara et al., J. Electrochem. Soc., 147(4) (2000) 1332