

## SOFC용 $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$ 연결재료의 소결 거동

이유기·박종완  
한양대학교 금속공학과

### Sintering behavior of $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$ Interconnector Material for SOFC

You-Kee Lee and Jong-Wan Park

Dept. of Metallurgical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791

(1996년 8월 23일 받음. 1997년 1월 8일 최종수정본 받음)

**초 록** 경제적이고 단순성의 공정특성을 갖는 닥터 블레이드법을 이용하여 평판형 고체산화물 연료전지의 연결재료용  $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$  박막을 제조하였다.  $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$  분말은 수산염법에 의해 제조되었고, 이 합성된 분말을 이용한 슬러리의 최적 제조조건과 그린 필름의 최적 소성조건을 얻었으며, 이 제조 조건에서 소결 시간과 온도에 따라 제조된 연결재료의 결정구조, 미세 구조 및 소결거동을 각각 X-선 회절, 주사전자현미경 그리고 에너지 분산 분광계를 이용하여 조사하였다.  $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$ 의 저온소결은  $\text{Ca}_m(\text{CrO}_4)_n$ 에 의해 이루어졌음이 관찰되었고, 이때  $\text{Ca}_m(\text{CrO}_4)_n$ 은 불규칙하게 녹아서  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ 와 반응하고 이 현상이 질량 이동을 증가시켜 시편의 급격한 결정립 성장과 조밀화를 야기시켰다. 이러한 결정립 성장과 조밀화는 소결온도 1400°C 부터 일어났다.

**Abstract** From the viewpoints of ease and low processing cost, the doctor blade technique was utilized to produce  $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$  interconnector films for planar type solid oxide fuel cells. A chromium deficient lanthanum calcium chromite,  $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$  was prepared by precipitation from nitrate solution using oxalic. This report describes optimum fabricating conditions of a  $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$  film. The crystalline structure, microstructure and sintering behavior of the  $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$  as functions of sintering time and temperature were investigated by X-ray diffractometer, scanning electron microscope and energy dispersive X-ray analysis. The present investigation reveals that sintering of  $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$  at low temperature was greatly assisted by formation of  $\text{Ca}_m(\text{CrO}_4)_n$ .  $\text{Ca}_m(\text{CrO}_4)_n$  incongruently melts and reacts with  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ , which enhances mass transport and results in rapid grain growth and densification of samples. Also, the lowest sintering temperature was 1400°C for achieving almost full grain growth and densification for this material.

### 1. 서 론

고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell : SOFC)의 디자인은 크게 원통형과 평판형으로 나뉘어지며, 평판형은 원통형에 비해 고효율, 고전력밀도, 저렴한 비용 및 가공의 용이성 등의 장점으로 인해 최근 많은 관심의 대상이 되고 있다<sup>1-4)</sup>. 이러한 평판형 SOFC의 핵심구성 요소 중의 하나인 연결재료는 단위전지의 음극과 다른 단위전지의 양극을 연결하여 적층을 형성하고자 할 때 필요하다. 이러한 연결재료는 높은 전자전도성, 낮은 이온전도성, 공기와 연료 분위기에서의 화학적·물리적 안정성, 높은 열전도성, 다른 전지 구성 재료와 유사한 열팽창계수, 낮은 휘발성, 기체투과 방지성, 박막가공의 용이성, 전해질 및 전극재료와의 좋은 접합성 및 혼용성, 적당한 가격 등이 갖추어야 할 물질이다. 이러한 물질은  $\text{LaCrO}_3$ 를 기본으로한 페로브스카이트형 고용체가 대부분 만족시키는 것으로 보고되어지고 있다. 그러나  $\text{LaCrO}_3$ 계 화합물은 Cr의 높은 증기압에 기인한 Cr의 고휘발성때문에 공기소결성 및 조밀화가 어려운

단점이 있다<sup>5,6)</sup>.  $\text{LaCrO}_3$ 계 화합물은 이러한 난소결성만 개량될 수 있다면  $\text{LaCrO}_3$ 가 연결재료로의 사용이 가능하다.

$\text{LaCrO}_3$ 의 난소결성을 개량시키는 방법에는 ① 고반응성 분말을 이용하는 방법<sup>7-9)</sup>, ② 환원분위기중에서 고온소결법<sup>10)</sup>, ③  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  캡슐이나 판사이에서의 소결법<sup>11)</sup>, ④ 공정기술의 개조<sup>12-14)</sup>, ⑤ fluorides와 같은 소결조제를 이용한 소결법<sup>15-17)</sup>, ⑥ B-site에 Co 등의 이종원자를 치환시키는 소결법<sup>18,19)</sup>, ⑦ 조성 조절에 의한 소결법<sup>20,21)</sup> 등의 방법이 있는데 이중 일곱번째 방법이 ①~④ 방법보다 단순하고 ⑤~⑥ 방법보다는 화학적 안정성이 우수하다.

따라서 본 연구에서는 기존 제조 방법(dry process)과는 달리 평판형 SOFC개발을 위해 간편하며, 대량생산에 적합하고, 성형체의 치수의 정밀도가 양호하고, 50~500 $\mu\text{m}$ 의 박막제작에 적합하고 또한 치밀성 및 다공성 SOFC 구성성분의 제조에 대한 고신뢰성 등 우수한 특징을 가지고 있는 테이프 캐스팅 방법의 일종인 닥터 블레이드법에 의해 앞서 언급된 일곱번째 방법으로 비교적 소결시키기 쉬운 Ca을 도핑시킨 La-Ca-Cr-O계에서 B-site의 3% 크롬 부족

Table 1. Composition of component agents for  $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$  slurry fabrication

Additives	Agents	Volume	Roles
Powder	$\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$	500g	• Synthesized materials
Binder	Polyvinyl butyral	50g	• Strengthening effect of green film
Solvent	Toluene	150ml	• Adjustment effect of slurry viscosity
	Isopropanol	300ml	• Drying effect of green film
Dispersant	Fish oil (Nonion(OP-83RAT))	10ml	• Prevention effect of cohesion for primary particles • Increase effect of packing rate for synthesized powder in the green film
Plasticizer	Di-n-butyl phthalate	50ml	• Smoothing effect of synthesized powder • Plasticizing effect of green film • Moisturing effect of particles • Substitution effect of binder
Homogenizer	Triton X-100 (Polyethylene glycol mono-p-iso-octyl phenyl ether)	10ml	• Elimination effect of air bubbles • Ease effect of slurry mixing

Table 2 Preparation conditions of  $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$  films

Sample No.	Precalcination	Calcination	Sintering	
LCA	360°C	600°C, 6 h	800°C, 7 h	
LCB		700°C, 6 h	900°C, 7 h	
LCC-1		800°C, 6 h		1000°C, 7 h
LCC-2				1000°C, 14 h
LCC-3				1000°C, 21 h
LCC-4				1000°C, 50 h
LCD		900°C, 6 h	1100°C, 7 h	
LCE-1		1000°C, 6 h		1200°C, 7 h
LCE-2				1200°C, 14 h
LCE-3				1200°C, 21 h
LCF				1300°C, 7 h
LCG-1		1200°C, 6 h		1400°C, 1 h
LCG-2				1400°C, 3 h
LCG-3				1400°C, 5 h
LCG-4				1400°C, 7 h
LCH		1300°C, 6 h	1500°C, 7 h	
LCI	1400°C, 6 h	1600°C, 7 h		

란타넘 크로마이트( $\text{Cr}$  deficient  $\text{LaCrO}_3$ )을 선택하여, 기존 분말합성 방법(세라믹법이나 Pechini법)과는 달리 수산염법(oxalic salt method)에 의해  $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$  ( $=\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.33}\text{CrO}_3$ ) 연결재료를 제조하여 그 소결거동을 규명하여 평판형 SOFC 제작에 응용 가능성을 예측하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

$\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 와  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  nitrate solutions를 이용하여  $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$  분말을 합성한 후 슬러리를 제조하여 닥터 블레이드법에 의해  $700\mu\text{m}$  두께의 그린 필름(green film)으로 제조하였다. 이 후 건조, 절단 및 소결의

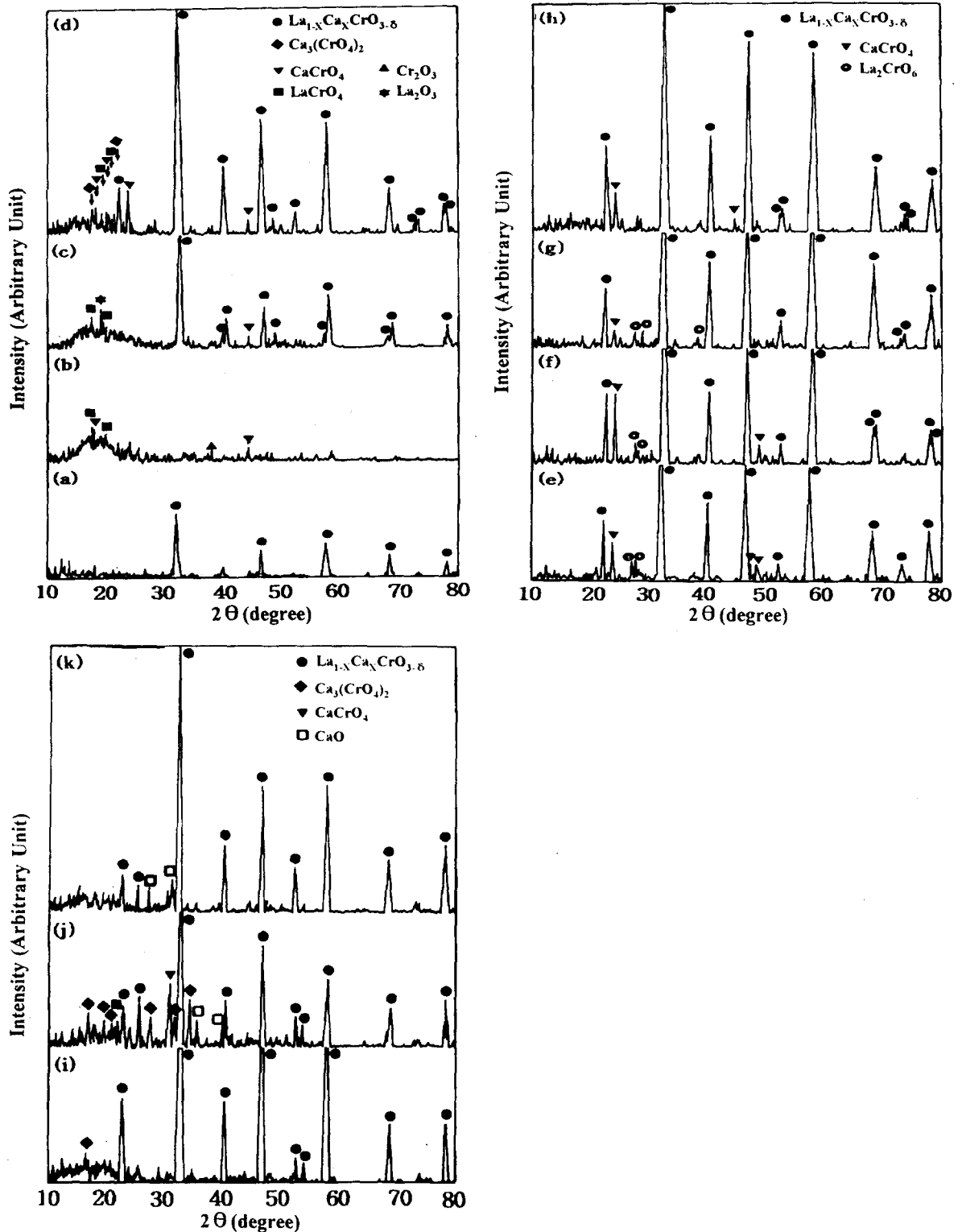


Fig. 1. XRD patterns of  $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$  films sintered at various temperatures for a sintering time of 7 h: (a) green film, (b) precalcination, (c) 800°C, (d) 900°C, (e) 1000°C, (f) 1100°C, (g) 1200°C, (h) 1300°C, (i) 1400°C, (j) 1500°C and (k) 1600°C

단계를 거친 후 특성분석이 이루어졌다.

2.1 분말 합성

출발물질로 질산염용액( $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ )을 이용하여 소정의 몰비로 칭량하고 비커에서 혼합했다. 이 용액을 과잉의 수산( $(\text{COOH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )을 첨가한 에탄올 용액중에 적하했다. 이 시점에서  $\text{La}^{3+}$ 와  $\text{Ca}^{2+}$ 는 수산과 반응하여 침전을 일으키지만  $\text{Cr}^{3+}$  이온은 완전하게 침

전하지 않기 때문에 그 상태에서 건조기의 냉풍에 의해 에탄올을 완전히 건조시키고, 360°C, 5시간 탈지공정을 행한 후 회전식 불밀에 의해 에탄올 중에서 11일 동안 습식혼합시켰다. 이와 같이해서 얻어진 시료를 승온속도 50°C/h로 1000°C까지 가열하고 10시간 유지시켰다. 그 후 불밀과 에탄올을 이용하여 11일 동안 습식혼합을 한 후 1000°C, 10시간 소성을 재차 시행하여  $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$  분말을 제조

하였다.

### 2.2 시편 제조

닥터 블레이드 필름은 Table 1에 요약된 주요기능을 갖는 각 성분을 소정비율로 칭량하여 슬러리로 제조한 후 이를 닥터 블레이드법에 의해 그린 필름으로 제조하여 Table 2의 저온탈지공정(precalcination)과 하소(calcination) 및 고온소결공정(sintering)을 거쳐 소결된 필름을 제조하였다.

슬러리 제조는 먼저 합성된  $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$  분말과 용매, 결합제를 플라스틱 병에 장입하여 지르코니아 볼을 사용하여 60rpm으로 24시간 혼합한 후, 분산제, 가소제 균일화제 등을 소정비율로 칭량한 후 플라스틱 병에 장입하여 지르코니아 볼을 사용하여 다시 60rpm으로 24시간 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 이렇게 제조된 슬러리를 진공필터를 사용하여 여과시킨 후 진공펌프를 이용하여 감압탈기하여 불필링 중에 함유된 기포들을 충분히 제거하여 슬러리의 제조를 완료하였다. 이 슬러리를 테이프 캐스터의 컨테이너에 장입하고 그린 필름을 제조하였고, 이때 그린 필름의 두께는 700 $\mu\text{m}$ 로 하였다. 테이프 캐스팅이 완료된 그린 필름은 실온에서 24시간 이상 건조시킨 후 직경 23mm의 크기로 절단하였다. 절단된 그린 필름은 Table 2의 소성조건에 의해 소결된 필름으로 제조되어졌다.

본 실험에 이용된 닥터 블레이드 장치는 2단 블레이드식으로써 제1 블레이드에 의해 캐스트된 슬러리를 제2 블레이드에 의해 더욱 고정밀 치수의 두께로 조절할 수 있는 방식이며 그 장치의 개략도는 문헌에 나타나 있다<sup>22)</sup>.

### 2.3 물성분석

본 실험에서 얻어진  $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$  시편의 소결거동을 알아보기 위한 표면 조직 및 조성 분석은 주사전자현미경(SEM; JEOL, JSM-35CF)과 에너지 분산 분광계(EDX)로 비교, 관찰하였고  $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$ 의 결정구조 분석은 X-ray diffractometer(XRD; Rigaku, RAD-C, Ni filter, Cu K radiation)를 이용하였다. 이때 포함된 원소의 정량분석은 standardless Gaussian deconvolution과 ZAF correction을 이용하여 자동적으로 수행되었다.

## 3. 결과 및 고찰

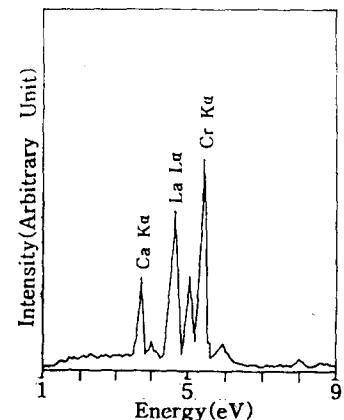
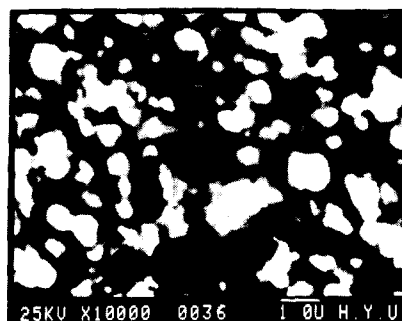
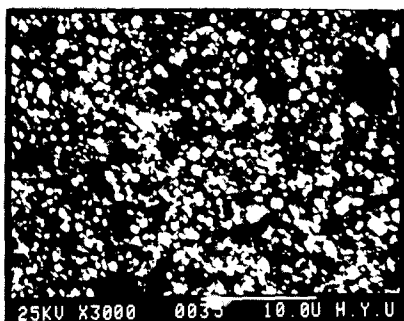


Fig. 2. SEM images and EDX pattern of a green film.

Fig. 1은 소결온도(그린필름-1600 $^{\circ}\text{C}$ )에 따른  $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$ 의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 합성된 분말과 그린 필름의 결정구조는  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ 의 단일상을 보여주었고, 360 $^{\circ}\text{C}$ , 4시간 저온탈지공정을 행한 후부터 800 $^{\circ}\text{C}$ , 7시간 소결한 시편에서는 비정질상(amorphous phase)이 존재함을 알 수 있었다. 특히 360 $^{\circ}\text{C}$ , 4시간 저온탈지공정을 행한 후에는  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  피크는 관찰되지 않았으며 단지 매우 적은 양의 결정성을 가진 즉,  $\text{LaCrO}_4$ ,  $\text{CaCrO}_4$ 와  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  피크만이 2차상(second phase)으로 존재하는 대부분 비정질상이 관찰되었다. 온도가 증가함에 따라 즉, 800 $^{\circ}\text{C}$ , 7시간 소결한후  $\text{LaCrO}_4$ 와  $\text{CaCrO}_4$ 의 반응에 의해  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ 의 페로브스카이트 상의 형성이 이루어지고 또한  $\text{LaCrO}_4$ ,  $\text{CaCrO}_4$ 와  $\text{La}_2\text{O}_3$  등의 2차상이 여전히 존재하였다. 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소결한 후에는  $\text{LaCrO}_4$ 와  $\text{CaCrO}_4$ 의 2차상 이외에  $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ 의 2차상이 관찰되었으며 이는  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  등의 크롬산화물과  $\text{CaCrO}_4$ 의 반응에 의해 형성된 것으로 생각된다. 1000 $^{\circ}\text{C}$ , 7시간 소결한 시편에서는 2차상으로  $\text{CaCrO}_4$ 이외에  $\text{La}_2\text{CrO}_6$ 이 관찰되었는데 이는  $\text{La}_2\text{O}_3$  등의 란타넘산화물과  $\text{LaCrO}_4$ 의 반응에 의해 형성된 것으로 생각된다. 또한 온도가 1300 $^{\circ}\text{C}$ 까지 증가함에 따라  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ 의 결정성은 계속해서 증가함을 보여주었다. 1400 $^{\circ}\text{C}$ 와 1500 $^{\circ}\text{C}$ , 7시간 소결한 시편에서는 XRD 패턴의 1000 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1300 $^{\circ}\text{C}$ 사이에서는 관찰되지 않던  $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ 의 2차상이 관찰되는 것으로 보아 실제 이상은 잔 피크로써 계속 1500 $^{\circ}\text{C}$ 까지 존재하는 것으로 생각되어지며, 1500 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 이 상은 분해되어  $\text{CaCrO}_4$ 와  $\text{CaO}$ 로 형성되어지는 것으로 생각된다. 마지막으로 1600 $^{\circ}\text{C}$  이상에서는 2차상으로  $\text{CaCrO}_4$ 상은  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ 과 반응하고 단지  $\text{CaO}$ 만 2차상으로 잔존하게 되는 것으로 생각된다. 이러한  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.33}\text{CrO}_3$ 의 소결거동을 보다 정확히 확인하기 위해 SEM/EDX 분석을 수행하였다.

Fig. 2는 그린 필름의 SEM 사진과 EDX 패턴을 나타내었다. SEM 사진의 결정립(white phase)과 입계영역(dark phase)은 모두 EDX 패턴과 조성분석으로부터 원소성과 유사한 비율의 La, Ca과 Cr으로 구성되어 있음을 알 수 있었고, 이는 XRD 패턴에서 나타난  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ 의 단일상임을 알 수 있었다.

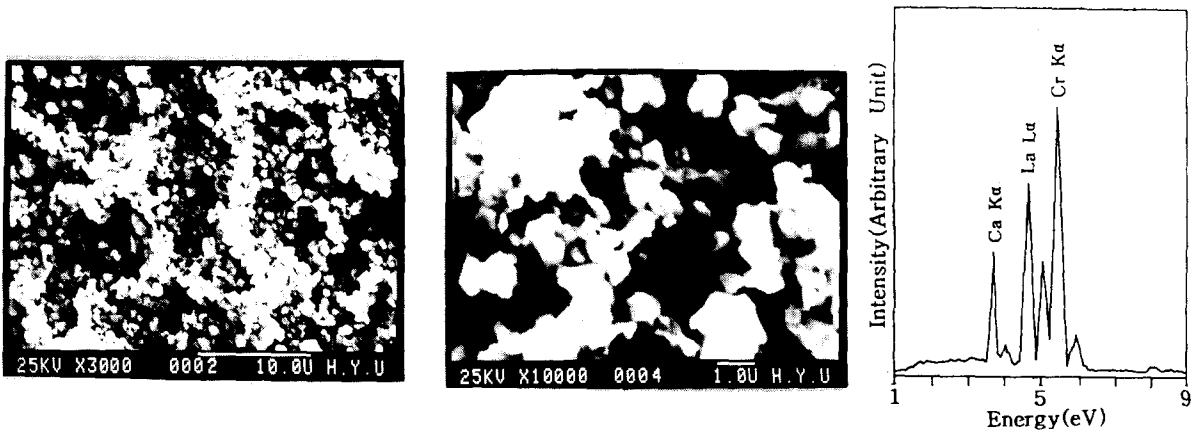


Fig. 3. SEM images and EDX pattern of the sample precalcined at 360°C for 4 h.

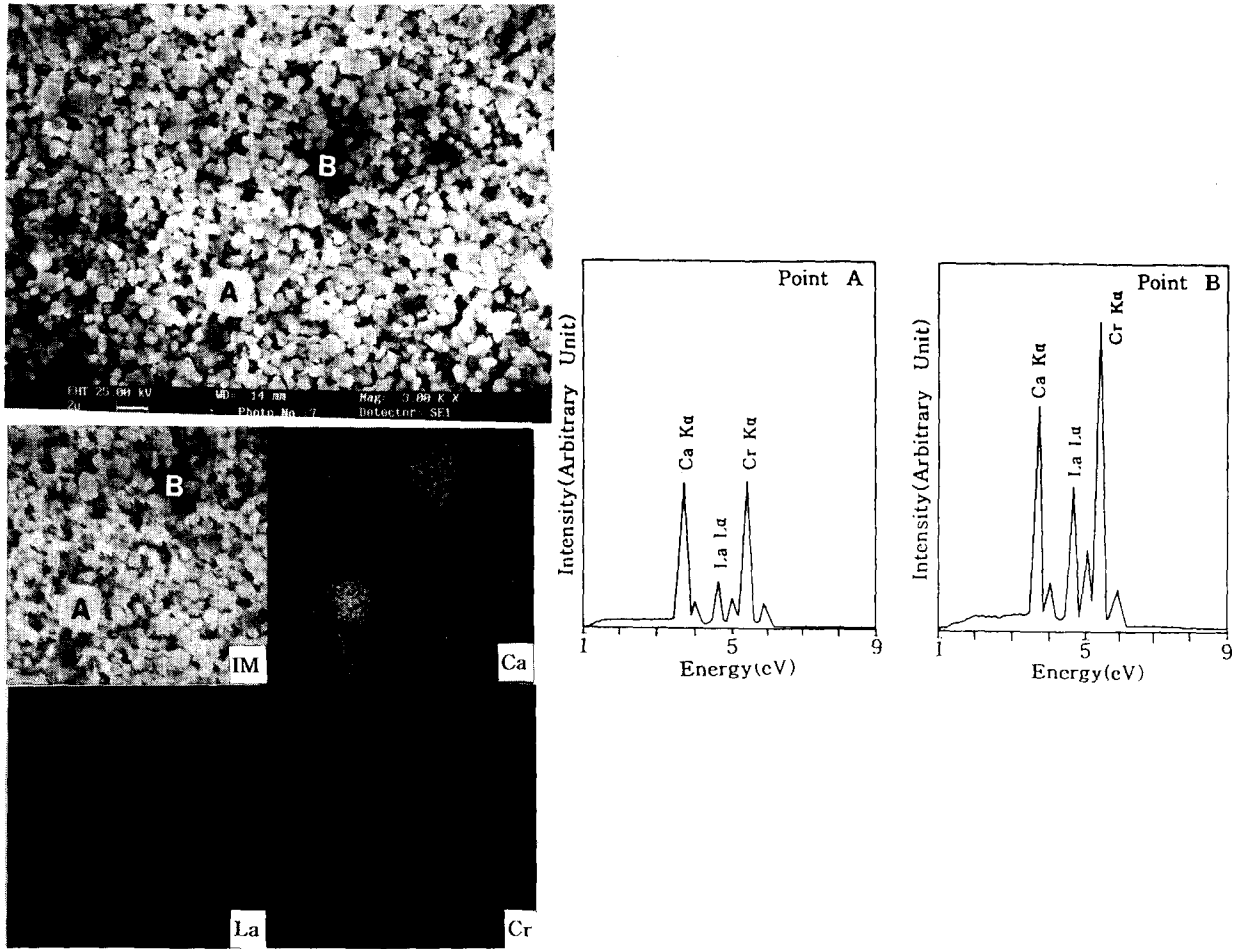


Fig. 4. SEM image, X-ray maps and EDX patterns of sample LCA sintered at 800°C for 7 h

Fig. 3은 360°C, 4시간 저온탈지공정을 행한 후의 SEM 사진과 EDX 패턴을 나타내었다. SEM 사진에서 보여주는 바와 같이 표면은 용융되어 심한 요철 즉, 액상소결의 흔적을 보여주고 있고 이로부터 2차상은 유리상(glassy phase)임을 확인할 수 있었으며 이는 XRD 패턴에서 보여준 바와 잘 일치한다. SEM 사진의 결정립과 입계영역은 모두 EDX 패턴과 조성분석으로부터 원조성과 유사한 비율의 La, Ca과 Cr으로 구성되어졌음을 확인할 수 있었으나 그 상은  $La_{1-x}Ca_xCrO_{3-\delta}$ 의 단일상이 아니라 SEM 사진에서 보여주듯이 2차상들 즉, XRD 패턴에서 나타난  $LaCrO_4$

와  $CaCrO_4$  등의 상들이 응집화되어 큰 결정립이나 입계 영역을 이루는 것으로 생각된다.

Fig. 4는 800°C, 7시간 소결된 시편에서의 SEM 사진, X-ray map 사진과 EDX 패턴을 나타내었다. SEM 사진상의 A로 표시된 부분과 같이 표면에 이동(migration)된 적은 양의 2차상을 관찰할 수 있었으며 이 2차상은 X-ray map 사진과 point A의 EDX 패턴과 조성분석으로부터 주로 Ca과 Cr으로 구성되어 졌고, Ca/Cr=1임을 확인할 수 있었다. 이로부터 이 2차상은 XRD 패턴에서 나타난 바와 같이  $CaCrO_4$ 임을 알 수 있었다. 또한 SEM 사진상의

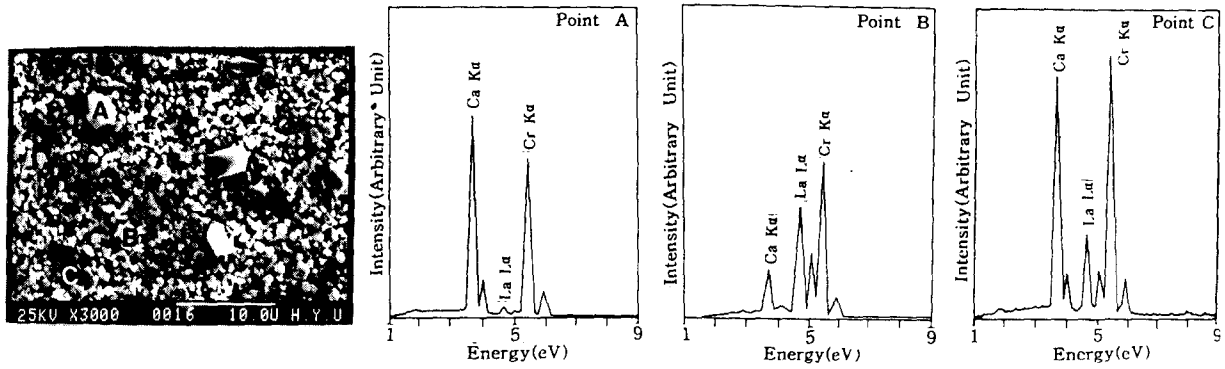


Fig. 5. SEM image and EDX patterns of sample LCB sintered at 900°C for 7 h

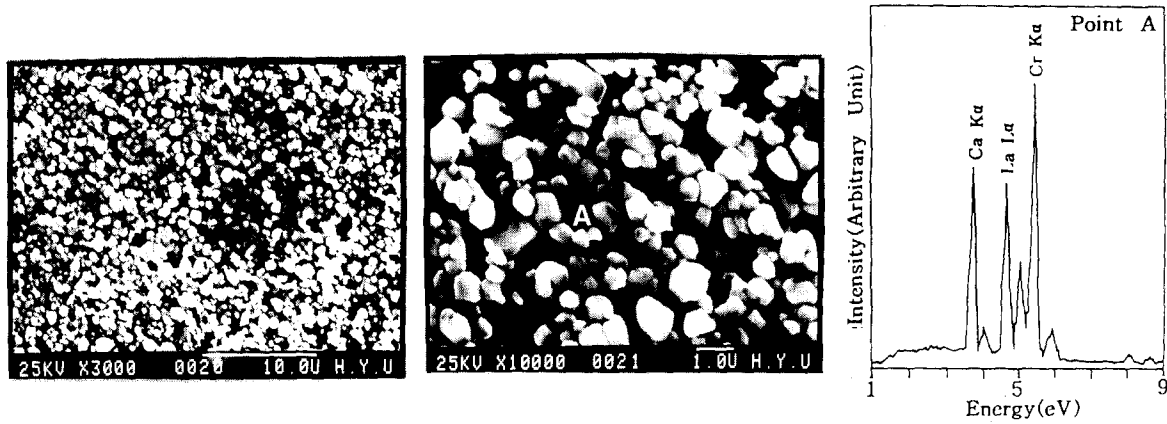


Fig. 6. SEM images and EDX pattern of sample LCF sintered at 1300°C for 7 h

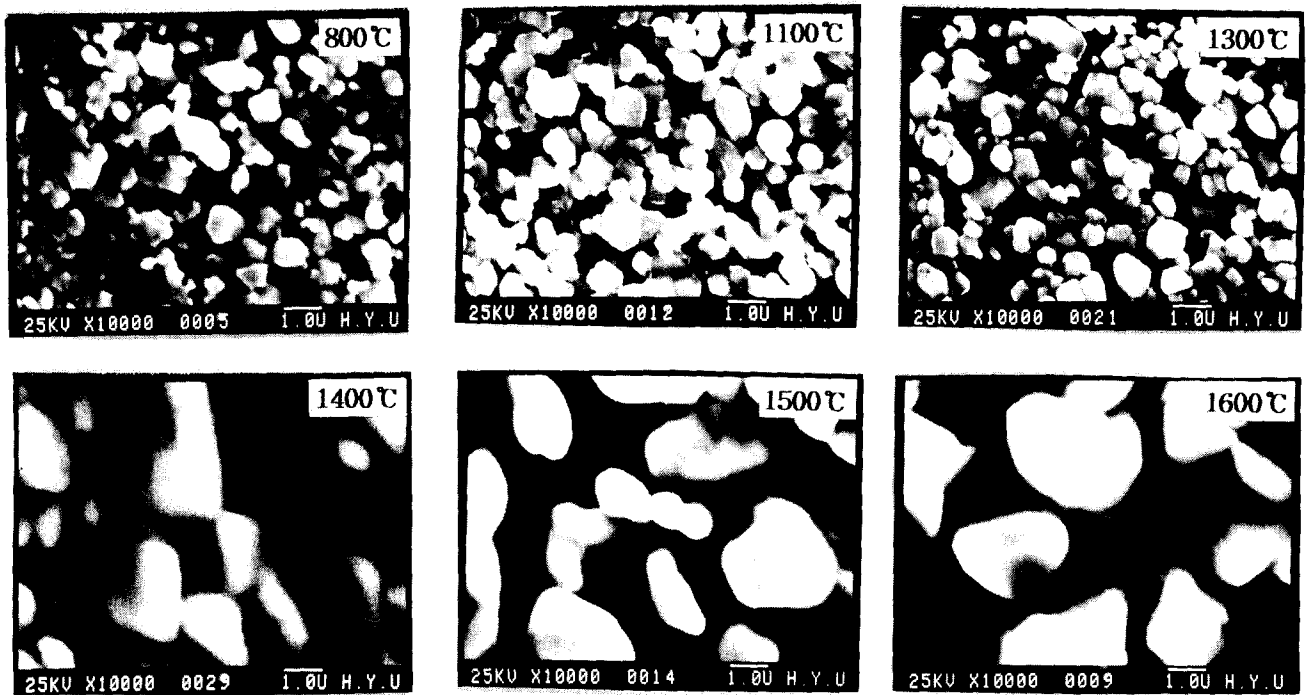


Fig. 7. SEM images of samples sintered at various temperatures for 7 h

로 표시된 입계 영역 부분 역시 X-ray map사진과 point B의 EDX 패턴과 조성분석으로부터 주로 적은량의 La를 포함한 Ca과 Cr으로 구성되어 있음을 확인할 수 있었으나  $\text{Ca/Cr} < 1$ 인 것으로 보아 그 2차상은  $\text{CaCrO}_4$ 가 아

니라  $\text{Ca}_m(\text{CrO}_4)_n (m < n)$ 인 것으로 생각된다. 이러한 경향은 타연구자들의 연구결과와 잘 일치하고 있다<sup>23,24)</sup>. 이때 그 화학조성들은 standardless Gaussian deconvolution과 ZAF correction(Z : atomic number effect, A : electron

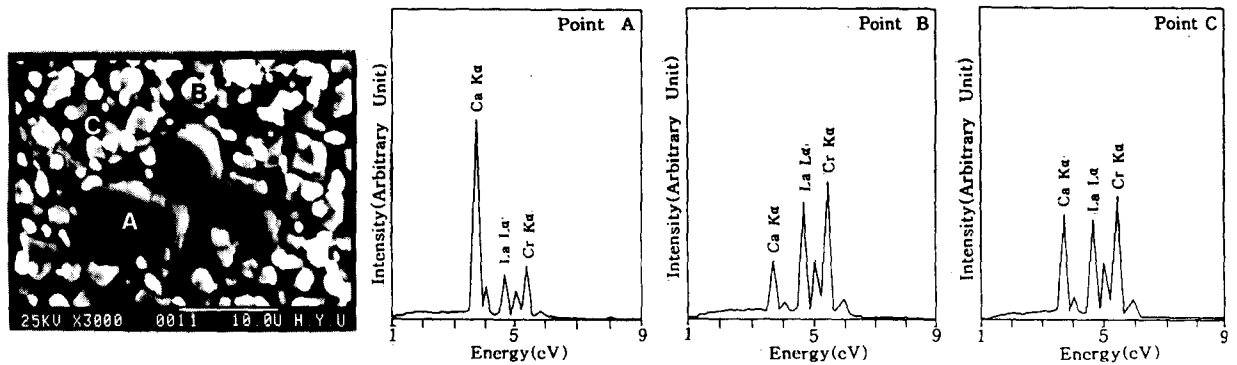


Fig. 8. SEM image and EDX patterns of sample LCH sintered at 1500°C for 7 h

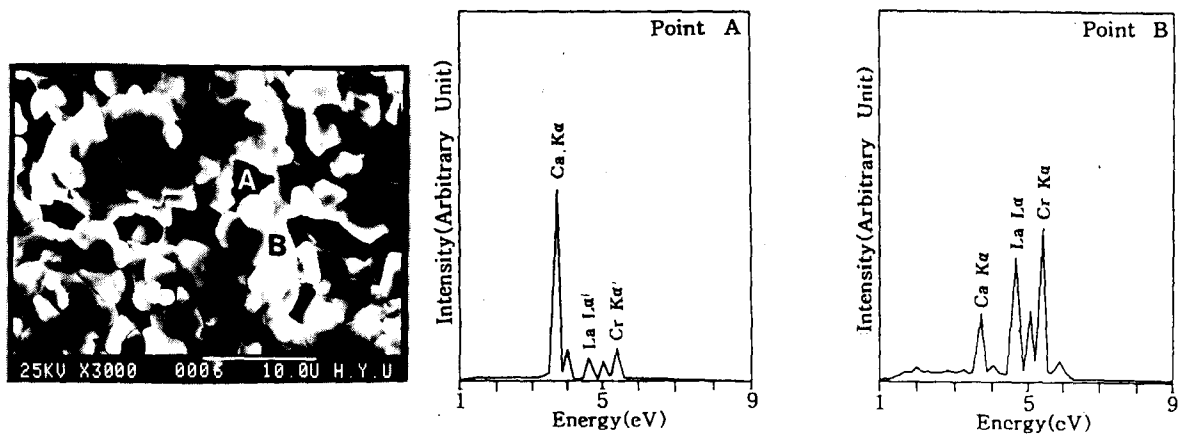


Fig. 9. SEM image and EDX patterns of sample LCI sintered at 1600°C for 7 h

absorption effect, F : fluorescence excitation effect에 의한 correction을 의미)을 이용하여 정량적으로 분석되었고 이 연구에서 모든 calcium oxochromate들은 보편적인  $Ca_m(CrO_4)_n$ 로 표현했다.

Fig. 5는 900°C, 7시간 소결된 시편에서의 SEM 사진과 EDX 패턴을 나타내었다. SEM 사진 상의 A로 표시된 부분과 같이 표면에 이동된 큰 덩어리의 2차상을 관찰할 수 있었으며 이 2차상은 point A의 EDX 패턴과 조성분석으로부터 주로 Ca과 Cr으로 구성되어 있고, Ca/Cr>1을 나타냄을 확인할 수 있었다. 이로부터 이 2차상은 Fig. 4와는 달리  $Ca_m(CrO_4)_n$ (m>n)인 것으로 생각되며, SEM 사진 상의 B로 표시된 결정립은 point B의 EDX 패턴에서 알 수 있는 바와 같이 모두  $La_{1-x}Ca_xCrO_{3-\delta}$ 상을 나타내었으며 이는 모든 온도에서 동일하게 나타났다. 그리고 입계영역 부분 역시 point C의 EDX 패턴과 조성분석으로부터 주로 적은양의 La을 포함한 Ca과 Cr으로 구성되어 있음을 확인할 수 있었으며 이는 Fig. 4와 동일한  $Ca_m(CrO_4)_n$ (m<n)인 것으로 생각된다. 또한 1200°C까지 소결온도의 증가에 따라 관찰된 SEM 사진과 EDX 패턴 및 조성분석은 900°C와 유사한 경향을 보여주었다. 게다가 이러한 2차상은 표면뿐만 아니라 내부에서도 관찰되었으며 이는 이미 문헌에 나타나 있다<sup>25)</sup>.

Fig. 6은 1300°C, 7시간 소결된 시편에서의 SEM 사진과 EDX 패턴을 나타내었다. SEM 사진에서 보는 바와 같이 표면에 이동된 제 2상은 관찰되지 않았으며 이는 표면

상에 존재하던 2차상이 이 온도에서는 모두 입계영역으로 이동하였거나 혹은  $La_{1-x}Ca_xCrO_{3-\delta}$ 상의 결정립과 반응한 것으로 생각한다. 그러나 입계영역 부분은 여전히 EDX 패턴과 조성분석으로부터  $Ca_m(CrO_4)_n$ (m<n)의 2차상으로 구성되어 있음이 관찰되었다. 또한 이러한 현상은 1400°C에서도 역시 동일하게 관찰되어졌으며 단지 Fig. 7에서 보는 바와 같이 1400°C 이전에는 결정립 성장이 관찰되지 않았지만 이 온도부터 급격한 결정립 성장 및 조밀화가 일어남을 관찰할 수 있었다.

Fig. 8은 1500°C, 7시간 소결된 시편에서의 SEM 사진과 EDX 패턴을 나타내었다. SEM 사진상의 A로 표시된 부분과 같이 표면에 이동된 거대한 크기의 2차상을 관찰할 수 있었으며 이 2차상은 point A의 EDX 패턴에서 알 수 있는 바와 같이 주로 Ca으로 구성되어 졌고, 이로부터 이 제 2상은 XRD 패턴에서 보여준 바와 같이 CaO인 것으로 생각한다. 또한 SEM 사진상의 B로 표시된 결정립은 point B의 EDX 패턴과 조성분석으로부터 역시  $La_{1-x}Ca_xCrO_{3-\delta}$ 으로, 그리고 입계영역 부분 역시 point C의 EDX 패턴과 조성분석으로부터  $Ca_m(CrO_4)_n$ (m<n)으로 구성되었음이 관찰되었다.

Fig. 9는 1600°C, 7시간 소결된 시편에서의 SEM 사진과 EDX 패턴을 나타내었다. SEM 사진에서 보는 바와 같이 표면에 이동된 제 2상은 관찰되지 않았으며 이는 1500°C 표면에 존재하던 제 2상이 이 온도에서는 모두 입계영역으로 이동하여 입계영역 부분이 모두 CaO로 구성

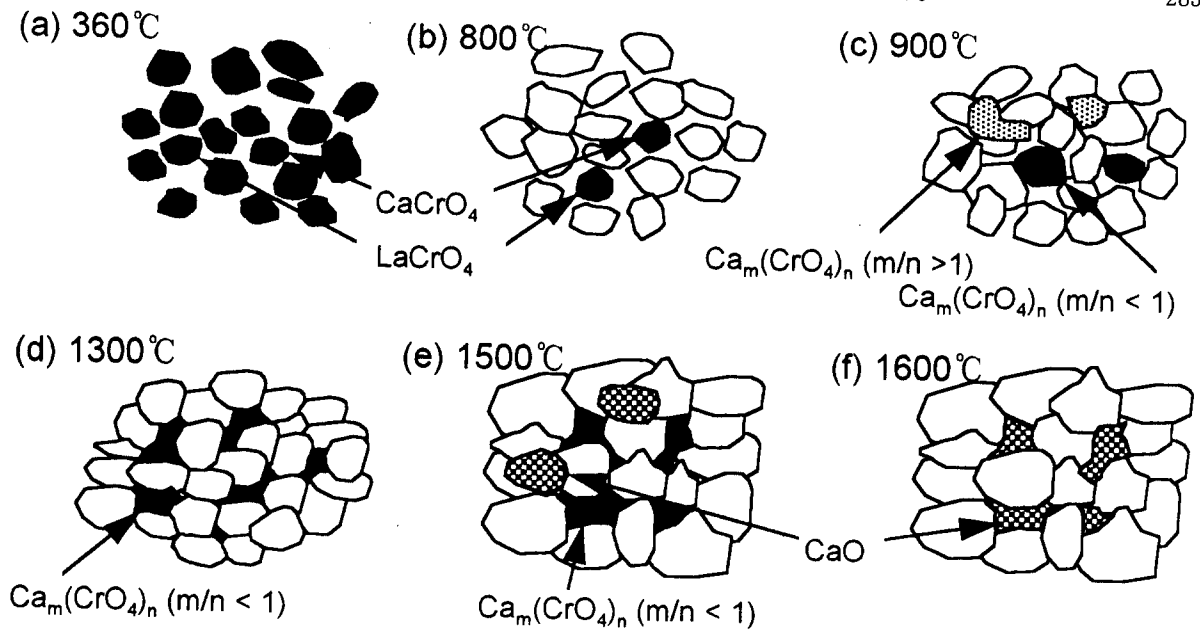


Fig. 10. Schematic diagram of  $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$  sintering behavior

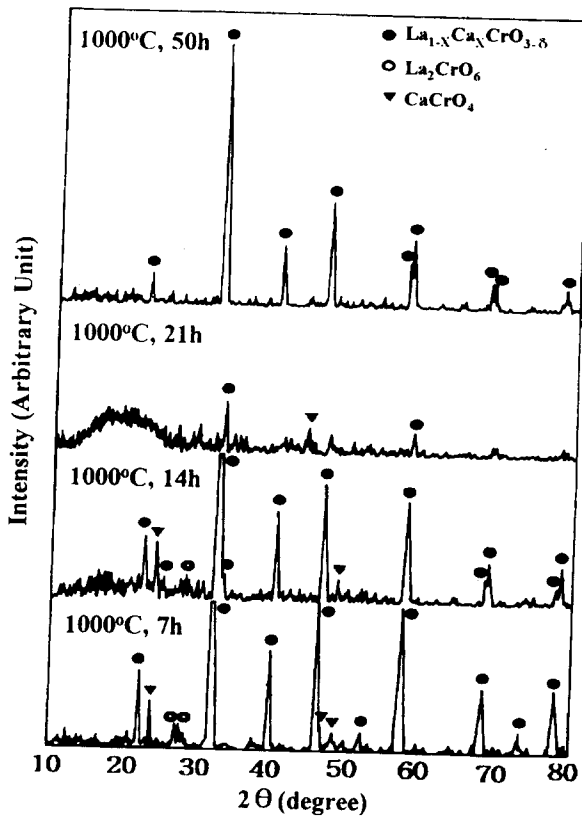


Fig. 11. XRD patterns of samples sintered at 1000°C for various sintering times

되어지고, 입계영역 부분에 이전에 존재하던  $\text{Ca}_m(\text{CrO}_4)_n$  ( $m < n$ )의 2차상은 결정립과 반응하여  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  상을 구성했기 때문인 것으로 생각된다.

이러한 XRD와 SEM/EDX 분석의 결과로부터 유추한 소결온도에 따른  $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$ 의 소결거동을 Fig. 10에 도식화하였다. 즉, 초기 합성된 분말과 그린 필름의  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ 의 단일상은 저온탈지공정후 유리상인  $\text{LaCrO}_4$ 와  $\text{CaCrO}_4$ 의 형태로 존재하다가 소결온도가 증가함에 따

라 소결온도 800°C까지는  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ ,  $\text{LaCrO}_4$ 와  $\text{CaCrO}_4$ 의 형태로 존재하다가 900°C 이후 1200°C까지는 2차상이 표면으로 이동이 증가되면서  $\text{LaCrO}_4$ 와  $\text{CaCrO}_4$ 의 반응에 의해 표면은  $\text{Ca}_m(\text{CrO}_4)_n$  ( $m > n$ )의 형태로 존재하고 입계영역은  $\text{Ca}_m(\text{CrO}_4)_n$  ( $m < n$ )의 형태로 2차상이 존재한다. 이후 1300°C 이후부터 1400°C까지는 표면에 존재하던  $\text{Ca}_m(\text{CrO}_4)_n$  ( $m > n$ )의 2차상은  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ 의 결정립과 반응하거나 또는 입계영역으로 이동되어 입계영역에만  $\text{Ca}_m(\text{CrO}_4)_n$  ( $m < n$ )의 형태로 2차상이 존재하고 1400°C 이후 급격한 결정립 성장 및 조밀화가 일어난다. 1500°C에서 다시 새로운 2차상인 CaO가 표면으로 이동하여 존재하고 입계영역은 계속해서  $\text{Ca}_m(\text{CrO}_4)_n$  ( $m < n$ )의 형태로 2차상이 존재하다가 마지막으로 1600°C에서는 입계영역에 CaO만 2차상으로 남는다.

Fig. 11은 1000°C에서 소결시간에 따른  $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$ 의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 소결시간이 21시간까지 증가함에 따라 비정질상의 증가와 동시에  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ 의 결정성의 감소가 관찰되었으며, 50시간까지 소결시간이 증가할 경우 거의  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ 의 단일상만 관찰되고 또한  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ 의 결정성이 다시 증가함을 관찰할 수 있었다. 이는 Fig. 12의 SEM 사진에서 알 수 있듯이 초기 소결시간이 7시간 동안에는 표면으로 이동되어 나온 적은 양의 2차상인  $\text{Ca}_m(\text{CrO}_4)_n$  ( $m > n$ )만이 존재하다가 시간이 21시간으로 증가함에 따라 표면으로 이동되어 나온 2차상의 증가로 XRD상에서 비정질상의 증가와 동시에  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ 의 결정성의 감소가 관찰되어졌고, 소결시간이 계속 증가하여 50시간까지 증가한 경우 표면의 2차상은  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ 의 결정립과 반응하거나 또는 입계영역으로 이동되어져 표면에 존재하던 2차상의 감소로  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ 의 결정성이 다시 증가하고 상대밀도 또한 급격한 증가를 보여 주었다. 이러한 결과는 타온도에서도 동일한 양상을



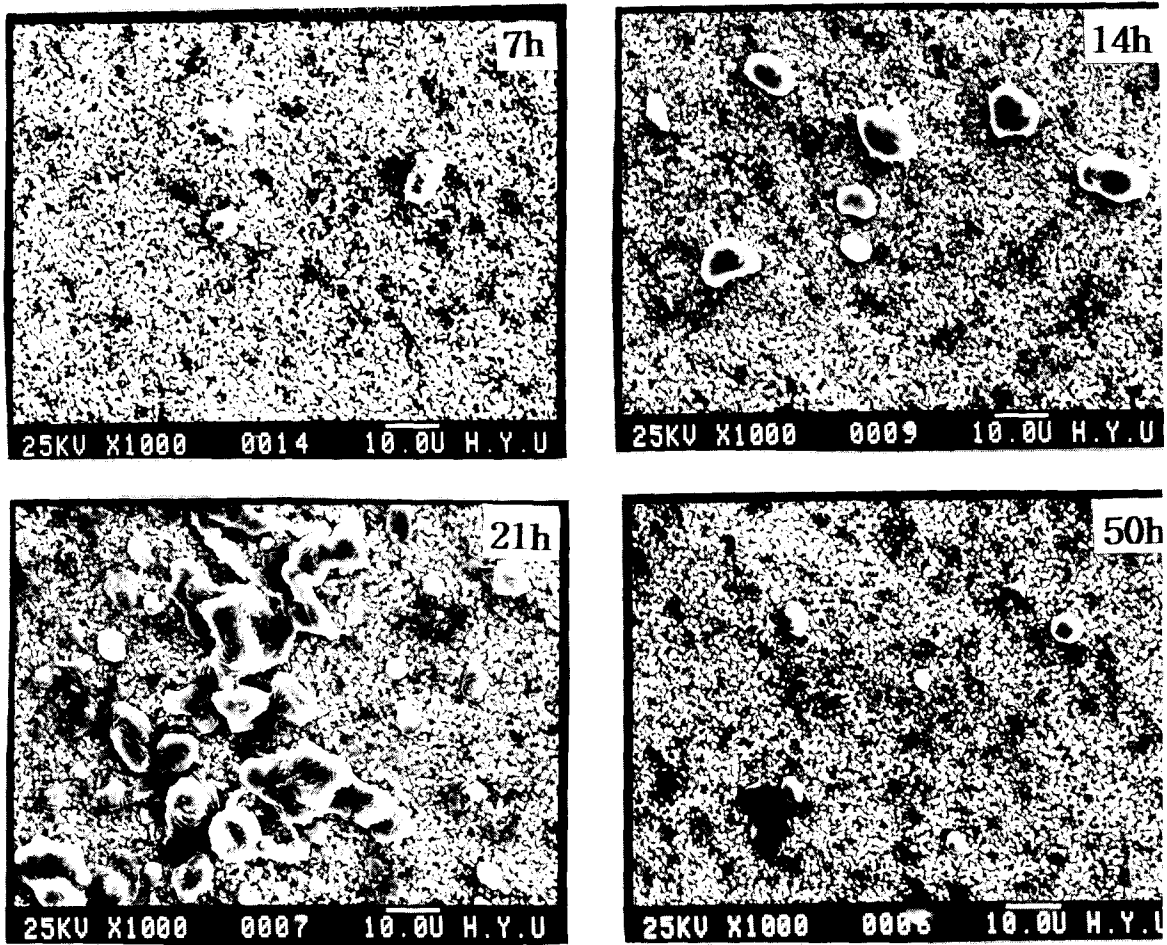


Fig. 12. SEM images of samples sintered at 1000°C for various sintering times

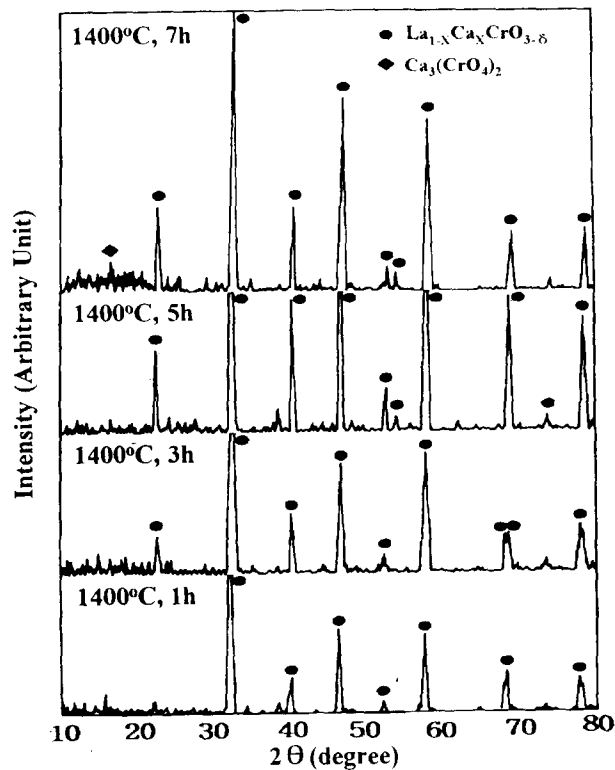


Fig. 13. XRD patterns of samples sintered at 1400°C for various sintering times

보여주었다.

Fig. 13은 1400°C에서 소결시간에 따른  $\text{La}_{0.65}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$ 의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 소결시간이 5시간까지는  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3.5}$ 의 결정성이 Fig. 14에서 보는 바와 같이 소결시간의 증가에 의한 결정립 성장의 증가로 증가하는 경향을 보였으나 7시간부터는 다시  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3.5}$ 의 결정성이 약간 감소하는 경향을 보였는데 이는 소결시간 7시간부터 2차상의 피크가 관찰되는 것으로 보아 이 시간부터는 2차상의 생성이 시작되어 결정성의 감소를 가져온 것으로 생각되지만 앞서 언급한 바와 같이 1400°C, 7시간 소결된 시편에서의 SEM 사진에서는 표면으로 이동되어진 2차상의 관찰은 거의 이루어지지 않았다. 단지 이 소결시간 7시간을 전후로 2차상의 표면 생성이 이루어지지 않을까 생각되며 이의 영향으로 7시간부터는 다시  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3.5}$ 의 결정성이 약간 감소하는 경향을 보였지 않았나 생각된다.

또한 Figs. 11~14로부터 2차상의 생성은 소결시간 7시간 이전에는 표면으로의 이동과 반응을 위한 시간 부족으로 표면 생성이 이루어지지 않다가 7시간 이후부터 소결시간의 증가에 따라 2차상의 표면 생성이 급격히 증가되다가 충분한 소결시간 즉, 50시간 이상의 소결시간이 주어지면 표면에서의 반응후 다시 입계영역으로 이동되어져 표면상에

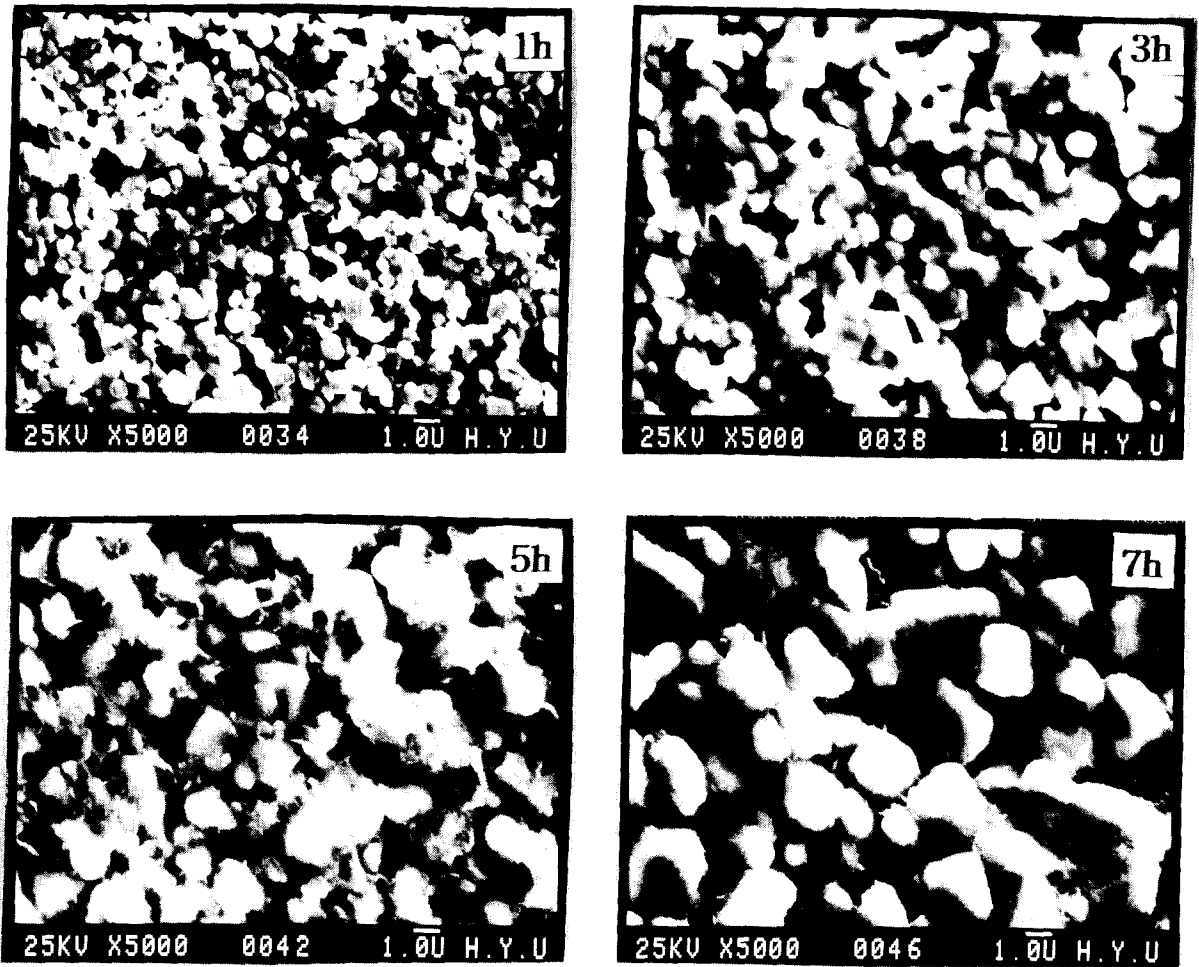


Fig. 14. SEM images of samples sintered at 1400°C for various sintering times

존재하던 2차상의 감소를 야기하는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

닥터 블레이드법으로 제작한  $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$  박막 시편의 소결시간과 소결온도에 따른 소결거동을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1)  $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$ 의 저온소결은  $\text{Ca}_m(\text{CrO}_4)_n$ 에 의해 이루어졌음이 관찰되었다.

2)  $\text{Ca}_m(\text{CrO}_4)_n$ 은 불규칙하게 녹아서  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ 와 반응하고 이 현상이 질량 이동을 증가시켜 시편의 급격한 결정립 성장과 조밀화를 야기시켰다.

3) 소결시간이 증가함에 따라  $\text{Ca}_m(\text{CrO}_4)_n$ 의 2차상의 표면 생성은 증가하다가 충분한 소결시간에서는 오히려 억제되어  $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$  박막의 소결성을 향상시켜 저온소결을 가능케 하였으며 소결온도가 증가함에 따라  $\text{Ca}_m(\text{CrO}_4)_n$ 와  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ 가 공존하다가 약 1600°C에서는  $\text{Ca}_m(\text{CrO}_4)_n$ 은 CaO의 형태로 존재하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Ma-

terials in 1996)과 1996년도 한양대학교 산업과학연구소 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. K. A. murugesamoorthi, S. Srinivasan and A. J. Appleby, Fuel Cell Systems, edited by L. J. M. J. Blomen and M. N. Mugerwa, p.465, Plenum press, New York, NY (1993)
2. N. Q. Minh, J. Am. Ceram. Soc., 76(3), 563 (1993)
3. N. Q. Minh, Proc. of the 4th Int. Symp. on SOFCs, edited by M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa and S. C. Singhal, p.138, The Electrochem. Soc. Inc., Pennington, NJ (1995)
4. H. Takagi, A. Taira, S. Kobayashi, S. Sakamoto and K. Tomono, Proc. of the 4th Int. Symp. on SOFCs, edited by M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa and S. C. Singhal, p.120, The Electrochem. Soc. Inc., Pennington, NJ (1995)
5. M. Mori, C. Asakawa, and T. Abe, CRIEPI-REPORT-EW90008, Yokosuka, Japan (1990)
6. H. U. Anderson, Processing of Crystalline Ceram-

- ics, edited by H. Paulmour III, R. F. Davis and T. M. Hare, p.469, Plenum press, New York (1978)
7. L. A. Chick, J. L. Bates, L. R. Pederson and H. E. Kissinger, Proc. of the 1st Int. Symp. on SOFCs, edited by S. C. Singhal, p.170, The Electrochem. Soc. Inc., Pennington, NJ (1989)
  8. L. A. Chick, J. L. Bates, and G. D. Maupin, Proc. of the 2nd Int. Symp. on SOFCs, edited by G. Grotz, P. Zegers, S. C. Singhal and O. Yamamoto, p.621, Commission of the European Communities, Luxembourg (1991)
  9. H. U. Anderson, C. C. Chen, J. C. Wang and M. J. Pennell, in Ceramic Transactions, Vol.12, Ceramic Powder Science III, edited by G. L. Messing, S. I. Hirano and H. Hausner, Am. Ceram. Soc., Westerville, OH (1990)
  10. L. Group and H. U. Anderson, J. Am. Ceram. Soc., 59(9-10), 449 (1976)
  11. L. W. Tai and P. A. Lessing, J. Am. Ceram. Soc., 74(1), 155 (1991)
  12. M. A. Janney and H. D. Kimery, presented at Conference on Fossil Energy Materials(May 15-17, 1990), Rept. No. DE90-011643, CONF-900546-5, National Technical Information Service, Alexandria, VA (1990)
  13. S. T. Song, M. Yoshimura and S. Somiya, Yogyo-Kyokai-Shi, 90, 484 (1982)
  14. J. Mizusaki, S. Yamauchi, K. Fueki and A. Ashikawa, Solid State Ionics, 12, 119 (1984)
  15. B. K. Flandermayer, J. T. Dusek, P. E. Blackburn, D. W. Dees, C. C. McPheeters and R. B. Poeppel, Abstracts of 1986 Fuel Cell Seminar, p.68, Courtesy Associates, Inc., Washington, DC (1986)
  16. B. K. Flandermayer, R. B. Poeppel, J. T. Dusek and H. U. Anderson, U.S. Pat. No.4749632 (1988)
  17. C. Milliken and A. Khandkar, Proc. of the 1st Int. Symp. on SOFCs, edited by S. C. Singhal, p.361, The Electrochem. Soc. Inc., Pennington, NJ (1989)
  18. S. Hayashi, K. Fukaya and H. Saito, J. Mater. Sci. Lett., 7, 457 (1988)
  19. C. Milliken, S. Elangovan and A. Khandkar, Proc. of the Int. Symp. on SOFCs, edited by O. Yamamoto, M. Dokiya, and H. Tagawa, p.50, Science House Co. Ltd., Tokyo, Japan (1989)
  20. M. Mori, N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa and M. Dokiya, Denki Kakaku, 59(4), 314 (1991)
  21. N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, M. Dokiya and T. Iwata, Solid State Ionics, 40/41, 394 (1990)
  22. 이유기, 박종완, 한국재료학회지, 6(2), 166 (1996)
  23. M. Mori, H. Itoh, N. Mori and T. Abe, Proc. of the 3rd Int. Symp. on SOFCs, edited by S. C. Singhal and H. Iwahara, p.325, The Electrochem. Soc. Inc., Pennington, NJ (1993)
  24. N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, M. Dokiya and I. Kojima, J. Am. Ceram. Soc., 76(3), 609 (1993)
  25. 이유기, 박종완, 한국재료학회지, 4(7), 741 (1994)