

Sr과 Mg 첨가량 및 소결조건에 따른 LSGM계 전해질의 특성 변화

이미재 · 박상선 · 최병현[†]

요업기술원 신기능재료연구부
(2001년 12월 31일 접수; 2002년 3월 22일 승인)

Variations in the Properties of LSGM System Electrolyte with Sr and Mg Addition and Sintering Conditions

Mi Jai Lee, Sang Sun Park and Byung Hyun Choi[†]

Department of Advanced Functional Materials Research, Korea Institute of
Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-023, Korea
(Received December 31, 2001; Accepted March 22, 2002)

초 목

고체산화물 연료전지의 전해질로서 LaGaO₃계를 선정하여 La 대신 Sr을, Ga 대신에 Mg를 치환하여 첨가할 때 첨가량 및 소결 조건에 따라 전해질을 제조하고, 그 특성을 조사하였다. Sr과 Mg가 0.15와 0.20 mole 첨가되었을 때 Sr과 Mg가 La와 Ga 자리에 동시 고용되어 (La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y}Mg_y)O_{3-δ} 단일상이 나타났고, 일부 조성에서는 LaSrGa₃O₇ 상과 LaSrGaO₄ 상이 2차상으로 나타났다. LaSrGa₃O₇ 상은 Sr과 Mg 첨가에 의한 상이며, LaSrGaO₄ 상은 액상형성에 의한 것으로 나타났으며, 또한 LaSrGaO₄ 상은 소결온도와 Mg 첨가량이 감소함에 따라 얻어졌다. (La_{0.8}Sr_{0.2})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-δ} 상의 경우 소결 온도를 증가함에 따라 열팽창계수는 감소하였으며, 1500°C에서 1시간 소결한 소결체의 전기전도도는 800°C, 1 mA에서 0.14 S/cm를 나타내었다.

ABSTRACT

The variations of the properties of Sr and Mg added LaGaO₃ system electrolyte with the amount of the additive and the sintering condition were studied. Main phase was (La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y}Mg_y)O_{3-δ} phase for each compositions and the single phases (La_{0.85}Sr_{0.15})(Ga_{0.85}Mg_{0.15})O_{3-δ}, (La_{0.85}Sr_{0.15})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-δ} and (La_{0.8}Sr_{0.2})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-δ} were obtained. LaSrGa₃O₇ and LaSrGaO₄ appeared as second phases which was due to Sr and Mg addition. LaSrGaO₄ phase was obtained with the decrease in the sintering temperature and Mg addition. Thermal expansion coefficient of the (La_{0.8}Sr_{0.2})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-δ} decreased with the increase in the sintering temperature. Electric conductivity of electrolyte sintered at 1500°C for 1 h was 0.14 S/cm at 800°C with 1 mA.

Key words : (La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y}Mg_y)O_{3-δ}, Electrolyte, Perovskite, Sintering condition, SOFC

1. 서 론

화학에너지를 전기에너지로 변환시키는 연료전지는 전해질 종류에 따라 작동온도, 사용연료 및 출력효율이 다른 연료전지로 구분될 수 있다. 그 중 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell)는 전력출력 효율이 높고 공해가 없어 많은 연구자들의 관심의 대상이 되고 있다.^{1,2)} 고체산화물 연료전지의 전해질로서 지르코니아는 격자 내에 산소 vacancy를 많이 포함하고 있어 높은 산소이온전도도를 나타내고 있기 때문에 현재까지 널리 이용되고 있다. 그러나 이러한 안정화 지르코니아는 출력을 높이기 위해 각 cell들 사이의 cathode 부분의 산화분위기와 anode 부분의 환원분위기 모두 1000°C 정도의 고온이 필요하여

전해질 이외의 재료를 모두 세라믹으로 구성해야 하는 단점이 있다. 이러한 단점을 해결하기 위해서는 안정화 지르코니아 전해질의 경우 10 μm 이하의 두께로 줄이거나, 800°C 이하에서 산소이온전도가 되는 다른 고체전해질을 이용해야만 한다. 따라서 이를 해결하기 위해 두께를 10 μm 이하로 박막화하거나 800°C 이하에서 사용할 수 있는 전해질을 개발하고자 많은 연구를 계속하고 있다.³⁻⁵⁾ Ishihara와 Drennan 등은 perovskite 구조를 갖는 LaGaO₃, CeO₂, BaCeO₃가 1000°C 이하에서 장시간 높은 출력을 나타낼 수 있는데, 그 중에서도 pseudocubic perovskite system은 안정화 지르코니아 전해질에 비해 T<1000°C 온도에서 넓은 산소 분압의 범위에 걸쳐 높은 출력을 나타내고 있으며, 오랜 작동시간에 걸쳐서도 안정한 특성을 나타내는 것을 보고하고 있다.⁶⁻¹⁰⁾

따라서 본 연구에서는 고체산화물 연료전지의 특성, 특

[†]Corresponding author : bhchoi@kicet.re.kr

히 전기전도도를 향상시키고자 LaGaO₃계를 선정하여 La 자리에 이온반경이 15%이내이고, 전기음성도도 비슷한 Sr을 치환하였고, Sr은 소량만이 La 자리에 치환되므로 고용범위를 넓히기 위해 Ga 자리에 이온반경은 비슷하나 전기음성도 차가 있는 Mg를 일부 치환하여 LaGaO₃에 첨가된 첨가물들에 의한 2차상들의 생성과 소결조건에 따라 이 2차상들이 어떻게 변화하는지를 알아보려고 하였으며, 또한 이에 따른 전기전도도 특성에 대해 살펴보았다.

2. 실험방법

2.1. 고체전해질 제조

고체전해질을 제조하기 위하여 Table 1과 같이 (La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y}Mg_y)O_{3-δ}계를 선정하여 x를 0.1~0.25 mole, y를 0.15~0.25 mole로 하여 12가지 조성으로 실험을 행하였다. 이때 출발원료의 순도는 La₂O₃와 Ga₂O₃가 99.99%, MgO와 SrCO₃가 99.9%였다.

제조는 먼저 각 원료의 무게를 정확히 칭량하여 teflon

pot에 에탄올을 용매로 하여 지르코니아 ball과 함께 20시간 혼합하였다. 이렇게 혼합한 원료는 건조기에서 충분히 건조한 후 백금도가니에 담아 전기로에 넣은 후 1000°C에서 6시간 동안 하소하였다. 하소한 분말은 1 ton/cm² 압력으로 성형하였다. 성형한 각각의 성형체는 전기로에서 300°C/h로 승온하여 1450~1550°C에서 6시간 동안 소결한 후 냉각하였다.

2.2. 특성측정

합성한 고체전해질의 생성상을 조사하기 위하여 X-선 회절분석(Mac. Scince, AXPHF, 일본)을 30 kV, 15 mA에서 scanning speed를 5°/min의 조건으로 하였다. SEM 미세구조는 시편의 표면을 Au 코팅하여 SEM(ABT-32, Topcon 사제, 미국) 관찰하였다. 고체전해질의 열팽창계수 측정은 TMA(TAS-100, Rigaku사, 일본)를 이용하여 5°C/min의 승온속도로 1000°C까지 측정하였고, 전기전도도는 bar형 시편의 양단에 Pt 전극을 1000°C에서 10분간 열처리하여 4단자법으로 1000~600°C 범위에서 측정하였다.¹¹⁾

Table 1. (La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y}Mg_y)O_{3-δ} Electrolyte Compositions and Crystal Phases(1450°C, 6 h) (mole%)

Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Raw Mats.												
(1-x) value of LaO	0.90	0.85	0.80	0.75	0.90	0.85	0.80	0.75	0.90	0.85	0.80	0.75
x value of SrO	0.10	0.15	0.20	0.25	0.10	0.15	0.20	0.25	0.10	0.15	0.20	0.25
(1-y) value of GaO	0.85	0.85	0.85	0.85	0.80	0.80	0.80	0.80	0.75	0.75	0.75	0.75
y value of MgO	0.15	0.15	0.15	0.15	0.20	0.20	0.20	0.20	0.25	0.25	0.25	0.25
Crystal Phase	LSGM	LSGM	LSGM LSG ₃ O ₇	LSGM LSG ₃ O ₇	LSGM LSG ₃ O ₇	LSGM	LSGM	LSGM LSG ₃ O ₇	LSGM LSG ₃ O ₇	LSGM LSG ₃ O ₇	LSGM LSG ₃ O ₇	LSGM LSG ₃ O ₇

*LSGM : (La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y}Mg_y)O_{3-δ}, LSG₃O₇ : LaSrGa₃O₇, LSGO₄ : LaSrGaO₄

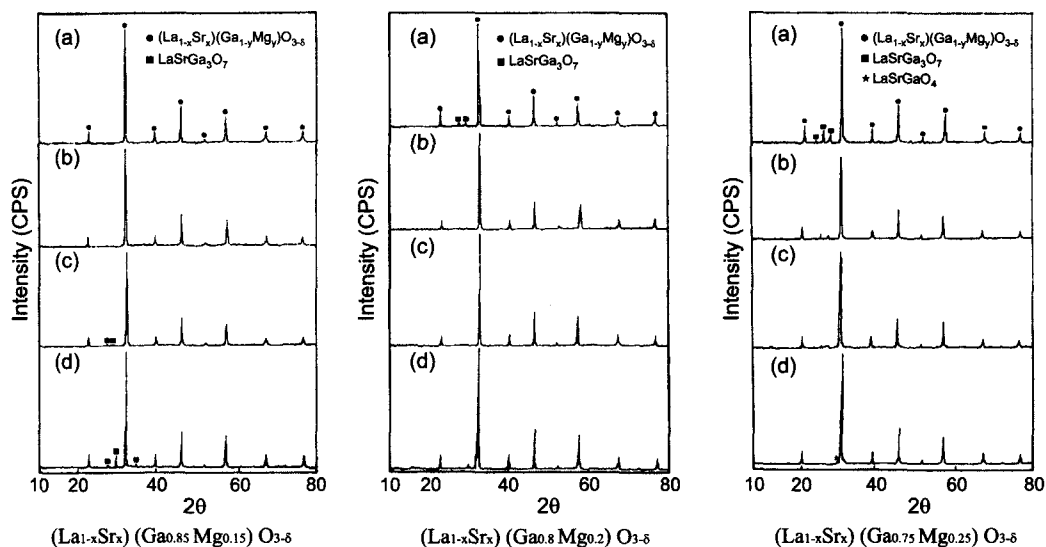


Fig. 1. Variations of XRD patterns of the (La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y}Mg_y)O_{3-δ} electrolyte with (a) x=0.1 mole, (b) x=0.15 mole, (c) x=0.2 mole and (d) x=0.25 mole.

3. 결과 및 고찰

3.1. Sr 및 Mg 첨가량 변화

3.1.1. 결정상

(La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y}Mg_y)O_{3-δ}계 12조성에 있어서 Sr 및 Mg 첨가량에 따라 1450°C에서 6시간 동안 소결한 시편의 X-선 회절분석에 대한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 12조성 모두 Sr 및 Mg의 첨가량에 무관하게 (La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y}Mg_y)O_{3-δ}가 주결정상으로 나타나고 있으며, (La_{1-x}Sr_x)(Ga_{0.85}Mg_{0.15})O_{3-δ} 조성의 경우 Sr의 첨가량이 0.2 mole부터 LaSrGa₃O₇ 상이 나타나고 있고, (La_{1-x}Sr_x)(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-δ} 조성의 경우 Sr의 첨가량이 0.1 mole에서 LaSrGa₃O₇ 상이 나타나다가 Sr의 첨가량이 0.15와 0.20 mole 사이에서 사라졌다가 0.25 mole에서 다시 나타났다. 따라서 높은 전기전도도를 나타내기 위해 첨가한 Sr의 경우 전기음성도 차가 큰 Mg의 첨가량이 증가함에 따라 고용되는 범위가 변화하는 것으로 보인다.

또한 (La_{1-x}Sr_x)(Ga_{0.75}Mg_{0.25})O_{3-δ} 조성의 경우 Sr 첨가량이 0.1 mole에서부터 나타나기 시작하는 LaSrGa₃O₇ 상은 Sr의 첨가량이 0.2 mole까지 증가함에 따라 peak의 intensity는 점점 작아지다가 Sr의 첨가량이 0.25 mole이 되면 LaSrGa₃O₇ 상은 사라지고 LaSrGaO₄의 상이 나타났다.

3.1.2. 전기전도도

Sr 및 Mg 첨가량을 변화시켜 1450°C에서 6시간 동안 소결한 시편의 전기전도도를 Fig. 2에 나타내었다. 양호한 전기전도도를 나타내는 조성은 (La_{0.75}Sr_{0.25})(Ga_{0.85}Mg_{0.15})O_{3-δ}, (La_{0.85}Sr_{0.15})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-δ} 및 (La_{0.8}Sr_{0.2})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-δ}였다. 이러한 결과는 Sr과 Mg가 doped LaGaO₃계에 있어서 전기전도도에 가장 큰 영향을 미치는 요소는 perovskite 구조 내에 산소 vacancy를 어떻게, 얼마나 많이 생성시키느냐와 산소 vacancy의 활성화에너지가 어느 정도인가로

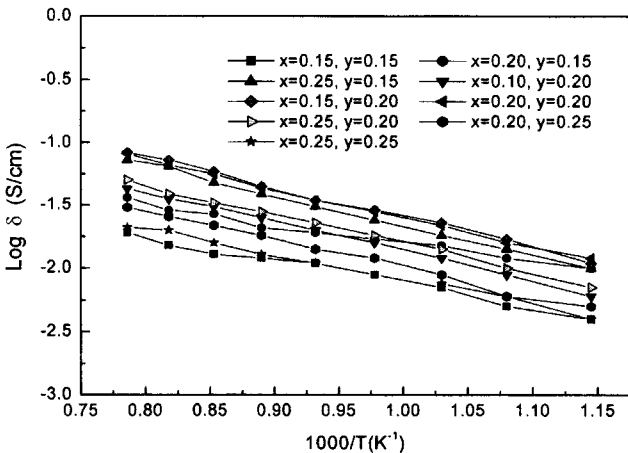


Fig. 2. Electrical conductivity of the (La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y}Mg_y)O_{3-δ} electrolyte.

결정되어 진다.¹³⁾ 따라서 Sr과 Mg가 La와 Ga 자리로 각각 0.15~0.25 mole과 0.15~0.20 mole이 고용 치환되어 들어가서 doped된 단일상을 생성하므로서 많은 산소 vacancy의 생성 및 낮은 활성화에너지 유도로 전기전도도가 증가하는 것으로 생각되어 진다. 그러나 2차상이 일부 존재하는 (La_{0.75}Sr_{0.25})(Ga_{0.85}Mg_{0.15})O_{3-δ} 조성이 높은 전기전도도를 나타내는 것은 생성된 불순물 상이 입계에 액상으로 존재하여 입계 접촉을 증진시켜 입계가 산소이온 저항에 관여하는 것을 억제하기 때문으로 보여진다.¹³⁾

따라서 높은 전기전도도를 나타낸 4, 6과 7의 조성(Table 1) 중 단일 결정상을 나타내었던 (La_{0.85}Sr_{0.15})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-δ}와 (La_{0.8}Sr_{0.2})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-δ} 조성을 선정하여 소결조건에 따른 특성을 살펴보았다.

3.2. 소결조건 변화

3.2.1. 결정상

(La_{0.8}Sr_{0.2})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-δ}과 (La_{0.85}Sr_{0.15})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-δ} 조성에 대해 소결온도에 따른 결정상 변화를 Figs. 3과 4에 나타내었다.

Fig. 3은 각 온도에서 6시간 동안 소결한 X-선 회절분석 결과인데 소결온도에 관계없이 (La_{0.8}Sr_{0.2})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-δ} 상이 주 결정상으로 나타나고 있으나, intensity는 다소 차

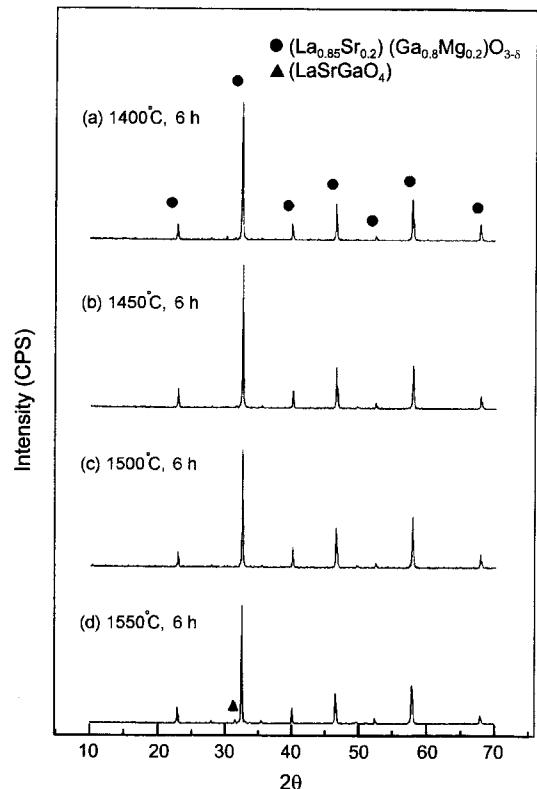


Fig. 3. Variation of XRD patterns of the (La_{0.8}Sr_{0.2})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-δ} electrolyte with sintering conditions.

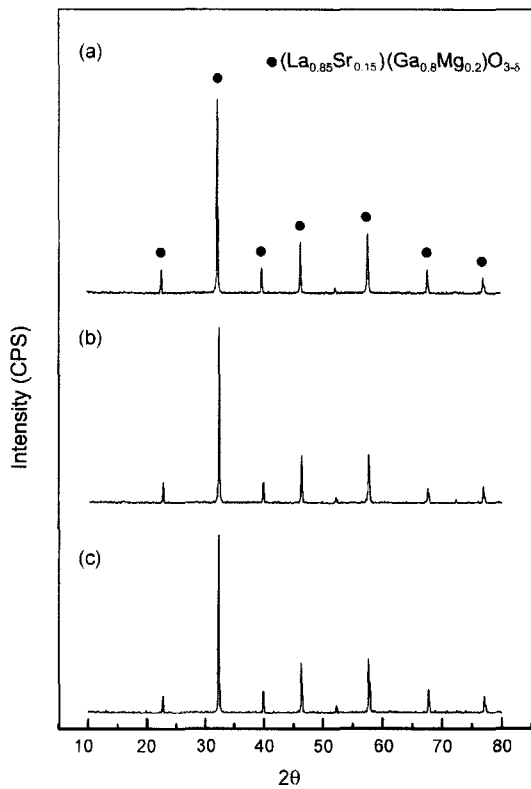


Fig. 4. Variation of XRD patterns of the $(La_{0.85}Sr_{0.15})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3.8}$ electrolyte with sintering conditions (a) 1450°C, 6 h, (b) 1500°C, 1 h and (c) 1500°C, 6 h.

이를 나타내고 있다. 소결온도를 1400°C에서 1450°C로 증가시킨 경우 intensity는 증가하고 있으나, 소결온도를 1550°C로 증가시킨 경우는 intensity가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 또한 $LaGaO_3$ 계에서 소결온도를 1550°C에서 소결하면 $LaSrGaO_4$ ($\theta=32^\circ$ 부근) 결정상이 일부 생성되고 이로 인해 intensity가 감소하는 것으로 보인다.¹³⁾

Fig. 1의 조성변화에 따른 X-선 회절분석 결과와 Fig. 3의 소결온도 변화에 따른 X-선 회절분석 결과를 보면 $LaGaO_3$ 계에서는 $LaSrGa_3O_7$ 와 $LaSrGaO_4$ 의 불순물 상이 생성되는 것을 알 수 있다. $LaSrGa_3O_7$ 상의 경우 첨가된 Sr과 Mg의 고용량의 변화에 의하여 생성되며, $LaSrGaO_4$ 상의 생성은 Mg 첨가량이 증가함에 따른 액상의 형성에 의한 것으로 보인다.¹²⁾

Fig. 4는 $(La_{0.85}Sr_{0.15})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3.8}$ 계에 있어서 소결이 이루어지지 않은 1400°C와 과소결이 이루어진 1550°C의 소결을 제외한 1450°C에서 6시간, 1500°C에서 1시간 및 6시간 동안 소결한 전해질의 X-선회절분석 결과이다. 소결온도에 따른 intensity의 변화는 없으며, 또한 $(La_{0.85}Sr_{0.15})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3.8}$ 결정상 외에 다른 상의 peak도 발견되지 않았으며, 이러한 결과는 $(La_{0.8}Sr_{0.2})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3.8}$ 에서 나타난 결과와 일치하고 있다.

3.2.2. 미세구조

Fig. 5는 $(La_{0.85}Sr_{0.15})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3.8}$ 조성에 있어서 각각의 소결온도에서 6시간 동안 소결한 전해질의 표면 미

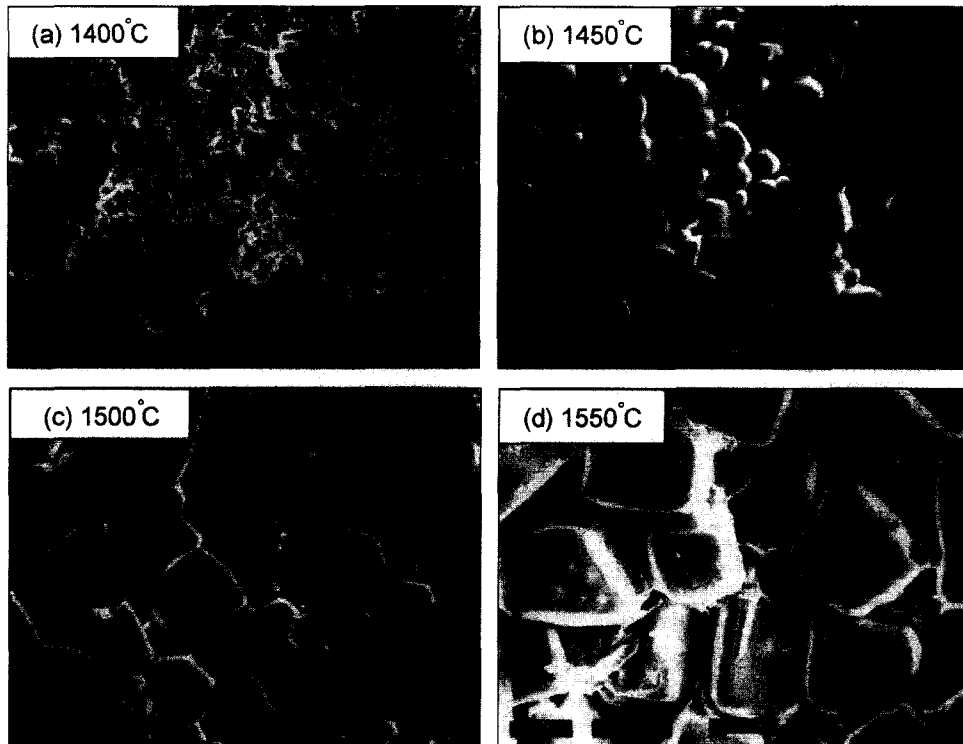


Fig. 5. Variation of microstructure of the $(La_{0.85}Sr_{0.15})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3.8}$ electrolyte with sintering temperature.

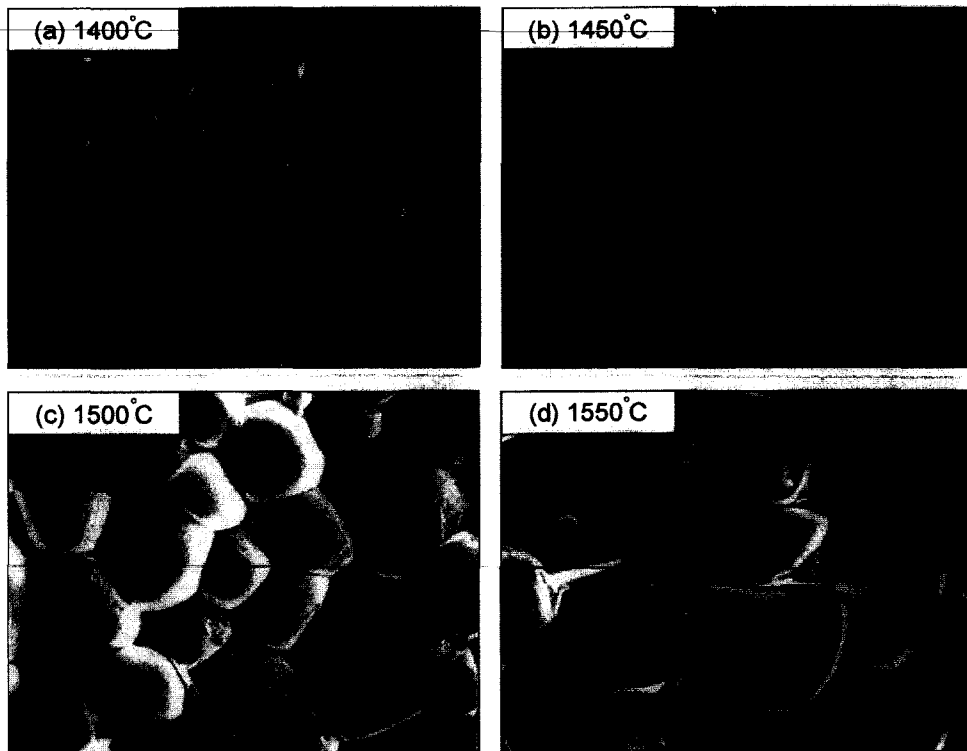


Fig. 6. Variation of microstructure of the $(La_{0.8}Sr_{0.2})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3.8}$ electrolyte with sintering temperature.

세구조 사진으로, 1400°C에서 소결한 (a)의 경우 소결이 이루어지지 않은 것을 볼 수 있으며, 1450°C에서 소결한 (b)의 경우부터는 소결이 이루어진 것을 확인할 수 있다. 1500°C에서 소결한 (c)의 경우는 입자의 성장이 이루어져 입자의 크기가 10~30 μm 정도로 치밀한 미세구조를 얻을 수 있었다. 그러나 1550°C에서 소결한 (d)의 경우 입계에 액상이 과다하게 생성되어 매우 두꺼운 입계를 형성하고, 입자의 형상도 각진 입자형으로 변화하였으며, 기공도 많이 생성되는 것을 볼 수 있었다.

Fig. 6은 $(La_{0.8}Sr_{0.2})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3.8}$ 조성을 각각의 온도에서 6시간 동안 소결한 미세구조 사진이다. 다른 조성에 비해 1400°C에서 소결한 경우는 매우 낮은 소결온도임에도 불구하고, 5~10 μm 의 크기를 가진 매우 치밀한 소결체를 얻을 수 있었다. 이 조성의 경우 소결온도를 1400°C에서 1550°C로 증가시켜 6시간 동안 소결한 경우 입자의 크기가 소결온도 증가에 따라 5~10 μm 에서 약 30 μm 로 커지는 것을 볼 수 있다. 또한 소결온도를 1400°C에서 1450°C로 증가시킨 경우 입자는 치밀해지고 균일한 입자의 형태를 갖는 것을 볼 수 있으나, 소결온도를 1500°C에서 1550°C로 증가시키면 입계가 넓어지고, 많은 기공을 형성하며 입계에서 액상이 형성되는 것을 확인할 수 있다. 특히 1550°C에서 6시간 소결한 경우는 그 이하의 온도에서 소결한 경우 각진 입자로 변화하여 있는 것을 관찰할 수 있었다.

따라서 Figs. 5와 6의 결과를 종합해 보면 $(La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y}Mg_y)O_{3.8}$ 계에 있어서 Sr과 Mg의 첨가량이 증가할수록 소결온도는 낮아져 $(La_{0.8}Sr_{0.2})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3.8}$ 가 $(La_{0.85}Sr_{0.15})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3.8}$ 에 비해 낮은 소결온도를 갖는 것을 볼 수 있었다. 이러한 결과를 통해 어느 정도 소결이 진행되었던 이후의 결정상은 소결온도 증가에 의해 액상이 증가하여 $LaSrGaO_4$ 와 같은 2차상을 나타냈다. $LaSrGaO_4$ 와 같은 2차상은 소결온도에서 입계에 액상으로 존재하는 것으로 보이며 이러한 입계의 2차상은 전기전도도에 영향을 미치는 것으로 생각되어진다.¹⁴⁾

3.2.3. 열팽창계수

Table 2는 $(La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y}Mg_y)O_{3.8}$ 에 있어서 Sr 및 Mg 첨가량 및 1500°C에서 유지시간 변화에 따른 열팽창계수를 나타낸 것이다. 열팽창계수는 조성에 따라서는 차이를 나타내지 않았으나, $(La_{0.8}Sr_{0.2})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3.8}$ 조성의 경우 소결온도가 상승함에 따라 열팽창계수는 감소하여, 1400°C와 1450°C에서 6시간 소결한 경우 약 $11 \sim 12 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 를, 1500°C 1시간과 6시간에서 소결한 경우는 $8.5 \sim 9.3 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 를 나타내었다. 이러한 결과는 소결조건이 변화되면 조성의 변화에 따른 열팽창계수 변화는 상호치환 또는 미치환에 따른 2차상 생성상들이 동일한 perovskite 구조를 갖고 있어 미미한 변화는 있으나 크게는 변화하지는 않았다.

Table 2. Variation of the Thermal Expansion Coefficient of $(La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y}Mg_y)O_{3-\delta}$ Electrolyte with Sr and Mg Addition and Sintering Conditions

Composition	Sintering Temperature (°C) & Time (h)	Thermal Expansion Coefficient ($\times 10^{-6}/^{\circ}C$)
$(La_{0.85}Sr_{0.15})(Ga_{0.85}Mg_{0.15})O_{3-\delta}$	1500, 1	9.104
	1500, 6	8.764
$(La_{0.85}Sr_{0.15})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-\delta}$	1500, 1	9.047
	1500, 1	8.589
$(La_{0.8}Sr_{0.2})(Ga_{0.85}Mg_{0.15})O_{3-\delta}$	1500, 6	9.311
	1400, 6	1.135
$(La_{0.8}Sr_{0.2})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-\delta}$	1450, 6	1.052
	1500, 1	8.589
	1500, 6	9.311

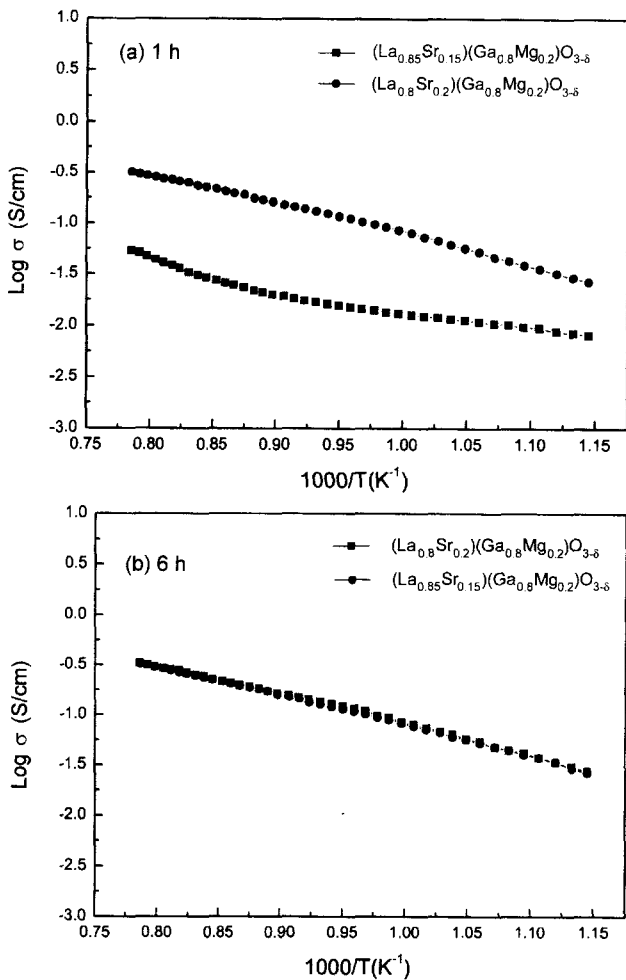


Fig. 7. Variation of electrical conductivity of the $(La_{0.8}Sr_{0.2})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-\delta}$ and the $(La_{0.85}Sr_{0.15})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-\delta}$ electrolyte sintering at $1500^{\circ}C$.

3.2.4. 전기전도도

Fig. 7은 $1500^{\circ}C$ 에서 1시간과 6시간 동안 소결한 $(La_{0.8}Sr_{0.2})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-\delta}$ 와 $(La_{0.85}Sr_{0.15})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-\delta}$ 전해질의 1 mA에서 측정된 전기전도도를 나타낸 것이다. $1500^{\circ}C$ 에서 1시간 동안 소결한 (a)의 경우 $(La_{0.8}Sr_{0.2})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-\delta}$ 의 전기전도도가 $(La_{0.85}Sr_{0.15})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-\delta}$ 조성에 비해 큰 값을 나타내는 반면, 6시간 동안 소결한 (b)의 경우는 두 조성에 따라 차이를 나타내지 않고 있다.

(a)의 경우 각각의 전기전도도를 보면 $(La_{0.85}Sr_{0.15})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-\delta}$ 의 경우 전기전도도 값이 $1000^{\circ}C$ 에서 $0.054 S/cm$ 로 낮고, $(La_{0.8}Sr_{0.2})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-\delta}$ 의 경우는 $1000^{\circ}C$ 에서 $0.318 S/cm$ 로 높게 나타났다. 또한 $800^{\circ}C$ 에서는 $0.118 \sim 0.132 S/cm$ 를 나타내었다. 이러한 결과는 미세구조 사진에서 나타난 바와 같이 $1500^{\circ}C$ 에서 1시간 소결한 $(La_{0.85}Sr_{0.15})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-\delta}$ 의 경우 $(La_{0.8}Sr_{0.2})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-\delta}$ 에 비해 입자가 매우 작기 때문에 Sr 및 Mg의 첨가로 입자 성장이 억제되어 입계층의 저항이 커져 낮은 전기전도도를 나타내게 되는 것으로 보인다. (b)의 경우는 $1500^{\circ}C$ 에서 6시간 동안 소결한 2 조성 모두 $1000^{\circ}C$ 에서 약 $0.3 S/cm$ 정도의 값을 나타내었고, $800^{\circ}C$ 에서 측정된 경우도 모두 약 $0.14 S/cm$ 의 전기전도도를 나타내고 있다. 이러한 결과는 $1500^{\circ}C$ 에서 6시간 소결한 경우 소결이 잘 이루어져 입자의 크기는 $10 \sim 20 \mu m$ 정도였고, 미세구조는 치밀하였기 때문에 보여진다.

Fig. 8은 $1400^{\circ}C$, $1450^{\circ}C$ 및 $1500^{\circ}C$ 에서 6시간 동안 $(La_{0.8}Sr_{0.2})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-\delta}$ 조성을 소결하여 1 mA에서 측정된 전기전도도의 값을 나타내었다. $1400^{\circ}C$ 의에서 6시간 소결한 경우 앞의 미세구조 결과에서 보여졌던 것처럼 소결이 이루어지지 않아 매우 낮은 전기전도도를 나타내고 있고, $1450^{\circ}C$ 에서 6시간 소결한 경우는 $1400^{\circ}C$ 에

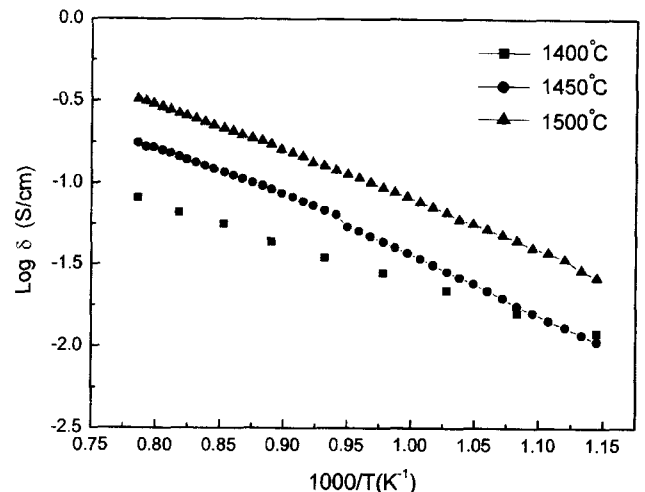


Fig. 8. Electrical conductivity of the $(La_{0.8}Sr_{0.2})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-\delta}$ electrolyte at sintering temperature.

서 소결한 경우에 비해 높은 전기전도도를 나타내고 있다. 또한 1500°C에서 6시간 소결한 경우 1000°C에서 0.3 S/cm 정도이고, 800°C에서는 0.14 S/cm 정도의 값을 나타내고 있다. 이러한 결과는 소결온도가 증가함에 따라 소결체의 입자크기는 증가하는 반면에 상대적으로 입계면적은 감소하여 입계 층의 산소이온저항이 낮아져 높은 전기전도도를 나타내는 것으로 보인다.¹³⁾

4. 결 론

(La_{1-x}Sr_x)(Ga_{1-y}Mg_y)O_{3-δ}계에 있어서

1. 12조성 중 1450°C에서 6시간 소결한 경우 (La_{0.85}Sr_{0.15})(Ga_{0.85}Mg_{0.15})O_{3-δ}, (La_{0.85}Sr_{0.15})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-δ}, (La_{0.8}Sr_{0.2})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-δ} 조성이 단일상을 형성하였으며, 그 외의 조성의 경우 2차상인 LaSrGa₃O₇과 LaSrGaO₄ 상이 나타났다. 또한 (La_{0.75}Sr_{0.25})(Ga_{0.85}Mg_{0.15})O_{3-δ}, (La_{0.85}Sr_{0.15})(Ga_{0.8}Mg_{0.25})O_{3-δ}, (La_{0.8}Sr_{0.2})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-δ} 조성이 높은 전기전도도를 나타냈다.

2. La 자리에 Sr을 0.1에서 0.25 mole까지, Ga 자리에 Mg를 0.15에서 0.25 mole까지 상호 치환하여 1500°C에서 6시간 소결한 경우 Sr을 0.15와 0.20 mole로 하고, Mg를 0.15와 0.2 mole 범위로 치환했을 때 LaGaO₃ 단일상을 형성하였다.

3. 1550°C로 소결한 (La_{0.8}Sr_{0.2})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-δ}의 경우 소결중에 액상으로 존재하는 LaSrGaO₄ 2차상이 나타났다.

4. (La_{0.8}Sr_{0.2})(Ga_{0.8}Mg_{0.2})O_{3-δ} 조성에 있어서 1500°C까지 소결온도를 증가시키면 열팽창계수는 감소하나, 전기전도도는 별 영향을 받지 않았다. 또한 1500°C에서 6시간 소결한 경우 800°C에서 약 0.14 S/cm의 전기전도도를 나타냈다.

REFERENCES

1. N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cells," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [3] 563-88 (1993).
2. N. Q. Minh, "High-temperature Fuel Cells. Part II: The Solid Oxide Cell," *Chemtech.*, **21** 120-26 (1991).
3. S. M. Choi, K. T. Lee, S. Kim, M. C. Chun and H. L. Lee, "Oxygen Ion Conductivity and Cell Performance of

La_{0.9}Ba_{0.1}Ga_{1-x}Mg_xO_{3-δ} Electrolyte," *Solid State Ionics*, **131** 221-28 (2000).

4. J. D. Kim, G. D. Kim, J. W. Moon, C. E. Kim, H. W. Lee and D. A. Lee, "Interface Reaction Between LSMC and YSZ and Impedance Properties(in Kor.)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [9] 899-904 (1998).
5. C. H. Lee and G. M. Choi, "Electrical Conductivities of [(ZrO₂)_{1-x}(CeO₂)_x]_{0.92}(Y₂O₃)_{0.08} Solid Solution(in Kor.)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35** [12] 1323-28 (1998).
6. T. Ishihara, H. Matsuda and Y. Takita, "Doped LaGaO₃ Perovskite Oxide as a New Oxide Ionic Conductor," *J. Am. Chem. Soc.*, **116** [9] 3801-03 (1994).
7. T. Ishihara, M. Higuchi, H. Furutani, T. Fukushima, H. Nishiguchi and Y. Takita, "Potentiometric Oxygen Sensor Operable in Low Temperature by Applying LaGaO₃-based Oxide for Electrolyte," *J. Electrochem. Soc.*, **444** [5] L122-L125 (1997).
8. 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** 147-51 (1995).
9. T. Ishihara, M. Honda, T. Shibayama, H. Minami, H. Nishiguchi and Y. Takita, "Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells Using a New LaGaO₃ Based Oxide Ion Conductor," *J. Electrochem. Soc.*, **145** [9] 3177-83 (1998).
10. J. Drennan, V. Zelizko, D. Hay, F. T. Ciacchi, S. Rajendran and Sukhvinder P. S. Badwal, "Characterisation, Conductivity and Mechanical Properties of the Oxygen-ion Conductor La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-x}," *J. Mater. Chem.*, **7** [1] 79-83 (1997).
11. A. E. Stephens, H. J. Mackey and J. R. Sybert, "Effect of Contact Placement and Sample Shape in the Measurement of Electrical Resistivity," *J. Appl. Phys.*, **42** [7] 2592-97 (1971).
12. K. Huang, R. S. Tichy and J. B. Goodenough, "Superior Perovskite Oxide-ion Conductor Strontium-and Magnesium-doped LaGaO₃ I, Phase Relationships and Electrical Properties," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [10] 2565-75 (1998).
13. K. Huang, R. S. Tichy and J. B. Goodenough, "Superior Perovskite Oxide-ion Conductor Strontium-and Magnesium-doped LaGaO₃ II, ac Impedance Spectroscopy," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [10] 2576-80 (1998).
14. K. S. Yoo, D. Y. Byun and A. J. Jacobson, "Electrical Conductivity of La_{2-x}Sr_xMo_{2-y}Cr_yO_{9-δ} Ionic Conductors(in Kor.)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [8] 693-97 (2001).