

Preparation and characterization of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte using glycine-nitrate process

Kyung-Min Ok, Kyeong-Lok Kim, Tae-Wan Kim, Dong-Hyun Kim, Hee-Dae Park*, Youl-Moon Sung*, Hong-Chae Park and Seog-Young Yoon†

School of Materials Science Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

*Department of Electrical and Electronic Engineering, Kyungsoo University, Busan 608-736, Korea

(Received November 29, 2012)

(Revised January 2, 2013)

(Accepted January 4, 2013)

Abstract Conductivity of LSGMC materials were affected by secondary phase segregation, composition and synthetic route. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGMC) powders were prepared using the glycine nitrate process to produce high surface area and compositionally homogeneous powders. The powders were synthesized with different 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 of glycine/cation molar ratios. A single perovskite phase from the synthesized powders was characterized with X-ray diffraction patterns. The obtained sintered pellets showed the dense grain microstructure. In case of 1.5 molar ratio, its density was higher than the others. The electrical conductivity measured at 800°C was observed to be 0.131 Scm^{-1} . In addition, the linear thermal expansion behavior was indicated between 25°C and 800°C.

Key words LSGMC, Ion conductivity, Glycine nitrate process

Glycine nitrate process로 합성된 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 전해질의 제조 및 특성평가

옥경민, 김경록, 김태완, 김동현, 박희대*, 성열문*, 박홍채, 윤석영†

부산대학교 재료공학부, 부산, 609-735

*경성대학교 전기공학과, 부산, 608-736

(2012년 11월 29일 접수)

(2013년 1월 2일 심사완료)

(2013년 1월 4일 게재확정)

요약 이차상의 편석, 분말의 조성 및 합성방법은 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGMC) 물질의 전도도에 영향을 미친다. 조성이 균일하고 순도가 높은 분말을 얻기 위해 GNP(Glycine nitrate process)를 이용하여 고체산화물 연료전지의 전해질재 료인 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 를 합성하였다. 자발연소반응 시, 글리신의 양에 따른 물질의 특성을 확인하기 위하여, 글리 신/양이온 비를 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5로 변화시켜 분말을 합성하였다. 합성된 분말의 단상의 perovskite상 동정 및 소결체의 미 세구조 변화를 XRD와 SEM을 이용하여 분석하였다. 조성비가 1.5인 경우, 상대적으로 치밀하며, 800°C에서 0.131 Scm^{-1} 의 우수한 전기전도특성을 나타냈다. 또한, 25~800°C 사이의 온도에서 열팽창거동이 선형을 나타내었다.

1. 서 론

고체산화물연료전지(solid oxide fuel cell, SOFC)는 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환시켜 전기화학에너 지에 의해 에너지를 생산할 수 있고, 수소를 연료로 사

용할 수 있어 무제한적으로 연료공급이 가능하다. 또한, 고온(800~1000°C)에서 작동되어 효율(55%, 터빈연계시 70%)이 높고, 소음이 없으며, NO_x 나 SO_x 를 배출하지 않아 친환경적이다[1-3]. 그럼에도 불구하고 고온에서 작 동되어 시스템을 구성하는 재료 사용에 많은 제약이 따 르며 밀봉이 어려울 뿐만 아니라 열사이클에 취약해, 장 기적으로 사용했을 때, 내구성이 떨어지는 단점이 있다. 따라서 이러한 고체산화물 연료전지의 단점을 보완하기 위해 작동온도를 중저온(500~800°C)으로 낮출 필요가

†Corresponding author

Tel: +82-51-510-2487

Fax: +82-51-512-0528

E-mail: syy3@pusan.ac.kr

있다. 이를 위해 기존에 고체산화물연료전지의 전해질로 사용되어온 ZrO_2 계의 안정화지르코니아(yttria-stabilized zirconia, YSZ)가 아닌 중저온에서도 높은 이온전도도를 가지는 $LaGaO_3$ 계, Bi_2O_3 계나 CeO_2 계 전해질이 널리 연구되고 있다. 그러나, Bi_2O_3 계는 1002~1097 K의 좁은 온도영역에서만 안정하며 열팽창계수도 다른 구성요소에 비하여 크기 때문에 그 응용이 제한적이다. 또한, CeO_2 계는 환원분위기에 노출될 경우 Ce^{4+} 이온이 Ce^{3+} 이온으로 환원이 되면서 기계적, 화학적으로 취약해져, 전자전도도 증가에 따른 셀성능 저하와 함께 장기적 내구성의 문제점을 가지고 있다. 반면에 $LaGaO_3$ 계 전해질은 넓은범위의 산소분압 하에서 높은 이온전도도를 가진다. Ishihara et al.에 의하면 $LaGaO_3$ 계를 전해질로 사용함으로써 중온에서 SOFC의 작동이 가능할 것으로 보고된다. 특히, La-site에 Sr이 치환되고, Ga-site에 Mg와 적은양의 Co가 치환됨으로써 생성되는 $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2-x}Co_xO_{3-\delta}$ (LSGMCx)는 이온전도도가 높고, 온도가 감소해도 이온전도도는 크게 감소하지 않는다고 보고된다[4-6].

고체산화물을 합성할 때, 종래에는 고상법[7]이나 공침법[8]이 많이 사용되었다. 하지만, 합성된 분말의 조성이 균일하지 못하고, 입자크기가 커서 소결 시 높은 온도가 요구된다는 단점이 있어 최근에는 조성 균일성 확보와 입도제어가 가능한 방법들이 연구되어지고 있다. 그 중에서도 GNP(glycine nitrate process)법[9]은 액상 내에서 용해된 분자들 간에 반응이 이루어지므로 합성된 분말은 균일한 조성을 가지며, 원하는 상을 쉽게 형성한다. 또한 고온에서 연소되므로 순도가 높은 분말이 형성된다.

본 연구에서는 중온형 SOFC의 대체 전해질 물질로써 LSGMCx의 적용가능성에 대해 논하고자 한다. $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.1}Co_{0.1}O_{3-\delta}$ (LSGMC)분말은 GNP법으로 합성하였으며 glycine/cation의 몰비를 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5로 변화시켰다. 합성된 분말의 소결체에 대하여 상분석, 미세구조, 이온전도도, 열팽창계수 등의 특성을 분석하였다.

2. 실험방법

2.1. 분말합성

LSGMC powder는 GNP법에 의해 합성하였다. Fig. 1은 분말을 합성하는 공정도이다. 출발물질로 사용된 La_2O_3 (99.9%, Aldrich chemicals, USA)를 용해시키기 위해 용매로 HNO_3 (60%, Junsei chemicals, Japan)를 사용하였고, $Sr(NO_3)_2$ (97%, Yakuri chemicals, Japan), $Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ (99.999%, Alfaesar chemicals, USA), $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (98%, Katayama chemicals, Japan), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (97%, Junsei chemicals, Japan)를 증류수에 용해

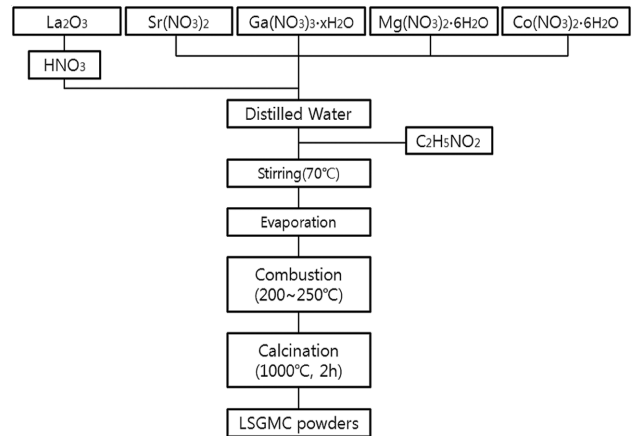
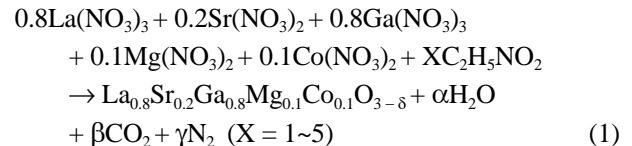


Fig. 1. Procedure for preparation of LSGMC powder by glycine nitrate process.

하여 각각을 수용액 상태로 제조하였다. 양이온이 용해되어 있는 강산성 용액에 glycine/cation의 몰비를 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5로 변화시켜 Glycine(99%, Junsei chemicals, Japan)을 첨가하였다. 본 논문에서는 glycine/cation의 비율에 따라 이들을 각각 LSGMC5, LSGMC10, LSGMC15, LSGMC20, LSGMC25라 부르고자 한다. 자발착화연소 반응은 화학양론식(1)에 따라 진행된다.



제조된 용액에 NH_4OH 를 첨가하여 pH를 2로 조절하였으며, 용액이 든 반응용기를 가열하였다. 가열로 인한 물의 증발과 자발연소반응을 거쳐 LSGMC 전구체분말을 합성하였다.

2.2. 특성평가

1000°C에서 2시간 동안 하소시킨 LSGMC 전구체분말을 분쇄시킨 후, 170 mesh 체가름 하였다. 체가름 된 분말을 200 MPa의 압력으로 cylindrical pellets(Ø13 mm)와 disk pellets(Ø24 mm)으로 제조하였다. 제조된 pellets을 1400°C에서 4 h 동안 소결시킨 후, X-선 회절분석장치(XRD, D/max-IIA, Rigaku, Japan)를 이용하여 결정상을 분석하였다. 측정조건은 $CuK\alpha$, 30 kV, 25 mA, scanning speed $2^\circ/\text{min}$, 측정범위는 $20 \sim 80^\circ(2\theta)$ 이었다. Glycine/cation의 몰비에 따른 소결된 pellet의 겉보기 밀도 및 기공율을 분석하기 위하여 Archimedes법을 사용하였다. 작동온도에서의 기계적 안정성을 확인하기 위하여 열팽창계수(CTE)측정장치(TMA, Q400, TA instruments, USA)를 이용하여 열팽창거동을 분석하였다. 측정조건은

승온속도 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, Air = 50 ml/min, Preload = 0.05 N, 측정범위는 $25\sim 800^\circ\text{C}$ 이었다. LSGMC 소결체를 Osmium 코팅 한 후, SEM(HITACHI S-4800, Japan)을 이용하여 미세조직을 분석하였다.

소결체의 전기전도도를 측정하기 위하여 소결체의 양면에 platinum paste를 screen printing 한 후, 900°C 에서 4시간 동안 열처리시켰다. 열처리 된 소결체의 전기적 특성은 Impedance analyzer(Model solatron 1260, AMETEK, UK)를 사용하여 2단자법으로 측정한 임피던스 스펙트럼으로부터 구하였다. 전기전도도의 온도 의존성은 $500\sim 800^\circ\text{C}$ 범위에서 50°C 간격으로 측정되었고, 이 때, 주파수 범위는 $10^5\sim 10^1$ Hz이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 자발연소반응

Table 1은 glycine/cation의 몰 비에 따른 자발연소 과정에서의 반응성을 나타낸 것이다. Table 1에서와 같이 glycine/cation 비가 0.5인 경우, glycine의 양이 적어, 불완전연소 반응으로 인하여 황염이 생긴 것으로 보인다. Glycine/cation 비가 그 이상인 경우, 충분한 연료공급으로 인해 격렬한 자발연소반응이 일어났으며, 2.5의 경우에는 연료의 양이 과잉이 되어 불완전연소 반응이 일어났다. Chick L.A.에 의하면, glycine-nitrate 반응에 의해 N_2 , H_2O , CO_2 , rich fuel or oxidant가 생성되므로 연료의 역할을 하는 glycine과 산화제의 역할을 하는 nitrate의 비가 중요한 요인이며, glycine/nitrate의 비가 0.552에서 최고온도 1450°C 에 도달하여 최적의 물성(high-surface-area, 조성 균일, 낮은 잔류 carbon)을 가진 분말이 얻어진다고 보고되었다[10]. 본 연구에서 제조한 용액의 glycine/cation 비가 1.5, 즉 glycine/nitrate의 비가 0.53인 경우에 가장 격렬한 자발연소반응이 일어났으며, 이는 앞선 연구결과와 유사한 것으로 판단된다.

3.2. 열분석

GNP로 합성한 LSGMC15 분말의 TG-DTA 결과를

Table 1
Reactivity of self-combustion with glycine/cation molar ratio

Glycine/Cation molar ratio	Reactivity
0.5(LSGMC5)	Very weak
1.0(LSGMC10)	Intensive
1.5(LSGMC15)	Very intensive
2.0(LSGMC20)	Very intensive
2.5(LSGMC25)	Very weak

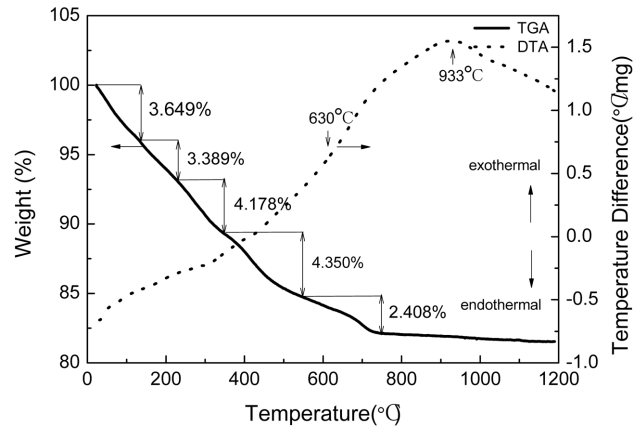


Fig. 2. TG-DTA curves of the LSGMC15 precursor powders.

Fig. 2에 나타내었다. TG-DTA의 측정조건은 산소 분위기 하, $25\sim 1200^\circ\text{C}$ 사이에서 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 측정하였다.

열분석 결과 Fig. 2에서 볼 수 있듯이, 온도에 따른 중량 변화는 5단계로 이루어졌다. $25\sim 120^\circ\text{C}$ 에서는 $\sim 3.649\%$ 의 무게 감소가 일어나는데, 이는 수분의 증발에 의한 것이며, $120\sim 235^\circ\text{C}$ 에서 수화물의 분해로 인해 $\sim 3.389\%$ 의 무게가 감소되었다. $235\sim 370^\circ\text{C}$ 사이에서 유기물질이 분해 [11]되어 $\sim 4.178\%$ 의 무게가 감소하였다. $370\sim 580^\circ\text{C}$ 사이에서는 유기물질의 잔여물이 burn out되며 $\sim 4.350\%$ 의 무게가 줄어들었다. $580\sim 933^\circ\text{C}$ 에서는 nitrate와 carbonate가 분해로 인해 $\sim 2.408\%$ 의 무게감소가 일어났다. 온도가 증가함에 따라 나타난 총 무게감량은 17.974% 이었으며 $370\sim 580^\circ\text{C}$ 에서 가장 크게 무게감량이 일어났다.

한편, DTA 곡선에서 확인할 수 있듯이 630°C 에서 약한 흡열피크가 관찰되었고, 이때 약 4.35% 의 중량 감소가 일어났다. 또한 933°C 에서는 가장 큰 발열피크가 관찰되었으며, 발열반응은 perovskite phase의 결정화 진행으로 인하여 나타난 것으로 보이며, 900°C 이상에서는 더 이상의 중량변화가 나타나지 않았다. TG-DTA 결과를 토대로 LSGMC 전구체 분말의 하소온도를 900°C 이상으로 판단하여 1000°C 로 고정하였다.

3.3. 상분석

고상법으로 LSGMC 분말을 제조하는 경우, $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$, $\text{La}_4\text{Ga}_2\text{O}_9$, LaSrGaO_4 와 같은 이차상들을 없애고, pure phase를 얻기 위해서는 1500°C 이상의 높은소결온도와 6시간 이상의 소결시간이 필요하다[12, 13]. 그러나, GNP로 합성한 LSGMC는 1400°C 에서 4시간 동안 소결시켜 pure phase를 얻을 수 있다고 보고된다[14]. 1400°C 에서 4시간 동안 소결시킨 LSGMC10, LSGMC15, LSGMC20 pellet의 X-선 회절 패턴을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3

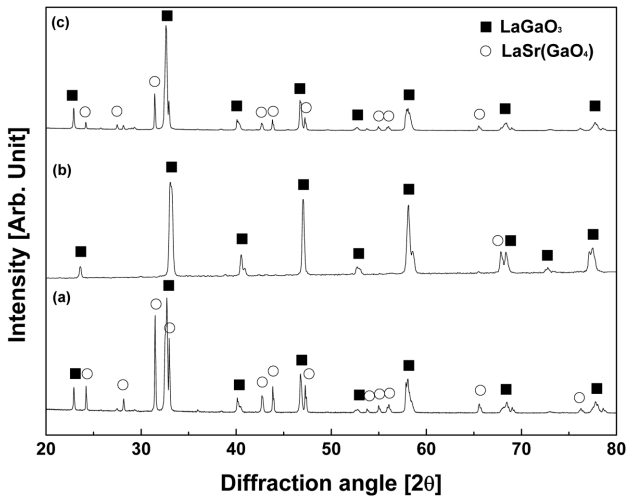


Fig. 3. XRD patterns of (a) LSGMC10 (b) LSGMC15 and (c) LSGMC20 sintered at 1400°C for 4 h.

에서 볼 수 있듯이, LSGMC10, LSGMC15, LSGMC20의 전기전도도를 현저히 저하시킨다고 보고되는 이차상 ($\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$) [15]이 나타나지 않았으나, 또 다른 이차상 (JCPDS #83-1004 LaSrGaO_4)은 모든 sample에서 관찰되었다. 이는 Ga site에 많은 양의 Mg or Co 이온이 치환되어 나타나는 상으로, 반응시 Ga의 휘발에 의해 생

성되는 것으로 보인다 [15]. 그러나 LaSrGaO_4 상은 1400°C의 비교적 낮은 용점을 가지기 때문에 1400°C 이상에서 소결하면 제거할 수 있다고 판단된다. 한편, LSGMC15의 경우, 상대적으로 이차상의 양이 적었으며, perovskite상이 나타났다.

3.4. 미세구조

1400°C에서 4시간 동안 소결한 LSGMC10, LSGMC15, LSGMC20의 미세조직을 Fig. 4에 나타내었다. 표면의 기공을 관찰한 결과(Fig. 4), LSGMC20이 상대적으로 기공이 많았으며, 이러한 기공은 O^{2-} 의 이동에 결함으로 작용하여 내부 저항을 증가시키는 것으로 사료된다 [16]. 또한, Fig. 4(a)를 통해 이차상의 편석이 LSGMC10에서 가장 많은 것을 확인할 수 있었다. 이러한 편석은 O^{2-} 의 이동에 저항으로 작용하여, 계면 저항을 증가시킨 것으로 판단된다 [13]. 소결체의 기공율과 밀도를 Fig. 5에 나타내었다. LSGMC20의 기공율은 가장 높은 반면, 밀도는 가장 낮았다. 이는 높은 기공율로 인해 밀도가 감소되었기 때문이다. GNP법으로 분말 합성 시에 N_2 , CO_2 , H_2O 와 같은 기체가 발생하며 이러한 기체에 의하여 많은 기공들을 형성하면서 합성분말들이 서로 응집이 일어

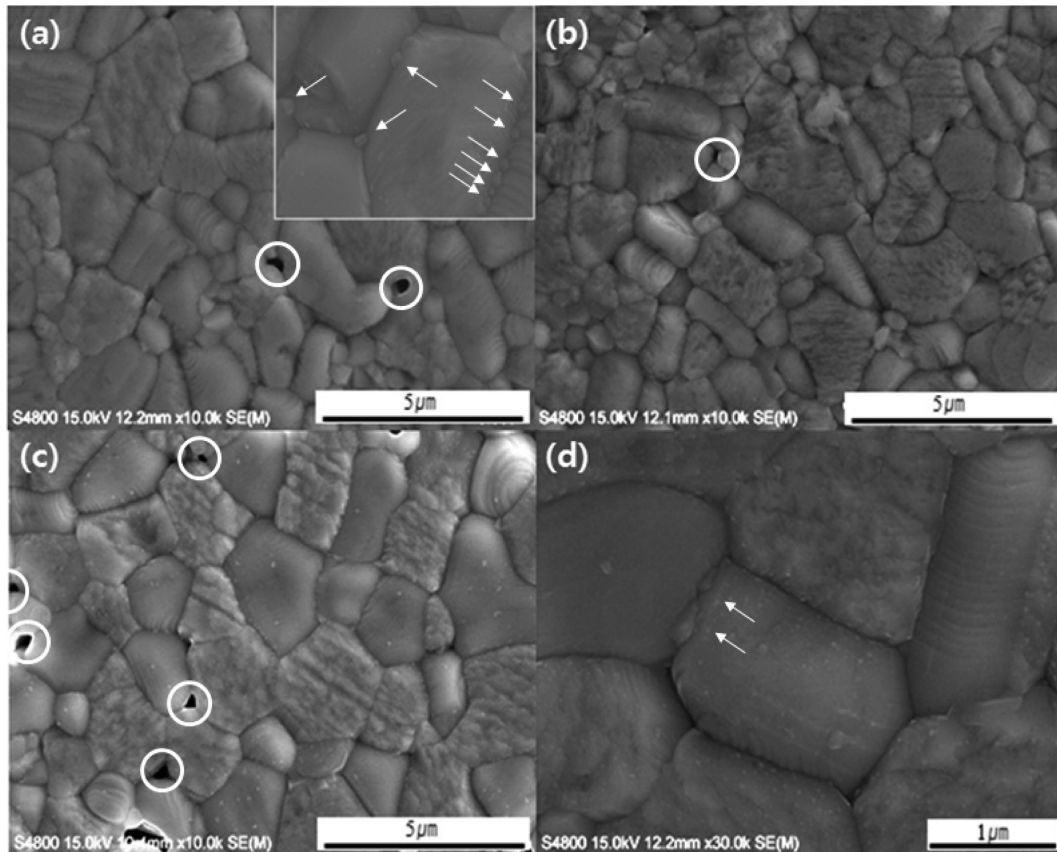


Fig. 4. SEM microstructure of (a) LSGMC20 (b) LSGMC15 (c) LSGMC10 sintered at 1400°C for 4 h, (d) magnification of (b).

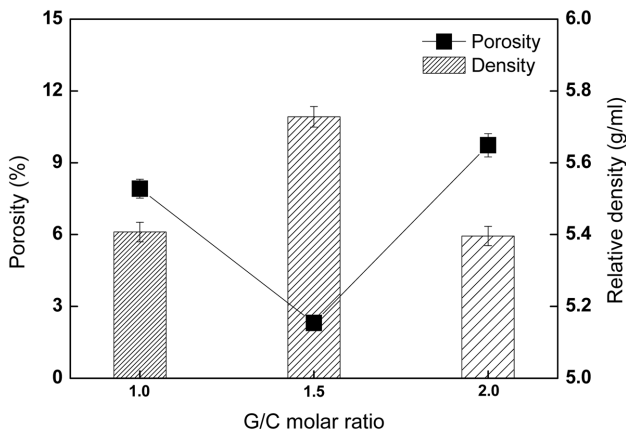


Fig. 5. Porosity and density curve of different glycine/cation molar ratios.

난다. 이러한 분말들의 응집현상은 산화제와 연료의 비율에 따라 다른 현상을 나타내는데 연료의 양이 너무 많거나, 적을 경우 반응성이 작아지므로 분말 간에 목(neck)이 형성되어 단단한 응집체를 형성한다[17]. 그러나 glycine/cation 비가 1.5인 경우에는 입자가 약하게 결합된 다공성 형태를 나타내며[18], 소결 후에 치밀화가 잘 이루어지면서 상대적인 밀도가 높았을 것으로 사료된다. 한편, LSGMC15는 상대적인 기공율이 가장 낮고, 밀도가 가장 높은 것으로 보아, 치밀화가 잘 진행된 것으로 사료된다.

3.5. 이온전도도

전해질의 Impedance spectra는 입내(bulk)와 입계, 전극저항에 영향을 받는다. Grain의 내부저항(R_b)과 입계저항(R_{gb})은 bulk와 입계의 전도성을 식(2)에 대입하여 구할 수 있다.

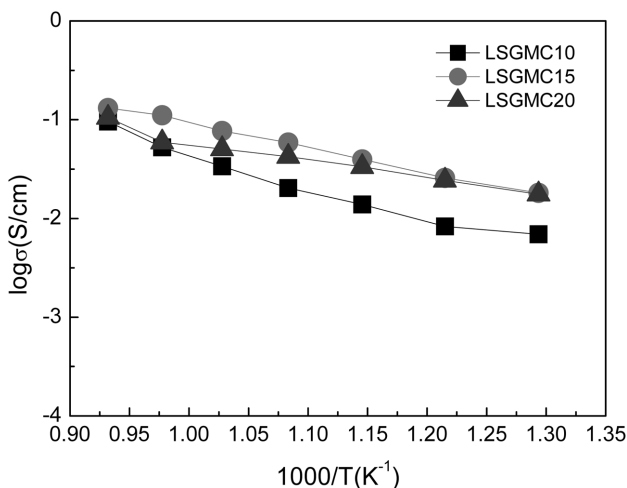


Fig. 6. Arrhenius plots for electrical conductivity of sintered LSGMC pellet with glycine/cation molar ratios.

$$\sigma = \frac{L}{RS} \quad (2)$$

이때, L 은 전해질 두께, S 는 전극의 면적, R 은 저항(내부저항 + 입계저항)을 나타낸다.

Glycine/cation의 몰 비율을 달리하여 1400°C 에서 4시간 동안 소결한 LSGMC pellet의 전기전도성을 Arrhenius plot을 이용하여 Fig. 6에 나타내었다. 800°C 에서 LSGMC15는 $0.131(\text{S}/\text{cm})$ 의 상대적으로 높은 전기전도도값을 나타내었으며, LSGMC10은 $0.096(\text{S}/\text{cm})$ 의 낮은 전기전도도값을 나타내었다. 입내(bulk)저항은 밀도에 영향[16]을 받으므로 소결체의 밀도가 높은 LSGMC15에서 가장 작고, LSGMC10에서 가장 큰 것으로 나타났다.

입계저항은 grain size, 기공, 불순물에 영향을 받는다[16]. LSGMC10, LSGMC20의 경우, 낮은 밀도, 불순물, 기공의 영향으로 낮은 전기전도도값을 나타냈고, LSGMC15는 높은 밀도, pure perovskite phase의 영향으로 높은 전기전도도값을 나타내었으며, 이는 Fig. 4를 통해 확인할 수 있다. 소결체 LSGMC10는 Fig. 4(a)에서와 같이 불순물의 양이 많은 반면, LSGMC20(Fig. 4(c))는 기공이 많았으며, grain size가 비교적 크게 나타났다. LSGMC10의 전기전도도 값이 가장 낮은 것으로 보아, 기공과 grain size 보다 불순물의 영향이 더 큰 것으로 사료된다. 한편, 높은 전기전도도값을 가지는 LSGMC15 표면(Fig. 4(b))에는 기공과 불순물이 거의 없으며, grain size도 균일한 것을 확인할 수 있었다.

3.6. 열팽창거동

Glycine/cation 몰 비율에 따른 LSGMC 소결체의 열팽창거동을 Fig. 7에 나타내었다. 열팽창 특성 곡선으로부터 계산된 25°C 에서 800°C 구간의 LSGMC10,

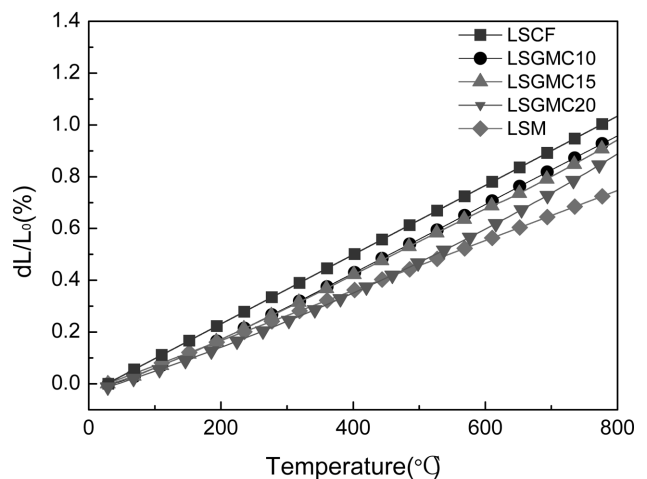


Fig. 7. Thermal expansion behavior curves of sintered LSGMC pellet with glycine/cation molar ratios.

LSGMC15, LSGMC20의 열팽창계수 값은 각각 $12.91 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, $12.61 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$, $12.10 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 로 큰 차이를 보이지 않았다. 특히, LSGMC15의 경우, 열팽창거동이 선형을 나타냈다.

한편, 열팽창계수가 대체 전해질의 특성 평가에서 중요하게 생각되는 이유는 열팽창계수가 전극이나 연결재와 같은 다른 전지 구성품과 유사하지 않으면 이들 구성품과의 기계적 안정성이 보장되지 않기 때문이다. 제조 및 운전에 따른 thermal cycling 중 균열 생성 및 박리를 피하기 위해서는 상온에서의 작동온도부터 제조온도에 이르기까지 음극과의 열팽창 계수가 비슷하여야 한다. 또한 연료 분위기에서 작동되는 동안 산소분압이 변하더라도 전해질의 열팽창 계수의 변화가 작아야 한다. 식 (3)은 SOFC stack시 mismatch로 인한 thermal stress를 나타낸다.

$$\sigma = E\Delta\alpha\Delta T \quad (3)$$

이때, σ 는 thermal stress, E는 elastic modulus, $\Delta\alpha$ 는 열팽창계수 차이, ΔT 는 온도변화이다. 기존의 음극물질로 사용되는 재료 중 Co가 첨가된 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) ($13.4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)는 $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ (LSM) ($9.6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)과 비교하여 높은 열팽창계수를 나타낸다고 보고되었다[14, 19].

하지만, LSGMC15의 열팽창계수값은 LSM과 비교하여 높은 값을 가지는 LSCF와 비슷하다. Perovskite 구조를 가지는 LaGaO_3 계의 열팽창계수는 A-site, B-site metal 평균이온반경에 영향을 받는다. 특히 B-site에 치환되는 Co^{3+} 이온은 온도가 증가할수록 low spin 상태의 Co^{3+} 이온과 high spin 상태의 Co^{3+} 이온이 low spin 상태의 Co^{2+} 이온으로 변한다. 이때, 생성되는 산소vacancy의 영향으로 단위셀의 부피가 증가하여 LSGMC의 열팽창계수가 LSM보다 커지게 된다[20-23]. 즉, SOFC 단전지의 matching 성 측면에서 볼 때, 800°C 의 작동온도에서 비슷한 열팽창계수를 가지는 LSCF를 음극으로 사용하여도 기계적으로 안정할 것으로 판단된다.

4. 결 론

Perovskite 구조를 가지는 전해질 물질인 LSGMC를 glycine/cation의 molar ratio(0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5)를 조절하여 자발연소반응을 시켰다. Glycine/cation의 몰비가 1.0, 1.5, 2.0인 경우, 전구체 합성 시 폭발적인 연소반응이 일어났으며, X선회절 분석 결과, perovskite 상이 관찰되었다. 그러나 1400°C 에서 4시간 동안 소결한 1.0, 2.0의 경우, 많은 양의 이차상(LaSrGaO_4)과 기공이 생겨 산소이온의 전도를 방해하였다. 1.5의 경우, 상대적으로

소결체의 밀도가 높았으며, 불순물과 기공이 거의없어, 산소분압 0.1 atm, 800°C 에서 $0.131(\text{S}/\text{cm})$ 로 높은 전기전도도값을 나타냈다. 또한 음극재료인 LSCF와 비슷한 열팽창계수를 가지므로, 중온에서 전해질로 사용가능할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업에 의하여 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] P. Singh and N.Q. Minh, "Solid oxide fuel cells: Technology status", Int J. Appl. Ceram. Technol. 1 (2004) 5.
- [2] R.M. Ormerod, "Solid oxide fuel cells", Chemical Society Reviews 32 (2002) 17.
- [3] G.J.K. Acres, "Recent advances in fuel cell technology and its applications", Journal of Power Source 100 (2001) 60.
- [4] T. Ishihara, M. Honda and Y. Takira, "Doped LaGaO_3 perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor", J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 3801.
- [5] T. Ishihara, T. Akbay, H. Furutani and Y. Takita, "Simultaneous generation of synthesis gas and electric power by internal reforming fuel cells utilizing LaGaO_3 based electrolytes", Solid State Ionics 113 (1998) 253.
- [6] T. Ishihara, H. Furutani, M. Honda, T. Yamada, T. Shibayama, T. Akbay, N. Sakai, H. Yokokawa and Y. Takita, "Improved oxide ion conductivity in $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$ by Doping Co", Chem. Mater. 11 (1999) 2081.
- [7] J.W. Stevenson, T.R. Armstrong, D.E. McCready, L.R. Pederson and W.J. Weber, "Processing and electrical properties of alkaline earth-doped lanthanum gallate", J. Electrochem. Soc. 114 (1997) 3613.
- [8] S.P.S. Badwal and J. Drennan, "Microstructure/conductivity relationship in the scandia-zirconia system", Solid State Ionics 53 (1992) 769.
- [9] J. Xue, Y. Shen, Q. Zhou, T. He and Y. Han, "Combustion synthesis and properties of highly phase-pure perovskite electrolyte Co-doped $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ for IT-SOFCs", Int. J. Hydrogen Energy 35 (2010) 294.
- [10] L.A. Chick, L.R. Pederson, G.D. Maupin, J.L. Bates, L.E. Thomas and G.J. Exarhos, "Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders", Mater. Lett. 10 (1990) 6.
- [11] B. Liu and Y. Zhang, " $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ sintered by spark plasma sintering (SPS) for intermediate temperature SOFC electrolyte", J. Alloys Compd. 458 (2008) 383.
- [12] E. Djurado and M. Labeu, "Second phases in doped lanthanum gallate perovskites", J. Eur. Ceram. Soc. 18 (1998) 1397.
- [13] M. Rozumek, P. Majewski, H. Schluckwerder, F. Aldinger, K. K nsterler and G. Tomandl, "Electrical con-

- duction behavior of $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_2\text{O}_{7-\delta}$ melilite-type ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 1795.
- [14] D. Lee and J.-H. Han, “Characterization of Co-doped LSGM electrolyte prepared by GNP for IT-SOFC”, *J. Electrochem. Soc.* 25 (2011) 1717.
- [15] K. Huang, R.S. Tichy and J.B. Goodenough, “Superior perovskite oxide-ion conductor; strontium- and magnesium-doped LaGaO_3 ”, II. ac Impedance spectroscopy. *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 2576.
- [16] S. Mafe, J.A. Manzanares and P. Ramirez, “Modeling of surface vs. bulk ionic conductivity in fixed charge membranes”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 376.
- [17] R. Peng, C. Xia, Q. Fu, G. Meng and D. Peng, “Sintering and electrical properties of $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.1}$ powders prepared by glycine-nitrate process”, *Mater. Lett.* 56 (2002) 1043.
- [18] J. Lambert Bates, L.A. Chick and W.J. Weber, “Synthesis, air sintering and properties of lanthanum and yttrium chromites and manganites”, *Solid State Ionics* 52 (1992) 235.
- [19] A. Dutta, J. Mukhopadhyay and R.N. Basu, “Combustion synthesis and characterization of LSCF-based materials as cathode of intermediate temperature solid oxide fuel cells”, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 2003.
- [20] K.T. Jacob, S. Jain, V.S. Saji and P.V.K. Srikanth, “Thermal expansion of doped lanthanum gallates”, *Bull. Mater. Sci.* 33 (2010) 407.
- [21] T.M. Noh, J. Ryu, J. Kim, C. Jeong and H. Lee, “Structural analysis and thermal expansion property of Cu doped LSM for SOFCs”, *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology* 4 (2011) 175.
- [22] J. Ryu, T. Noh, J. Kim and H. Lee, “Structural change and electrical conductivity according to Sr content in Cu-doped LSM ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Mn}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$)”, *Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology* 22 (2012) 78.
- [23] M. Mori, N.M. Sammes, “Sintering and thermal expansion characterization of Al-doped and Co-doped lanthanum strontium chromites synthesized by the Pechini method”, *Solid State Ionics* 146 (2002) 301.