Properties of Low Temperature Sintering of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2-x}\text{Zn}_x\text{O}_{2.8}$ ($X = 0.0 - 0.05$) Electrolyte

Kyoung Tae Lim, Chung Hwan Lee*, Ji Haeng Yu**, Dong-Hyun Peck***, and Kyeong Ho Baik[†]

Department of Nano Material Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*Kceracell Co., Ltd, Chungcheongnam-do 312-923, Korea

**Advanced Materials and Devices Laboratory, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

***Fuel Cell Laboratory, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

(Received March 13, 2014; Revised April 8, 2014; Accepted April 24, 2014)

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2-x}\text{Zn}_x\text{O}_{2.8}$ ($X = 0.0 \sim 0.05$) 전해질의 저온 소결 특성

임경태 · 이충환* · 유지행** · 백동현*** · 백경호[†]

충남대학교 신소재공학과

*(주)케이세라셀

**한국에너지기술연구원 창의소재연구실

***한국에너지기술연구원 연료전지연구실

(2014년 3월 13일 접수 ; 2014년 4월 8일, 4월 23일 수정 ; 2014년 4월 24일 채택)

ABSTRACT

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2-x}\text{Zn}_x\text{O}_{2.8}$ (LSGMZ, $X = 0-0.05$) was prepared using a solid state reaction method. Two secondary phases (LaSrGaO_4 and $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$) of powders were identified by X-ray diffraction analysis. The relative amount of these secondary phases depended on the calcination conditions (temperature and time) and Zn content. The sintering density of LSGMZ was enhanced by increasing the Zn content and calcination temperature at the low sintering temperatures (1250-1300°C). The relationship between the sintering density of LSGMZ and the synthesis conditions was discussed considering the phase analysis results.

Key words : Solid oxide fuel cell, IT-SOFCs, Perovskite-type electrolyte, Sr and Mg doped lanthanum gallate, Low temperature sintering

1. 서 론

고체산화물연료전지(SOFC)는 800°C 전후의 고온에서 공기가스와 연료가스의 화학에너지를 전기화학반응을 통하여 전기에너지와 열에너지로 직접 변환시키는 에너지 변환장치로 정의할 수 있다.¹⁾ SOFC의 고온 구동은 높은 효율과 아울러 가스터빈 등과 연계한 발전용 복합시스템으로 구성할 수 있는 장점을 제공하지만, 이러한 고온 구동은 반대로 다양한 이종 재료의 계면 반응, 전극의 지속적인 수축, 열기계적 안정성, 고온 실링 등 다양한 문제점을 발생시켜 결국 SOFC의 상용화를 지연시키는 주요 요인이 되고 있다.²⁾ 이러한 이유로 600~750°C의 중·저온 영역에서 구동되는 intermediate-temperature SOFC(IT-

SOFC)의 개발을 통해 고온 구동에 따른 문제점을 해결하고 SOFC의 고온 안정성 및 장기 내구성 확보를 위한 연구개발이 절실한 상황이다. IT-SOFC를 위해서는 중·저온 구동 온도에서도 높은 산소 이온 전도성을 갖는 대체 전해질의 도입이 가장 효과적인 방법으로 검토되고 있으며 이러한 대체 전해질로서 주목 받는 재료 중의 하나가 LSGM(Sr and Mg doped lanthanum gallate) 페로브스카이트계 산화물이다. LSGM 전해질은 SOFC용 전해질로서 요구하는 높은 산소 이온 전도성, 폭넓은 산소 분압 안정성 및 우수한 산화 및 환원 분위기 안정성을 겸비한 것으로 알려져 있다.^{3,4)} 하지만 LSGM 전해질은 높은 소결 온도와 연료극 소재인 NiO와의 심각한 반응성 등이 단점으로 지적되고 있다.^{5,6)} 이러한 문제점을 극복하기 위해서 기존의 1500°C 정도의 높은 소결 온도가 요구되는 고상반응합성법 대신 다양한 습식합성공정들을 이용하여 1350°C 이하로 소결 온도를 낮추려는 연구개발들이 진행되어왔다.⁷⁻⁹⁾ 하지만 실제로 LSGM 소재를 상용화하여 사

[†]Corresponding author : Kyeong Ho Baik

E-mail : khbaik@cnu.ac.kr

Tel : +82-42-821-5640 Fax : +82-42-822-5850

용 중인 일본에서는 고상반응합성법을 이용하고 있으며 그 이유로는 Ga이 고가의 원소이기 때문에 대량 양산화 단계를 고려하면서 결국 가격 경쟁력과 수율이 가장 높은 고상반응합성법을 채택한 것으로 해석된다.

따라서 본 연구에서는 고상반응합성법을 이용한 LSGM계 전해질의 저온 소결성 확보를 위해 ZnO를 소결 촉진제로 고용시킨 La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2-x}Zn_xO_{2.8}(X = 0 ~ 0.05) 전해질 분말을 합성하였다. 합성 전해질 분말들을 이용하여 전해질 소결체로 제조한 후, 저온 소결 특성에 영향을 미치는 Zn의 고용 효과를 분석하였으며 전해질 분말의 하소 조건에 따른 결정성의 변화와 저온 소결과의 관련성을 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1. 전해질 분말 합성 및 소결체 제조

전해질 분말의 합성을 위한 출발 원료물질로 산화물 및 탄산염을 사용하는 고상반응합성법을 이용하였으며 본 합성 실험에 적용된 전해질의 조성들과 출발 물질들을 Table 1에 정리하여 나타내었다. LSGM계 전해질 중에서 가장 이온 전도성이 높다고 알려진 La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.8}을 기본 조성으로 적용하여 Mg를 치환하는 Zn의 함량이 0.0 ~ 0.05 mol이 되도록 조성을 변화시켜 시료를 제조하였다.

출발 물질들은 Table 1의 조성이 되도록 칭량한 후 지르코니아 불을 분쇄 매개체로 하고 에탄올 용매를 사용하여 습식 볼밀 공정으로 24시간 동안 혼합 및 분쇄를 하였다. 혼합 원료 슬러리는 열풍 건조기에서 70°C로 24시간 동안 건조시켰으며, 건조된 혼합 분말은 1100 ~ 1300°C의 온도 영역에서 10시간 동안 하소하였다. 하소된 각 전해질 분말들은 혼합 분쇄 단계와 동일한 방법으로 24시

간 동안 습식 분쇄하여 최종 전해질 분말로 사용하였다. 조성별로 합성된 전해질 분말들을 소결체로 제작하기 위해서 성형 압력 250 kg/cm²으로 조건으로 일축 가압 성형하여 평판 디스크 형상으로 제작하였다. 성형체의 크기는 가로, 세로 그리고 높이가 각각 40 mm, 40 mm 및 3 ~ 4 mm 크기가 되도록 조절하였다. 전해질 성형체들은 전기로를 이용하여 상압 공기 분위기에서 5°C/min의 승온 속도로 1250 ~ 1450°C의 온도 영역에서 10시간 동안 소결하였다.

2.2. 분말 및 소결 특성 평가

각 조성별로 합성한 전해질 분말들의 입도분포와 비표면적은 각각 레이저 입도분석기(HORIBA LA-950V2, Japan)와 BET 측정기(Quantachrome-nova, USA)를 이용하여 평가하였다. 전해질 분말과 소결체의 결정구조는 XRD 분석장치 (Rigaku D/max-2500 VL/PC, Japan)를 이용하여 분석하였으며 분말들의 형상 및 소결체의 미세구조는 주사전자현미경(HITACHI SEM-4800, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 전해질 소결체들의 소결밀도는 아르키메데스의 원리를 이용한 비중 측정법으로 측정하였다.

2.3. 이온 전도도 및 단전지 평가

다양한 소결 조건에서 제조된 LSGMZ 전해질 시편들을 가로, 세로 그리고 길이가 각각 2 mm, 2 mm 및 20 mm 크기가 되도록 가공한 후 직류 4 단자법을 이용하여 대기 중에서 측정 온도를 변화시키며 전기 전도도를 평가하였다. 단전지 평가를 위해서는 1450°C에서 10시간 동안 소결된 LSGMZ-2 전해질을 두께가 1 mm, 직경이 20 mm 크기가 되도록 원판형으로 가공하였다. 연료극에는 NiO : SDC(Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}) = 50 : 50(wt%)로 배합된 복합 연료극 페이스트를 스크린프린팅법으로 코팅한 후 1100°C, 1200°C, 1300°C에서 각각 2시간 동안 열처리하여 형성하였고 공기극에는 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ 페이스트가 동일한 방법으로 코팅된 후 1050°C에서 2시간 동안 열처리되었다. 단전지는 수소가스를 연료가스로 적용하여 850°C에서 출력 특성을 비교 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전해질 분말의 특성

하소 온도와 전해질 조성에 따른 합성 전해질 분말들의 평균 입도와 비표면적을 Fig. 1에 비교하여 도시하였다. 하소 온도에 따른 입도 분포와 비표면적의 비교 분석을 위해 가장 일반적으로 사용되는 8YSZ(TZY-8, BET = 25 m²/g, Terio Chemical, China) 전해질 분말을 동일한 하소 온도에서 5시간 재 열처리와 동일한 습식 분쇄를 거쳐 평균입도와 비표면적을 분석하였다. 8YSZ 전해질 분

Table 1. Sample Names, Chemical Formulas, and Raw Materials

Sample name	Chemical formula
LSGMZ-0	La _{0.8} Sr _{0.2} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O _{2.8}
LSGMZ-1	La _{0.8} Sr _{0.2} Ga _{0.8} Mg _{0.19} Zn _{0.01} O _{2.8}
LSGMZ-2	La _{0.8} Sr _{0.2} Ga _{0.8} Mg _{0.18} Zn _{0.02} O _{2.8}
LSGMZ-3	La _{0.8} Sr _{0.2} Ga _{0.8} Mg _{0.17} Zn _{0.03} O _{2.8}
LSGMZ-4	La _{0.8} Sr _{0.2} Ga _{0.8} Mg _{0.16} Zn _{0.04} O _{2.8}
LSGMZ-5	La _{0.8} Sr _{0.2} Ga _{0.8} Mg _{0.15} Zn _{0.05} O _{2.8}
Raw materials	Specification
La ₂ O ₃	NYC, Japan, 99.99%
SrCO ₃	Terio chemical, China, 99.9%
Ga ₂ O ₃	Kojundochemical, Japan, 99.9%
MgO	Iwatani chemical, Japan, 99.9%
ZnO	Hanil chemical, Korea, 99.8%

Fig. 1. Average particle size and specific surface areas of calcined LSGMZ powders : (a) PSD(d_{50}) and (b) BET.

말의 경우에는 재 열처리 온도가 1100 $^{\circ}\text{C}$, 1200 $^{\circ}\text{C}$ 및 1300 $^{\circ}\text{C}$ 로 높아짐에 따라 입자간 확산 및 성장이 이루어져 평균 입자 크기(d_{50})가 각각 0.4~0.5 μm , 0.7~0.8 μm , 1.0~1.1 μm 로 성장하는 것을 확인하였으며, 이러한 현상은 세라믹 공정 이론에 부합하는 결과이다. 하지만 LSGMZ-0~5 전해질 분말들은 분쇄 시간, 분말 대 용매 비율, 분쇄용 볼의 양 등 동일한 분쇄 공정이 적용되었음에도 불구하고 하소 온도가 높아져도 평균 입도와 비표면적의 변화가 거의 일어나지 않는 것을 확인할 수 있었다. 합성 전해질 분말의 미세구조를 나타낸 Fig. 2의 주사전자현미경 사진에서도 하소 온도가 증가함에 따른 전해질 분말의 입자는 거의 성장하지 않는 것을 확인할 수 있다. LSGMZ-0 전해질의 합성용으로 습식 배합한 복합 분말을 고온 X-선 회절 분석기를 이용하여 상온에서부터 50 $^{\circ}\text{C}$ 간격으로 1400 $^{\circ}\text{C}$ 까지 연속 승온시키며 전해질 분말의 고상반응합성 과정에서 발생하는 결정구조의 변화를 분석하였다. Fig. 3에 1000 $^{\circ}\text{C}$ ~1400 $^{\circ}\text{C}$ 온도 구간에서 측정된 LSGMZ-0 페로프스카이트계 전해질의 고온 XRD 패턴을 나타내었으며, 하소 유지 시간을 적용하지 않았지만 열처

Fig. 2. SEM micrographs of LSGMZ-0 and LSGMZ-3 powder as a function of calcination temperature.

Fig. 3. High temperature XRD patterns of LSGMZ-0 as a function of temperature.

Fig. 4. XRD patterns of LSGMZ-0 as a function of calcination temperature : calcination time=10 h.

리 온도가 증가하면서 LaSrGa₃O₇ 이차상은 점차로 소멸해 가고 LaSrGaO₄ 이차상은 1200°C에서 최대 피크강도를 나타낸 후 소멸해가는 가는 것을 확인할 수 있다. Majewski 등은 순수한 단상 페로프스카이트 구조를 갖는 LSGM 전해질을 합성하기 위해서는 합성 공정과 상관없이 1500°C 정도의 고온까지 하소시켜야 한다고 보고하였다.¹⁰⁾ 본 실험에서도 1400°C까지의 고온 하소를 통해서만 단상 페로프스카이트 결정구조를 확보할 수 없었다. Fig. 4에는 각각 1100°C, 1200°C 및 1300°C에서 10시간 동안 하소 처리한 LSGMZ-0 전해질 분말의 XRD 패턴을 나타내었다. 10시간의 하소 유지 시간이 적용된 LSGMZ-0 합성 전해질 분말에서도 동일한 LaSrGaO₄ 및 LaSrGa₃O₇ 이차상이 형성되었음을 Fig. 4를 통해서 확인할 수 있다. Fig. 3과 Fig. 4의 XRD 패턴을 비교하면 이차상의 종류는 거의 동일하지만 핵심 주요 이차상의 성장 및 소멸 거동에 있어서는 차이점을 보여주고 있다. 하소 유지 시간을 적용하지 않고 연속 승온시킨 LSGMZ-0 전해질은 Fig. 3에서와 같이 LaSrGa₃O₇ 이차상과 LaSrGaO₄ 이차상이 동시에 성장하다가 하소 온도가 높아질수록 동시에 감소하는 경향을 나타내며 모든 영역에서 LaSrGa₃O₇ 이차상의 피크 강도가 항상 LaSrGaO₄의 피크 강도보다 높은 것을 확인할 수 있다. 그러나 1100°C, 1200°C 및 1300°C에서 10시간 동안

하소 처리한 LSGMZ-0 전해질 분말은 하소 온도가 높아질수록 두 종의 이차상이 소멸하는 경향은 동일하지만 LaSrGa₃O₇ 이차상의 피크 강도가 항상 LaSrGaO₄의 피크 강도보다 낮은 것이 Fig. 4의 결과를 통해 알 수 있다. 즉, LSGM계 전해질의 결정구조는 열처리 온도와 더불어 유지 시간에 의해 큰 차이점을 보이고 있음을 알 수 있다. 본 전해질 합성 실험에서 모든 전해질 조성의 분말들이 하소 온도와 상관없이 일정한 입도 분포와 비표면적을 유지하는 이유는 이러한 하소 온도 증가에 따른 연속적인 전해질의 상의 변화 거동에 의한 것으로 판단된다. 즉 8YSZ 전해질과 같이 하소 단계에서 단일상이 확보되는 소재들은 하소 열처리 온도가 높아질수록 분말 입자들의 확산과 성장이 지속적으로 진행되어 평균 입경이 증가하면서 비표면적이 낮아지는 것으로 판단할 수 있다. 그러나 LSGM계 전해질의 경우에는 단일상의 결정이 생성되는 온도 영역이 소결 온도 영역과 큰 차이가 없고 소결이 완료되는 온도 영역까지 지속적으로 복잡한 상 변화가 진행된다. 이러한 LSGM 전해질 소재에서는 이차상들이 지속적으로 분해되고 성장하여 하소 온도와 상관없이 최종 분쇄 공정에서 쉽게 미분화되어 입도 분포와 비표면적이 거의 변하지 않는 것으로 판단할 수 있다.

3.2. 전해질의 소결 거동

ZnO는 유전체와 같은 전자세라믹 또는 SOFC용 프로톤 전도체(proton conductor)의 소결 첨가제로 적용되어 소결 온도를 낮추는 효과가 있음이 보고되었다.¹¹⁻¹⁴⁾ 또한 Sebastian 등은 La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Zn_{0.2}O_{3-δ} 전해질이 800°C에서 0.015 S/cm 정도로 낮은 이온 전도도를 나타냈지만 순수한 이온 전도성을 나타내며 넓은 산소 분압 영역에서 안정하다고 보고하였다.¹⁵⁾ 또한 Ha 등은 La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} 전해질 분말에 zinc nitrate를 1 at%로 첨가하여 소결성을 향상시킨 연구도 보고하였다.¹⁶⁾

1250°C와 1300°C의 온도에서 10시간 동안 소결시킨 전해질들의 분말 하소 온도와 조성에 따른 소결밀도를 Fig. 5와 Fig. 6에 각각 나타내었다. 1100°C에서 하소 처리하고 Zn이 고용되지 않은 LSGMZ-0 전해질 분말을 1250°C에서 소결한 경우에는 Zn의 치환 고용 효과가 없고 소결 온도가 낮아 73%의 낮은 소결밀도를 보였다. 그러나 1300°C에서 하소 처리하고 Zn의 고용량이 가장 높은 LSGMZ-5 전해질은 낮은 소결 온도에서도 94%의 높은 소결밀도를 보여주었다. 1250°C에서 소결시킨 전해질들은 모든 하소 온도에서 Zn의 고용량이 증가할수록 전해질의 소결밀도가 현저히 증가하는 경향을 나타내었으며, 그 증가폭은 하소 온도가 낮은 조건에서 상대적으로 높았다. 또한 주목할 점은 Zn의 고용량이 적을수록 하소 온도에 따른 소결밀도의 증가가 크게 나타났다. 즉, 모든 조성의 전해질 소결체들은 하소 온도가 높아질수록 소결

Fig. 5. Relative density of LSGMZ after sintering at 1250°C, 10 h as a function of calcination temperature and composition.

Fig. 6. Relative density of LSGMZ after sintering at 1300°C, 10 h as a function of calcination temperature and composition.

밀도가 증가하는 경향을 보여주며 이러한 증가폭은 Zn의 고용량이 낮을수록 더욱 크게 나타났다. Fig. 5의 결과에서 전해질들의 저온 소결 밀도 증가 특성은 크게 두 부류로 분류되는 것을 확인할 수 있다. 즉 하소 온도가 1100°C에서 1200°C로 높아지는 경우보다 1200°C에서 1300°C로 높아지면서 소결밀도 상승률이 더 커지는 LSGMZ-0~2 조성, 그리고 반대로 하소 온도가 1100°C에서 1200°C로 높아지는 경우보다 1200°C에서 1300°C로 높아지면서 소결밀도 상승률이 더 낮아지는 LSGMZ-3~5 조성으로 구분할 수 있다. 1300°C에서 소결한 경우에도 1250°C의 소결 결과와 비슷한 소결 밀도의 증가 경향을 보여주지만(Fig. 6), 큰 차이점은 이미 모든 조성의 전해질 시편들이 90% 이상의 소결밀도를 보여주고 LSGMZ-4 및 LSGMZ-5 전해질은 SOFC용 전해질로 사용하기 위하여 요구되는 95% 이상의 소결밀도가 확보됨을 알 수 있다. 또한 Zn 고용량이 가장 높은 LSGMZ-5 전해질은

Fig. 7. Average relative density of LSGMZ as a function of calcination temperature and sintering temperature.

1200°C에서 1300°C로 하소 온도가 높아져도 소결밀도는 거의 변하지 않았다.

Fig. 7에는 하소 온도가 서로 다른 모든 조성의 전해질 분말들의 소결 온도에 따른 평균 소결밀도를 나타내었다. 소결온도가 낮은 경우에는 소결 밀도가 Zn의 고용량 차이에 관계없이 하소 온도에 크게 영향을 받는 것을 Fig. 7에서 확인할 수 있다. 또한 소결 온도가 1350°C 이상 높아지면 하소 온도는 소결 밀도에 큰 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있다. LSGM계 전해질들은 일반적으로 단상 페로프스카이트 결정구조를 갖는 치밀한 미세구조의 전해질을 제조하기 위해서는 1500°C 정도의 고온 열처리가 필요하다고 알려져 있으나⁵⁾ 본 연구를 통해서 단순히 원하는 소결 밀도를 확보하는데 있어서는 1350°C의 소결 온도에서도 95% 이상으로 높은 소결밀도가 확보되었다.

하소 온도(1100°C, 1200°C, 1300°C)가 서로 다르고 Zn이 고용되지 않은 LSGMZ-0 ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$) 전해질 분말을 각각 1250°C와 1300°C에서 10시간 동안 소결시킨 시편의 주사전자현미경(SEM) 사진을 Fig. 8에 나타내었다. 1250°C와 1300°C의 저온 소결 영역에서 하소 온도가 높아지면 전해질의 치밀도가 높아지는 것을 Fig. 8에서 확인할 수 있다. 따라서 Zn이 고용되지 않은 순수한 LSGM 전해질의 경우에는 분말의 하소 온도가 저온 소결에 큰 영향을 주고 있음을 알 수 있다.

전해질의 분말 하소 온도와 Zn의 치환 고용 효과가 동시에 전해질의 저온 소결에 미치는 영향을 분석하기 위해서 1250°C에서 10시간 동안 소결시켜 얻은 LSGMZ-0 및 LSGMZ-3($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.17}\text{Zn}_{0.03}\text{O}_{2.8}$) 전해질 시편을 주사전자현미경(SEM)으로 분석하였으며 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. LSGMZ-0 전해질과 LSGMZ-3 전해질의 미세구조를 비교하면 하소 온도가 동일한 조건에서는 Zn이 고용되면 미세구조가 더욱 치밀해지는 것을 확인할 수 있으며 1300°C 하소 조건에서 소결 밀도가 90% 이상으

Fig. 8. SEM micrographs of LSGMZ-0 after sintering at 1250°C and 1300°C, 10 h as a function of calcination temperature : C = calcination, S = sintering.

Fig. 10. SEM micrographs of LSGMZ-1 and LSGMZ-4 after sintering at 1250°C, 10 h as a function of calcination temperature : C = calcination, S = sintering.

Fig. 9. SEM micrographs of LSGMZ-0 and LSGMZ-3 after sintering at 1250°C, 10 h as a function of calcination temperature : C=calcination, S=sintering.

로 분석된 LSGMZ-3 전해질은 미세구조 분석에서 대부분의 기공이 소멸되고 있으며 결정립도 상당히 조대화되는 소결 단계에 있음을 알 수 있다.

또한 Zn 고용량에 따른 미세구조 변화를 관찰하기 위해 Zn이 가장 소량으로 치환 고용된 LSGMZ-1($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.19}\text{Zn}_{0.01}\text{O}_{2.8}$) 전해질과 Zn이 상대적으로 많이 치환 고용된 LSGMZ-4($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.16}\text{Zn}_{0.04}\text{O}_{2.8}$) 전해질 소결 시편의 SEM 사진을 Fig. 10에 나타내었다. 하소 온도가 동일하여도 Zn 고용량이 증가함에 따라 치밀도가 현저히 향상되는 것을 확인할 수 있으며 1100°C에서 하소한 LSGMZ-0 전해질 소결체에는 많은 기공이 존재하지만 1300°C에서 하소한 LSGMZ-4 전해질 소결체는 매우 치밀한 미세구조를 보여주고 있다.

ZnO는 프로톤 전도체 및 유전체 등의 전자세라믹의 소결 온도를 낮추는데 있어 높은 효과를 보인다는 사실을 문헌조사¹¹⁻¹⁴⁾를 통해 확인하였고 LSGMZ계 전해질에서도 동일한 효과가 있음을 소결밀도 분석과 미세구조 분석을 통해 확인하였다. 세라믹 소결 이론에서는 소결에 대한 구동력은 표면에너지 감소로 해석하고 있기 때문에 초기 합성 분말의 입자 크기와 비표면적이 소결에 큰 영향을 미친다. 본 연구에서는 하소 온도의 증가에 따른 전해질 분말의 입자 크기 및 비표면적에 대한 변화는 거의 없었

다. 따라서 본 연구에서의 하소 온도가 저온 소결에 미치는 영향을 하소 온도에 따른 전해질 분말의 결정성에서 조사할 필요가 있다. LSGM계 전해질들은 합성 방법에 관계없이 1400°C 이하의 소결온도에서는 Sr과 Mg의 고용량이 낮아지기 때문에 결과적으로 $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ 이차상이 형성되며 이들 이차상은 비교적 높은 융점(~1600°C)을 가지므로 1450°C 이상의 소결 온도에서도 이차상이 존재한다고 보고되고 있다. 반면에 LaSrGaO_4 이차상의 경우에는 1400°C 정도의 낮은 융점을 가지므로 소결시 액상으로 존재하여 입계 내에 확산되어 오히려 LSGM계 전해질의 소결에 도움을 줄 가능성이 있다는 연구 결과도 보고되고 있다.¹⁷⁻²⁰⁾ 이러한 연구 결과를 참고로 하면 하소 온도의 증가에 따른 소결성의 증가 효과는 생성된 서로 다른 결정상의 피크강도의 크기에 따라 달라지는 것으로 판단된다. Fig. 4의 결과는 10시간의 충분한 하소 유지 시간이 동일하게 적용되었고 하소 온도만을 1100°C, 1200°C 및 1300°C로 변화시킨 LSGMZ-0 전해질 분말들에 대한 XRD 패턴이다. 앞서 서술한 것처럼 하소 온도가 높아질수록 두 이차상 모두가 소멸하지만 $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ 이차상의 소멸속도가 상대적으로 빠르게 진행된다. 즉, 소결성에 유리한 LaSrGaO_4 이차상보다 소결성에 불리한 $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ 이차상이 하소 온도가 높아짐에 따라 더 빠르게 소멸된다. 반면에 하소 유지 시간이 적용되지 않으면 반대로 1400°C까지 $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ 이차상이 더 많이 잔존한다(Fig. 3). 본 연구에서 시도한 전해질과 동일한 조성을 가지는 LSGMZ-0 전해질을 저온 소결하기 위한 연구 결과가 보고되었다.²¹⁾ 이 연구에서는 citric acid 연소합성법과 고상반응합성법으로 전해질 분말을 각각 합성하고 1300°C에서 소결한 결과 citric acid 연소합성 전해질 분말의 소결체는 96%의 높은 소결밀도가 확보되었으나 고상반응합성 전해질 분말은 87.4%의 낮은 소결밀도가 얻어졌다.²¹⁾ 이 연구에서 고상반응합성 공정의 경우 하소 온도가 1100°C였으나 하소 유지 시간에 대한 정보가 없으며, 이들 전해질 분말의 경우에는 LaSrGaO_4 이차상의 피크강도보다 $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ 이차상의 피크 강도가 상대적으로 높게 나타났으며 본 연구에서 확인한 고온 XRD 패턴과 유사한 경향을 보인다. 이러한 결과를 본 연구의 결과로부터 해석하면 하소 유지 시간이 충분하지 않아 $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ 이차상의 피크 강도가 보다 높게 나타난 것으로 판단된다. 이 연구에서 1100°C 하소 온도에 얻어진 분말을 1300°C에서 10시간 소결시킨 시편의 소결밀도는 87.4%였으나, 본 연구에서 하소 온도와 소결 온도를 동일하게 하고 하소 유지 시간을 10시간으로 한 분말의 LSGMZ-0 전해질 소결체의 소결밀도는 91%로 더 높게 나타났다. LSGM계 전해질의 저온 소결성을 개선하기 위해서는 저온에서 치밀화 거동에 도움을 주는 새로운 치환 고용 원소의 도입이 매우 효과적임을 본 연구에서는 Zn을 치환 고용시켜

확인하였다. 또한 동일한 조성의 LSGM계 전해질이라도 소결성에 상반되는 영향을 미치는 LaSrGaO_4 이차상 및 $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ 이차상의 상대적인 피크강도를 조절하는 방법도 LSGM계 전해질의 소결성 향상에 큰 도움이 된다는 사실을 확인하였고 하소 온도와 하소 유지 시간의 적절한 조절을 통해 두 이차상의 피크강도가 조절됨을 알 수 있었다.

3.3. 이온 전도도 및 단전지 평가

소결 온도에 따른 전해질의 전도도 특성을 확인하였다. 모든 전해질들은 1250~1450°C의 소결 온도에서 10시간 동안 동일한 소결 조건에서 제조되었다. Fig. 11에는 서로 다른 소결 온도에서 10시간 동안 소결 처리된 LSGMZ-2 전해질 시편들을 직류-4단자법을 이용하여 전도도를 측정한 결과이다. Fig. 11에서 확인할 수 있듯이 1250~1350°C의 저온 소결 온도 영역에서 소결된 전해질들과 1400~1450°C의 고온 소결 온도 영역에서 소결된 전해질들의 전도도는 큰 차이를 보이고 있다. 비록, 1350°C 이하의 소결 조건에서 95% 이상의 높은 소결 밀도가 확보되었으나 저온 소결을 통해 제조된 전해질들은 800°C에서 0.05 S/cm 전후의 낮은 전도도 값을 보인다. 반면에 1400°C 및 1450°C에서 소결된 전해질들은 각각 0.15 S/cm 및 0.2 S/cm에 근접하며 저온 소결된 전해질의 3~4배로 높은 전도도를 나타내고 있다. 이러한 현상은 전해질 내부에 이차상이 존재하기 때문이며 각 소결 조건에서 소결 처리된 LSGMZ-2 전해질에 대한 XRD 패턴을 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 12의 결과를 통해 전해질의 결정성과 이온 전도도와는 밀접한 관련성이 있음을 확인할 수 있다. Huang 등은 $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ 이차상과 LaSrGaO_4 이차상 모두 LSGM계 전해질 대비 매우 낮은 전도도를 보이며 특히, $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ 이차상은 부도체에 가까운 전기적 특성을 보인다고 보고하였다.¹⁸⁾ 본 연구에서도 $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ 이차상

Fig. 11. Conductivities of LSGMZ-2 electrolyte as a function of sintering temperature.

Fig. 12. XRD patterns of LSGMZ-2 electrolyte as a function of sintering temperature.

과 LaSrGaO_4 이차상을 직접 합성하고 1350°C에서 5시간 동안 소결한 후 미세구조와 전도도 평가를 한 결과 두 이차상 모두 절연 특성을 나타내었고 전도도 측정 자체가 불가능하였다. Fig. 11 및 Fig. 12에는 LSGMZ-2 전해질에 대해서만 결과를 도시하였으나 모든 조성의 LSGMZ 전해질들은 소결 온도에 따른 이온 전도도 및 결정구조 특성에서 동일한 결과를 나타내었다. Fig. 13에는 1300°C에서 소결된 LSGMZ-X ($X = 0 \sim 5$) 전해질들의 이온 전도도를 850°C, 750°C 및 650°C의 온도에서 측정하여 나타내었다. 650°C 및 750°C의 중·저온 측정 온도에서는 Zn의 고용량이 증가함에 따른 전도도의 증가 효과가 매우 미미하였다. 그러나 850°C의 고온 영역의 온도에서는 Zn의 고용량이 증가함에 따른 전도도의 증가 효과가 상대적으로 크게 나타나며 Zn이 0.03 mol 이상으로 고용되면서 그 증가폭이 커짐을 알 수 있다. 1300°C에서 소결된 전해질들은 750°C에서 0.04 S/cm 이하의 낮은 이온 전도도를 보여주고 있으나 동일 온도에서 나타나는 8YSZ 전해질보다 높은 이온 전도도를 보여주었다. 1300°C의 저온 소결 조건에서는 소결 밀도와 결정성 모두 이온 전도도에 큰 영향을 줄 것으로 예상된다. 1300°C에서 소결된 전해질들의 XRD 패턴을 이용하여 S1, S2, P 결정구조인자를 측정하였다. Fig. 14에 1300°C에서 소결된 전해질들에 대한 소결 밀도와 P/S1, P/(S1+S2) 및 S2/S1 결정구조인

Fig. 13. Electrical conductivities of LSGMZ-X ($X = 0 \sim 5$) sintered 1300°C for 10 h as a function of operation temperature.

Fig. 14. Variation crystallographic parameter and relative density of LSGMZ-X ($X=0 \sim 5$) sintered 1300°C for 10 h.

자 값을 동시에 도시하였다. 1300°C의 저온 소결 영역에서는 Fig. 6의 결과를 통해 확인한 것처럼 Zn의 고용량이 증가할수록 소결 밀도가 증가하며 따라서 소결 밀도의 차이가 전해질의 이온 전도도에 영향을 줄 것으로 생각할 수 있다. S2/S1과 P/(S1+S2)의 결정구조인자는 Zn의 고용량이 증가함에 따라서 미약하게 감소하였고 P/S1의 경우는 상대적으로 감소폭이 크게 나타났다. 따라서 1300°C에서 소결된 전해질들의 이온 전도도 평가를 통해 부도체 특성을 갖고 있는 $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ (S1) 및 LaSrGaO_4 (S2) 이차상은 Zn의 고용량이 증가함에 따라 증가하기 때문에 이온 전도도는 Zn의 고용량이 증가할수록 낮아질 것으로 예상할 수 있다. 그리고 P/S1 인자의 변화를 통해 이온 전도도에 더욱 영향은 주는 이차상은 $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ 이차상으로 분석된다. 1300°C에서 소결된 전해질들의 이온 전도도 평가의 결과에서 소결 밀도와 더불어 결정구조 인자

Fig. 15. Cell performance of electrolyte supported cell using LSGMZ-2 as a function of anode heat treatment temperature.

에 따른 이차상의 분포가 이온 전도도에 복합적으로 영향을 주는 것으로 판단되지만 이차상의 효과보다 소결 밀도의 영향이 상대적으로 커서 Zn의 고용량이 증가함에 따라 이온 전도도가 향상되는 결과를 확인하였다.

Sebastian은 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ or Zn) 전해질들에 대한 이온 전도도와 산소 분압 안정성을 평가한 연구에서 B site에 Mg 대신 Zn을 고용시킨 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 전해질의 경우에는 순수한 이온 전도성을 나타내며 넓은 산소 분압 영역에서 안정하지만 800°C 에서 0.015 S/cm 정도로 매우 낮은 이온 전도도를 보인다고 보고하였다.¹⁵⁾ 그러나 본 실험을 통해 Mg의 일부를 0.05 mol 이하의 Zn으로 치환 고용시킨 LSGMZ 전해질은 기존 LSGM 전해질이 갖는 높은 이온 전도도를 유지하면서 저온 소결성을 향상시키는 역할을 하였다. Zn^{2+} 의 이온 반경($0.74 \text{ \AA}$)은 Mg^{2+} 의 이온 반경($0.72 \text{ \AA}$)보다 약간 크며 Mg의 일부를 Zn으로 치환 고용시킴에 따라 페롭스카이트 전해질의 이온 전도도에 영향을 준다고 알려진 tolerance factor, free volume 등의 구조인자 수치들은 이온 전도도에 도움을 주는 것으로 계산되었다. LSGMZ 전해질들이 1350°C 이하에서 95% 이상의 소결 밀도가 확보되었으나 단상 페롭스카이트 결정구조가 형성되고 높은 이온 전도도를 얻기 위해서는 1450°C 이상의 높은 소결 온도가 필요하였다. 따라서, LSGMZ 전해질을 적용하여 음극지지체형 단전지로 구성할 경우에는 LSGMZ 전해질과 연료극 NiO와의 계면 반응을 막을 수 없다는 결론을 얻게 되었다. 본 연구에서는 두께 1 mm 의 LSGMZ-2 전해질 지지체에 전극을 형성한 전해질 지지체형 단전지를 이용하여 출력특성 평가를 하였으며 그 결과를 Fig. 15에 나타내었다. 일반적으로 전해질 지지체형 단전지에 적용되는 전해질 지지체의 두께는 $100 \sim 300 \mu\text{m}$ 정도임을 감안하면 본 실험에 적용된 단전지는 높은 전해

질 저항이 예상된다. 연료극이 1100°C 에서 열처리된 단전지는 850°C 의 구동 온도에서 0.2 W/cm^2 의 최대 출력밀도가 얻어졌으며 연료극이 1200°C 에서 열처리된 단전지는 동일 온도에서 0.24 W/cm^2 의 최대 출력밀도가 측정되었다. 그러나 연료극 열처리 온도를 1300°C 로 높일 경우에는 최대 출력밀도가 0.07 W/cm^2 로 급격히 하락하였다. 연료극 열처리 온도에 따른 단전지 출력특성 평가를 통해 연료극 열처리 온도가 1100°C 에서 1200°C 로 높아지면서 전기화학반응에 유리한 연료극 미세구조가 형성되지만 1300°C 로 높아지면서는 LSGMZ-2 전해질과 연료극의 NiO가 반응하여 단전지의 출력특성이 크게 떨어진다고 판단할 수 있다. 전해질 막의 두께를 0.5 mm 로 줄이고 연료극을 1200°C 에서 열처리한 단전지는 850°C 에서 0.46 W/cm^2 의 최대 출력밀도가 측정되어 전해질 막의 두께가 감소함에 따라 단전지의 저항이 크게 낮아지는 효과를 확인하였다.

4. 결 론

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2-x}\text{Zn}_x\text{O}_{2.8}$ (LSGMZ, $X=0.0 \sim 0.05$) 전해질을 고상반응합성법을 이용하여 $1100 \sim 1300^\circ\text{C}$ 의 온도에서 합성하고, $1250 \sim 1450^\circ\text{C}$ 의 온도에서 전해질 소결체로 제작하였다. Zn의 고용 효과와 하소 조건에 따른 전해질의 저온 소결성을 분석하였으며 소결 온도 및 조성 에 따른 전해질의 이온 전도도와 전해질 지지체형으로 제작한 단전지의 연료극 열처리 온도에 따른 출력 특성을 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

$1250 \sim 1300^\circ\text{C}$ 의 저온 소결 영역에서 Zn의 고용량이 증가할수록 전해질의 소결밀도는 크게 향상되었으며 Zn의 고용량이 가장 높은 LSGMZ-5 전해질은 1300°C 소결온도에서 96% 이상의 소결밀도가 확보되었다.

LSGMZ 전해질들은 하소 온도가 높아질수록 전해질 소결에 불리한 $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ 이차상의 소멸 속도가 소결성에 유리한 LaSrGaO_4 이차상의 소멸속도보다 빠르게 진행되어 $1250 \sim 1300^\circ\text{C}$ 의 저온 소결 영역에서 소결성이 향상되는 결과를 보였다.

소결 온도에 따른 전해질의 이온 전도도를 평가한 결과 1450°C 의 고온 소결을 통해 LaSrGaO_4 및 $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ 이차상이 대부분 소멸된 단상 페롭스카이트 결정구조가 확보되었고 650°C 에서 모든 LSGMZ 전해질들이 0.05 S/cm 이상의 높은 이온 전도도를 나타내었다. Zn의 치환 고용 효과는 저온 소결성을 증대시키면서 LSGM 전해질의 이온 전도성을 하락시키지 않았다.

연료극 열처리 온도가 1100°C 에서 1200°C 로 높아지면서 최대 출력밀도가 20% 정도 향상되었으나 1300°C 로 높아지면서는 출력특성이 크게 낮아지며 이러한 결과는 전해질과 NiO의 계면 반응이 주요 원인으로 예상된다. 단전지의 출력 특성은 전해질 막의 두께가 1 mm 에서 0.5 mm

로 줄어들면서 850°C에서 최대 출력밀도가 0.24 W/cm²에서 0.46 W/cm²로 크게 향상되었다.

Zn의 치환 고용은 LSGM 전해질의 저온 소결성 향상에 크게 도움을 주었고 LSGM 전해질의 이온 전도성을 저하시키지 않았다. Zn의 치환 고용과 하소 조건에 따른 이차상의 분포를 제어하여 저온 소결성을 향상시킬 수 있었지만 여전히 단상 페로프스카이트 전해질을 얻기 위해서는 1450°C 이상의 고온 소결성이 필요함을 확인할 수 있었다.

끝으로 LSGM계 전해질을 이용하여 650°C 구동용 고출력 SOFC를 상용화하기 위해서는 LSGM 전해질과 NiO의 반응 방지막으로 새로운 고 전도성 소재 또는 근본적으로 반응이 일어나지 않거나 반응이 형성되어도 단전지의 출력에 악 영향을 주지 않는 새로운 연료극 소재의 개발이 필요하다고 할 수 있다.

Acknowledgment

이 논문은 중소기업청 중소기업기술혁신개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

REFERENCES

1. N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cells," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** 563-88 (1993).
2. R. A. George and N. F. Bessette, "Reducing the Manufacturing Cost of Tubular SOFC Technology," *J. Power Sources*, **71** [1-2] 131-37 (1998).
3. T. Ishihara, H. Matsuda, and Y. Takita, "Doped LaGaO₃ Perovskite-type Oxide as a New Oxide Ionic Conductor," *J. Am. Ceram. Soc.*, **116** [9] 3801-03 (1994).
4. M. Feng and J. B. Goodenough, "A Superior Oxide-Ion Electrolyte," *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **T31** 663-72 (1994).
5. E. Djurado and M. Labeau, "Second Phases in Doped Lanthanum Gallate Perovskites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18** [10] 1397-404 (1998).
6. P. Huang, A. Horky, and A. Petric, "Interfacial Reaction between Nickel Oxide and Lanthanum Gallate during Sintering and its Effect on Conductivity," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [9] 2402-06 (1999).
7. A. C. Tas, P. J. Majewski, and F. Aldinger, "Chemical Preparation of Pure and Strontium- and/or Magnesium-Doped Lanthanum Gallate Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [12] 2954-60 (2000).
8. K. Huang, M. Feng, and J. 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).
9. M. Shi, N. Liu, Y. Xu, Y. Yuan, P. Majewski, and F. Aldinger, "Synthesis and Characterization of Sr and Mg Doped LaGaO₃ by Using Glycine Nitrate Combustion Method," *J. Alloys Compd.*, **425** [1-2] 348-53 (2006).
10. P. Majewski, M. Rozumek, C. A. Tas, and F. Aldinger, "Process of (La, Sr)(Ga, Mg)O₃ Solid Electrolyte," *J. Electroceram.*, **8** 65-73 (2002).
11. C. L. Huang, J. L. Hou, C. L. Pan, C. Y. Huang, C. W. Peng, and C. H. Wei, "Effect of ZnO Additive on Sintering Behaviour and Microwave Dielectric Properties of 0.95Mg-TiO₃-0.05CaTiO₃ Ceramics," *J. Alloys Compd.*, **450** [1-2] 359-63 (2008).
12. R. Zuo, J. Rödel, R. Chen, and L. Li, "Sintering and Electrical Properties of Lead-free Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **89** [6] 2010-15 (2006).
13. S. Tao and J. T. S. Irvine, "A Stable, Easily Sintered Proton-conducting Oxide Electrolyte for Moderate-temperature Fuel Cells and Electrolyzers," *Adv. Mater.*, **18** [12] 1581-84 (2006).
14. P. Babilio and S. M. Haile, "Enhanced Sintering of Yttrium-doped Barium Zirconate by Addition of ZnO," *J. Am. Ceram. Soc.*, **88** [9] 2362-68 (2005).
15. L. Sebastian, A. K. Shukla, and J. Goalakrishnan, "La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}M_{0.2}O_{3-δ} (M=Mn, Co, Ni, Cu or Zn): Transition Metal-substituted Derivatives of Lanthanumstrontium-gallium-magnesium (LSGM) Perovskite Oxide Ion Conductor," *Bull. Mater. Sci.*, **23** [3] 169-73 (2000).
16. S. B. Ha, Y. H. Cho, Y. C. Kang, J. H. Lee, and J. H. Lee, "Effect of Oxide Additives on the Sintering Behaviour and Electrical Properties of Strontium- and Magnesium-doped Lanthanum Gallate," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **30** [12] 2593-601 (2010).
17. M. Rozumek, "Phase Equilibria Studies in the Quaternary Solid Oxide Fuel Cell System La₂O₃-SrO-MgO-Ga₂O₃ via Solution Chemical Processing Routes"; Ph.D. Thesis (Thesis Supervisor: Dr. P. J. Majewski). Max-Planck-Institut für Metallforschung, Universität Stuttgart, Germany, 2003.
18. K. Q. 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).
19. K. Q. 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).
20. K. Q. Huang, R. S. Tichy, and J. B. Goodenough, "Superior Perovskite Oxide-ion Conductor, Strontium- and Magnesium-doped LaGaO₃: III, Performance Tests of Single Ceramic Fuel Cells," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [10] 2581-85 (1998).
21. Y. H. Seong, S. H. Jo, P. Muralidharan, and D. K. Kim, "Synthesis and Characterization of LSGM Solid Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cell(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **44** [12] 696-702 (2007).