

## Mg에 치환된 전이금속이 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> 고체 전해질의 전기전도도에 미치는 영향

### Effects of the Transition Metal Oxides Substituted for Mg on the Electrical Conductivity of La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>-based Electrolytes

박상현<sup>1</sup>, 유광수<sup>1,a</sup>

(Sang Hyoun Park<sup>1</sup> and Kwang Soo Yoo<sup>1,a</sup>)

#### Abstract

La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>-based solid electrolytes in which Mg site was partially substituted by Fe, Co or Ni (0.05, 0.1, 0.15 at.%) were fabricated by conventional solid state reaction and their sintered densities were above 94% of theoretical density. X-ray diffraction analysis and microstructure observation for the sintered specimens were performed. The ac complex impedance were measured at 400°C to 1000°C in air and fitted with a Solatron ZView program. The electrical conductivity of La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>-based solid electrolytes substituted by Fe, Co or Ni was higher than that of pure La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>. The electrical conductivity of La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.05</sub>Ni<sub>0.15</sub>O<sub>3-δ</sub> electrolyte was 3.4×10<sup>-2</sup> Scm<sup>-1</sup> at 800°C and the highest value of the whole electrolytes.

**Key Words** : LaGaO<sub>3</sub>, La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>, Solid electrolyte, Electrical conductivity

#### 1. 서론

고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)는 연료기체가 갖고 있는 화학에너지를 전기화학반응에 의해 직접 전기에너지로 변환시키는 에너지 변환장치이다[1]. 또한 환경 친화적이고 고효율성을 갖는 새로운 대체에너지로써 최근 연구가 활발히 이루어지고 있는 분야이다[2]. 이러한 SOFC의 전해질로는 산소이온 전도체로써 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)와 같은 고체산화물을 사용하며 현재 기술로는 1000°C에서 약 0.1 Scm<sup>-1</sup>의 전도도 값을 나타낸다. 하지만 높은 운전온도로 인하여 다른 구성요소의 선택이 제한되고, 사용 중에 성능이 저하될 수 있기 때문에 보다 낮은 온도

(800 °C이하)에서 작동하며 충분히 높은 전기전도도를 가질 수 있는 전해질의 개발이 필요하다. YSZ 이외에 새로운 고체전해질로서 LaGaO<sub>3</sub>계 [3,4], Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>과 Gd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>[5], La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>[6,7] 등이 보고되었다.

ABO<sub>3</sub>형 페로브스카이트(perovskite) 구조의LaGaO<sub>3</sub>계 재료는 최근 몇 년간 저온 작동을 위한 고체 전해질 재료로서 많은 관심을 받고 있다. LaGaO<sub>3</sub>는 La<sup>3+</sup> 자리에 Sr<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>과 같은 원소로 치환하고 Ga<sup>3+</sup> 자리에 Mg<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>과 같은 원소로 치환하면 산소 빈격자(oxygen vacancy)가 발생하여 전기 전도도가 향상되는 것으로 알려져 있다[3]. 근래에는 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ga<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub>(LSGM)의 Mg 자리에 Co 등 전이금속을 치환하여 운전온도를 내리고 높은 전기전도도를 얻으려는 연구가 진행되고 있다[8,9].

이종원자가인 전이금속(+2)이 Ga(+3) 자리에 치환되면 산소 빈격자를 생성시켜 전기전도도를 향상시키나 산소이온전도도뿐만 아니라 전자전도도도 같이 증가시킨다. 이는 전해질 재료로써 성능을

1. 서울시립대학교 신소재공학과

(서울시 동대문구 전농동 90)

a. Corresponding Author : ksyoo@uos.ac.kr

접수일자 : 2005. 1. 21

1차 심사 : 2005. 3. 14

심사완료 : 2005. 3. 16

저하시키는 요인이 되는데, 이러한 이유로 Mg(+2)과 전이금속원소를 같이 치환하여 산소이온전도도를 증가시키는 연구가 진행되고 있다. Isihara 등 [9]은 전이금속 양이온을 소량 치환할 때 이온의 transport number를 감소시키지 않으면서 산소이온전도도를 증가시키는 것이 가능하다고 보고하였다.

본 연구에서는 안정적이고 우수한 전기전도도를 보이는  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 를 기본으로 하여 저온에서도 높은 이온전도성을 갖도록 전이금속인 Fe, Co, Ni을 Mg 자리에 부분적으로 치환하여 고체 전해질을 제조하고, 소결체의 기본물성 측정·분석과 Impedance Analyzer를 이용한 온도변화에 따른 전기전도도와 치환량 변화에 따른 전기적 특성 등을 체계적으로 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시편제조

본 실험에서는  $\text{La}_2\text{O}_3$ (99.99%),  $\text{SrO}$ (99%),  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ (99.995%),  $\text{MgO}$ (99%),  $\text{FeO}$ (99.5%),  $\text{CoO}$ (99.5%),  $\text{NiO}$ (99.995%)를 출발원료로 사용하여  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM),  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ (LSGMF),  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ (LSGMC),  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ (LSGMN)의 고체 전해질을 전형적인 세라믹 고상반응법으로 제조하였다. 이때 치환량  $x$ 는 각각 0.05, 0.1, 0.15이었다. 그림 1은 고체이온전도체 제반 제조 공정을 도식화한 것이다.

원료를 표 1과 같이 소정의 조성에 따라 칭량한 후 알루미늄과 함께 48시간 동안 건식 혼합하였다. 이 때,  $\text{La}_2\text{O}_3$  원료는 흡착된  $\text{CO}_2$ 와 수분을 제거하기 위하여  $1000^\circ\text{C}$ 에서 3시간 동안 건조한 다음에 사용하였다. 혼합한 분말을  $1000^\circ\text{C}$ 에서 4시간 동안 하소(calcination)하여 각각의 혼합물을 합성하였다. 하소된 재료를 유발로 분쇄한 후 PVA 바인더와 함께 혼합하고 dry oven에서 건조시켰다. 건조된 분말을 10 mm의 지름과 약 2 mm의 두께로 일축가압 성형하여 펠렛(pellet) 모양의 성형체를 만든 다음 40,000 psi의 압력으로 CIP(Cold Isostatic Pressing)를 사용하여 등압성형하였다. 이렇게 얻은 성형체는 고온전기로를 사용하여  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로  $1500^\circ\text{C}$ 에서 4시간 동안 소결하였다.

Archimedes법으로 측정된 LSGM의 소결밀도(bulk density)는 이론밀도( $6.616 \text{ g}/\text{cm}^3$ )[10]의 약

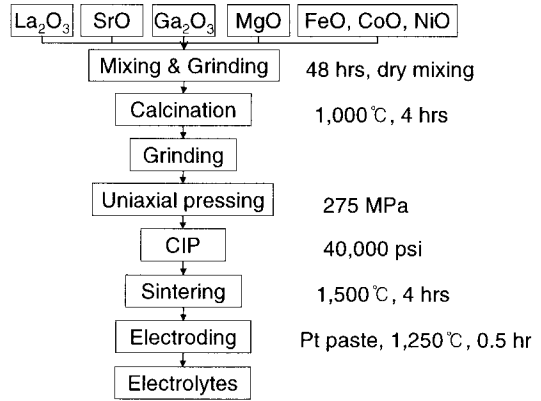


그림 1. 고체 전해질의 제조 공정도.

Fig. 1. Schematic diagram for the fabrication process of the solid electrolytes.

표 1. 시편의 조성과 상대밀도.

Table 1. Composition and relative density of the samples.

Sample	Composition	Relative density
LSGM	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	94%
LSGMF5	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	99%
LSGMF10	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.1}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	97%
LSGMF15	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.05}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$	94%
LSGMC5	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	95%
LSGMC10	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	99%
LSGMC15	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.05}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$	99%
LSGMN5	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	99%
LSGMN10	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	98%
LSGMN15	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$	99%

94%이었다. 이밖에 Mg 자리에 전이금속을 부분적으로 치환한 시편의 상대밀도는 약 94%~99%이었다(표 1 참조).

### 2.2 기본 물성 측정

소결된 시편의 합성 정도와 결정상을 알아보기 위해 X-선 회절 분석을 실행하였다. 분말 X-선 회절 분석은 X-ray Diffractometer(Rigaku, DMAX-III A)로 Cu K $\alpha$ 선( $\lambda_1 = 1.541 \text{ \AA}$ ) 타겟과 Ni 필터를 사용하여  $2\theta$  값이  $20^\circ$ 와  $90^\circ$ 사이에서 조사하였다.

소결된 시편의 미세구조 관찰은 Field Emission Scanning Electron Microscopy(FESEM, Hitachi,

S-4300)와 Energy Dispersive Spectroscopy(EDS, Jeol, JSM-5800)를 사용하여 관찰하였다. 이 때 시편은 다이아몬드 페이스트로 0.1  $\mu\text{m}$ 까지 연마한 후 1200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분 동안 thermal etching하여 준비하였다.

### 2.3 전기적 특성 측정

고온 전기적 특성측정을 위하여 양면을 평행이 되도록 연마한 후 두께와 지름을 측정하였다. 실크 스크린 프린팅법으로 Pt paste를 입힌 후 1250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분 동안 열처리하여 전극을 부착하였다. 이온 전도체의 전기적 특성 측정은 Computer-Interfaced Impedance Grain-Phase Analyzer (Solatron, Model 1260A)를 사용하여 0.01 Hz~10 MHz의 주파수 범위로 400 $^{\circ}\text{C}$ ~1000 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위에서 100 $^{\circ}\text{C}$  간격으로 승온시키면서 측정하였다. 임피던스는 각 측정온도에서 충분히 유지시켜 평형상태에 도달한 다음에 측정하였으며, 각 측정온도에서 Pt 리드선의 저항은 단락(short circuit) 상태에서 측정하여 보정하였다. 수집된 데이터는 ZView 프로그램 (Scribner Associates, Version 2.80, Solatron)을 이용하여 분석하였다.

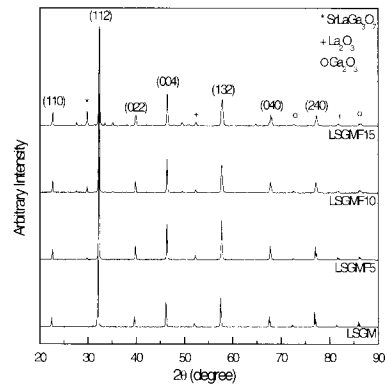
## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 기본 물성 분석

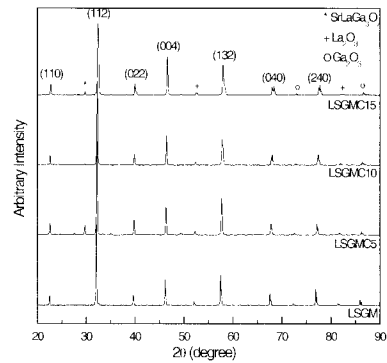
실험방법에서와 같이 제조한 고체 전해질에 대하여 분말 X-선 회절 분석을 수행하였다. 그림 2의 (a)~(c)에서 보듯이, LSGM의 주 피크는 사방정계의  $\text{LaGaO}_3$  상으로 JCPDS #24-1102와 일치하였으며, 모든 시편에서  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ 의 상에 해당하는 매우 작은 피크들이 발견되었다. Mg 자리에 각각 Fe, Co와 Ni를 치환하였을 때, 치환량이 증가함에 따라 2차상으로  $\text{SrLaGa}_5\text{O}_7$ 의 피크가 나타났다.

그림 3은 대표적으로 순수한 LSGM과 Mg 자리에 Ni를 치환한 LSGMN의 FESEM을 이용한 표면 미세구조 사진이다. 소결된 시편의 미세구조는 기공이 없는 치밀한 구조를 가지고 있었다. Fe과 Co를 치환한 미세구조 사진에서도 이와 비슷한 결과를 나타냈는데 Fe, Co와 Ni를 치환한 경우, 입계에 X-선 분석결과 나타난 2차상이 존재하였으며 Fe, Co와 Ni의 치환량이 증가함에 따라 2차상이 많아지는 것을 알 수 있었다.

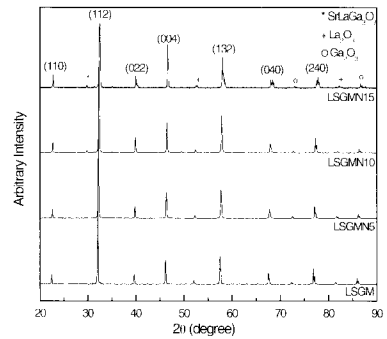
전이금속의 치환량이 늘어날수록 입자의 크기는 작아지고 입계의 석출물의 양이 많아지는데 입계



(a)



(b)



(c)

그림 2. (a)  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , (b)  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_x\text{O}_3$ , (c)  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.15$ )의 X-선 회절도.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of (a)  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Fe}_x\text{O}_3$ , (b)  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Co}_x\text{O}_3$ , and (c)  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_x\text{O}_3$  ( $x=0.05, 0.1, 0.15$ ).

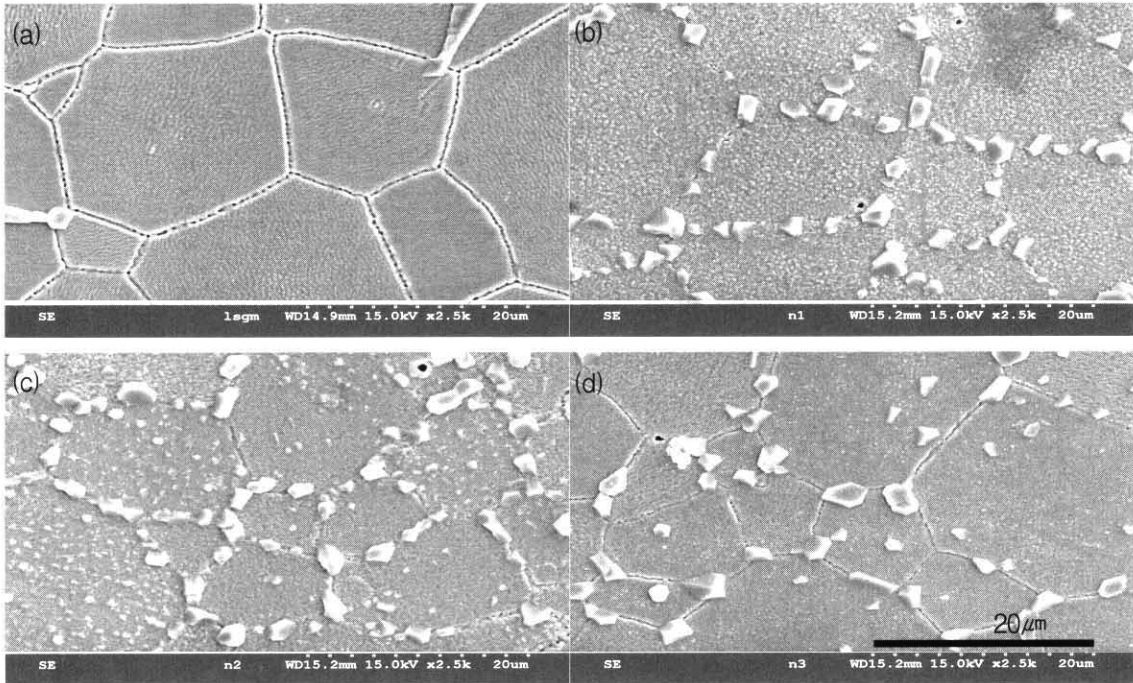


그림 3. (a) LSGM, (b) LSGMN5, (c) LSGMN10, (d) LSGMN15의 미세구조 사진.

Fig. 3. Scanning electron micrographs of (a) LSGM, (b) LSGMN5, (c) LSGMN10, and (d) LSGMN15.

에 석출된 용질원자는 입계가 이동할 때에 낮은 자유에너지를 갖는 부위인 입계에서 떨어지지 않으려고 한다. 즉, 입계이동에 따라 확산되어 같이 움직이려하며 이때 용질원자의 이동은 결국 입계 이동 즉 입자성장을 억제하는 힘으로 작용하게 된다. 실제로 입계이동도에 크게 영향을 미치는 변수는 용매/용질 원자의 크기차이와 원자의 차이이다. 용질원자의 입계편석은 에너지적으로 용질원자가 입계에 있는 것이 입내에 있는 것보다 자유에너지가 낮기 때문에 일어난다[11]. 본 실험에서는 LSGM의 Mg 자리에 전이금속을 치환하였다. Mg에 다른 원자크기의 전이금속인 Fe, Co, Ni이 치환되어 입계이동도에 영향을 미친 것으로 전이금속이 입자성장억제에 영향을 미친 것으로 사료된다.

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{GaO}_3$ 의 Sr 고용도는 10 mol.%이지만 Ga 자리에 20 mol.%의 Mg를 치환하면 Sr의 고용도가 20 mol.%로 향상된다[12,13]. 본 실험에서는 Mg 자리에 전이금속 치환량이 증가될수록 Mg의 양은 감소하게 된다. 따라서 Sr 고용도는 감소하게

되고  $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ 와  $\text{La}_7\text{Ga}_2\text{O}_9$ 의 2차상이 늘어나게 된다. 이러한 이유로 전이금속의 치환량 증가가 2차상의 증가를 유발하는 것으로 사료된다.

LSGM의 EDS 분석 결과, 그림 3에서 입계 부근의 2차상이 La, Sr, Ga, O의 성분을 가지고 있는 것으로 나타났는데, LSGM 고체전해질에서  $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ 과  $\text{La}_7\text{Ga}_2\text{O}_9$ 상이 석출된다는 보고가 있다[14]. 본 실험에서도  $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ 의 피크가 X선 회절 분석에 나타났고 EDS 분석으로 이러한 2차상을 확인 할 수 있었다.

### 3.2 전기적 특성

고체전해질의 전기적 특성으로 400℃~1000℃의 온도범위에서 교류 임피던스를 측정하였다. 복소 임피던스 스펙트럼은 치환물질에 따라 비슷한 패턴을 보였으나 치환량에 따라서 차이가 있었다. 그림 4, 5는 복소 임피던스 스펙트럼 그래프이다. 그래프에서 실선으로 나타난 반원과 수직들은 Solatron ZView 프로그램으로 fitting한 것이다. 일반적으로 임피던스는 고주파 영역과 저주파 영역으로 나눌 수 있는데, 고주파 영역의 반원은 입자

의 임피던스에 해당하는 영역이고, 저주파 영역의 반원은 입계의 영역이다.

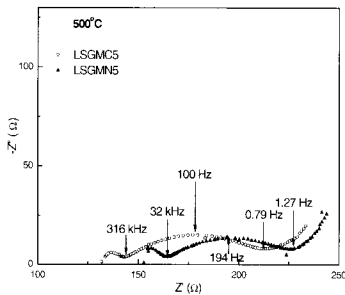


그림 4. 공기 중 500°C에서 측정된 LSGMC5와 LSGMF5의 복소 임피던스 스펙트럼.

Fig. 4. Complex impedance spectra of LSGMC5 and LSGMF5 measured at 500°C in air atmosphere.

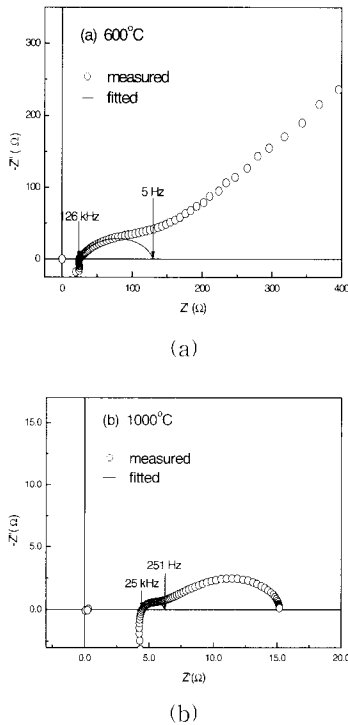


그림 5. 공기 중 (a) 600°C, (b) 1000°C에서 측정된 LSGM의 복소 임피던스 스펙트럼.

Fig. 5. Complex impedance spectrum of LSGM measured at (a) 600°C and (b) 1000°C in air atmosphere.

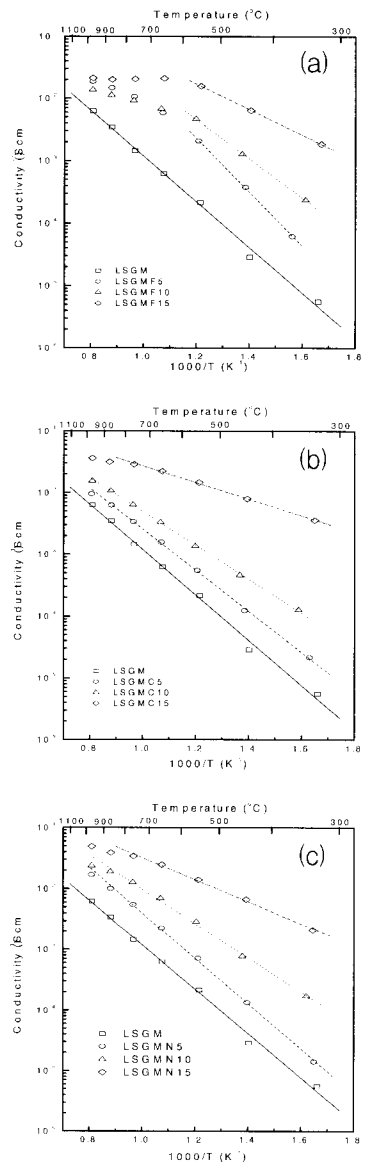


그림 6. 공기 중 온도에 따른 (a)  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ , (b)  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ , (c)  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.15$ )의 전기전도도에 대한 Arrhenius plot.

Fig. 6. Arrhenius plots of the electrical conductivity of (a)  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ , (b)  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$ , and (c)  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0, 0.05, 0.1, 0.15$ ) as a function of temperature in air atmosphere.

표 2.  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2-x}\text{M}_x\text{O}_{3-8}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, x = 0, 0.05, 0.1, 0.15$ )의 각 온도에 대한 전기전도도와 활성화 에너지.

Table 2. Electrical conductivity and activation energy at various temperatures of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2-x}\text{M}_x\text{O}_{3-8}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  and  $x = 0.05, 0.1, 0.15$ ).

Temp.	Electrical Conductivity ( $\text{Scm}^{-1}$ )									
	LSGM	LSGMF5	LSGMF10	LSGMF15	LSGMC5	LSGMC10	LSGMC15	LSGMN5	LSGMN10	LSGMN15
400°C	$5.6 \times 10^{-6}$	$6.2 \times 10^{-5}$	$2.4 \times 10^{-4}$	$1.9 \times 10^{-3}$	$2.2 \times 10^{-5}$	$1.3 \times 10^{-4}$	$3.6 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-4}$	$2.1 \times 10^{-3}$
500°C	$2.9 \times 10^{-5}$	$3.8 \times 10^{-4}$	$1.3 \times 10^{-3}$	$6.4 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-4}$	$4.6 \times 10^{-4}$	$8.0 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-4}$	$7.8 \times 10^{-4}$	$6.7 \times 10^{-3}$
600°C	$2.1 \times 10^{-4}$	$2.1 \times 10^{-3}$	$4.7 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-2}$	$5.5 \times 10^{-4}$	$1.4 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^2$	$7.1 \times 10^{-4}$	$2.9 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^2$
700°C	$6.3 \times 10^{-4}$	$5.8 \times 10^{-3}$	$6.8 \times 10^{-3}$	$2.1 \times 10^{-2}$	$1.6 \times 10^{-3}$	$3.3 \times 10^{-3}$	$2.2 \times 10^{-2}$	$2.3 \times 10^{-3}$	$7.0 \times 10^{-3}$	$2.5 \times 10^{-2}$
800°C	$1.5 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^2$	$9.2 \times 10^{-3}$	$2.1 \times 10^{-2}$	$3.4 \times 10^{-3}$	$6.4 \times 10^{-3}$	$2.9 \times 10^2$	$5.5 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-2}$	$3.4 \times 10^2$
900°C	$3.5 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^2$	$1.1 \times 10^{-2}$	$2.0 \times 10^{-2}$	$6.2 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-2}$	$3.1 \times 10^2$	$1.0 \times 10^{-2}$	$1.9 \times 10^{-2}$	$3.9 \times 10^{-2}$
1000°C	$6.3 \times 10^{-3}$	$1.9 \times 10^2$	$1.4 \times 10^{-2}$	$2.1 \times 10^{-2}$	$9.4 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-2}$	$3.6 \times 10^2$	$1.7 \times 10^{-2}$	$2.4 \times 10^{-2}$	$4.9 \times 10^{-2}$
Activation energy (eV)	0.73	0.86	0.62	0.41	0.66	0.54	0.27	0.74	0.56	0.36

그림 4는 LSGMC5와 LSGMF5의 500°C에서의 복소 임피던스 스펙트럼 그래프이다. 500°C에서 LSGMC5와 LSGMF5의 입자의 저항은 각각 144.4 Ω과 164.0 Ω이었고 입계의 저항은 각각 68.2 Ω과 59.2 Ω이었다. 입자 저항이 입계 저항보다 높았는데 이는 시편의 높은 소결밀도(이론밀도의 95%와 99%) 때문이라고 사료된다. Brailsford와 Hohke의 보고[15]에 따르면, 복소 임피던스 스펙트럼에서 입계를 나타내는 반원은 그 형태는 유지하면서 기공율이 증가에 따라 확장된다고 하였다.

그림 5는 LSGM의 600°C와 1000°C에서의 복소 임피던스 스펙트럼 그래프이다. 그래프에서 고주파 영역에서의 입자 반원은 보이지 않는데, 이는 고온에서 연결선의 인덕턴스 영향으로 20 kHz 이상의 고주파 영역에서는 허수축이 양의 값을 갖고, 입자의 유전이완시간(dielectric relaxation time)이 너무 작아( $< 10^{-8}$  sec) 본 실험에서 사용한 임피던스 측정기로는 측정하기 어렵기 때문이다. 이 경우 실수축에서 고주파 영역의 절편이 입자 저항에 해당한다. 입계의 저주파 영역에서 보다 낮은 주파수 영역에서 반원이 나타나는데 이는 시편의 양면에 실크 스크린 프린팅에 의해 부착된 전극의 저항에 해당한다. 그림 5의 (b)를 보면 입자의 저항은 4.47 Ω인데 비해 입계의 저항은 2.20 Ω 정도로 입계의

저항이 입자의 저항보다 작다. Flint와 Slade에 의하면[16], 이는 높은 온도에서 입계에 의한 임피던스는 다른 영역(입자의 임피던스와 전극과 전해질 사이의 계면에서의 임피던스)에서의 영향이 우세하므로 분석하기 어렵기 때문이라고 하였다.

각 조성별 온도에 따른 전기전도도와 이에 대한 활성화 에너지를 표 2에 나타내었다. 순수한 LSGM의 활성화 에너지는 0.73 eV로 나타났으며 전이금속을 치환한 양이 증가할수록 활성화 에너지가 작아졌다. 또한 같은 양의 전이금속을 치환하였을 때  $\text{Co} < \text{Ni} < \text{Fe}$  순으로 활성화 에너지가 작았다.

그림 6은 임피던스 측정결과를 ZView 프로그램을 이용하여 분석한 데이터로부터 얻은 LSGM과 Fe, Co와 Ni를 치환한 LSGM의 전기전도도에 대한 Arrhenius plot이다. LSGM에 Fe를 치환한 조성에서 전기전도도는 순수한 LSGM보다 높은 값을 보여준다. Ni의 치환량이 증가함에 따라 더 높은 전기전도도를 가졌다. Co와 Ni를 치환한 경우에도 순수한 LSGM보다 높은 전기전도도를 나타냈으며 치환량이 증가 될수록 전기전도도가 증가하였다. 이것으로 보아 치환된 전이금속이 전기전도도에 영향을 미치는 것으로 사료된다. LSGMF10, LSGMF15와 LSGMC15의 시편의 경우, 700°C

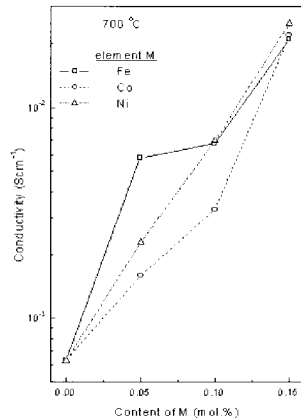


그림 7. 공기 중 700°C에서  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ )의 치환량에 따른 전기전도도.

Fig. 7. Electrical conductivities as a function of the dopant ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) content of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  at 700°C in air atmosphere.

이상에서 급속거동으로 인하여 전기전도도의 증가가 둔해졌다[17].

LSGMF15, LSGMC15와 LSGMN15의 전기전도도를 비교하였을 때, 700°C이하의 저온 영역에서는 전기전도도의 차이가 크지 않았으나 800°C이상의 고온 영역에서는  $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe}$  순으로 전기전도도의 차이를 보였다. 이러한 현상은 LSGMF와 LSGMC의 치환제의 고온에서 급속거동과 LSGMN의 고온에서 산소침투율의 증가로 인해 나타난다[9]. 800°C일 때 전기전도도는 각각 LSGMN15가  $0.034 \text{ Scm}^{-1}$ , LSGMC15가  $0.029 \text{ Scm}^{-1}$ , LSGMF15가  $0.021 \text{ Scm}^{-1}$ 이었다. 700°C이하의 전기전도도도 순수한 LSGM이 800°C에서의 전기전도도(LSGM의  $0.0015 \text{ Scm}^{-1}$ ) 보다 높은 전기전도도를 가지고 있었다. 그림 7은 700°C에서 Fe, Co와 Ni의 각 치환량에 따른 전기전도도를 보여준다. 전이금속의 치환량 증가에 따라 전기전도도가 증가함을 보여주고 있다.

#### 4. 결론

$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM)에 Fe, Co와 Ni을 첨가하여 Mg 자리를 부분적으로 치환시켜 전형적인 고상반응법으로 이론밀도의 94%이상의 치밀한

고체 전해질을 제조하였다. X-선 회절 분석 결과, 사방정계의  $\text{LaGaO}_3$ 상이 합성되었으며, 치환량이 증가함에 따라  $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ 의 2차상이 나타났다. FESEM을 이용한 미세구조 관찰 결과, 순수한 LSGM 보다 전이금속 치환 시 입자의 크기는 감소하였으며, 입계에 2차상이 존재하였다. 모든 조성에서 치환제의 양이 증가할수록 높은 전기전도도를 나타내었으며,  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.05}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$  전해질이 800°C에서  $0.034 \text{ Scm}^{-1}$ 로 가장 높은 전기전도도 값을 나타내었다.

#### 감사의 글

본 연구는 2004년도 서울시립대학교 학술연구조성비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고 문헌

- [1] 유광수, “박막 SOFC의 연구 개발 현황”, 세라미스트, 3권, 5호, p. 29, 2000.
- [2] K. H. Lee, S. Kim, H. J. Lee, and H. L. Lee, “Phase formation and protonic conduction of  $\text{La}(\text{Ba})\text{ScO}_3$  perovskites”, J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 38, No. 4, p. 993, 2001.
- [3] H. L. Kim, S. Kim, and H. L. Lee, “Phase formation and proton conduction of  $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{In}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M}=\text{Ga}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ ) System”, J. Kor. Ceram. Soc., Vol. 39, No. 6, p. 610, 2002.
- [4] T. Ishihara, M. Honda, T. Shibayaki, H. Minami, H. Nishiguchi, and Y. Takita, “Intermediate temperature solid oxide fuel cells using a new  $\text{LaGaO}_3$  based oxide ion conductor”, J. Electrochem. Soc., Vol. 145, No. 9, p. 3177, 1998.
- [5] S. A. Kramer and H. L. Tuller, “A novel titanate-based oxygen ion conductor:  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ”, Solid State Ionics, Vol. 82, p. 15, 1995.
- [6] P. Lacorre, F. Goutenoire, O. Bohnke, R. Retoux, and Y. Laligant, “Designing fast oxide-ion conductors based on  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ”, Nature, Vol. 404, p. 856, 2000.
- [7] S. H. Park and K. S. Yoo, “Electrical characterization of  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ -based elec-

- trolytes at high temperature”, J. Kor. Electrical and Electronic Mater. Eng., Vol. 17, No. 2, p. 236, 2004.
- [8] T. Ishihara, “Intermediate temperature solid oxide fuel cells using LaGaO<sub>3</sub> based perovskite oxide”, Proc. 9th Asian Conf. on Solid State Ionics, p. 47, 2004.
- [9] T. Ishihara, T. Akbay, H. Furutani, and Y. Takita, “Improved oxide ion conductivity of Co doped La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> perovskite type oxide”, Solid State Ionics, Vol. 113-115, p. 585, 1998.
- [10] J. Y. Yi and G. M. Choi, “Phase characterization and electrical conductivity of LaSr(GaMg)<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> system”, Solid State Ionics, Vol. 148, p. 557, 2002.
- [11] 강석중, “소결 : 치밀화, 입자성장과 미세조직”, 과학문화사, p. 87, 1997.
- [12] P. Majewski, M. Rozumek, and F. Aldinger, “Phase diagram studies in the systems La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrO-MgO-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 1350-1400°C in air with emphasis on Sr and Mg substituted LaGaO<sub>3</sub>”, J. Alloys Compounds, Vol. 329, p. 253, 2001.
- [13] T. Ishihara, “Electrolyte”, in High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications, edited by S. C. Singhal and K. Kendall, Elsevier Advanced Technology, Oxford, p. 83, 2003.
- [14] V. P. Gorelov, D. I. Bronin, J. V. Sokolova, H. Nafe, and F. Aldinger, “The effect of doping and processing conditions on properties of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Ga<sub>1-y</sub>Mg<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub>”, J. Euro. Ceram. Soc., Vol. 21, p. 2311, 2001.
- [15] A. D. Barilford and K. K. Hohnke, “The electrical characterization of ceramic oxides”, Solid State Ionics, Vol. 11, p. 133, 1983.
- [16] S. D. Flint and R. C. T. Slade, “Comparison of calcium doped barium cerate solid electrolytes prepared by different routes”, Solid State Ionics, Vol. 77, p. 215, 1995.
- [17] T. Ishihara, T. Yamada, H. Arikawa, H. Nishiguchi, and Y. Takita, “Mixed electronic-oxide ionic conductivity and oxygen permeating property of Fe-, Co-, or Ni-doped LaGaO<sub>3</sub> perovskite oxide”, Solid Oxide Ionics, Vol. 135, p. 631, 2000.