

Gd-doped CeO₂ 와 Sr-doped LaMnO₃ 분말의 합성 및 그 계면에서의 상 안정성 연구

정승훈 · 김남진 · 이덕열

고려대학교 재료공학과

(1997년 4월 8일 접수)

A Study on the Synthesis of Gd-doped CeO₂ and Sr-doped LaMnO₃ Powders and Phase Stability in Their Interface

Seunghun Jung, Namjin Kim and Dokyol Lee

Department of Materials Science & Engineering, Korea University

(Received April 8, 1997)

요 약

Gd-doped CeO₂(CGO)를 전해질로 사용하는 고체산화물 연료전지에서 Sr-doped LaMnO₃(LSM)을 양극재료로 사용할 수 있는지의 여부를 알아보기 위하여 두 재료 계면에서의 상안정성에 대하여 조사하였다. 이를 위하여 CGO분말의 조성은 Ce_{0.82}Gd_{0.18}O_{1.91}, LSM분말의 조성은 La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃(LSM10), La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃(LSM50)의 두 가지로 하여 각각 Pechini법으로 합성하였으며 CGO분말과 각 조성의 LSM분말을 혼합하여 1300°C에서 3일간 열처리한 후 반응여부를 XRD로 확인하였고 CGO/LSM 계면에서 각 성분원소의 조성변화를 알아보기 위해 STEM/EDX 분석을 실시하였다. CGO의 경우에는 고분자 전구체를 450°C에서 하소하였을 때 FCC 구조의 미세한(<10 nm) 분말로 얻어졌다. LSM의 경우에는 700°C의 온도에서 하소하였을 때 LSM10은 단사정으로, LSM50는 입방정으로 형성되었으며 입도는 CGO보다 컸으며 대략 50~100 nm로 관찰되었다. 혼합분말에 대한 XRD 패턴에서 2차 상의 형성은 관찰되지 않았으며 EDX 분석결과로부터는 계면을 통한 상호확산이 일어났음을 알 수 있었으나 확산 깊이는 약 100 nm로 크지 않았다.

ABSTRACT

The phase stability in the interface of Sr-doped LaMnO₃(LSM)/Gd-doped CeO₂(CGO) was examined in this study in order to check the feasibility of using LSM as the cathode material in a low-temperature SOFC(solid oxide fuel cell) using CGO as the electrolyte. For the purpose, CGO powders of Ce_{0.82}Gd_{0.18}O_{1.91} and two LSM powders having different compositions, La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃(LSM10) and La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃(LSM50), were synthesized using Pechini method. Then, specimens having the LSM/CGO interface were prepared, heat-treated at 1300°C for up to 3 days, and analyzed by XRD and STEM/EDX. Face-centered cubic CGO powders of less than 10 nm size were obtained by calcination of polymeric precursor formed in the process at 450°C. Higher calcination temperature of 700°C was necessary for monoclinic LSM10 and cubic LSM50 powders. LSM powders were coarser than CGO and observed to be in the range of 50~100 nm. No trace of LSM-CGO interaction product was found in the XRD pattern. Also it was known from the concentration profile in the vicinity of the interface that interdiffusion was occurred over only a small penetration depth of ~100 nm order.

Key words : Gd-doped ceria, Sr-doped LaMnO₃, Pechini method, Phase stability

1. 서 론

산소이온이 고체산화물 전해질을 통해 양극에서 음극으로 이동함으로써 작동되는 SOFC(solid oxide fuel

cell)에서는 충분한 이온전도도를 얻기 위해 고온이 요구된다. 예를 들어 YSZ(yttria-stabilized zirconia)를 전해질로 사용하는 SOFC는 보통 1000°C에서 작동된다. 따라서 연료가스의 개질이나 비싼 촉매의 사용이 필요

치 않은 장점이 있지만 전지를 구성하는 재료들의 선정에 있어서 많은 어려움을 야기시키게 된다. 이를 극복하기 위해 낮은 온도(600~800°C)에서도 높은 이온전도도를 갖는 전해질을 찾게 되었으며 그 중에서 대표적인 것이 란타넘계열의 원소를 도핑시킨 ceria이다. Gd를 도핑시킨 ceria의 경우 750°C에서의 전도도가 1000°C에서의 CSZ(calcia-stabilized zirconia)에 상응하는 것으로 보고된 바 있다.¹⁾

한편 SOFC의 양극(cathode) 재료가 갖추어야 할 물성에는 여러 가지가 있으나 일정한 전류밀도하에서 높은 작동전압을 얻기 위해서는 저항과 과전압(overpotential)이 작아야 한다. 특히 전극반응에서의 과전압 현상은 크게 활성화 과전압(activation overpotential)과 확산 과전압(diffusion overpotential)으로 구분할 수 있는데 확산 과전압의 경우 전극을 다공성으로 제조함으로써 줄일 수 있으나 활성화 과전압을 줄이기 위해서는 우수한 촉매를 사용해야 한다. 현재 가장 널리 연구되는 양극 재료로는 perovskite계 RBO₃ 산화물을 들 수 있는데 그 중에서도 LaMnO₃, LaCoO₃ 등은 우수한 촉매 성질을 가지는 것으로 알려져 있다. 실제로는 전기전도도를 향상시키기 위하여 R-site에 Sr, Ca 등의 2가 원소를 치환시킨 doped LaMnO₃나 doped LaCoO₃가 양극 재료로 쓰인다. 그러나 2가 원소를 치환시키면 촉매성질도 변하게 되는데 LaCoO₃의 경우 그 성질이 저하되는 반면에 LaMnO₃의 경우에는 오히려 강화된다고 한다.²⁾

SOFC에서는 전압손실의 상당 부분이 양극쪽에서 발생한다. 이를 줄이기 위해서는 산소이온의 환원반응에 대한 우수한 촉매성질 뿐만 아니라 양극/전해질 계면에서의 상안정성이 요구된다. 이와 같은 계면반응으로 형성된 층은 저항을 증가시켜 전압손실의 요인을 제공할 뿐만 아니라 전기화학적 성질에도 영향을 미치기 때문에 장시간 조업시 효율을 크게 감소시킨다. 본 연구에서는 저온형 SOFC에서 전해질로 사용하는 Gd-doped ceria와 양극 재료로 사용하는 Sr-doped LaMnO₃를 합성하고 이들 계면에서의 상안정성에 관하여 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 분말의 합성

YSZ를 전해질로 사용하는 SOFC에서는 Sr-doped LaMnO₃ 중 YSZ와 가장 근사한 열팽창계수를 가지는 La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃ 조성을 주로 양극재료로서 사용하는데 Sr의 양이 많아지면 열팽창계수가 증가하는 것으로 알려져 있다.³⁾ Gd-doped ceria는 YSZ보다는 열팽창계수가 크며 이에 따라 본 연구에서는 La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃(이하 LSM10) 조성과 함께 Sr을 좀더 많이 첨가한 La_{0.5}

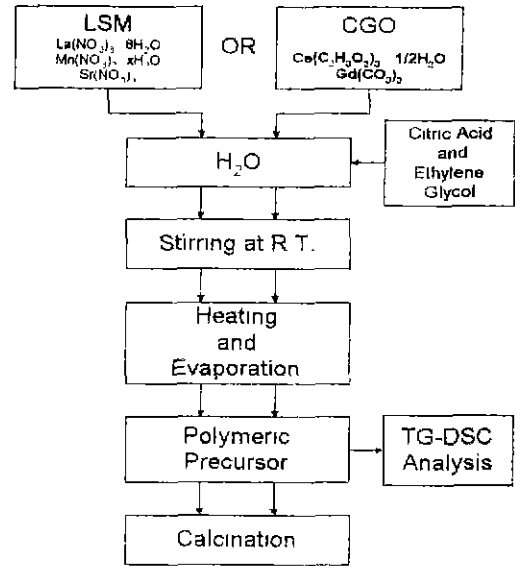


Fig. 1. Experimental procedure for preparation of Sr-doped LaMnO₃ or Gd-doped CeO₂ powders using Pechini method.

Sr_{0.5}MnO₃(이하 LSM50) 조성도 실험대상으로 선택하였다. 이들 분말은 Pechini법^{3,4)}으로 합성하였는데 출발물질로는 Aldrich사의 La(NO₃)₃ · 6H₂O(99.999%), Sr(NO₃)₂(99.995%) 및 Mn(NO₃)₂ · xH₂O(x=4~6, 99.99%)를 사용하였다. Mn화합물의 경우 결합수가 4개와 6개짜리가 혼재되어 있기 때문에 위의 분자식에서 x는 4에서 6사이의 값을 갖게 된다. 따라서 일정량을 공기 중에서 연소시킨 후 얻어지는 산화물의 양으로부터 x값을 결정할 후에 사용하였다. 전해질로 사용할 Ce_{0.92}Gd_{0.08}O_{1.91}(이하 CGO) 조성의 Gd-doped ceria 분말도 역시 Pechini법으로 합성하였으며 이때는 출발물질로 Ce(C₂H₃O₂)₃ · 1/2H₂O(제일희트류사, 99.9%)와 Gd(CO₃)₂(신월화학사, 99.99%)를 사용하였다.

LSM의 합성과정은 Fig. 1의 흐름도와 같다. 먼저 각각의 출발물질을 조성에 맞게 정량하여 용매인 증류수에 넣고 여기에 시트르산(citric acid)과 에틸렌 글리콜(ethylene glycol)을 각각 킬레이팅제(chelating agent)와 반응촉진제로서 첨가하였다. 시트르산과 각 금속이온의 몰비는 2:1(시트르산 단량체 2개당 금속이온 1개), 그리고 시트르산과 에틸렌 글리콜의 몰비는 1:1이 되도록 하였다. 이것을 상온에서 교반하여 완전히 용해시킨 후 촉합반응이 일어날 때(약 80°C)까지 시간당 10~20°C의 속도로 가열시켰으며 반응이 종결되면 진공 오븐에서 130°C로 유지시켜 잔류 용매를 완전히 증발시켰다. 그 결과 형성된 고분자 전구체(polymeric pre-

cursor)를 mortar에서 파쇄한 후 공기 중에서 700°C의 온도로 1시간 동안 하소함으로써 합성이 완료되었다. CGO도 같은 과정을 거쳐 합성되었으나 LSM과는 달리 130°C 이상의 온도에서 축합반응이 일어나기 때문에 안정된 착체를 형성하기 위해서는 용매의 비등점을 반응 온도보다 높일 필요가 있었다. 따라서 이때에는 에틸렌 글리콜을 증류수와 부피비가 1:1이 될 정도의 과량으로 첨가하였고 시트르산과 각 금속이온의 몰비는 1:1이 되게 하였다. 이 경우 하소는 450°C의 온도로 1시간 동안 실시하였다.

분말합성 과정에서 형성되는 고분자 전구체는 XRD (Rigaku, Geigerflex DMAX-II) 분석을 통해 그 상을 확인하였다. TG-DSC(SETARAM, 92-1750) 분석을 하여 열분해 과정을 알아보고 하소조건도 결정하였다. 하소가 끝난 분말은 그 입도가 너무 작아 입도분석기 (particle size analyser)로 분석하기에는 한계가 있었기 때문에 이들에 대한 TEM(JEOL, 1200EX) 사진을 찍어 분말입자의 형태나 크기를 관찰하였다.

2.2. 격자상수의 측정

LSM의 결정구조에 대한 해석은 이미 여러 연구자들에 의해 수행되었다.^{5,6)} 그러나 그들의 결과는 서로 차이를 보이고 있다. 그 이유는 다른 system의 perovskite계 금속 산화물의 결정구조에 관한 문헌⁷⁾에서 보듯이 2가 원소의 치환량뿐만 아니라 분말의 제조방법, 온도, 분위기 등의 변수들에 의해서도 이상적인 cubic상으로부터 벗어나 결정격자의 찌그러짐이 발생하여 보다 낮은 symmetry를 갖는 구조로 전이가 일어나게 된다. 본 연구는 Pechini법으로 제조한 분말의 경우에 어떤 구조의 perovskite가 형성되는가에 대하여 알아보았으며 가장 상이한 결과를 보이는 Sr이 10mol% 치환된 경우와 50mol% 치환된 경우에 대하여 격자상수를 측정하였다. CuK α radiation를 사용하여 step scan mode로 측정하였으며 step 간격은 0.02°, delay time은 2초로 하였다. 이렇게 얻은 data를 Gaussian 함수를 사용하여 각 peak를 fitting한 후 각도를 측정하였으며 표준시료로서 α -Al₂O₃ (99.999%)를 사용하여 외부표준법으로 peak shift를 보정하였다. 입방정계인 LSM50과 CGO의 경우에는 $\cos^2\theta$ 에 대하여 격자 상수를 외삽하여 계산하였으며 비입방정계인 LSM10의 격자상수는 관측한 $\sin^2\theta$ 에 최소자승법을 적용하는 Cohen법⁸⁾으로 격자 상수를 계산하였다.

2.3. 상안정성 실험

상안정성 실험을 위한 시편의 준비는 전해질과 양극 재료의 계면반응면적을 늘리기 위해 하소가 끝난 LSM과 CGO 분말을 각각 미세화시키는 과정으로부터 시작

하였다. 입자미세화에는 습식밀링을 이용하였는데 플라 스틱 용기에 분말과 함께 분말 무게의 40배에 해당하는 지르코니아 볼 및 에탄올을 넣고 36시간 동안 실시하였다. 밀링이 끝난 LSM10(또는 LSM50)과 CGO 분말은 건조시킨 다음 mortar에서 1:1의 무게비로 혼합하였는데 이때도 에탄올을 사용한 습식법을 택하였으며 혼합 분말은 프레스에서 직경 10 mm의 원반형태로 성형되었다. 이와 같이 준비된 시편은 반응을 가속시키기 위하여 저온형 SOFC의 예상작동온도(600~800°C)나 소결온도(1200°C)보다 높은 1300°C의 온도에서 1, 2 또는 3일로 시간을 달리하여 공기 중에서 열처리한 후 시편을 분쇄한 다음 XRD 실험을 행하여 반응생성물의 형성 여부와 계면반응의 진행상황을 조사하였다.

그러나 XRD 결과에서는 반응이 전혀 일어나지 않은 것으로 나타나 혹시 반응생성물의 양이 너무 적기 때문일 수도 있어 1300°C의 온도로 1일간 열처리한 원반형태의 시편에서 CGO와 LSM의 계면부근을 STEM/EDX(PHILIPS, CM20) 분석함으로써 반응여부를 재차 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에는 LSM50과 CGO에 대한 고분자 전구체의

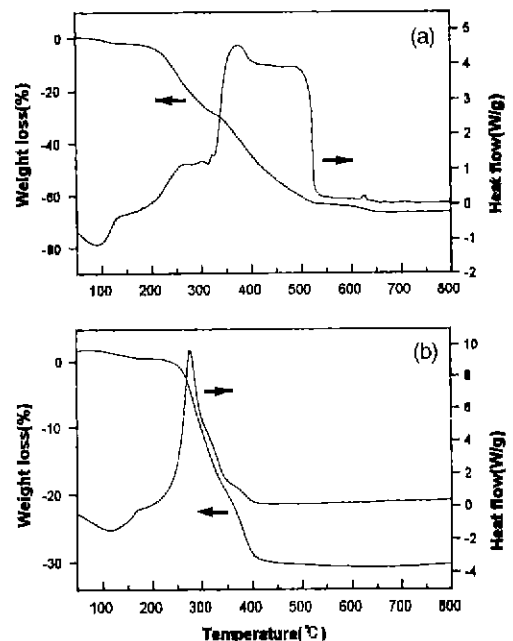


Fig. 2. TG-DSC curves for a) La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ and b) Ce_{0.82}Gd_{0.18}O_{1.91} precursors prepared using Pechini method.

TG-DSC 곡선을 나타내었다. LSM10에 대한 결과는 LSM50의 경우와 거의 유사하기 때문에 생략하였다. TG 곡선에 의하면 LSM의 경우에는 질량감소가 3단계로 진행되었는데 200~300°C에서 나타나는 첫번째 질량감소는 잔류 시트르산의 연소에 의한 것이며 350~500°C에서의 두번째 질량감소는 에틸렌 글리콜과 시트르산의 고분자 고리를 형성하는 다수의 탄소-수소 유기물 골격이 소멸되는 과정으로 판단된다. 세번째 질량감소는 600~650°C에서 나타나는데 금속질산염만을 별도로 열분석한 결과를 근거로 하였을 때 잔존하는 질산기가 소멸하는 것으로 판명되었다. 한편 CGO의 경우에는 질량감소가 400°C 정도에서 종결됨을 볼 수 있다. LSM50과 비교할 때 보다 낮은 온도에서 질량감소가 끝나는 것을 볼 수 있는데 이와 같이 두 가지 재료의 열분석 결과가 서로 다른 이유는 합성에 사용한 출발 물질이 서로 다르며 또한 킬레이트제로 사용한 시트르산의 몰비가 다르기 때문이다. 금속이온에 대한 시트르산의 몰비가 커질수록 하소 온도는 높아지게 된다. Fig. 2의 열분석 결과를 근거로 하여 LSM과 CGO에 대한 하소온도는 각각 700°C와 450°C로 결정하였다.

Fig. 3에는 LSM10에 대한 고분자 전구체와 이를 700°C에서 1시간 하소한 분말의 XRD 패턴을 나타내었으며 Fig. 4에는 LSM50에 대한 결과를 나타내었다. 두 경우 모두 비정질상의 전구체를 하소하면 결정상이 형성되는 것을 알 수 있으며 회절패턴으로 보아 결정구조도 같은 것으로 생각된다. 다만 LSM50의 경우 LSM10보다 peak들이 약간씩 큰 각쪽으로 이동한 것을 볼 수 있는데 Sr²⁺이온이 La³⁺이온보다 크다는 사실을 생각하면 오히려 반대의 현상이 나타나야 한다. 뿐만 아니라

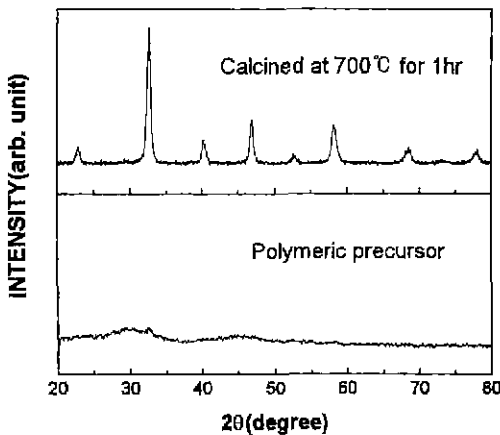


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃ precursor and the one calcined at 700°C for 1 hour.

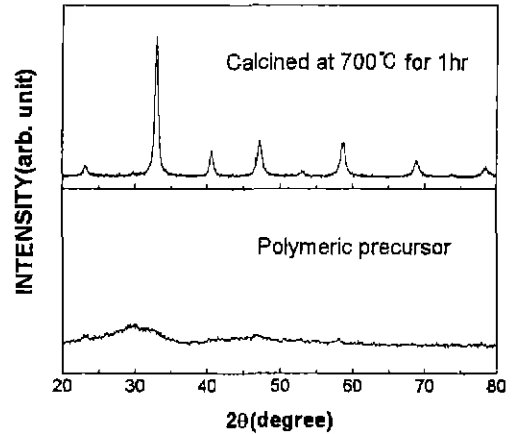


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ precursor and the one calcined at 700°C for 1 hour.

Fig. 3에서 LSM10의 경우를 자세히 관찰하면 ~68°에 있는 peak가 두 개로 갈라진 듯한 징후를 보이고 있다. 이러한 징후는 입자가 성장하여 peak들이 날카로워지면 보다 뚜렷해질 것으로 생각되어 입자성장을 위해 900°C에서 1시간 하소하였으며 그에 대한 XRD 패턴을 LSM50에 대한 결과와 함께 Fig. 5에 나타내었다. 이에 의하면 LSM50의 경우에는 900°C에서 하소하더라도 입자성장에 의해 peak들이 날카로워지는 것외에는 회절패턴의 변화를 보이지 않는 반면에 LSM10의 경우에는 ~68°에 있는 peak뿐만 아니라 40, 53, 58, 78° 부근에 있는 peak들도 두개로 갈라졌음을 볼 수 있다. 따라서 LSM10과 LSM50은 서로 다른 구조를 가지며 후자의

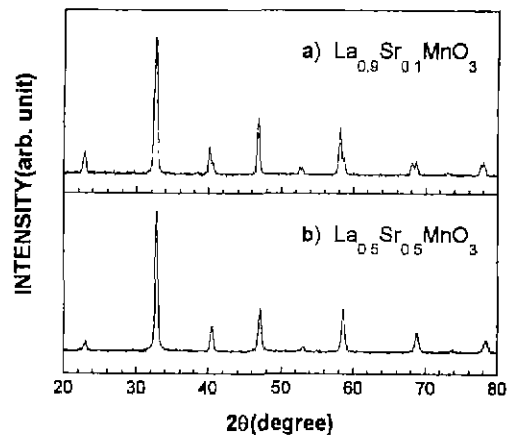


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of a) La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃ and b) La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ precursors calcined at 900°C for 1 hour.

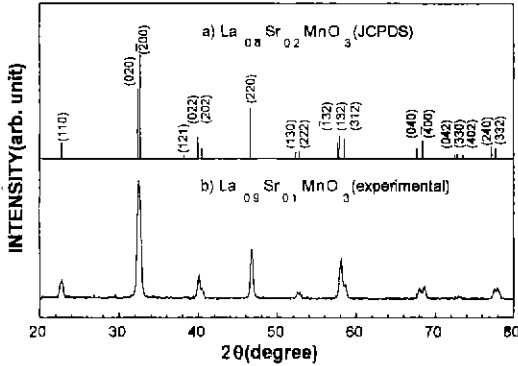


Fig. 6. Comparison of X-ray diffraction patterns; a) the pattern constructed schematically based on the JCPDS card for $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, b) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ precursor calcined at 900°C for 1 hour.

경우에는 $a=3.858\text{\AA}$ 의 cubic 상임을 알 수 있었다.

Fig. 6에는 Fig. 5의 LSM10에 대한 패턴과 JCPDS 카드¹⁰⁾에 근거하여 정성적으로 도식한 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 의 회절패턴을 비교하여 나타내었다. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 는 카드에 의하면 $a=5.4843\text{\AA}$, $b=5.5349\text{\AA}$, $c=7.7916\text{\AA}$, $\beta=90.746^\circ$ 의 격자상수를 가지는 monoclinic 구조인데 Fig. 6에서 보듯이 이 물질에 대한 회절패턴과 LSM10의 그것이 잘 일치하고 있다. 다만 32.5° 부근에 위치한 주 peak가 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 의 경우에는 둘로 갈라져 있는데 LSM10에서는 하나인 것처럼 보이나 이 부분만을 정밀하게 다시 측정한 결과 실제로는 32.42° 와 32.69° 에 위치한 두 개의 peak로 구성되어 있음을 알 수 있었다. 따라서 LSM10은 monoclinic 구조로서 계산에 의하면 $a=5.477\text{\AA}$, $b=5.524\text{\AA}$, $c=7.782\text{\AA}$, $\beta=90.70^\circ$ 의 격자상수를 가지는 것으로 나타났다. 앞서 언급한 다른 연구자들의 결과와 비교해볼 때 고상반응법으로 제조한

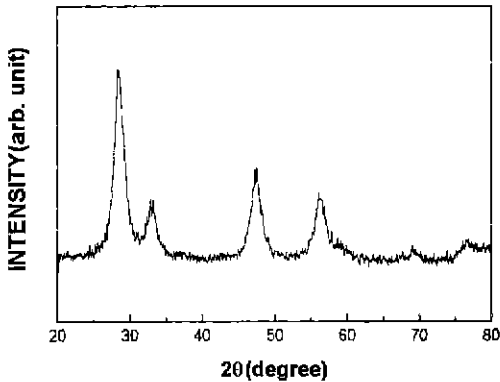


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of $\text{Ce}_{0.82}\text{Gd}_{0.18}\text{O}_{1.91}$ precursor calcined at 450°C for 1 hour.

경우⁸⁾에는 Sr의 조성이 10mol%일 때 orthorhombic으로 나타난다는 보고와는 차이가 있지만 pyroso법으로 제조한 경우⁷⁾와는 잘 일치하고 있다. 또한 LSM10과 LSM50의 구조상의 차이는 다른 연구결과와도 일치하는 것으로 2가 원소인 Sr의 치환량이 증가할수록 Mn^{3+} 이 보다 작은 크기의 Mn^{4+} 로 산화되는 양이 증가하기 때문에 Mn-O 결합길이가 감소하면서 단위포(unit cell)의 찌그러짐도 감소된다고 한다.⁵⁾

Fig. 7에는 450°C 에서 1시간 하소한 CGO 분말의 XRD 패턴을 나타내었는데 peak들의 폭이 넓기는 하지만 전형적인 FCC 구조를 나타내고 있으며 격자상수 a 는 5.423\AA 으로 계산되었다. Peak들의 폭이 넓은 것은 결정립도가 매우 작기 때문으로 Fig. 8의 TEM 사진에

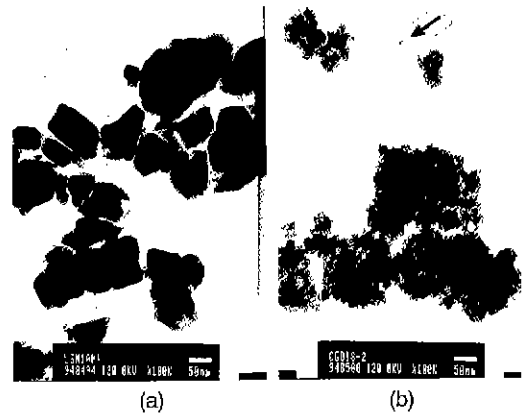


Fig. 8. TEM micrographs for a) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ and b) $\text{Ce}_{0.82}\text{Gd}_{0.18}\text{O}_{1.91}$ powders prepared using Pechini method.

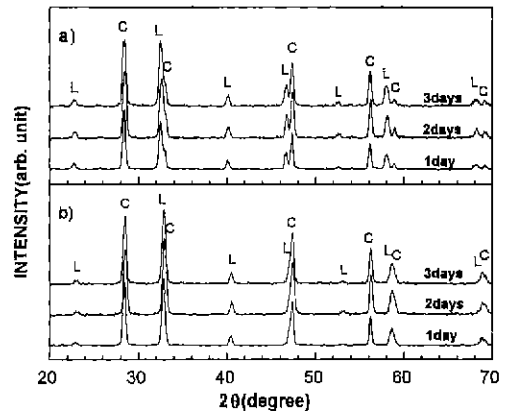


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of a) $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{Ce}_{0.82}\text{Gd}_{0.18}\text{O}_{1.91}$ and b) $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3/\text{Ce}_{0.82}\text{Gd}_{0.18}\text{O}_{1.91}$ mixtures heat-treated at 1300°C for various times.

서 확인할 수 있다. 즉, (a)의 LSM 분말은 50~100 nm 정도의 입도를 가지나 (b)의 CGO 분말은 이보다 훨씬 작은 결정립(회살표로 표시한 경우 10 nm 이하)들이 응집(agglomeration)되어 있는 것으로 보인다.

eCGO/LSM 계면에서의 상안정성 실험을 수행한 결과는 XRD 패턴과 STEM 분석결과로서 제시하고자 한다. Fig. 9에 CGO와 LSM 분말의 혼합체를 1300°C에서 1~3일간 열처리한 시편의 XRD 패턴을 나타내었다.(LSM에 대한 peak는 "L", CGO에 대한 peak를 "C"로 표시하였다.) LSM10이나 LSM50의 경우를 막론하고 열처리에 의해 형성된 것이라 생각되는 2차상의 peak를 발견할 수 없었다. 고온형 SOFC에서는 전해질인 YSZ와 LSM이 1200°C 에서 2시간 열처리하였을 때도 La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃

의 경우에는 La₂Zr₂O₇이, 그리고 La_{0.3}Sr_{0.7}MnO₃의 경우에는 SrZrO₃가 형성되었다는 보고¹³⁾와 비교하면 CGO/LSM 계면은 상당히 안정하다고 할 수 있다.

Fig. 10과 11에는 1300°C에서 1일간 열처리한 CGO/LSM10 혼합체 및 CGO/LSM50 혼합체의 EDX 분석 결과를 STEM 사진과 함께 나타내었다. 성분 분석은 각 혼합체에서 보이는 결정립의 성분을 조사하여 CGO와 LSM을 찾은 후 서로 이웃하고 있는 결정립의 계면에 대하여 실시하였다. STEM 사진에서 보이는 검은 반점은 성분 분석을 행할 때 고에너지의 beam에 의해서 시편이 손상되었기 때문이다. 각 결정립의 평균 크기는 약 0.5 μm로 일반적으로 불 때 열처리한 조건에 비해 상당히 작은 크기임을 알 수 있는데 이는 이웃하고 있는 같

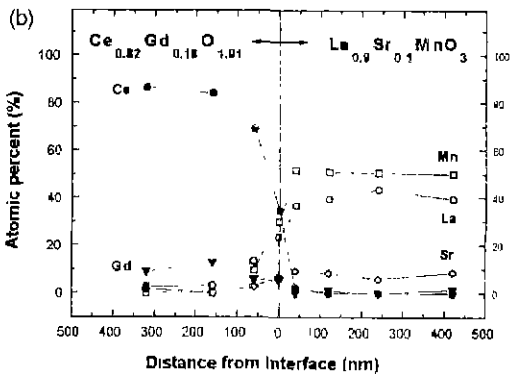
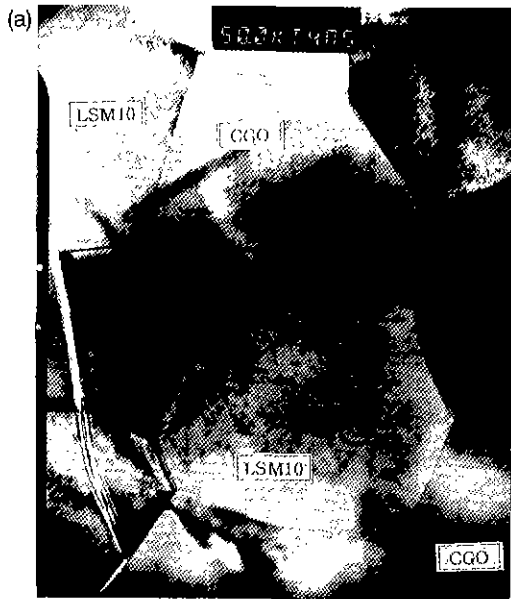


Fig. 10. STEM/EDX analysis of Ce_{0.82}Gd_{0.18}O_{1.91}/La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃; a) STEM image b) concentration profiles for the vicinity of interface.

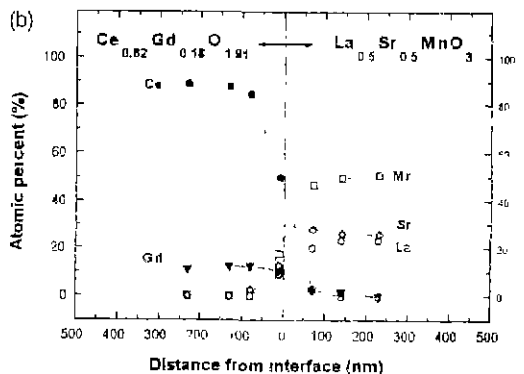
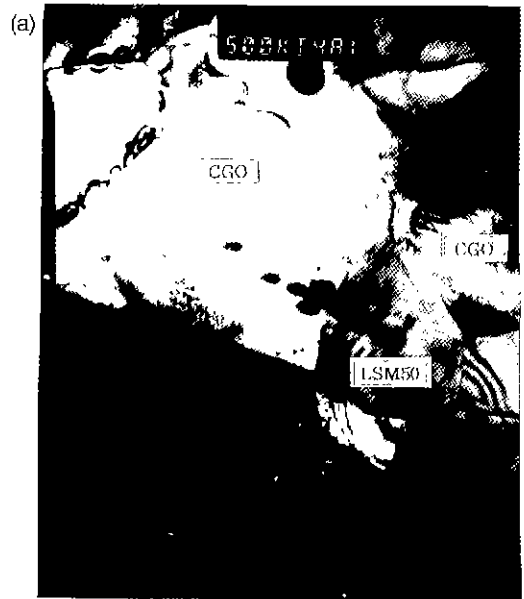


Fig. 11. STEM/EDX analysis of Ce_{0.82}Gd_{0.18}O_{1.91}/La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃; a) STEM image b) concentration profiles for the vicinity of interface.

은 성분의 분말들끼리 하나의 결정립을 형성하였기 때문이다. 만약 CGO와 LSM의 분말들이 서로 반응하여 다른 상을 형성하였다면 XRD패턴 분석에서 2차상의 peak를 발견할 수 있었을 것이다. CGO/LSM10 혼합체와 CGO/LSM50 혼합체에 대한 성분 분석 결과를 통해 경계면에서 약 100 nm 정도의 작은 확산 침투 깊이를 가짐을 알 수 있으며 또한 사진에서 볼 수 있듯이 각 결정립의 경계면에서 2차상을 발견할 수 없었다. 저온형 연료 전지의 경우 작동온도가 600~800°C임을 감안하면 이와 같은 결과는 CGO와 LSM은 상당히 안정한 계면을 형성하는 것을 보여준다. 결론적으로, 각 혼합체의 XRD패턴 결과와 STEM/EDX 분석결과를 통해서 LSM은 상안정성 측면에서 볼 때 YSZ 전해질 연료전지 보다는 CGO 전해질 연료전지에서 안정한 전극재료로서 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

1. LSM($\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$)과 CGO($\text{Ce}_{0.82}\text{Gd}_{0.18}\text{O}_{1.91}$)분말은 Pechini법으로 제조하였는데 고분자 전구체를 각각 700°C와 450°C에서 하소하였을 때 형성되었다.

2. Pechini법으로 합성한 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 의 경우 $a=5.477\text{\AA}$, $b=5.524\text{\AA}$, $c=7.782\text{\AA}$, $\beta=90.70^\circ$ 의 격자상수를 갖는 monoclinic상이며 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 의 경우 $a=3.858\text{\AA}$ 의 격자상수를 갖는 cubic상을 알 수 있었다. $\text{Ce}_{0.82}\text{Gd}_{0.18}\text{O}_{1.91}$ 는 FCC 구조를 가지며 격자상수는 5.423\AA 이었다.

3. LSM과 CGO의 혼합 분말을 1300°C에서 3일간 열처리한 시편의 XRD 패턴에서 새로이 형성된 2차상은 관측되지 않았으며 두 물질의 계면에 대한 STEM/EDX 분석 결과로부터는 계면을 통한 상호 확산이 일어났음을 알 수 있었으나 침투 깊이는 1300°C에서 1일간 열처리하였을 때 대략 100 nm정도로 작게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 신소재분야 연구지원

(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. T. Kudo and H. Obayashi, "Mixed Electrical Conduction in the Fluorite-Type $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$," *J. Electrochem. Soc.*, **123**(3), 415-419 (1976).
2. C.P. Khattak and F.F.Y. Wang, "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths," K.A. Gschneidner, Jr. and L. Eyring(eds.), **3**, 525-563, North-Holland (1979).
3. M. Pechini, "Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor," US Patent 3,330, 697 (1967).
4. P. Lessing, "Mixed-Cation Oxide Powders via Polymeric Precursors," *Am. Ceram. Bull.*, **68**(5), 1002-1007 (1989).
5. A. Hammouche, E. Sievert and A. Hammou, "Crystallographic, Thermal and Electrochemical properties of the System $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ for High Temperature Solid Electrolyte Fuel Cells," *Mat. Res. Bull.*, **24**, 367-380 (1989).
6. B. Gharbage, M. Henault, T. Pagnier and A. Hammou, "Preparation of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Thin Films by a Pyrosol Derived Method," *Mat. Res. Bull.*, **26**, 1001-1007 (1991).
7. T. Hashimoto, N. Ishizawa, N. Mizutani, M. Kato, "Crystal Growth and Characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ (M=Ca, Sr)," *J. Cryst. Growth*, **84**, 207-211 (1987).
8. Z. Li, M. Behruzi, L. Fuerst, D. Stöver, "Crystalline Structure and Electrical Conductivity of Bulk-Sintered and Plasma-Sprayed $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3.5}$ with $0 \leq x \leq 0.9$," Proc. Third Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells, S. C. Singhal(Eds.), Electrochemical Society Inc, 171-179 (1993).
9. B.D. Cullity, "Elements of X-ray Diffraction," M. Cohen(ed.) 350-368, Addison- Wesley (1978).
10. JCPDS card #40-1100
11. Y. Takeda, Y. Sakaki, T. Ichikawa, N. Imanishi, O. Yamamoto, M. Mori, N. Mori and T. Abe, "Stability of $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_{3.5}$ (A=Ca, Sr) as Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells," *Solid State Ionics*, **72**, 257-264 (1994).