

SOFC용 $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$ 의 기계적 및 전기적 특성

이유기·박종완

한양대학교 금속공학과

Mechanical and Electrical Properties of $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$ for SOFC Applications

You-Kee Lee and Jong-Wan Park

Dept. of Metallurgical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791

(1996년 8월 12일 받음, 1997년 1월 8일 최종수정본 받음)

초 록 평판형 고체산화물 연료전지용 연결재료로 사용되는 $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$ 박막의 소결조건을 변화시키며 곡강도, 상대밀도 및 전기전도도를 측정하였다. 그 결과 $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$ 의 곡강도는 소결온도와 소결시간이 증가할수록 증가하였고, 상대밀도는 1400°C, 5시간 이상 소결한 시편에서 94% 이상을 얻었다. $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$ 의 저온소결은 $\text{Ca}_m(\text{CrO})_n$ 에 의해 이루어졌음이 관찰되었다. 또한 $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$ 의 전기전도도는 1400°C, 7시간 소결한 시편의 경우 1000°C에서 약 100S/cm 이상을 얻었다.

Abstract $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$ interconnector films for planar type solid oxide fuel cells were prepared under various sintering conditions and their bending strength, relative density and electrical conductivity were measured in order to study their mechanical and electrical properties. The bending strength of $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$ at the room temperature was increased with increasing sintering temperature and time. The relative density of more than 94% was obtained by sintering at 1400°C for 5hrs. The present investigation reveals that sintering of $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$ at low temperature was greatly assisted by formation of $\text{Ca}_m(\text{CrO})_n$. Also the electrical conductivity at 1000°C was more than 100S/cm after heating at 1400°C for 7hrs.

1. 서 론

최근 몇 년 사이에 전력발전 시스템에 있어서 고효율 및 고전력밀도가 기대되는 평판형 고체산화물 연료전지(planar solid oxide fuel cell : SOFC)에 대한 관심이 다른 디자인에 비해 급격히 증가하고 있다^{1,2)}. 그러나 고성능 SOFC를 개발하기 위해서는 아직 산적해 있는 많은 문제들이 해결되어야 한다^{3,4)}. 평판형 SOFC 개발에 있어 가장 중요한 문제는 평판형 셀구조가 평면방향(plane direction)내에서 큰 온도차이를 발생시키는 경향이 있기 때문에 주로 스택내의 열응력의 발생에 의해 야기된다. 따라서 이 문제는 강한 셀 구성 성분으로 구성된 스택을 개발함으로써 해결되어 갈 수 있다. 이를 위해 자립막 방식과 지지막 방식의 디자인이 고안되어져 보고되었다^{5~9)}.

본 연구에서는 보다 가공이 용이한 자립막 평판형 SOFC 스택을 디자인하였고 여기서 연결재료는 스택에 대한 기계적 강도를 제공한다. 이러한 연결재료가 갖추어야 할 물성들은 높은 전자전도성, 화학적 물리적 안정성, 다른 전지 구성재료와 유사한 열팽창계수, 저휘발성, 기체투과 방지성, 박막가공의 용이성, 전해질 및 전극재료와의 좋은 접합성 및 혼용성, 적당한 가격 등이다. 이러한 기준을 고려할 때 산화 환원 분위기에서 꽤 안정하고 alkaline earth oxide가 도핑될때 좋은 전자전도도를 보여주는 LaCrO_3 를

기본으로한 페로브스카이트형 고용체가 가장 유망한 재료로 보여지나 아직도 평판형 SOFC 스택제조에는 어려움이 있는데 이는 LaCrO_3 계화합물이 난소결성의 특성을 가지고 있기 때문이다.

LaCrO_3 의 전자전도도는 La 대신 2가의 Mg, Sr 등을 치환함으로써 부수되는 정공이 Cr^{3+} 에 고정화(localized)되어 hopping mechanism에 의해 정공에 의한 전자전도성을 가지게 된다. 그러나, 기체투과성이 낮도록 밀도가 큰 소결체를 얻기 위해서는 1625°C 이상의 온도와 산소압력이 $10^{-10}\sim 10^{-12}$ 기압인 환원분위기가 요구된다. 이 조건에서 산소전극은 쉽게 환원되므로 다층접합체를 제작할 때 전체 셀을 동시에 소결하는 방법을 채택할 수 없다. 이러한 LaCrO_3 계화합물의 난소결성은 LaCrO_3 중의 Cr의 높은 증기압에 기인한 Cr의 고휘발성때문에 공기 소결성 및 조밀화가 어렵기 때문이다^{10,11)}. 또한 그 기계적 강도는 소결된 세라믹의 미세구조에 의해 크게 영향을 받는다. 그 미세구조는 고상소결, 액상소결, 반응소결 등의 소결기구에 좌우된다^{12~14)}.

따라서 여러해 동안 이 문제는 많은 연구자들에 의해 역점을 두어 다루어졌는데^{15~23)}, 현재 연구에서 우리는 경제적이고 단순성의 공정특성을 갖는 닥터 블레이드법을 이용하여 연결재료 박막을 제조하려 하며 이에 Sakai^{24, 25)} 등이 보고한 La에 Ca을 치환시킨 LaCrO_3 계에서 B-site의 3%

크롬 부족 란타넘 크로마이트(Cr deficient LaCrO_3)을 선택하여 $\text{La}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$ 연결재료를 제조하고 그 기계적 강도, 미세구조 및 전기적 특성을 조사하여 자립막형 평판형 SOFC 제작에 응용 가능성을 예측하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 분말합성 및 시편제조

$\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 수용액을 소정의 조성 비로 칭량 혼합하여 과잉 수산($(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)을 용해시킨 에탄올 용액에 혼합하면서 적하였다. 이 시점에는 Cr^{3+} 이온은 수산크롬($\text{Cr}(\text{COOH})_3$)으로 되어 침전하지만 수산 크롬은 에탄올 용액에 대하여 높은 용해도를 가지기 때문에 완전히 침전되지 않는다. 이 때문에 실온에서 건조기의 냉풍에 의해 에탄올을 완전히 증발시키고, 360°C , 5시간 탈지공정을 행한 후 회전식 불말에 의해 에탄올 중에서 11일 동안 습식혼합시켰다. 이와 같이해서 얻어진 시료를 승온속도 $50^\circ\text{C}/\text{h}$ 로 1000°C 까지 가열하고 10시간 유지시켰다. 그 후 재차 에탄올을 사용한 불말에서 11일 동안 습식혼합시키고 1000°C , 10시간 소성시켜 $\text{La}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$ (= $\text{La}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}\text{CrO}_3$) 분말을 제조하였다.

닥터 블레이드 필름은 Table 1에 요약된 주요기능을 갖는 각 성분을 소정비율로 칭량하여 슬러리로 제조한 후 이를 닥터 블레이드법에 의해 그린 테이프(green tape)로 제조하였으며, 이때 그린 테이프의 두께는 $700\mu\text{m}$ 로 하였다. 테이프 캐스팅이 완료된 그린 테이프는 실온에서 24시간 이상 건조시킨 후 직경 23mm와 $40 \times 8\text{mm}$ 의 크기로 절단하였으며, 절단된 그린 테이프는 Table 2의 저온탈지공정(precalcination)과 하소(calcination) 및 고온소결공정(sintering)을 거쳐 소결된 필름으로 제조되었다.

2.2 전기전도도 측정

전기전도도는 4단자법(DC four terminal method)으로 측정하였으며 이를 위해 그린 필름을 $40 \times 8 \times 0.7\text{mm}$ 정도 크기로 절단한 후 소결하여 시편을 제조하였다. 이 후 시편의 모서리에 거의 균일한 간격으로 4조의 V자 홈을 얇게 파고, 거기에 0.1mm 굵기의 백금선을 감아 꼬아서 부착시켜 전극으로 사용하였다. 전극 접촉을 좋게 하기 위하여 백금선을 감을 부위에 백금 페이스트(Pt paste, Tanaka Massei TR-7601)를 바르고 하루동안 건조시킨 후 1000°C 에서 1시간 동안 소부시켜 전극으로 사용하였다. 양쪽 끝 전극에는 가해지는 전기장이 균일하게 분포하도록 백금선과 백금 부위를 백금 페이스트로 발랐다. 시편의 단면적과 내부전극 사이의 거리는 micrometer와 vernier caliper를 사용하여 측정하였으며 한 시편에 대해 5회 이상 반복 측정하여 얻은 평균값을 사용하여 형상인자(shape factor)를 결정하였다. 이 때 형상인자는 두 내부전극 사이의 거리(L)를 시편의 단면적(A)으로 나눈값을 의미한다. 시편의 개략적인 모양을 Fig. 1에 나타내었다. 이와같이 준비된 시편을 전기로의 온도 균일대에 넣고 온도를 변화시키면서 공기중에서 전도도를 측정하였다. 측정온도 범위는 100°C 에서 1000°C 까지 였으며 승온속도 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 가열하여 각 측정온도에서 10분간 유지시켰다. 이때 측정은 Fig. 1에 보인 시편의 외부전극을 통하여 전류(I)를 흘리면서 내부전극 양단에 걸리는 전압 강하(V)를 측정하여 식(1)에 의하여 시편의 전기전도도를 측정하였다.

$$\sigma = I \cdot L / V \cdot A \quad (1)$$

전원(current source)은 DC power supply를 사용하여

Table 1. Composition of component agents for $\text{La}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$ slurry fabrication

| Additives | Agents | Volume | Roles |
|-------------|--|--------|--|
| Powder | $\text{La}_{0.98}\text{Ca}_{0.02}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$ | 500g | • Synthesized materials |
| Binder | Polyvinyl butyral | 50g | • Strengthening effect of green film |
| Solvent | Toluene | 150ml | • Adjustment effect of slurry viscosity |
| | Isopropanol | 300ml | • Drying effect of green film |
| Dispersant | Fish oil | 10ml | • Prevention effect of cohesion for primary particles |
| | (Nonion(OP-83RAT)) | | • Increase effect of packing rate for synthesized powder in the green film |
| Plasticizer | Di-n-butyl phthalate | 50ml | • Smoothing effect of synthesized powder |
| | | | • Plasticizing effect of green film |
| | | | • Moisturing effect of particles |
| Homogenizer | Triton X-100 (Polyethylene glycol mono-p-iso-octylphenyl ether) | 10ml | • Substitution effect of binder |
| | | | • Elimination effect of air bubbles |
| | | | • Ease effect of slurry mixing |

Table 2. Preparation conditions of $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$ films

| Sample No. | Precalcination | Calcination | Sintering |
|------------|----------------|-------------|--------------|
| A | 360°C, 4 h | 600°C, 6 h | 800°C, 7 h |
| B | | 700°C, 6 h | 900°C, 7 h |
| C-1 | | 800°C, 6 h | 1000°C, 7 h |
| C-2 | | | 1000°C, 14 h |
| C-3 | | | 1000°C, 21 h |
| C-4 | | | 1000°C, 50 h |
| D | | 900°C, 6 h | 1100°C, 7 h |
| E-1 | | 1000°C, 6 h | 1200°C, 7 h |
| E-2 | | | 1200°C, 14 h |
| E-3 | | | 1200°C, 21 h |
| F | | 1100°C, 6 h | 1300°C, 7 h |
| G-1 | | 1200°C, 6 h | 1400°C, 1 h |
| G-2 | | | 1400°C, 3 h |
| G-3 | | | 1400°C, 5 h |
| G-4 | | | 1400°C, 7 h |
| H | | 1300°C, 6 h | 1500°C, 7 h |
| I | | 1400°C, 6 h | 1600°C, 7 h |

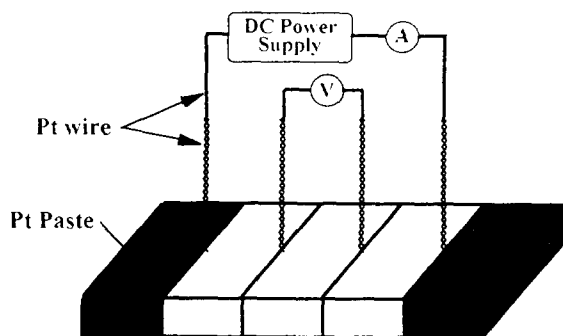


Fig. 1. Schematic diagram of four-terminal measurement of electrical conductivity

공급하였으며 내부전극 사이의 전압 강하는 multimeter를 사용하여 측정하였다. 전기전도도의 측정오차는 시편의 형상인자(L/A)의 측정오차에 주로 의존하는데 본 실험에 사용한 시편의 경우 형상인자의 측정오차는 약 5% 정도였다.

2.3 곡강도 측정

그린 필름을 $40 \times 8 \times 0.7\text{mm}$ 정도 크기로 절단한 후 소결하여 각 소결온도 및 소결시간별 시편을 제조한 후 좁은 분포의 곡강도 값을 얻고자 모서리 부분을 연마하여 모서리 부분에 발생할 수 있는 결함을 최소화하였다. 이렇게 준비된 시편을 만능시험기(Universal Test Machine; AGS-500D, SHIMADZU Co.)를 이용하여 4점 곡강도를 측정하였다. 각 시험편에 대해 cross-head speed 0.5mm/min, 하부 스패(곡강도 실험에서 지지점 간의 거리) 25mm, 상부 스패 10mm의 조건으로 실험을 하여 하중을 구한 후 식

(2)를 이용하여 강도값을 계산하였다.

$$S = 3 \cdot P \cdot (L_u - L_o) / 2 \cdot W \cdot t^2 \quad (2)$$

여기서 S는 곡강도, P는 파괴하중, L_u 는 하부 스패, L_o 는 상부 스패, W는 시편의 폭, t는 시편의 두께를 나타낸다.

2.4 물성분석

본 실험에서 얻어진 $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$ 시편의 표면 조직 및 조성 분석은 주사전자현미경(SEM; JEOL, JSM-35CF)과 에너지 분산 분광계(EDX; LINK Systems, 860 Series 2, U.K.)로 비교, 관찰하였고 $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$ 의 결정구조 분석은 X-ray diffractometer(XRD; Rigaku, RAD-C, Ni filter, $\text{Cu K}\alpha$ radiation)를 이용하였다. 이때 포함된 원소의 정량분석은 standardless Gaussian deconvolution과 ZAF correction을 이용하여 자동적으로 수행되었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 각 소결온도에서 7시간 소결한 $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$ 의 소결온도에 따른 수축률과 상대밀도를 나타낸 것이다. 소결온도가 증가할수록 수축률은 증가하였으며 이러한 수축률의 증가에 기인하여 상대밀도 또한 증가하였다. Fig. 3은 각 소결온도에서 7시간 소결한 $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$ 의 소결온도에 따른 4점 곡강도를 나타낸 것이다. 소결온도가 증가할수록 4점 곡강도는 1300°C까지는 단조로운 증가를 보였으나 1400°C에서는 급격한 증가를 보였는데 이는 Fig. 2

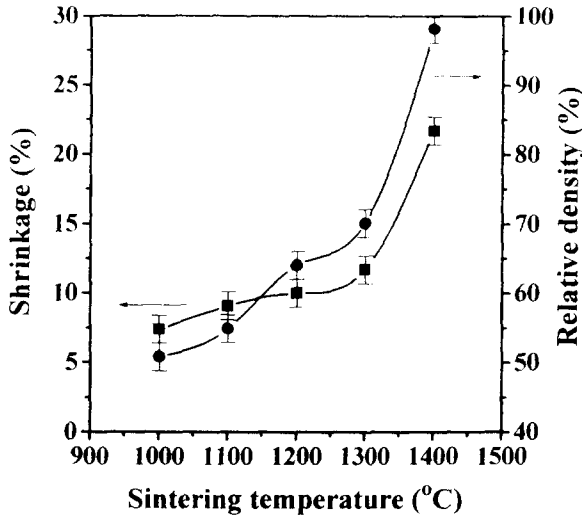


Fig. 2. Shrinkage and relative density of samples as a function of sintering temperature

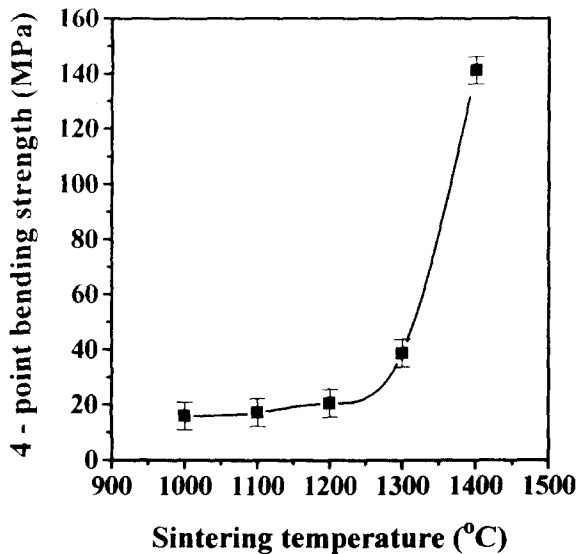


Fig. 3. 4-point bending strength of samples as a function of sintering temperature

에서 보는 바와 같이 1300°C 이후 상대밀도의 급격한 증가에 기인하는 것으로 생각된다.

Fig. 4는 소결온도 1000°C와 1200°C에서 소결한 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{O}_3$ 의 소결시간에 따른 수축률과 상대밀도를 나타낸 것이다. 소결시간과 소결온도가 증가할수록 수축률은 증가하였으며 상대밀도 또한 증가하였다. 그러나 1000°C와 1200°C는 모두 낮은 소결 온도와 적은 소결시간에 기인하여 그 상대밀도가 80% 이하의 낮은 값을 나타내었다.

Fig. 5는 1400°C에서 소결한 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{O}_3$ 의 소결시간에 따른 수축률과 상대밀도를 나타낸 것이다. 소결시간이 증가할수록 수축률은 증가하였으며 이러한 수축률의 증가에 기인하여 상대밀도 역시 증가하였다. 그러나 소결시간에 따른 수축률과 상대밀도의 증가는 소결온도에 따른 수축률과 상대밀도의 증가에 비해 완만한 증가를 보여주었다. 또한 1400°C, 5시간 이상 소결한 경우에 연결재료로서 사

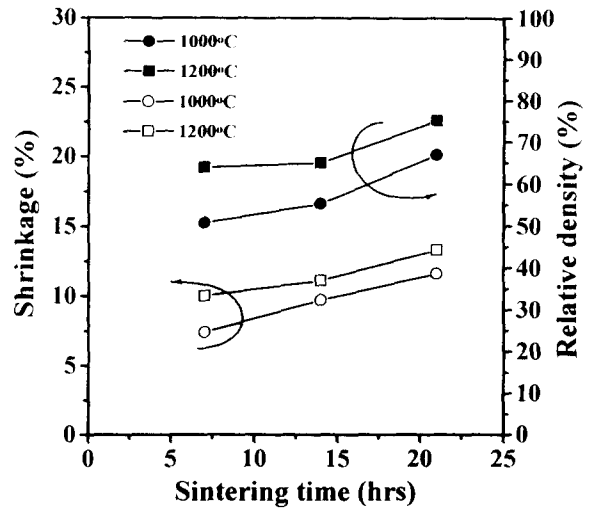


Fig. 4. Shrinkage and relative density of samples sintered at 1000°C and 1200°C as a function of sintering time

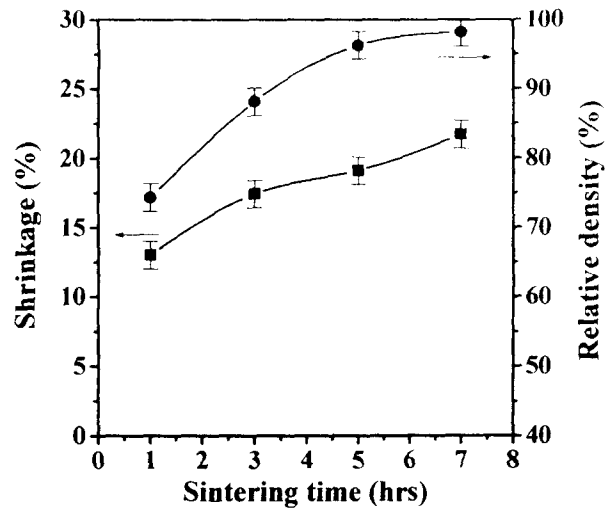


Fig. 5. Shrinkage and relative density of samples sintered at 1400°C as a function of sintering time

용가능한 상대밀도 94% 이상을 얻을 수 있었다.

Fig. 6은 1400°C에서 소결한 $\text{La}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Cr}_{0.9}\text{O}_3$ 의 소결시간에 따른 4점 곡강도를 나타낸 것이다. 소결온도가 증가할수록 상대밀도의 증가에 기인하여 4점 곡강도는 증가하였으며 1400°C, 7시간 소결한 경우 약 140MPa 이상의 4점 곡강도를 얻었다. 이 수치는 C. Milliken³⁰⁾ 등이 $\text{La}_{0.83}\text{Ca}_{0.16}\text{Cr}_{0.9}\text{O}_3$ (상대밀도 > 98.4%, bar)의 시편에 대해 얻은 약 120MPa의 상온 파괴강도보다는 높고, M. Mori³¹⁾ 등이 $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{CrO}_3$ (상대밀도 > 95.2%, $36 \times 4 \times 3\text{mm}$)에 대해 얻은 약 165MPa의 상온 3점 곡강도보다는 낮다. 그러나 M. Mori 등에 비해 본 실험에서 측정된 시편($40 \times 8 \times 0.7\text{mm}$)은 그 두께가 4배 이상 얇지만 폭이 2배 넓고 또한 3점 곡강도가 아니라 4점 곡강도로 측정되어져 곡강도에 영향을 미치는 균열 분포가 차지하는 면적이 넓어 낮게 나타난 것으로 생각되며 이를 고려한다면 M. Mori 등이 측정된 값과 비슷한 곡강도를 나타내리라 생각된다. 실

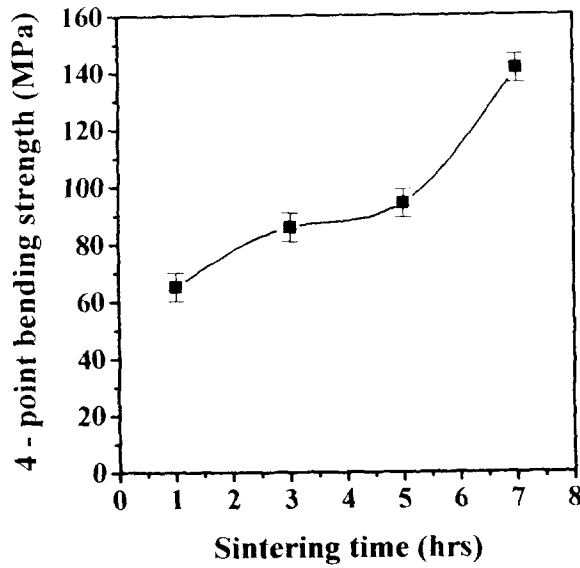


Fig. 6. 4-point bending strength of samples sintered at 1400°C as a function of sintering time

제로 연료전지는 약 1000°C에서 작동되므로 곡강도 역시 작동온도에서 측정되어야 보다 정확하고 실제로 작동온도에서 연결재료의 곡강도는 상당히 낮아지는 것으로 보고되고 있다^{14,15)}. 그러나 상온에서 앞서 언급된 연구자들의 곡강도와 비교한 바와 같이 본 실험에서 제조된 시편의 곡강도가 높게 나타났으므로 작동온도에서도 역시 앞서 언급된 연구자들의 곡강도보다는 높을 것으로 예상된다.

Fig. 7은 합성된 분말의 XRD 패턴을 나타낸 것으로 결정구조는 $La_{1-x}Ca_xCrO_{3-\delta}$ 의 단일상을 보여주었다. Fig. 8은 소결온도에 따른 XRD패턴을 나타낸 것으로 1000°C, 7시간 소결한 시편에서는 2차상으로 $CaCrO_4$ 이외에 La_2CrO_5 이 관찰되었는데 이는 La_2O_3 등의 란타넘 산화물과 $LaCrO_4$ 의 반응에 의해 형성된 것으로 생각된다. 또한 온도가 1000°C까지 증가함에 따라 $La_{1-x}Ca_xCrO_{3-\delta}$ 의 결정성은 계속해서 증가함을 보여주었다. 이러한 $La_{1-x}Ca_xCrO_{3-\delta}$ 의 소결거동을 보다 정확히 확인하기 위해 SEM/EDX분석을 행하였다.

Fig. 9는 1000°C, 7시간 소결된 시편에서의 SEM사진과 EDX패턴을 나타내었다. SEM사진상의 A로 표시된 부분과 같이 표면에 이동(migration)된 큰 덩어리의 2차상을 관찰할 수 있었으며 이 2차상은 Point A의 EDX패턴과 조성분석으로부터 주로 Ca와 Cr으로 구성되어 있고, Ca/Cr > 1을 나타냄을 관찰할 수 있었다. XRD패턴과 이로부터 이 2차상은 $Ca_m(CrO_4)_n$ ($m > n$)인 것으로 생각되며, SEM사진상의 B로 표시된 결정립은 XRD패턴과 Point B의 EDX패턴과 조성분석으로부터 모두 $La_{1-x}Ca_xCrO_{3-\delta}$ 상을 나타내는 것으로 확인되었으며 이는 모든 온도에서 동일하게 나타났다. 그리고 입계 영역부분 역시 Point C의 EDX패턴과 조성분석으로부터 주로 적은 양의 La를 포함한 Ca와 Cr으로 구성되어 있음을 확인할 수 있었으며 이는 XRD패턴과 비교하여 $Ca_m(CrO_4)_n$ ($m < n$)인 것으로 생각

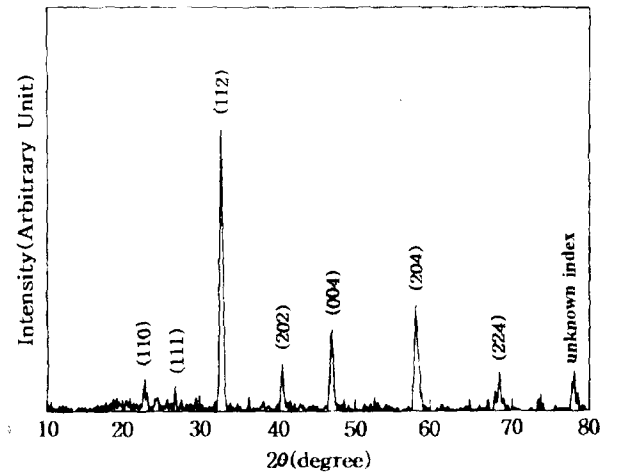


Fig. 7. XRD pattern of the synthesized sample

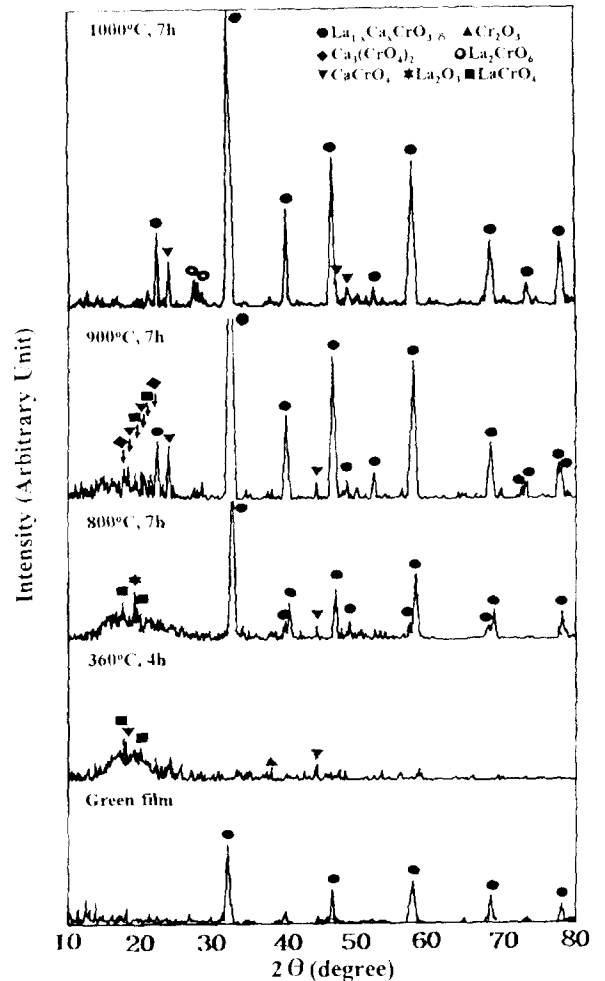


Fig. 8. XRD patterns of samples sintered at various temperatures

된다. 또한 1200°C까지 소결온도의 증가에 따라 관찰된 SEM사진과 EDX패턴은 1000°C와 유사한 경향을 보여주었다. 이러한 경향은 타연구자들의 연구결과와 잘 일치하고 있다¹⁶⁾. 이때 그 화학조성들은 standardless Gaussian deconvolution과 ZAF correction(Z: atomic number effect, A: electron absorption effect, F: fluorescence ex-

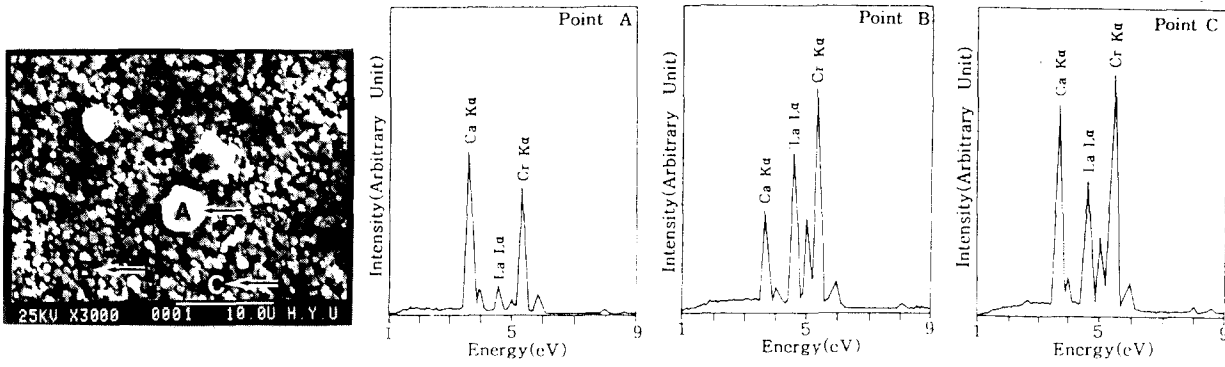


Fig. 9. SEM image and EDX patterns of sample C-1 sintered at 1000°C for 7 h.

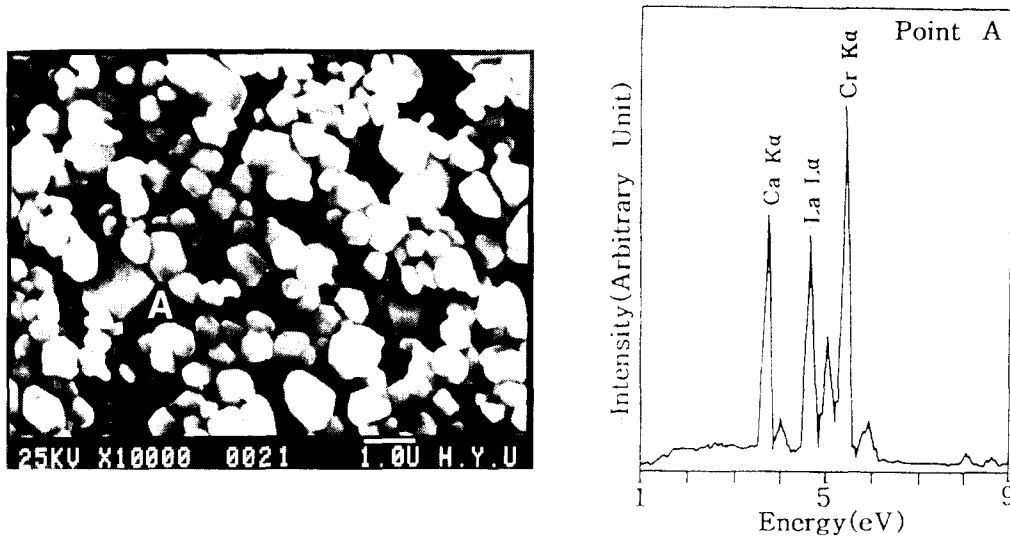


Fig. 10. SEM images and EDX pattern of sample F sintered at 1300°C for 7 h.

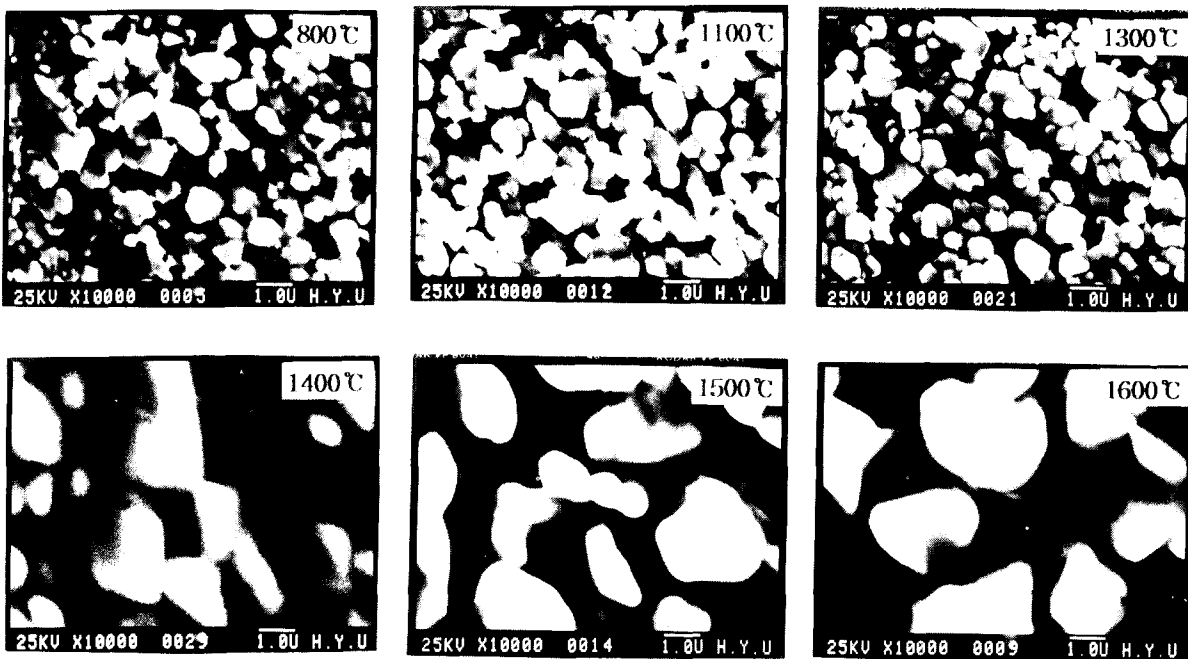


Fig. 11. SEM images of samples sintered at various temperatures for 7 h.

citation effect에 의한 correction을 의미)을 이용하여 정량적으로 분석되었다.

Fig. 10은 1300°C, 7시간 소결된 시편에서의 SEM사진과 EDX 패턴을 나타내었다. SEM사진에서 보는 바와 같이

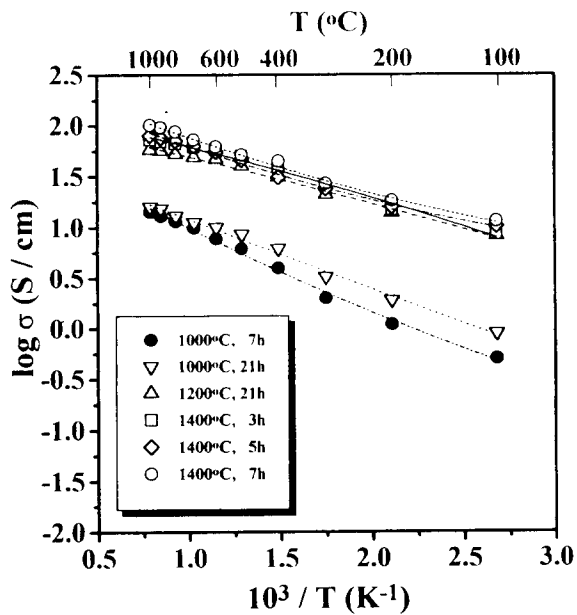


Fig. 12. Temperature dependence of electrical conductivity of $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$ on the sintering temperature

표면상에 이동된 2차상은 관찰되지 않았으며 이는 표면상에 존재하던 2차상이 이 온도에서는 모두 입계영역으로 이동하였거나 혹은 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_{3-\delta}$ 상의 결정립과 반응한 것으로 생각된다. 그러나 입계영역부분은 여전히 Point A의 EDX 패턴과 조성분석으로부터 $\text{Ca}_m(\text{CrO}_4)_n$ ($m < n$)의 2차상으로 구성되어 있음이 관찰되었다. 또한 이러한 현상은 1400°C 에서도 역시 동일하게 관찰되어졌으며 단지 Fig. 11에서 보는 바와 같이 1400°C 이전에는 결정립 성장이 관찰되지 않았지만 이 온도부터 급격한 결정립 성장 및 조밀화가 일어남을 관찰할 수 있었다.

Fig. 12는 소결온도에 따른 $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$ 의 전기전도도를 나타낸 것이다. SOFC의 작동온도인 약 1000°C 에서 1000°C , 7시간과 21시간 소결된 시편의 전기전도도는 20S/cm 이하의 낮은 전기전도도를 나타내었으나, 1200°C , 21시간과 1400°C , 3시간과 5시간 소결된 시편의 경우 약 $60\sim 80\text{S/cm}$ 로 타 연구자들과 비슷한 값을 나타내었으며^{29, 33, 34)}, 1400°C , 7시간 소결된 시편의 경우 약 100S/cm 이상으로 높은 전기전도도를 나타내었다.

이와 같은 곡강도와 전기전도도의 결과로부터 본 실험에 의해 제조된 $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$ 연결재료의 경우 자립막형 평판형 SOFC 제작에 응용 가능성이 높다고 생각된다.

4. 결 론

닥터 블레이드법으로 제작한 $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$ 박막 시편의 소결시간과 소결온도에 따른 기계적 및 전기적 특성을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$ 의 곡강도는 소결온도와 소결시간이 증가할수록 증가하였다.
- 2) $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$ 의 상대밀도는 1400°C , 5시간 이상 소결한 시편에서 94% 이상을 얻었다.
- 3) $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$ 의 저온소결은 $\text{Ca}_m(\text{CrO}_4)_n$ 에 의

해 이루어졌음이 관찰되었다.

- 4) $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$ 의 전기전도도는 1400°C , 7시간 소결한 시편의 경우 약 100S/cm 이상을 얻었다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 한양대학교 산업과학연구소 연구비 지원과 1996년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1996)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. S. Sakurada and T. Yoshida, Proc. of the 2nd Int. Symp. on SOFCs, edited by G. Grotz, P. Zegers, S. C. Singhal and O. Yamamoto, p.45, Commission of the European Communities, Luxembourg (1991)
2. H. Shundo, H. Shimizu, N. Kusunose, T. Iwata, S. Maruyama and K. Koseki, Proc. of the 2nd Int. Symp. on SOFCs, edited by G. Grotz, P. Zegers, S. C. Singhal and O. Yamamoto, p.119, Commission of the European Communities, Luxembourg (1991)
3. O. Yamamoto, Y. Takeda, T. Kawahara, G. Q. Shen, M. Mori and T. Abe, Proc. of the 2nd Int. Symp. on SOFCs, edited by G. Grotz, P. Zegers, S. C. Singhal and O. Yamamoto, p.437, Commission of the European Communities, Luxembourg (1991)
4. O. Yamamoto, Y. Takeda, and T. Kojima, Proc. of the Int. Symp. on SOFCs, edited by O. Yamamoto, M. Dokiya, and H. Tagawa, p.148, Science House Co. Ltd., Tokyo, Japan (1989)
5. K. A. murugesamoorthi, S. Srinivasan and A. J. Appleby, Fuel Cell Systems, edited by L. J. M. J. Blomen and M. N. Mugerwa, p.465, Plenum press, New York, NY (1993)
6. R. Yamaguchi, K. Hashimoto, H. Sakata, H. Kajiwara, K. Watanabe, T. Setoguchi, K. Eguchi and H. Arai, Proc. of the 3rd Int. Symp. on SOFCs, edited by S. C. Singhal and H. Iwahara, p.704, The Electrochem. Soc. Inc., Pennington, NJ (1993)
7. T. Iwata and N. Kusunose, Proc. of the 3rd Int. Symp. on SOFCs, edited by S. C. Singhal and H. Iwahara, p.704, The Electrochem. Soc. Inc., Pennington, NJ (1993)
8. T. Iwata, N. Kadokawa and S. Takenoiri, Proc. of the 4th Int. Symp. on SOFCs, edited by M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa and S. C. Singhal, p.110, The Electrochem. Soc. Inc., Pennington, NJ (1995)
9. M. Nagata, C. Iwasawa, S. Yamaoka, Y. Seino and M. Ono, Proc. of the 4th Int. Symp. on SOFCs, edited by M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa and S. C. Singhal, p.173, The Electrochem. Soc. Inc.,

- Pennington, NJ (1995)
10. M. Mori, C. Asakawa, and T. Abe, CRIEPI-REPORT-EW90008, Yokosuka, Japan (1990)
 11. H. U. Anderson, Processing of Crystalline Ceramics, edited by H. Paulmour III, R. F. Davis and T. M. Hare, p.469, Plenum press, New York (1978)
 12. K. Hamano, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 94, 707 (1986)
 13. M. Mori, H. Itoh, N. Mori and T. Abe, Proc. of the 3rd Int. Symp. on SOFCs, edited by S. C. Singhal and H. Iwahara, p.325, The Electrochem. Soc. Inc., Pennington, NJ (1993)
 14. L. A. Chick, J. L. Bates, L. R. Pederson and H. E. Kissinger, Proc. of the 1st Int. Symp. on SOFCs, edited by S. C. Singhal, p.170, The Electrochem. Soc. Inc., Pennington, NJ (1989)
 15. L. A. Chick, J. L. Bates, and G. D. Maupin, Proc. of the 2nd Int. Symp. on SOFCs, edited by G. Grotz, P. Zegers, S. C. Singhal and O. Yamamoto, p.621, Commission of the European Communities, Luxembourg (1991)
 16. H. U. Anderson, C. C. Chen, J. C. Wang and M. J. Pennell, in Ceramic Transactions, Vol.12, Ceramic Powder Science III, edited by G. L. Messing, S. I. Hirano and H. Hausner, Am. Ceram. Soc., Westerville, OH (1990)
 17. L. Group and H. U. Anderson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 59(9-10), 449 (1976)
 18. L. W. Tai and P. A. Lessing, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(1), 155 (1991)
 19. M. A. Janney and H. D. Kimery, presented at Conference on Fossil Energy Materials(May 15-17, 1990), Rept. No. DE90-011643, CONF-900546-5, National Technical Information Service, Alexandria, VA (1990)
 20. S. T. Song, M. Yoshimura and S. Somiya, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 90, 484 (1982)
 21. J. Mizusaki, S. Yamauchi, K. Fueki and A. Ashikawa, *Solid State Ionics*, 12, 119 (1984)
 22. B. K. Flandermyer, J. T. Dusek, P. E. Blackburn, D. W. Dees, C. C. McPheeters and R. B. Poepfel, Abstracts of 1986 Fuel Cell Seminar, p.68, Courtesy Associates, Inc., Washington, DC (1986)
 23. B. K. Flandermyer, R. B. Poepfel, J. T. Dusek and H. U. Anderson, U.S. Pat. No.4749632 (1988)
 24. C. Milliken and A. Khandkar, Proc. of the 1st Int. Symp. on SOFCs, edited by S. C. Singhal, p.361, The Electrochem. Soc. Inc., Pennington, NJ (1989)
 25. S. Hayashi, K. Fukaya and H. Saito, *J. Mater. Sci. Lett.*, 7, 457 (1988)
 26. C. Milliken, S. Elangovan and A. Khandkar, Proc. of the Int. Symp. on SOFCs, edited by O. Yamamoto, M. Dokiya, and H. Tagawa, p.50, Science House Co. Ltd., Tokyo, Japan (1989)
 27. M. Mori, N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa and M. Dokiya, *Denki Kakaku*, 59(4), 314 (1991)
 28. N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, M. Dokiya and T. Iwata, *Solid State Ionics*, 40/41, 394 (1990)
 29. N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, M. Dokiya and T. Iwata, *J. Mater. Sci.*, 25, 4531 (1990)
 30. C. Milliken, S. Elangovan and A. Khandkar, Proc. of the 3rd Int. Symp. on SOFCs, edited by S. C. Singhal and H. Iwahara, p.335, The Electrochem. Soc. Inc., Pennington, NJ (1993)
 31. N. M. Sammes, R. Ratnaraj and C. E. Hatchwell, Proc. of the 4th Int. Symp. on SOFCs, edited by M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa and S. C. Singhal, p.952, The Electrochem. Soc. Inc., Pennington, NJ (1995)
 32. N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, M. Dokiya and I. Kojima, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76(3), 609 (1993)
 33. S. Kawasaki, Y. Aihara, K. Yoshioka, T. Takahashi and T. Soma, Proc. of the 3rd Int. Symp. on SOFCs, edited by S. C. Singhal and H. Iwahara, p.385, The Electrochem. Soc. Inc., Pennington, NJ (1993)
 34. M. Mori, T. Yamamoto, H. Itoh, T. Abe, S. Yamamoto, Y. Takeda and O. Yamamoto, 1st European SOFC Forum, edited by Ulf Bossel, Vol.1, p. 465, Lucerne, Switzerland (1994)