

## Fe 치환형 LSGM 고체 전해질에 관한 연구

### A Study on Fe-doped LSGM Solid Electrolyte

이시우, 유지행, 유진성\*, 서두원, 우상국

한국에너지기술연구원 에너지재료연구센터, \*한국과학기술원 신소재공학과

#### 1. 서론

Sr과 Mg이 치환된  $\text{LaGaO}_3$ 는 1990년대 중반, Ishihara 등에 의해 높은 이온전도도를 갖는 것으로 알려진 이후, 중저온에서 작동하는 고체산화물연료전지의 전해질로 적용하기 위한 많은 연구가 진행되었다. 근래에는 Fe, Co, 또는 Ni 등의 전이금속을 소량 첨가함으로써 향상된 이온전도도와 우수한 출력특성을 갖는다는 결과가 보고되고 있다 [1, 2]. Sr과 Mg의 고용한계(solubility limit)는 각각 20 mol% 정도이며 그 이상의 조성 범위에서는 고전도성 페롭스카이트 구조가 일부 변형되어  $\text{LaSrGaO}_4$ ,  $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$  등의 제2상을 형성하게 되는데, 이들은 전기적 저항이 매우 커서 전해질의 이온전도도를 낮추게 된다 [3, 4].

고체전해질의 전기전도도에 영향을 미치는 구조적 인자에 대한 여러 연구가 진행되었는데, 대부분 이온반경 또는 격자상수와 관련된 결정구조적 특성과 전기전도도와의 상관관계를 해석하는 것이었다 [5-7]. 결정학적 대칭성 (tolerance factor), 격자내의 빈공간 (lattice free volume), 두 개의 A 자리 양이온과 하나의 B 자리 양이온으로 이루어지는 산소이온의 이동 경로상의 임계 반경 (bottleneck critical radius) 등이 주로 고려되는 인자들로서, 각각의 영향에 대해서는 여러 가지 이론이 제시되고 있다 [7].

본 연구에서는 Sr이 20 mol% 이상 첨가된 조성에서 LSGM 상(phase)의 안정성 여부와 전기전도도 특성을 고찰하였으며, 특히 전이금속의 치환이 페롭스카이트 구조의 상안정성과 전기적 특성에 미치는 영향을 살펴보았다. 또한 상온과 고온(973K)에서 LSGM 전해질의 결정구조 해석을 통해 구조적 안정성과 전기적 특성과의 상관관계를 논하고자 하였다. 본 문헌에서는 시편조성을 표기함에 있어, 치환되는 성분(Sr, Mg 및 Fe)의 mol%를 두자리씩 병기하여 나타내었다. 예로써, 30 mol%의 Sr, 18 mol%의 Mg 및 2 mol%의 Fe가 치환된 경우에는 LSGMF 301802와 같이 표기한다.

#### 2. 실험방법

고상반응법을 이용하여 LSGM계 분말을 합성하였으며, 출발물질로서  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , MgO 및  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 사용하였다. 습식혼합과 건조를 거친 혼합분말은 1300°C에서 2시간 유지하여 하소하였으며, 합성분말은 일축가압 성형 후 140 MPa의 냉간정수압(CIP)을 가하였고 1500°C의 온도에서 5시간동안 공기중에서 소결하였다. XRD 측정을 위해 소결체를 분쇄한 분말을 이용하였으며, 전이금속 치환량에 따른 면간거리 변화를

평가하기 위해 Si 분말을 내부 표준시료로 사용하여  $2\theta=55\sim60^\circ$ 의 범위에서 측정하였다. 전기전도도는 4-probe 직류(D.C.)법을 이용하였으며, 산소분압의 조절을 위해 He과 O<sub>2</sub> 또는 CO와 CO<sub>2</sub> 가스를 혼합하여 사용하였다. 고체전해질의 결정구조 해석을 위해 중성자를 이용한 고분해능 분말회절 (HRPD, High Resolution Powder Diffraction, 한국원자력연구소 하나로센터 ST2-channel) 기법을 이용하였다. 시편 분말을 원통형으로 성형한 후 시편 홀더인 바나듐 캔에 장입하고 상온에서부터 700°C까지 승온하면서 일정 온도에서 측정하였다. 중성자 회절 데이터로부터 결정구조 해석은 Fullprof<sup>TM</sup> 프로그램을 이용하여 Rietveld 정밀화법(refinement)을 수행하였다. 분석된 결정격자의 정보를 이용하여 결정의 기하학적 형상을 얻을 수 있었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3. 1. 전기전도도와 상 안정성

그림 1은 LSGM 3040 조성에 Fe를 첨가하여 제조된 고체전해질의 XRD 측정 결과를 나타낸다. Co와 Ni을 첨가한 경우와는 달리 Fe를 첨가한 경우에는 LaSrGaO<sub>4</sub> 불순상이 Fe 첨가에 따라 크게 감소하였다. 미세구조적으로 결정립의 내외부에서 제2상이 관찰되었는데, XRD 분석결과 및 문헌[8]을 참고하여 MgO 상인 것을 확인하였다. 비록 소량의 MgO이 지속적으로 검출되기는 하였으나, Fe의 첨가량 증가에 따라 불순상이 감소하는 경향을 나타내는 것은, Sr과 Mg이 고용한계 이상 첨가된 경우에도 전이금속 첨가로써 구조가 안정화될 수 있음을 의미한다.

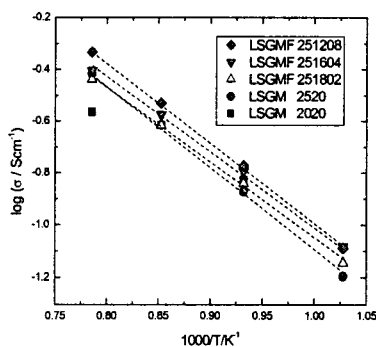
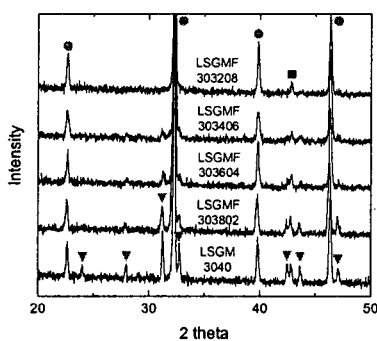


그림 1. Fe가 치환된 LSGM 3040의 XRD.      그림 2. Fe가 치환된 LSGM 2520의 전기전도도.

(●: LaSrGaMgO<sub>3</sub>, ▼: LaSrGaO<sub>4</sub>, ■: MgO)

그림 2는 Fe를 첨가한 LSGM 2520의 온도에 따른 전기전도도 변화를 나타낸다. Fe의 치환량이 증가함에 따라 전도도는 증가하는 경향을 나타내며, LSGMF 252604의 경우, 800°C에서 0.161, 1000°C에서 0.395 S/cm을 나타내었다. 또한 Fe의 함량이 8 mol% 첨가된 경우에는 800°C에서 0.17, 1000°C에서 0.465 S/cm 로서 매우 높은 값을 나타내

었다. 그림 3(a)는 산소분압을 달리한 경우의 LSGMF 251604의 전기전도도 측정결과로서, 700°C 이상에서  $10^{-24} < P_{O_2} < 10^0$  atm의 산소분압 범위에 걸쳐 전기전도도의 변화가 거의 없으므로, 그림 2에 나타난 전기전도도는 대부분 산소이온의 전도에 의한 것임을 알 수 있다. 한편, LSGMF 251208의 경우(그림 3(b))에는 낮은 산소분압 영역( $10^{-24} < P_{O_2} < 10^{-12}$  atm)에서 산소분압 감소에 따라 전기전도도가 증가하는 경향을 나타내며,  $\Delta \log \sigma / \Delta \log P_{O_2} = -1/4$ 의 기울기를 갖는 직선에 잘 일치함을 볼 수 있는데, 이는 전자(electron)에 의해 전기전도 특성이 결정됨을 의미한다.

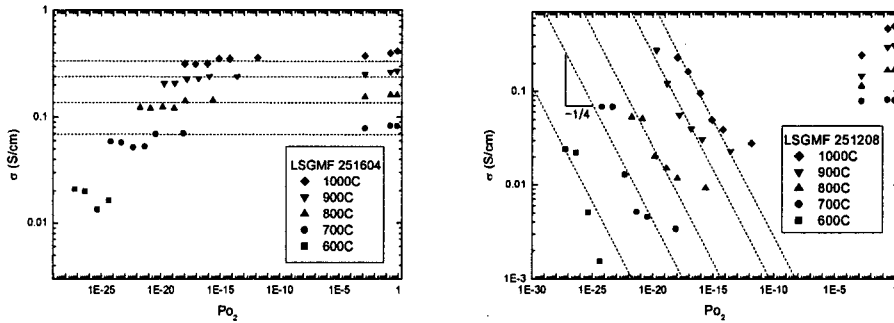


그림 3. LSGMF 251604 및 251208의 산소분압에 따른 전기전도도 변화

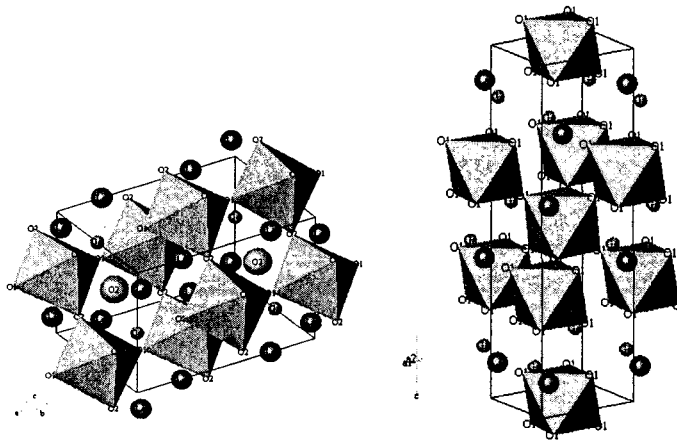


그림 4. LSGM계 고체전해질의 (a) 단사정 (298K) 및 (b) 능면정 (973K) 결정격자 구조

### 3. 2. 결정격자 분석

LSGMF 251604 조성의 고체전해질에 대해 중성자 고분해능 분말회절 데이터를 얻고 Rietveld refinement를 수행한 결과, 상온에서 얻은 회절 데이터는 단사정(monoclinic)으로, 973K에서 측정하여 얻은 데이터는 능면정(rhombohedral)으로 분석되었다. LSGMF 251604의 단위격자 체적( $239.0 \text{ \AA}^3 @ 298\text{K}$ ,  $366.7 \text{ \AA}^3 @ 973\text{K}$ )은 LSGM 2520의 그것( $239.7 \text{ \AA}^3$ )

$^3@298\text{K}$ ,  $367.7\text{A}^3@973\text{K}$ )에 비하여 작은 값을 가졌는데, 이러한 결과는 Fe의 이온반경 (0.065 nm)이 치환되는 Mg의 이온반경(0.072 nm)에 비하여 상대적으로 작기 때문인 것으로 생각된다. Rietveld refinement에 의해 계산한 결과를 이용하여 작도한 상온 및 973K에서의 단위 격자를 그림 4에 나타내었다.

결정구조와 이온전도도의 상관관계를 논하는 경우에, A 자리 양이온 2개와 B 자리 양이온 1개로 구성되는 bottleneck 임계 반경을 고려하게 되는데, 임계 반경이 충분히 커야 산소이온 이동시에 격자의 변형이 최소가 되고 전도도의 활성화에너지가 작은 값을 갖게 된다 [9]. 양이온으로 구성되는 삼각형의 면적은 실제적으로 이온전도가 발생하는 973K에서 LSGM 2520의 경우에는  $5.461\text{A}^2$ , LSGMF 251604의 경우에는  $5.487\text{A}^2$ 로서, Fe가 첨가된 경우에 더 큰 값을 나타내었다. 따라서 LSGM 2520에 Fe가 일부 치환되는 경우, 이온반경의 영향으로 단위격자의 체적은 감소하게 되지만, 산소이온이 이동하기에 필요한 최소 공간은 증가하게 되어 산소이온의 이동에 대한 활성화에너지는 작아지고 결국 높은 이온전도도를 나타낸다고 볼 수 있다.

#### 4. 결론

본 연구를 통해, 중저온에서 작동하는 SOFC용 LSGM계 고체전해질에 있어서, Fe의 첨가가 상안정성, 전기전도도 및 결정구조에 미치는 영향을 고찰하였다. 고용한계를 벗어나는 조성범위인  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Ga}_{0.6}\text{Mg}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ 에 Fe를 치환함에 따라 페롭스카이트 단일상의 분율이 증가함을 확인하였다.  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  조성에 Fe를 첨가함에 따라 전기전도도가 증가하는 경향을 나타냈으며,  $800^\circ\text{C}$ 에서 최대  $0.16\sim 0.17\text{ S/cm}$ 의 값을 얻을 수 있었다. 이는 현재 가장 우수한 이온전도도를 갖는 것으로 보고되는  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGMC)의 전기전도도 값에 해당한다. 전기전도도의 산소분압 의존성 고찰을 통해, 0.04 mol의 Fe가 치환된  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 이 전해질로 사용되기에 적합함을 알 수 있었으며, 중성자회절을 이용한 결정구조 해석을 통해 산소이동의 bottleneck인 양이온 triangle의 크기가 Fe의 치환으로 인해 증가하여 결국 산소이온 전도도의 증가하였음을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

- [1] T. Ishihara et al., Solid State Ionics, 113-115 (1998) 585.
- [2] T. Ishihara et al., J. Electrochem. Soc., 147(4) (2000) 1332.
- [3] T. Ishihara et al., J. Am. Chem. Soc., 116 (1994) 3801-3803.
- [4] K. Huang et al., J. Am. Ceram. Soc., 81 (1998) 2565.
- [5] K. Nomura et al., Solid State Ionics, 98 (1997) 229-236.
- [6] H. Hayashi et al., Solid State Ionics, 122 (1999) 1-15.
- [7] T. Ishihara et al., Solid State Ionics, 79 (1995) 14-151.
- [8] A. Matraszek et al., Solid State Ionics, 116 (2004) 343-350.
- [9] R.L. Cook et al., Solid State Ionics, 45 (1991) 311-321.