

## 고온수증기전기분해용 $\text{La}_{1-x}(\text{Ca or Sr})_x\text{CrO}_3(x=0 \text{ and } 0.25)$ 연결재 재료 연구

정소리\*\*\* · 강경수\* · 박주식\* · 이용택\*\* · 배기광\* · 김창희\*†

\*한국에너지기술연구원  
305-343 대전시 유성구 장동 71-2  
\*\*충남대학교 화학공학과  
305-764 대전시 유성구 궁동 220  
(2008년 8월 20일 접수, 2008년 9월 25일 채택)

### Investigation of the $\text{La}_{1-x}(\text{Ca or Sr})_x\text{CrO}_3(x=0 \text{ and } 0.25)$ Interconnect Materials for High Temperature Electrolysis of Steam

So-Ra Jeong\*\*\*, Kyoung-Soo Kang\*, Chu-Sik Park\*, Yong-Taek Lee\*\*, Ki-Kwang Bae\* and Chang-Hee Kim\*†

\*Hydrogen Energy Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

\*\*Department of Chemical Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received 20 August 2008; accepted 25 September 2008)

#### 요 약

고온 수증기 전기분해용  $\text{La}_{1-x}(\text{Ca or Sr})_x\text{CrO}_3(x=0 \text{ and } 0.25)$  연결재 재료의 소결도와 전기 전도도에 대해서 연구하였다. 이러한 목적으로  $\text{LaCrO}_3$ ,  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CrO}_3(\text{LCC})$ 와  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3(\text{LSC})$  분말들은 공침법을 통해 합성하였으며, 결정구조는 X-Ray Diffraction(XRD)를 통해 확인하였다. 소결 특성은 상대밀도와 주사 전자현미경을 통해 분석하였고 전기 전도도는 직렬 4-단자 법으로 측정하였다. 상대 밀도 분석으로부터 도핑된  $\text{LaCrO}_3$ 는  $\text{LaCrO}_3$  보다 더 높은 소결성을 나타내었고, 입자 크기가 작을수록 소결성이 향상하는 것을 확인 할 수 있었다. 다양한 소결온도에서 얻은 LCC, LSC 시편들의 XRD 결과는 LCC와 LSC의 소결성이 2차상의 상전이와 밀접한 관련이 있다는 사실을 나타내었다. 다시 말해, LCC는 1,300 °C 이상, LSC는 1,400 °C 이상에서 2차상이 용해됨으로써 소결성을 현저하게 향상시킨다는 것을 알 수 있었다. 그리고 비슷한 상대밀도를 가진 LCC와 LSC의 전기 전도도를 비교 측정 한 결과, LCC가 LSC보다 더 높은 전기 전도도를 나타낸다는 것을 알 수 있었다.

**Abstract** – The  $\text{La}_{1-x}(\text{Ca or Sr})_x\text{CrO}_3(x=0 \text{ and } 0.25)$  interconnect materials for high temperature electrolysis of steam were investigated in views of sinterability and electrical conductivity.  $\text{LaCrO}_3$ ,  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CrO}_3(\text{LCC})$ , and  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3(\text{LSC})$  powders were synthesized by coprecipitation method. Crystal structure was confirmed by X-ray diffraction (XRD). The sintering characteristics were analyzed by relative density and scanning electron microscopy. The electrical conductivity was measured by a DC four probe method. From the analyses of relative densities, it was found that the doped  $\text{LaCrO}_3$  showed better sinterability than  $\text{LaCrO}_3$  and the those sinterability increased with decrease of those particle sizes. The XRD results at different sintering temperatures for LCC and LSC revealed that the sinterability is closely related to the second phase transformation, that is, the second phase melting above 1,300 °C for LCC and 1,400 °C for LSC significantly promotes the sinterability. In case of electrical conductivities of LCC and LSC, which had a similar relative density, LCC showed better electrical conductivity than LSC.

Key words: High Temperature Electrolysis of Steam(HTES), Interconnect, Coprecipitation, Sintering, Electrical Conductivity

#### 1. 서 론

고온 수증기 전기분해법(high temperature electrolysis of steam, HTES)은 700 °C 이상에서 수증기를 전기 분해하여 수소를 제조하는 기술이다. HTES는 800 °C에서의 이론 전기분해전압이  $U_{800^\circ\text{C}}^\circ = 0.69 \text{ V}$ 로, 25 °C의 저온에서 물을 전기분해( $U_{25^\circ\text{C}}^\circ = 1.23 \text{ V}$ )하는 것

보다 훨씬 낮기 때문에 이론적으로 95% 이상의 높은 에너지 효율로 물 분해가 가능하다. 또 고온에서의 수소제조는 흡열반응인 물 분해에 필요한 에너지의 일부를 전기에너지 대신 열에너지로 대체하고 빠른 전극반응을 이용하여 제조단가를 낮출 수 있는 장점이 있어 그 중요성이 점차 증대되고 있다[1-3].

HTES 셀에서 세라믹 연결재는 스택내부에서 셀과 이웃하는 셀을 전기적으로 연결시켜 주고 anode와 이웃하는 cathode들 간의 가스 이동을 물리적으로 차단하는 역할을 한다[4-5]. 그래서 스택 제

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: chk14@kier.re.kr

조 시 중요한 핵심 부품으로 사용되기 때문에 많은 연구가 진행 중이다. 이러한 연결재는 높은 전기 전도도 및 열전도도를 가져야 하며 고온의 산화 및 환원분위기에서 화학적으로 안정해야 한다. 또한 높은 기계적 강도를 가져야 하고, 다른 구성요소와 열팽창률이 비슷해야 하며, 서로 반응을 해서도 안 된다[6-10]. 이와 같은 요구조건을 만족하는 연결재용 세라믹 재료로는 높은 내열 특성( $m.p.=2,400\text{ }^\circ\text{C}$ )을 갖는 p-type 반도체로서 고온의 산화 및 환원 분위기 하에서 안정한  $\text{ABO}_3$  perovskite 구조를 가진  $\text{LaCrO}_3$ 계 재료가 가장 대표적으로 사용된다[11-15]. 하지만  $\text{LaCrO}_3$ 는  $1,000\text{ }^\circ\text{C}$  이상에서 Cr의 높은 증기압에 의해 낮은 소결성을 가지고, 비교적 낮은 전기 전도도를 나타내는 문제점이 있다[11, 16-20].

이러한 문제점을 해결하기 위해서 많은 연구가 진행되었다[5, 14, 21-26]. 특히 A 자리에 Ca, Sr, Mg 등의 알칼리 토금속계 물질을, 또는 B 자리에 Co, Cu, Fe, Ni 등의 전이 금속을 도핑 함으로써 소결성 뿐만 아니라[22-24], 전하보상전이( $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{4+}$ )를 일으켜 전기 전도성도 향상시키는 연구가 이루어졌다[14, 22, 26].

일반적으로 소결시 분말의 입자크기가 소결성에 많은 영향을 미친다고 알려져 있다. 하지만  $\text{LaCrO}_3$ 와 도핑된  $\text{LaCrO}_3$ 의 입자 크기가 소결성에 미치는 영향에 대한 연구는 미비한 실정이다. 그리고 대부분 연구에서 상대밀도가 전기 전도도에 미치는 영향이 있음에도 불구하고 이를 무시한 채 도핑물질에 따른 전기 전도도 값을 비교하여 나타내었다[4, 18-20, 27-31]. 따라서, 본 연구에서는 이러한 점들을 고려하여 입자크기, 소결온도와 도핑물질이 소결성에 미치는 영향을 먼저 확인하고, 이를 바탕으로 상대밀도가 비슷한 시편으로부터 도핑물질이 전기 전도성에 어떠한 영향을 주는지에 대해 연구하고자 한다.

이러한 목적으로 본 연구에서는  $\text{LaCrO}_3$ 의 소결성과 전기 전도성을 증진시키기 위해 A 자리에 2가 알칼리 토금속인 Ca 및 Sr을 0.25 mol% 도핑하였다.  $\text{LaCrO}_3$ 와 도핑된  $\text{LaCrO}_3$ 는 공침법으로 분말을 제조하였으며, 입자 크기, 소결온도와 도핑물질에 따른 상대밀도를 측정하여 소결성을 알아보고, 전기 전도도에 대한 상대밀도와 도핑물질의 영향을 고찰하였다.

## 2. Experimental

### 2-1. 분말 합성

$\text{La}_{1-x}(\text{Ca or Sr})_x\text{CrO}_3(x=0 \text{ and } 0.25)$ 는 공침법을 이용하여 합성하였다. 합성 시 출발물질로  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%, Aldrich, USA),  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99%, Aldrich, USA),  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (99%, Aldrich, USA)와  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99%, Aldrich, USA)를 사용하였다. 출발 물질을 최종 분말조성에 맞게 선택하여 탈 이온수에 용해하여 수용액 상태를 만든 후, 공침제인 NaOH는 충분한 침전물을 얻기 위해 적정량보다 과량 첨가하여 1시간 동안 교반하였다. 그리고 여과 장치를 이용하여 침전물을 물로부터 분리하였고, 이 침전물 내에 무용물질로 존재하는  $\text{NO}_3^-$  이온을 제거하기 위해 에탄올과 탈 이온수를 이용하여 여과 및 세척을 수차례 반복 수행하여 깨끗한 침전물을 얻었다. 이렇게 회수된 침전물은  $100\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 24시간 동안 건조하였고, 산화물을 형성하기 위하여  $1,000\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 5시간 동안 air 분위기에서 열처리하여 산화분말을 얻었다.

### 2-2. 분말 입자 크기 제어

제조된 분말의 입자 크기는 고에너지 볼 밀링장치(Planetary mono

mill - Pulverisette6, Fritsch)를 이용하여 에탄올 습식 볼 밀링 공정을 통해 조절하였다. 사용된 분쇄용기는 250 ml의 부피를 갖는  $\text{ZrO}_2$ 를 사용하였고, 볼은 직경 5 mm인  $\text{ZrO}_2$ 를 사용하였다. 공정 중 분말과 볼의 무게 비를 1:12로 고정하였다. 350 rpm의 회전 속도로 회전원반을 0~4시간 동안 밀링 하여 입자크기를 조절하였다. 이 때 과열을 방지하기 위하여 30분 밀링 후 5분간 멈추는 방식을 사용하였고, 본 실험에서 습식 볼 밀링 공정을 통해 얻을 수 있는 최소의 평균 입자크기는  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  이었다. 이렇게 제조된 분말은 레이저 입도 분석기(D-55743 Idar - Oberstein, Fritsch)를 통해 평균 입자크기를 측정하였고, XRD(D/Max2000 - Ultimaplus, Rigaku)를 통해 결정구조를 확인하였다.

### 2-3. 시편 제조 및 소결

소결 전 분말을 약 1.7 g 칭량하여 일축가압( $94\text{ MPa cm}^{-2}$ )성형 후 등축가압성형( $300\text{ MPa cm}^{-2}$ )을 수행하여 직경 20 mm인 pellet을 제조하였다. 이 pellet은  $1,200\text{--}1,600\text{ }^\circ\text{C}$  온도 범위에서 10 시간동안 air 분위기로 소결하였다. 상대 밀도는 이론밀도와 실험밀도의 백분율을 통해 얻을 수 있었다. 소결된 시편의 실험 밀도는 아르키메데스 법을 이용하여 측정하였고, 이론밀도는 XRD 결과로부터 얻은 격자상수와 화학단위 수를 통하여 계산하였다. 그리고 SEM(S-4700 FE-SEM)을 통해 시편의 치밀도와 입자 형태 및 성장 정도를 관찰하였다.

### 2-4. 전기 전도도 측정

전기 전도도 측정은 air 분위기에서  $600\text{--}1,000\text{ }^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 potentiostat(Solatron 1480 Multistat)를 이용하여 직렬 4-단자법(D.C. four-probe method)으로 측정하였다. 측정 시편 제작을 위하여  $1,600\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 10시간 동안 소결한 시편을 다이아몬드 절삭기를 이용하여 약  $14.2\text{ mm} \times 2.4\text{ mm} \times 1.3\text{ mm}$  크기의 bar 형태로 절단하였고, 백금 페이스트를 사용하여 시편에 백금 연결선을 체결하였다. 전기 전도도 측정 전에 백금 페이스트내의 잔존 물질을 제거하기 위하여  $900\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 열처리하였다. 전기 전도도는 전류를 0에서 40 mA까지  $4\text{ mA s}^{-1}$ 의 속도로 인가하여 측정된 전압과의 기울기로부터 계산하여 구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. $\text{La}_{1-x}(\text{Ca or Sr})_x\text{CrO}_3(x=0 \text{ and } 0.25)$ 분말의 특성

공침법으로 합성된  $\text{LaCrO}_3$ ,  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CrO}_3(\text{LCC})$ 와  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3(\text{LSC})$  분말들의 결정구조를 확인하기 위해 XRD 분석을 수행하였다. Fig. 1은  $1,000\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 5시간 동안 air 분위기하에 열처리하여 얻은  $\text{LaCrO}_3$ , LCC와 LSC 분말들의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 일반적으로  $\text{LaCrO}_3$ 는 orthorhombic, rhombohedral, 그리고 pseudo-cubic 상을 가지는 perovskite 구조를 나타낸다[32]. Fig. 1의 XRD 결과로부터 본 연구에 사용된  $\text{LaCrO}_3$ 와 LCC 분말들은 orthorhombic의 perovskite 결정구조를 가지고 LSC는 rhombohedral의 perovskite 결정구조를 가지는 것을 확인할 수 있었다.

또한 Fig. 1에서 보여지는 바와 같이  $\text{LaCrO}_3$ 는 단일상의 결정구조로 존재함을 확인할 수 있었으나, LCC와 LSC에서는 각각  $\text{CaCrO}_4(\text{JCPDS}, 75-0936)$ 와  $\text{SrCrO}_4(\text{JCPDS}, 35-0743)$ 의 2차상이 미세하게 존재하는 것을 확인할 수 있었다. Mori 등[33]은 La자리

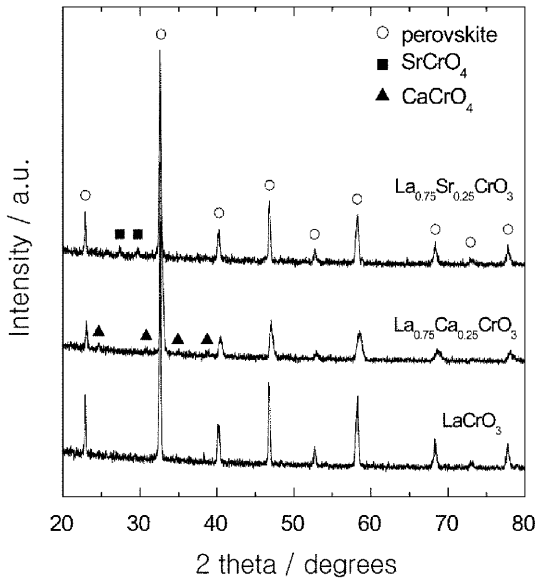


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of  $\text{La}_{1-x}(\text{Ca or Sr})_x\text{CrO}_3$  ( $x=0$  and  $0.25$ ) powders after calcination at  $1,000\text{ }^\circ\text{C}$  for 5 h in air atmosphere.

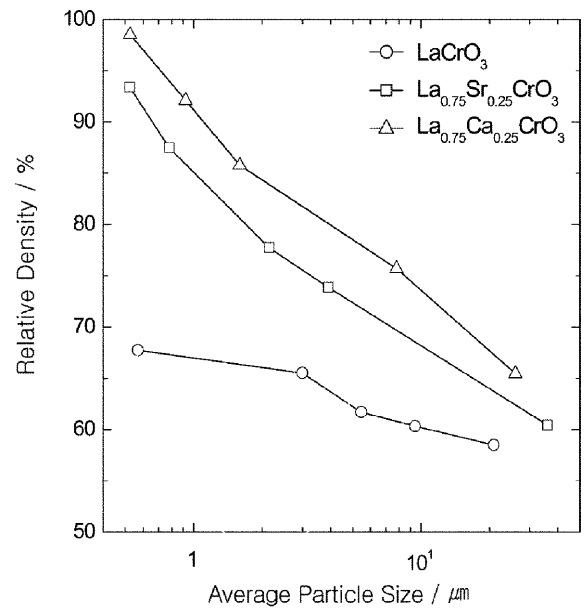


Fig. 2. Relative densities of  $\text{LaCrO}_3$  (O),  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$  (□), and  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CrO}_3$  (Δ) against average particle size after sintering at  $1,600\text{ }^\circ\text{C}$  for 10 h in air atmosphere.

에 도핑된 Ca과 Sr의 도핑 양이 증가할수록 2차상의 생성이 현저해진다고 보고하였다. 이의 결과로부터 LCC, LSC에 존재하는 2차상들은 La자리에 도핑된 Ca과 Sr의 도핑 양에 의한 것으로 판단된다.

### 3-2. 분말 입자크기와 소결온도에 따른 소결특성

$\text{LaCrO}_3$ , LCC와 LSC의 평균 입자크기에 따른 소결특성을 살펴 보기 위해  $1,600\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 10시간 동안 소결한 시편들의 상대밀도를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 모든 시편의 상대밀도는 주어진 소결시간 내에서 입자 크기가 작을수록 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한 La자리에 Ca과 Sr이 도핑된 LCC, LSC 시편들의 상대밀도는 주어진 입자크기 범위에서  $\text{LaCrO}_3$ 보다 모두 높은 값을 가졌다. 더욱이 입자크기가 작을수록  $\text{LaCrO}_3$ 와 도핑된  $\text{LaCrO}_3$ 의 상대밀도 차이가 큰 것으로 나타났다. 특히  $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 의 입자크기에서  $\text{LaCrO}_3$ 는 67.7%를 갖는 것에 비해 LSC는 93.4%의 상대밀도를 가지고 LCC 경우는 98.5%의 상대밀도를 가졌다.

La자리에 Ca과 Sr을 도핑 함으로써 상대밀도가 증가하는 이유는 초기에 생성된 2차상이 소결과정 중 용해되어 액상소결과정으로 전환되고 동시에 순수  $\text{LaCrO}_3$ 의 소결 문제점인 Cr의 증발을 저하시키

기 때문인 것으로 사료된다[8, 34-37].  $\text{LaCrO}_3$ 보다 도핑된  $\text{LaCrO}_3$ 가 더 높은 상대밀도를 가지는 특성은 Ding 등[18]의 실험 결과와 잘 일치한다.

Fig. 3은 평균 입자크기  $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 를 갖는 분말의 pellet들을  $1,600\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 10시간 동안 소결하여 얻은  $\text{LaCrO}_3$ , LCC와 LSC 시편들의 단면을 나타낸 SEM 사진이다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이  $\text{LaCrO}_3$ 보다 도핑된  $\text{LaCrO}_3$ 들이 좀 더 현저한 입자 성장정도를 나타내었고 입계 사이에 존재하는 기공 또한 더 작은 것을 확인할 수 있었다. SEM 결과를 통해서 얻은 도핑된  $\text{LaCrO}_3$ 의 상대밀도가 높다는 결과를 재확인할 수 있었다.

연결재로써 상대밀도는 물리적인 가스투과를 막기 위해서 약 92% 이상의 값을 가져야 한다[28]. 하지만 본 실험에서 제어할 수 있는 최소 입자크기  $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 에서도  $\text{LaCrO}_3$ 는 위의 조건 값을 만족하지 못했기에  $\text{LaCrO}_3$ 의 소결 특성 및 전기 전도도 특성은 무의미하다 할 수 있다. 따라서 이후 실험내용은 초기 분말의 평균 입자크기를  $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 로 고정하였으며,  $\text{LaCrO}_3$ 의 실험결과는 제외시켰다.

Fig. 4는  $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 의 평균 입자크기를 갖는 분말의 pellet을  $1,200\sim$

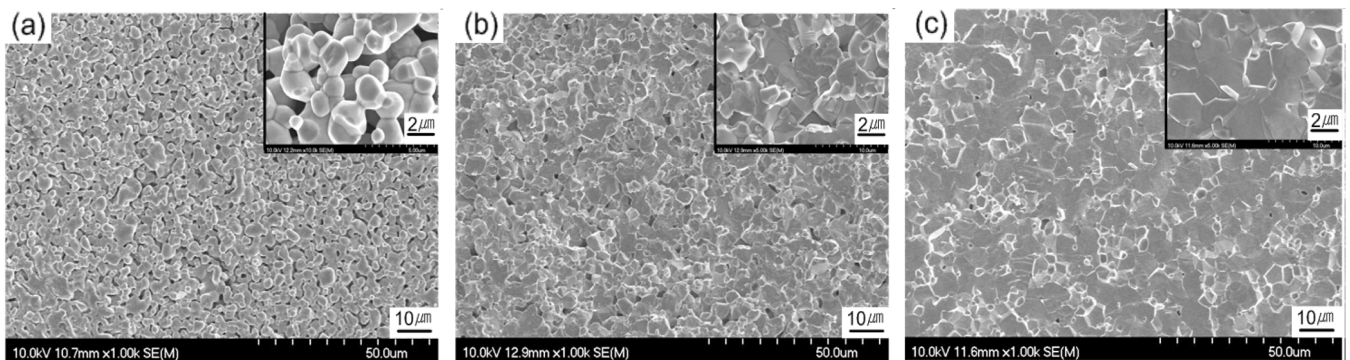


Fig. 3. SEM micrographs of cross-section for (a)  $\text{LaCrO}_3$ , (b)  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$ , and (c)  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CrO}_3$  after sintering at  $1,600\text{ }^\circ\text{C}$  for 10 h in air atmosphere. The average particle sizes of powders were initially  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  for all specimens.

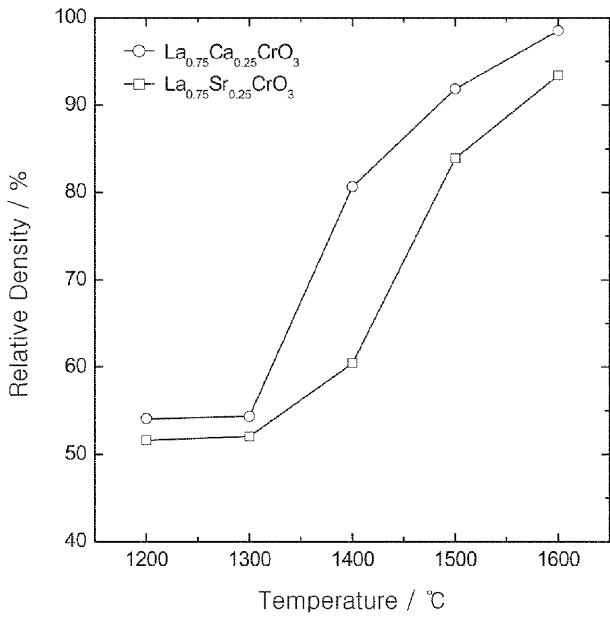


Fig. 4. Relative densities of  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CrO}_3$  (○) and  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$  (□) after sintering at various sintering temperatures for 10 h in air atmosphere. The average particle sizes of powders were initially 0.5 μm for all specimens.

1,600 °C 범위에서 소결온도를 변화시키면서 얻은 LCC, LSC 시편들의 상대밀도를 나타낸 것이다. Fig. 4에서 살펴 볼 수 있듯이 LCC와 LSC는 소결온도가 높을수록 상대밀도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 특히 LCC 경우 1,300 °C에서 54.4%의 상대밀도를 가졌지만, 1,400 °C에서는 80.4%로 상대밀도가 현저하게 증가하였다. 마찬가지로 LSC도 소결온도가 1,400 °C에서 1,500 °C로 높아질 때 상대밀도는 60.4%에서 83.4%로 급격히 증가하였다. 이미 앞서 언급되었듯이 낮은 용해점을 갖는 2차상이 소결과정 중에 액상을 형성함으로써 소결성을 향상시키는 것으로 해석되었다. 이러한 관점에서 Fig. 4에서 나타난 급격한 상대밀도 증가의 원인을 규명하기 위해 XRD 분석을 수행하였다.

Fig. 5는 air 분위기에서 10시간 동안 1,200~1,600 °C 범위에서 소결온도를 변화시키면서 얻은 LCC와 LSC 시편들의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 LCC 경우 1,200~1,300 °C까지  $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ 의 2차상이 존재하였고, LSC는 1,200~1,400 °C까지  $\text{SrCrO}_4$ 의 2차상이 존재하는 것을 알 수 있었다[34].  $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ 의 2차상은  $\text{CaCrO}_4$ 가 약 1,030 °C에서 분해되면서 생성되고, 이것은 대부분 1,230~1,330 °C에서 용해된다[5, 18, 33]. 그리고  $\text{SrCrO}_4$ 는 약 1,250 °C에서 용해된다[33, 36, 38].

Fig. 4와 5의 결과로부터 LCC는 1,300~1,400 °C 사이에서  $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$  2차상이 완전히 용해되어 1,400 °C 이상에서 급격히 상대밀도가 증가하였다고 사료된다. 그리고 LSC 또한 1,400~1,500 °C 사이에서  $\text{SrCrO}_4$ 의 2차상이 완전히 용해되어 1,500 °C 이상에서 상대밀도가 증가하였다고 판단된다. 이러한 현상은 고온의 소결과정 중에서 낮은 용해점을 갖는 2차상이 일정 이상의 온도에서 용해되면서 입자 소결성이 향상되는 것으로 판단된다.

3-3. 전기 전도도 특성

연결재는 전기적 전도체로써 최소 1  $\text{Scm}^{-1}$ 의 높은 전기 전도성을 가져야 한다[9]. Fig. 6은 1,000 °C, air 분위기에서 측정된 여러 가지 상대밀도를 가진 LCC의 전기 전도도를 나타낸다. Fig. 6으로부터 LCC의 상대밀도가 증가할수록 전기 전도도가 증가하는 것을 확인할 수 있었고, 상대밀도가 65.5%일 때 3.2  $\text{Scm}^{-1}$ , 98.5% 경우 14.2  $\text{Scm}^{-1}$ 의 전기 전도도 값을 나타내었다.

이전의 대부분 연구 결과들[4, 18-20, 27-31]에서는 상대밀도의 영향을 무시한 채 도핑물질에 따른 전기 전도도 값을 비교하였다. 하지만 Fig. 6에서 확인할 수 있듯이 전기 전도도 값은 상대밀도에 따라 크게 차이가 나는 것을 알 수 있었다. 따라서 상대밀도가 고려되지 않은 상황에서 오로지 도핑물질에 따른 전기 전도도의 비교 연구결과들은 그 신뢰성을 보장 받기 어렵다고 판단된다.

이러한 점을 고려하여, 본 연구에서는 상대밀도에 의한 전기 전도도의 영향을 최소화하기 위해서 비슷한 상대밀도를 가진 LCC (92.1%)와 LSC(93.4%) 두 시편의 전기 전도도를 측정함으로써 도핑물질 즉 Ca과 Sr의 영향에 따른 전기 전도도특성 변화를 비교하

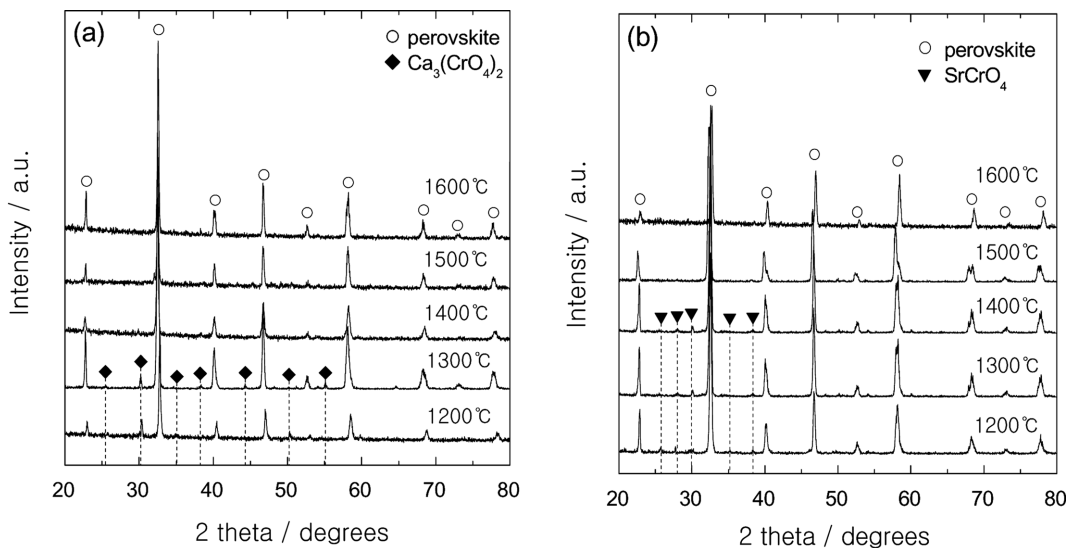


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of (a)  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CrO}_3$  and (b)  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$  after sintering at various temperatures for 10 h in air atmosphere.

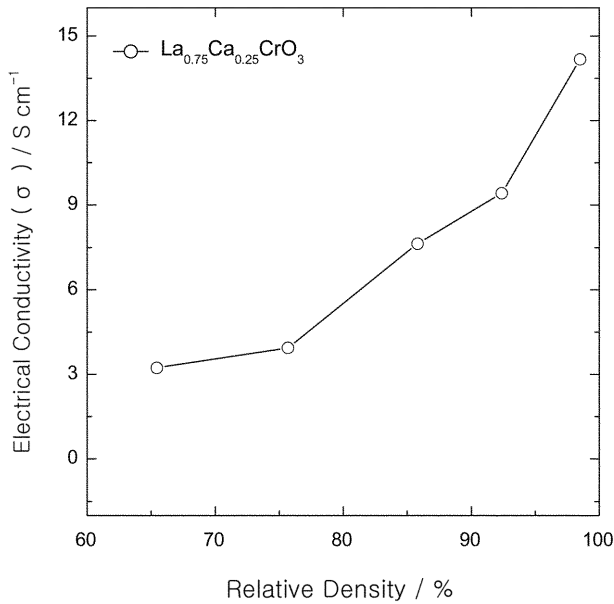


Fig. 6. Electrical conductivities of  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CrO}_3$  with different relative densities at  $1,000^\circ\text{C}$  in air atmosphere.

고자 하였다.

전기전도도는 Arrhenius 방정식에 의해 다음과 같이 표현된다 [10, 31].

$$\sigma T = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1)$$

여기서 A는 지수 앞자리 인자,  $E_a$ 는 활성화 에너지, 그리고 R은 이 상기체상수를 의미한다.

각각 92.1%와 93.4%의 상대밀도를 가지는 LCC와 LSC의 air 분위기,  $600\sim 1,000^\circ\text{C}$ 의 온도에서 측정된 전기 전도도를 Fig. 7에

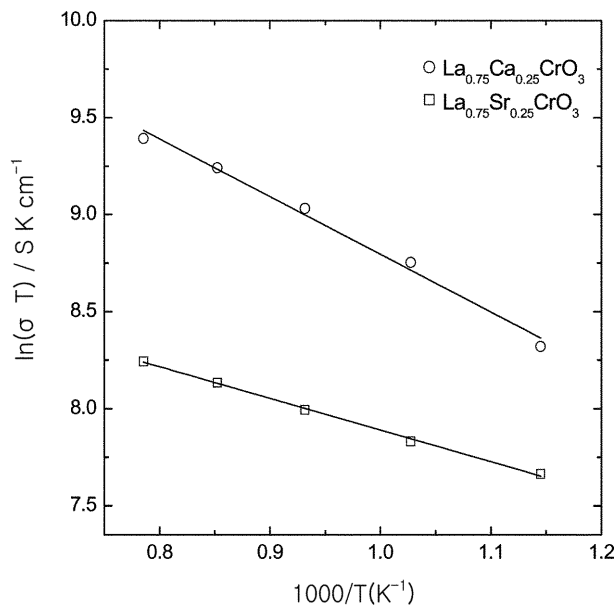


Fig. 7. Electrical conductivities of  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CrO}_3$ (LCC) (○) and  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$ (LSC) (□) at different temperatures in air atmosphere. The relative densities were 92.1% for LCC and 93.4% for LSC.

Table 1. The values of relative density, electrical conductivity, and activation energy for  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CrO}_3$  and  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$ . The electrical conductivity was measured at  $1,000^\circ\text{C}$  in air atmosphere

Doping materials	Relative density (%)	Electrical conductivity ( $\text{Scm}^{-1}$ )	Activation energy ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
$\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CrO}_3$	92.1	9.4	24.7
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$	93.4	3.0	13.6

$1/T$ 에 대한  $\ln\sigma T$ 의 관계로 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 LCC와 LSC 시편의 전기 전도도는 온도가 높아짐에 따라 증가하였다. 그리고 LCC는 주어진 모든 온도 범위에서 LSC보다 높은 전기 전도도를 가졌다. 특히 LCC가 LSC보다 1.3%의 낮은 상대밀도를 가졌음에도 불구하고  $1,000^\circ\text{C}$ 에서 LCC의 전기 전도도는  $9.4 \text{ Scm}^{-1}$  값으로 LSC의  $3.0 \text{ Scm}^{-1}$ 보다 훨씬 높은 값을 나타냈다(Table 1).

일반적으로 상안정성과 이온 반지름이 전기 전도도에 큰 영향을 미친다고 알려져 있지만[25, 39] 본 실험에서는  $1,600^\circ\text{C}$ 에서 소결 후 2차상이 존재 하지 않았기 때문에 전기 전도도에서 상안정성의 영향은 무시할 수 있다고 판단된다. 따라서 LCC가 LSC보다 더 높은 전기 전도도를 가지는 것은 Ca(0.134 nm)의 이온 반지름이 Sr(0.144 nm)보다 La(0.136 nm)과 더 비슷하기 때문인 것으로 사료된다[39].

또한  $\ln\sigma T$ 와  $1/T$ 이 직선의 관계를 가지는 것으로부터 LCC와 LSC 시편에서의 전기 전도는 small polaron mechanism에 의해서 일어나는 것으로 판단된다. 식 (1)과 Fig. 7의 직선의 기울기로부터 활성화 에너지( $E_a$ )를 계산하여 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보듯이 활성화 에너지는 LCC가  $24.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ 로 LSC의  $13.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ 보다 높은 값을 가진다. 이를 통해 LCC는 LSC보다 온도에 대한 민감도가 큰 것을 확인할 수 있었다. 이의 결과는 Tanasescu 등[30]의 연구 결과와 매우 유사하다.

#### 4. 결 론

본 연구는 고온수증기 전기분해 셀용  $\text{La}_{1-x}(\text{Ca or Sr})_x\text{CrO}_3$ ( $x=0$  and  $0.25$ ) 세라믹 연결재에 관한 연구로 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1)  $\text{LaCrO}_3$ 와 Ca 혹은 Sr이 도핑된  $\text{LaCrO}_3$ 는 초기 입자크기가 작을수록 상대밀도가 증가하는 것을 확인 할 수 있었다. 그리고 도핑된  $\text{LaCrO}_3$ 는 모든 입자 크기 영역에서  $\text{LaCrO}_3$ 보다 높은 상대밀도를 가졌으며, 이러한 상대밀도 차이는 입자크기가 작을수록 현저하게 나타났다.

(2) 비슷한 평균 입자크기  $0.5 \mu\text{m}$ 를 가진  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{CrO}_3$ (LCC)와  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CrO}_3$ (LSC)는 소결온도가 증가할수록 상대밀도가 증가하였다. 특히, LCC는  $1,300^\circ\text{C}$  이상에서 그리고 LSC는  $1,400^\circ\text{C}$  이상에서 상대밀도가 급격히 증가하는 결과를 얻었다. 소결온도에 따른 XRD 결과로부터, 상대밀도 증가는 미세하게 존재하던 2차상이 완전히 용해되면서 소결성이 향상되는 것에 기인하는 것으로 판단된다.

(3) 유사한 상대밀도를 가진 LCC(92.1%)와 LSC(93.4%)경우 온도가 증가할수록 전기 전도도가 증가하는 것을 알 수 있었으며, LCC의 전기 전도도는 주어진 모든 온도 범위에서 LSC보다 높게

나타났다. 이것은 Ca의 이온반지름이 Sr보다 La과 더 비슷하기 때문인 것으로 판단된다. 또한 활성화 에너지의 비교를 통해 LCC는 LSC보다 온도에 대한 민감도가 큰 것을 확인할 수 있었다.

## 감 사

이 연구(논문)은 교육과학기술부의 지원으로 수행하는 21세기 프론티어연구개발사업(수소에너지사업단)의 일환으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

- Kobayashi, T., Abe, K., Ukyo, Y. and Matsumoto, H., "Study on Current Efficiency of Steam Electrolysis using a Partial Protonic Conductor  $\text{SrZr}_{0.9}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ," *Solid State Ionics*, **138**, 243-251(2001).
- Chae, U. S., Park, K. M., Seon, H. H., Choo, S. T. and Yun, Y. S., "Preparation and Characteristics of Nodified Ni/YSZ Cermet for High Temperature Electrolysis," *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Soc.*, **15**(2), 98-107(2004).
- Hino, R., Haga, K., Aitab, H. and Sekita, K., "R&D On Hydrogen Production by High-temperature Electrolysis of Steam," *Nuclear Engineering and Design*, **233**, 363-375(2004).
- Simner, S., Hardy, J., Stevenson, J. and Armstrong, T., "Sintering Mechanism in Strontium Doped Lanthanum Chromite," *J. Mater. Sci.*, **34**, 5721-5732(1999).
- Zhu, W. Z. and Deevi, S. C., "Development of Interconnect Materials for Solid Oxide Fuel Cells," *Mater. Sci. Eng.*, **A348**, 228-229(2003).
- Sammes, N. M. and Ratnaraj, R., "The Effect of Sintering on the Mechanical Properties of SOFC Ceramic Interconnect Materials," *J. Mater. Sci.*, **29**, 4319-4324(1994).
- Paulik, S. W., Baskaran, S. and Armstrong, T. R., "Mechanical Properties of Calcium- and Strontium- Substituted Lanthanum Chromite," *J. Mater. Sci.*, **33**, 2397-2404(1998).
- Chakraborty, A., Basu, R. N. and Maiti, H. S., "Low Temperature Sintering of  $\text{La}(\text{Ca})\text{CrO}_3$  Prepared by an Autoignition Process," *Mater. Lett.*, **45**, 162-166(2000).
- Subasri, R., Mathews, T., Swaminathan, K. and Sreedharan, O. M., "Microwave Assisted Synthesis of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$  ( $x=0.05, 0.15$  and  $0.30$ ) and their Thermodynamic Characterization by Fluoride Emf Method," *J. Alloys Comps.*, **354**, 193-197(2003).
- Cheng, J. and Navrotsky, A., "Energetics of  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CrO}_{3-\delta}$  Perovskite (A=Ca or Sr)," *J. Solid State Chemistry*, **178**, 234-244(2005).
- Sakai, N., Kawada, T., Yokokawa, H. and Dokiya, M., "Sinterability and Electrical Conductivity of Calcium-Doped Lanthanum Chromites," *J. Mater. Sci.*, **25**, 4531-4534(1990).
- Minh, N. Q., "Ceramic Fuel Cells," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 563-588(1993).
- Wang, J., Ponton, C. B. and Marquis, P. M., "Sintering and Microstructural Development of  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.22}\text{CrO}_3$ ," *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 658-661(1996).
- Boroomand, F., Wessel, E., Bausinger, H. and Hilpert, K., "Correlation between Defect Chemistry and Expansion during Reduction of Doped  $\text{LaCrO}_3$  Interconnects for SOFCs," *Solid State Ionics*, **129**, 251-258(2000).
- Zuev, A., Singheiser, L. and Hilpert, K., "Defect Structure and Isothermal Expansion of A-site and B-site Substituted Lanthanum Chromite," *Solid State Ionics*, **147**, 1-11(2002).
- Meadowcroft, D. B. and Wimmer, J. M., "Oxidation and Vaporization Processes in Lanthanum Chromite," *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, **58**(6), 610-615(1979).
- Devi, P. S. and Fao, M. S., "Preparation, Structure, and Properties of Strontium-Doped Lanthanum Chromites :  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ ," *J. Solid State Chemistry*, **98**, 237-244(1992).
- Ding, X., Liu, Y., Gao, L. and Guo, L., "Effects of Cation Substitution on Thermal Expansion and Electrical Properties of Lanthanum Chromites," *J. Alloys Comps.*, **425**, 318-322(2006).
- Zhou, X., Ma, J., Deng, F., Meng, G. and Liu, X., "Preparation and Properties of Ceramic Interconnecting Materials,  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_{3-\delta}$  Doped with GDC for IT-SOFCs," *J. Power Sources*, **162**, 279-285(2006).
- Zhou, X. L., Ma, J. J., Deng, F. J., Meng, G. Y. and Liu, X. Q., "A High Performance Interconnecting Ceramics for Solid Oxide Fuel Cells(SOFCs)," *Solid State Ionics*, **177**, 3461-3466(2007).
- Hayashi, S., Fukaya, K. and Saito, H., "Sintering of Lanthanum Chromite Doped with Zinc or Copper," *J. Mater. Sci. Lett.*, **7**, 457-458(1988).
- Sakai, N., Kawada, T., Yokokawa, H. and Dokiya, M., "Thermal Expansion of some Chromium Deficient Lanthanum Chromites," *Solid State Ionics*, **40-41**, 394(1990).
- Duvigneaud, P. H., Pilate, P. and Cambier, F., "Factors Affecting the Sintering and the Electrical Properties of Sr-Doped  $\text{LaCrO}_3$ ," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **14**, 359-360(1994).
- Zupan, K., Kolar, D. and Marinsek, M., "Influence of Citrate-Nitrate Reaction Mixture Packing on Ceramic Powder Properties," *J. Power Sources*, **86**, 417-422(2000).
- Ianculescu, A., Braileanu, A., Pasuk, I. and Zaharescu, M., "Phase Formation Study of Alkaline Earth-Doped Lanthanum Chromites," *J. Therm. Anal. Calorim.*, **66**, 501-507(2001).
- Suda, E., Pacaud, B., Seguelong, T. and Takeda, Y., "Sintering Characteristics and Thermal Expansion Behavior of Li-Doped Lanthanum Chromite Perovskites depending upon Preparation Method and Sr Doping," *Solid State Ionics*, **151**, 335-341(2002).
- Karim, D. P. and Aldred, A. T., "Localized Level Hopping Transport in  $\text{La}(\text{Sr})\text{CrO}_3$ ," *Phys. Rev. B*, **20**, 2255-2263(1979).
- Mori, M., Yamamoto, T., Itoh, H. and Watanabe, T., "Compatibility of Alkaline Earth Metal(Mg,Ca,Sr)-Doped Lanthanum Chromites as Separators in Planar Type High Temperature Solid Oxide Fuel Cells," *J. Mater. Sci.*, **32**, 2423-2431(1997).
- Armstrong, T. R., Stevenson, J. W., Hasinska, K. and McCready, D. E., "Synthesis and Properties of Mixed Lanthanide Chromite Perovskite," *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 4282-4289(1998).
- Tanasescu, S., Orasanu, A., Berger, D., Jitaru, I. and Schoonman J., "Electrical Conductivity and Thermodynamic Properties of some Alkaline Earth-Doped Lanthanum Chromites," *International Journal of Thermophysics*, **26**, 543-557(2005).
- Jiang, S. P., Liu, L., Ong, K. P., Wu, P. and Pu, J., "Electrical Conductivity and Performance of Doped  $\text{LaCrO}_3$  Perovskite Oxides for Solid Oxide Fuel Cells," *J. Power Sources*, **176**, 82-89(2008).
- Yang, Y. J., Wen, T. L., Tu, H., Wang, D. Q. and Yang J., "Characteristics of Lanthanum Strontium Chromite Prepared by Glycine Nitrate Process," *Solid State Ionics*, **135**, 475-479(2000).
- More, M., Hiei, Y. and Sammes, N. M., "Sintering Behavior of

- Ca- or Sr-Doped  $\text{LaCrO}_3$  Perovskites including Second Phase of  $\text{AECrO}_4$  (AE=Sr, Ca) in Air; *Solid State Ionics*, **135**, 743-748 (2000).
34. Yokokawa, H., Sakai, N., Kawada, T. and Dokiya, M., "Chemical Thermodynamic Considerations in Sintering of  $\text{LaCrO}_3$ -based Perovskites; *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1018-1027(1991).
35. Horita, T., Ishikawa, M., Yamaji, K., Sakai, N., Yokokawa, H. and Dokiya, M., "Cation Diffusion in  $(\text{La,Ca})\text{CrO}_3$  Perovskite by SIMS; *Solid State Ionics*, **108**, 383-390(1998).
36. Mori, M., Hiei, Y. and Sammes, N. M., "Sinterin Behavior and Mechanism of Sr-Doped Lanthanum Chromites with A site Excess Composition in Air; *Solid State Ionics*, **123**, 103-111(1999).
37. Kumar, A., Sujatha Devi, P. and Maiti, H. S., "A Novel Approach to Develop Dense Lanthanum Calcium Chromite Sintered Ceramics with very High Conductivity; *Chem. Mater.*, **16**, 5562-5563(2004).
38. Peck, D. H., Miller, M. and Hilpert, K., "Phase Diagrams Studies in the  $\text{SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  System in Air and Under Low Oxygen Pressure; *Solid State Ionics*, **123**, 59-65(1999).
39. Fergus, J. W., "Lanthanum Chromite-based Materials for Solid Oxide Fuel Cell Interconnects; *Solid State Ionics*, **171**, 1-15(2004).