

# 시트르산의 양과 소결온도에 따른 (La,Sr)MnO<sub>3</sub>/Gd<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub> 계면특성

논문  
11-1-4

## Characterization of (La,Sr)MnO<sub>3</sub>/Gd<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub> Interface with Citric Acid Contents and Sintering Temperature

윤일영\* · 윤희성\* · 김병호\*

(Il-Young Yoon, Hee-Sung Yoon and Byong-Ho Kim)

### Abstract

Gd<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub>(CGO) for electrolyte and La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub>(LSM50) for cathode in Solid Oxide Fuel Cells(SOFC) were synthesized by citrate process. Specimens were prepared with sintering temperatures at 1100°C, 1200°C and 1300°C, which were fabricated by slurry coating with citric acid contents. Interfacial resistance was measured between cathode and electrolyte using AC-impedance analyzer. With various citric acid content, the degree of agglomeration for the initial particles changed. Also sintering temperature changed the particle size and the degree of densification of cathode. Factors affecting the interfacial resistance were adherent degree of the electrolyte and cathode, distribution of TPB(three phase boundaries, TPB i.e., electrolyte/electrode/gas phase area) and porosity of cathode. By increasing the sintering temperature, particle size and densification of the cathode were increased. And then, TPB area which occurs catalytic reaction was reduced and so interfacial resistance was increased.

**Key Words(중요용어)** : Gd<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub>(CGO), (La,Sr)MnO<sub>3</sub>(LSM), citrate process(구연산법), AC-impedance analyzer(복소임피던스측정기), three phase boundary(삼상계면)

### 1. 서 론

연료전지(Fuel Cells)는 1839년에 William Grove 경에 의해 상온에서 액체전해질(liquid electrolyte)을 사용하여 작동하는 연료전지를 설명한 것이 시초이다. 그리고 1899년에 Nernst<sup>1)</sup>는 전기 발광체를 만드는 안정화 지르코니아(Stabilized Zirconia)를 사용하여 고체산화물 전해질을 발견하였다. 현재까지도 고체산화물 연료전지에서 가장 많이 쓰이는 전해질은 안정화 지르코니아이다. Schottky<sup>2)</sup>에 의해 1935년에 산소 전도체 세라믹스를 전해질로 사용하는 고체산화물 연료전지가 제안되었다. 전해질인 (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.8</sub>(ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.92</sub>(8YSZ)를 사용하는 고체산화물 연료전지는 전해질이 충분한 이온전도성을 지니기 위해서 약 900~1100°C의 작동온도를 유지해야 한다. 고체산화

물 연료전지는 이러한 고온의 작동온도로 인하여 그 구성요소의 선택에 제한이 많다. 그리고 기존의 8YSZ는 양극과의 계면에서 접연층을 형성하며 낮은 온도에서 전도특성이 나쁘다. 또한 취성이 있어 작동온도에서 장시간 사용할 때 시효(aging effect)를 나타낸다.<sup>3)</sup> 이런 고체산화물 연료전지의 구성요소의 선택의 폭을 넓히고 8YSZ의 단점을 해결하기 위해서 8YSZ의 작동온도인 900~1100°C보다 낮은 약 600~800°C에서 높은 전도특성을 가진 Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>(CGO)를 사용하여 보다 낮은 온도에서 작동할 수 있는 저온형 고체산화물 연료전지에 대한 연구가 시도되고 있다.<sup>4)</sup> 또한 양극물질로서는 란탄붕계열의 페로브스카이트형물질인 LaMnO<sub>3</sub>에서 La의 일부가 Sr로 치환된 LSM이 약 1000°C라는 가혹한 조건에서 사용이 시도되고 있다. 이러한 전극재료로서의 요구되는 조건은 전해질과 계면에서 반응이 없어야 하고, 화학적으로 안정하며 열팽창계수가 전해질과 비슷해야 한다는 것이다. 또한 산소가스가 전해질과 전극의 계면에서 원활한 반응을 하기 위하여 전극이 적당한 기공율을 유지해야 하고, 촉매활성화를 위해

\* : 고려대학교 공대 재료공학과  
연락처:서울시 성북구 안암동  
접수일자 : 1997년 9월 6일  
심사완료 : 1997년 11월 6일

서는 입자가 미세하며 충분한 비표면적을 가져야 한다.<sup>5)</sup>

본 연구에서는 기존에 사용된 8YSZ 대신에 CGO를 전해질로 사용하여 양극물질인  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (LSM50)과의 계면특성과 접착성 및 양극물질의 소결거동을 알아보고자 하였다. 또한 전해질과 양극물질은 기존의 고상법 혹은 공침법과는 달리 액상법의 일종인 구연산법<sup>6)</sup>에 의해 제조하여 기존의 고상법으로는 얻기 어려운 아주 미세하고 균일한 물질을 얻고자 하였다. 또한 구연산법은 다성분계에서 조성을 맞추기 쉽다는 장점을 가진다. 그러나 구연산법의 단점은 큰 발열량으로 인한 입자들의 강한 응집이다. 일반적으로 전극재료의 촉매능력은 전해질, 산소가스, 그리고 전극이 형성하는 삼상계면(three phase boundary, TPB)영역의 크기에 의해 영향을 받는다. 즉 미세한 입자를 합성하여 삼상계면의 면적을 증가시키고 또한 전해질에서 양극쪽 전류밀도를 균일하게 하여 저항을 줄이는 것이 전극재료의 촉매능력을 개선시키는 방법이다. 따라서 시트르산의 양에 따른 비표면적의 변화는 전극의 촉매능력의 중요한 척도가 될 것으로 생각된다. 따라서 양극분말 합성시 시트르산의 양에 따른 입자크기와 응집정도를 알아보고 이러한 결과가 전극과 전해질의 계면의 미세구조에 어떤 영향을 미치는가를 알아보고자 하였다. 또한 소결온도에 따른 양극의 치밀화 정도와 삼상계면의 면적 등을 관찰하였다. Fig. 1.은 '삼상계면에서 반응을 나타낸 개략적인 그림이다.'<sup>7)</sup> 그림에서 나타나듯이 입자크기가 작으면 단위면적당 '반응점이 많아져 양극과 전해질사이에서 낮은 계면

저항값을 얻을 수 있다. 본 연구에서는 시트르산의 양을 변화시켜 LSM분말의 초기 응집정도를 변화시켰다. 또한 소결온도에 따른 미세구조의 변화를 관찰하고 AC-impedance 실험을 통하여 각각의 계면 저항값을 비교하여 미세구조가 계면저항값에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험방법

고체산화물 연료전지의 양극물질인 Sr-doped  $\text{LaMnO}_3$ 를 구연산법<sup>8)</sup>으로 제조하였으며, 이에 대한 흐름도를 Fig. 2.에 나타내었다. 출발물질로 Aldrich

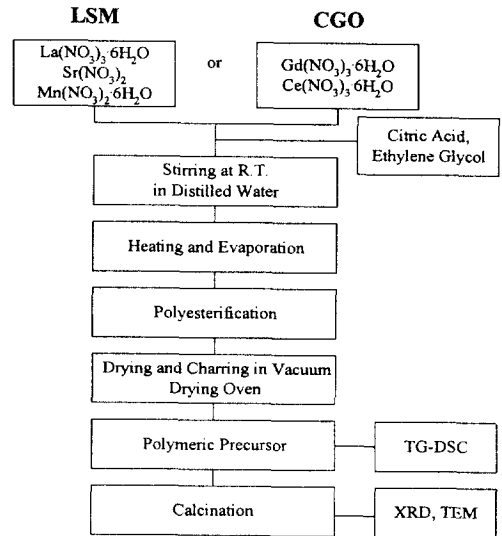


그림 2. 구연산법에 의한 LSM과 CGO분말 제조과정.

Fig. 2. Experimental procedure for preparation of LSM or  $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (CGO) powders by citrate method.

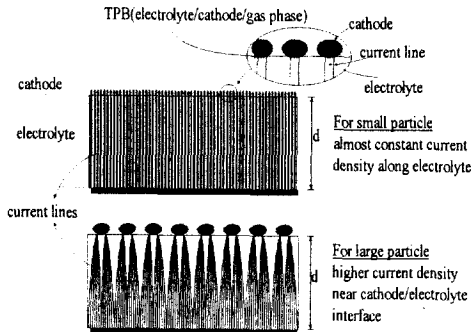


그림 1. 양극의 작은 입자와 큰 입자의 개략적인 모형.

Fig. 1. Schematic diagram of a "small particles" and a "large particles" electrode model.<sup>7)</sup>

사의  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.99%)와  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (99.99%) 고순도화학사의  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (99%)를 사용하여, 이들을 조성에 맞게 칭량한 후 증류수에 용해시켰다. 킬레이트형성제로 시트르산을 사용하였고, 중합반응 촉진제로 에틸렌 글리콜을 첨가하였다. 시트르산의 양을 변화시켜 LSM50분말을 합성하였으며, 조성을 Table. 1에 나타내었다. 이렇게 준비된 용액을 상온에서 완전히 용해시킨 후 약 80℃까지 서서히 승온하여 고분자 축합반응 시킨 후 다시 150℃의 건조기속에서 충분히 건조시켜 고분자 전구체를 얻었다. 합성한 고분자전구체의 하소온도를 정하기 위해 TG-DSC(SETARAM, TG-DSC 92-1750)분석을

하였고, 합성한 LSM50의 고분자전구체는 500℃, 650℃, 850℃ 그리고 1000℃에서 2시간 하소한 뒤, XRD(Rigaku, Geigerflex DMAX-II)분석을 통해 페로브스카이트상이 형성되는 온도를 확인하여 하소 온도를 결정하였다. 시트르산의 양을 변화시켜 합성한 양극분말을 650℃에서 2시간 하소한 뒤, 분말의 크기와 응집정도를 알아보기 위하여 TEM (JEOL, 1200EX)을 통해 관찰하였으며, 이 분말의 비표면적은 BET법으로 측정하였다.

표 1. 논문에서 Sr 치환량, 시트르산의 양, 소결온도에 따른 각각의 명명법.

Table 1. Sr contents, Citric Acids contents, Sintering temperature (sintering time 4hrs.) and corresponding labels used in this paper.

Cathode type	Citric Acid mole/ metal nitrate mole	Sintering temperature (°C)	Label
La <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub> (LSM50)	2 (CA4M)	1100	LSM50 CA4M
		1200	LSM50 CA4M
		1300	LSM50 CA4M
	2.5 (CA5M)	1200	LSM50 CA5M
	3 (CA6M)	1200	LSM50 CA6M
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> MnO <sub>3</sub> (LSM20)	2 (CA4M)	1200	LSM20_CA4M

하소한 분말은 200MPa의 압력으로 일축압 성형(8mm diameter×10mm length)하였다. 이 성형체의 치밀화 온도를 확인하기 위하여 성형체를 800℃에서 10시간 유지한 후 고온형 TMA(SETARAM, TMA 92-1600)를 이용하여 상온에서 800℃까지는 분당 30℃로 승온하고, 800~1400℃까지는 분당 5℃로 승온하여 수축율을 측정하였다. 이 수축율로부터 열처리 온도를 정하고자 하였다. 또한 성형체를 1400℃에서 4시간 동안 소결한 후 TMA(Rigaku Denki, Model No. 881H)를 이용하여 열팽창계수를 측정하였고, four-probe dc method로 전기전도도<sup>9)</sup>를 측정하였다.

전해질 재료는 안정화 지르코니아계보다 낮은 온도에서 높은 산소이온 전도도 특성을 나타내는 Gd-doped CeO<sub>2</sub>를 구연산법으로 합성하여 500℃에서 1시간 하소한 후 200MPa로 일축압 성형, 1400℃에서 4시간 소결한 pellets(16mm diameter×1mm thickness)를 사용하였으며, 전해질과 전극의 계면저항은 AC-impedance(HP 4192A IMPEDANCE

ANALYZER)를 사용하여 50mV의 AC potential을 가해진 상태에서 5Hz~13MHz의 주파수로 변화시키면서 측정하였다. 이에 대한 장치 개략도는 Fig. 3.에 나타내었다. 초기 응집정도 및 비표면적의 차이에 따른 계면저항특성을 확인하기 위하여 시트르산의 양에 따라 합성한 고분자 전구체를 650℃에서 하소한 후 전해질에 슬러리 코팅하여 1200℃에서 4시간 열처리 한 후 측정하였다. 또한 계면에서의 양극의 입자 크기에 따른 특성을 확인하기 위하여 슬러리 코팅한 후 1100℃, 1200℃ 그리고 1300℃ 4시간 열처리하여 계면저항을 측정하였다. 시트르산의 양 및 열처리온도에 따른 미세구조는 SEM(AKASHI, ISI-DS130)을 통하여 관찰하였다.

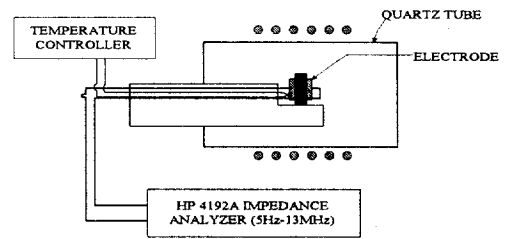


그림 3. 복소임피던스를 측정하는 개략적인 장치.  
Fig. 3. Schematic diagram for measuring AC-impedance.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 분말특성

LSM의 고분자 전구체의 시트르산의 양에 따른 TG-DSC곡선을 Fig. 4에 나타내었다. CA2M인 경우에는 220℃부근에서 급격한 질량감소를 보이나, 그 이후에는 질량감소가 일어나지 않는 것을 볼 수 있다. 이는 LSM의 합성시 시트르산이 금속몰수와 같을 때에는 자발착화연소반응이 일어난다는 것을 확인 할 수 있었다. CA3M의 경우에는 1000℃까지 계속적인 질량감소가 있었으며, CA4M, CA5M, CA6M, CA7M의 경우에는 발열량의 차이만 있을 뿐 모두 세단계의 질량감소가 있었다. 200~300℃에서의 질량감소는 반응하지 않은 시트르산의 증발로 인한 것이며, 340~440℃에서의 질량감소는 시트르 산복합체의 분해에 따른 질량감소로 생각된다. 마지막 질량감소는 600~650℃에서 일어나는데 이는 잔류하는 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 등이 휘발하면서 나타나는 질량감소로서 이때 최종산화물이 형성되는 것<sup>10)</sup>이라고 생각되며 이 실험결과로부터 하소온도를 650℃이상으로 결정하였다. DSC곡선에서 구한 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub>

(LSM50)의 시트르산의 양에 따른 발열량은 Table 2.에 나타내었다. 이 결과로부터 시트르산의 양이

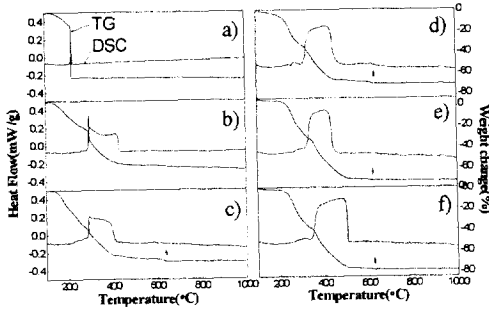


그림 4. LSM50의 시트르산의 양에 따른 TG-DSC곡선 (a)CA2M, (b)CA3M, (c)CA4M, (d)CA5M, (e)CA6M 및 (f)CA7M (승온속도=5°C/min)

Fig. 4. TG-DSC curves of LSM50 powder with various Citric Acid contents; (a)CA2M, (b)CA3M, (c)CA4M, (d)CA5M, (e)CA6M and (f)CA7M. (heating rate=5°C/min)

표 2. TG-DSC곡선에서 구한 LSM50의 시트르산의 양에 따른 엔탈피의 변화

Table 2. Enthalpy change of LSM50 obtained from TG-DSC curves with citric acid contents.

CA contents	Onset point(°C)	peak 1 top(°C)	peak 2 top(°C)	Enthalpy change(J/g)
CA2M	216.05	218.05	218.99	-13.031
CA3M	293.60	295.43	295.68	-325.1148
CA4M	283.96	291.65	292.46	-352.0312
CA5M	314.46	400.60	412.23	-584.2557
CA6M	322.17	391.09	402.46	-605.3171
CA7M	344.36	477.05	480.52	-746.7916

증가할수록 발열량이 커지는 것을 알 수 있었으며 특히 CA4M과 CA5M사이의 발열량차이가 큰 것을 알 수 있었다.

Fig. 5.는 LSM50 중에서 CA4M의 하소온도에 따른 XRD 분석결과이다. 500°C에서 하소한 분말의 경우 페로브스카이트 결정상의 면들이 나타났으나 회절강도가 낮고 28~29°부근에서 broad한 피크가 나타난 것으로 보아 비정질상에서 결정상으로 진이되는 과정으로 볼 수 있으며, 하소온도가 650°C 이상일 때에 페로브스카이트 결정상의 피크가 완전하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 1000°C에서 하소한 XRD결

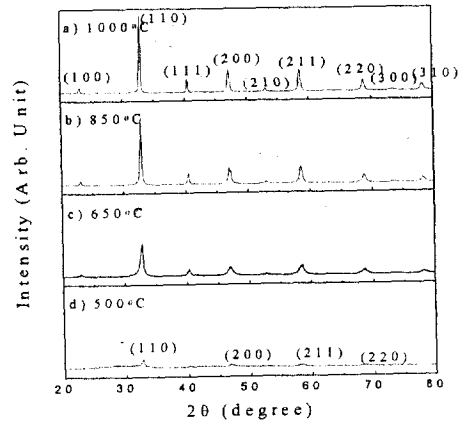


그림 5. 합성한 페로브스카이트상인 LSM50-CAM4M 분말의 (a) 1000°C, (b) 850°C, (c) 650°C 그리고 (d) 500°C 에서 각각 2시간 하소한 XRD 그래프.

Fig. 5. XRD patterns of perovskite LSM50-CAM4M powder calcined at (a) 1000°C, (b) 850°C, (c) 650°C, and (d) 500°C for 2 hours.

과로부터 고각에서의 피크분리가 관찰되지 않은 것으로 보아 이 상은 페로브스카이트 구조중에서 cubic상임을 확인 할 수 있었다. Fig. 6.은 하소온도에 따른 입자크기를 나타낸 TEM 미세구조 분석사진이다. 그림에서 하소온도가 500°C일때는 입자크기가 20nm이하이고, 650°C에서는 20~40nm, 850°C에서는 50~80nm, 1000°C에서는 80~100nm로 나타났다. 이들 결과로부터 하소온도가 높을수록 입자의 크기가 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

열분석과 XRD분석으로부터, 시트르산의 양을 변화시켜 합성한 고분자전구체를 650°C에서 2시간 하소한 분말의 XRD분석 결과를 Fig. 7.에 나타내었다. CA2M, CA3M의 경우에는 앞의 열분석에서 예상한 것과 같이 킬레이트형성제인 시트르산의 부족으로 인하여 페로브스카이트상 뿐만 아니라, 다른 산화물의 상도 형성되는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 CA4M 이상의 경우에는 페로브스카이트상의 피크만이 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 고분자축합반응이 일어나는 시트르산의 양은 금속총몰수의 2배 이상이어야 한다는 것을 알 수 있었다. 또한 발열량에 따른 입자크기와 응집정도를 TEM으로 관찰한 미세구조는 Fig. 8.에 나타내었다. 입자의 크기는 모두 20~40nm정도의 크기로 차이는 없으나, 발열량이 커져 입자의 응집 정도가 증가하는 것을 알 수 있었고, 또한 비표면적은 Table 3.에서 보여주는 바와 같이 시트르산의 증가에 따라 감소하였다.

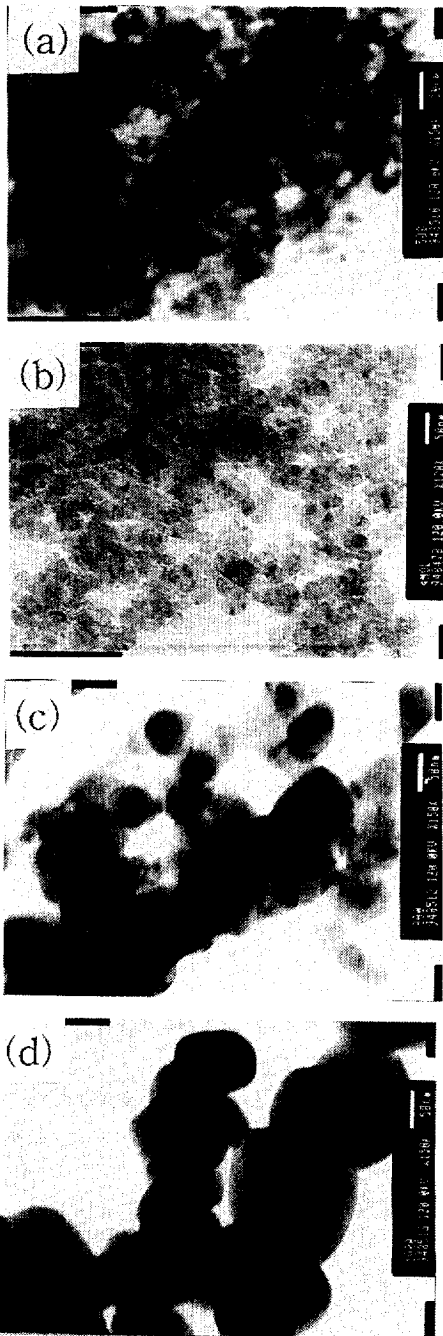


그림 6. LSM50\_CA4M의 하소온도에 따른 TEM 분석 사진. (a)500°C, (b)650°C, (c)850°C 그리고 (d)1000°C에서 각각 2시간  
 Fig. 6. TEM photography of the LSM50\_CA4M powder;(a)calcined at 500°C, (b)650°C, (c) 850°C and (d)1000°C for 2hrs.

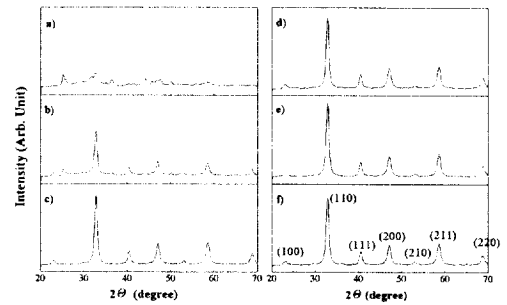


그림 7. 시트르산의 양에 따라 합성한 LSM50분말을 650°C에서 2시간 하소한 XRD 그래프.(a) CA2M, (b) CA3M, (c) CA4M, (d) CA5M, (e) CA6M 및 (f) CA7M

Fig. 7. XRD patterns of LSM50 powder calcined at 650°C for 2hours :(a) CA2M, (b) CA3M, (c) CA4M, (d) CA5M (e) CA6M and (f) CA7M.

LSM20, LSM50 그리고 CGO의 온도에 따른 열팽창계수를 Fig. 9에 나타내었다. 열팽창계수는 각각 10.27, 11.68,  $10.58 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 으로 LSM20과 LSM50은 CGO와의 열팽창계수가 크게 차이가 나지 않는 것으로 나타났다. Fig. 10은 LSM20, LSM50을 four-probe dc method로 측정된 전기전도도 결과이다. 이 그림에서 LSM20과 LSM50의 전기전도도 값은 700°C에서 각각 207, 257 S/cm이었다. 또한 Fig.11

표 3. LSM50 분말의 시트르산의 양에 따른 비표면적 측정 결과.

Table 3. Results of BET Analysis for LSM50 with Citric Acid contents.

Citric acid contents	CA2M	CA3M	CA4M	CA5M	CA6M	CA7M
Specific Surface Area( $\text{m}^2/\text{g}$ )	45.0	32.0	23.4	18.3	17.4	15.7

에 LSM50의 온도에 따른 수축율을 나타내었다. 온도가 1100°C에서 1200°C 사이에서 급격히 수축한다는 것을 확인 할 수 있었으며 따라서 1200°C 이상에서 전극이 치밀화될 것이다.

### 3.2 계면특성

LSM50/CGO/LSM50을 AC-impedance를 측정된 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 시트르산의 양을 변화시켜 합성한 LSM50분말을 650°C에서 하소한 후 1200°C에서 열처리한 시료의 계면저항은 시트르산의 양이 증가함에 따라 커지는 경향을 보여주고 있으

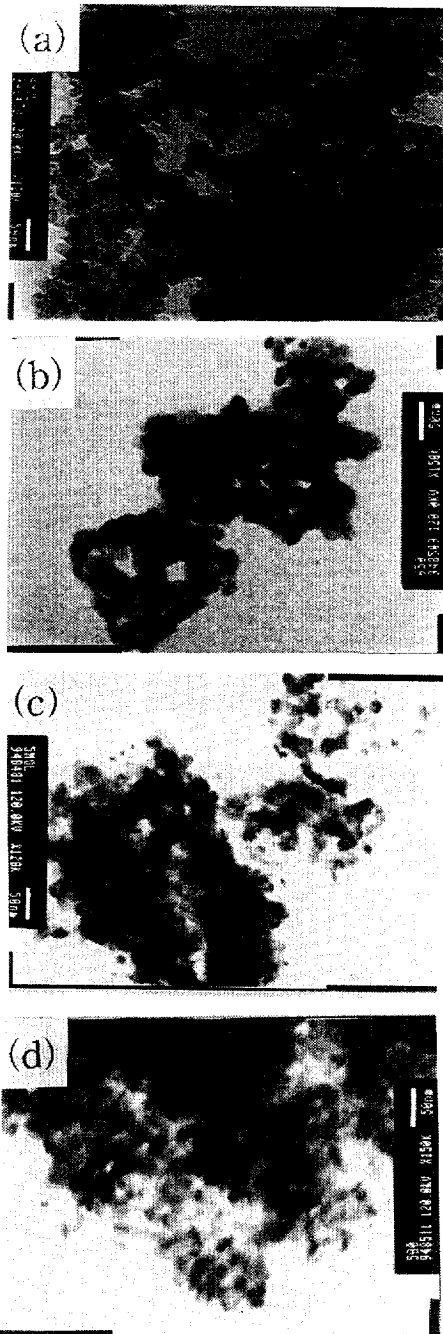


그림 8. 시트르산의 양에 따른 LSM50분말의 TEM 미세분석 사진 (a)CA4M, (b)CA5M, (c)CA6M, 그리고 (d)CA7M.

Fig. 8. TEM photography of LSM50 powders calcined at 650°C for 2hours: (a)CA4M, (b)CA5M, (c)CA6M and (d)CA7M.

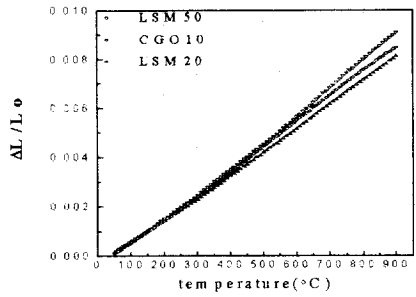


그림 9. 1400°C에서 4시간 소결한 LSM50-CA4M, LSM20 CA4M, CGO의 온도에 따른 열 팽창 곡선

Fig. 9. TMA data of LSM50-CA4M, LSM20 CA4M, CGO sintered at 1400°C for 4hrs.

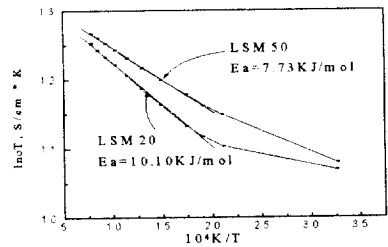


그림 10. 1400°C에서 4시간 소결한 LSM20-CA4M 과 LSM50-CA4M의 온도에 따른 전기전도도 측정

Fig. 10. Arrhenius plot of electrical conductivities of LSM50-CA4M and LSM20-CA4M sintered at 1400°C for 4hrs.

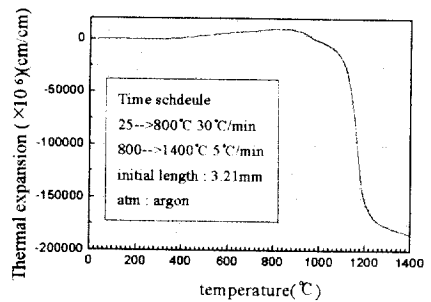


그림 11. 800°C에서 10시간 열처리한 LSM50-CA4M의 온도에 따른 열기계 분석

Fig. 11. TMA curve of LSM50-CA4M pellet (800°C, 10hrs. pre-sintering) with temperature.

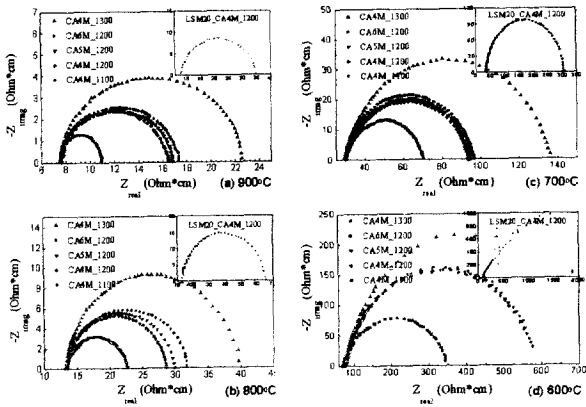


그림 12. 시트르산의 양, 소결온도에 따른 LSM50의 복소소피턴스 측정. (a) 900°C, (b) 800°C, (c) 700°C 및 (d) 600°C

Fig. 12. AC-impedance plots were measured at (a)900°C, (b)800°C, (c)700°C and (d)600°C in air with the contents of citric acid, sintering temperature of LSM50. (Imposed AC potential = 0.05V)

며, 열처리 온도에 따른 계면저항은 온도가 증가할수록 커지는 것을 알 수 있다. Fig. 13은 이들에 대한 미세구조를 보여주고 있다. 시트르산의 양이 증가함에 따라 초기 분말의 응집정도가 삼상계면 영역

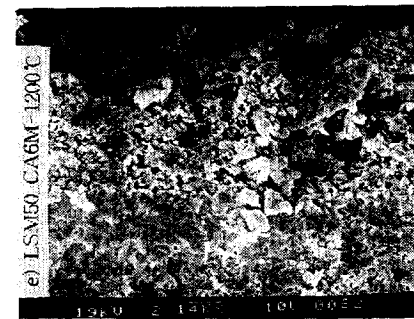
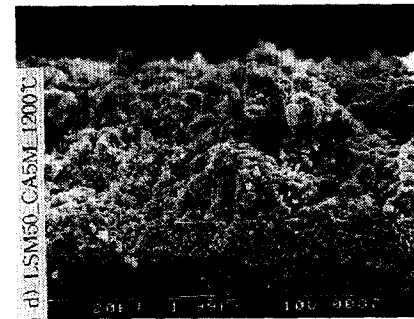
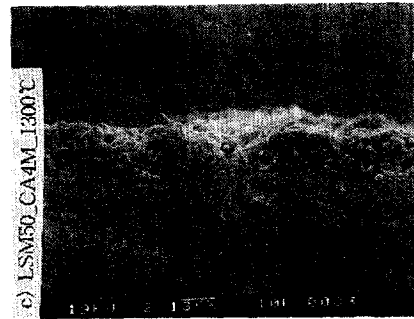
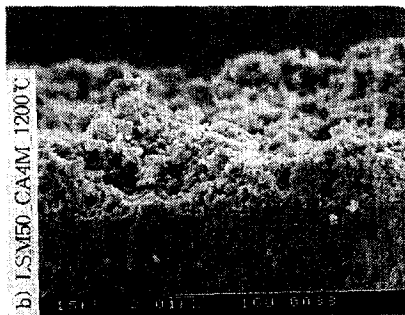
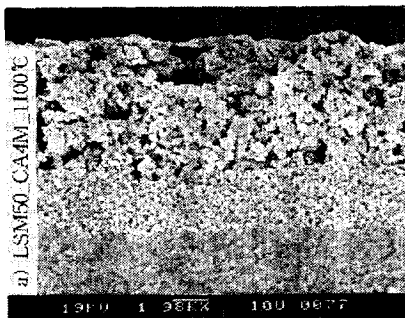


그림 13. LSM50/CGO 계면을 관찰한 SEM분석 사진. (a)CA4M, 1100°C, (b)CA4M, 1200°C, (c)CA4M, 1300°C, (d)CA5M, 1200°C 및 (e)CA6M, 1200°C : 하소온도는 모두 650°C, 2시간 ; 소결온도는 모두 4시간으로 실험하였다.)

Fig. 13. The microstructure of LSM50 on CGO with the content of citric acid and sintering temperature. a)CA4M, 1100°C, b)CA4M, 1200°C, c)CA4M, 1300°C, d)CA5M, 1200°C and e)CA6M, 1200°C : calcination temperature 650°C, 2hrs. ; sintering time 4hrs.

에서의 미세구조에 영향을 준 것으로 여겨지며, 계면저항이 증가하는 경향을 보여주고 있다. 또한 열처리온도의 증가는 양극의 치밀화에 의하여 기공이 줄어들고 입자크기가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 이들에 비하여 전기전도도가 낮은 LSM20은 시트르산의 양을 금속염 총 물수의 2배 첨가하여 합성한 후 650°C에서 하소하고 1200°C에서 열처리한 경우 LSM50을 1200°C에서 열처리하여 계면저항을 측정할 시료에 비하여 매우 높은 계면저항값을 보여주고 있다. 따라서 초기 분말의 응집정도 및 치밀화의 증가는 전해질과 전극과의 계면에서의 촉매 활성화 자리로 작용하는 삼상영역을 감소시키며, 전극의 낮은 전기전도도는 계면에서의 전하교환 저항(charge-transfer resistance)값을 증가시켜 양극의 과전압이 커지고 고체산화물 연료전지의 효율을 저하시키는 요인이 된다.

#### 4. 결 론

1. 페로브스카이트 (La,Sr)MnO<sub>3</sub>분말의 구연산법에 의한 합성시 하소온도를 650°C로 낮출 수 있었다. 하소한 입자의 크기는 약 20~40nm이었다.

2. 시트르산의 양은 금속염 물수의 2배이상일 때 페로브스카이트 단일상이 형성되며, 시트르산의 양이 증가함에 따라 페로브스카이트상 형성에 대한 발열량 및 응집정도가 커지는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 시트르산의 양은 금속염 물수의 2배일 때가 가장 적합하였다.

3. LSM50과 LSM20의 열팽창계수는 각각 11.68, 10.27×10<sup>-6</sup>/°C이고, CGO는 10.58×10<sup>-6</sup>/°C 이었다. 또한 LSM20과 LSM50의 전기전도도 값은 700°C에서 각각 207, 257 S/cm이었다.

4. 합성시 시트르산의 증가는 초기 입자의 응집정도를 증가시키며, 응집된 입자들이 비이상적으로 성장하여 입자들의 불균일한 미세구조를 갖게 된다. 이 미세구조는 삼상계면에 영향을 주어 계면저항을 증가시켰다. 또한 열처리 온도의 증가는 양극층의 치밀화를 증가시켜 삼상계면 즉 촉매활성화영역을 감소시켜 계면저항이 증가하였다.

위의 결과로부터 전해질인 Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>과 양극인 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub>과의 계면저항은 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> 합성시 시트르산의 양을 금속총물수의 2배로하여 합성하

고, 이를 전해질 위에 코팅한 후 1100°C에서 열처리한 경우 가장 우수한 특성을 나타내고 있다.

#### 감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 신소재분야 연구지원 (Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. W. Nernst. "Über die electrolitische Leitung fester körper bei sehr hohen Temperaturen," *Z. Electrochem.*, **6**, 41 (1899)
2. W. Schottky. "Über stromlieferende Prozess im Konzentrationsgefälle fester Elektrolyte," *Wiss. Veröff. Siemens Werken*, **14**, 1-19 (1935)
3. Fred van Heuveln, "Characterisation of porous cathodes for application in solid oxides fuel cells," pp.9-10, ECN press (1997)
4. T. Kudo and H. Obayashi, "Mixed Electrical Conduction in the Flourite-type Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub>," *J. Electrochem. Soc.*, **123**(3), 415-419 (1976)
5. C.S Tedmon, Jr., H. S. Spacil, *J. Electrochem. Soc.*, **16**(9), 1870 (1969)
6. M. Pechini, "Method of Preparaing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor," US Patent 3,330,697 (1967)
7. Fred van Heuveln, "Characterisation of porous cathodes for application in solid oxides fuel cells," pp.25, ECN press (1997)
8. P. Lessing, "Mixed-Cation Oxide Powders via Polymeric Precursors," *Am. Ceram. Bull.*, **68**(5), 1002-1007 (1989)
9. J.A.M. van Roosmalen, J.P.P. Huijsmans and L. Plom. "Electrical conductivity in La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>," *Solid State Ionics* **66**, 279-284 (1993)
10. H. M. Zhang, Y. Teraoka, and N. Yamazoe, "Preparation of Perovskite-type Oxides with Large Surface Area by Citrate Process," *Chem. Letters*, pp.665-668 (1987)