

Modified Oxalate Method 의해 합성한 SOFC용 $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$ Cathode의 pH 변화에 따른 특성

이미재* · 최병현 · 김세기 · 박상선[†] · 이경희^{††}

요업기술원, 비츠로셀[†], 명지대학교^{††}

(2007년 10월 22일 접수 : 2007년 11월 3일 채택)

Synthesis and Electrochemical Properties of $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$ cathode for SOFC on pH Control Using Modified Oxalate Method

Mi-Jai Lee*, Byung-Hyun Choi, Sei-Ki Kim, Sang-Sun Park[†], and Kyung-Hee Lee^{††}

KICET, VITZROCELL[†], Myung Ji University^{††}

(Received October 22, 2007 : Accepted November 3, 2007)

초 록

Modified oxalate method에 의해 합성한 중온형 Solid Oxide Fuel Cell 용 LSCF cathode의 pH 변화에 따른 분말특성 및 여러 종류의 전해질에 따른 전극특성에 대해 연구하였다. LSCF를 합성하기 위한 출발물질로는 La, Sr, Co 및 Fe의 염화물과 oxalic acid, ethanol 및 NH_4OH 를 사용하여, 80°C에서 pH 2, 6, 7, 8, 9 및 10에서 합성하였다. 합성한 LSCF 분말은 pH 2~9까지는 단일상의 LSCF 결정상을 생성하였다. 그러나, pH 10에서는 LSCF결정상 외에 이차상인 La_2O_3 결정상이 나타났으며, 또한 800°C에서 4시간 하소한 경우 50 nm 정도의 작은 크기를 나타내었다. 합성한 LSCF cathode 분말의 전기전도도는 pH 7에서 합성한 LSCF 분말의 경우 600°C부터 900°C까지 측정하였을 때 약 950 S/cm의 높은 값을 나타내었다. 또한 분극저항의 경우 같은 합성 조건에서 합성한 LSCF 분말이라도 하소조건에 따라 다른 결과를 나타내었는데, 800°C에서 하소한 분말의 경우 1200°C에서 하소한 분말 보다 낮은 분극저항을 나타내었다. 특히 800°C에서 4시간 하소하여 합성한 LSCF 분말은 600°C에서 Scandia Stabilized Zirconia (ScSZ), yttria (8mol.%) stabilized zirconia(8Y-YSZ) 및 Gadolinium Doped Ceria(GDC) 전해질을 사용하였을 때, 전극면적이 0.5cm²일 때 각각 2.52, 1.54 및 2.58 Ω을 나타내었다.

Abstract : The LSCF cathode for Solid Oxide Fuel Cell was investigated to develop high performance unit cell at intermediate temperature by modified oxalate method with different electrolytes and different pH. The LSCF powders employed La, Sr, Co and Fe oxides, oxalic acid, ethanol and NH_4OH solution were synthesized with pH controlled as 2, 6, 7, 8, 9 and 10 at 80°C. Single crystalline phase was obtained from pH 2~9. on the other hand, La_2O_3 appeared from pH 10. Very fine powder with particle size of 50 nm was obtained at calcination temperature of 800°C for 4 hours. LSCF cathode synthesized at pH 7 showed the highest electric conductivity in the temperature range of 600°C to 900°C its value was 950 S/cm at 900°C. Under same synthesis conditions, polarization resistance of each LSCF cathode was changed with different calcination temperatures. As-prepared powder presented 2.52, 1.54 and 2.58 Ω at 600°C with ScSZ, 8Y-YSZ and GDC as its electrolyte respectively after calcination at 800°C for 4 hours.

Keywords : SOFC, $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$, Oxalate Methode, Cathode

1. 서 론

SOFC는 많은 장점을 가진 연료전지이나 높은 작동온도는 전극과 전해질 또는 전극과 연결재 등의 각 구성요소간의 상호확산이나 화학반응이 활발해져서 계면반응으로 인

하여 전지의 성능이 저하되고 수명이 단축되기 때문에 구성요소의 선택에 제약이 따르게 된다. 그러나 고체산화물 연료전지의 작동온도를 낮춤에 따라 전해질 저항의 증가와 전극분극이 증가하여 전지의 성능을 저하시키는 문제점을 가지고 있다. 이러한 공기극의 성능저하를 막기 위해서는 높은 전도도를 가지면서 낮은 분극을 갖는 $(\text{LaSr})(\text{CoFe})\text{O}_3$, LaSrCoO_3 등과 같은 혼합이온전도체에 대한 연구를

*E-mail: im1004@kicet.re.kr

진행하고 있다.¹⁻³⁾

이러한 공기극 재료에 있어서 분극특성에 영향을 미치는 조건은 크게 전극재료와 전극의 미세구조로, 이 두 가지 조건 중 전극 재료의 경우 ①전자전도성 및 산소이온전도성, ②열적 및 화학적 안정성, ③산소환원에 대한 촉매 활성도 등이 분극특성에 영향을 미친다. 또한 전극의 미세구조는 ①기공율 및 기공크기, ②삼상계면의 길이, ③전해질과 전극 계면에서의 접착성 등이 분극 특성에 영향을 미치게 된다. 특히 이러한 전극재료에 의하여 나타나는 활성화분극(activation polarization: η_{act})과 전극의 미세구조에 영향을 크게 받는 농도분극(concentration polarization: η_{con})은 전지 작동조건에 따라 율속 단계(rate determining step: RDS)로 나타날 수 있으므로 전극에서의 율속 단계는 공기극 재료뿐만 아니라 미세구조에 의해서 크게 영향을 받는 것을 알 수 있다. 따라서 공기극 분극을 효과적으로 줄이기 위해서는 공기극 재료와 미세구조 변화에 따른 특성에 대한 연구가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 일반적으로 대량합성이 가능하고, 반응 후 화학양론적인 합성물을 얻을 수 있으며, 합성분말의 입자 형상 제어가 가능한 oxalate 합성법을 이용하여, 중저온(600~800°C) 산화분위기에서 공기극 재료로써 높은 전기전도도와 전해질과의 열팽창계수 호환, 고온에서 높은 화학적 안정성을 나타내는 공기극 물질인 LSCF를 합성하여 공기극 재료로서의 특성을 살펴보고자 하였다. 이때 기존 oxalate 합성법으로는 La, Sr, Co 및 Fe의 용해도가 달라 동시에 polyoxalate complexes으로 합성하기에는 어려우므로, 침전제를 사용하여 polyoxalate complexes 으로 합성되지 않은 잔류 성분은 hydroxo-complex로 합성하는 modified oxalate method를 사용하였다. 합성된 (LaSr)(CoFe)O₃는 pH 및 열처리 조건을 변화시켜 합성하고, 합성한 분말을 이용하여 전기적 특성 평가를 통해 합성된 분말의 미세구조와 그에 따른 공기극특성을 살펴보고자 하였다.^{4,5)}

2. 실험

본 연구는 출발물질로 LaCl₃·7H₂O, SrCl₂·6H₂O, CoCl₂·6H₂O, FeCl₂·H₂O는 염화물을 사용하였고, 침전 agent로 oxalic acid와 NH₄OH를 이용하였다. 출발물질인 염화물과 침전제는 증류수에 녹여 수용액으로 사용하였으며 그 공정도를 Fig. 1에 나타내었다. 먼저 출발물질인 염화물 수용액을 La: Sr: Co: Fe의 비율을 6:4:2:8로 하여 80°C로 유지하면서 혼합한 후, 미리 혼합한 oxalic acid와 ethanol을 첨가하여 원하는 물질의 옥살산염을 형성한 후 5시간 동안 aging하였다. 이렇게 5시간 aging한 후, NH₄OH를 첨가하여 pH를 2, 6, 7, 8, 9 및 10으로 조절하여 원하는 합성물을 생성하였으며, 이 합성물은 80°C에서 3시간 유지하면서 aging하였다. 이렇게 제조된 합성 (La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O₃는 증류수와 에탄올을 이용하여 충분히 세척하여 Cl⁻을 제거한 후 800~1200°C에서 4시간 열처리하여 결정상을 생성하였다. 이렇게 하소한 (La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O₃ 합성 분말은 공기 중에서 20~1000°C 사이에서 10°C/min.으로 승온하면서 열분석을 행하였으며, 이 외에 결정상 및 입자형상 등을 분석하였다.

전기적 특성으로는 하소한 분말을 1200°C에서 4시간 소결하여 제조한 시편을 이용하여 4단자 법으로(Thermoelectric Property measurement system model RZ2001i, Japan) 600~900°C범위에서 (La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O₃의 합성 조건에 따른 전기전도도를 측정하였다. 또한 분극특성을 측정하기 위해 전해질 ScSZ, 8Y-YSZ 및 GDC 3종류를 선택하여, 성형 및 소결한 후 두께 1 mm의 시편을 제조하였다. 합성한 (La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O₃ 분말과 vehicle을 혼합하여 paste를 제조한 후 소결한 전해질 양면에 전극면적 0.5 cm²이 되도록 screen printing 법으로 전극을 형성하여 half cell을 제조하였다. 제조한 half cell을 600, 650, 700 및 800°C에서 solatron 1260 analyzer(USA)를 이용하여 interfacial polarization 분석을 행하였다.

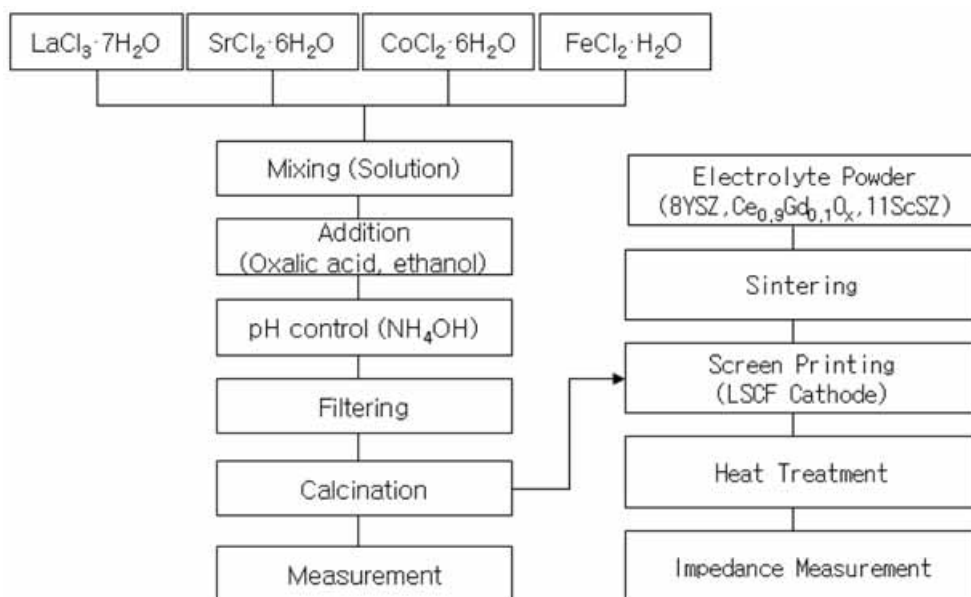


Fig. 1. Synthesis flowchart of LSCF powders by modified oxalate method.

3. 결과 및 고찰

3.1 Thermal analysis

염화물을 출발물질로 사용하여 modified oxalate method로 pH를 변화시켜 합성한 $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$ 분말의 TG-DTA를 Fig. 2에 나타내었다.

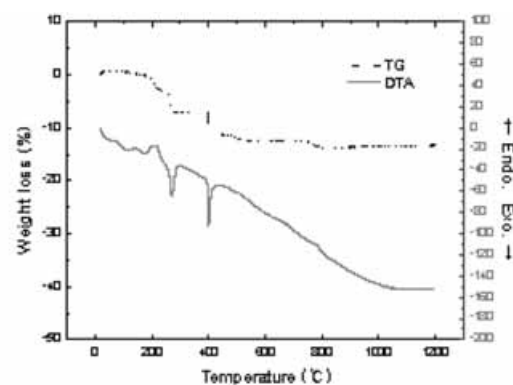
Fig. 2에서 살펴보면, pH 변화에 따라 감량은 큰 차이를 보이는데, 특히 pH 2의 경우 약 15% 정도의 감량을 나타내는 반면 pH 8과 pH 10은 50%이상의 매우 큰 감량을 나타내고 있는 것을 볼 수 있는데, 대부분의 감량은 500°C 이하에서 일어나는 것을 볼 수 있다. 이에 반해 합성 분말의 분해 및 결정이 생성되는 peak는 거의 같은 위치에서 나타나는 것을 볼 수 있다. 일반적으로 modified oxalate method에서 각 출발물질은 pH 및 초기 oxalic acid 농도에 따라 용해도가 달라지는데, 이 용해도 차에 의해 hydroxo-complex인 $[\text{B}(\text{OH})]^{(n-1)+}$ 과 complex oxalate인 $[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_i]$ 복합염의 각 염의 생성비가 달라진다.⁶⁾ 따라서 pH 변화에 따라 생성되는 복합염의 종류가 같은 경우 생성물질의 분해 및 생성에 따른 peak가 같은 위치에서 생성되나, 생성된 2종류의 복합염 비의 차이에 의해 pH에 따라 감량이 차이를 나타내는 것으로 보여 진다.

또한 TG-DTA 결과를 통해 합성된 반응염의 생성된 반응과 기존 oxalate 법에 의한 반응을 살펴보면 $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 $\text{FeCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 는 oxalic acid와 NH_4OH 와 반응하여 옥살산염과 수산화물을 생성한다. 생성된 물질을 250°C로 열처리 하면 흡착수와 결정수를 제거하고, 무정형의 탄산염 화합물과 수산화물을 생성되고, 이렇게 생성된 무정형의 탄산염 화합물과 수산화물은 600~800°C로 열처리하여 원하는 복합 산화물을 형성하게 된다. 이때 200°C까지의 endothermic peak는 strontium oxalate, cobalt oxalate 및 iron oxalate의 분해 peak이며, 500°C 근처의 peak는 lanthanum oxalate의 분해 peak로 알려져 있다.^{7,9)}

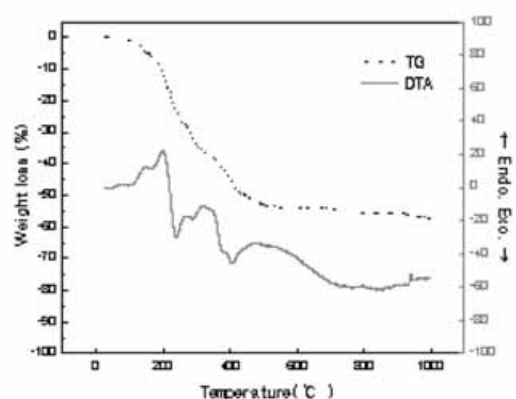
3.2 Crystal of LSCF powder

Fig. 3은 pH 8에서 합성한 $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$ 분말을 800, 1000, 1200°C에서 4시간 하소하였을 때 생성된 결정상을 나타내었다. 그림에서 살펴보면 합성된 분말은 perovskite 구조를 가진 $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$ 결정상으로, 하소온도를 증가하여도 다른 이차상이 생성되지 않았다. 또한, 하소온도를 증가시킴에 따라, 하소분말의 intensity는 약간 증가하는 경향을 나타내고 있다.

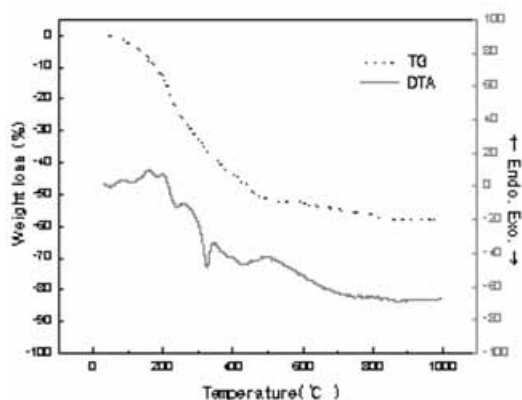
Fig. 4에는 pH 변화에 따라 합성하여 1200°C에서 4시간 하소한 LSCF 분말과 GNP로 합성한 분말 및 상용 $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$ 분말의 결정상 분석 결과를 나타내었다. Fig. 4에서 살펴보면 pH 2부터 pH 9까지는 단일상의 $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$ 분말이 생성되었으나, pH 10에서는 $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$ 결정상 외에 La_2O_3 결정상이 나타나고 있는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 생성된 반응염이 pH에 따라 다른 용해도를 나타내고 있기 때문으로, pH 10의 경우 생성된 hydroxo-complex인 $[\text{B}(\text{OH})]^{(n-1)+}$ 과 complex oxalate인 $[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_i]$ 복합염 중 La 복합염을 제외한 다른 염의 경우 pH가 증가됨에 따라 용해되어 수용액 상에 존재하기 된다. 수용액 상에 존재하는 물질은 세척 중에 빠져나가고 남아있던 La 복합염 만이 분



(a) pH 2



(b) pH 8



(c) pH 10

Fig. 2. TG and DTA curve of the precursor $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$ powders with various pH.

해되어 La_2O_3 결정상이 생성되는 것으로 보인다.⁶⁾

3.3 Morphology of LSCF powder

Fig. 5에는 합성조건인 pH와 하소온도에 따른 합성 분말의 결정상을 나타낸 사진으로 분쇄하지 않은 입자형태를 나타내었다. 그림에서 보면 pH 7까지의 건조 분말의 경우 일정한 형태가 없는 큰 입자로 전형적인 oxalate method에 따른 분말 형태로 무정형의 oxalate 염을 나타내고 있다. 그러나 pH 8부터는 나타난 건조분말의 입자 형태는 무정

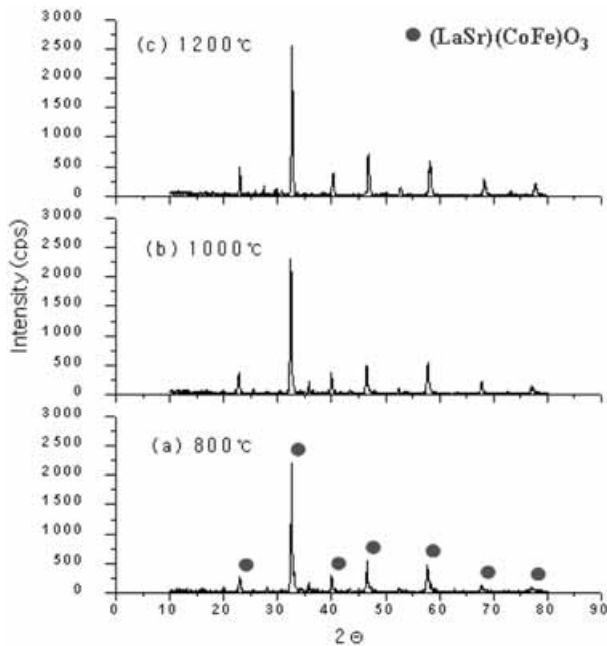


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of synthesis $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$ powder with various calcination temperature.

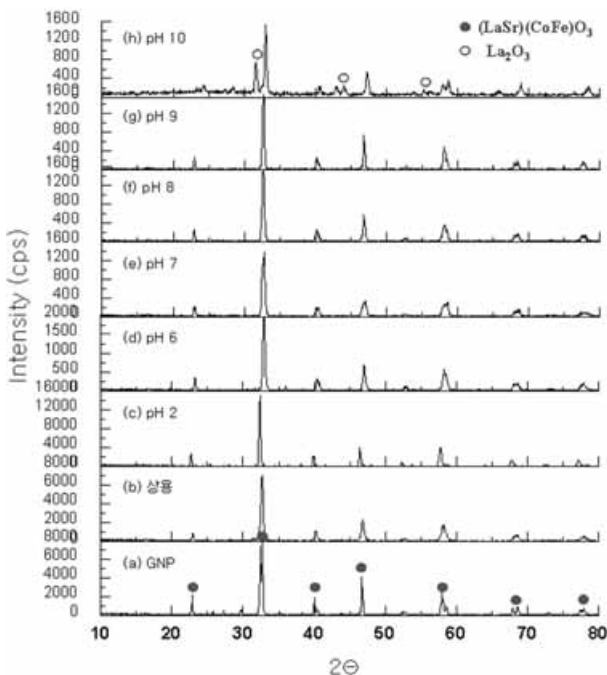


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$ powders synthesized at different pH.

형의 oxalate 염외에 구형의 작은 입자가 심하게 agglomeration 되어 있는 OH의 합성물의 전형적인 형태가 일부 나타나고 있는 것을 볼 수 있다. 이것은 pH 8부터 oxalic acid에 complex oxalate로 반응에 참여하지 않은 출발물질이 pH 조절을 위해 첨가한 NH_4OH 에 의해 hydroxo-complex를 형성한 것으로 보여진다.

또한 pH 8에서 합성한 분말을 800°C에서 4시간 하소한

경우 50 nm 정도의 매우 작은 입자들이 뭉쳐져 있고, 1200°C에서 4시간 하소한 경우는 입자들이 매우 크게 성장하여 입자와 입자끼리 neck를 형성하여 일부 소결되어 있는 것을 볼 수 있다. 이러한 입자의 크기와 형상은 공기극의 특성에 영향을 미칠 것으로 보이는데, 800°C에서 4시간 하소한 경우는 1200°C에서 4시간 하소한 경우보다 입자의 크기가 작아 3상 계면과 같은 반응면적의 증가와 실제 반응에 참여하는 촉매의 표면이 많아 촉매 활성도가 증가하여 공기극으로 적용 시 낮은 분극저항을 나타낼 것으로 보인다.

3.4 Electric conductivity of LSCF powder

1200°C에서 4시간 하소한 분말을 이용하여 제조한 소결체의 전기전도도를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 살펴보면 합성 pH 변화에 따라 전기전도도는 다르게 나타나고 있는데, 특히 pH 7의 경우 900°C부터 600°C까지 약 950S/cm의 값을 나타내고 있어, 다른 pH에서 합성한 분말에 비해 높은 전기전도도를 나타내고 있다. 이러한 결과는 합성한 분말의 경우 하소한 분말의 결정상보다는 입자형상과 pH 변화에 따른 합성물의 cation인 Fe, Co의 특성과 관련이 있는 것으로 보여진다.

보통 Sr-doped된 LaFeO_3 계에서의 전기전도도는 iron cation의 4가 원자가 상태와 관련되어 p-type small polaron의 hopping에 의해 생성되어 지고, Sr-doped된 LaCoO_3 의 전도도는 낮은 온도에서는 hopping mechanism에 의하여 나타나고, 높은 온도에서는 semi-metallic 기능에 대한 band model에 의한다고 보고되어 있다.^{10,11)} Mixed hopping conductors에서 (전이원소가 하나 또는 그 이상인) charge carrier는 좀 더 낮은 energy가 요구되는 방향 진행되는 경향이 있다. 예를 들어 Sr-doped $\text{La}(\text{Co},\text{Cr})\text{O}_3$ 의 혼합이온산화물에서 Co site는 Cr site보다 낮은 small-polaron site를 가지고 있어, 낮은 농도에서 원소는 잠시 움직임이 없는 charge carrier로 trap 같이 작용한다. 결국 열적인 특성 κT 는 일반적인 hopping site의 energy와 trap과의 차이가 커서 trap을 넘을 수 있을 만큼 충분히 클 때 높은 전기전도도를 나타내게 된다. 따라서 modified oxalate method로 합성한 $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$ 분말의 경우 합성한 분말 내에 존재하는 전이원소인 Co site와 Fe site의 small-polaron site 차에 의해 전기전도도의 차이를 나타내는 것으로 보인다. 즉 pH 변화에 따라 합성한 $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$ 분말이 XRD 결과로 비록 단일상을 형성하고 있다고 하더라도, 실제 그 조성 내에 존재하는 Co와 Fe의 small-polaron site는 차이를 가지고 있다는 것을 예측할 수 있다.^{10,11)}

3.5 Polarization resistance of LSCF powder

Fig. 7과 8은 합성한 LSCF를 1200°C와 800°C에서 각각 4시간 하소한 분말과 ScSZ, 8Y-YSZ 및 GDC 전해질을 이용하여 half cell을 제조한 후 800, 700, 650 및 600°C에서 측정된 분극저항을 나타낸 것이다. 그림에서 보면 하소온도가 800°C인 경우와 1200°C인 경우는 전해질의 종류와 분극저항에서 큰 차이를 나타내고 있었다. 전극면적을 0.5 cm², 1200°C에서 하소하여 650°C에서 측정된 경우 ScSZ, 8Y-YSZ 및 GDC 전해질을 사용하였을 때 각각 7.46, 4.56 및 4.02 Ω으로 8Y-YSZ과 GDC를 사용한 경우

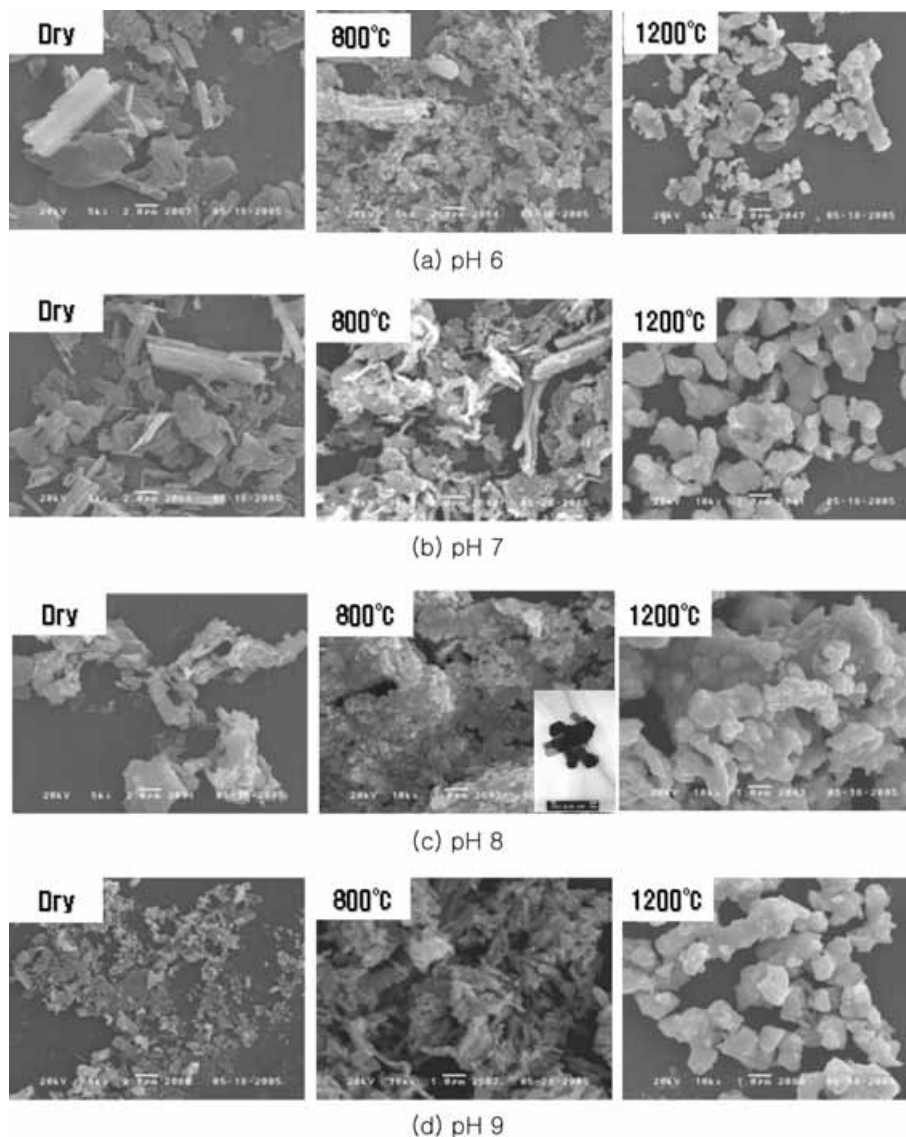


Fig. 5. SEM images of $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$ powders sintered with different temperature.

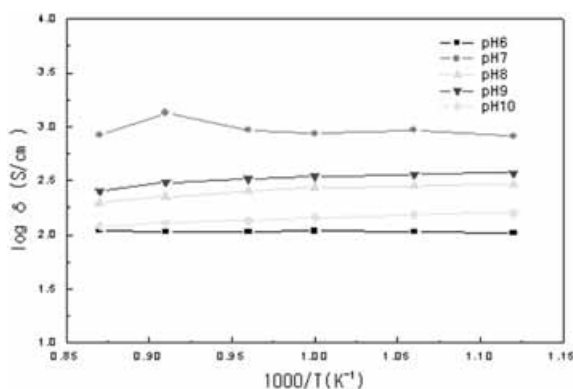


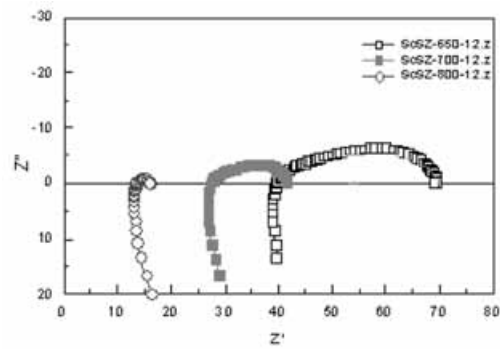
Fig. 6. Electrical conductivity of sintered $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$ powders at 1200°C for 4hrs.

가 비교적 양호한 특성을 나타내었다. 이에 반해 800°C 에서 하소하여 600°C 에서 측정된 경우 ScSZ, 8Y-YSZ 및

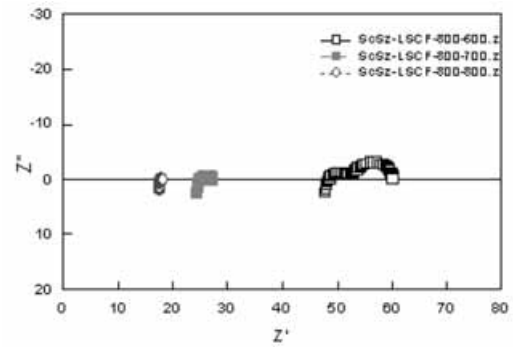
GDC 전해질을 사용하였을 때 각각 2.52 , 1.54 및 2.58Ω 으로 1200°C 에서 하소한 경우에 비해 매우 양호한 특성을 나타내고 있다.

LSCF의 경우 산소 vacancy의 형성과 격자에서의 팽창은 산소이온이 격자로부터 나올 때 서로 노출된 cation 사이의 반발력 증가와, cation에서 높은 원자가에서 낮은 원자가로 Fe와 Co 이온의 환원에 의한 변화는 구조내의 전기적 중성을 유지하기 위해 oxygen vacancy의 생성과 함께 반드시 발생한다. 이러한 열적인 환원인 원자의 변화는 Co 이온의 경우 Co^{3+} 에서 Co^{2+} 로 900°C 에서 발생되고, Fe 이온은 1560°C 이하에서 Fe^{3+} 에서 Fe^{2+} 로, 1000°C 이하에서는 Fe^{4+} 에서 Fe^{3+} 로 환원된다고 보고되고 있다.^{10,11)}

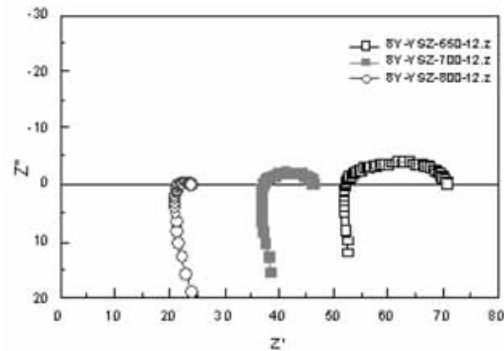
따라서 1200°C 에서 하소한 경우 합성한 $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$ 분말이 높은 하소온도로 인하여 낮은 온도에서 하소한 경우와 비교하여 비교적 안정한 결정구조를 형성하게 된다. 결국 하소온도가 높은 경우 Fe이온에서 발생하는 Fe^{4+} 와 Fe^{3+} 로 환원되는 되는 특성과 Co이온에서 발생하는



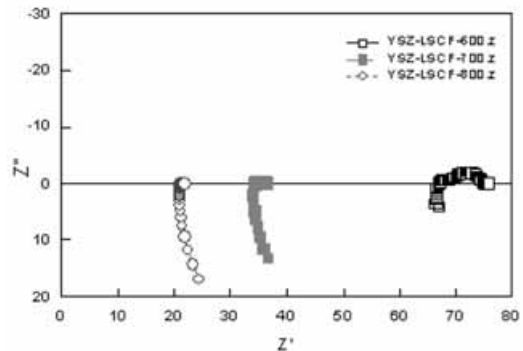
(a) ScSZ



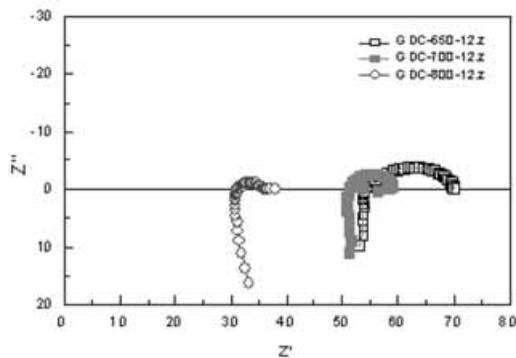
(a) ScSZ



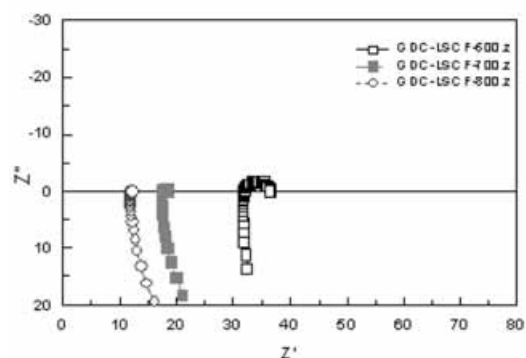
(b) 8Y-YSZ



(b) 8Y-YSZ



(c) GDC



(c) GDC

Fig. 7. Impedance Spectra of $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$ powder with various electrolytes (calcination temperature : 1200°C, 4hrs.).

Fig. 8. Impedance Spectra of $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$ powder with various electrolytes (calcination temperature: 800°C, 4hrs.).

Co^{3+} 에서 Co^{2+} 로의 열적 환원특성이 낮아져 하소온도가 낮은 경우에 비해 높은 분극저항을 나타내는 것으로 보인다. 또한 환원특성은 활성표면과 밀접한 관계를 갖는데 modified oxalate method에서 합성한 LSCF 분말은 같은 조건으로 합성하였어도 하소조건이 낮으면 많은 활성표면을 갖게 되어 낮은 분극저항을 갖게 된다. 이러한 결과는 하소조건에 따라 서로 다른 열적 환원특성과 입자특성을 가짐으로 인해 활성표면이 크게 차이가 생기고 이로 인해 합성한 LSCF의 전기적 특성에 영향을 미치는 것으로 여겨진다.

4. 결 론

Modified oxalate method를 이용하여 pH를 변화시킨

경우 hydroxo-complex인 $[\text{B}(\text{OH})]^{(n-1)+}$ 과 complex oxalate인 $[\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 반응에 의해 LSCF를 합성하였으며, 합성한 LSCF 분말은 pH 2~9까지는 단일상의 $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$ 결정상을 생성하였다. 그러나, pH 10에서는 $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_3$ 결정상 외에 이차상인 La_2O_3 결정상이 나타났으며, 또한 800°C에서 4시간 하소한 경우 50 nm정도의 매우 작은 크기의 입자를 합성할 수 있었다.

합성한 LSCF 분말은 pH 변화에 따라 합성한 LSCF는 small-polaron site가 조금씩 달라 다른 전기전도도를 나타내고 있는데, pH 7에서 합성한 LSCF 분말의 경우 600°C부터 900°C까지 약 950 S/cm의 높은 값을 나타내었다. 또한 분극저항의 경우 같은 합성 조건에서 합성한 LSCF 분말이라도 하소조건에 따라 다른 결과를 나타내었는데, 낮

은 하소조건이 합성 분말 내에 많은 활성 표면을 형성하는 것으로 나타났다. 특히 800°C에서 4시간 하소하여 합성한 LSCF 분말은 600°C에서 ScSZ, 8Y-YSZ 및 GDC 전해질을 사용하였을 때 각각 2.52, 1.54 및 2.58 Ω 을 나타내었다.

참고문헌

1. H. B. Wang, J. F. Gao, D. K. Peng and G. Y. Meng, 'Plasma deposition of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ thin films on yttria-stabilized zirconia from aerosol precursor' *Mater. Chem. and Phys.*, **72**, 3, 297 (2001)
2. E. Bucher, W. Sitte, I. Rom, I. Papst, W. Grogger and F. Hofer, 'Microstructure and ionic conductivity of strontium-substituted lanthanum cobaltites', *Solid state ionics*, **152**, 417 (2002)
3. V. V. Kharton, A. V. Kovalevsky, A. P. Viskup, F. M. Figueiredo, A. A. Yaremchenko, E. N. Naumovich and F. M. B. Marques, 'Oxygen permeability and Faradaic efficiency of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_2$ -d- $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ composites', *J. of the Euro. Ceram. Soc.*, **21**, 1763 (2001)
4. Tsang-Tse Fang and Horng-Bin Lin, 'Factors Affecting the Preparation of Barium Titanyl Oxalate Tetra- hydrate', *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 10, 1988 (1989)
5. H. Yamamura, A. Watanabe, S. Shirasaki, Y. Moriyoshi and M. Tanada, 'Preperation of Barium Titanat by Oxalate Method in Ethanol Solution', *Ceramics International*, **11**, 1, 17 (1985)
6. Liana Marta, Ossi Horovitz and Maria Zaharescu, 'Analytical Study of Oxalates Coprecipitation', *Leonardo J. Sci.*, **2**, 72 (2003)
7. E. Knaepen, M. K. Van Bael, I. Schildermans, R. Nouwen, J. D'Haen, M. D'Olieslaeger, C. Quaeys, D. Franco, J. Yperman, J. Mullens, L. C. Van Poucke, "Thermochim. Acta", **318**, 143 (2000)
8. G. Vanhoylan, R. Nouwen, M. K. Van Bael, J. Yperman, J. Mullens, L. C. Van Poucke, "Thermochim. Acta", **354**, 145 (2000)
9. Basma A. A. Balboul, A. M. El-Roudi, Ebthal Samir, A. G. Othman, "Thermochim. Acta", **387**, 109 (2002)
10. L. W. Tai, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, D. M. Sparlin, S.R. Sehlin, 'Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ · Part 1. The system $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ', *Solid State Ionics*, **76**, 259 (1995)
11. L.W. Tai, M.M. Nasrallah, H.U. Anderson, D.M. Sparlin, S.R. Sehlin, 'Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ Part 2. The system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ ' *Solid State Ionics*, **76**, 273 (1995)