

SOFC의 Sr 첨가량에 따른 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ Cathode 재료의 제조 및 특성 연구

박 주홍*, 엄 승욱, 문 성인, 박 태관*, 윤 문수
한국전기연구소 전기재료연구부 전지기술연구팀
* 창원대학교 전기공학과

Preparation and Characteristics of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ Cathode material as function of Sr mole fraction in SOFC

J. H. Park*, S. W. Eom, S. I. Moon, T. G. Park*, M. S. Yun
Battery Technology Team, Korea Electrotechnology Research Institute
* Dept. of Electrical Eng., Chang Won National University

ABSTRACT

Nowadays Perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ is a preferred cathode material in the construction Solid Oxide Fuel Cell (SOFC). The $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ with Sr contents ranging from X=0.0 to X=1.0 were prepared by a citrate method. All samples were examined by X-ray powder diffraction. The samples used for measuring thermal expansion were prepared as pellets by cold pressing and subsequent sintering in air at 1200°C for 5 hours. To measur the sub-product of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ with YSZ, where coating films were sintered at 1200 °C for 5 hour.

있으며 심하면 Cell의 제조를 불가능하게 할 수도 있다.

본 연구에서는 SOFC의 Cell을 구성하는 요소중 Cathode로서의 조건 즉 높은 전자 전도성, 열적 안정성을 만족시킬 수 있는 물질로서 perovskite형 물질인 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 를 Sr의 도핑 함량을 변화시켜 (X=0.0~1.0) 제조하였다. LaCoO_3 의 La site에 Sr이 부분적으로 치환된 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 은 화학적으로 안정한 전기 전도성 물질이 되지만 Sr함량이 증가함에 따른 열팽창율과 electrolyte(YSZ)와의 계면 반응성을 검토하여 최적의 Sr 치환량의 결정에 중점을 두었다.

1. 서 론

SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)는 단위체적당 출력밀도가 높기 때문에 분산형 전원으로서 사용하면 높은 작동온도 (1000°C)로부터 얻어지는 열을 냉난방에도 직접 이용할 수 있고, 다양한 연료를 사용할 수 있는 특징이 있다.^[1]

그러나 Cell 제작중에 일어나는 부반응 생성물로 인해 전지재료가 변질되어 운전중에 전지성능이 급격히 저하하므로 이를 해결하기 위해서는 Anode/Electrolyte/Cathode간의 반응 메카니즘을 명확히 구명할 필요가 있으므로 Cathode와 Electrolyte간에 생기는 새로운 화합물의 생성에 대해 검토하였다. 또한 단위전지 각 구성물질의 열팽창율의 차이는 연료전지의 수명을 약화시킬수

2. 실험

2.1 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (X=0.0~1.0)의 제조

2.1.1 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (X=0.0~1.0) 전구체(Precursor)의 제조
 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (X=0.0~1.0) 미세분말의 제조는 구연산법^[2]으로 하였다. 먼저 각 출발물질인 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (GFS Chemicals), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Junsei Chemical Co.), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Junsei Chemical Co.)을 증류수에 혼합하고 Citric acid (Oriental Chemical ind.)를 첨가하였다. 이때 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 : \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Citric acid}$ 의 몰비는 1-X:X:1:1이었다. 이 용액을 hot plate위에서 온도를 70°C로 유지, stirring하면서 반응시켜 일차적으로 수분을 제거하여 점성이 높은 졸(Sol)로 변화시켰다. 이후 oven중에서 100°C, 15시간 동안 건조한 후 grinding하여 하소 전 단계까지의 전구체를 제조하였으며 이것을 하소 한 후 열팽창율과 XRD 분석을 하였다. 이때 제조 공정을 그림. 1에 나타냈다.

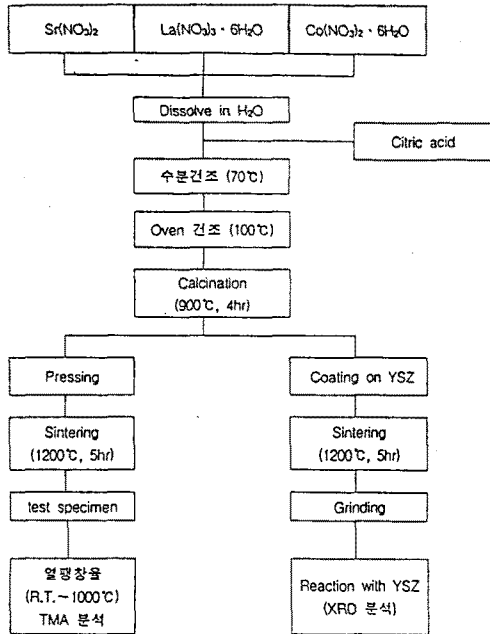


Fig. 1 Schematic of the experimental procedure of preparation, thermal expansion and XRD analysis of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$.

2.1.2 하소 (Calcination)

하소 온도는 TG/DTA 분석을 통해 결정했다. 하소된 분말은 결정 구조 분석을 위해 XRD 분석을 하였으며, 이때 사용된 TG/DTA 분석 장비는 Rigaku사 제품이었으며, XRD 분석은 Philips PW1830 이었다.

2.2 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ /YSZ의 XRD 분석

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ /YSZ의 반응 생성 유무를 확인하기 위해 Cathode 물질 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X=0.0\sim 1.0$)를 Electrolyte(8mol%YSZ)와 0.1:1의 중량비로 8mol%YSZ 위에 coating한 후 1200°C, 5시간 소결하고 이것을 분쇄하여 XRD 분석을 하였다.

2.3 열팽창률 측정

하소를 끝낸 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 분말을 압력 3185kg/cm²로 cold pressing하여 ϕ 1cm, 두께 2.5mm의 pellet을 만들었다. 소결 조건은 1200°C, 5시간이었으며, Dupont Ins. TMA 2940을 이용하여 측정온도 r.t~1000°C, 승온 온도 10°C/min의 조건으로 열팽창률을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Sr 치환량에 따른 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 의 제조 특성

TG/DTA 분석 결과 그림. 2 에서처럼 100°C 근처와 300~550°C 구간에서 질량감소가 나타나는데 100°C에서의 질량감소는 수분 증발로 인한 것이며, 300~550°C 구간에서는 NO_x나 구연산 반응 혼합물의 요소가 열적 분해하는 과정에서의 기체가 발생하는 과정이다. 이때 이 구간사이에서 기체가 빠져나갈 충분한 시간적 여유를 두지 않고 빠르게 승온한다면 perovskite 단일상 이외에 다른 물질이 생길 수 있다.

TG/DTA 분석을 통해 그림. 3과 같은 하소 온도 pattern으로 하소를 행한 뒤 perovskite 단일상을 확인하기 위한 XRD 분석 결과 그림. 4에서 나타나듯이 $X=0.0\sim 0.6$ 까지에서 단일상이 나타났다. 그러나 Sr의 치환량이 증가한 $X=0.7\sim 1.0$ 의 경우에는 약간의 다른 상이 생성된것을 볼 수 있었다. 이는 Sr이 치환됨에 따라 과량 존재하게 되는 NO_x나 구연산 반응 혼합체가 하소 과정 중에서 perovskite 전구체내에 잔류하여 형성된 것이다.

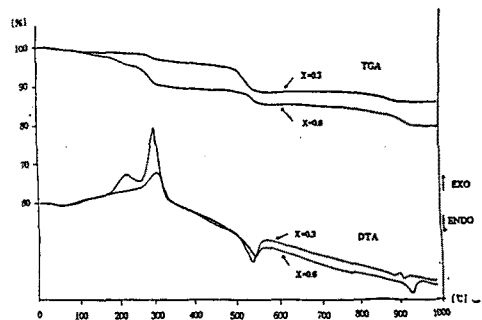


Fig. 2 TG/DTA graph of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X=0.3, 0.6$) precursor.

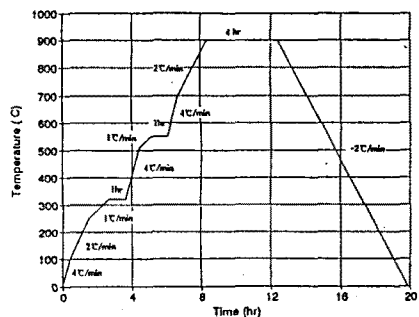


Fig. 3 Schematic diagram of thermal schedule.

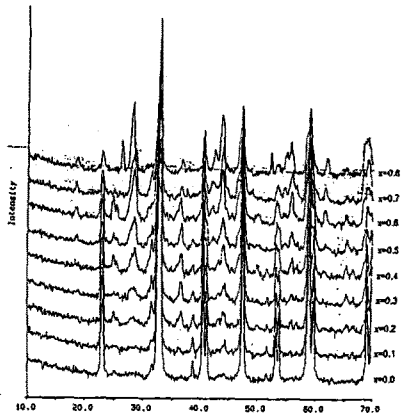


Fig. 4 XRD patterns of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X=0.0\sim 0.8$).

3.2 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X=0.0\sim 1.0$)와 YSZ과의 반응성

반응 생성물의 유무를 확인하기 위해 Cathode 물질 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X=0.0\sim 1.0$)를 전해질(8mol%YSZ)과 반응시키고 XRD분석한 결과를 그림. 5에 나타내었다.

W. Wersing^[4]등에 의한 전해질의 재료인 ZrO_2 와의 반응성 때문에 SrZrO_3 와 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 가 생긴다고 한다. 그러나 본 연구에서는 그림에서처럼 전기 전도도에 나쁜 영향을 주는 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 는 생성되지 않았음을 알수있다. $X=0.6$ 이상에서는 SrZrO_3 라는 새로운 반응생성물이 나타났다.

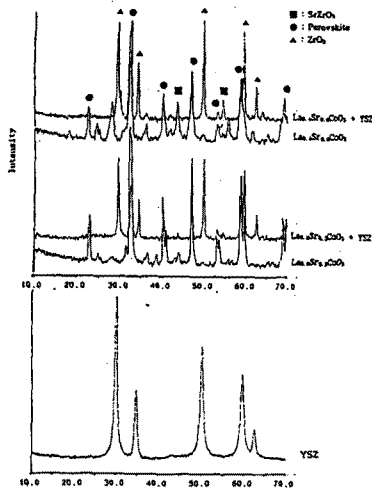


Fig. 5 XRD patterns of the mixture of YSZ and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($X=0.2, 0.6$).

3.3 Sr 치환량에 따른 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 의 열팽창률 특성

그림. 6에서처럼 어떤 조성에서든지간에 열팽창율이 높게 나타났다. 온도에 따른 열팽창율은 $\text{r.t}\sim 200^\circ\text{C}$ 의 저온 영역에서는 Sr 함량이 증가할수록($X=0.0\sim 0.4$) 감소함을

알 수 있고, $800\sim 1000^\circ\text{C}$ 의 고온에서는 Sr의 함량이 증가할수록 열팽창율도 증가했다. 실제로 YSZ의 열팽창율(약 $11\mu\text{m}/\text{m}/^\circ\text{C}$)와 비교한다면 전반적으로 상당히 높은 편이므로 제조나 운전시에 다소 문제가 예상된다. 그러므로 열팽창율을 낮출 수 있는 방법의 연구가 필요하다고 판단된다.

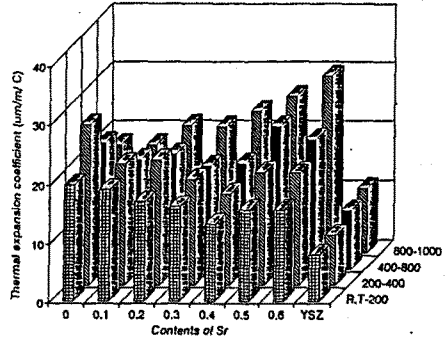


Fig. 6 Thermal expansion coefficient of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ as function of X fraction.

4. 결론

SOFC의 Cathode 물질로써 perovskite형 물질인 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 을 구연산법으로 제조하였으며, XRD 분석을 통해 perovskite단일상을 확인하였다. 또한 제조된 분말을 이용하여 열팽창 계수, YSZ와의 계면 반응성을 검토한 바, 그 결과는 다음과 같다.

1. 하소를 한 후 XRD분석을 통해 Sr의 치환량이 $X=0.6$ 이하에서만 Perovskite 단일상이 생성됨을 확인하였다.
2. Cathode/YSZ 계면 반응성은 $X=0.6$ 이상일 때 부반응 생성물인 SrZrO_3 가 나타남을 확인했다.
3. 열팽창율은 $\text{R.T}\sim 200^\circ\text{C}$ 에서는 Sr 함량이 증가할수록($X=0.0\sim 0.4$) 감소하였으며, $800\sim 1000^\circ\text{C}$ 의 온도구간에서는 Sr 함량 증가에 따라 열팽창율도 증가함을 알 수 있었다.

참고 문헌

1. D. Linden, "Handbook of Batteries and Fuel Cells", McGraw-Hill, 1984
2. Hua-Min Zhang, Yasutake, Noboru, Chem. Lett., 668, 665, 1987
3. E. Ivers-Tiffée, M. Schiebl, H. J. Oel, W. Wersing, "Investigations of Cobalt-Perovskites in SOFC Single Cells with respect to interface reactions and Cell performance" The Electrochemical Society, Inc., pp113, 1993