

고체 전해질형 연료전지의 산소극 재료에 대한 연구

° 박주홍*, 박태곤*, 엄승욱**, 김귀열**, 문성인**, 임희천***, 이창우***

* 창원대학교 전기공학과, ** 한국전기연구소 전자기술연구팀
*** 한국전력공사 기술연구원

Characteristics of Cathode material in SOFC

° J. H. PARK*, T. G. PARK*, S. W. EOM**, G. Y. KIM**, S. I. MOON**,
H. C. LIM***, C. W. LEE***

* Dept. of Electrical Eng., Chang Won National University
** Korea Electrotechnology Research Institute
*** KEPCO Research Center

ABSTRACT

Nowadays Perovskite $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ is preferred cathode material in Solid Oxide Fuel cell (SOFC). The $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ with Sr contents ranging $x=0\sim 1.0$ were prepared by a citrate method. These powders were characterized by usual means like TG/DTA, X-ray diffraction analysis. 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 measure the by-product of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ reacted with 8mol% YSZ, that samples were sintered at 1200°C for 5 hours.

1. 서 론

연료전지는 연료(화석연료, 수소 등)가 가지고 있는 화학에너지를 전기에너지로 전환시키는 전기화학장치로서 연료가 계속적으로 공급되는 한 연속적으로 운전이 가능하다는 특징을 자지는 점에서 화력발전과 같은 generator의 범주에 넣을 수 있다. 또한 화석연료를 사용하는 기타 내연기관에서 발생하는 NO_x 나 SO_x 등의 환경 영향물질의 배출이 극히 적을 뿐만아니라 연료전지에 의한 발전방식의 효율은 전지의 작동온도, 효율 계산방법에 따라 다소 차이는 있지만, 보통 50~60% 정도로 보고 있으며 고온형 연료전지 (MCFC, SOFC)의 열병합 발전까지를 고려한다면 70~80% 정도까지 내다보고 있다.

이중 고체전해질형 연료전지 (Solid Oxide Fuel Cell : SOFC)는 모든 구성물질이 ceramic의 고체 재료로 형성되어 있기 때문에 stack의 구성이 간단하며, 전류밀도가 높고, 부식문제가 거의 없다. 이외에도 compact화가 가능하고, 고온 배열을 회수할 수 있는 특징이 있기 때문에 최근 각광을 받고 있는 분야이다.

본 연구에서는 SOFC의 cell을 구성하는 요소 중 산소극 (cathode)재료로서의 조건 즉 높은 전자전도성, 전해질과의 접착성, 열화학적 안정성, 높은 전극표면적등을 만족시킬수 있는 물질로서 주목받고 있는 perovskite형 물질인 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 를 Sr의 치환량을 변화시켜 ($x=0\sim 1.0$) 구연산법으로 제조하였다.

LaMnO_3 의 La site에 Sr이 부분적으로 치환된 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 는 화학적으로 안정한 전기 전도성물질이 되지만, cell 제작이나 운전중에 일어나는 전극과 전해질의 계면간의 부반응 생성물로 인해 전지성능이 급격히 증가하므로 이를 해결하기위해 산소극과 전해질간의 계면 반응성을 검토하였다. 또한 cell 구성물 (연료극/전해질/산소극)의 열팽창율의 차이는 연료전지의 수명을 약화시킬 수 있으므로 Sr 치환량에 따른 열팽창율을 검토하여 산소극 재료로서의 최적의 Sr 치환량의 결정에 중점을 두었다.

II. 실험

1. 산소극 재료의 제조 및 하소

Perovskite형 물질 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 미세 분말은 구연산법 (Citrate method)으로 제작하였다. 이때 출발물질로 사용한 시약을 Table. 1에 나타내었으며, 제조공정은 Fig. 1 과 같다.

Table. 1 Chemical agent used in powder synthesis.

시 약	구 조 식	분 자 량	제 조 회 사
Lanthanum Nitrate	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	433.01	Junsei Chemical Co.
Strontium Nitrate, Anhydrous	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	211.63	"
Manganese Nitrate	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=4\sim 6$)	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 = 178.95$	Yakuri Pure Che.
Citric Acid	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	210.14	Oriental Che.

Fig. 1 에서처럼 각 출발물질인 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=4\sim 6$)을 증류수에 혼합하고, 구연산 (Citric Acid)를 첨가하였다. 이때 사용된 출발물질의 물비는 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Sr}(\text{NO}_3)_2 : \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=4\sim 6$) : citric acid = $1-x : x : 1 : 10$ 이었다. 이렇게 혼합된 용액을 hot plate위에서 온도를

70℃로 유지, stirring하며 반응시킨 후 수분의 완전 증발을 위하여 oven에 넣고 100℃, 15시간동안 건조과정을 거쳤다. 건조된 perovskite 분말은 grinding하여 하소전 단계까지의 전구체를 제조하였으며, 하소 온도를 결정하기위해 TG/DTA 분석을 행하였다. 또한 하소된 분말은 XRD를 통하여 perovskite 구조를 확인하였다. 이때 사용된 TG/DTA는 seiko instrument 사의 것이었으며, XRD 분석은 philip 사의 PW-1830을 이용하였다.

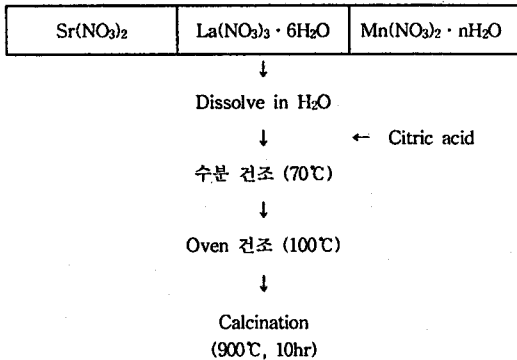


Fig. 1 Manufacturing process of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ by citrate method.

2. 산소극/전해질의 계면 반응성 분석

산소극과 전해질간의 부반응물 생성 유무를 확인하기 위해 산소극 물질 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 를 전해질(8mol%YSZ)과 1 : 10의 중량비로 전해질위에 slurry coating한 후 1200℃, 5시간 소결하였다. 이것을 분석한 뒤 XRD 분석을 통하여 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ / 8mol%YSZ의 반응 생성물 유무를 확인하였다.

3. 열팽창을 측정

하소된 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 분말을 cold pressing하여 ϕ 0.7cm, 두께 3.5mm의 pellet으로 만들었다. 이때의 압력은 10000kg/cm² 이었으며, 이 pellet을 1200℃, 5시간 소결하였다. 측정 온도는 상온 ~ 1000℃, 승온 속도 10℃/min의 조건으로 Dupont Ins. TMA 2940을 이용하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 산소극 재료의 제조 및 하소를 통한 perovskite 단일상 검토

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 전구체를 TG/DTA 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 나타나듯이 100℃ 부근과 250~580℃ 근처에

서 질량감소가 있는데 100℃에서의 질량감소는 수분의 증발로 인한 것이며, 250~580℃ 구간에서는 NO_x 나 구연산 반응 혼합물이 열적 분해하는 과정에서 기체가 발생하는 것이다. 이때 이 구간에서 충분한 유지시간을 두어 하소를 하여야만 NO_x 등이 perovskite 전구체내에 잔류하는 것을 방지할 수 있다.

TG/DTA 분석을 통해 900℃, 10시간동안 하소를 행한 뒤 perovskite 단일상을 확인하기 위하여 XRD 분석을 행하였다.

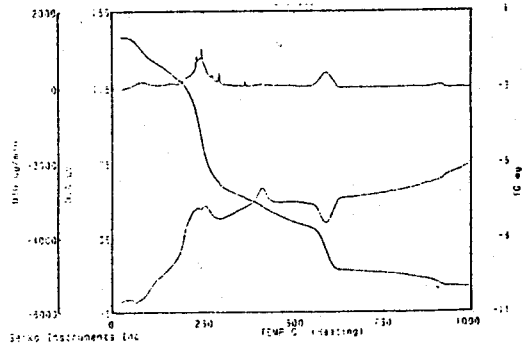


Fig. 2 TG/DTA graph of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.5$) precursor

2. 산소극 (Cathode)과 전해질(Electrolyte)의 반응성

반응 생성물의 유무를 확인하기 위해 cathode 물질 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 을 전해질 (8mol%YSZ)과 반응시키고 XRD 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 横川등에 의하면 전해질의 재료인 ZrO_2 와의 반응성때문에 전기 전도도에 나쁜 영향을 주는 SrZrO_3 와 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 이 생기며, 이러한 부반응 생성물은 고온에서 장시간 운전시 효율 저하의 원인이 되기도 한다고 보고하고 있다. 그러나 본 연구에서는 그림에서처럼 부반응 생성물은 생기지 않았음을 알 수 있다.

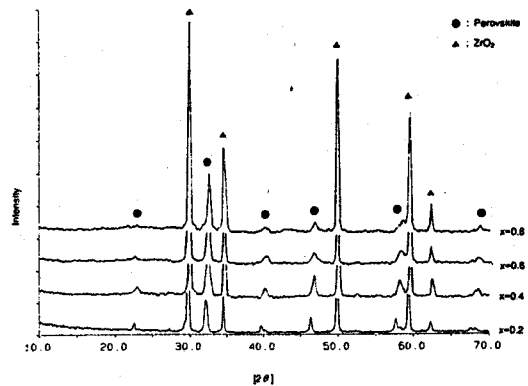


Fig. 3 XRD patterns of the mixture of 8mol%YSZ and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$

3. 열팽창률 특성

Sr 치환량에 따른 열팽창률 특성을 Fig. 4 에 나타내었는데, Sr 함량이 증가할수록 열팽창률도 증가하는 경향을 보였다. 결과적으로 전해질(8mol%YSZ)의 열팽창률(약 $11 \mu\text{m}/\text{m}/\text{C}$)과 비교한다면 거의 같은 열팽창률을 가짐을 알 수 있다.

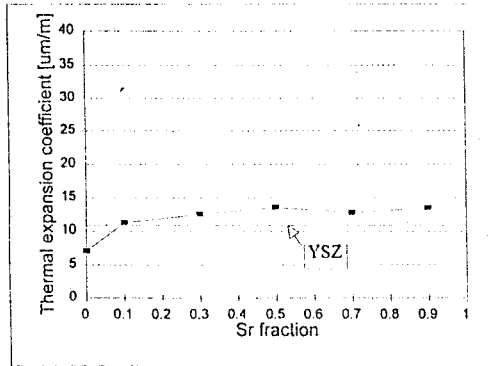


Fig. 4 Thermal expansion coefficient of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ as function of X fraction

IV. 결론

SOFc의 산소극 재료로서 perovskite형 물질인 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 을 구연산법으로 제조하였으며, XRD 분석을 통해 perovskite 단일상을 확인하였다. 또한 하소한 분말을 이용하여 전해질과의 반응성 및 열팽창률을 검토한 바, 그 결과는 다음과 같다.

1. 산소극/전해질과의 반응성을 검토한 결과 부반응 생성물은 나타나지 않았음을 확인할 수 있었다.
2. Sr 치환량에 따른 열팽창률은 Sr의 치환량이 증가할수록 열팽창률도 증가함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. D. Linden, "Handbook of Batteries and Fuel Cells", McGraw-Hill, 1984
2. 横川晴美, 酒井夏子, 川田達也, 土器屋正之, 電氣化學, 57, 8, 821-8, 1989
3. Hua-min Zhang, Yasutake, Noboru, Chem. Lett, 668, 665, 1987