

La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} 전해질을 위한 페로브스카이트 구조의 공기극 재료의 특성 평가

Performance of perovskite type cathode material for La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} electrolyte

*#윤병영¹, 배중면¹

*#Byoung Young Yoon¹(yoonby@kaist.ac.kr), Joongmyon Bae¹

¹ 한국과학기술원 기계공학과

Key words : Solid oxide fuel cell, LSGM, Intermediate temperature, BSCF, Perovskite

1. 서론

현재 안정화 지르코니아를 전해질로 하는 고체산화물 연료전지는 그 구동온도가 1073K ~ 1273K 의 고온으로 연료전지의 안정성, 고가의 연결재와 BOP(Balance of Plant)사용 그리고 고가의 시스템 유지비등 SOFC 시스템 상용화에 많은 문제를 갖고 있다.

이에 중/저온의 고체산화물 연료전지를 위한 다양한 전해질에 대한 연구되었으며 1994 년 Ishihara et al.[1]에서 1073K 에서 높은 이온전도도를 갖는 LSGM 을 발표하였다. Sr-과 Mg-을 도핑한 lanthanum gallate 는 페로브스카이트 구조를 갖고 있으며 이온전도도가 1073K 에서 0.14S/cm 로 YSZ 의 약 5 배로 높은 이온전도도를 갖고 있으며 공기극 환경부터 연료극 환경에서 화학적으로 안정한 특성을 갖고 있다. 또한, LSGM 전해질은 넓은 산소 농도 범위에서 안정적인 특성을 갖는 장점을 갖고 있다[1-3].

공기극의 경우 일반적으로 페로브스카이트 구조의 La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃(LSM) 공기극 물질을 사용하고 있다. 그러나 LSM 은 오직 전자전도도만을 가지며 산소 전도도를 갖지 않는 물질로써 중/저온에서의 LSM 공기극은 그 분극저항이 매우 크며 또한 낮은 전기전도도를 갖기 때문에 중/저온 영역에서의 공기극으로는 적합하지 않다[4].

본 논문에서는 La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} (LSGM) 을 전해질로 하여 중/저온에서 사용할 수 있는 혼합전도도를 갖는 페로브스카이트구조를 갖는 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}(BSCF)을 공기극 물질로 선정하여 분극저항을 최소화 하기 위한 조건을 찾기 위한 연구를 수행하였다.

2. 실험

2-1. Electrolyte/Cathode preparation

LSGM 의 전해질 물질과 BSCF 을 합성하기 위해 Glycine nitrate process(GNP)[5] 방법을 이용하였다. 전해질 합성을 위해서 고순도의 질산염 물질 La(NO₃)₂·6H₂O, Sr(NO₃)₂, Ga(NO₃)₃·xH₂O, 그리고 Mg(NO₃)₂·6H₂O 을 그리고 공기극 합성을 위해서 Ba(NO₃)₂, Sr(NO₃)₂, Fe(NO₃)₂·9H₂O 그리고 Co(NO₃)₂·6H₂O 을 금속이온의 몰비율에 맞게 칭량하여 탈이온수를 이용하여 용액을 만들었다. 이후 전체 원료분말의 적정 비율의 Glycine 을 용액에 넣어 완전히 용해시킨다. 이후 약 573K 에서 열처리 하였다. 상형성을 위해 열처리된 분말을 일축으로 성형하여 1273K 에서 6 시간 하소하여 페로브스카이트 구조의 전해질과 공기극 소재를 합성하였다.

2-2. Phase analysis and chemical compatibility

합성된 전해질과 공기극 물질의 구조를 확인하기 위해 RIGAKU 사의 D/MAX-2500(18kW) 장비로 CuK-α 필터를 이용한 XRD(X-ray diffraction)를 이용하여 페로브스카이트 단일상형성을 확인하였다. LSGM 와 BSCF 간의 열처리 온도에 따른 화학적 안정성을 확인하기 위해 BSCF(50wt%)와 LSGM(50wt%)를 지르코니아 불, 아세톤과 1:1:2 의 부피 비율로 혼합하여 12 시간 혼합하여 건조시킨 후 펠렛을 제작 후 1073K~ 1523K 까지 소결하여 XRD 을 이용하여 전해질과 공기극의 반응성을 확인하였다.

2-3. Electrochemical Impedance Spectroscopy(EIS)

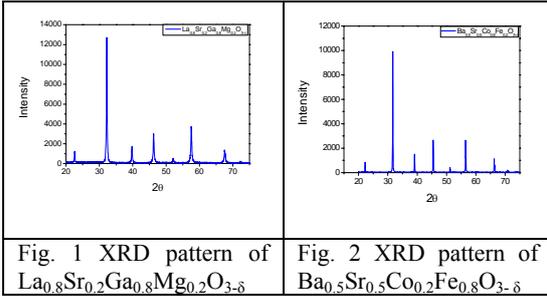
전극의 전기화학 반응 특성 파악을 위해 Solartron 1260 장비를 이용하여 5MHz ~ 0.01Hz 의 주파수 대역의 EIS 를 측정하였다. EIS 는

OCV 상태에서 측정하였으며, 셀의 활성화를 위해 10mV의 AC 전압을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Powder preparation

Fig. 1은 GNP 합성법으로 합성된 파우더의 XRD 측정 결과로 LSGM 단일상이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 또한, Fig. 2에서 확인할 수 있는 것과 같이 BSCF 페로브스카이트 구조의 단일상이 형성됨을 확인할 수 있었다.



3-2. Chemical compatibility

LSGM(50wt%)-BSCF(52wt%)로 혼합된 분말을 다양한 온도에서 열처리 하였다. Fig. 3은 고온에서 열처리 한 후 파우더를 XRD 분석한 그래프이다. Fig. 3에서 확인할 수 있듯이 1123K에서 두 물질은 서로 반응하지 않으며 각각의 상을 이루고 있다.

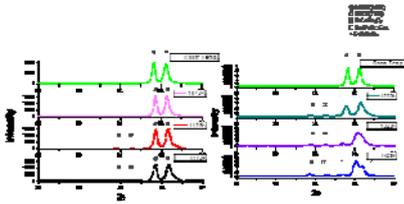


Fig. 3 XRD pattern of LSGM-BSCF mixture sintered various temperature

3-3. EIS

각각의 다른 열처리 조건에서 열처리한 공기극 반쪽 전지의 특성을 평가하였다. 1073K에서 열처리한 BSCF 공기극 전극의 경우 가장 큰 ASR을 보였으며 1123K가 이차상을 최소한으로 하면서 계면의 접합성 또한 향상 시키는 최적의 온도 조건임을 확인할 수 있었다. 1123K 이상의 온도에서 그 열처리 온도가 상승함에 따라 ASR 또한 함께 증가함을 확인할 수 있다.

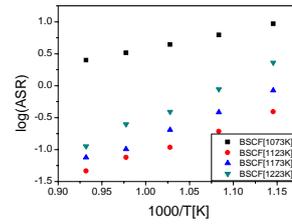


Fig. 4 ASR of BSCF cathode electrode sintered various temperature on LSGM electrolyte

4. 결론

LSGM 전해질을 이용한 중/저온 고체산화물 연료전지에 사용 가능한 낮은 분극저항을 갖는 BSCF의 특성에 관한 연구를 수행하였다. LSGM은 아주 좁은 영역에서 화학적 안정성을 갖고 있기 때문에 전극 소결 온도가 낮은 BSCF를 선정하여 그 특성을 살펴 보았다. 그 결과 1123K의 온도에서 BSCF와 LSGM 계면에서 이차상이 형성되기 시작한다. 그러나 분극저항은 이차상의 영향뿐만 아니라 전극과 전해질의 계면의 접합 특성의 영향에 크게 좌우된다. 이에 1123K에서 소결한 샘플이 이차상이 발생되지 않는 계면 접합이 좋지 않은 1073K에 소결한 경우보다 더 좋은 전극 특성을 보임을 확인할 수 있었다.

후기

본 연구는 교육인적자원부의 BK-21 사업 출연금 일부와 지식경제부 자원으로 운영되는 연료전지 핵심원천기술개발사업(CTFC) 및 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 결과이며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. T. Ishihara, H. Matruda, and Y. Takita, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3801, 1994
2. M. Feng and J.B. Goodenough, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **T31**, **663**, 1994
3. T. Ishihara, H. Matsuda and Y. Takita, *Solid State Ionics* **79**, **147**, 1995
4. T. Ishihara, T. Honda, M. Shibayama, T. Minami, H. Nishiguchi, H. Takita, Y., *J Electrochem Soc* **145**, 3177, 1998
5. J.W. Stevenson, T.R. Armstrong, L.R. Pederson, J. Li, C.A. Lewinsohn and S. Baskaran, *Solid State Ionics*, **571**, **113-115**, 1998