

고체전해질형 연료전지용 $\text{Pr}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ (M=Ca, Sr) 산소극 재료의 특성

임 형 렬 · 정 순 기 · 이 주 성

한양대학교 공업화학과
(1996년 8월 6일 접수, 1996년 9월 16일 채택)

Characteristics of $\text{Pr}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ (M=Ca, Sr) as a Cathode Material of Solid Oxide Fuel Cell

Hyung-Ryul Rim, Soon-Ki Jeong, and Ju-Seong Lee

Dept. of Industrial Chemistry, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received August 6, 1996, Accepted September 16, 1996)

요 약 : 고체전해질형 연료전지의 산소극 재료로서 페로브스카이트 구조를 갖는 PrMnO_3 에 Ca과 Sr을 도핑시켜 도핑량에 따른 전기전도도, 산소환원과전압 등의 전기화학적 특성과, 전해질인 yttria stabilized zirconia와의 반응성 그리고 열팽창률 등을 살펴 보았다. 합성된 페로브스카이트 분말은 대략 $2\sim 5\mu\text{m}$ 의 평균입자 크기를 나타내었는데 이때 입자크기 및 비표면적은 도핑량과 무관하였다. Ca이 30mol% 도핑되었을 때 전기전도도는 1000°C 에서 $266\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 로 가장 높은 값을 나타내었고, 분극을 통해 살펴 본 산소환원특성도 Ca이 30mol% 도핑되었을 때 가장 우수한 특성을 나타내었다. 전극물질과 전해질인 YSZ를 1200°C 에서 100시간 동안 반응시킨 결과 PrMnO_3 에 Sr을 도핑시켰을 때보다 Ca을 도핑시킨 것이 반응성이 훨씬 약한 결과를 나타내었다. $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 의 열팽창계수는 $300\sim 1000^\circ\text{C}$ 의 영역에서 $1.19\times 10^{-5}\text{K}^{-1}$ 로 측정되었고 이 값은 YSZ의 열팽창계수 $1.15\times 10^{-5}\text{K}^{-1}$ 과 유사한 값이었다.

Abstract: Ca or Sr-doped PrMnO_3 were prepared for cathode material of solid oxide fuel cell. The characteristics such as the electrical conductivity and the cathodic overpotential were investigated as to doping contents. Also the reactivity with yttria stabilized zirconia of electrolyte, and the thermal expansion coefficient were studied. The prepared perovskite powder had the mean particle size of $2\sim 5\mu\text{m}$, and the particle size and the surface area was out of relation to the doping content. When Ca doping amount of electrode material was 30mol%, the electrical conductivity was the highest value of $266\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ at 1000°C , and also the polarization characteristics showed the best property. The reactivity between YSZ and Ca-doped PrMnO_3 at 1200°C for 100hours was lower than that between YSZ and Sr-doped PrMnO_3 . The thermal expansion coefficient of $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ was $1.19\times 10^{-5}\text{K}^{-1}$ in the temperature range of $300\sim 1000^\circ\text{C}$, and this value was similar to that of YSZ, $1.15\times 10^{-5}\text{K}^{-1}$.

1. 서 론

고체전해질형 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, 이

하 SOFC라 표기함)는 전지내에 액체를 함유하지 않기 때문에 전해액의 고갈 및 누출 그리고 부식에 대한 문제가 없을 뿐만 아니라 취급이 간편하고 전지구

조를 단순화할 수 있다. 그리고 이와 같은 방식의 전지는 전지반응 자체도 단순하여 복잡한 화학반응을 수반하지 않으므로 발전을 위한 화학조작도 비교적 간단하다. 이러한 장점 때문에 최근 SOFC는 그 연구 및 개발이 활발해지고 있으며 2000년대의 실용에너지로 기대되고 있다[1].

현재의 SOFC는 약 1000°C 정도의 고온작동조건이 필요한데 이는 전해질로 쓰이는 Y_2O_3 stabilized ZrO_2 (이하 YSZ로 나타냄)가 전해질로서의 충분한 이온전도도를 갖기 위해서는 보통 1000°C의 높은 온도가 필요하기 때문이며 이러한 고온을 이용한 폐열 발전은 SOFC의 발전효율을 높이는데 큰 기여를 하고 있다.

그러나 작동온도가 매우 높기 때문에 여러 가지 문제가 생기는데, 재료선택의 폭이 좁아지며 전지운전 중 재료의 열화, 전극-전해질 계면에서의 부반응물 생성 등이 대표적인 문제이다. 최근 많은 연구자들이 이런 문제점을 해결하기 위해 다각적으로 연구하고 있는데 그 중 작동온도를 낮추어 운전조건의 가혹성을 감소시키려는 시도가 활발히 이루어지고 있다. 고체전해질 연료전지의 작동온도를 낮추기 위해서 시도되고 있는 연구는 크게 두 가지로 분류할 수 있다. 첫째로 YSZ의 박막화 또는 기존 YSZ 전해질을 대신할 수 있는 새로운 전해질의 개발로서 1000°C보다 낮은 온도에서도 YSZ가 1000°C에서 나타내는 이온전도도와 비교할 만한 값을 갖는 물질을 개발하는 것이다. 이러한 연구에는 이원 희토류금속 불화산화물(binary rare earth metal oxide fluorides)[2], 페롭스카이트 구조를 갖는 전해질[3, 4]이 있으나 이러한 전해질들은 대부분 그 기계적 물성이나 실용적인 면에 있어서 큰 기대를 할 수 없는 실정이다.

둘째로는 전해질로 YSZ를 사용하고 전극물질의 활성을 높여 1000°C보다 낮은 온도에서도 충분한 성능을 나타낼 수 있는 새로운 전극재료를 탐색하는 방법으로서 최근 Ishihara 등[5, 6]이 보고한 Sr이 도핑된 $PrMnO_3$ 와 Watanabe 등[7]이 보고한 미세백금이 분산담지된 전극재료의 개발을 예로 들 수 있다. 이 중 Ishihara 등이 새 전극재료로 제안한 $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ 의 경우 900°C에서도 충분한 전지성능을 낸다고 보고하고 있지만 이들 보고에서는 분극특성이나 전해질과의 반응성, 열팽창계수 등에 관해서 도핑물질의 조성별로 자세한 실험결과가 부족한 상태이다.

본 연구에서는 $PrMnO_3$ 에 Ca 및 Sr을 도핑한

$Pr_{1-x}M_xMnO_3$ ($M=Ca, Sr$)을 제조하여 전기전도도, 산소환원과전압, 열팽창특성, 입자크기, 그리고 전해질과의 반응성을 도핑물질의 함량별로 비교하였다.

2. 실험

전해질로는 YSZ 분말(상품명 TZ-8Y, 일본 Tosoh사)을 동전모양으로 정수압성형한 후 1400°C에서 10시간 동안 소결하여 지름 3cm, 두께 0.8mm의 최종 형태로 사용하였다.

Ca과 Sr을 각각 0, 10, 30, 50 그리고 70mol% 도핑한 $PrMnO_3$ 전극 물질을 합성하기 위한 출발물질로는 Aldrich사의 Pr_6O_{11} (99.9%), $CaCO_3$ (99+%), $SrCO_3$ (98+%), $MnCO_3$ (99.9+%)를 사용하였다. 이들 원료를 조성에 맞게 칭량하여, 균일하게 반응이 진행될 수 있도록 에탄올 용액 중에서 zirconia ball을 사용하여 24시간 ball mill을 한 후에 공기중 1000°C에서 10시간 하소를 행하였고 다시 24시간의 ball mill을 거쳐 공기중 1400°C에서 4시간 소결하여 최종 전극물질을 합성하였다. 그리고 입자의 미세화를 위해 마지막으로 다시 24시간의 ball mill을 하였다.

합성된 분말의 결정구조 관찰은 X선 회절분석기(X-ray diffractometer, Rigaku Co., 이하 XRD)를 이용하였고, 입자의 크기와 분포는 입도분석기(particle size analyzer, Shimadzu, Model SALD-35)를 이용하여 측정하였으며 비표면적은 B.E.T.(ASAP 2000, Micromeritics)를 이용하여 측정하였다. 또한 YSZ 및 페롭스카이트 분말의 열팽창계수 측정은 dilatometer(Rigaku)를 사용하였다.

전기화학적 특성측정을 위한 3극계에서는 합성된 전극물질을 turpentine oil과 혼합하여 전해질의 한쪽면에 발라 작업전극으로 사용하였으며 기준전극과 상대전극으로는 Pt paste(일본 Tanaka 귀금속(주), TR-7601)를 사용하였다.

전기전도도 측정 및 기타 실험장치는 전보[8]에 나타낸 것과 같은 방법을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 입자크기 및 비표면적

페롭스카이트 구조를 ABO_3 로 나타낼 때 A위치에는 희토류원소 또는 알칼리 토금속과 같은 양이온이

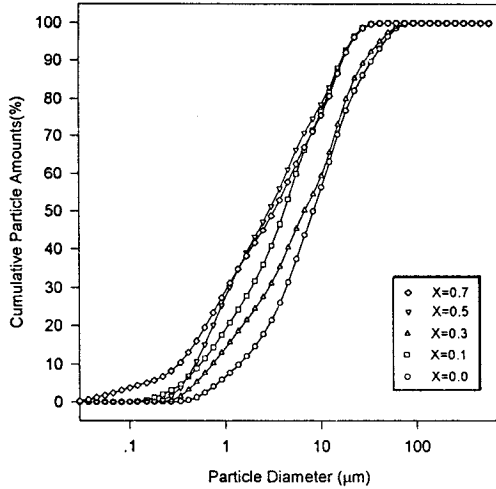


Fig. 1. Particle size distribution of $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

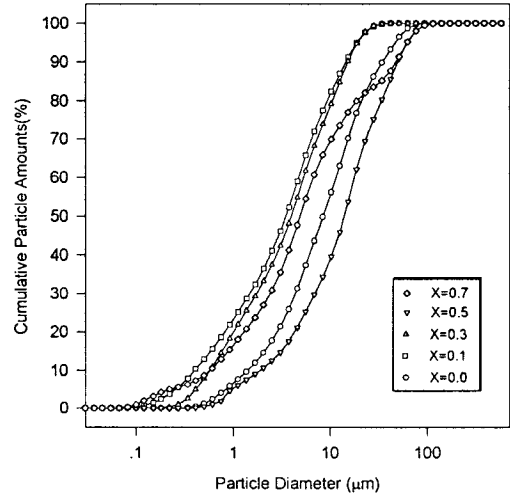


Fig. 2. Particle size distribution of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

산소이온과 12배위를 하며 B위치에는 전이금속의 양이온이 산소이온과 8배위를 한다. 페롭스카이트의 이상적인 구조는 입방정이며 이온반경이 더큰 양이온을 A라 하면 각 이온의 반경 사이에는 다음 관계식이 성립해야 한다.

$$t = (R_A + R_O) / \sqrt{2} (R_B + R_O)$$

여기서 R_A, R_B, R_O 는 각각 A, B, 산소이온의 반경이며 t 는 tolerance factor로 0.75~1.0의 값을 가진다. 만약 이 한계를 벗어나면 페롭스카이트 구조를 벗어나 다른 구조를 가지는 것으로 알려져 있다[9]. 본 실험에서 사용한 $\text{Pr}^{3+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ 이온이 산소이온과 12배위를 할 때의 이온반경은 각각 1.30 Å, 1.34 Å, 1.44 Å[10]으로 위식에 대입했을 때 t 의 값이 모두 0.75~1.0 범위에 있어 페롭스카이트 구조로 Ca^{2+} 와 Sr^{2+} 이온이 70mol%까지 잘 도핑되었다고 생각된다. 제조된 페롭스카이트 분말을 XRD로 분석한 결과 PrMnO_3 에 Ca과 Sr을 각각 10, 30, 50, 70mol%씩 도핑시켰을 때 모두 전형적인 페롭스카이트구조의 단일상이 나타났으며 이를 통해 합성조건이 적합함을 알 수 있었다.

입도분석기를 이용하여 페롭스카이트 분말의 입자 크기를 측정된 결과 합성된 분말은 대략 2~5 μm 의 평균입자 크기를 보였으며 B.E.T.로 측정된 비표면적은 1~3 m^2/g 의 값을 나타내었다. $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 의 입도분포는 Fig. 1에, $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 의 입도분포는

Table 1. Average Particle Size and B.E.T. Surface Area of $\text{Pr}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$)

Substance	Average particle size(μm)	B.E.T. surface area(m^2/g)
PrMnO_3	7.610	1.5288
$\text{Pr}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$	2.827	1.2738
$\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	3.365	2.0104
$\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$	11.413	1.7948
$\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{MnO}_3$	4.744	1.8315
$\text{Pr}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{MnO}_3$	3.517	1.3892
$\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	4.571	0.9996
$\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$	2.794	3.3433
$\text{Pr}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$	2.589	2.4551

Fig. 2에 나타내었으며 평균 입자크기 및 비표면적을 Table 1에 나타내었는데 입자크기 및 비표면적에 미치는 도핑함량의 영향은 거의 없는 것으로 나타났다.

3. 2. 전기전도도

4단자법을 이용해 측정한 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 의 전기전도도는 Fig. 3에, $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 의 전기전도도는 Fig. 4에 나타내었다.

$\text{Pr}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}$)의 전기전도도는 Ca을 도핑했을 때와 Sr을 도핑했을 때 양쪽 모두 30mol%까지는 온도가 증가함에 따라 전기전도도도 서서히 증가하는 반도체적인 거동을 나타내었다. 그리고 600

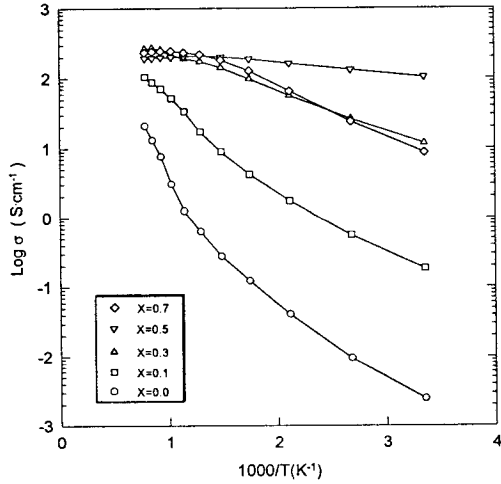


Fig. 3. Electrical conductivity of $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$.

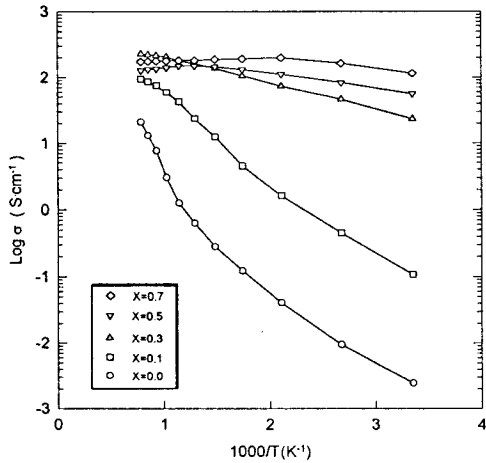


Fig. 4. Electrical conductivity of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

℃까지는 도핑량이 증가함에 따라 전기전도도도 높은 값을 나타내었으나 600℃를 넘어서는 도핑량이 50mol%, 70mol%인 것이 오히려 30mol% 도핑된 시편보다도 낮은 전도도를 나타내었다.

이와 같은 거동을 나타내는 이유는 다음과 같이 생각할 수 있다. Ca^{2+} 와 Sr^{2+} 이온이 Pr^{3+} 이온자리에 도핑됨으로 인해 전하균형이 깨지게 되며 이때의 전하보상을 위해 Mn^{3+} 가 Mn^{4+} 로 바뀌거나 또는 산소 이온빈자리가 생기게 되어 다시 전하균형을 맞추게 된다. 이때 생성된 Mn^{4+} 가 전자운반체의 역할을 담당하게 되는데[11] 도핑량이 증가함에 따라 전자운반체인 Mn^{4+} 의 농도는 커지게 되고 따라서 이로 인

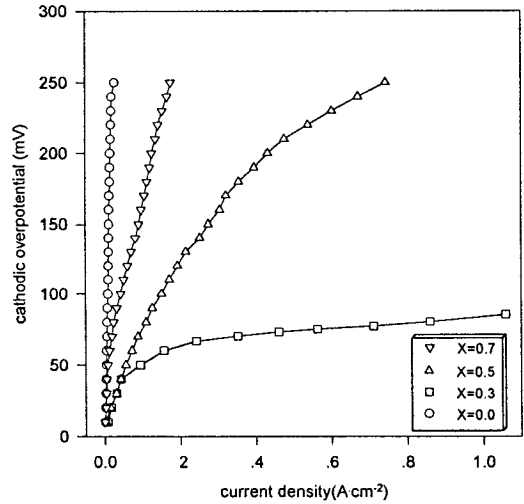


Fig. 5. Cathodic polarization of $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ at 900℃.

한 전도도의 증가를 기대할 수가 있다. 이와 같은 전도도의 증가는 저온 영역에 적용이 되고, 600℃ 이상의 고온에서는 오히려 온도증가에 의한 열에너지에 의해 전자들의 운동이 활발해져 이것이 전자들끼리의 충돌을 유발해 전도도를 감소시킬 것으로 생각된다. 따라서 도핑량이 50mol%와 70mol%일 때는 도핑량이 30mol%일 때보다 전자운반체인 Mn^{4+} 의 농도는 크지만 고온에서 오히려 더 낮은 전도도를 나타내는 것이라 사료된다. 즉 전도도에 영향을 주는 두 가지 요소 - 전자운반체인 Mn^{4+} 의 농도와 전자들의 충돌을 가져오는 온도-가 절충을 이뤄 최대치를 나타내는 도핑량이 30mol% 부근이라 생각된다.

Ca를 도핑시켰을 때와 Sr을 도핑시켰을 때 둘다 비슷한 전기전도 거동을 보였으며 각각 30mol%일 때 SOFC의 작동온도인 1000℃에서 가장 높은 값을 나타내었고 최대치는 Ca이 30mol% 도핑되었을 때의 $266 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 이었다.

3.3. 산소환원 과전압특성

페로프스카이트 분말을 작업전극으로 사용한 3전극 계에서 Potentiostat 273A의 current interrupt 기능을 사용하여 IR 보정을 하면서 900℃에서 10mV 간격으로 250mV까지 분극시켜 얻은 전류밀도의 결과를 Ca를 도핑한 경우 Fig. 5에 Sr을 도핑한 경우를 Fig. 6에 나타내었다.

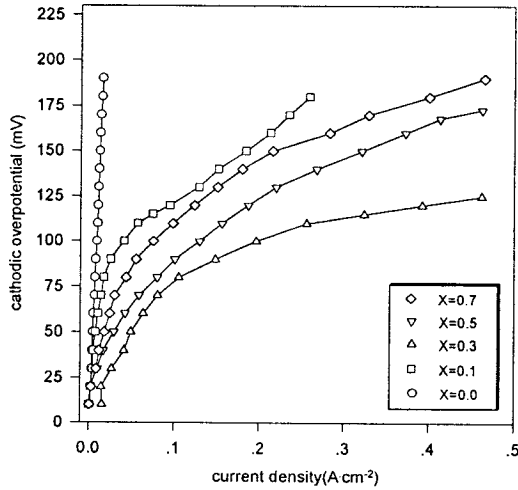


Fig. 6. Cathodic polarization of $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ at 900°C .

Table 2. Cathodic Overpotentials of $\text{Pr}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ (M=Ca, Sr) at $100\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ and $250\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (Temp. = 900°C)

Substances	Cathodic overpotential at $100\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (mV)	Cathodic overpotential at $250\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (mV)
$\text{Pr}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$	122	179
$\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	79	110
$\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$	90	137
$\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{MnO}_3$	111	135
$\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	51	67
$\text{Pr}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{MnO}_3$	80	140
$\text{Pr}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{MnO}_3$	169	420

Cell 내에서 일정전류를 얻기 위한 분극의 크기는 Ca과 Sr의 도핑량이 증가함에 따라 서서히 감소하다가 도핑량이 각각 30mol%에서 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 와 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 두 가지 전극물질 모두가 최소치를 나타내었다. 30mol%의 도핑량을 넘어서는 증가하는 경향을 나타내었다.

900°C 에서 100mA가 얻어진 분극의 크기와 250mA가 얻어진 분극의 크기를 가지고 전극의 성능을 비교해 본 결과를 Table 2에 나타내었는데 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 가 가장 우수한 특성을 나타내었다.

도핑량이 30mol%일 때 가장 낮은 과전압 특성을

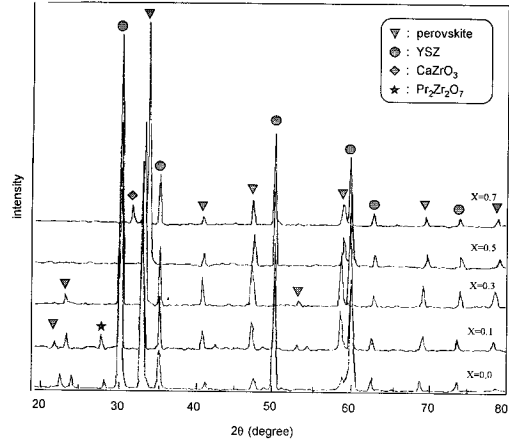


Fig. 7. XRD patterns for the mixtures of $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ and YSZ fired at 1200°C for 100hr.

보이고 Ca을 도핑한 것이 Sr을 도핑한 것 보다 더 낮은 과전압 특성을 보이는 이유에 대해서는 더 중점적인 연구가 필요하다고 사료된다.

3. 4. 전극물질과 전해질과의 반응성

산소극 재료로서 요구되는 성질중 중요한 것중의 하나가 전해질과 반응하지 않아야 한다는 것이다.

현재 SOFC의 산소극 재료로 사용되고 있는 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.1\sim 0.15$) 전극도 장시간 운전시 전해질과 전극의 계면에 전도성이 떨어지는 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 의 생성이 문제점으로 지적되고 있다[12, 13].

따라서, 본 실험에서는 전해질인 YSZ와 $\text{Pr}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ (M=Ca, Sr) 전극물질의 반응성을 알아보기 위해 각각의 분말을 중량비 1:1로 혼합하고 에탄올 용액 중에서 zirconia ball을 사용, 24시간 ball mill한 후 1000°C , 1100°C , 1200°C 에서 각각 100시간 열처리하여 XRD를 통해 부반응물의 생성 여부를 확인하였다. 이렇게 해서 얻은 결과 중 1200°C 에서 열처리 후의 XRD 패턴을 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3 + \text{YSZ}$ 는 Fig. 7에 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3 + \text{YSZ}$ 는 Fig. 8에 나타내었고 각 온도에서의 반응 생성물을 요약하여 Table 3에 나타내었다.

XRD를 통해 얻은 결과를 분석해 본 결과 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 는 1000°C 와 1100°C 에서 Sr이 도핑되지 않았을 때와 도핑량이 10mol%일 때는 전해질인 YSZ와 페롭스카이트 구조인 전극물질의 peak 이외에도 $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 의 생성 peak가 나타났고, Sr의 도핑량이

Table 3. Reaction Products between $Pr_{1-x}M_xMnO_3$ ($M=Ca, Sr$) and YSZ Fired at Various Temperatures for 100hr in Air

M=Sr	$PrMnO_3$	$Pr_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$	$Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$	$Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$	$Pr_{0.3}Sr_{0.7}MnO_3$
1200°C	$Pr_2Zr_2O_7$	$Pr_2Zr_2O_7$	$SrZrO_3$	$SrZrO_3$	$SrZrO_3$
1100°C	$Pr_2Zr_2O_7$	$Pr_2Zr_2O_7$	NONE	$SrZrO_3$	$SrZrO_3$
1000°C	$Pr_2Zr_2O_7$	$Pr_2Zr_2O_7$	NONE	$SrZrO_3$	$SrZrO_3$
M=Ca	$PrMnO_3$	$Pr_{0.9}Ca_{0.1}MnO_3$	$Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$	$Pr_{0.5}Ca_{0.5}MnO_3$	$Pr_{0.3}Ca_{0.7}MnO_3$
1200°C	$Pr_2Zr_2O_7$	$Pr_2Zr_2O_7$	NONE	NONE	$CaZrO_3$
1100°C	$Pr_2Zr_2O_7$	NONE	NONE	NONE	$CaZrO_3$
1000°C	$Pr_2Zr_2O_7$	NONE	NONE	NONE	$CaZrO_3$

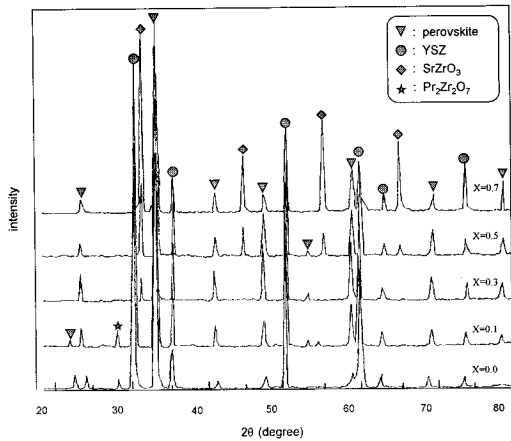


Fig. 8. XRD patterns for the mixtures of $Pr_{1-x}Sr_xMnO_3$ and YSZ fired at 1200°C for 100hr.

30mol%일 때는 전해질과 전극물질의 peak만이 나타났으며, Sr의 도핑량이 50mol%와 70mol%일 때는 전해질과 전극물질의 peak 이외에도 $SrZrO_3$ 의 peak가 나타났다. 한편 좀 더 높은 1200°C에서는 Sr의 도핑량에 관계없이 모든 전극물질과 YSZ가 반응하였다. 즉 Sr의 도핑량이 10mol%와 30mol%일 때는 $Pr_2Zr_2O_7$ 이, 50mol%와 70mol%일 때는 $SrZrO_3$ 이 생성되었다. 한편 Ca이 도핑된 $Pr_{1-x}Ca_xMnO_3$ 의 경우에는 Ca의 도핑량이 10mol%일 때 1100°C까지는 YSZ와의 반응성이 없었으나 1200°C에서는 $Pr_2Zr_2O_7$ 의 생성 peak를 확인할 수 있었다. 그런데 30mol%와 50mol%일 때는 1200°C까지도 전해질인 YSZ와 페롭스카이트 구조의 전극물질 peak만이 나타나 어떠한 부반응물의 생성도 나타나지 않음을 알 수 있었다. 그러나 70mol%일 때는 각각의 모든 온도에서 전해질인 YSZ와 전극물질의 반응물인 $CaZrO_3$

가 생성되었다.

이와 같은 사실을 통해 Sr이 도핑된 $Pr_{1-x}MnO_3$ 보다 Ca이 도핑된 $Pr_{1-x}MnO_3$ 가 전체적으로 YSZ와의 반응성이 약하다는 것을 알 수가 있었으며 Ca의 도핑량이 30mol%와 50mol%일 경우 YSZ와 반응성이 전혀 없는 것을 알 수 있었다.

3.5. 열팽창률

SOFC에서 전극물질은 전해질과 유사한 열팽창률을 가져야 한다. 그 이유는 제작과정 중이나 운전 중 cell의 온도를 올리거나 내릴 때 열팽창률의 차이가 크면 cell에 크랙이 생길 수 있고 이로 인해 연료기체의 누출이 생기게 되어 전지작동에 치명적인 영향을 주기 때문이다. 이와 같은 이유로 인해 $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ 은 상당히 우수한 산소환원 촉매능을 가졌음에도 불구하고 $2.37 \times 10^{-5}K^{-1}$ 의 높은 열팽창계수로[14] 인해 아직 실제적인 SOFC의 산소극 재료로서는 고려되지 않고 있다.

앞서 살펴 본 전기전도도, 분극, 전해질과의 반응성을 통해 Sr이 도핑된 전극물질 중에서 가장 좋은 특성을 나타낸 $Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 와 Ca이 도핑되었을 때 가장 좋은 특성을 나타낸 $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 를 선택하여 전해질인 YSZ와의 열팽창률을 비교하기 위해 dilatometer를 사용하여 300~1000°C의 영역에서 열팽창특성을 살펴 보았으며 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 측정된 열팽창계수는 YSZ가 $1.15 \times 10^{-5}K^{-1}$, $Pr_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ 이 $1.35 \times 10^{-5}K^{-1}$, $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 이 $1.19 \times 10^{-5}K^{-1}$ 의 값을 나타내, $Pr_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 가 $Pr_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 보다 전해질인 YSZ와 더 유사한 열팽창률을 갖고 있음을 알 수 있었다. 그리고 이 값은 현재 SOFC의 산소극 재료로 사용되고 있는 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ ($x=0.1 \sim 0.15$)와도 상당히 유사한 값이었다. 참고로 현재 보

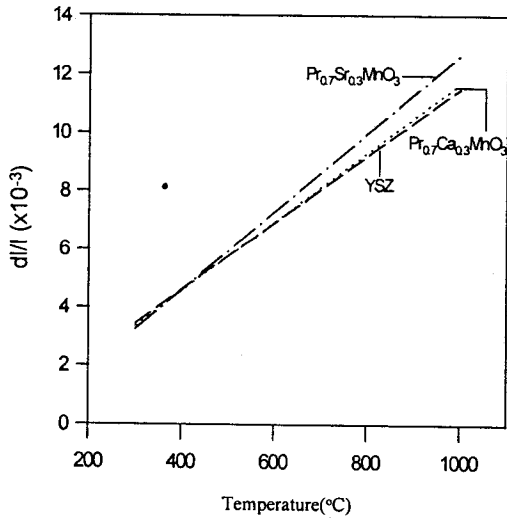


Fig. 9. Thermal expansion characteristics of $\text{Pr}_{0.7}\text{M}_{0.3}\text{MnO}_3$ (M=Ca, Sr) and YSZ.

고되어 있는 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.1\sim 0.15$)의 열팽창 계수는 $1.20 \times 10^{-5} \sim 1.22 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ 이다[15].

4. 결 론

고체전해질형 연료전지의 산소극 재료로서 PrMnO_3 에 Ca과 Sr을 각각 0, 10, 30, 50 그리고 70mol%를 도핑시켜 그 특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전기전도도는 Ca이 30mol% 도핑되었을 때 즉 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 가 가장 높은 값을 나타내었고 그 값은 1000°C 에서 $266 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 이었다.

2. 분극을 통해 살펴 본 산소환원특성은 Ca이 도핑되었을 때가 Sr을 도핑시켰을 때보다 더 우수하였고, 가장 우수한 산소환원특성을 보인 것은 Ca이 30mol% 도핑되었을 때였다.

3. $\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ 는 $\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 보다 전해질인 YSZ와 전체적으로 약한 반응성을 보였다. 즉 Sr이 도핑되었을 때는 도핑량에 관계없이 1200°C 에서 모두 전해질과 반응하여 $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 또는 SrZrO_3 가 생성되었으나 Ca이 도핑되었을 때는 도핑량이 30mol%와 50mol%였을 때 1200°C 에서 전해질인 YSZ와 어떠한 반응물도 생성하지 않았다.

4. $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 는 $1.19 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ 의 열팽창률을 나타내어 $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 보다 전해질인 YSZ와 더 유

사한 값을 나타내었다.

이상의 결과 $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 는 고체전해질형 연료전지의 산소극 재료로서 매우 우수함을 알았다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 핵심전문연구과제(과제번호 : KOSEF 931-1100-014-2) 연구비지원으로 수행된 결과이며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Nguyen Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 563 (1993).
2. M. Takashima and G. Kano, *Solid State Ionics*, **23**, 99(1987).
3. R. L. Cook, R. C. MacDuff, and A. F. Sammells, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3309(1990).
4. J. A. Kilner, P. Barrow, R. J. Brook, and M. J. Norgett, *J. Power Sources*, **3**, 67(1978).
5. T. Ishihara, T. Kudo, H. Matsuda, and Y. Takida, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1682(1994).
6. T. Ishihara, T. Kudo, H. Matsuda, and Y. Takita, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1519(1995).
7. M. Watanabe, H. Uchida, M. Shibata, M. Mochizuki, and K. Amikura, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 342(1994).
8. H. R. Rim and J. S. Lee, *J. Kor. Ind. & Eng. Chem.*, **7**, 9(1996).
9. P. K. Gallagher, J. B. MacChesney, and D. N. E. Buchanan, *J. Chem. Phys.*, **45**, 2466(1966).
10. R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, 751(1976).
11. J. B. Goodenough, *Phys. Rev.*, **100**, 564(1955).
12. Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, Y. Tomida, and D. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2656 (1987).
13. H. Taimatsu, K. Wada, and H. Kaneko, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 401(1992).
14. J. A. Labrincha, J. R. Frade, and F. M. B. Margues, *J. Mat. Sci.*, **75**, 401(1992).
15. Y. Ohno, S. Nagata, and H. Sato, *Solid State Ionics*, **9/10**, 1001(1989).