

## Glycine-Nitrate Process를 이용한 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3\text{-Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 환원극 제조 및 특성평가

구본석 · 윤희성 · 김병호  
고려대학교 재료공학과  
(2000년 10월 27일 접수)

### Synthesis and Characterization of $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3\text{-Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ Cathode for Solid Oxide Fuel Cell by Glycine-Nitrate Process

Bon-Seok Koo, Hee-Sung Yoon and Byong-Ho Kim

Dept. of Materials Sci. and Eng., Korea University, Seoul, 136-701, Korea  
(Received October 27, 2000)

#### 초 록

고체산화물 연료전지의 삼상 계면의 길이를 증가시키기 위해 Glycine-Nitrate Process(GNP)를 이용하여 환원극 재료인  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (LSM)과 전해질 재료인  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (CGO)를 합성하였다. 적당한 합성조건을 찾기 위하여 글리신의 양을 달리하여 분말을 합성한 결과 LSM의 경우 글리신이 양이온 몰수의 2배 일때 perovskite상이 얻어졌으며 비표면적은  $34 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 합성된 LSM과 CGO 분말을 50:50 wt%로 혼합하여 제작된 환원극을 screen-printing법으로 코팅한 후 각각 1200, 1300, 1350 및 1400°C에서 4시간 동안 소결한 후 800°C에서 power density와 양극과전압 등을 측정하고 1300°C에서 소결한 단 위전지에서 최대  $309 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 의 power density를 얻을 수 있었다.

#### ABSTRACT

Cathode material  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (LSM) and electrolyte material  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (CGO) were synthesized by glycine-nitrate process. To find the optimum synthesis condition, powder was prepared in various glycine/cation molar ratios. Based on XRD analysis, LSM with perovskite phase was found in powder whose glycine/cation ratio is 2. Cathode slurry was prepared by mixing LSM and CGO powder in 50:50 wt% and screen-printed on electrolyte-covered anode substrate. Ni-YSZ/YSZ/LSM-CGO unit cells were sintered at 1200, 1300, 1350 and 1400°C for 4 hours, respectively, and cell performances (power output, cell voltage and cathodic polarization) were measured at 800°C. The unit cell sintered at 1300°C showed the highest power density of  $309 \text{ mW}/\text{cm}^2$  and its microstructure was observed by scanning electron microscope.

**Key words :** SOFC, Glycine-Nitrate Process,  $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ ,  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ , Cathodic polarization

#### 1. 서 론

고유가로 인하여 산업전반에 큰 영향을 미치고 있는 이때 수소와 산소의 전기화학적 반응에 의해 곧바로 전기를 발생시키는 연료전지는 50-60%의 높은 에너지 변환 효율과 공해 유발 요인이 적다는 장점 때문에 현재의 화석 연료에 기반을 둔 발전시스템을 대체할 유력한 대안으로 오래 전부터 선진 각국에서 광범위한 연구가 진행되어 상용화를 눈앞에 두고 있는 차세대 발전 시스템이다.<sup>1)</sup> 연료전지는 일반적으로 산소의 환원이 일어나는 환원극(양극)과 수소의 산화반응이 일어나는 산화극(음극), 환원극과 산화극을 분리시켜주는 전해질의 세 부분으로 구성되어 있으며 그 중에서 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell)는 전해질로 고체산화물을 사용하기 때문에 높은 효율과 안정성을 가지고 있다.

그러나 연료 전지의 고체 전해질이 충분한 이온 전도성을 갖기 위해서는 높은 작동온도가 필요하며 이로 인해 재료선택의 제한과 장기안정성 등의 문제가 발생한다. 하지만 연료전지의 작동온도를 낮추면 전극의 성능이 급격히 떨어지는 문제점이 생기는 데 이는 환원극에서의 과전압이 작동온도가 낮아짐에 따라 급격히 증가하기 때문이다. 따라서 저온에서 연료전지의 효율을 높이기 위해서는 양극과전압을 낮추는 것이 중요한 과제이다.<sup>2)</sup> 양극과전압을 낮추기 위한 방법 중의 하나는 실제 반응이 일어나는 영역인 삼상 계면의 길이를 증가시키는 것이다.<sup>3)</sup> 삼상 계면의 길이를 증가시키기 위해서는 LSM과 같은 환원극 재료를 전해질 재료로 사용되는 Ytria-Stabilized Zirconia(YSZ)나 CGO와 혼합하여 환원극 입자의 성장을 억제 시켜 percolation 효과를 증가시키는 법과 초기 환원극 분말의 크기를 줄여 환원극의

미세구조를 가능한 미세하게 만드는 방법이 있다.<sup>4)</sup> 보다 미세한 환원극 입자를 사용하면 단위면적당 반응점의 수와 산소이온의 이동경로가 증가하게 되며 만약 한가지 물질만으로 환원극을 제조한 경우에는 삼상계면은 전극과 전해질막이 이루는 계면에서만 존재하지만 전해질 물질을 LSM 과 혼합하여 환원극을 제조한 경우, 삼상계면은 환원극 내부로 까지 확장하게 된다. 또한 구조가 다른 이종물질이 혼합된 경우 소결이 주로 동종물질간에 일어나기 때문에 혼합 정도의 균질성에 따라 최종입자의 크기가 동종물질간의 소결에 비해 작아지는 효과를 얻을 수 있다.

본 연구에서는 환원극 물질의 초기 입자크기를 줄이기 위해 이전에 사용했던 Pechini 법이나 고상반응법에 비해 보다 미세한 분말을 얻을 수 있다고 알려진 Glycine-Nitrate Process(GNP)를 이용하여 대표적인 환원극 물질인 LSM과 전해질 물질인 CGO를 합성하였다. GNP는 물질의 nitrate 형태를 이용하여 비평형 상태에서 물질 자체의 발열 반응을 이용하는 새로운 합성법으로 그 공정의 간편함과 용이성으로 인해 많은 관심을 받고 있다. Sol-Gel 또는 Pechini법과 같은 습식화학법들은 최종적인 상을 형성할 때까지 복잡한 산화물의 중간상들을 생성하지만 GNP는 전구체 용액의 분자상태의 혼합물로부터 빠르게 중간상의 형성 없이 직접 최종상으로 변환시키면서도 매우 미세한 분말을 얻을 수 있는 방법이다.<sup>5,6)</sup> 이 방법은 크게 두 단계의 과정을 거친다. 먼저, 연료인 글리신과 산화제인 metal nitrate를 증류수에 녹인 후 가열하면서 수분을 증발시키면 용액은 점도성의 액체 상태로 되는데 이 상태에서 좀 더 가열하면 금속질산염으로부터 분해된 nitrate ion이 연료인 글리신과 자연 발화하여 순간적으로 매우 높은 열을 제공하면서 금속 산화물을 형성하게 된다. 이때 글리신은 두가지 역할을 하게 되는데 먼저 금속양이온과 복합체를 형성하여 용해도를 증가시키고 수분이 증발하는 동안 침전을 억제하게 되며 두 번째는 자발 착화반응의 연료로서 nitrate ion에 의해 산화되는 것이다.<sup>7)</sup>

본 실험에서 사용할 고체산화물 연료전지의 환원극 재료로는 LSM을 선택하였다. LSM은 현재 SOFC의 대표적인 환원극 재료로서 높은 이온 전도성 및 산소환원에 대해 뛰어난 촉매작용을 가지며 전해질로 사용되는 YSZ 및 CGO와 열적, 화학적으로 안정한 물질이다.<sup>1,8)</sup> 또한 Westinghouse Co.에서 실용화할 연료전지에서도 환원극 재료로 선택될 정도로 그 우수성을 인정 받은 물질이다.<sup>9)</sup> 환원극 재료로 사용되는 LSM은 이전의 연구결과 전기 전도도 및 촉매활동이 우수하며 전해질 물질과 열팽창율이 비슷한  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ (LSM50)을 선택하였다.<sup>10)</sup> 먼저, 적당한 공정 조건을 찾기 위하여 GNP로 LSM50과 CGO의 합성시 첨가하는 글리신의 양을 달리하여 원하는 상이 형성되는 조건을 알아보았고 합성된 LSM50과 CGO 분말을 50:50 wt%로 혼합하여 양극을 제조한 후 1200, 1300, 1350 및 1400°C에서 소결하여 단위전지를 준비하였다. 양극과전압 등 기

본적인 단위전지특성은 800°C에서 측정하였으며 이 결과를 Pechini 법으로 제작한 단위전지의 결과와 비교하여 보았다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 분말의 합성

GNP를 사용하여 고체산화물 연료전지의 환원극 재료인 LSM50과 전해질 재료인 CGO를 합성하였다. 출발 물질로는 Kanto Chemical Co.의  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 Aldrich Chemical Co.의  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였으며 합성과정은 Fig. 1에 나타내었다.

먼저 원하는 상이 형성되는 조건을 알아보기 위하여 글리신의 양을 달리하여 합성하여 보았다. LSM50의 경우에는 글리신/양이온의 몰 비가 1.0, 1.25, 1.5 그리고 2.0인 분말을 합성하였다. 분말 합성을 위해 출발 물질과 글리신을 증류수에 녹인 후 hot plate에서 용액을 회전시켜주면서 약 90°C의 온도에서 수분을 서서히 증발시켰다. 수분이 어느 정도 증발하면 용액은 점성을 띤 불투명한 상태를 거쳐 고분자 전구체를 형성하게 되는데 이때 온도를 220°C 정도로 올려주면 자발착화반응이 일어나 순간적으로 높은 열이 방출되면서 검은 색의 분말이 형성된다. 자발 착화반응이 일어난 후 반응하지 않고 남아있는 유기물 등을 제거하기 위하여 650°C에서 2시간동안 하소한 후 XRD(Philips, XPERT-MPD)분석을 통해 perovskite상이 형성되는 조성을 알아보았으며 CGO 분말의 경우에는 글리신/양이온의 몰비가 1.0, 1.5, 2.0 인 분말을 합성하여 650°C에서 2시간동안 하소한 후 XRD 분석을 하였다.

또한 LSM50과 CGO 분말이 최대 비표면적을 갖는 조건

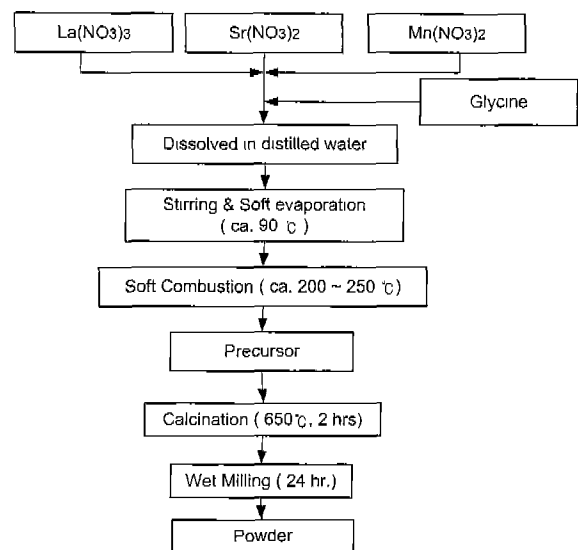


Fig. 1. Synthesis procedure of  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  by glycine-nitrate process.

을 찾기 위하여 분말 하소공정 전에 12시간 동안의 습식 밀링과정을 거친 분말과 그렇지 않은 분말을 준비하여 두 분말의 비표면적을 BET법을 이용하여 측정하였다.

## 2.2. 단위전지의 제조

연료전지의 산화극으로 Ni-YSZ cermet을 사용하였다. 먼저 NiO(Kanto Chemical Co.)분말을 8YSZ(8 mol% Ytria Stabilized Zirconia, Tosoh Corporation) 분말과 60:40 wt%로 혼합한 후 바인더로 PVB(Polyvinyl Butyral)를 첨가하였다. 혼합된 분말은 에틸알코올을 용매로 하여 12시간 동안 불밀한 후 일축압성형을 하여 green body를 준비하였다. 이렇게 준비된 시편은 전해질 코팅을 위해 900°C에서 10시간 동안 pre-sintering을 하여 미세구조를 치밀화하였다.

전해질 용액으로 사용될 YSZ 용액은 YSZ 분말을 isopropyl alcohol을 용매로 하여 24시간 동안 불밀하여 준비한 후 산화극 지지체에 코팅하기전에 초음파처리를 수 차례 가해주어 안정한 콜로이드분산을 이루도록 하였다. 이렇게 준비된 전해질을 NiO-YSZ 지지체에 딥 코팅법으로 코팅한 후 1400°C에서 4시간동안 소결하였다.

환원극은 GNP로 합성한 LSM50과 CGO를 50:50 wt%로 혼합하여 사용하였다. 전해질 재료로 사용되는 CGO는 YSZ 보다 높은 이온 전도도를 갖는다.<sup>11)</sup> 환원극에서의 과전압은 환원극에 높은 이온 전도성을 띤 물질을 첨가함으로써 감소시킬 수 있으므로 YSZ 대신에 CGO를 composite electrode에 사용함으로써 양극과전압을 감소시키는데 기여할 수 있을 것으로 생각된다.<sup>12)</sup> 준비된 LSM50과 CGO분

말을  $\alpha$ -terpineol, Dibutyl Phthalate 및 PVB와 혼합하여 환원극 슬러리를 제조한 후 전해질을 입힌 NiO-YSZ 위에 screen-printing법으로 코팅하였다. 환원극이 코팅된 단위전지는 각각 1200, 1300, 1350 및 1400°C에서 4시간동안 소결하였다.

## 2.3. 단위전지 특성평가

Power density, cell voltage 및 양극과전압 등의 기본적인 단위 전지의 특성은 800°C에서 측정하였다. Current collector로 platinum mesh와 silver paste를 환원극 위에 사용하였으며 양극과전압특성을 평가하기 위한 reference electrode를 환원극 옆에 위치시켰다(Fig. 2).

단위전지는 알루미늄튜브 위에 pyrex glass를 이용하여 밀봉하였으며 온도가 800°C에 이른 후 수소를 흘려주기 시작하여 음극을 환원시켰다. 단위전지가 안정한 Open Circuit Voltage(OCV) 값을 보일 때까지 환원시킨 후 800°C에서 단위전지 특성을 측정하였다. 소결온도에 따른 환원극 미세구조의 변화를 관찰하기 위해 각 단위전지의 표면을 Scanning Electron Microscope (SEM, Hitachi, S-4300)을 이용하여 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 분말의 합성 및 특성평가

GNP를 이용하여 글리신의 첨가량을 달리하여 LSM50분말을 합성한 후 650°C에서 2시간동안 하소한 분말의 XRD

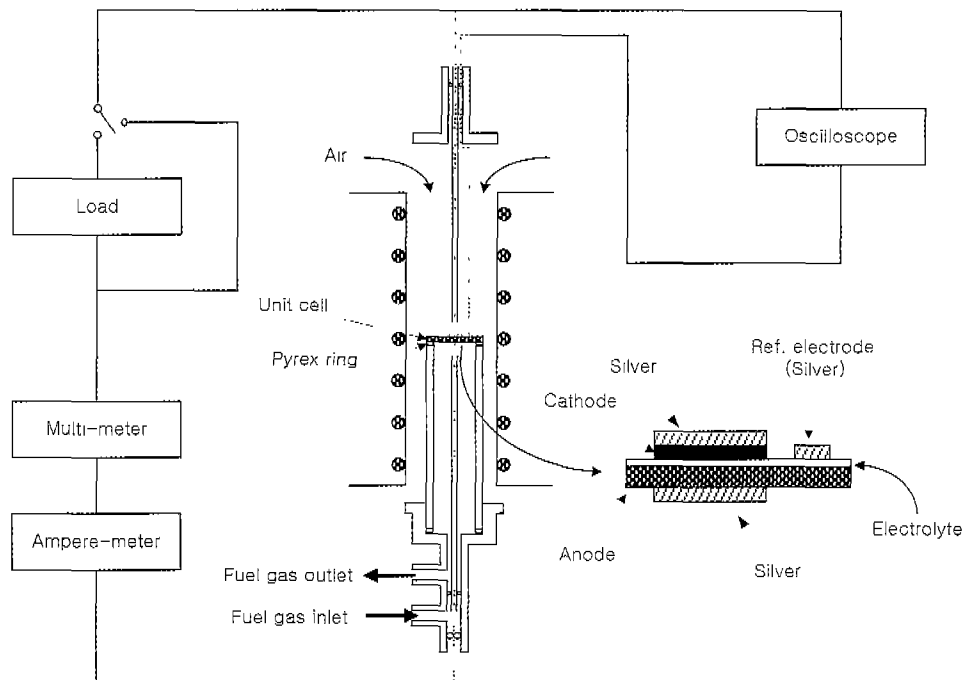
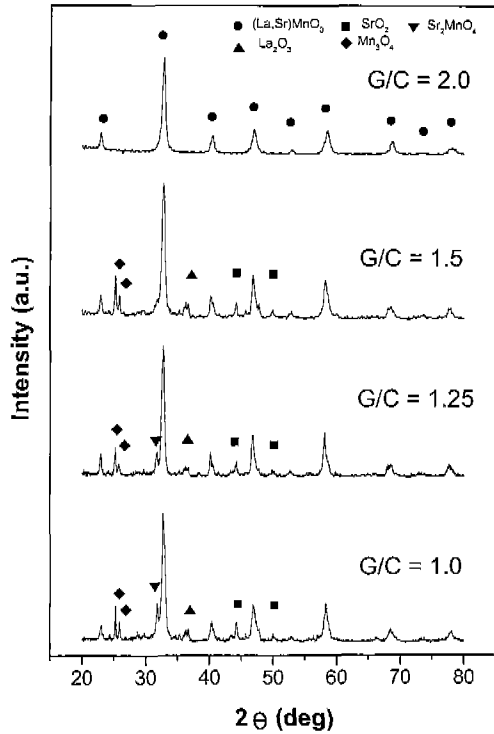


Fig. 2. Schematic diagram of unit cell apparatus.

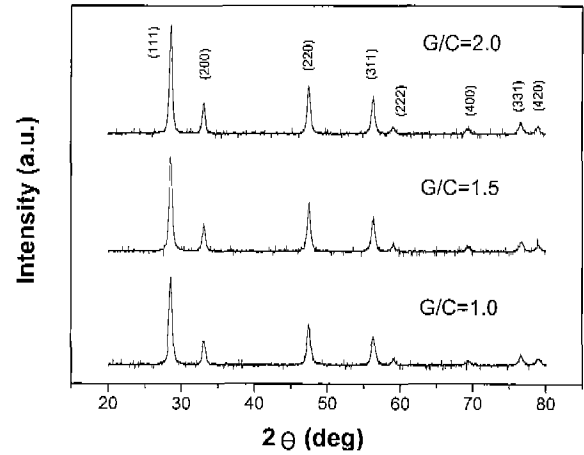


**Fig. 3.** XRD patterns of  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  powder synthesized by glycine-nitrate process and calcined at  $650^\circ\text{C}$  for 2 h according to various glycine/cation molar ratios.

분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 첨가한 글리신의 양이 양이온의 몰수에 비해 2배인 분말에서 단일상의 perovskite가 형성되었지만 글리신/양이온의 몰비가 1.0, 1.25, 1.5 인 경우에는 충분한 반응이 일어나지 못하여  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_4$  등의 이차상이 형성되었다. 따라서 GNP를 이용하여 단일상의 perovskite 구조를 갖는 LSM50 분말을 합성하기 위해서는 글리신의 양이 양이온의 몰수의 두 배가 되어야 함을 알 수 있다

이에 비하여 CGO 분말의 경우에는 첨가한 글리신의 양에 상관없이 글리신/양이온의 비가 1.0, 1.5, 2.0 인 분말에서 모두 fluorite 구조가 형성되었다(Fig. 4). 이는 CGO가 LSM에 비해 원소의 수가 적고 결정구조도 단순하기 때문에 쉽게 형성되는 것으로 생각된다. GNP로 분말을 합성할 경우 자발착화반응 시 도달하는 온도는 생성물의 결정크기에 큰 영향을 미친다. 이 온도는 첨가하는 글리신과 질산염의 비를 조정함으로써 조절할 수 있으며 결과적으로 생성물의 분말크기도 조절이 가능하다. 일반적으로 글리신/질산염의 비가 적을수록 생성물의 입자 크기도 줄어드는 것으로 알려져 있으므로 위의 경우에서 글리신/양이온의 비가 1인 것을 택하여 CGO 분말을 합성하였다.<sup>13)</sup>

Table 1은 하소과정 전후의 밀링공정이 분말의 비표면적에 미치는 영향을 나타낸 것으로 하소 후에 한번만 밀링한 분말의 비표면적이 하소과정 전후에 각각 밀링을 한 분말의



**Fig. 4.** XRD patterns of  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  powder synthesized by glycine-nitrate process and calcined at  $650^\circ\text{C}$  for 2 h according to various glycine/cation ratios.

**Table 1.** Specific Surface Area of  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  and  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  According to Milling

	Label	Milling before calcination (12 h)	Milling after calcination (24 h)	BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
CGO	CGO-1	×	×	16.3725
	CGO-2	×	○	41.2747
	CGO-3	○	○	40.8371
LSM	LSM-1	×	×	12.9356
	LSM-2	×	○	34.0846
	LSM-3	○	○	32.8319

( × : no milling, ○ : milling)

비표면적과 거의 비슷하거나 오히려 더 높은 값을 나타내고 있다. 이는 GNP로 합성한 분말의 초기 입자의 크기가 작아서 하소과정을 통해 입자가 성장한 후에 가한 밀링 공정이 입자의 균일화와 미세화에 더 큰 영향을 미치기 때문으로 생각된다. Fig. 5는 CGO과 LSM분말의 밀링 하기전(a),(c)과 하소후 한번의 밀링을 한 분말(b),(d)의 SEM 사진으로 밀링을 하지 않은 분말은 입자의 모양과 크기가 불규칙한 것을 알 수 있다. 이에 비해, 하소후 밀링을 한 분말은 분말입자의 균일화와 미세화가 크게 향상되었다. 따라서, GNP로 합성한 분말은 하소후 한번의 밀링공정으로 충분히 비표면적을 증가시킬 수 있을 것으로 예상된다.

### 3.2. 단위전지 특성평가

앞 실험에서 얻어진 결과를 바탕으로 GNP를 이용한 LSM50과 CGO 분말의 합성조건을 결정한 후 분말을 합성하였다. 준비된 LSM50과 CGO 분말을 이용하여 제조한 단위전지의 power density와 양극과전압 등의 특성은  $800^\circ\text{C}$

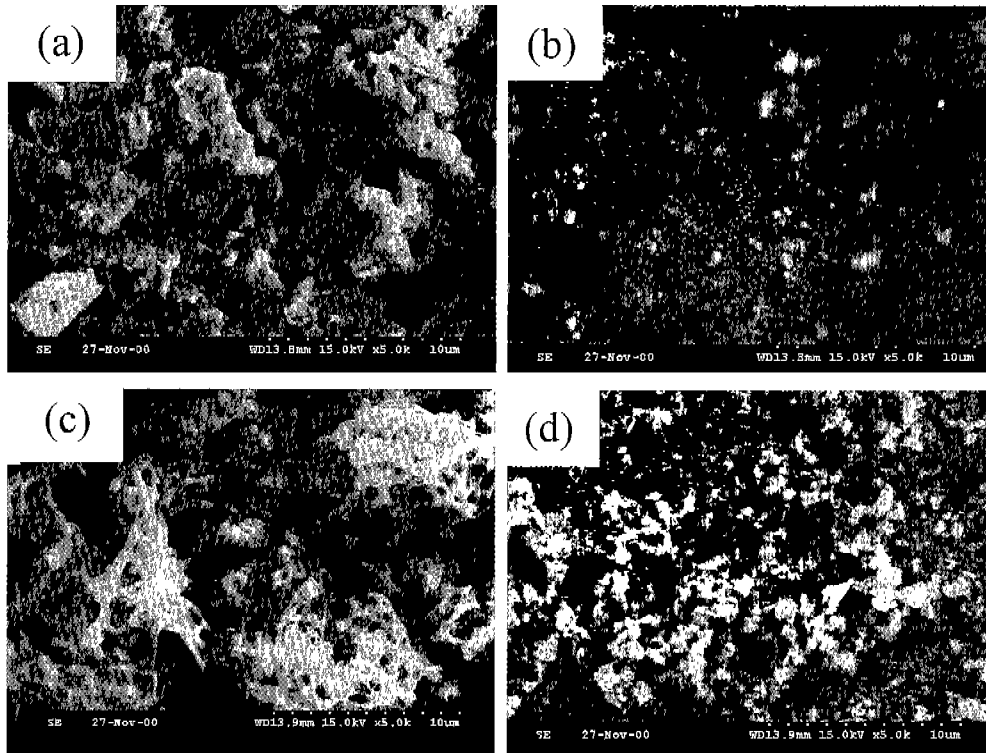


Fig. 5. SEM micrographs of  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  powder before milling (a) and after milling (b) and those of  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  before milling (c) and after milling (d).

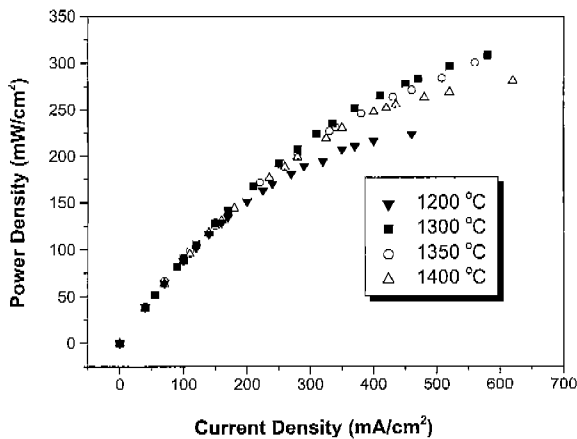


Fig. 6. Power density of air,  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3\text{-Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}/8\text{YSZ}/\text{Ni-}8\text{YSZ}$ , ( $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) unit cell tested at  $800^\circ\text{C}$  according to sintering temperatures.

에서 측정하였다.

Fig. 6은 LSM50과 CGO를 50:50 wt%로 혼합하여 만든 환원극의 소결온도에 따른 power density의 변화를 측정하는 것이다.  $1200^\circ\text{C}$ 에서 소결한 단위전지를 제외하고 소결온도에 따른 power density는 큰 차이를 나타내지는 않으나 소결온도가 낮아짐에 따라 전지 특성이 개선되는 것을 볼 수 있다. 이는 Fig. 7에서와 같이 양극과전압을 측정하는 결과에

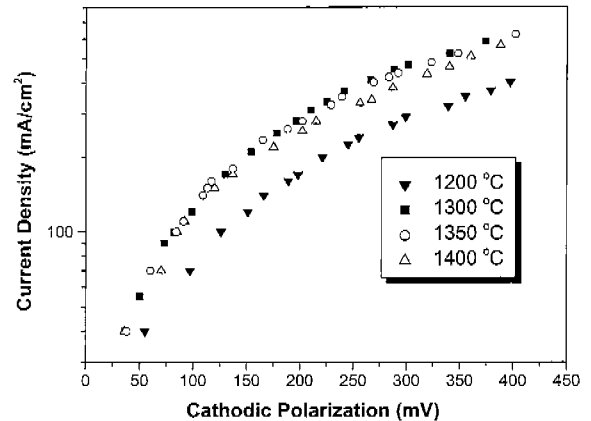
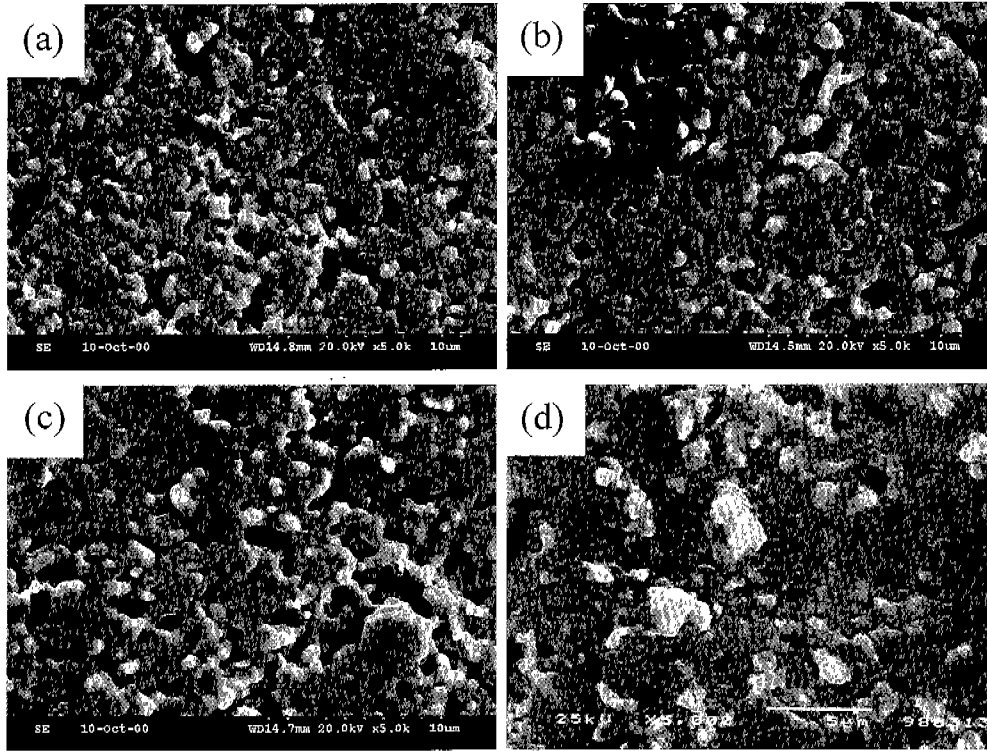


Fig. 7. Cathodic polarization of air,  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3\text{-Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}/8\text{YSZ}/\text{Ni-}8\text{YSZ}$ , ( $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) unit cell tested at  $800^\circ\text{C}$  according to sintering temperatures.

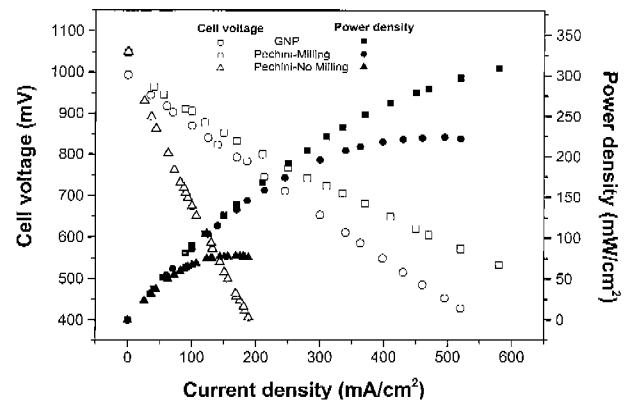
서도 같은 경향을 보이고 있는데  $1300^\circ\text{C}$ 에서 소결한 단위 전지가  $1400^\circ\text{C}$ 에서 소결한 단위전지에 비해 향상된 양극과전압특성을 보이고 있다.  $1200^\circ\text{C}$ 에서 소결한 단위전지는 측정 후 환원극이 쉽게 분리되는 현상이 발견되었다. 이는 환원극의 소결이 완전히 진행되지 아니하여 전해질 층과의 접합성이 나빠져서 계면에서의 저항이 증가하였기 때문으로 생각된다. 소결온도의 변화에 따른 환원극의 소결정도를 알



**Fig. 8.** SEM micrographs of surface of  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3\text{-Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  cathode prepared by glycine-nitrate process and sintered at (a) 1300, (b) 1350, (c) 1400°C for 2 h and (d) is surface of  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3\text{-Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  cathode prepared by Pechini method and sintered at 1200°C for 2 h.

아보기 위하여 환원극의 표면을 SEM을 이용하여 관찰하였다. Fig. 8의 (a), (b), (c)는 GNP를 이용하여 1300, 1350, 1400°C에서 소결한 단위전지의 표면이고 (d)는 비교를 위해 Pechini법으로 합성한 LSM50과 CGO를 50:50 wt%로 혼합한 후 1200°C에서 소결한 단위전지 환원극의 표면사진이다. 위의 SEM 결과에서 알 수 있듯이 소결온도가 1400°C에서 1300°C로 낮아짐에 따라 환원극의 소결정도가 상대적으로 감소하여 좀더 porous한 구조를 가짐을 알 수 있다. 이로 인해, 소결온도가 낮아짐에 따라 삼상계면의 길이의 증가뿐만 아니라 반응 영역으로의 산소의 이동이 용이하게 되어 양극과전압의 감소와 함께 power density 또한 증가한 것으로 생각된다. 이를 Pechini법으로 제작한 단위전지와 비교해보면 (d)의 단위전지가 1200°C에서 소결하였음에도 불구하고 전체적으로 기공의 크기도 적고 소결후 입자의 크기가 큰 것을 알 수 있다.

위 결과를 Pechini법으로 합성한 LSM50과 CGO 분말을 이용하여 제조한 환원극의 성능과 비교하여 보았다.<sup>14)</sup> Fig. 9는 Pechini 법으로 합성한 LSM50과 CGO를 이용하여 환원극을 제조한 후 1200°C에서 소결한 단위전지와 GNP로 합성한 분말로 환원극을 제조한 후 1300°C에서 소결한 단위전지의 power density와 cell voltage를 비교한 것이다. Pechini법으로 제조한 단위전지는 분말합성과정 중 하소 전에 불밀공정을 추가함으로써 power density를 증가시킬 수



**Fig. 9.** Comparison of electric properties of  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3\text{-Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  cathodes prepared by glycine-nitrate process and Pechini method.

있었다. 하지만 1200°C에서 소결하였음에도 불구하고 GNP로 제조한 단위전지보다 더 적은 power density를 보이고 있다. 두 단위전지의 양극과전압특성을 비교해보면 GNP로 제작한 단위전지가 Pechini법으로 제작한 것보다 훨씬 우수한 과전압특성을 보이는 것을 알 수 있다(Fig. 10). 이는 SEM image와 BET 결과로부터 확인하였듯이 GNP를 이용하여 합성한 분말이 Pechini법으로 합성한 분말보다 초기 입자의 크기가 더 작기 때문에 소결후 더욱 미세한 구조를

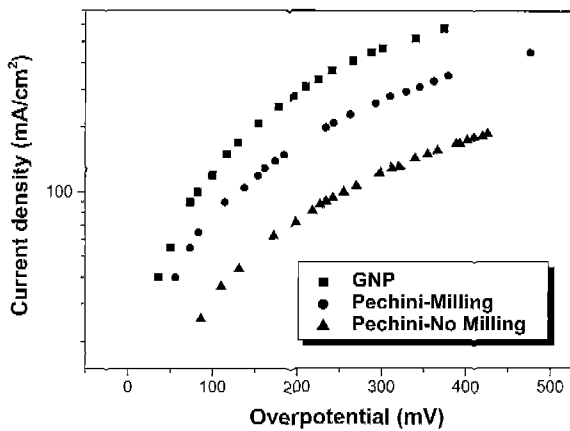


Fig. 10. Comparison of cathodic polarizations of  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3\text{-Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  cathodes prepared by glycine-nitrate process and Pechini method.

갓게 되었고 이로 인해 삼상계면 길이가 증가되었기 때문으로 생각된다. 따라서, 위 결과를 종합해보면 환원극 재료의 초기 입자의 크기를 감소시킴으로써 양극과전압특성의 개선과 power density의 증가를 얻을 수 있었다.

#### 4. 결 론

GNP를 이용하여 LSM50와 CGO 분말의 합성시 최적의 합성 조건 및 고체산화물 연료전지의 환원극으로서의 특성에 대하여 연구하였다. GNP로 분말을 합성할 경우 LSM50의 경우에는 자발착화반응의 연료인 글리신이 양이온 몰수의 2배가 되어야 단일상의 perovskite 구조를 얻을 수 있었다. 이에 비해 상대적으로 단순한 구조를 갖는 CGO는 글리신/양이온의 비가 1.0 이상인 분말에서 원하는 상을 얻을 수 있었다. 또한 비표면적을 증가시키기 위하여 밀링을 할 경우 하소후 한번의 밀링만으로도 충분히 높은 비표면적을 얻을 수 있었다. GNP로 합성한 LSM50과 CGO 분말을 이용하여 제조한 환원극은 초기 입자 크기가 작아 소결후에도 그 미세구조에서 LSM의 삼상계면의 증가와 함께 좀더 porous 한 구조를 얻을 수 있었다. 그 결과, power density의 증가와 양극과전압을 감소시킬 수 있었다. 1300°C에서 소결한 단위전지에서 309  $\text{mW}/\text{cm}^2$ 의 power density를 얻을 수 있었는데 이는 Pechini법으로 제작한 단위전지의 power density (223  $\text{mW}/\text{cm}^2$ ) 보다도 약 40% 증가한 값이다.

본 실험에서 Glycine-nitrate process를 적용하여 환원극 분말의 초기 입자크기를 줄임으로 삼상계면의 증가와 고체산화물 연료전지의 성능을 향상시킬 수 있었다. 따라서 저

온에서의 연료전지의 효율을 높이기 위해서는 보다 미세한 분말을 사용하는 것이 바람직한 것으로 판단된다.

#### REFERENCES

1. N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cells," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 563-588 (1993).
2. A. Hammou, "High Temperature Fuel Cells," in *Proceedings of the International Seminar on Solid State Ionic Devices*, p.243, Ed. by B.V.R. chowdary and S. Radhakrishna, Singapore (1988).
3. J. Mizusaki, H. Tagawa, K. Tsuneyoshi and A. Sawata, "Reaction Kinetics and Microstructure of Solid Oxide Fuel Cells Air Electrode  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ ," *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1867-1873 (1991).
4. C. W. Tanner, K. Z. Fung and A. V. Virkar, "The Effect of Porous Composite Electrode Structure on Solid Oxide Fuel Cell Performance," *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 21-30 (1997).
5. L. A. Chick, L. R. Pederson and G. D. Maupin, "Glycine-Nitrate Combustion Synthesis of Oxide Ceramic Powders," *Materials Letters*, **10**, 6-12 (1990).
6. 김재동, 문지용, 김구대, 김창은, "Glycine-Nitrate Process를 이용하여 산화물출발물질로부터  $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$  분말의 제조," 한국요업학회지, **34**(10), 1003-1008 (1997).
7. G. D. Kim and J. A. Park, "Synthesis and Sintering of  $\text{BaTiO}_3$  Powder by the Glycine-Nitrate Process Using Metal Carbonate and Alkoxide," *J. of Ceram. Soc. of Jpn.*, **107**, 691-696 (1999).
8. 윤희성, 최승우, 김병호, "고체산화물 연료전지의 양극재료로서  $\text{Gd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 의 합성 및 특성평가," 한국요업학회지, **36**(2), 145-150 (1999).
9. U. Stimming, S. C. Singhal and H. Tagawa, "Solid Oxide Fuel Cells," PV97-40, *The Electrochemical Society Proceeding Series*, Pennington, NJ, 37 (1997).
10. 윤희성, 노의범, 김병호, " $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  전해질에서  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  양극의 과전압특성," 한국요업학회지, **35**(9), 981-987 (1998).
11. M. Mogensen, T. Lindegard and U.R. Hansen, "Physical Properties of Mixed Conductor Solid Oxide Fuel Cell Anode of Doped  $\text{CeO}_2$ ," *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2122-2128 (1994).
12. H. Uchida, M. Yoshida and M. Watanabe, "Effect of Ionic Conductivity of Zirconia Electrolytes on the Polarization Behavior of Various Cathodes in Solid Oxide Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1-7 (1999).
13. C. H. Yan, Z. G. Xu and F. X. Cheng, "Naonphased  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Prepared by Combustion Method," *Solid State Communications*, **111**, 287-291 (1999).
14. 윤희성, "고체산화물 연료전지의 Sr-doped  $\text{LnMnO}_3$  ( $\text{Ln}=\text{La,Gd}$ )- $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  환원극제조 및 특성평가," 고려대학교 박사학위논문, 2000.