

## Oxalate법으로 합성한 LSCF의 pH 변화에 따른 공기극 특성

이 미재<sup>1)</sup>, 최 병현<sup>2)</sup>, 김 세기<sup>3)</sup>, 지 미정<sup>4)</sup>

### Properties of Synthesis LSCF Cathode with pH Control using Oxalate Method

Mi-Jai Lee, Byung-Hyun Choi, Sei-Ki Kim, Mi-Jung Jee

KICET Electronic Materials Lab.

**Key words** : SOFC(고체산화물 연료전지), Cathode(공기극), Oxalate method(옥살레이트법), LSCF(란탄 스트론튬카본페라이트)

**Abstract** : Solid oxide fuel cells are clean, pollution-free technology for the electrochemical generation of electricity at high efficiency. Specially, the polarization resistance between electrolyte and electrode of SOFC unit cell is of importance, because it is desirable to develop SOFC operating at intermediate temperature below 800°C.

The LSCF cathode prepared using modified oxalate method was investigated with different electrolyte. A precursor was prepared with oxalic acid, ethanol and NH<sub>4</sub>OH solution. The LSCF precursor was prepared at 80°C, and pH control was 2, 6, 8, 9 and 10. The precursor powder was calcined at 800°C, 1000°C and 1200°C for 4hrs. The crystal of LSCF powders show single phase at pH 2, 6, 8 and 9, and the average particle size was about 3 $\mu$ m. The LSCF cathode with heat treatment at 1200°C showed a plot of electric conductivity versus temperature. Unit cell prepared from the LSCF cathode, buffer layer between cathode and electrolyte and the LSGM, YSZ, ScSZ and CeSZ electrolyte. Also interface reaction between LSCF, buffer layer and electrolyte were measured by EPMA and the polarization resistance for unit cell with cycle measure using a Solatron 1260 analyzer.

### 1. 서론

연료와 산소를 전기화학적으로 반응시켜 열과 전기를 발생시키는 고체산화물 연료전지는 환경친화적이며 높은 에너지 변환효율을 가진다. 그러나 고체산화물 연료전지의 높은 작동온도는 전극과 전해질 또는 전극과 연결재등의 각 구성요소간의 상호확산이나 화학반응이 활발해져서 계면반응으로 인한 전지의 성능이 저하되고 수명이 단축되기 때문에 구성요소의 선택에 제약이 따르게 된다. 따라서 전지의 수명을 연장하고 재료나 제조상의 문제점을 크게 감소시킬 수 있는 방법 중 하나는 고체산화물 연료전지의 작동온도를 낮추는 것이다. 그러나 고체산화물 연료전지의 작동온도를 낮춤에 따라 전해질 저항의 증가와 전극분극이 증가하여 전지의 성능을 저하시키는 문제점을 가지고 있다. 따라서 공기극에서는 전기화학반응에 대해 높은 촉매활성을 가져야 작동온도가 감소함에 따른 성능저하를 막을 수 있다. 이러한 공기극의 성

능저하를 막기 위해 높은 전기전도도를 가지면서 낮은 분극을 갖도록 하기 위하여 공기극의 조성으로 LSCF, LSC등과 같은 혼합이온전도체에 대한 연구와 미세구조를 제어하여 높은 전기화학반응이 발생하도록 삼상계면을 증가시킨 복합체를 사용하여 분극을 낮추는 연구가 진행되고 있다.

따라서 본 연구에서는 중저온에서 (600~800°C)에서 고체산화물 연료전지의 공기극 재료로써 산화분위기에서 높은 전기전도도와 전해질과의 열팽창계수 호환, 고온에서 높은 화학적 안정성을 나타내는 LSCF를 modified oxalate method를 이용하여 조건을 변화시켜 합성하고, 합성한 분말을 이용하여 cathode로서의 전기적 특성에 대하여 연구하였다.

### 2. 실험

본 연구는 출발물질로 LaCl<sub>3</sub>·7H<sub>2</sub>O, SrCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, FeCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O를 사용하고 침전agent로

oxalic acid를 사용하고,  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 침전제로 이용하여  $80^\circ\text{C}$ 에서 합성하였으며, 그 공정도를 그림 1에 나타내었다. 그림 1의 합성공정도에 의해 제조된 합성 LSCF는 열분석, 결정상, 입자형상 등을 분석하고,  $1200^\circ\text{C}$ 에서 열처리하여 제조한 시편을 이용하여 4단자 법으로 합성조건에 따른 LSCF의 전기전도도를 측정하였다. 또한 하소조건을 변화시켜 합성한 LSCF와 YSZ, GDC 및 11ScSZ 전해질을 이용하여 half cell을 제조한 후  $600, 700$  및  $800^\circ\text{C}$ 에서 solatron 1260 analyzer(USA)를 이용하여 interfacial polarization 분석을 행하였다.

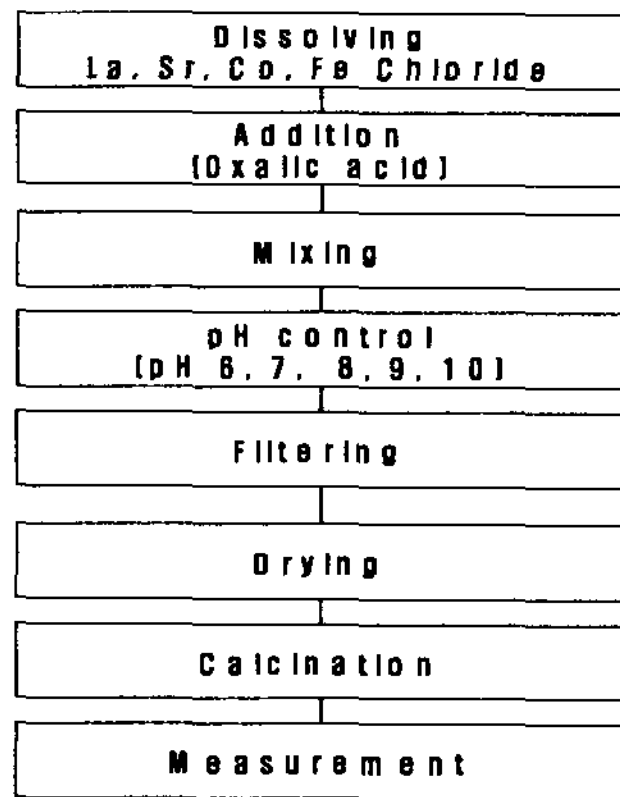


그림 1. Modified oxalate method를 이용한 LSCF 합성공정도

### 3. 결과 및 고찰

그림 2에 modified oxalate method를 이용하여 합성한 LSCF 분말의 TG-DTA 곡선을 나타내었는데 pH 변화에 따라 큰 변화는 없었으며,  $775^\circ\text{C}$ 에서 LSCF의 생성 peak 가 나타났다.

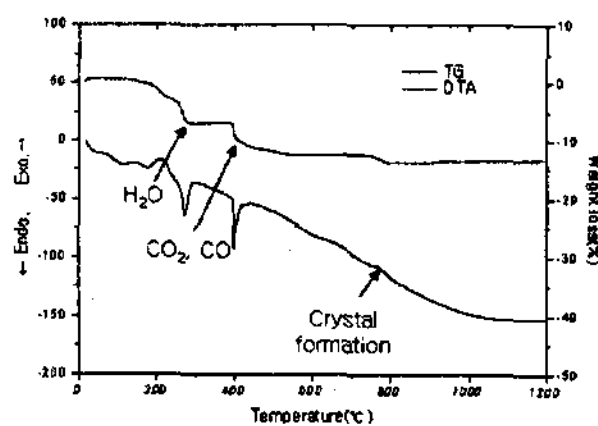


그림 2. Modified oxalate method를 이용하여 합성한 LSCF의 TG-DTA (pH 2)

그림 3에 pH 변화에 따라 합성하여  $1200^\circ\text{C}$ 에서 4시간 하소한 LSCF 분말의 결정상 분석을 나타내었는데, 넓은 pH 범위에서 단일상이 나타나고 있으나 pH 10에서는 LSCF 결정상 외에  $\text{La}_2\text{O}_3$  결정상이 나타나고 있다.

그림 4에 pH 변화에 따라 합성한 LSCF 소결체의 전기전도도를 나타내었는데, 합성 pH 변화에 따라 전기전도도는 크게 변화하고 있는데, pH 7에서 합성한 LSCF의 경우  $900^\circ\text{C}$ 부터  $600^\circ\text{C}$ 까지 약  $950\text{S/cm}$ 의 값을 나타내었다.

그림 5는 합성한 LSCF와 GDC 전해질을 이용하여 half cell을 제조한 후  $800^\circ\text{C}$ 에서 측정한 분극 특성이다. 그림에서 보면 GDC 전해질을 사용하여  $650^\circ\text{C}$ 에서 측정한 경우  $40\text{ohm}$ 의 값을 나타내었다.

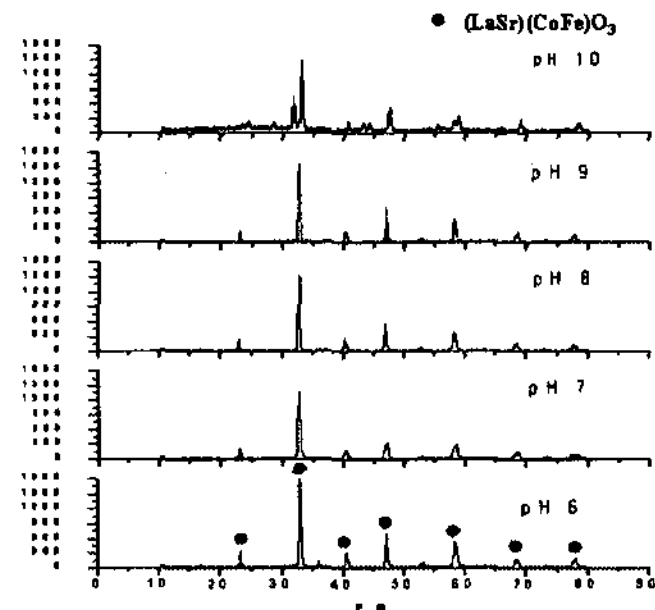


그림 3. pH 변화에 따라 합성한 LSCF 분말의 x-ray patterns

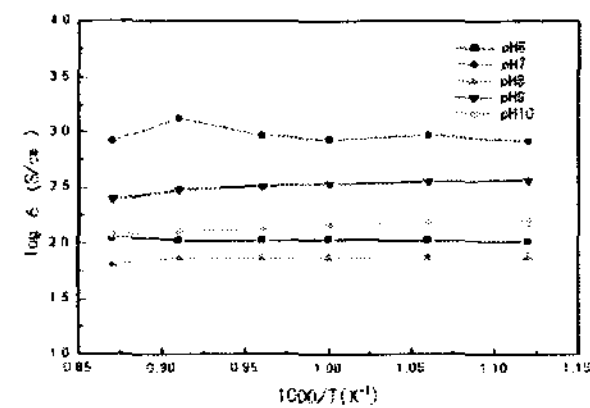


그림 4. pH 변화에 따라 합성한 LSCF의 전기전도도

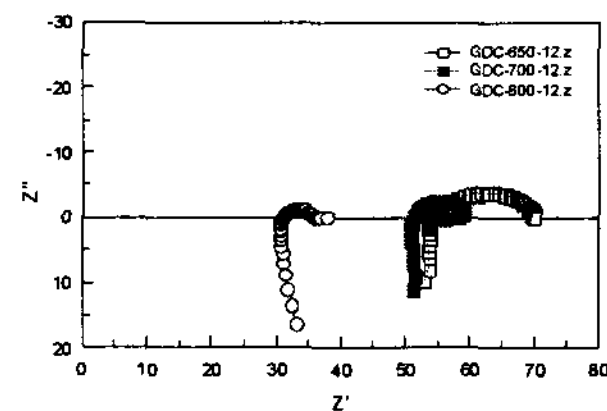


그림 5. 합성한 LSCF와 GDC를 이용한 half cell의 AC impedance spectra

### 4. 결론

Modified oxalate method를 이용하여 합성한 LSCF cathode는 nano size의 작은 분말을 합성하였으며, 넓은 pH 범위에서 LSCF 단일상이 나타났다. 또한  $900^\circ\text{C}$ 부터  $600^\circ\text{C}$ 까지 측정한 전기전도도의 경우 약  $950\text{S/cm}$ 로 매우 높은 값을 나타내었고, GDC 전해질을 사용하여  $650^\circ\text{C}$ 에서 측정한 경우  $40\text{ohm}$ 의 값을 나타내었다.

### 참고 문헌

- [1] Tespin Tsai, Scott A. Barnett, Solid State Ionics 98(1997) 191
- [2] K. Yasumoto, Y. Inagaki, M. Shiono, M. Dokiya, Solid state Ionics 148(2002) 545
- [3] Ho-Chieh Yu, Kuan-Zong Fung, Mater. Res. Bull. 38(2003) 231
- [4] Yuan Ji, Jiang Liu, Tianmin He, Ligong Cong, Jinxia Wang, Wenhui Su, J. Alloy and Comp., 353(2003) 257.