

고체전해질형 연료전지용 전해질 제작 및 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 의 특성에 관한 고찰

임 형 렬 · 이 주 성

한양대학교 공과대학 공업화학과

(1994년 12월 30일 접수, 1995년 11월 27일 채택)

Electrolyte Preparation and Characteristics of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ for Solid Oxide Fuel Cell

Hyung-Ryul Rim and Ju-Seong Lee

Dept. of Industrial Chem. Hanyang Univ. Seoul 133-791, Korea

(Received December 30, 1994, Accepted November 27, 1995)

요 약 : 고체전해질형 연료전지용 전해질로 사용되는 8mol% YSZ(Y_2O_3 stabilized zirconia)의 소결조건을 변화시켜 이온전도도를 측정하였다. 그 결과 소결조건이 1400°C , 10시간이었을 때 가장 높은 값인 $10^{-1}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 를 나타내었다. 또한 산소극재료로서 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3(0 \leq x \leq 1)$ 를 고상반응법으로 제조하여 과전압, 전자전도도, 전해질인 YSZ와의 계면저항 등을 살펴보았다. 그 결과 La에 대한 Sr의 치환량이 50mol%일 때 가장 우수한 특성을 나타내었다.

Abstract: Solid oxide electrolytes of 8mol% YSZ(Y_2O_3 stabilized zirconia) were prepared at various sintering conditions and their ionic conductivities were measured. The highest ionic conductivity of $10^{-1}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ was obtained when the sintering temperature was 1400°C and the sintering time was 10hr. Also the cathode material, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, was prepared by solid state reaction method and the overpotential, electrical conductivity, and charge transfer resistance between cathode material and YSZ electrolyte were studied. It was found that the optimum doping content of Sr for La was 50mol%.

1. 서 론

고체산화물을 전해질로 사용하여 1000°C 의 고온에서 작동되는 고체전해질형 연료전지(solid oxide fuel cell, 이하 SOFC)는 전지구성재료가 전부 고체이므로 삼상계면을 유지할 필요가 없고 증발에 의한 전해질의 손실이 없어 장시간의 운전에서도 매우 안정적인 발전시스템으로 주목 받고 있다. 또한 고온에서 반응이 일어나므로 고가의 촉매가 필요 없고 800°C 의 폐열을 이용한 부가발전을 할 수 있어 전체 전력밀도는

인산형 연료전지의 2배 가까이 되며[1], 연료전지 안에서 직접 촉매반응이 일어나므로 전지구성이 단순해지고 연료중의 황화물과 같은 불순물에도 영향을 받지 않아 탈황장치나 연료정제장치등의 별도 설비용을 절약할 수가 있다는 장점 때문에 2000년대의 실용에너지로 기대되고 있다.

SOFC의 전해질로는 주로 YSZ가 사용되고 있으며 산소극 재료로는 perovskite 구조의 금속산화물인 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3(\text{M}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co})$ 등이 사용된다.

많은 연구자들[2-7]이 YSZ를 전해질로 사용하고

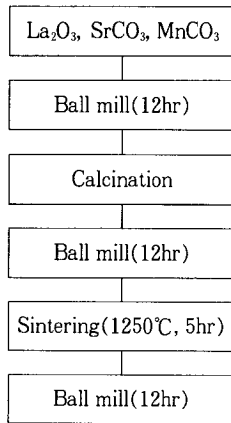


Fig. 1. Preparation process of perovskite type oxide.

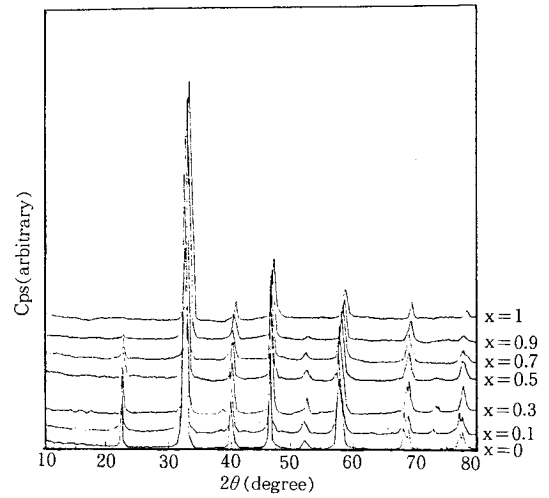
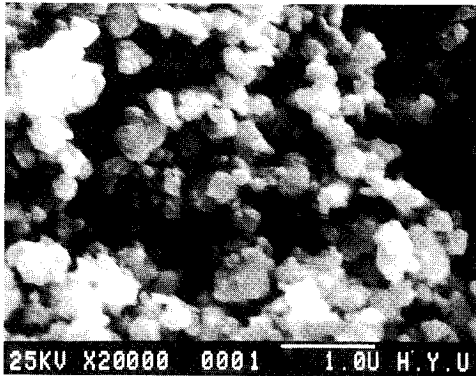
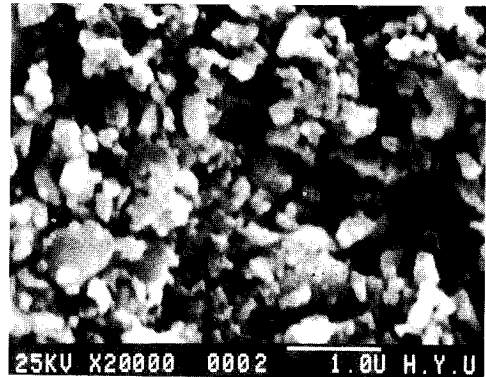


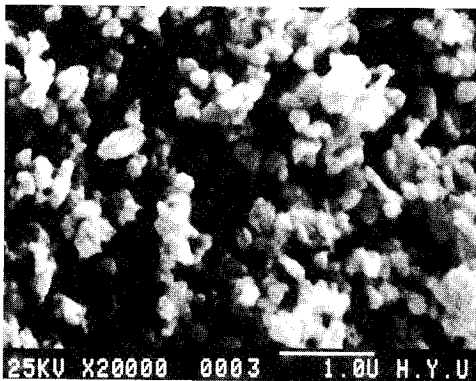
Fig. 2. XRD patterns of the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ powders sintered at 1250°C for 5hr.



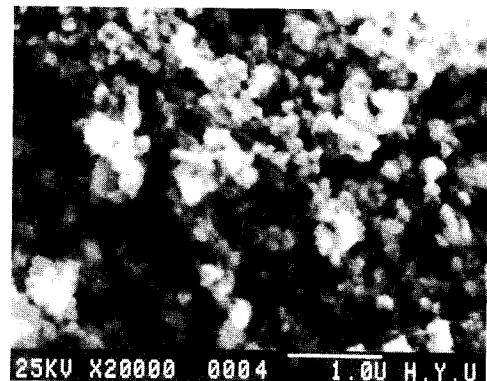
(a) $x=0$



(b) $x=0.3$



(c) $x=0.5$



(d) $x=0.9$

Fig. 3. SEM photographs of the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

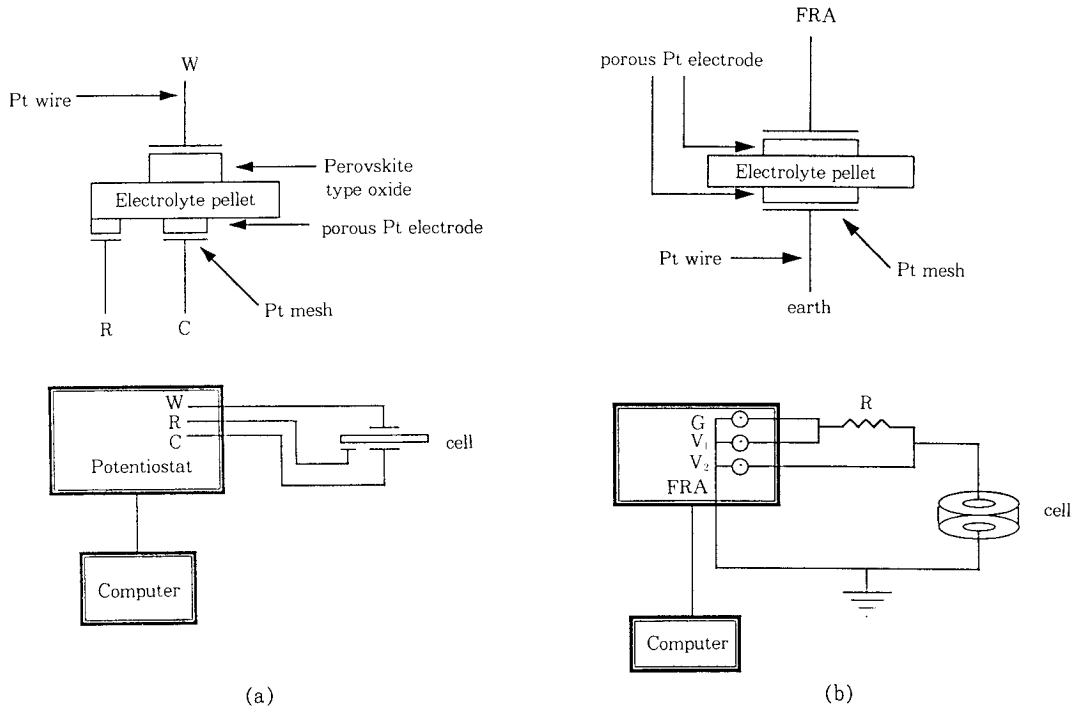


Fig. 4. Schematic diagram of experimental cell and electrochemical measurement.
 (a) 3 electrode system (b) 2 electrode system

있는데 전해질의 제작조건은 각기 달라 소결온도는 1300~1600℃, 소결시간은 5~15시간 범위에 있다.

또한 산소극 재료로는 perovskite 구조를 갖는 LaMnO₃의 La 위치를 알칼리토금속으로 치환[8-15]하여 그 성능을 향상시키고 있다. 치환물질로는 주로 Sr이나 Ca이 사용되며 현재 주로 쓰이고 있는 물질은 LaMnO₃에 Sr을 치환한 물질이다.

하지만 가장 좋은 특성을 나타내는 Sr의 치환량은 연구자들의 연구방법 및 목적에 따라 각각 주장하는 바가 다른 상황이다.

본 연구에서는 YSZ의 소결온도 및 시간을 변화시켜 이온전도도를 측정함으로써 최적의 소결조건을 구하려 하였으며 산소극재료로서 La_{1-x}Sr_xMnO₃(0 ≤ x ≤ 1)를 고상반응법으로 제조하여 전하전달저항, 전자전도도, 과전압 그리고 전해질인 YSZ와의 반응성 등을 고찰하여 La에 대한 Sr의 최적치환량을 알아내고자 하였다.

2. 실험

2.1. 재료

전해질로는 일본 TOSOH사의 8m/o Y₂O₃ 안정화 ZrO₂ 분말을 지름 4cm, 두께 0.7mm의 coin 형태로 4t/cm²의 압력을 가한 후 온도별로 소결하여 사용하였다. 산소극 재료인 perovskite 구조의 금속산화물은 고상반응법으로 제조하였다. La₂O₃, SrCO₃, MnCO₃를 일정 몰비로 혼합하여 에탄올 용액 중에서 지르코니아 불밀로 12시간동안 습식혼합 한 후 1000℃, 공기 중에서 10시간 동안 하소하고 다시 12시간 동안 불밀한 후 1250℃, 공기 중에서 5시간 동안 소결하였다. 마지막으로 입자의 미세화를 위해 3차 불밀과정을 수행하였다. Perovskite 구조의 금속산화물 제조공정을 Fig. 1에 나타내었다. 제조한 perovskite 구조의 금속산화물은 Fig. 2의 X-ray 회절분석에서 나타난 것처럼 perovskite 고유의 피크

를 나타내었으며 Sr의 치환량이 증가할수록 즉, x의 값이 증가할수록 약간씩 오른쪽으로 피크가 이동함을 볼 수 있었다. 또한 제조된 분말의 입자크기는 Fig. 3의 SEM 사진에서 보듯이 $1\mu\text{m}$ 이하인 것으로 나타났다.

2. 2. 실험장치 및 기기

산소극의 재료인 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 분말을 300mesh의 체에 통과 시킨 후 turpentine oil과 유기용매에 혼합하고 200mesh의 실크를 사용하여 스크린 프린팅법으로 YSZ 전해질 위에 도포하였다. 그 후 1200°C , 공기 중에서 3시간 동안 소결하여 이를 접착시킨 후 작업전극으로 사용하였다. 기준전극 및 상대전극으로는 Pt paste(일본 Tanaka Precious Metal International Co.)를 300mesh의 실크를 사용하여 스크린 프린팅법으로 YSZ 전해질 위에 도포하고 1000°C , 공기 중에서 1시간 동안 소결하여 접착시킨 후 이 위에 집전체로 60mesh의 백금망을 얹어 사용하였다. Perovskite 전극을 작업전극으로 사용할 때의 cell 구성도를 Fig. 4(a)에 나타내었다.

또한 전해질의 이온전도도 측정시에는 전해질 양단에 Pt paste를 도포한 후 1000°C , 공기 중에서 1시간 동안 소결한 후 Fig. 4(b)의 모양대로 구성하여 이온전도도를 측정하였다.

이와 같이 만든 cell을 상온에서 1200°C 까지 온도 조절이 가능한 수직전기로 내의 알루미늄관 속에 고정시키고 지름 0.3mm의 백금선을 사용하여 Potentiostat/Galvanostat(Model 273A, EG & G PARC) 및 Frequency Response Analyzer(Solartron 1255)와 연결하여 전기화학적 특성을 검토하였다. 본 실험에 사용한 측정장치의 개략도를 Fig. 5에 나타내었다.

산소극 재료의 전자전도도 측정을 위해 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 분말을 $3\text{mm} \times 7\text{mm} \times 15\text{mm}$ 의 직육면체 모양으로 4 ton/cm^2 의 압력을 주어 정수압 성형하였고 직육면체 주위에 diamond cutter로 4개의 홈을 판 후 백금선을 감아 양쪽 끝의 선에 전류를 공급하고 중간 두선의 전압을 측정하는 직류 4단자법을 사용하였다. 백금선과 홈 사이의 접촉은 측정결과에 많은 영향을 미치므로 양호한 접촉을 위하여 Pt paste를 사용하였다. 측정은 공기 분위기의 전기로 안에서 하였으며 온도범위는 상온에서 900°C 까지 하였다.

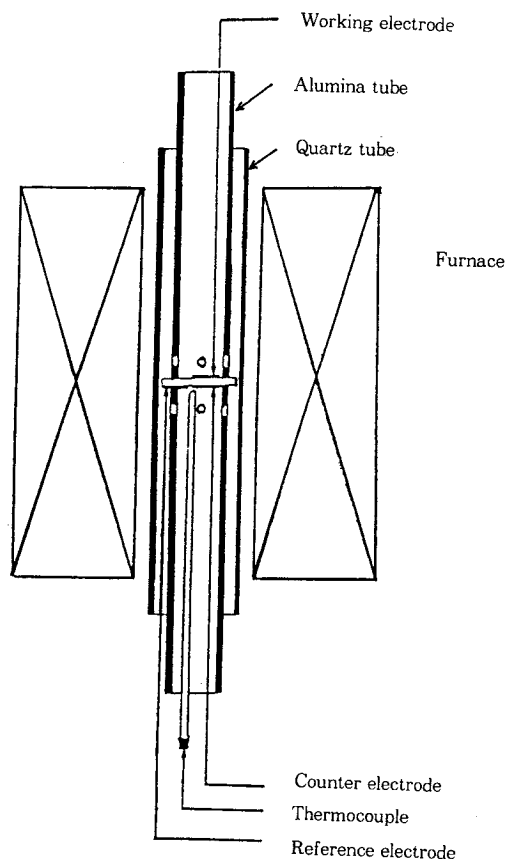


Fig. 5. Schematic diagram of experimental apparatus.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 전해질의 소결조건 고찰

고체전해질형 연료전지에 사용되는 전해질로서의 가장 중요한 요건은 이온전도도가 높아야 된다는 것이다. 본 실험에서는 YSZ의 소결조건을 변화시켜 가장 높은 이온전도도를 나타내는 소결조건을 구하고자 하였다. 앞서의 방법으로 만든 전해질을 각각 1300°C , 1400°C , 1500°C , 1600°C , 공기 중에서 10시간 동안 소결하여 그 이온전도도를 상온에서부터 1000°C 까지 공기 중에서 측정하였다. 1400°C , 공기 중에서 10시간 동안 소결한 전해질의 impedance를 1000°C , 공기 중에서 측정하였으며 그 결과의 Nyquist plot과 그 등가회로를 Fig. 6에 나타내었다.

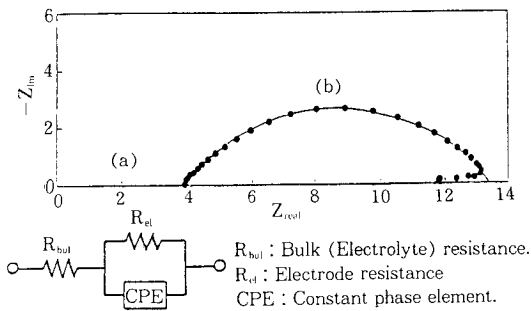


Fig. 6. Impedance plane plot and equivalent circuit at 1000°C in air for YSZ electrolyte sintered at 1400°C for 10hr.

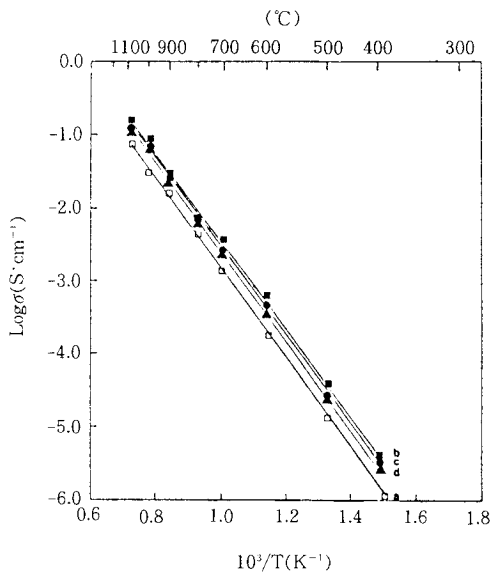


Fig. 7. Temperature dependence of the ionic conductivity of YSZ electrolyte.
 (a) sintered at 1300°C for 10hr
 (b) sintered at 1400°C for 10hr
 (c) sintered at 1500°C for 10hr
 (d) sintered at 1600°C for 10hr

Nyquist plot의 (a)부분을 R_{bul} 즉, 전해질의 저항으로 보고 (b)부분을 전해질과 전극 간의 계면저항으로 보아 전해질의 이온전도도를 구하여 Arrhenius plot한 결과를 Fig.7에 나타내었다. 그 결과 소결온도에 따라 이온전도도는 별 차이가 없었으나 그 중

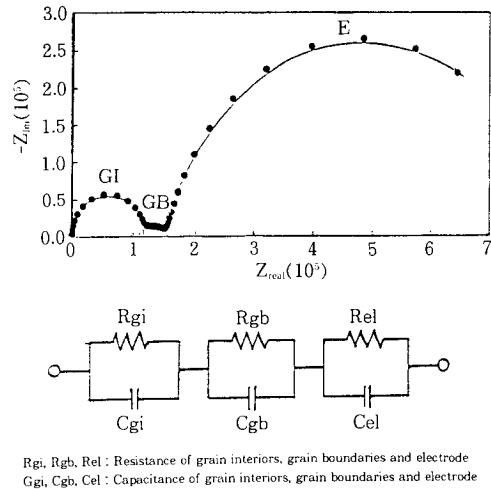


Fig. 8. Impedance plane plot and equivalent circuit at 240°C in air for YSZ electrolyte sintered at 1400°C for 10hr.

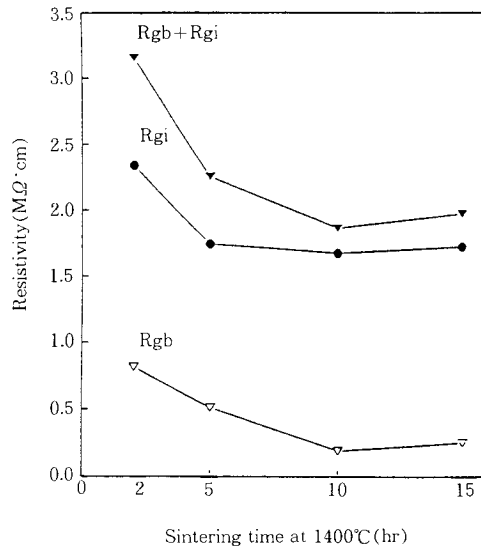


Fig. 9. Influence of sintering time to R_{gi} , and R_{gb} . (measured at 240°C in air)

1400°C, 공기 중에서 10시간 소결한 전해질이 가장 우수한 이온전도도를 나타내었다.

다음으로 1400°C, 공기 중에서 소결시간을 2, 5, 10, 15시간으로 변화시키면서 최적의 소결시간을 구

하고자 하였다. Fig. 8에 1400°C , 공기 중에서 10시간 동안 소결한 전해질의 impedance를 240°C , 공기 중에서 측정된 후 Nyquist plot과 그 등가회로를 나타내었다. Fig. 8의 등가회로는 Bauerle[16]이 제안한 것으로 240°C 에서는 전해질로 사용한 YSZ 입자의 내부저항과 입자끼리의 경계면에서 나타나는 저항이 가장 확실하게 나타나며 그 이상의 온도에서는 이들 두 저항이 구분하기 어려울 정도로 합쳐져 나타난다고 보고하였다. 본 실험에서는 입자 내부저항(GI)과 입자 경계면저항(GB)을 합하여 전해질의 저항으로 계산하였으며 소결시간에 따른 전해질의 저항을 Fig.9에 나타내었다. 소결시간이 길어질수록 전해질의 저항은 낮아져 10시간에서 가장 낮은 저항을 나타내다가 소결시간이 15시간으로 길어지면 다시 전해질 저항이 높아짐을 보아 4가지의 소결시간 중에서는 10시간이 가장 적당함을 알 수 있었다. 전해질에 대한 이상의 실험을 바탕으로 이후의 실험에 사용한 전해질의 소결온도는 모두 1400°C , 10시간으로 고정하였다.

3. 2. 전극과 전해질 계면의 저항 측정

고체전해질형 연료전지에 사용되는 산소극 전극이 갖추어야 할 조건으로는 전해질과의 계면저항이 낮아야 하고 과전압이 작아야 하며 전자전도도가 높을수록 우수한 산소극재료이며, 또한 전해질과 반응하여 절연성의 부반응물을 생성하지 않아야만 우수한 산소극재료라고 알려져 있다. 본 실험에서는 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 의 산소극 재료로서의 적합성을 알아보기 위해 이들 조건에 대해서 고찰하였으며 그 첫번째로 전극과 전해질 계면의 저항, 즉 전하전달저항을 측정하였다.

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 에서 x 값을 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1의 7가지로 변화시켜 만든 분말을 YSZ 전해질 위에 작업전극으로 사용하여 600°C 에서 1100°C 까지 공기 중에서 impedance를 측정하여 전극과 전해질 계면의 저항을 구하였다. Fig. 10에 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 전극의 impedance를 800, 900, 1000°C , 공기 중에서 측정하여 Nyquist plot과 그 등가회로를 나타내었다. 등가회로 상에는 전해질저항 R_{bul} 를 표시하였지만 Nyquist plot에는 계산상의 편의를 위해 Fig. 6에 나타난 전해질저항을 빼고 나타내었으며 1000°C 에서의 결과는 우측상단에 별도로 도식하였다. 그림에서 보면 온도가 높아짐에 따라 전극과 전해질 계면의 저

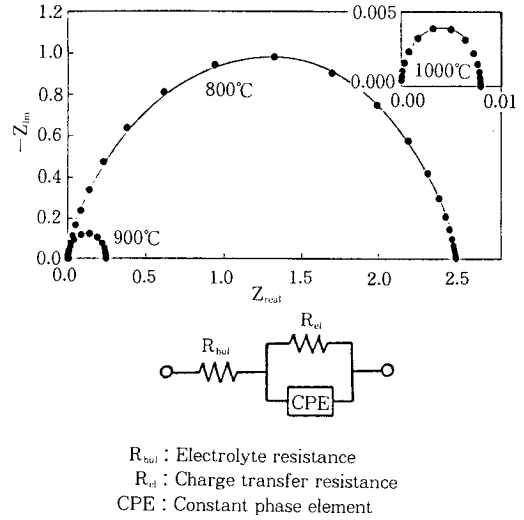


Fig. 10. Impedance plane plot and equivalent circuit at 800, 900 and 1000°C in air for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ electrode.

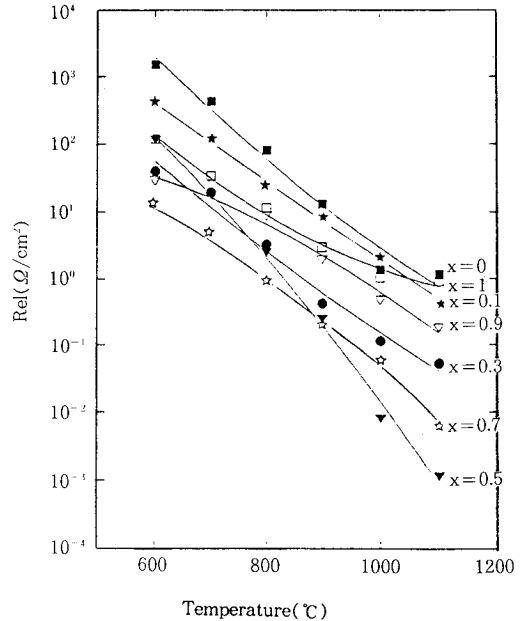


Fig. 11. Temperature dependence of the charge transfer resistance for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3/\text{YSZ}$.

항은 점차 줄어들음을 알 수 있었다. Fig. 11은 Fig. 10에서 계산한 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 전극의 x 값 변화에 따른 전극과 전해질 계면의 저항값을 나타낸 것이다. La

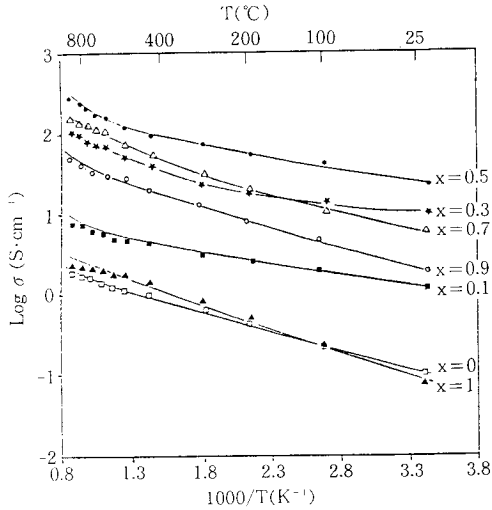


Fig. 12. Temperature dependence of the electrical conductivity of the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$.

에 대한 Sr의 치환량이 증가할수록 계면저항이 줄어들어 Sr의 치환량이 0.5일 때 가장 낮은 계면저항 값을 나타내었고 그 이상의 치환량에서는 계면저항이 증가하였다.

3. 3. 전자전도도 및 과전압 측정

Fig. 12에 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 의 전자전도도를 공기중 상온에서 900°C 까지 직류 4단자법으로 측정된 결과를 나타내었다.

La에 대한 Sr의 치환량이 증가할수록 전자전도도는 증가하여 Sr의 치환량이 0.5일 때 가장 높은 전자전도도를 나타냈으며 Sr의 치환량이 0.5를 넘어 증가하면 전자전도도는 떨어짐을 볼 수 있었다. 이는 Katayama 등[14]의 결과와는 약간 다른 것으로서 제조방법 등의 차이에 의한 것이라 생각된다.

다음으로 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 전극의 산소환원 과전압을 공기 중 1000°C에서 0~250mV의 과전압을 가하여 측정하였으며 그 결과를 Fig.13에 나타내었다. 측정 시 IR 보정을 위하여 Potentiostat 273A의 current interrupt 기능을 사용하였다. 그 결과 La에 대한 Sr의 치환량이 0일때 과전압이 가장 컸으며 Sr의 치환량이 증가할수록 과전압이 줄어들어 Sr의 치환량이 0.5일 때 가장 낮은 과전압을 나타내었고 그 이상의 치환량에서는 과전압이 증가하는 경향을 보여

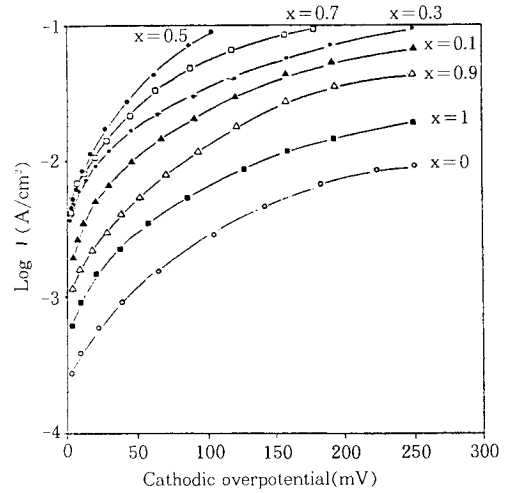


Fig. 13. Cathodic polarization curves in air at 1000 °C for the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ electrodes.

Takeda 등[10]의 결과와 잘 일치하는 것을 알 수 있었다. 또한 이 결과는 앞서의 전하전달저항 측정결과 및 전극물질의 전자전도도 측정결과와 같은 경향을 나타내는 것으로서 과전압은 전하전달저항과 전극 자체의 저항에 의존한다는 것을 의미한다.

이상의 실험에서 La에 대한 Sr의 치환량이 0.5일 때 산소극 전극으로서 가장 적합함을 알 수 있었으며 Sr의 치환량이 0.5를 넘어서면 전극성능이 저하됨을 볼 수 있었다. 이는 Sr의 치환량이 La에 대해 50mol % 일 때 산소이온과 전자전도가 가장 일어나기 쉬운 구조를 갖기 때문이라 생각된다.

다음의 실험으로 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 에서 x값이 0, 0.1, 0.3, 0.5일 때 전해질과의 반응성을 살펴보았다.

3. 4. 전해질과의 반응성 고찰

고체전해질형 연료전지에 사용되는 산소극재료는 1200°C가 넘는 소결과정을 거침에 따라 전해질인 YSZ와 반응하여 절연성의 부산물물을 생성할 수가 있으므로 전해질과 반응하지 않는 소결조건 및 재료의 조성을 찾는 것은 무엇보다 중요하다 하겠다.

본 실험에서는 앞서의 실험을 바탕으로 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 에서 x값이 0, 0.1, 0.3, 0.5인 perovskite 구조의 금속산화물과 YSZ분말의 반응성을 살펴보았다. Perovskite 구조의 금속산화물과 YSZ분말을 혼합한 후 지르코니아 볼로 12시간 동안 에탄올 중에서 습식혼합, 건조하고 1400°C, 공기 중에서 5시간 동안

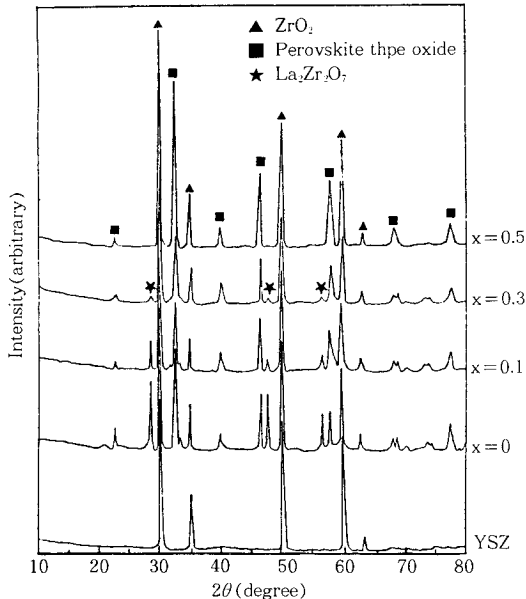


Fig. 14. XRD patterns of the mixtures of YSZ and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ powders sintered at 1400°C for 5hr.

소결한 분말의 XRD 패턴으로 반응성을 살펴보았으며 그 결과를 Fig. 14에 나타내었다. 8mol% Y_2O_3 로 안정화된 ZrO_2 는 cubic형태의 ZrO_2 피크만을 나타내며 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 에서 x값이 0, 0.1, 0.3 일 때는 perovskite 구조를 나타내는 피크외에 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 이라는 절연성 물질의 피크가 나타남을 볼 수 있다. $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 의 피크는 Sr의 치환량이 0일 때 주피크 세개가 확실하게 나타났으며 Sr의 치환량이 증가할수록 줄어들어 0.3일 때는 아주 약하게 나타남을 볼 수 있다. 반면에 Sr의 치환량이 0.5일 때는 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 의 피크가 하나도 나타나지 않아 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 는 전해질인 YSZ와 반응하지 않음을 알 수 있었다.

4. 결 론

고체전해질형 연료전지에 사용되는 전해질인 YSZ의 최적 제조조건과 산소극재료로 사용되는 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 에서 가장 우수한 특성을 나타내는 x값을 구하기 위해 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전해질인 YSZ의 소결조건을 공기 중에서 온도와 시간을 변화시켜 소결한 후 그 특성을 살펴본 결

과 1400°C , 10시간일 때 가장 높은 이온전도도를 나타내어 YSZ의 최적 소결조건은 1400°C , 3시간임을 알았다..

2. 산소극 재료인 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 에서 x값을 0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9, 1로 변화시켜 전해질과의 계면저항, 과전압은 Sr의 함량이 증가할수록 감소하여 x=0.5일 때 가장 낮은 값을 나타내었다. 또한 전해질인 YSZ와 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 의 고온 반응성을 살펴본 결과 Sr의 치환량이 50mol% 일 때 부반응물인 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 을 형성하지 않았다.

이상의 결과, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 에서 가장 우수한 특성을 나타내는 Sr의 함량은 나타 La에 대해 50mol%이었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단의 핵심전문연구과제(과제번호 : KOSEF 931-1100-014-2) 수행결과의 일부입니다. 연구비를 지원해 주신 한국과학재단에 감사드립니다.

참고문헌

1. W. Mitchell, Jr., "Fuel Cells", Academic Press (1963)
2. H. S. Isaacs and L. J. Olmer, *J. J. Electrochem. Soc.* **129**, 436(1982)
3. K. Keizer, A. J. Burggraaf, and G. de With, *J. Mater. Sci.*, **17**, 1095(1982)
4. F. K. Moghadam and D. A. Stevenson, *J. Electrochem. Soc.* **133**, 1329(1986)
5. T. Takahashi, T. Esaka, and H. Iwahara, *J. Appl. Electrochem.*, **7**, 299(1977)
6. M. J. Verkerk and A. J. Burggraaf, *ibid.*, **10**, 677(1980)
7. T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, M. Mori, and T. Iwata, *J. Electrochem. Soc.* **137**, 3042(1990)
8. J. Mizusaki, S. Yamauchi, K. Fueki, and A. Ishikawa, *Solid State Ionics*, **12**, 119(1984)
9. J. Mizusaki, M. Yoshihiro, S. Yamauchi, and K. Fueki, *J. Solid State Chem.*, **58**, 257(1985)
10. Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, Y. Tomida, and

- O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.* **134**, 2656 (1987)
11. T. Sasaki, T. Morikawa, J. Hombo and Y. Matsumoto, *Denki Kagaku*, **58**, 567(1990)
12. O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, *Solid State Ionics*, **22**, 241(1987)
13. T. Inoue, K. Eguchi, T. Setoguchi, and H.Arai, *ibid.*, **40-41**, 407(1990)
14. K. Katayama, T. Ishihara, H. Ohta, S. J. Takeuchi, Y. Esaki, and E. Inukai Nippon, *Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi*, **97**, 1327(1989)
15. J. Mizusaki, H. Tagawa, K. Tsuneyoshi, A. Sawata, M. Katou and K. Hirano, *Denki Kagaku*, **58**, 520(1990)
16. J. E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 2657 (1969)