

## Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> 전해질에서 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3-δ</sub> 양극의 과전압특성

윤희성 · 노의범 · 김병호

고려대학교 재료공학과

(1998년 5월 15일 접수)

### Cathodic Polarization of La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3-δ</sub> on Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> Electrolyte

Hee Sung Yoon, Eui Beom Roh and Byong Ho Kim

Dept. of Materials Science and Engineering, Korea University

(Received May 15, 1998)

#### 요 약

고체산화물 연료전지의 공기극(양극) 재료인 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3-δ</sub>를 구연산법에 의하여 합성하였으며, 산소이온전도체인 Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> 전해질 위에서의 양극과전압은 전류중단법에 의하여 측정하였다. 구연산의 증가는 분말 형성시 발생하는 발열량을 증가시켜 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3-δ</sub> 분말의 응집정도를 크게 하였다. 또한 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3-δ</sub> 고분자 전구체는 하소온도가 증가함에 따라 입도가 증가하였으며, La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3-δ</sub> 분말을 Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> 전해질위에 슬러리 코팅한 후의 최종열처리 온도가 높을 수록 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3-δ</sub>층의 치밀화가 촉진되었다. 본 실험에서는 구연산의 양을 금속염 몰수의 2배로 합성하고 650°C에서 2시간동안 하소한 양극분말을 Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> 전해질위에 슬러리 코팅한 후 1100과 1200°C에서 4시간 소결한 시편이 가장 낮은 양극과전압을 보여주었다.

#### ABSTRACT

La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3-δ</sub> as air electrode for solid oxide fuel cell was synthesized by a citrate process and its cathodic polarization was determined by the current interruption method on the Gd-doped ceria as electrolyte. The addition of citric acid increased the exothermic heat for the formation of La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3-δ</sub> perovskite oxide. The degree of the initial particle agglomeration was affected by the exothermic heat. Also, the increase of calcination temperature enlarged the particle size, and the higher sintering temperature accelerated the densification of La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3-δ</sub> layer after its being painted on Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> electrolyte. In this study, La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3-δ</sub> synthesized by citrate process of which the molar ratio of citric acid to metal nitrate was 2, calcined at 650°C for 2hrs, and sintered at 1100 and 1200°C for 4 hrs after slurry coating on Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> electrolyte showed the lowest cathodic polarization.

**Key words :** La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3-δ</sub>, Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>, Cathodic polarization, Three-phase boundary

#### 1. 서 론

안정화 지르코니아 시스템을 전해질로 사용하는 고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell-SOFC)는 전해질의 충분한 이온전도 특성을 얻기 위하여 작동온도를 약 1000°C로 유지해야 한다. 이러한 고온 작동온도는 전지를 구성하는 재료의 선택에 많은 제약을 가져온다.<sup>1)</sup> 이러한 제약을 극복하기 위한 방법으로 SOFC를 낮은 온도에서 작동할 수 있도록 안정화 지르코니아 전해질의 두께를 얇게하는 방법<sup>2)</sup>과 낮은 온도에서 충분한 이온전도 특성을 갖는 전해질재료를 사용하는 방법<sup>3)</sup> 등이 있

으며 이에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다. 안정화 지르코니아 보다 낮은 온도에서 사용할 수 있는 전해질의 대표적인 것이 관탄계열의 원소를 도핑 시킨 세리아 시스템이다. Gd를 도핑한 세리아의 경우 약 800°C에서의 전도도가 CSZ(calcia stabilized zirconia)의 1000°C에서의 전도도와 비슷한 것으로 보고된 바 있다.<sup>3)</sup> 한편 SOFC에서 양극(cathode)의 특성중 일정한 전류밀도하에서 높은 작동전압을 얻기 위해서는 전해질에서의 계면저항과 활성화과전압(activation overpotential)이 작아야 한다. 활성화과전압을 줄이기 위해서는 촉매특성이 우수한 전극재료를 사용해야 한다. 현재 SOFC에서 널리

연구되고 있는 양극재료는 페로브스카이트계  $ABO_3$  산화물이며, 특히 A-site에 Sr, Ca 등 2가 원소를 치환시킨 doped-LaMnO<sub>3</sub>, doped-LaCoO<sub>3</sub> 등은 높은 전기전도도를 갖고 있어 양극재료로 많이 사용되고 있다. 그러나 2가 이온이 치환된 LaCoO<sub>3</sub>는 그 촉매특성이 저하되나 LaMnO<sub>3</sub>의 경우는 2가이온의 치환에 따라 오히려 촉매특성이 강화된다고 한다.<sup>4)</sup> SOFC에서의 전압손실은 주로 전해질의 저항에 의한 전압강하와 양극의 촉매특성과 관계되는 활성화전압 때문에 나타난다. 전해질 저항에 의한 전압강하는 전해질의 두께를 줄임으로써 전압손실을 낮추는 방법과 전도특성이 우수한 전해질을 사용하여 그 손실을 줄일 수가 있다. 또한 양극의 활성화전압을 낮추기 위하여 촉매특성 및 전도도가 우수한 페로브스카이트계 산화물인 양극과 전해질의 계면에서 가스(공기), 전극, 그리고 전해질이 서로 접하는 3상영역(three phase boundary)을 확대하므로써 산소가스가 전자를 얻어 산소이온으로 반응할 수 있는 촉매반응점을 증가시키는 방법이 있다.<sup>5)</sup>

본 연구에서는 SOFC의 작동온도를 낮추기 위하여, 이온전도 특성이 우수하여 800°C에서도 작동이 가능한 Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> 전해질을 사용하였으며, 양극으로는 전해질과 열팽창계수가 비슷하며 전도특성이 우수한 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3-δ</sub><sup>6)</sup>을 사용하였다. La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3-δ</sub>의 미세구조를 변화시키기 위하여 합성조건, 하소온도 및 슬러리코팅 후의 열처리 온도 등을 변화시켜 이에 따른 활성화전압 특성을 평가하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 분말합성 및 시편제조

고체산화물 연료전지의 양극물질인 Sr-doped LaMnO<sub>3</sub>를 구연산법<sup>7)</sup>으로 제조하였다. 출발물질로는 La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(99.99%, Aldrich사, 미국)와 Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·XH<sub>2</sub>O(99.99%, Aldrich사, 미국), 그리고 Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(99%, 고순도화학사, 일본)를 사용하여 조성에 맞게 칭량한 후 증류수에 용해시켰다. 또한 킬레이트 형성제로 구연산(HOC(CO<sub>2</sub>H)(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>; 99.5%, Aldrich사, 미국)을, 그리고 중합반응 촉진제로 에틸렌글리콜을 사용하였다. 구연산의 양을 달리하여 합성한 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3-δ</sub> 고분자 전구체의 반응에 따른 열량의 변화, 즉 반응엔탈피 변화를 TG-DSC(SETRAM, TG-DSC 92-1750)로 측정하였으며, 구연산의 양에 따른 분말의 응집정도를 확인하기 위하여 최종반응이 끝나는 온도인 약 650°C에서 2시간 하소한 후 BET법을 이용하여 비표면적을 측정하고 TEM(JEOL, 1200EX)을 통하여 분말의 형태를 확인하였다. 또한 구연산의 양에 따라 합성 및 하소한 분말의

La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3-δ</sub> 페로브스카이트 단일상 형성여부를 확인하기 위하여 XRD(Rigaku, Geigerflex DMAX-II)분석을 하였다. La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3-δ</sub> 페로브스카이트 단일상이 형성되는 조건중 응집정도가 가장 낮은 합성조건인 구연산과 금속염의 몰비를 2:1로 합성한 고분자 전구체의 하소시 미세구조의 변화를 보기 위하여 650, 850 및 1000°C의 온도에서 2시간 하소한 분말의 크기를 TEM(JEOL, 1200EX)을 이용하여 확인하였다.

전해질은 그 출발물질로 Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(99.99%, 고순도화학사)와 Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(99.95%, 고순도화학사)를 사용하여 구연산법으로 Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>의 조성을 가진 고분자 전구체를 합성하였다. 합성된 고분자 전구체를 500°C에서 2시간 하소한 후 24시간 습식밀링을 하였으며, 밀링후 건조된 분말을 일축압 성형후 1400°C, 4시간 소결하여 pellet(지름 16 mm×두께 0.9 mm)을 제조하였다. 양극과전압을 측정하기 위한 단위전지는 각각의 조건으로 합성한 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3-δ</sub> 분말을 α-terpineol과 혼합하여 슬러리를 제조한 후 소결된 전해질 pellet위에 슬러리 코팅 및 1100~1300°C의 온도에서 열처리하여 양극(지름 6 mm×두께 30 μm)을 형성하였으며, 그 미세구조는 SEM(JEOL, JSM-5200)으로 분석하였다. 음극과 기준전극은 Pt paste(Johnson Matthey, TR7905)를 printing한 후 900°C에서 30분 열처리하여 형성하였다.

### 2.2. 양극과전압 측정

양극과전압은 전류중단법에 의하여 측정하였으며, 이에 대한 개략도는 Fig. 1에 나타내었다.<sup>3)</sup> 단위전지에 일정한 전류를 가하기 위한 장치 및 전류를 끊어준 전, 후의 전압은 각각 d.c power supply와 oscilloscope(Fluke, Scopemeter 105)를 사용하여 측정하였다. 외부로부터 전지에 가해주는 전류를 순간적으로 끊어 주기 위하여 수은 스위치를 사용하였으며, 4×10<sup>-5</sup>초의 단위로 과전압을 측정하였다.

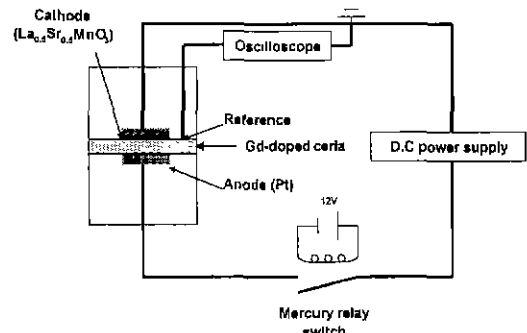


Fig. 1. Schematic diagram of current interruption circuit for cathodic polarization.

양극의 과전압은 3상영역의 크기에 따라 특성이 달라지게 된다. 따라서 본 실험에서는 구연산의 양에 따른 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> 분말의 응집정도, 합성후 하소온도 변화에 따른 입자의 크기, 그리고 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub>을 전해질위에 슬러리 코팅한 후 소결온도에 따른 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub>층의 치밀화정도 등이 3상영역에 미치는 영향을 평가하기 위하여 양극과전압을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

구연산법에 의한 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3-δ</sub> 고분자 전구체의 합성시 구연산의 양에 따른 TG-DSC 분석 결과를 Fig. 2에 보여주고 있다. La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3-δ</sub>의 페로브스카이트 산화물이 형성될 때 일어나는 발열반응의 크기는 구연산의 양이 증가함에 따라 커지며, 반응이 종결되는 최종 질량감소는 650°C 부근에서 끝나는 것을 알 수 있다. 따라서 합성된 고분자 전구체의 최소 하소온도는 650°C로

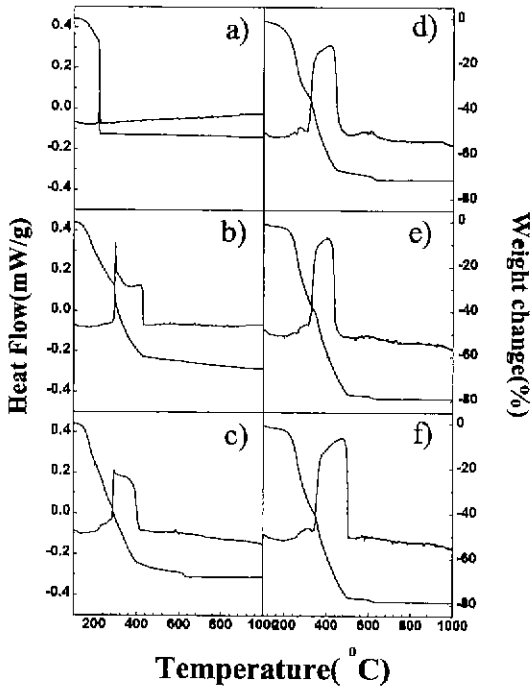


Fig. 2. TG-DSC curves of La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> polymeric precursor with various molar ratio of citric acid to metal nitrate; (a) 1:1, (b) 1.5:1, (c) 2:1, (d) 2.5:1, (e) 3:1 and (f) 3.5:1.

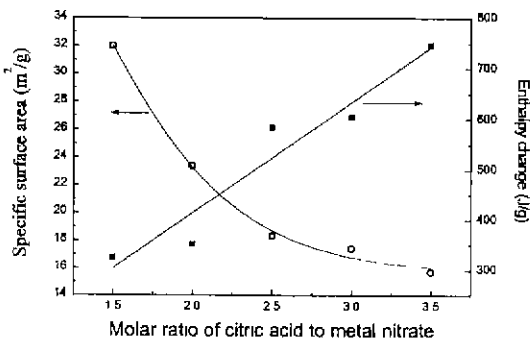


Fig. 3. Enthalpy change of La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> polymeric precursor from DSC curves and specific surface area for the powder after calcined at 650°C for 2 hrs.

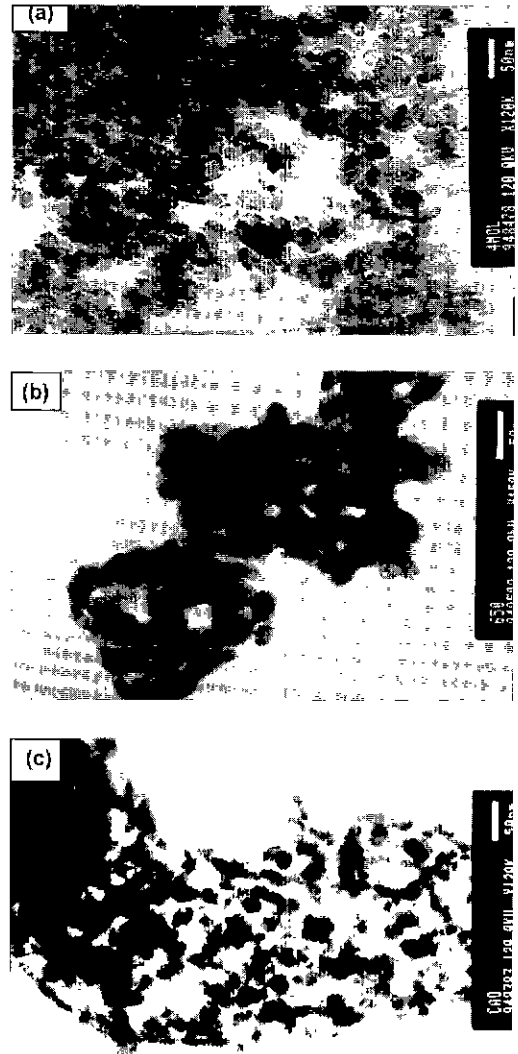


Fig. 4. TEM photographs of the La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> powder after calcined 650°C for 2 hrs with citric acid content. The molar ratio of citric acid to metal nitrate in synthetic step; (a) 2, (b) 2.5 and (c) 3.

결정하였다.

Fig. 3은 구연산의 양의 변화에 따른 발열량의 크기 및  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$  입자의 응집정도를 확인하기 위하여 합성된 고분자 전구체를  $650^\circ\text{C}$ 에서 2시간 하소한 후 비표면적을 측정 한 것이다. 구연산의 양이 적을수록, 즉  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$  페로브스카이트상 형성시 발생하는 발열량이 작을수록 비표면적이 큰 것을 알 수 있다. 구연산의 양에 따른 입자의 미세구조는 Fig. 4에서 보여주는 바와 같이 결정립은 약 20~40 nm의 크기를 가지며, 구연산의 양이 증가함에 따라 응집도가 증가하는 것을 볼 수 있다.

또한 Fig. 5는 구연산의 양을 변화시켜 합성한 고분자 전구체를  $650^\circ\text{C}$ 에서 2시간 하소한 분말을 XRD 분석한 결과이다. 구연산과 금속염의 비가 2 이하의 경우에는  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  및  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$  등이 형성되는 것을 알 수 있으며, 구연산의 양이 증가함에 따라  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$  페로브스카이트 상분율이 증가하며, 그 비가 2 이상에서  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$  단일상이 형성된다는 것을 확인할 수 있다. 따라서 고체산화물 연료전지의 양극물질인  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_{3-\delta}$ 의 분말합성시 구연산과 금속염의 몰비가 2인 경우 비표면적이 커 입자의 응집정도가 작은 페로브스카이트 단일상의 분말을 얻을 수 있다.

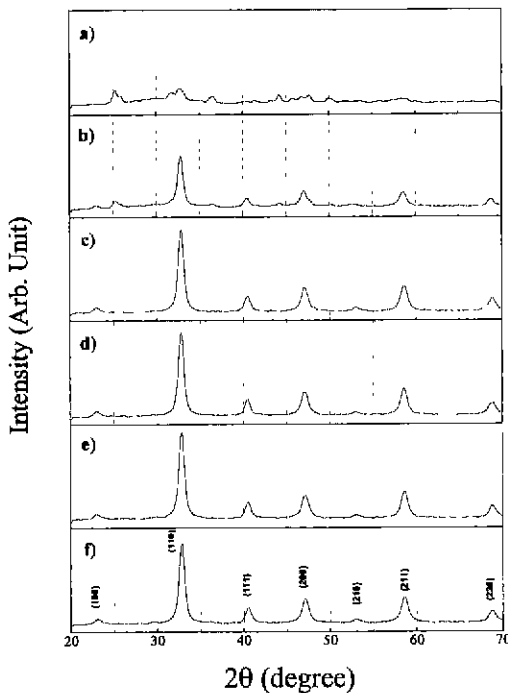


Fig. 5. XRD patterns of  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  powder after calcined at  $650^\circ\text{C}$  for 2 hrs with various molar ratio of citric acid to metal nitrate; (a) 1:1, (b) 1.5:1, (c) 2:1, (d) 2.5:1, (e) 3:1 and (f) 3.5:1.

구연산과 금속염의 몰비를 2로 하여 합성한 고분자 전구체의 하소온도에 따른 입자성장의 효과를 확인하기 위하여  $650$ ,  $850$ , 그리고  $1000^\circ\text{C}$ 로 하소한 분말의 TEM에 의한 상을 Fig. 6에 나타내었다. 하소온도가 증가함에 따라 결정의 크기가 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 하소온도의 증가에 따른 입자의 성장은 전해질과 양극, 그리고 공기가 만나 형성하는 촉매반응 영역, 즉 3상영역을 감소시킬 것이라고 예측할 수 있다. 이리

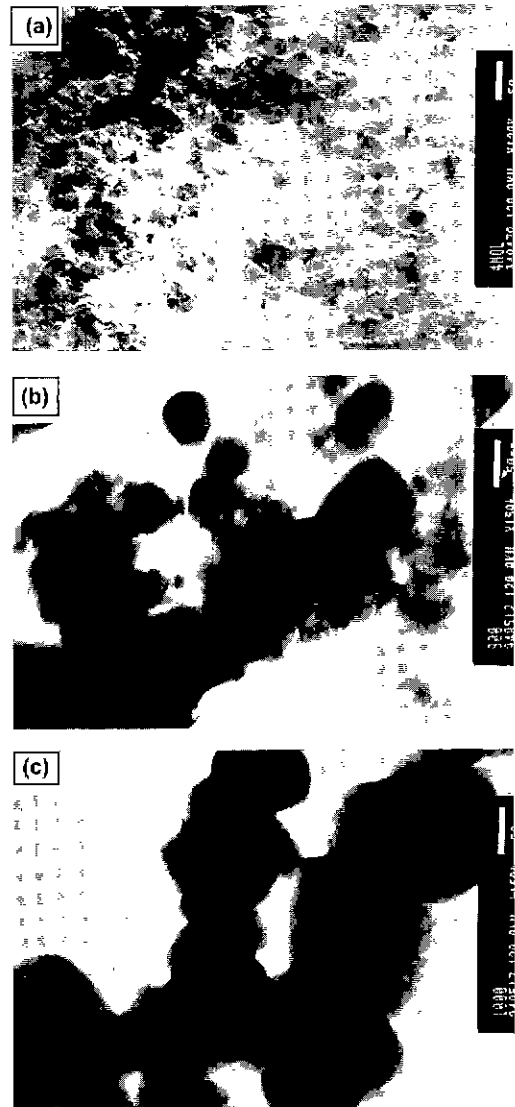


Fig. 6. TEM photographs of the  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  powder (the molar ratio of citric acid to metal nitrate: 2 to 1 in synthetic step) after calcined at (a)  $650^\circ\text{C}$ , (b)  $850^\circ\text{C}$  and (c)  $1000^\circ\text{C}$  for 2 hrs.

한 3상영역의 변화는 양극과전압을 측정하므로써 평가할 수 있다.

Fig. 7의 a)와 b)는 합성시 구연산과 금속염의 몰비를 각각 2, 2.5, 및 3으로 합성한 분말을 650°C에서 2시간 하소하여 전해질인 Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> 위에 슬러리 코팅 후 각각 1100과 1200°C에서 4시간 최종 열처리한 후 800°C 공기분위기에서 측정한 과전압특성을 나타낸 결과이다. 1100°C에서 최종 열처리한 시료의 경우 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3-δ</sub> 결정립의 열처리의 후 입자성장에 따른 과전압 특성에 큰 영향을 주지 않는다는 것을 알 수 있다. 그러나 1200°C에서 최종 열처리한 시료의 경우에는 합성시 결정립의 응집정도가 증가함에 따라, 즉 합성시 구연산과 금속염의 몰비가 증가함에 따라 양극의 과전압이 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 초기 결정립의 응집이 커짐에 따라 최종 열처리의 온도가 증가함에 따라 전극과 전해질의 계면에 형성되는 입자의 크기가 커져 촉매반응이 일어나는 3상영역이 감소하는 것을 알 수 있다.<sup>6)</sup>

Fig. 8의 a)는 구연산과 금속염의 몰비를 2로 합성 및 650, 750, 850°C로 하소하여 전해질 위에 슬러리 코팅한

후 1100°C에서 4시간 열처리한 후 800°C에서 과전압을 측정한 결과이다. 초기 분말의 입자가 클수록 양극과전압이 증가하는 결과를 보여주고 있으며, 이는 Fig. 9의 a), d), 그리고 e)에서 보는 바와 같이 하소온도가 증가함에 따라 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3-δ</sub> 입자가 커지고, 이에 따라 전해질과 접하는 계면에서의 3상영역이 감소하는 것을 알 수 있다.

또한 Fig. 8의 b)는 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3-δ</sub> 입자의 응집정도가 가장 낮은 구연산과 금속염의 몰비를 2로 합성하고, 입자성장이 가장 작은 650°C의 온도에서 2시간 하소한 분말을 최종열처리 온도에 따른 양극과전압특성을 나타낸 것이다. 1100 및 1200°C에서 4시간 열처리한 경우 양극의 과전압특성은 비슷한 결과를 보여주고 있다. 그러나 1300°C에서 열처리한 경우 과전압이 크게 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 Fig. 9의 a), b), 및 c)의 SEM에서 보는 바와 같이 최종열처리의 온도가 1300°C인 경우 입자의 성장 및 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3-δ</sub>층의 치밀화가 커져 촉매반응자이인 삼상영역이 감소하기 때문이라 생각된다.

이러한 결과로부터 합성시 구연산의 양이 증가함에

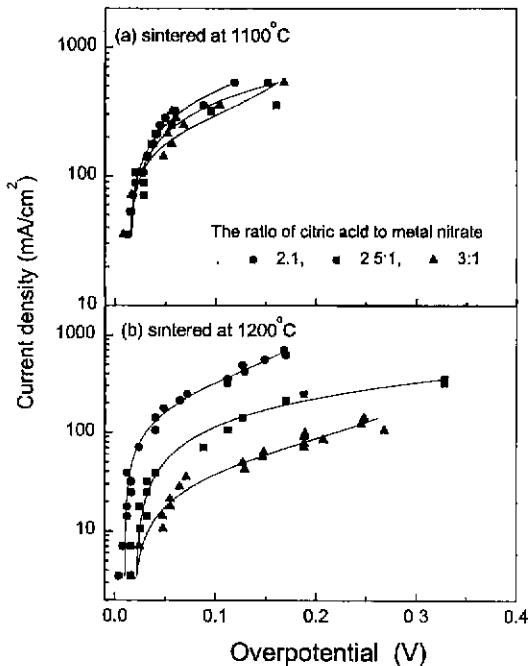


Fig. 7. Plots of cathodic overpotential vs. applied current of La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> (varied with citric acid content in synthetic step)/Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>/Pt measured at 800°C in air. The La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> was (a) calcined at 650°C for 2 hrs/sintered at 1100°C for 2 hrs and (b) calcined at 650°C for 2 hrs/sintered at 1200°C for 2 hrs.

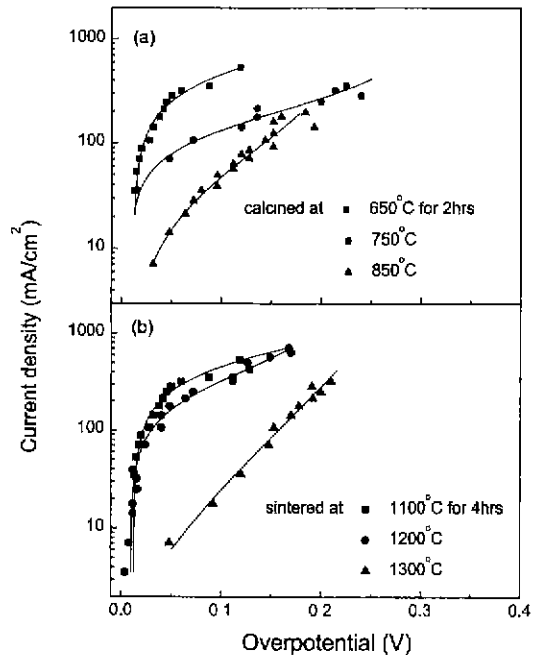
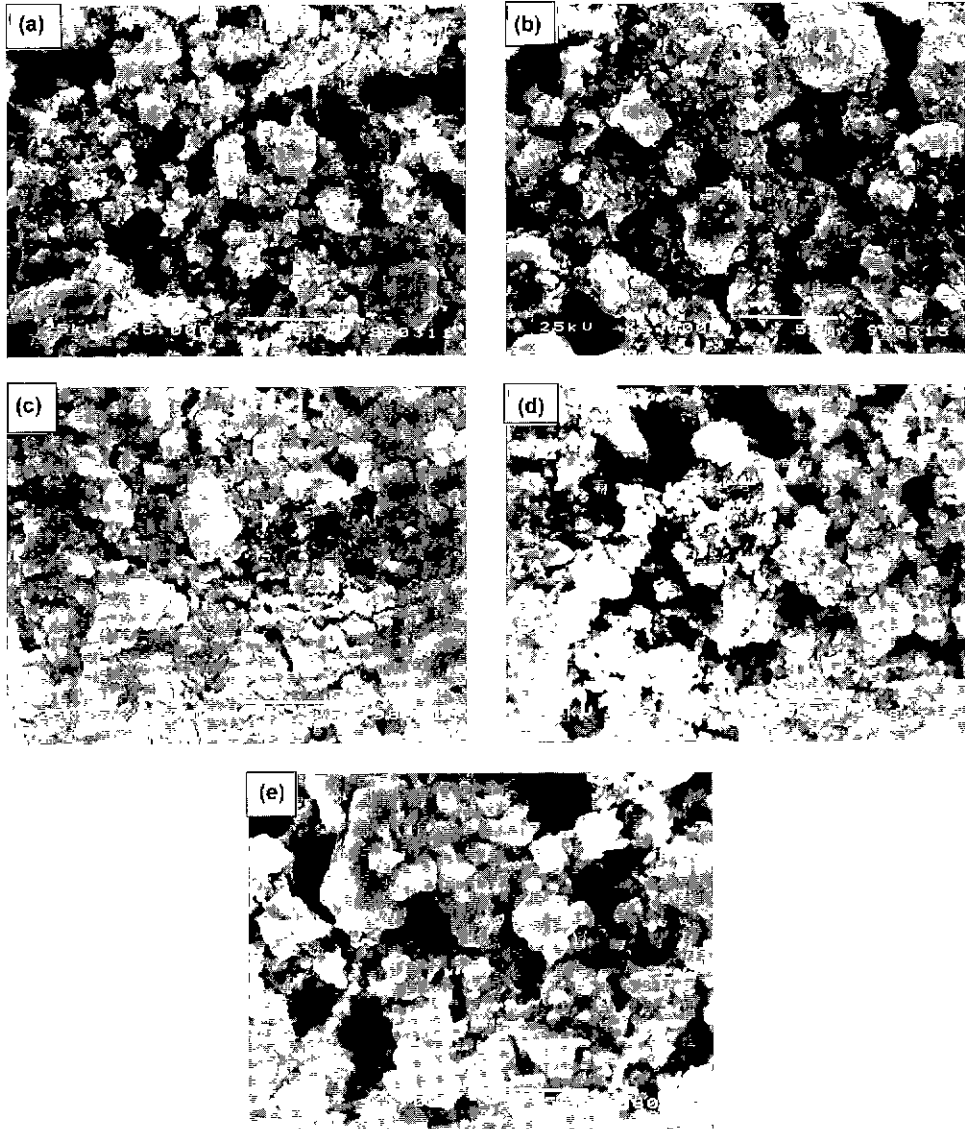


Fig. 8. Plots of cathodic overpotential vs. applied current of La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> (the molar ratio of citric acid to metal nitrate: 2 to 1)/Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>/Pt measured at 800°C in air. The La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3</sub> was (a) varied with calcination temperature before sintered at 1100°C for 2 hrs and (b) varied sintering temperature after calcined at 650°C for 2 hrs.



**Fig. 9.** Scanning electron micrographs of  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  (the molar ratio of citric acid to metal nitrate: 2 to 1 in synthetic step) layer with calcination and sintering temperatures: (a)  $650^\circ\text{C}$  for 2 hrs/ $1100^\circ\text{C}$  for 4 hrs, (b)  $650^\circ\text{C}$  for 2 hrs/ $1200^\circ\text{C}$  for 4 hrs, (c)  $650^\circ\text{C}$  for 2 hrs/ $1300^\circ\text{C}$  for 4 hrs, (d)  $750^\circ\text{C}$  for 2 hrs/ $1100^\circ\text{C}$  for 4 hrs and (e)  $850^\circ\text{C}$  for 2 hrs/ $1100^\circ\text{C}$  for 4 hrs.

따라 결정립의 응집정도가 커지며, 응집정도가 클수록 최종열처리 후에 결정립성장이 커져 반응영역이 감소하게 된다. 또한 하소온도의 증가에 의한 입자의 성장, 전극코팅후 최종 열처리의 증가에 의한 입자의 성장과  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  층의 치밀화는 양극의 과전압이 증가시키는 역할을 하게 된다. 이는  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  결정립의 응집정도와 하소 및 최종열처리 후의 입자의 크기, 그리고  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$  층의 치밀화의 증가는 전해질과 전

극, 그리고 공기가 서로 접하여 이루는,  $\text{O}_2$ 가 양극에서 전자를 받아  $2\text{O}^{2-}$ 로 반응하는 삼상영역이 감소하여 양극 과전압이 커지게 되며, 이는 고체산화물 연료전지의 효율을 저하시키는 요인이 된다.

#### 4. 결 론

$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 를 전해질로 사용하는 고체산화물 연료

전지의 양극물질인 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3.8</sub>를 구연산법으로 합성하여 양극과전압을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

합성시 구연산과 금속염의 몰비는 2 이상의 경우에서 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3.8</sub> 페로브스카이트 단일상을 얻을 수 있었으며, 구연산의 증가는 분말 형성시 발생하는 발열량을 증가시켜 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3.8</sub> 결정립의 응집정도를, 그리고 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3.8</sub> 고분자 전구체의 하소온도 증가는 입자 성장을 크게 하였으며, 이러한 요인들은 전해질과 양극 계면에서의 3상영역을 감소하여 양극과전압을 증가시켰다. 또한 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3.8</sub> 분말을 Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> 전해질위에 슬러리 코팅한 후의 최종열처리 온도의 증가는 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3.8</sub>층의 치밀화를 촉진시켜 촉매반응영역인 3상영역을 감소시켜 양극과전압이 증가하였다.

따라서 Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>를 전해질로 사용하는 고체산화물 연료전지의 양극물질인 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3.8</sub>의 구연산법에 의한 합성시 La<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>MnO<sub>3.8</sub>의 단일상이 형성되는 조건에서 응집정도가 가장 낮은 구연산의 양이 금속염 몰수의 2배, 650°C 2시간의 하소조건, 그리고 양극분말의 슬러리 코팅후 최종열처리조건을 1200°C 이하의 온도에서 4시간 진행하여 전해질과 양극의 계면에 형성되는 삼상영역의 감소를 억제하므로써 양극과전압을 낮출 수 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 1997년도 교육부 신소재분야 연구지원 (Ministry of Education Research Fund for Advanced

Materials)에 의하여 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. R. H Goldsten, "Electric Power Research Institute 1990 Fuel Cell Statistics," *Proc. of the 25th IECEC*, Reno, Nevada, U.S.A., 170-175 (1990).
2. T. Ishihara, T. Kudo, H. Matsuda and Y. Takita "Electrophoretic Deposition of Stabilized Zirconia for Solid Oxide Fuel Cells," *Proc. of the 3rd International Symposium on Solid Oxide Fuel Cell*, 65-73 (1993).
3. Da Yu Wang and A. S. Nowick, "Cathodic and Anodic Polarization Phenomena at Platinum Electrodes with Doped CeO<sub>2</sub> as Electrolyte," *J. Electrochem. Soc.*, **126**(7), 1155-1165 (1979).
4. C. P. Khattak and F. F. Y. Wang, "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths," K. A. Gschneider, Jr. and L. Eyring, **3**, 525-563, Norty-Holland (1979).
5. L. G. de Haart and K. J. de Vries, "Evaluation of Poros Ceramic Cathode Layers for Solid Oxide Fuel Cells," *Mat. Res. Bull.*, **26**, 507-517 (1991).
6. I. Y. Yoon, H. S. Yoon and B. H. Kim, "Characterization of (La,Sr)MnO<sub>3</sub>/Gd<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub> Interface with Citric Acid Contents and Sintering Temperature," *J. of KIEEME*, **11**(1), 18-25 (1998).
7. M. Pechini, "Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the same to Form a Capacitor," US Patent 3,330, 697 (1967).