

세라믹 연료전지용 LaGaO₃계 대체 전해질의 이온전도도 및 출력 측정

최순목 · 이기태 · 김기영 · 김 신* · 이홍림

연세대학교 세라믹공학과

*연세대학교 산업기술연구소

(1999년 5월 14일 접수)

Oxygen Ion Conductivity and Power Density of LaGaO₃ Alternative Electrolytes for Ceramic Fuel Cell

Soon Mok Choi, Ki Tae Lee, Ki Young Kim, Shin Kim* and Hong Lim Lee

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

Engineering Research Institute, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received May 14, 1999)

초 특

대체전해질로 사용하기 위한 후보재료로서 La(Ba)Ga(Mg)O_{3-δ}계 시편의 산소이온전도도를 측정하고 이를 전해질로 이용한 단위전지의 출력을 평가하였다. La_{0.9}Ba_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}는 800°C에서도 0.1 S/cm 이상의 높은 산소이온전도도를 나타내었다. Ni anode/La_{0.9}Ba_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}/Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ} cathode계 단위전지는 1000°C에서 0.15 W/cm²의 출력 밀도를 나타내었다

ABSTRACT

La_{0.9}Ba_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}, an alternative electrolyte candidate of ceramic fuel cell, exhibited very high oxygen ion conductivity of >0.1 S/cm at 800°C. The maximum power density of the single cell of Ni anode/La_{0.9}Ba_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}/Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ} cathode system was measured as 0.15 W/cm² at 1000°C.

Key words : La_{0.9}Ba_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}, Alternative electrolyte, Ceramic fuel cell, Oxygen ion conductivity, Power density.

1. 서 론

세라믹 연료전지(Ceramic Fuel Cell)는 발전효율이 높고 공해물질을 배출하지 않는 발전시스템으로서 선진국을 비롯한 여러 나라에서 차세대 발전원으로 사용하기 위하여 연구개발 중에 있다.¹⁾ 그러나 현재 개발 중에 있는 세라믹 연료전지는 전해질재료로 안정화 지르코니아를 사용하고 있으며, 화학적으로 안정적인 특성을 나타내기는 하지만 출력을 높이기 위해서는 1000°C 정도의 고온에서 운전하여야 하기 때문에 전해질 이외의 재료도 모두 세라믹으로 구성하여야 하는 단점이 있다. 따라서 가공이 용이하고 가격이 저렴한 금속재료를 세라믹 연료전지에 사용하기 위해서는 낮은 온도에서도 높은 출력을 유지할 수 있는 전해질을 개발하여야 한다. 현재 두 방향으로 개발이 진행 중에 있는데, 그 중 하나가 안정화 지르코니아를 박막화하여 전해질의 저항을 줄이는 것이며, 다른 하나는 낮은 온도에서도 안정화 지르코니아의

산소이온전도도를 나타내는 대체전해질을 개발하는 것이다. 박막형 전해질 개발에는 박막화 기술 및 장비가 필요한 단점이 있으며, 대체전해질의 개발에는 새로운 물질을 개발하기 어렵다는 단점이 있다.

1994년 일본의 Ishihara 등²⁾이 LaGaO₃계 perovskite에서 La 및 Ga 자리에 저 원자량의 양이온인 Sr과 Mg를 각각 치환한 조성이 높은 산소이온전도도를 나타내는 것으로 보고하면서, 이 재료를 세라믹 연료전지의 대체전해질로 응용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있으나,^{3,4)} 국내에서는 아직 연구가 미흡한 실정이다. 또한 La 자리에 Ba를 첨가한 조성이 Sr을 첨가한 조성보다 열팽창 계수가 큰 것으로 보고한 연구⁵⁾를 제외하고는 대부분의 연구가 Sr 및 Mg를 첨가한 조성에 대해서 이루어지고 있다.^{2,3,7)} 따라서 이번 연구에서는 LaGaO₃에서 La 자리에 Sr을 첨가하고 Ga 자리에 Al을 첨가한 조성(LSGA계)과 La 자리에 Ba를 첨가하고 Ga 자리에 Mg를 첨가한 조성(LBGM계)의 산소이온전도도를 측정할 후 높은 산소

이온전도도를 나타내는 조성으로 단위전지를 구성하여 출력을 평가하였다.

2. 실험방법

La₂O₃(순도 99.9%, 고순도화학, 이하 같음), Ga₂O₃, SrCO₃, BaCO₃, MgO, Al₂O₃ 분말을 각각 석영유발에서 2시간 건식 및 습식혼합하였으며, 혼합분말을 성형하여 1100°C에서 10시간 하소하였다. 하소된 성형체를 다시 2시간 분쇄하여 1차성형 후 20,000 psi의 압력으로 C.I.P.하였으며, 전기전도도 측정에는 bar 형태의 시편을, 출력측정에는 disk 형태의 시편을 각각 준비하였다. 공기 중 1450°C에서 10시간 열처리하여 소결체를 얻었다. XRD를 이용하여 소결체의 상분석을 하였으며, 대부분 LaGaO₃가 생성되었으나, 일부 조성에서는 2차상이 생성됨을 확인하였다.⁹⁾ 이번 연구에서 수행한 조성을 Table 1에 나타내었다.

전기전도도의 측정은 직류4단자법을 이용하였으며, 분위기를 조절할 수 있는 tube형 전기로에서 측정하였다. bar 형태로 제작한 시편의 양단에 pt paste를 바르고 바깥쪽 pt lead선에 전류를 흘려주면서 안쪽 pt lead선 사이의 전압강하를 측정하여 전기 전도도를 구하였다. 산소, 공기, 질소 및 수소분위기에서 전도도를 측정할 결과 공기분위기 이상에서는 hole 전도 및 산소이온전도의 혼합전도가 발생하므로 질소분위기에서 측정할 값을 산소이온전도도로 하였다.⁹⁾

Fig. 1에 단위전지의 출력측정 장치를 나타내었다. 전해질의 양단에 각각 산소와 25°C의 물을 통과시킨 수소가 공급되도록 하였으며, 전해질과 anode측을 glass로 sealing하였다. 전극 위에는 Pt로 current collector를 구성하였고, Pt wire로 연결된 회로에서 electrical loader를 이용하여 전류를 흐르게 하였으며, 이때 발생하는 전압강하는 별도의 Pt wire로 연결된 회로에서 측정하였다. disk 형태의 1600 μm로 연마한 전해질의 양단에 NiO

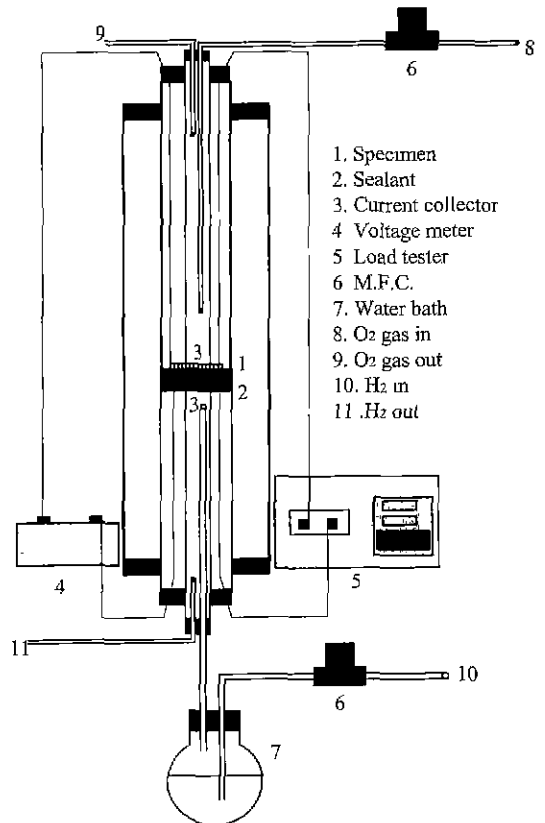


Fig. 1. Single cell configuration.

paste 및 Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3.5} paste를 screen printing한 후 각각 열처리하여 anode 및 cathode로 하였으며 이때 전극면적은 0.5 cm²이었다. anode는 시편을 장착한 후 glass sealing이 이루어진 것을 확인한 후 수소를 공급하여 Ni로 환원시켰다. 출력 측정시 anode로는 25°C의 물을 통과시킨 수소를, cathode로는 산소를 각각 MFC를 이용하여 기체 유량을 제어하여 50 ml/min으로 공급하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 산소이온전도도의 평가

LSGA계 및 LBGMC계의 산소이온전도도(σ)를 각각 Fig. 2와 Fig. 3에 Eq. (1)에 따라 Arrhenius도로 나타내었다.

$$\sigma = A \exp(\Delta E / RT) \tag{1}$$

여기서 A, ΔE, R, T는 각각 pre-exponential constant, 활성화에너지, 기체상수, 절대온도를 나타낸다. Fig. 2, Fig. 3에서 보면 LBGMC계의 산소이온전도도가 LSGA계

Table 1. The Compositions of the Specimens

Specimen notation	Composition
LSGA-2005	La _{0.8} Sr _{0.2} Ga _{0.95} Al _{0.05} O _{3-δ}
LSGA-2010	La _{0.8} Sr _{0.2} Ga _{0.90} Al _{0.10} O _{3-δ}
LSGA-2015	La _{0.8} Sr _{0.2} Ga _{0.85} Al _{0.15} O _{3-δ}
LBGM-1005	La _{0.9} Ba _{0.1} Ga _{0.95} Mg _{0.05} O _{3-δ}
LBGM-1010	La _{0.9} Ba _{0.1} Ga _{0.90} Mg _{0.10} O _{3-δ}
LBGM-1015	La _{0.9} Ba _{0.1} Ga _{0.85} Mg _{0.15} O _{3-δ}
LBGM-1020	La _{0.9} Ba _{0.1} Ga _{0.80} Mg _{0.20} O _{3-δ}
LBGM-1525	La _{0.85} Ba _{0.15} Ga _{0.75} Mg _{0.25} O _{3-δ}

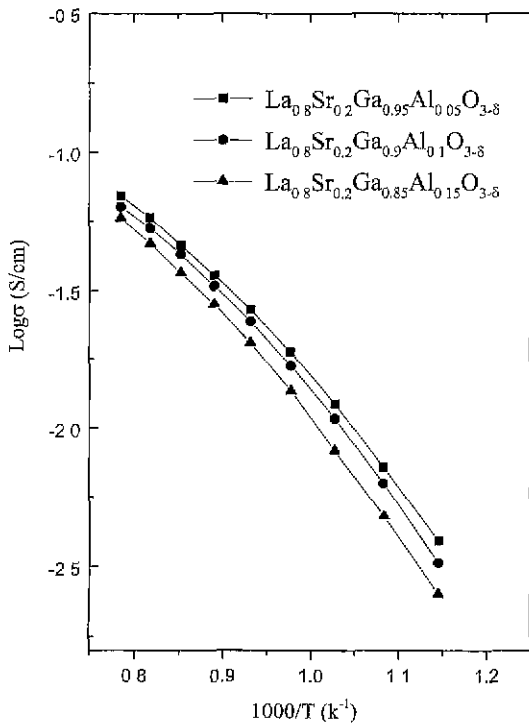


Fig. 2. Arrhenius plots of the electrical conductivity of La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{1-x}Al_xO_{3-δ} for x=0.05, 0.1, 0.15 in N₂.

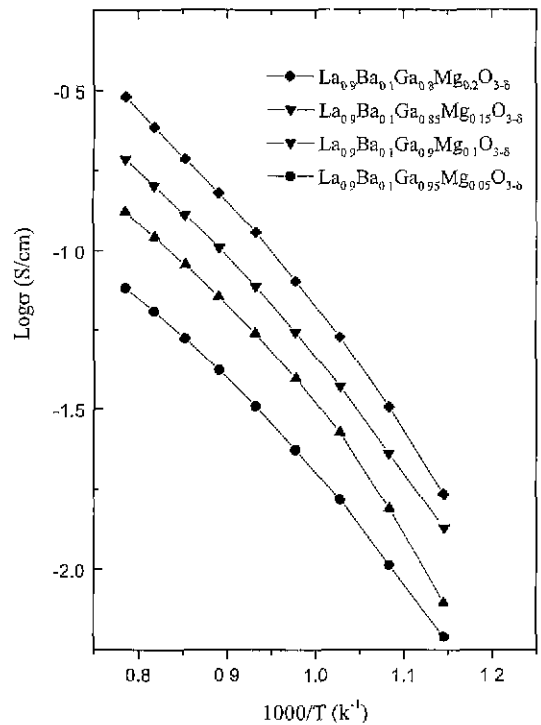


Fig. 3. Arrhenius plots of the electrical conductivity of La_{0.9}Ba_{0.1}Ga_yMg_yO_{3-δ} for y=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2 in N₂.

에 비해서 높은 값을 나타내는 것을 알 수 있으며, 이는 Ga³⁺ 자리에 첨가한 양이온 중에서 Mg²⁺의 경우에는 산소빈자리를 생성하지만, Al³⁺의 경우에는 산소빈자리를 생성하지 못하기 때문인 것으로 생각된다.

또한 LSGA계의 경우에는 LaSrGa₂O₇ 및 LaSrGaO₄와 같은 2차상이 일부 생성되었기 때문에 산소이온전도도가 더욱 낮아진 것으로 보이는데, 첨가한 Sr²⁺이 산소이온빈 자리를 생성하는 데 기여하지 못하고 2차상 생성에 소모되었기 때문으로 생각된다.⁹⁾ LSGA계는 안정화 지르코니아계에 버금가는 산소이온전도도를 나타내지만, 보다 낮은 온도에서 운전할 수 있는 고체산화물 연료전지의 대체전해질 재료로 응용하기에는 적절하지 못한 것으로 보인다.

LSGA계에서는 Al³⁺의 첨가량이 증가할수록 저온부에서 산소이온전도도가 저하하는 결과를 나타내었다. 이는 Al³⁺의 첨가에 따라서 산소이온전도에 필요한 활성화에너지가 증가했음을 시사한다. 즉, Ga³⁺(이온반경 0.62 Å, 배위수 6)¹⁰⁾보다 작은 Al³⁺(이온반경 0.535 Å, 배위수 6)을 첨가함에 따라서 Al 이온과 산소빈자리와의 회합이 발생하여 전도에 필요한 에너지를 증가시킨 것으로 보이며, 이러한 결과는 La(M)AlO₃계(M=Ba, Sr, Ca, Mg)에서 host 이온보다 dopant의 이온크기가 작은 경우에 회합에

너지가 증가하는 보고와 일치한다.¹¹⁾

또한, 고온부에서는 Al³⁺의 첨가량에 무관하게 산소이온전도도의 차가 작아지는 결과를 나타내며, 이러한 결과로부터 1000°C 정도의 고온에서는 Al³⁺ 이온과 산소빈 자리에 의한 회합이 크게 감소하는 것으로 보인다. 일반적으로 산소이온전도체의 활성화에너지는 저온영역에서는 Eq. (2)에 따라 이동에 필요한 에너지(migration energy) 및 회합에 의한 에너지(association energy)의 합으로 표현되며, 고온에서는 회합에너지의 기여가 감소하는 것으로 알려져 있다.¹¹⁾

$$\Delta E = \Delta E_{\text{migration}} + \Delta E_{\text{association}} \quad (2)$$

한편, LBGGM계에서는 Ba²⁺의 첨가량을 일정하게 유지하고 Mg²⁺의 첨가량을 증가시키에 따라서 산소이온전도도가 크게 증가하였다. LBGGM-1000 조성의 경우에 이온전도도가 매우 낮은 값을 나타내며, 이 결과도 Ba²⁺를 포함하고 있는 2차상의 생성에 의해서 산소이온전도도가 감소한 것으로 보인다. Mg²⁺가 첨가된 조성에서 Mg²⁺의 첨가량에 따라서 산소이온전도도가 증가하는 결과로부터 Mg²⁺는 Ga³⁺ 자리에 치환되어 산소이온전도도를 증가시키는 산소빈자리를 생성한 것으로 보인다.³⁾ 또한, LSGA

계외는 달리 저온부에서의 활성화에너지의 차이가 관찰되지 않은 결과로부터 LSGA 계에서와 같은 Mg^{2+} 이온과 산소이온의 회합이 많이 발생하지 않은 것으로 보이며, 이는 앞서 언급한 바와 같이 Mg^{2+} 의 이온크기(이온반경 0.72 Å, 배위수 6)가 host 이온인 Ga^{3+} 보다 크기 때문인 것으로 생각된다. 또한, 고온부에서는 Mg^{2+} 의 첨가량이 증가함에 따라서 산소이온전도도가 높아지는 경향을 나타내는데 이는 회합에 의한 에너지 증가보다는 이온크기가 큰 Mg^{2+} 이온(이온반경 0.72 Å, 배위수 6)의 첨가에 따라 이동에 필요한 에너지가 증가하였기 때문으로 생각된다. 지금까지 La^{3+} 자리에 Sr^{2+} 을 치환한 조성인 산소이온전도도가 높은 것으로 보고되고 있으며, 이는 Sr^{2+} 이온 크기(이온반경 1.44 Å, 배위수 12)가 La^{3+} 이온크기(이온반경 1.34 Å, 배위수 12)와 비슷하기 때문인 것으로 설명하고 있다.⁷⁾ 그러나, 이번 연구의 결과에 의하면 이온크기가 큰 Ba^{2+} 이온을 첨가하여도 Sr^{2+} 을 첨가한 조성과 산소이온전도도가 비슷한 값을 나타내는 것으로 밝혀졌으며, LBGGM-1020 조성은 800°C에서도 0.1 S/cm 이상의 산소이온전도도를 나타내는 결과로부터 고체산화물 연료전지용 대재전해질로 응용하기에 충분한 것으로 생각된다.

3.2. 전해질과 anode 및 cathode와의 반응성

연료전지의 출력평가에 있어서 anode 및 cathode 재료의 선정은 매우 중요하며, 전극과 전해질의 반응여부도 출력에 큰 영향을 미친다. 이번 연구에서는 anode 재료로 Ni를, cathode 재료로 $Sm_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}$ 를 사용하였으며, 이들 재료와 전해질(LBGM-1020, LBGM-1525) 재료와의 반응을 조사하였다. Fig. 4에는 LBGM-1020 전해질과 NiO의 혼합물을 열처리한 후의 생성상을 XRD로 분석한 결과이다. 1300°C 이상의 온도에서 $LaNiO_3$ 가 생성됨을 알 수 있었다. $LaNiO_3$ 는 절연성물질로서 전해질/전극계면에 생성될 경우에 산소이온의 움직임을 막음으로써 출력을 저하시킬 수 있다.⁸⁾ 따라서 anode는 1200°C 이하에서 열처리하는 것이 바람직한 것으로 보인다.

또한 cathode 재료인 $Sm_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}$ 와 LBGM-1020 및 LBGM-1525와의 반응성을 1100°C에서 조사한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 두 경우 모두 1100°C에서는 거의 반응을 일으키지 않는 것으로 보이지만, LBGM-1020의 경우에 $2\theta \approx 30^\circ$ 부근에서 unknown peak가 관찰되었다. 이는 반응에 의한 2차상의 생성으로 보여지지만, trace 정도의 낮은 intensity로 인해서 분석하기는 어려웠다. cathode의 경우에 1100°C에서 일부이기는 하지만

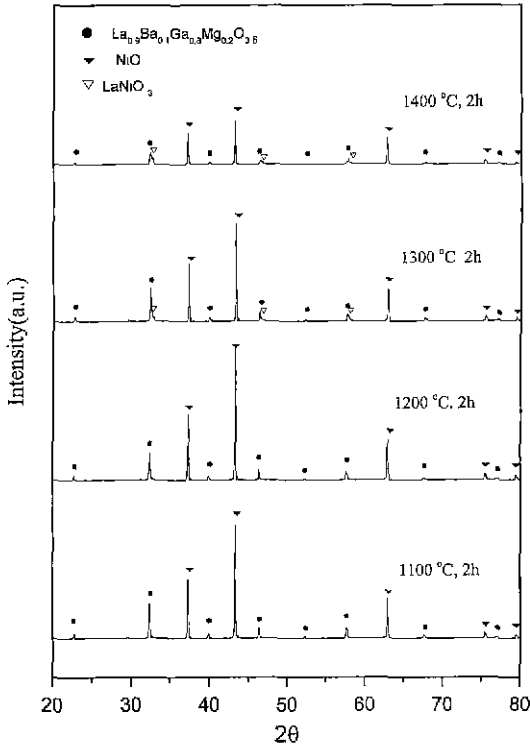


Fig. 4. XRD patterns showing the reactivity of $La_{0.9}Ba_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3.8}$ with NiO.

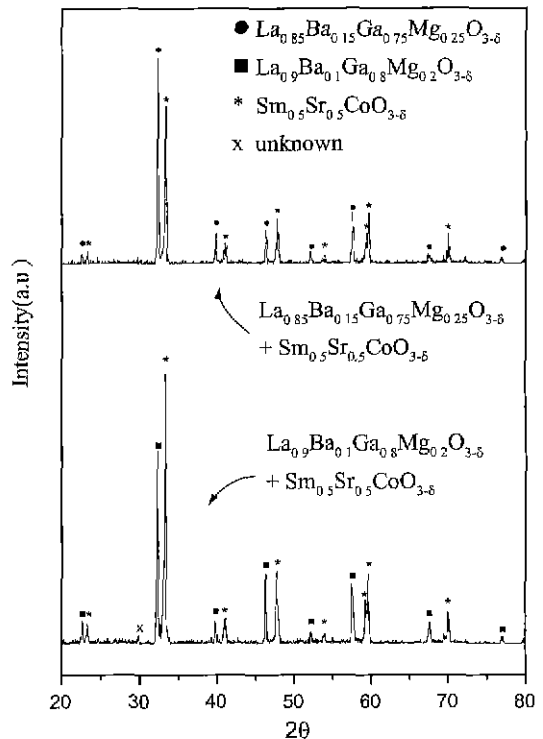


Fig. 5. XRD patterns showing the reactivity of $La_{0.85}Ba_{0.15}Ga_{0.75}Mg_{0.25}O_{3.8}$ and $La_{0.9}Ba_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3.8}$ with $Sm_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}$ heat-treated at 1100°C for 2 h.

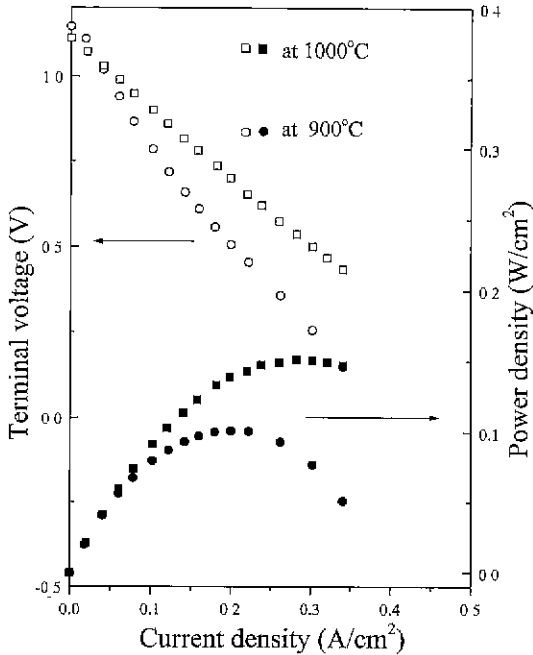


Fig. 6. I-V(open symbols) and power density(solid symbols) data for a single fuel cell with Ni/La_{0.9}Ba_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3.8}/Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3.8}.

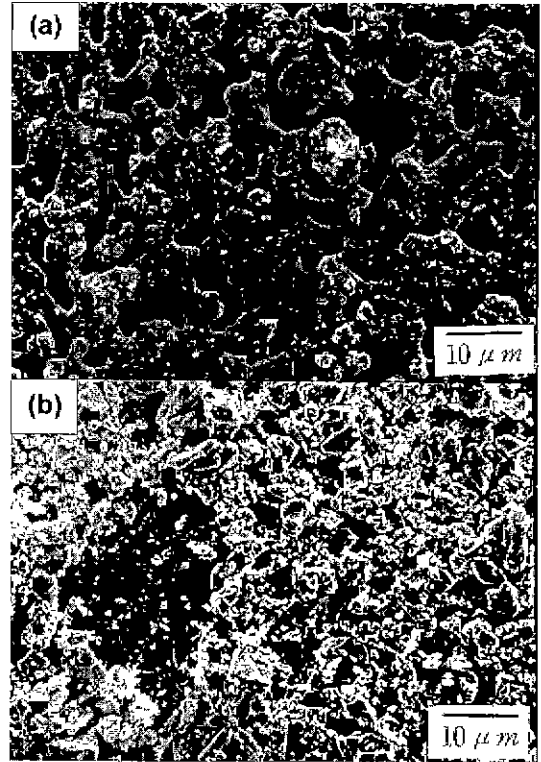


Fig. 7. SEM photographs of the electrodes; (a) anode and (b) cathode.

2차상이 생성된 결과로부터 1000°C에서 열처리하는 것이 바람직한 것으로 보인다.

이상의 결과에 의해 본 연구에서는 anode와 cathode 두 전극을 동시에 1000°C에서 열처리하여 출력을 측정하였다.

3.3. 단위전지의 출력평가

Fig. 6에 Ni anode/LBGM-1020전해질/Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3.8} cathode 단위전지의 1000°C 및 900°C에서의 출력을 나타내었다. current density를 증가시키에 따라서 전압이 강하하며, 1000°C에서의 강하보다 900°C에서의 강하가 더 크게 일어나는 일반적인 경향을 나타내었다. 이러한 전압의 강하에는 Eq. (3)에서와 같이 전해질의 저항에 의한 강하(iR) 및 anode와 cathode에서의 과전압에 의한 강하(η_a, η_c)가 포함되어 있다.¹⁾

$$V = V_{OCV} - iR - \eta_a - \eta_c \quad (3)$$

여기에서 V_{OCV}는 개회로 전압(open circuit voltage)을 나타낸다. 1000°C 및 900°C에서의 V_{OCV}는 각각 1.091 V 및 1.145 V를 얻을 수 있었는데 이는 이론값에 근사하는 값이며, glass sealing의 정도에 따라서 변화한다. 1000°C에서의 최대출력은 0.3 A/cm²의 current density에서 0.15 W/cm²이었으며, 900°C에서는 0.2 A/cm²에서

약 0.1 W/cm²의 출력을 얻을 수 있었다.

Fig. 7에는 출력평가 후의 anode 및 cathode의 미세구조를 SEM으로 관찰한 결과이다. anode의 경우에 Ni가 치밀하게 소결된 것을 알 수 있었으며, 이러한 결과에 따라서 산소이온과 수소와의 반응을 일으키는 반응 site 수를 현격하게 감소시킨 것으로 보이며, 앞으로 Ni의 소결방지 기술을 개발하여야 할 것으로 보인다. cathode는 약 5 μm~10 μm 사이의 Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3.8} 입자로 이루어져 있었으며, 이는 치밀하게 소결되어 반응 site를 줄인 anode에 비하여 다공성구조를 하고 있으나, cathode 또한 개선의 여지가 많은 것으로 보인다.

4. 결 론

LBGM계의 산소이온전도도가 LSGA계보다 높은 값을 나타내었으며, 이는 Mg가 산소빈자리를 만들기 때문인 것으로 생각되며, La_{0.9}Ba_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85} 조성의 경우에 800°C에서 0.1 S/cm의 산소이온전도도를 나타내었다. 이 값은 안정화 지르코니아 계에 비해서 매우 높은 값으로 세라믹 연료전지의 대체전해질로 응용하기에 충분할 것으로 생각된다. 전극면적이 0.5 cm²이며 전해질두께가 1600 μm

인 Ni anode/La_{0.9}Ba_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}/Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3.8} cathode 단위전지에서는 1000°C에서 0.15 W/cm²의 출력밀도를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 에너지자원기술개발지원센터 1998년도 에너지기술확산진흥사업의 지원에 의하여 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. N. Q. Minh. "Ceramic Fuel Cells," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(3), 563-588 (1993).
2. T. Ishihara, H. Matsuda and Y. Takita, "Doped LaGaO₃ Perovskite Type Oxide as a New Oxide Ionic Conductor," *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 3801-3803 (1994).
3. P.-N. Huang and A. Petric, "Superior Oxygen Ion Conductivity of Lanthanum Gallate Doped with Strontium and Magnesium," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(5), 1644-1648 (1996).
4. K. Nomura and S. Tanase. "Electrical Conductivity Behavior in (La,Sr)MO(M=Al, Ga, In, and Lu) Perovskites," *Solid State Ionics* **98**, 229-236 (1997).
5. K. Huang, R. S. Tichy and J. B. Goodenough, "Superior Perovskite Oxide-Ion Conductor; Strontium- and Magnesium-Doped LaGaO₃:III, Performance Tests of Single Ceramic Fuel Cells," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(10), 2581-85 (1998).
6. J. W. Stevenson, T. R. Armstrong, D. E. McCready, L. R. Pederson and W. J. Weber, "Processing and Electrical Properties of Alkaline Earth-Doped Lanthanum Gallate," *J. Electrochem. Soc.*, **144**(10), 3613-3620 (1997).
7. K. Huang, R. S. Tichy and J. B. Goodenough, "Superior Perovskite Oxide-Ion Conductor; Strontium- and Magnesium-Doped LaGaO₃:I. Phase Relationships and Electrical Properties," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(10), 2565-75 (1998).
8. 이기태, 김신, 이홍림, "La(Ba)Ga(Mg)O_{3.8}계 Perovskite 산화물의 생성상 및 산소이온전도," 한국요업학회지. 논문 심사중.
9. 김기영, 이기태, 김 신, 이홍림, "La(Sr)Ga(Al)O_{3.8}계 페로브스카이트 산화물의 상생성 및 전기적 특성," 연세대학교 산업기술연구소 논문집, 논문 심사중.
10. R. D. Shannon. "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *Acta Cryst.*, **A32**, 751-767 (1976).
11. J. A. Kilner and R. J. Brook, "A Study of Oxygen Ion Conductivity in Doped Non-stoichiometric Oxides," *Solid State Ionics*, **6**, 237-252 (1982).