

고체전해질형 연료전지의 공기극 제조 및 특성평가

논문
9-9-10

Performance Evaluation and Cathode Fabrication for Solid Oxide Fuel Cell

김 귀 열*, 엄 승 욱*, 문 성 인*

(Gwi-Yeol Kim, Seung-Wook Eom, Seong-In Moon)

Abstract

In this paper, the cathode materials of solid oxide fuel cell were fabricated, and the analysis of TG/DTA, XRD, thermal expansion and electric conductivity were investigated.

As a result, thermal expansion coefficient of LSM was not quite different from that of electrolyte. And the performance of LSM(x=0.4) was more excellent than the others.

Key Words(중요용어) : SOFC(고체전해질형 연료전지), Cathode Fabrication(공기극 제조), Performance Evaluation(특성평가)

1. 서 론

연료전지는 천연가스등의 화석연료가 갖는 에너지를 화학반응에 의해 직접 전기에너지로 변환하는 장치이며, 원리적으로 화력발전방식에 비해 발전효율이 높고 (45~55%) 또, 열전시스템에 의한 배열이용을 행함으로써 종합효율을 더욱 높게 얻을 수가 있다.¹⁾

또한, 연료전지는 전극반응에 의해 연료를 연소시킬때, SOx, NOx의 배출이 적고, 진동이나, 소음이 작기 때문에 환경상의 입지 제약이 적어 도심에 설치도 가능하다. 이와같은 배경에서, 연료전지는 대규모 발전소로부터 현지 설치형의 소형발전소, 혹은 빌딩수준의 자가발전등 다양한 수준으로 응용이 기대되어 최근 연구개발이 대단히 활발하게 이루어지고 있다.²⁾

고체전해질형 연료전지(SOFC)는 연료극, 고체전해질, 공기극, 연결소자(Interconnect) 등 4가지의 기본재료로 구성되어, 고효율이면서 한층 깨끗한 연료전지 발전시스템으로서 주목되고 있다.^{1,2)}

차세대 연료전지인 SOFC는 인산형(PAFC), 용융탄산염형(MCFC)과 달리, 전해질이 고체이기 때문에 다양한 전지구조가 가능하고, 전해질액의 증발이나 전해질액에 의한 구성재료의 부식이 없으며, 수리가 손쉬운 점등 잇점이 있다.²⁾

또, 작동온도가 1000℃ 정도로 높기때문에, 폐열을 이용할 수 있으며, 가스개질기능을 연료전지 자체가 갖는 등 잇점도 있다. 그러나, SOFC는 작동온도가 높고 전해질이 고체이므로, 각 구성재료의 내열성, 고체전해질과 전극사이의 접합등 다른 형태의 연료전지에 없는 기술적인 면에서의 과제와 있다.³⁾

SOFC의 공기극재료로서는 작동온도인 1000℃에서 산소의 높은 부식영향 때문에 Pt, Au, Ag, Pd 등의 귀금속과 전자전도성이 좋은 금속산화물이 이용될 가능성이 있다고 알려지었다.^{4,5)} 이들 금속중 Ag(Tm=960℃), Au (Tm=1063℃)는 작동온도와 비슷한 녹는 점을 갖고있어 사용이 불가능하고, Pt (Tm=1769℃), Pd (Tm=1552℃)의 경우는 높은 녹는 점을 가지고는 있지만, 가격이 엄청난 고가이기 때문에 전극물질로 사용하기에는 부적합하다.⁶⁾

이러한 단점을 극복하고, SOFC의 공기극으로서의 조건, 즉, 높은 전자전도성, 전해질과의 접착성, 높은 전극표면적, 열화학적 안정성, 낮은 분극차등을 만족시켜줄 수 있는 물질로서 최근에는 La_{1-x}Sr_xMO₃ (M=Mn, Co) 등의 perovskite type의 물질이 주목 받고 있다.⁶⁾

고체전해질형 연료전지의 공기극으로서의 일찌기 La_{1-x}Sr_xMnO₃가 주목되어 왔다. 이들 물질들은 앞서 언급했듯이 고온의 작동 조건에서 공기극 물질로서 요구를 상당한 부분 충족시켜줄 수 있는 성질을 갖고 있기 때문이다. 그러나, 이들 물질에 대한 연구가 진행되고는 있으나, 전극반응상에서의

* : 한국전기연구원 전기기술연구팀

접수일자 : 1996년 7월 15일

심사완료 : 1996년 8월 29일

정확한 전자전달, 산소이온의 전달등 기구를 밝혀 내지는 못한 상황이다. 또한, $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ 물질은 전기전도도가 우수한 물질로 알려져 있으나, 열팽창율이 전해질과 많은 차이를 보이는등 특성이 있다.⁷⁾

따라서, 본 연구에서는 생성물의 비표면적이 크며, 우수한 균질성과 낮은 하소 온도를 추구할수 있는 구연산법을 이용하여 고체전해질형 연료전지의 공기극을 제조함과 더불어 그 특성을 분석하고자 한다.⁸⁾

2. 실험

출발물질로 사용한 시약은 표1과 같으며, 제조공정을 그림1에 나타내었다.

그림1에서처럼 각 출발물질인 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Sr(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ ($n=4\sim6$) 등을 증류수에 혼합 시키고, 구연산을 첨가하였다. 이때 사용된 출발물질(Table 1)의 몰비는 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O : Sr(NO_3)_2 : Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O : citric\ acid = 1-x : x : 1 : 1$ 이었다. 이렇게 혼합된 용액의 온도를 70℃로 유지하며 반응을 시킨 후 수분의 완전 증발을 위하여 oven에 넣고 100℃, 14~17 시간 동안 건조과정을 거쳐 공기극 분말의 전구체를 제조하였다.

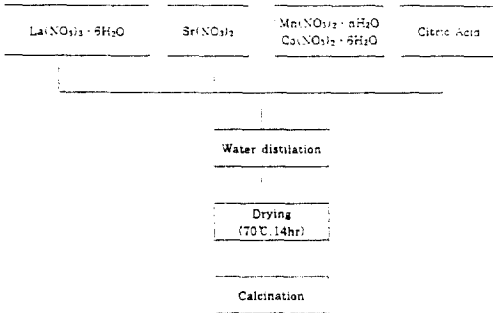


그림 1. 구연산법에 의한 공기극 분말의 제조공정
Fig. 1. Manufacturing process of cathode powder by citrate method

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 전구체의 열분석 및 하소

제조된 perovskite 전구체의 적당한 하소온도를 알아보기 위하여 하소전 분말의 TG/DTA (Rigaku 사) 분석을 하였다. 실험은 0~1000℃ 사이에서 5℃/min로 승온하며 공기중에서 실시하였다. 그림 2에 나타난 열분석 결과에서 82℃의 흡열 피크는

표 1. 공기극의 출발원료

Table 1. Materials for cathode sample

시약	구조식	분자량	제조회사
Lanthanum Nitrate	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	433.03	GFS Chemicals
Strontium Nitrate, Anhydrous	$Sr(NO_3)_2$	211.63	Junsei Chemical Co.
Manganese Nitrate	$Mn(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ ($n=4\sim6$)	$Mn(NO_3)_2 = 178.95$	
Citric Acid	$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$	210.14	Oriental Chemical Ind.

dehydration 을 보여주고 있고, 200~312℃의 발열 피크는 제 요소들이 연소하는 구간으로서 대부분의 무게감량이 이때 일어난다. 560℃에서의 미세 피크는 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 분말의 결정화가 이루어지는 구간이라고 생각한다. 이때 이 구간 사이에서 기체가 빠져나갈 충분한 시간적 여유를 두지않고 빠르게 승온한다면 perovskite 단일상 이외에 다른 물질이 생길수 있다.

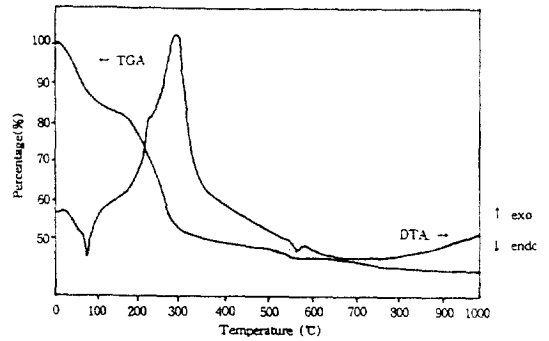


그림 2. 전구체의 TG/DTA 곡선
Fig. 2. TG/DTA curves of the perovskite precursor

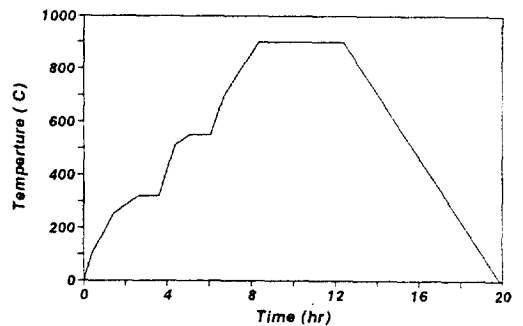


그림 3. 공기극 분말의 하소 패턴
Fig. 3. Calcination pattern of cathode powder

이렇게 얻어진 열분석자료를 기초로하여 전구체의 질량감소가 일어나는 온도구간에서는 승온 속도를 더욱 천천히 하거나, 유지 시간을 두어 연소물질이 빠르게 빠져나갈 수 있도록 하는 패턴으로 900℃에서 4시간동안 하소하였는데, 온도패턴은 그림3에 나타낸 바와 같다.

3.2 하소분말의 XRD 분석

하소후 얻어진 분말에 대해서 perovskite 단일상의 형성 여부를 확인하기 위해서 XRD 분석을 하였다. 그림4은 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSM) 에 대한 분석 결과를 나타낸 peak이다. 그림4에는 대표적으로 $x=0.4$ 와 0.5 만을 나타내었는데, Sr 치환량 x 값이 0.5 이상부터는 perovskite peak외에 다른 peak가 발생되었다.

본 연구에서 제조된 공기극 분말인 LSM powder의 열팽창율을 비교해보았다. 비교된 조성은 $La_{0.5}Sr_{0.5}MnO_3$ 이상으로 Sr이 치환된 조성에서는 perovskite 외의 상이 확인되었기 때문에 Sr 치환량 x 의 값이 0.1 ~ 0.4 까지의 범위만을 취하여 검토하였다.

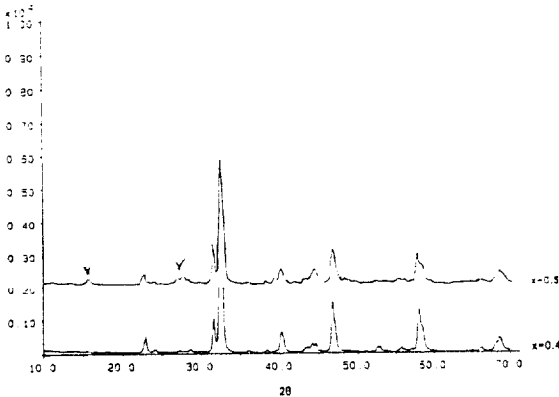


그림 4. 하소후 LSM 의 XRD 피크
Fig. 4. XRD peak of $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ after calcination

3.3 열팽창 특성

하소를 끝낸 LSM ($x=0.1\sim0.4$) 분말을 압력 $3185kg/cm^2$ 으로 cold pressing 하여 지름 1cm, 두께 2.5mm의 pellet을 만들었다. 소결조건은 1200℃, 5hr이었으며, TMA (Dupont 사)를 이용하여 실온 ~1000 C 구간에서 승온 속도 10℃/min으로 열팽창율을 측정하였다. 그 결과를 그림 5에 나타내었다.

Sr 치환량에 따른 열팽창 특성은 LSM 의 Sr

치환량이 증가할수록 열팽창율도 같이 증가하는 경향을 보였으며, LSM의 경우는 열팽창 계수가 11 ~ 13 ($\mu m/m/K$)로서 전해질의 11($\mu m/m/K$)와 비슷한 값을 보였다.

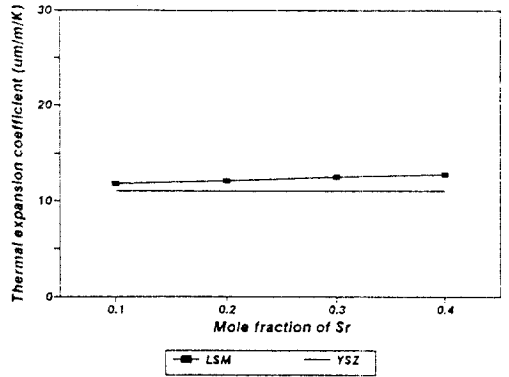


그림 5. LSM 의 열팽창 특성
Fig. 5. Thermal expansion characteristics of LSM

3.4 전해질과의 부반응성

공기극의 경우 오랜시간동안 운전을 하게되면 LSM은 전해질인 YSZ(Yttria Stabilized Zirconia)와의 계면에서 $La_2Zr_2O_7$, $SrZrO_3$ 등의 부생성물이 생기게 된다. 이는 절연물질로서 전극의 전도도는 물론이고, 전지의 성능을 악화시키는 물질로서 이의 생성을 억제해야할 필요가 있다.

본 실험에서는 공기극/전해질 계면에서 일어나는 부생성물의 생성 유무를 확인하기 위하여 YSZ 전해질위에 하소된 LSM 전극 물질을 coating 하고 1200℃, 5hr 동안 소결하여 반응을 시킨 후 XRD를 이용, 상분석을 하였다.

그림 6은 LSM/전해질 계면에서의 peak를 나타내었다. 그러나, 결과에서 보듯이 $La_2Zr_2O_7$ 나 $SrZrO_3$ 등의 부산물의 형성은 이루어 지지 않았음이 확인되었다.

그러나, 전극과 전해질이 반응할 시간이 5시간 정도로 매우 짧았기 때문에 추후에 좀더 긴 시간을 두고 실험을 해야 할 것으로 생각된다.

이상 LSM 대하여 열팽창율과 전해질과의 부반응성을 살펴본 결과 부반응성은 안정한 것으로 여겨진다.

LSM 물질중에서 Sr이 치환된 양에 따라 그 성능의 변화를 알아보기위해 다음과 같은 실험을 하였다. 그러나, 이미 Sr의 치환량 $x=0.5$ 이상의 조성부터는 perovskite만의 단일상을 얻을 수 없었기 때문에 논외로 하고 $x=0.1\sim0.4$ 범위의 조성중에서만 실험을 하였다.

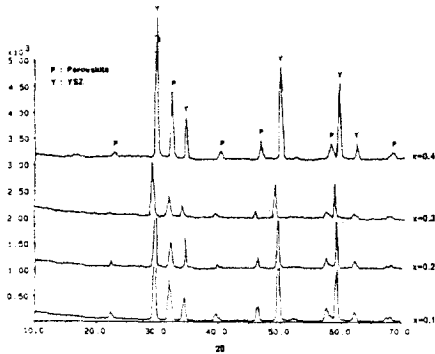


그림 6. YSZ 와 LSM 의 반응성

Fig. 6. Reactivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ with YSZ

3.5 전기전도도

공기극의 전기전도도를 파악하기 위해서 직류 4단자법 (4-probe method)을 이용하여 측정하였으며, 시편은 직육면체 모양으로 pressing된 시편을 소결한 후 일정간격으로 홈을 파서 그 위에 백금선을 감아 전류를 흐르게 하였고, 백금선과 시편의 전기적 접촉을 좋게 하기 위해서 백금 paste를 발라 주었다.

직류 4단자법으로 전기전도도를 측정한 결과 온도가 증가함에 따라 전기전도도는 증가하는 경향을 보였다. 그러나, Sr의 함량이 증가함에 따라 전도도가 증가하는 경향은 확연히 나타나지 않는다는 시편의 소결성에 기인하는 것으로 사료된다.

시편 제조시 Sr의 조성이 커질수록 소결성이 좋지 못하며 Sr의 함량이 $x=0.3$ 을 기준으로 소결상태에 큰 차이가 있음을 알 수 있었다. 승온속도를 $2^\circ\text{C}/\text{min}$, 유지시간 $1400^\circ\text{C}/4\text{hr}$, 하강속도 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 소결했을 때 측정된 전기전도도는 그림 7 과 같다. 이 그림에서도 알 수 있듯이 Sr 함량이 $x=0.4$ 일 때 전기전도도가 가장 우수함을 알 수 있다. 전기전도도 측정 후 우려되는 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 상 이외의 부생성물의 존재 여부를 파악하고자 XRD로 시편의 결정상을 분석하였으나, 이에 전기전도도의 감소를 가져오는 부생성물은 형성되지 않았음을 알 수 있었다.

4. 결 론

고체 전해질형 연료전지의 공기극 재료로서 LSM을 구연산법으로 제조하였으며, XRD 분석을 통해 perovskite 단일상을 확인하였다. 또한 하소환 분말을 이용하여 전해질과의 반응성 및 열팽창율을 검토한 바, 그 결과는 다음과 같다.

1) Sr 치환량이 $x=0.4$ 일 때 공기극 재료로서 가장

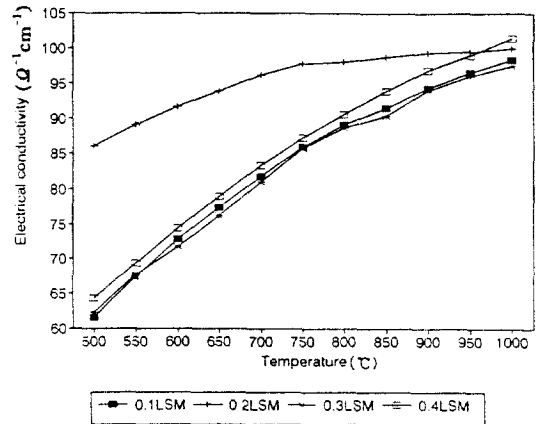


그림 7. LSM 의 전기전도도

Fig. 7. Electrical conductivity of the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ specimen

적합한 특성을 나타내었다.

2) 전해질과의 반응성을 검토한 결과, 부반응성 생성물은 나타나지 않았다.

참 고 문 헌

1. 김귀열, "고체 전해질형 연료전지의 기술현황 및 전망", 대한전기학회지, Vol.42, No.11, pp. 104-110 (1993)
2. Leo J.M, J.Blomen and Michael N.Mugerwa, "Fuel Cell Systems", Plenum, pp.465-489(1993)
3. S.C.Singhal and H.Iwahara, "Solid Oxide Fuel Cells", The Electrochemical Society, pp.171-300 (1993)
4. M.Warshay, "Fuel Cell Program and Abstracts", Courtesy Associates, 11, pp.33-60(1994)
5. N.Q.Minh and T.Takahashi, "Science and Technology of Ceramic Fuel Cell", Elsevier, pp.147-161(1995)
6. 김귀열외, "고체 전해질형 연료전지의 단위전지 제조와 성능평가", 한국전기전자재료학회 춘계 학술대회는문집, pp.160-162(1995)
7. 전력연구원, "고체 전해질형 연료전지 단위전지 기본기술 개발", 전력연구원보고서, 11(1995)
8. Dokiya et al, "Solid Oxide Fuel Cells", The Electrochemical Society, pp.639-778(1995)