

GNP법을 이용한 고체산화물 연료전지의 공기극용 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_3$ 의 제조 및 특성

박주현^{†,††} · 손희정[†] · 임탁형[†] · 이승복[†] · 윤기석[†] · 윤순길^{††} · 신동열^{†*} · 송락현[†]

[†]한국에너지기술연구원 신연료전지연구센터

^{††}충남대학교 재료공학과

(2006년 11월 3일 접수 : 2006년 12월 26일 채택)

Synthesis and Characterization of $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_3$ Used as Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cell by GNP Method

Ju-Hyun Park^{†,††}, Hui-Jeong Son[†], Tak-Hyoung Lim[†], Seung-Bok Lee[†], Ki-Seok Yun[†],
Soon-Gil Yoon^{††}, Dong-Ryul Shin^{†*}, and Rak-Hyun Song[†]

[†]Advanced Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Energy Research, Yuseong, Daejeon, 305-343, Korea

^{††}Department of Material Engineering, Chungnam National Univ., Yuseong, Daejeon, 305-764, Korea

(Received November 3, 2006 : Accepted December 26, 2006)

초 록

Glycine Nitrate Process (GNP)를 이용하여 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_3$ 를 합성하였다. 이때, GNP의 글리신의 함량은 화학양론식으로 계산하여 3.17 mol을 첨가하였다. ICP-AES분석으로 각각의 조성 함량을 조사하고, XRD, SEM 분석으로 합성된 분말의 결정성과 입자크기를 분석하였다. 이렇게 분석한 분말은 일축가압 성형으로 펠렛을 제조하였으며, 이 시편은 1200°C에서 소결하였다. 소결된 시편은 아르키메데스 법을 이용하여 소결밀도를 측정하였다. 전기화학적 성능을 평가하기 위해 AC impedance spectroscopy로 측정하였으며, GNP 법으로 합성된 LSF가 기존의 LSM 보다 낮은 Ohmic resistance 및 Polarization resistance를 보임을 확인하였다. 또한 합성된 LSF를 양극으로 사용하여 연료극 지지체식 고체산화물 연료전지의 단위전지를 제작하였으며, 그 성능은 750°C에서 342 mW/cm² (0.7 V, 488 mA/cm²)을 나타내었다. 마지막으로 임피던스 분석에 의하여 단위전지의 전기화학적 분극저항을 평가하였다.

Abstract : We synthesized and investigated $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_3$ by Glycine Nitrate Process (GNP) method used as cathode materials for SOFC(solid oxide fuel cell). Optimized amount of glycine is 3.17 mol. ICP elemental composition analysis indicated that the stoichiometry of the synthesized powders have nearly nominal values. SEM images and XRD patterns reveal that the synthesized powder has uniform size distribution and high degree of crystallinity. The sample powders were isostatically pressed to form a pellet. The green body was sintered at 1200°C and the relative density of the sintered specimens were measured by Archimedes method. We measured electrochemical performance of LSF by AC impedance spectroscopy. Resistance of LSF shows lower value than that of LSM throughout all temperature region. The anode-supported solid oxide fuel cell showed a performance of 342 mW/cm² (0.7 V, 488 mA/cm²) at 750°C. The electrochemical characteristics of the single cell were examined by ac impedance method.

Keywords : Glycine Nitrate Process, $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_3$, Cathode, AC impedance spectroscopy.

1. 서 론

고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell)는 수소와 산소의 화학적 반응을 이용하여 화학에너지를 전기에너지로 변환시키는 장치로, 열효율이 높고 오염물질 배출이 거의 없는 장점으로 미래 에너지로 각광받고 있다. SOFC는 다른 연료전지에 비

해 효율이 높고 공해가 적으며, 연료개질기가 필요 없는 장점이 있지만 높은 작동온도로 인해 실용화의 어려움이 있다. 최근에는 이러한 문제를 극복하기 위하여 SOFC의 작동 온도를 800-600°C로 낮추려는 노력이 계속되고 있다. 그러나 이러한 노력은 기술적인 문제나 재료 선택의 문제로 제약을 받게 되는데 본 연구는 중, 저온용 고체산화물 연료전지의 공기극 제조와 그 특성에 관해 논하고자 한다.

고체 산화물 연료전지의 공기극 재료는 연료전지 가동 시 산

*E-mail: drshin@kier.re.kr

소의 흡착이 쉽고 산소 이온의 이동도 높아야 하며, 전자 전도성이 클수록 좋다. 또한 산화 분위기 중에서 열역학적으로 안정하여야 하며, 기상의 산소가 전해질계면에 반응이 용이하도록 충분한 다공성을 가지고 있어야 한다. 특히 고체산화물 연료전지가 중, 저온에서도 안정한 성능을 보이기 위해서는 전극 재료가 저온에서도 높은 전자 전도도를 보이고 더 나아가 전해질과의 반응성이 없고, 다른 연료전지의 부품들과 열팽창계수가 일치해야 한다. Perovskite구조의 화합물은 SOFC 공기극 재료로서 가장 보편적으로 사용되어 오고 있다. 그 종류로는 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, Lanthanum ferrite계, Lanthanum cobalt계 등이 있다. 이중 LSM의 경우 작동온도가 1000°C 에서 높은 전기 전도도 값을 갖는 것으로 알려져 있다. 특히 Sr의 치환량이 증가 할수록 전기전도도가 증가하지만 이온전도도는 발현되지 않기 때문에 저온형 SOFC의 공기극의 재료로는 적당하지 못하다는 단점이 있다. 또한 전해질인 YSZ와의 상호반응이 일어나기 때문에 전지의 성능이 저하되는 문제점을 가지고 있다. 따라서 이온전도체인 YSZ와 함께 사용하여 복합 공기극으로서 삼상계면을 전극 내부에 까지 확장하는 연구가 많이 이루어 졌으나 이러한 복합 양극체 역시 700°C 이하 저온으로 온도가 내려감에 따라 분극 저항이 커져 이를 해결하기 위해 혼합전도체물질에 대한 관심이 증가하였다. 반면, ferrite-based의 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_3$ 는 Yttria-Stabilized Zirconia와의 열팽창 계수가 유사하고, Yttria-Stabilized Zirconia와의 반응성이 낮은 것으로 보고되고 있으며,¹⁾ 전자 전도성과 이온전도성을 모두 갖추고 있는 혼합전도체로서 전극 반응이 양극표면 전체에서 이루어질 것으로 예상된다.

공기극 재료를 합성하기 위한 많은 방법이 소개 되어 왔다. 그 종류로는 sol-gel법,²⁾ combustion법,³⁾ hydrothermal법,⁴⁾ 그리고 spray-pyrolysis⁵⁾ 등이 있는데, 그 중에서 GNP(Glycine Nitrate Process)공정은 질산화합물에 glycine을 첨가하여 자화발화반응을 이용하는 합성법으로 매우 빠르고 쉬운 반응공정과 균일하고 높은 순도의 결정구조를 얻을 수 있는 장점이 있다. 또한 GNP 공정은 분말 합성 후에도 분말 조성의 변화가 거의 없으므로 단일 상의 분말을 쉽게 얻을 수 있다. 따라서 phase를 형성하기 위해 고온이 필요한 기존의 분말 합성 방법에 비해 보다 미세한 분말의 합성이 가능하다. 이때의 glycine은 자연발화의 연료로 사용되어 그 양에 따라 반응물 생성 및 부반응물 생성에 영향을 주는 것으로 알려져 있다.⁶⁾

GNP공정에 의한 분말 제조 시 다공성을 가지는 LSF분말을 제조하기 위해 glycine 과 금속질산염의 부피 분율을 변화시켜 적당한 glycine의 양을 정하였다.⁷⁾ 그리고 제조된 분말의 구조 및 특성을 조사하였으며, YSZ와의 반응성을 알아보았다. 전기 화학적 특성을 평가하기 위해 Impedance spectroscopy를 수행하여 LSM과 비교하였다. 이로써 GNP를 이용한 LSF의 분말 합성과 SOFC 공기극 재료로서의 적합성을 알아보았다.

2. 실험 방법

2.1 분말제조

$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_3$ 를 GNP반응으로 합성하기 위한 출발물질로는 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich Chemical Co.), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich Chemical Co.), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Junsei Co.)를 사용하였고, 이 반응의 연료로 사용되는 glycine은 $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ (Aldrich Chemical Co.)를 사용하였다. 각각을 조성에 맞게 칭량 한 후, 각각의 조성에 대하여 화학반응양론으로 계산한 glycine을 증류

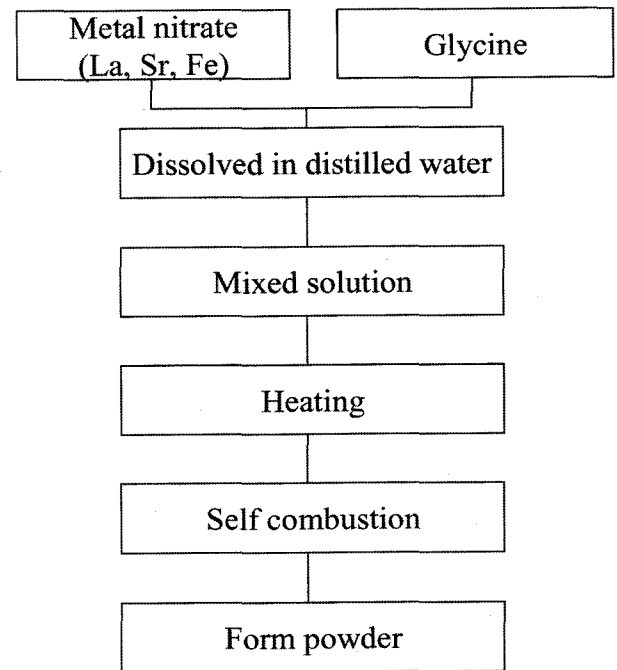


Fig. 1. Flow chart for the glycine nitrate process.

수에 질산염을 차례로 녹인 후 첨가 하여 교반 하였다. 이를 계속 교반하면서 증류수가 완전히 증발 할 때까지 가열하여 자연 발화하도록 하였다. 증류수가 완전히 증발하면, 금속질산염과 결합한 glycine이 자연 발화하여 H_2O , N_2 , CO_2 등 연소 반응물을 방출한다.³⁾ 이때 매우 높은 열을 내며 금속화합물을 형성시킨다. 이때의 반응물의 양과 glycine의 양은 이론적인 반응식에 의해 결정하였고, 연료로 사용되는 glycine의 양을 변화시켜 반응 정도에 따른 화합물의 순도 및 결정상을 고려하여 적정량의 glycine의 양을 정하였다. Fig. 1은 GNP공정을 도식화한 것이다.

LSF와 전기적 특성을 비교하기 위해 $\text{LSM}((\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})_{0.9}\text{MnO}_3)$ 을 사용하였다. LSM은 전통적인 고상반응에 의해 제조되었다.⁸⁾

GNP공정을 통해 합성한 LSF분말의 특성은 XRD(X-ray diffraction (Rigaku D/MAX))으로 Perovskite구조의 단일결정상 형성을 확인하였으며, SEM(Scanning electron microscopy(Hitachi. Co))을 이용하여 합성된 분말의 미세구조, 입자 크기 등을 관찰하였다. ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrophotometer(Optima 4300DU, Perkin Elmer))분석으로 제조된 분말의 화학적 조성을 확인하였다.

이 분말은 Yttria-Stabilized Zirconia(8-YSZ)와 50/50wt%로 불밀하여 섞어서 일축가압 성형하였다. 이 펠렛은 1100°C 와 1200°C 에서 5시간동안 소결하였으며, 이 시편은 XRD 분석으로 반응성을 평가하였다.

2.2 분말의 소결특성 평가

전기 화학적 특성을 평가하기 위하여 제조된 분말을 1200°C 에서 하소한 후 48시간동안 불밀하여 시료를 제조하였다. 이 분말은 polyvinylacetate 5%수용액을 바인더를 이용하여 정량하여 첨가한 후, 일축가압 성형으로 펠렛을 제조하였다. 시편은 1200°C 에서 소결하였다. 소결시편은 아르키메데스 법으로 비중을 측정하였다.

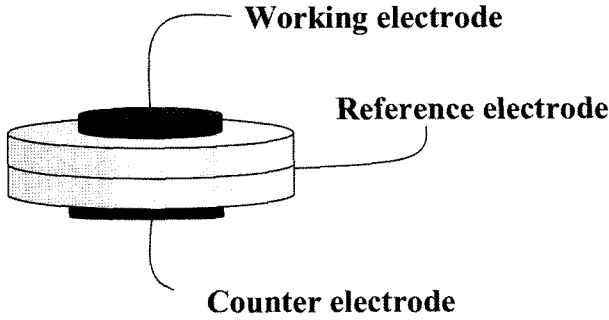


Fig. 2. Schematic diagram for half cell configuration.

2.3 공기극의 전기화학적 특성평가

합성하여 만들어진 공기극의 미세구조가 시편의 전기화학적 특성에 미치는 영향을 분석하기 위하여 임피던스 분석기 (Solatron 1260 frequency response analyzer, 1287 Electrochemical Interface, UK)로 AC 임피던스 법을 이용하였다. 각각의 온도별 저항값을 측정하였으며, 각 저항성분을 분석하여 전극반응에 미치는 영향을 확인하였다. 본 연구에는 전해질 펠렛 위에 공기극을 스크린 프린트하여 half cell을 만들어 측정하였다. Fig. 2는 측정된 half cell의 모식도이다. Working electrode는 YSZ 펠렛의 한 면에 LSF를 스크린 프린트하였고, 다른 한 면에는 counter electrode로 Pt mesh를 Pt paste를 이용하여 접촉시켰다. Pt reference electrode는 YSZ펠렛의 측면에 붙였다.

연료극 지지체식 고체산화물 연료전지의 단위전지의 성능을 평가하기 위하여 원통형 연료극 지지체는 NiO-YSZ를 압출하여 제조하였다. 본 연구에 사용된 원통형 연료극 지지체는 현재 KIER에서 제조되어 사용 중이다.⁹⁾ 이 지지체위에 YSZ 전해질을 슬러리 진공 코팅하여 1400°C 전해질 소결을 하였으며, 이 위에 공기극을 슬러리 코팅하였다. 전해질 및 공기극 슬러리는 유기물 첨가제와 유기용매를 혼합하여 제조하였다. GNP법으로 제조한 LSF와 고상반응법에 의해 제조한 LSM을 각각 슬러리를 제조하여 dip-coating하였으며 이렇게 만들어진 단전지는 1200°C에서 소결하였다. 단전지의 성능은 Ag선을 이용하여 단전지에 흐르는 전류를 변화시키면서 전압을 측정하여 평가하였다. 연료극측의 접촉은 Ni-felt를 공기극측의 접촉은 Pt mesh를 이용하여 전류접전을 하였다. 이때 각 전극의 접촉을 개선하기 위해 연료극측은 Ni paste를 사용하였으며, 공기극측은 LSCo paste를 사용하여 접촉상태를 좋게 하였다.

단위전지의 전기화학적 분극저항을 측정하기 위하여 half cell과 마찬가지로 임피던스 분석기로 개회로 전압 상태에서 AC 임피던스를 측정하였다.

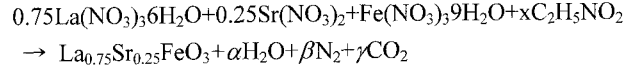
3. 결과 및 고찰

3.1 제조된 분말의 특성평가

GNP공정으로 LSF(La_{0.75}Sr_{0.25}FeO₃)분말을 제조하였다. GNP공정에서 glycine은 발열반응의 연료로서 상을 만드는데 열을 가하여 주어진 glycine의 함량에 따라 반응정도가 달라진다. 따라서 적정량의 glycine을 찾기 위해 먼저 아래 식의 이론적 화학량론식을 이용하여 계산하였다.

Table 1. The amount of glycine used for GNP process.

Label	Nominal composition	Glycine amount
A	La _{0.75} Sr _{0.25} FeO ₃	1.00 mol
B		1.58 mol
C		3.17 mol



위 식을 연립방정식으로 풀면, x=3.17몰의 glycine함량을 얻었다. 이에 아래 Table 1에 나타난 것처럼 glycine의 양에 대하여 기준 1 mol, 0.5배, 1배, 1.5배로 함량을 다르게 합성하였다.

합성된 분말의 XRD분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 첨가한 glycine의 양을 화학량론적으로 계산한 수치보다 적게 첨가한 sample A와 B의 경우에는 SrLaFeO₄와 같은 미반응상을 확인할 수 있었다. 이는 연료로 작용하는 glycine의 양이 적어 LSF의 단일결정상을 만들 수 있는 충분한 반응이 일어나지 못했음을 의미한다.

Fig. 4은 분말의 SEM사진으로 glycine에 의한 격렬한 자연발화 반응 후 매우 가볍고 부풀어 오른 분말이 얻어진다. 합성할 때 생성되는 H₂O, N₂, CO₂ 기체의 발생으로 합성된 분말은 다공성을 지닌다. 또한 격렬한 반응과정에서 생긴 높은 온도로 인해 입 성장과 입자들의 응집현상이 관찰되었다. Glycine의 양에 따라 반응 정도가 달라지는 것은 SEM사진의 입자크기로 확인할 수 있었는데 glycine의 양이 많아짐에 따라 입자 성장이 일어남을 확인하였다.

Table 2은 3.17 mol의 glycine을 첨가 하여 합성한 sample C와 4.74 mol의 glycine을 첨가 하여 합성한 sample D의 ICP 분석한 결과를 비교한 것으로 당량비로 제조한 sample C가 의도된 조성과 근접한 조성을 얻을 수 있었다. 이는 위의 XRD 분석과 상응하는 결과로 우리가 얻고자 하는 LSF를 합성하기 위해서는 화학량론으로 계산하여 얻은 glycine의 몰수인 3.17 mol이 적당하며 이를 근거로 3.17 mol의 글리신을 사용하여 LSF를 합성하였다.

합성된 분말을 하소 온도를 다르게 하여 실험하였다. 이를

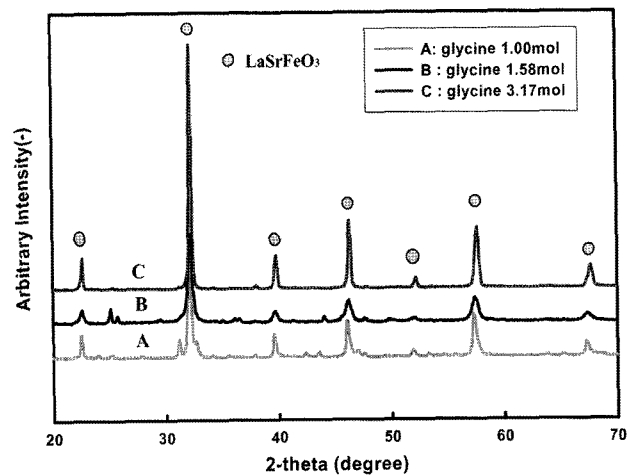
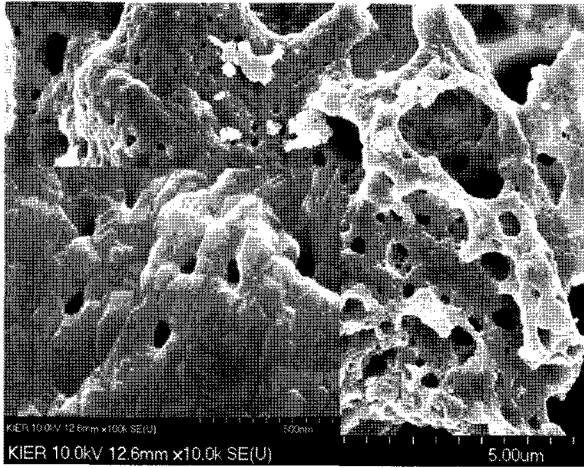
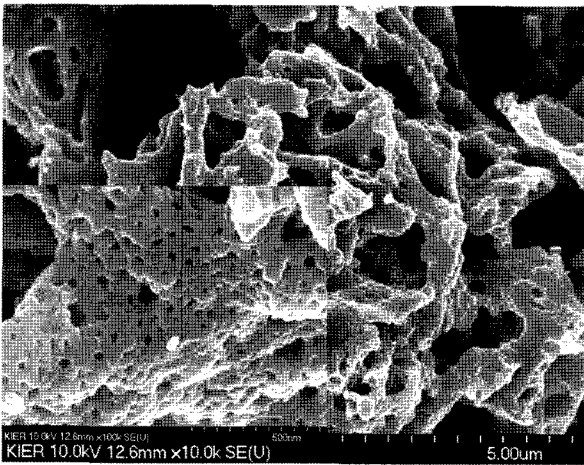


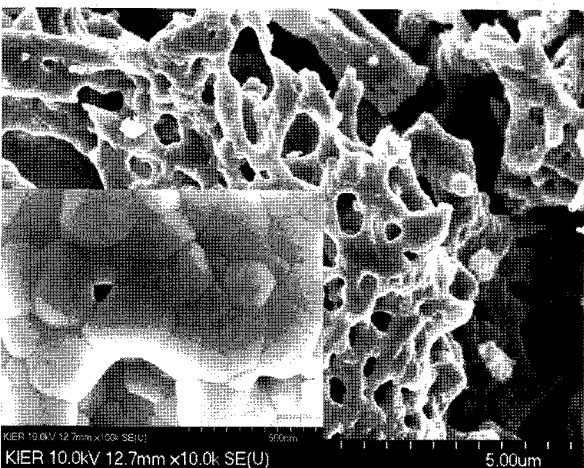
Fig. 3. XRD patterns for LSF synthesized with different glycine amount. A: 1.00 mol, B: 1.58 mol and C: 3.17 mol.



A : 1.00 mol



B : 1.58 mol



C : 3.17 mol

Fig. 4. SEM images for LSF synthesized with different glycine amount. A: 1.00 mol, B: 1.58 mol, and C: 3.17 mol.

XRD 분석한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. XRD data를 보면 반응 직후 이미 perovskite의 화합물이 형성되었음을 알 수 있다. 이는 GNP 공정이 중간상의 형성 없이 직접 최종상으로 빠

Table 2. ICP elemental composition analysis of LSF.

Label	Nominal composition	Experimental composition		
C	La _{0.75} Sr _{0.25} FeO ₃	0.7614	0.2466	1.0080
(wt%)		46.0	9.4	24.5
D	La _{0.75} Sr _{0.25} FeO ₃	0.7415	0.2414	0.9716
(wt%)		44.8	9.2	23.6

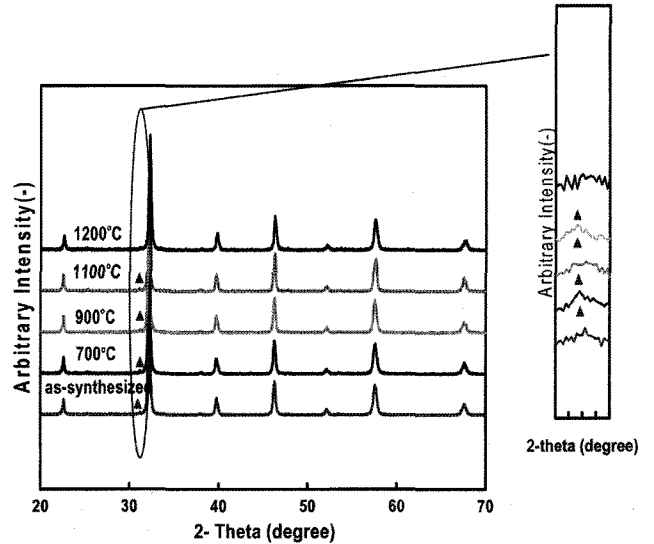


Fig. 5. XRD patterns for LSF as-synthesized and calcined from 700°C to 1200°C.

르게 변환시키며 반응이 이뤄지기 때문으로 생각된다. 더욱이 glycine과 질산염의 격렬한 반응으로 생기는 높은 온도가 높은 결정성에 영향을 주었을 것으로 보인다. 하소온도의 변화에 따라 눈에 띄는 peak의 변화는 관찰되지 않았으나, 1100°C까지의 하소 온도에서는 La₂O₃구조의 산화물이 관찰되었다. 이에 따라 합성되는 분말의 열처리 온도를 1200°C로 하였다.

LSF와 YSZ의 고온에서의 반응성을 알아보기 위해 LSF와 YSZ를 각각 50/50 wt% 씩 섞어 펠렛을 제조하여 1200°C에서 소결하였다. Fig. 6은 이 시편의 XRD data로 1200°C에서 소결된 시편은 반응하지 않은 LSF의 XRD data에 비하여 왼쪽으로 shift된 것을 확인 할 수 있다. S.P. Simner *et al* 등에 의하면 이러한 현상은 Zr-cation이 perovskite의 B-site에 용해되어 들어가 volume expansion이 발생하기 때문이라고 했다.¹⁰⁾ 여기서 주목할 점은 YSZ와 LSF에 해당하는 peak 외에 새로운 peak이 생겨나지 않는다는 것이다. 이러한 현상은 perovskite구조 자체의 변화를 가져오지는 않으며, 공기극이 전해질인 YSZ와 반응하여 생기는 La-zirconate, Sr-zirconate와 같은 반응 이차상을 형성하지 않는다는 것을 의미한다.

3.2 분말의 소결특성 평가

GNP법으로 합성한 분말로 제조한 시편은 1200°C에서 소결하여 94% 이상의 소결밀도를 얻을 수 있었다. GNP로 합성된 분말의 경우 다른 combustion 합성법에 비해 다소 낮은 소결밀도를 나타내며 소결시편의 수축률이 다소 큰 편이다. 그래서 소결밀도를 증진시키기 위해 시편을 제조하기 전 에탄올에 48시

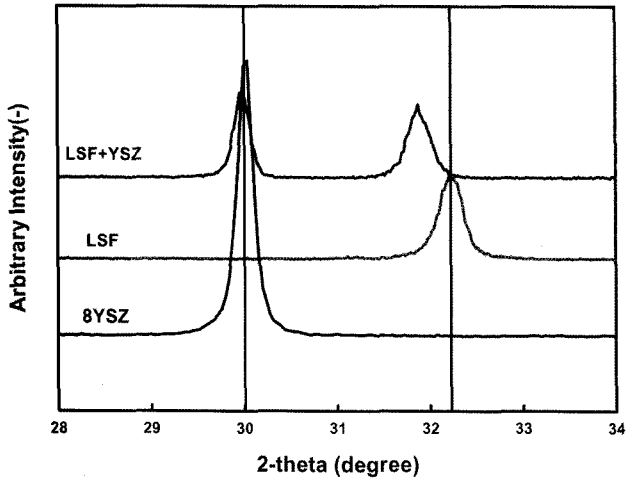


Fig. 6. XRD patterns for pure LSF, pure YSZ and LSF+YSZ mixture sintered at 1200°C.

간 이상 불밀 하였으며, 열처리 과정을 거쳤다. 그러나 여전히 문제점을 가지고 있었는데 소결성에 관한 문제는 Cu와 같은 물질을 치환함으로 개선 할 수 있을 것으로 보인다.¹¹⁾

3.3 전기화학적 특성 평가

LSF와 LSM의 전기화학적 성능을 비교하기 위해 먼저 half cell을 이용하여 대기분위기에서 AC 임피던스 분석을 실시하였다. YSZ펠렛 위에 스크린 프린트하기 위해 분말에 ethyl-cellulose 바인더와 α -terpineol 솔벤트를 혼합하였다. 준비된 시편은 1200°C에서 소결하였다. 소결 후 샘플을 650°C, 700°C, 750°C, 800°C에서 임피던스를 측정하였다. Fig. 7은 LSF와 LSM의 임피던스 곡선이다. 여기서 우리는 ohmic 저항 성분과 분극저항 성분을 분석하였다. 이때 임피던스 스펙트럼 상의 원점에서 실수축 시작점까지의 저항성분이 ohmic 저항성분에 해당하며 나머지 실수축 끝점까지의 저항성분이 분극저항성분을 나타낸다. 임피던스는 모든 온도에서 LSF가 LSM보다 더 낮은 Ohmic resistance와 Polarization resistance를 보였다. 그러나 LSM, LSF 둘 다 온도에 강한 영향을 받으며, 낮은 온도에서는 반원의 크기가 커지고 분극저항이 증가한다. LSF의 경우 mixed conductor로써 온도가 낮아짐에 따라 ionic conductivity가 급격히 감소하기 때문인 것으로 추측한다. 분극저항 R_p 로부터 전도도(σ)를 계산할 수 있으며 Fig. 8에서는 온도에 대한 분극저항을 보여준다. Arrhenius 방정식에 의해 상응하는 활성화 에너지 (E_a)를 구할 수 있으며, 이 역시 Fig. 8에 표시하였다. LSF가 1.4891 eV로 LSM의 1.5219 eV보다 더 낮은 E_a 값을 가진다.

Fig. 9은 전극 유효면적 8.8 cm²을 갖는 연료극 지지체식 원통형 고체산화물 연료전지를 온도에 따라 H₂와 공기조건에서 측정된 성능곡선을 나타낸 것이다. 각 온도별 개회로 전압은 1.10 V-1.12 V이었다. 작동온도가 증가 할수록 전지 내부저항의 감소로 전지 성능은 향상되었다. 800°C에서 517 mW/cm² (0.7 V, 739 mA/cm²)의 높은 전지성능을 나타내었다. 더욱 안정한 단위전지 성능을 확보하기 위하여 복합전극을 제조하여 삼상 계면의 반응면적을 넓히거나 공기극의 perovskite구조의 A-site deficiency를 조절하여 이온전도도를 높임으로써 더 높은 전류밀도를 얻을 수 있으리라 예상된다.

Fig. 10은 750°C에서의 LSF와 LSM의 단위전지 성능평가를

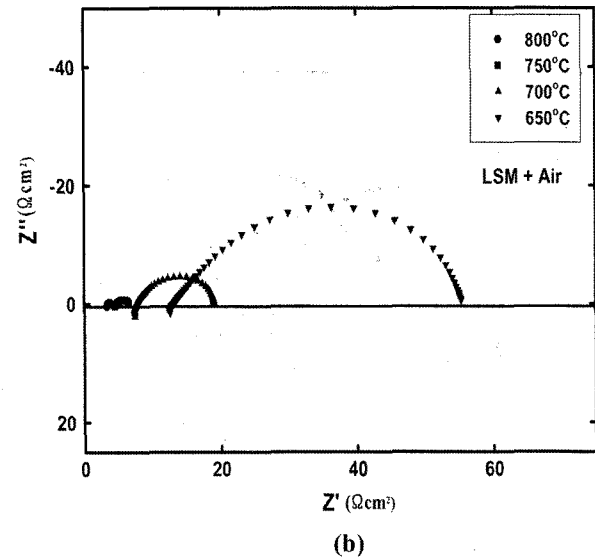
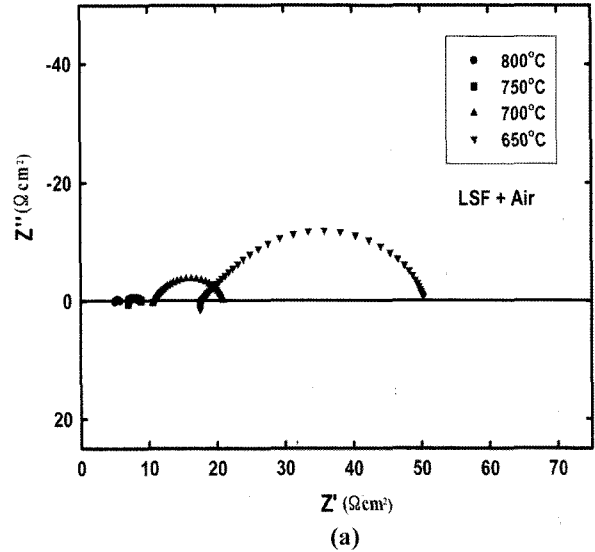


Fig. 7. Impedance spectra measured with LSF cathode and LSM cathode in half cell configuration.

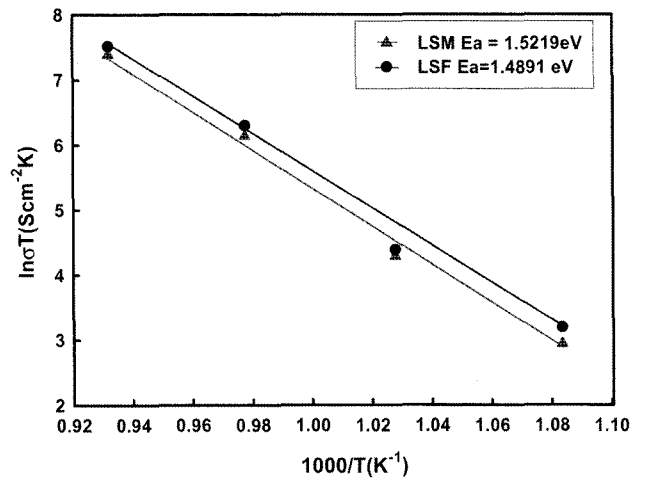


Fig. 8. Arrhenius plots for polarization resistance of LSM and LSF.

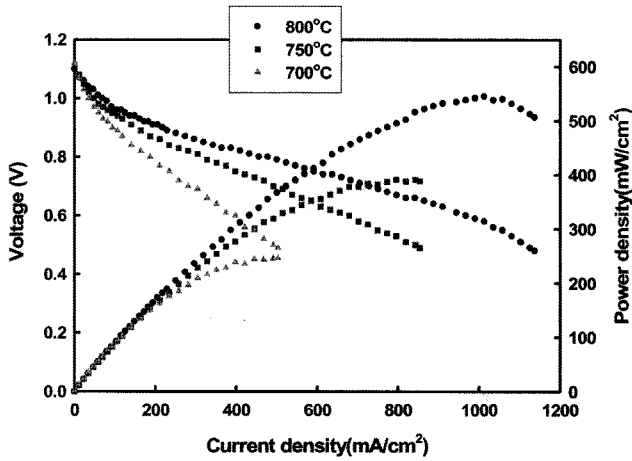


Fig. 9. Performance of the anode supported tubular cell using synthesized LSF as cathode at various temperatures.

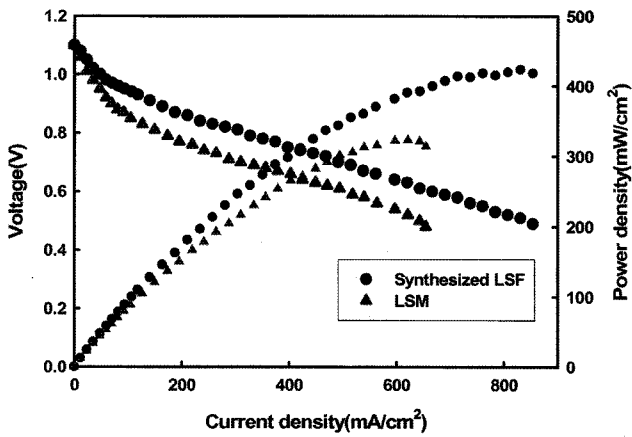


Fig. 10. Performance of the anode supported tubular cell using synthesized LSF and LSM as cathode materials at 750°C.

보여준다. LSF의 경우 342 mW/cm^2 (0.7 V , 488 mA/cm^2)의 전지 성능을 나타냈고, LSM의 경우 300 mW/cm^2 (0.7 V , 430 mA/cm^2)로 LSF가 LSM 보다 더 우수한 단위전지 성능을 나타냈다. 이는 GNP로 제조한 분말의 경우 다른 분말 제조법에 의한 분말보다 미세한 분말 합성이 가능하여 반응 비표면적이 큰 전극 재료를 제조함으로써 LSM보다 더 우수한 전지 특성을 얻을 수 있었다.

Fig. 11는 개회로 전압 상태에서 단전지의 임피던스 스펙트럼을 온도에 따라 나타낸 것이다. 측정된 임피던스결과는 크게 두 개의 반원으로 구성되며 각각의 저항성분과 CPE (constant phase element) 성분으로 구성된 등가회로를 상정하였다. 전지의 내부저항은 전자 전도에 의하여 생기는 저항성분과 전해질의 이온전도에 의하여 생기는 저항성분으로 구분할 수 있으며, SOFC의 경우 대부분의 내부저항은 전해질의 이온전도에 의한 저항성분으로 표시된다. Fig. 11에서 임피던스 복소평면에서 고주파 영역에서 실수부와 교차점인 R1은 전해질 저항성분이며, 고주파 영역의 R2과 CPE2은 연료극의 미세 구조와 관련된 반응저항 성분이며, 저주파 영역의 R3과 CPE3은 반응 기체의 확산에 의한 저항 성분이다.⁹⁾ Table 3에 나타난 CNLS(complex

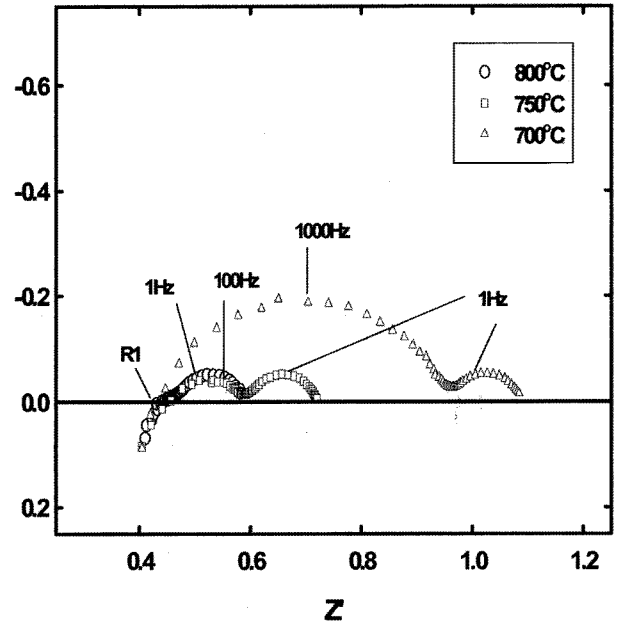


Fig. 11. AC impedance spectra of anode-supported tubular cell using synthesized LSF as cathode at various temperatures.

Table 3. Variation of resistance and capacitance values determined by CNLS fitting with respect to temperature

Temp. (°C)	R1	R2	C2	R3	C3
800	0.430	0.0225	0.05	0.126	0.39
750	0.458	0.135	0.00095	0.135	1.45
700	0.429	0.5325	0.0032	0.125	0.99

non-linear least square) fitting 법을 통하여 얻어진 온도에 따른 저항과 커패시턴스 값의 변화를 보면 연료극의 미세 구조와 관련된 저항 성분인 R2 값은 온도가 증가함에 따라서 급격히 감소하는데 반해, 기체의 확산에 관계된 R3 값은 온도에 거의 무관하게 일정한 값을 확인할 수 있다. 이러한 확산 저항은 연료극 내의 가스 확산뿐만 아니라 공기극에서의 전극표면으로의 산소흡착이나 산소분자의 표면확산 그리고 삼상계면에서의 전하전달반응등과 밀접하게 관련되어진다고 해석된다.¹⁰⁾ GNP법을 이용하여 합성한 LSF의 경우 큰 기공율을 확보한 다공성 물질로써 미세한 공기극 입자가 균일하게 분포되어 있기에 삼상계면에서의 비표면적이 넓어져 분극저항도 훨씬 적으며, 온도에 따른 저항성분의 변화가 작은 것을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_3$ 분말을 GNP법으로 제조하였다. 연료로 사용되는 glycine의 함량에 따라 반응의 정도가 달라지

기 때문에 첨가량을 다르게 하여 합성하여 적절한 glycine의 함량을 얻었다. 이론적인 화학반응량론으로 계산하였을 때 얻어지는 3.17몰이 가장 최적의 glycine 첨가량이다. YSZ와의 반응성을 알아보기 위해 반응시킨 시편을 XRD 로 분석 하였으며, 1200°C의 소결온도에서도 이차상을 형성하지 않는 것을 확인하였다. 전기 화학적인 성능을 평가하기 위해 half cell을 이용하여 AC임피던스를 측정하였으며, 온도에 따른 분극저항과 이로부터 전기 전도도를 유도하였다. 그 결과 모든 구간에서 LSF가 LSM보다 낮은 분극저항과 활성화 에너지 값을 나타냈다. 이는 GNP법으로 합성한 LSF입자가 매우 미세하여 기준 물질인 LSM보다 전기화학적 반응을 촉진 시키는 삼상 계면의 반응면적이 넓어졌기 때문이다. 연료극 지지체식 원통형 고체산화물 연료전지의 단위전지 성능실험에서는 800°C에서 517 mW/cm² (0.7 V, 739 mA/cm²)의 전지성능을 나타내었다. 이로부터 LSF가 전해질 YSZ와의 반응성이 낮으며 전기적으로 안정한 공기극 재료로서의 신뢰성을 확보하고 있음을 알 수 있다.

참고문헌

1. M. D. Anderson, J. W. Stevenson, and S. P. Simner, *Journal of Power sources*, **129**, 188-192 (2004).
2. 손희정, 이해중, 임택형, 송락현, 백동현, 신동열, 현상훈, John Kilner, “졸-겔법을 이용한 고체산화물연료전지의 전해질 박막 제조 및 가스 투과도”, *Journal of the Korean Ceramic Society*, **42**(12), 827 (2005).
3. L. A. Chick, L. R. Pederson, G. D. Maupin, J. L. Bates, L. E. Thomas, and G. J. Exarhos, *Mater. Lett.*, **10**(1-2), 6 (1990).
4. Ulrich Schubert, Nicola Husing, “Synthesis of Inorganic Materials”, 181-191, WILEY-VCH, Weinheim (2005).
5. 김선재, 정충환, 김경호, 김영석, 국일현, “Self-Sustaining Combustion Process를 이용한 NIO/YSZ 초미세 복합분말의 제조” *Journal of the Korea Ceramic Society*, **33**(4), 411-417 (2001).
6. 구분석, 윤희성, 김병호, “Glycine-Nitrate Process를 이용한 La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃-Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} 환원극 제조 및 특성평가” *Journal of the Korea Ceramic Society Vol. 38, No.1*, pp.45~51 2001.
7. S.R.Jain, K.C.Adiga, *Combustion and Flame* **40** (1981) 71-79
8. 유승호, 송근숙, 손희정, 김종희, 송락현, 정두환, 백동현, 신동열, “태입캐스팅을 이용한 대면적(100 cm²)연료극 지지체식 평판형 고체산화물 연료전지의 개발”, *Journal of the Korean Electrochemical Society*, **5**(1), 41-47 (2003).
9. 김종희, 송락현, “연료극 지지체식 평판형 고체산화물 연료전지 특성 연구”, *Journal of the Korean Electrochemical Society*, **7**(2), 94-99 (2004).
10. J. S. Kim, S.-I. Pyun, and J. W. Lee, *J. Solid State Electr.*, **11** (2006).
11. S. Simner, M. Anderson, J. Bonnett, and J. Stevenson, *Solid State Ionics*, **175**, 79-81 (2004).
12. S. P. Simner, J. P. Shelton, M. D. Anderson, and J. W. Stevenson, *Solid State Ionics*, **161**, 11-18 (2003).
13. Andreas Mai, Vincent A.C. Haanapel, Sven Uhlenbruck, Frank Tietz, Detlev Stöver, *Solid State Ionics*, **176**, 1341-1350 (2005).
14. J.M. Ralph, C. Rossignol, R. Kumar, *Journal of The Electrochemical Society*, **150**(11), A1518-A1522 (2003)
15. H. Ullmann, N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stöver, A. Ahmad-Khanlou, *Solid State Ionics*, **138** (2000).
16. S. P. Simner, J. S Hardy, J. W. Stevenson, and T. R. Armstrong, *Solid State Ionics*, **128**, 53-63 (2000).