

용융탄산염 연료전지용 Perovskite 전극에 대한 연구

1. 제조방법, 전기전도도 및 용해도

임준혁* · 전해수†

고려대학교 공과대학 화학공학과

*부경대학교 공과대학 화학공학과

(1994년 9월 24일 접수, 1996년 9월 4일 채택)

A Study of Perovskite Cathode for Molten Carbonate Fuel Cell

1. Preparation Process, Electric Conductivity and Solubility

Jun Heok Lim* and Hai Soo Chun†

Dept. of Chem. Eng., Korea University, Seoul 136-701, Korea

*Dept. of Chem. Eng., Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea

(Received 24 September 1994; accepted 4 September 1996)

요 약

용융탄산염 연료전지의 산소전극 대체가능물질로 페로브스카이트 화합물[$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0, 0.2, 0.4$), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$]을 선정하고 citrate sol-gel법과 EDTA sol-gel법을 이용하여 제조하고 물성, 전기전도도 및 전해질($\text{Li/K}=62/38$ mole%, 650°C)에 대한 용해도를 제조방법, 온도, Sr 치환량에 대하여 실험하였다. 전해질에 대한 페로브스카이트 전극재료의 용해도는 Sr치환량, 소결시간이 증가함에 따라 증가하였다. 페로브스카이트 전극의 전기전도도는 Sr의 치환량에 따라 증가하였고 NiO 전극과 비교하여 선택한 페로브스카이트 모두가 높은 값을 보였다.

Abstract—The perovskite compounds[$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0, 0.2, 0.4$), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$] were selected as the possible alternate materials for the MCFC cathode and were synthesized by the citric acid and the ethylenediaminetetraacetic acid(EDTA) sol-gel methods. Those equilibrium solubilities were investigated in molten $\text{Li/K}(=62/38$ mole%) carbonates at 650°C . And the conductivity of perovskite at high temperature was measured. With increasing Sr contents, the solubility and conductivity of perovskite cathodes were increased. With increasing sintering time, the solubility was decreased.

Key words: Molten Carbonate Fuel Cell, Electric Conductivity, Cathode, Solubility

1. 서 론

용융탄산염 연료전지(Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC)는 650°C 의 고온에서 운전되기 때문에 비싼 백금계 촉매를 사용하지 않고도 전기 화학적 반응을 가속화시킬 수 있고, 수소 이외의 다양한 연료를 사용할 수 있어 연료의 전처리 공정을 줄일 수 있는 고효율의 발전 방식으로 주목받고 있다. 그러나 MCFC는 전해질로 알칼리 탄산염을 사용하고 고온에서 조업되는 관계로 전해질에 대한 산소전극(cathode)의 부식현상이 전기 성능과 수명에 커다란 저해 요인으로 나타나고 있다. 현재 주로 시도되고 있는 산소전극(cathode)은 전해질로 in-situ lithiation시킨 $\text{NiO}(\text{Li}_{0.02}\text{Ni}_{0.98}\text{O})$ 를 주로 사용하고 있다. 이 전극이 안고 있는 문제점을 살펴보면 다음과 같은 것들이 있다 [1-3].

- (1) 산화물이므로 전기전도도가 낮아 효율을 높이는 데 제한이 있다.
- (2) 조업온도에서 이산화탄소의 분압 증가에 따라 NiO가 전해질

에 용해되고, 이온화된 니켈은 연료전극(anode) 부근에서 금속으로 석출된다.

특히 둘째 항의 용해-석출 현상은 연료전지의 효율을 저하시키고 수명을 단축하는 주원인이 되고 있어 MCFC의 상업화 이전에 필히 해결해야 하는 문제점으로 인식되고 있다. Lithiated-NiO의 경우에도 CO_2 의 분압이나 온도 변화에 따라 불안정한 상태가 되고 이산화탄소와 함께 용해되어 연료전극 근처에 금속(Ni) 침전물을 생성시켜 전기 성능을 점진적으로 저하시키므로 10,000시간 이상의 장기적인 발전 시설에서 사용하기에는 더 많은 개선이 요구되고 있다[2]. 따라서 전지의 성능과 수명을 결정하는 가장 큰 요인은 산소전극이 되고 있다.

산소전극($\text{Li}_{0.02}\text{Ni}_{0.98}\text{O}$)의 문제점을 해결하는 방법으로는 NiO에 다른 첨가물을 넣어 용해도를 줄이는 방법[5]과 전해질, 기체의 조성을 바꾸어 용해도를 줄이는 방법, 그리고 NiO가 아닌 다른 산화물 전극을 찾는 방법이 연구되고 있다. 그 중에 주목받고 있는 한 가지 방법

으로는 NiO를 대신할 수 있는 전도성 산화물을 산소전극으로 사용하는 것이다. 특히 전도성 산화물 중에 La-perovskite형 산화물은 고온 전극 재료로 좋은 특성을 나타내므로 LaCoO₃가 배기가스 등의 촉매로 백금과 비교할 수 있는 촉매 성능을 갖고 있음을 발표된 후 연료전지에 응용하는 연구가 많이 이루어졌고, 지금까지의 결과로 La_{1-x}Sr_xCoO₃(x=0.1-0.4)가 유망한 대체전극 재질로 알려지고 있다 [6, 7].

한편, La계-페로브스카이트 복합 산화물의 용융탄산염에 대한 용해성에 대한 연구로는 Baumgartner[2, 3], Ota 등[4]의 결과가 있는데 연구자에 따라 상반되는 경향을 보이고 있다. 우선 Baumgartner, Winnick 등에 따르면 LaCoO₃는 용융탄산염내에서 녹아 나오는 용해성에 있어서는 NiO보다 안정하고 란타넘계 페로브스카이트 물질을 실용화하기 위해서는 전해질 지지체의 연구가 더 있어야 한다고 보고하였다. 그러나 Ota 등은 용융탄산염에 대한 La₂O₃의 용해도가 크므로 복합산화물 상태라 하더라도 NiO보다 용해도가 클 것으로 주장하여 앞의 결과와 대치되고 있다. 그러나 그 이후 대체 전극의 연구는 NiO에 Fe 등의 첨가물을 넣거나 LiCoO₂ 등의 산화물을 연구하는 방향으로 전환하여 페로브스카이트에 관한 연구는 더 이상 진행되고 있지 않은 상태이다.

따라서 본 연구에서는 여러 가지 방법 중 산화 분위기에 안정하고 부식에 강한 전도성 산화물(P-type electronic conductor)로 알려진 La-perovskite 계열의 전도성 산화물[La,Sr_{1-x}CoO₃(x=0, 0.1, 0.2, 0.4), La_{0.8}Sr_{0.2}CuO₃]의 NiO 대체 가능성을 알아보고 MCFC에 적합한 제조방법을 확립하고자 하였다.

2. 실험

2-1. La-perovskite의 제조 및 물성측정

연료전지용 다공성 전극을 제작하기에 적당한 입경과 비표면적을 갖는 분말을 얻기 위해서는 최적의 분말제조방법을 찾는 일이 선행되어야 했다. 따라서 고온 소성법, citrate sol-gel법과 EDTA sol-gel법 등[8-10]을 이용하여 La-perovskite 분말을 제조하고 SEM, ICP, BET, Porosimeter, Particle Size Analyzer, XRD 등으로 입자의 특성을 조사하였다. 제조방법이 잘 알려진 고온소성법(또는 질산염 분해법)을 제외한 나머지 방법의 제조과정은 아래에 설명하였다.

2-1-1. Citrate Sol-Gel법

원하는 조성에 해당하는 금속 질산염을 물 조성비대로 증류수에 녹이고 시트르산은 각 조성의 금속이온 물수의 합과 같은 수의 물수가 되도록 계량한 후 역시 증류수에 녹였다. 각각의 수용액을 섞은 후 pH가 7이 되도록 NH₄OH로 맞춰 주었다. pH가 7인 수용액을 증발용기(evaporator)에 넣고 65 °C에서 4시간 동안 건조시킨 후 80 °C에서 3-4시간 동안 완전히 물을 제거시켜 주어 미세한 분말선구물질(precursor)을 얻었다. 얻은 선구물질을 400 °C에서 먼저 30분 하소(calcination)시킨 후 500 °C에서 12시간, 800 °C에서 12시간 하소시켰다. 또한 pH에 따른 입자의 비표면적과 평균 입경의 변화를 알아보기 위하여 La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃의 경우 혼합 수용액의 pH를 0, 7, 9, 14로 맞추어 선구물질분말을 얻었다. 위의 합성 과정을 간단히 Fig. 1에 도시하였다.

2-1-2. EDTA Sol-Gel법

금속의 질산염 준비과정은 앞과 동일하나 시트르산 대신 EDTA를 리간드로 사용하였다. EDTA는 각 조성 금속 이온의 합한 물수와 같은 물수가 되도록 증류수에 녹였다. 이때 NH₄OH를 넣어 EDTA가 완전히 녹도록 해주었다. 각각의 수용액을 섞은 후 pH를 10-12가 되도록 NH₄OH로 맞춰 준 후 이 pH를 유지시키면서 가열하며 물을 제거하여 sol-gel상태를 거쳐 열분해(pyrolysis)시켰다. 여기서 얻은

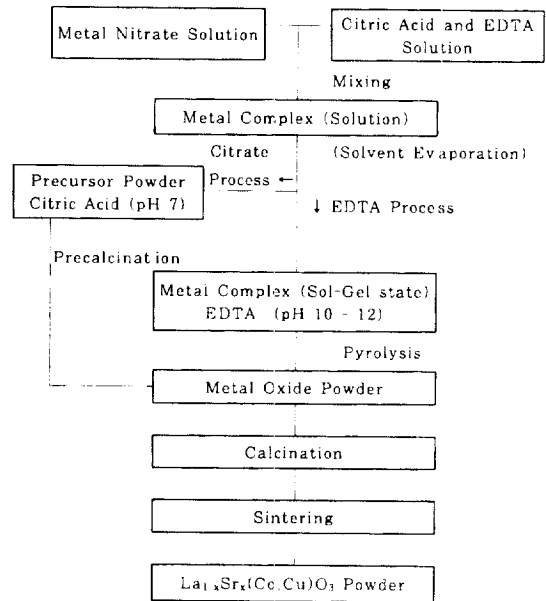


Fig. 1. The flow diagram of perovskite preparation processes(Citrate sol-gel, EDTA sol-gel process).

미세한 분말을 800 °C에서 12시간, 900 °C에서 12시간 하소시켜 산화 분말을 얻었다.

제조된 분말은 cold pressing이나 tape casting법으로 성형하고 소결시켜 평균 전극으로 만들었다. 소결온도는 1000 °C, 1100 °C, 1200 °C 등으로 변화시키고 소결시간은 4, 8, 16, 32시간으로 변화시켜 온도와 시간이 기공도나 비표면적 그리고 용해도에 미치는 영향을 알아보았다.

2-2. 전기전도도 측정

2-probe AC 측정법과 4-probe DC 측정법을 사용하여 perovskite 전극과 NiO 전극의 전기전도도를 측정하였다. 저항의 측정은 AC 측정법의 경우 LCR METER(Model KC-536 KOKUYO ELECTRIC CO., LTD)로 하였고 DC의 경우 YEW 2-Channel Recorder와 voltmeter, ammeter로 측정하였다. 전극의 전도도는 온도에 따른 특성(특히, 650 °C 부근)을 보기 위하여 관형 전기로에서 온도를 상온부터 750 °C까지 상승시키면서 25 °C 간격으로 측정하였다. 측정시 접점의 연결은 gold paste를 사용하였고 lead wire는 0.5 mm 금선을 사용하였다.

전기전도도용 시편은 앞의 과정에서 얻은 분말을 50시간 ball milling한 후 1.5-3 g 취하여 7×25 mm의 사각형 세라믹용 mold에서 60,000 psi 압력으로 성형하여 1000, 1100 °C 공기 분위기에서 40시간 소결시켰다.

기공이 없는 pellet을 만들어 전도도를 측정할 경우 같은 재질로 만들었다고 하여도 기공도가 큰(50% 이상) MCFC 산소전극의 전기전도도와는 많은 차이를 보이게 된다. 따라서 압축한 pellet과 함께 앞 절에서 제작한 전극(perovskite, NiO)의 전기전도도를 각각 측정하였다. 실제 전극의 전도도 측정용 시편은 diamond cutter를 이용하여 전극을 가로 2.5 cm, 세로 0.7 cm의 사각형으로 절단하여 사용하였다.

2-3. 용해도 측정

용해도 측정에 사용한 실험장치를 Fig. 2에 나타내었다. 산소전극의 전해질에 대한 용해도를 측정하기 위해서는 산소전극 재질의 pellet을 조업온도에서 직접 용융 전해질에 담그고 장시간 동안 일정

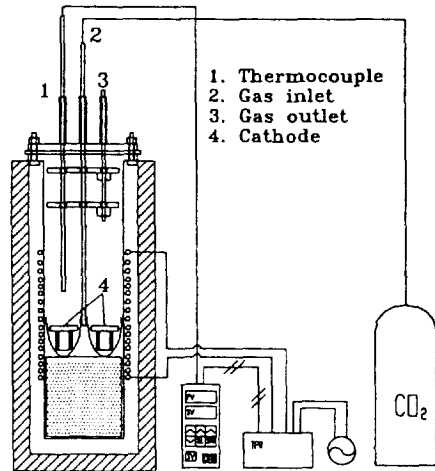


Fig. 2. Schematic diagram of MCFC solubility experiment.

시간 간격으로 소량의 전해질을 채취하여 그 조성을 XRD에 의해 분석하거나, 또는 시료를 증류수나 약산에 녹여 ICP, A.A. 등으로 분석하는 방법이 주로 사용되고 있다. 그러나 실제의 전극은 한 쪽은 전해질과 다른 쪽은 기체와 접촉하게 된다. 따라서 본 실험에서는 Fig. 2와 같이 한 쪽은 전해질에 잠기고 다른 쪽은 기체에 노출되도록 장치하여 실제상황과 같은 조건에서 용해도를 실험하였다.

앞의 과정에서 얻은 산화 분말을 0.8g 취하여 5000 kPa의 압력으로 눌러 두께 1-2 mm, 직경 15 mm의 시편을 성형하며 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 의 경우는 1100 °C에서 4, 16, 32시간, 1200 °C에서 4시간 공기 분위기에서 소결시켰다. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$ 의 경우는 1000 °C에서 4, 16, 32시간 소결시켜 용해도용 시편을 만들었다. 사용된 탄산염은 Li_2CO_3 , K_2CO_3 로써 $\text{Li/K}=62/38$ 몰%로 혼합하여 사용하였으며 사용전 100-120 °C의 오븐에서 24시간 이상 건조시켜 주었다. 이때 불어넣어 준 CO_2 기체는 50 ml/min이었고 실제 용융탄산염 연료전지의 전극과 같은 조건을 만들어 주기 위하여 알루미늄 고리를 이용하여 시편의 한쪽 면만 전해질 표면과 접촉하도록 하였다. 650 °C에서 50시간 유지시킨 후 용융된 탄산염을 알루미늄 도가니(99.9%)에 덜어내고 그 중 0.2-0.3 g을 취하여 질산에 녹여 10배로 묽혀 ICP로 용해된 각 금속 이온을 정량하였다. 그리고 페로브스카이트 시편을 제외한 동일한 실험조건에서의 탄산염을 바탕값으로 하여 오차를 줄여 주었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 용융탄산염 연료전지용 페로브스카이트 분말의 제조공법

세 가지 방법으로 제조된 분말이 페로브스카이트 구조를 이루고 있는지 확인하기 위하여 XRD로 확인하여 보았다. 그 결과 고온소성법의 경우 안정한 결정구조를 얻기 위해서는 반복소성이 필요하였고 비표면적이 작은 분말이 얻어지므로 MCFC의 전극조건에는 부적합한 것으로 판단하였다. 따라서 본 연구에서는 citrate sol-gel법과 EDTA sol-gel법의 두 가지 방법으로 제조된 분말을 이용하여 전극을 제작하고 물성과 용해도 등을 실험하였다. 두 제조방법에 따른 특성과 차이점은 다음과 같다.

3-1-1. Citrate Sol-Gel법

시트르산은 pH에 따라 4종류의 이온종으로 존재하며 화학종의 비가 변하게 된다. 또한 금속 이온에 따라 결합 화학종과 그 결합비가 달라지므로 금속이온과 착물형성시 pH를 고려해 주어야 안정한 착물을 형성시킬 수 있다. Fig. 3(a), (b)에 pH변화에 따른 평균 입경 및 비표면적의 변화를 나타내었다. 그림에서 pH의 증가에 따라 비

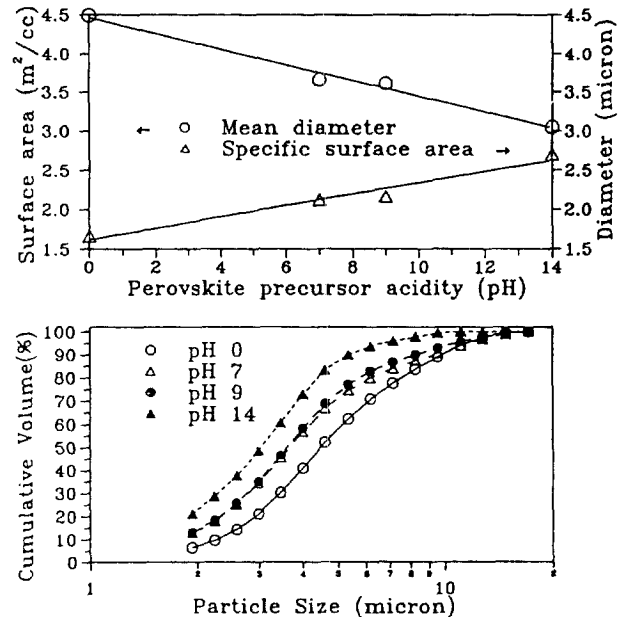


Fig. 3. The effect of pH on citrate sol-gel process(Particle size and surface area, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$).

Table 1. BET data of perovskite powder and electrode

Material	State	Fabrication process	Porosity	Specific surface area(m²/g)
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$	Powder	Citrate	-	5.3
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$	Powder	EDTA	-	5.1
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$	Electrode	Citrate	0.45	2.2
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$	Electrode	EDTA	0.53	2.1
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$	Electrode	Citrate*	0.40	1.6
LaCoO_3	Powder	Citrate	-	5.2
LaCoO_3	Electrode	Citrate	0.40	0.8

*After unit cell operation(100 hrs).

표면적은 증가하고 평균 입경은 감소함을 볼 수 있다. 따라서 pH의 조절에 따라 입경의 조절이 가능함을 알 수 있었다. 그러나 미세 입자를 얻기 위하여 pH를 14로 할 경우 금속 이온과 안정한 착물을 형성할 수 없었다. 따라서 안정한 착물을 얻기 위해서는 pH 7이 적절하고 미세 입자를 얻을 경우에는 약 알칼리성인 pH 9 정도를 유지하는 것이 적절한 것으로 판단된다.

3-1-2. EDTA Sol-Gel법

6개의 배위 전자쌍을 가지고 있는 EDTA의 경우도 금속 이온과 원자간에 관계없이 1:1의 결합을 하는데 평면에 존재하는 5원자로 구성된 고리를 형성하기 때문에 안정도가 매우 증가한다. EDTA는 일반적으로 4가지의 이온종으로 존재하는데 EDTA 각 화학종의 분포비를 보면 염기 조건에서 대부분 Y^{4-} 로 존재한다. 또한 중성 또는 염기성 용액에서는 안정도가 높지만 산성 용액에서는 Y^{4-} 이온의 일부가 수소 이온과 반응하기 때문에 EDTA 착물이 분해하는 경향이 커지므로 착물을 형성할 때 뿐만 아니라 물을 제거하는 과정 동안에도 암모니아수를 사용하여 pH 10-12로 유지하여야 안정된 결정 구조를 얻을 수 있었다.

BET로 페로브스카이트 분말 및 전극의 표면적을 측정한 결과는 Table 1에 나타내었다. 일반적으로 용융탄산염 연료전지의 산소전극으로 사용되기 위해서는 비표면적이 0.12-0.15 m²/g 이상이어야 한다. 그러므로 본 실험조건에서 제조된 perovskite형 전극이 요구되는 기준보다는 넓은 비표면적을 갖고 있음을 알 수 있다. 또한 제조방

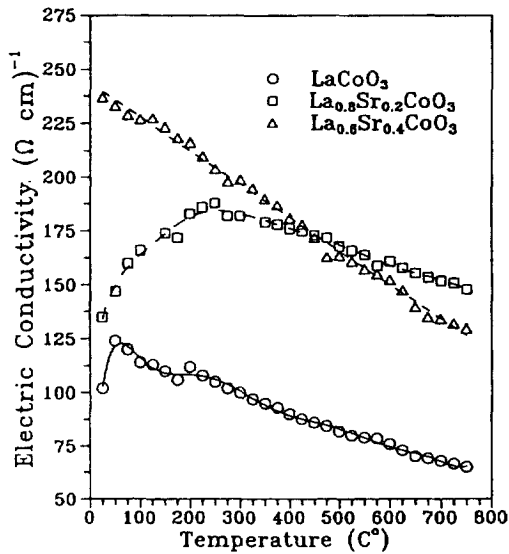


Fig. 4. The effect of temperature and Sr composition on the conductivity [$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0, 0.2, 0.4$)].

법에 대한 비표면적의 차이는 거의 없는 것으로 보이며 전극제작시 비표면적이 분말의 비표면적에 비하여 41%로 감소하는 것을 볼 수 있었다.

앞의 결과에서 판단하면 EDTA sol-gel법과 citrate sol-gel법은 두 방법 모두 결정구조, 비표면적, 입자크기 면에서 안정하고 다공성 전극을 만들기에 적합한 분말을 제조할 수 있는 방법이었다. 따라서 citrate sol-gel법은 입자의 크기를 조절할 경우 유리한 방법으로 보이고 EDTA sol-gel법은 일정한 입도분포를 갖는 분말을 제조할 경우에 유리할 것으로 보인다.

3-2. 페로브스카이트 전극의 전기전도도

전극의 전기전도도는 전지의 IR drop에 영향을 주는 가장 직접적인 인자이다. MCFC용 연료전극의 경우 구성성분이 주로 금속[주로 Ni-Cr(9%)]이므로 전도도가 매우 좋아 전지성능에 영향을 주지 않는다. 그러나 산소전극의 경우 재질이 산화물이므로 전도도가 $10^{-1} \sim 10^1$ (Ωcm) 정도의 값을 갖는다. 따라서 대체전극을 개발할 경우 전기전도도가 필히 NiO(lithiated NiO) 보다는 좋아야 할 것이다.

Perovskite형 복합산화물(그 중에서도 $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_3$ 의 구조)은 산소이온(O^{2-})의 확산계수가 다른 종류의 화합물에 비하여 매우 큰 것으로 알려져 있다. 따라서 산소 분위기에서도 산소결손형인 $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CoO}_{3-y}$ 의 구조를 갖기 쉬운 성질이 있고, 이에 따라 전도도와 촉매성능이 증가한다.

희토류를 이용한 산화물의 경우 원소의 치환과 온도변화에 따라 금속적인 전기전도를 나타내기도 하고 반도체적인 특성을 보이기도 한다. 따라서 용융탄산염 연료전지의 산소전극으로 사용하려면 상온에서의 전도도뿐만 아니라 전지조업 조건인 650°C 이상의 전도도를 측정하여 비교해야 한다. 따라서 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 에서 Sr의 함량(x)이 전도도에 미치는 영향을 알아보고 NiO와 비교하였다.

3-3. Sr 치환량 및 온도 변화에 따른 전기전도도

Fig. 4에 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0, 0.2, 0.4$)의 전기전도도를 온도에 대하여 표시하였고 NiO 및 Co를 Cu로 치환하였을 경우의 전기전도도를 Fig. 5에 표시하였다. 그림에서 측정된 값들의 경향을 구분하기 위하여 실선과 점선으로 표시하였다. Fig. 4에서 보면 LaCoO_3 , $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 는 모두 산화물이지만 매우 좋은 전기전도도를 보였으며

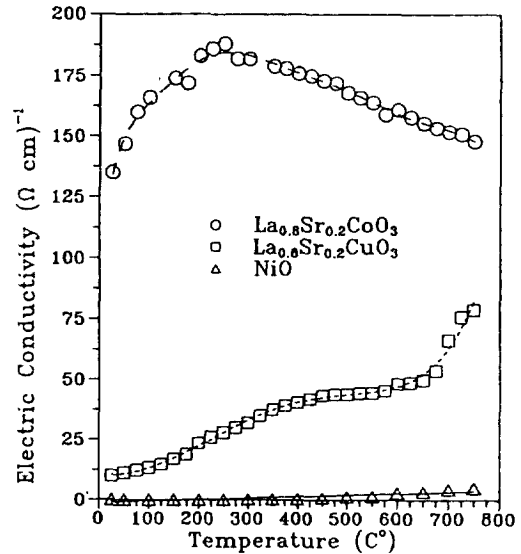


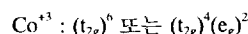
Fig. 5. The electric conductivity of NiO, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$.

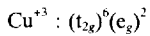
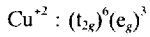
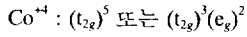
LaCoO_3 는 온도가 상승함에 따라 전도도가 감소하였다. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 의 경우에는 Sr의 치환으로 전도성이 급격히 상승하는 것을 알 수 있었다. 상온에서 $x=0.2, 0.4$ 두 경우 모두 좋은 전기전도도 특성을 보여주었으나 온도의 증가에 따라 서로 다른 경향을 보여주었다. Sr의 치환량이 0.2인 경우에는 250°C까지 전도도가 증가하다 그 이후에는 감소하는 경향을 보여주었고, Sr의 치환량이 0.4인 경우에는 온도의 증가에 따라 계속 감소하는 경향을 보여주었다. 특히 $x=0.4$ 일 때에는 측정온도 범위내에서 온도에 따라 전도도가 감소하는 금속과 같은 전도도 특성을 보여주었고, $x=0.2$ 일 때에는 상온부터 250°C까지 전도도가 증가하여 반도체에 가까운 특성을 보이다가 250°C 이후에는 약간 감소하는 금속적인 전도도 특성을 나타내었다. 그러므로 Sr의 치환이 LaCoO_3 의 전기적 특성을 반도체형에서 금속성으로 바꾸어 놓는 것으로 생각된다.

Ha[11]와 Chun[12] 등은 이러한 전기적 특성이 ABO₃의 결정격자 구조를 갖는 perovskite에서 +3가인 A 위치의 원소(La^{3+})가 +2가의 원소(Sr^{2+})로 치환되며 전자수가 맞지 않게 되고, 이에 따라 O^{2-} 의 vacancy(V_{O})가 생기거나, Co^{3+} 이온이 Co^{4+} 이온으로 산화되며 아래의 식과 같은 전하보상 기구가 이루어질 때 결정격자 구조내에서 전자의 이동이 용이하여지기 때문에 나타나는 것으로 판단하였다.

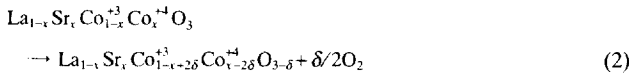


Fig. 4를 보면 Sr의 치환량이 증가함에 따라 전도도가 증가함을 볼 수 있다. 이는 위에서 설명하였듯이 Sr의 양이 0, 0.2, 0.4로 증가함에 따라 전하보상을 위하여 $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$ 의 비가 증가하게 되고 이로 인하여 전도도의 증가를 보이게 된다. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$ 도 LaCoO_3 에 Sr을 치환시키기에 따라 전도도가 증가한 것으로 이때 $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ 의 비에 의해 전도도가 달라지게 된다. 그러나 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_3$ 는 페로브스카이트 구조를 갖기 위한 x의 영역이 $0.20 \leq x \leq 0.25$ 로 범위가 좁아 Sr의 양에 따른 전도도 변화는 측정하지 않았다. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$ 의 경우에 온도에 따른 전기전도도의 변화는 반도체와 같은 경향을 보인다. 이러한 행동들을 보이는 것은 Co, Cu이온의 전자 배치에 의해서 설명해 줄 수 있다. Co^{3+} , Co^{4+} , Cu^{2+} , Cu^{3+} 이온은 O^{2-} 이온과 팔면체 착물을 형성하므로 다음과 같은 전자배치를 갖는다.





LaCoO_3 의 경우 상온에서는 Co^{3+} 의 낮은 스핀상태와 높은 스핀상태가 공존하게 된다. d-band에 있는 전도성 전자는 짝짓지 않은 전자들이고 따라서 온도가 증가함에 따라 또는 강한 리간드장을 걸어 주면 높은 스핀상태의 수가 증가하고 이로 인하여 저항은 감소하게 된다. 즉 전도도가 증가하는 것이다. 따라서 Sr양의 증가에 따른 저항의 감소도 이를 통하여 설명이 가능하게 된다. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 와 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 의 경우는 온도가 높아짐에 따라 산화에 의한 전하의 보상이 일어나게 되고 이로 인하여 전도도도 변하는 현상을 보이게 된다. 이때 각 조성의 물질에 대한 산소결핍 영역은 다음과 같이 표현되는 부분 산화-환원반응으로 구할 수 있다.



그러므로 $x=0$ 일 때는 산소 결핍이 없으며 $x=0.2$ 일 때는 $0 \leq \delta \leq 0.1$ 이고 $x=0.4$ 일 때는 $0 \leq \delta \leq 0.2$ 의 값을 갖는다. 따라서 Sr의 치환량 증가에 따라 전기전도도가 증가하는 것으로 볼 수 있다.

Fig. 5에서 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$ 와 NiO의 pellet에 대한 전기전도도를 비교하여 보면 앞에서 나온 perovskite의 결과와 같이 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$ 의 전기전도도는 NiO의 전기전도도에 비하여 큰 것을 알 수 있다. 물론 용융탄산염 연료전지에서 사용하는 전극은 lithiated-NiO이고, lithiated-NiO의 전기전도도는 NiO에 비하여 훨씬 높으므로 직접적으로 비교할 수는 없다. 그러나 문헌상으로 보고된 lithiated-NiO의 전도도는 약 $20(1/\Omega\text{cm})$ 이므로 전기전도도면에서 보면 perovskite가 용융탄산염 연료전지의 산소전극으로 좋은 재료가 될 수 있을 것으로 판단된다.

3.3. 페로브스카이트 및 NiO 전극의 용해도

서론에서 언급한 바와 같이 과거에 페로브스카이트를 MCFC의 산소전극으로 응용한 연구는 각기 연구 결과와 견해가 다르고 연구의 목적도 페로브스카이트의 용해도를 주 목적으로 한 것이 아니라 여러 가지 재질의 용해도를 측정된 것이므로 페로브스카이트 산화물의 용해도에 대해서는 아직 실험이 많이 이루어지지 않고 있다. 이에 산소전극 물질로 많이 고려되어 온 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3(x=0, 0.2, 0.4)$ 와 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$ 를 선정하여 물질 자체의 용해도 경향성을 알아보고 있다.

실험시 평형용해도를 50시간으로 정한 이유는 사전 실험으로 300시간까지 측정된 결과 50시간에서 평형에 도달하는 것을 알 수 있으므로 실험시간을 최대한 줄이기 위하여 50시간까지만 실험하였다. 실험초기 5시간에 측정된 용해도의 변화량을 보면 용해된 양이 급격히 증가하여 단시간내에 평형 용해도에 가까운 값을 보였다. Perovskite의 경우 평형 용해도에 접근하는데 40-50시간이 걸렸고 NiO의 경우는 20시간 정도 걸렸다. 일반적으로 용융탄산염 연료전지의 정상상태 조업까지 걸리는 시간은 10-15시간을 잡고 있고 그때까지의 주입 기체조성은 정상상태 때와 달리 CO_2 가 많은 상태를 유지해 준다. 따라서 조업초기에 전해질에 용해되는 전극재질의 양이 전해질 기공 등의 구조 변화에 큰 영향을 준다. 그러므로 조업시작 초기에 전해질에 용해되는 전극재질의 양을 줄일 수 있는 방안이 강구되어야 할 것으로 보이고 perovskite의 경우 초기 용해도 증가도 또한 NiO보다 작으므로 이 점 또한 장점이 될 것으로 보인다.

Fig. 6-9를 보면 일반식 ABO_3 의 페로브스카이트 복합산화물에 있어서 A이온 자리와 B이온 자리에 따른 용해도의 차이를 뚜렷이 볼

수 있다. 즉 A자리 이온인 La 또는 Sr은 용융탄산염에 녹아 나온 반면 B자리 이온인 Co, Cu는 전혀 녹아 나오지 않았으며 La보다는 Sr이 10-100배 정도 많이 녹아 나왔다.

Fig. 6은 $\text{Li/K}=62/38$ 인 전해질에서 citrate sol-gel법으로 제조한 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 와 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$ 의 용해도를 실험하여 La와 Sr의 이온농도를 ICP로 분석한 결과이다. 기체조성은 CO_2 100%, 100 ml/min으로 주입하면서 실험하였다. 그리고 Fig. 7은 같은 전해질에서 EDTA sol-gel법으로 제조한 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 와 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$ 의 용해도를 실험하여 La와 Sr의 이온농도를 ICP로 분석한 결과이다. 그림에서 보면 La는 약 10^{-5} 정도의 농도를 보이고 Co나 Cu의 농도는 다른 이온에 비해 적은 것을 알 수 있다. 또한 Sr의 경우 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 의 Sr 용해도가 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$ 의 Sr 용해도에 비해서 큰 경향을 보였다.

Fig. 8은 같은 전해질에서 Sr의 조성에 따른 변화를 보기 위하여 EDTA sol-gel법으로 제조한 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3(x=0, 0.2, 0.4)$ 의 용해도를

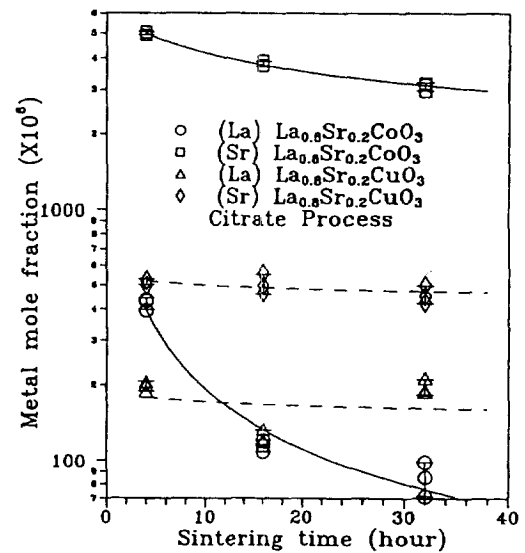


Fig. 6. The effect of sintering time on the solubility of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$ in molten carbonate(Citrate sol-gel process).

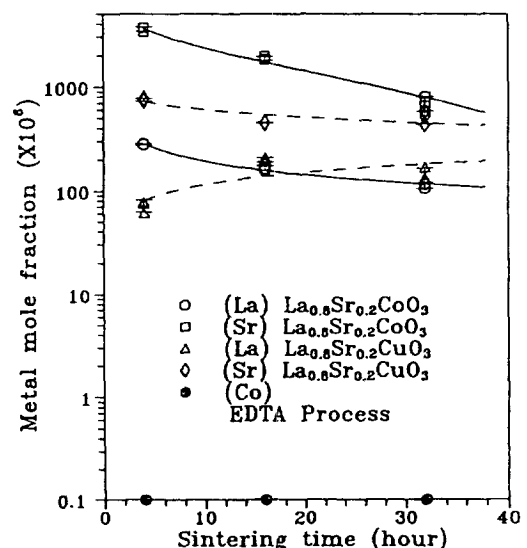


Fig. 7. The effect of sintering time on the solubility of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$ in molten carbonate(EDTA sol-gel process).

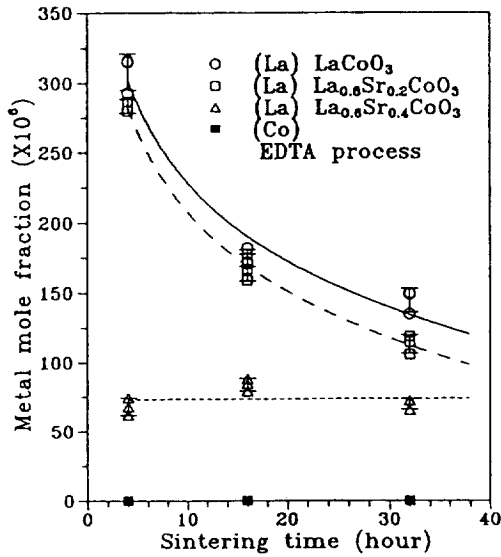


Fig. 8. The effect of Sr composition and sintering time on the solubility of La in molten carbonate.

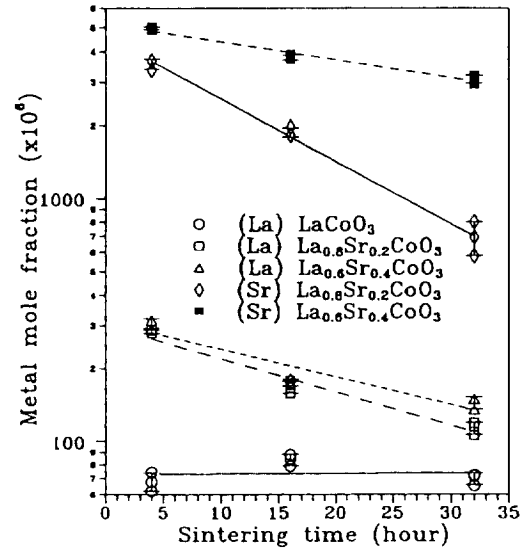


Fig. 10. The effect of sintering time on the solubility of La and Sr in molten carbonate(EDTA and citrate sol-gel process).

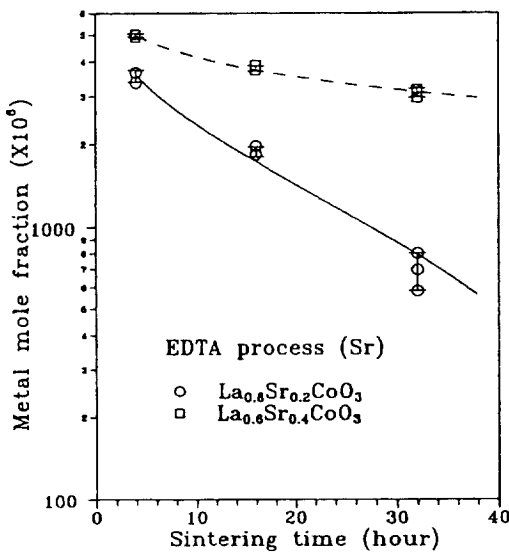


Fig. 9. The effect of Sr composition and sintering time on the solubility of Sr in molten carbonate.

실험하여 La와 Co의 이온농도를 분석한 결과이고 Fig. 9는 같은 실험의 Sr 이온농도를 분석한 결과이다. 그림을 보면 Sr의 양이 증가함에 따라 La 양의 변화는 크지 않으나 Sr양은 크게 증가함을 알 수 있다.

실험결과에서 perovskite의 구성원소들이 양론비대로 용해되는 것이 아니고 분율이 가장 작은 Sr이 제일 높은 용해도를 보이는 것을 보면 perovskite 구조가 용융탄산염에 용해될 때는 각 원소의 산화물 형태로 용해되므로 각 산화물의 용해도가 중요한 영향을 미칠 것으로 보였다. 따라서 복합산화물을 이루고 있는 금속 산화물들 자체의 용융탄산염에 대한 용해도를 실험해 본 결과 CoO, CuO는 전혀 녹아 나오지 않았으며 La_2O_3 는 $1300(\text{mole fraction} \times 10^6)$ 정도로 복합산화물 상태보다 10배 정도 큰 값을 보였다. 그리고 SrO의 경우는 매우 높은 용해도를 보였다.

따라서 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 의 Sr 용해도가 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$ 의 Sr용해도보다 큰 점과 La, Sr의 산화물 용해도가 perovskite 구조상에 La, Sr이

있을 경우보다 10배 정도 높은 값을 나타낸다는 점을 볼 때 perovskite 구조의 안정성이 용해도에 영향을 미치는 것으로 판단된다. Sr이 La보다 큰 용해도를 보이는 것은 SrO자체가 불안하여 상온, 공기 분위기에서도 Sr_2CO_3 상태로 쉽게 변하여 존재함을 고려해 볼 때 복합산화물 상태라 하더라도 음전극 분위기에서 안정화되지 못하는 것으로 판단된다.

Perovskite를 MCFC의 전극으로 쓰기 위해서는 Ni와는 제조 조건이 다르므로 소결 시간과 기공도, 기공의 크기 등을 상호 고려해 주어야 한다. Fig. 10에는 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_3(x=0, 0.2, 0.4)$ 의 소결 시간에 따른 용해도 변화를 나타내었다. 용해도 결과는 EDTA sol-gel법과 citrate sol-gel법으로 두 가지의 결과를 실험한 횟수로 평균하여 계산한 값을 표시하였다. 그 결과 소결 시간이 증가함에 따라 용해도가 감소하고 조성에 따른 용해도의 차가 감소함을 알 수 있다. 따라서 소결 시간의 증가에 따라 소결되는 입자간의 입계(grain boundary)는 더욱 안정해지고 용해도도 줄어드는 것으로 볼 수 있다. 그러나 소결시간의 증가에 따라서 전극의 기공도 및 비표면적은 감소한다. 따라서 1100°C 에서의 소결 시간은 32시간 정도가 적당하다고 할 수 있다.

그러나 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$ 는 Fig. 6, 7에서 보듯이 소결 시간에 따른 용해도의 변화가 거의 없다. 즉 문헌상의 소결 온도, 1000°C 로 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$ 를 소결시키기에 충분함을 알 수 있다.

소결 온도에 대한 용해도의 영향은 그림으로 표시하지 않았으나 소결 온도가 증가함에 따라 용해도가 감소함을 알 수 있다. 그러나 소결 온도가 증가함에 따라 기공도가 감소하므로 용해도면에서 유리하더라도 전극 조건에는 맞지 않게 되었다. 따라서 용해도 감소를 위하여 소결온도를 높이는 것은 적당하지 않은 것으로 보인다. 다만 본 연구에서 선정한 perovskite의 경우 1200°C 의 온도도 높은 온도는 아니고 전극의 제작방법에 따라 가변적이므로 최적 소결온도를 찾는 연구는 제조공정에 따라 추가로 진행되어야 할 것이다.

합성 방법에 따른 용해도 경향을 보면 앞의 Fig. 6-9에서 보듯이 citrate sol-gel법에 의한 것이 경향성은 일정하지 않으나 EDTA sol-gel법보다 약간 더 작은 값을 보이고 있다. 그러나 두 가지 방법의 우열은 이 점만을 갖고 판단할 수 없으므로 본 연구에서 어느 방법이 MCFC에 적합하다는 판단은 내리지 못하였다.

지금까지의 실험결과 페로브스카이트 전극의 용해도는 Sr이 치환

되는 양에 따라 NiO보다 작거나 큰 값들을 보이고 있다. MCFC 산소전극의 용해도에 대해 연구한 연구결과에서는 perovskite의 경우 La가 많이 녹아 나오기 때문에 부적합한 것으로 결론지어진 경우가 많다. 그러나 선행 연구의 경우 La의 용해도는 La_2O_3 를 대상으로 하였으므로 본 연구의 결과와 비교할 수 없고 본 연구의 결과에서도 알 수 있듯이 perovskite구조에서 La의 용해도는 Ota의 결과보다 훨씬 적으므로 perovskite의 용해도에 대한 성급한 결론은 잘못된 것으로 볼 수 있다. 따라서 본 실험결과에서 Sr의 용해도가 Ni와 비교하여 큰 결과를 얻기는 하였으나 Sr의 전해질내 안정성을 고려하고 La, Co, Cu 등의 용해도와 같이 고려해 보면 perovskite전극이 용해도면에서도 MCFC 산소전극으로 가능성이 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

용융탄산염 연료전지용 산소전극으로 perovskite 산화물[$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x=0, 0.2, 0.4$), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_3$]을 선택하여 제조방법 및 조성에 따른 물성을 측정하고 전해질내에서 전극의 용해도를 측정한 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Perovskite의 제조방법으로는 citrate sol-gel process와 EDTA process 모두 좋은 결과를 보였으나 용해도나 임도 조절면에서 citrate sol-gel process가 약간 유리하였다.

(2) Perovskite 전극은 650 °C에서 일반적으로 온도의 증가에 따라 전도도가 감소하는 경향을 보였고, Sr 치환량에 따라 20-40($1/\Omega\text{cm}$)의 전기전도도를 나타내었다. Sr의 치환량이 증가할 경우 전극의 전기전도도는 좋아졌으나 용해현상이 심하게 일어났다. 따라서 Sr의 양은 $x=0-0.1$ 정도의 작은 양을 첨가하는 것이 MCFC 산소전극으로 적합하였다.

(3) Perovskite 전극의 전해질에 대한 용해도는 Sr의 치환량 증가에 따라 증가하였고 소결시간의 증가에 따라 감소하였다. 구성 금속별로는 소결시간 32시간일 경우 La가 $50-200 \times 10^{-6}$, Sr이 $6-30 \times 10^{-4}$ mole의 용해도를 보여 NiO의 용해도인 $10-100 \times 10^{-6}$ mole보다 높은 용해도를 보였고 Co, Cu는 거의 용해되지 않았다.

감 사

본 연구는 통상산업부 대체에너지 기술개발사업 중 MCFC 연구의 일환으로 수행되었으며, 이에 대체에너지 개발센터와 삼성전자에 감사드립니다.

참고문헌

1. Lee, K.N. and Shores, D.A.: *J. of Electrochemical Society*, **137**(3), 859(1990).
2. Baumgartner, C.E.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(2), 162(1988).
3. Baumgartner, C.E.: *J. of Am. Ceram. Soc.*, **67**(7), 460(1984).
4. Ota, K., Ohmura, K., Mitsushima, S. and Kamiya, N.: *Denki Kagaku*, **59**(9), 794(1991).
5. Ota, K., Mitsushima, S. and Kamiya, N.: *J. of Chem. Soc. of Japan*, **8**, 1351(1988).
6. Meadowcroft, D.B.: *Nature*, **226**, 847(1970).
7. Franke, M. and Winnick, J.: *J. of Electrochemical Society*, **135**(6), 1595(1988).
8. Anderton, D.J. and Sale, F.R.: *Powder Metallurgy*, **22**(1), 14(1979).
9. Marcilly, C., Courty, P. and Delmon, B.: *J. of Am. Ceram. Soc.*, **53**(1), 56(1970).
10. Obayashi, H., Kudo, T. and Gejo, T.: *Japanese J. of Applied Physics*, **13**(1), 1(1974).
11. Ha, M.A.: "The Study of Perovskite Electrode Performance for Molten Carbonate Fuel Cell", M.S. Dissertation, Korea University(1993).
12. Chun, H.S., Lim, J.H., Park, G.P., Kim, K. and Lee, J.K.: "Studies on the Perovskite Cathode for the MCFC", 1992 Fuel Cell Seminar, Tucson, USA, 571(1992).