

고체전해질 연료전지의 양극재료 $Y_{0.8}Ca_{0.2}Fe_xCo_{1-x}O_3$ 에서의 산소환원반응에 대한 반응기구 및 Kinetics의 연구

이희영, 오승모

서울대학교 공과대학 공업화학과

기존에 고체산화물 연료전지의 양극재료로 널리 알려져있는 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 은 전해질인 YSZ와 계면반응을 일으켜 전도성이 매우 작은 물질인 $La_2Zr_2O_7$ 을 형성하여 전해질과 양극사이에서 산소이온에 대한 장벽으로 작용한다. 또한 이러한 계면반응은 지속적으로 진행되기 때문에 연료전지의 성능이 시간에 따라 저하되는 단점을 가지고 있다. 이러한 이유로 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 를 대체할 새로운 양극물질의 탐색이 전 세계 여러연구자들에 의해서 진행되어왔다. 본 연구자들은 계면반응이 훨씬 적을 뿐만아니라 연료전지가 구동하는 고온($\sim 1000^\circ C$)에서도 계면반응의 진행이 억제되고 산소환원반응에의 활성이 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 에 떨어지지않는 새로운 양극물질로 $Y_{0.8}Ca_{0.2}Fe_xCo_{1-x}O_3$ 를 제안하고 고온에서의 열적 안정성, 장시간 안정성시험 및 이 물질이 보이는 산소환원반응의 활성에 대해서 이미 보고하였다(95년 공업화학회 추계발표).

본 연구에서 관찰하고자 한 것은 다음과 같다. 첫째, $Y_{0.8}Ca_{0.2}Fe_xCo_{1-x}O_3/YSZ/Pt$ 의 구성으로 계면에서 형성되는 물질을 찾아내고 이들의 성질을 살펴보았다. 이를 위해 $Y_{0.8}Ca_{0.2}Fe_xCo_{1-x}O_3$ 분말과 8 mol% YSZ 분말을 섞고 고온처리후 XRD를 조사하였고 $Y_{0.8}Ca_{0.2}Fe_xCo_{1-x}/YSZ$ pellet의 단면에 대해서 EDS를 측정하였다. 계면물질을 합성하여 이를 전극으로 사용한 반쪽전지를 구성하고 이 물질이 산소환원반응에 활성이 있는지를 조사하였다. 이 조사를 통해서 계면물질이 연료전지의 운전에서 어떤 역할을 수행하는지를 연구하였다. 둘째, 산소환원반응에서의 율속단계를 규명하고자 하였다. 교환전류의 산소분압의존성을 교류임피던스법을 이용하여 측정하였고 steady-state polarization으로부터 얻은 Tafel plot의 결과를 비교하여 전극반응을 제한하는 단계를 규명하였다. 셋째, $Y_{0.8}Ca_{0.2}Fe_xCo_{1-x}O_3$ 에서 산소환원반응의 자리가 무엇인지를 관찰하였다. 실험에 사용한 고체전해질로 다결정YSZ 대신에 단결정YSZ를 사용하여 결과를 비교하는 방법으로 산소환원반응이 일어나는 자리가 삼상경계면인지 전극표면전체에서 일어나는지를 연구하였다.

이러한 실험결과들과 교류임피던스법의 결과로 유추한 등가회로의 해석을 통해서, $Y_{0.8}Ca_{0.2}Fe_xCo_{1-x}O_3$ 전극에서 일어나는 산소환원반응의 반응기구를 제안하였다.