

SOFC 새로운 양극재료 $Y_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{0.3}Co_{0.7}O_3$ 에서의 산소환원반응기구

이 회영 · 오 승모

서울대학교 공과대학 공업화학과

현재 SOFC 양극재료로 사용되고 있는 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 는 우수한 촉매적 활성 및 SOFC 작동조건에서의 열적 안정성 등 많은 장점에도 불구하고 전해질인 YSZ와의 계면반응을 일으켜 낮은 산소이온전도도를 갖는 $La_2Zr_2O_7$ 를 형성하고, 이 물질은 시간에 따라서 지속적으로 성장하기 때문에 장시간 안정성이란 측면에서 치명적인 약점을 갖고있다. 본 연구에서는 이러한 단점을 충분히 보완하는 성질을 지닌 새로운 양극재료로서 $Y_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{0.3}Co_{0.7}O_3$ 를 제안한 바 있다. 이 새로운 재료는 SOFC 양극으로 적용하기에 충분한 열적 안정성을 갖고 있으며 동일한 조건에서는 $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ 보다도 우수한 촉매적 활성을 보이는 것으로 관찰되었다. 양극/전해질의 접합과정에서의 고온열처리 단계에서 계면반응물질인 $Co_{2.1}Fe_{0.9}O_4$ 가 소량 형성되지만 SOFC의 작동조건에서는 YSZ와의 반응이 더 이상 진행되지 않기 때문에 장시간 안정성이라는 측면에서는 기존의 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 계의 재료보다 월등한 성질을 보일 것으로 기대를 모으고 있다.

본 연구에서는 교류임피던스법을 이용하여 $Y_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{0.3}Co_{0.7}O_3$ /YSZ/Pt계의 반쪽전지 실험을 통해서 $Y_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{0.3}Co_{0.7}O_3$ 를 양극물질로 도입했을 때 SOFC 양극에서 발생하는 산소환원반응기구를 규명하고자 하였다. 산소환원반응이 일어날 수 있는 자리를 규명하기 위해서 전극물질의 산소이온전도도를 측정하였다. 이를 위해 YSZ 단결정을 $Y_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{0.3}Co_{0.7}O_3$ 의 양면에 접착시켜 $Y_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{0.3}Co_{0.7}O_3$ 내의 전자종에 의한 전도를 차단하고 순수한 산소이온에 의한 전도만을 측정하도록 하여 교류임피던스 응답을 해석하는 방법을 사용하였다. 이러한 방법에 의해 측정된 결과, 1000℃, 공기중에서 $3.33 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ 의 높은 산소이온전도도를 관찰하였다. 이 값은 동일한 조건에서 YSZ의 산소이온전도도의 약 60%에 해당하는 값이다. 또한 4-probe method로 측정된 전기전도도값을 이용하여 계산하면 산소이온에 대한 transference number가 0.1임을 알 수 있었다. 따라서 $Y_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{0.3}Co_{0.7}O_3$ 는 좋은 혼합전도체적인 성질을 갖는 물질로써 SOFC 양극물질로 도입했을 때 산소환원반응이 전극표면 전체에서 일어나게 되어 반응의 활성면적이 극대화될 수 있는 가능성이 있는 물질임을 예측할 수 있었다. 이러한 예측을 확인하기 위해서 반쪽전지를 구성하고 교류임피던스법을 사용하여 교환전류의 산소분압의존성 및 활성화에너지를 측정하였다. 이때 교류임피던스의 결과로부터 구한 등가회로는 전해질의 바대저항, 산소이온전도, 계면반응층에 의한 저항 그리고 전극에서의 환원반응에 해당하는 것으로 분배되었다. 이러한 등가회로의 분배는 YSZ 단결정을 전해질로 사용한 반쪽전지에 대한 실험과 반쪽전지 실험 후 양극을 제거한 자리에 백금 gauze를 접착시키고 이를 작동전극으로하는 셀을 구성하여 동일한 실험을 시행함으로써 결정하였다.