

La_{1-x}Sr_xMnO_{3+δ} (x=0.1 - 0.7)계에서 비양론계수 (δ)에 따른 산소환원반응의 활성화

이 회영 · 오 승모

서울대학교 공과대학 공업화학과

SOFC 양극물질로 널리 알려져있는 La_{1-x}Sr_xMnO_{3+δ} (x=0.1 - 0.7)에 대해서 산소분압 10⁻³ - 0.21 atm, 700 - 1000℃의 온도범위에서 전기화학적인 산소환원반응에 대한 속도론을 연구하였다. 이를 위해 정상상태 분극실험(Steady-state polarization)과 교류임피던스법(AC impedance method)을 이용하였다. 산소환원반응의 율속단계로써 가능한 다양한 과정들을 예측하고 이를 정상상태 분극실험의 결과와 비교하여 실제로 La_{1-x}Sr_xMnO_{3+δ}에서 일어나는 반응의 율속단계를 결정하였다. SOFC 양극에서의 산소환원반응이 multi-electron process에서의 Butler-Volmer 식을 따른다고 가정하고 정상상태 분극곡선으로부터 얻은 겹보기 전하전달계수값을 적용하여 산소환원반응의 율속단계는 전극에 흡착되어있는 산소원자로 전하가 전달되는 반응이라는 것을 알 수 있었다. 이러한 결론은 산소분압을 달리하면서 측정된 교류임피던스의 결과로부터 얻은 교환전류의 산소분압의존성($i_0 \propto P_{O_2}^m$)의 결과에 의해서도 동일하게 유추되었다.

700 - 900℃의 온도범위, 공기중에서 일정한 시간동안 유지시킨 La_{1-x}Sr_xMnO_{3+δ}계의 분말을 액체질소를 이용하여 quenching한 후 Mohr's salt와 K₂Cr₂O₇을 사용한 역적정법(back titration)으로 La_{1-x}Sr_xMnO_{3+δ} 내의 망간의 산화수를 측정하였다. 이 결과로부터 La_{1-x}Sr_xMnO_{3+δ} 내에 존재하는 산소의 격자결합의 정도를 계산할 수 있었다. 이러한 화학적 분석은 700℃, 질소기류에서 동일한 조건에서 유지한 경우에 대해서도 수행하였다. La_{1-x}Sr_xMnO_{3+δ} 내부의 산소비양론 계수값(δ)은 Sr의 치환량과 온도 그리고 산소분압에 따라서 변화하고 있음이 관찰되었다. 산소분압이 높은 경우에 비양론계수는 큰 값을 보였으며 온도가 낮을수록 비양론계수는 감소하는 경향을 보였다. Sr의 치환량에 따른 변화는 단일한 경향성을 보이는 것이 아니었는데, 초기 치환량이 증가함에 따라서 비양론계수는 감소하는 경향을 보이다가 40 mol%가 치환되었을 때 가장 작은 값에 도달한 후 이후로는 치환량이 증가함에 따라 비양론계수는 오히려 증가하는 경향이 관찰되었다. 또한 전하전달 반응에 대한 양극반응의 대칭계수(symmetry factor, β)와 산소비양론계수 사이에는 밀접한 관계가 있음을 관찰하였다. 가장 좋은 산소환원반응의 활성을 보인 경우(이때가 대칭계수(β)의 값이 가장 큰 경우)는 Sr의 치환량이 40 mol%인 경우였는데, 이는 δ 값이 가장 작은 값을 보인 경우였다. 이러한 결과들로부터 La_{1-x}Sr_xMnO₃에서의 일어나는 산소환원반응의 활성화점은 삼상계면 뿐만 아니라 전극의 표면(표면 산소격자결합자리)도 포함된다는 사실을 알 수 있었다.