

La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃/YSZ 계면에서의 반응과 생성물의 전기화학적 특성

이 희영, 오 승모

서울대학교 공과대학 공업화학과

현재까지도 고체산화물 연료전지를 실용화하는데는 여러 가지의 해결해야 할 장애가 있다. 그 중에서 구성물질을 결합시키기 위한 열처리과정 또는 고온의 작동 조건에서 양극과 전해질 사이의 화학적 반응으로 인해 형성되는 새로운 물질층 때문에 발생하는 연료전지의 장시간 안정성 감소는 커다란 문제이다. 본 연구에서는 양극재료로 널리 연구되고 있는 La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃와 고체전해질인 8mol% YSZ 계면에서 일어나는 반응에 의해 형성되는 물질이 무엇인지 알아내었고, 이 반응물의 전기화학적 성질을 조사하였다.

La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃를 screen printing 방법으로 YSZ pellet 위에 도입하고 1250°C에서 6시간 동안 열처리하여 실험에 사용할 반쪽전지를 구성하였다. 반쪽전지를 전기로에 설치하고 시간에 따라 전기화학적 특성이 어떻게 변하는지를 AC impedance를 이용하여 관찰하였다. 시간이 지남에 따라 양극과 전해질 사이의 계면반응에 의해 형성된 층에 의한 것이라고 추정되는 저항부분이 점차 증가하고 있음이 관찰되었다. 또한 이러한 저항은 결국 반쪽전지가 보이는 저항의 50%를 차지할 만큼 증가하였다. 실제로 계면반응에 의해 새로운 물질층이 형성되었는지를 확인하기 위해 실험했던 반쪽전지에서 양극물질을 제거하고 난 후의 계면부분에 대해 XRD pattern을 조사하였다. 이 결과 계면에는 La₂Zr₂O₇이 형성되었음을 확인하였다.

La₂Zr₂O₇의 성질을 조사하기 위해서 구연산법으로 La₂Zr₂O₇을 합성하였다. XRD의 결과는 계면에서 발생한 물질층과 동일하였고 이는 JCPDS에 보고된 바와도 일치하였다. 합성한 La₂Zr₂O₇ 분말을 이용하여 pellet을 만들어 소결하여 실험에 시편으로 사용하였다. 전도도 및 전도에 대한 활성화에너지는 AC impedance와 current interruption 법을 이용하여 측정하였다. 전도도는 800°C에서 3.6×10^{-6} S/cm, 1000°C에서 2.4×10^{-5} S/cm를 보였다. 그리고 이러한 전도에 대한 활성화에너지는 1.11eV였다. 이러한 전도도는 연료전지를 구성하는 다른 물질들과 비교할 때 상당히 낮은 값이기 때문에 양극과 전해질의 계면에서 La₂Zr₂O₇이 형성되고 또한 시간이 지남에 따라 계면형성층이 증가한다면 연료전지의 효율을 크게 감소시키는 요인으로 작용한다는 사실을 알 수 있다. 산소분압을 달리하면서 전도도의 변화정도를 살펴보았다. logP_{O₂} vs. log σ plot의 기울기는 0.036으로 산소분압에 대한 전도도의 의존성이 미미한 것으로 보아 전도의 대부분은 이온전도에 의한 것으로 보인다. 그러나 전체전도에 대해서 전자전도성에 의한 기여가 있다면 기울기로 보아서 전공에 의한 전도, 즉 p-type으로 생각된다.