

## 중·저온형 고체산화물 연료전지 공기극의 적용을 위한 Sr이 치환된 이중층 페로브스카이트 기반 복합공기극 물질의 분말 크기 및 열 사이클에 따른 전기화학특성 분석

김정현\*

국립 한밭대학교 신소재공학부 응용소재공학과

(2011년 7월 30일 접수 : 2011년 8월 17일 채택)

## Electrochemical Investigation in Particle Size and Thermal Cycles of Sr Doped Layered Perovskite Based Composite Cathodes for Intermediate Temperature-operating Solid Oxide Fuel Cell

Jung Hyun Kim\*

Department of Applied Materials Engineering, Hanbat National University, San 16-1, Dukmyung-Dong, Yuseong-Gu, Daejeon 305-719, South Korea

(Received June 30, 2011 : Accepted August 17, 2011)

### 초 록

본 연구에서는 Sr이 치환된 이중층 페로브스카이트( $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ , SBSCO)와 전해질 물질로 사용되는  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  (CGO91)을 기반으로 한 중·저온형 고체산화물 연료전지 (IT-SOFC) 복합공기극의 분말 크기와 열 사이클에 대한 전기화학특성을 연구하였다. 복합공기극의 모체가 되는 SBSCO에 CGO91 물질을 이용하여 면적비저항을 확인 한 결과 약  $0.54\sim 9.04\ \mu\text{m}$ 의 분말 크기를 보이는 SBSCO와  $0.4\sim 42\ \mu\text{m}$ 의 분말 크기를 보인 CGO91이 각각 50 wt%로 구성된 SBSCO : 50 복합공기극이 600 및 700°C에서 약  $0.102$  및  $0.013\ \Omega\text{cm}^2$ 의 우수한 면적비저항을 가지는 것을 확인 하였으며 상대적으로 분말 크기가 큰 CGO91 분말을 이용한 두 개의 공기극의 경우 700°C에서 약  $0.260\ \Omega\text{cm}^2$  와  $0.055\ \Omega\text{cm}^2$ 의 특성을 보여주었다. 10회에 걸친 열 사이클실험을 통하여 SBSCO : 50의 면적비저항은  $0.0193\ \Omega\text{cm}^2$  에서  $0.094\ \Omega\text{cm}^2$ 로 증가하였으며 7회 이후의 면적비저항은 일정하게 유지됨을 확인하였다.

**Abstract :** The electrochemical characteristics from various particle sizes of  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  (CGO91) in composite cathode comprised of the samarium-strontium doped layered perovskite ( $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ) and CGO91 have been investigated for possible application as a cathode material for an intermediate temperature-operating solid oxide fuel cell (IT-SOFC). The area specific resistances (ASRs) of composite cathodes with CGO91 having smaller particle size ( $0.4\sim 42\ \mu\text{m}$ ) and SBSCO of 1 : 1 ratio (50 wt% SBSCO and 50 wt% CGO91, SBSCO : 50) give the lowest ASR of  $0.10\ \Omega\text{cm}^2$  at 600°C and  $0.013\ \Omega\text{cm}^2$  at 700°C. However, composite cathodes with having relatively bigger CGO91 particle size show the two times higher ASR results than those of SBSCO : 50. From the 10 times thermal cycles in SBSCO : 50, the ASRs of SBSCO : 50 increased from  $0.0193\ \Omega\text{cm}^2$  to  $0.094\ \Omega\text{cm}^2$  at 700°C, however, the ASR value was maintained after 7 times of thermal cycling.

**Keywords :** Solid oxide fuel cell (SOFC), Area specific resistance (ASR), Layered perovskite, Cathode, Composite cathode

\*E-mail: jhkim2011@hanbat.ac.kr

## 1. 서 론

고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)는 연료가 가지고 있는 화학에너지를 직접 전기에너지로 바꾸어 쓸 수 있는 에너지변환 장치이다.<sup>1)</sup> SOFC는 화력발전과는 달리 높은 효율을 기대할 수 있는 장점이 있을 뿐만 아니라 연료의 다양성 측면과 함께 800°C 이상의 고온에서 운전되기 때문에 고가의 촉매 의존도가 다른 연료전지에 비해서 낮은 장점이 있다.<sup>1,2,3-5)</sup> 하지만 고온의 운전조건은 SOFC 단전지와 같은 산화물로 구성된 세라믹 전극의 활성도를 증가시키는 장점은 있으나 SOFC를 구성하고 있는 금속재료의 내구성 및 산화작용에 따른 문제를 발생시키고 있다. 따라서 국내외의 많은 연구기관에서는 실용적인 측면과 상용화에 유리한 중·저온형 고체산화물 연료전지(Intermediate Temperature-operating Solid Oxide Fuel Cell, IT-SOFC) 개발에 많은 노력을 하고 있으며 특히 700°C이하의 상대적으로 낮은 온도에서 빠른 산소환원특성을 보이기에 어려운 공기극 물질에 대한 연구를 주로 수행 중에 있다.

고체산화물 연료전지에 사용되는 공기극 물질의 경우 ABO<sub>3</sub>를 기본형으로 하는 단순 페로브스카이트 (simple perovskite)의 구조에 A 및 B-site에 다양한 종류의 원소 (A site = lanthanide 및 Sr, B site = transition metal)를 치환으로서 공기극의 전기화학적 특징뿐만 아니라, 물리적인 특성을 개선하고 있다.<sup>6,7)</sup> 가장 대표적인 IT-SOFC용 공기극 물질은 Steele 및 Bae에 의해서 연구된 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub>(LSCF)<sup>8)</sup>와 Shao등에 의해서 개발된 Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3δ</sub>(BSCF)<sup>9)</sup> 산화물들이다. 이들은 전극의 전도성이 전자전도성과 이온전도성을 모두 갖는 혼합전도성(mixed ionic and electronic conductor, MIEC)을 보이고 있다. 이들 물질들은 기존 공기극 물질과 비교할 경우 우수한 전기화학적인 특성을 보여주었으며 현재 중·저온형 고체산화물 연료전지의 공기극 물질로서 주로 사용되고 있다.<sup>8,9)</sup>

컴플렉스 페로브스카이트 (complex perovskite)는 앞서 언급한 바와 같이 우수한 전기화학적인 특성을 보이지만 다양한 물질이 치환되는 경우에 발생하는 무질서

(disordering)에 의해서 쿨롱 포텐셜 (coulomb potential) 뿐만 아니라, 탄성 포텐셜 (elastic potential)에 따른 변위가 공기극 격자에 작용하게 되어 산소 이온의 이동도 (mobility)를 감소시킬 수 있다.<sup>10)</sup> 이러한 문제점을 해결하기 위해서 영국 임페리얼 대학의 John Killer 그룹은 GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub>와 같은 이중층 페로브스카이트 (layered perovskite) 를 개발하여 중·저온형 고체산화물 연료전지의 공기극 물질로서 사용 중에 있다.<sup>11)</sup> 이러한 이중층 페로브스카이트 (LnBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub>, Ln: Lanthanide) 물질들은 기본적으로 산화물 내부 격자에 비어있는 자리가 많으므로 산소 원자들이 [Ln-O]<sub>6</sub> 면에서 부분적으로 또는 완전하게 제거되어 있고 우수한 산소 이동도 (oxygen mobility) 및 표면 키네틱스 (surface kinetics)의 특성을 보이고 있는 것으로 알려져 있다.<sup>12)</sup> 또한 이중층 페로브스카이트의 경우 격자에 자리하고 있는 산소 함량 (δ)에 의해서 다양한 Co 산화수 및 분포, 상태를 보이며 세부 내용은 Table 1에 정리하였다.<sup>13-17)</sup> 최근 영국 세인트 앤드류즈 대학의 John Irvine 그룹에서는 LnBa<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub>의 이중층 페로브스카이트 구조를 보이는 산화물에서 lanthanide 계열의 원소 중 비교적 큰 이온반경을 보이는 Pr과 Nd이 치환된 PrBa<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> (PBSCO)과 NdBa<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> (NBSCO)의 구조를 중성자회절 (neutron diffraction) 방법을 이용하여 온도의 변화에 따른 구조적인 특징을 발표하였다.<sup>18)</sup> 위 연구에 의하면 상온에서의 PBSCO와 NBSCO는 [Pr-O]<sub>6</sub> 및 [Nd-O]<sub>6</sub> 층에서 산소공공이 존재하고 있으며 산소 양이온 층을 따라서 산소 음이온이 규칙적으로 배열되어 있는 초격자구조 (2a<sub>p</sub> × 2a<sub>p</sub> × 2a<sub>p</sub>)를 형성하고 있다. 온도가 증가할수록 산소공공의 배열정도는 감소하였으며 이중층 페로브스카이트의 산소함유량은 상온에서 300°C 사이에서 증가한 반면 300°C에서 700°C의 온도구간에서는 상대적으로 감소하였다. 이를 직류 4단자 (DC 4 probe) 방법으로 측정된 전기전도도와 비교하였을 때 300°C이상의 온도에서는 전기전도도가 감소하는 metallic 거동을 보였으며 이것은 (2a<sub>p</sub> × 2a<sub>p</sub> × 2a<sub>p</sub>) 구조에서 정방정계의 대칭성을 보이는 (a<sub>p</sub> × a<sub>p</sub> × 2a<sub>p</sub>) 구조와 직접 연관이 있는 것으로 보고하였다.<sup>18)</sup> 동시에

Table 1. Physical properties of layered perovskite (LnBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub>) with respect to the oxygen contents<sup>13-17)</sup>

δ (oxygen content)	Charge state of Co	Distribution of various Co state	State
0	2.5+	Co <sup>3+</sup> : 50% Co <sup>2+</sup> : 50%	-Charge ordering of Co <sup>3+</sup> and Co <sup>2+</sup> <sup>13,14)</sup>
0.5	3+	Co <sup>3+</sup> : 100%	-Metal-Insulator transition (MIT) with different Ln <sup>15)</sup> -MIT related with (1)orbital order phenomena (2)spin-state transition of Co in octahedral place <sup>16, 17)</sup>

같은 그룹에서  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  (SBCO)에 0.5 mol%의 Sr이 치환된  $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$  (SBSCO) 경우 단일상에서의 가장 우수한 면적비저항값을 보고하였다.<sup>19)</sup> 본 결과와 함께 SBSCO와  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2.8}$  (CGO91)을 이용한 복합공기극에서는 600°C 및 700°C에서 약 0.102와 0.013  $\Omega\text{cm}^2$ 의 우수한 면적비저항 특성을 보이는 중·저온형 고체산화물의 공기극 물질을 개발하였다.<sup>20)</sup> 본 연구에서는 복합공기극을 구성하고 있는 SBSCO와 CGO91분말에서 CGO91분말의 크기에 따른 전기화학 특성을 연구하여 비교하였다. 동시에 가장 낮은 면적비저항값을 보이는 조성을 선택하여 열 사이클에 따른 전기화학적 특성의 변화를 제시하는데 그 목적이 있다.

## 2. 실험

### 2.1. 분말 준비

이중층 페로브스카이트 구조를 갖는  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  (SBCO)에 0.5 mol%의 Sr이 Ba과 함께 A-site에 치환된 이중층 페로브스카이트 ( $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ , SBSCO)를 전통적인 고상합성법으로 합성하기 위해서 Samarium oxide ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , Sigma-Aldrich), Barium carbonate ( $\text{BaCO}_3$ , Sigma-Aldrich), Strontium carbonate ( $\text{SrCO}_3$ , Sigma-Aldrich) 및 Cobalt oxide ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ , Sigma-Aldrich)를 기본 출발 물질들로 사용하였다. 칭량에 앞서 출발 물질에 존재할 수 있는 수분을 제거하기 위해서 각각의 산화물을 300°C로 유지된 전기로에 약 1시간 열처리를 실시하여 수분을 제거 하였으며 이후 합성을 위해서 준비된 각각의 산화물들을 정확하게 칭량하였다. 단일상을 합성하기 위한 열처리 과정은 2번의 하소과정으로 분리하여 상합성을 실시하였다. 이것은 SBSCO 산화물을 구성하고 있는 Ba 및 Sr과 같은 원소들은 이온반경이 Sm 및 Co 보다 크기 때문이다.<sup>21)</sup> 예를 들어서 제 1차 하소의 경우 마노유발에 아세톤을 이용하여 균일하게 혼합된 각각의 산화물을 60°C의 오븐에서 건조 후 1000°C에서 8시간 열처리하였다. 이후 1차 하소를 마친 분말은 상온에서 24시간동안 아세톤을 이용하여 습식 분쇄하였다. 1차 하소 이후 실시된 제 2차 하소의 경우 1100°C에서 약 36시간 열처리를 실시하였다. 본 물질의 x-ray diffraction (XRD) 패턴 결과는 기존 문헌에 정리되어 있다.<sup>19)</sup>

상용으로 사용되는  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2.8}$  (CGO91, Praxair Specialty Ceramics) 분말 크기에 의한 면적비저항의 차이를 확인하기 위해서 본 연구에서는  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Cerium(III) nitrate hexahydrate, Sigma-Aldrich) 및  $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Gadolinium(III) nitrate hexahydrate, Sigma-Aldrich)의 원료물질을 이용하여 최종 CGO91의 비율에 정확하게 칭량하여 탈이온수에 Glycine을 함께

혼합한 후 300°C의 온도에서 Glycine nitrate Process (GNP)방법을 이용하여 분말을 합성하였다. 합성된 분말은 잔존할 수 있는 Glycine 및 nitrate물질을 제거하며 동시에 단일상으로 합성하기 위해서 1000°C에서 약 1시간동안 하소과정을 실시하였다. 복합 공기극으로 사용된 CGO91의 경우 Praxair에서 제작한 상용 분말 (이하, CGO91(P))과 실험실 차원에서 GNP방법으로 합성한 분말 (이하, CGO91(H))을 이용하였다.

### 2.2. 반전지 시편제작

본 연구의 전해질로 이용된 CGO91분말을 2.5 g 칭량한 이후  $2 \times 10^3 \text{ kg/m}^2$ 의 압력을 가한 후 1400°C에서 약 4시간 소결하였다. 공기극 잉크의 경우 앞에서 언급된 SBSCO 및 CGO91과 Alpha-terpineol 및 아세톤으로 구성된 잉크를 이용하여 제작하였으며 소결된 CGO91전해질에 스크린프린터를 이용하여 도포하였다. 본 실험에 사용된 복합공기극은 표 2에서 정리하였으며 복합공기극의 조성과 약지는 다음과 같이 정리할 수 있다. 예를 들어서, 단일상으로 합성한 SBSCO와 CGO91(P)가 각 2.5 g씩 혼합되어 50 wt%로 구성되어 있는 공기극은 SBSCO : 50(P), SBSCO와 CGO91(H)이 각 2.5 g씩 혼합되어 50 wt%로 구성되어 있는 복합공기극은 SBSCO : 50(H)로 표기하였다. 마지막으로 2.5 g의 SBSCO에 CGO91(P)와 CGO91(H)이 각 1.25 g씩 포함되어 있는 복합공기극은 SBSCO : 50(0.5P + 0.5H)로 표기하였다. 이후 공기극/전해질/공기극 물질로 구성된 반전지는 1000°C에서 1시간 소결처리를 실시하였다. 소결 후 공기극의 표면 면적은 약 1.09  $\text{cm}^2$  이었다.

복합공기극의 열 사이클 실험을 위한 전해질 시스템은 8 mol% Ytria-Stabilized Zirconia (8YSZ) 분말을 2.5 g 칭량한 이후  $2 \times 10^3 \text{ kg/m}^2$ 의 압력을 가한 후 1400°C에서 약 4시간 소결한 이후 CGO91 슬러리를 소결된 8YSZ에 스펀코팅을 이용하여 코팅을 실시하였으며 1300°C에서 3시간 열처리를 실시하였다. 준비된 전해질 시스템에 도포된 공기극은 앞에서 언급된 동일한 공기극 잉크 시스템을 이용하였다. 공기극/전해질 시스템/공기극 물질로 구성된 반전지는 1000°C에서 1시간 소결처리를 실시하였으며 소결 후 공기극의 표면 면적은 약 1.09  $\text{cm}^2$  이었다.

### 2.3. 측정방법

합성된 CGO91 산화물의 구조는 Cu K $\alpha$  필터를 이용한 XRD측정을 수행하여 단일상을 확인 했으며 이때의 X-ray 스펙트럼은 2 $\theta$ 의 범위가 20°~90°인 구간에서 2°/min의 속도로 측정하였다. CGO91(P), CGO91(H) 및 SBSCO의 분말 크기를 확인 하기 위한 입도분포 (Particle size distribution, PSD)의 경우 malvern사의

masterizer 2000을 사용하여 측정하였다. 전기화학특성을 확인 하기 위한 전기화학실험의 경우 전극의 전기화학 반응 특성을 확인 하기 위해서 Solatron 1260장비를 이용하여 1 MHz에서 0.01 HZ의 주파수대역의 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)분석을 실시하였다. 본 측정에서는 OCV상태에서 실시하였으며 50 mV의 AC 전압을 이용하였다. 500°C에서 850°C의 온도구간에서 50°C의 온도간격으로 측정하였으며 각 온도에 해당하는 실험은 전기로가 지정된 온도에 도달한 후 시편과의 온도차이를 최소화하기 위해서 30분이 지난 후 측정하였다. 측정된 시편의 EIS 결과는 Z-view프로그램을 이용하여 분석하였으며 4단자 방법(4 probe)을 이용하여 백금선과 측정장치에서 발생할 수 있는 저항값을 배제하였다.

전극의 미세구조를 관찰하기 위한 Scanning electron microscope (SEM)관찰은 Energy-dispersive spectroscopy (EDS)분석과 연동되어 있는 Hitachi사의 FE-SEM (Model : S-4300)을 이용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 최근에 연구되었던  $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5.6}$  (SBSCO) 및  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2.3}$  (CGO91)을 사용한 복합전극에서 전해질 성분인 CGO91의 분말크기의 차이에 따른 면적비저항의 차이를 연구하였다. 본 연구자에 의해서 보고된 SBSCO와 CGO91의 복합 공기극의 경우 SBSCO와 CGO91이 약 50 wt%가 포함될 경우 500, 600 및 700°C에서 약 0.681, 0.102 및 0.013  $\Omega\text{cm}^2$ 의 우수한 면적비저항이 관찰되었다.<sup>20)</sup> 본 연구결과를 기반으로 하여 CGO91의 분말크기 차이에 따른 공기극의 분극변화를 연구하였다. Fig. 1에서는 GNP방법으로 합성한 CGO91(H)의 XRD 결과를 보여주고 있으며 기존 XRD

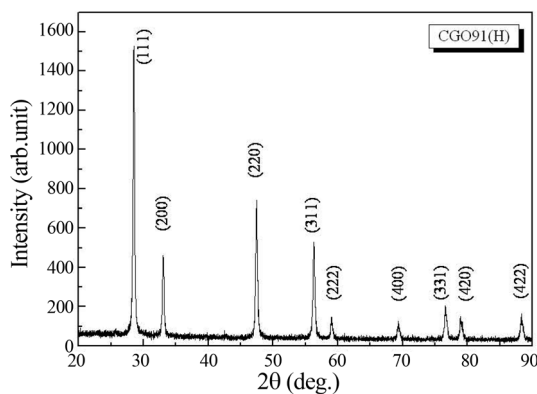


Fig. 1. XRD results of CGO91(H) fabricated by GNP method.

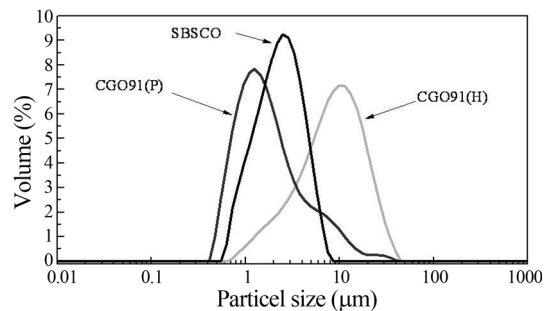


Fig. 2. Particle size distributions (PSDs) of SBSCO and CGO91.

결과와 비교했을 때 단일상의 CGO91가 합성되었음을 확인하였다.<sup>22,23)</sup>

Fig. 2에서는 SBSCO와 CGO91 분말의 입도분포 (Particle size distribution, PSD) 결과를 정리하였다. CGO91(P)의 경우 분말의 크기는 약 0.4에서 42  $\mu\text{m}$ 에 걸쳐서 존재하고 있었으며 CGO91(H)는 약 0.64에서 45  $\mu\text{m}$ 의 분말 크기를 보여 주고 있다. 또한 복합 공기극 물질의 모체를 이루고 있는 SBSCO의 경우 약 0.54에서 9.04  $\mu\text{m}$ 에 걸친 분말 크기를 확인 할 수 있었다. 본 결과에서 확인 할 수 있듯이 CGO91(P) 및 CGO91(H)은 SBSCO를 기준으로 하여 복합공기극의 분말 크기에 영향을 줄 수 있을 것으로 판단 할 수 있다.

앞에서 언급한 SBSCO와 CGO91물질을 이용하여 면적비저항을 확인하기 위한 반전지를 구성하였다. Table 2에서 정리된 반전지를 이용하여 500, 600 및 700°C의 온도구간에서 측정한 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)결과는 Fig. 3에서 정리하였다. Fig. 3(a)에서 정리된 결과의 경우 500°C에서 측정한 SBSCO : 50(P)는 약 0.681  $\Omega\text{cm}^2$ 의 결과를 보였으며<sup>20)</sup> SBSCO : 50(0.5P + 0.5H)는 1.369 및 SBSCO : 50(H)는 1.644  $\Omega\text{cm}^2$ 의 면적비저항 결과를 보여주었다. 본 결과에서 SBSCO : 50을 구성하고 있는 CGO91 분말의 크기에 따라서 그 결과에 2배 이상이 되는 큰 차이를 보여주고 있다. 또한 Fig. 3(b)에서 확인 할 수 있듯이 600°C에서 SBSCO : 50(P)는 0.102  $\Omega\text{cm}^2$ , SBSCO : 50(0.5P + 0.5H) 및

Table 2. Chemical compositions and their abbreviations in this research

Compositions	Abbreviations
50 wt% of SBSCO and 50 wt% of CGO91(P)	SBSCO : 50(P)
50 wt% of SBSCO, 25 wt% of CGO91(P) and 25 wt% of CGO91(H)	SBSCO : 50 (0.5P + 0.5H)
50 wt% of SBSCO and 50 wt% of CGO91(H)	SBSCO : 50(H)

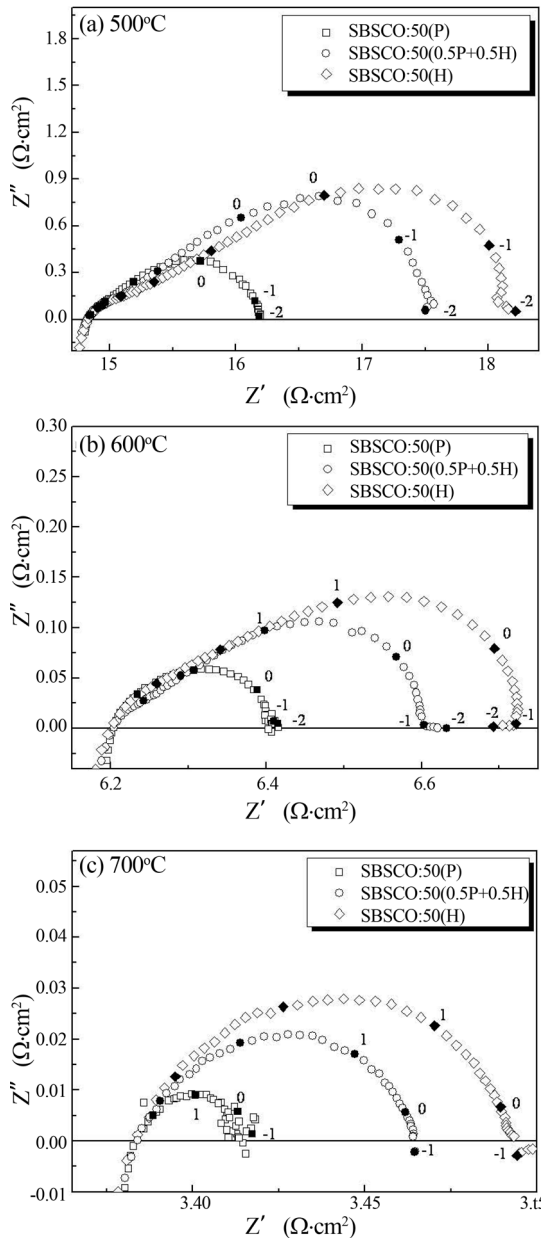


Fig. 3. Impedance results of SBSCO : 50(P), SBSCO : 50 (0.5P + 0.5H) and SBSCO : 50(H) measured at (a) 500°C, (b) 600°C and (c) 700°C. The numbers indicates frequency logarithm.

SBSCO : 50(H)에서는 0.201과 0.260  $\Omega \text{cm}^2$  이었으며 마지막으로 700°C에서의 결과를 정리한 Fig. 3(c)에서는 SBSCO : 50(P)는 0.013  $\Omega \text{cm}^2$  및 SBSCO : 50 (0.5P + 0.5H)와 SBSCO : 50(H)에서는 0.040  $\Omega \text{cm}^2$ 과

0.055  $\Omega \text{cm}^2$ 의 결과를 보여주었다. Fig. 3의 결과를 Fig. 2의 결과와 비교할 경우 복합공기극을 구성하고 있는 SBSCO분말의 크기에 차이가 나는 CGO91을 복합공기극으로 사용했을 경우 분말의 크기가 감소할수록 면적비저항은 감소하였다. 일반적으로 고체산화물 연료전지의 복합공기극의 고주파영역에서는 환원된 산소이온의 전하전송(charge transfer)에 의해서 분극저항이 영향을 받으며 저주파영역에서는 주입되는 가스의 확산저항에 의해서 분극저항이 발생하는 것으로 알려져 있다.<sup>24)</sup> 따라서 복합전극의 특성상 상대적으로 큰 CGO91 분말로 구성된 복합공기극의 경우 상대적으로 SBSCO의 표면적이 감소할 뿐만 아니라 산소분자가 산소이온으로 환원되는 과정에서 주입된 가스의 확산을 방해하고 있기 때문에 판단 할 수 있다.

위 3개의 공기극으로 구성되어 있는 반전지의 결과를 이용하여 온도와 분극의 함수로 표현되어 있는 결과를 Fig. 4에 정리하였다. SBSCO : 50(P)의 경우 측정 한 온도구간에서 가장 낮은 면적비저항결과를 보여주었으며 SBSCO : 50(0.5P + 0.5H)는 SBSCO : 50(P)보다 분극저항은 증가했으나 SBSCO : 50(H)보다는 낮은 분극결과를 보여주었다. 이것은 입도분포에 따른 분말 크기를 정리한 Fig 2의 결과에서 그 이유를 판단 할 수 있다. CGO91(P)의 분말 크기는 CGO91(H)보다 상대적으로 작은 크기의 분말로 구성되어 있으며 이는 SBSCO분말의 표면에 상대적으로 분말 크기가 작은 CGO91(P)가 접촉을 하게 되어 접촉면적을 증가시키며 동시에 우수한 전자 및 이온 전도성을 발현한 것으로 판단 할 수 있다. 반면 SBSCO : 50(H)를 구성하고 있는 CGO91(H)의 경우 복합공기극의 모체가 되는 SBSCO보다 큰 분말 크기를 형성하고 있으며 이는 SBSCO와 접촉할 수 있는 면적이 감소되어서 상대적으로 분극저항이 클 뿐만 아니라 확산저항에 영향을 준 것으로 판단 할 수 있다. 반면 3개의 공기극에서 확인한 결과를 통하여 정리한 복합공기극의 활성화 에너지

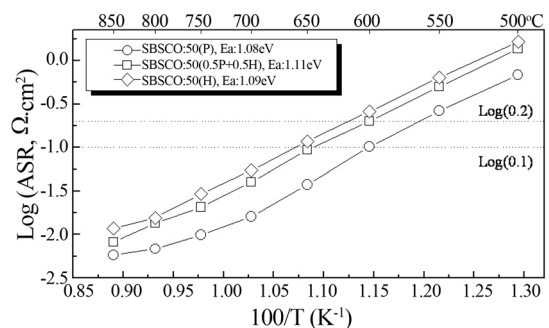


Fig. 4. Summarized Area Specific Resistances (ASRs) of SBSCO : 50(P), SBSCO : 50(0.5P + 0.5H) and SBSCO : 50(H) on CGO91 electrolyte.

지(activation energy)의 경우 CGO91 분말의 크기에 차이가 발생하더라도 활성화 에너지의 값에는 큰 차이를 보이지 않았다.

이러한 특성을 보이는 각각의 복합공기극의 미세구조는 Fig. 5에서 정리하였다. Fig. 5의 (a)에서 확인 할 수 있는 SBSCO : 50(P)는 복합공기극의 모체인 SBSCO를 둘러싸고 있으며 미세구조 특성이 우수하였다. 반면

CGO91(H)의 함유량이 증가하고 있는 Fig. 5(b) 및 (c)에서는 SBSCO와의 접촉면적이 상대적으로 감소하였다. 특히 SBSCO : 50(H)의 경우 (Fig. 5(c))는 SBSCO : 50 (0.5P + 0.5H)에 비교해도 그 접촉면적이 급격하게 감소하는 것을 발견하였다. 따라서 이중층 페로브스카이트를 이용한 복합공기극의 경우 공기극을 구성하고 있는 전해질 분말 성분의 크기가 전체 분극을 결정하는 것을 알 수 있다. 이상을 살펴 볼 때 중·저온형 고체산화물 공기극으로 사용이 가능한 복합공기극에서 충분한 삼상계면을 확장시킬 수 있는 전해질물질의 공급이 필수적이며 모체를 구성하는 산화물인 SBSCO의 분말 크기에 비교해서 분말 크기가 작은 전해질물질이 첨가되면 SBSCO와의 연결성이 증가하여 전기화학적 특성이 향상되는 것을 알 수 있다.

다양한 분말 크기를 보이는 복합공기극의 경우, SBSCO : 50(P)에서 가장 낮은 면적비저항 특성과 함께 우수한 미세구조의 특성을 발견하였다. 따라서 SBSCO : 50(P) 복합공기극을 IT-SOFC의 공기극 물질로 직접 적용하기 위해서 8YSZ 전해질 위에 CGO91을 기능층으로 코팅한 전해질 시스템위에 SBSCO : 50(P)를 스크린프린팅 방법을 이용하여 반전지를 제작한 이후에 열 사이클 실험을 실시하였다. 일반적으로 Co가 치환된 페로브스카이트 물질은 8 mol% Ytria-Stabilized Zirconia (8YSZ)와의 반응성으로 인해  $\text{Co}_3\text{O}_4^{25,26}$ 이 발생하여 분극저항을 증가시킬 수 있으며 Sr의 치환량에 따라서 다양한 종류의 이차상이 발생 할 수 있다. 예를 들어서 Sr의 치환량이 낮은 상태의 경우  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 의 이차상이 주로 발생하며 Sr의 치환량이 큰 경우  $\text{SrZrO}_3$ 의 이차상이 생성될 수 있는 것으로 알려져 있다.<sup>27-31</sup> 본 SBSCO의 경우 8YSZ와의 반응성은 기존 문헌<sup>19)</sup>에 발표되었으며 900°C이하의 경우에는 이러한 이차상이 발견되지 않았으나 1000°C이상의 온도에서는  $\text{SrZrO}_3$ 의 이차상이 발견되었다.<sup>19)</sup> 이러한 이차상 발생을 최소화하기 위해서 본 연구에서는 CGO91을 기능층으로 사용하였다. 열충격 특성평가를 위해 상온에서 900°C까지의 온도 구간을 10회 반복하였으며 550°C에서 800°C의 온도사이를 설정하여 50°C 간격으로 실험하였다.

SBSCO : 50(P)의 열 사이클 실험을 실시한 결과는 Fig. 6(a)와 (b)에 정리하였다. Fig. 6(a)에서는 초기에 확인한 면적비저항값이 5회의 열충격까지 증가하는 경향성을 보였으나 7회, 9회 및 10회의 열 사이클 실험을 통해서 일정한 값으로 수렴하는 것을 발견하였다. 700°C에서의 열 사이클 횟수에 따른 결과는 Fig. 6(b)에 정리되어 있다. 초기에 측정한 SBSCO : 50(P)의 면적비저항값은  $0.019 \Omega\text{cm}^2$ 이었으며 3회 및 5회의 열 충격 시 확인한 면적비저항값은 각각  $0.032$  및  $0.040 \Omega\text{cm}^2$

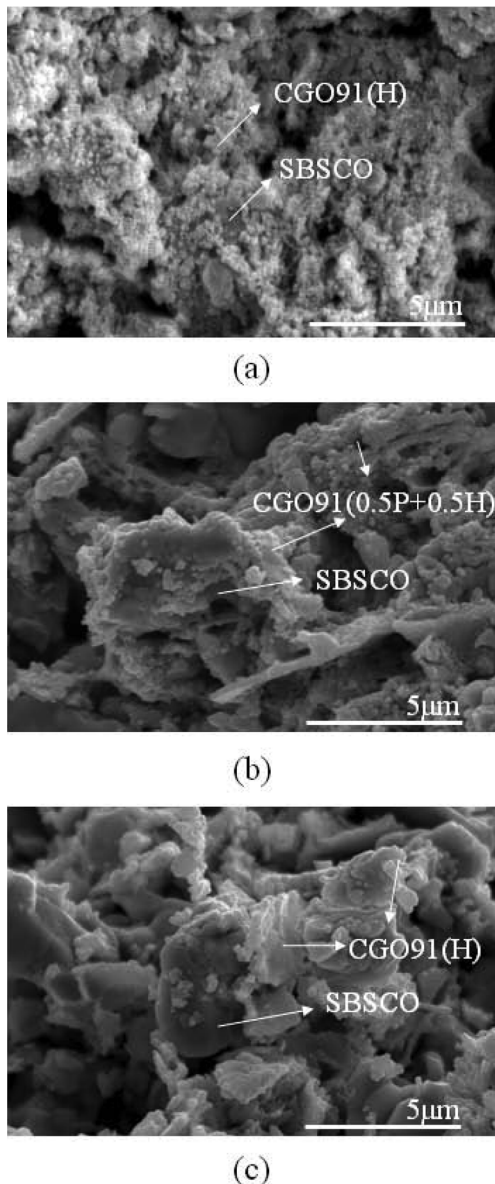


Fig. 5. Cross section images of SBSCO-CGO91 composite cathodes with SBSCO from SEM measurement. (a) SBSCO : 50(P), (b) SBSCO : 50(0.5P + 0.5H) and (c) SBSCO : 50(H).

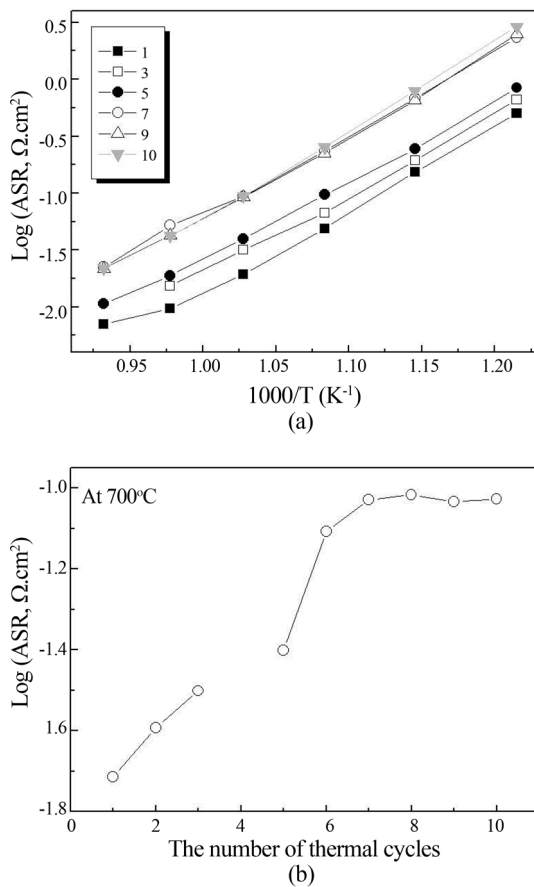


Fig. 6. (a) Thermal cycling results of SBSCO : 50(P) in accordance with the number of thermal cycling and (b) summarized ASRs of SBSCO : 50(P) tested at 700°C.

으로 약 2.5배 증가하였다. 하지만 이러한 경향성은 열충격의 횟수와 비례하지 않은 것을 7회 이후의 열사이클 실험으로 확인 할 수 있었다. 예를 들어 9회 및 10회 때의 SBSCO : 50(P)의 면적비저항은  $0.093 \Omega \text{cm}^2$  및  $0.094 \Omega \text{cm}^2$ 로 확인 되었으며 열충격실험을 통해서 열충격에 의한 면적비저항의 감소는 7회 이후에서는 증가되지 않았다. 이러한 특성은 SBSCO : 50(P)의 열팽창 특성과 관련이 있는 것으로 판단 할 수 있다. 예를 들어서 SBSCO의 열팽창계수는  $600^\circ\text{C}$ 와  $700^\circ\text{C}$ 에서 약  $21.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  및  $21.8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 로 알려져 있다.<sup>19,32)</sup> 이것은 전해질로 사용되는 8YSZ 및 CGO91의 열팽창 계수와 비교할 경우 약 2배의 열팽창계수의 차이를 보이고 있다.<sup>28,33)</sup> 반면 복합공기극인 SBSCO : 50(P)는 동일한 온도구간 ( $600^\circ\text{C}$ 와  $700^\circ\text{C}$ )에서 약  $13.1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  및  $13.7 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 의 결과를 보여주고 있으며 약  $12.4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 의 열팽창 특성을 보이는 전해질(CG91, 8YSZ)과의 열

팽창 계수의 차이를 최소화 할 수 있는 장점을 보여 주고 있다.<sup>19,32)</sup> 아울러 10회의 열충격을 통한 결과에서  $0.094 \Omega \text{cm}^2$ 의 면적비저항의 특성을 확인 할 수 있듯이 이는 Steele등에 의해 연구된 IT-SOFC 공기극이 갖는 최대 면적비저항값 ( $0.15 \Omega \text{cm}^2$ )에 비교해서 약 63%에 해당하는 낮은 면적비저항의 특성을 보이고 있다.<sup>34)</sup>

#### 4. 결 론

Sr이 치환된 이중층 페로브스카이트와 ( $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ , SBSCO)  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  (CGO91)의 전해질 물질로 구성이 된 IT-SOFC용 복합공기극 물질(SBSCO : 50)의 면적비저항 특성을 CGO91의 분말 크기에 변화를 주어 연구하였다. CGO91 분말의 크기가 상대적으로 작을수록 SBSCO와의 연결성이 우수할 뿐만 아니라 확산저항에 의한 분극저항을 최소화 할 수 있었다. 또한 이는 기본적으로 혼합전도성을 보이는 SBSCO의 특성을 바탕으로 복합공기극 물질을 구현하여  $600^\circ\text{C}$  및  $700^\circ\text{C}$ 에서  $0.102 \Omega \text{cm}^2$ ,  $0.013 \Omega \text{cm}^2$ 의 우수한 특성을 확인 하였다. 마지막으로 SBSCO : 50(P)의 열 충격에 따른 면적비저항을 연구한 결과 면적비저항이 10회의 열 사이클에 의해  $0.019 \Omega \text{cm}^2$ 에서  $0.094 \Omega \text{cm}^2$ 로 증가하였으며 7회 이후의 열 사이클 실험 이후로는 면적비저항이 거의 증가하지 않았다.

#### 감사의 글

본 논문은 2011년도 국립 한밭대학교 교내학술연구비의 지원을 받아 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. A. E. Lutz, R. S. Larson, and J. O. Keller, 'Thermodynamic comparison of fuel cells to the Carnot cycle' *Int. J. Hydrogen Energy*, **27**, 1103 (2002).
2. R. O'Hayre, S. W. Cha, W. Colella, and Fritz B. Prinz, 'Fuel Cell Fundamentals' Wiley, New York, USA (2006).
3. G. Hoogers, 'Fuel cell technology' CRC, USA, (2003).
4. S. C. Singhal and K. Kendall, 'High Temperature Solid Oxide Fuel Cells : Fundamentals, Design and Applications' Elsevier, Oxford, UK (2003).
5. B. C. H. Steele and A. Heinzel, 'Materials for fuel-cell technologies' *Nature*, **414**, 345 (2001).
6. W. Chen, T. Wen, H. Nie, and R. Zheng, 'Study of  $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$  (Ln = La, Gd, Sm, or Nd) as the cathode materials for intermediate temperature SOFC' *Mater. Res. Bull.*, **38**, 1319 (2003).
7. S. Hashimoto, K. Kammer, P. Larsen, F. Poulsen, and M. Mogensen, 'A Study of  $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{1.3}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3.8}$  as a cathode material for SOFCs with intermediate operating tem-

- perature' *Solid State Ion.*, **176**, 1013 (2005).
8. B. C. H. Steele and J. M. Bae, 'Properties of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-x}$  (LSCF) double layer cathodes on gadolinium-doped cerium oxide (CGO) electrolytes' *Solid State Ion.*, **106**, 255 (1998).
  9. Z. Shao and S. M. Haile, 'A high performance cathode for the next generation solid-oxide fuel cells' *Nature*, **431**, 170 (2004).
  10. A. A. Taskin, A. N. Lavrov, and A. Yoichi, 'Fast oxygen diffusion in A-site ordered perovskites' *Prog. Solid State Chem.*, **35**, 481 (2007).
  11. C. Aimin, J. S. Stephen, and A. K. John, 'Electrical properties of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$  for IT SOFC applications' *Solid State Ion.*, **177**, 2009 (2006).
  12. T. Albert, J. S. Stephen, J. C. Richard, F. Hernández-Ramírez, and A.K. John 'Layered perovskites as promising cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells' *J. Mater. Chem.*, **17**, 3175 (2007).
  13. T. Vogt, P. M. Woodward, P. Karen, B. A. Hunter, P. Henning, and A. R. Moodenbaugh, 'Low to high spin-state transition induced by charge ordering in antiferromagnetic  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$ ' *Phys. Rev. Lett.*, **84**, 2969 (2000).
  14. E. Suard, F. Fauth, V. Caignaert, I. Mirebeau, and G. Baldinozzi, 'Charge ordering in the layered Co-based perovskite  $\text{HoBaCo}_2\text{O}_5$ ' *Phys. Rev. B*, **61**, R11871 (2000).
  15. A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, and B. Raveau, 'Structural and magnetic studies of ordered oxygen-deficient perovskites  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5-\delta}$ , closely Related to the "112" Structure' *J. Solid State Chem.*, **142**, 247 (1999).
  16. F. Fauth, E. Suard, V. Caignaert, and I. Mirebeau, 'Spin-state ordered clusters in the perovskite  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.47}$ ' *Phys. Rev. B*, **66**, 184421(1) (2002).
  17. H. Wu, 'Spin state and phase competition in  $\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  and the lanthanide series  $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  ( $0 < \delta < \sim 1$ )' *Phys. Rev. B*, **64**, 092413(1) (2001).
  18. A. K. Azad, J. H. Kim, and J. T. S. Irvine, 'Structure-property relationship in layered perovskite cathode  $\text{LnBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ ) for solid oxide fuel cells' *J. Power Sources*, **196**, 7333 (2011).
  19. J. H. Kim, M. Cassidy, J. T. S. Irvine, and J. M. Bae 'Advanced electrochemical properties of  $\text{LnBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{and Gd}$ ) as Cathode Materials for IT-SOFC' *J. Electrochem. Soc.*, **156**, B682 (2009).
  20. J. H. Kim, M. Cassidy, J. T.S. Irvine, and J.M. Bae 'Electrochemical investigation of composite cathodes with  $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$  cathodes for intermediate temperature-operating solid oxide fuel cell' *Chem. Mater.*, **22**, 883 (2010).
  21. R. D. Shannon, 'Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides' *Acta Crystallogr., Sect. A*, **A32**, 751 (1976).
  22. M. G. Chourashiya, S. R. Bhardwaj, and L. D. Jadhav, 'Fabrication of 10%Gd-doped ceria (GDC)/NiO-GDC half cell for low or intermediate temperature solid oxide fuel cells using spray pyrolysis' *J. Solid State Chem.*, **14**, 1869 (2010).
  23. S. H. Choi, C. S. Hwang, H.-W. Lee, and J. Kim, 'Fabrication of  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -Doped  $\text{CeO}_2$  thin films for single-chamber-type solid oxide fuel cells and their characterization' *J. Electrochem. Soc.*, **156**, B381 (2009).
  24. E. Perry Murray, M. J. Sever, and S. A. Barnett, 'Electrochemical performance of  $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Co}, \text{Fe})\text{O}_3$ -( $\text{Ce}, \text{Gd}$ ) $\text{O}_3$  composite cathodes' *Solid State Ion.*, **148**, 27 (2002).
  25. C. Peters, A. Weber, and E. Ivers-Tiffée, 'Nanoscaled  $(\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{CoO}_3$  thin film cathodes for SOFC application at  $500^\circ\text{C} < T < 700^\circ\text{C}$ ' *J. Electrochem. Soc.*, **155** (7), B730 (2008).
  26. J. Yang, W. Yue, X. Bo, X. Yi, and Q. Yitai, 'Moderate temperature synthesis of nanocrystalline  $\text{Co}_3\text{O}_4$  via gel hydrothermal oxidation' *Mater. Chem. Phys.*, **74**, 234 (2002).
  27. O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno, and M. Noda, 'Perovskite-type oxides as oxygen electrodes for high temperature oxide fuel cells' *Solid State Ion.*, **22**, 241 (1987).
  28. N. Q. Minh, 'Ceramic fuel cell' *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 563 (1993).
  29. H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, and M. Dokiya, 'Chemical thermodynamic considerations in sintering of  $\text{LaCrO}_3$ -based perovskites' *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 2719 (1991).
  30. F. M. Figueiredo, J. A. Labrincha, J. R. Frade, and F. M. B. Marques, 'Reactions between a zirconia-based electrolyte and  $\text{LaCoO}_3$ -based electrode materials' *Solid State Ion.*, **101-103**, 343 (1997).
  31. G. Ch. Kostoglouidis, and Ch. Ftikos 'Chemical compatibility of  $\text{RE}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3+\delta}$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$ ,  $0 \leq x \leq 0.5$ ) with yttria stabilized zirconia solid electrolyte' *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, 1707 (1998).
  32. J. H. Kim, J. Bae, M. Cassidy, P. A. Connor, W. Zhou, and J. T. S. Irvine, ' $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  and  $\text{LnBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$  potential cathode materials for IT-SOFC' *ECs Transactions*, **25**(2), 2707 (2009).
  33. F. Tietz, 'Thermal expansion of SOFC materials' *Ionics*, **5**, 129 (1999).
  34. B. C. H. Steele, 'Survey of materials selection for ceramic fuel cells II. Cathodes and anodes' *Solid State Ion.*, **86-88**, 1223 (1996).