



## 저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

석사학위 논문

중·저온형 수소 이온 전도성 세라믹 연료  
전지를 위한 세라믹 복합 전극 특성

Ceramic Composite Cathode for Intermediate  
Temperature Protonic Ceramic Fuel Cells

명지대학교 대학원

신소재공학과

김 백

지도교수 박 종 성

2017년 2월

중·저온형 수소 이온 전도성 세라믹 연료  
전지를 위한 세라믹 복합 전극 특성  
Ceramic Composite Cathode for Intermediate  
Temperature Protonic Ceramic Fuel Cells

이 논문을 석사학위 논문으로 제출함.

2017년 2월

명지대학교 대학원

신소재공학과

김 백

중·저온형 수소 이온 전도성 세라믹 연료  
전지를 위한 세라믹 복합 전극 특성  
Ceramic Composite Cathode for Intermediate  
Temperature Protonic Ceramic Fuel Cells

명지대학교 대학원  
신소재공학과  
김 백

상기자의 공학석사 학위논문을 인준함.

심사위원장 \_\_\_\_\_ 윤 태 식 (인)

심 사 위 원 \_\_\_\_\_ 박 종 성 (인)

심 사 위 원 \_\_\_\_\_ 김 동 욱 (인)

2017년 2월

## 목 차

그림목차 .....	iii
국문초록 .....	v
<b>제 1 장 서론</b> .....	1
1.1 연구 배경 .....	1
1.2 연구 범위 .....	5
<b>제 2 장 이론적 배경</b> .....	7
2.1 수소 이온 전도성 세라믹 .....	7
2.1.1 구조적 특성 .....	7
2.1.2 결함의 형성과 이동 .....	10
2.1.3 화학적 안정성 .....	14
2.1.4 조성 별 특성 .....	16
2.2 고체 산화물 연료 전지(SOFC)의 양극 물질 특성 .....	18
2.2.1 전극 물질 간 특성 .....	18
2.2.2 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF)의 특성 .....	21
2.2.3 양극 반응 기구 .....	23
<b>제 3 장 실험 방법</b> .....	28
3.1 물질 합성 .....	28
3.1.1 수소 이온 전도성 세라믹 합성 .....	28
3.1.2 액상 법을 통한 전극 물질 및 촉매 합성 .....	30
3.2 Cell 제작 및 특성 평가 .....	33
3.2.1 Tape casting 공정 .....	33
3.2.2 Cell 제작을 위한 tape 성형과 소결 그리고 함침법 .....	36

3.2.3 전극 특성 평가 .....	40
<b>제 4 장 결과 및 고찰 .....</b>	<b>41</b>
4.1 전도 매개체에 따른 전극 물질의 전기·화학적 특성 비교 .....	41
4.1.1 전자 전도 전극 물질과 MIEC 전극 물질 특성 비교 .....	41
4.1.2 MIEC 전극 물질과 수소 이온 전도성 전극 물질 특성 비교 .....	47
4.1.3 수소 이온 전도성을 높여주기 위한 치환 실험 XRD 분석 .....	52
4.1.4 치환된 BSCF 조성들의 전기·화학적 특성 비교 .....	56
<b>제 5 장 결론 .....</b>	<b>59</b>
<b>참고문헌 .....</b>	<b>60</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>64</b>

## 그 림 목 차

[Fig 1.1] YSZ와 주요 수소이온 전도성 물질들의 이온전도도 비교 .....	4
[Fig 2.1] cubic perovskite 결정 구조 모형 .....	9
[Fig 2.2] 수소 이온 전도 기구 .....	13
[Fig 2.3] 여러 조성의 perovskite 구조 산화물의 수소 이온 전도성 .....	17
[Fig 2.4] 여러 가지 이온 전도성을 가지는 전도체에서의 반응 모식도 .....	26
[Fig 2.5] $\text{Po}_2$ 와 $\text{P}_{\text{H}_2\text{O}}$ 에 따른 분극 저항 .....	27
[Fig 3.1] Tape casting 공정 모식도 .....	35
[Fig 3.2] Tape 성형 과정과 lamination 모식도 .....	38
[Fig 3.3] Cell의 소결과 함침법을 통한 전극 물질 첨가 모식도 .....	39
[Fig 4.1] 전자 전도 전극 물질과 MIEC 전극 단전지 I-V 특성 .....	44
[Fig 4.2] 전자 전도 전극 물질과 MIEC 전극 단전지 임피던스 특성 .....	45
[Fig 4.3] 전자 전도 전극 물질과 MIEC 전극 반전지 I-V 특성 .....	46
[Fig 4.4] MIEC 전극과 수소 이온 전도성 전극 단전지 I-V 특성 .....	49
[Fig 4.5] MIEC 전극과 수소 이온 전도성 전극 단전지 임피던스 특성 .....	50

[Fig 4.6] MIEC 전극과 수소 이온 전도성 전극 단전지 임피던스 특성 .....	51
[Fig 4.7] BSCF에 Y, Ce, Pr, Nd를 치환한 XRD .....	54
[Fig 4.8] BSCF에 Ti를 0.1 mol~0.4 mol까지 치환한 XRD .....	55
[Fig 4.9] BSCF에 Y, Pr 치환한 전극 반전지 임피던스 특성 .....	57
[Fig 4.10] BSCF에 Ti를 0.1 mol~0.4 mol 치환한 전극 반전지 임피던스 특성 ..	58



## 중·저온형 수소 이온 전도성 세라믹 연료 전지를 위한 세라믹 복합 전극 특성

김 백

명지대학교 대학원 신소재공학과

지도교수 박 종 성

친환경 적이고 우수한 에너지 효율을 나타내는 고체 산화물 연료 전지(Solid Oxide Fuel Cell : SOFC)는 많은 부분에서 주목 하고 있다. 특히 YSZ 기반의 SOFC는 연료의 선택 폭이 넓다는 장점도 가지고 있다. 하지만 높은 온도에서 작동 하기 때문에 작동 비용이 크고 재료 물질의 장기 안정성이 좋지 못하다는 단점이 있다. 단점을 보완 하고자 온도를 낮추게 되면 재료 내의 전도도가 감소하여 에너지 효율이 감소하게 되고 또한, 내부의 저항이 크게 증가하게 된다. 특히 양극에서는 분극 저항이 크게 증가 하여 전체적인 성능에 크게 영향을 미치게 된다.

따라서 중·저온에서도 안정적이고 전도도의 감소 없이 높은 효율을 가지는 수소 이온 전도성 연료 전지(Protonic Conducting Ceramic Fuel cell : PCFC)가 필요하다. PCFC에서는 수증기를 포함하고 있는 상태에서 발생하는 구조적 결함을 통해 중·저온에서도 수소 이온이 이동에 필요한 활성화 에너지가 작고 이온 전도도의 감소가 나타나지 않는 장점이 있다.

하지만 수소 이온이 전해질을 통해 이동하여 양극에서 산소 이온과 반응 하는 과정에서 전해질과 양극의 계면에서만 반응이 일어나게 되어 전극의 분극 저항이 증가하게 된다.

본 논문에서는 PCFC의 양극에서 일어나는 전기·화학적 반응이 어떠한 요소에 의해 정해지는지 연구하였다. PCFC의 양극에서 필요한 요소를 갖고 있는 전극 물질을 찾기 위하여 기존 SOFC에서 사용하는 전극 물질들을 전도 특성에 따라 PCFC에 적용했다. 전기 전도가 주된 전도 요소인 전극 물질  $\text{LaCoO}_3$  (LaCo)와 Mixed Ionic-Electronic Conducting Ceramic(MIEC) 전극 물질들인  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSCo),  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{FeO}_{3-\delta}$  (LSF),  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) 그리고 수소 이온 전도성 세라믹 전해질과 전극 계면에서 양이온 교환에 의해 생기는 산소 빈자리를 통해 수소 이온 전도성을 가지는  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) 전극 물질

을 액상 법으로 합성하여 수소 이온 전도성 세라믹  $\text{Ba}(\text{Ce}_{0.51}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.15}\text{Zn}_{0.04})\text{O}_{3-\delta}$  (BCZY-Zn)으로 제작한 단전지와 반전지에 함침법으로 다공성 세라믹 scaffold에 첨가 시켜 주어 전극의 I-V 특성 및 전력 밀도 그리고 임피던스 특성을 평가하고 비교하였다. SOFC에서 양극의 성능에 영향을 주는 요인들인 전기전도도, MIEC 특성을 갖는 전극 물질들은 PCFC의 양극으로 사용할 경우 전극 특성에 영향을 미치지 않는 것을 확인 할 수 있었다. 그리고 수소 이온 전도도는 다른 요인들 보다 전극 특성에 영향을 주는 것으로 나타났다. 따라서 수소 이온 전도성을 높이기 위하여 BSCF조성에서  $\text{Co}^{3+}$  함량 일부를 이온 반경은 유사하고 전기음성도가 낮은 이온으로 치환 하는 실험을 통해 수소 기체가 수소 이온으로 자발적인 반응이 일어날 수 있도록 설계하여 Y, Ce, Nd, Pr, Ti 이온을 치환 하고 전극 특성 평가를 하였다. 반전지에서 수소 이온 전도도를 증가 해준 전극 물질들의 특성은 기존의 BSCF와 크게 차이가 나지 않았다. 연구 결과로 PCFC에서 양극 특성을 결정 하는 요인은 SOFC에서와 달리 전극 물질의 전기 전도도와 산소 이온 전도도 그리고 수소 이온 전도도가 아닌 다른 요인이 있음을 확인 하였다.

수소 이온 전도성 연료전지, MIEC, 수소 이온 전도 양극 물질, BSCF

## 제 1 장 서 론

### 1.1 연구 배경

현대 사회는 2차 산업혁명 이후로 화석연료를 사용한 에너지 발전시스템에 의존한 사회구조를 가지고 있다. 그리고 삶의 질을 향상시키기 위해 더 많은 화석연료를 소비해 에너지를 얻고 있다. 하지만 화석연료는 반영구적이기 때문에 많은 수요의해 점차 고갈되어가고 화석연료의 많은 사용은 환경오염을 초래 하고 있다. 그렇기 때문에 전 세계적으로 영구적 사용이 가능하고 환경 친화적인 신재생 에너지가 각광받고 있다.

신재생 에너지원으로 태양열, 태양광, 지열, 풍력, 수열 등의 에너지원이 있지만, 이와 같은 에너지원들은 날씨나 장소, 시간의 영향으로 인한 제약을 받을 수 있다는 단점이 있다. 최근에 앞서 말한 에너지원들의 단점이 없는 다른 대체 신재생 에너지원으로 연료 전지가 손꼽히고 있다. 연료 전지는 전통적인 에너지 변환 시스템에 비해 높은 효율, 신뢰성, 모듈성, 연료 적응성을 갖는 것과 환경 오염물질인  $\text{NO}_x$ 와  $\text{SO}_x$ 의 방출이 적다는 장점을 가지고 있다. 게다가 높은 작동 온도 때문에 영구적인 개질반응을 할 수 있다.[1]

연료 전지는 분리 막으로 사용되는 전해질 층과 그 양면에 전극이 접합된 구조로 구성되어 있고 양면의 전극에 계속적으로 양극에는 산소기체가 음극에는 수소기체가 연료로 공급이 된다. 연료 전지는 직접적으로 화학에너지 반응을 전력과 물, 열로 전환하는 전환 장치이다.[2]

최근에 재료 과학 분야에서는 수소 이온 교환 전해질(Proton Exchange Membrane : PEM)과 고체산화물(Solid Oxide : SO)을 이용해 특별한 적용을 실현시키려고 하고 있다. PEM은 대중교통이나 자동차에 적합한 연료 전지의 종류로 연구되어지고 있다.

고체 산화물 연료 전지(Solid Oxide Fuel cell : SOFC)는 연료 전지의 한 종류로 대부분 치밀한 구조의 이트리아 안정화 지르코니아(Yttria-Stabilized Zirconia :

YSZ)를 세라믹 전해질로 사용한다. YSZ 기반의 SOFC는 600~1000℃에서 작동하며 작동온도 영역에서 세라믹 전해질을 통해 산소이온 전도체가 되며, 전자는 통과하지 못하게 된다. 전해질을 통과한 산소이온이 음극으로 확산해 수소나 일산화탄소를 만나 각각 물과 이산화탄소를 생성하게 된다. 높은 작동온도 때문에 빠른 속도로 물질들이 움직일 수 있게 하고 발전과정에서 생기는 열을 재활용해서 사용하는 co-generation system에 적합하다. 이밖에도 다음과 같은 이점으로 잠재적 시장 경쟁력을 가지고 있다.

- 에너지 안정성 : 화석 연료 소비 및 수입 감소와 각 국가별 생산 가능한 전력량을 증가
- 신뢰성 : 시간에 따른 생산 가능한 전력량의 효율이 90%를 초과
- 낮은 작동 및 유지비용 : 다른 대체 에너지 보다 낮은 가격으로 유지 시킬 수 있으며 대량 작동 시 작동 비용도 낮음
- 지속적인 에너지 생산 : 디젤 엔진과는 달리 계속적으로 전력을 생산함
- 연료의 선택 : 연료의 선택에 따라서 수소, 천연가스, 프로판, 부탄, 메탄올 등 여러 가지 종류가 있음

이러한 많은 이점에도 불구하고 SOFC의 높은 작동온도는 전극과 전해질의 계면에서 이온 전도성과 전기화학 반응을 촉진하는데 필요한 고온에서 장기 안정성이 좋지 않은 심각한 단점을 가지고 있다.[3,4]

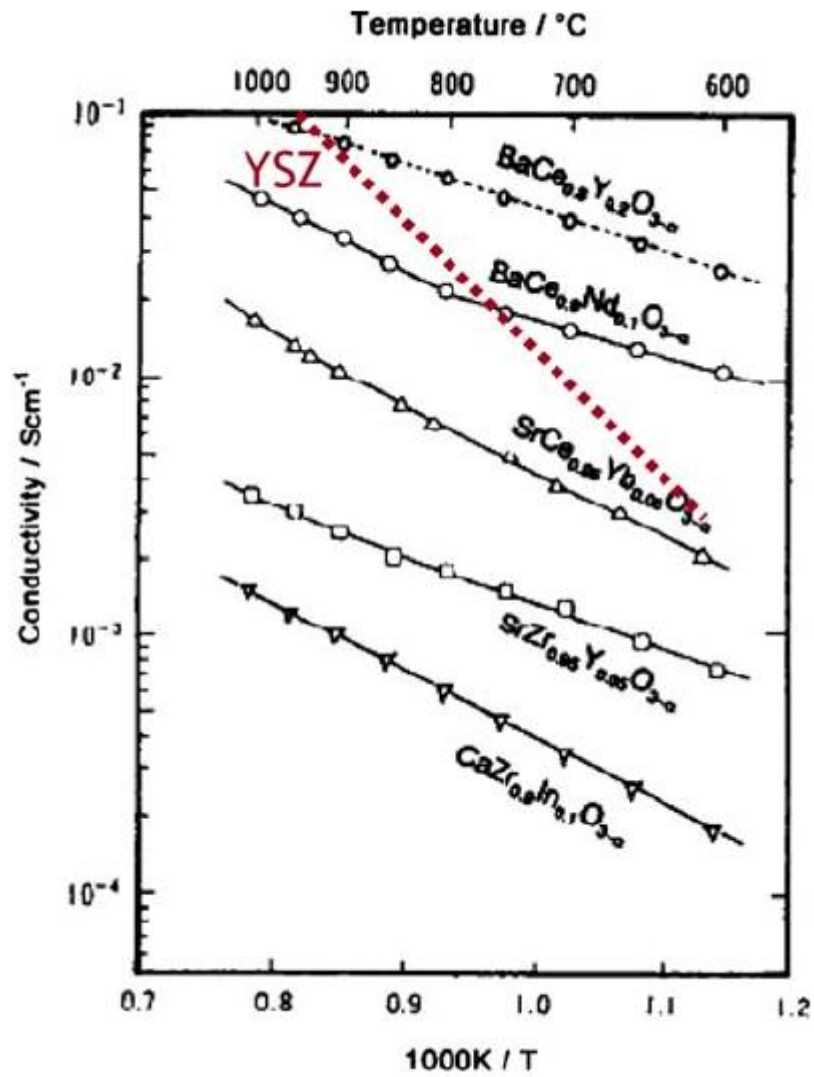
고온에서 장기 안정성이 좋지 않은 문제는 결국 SOFC를 구성하는 재료의 문제로 볼 수 있다. 따라서 YSZ가 아닌 중·저온에서 작동하는 수소 이온 전도성 세라믹 연료 전지(Protonic Ceramic Fuel Cell : PCFC)의 연구가 필요하다.

PCFC는 perovskite 구조를 기반으로 한 수소 이온 전도성 세라믹을 전해질로 사용하고 200~600℃에서 작동 한다. PCFC는 perovskite 종류의 산화물에 수소 이온 전도성을 나타내기 위해 p-형(hole : 정공) 전도성을 갖는 물질을 사용한다. 하지만 순수한 perovskite 구조의 물질은 수소 이온 전도성을 나타내지 못하므로 산소 이온 빈자리를 동시에 갖는 물질이 요구된다. PCFC는 낮은 작동온도를 가지기 때문에 열적 응력의 문제를 줄일 수 있고 보다 값싼 재료를 사용할 수 있다는 장점을

가진다.[5,6]

수소 이온 전도성 물질들은 [Fig. 1.1]에서와 같이 중·저온에서 기존의 YSZ를 사용한 SOFC보다 높은 이온 전도성을 가진다. 높은 이온 전도성 때문에 PCFC는 전해질 내부에서의 저항 손실 증가 없이 작동할 수 있다.

PCFC의 음극에서 환원 분위기에서 반응이 일어나고 이때 수소 이온 전도도는 작동 온도 영역에 따라 물의 분압 영향이 다르다. 낮은 온도 영역에서는 영향이 작지만 높은 온도의 영역에서는 물 분압의 영향에 따라 수소 이온 전도도가 바뀌게 된다. 산화 분위기에서 반응이 일어나는 양극에서는 수소 이온의 농도와 이동도가 온도에 따라서 영향을 받게 되고 이때 온도가 높으면 수소 이온의 농도와 이동도가 떨어지게 된다.[7,8]



[Fig. 1.1] YSZ와 주요 수소이온 전도성 물질들의 이온전도도 비교[7,8]

## 1.2 연구 범위

YSZ 기반의 고체 산화물 연료 전지(Solid Oxide fuel cell : SOFC)는 연료로 사용하는 기체의 선택이 자유롭고 높은 효율을 가지는 장점을 가지는 반면에 활성화되기 위한 매우 높은 작동온도 때문에 장기 안정성의 문제와 비싼 작동 비용이 커다란 단점으로 지적되고 있다. 단점들을 보완하기 위하여 SOFC의 작동온도를 낮추면 전류밀도와 효율이 감소하고 내부 저항이 크게 증가하며 전해질의 저항손실이 발생한다. 게다가 양극의 경우 작동온도가 감소하면 분극저항이 크게 증가 하게 되어 연료 전지의 성능에 크게 영향을 미치게 된다.[9]

수소 이온 전도성 세라믹 연료전지(Protonic Conducting Ceramic Fuel cell : PCFC)는 수소 이온 전달에 필요한 활성화 에너지가 작기 때문에 중·저온 영역( $400 \sim 600^{\circ}\text{C}$ )에서 작동을 한다. PCFC를 위한 수소 이온 전도성 세라믹으로 perovskite 구조를 갖는 물질인  $\text{SrCeO}_3$ ,  $\text{BaCeO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{LaNbO}_4$  그리고  $\text{La}_{27}\text{O}_{27}$  등의 조성을 통하여 전해질을 구성해 작동온도를 낮출 수 있다. 앞선 조성들은 수증기로부터 전하를 잃는 대신 수소 이온이 용해되는 특성을 이용해 PCFC에서 수소 이온 전도성 전해질로 이용이 가능하다. 최근에는 수소 이온 전도성을 가지는 전해질로  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$  (BCZY)가 높은 수소 이온 전도성과 화학적·열적 안정성을 충분히 지니고 있어 PCFC에서 적절한 조성이다.

수소 이온 전도성 전해질을 위한 전극으로 전하 전도성과 산소 이온 전도성을 동시에 가지는 세라믹물질 (Mixed Ionic-Electronic Conducting Ceramic : MIEC)을 양극에 사용하면 전기·화학적 활성 반응 영역에 기여를 한다.

YSZ를 기반으로 하는 SOFC와 BCZY조성에 소결온도를 낮추기 위해 Zn를 소결조제로 첨가한  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ce}_{0.51}\text{Y}_{0.15}\text{Zn}_{0.04})\text{O}_{3-\delta}$  (BCZY-Zn)를 전해질로 사용한 PCFC에 MIEC전극 물질인 LSF 사용해 연료 전지 성능 비교를  $700^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$  까지 측정 한 결과 PCFC의 non-ohmic ASR 변화율이 적은 것을 확인 할 수 있다. 이와 같이 PCFC를 기반으로 한 SOFC 양극의 전기·화학적 안정성이 관심을 받고 있다.

하지만 MIEC 양극 물질을 수소 이온 전도성 전해질의 표면에 적용 시켰을 때 산소 이온 환원 반응이 양극과 전해질의 계면에서만 작용하게 되어 전극에 분극 저

항이 증가하게 된다. 전극 전체의 표면에 걸쳐 삼상계면(Triple Phase Boundary : TPB)를 확장시키기 위해서 PCFC에서 수소 이온과 산소 이온의 이동과 전하의 교환이 일어나는 장소인 양극에서의 반응 기구, 전기·화학적 성능과 전극 물질 등에 대한 이해가 필요하다.[10-14]

본 논문에서는 SOFC에서 사용되는 perovskite 구조의 양극 물질 중 전자 전도도를 갖는  $\text{LaCoO}_{3-\delta}$  (LaCo)와 MIEC 특성을 갖는 물질들인  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{FeO}_{3-\delta}$  (LSF),  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSCo),  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF)와 수소 이온 전도도를 갖는  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF)를 액상 법을 통해 액상 전극 물질로 제작하고 수소 이온 전도도를 갖는 다공성 세라믹 scaffold에 함침법으로 첨가하여 세라믹 복합 전극을 제작하였다. 각각의 전극 물질을 적용한 세라믹 복합 전극들을 양쪽에 같이 형성시킨 반전지 (half cell, symmetric cell) 성능과 다른 한 쪽에  $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{V}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$  (LSV)를 함침법을 이용해 세라믹 복합체를 제작한 단 전지 (Full cell)의 I-V 특성과 전력밀도 그리고 임피던스 특성을 비교 하였다. 또한, 수소 이온 전도성을 나타내는 BSCF에 전기 음성도가 낮은 물질을 치환해 나타나는 특성을 실험하였다. 실험을 통해 SOFC에서 사용되는 전극 물질들의 전도 특성에 따라 PCFC에서는 어떻게 작용하는지 확인 하였다.



## 제 2 장 이론적 배경

### 2.1 수소 이온 전도성 세라믹

#### 2.1.1 구조적 특성

복합 금속 산화물들 가운데 일반적으로  $ABO_3$ 의 화학식을 갖는 **perovskite** 종류의 산화물들은 높은 온도에서 수소 이온 전도성을 나타내는 물질로 수소 이온 전도성 세라믹 연료전지(High Temperature Proton Conductors : HTPC)에서 중요한 물질이다. 일반적으로 **perovskite** 구조는 [Fig 2.1]과 같이 입방체 구조로 A자리에 위치하는 양이온이 B자리에 위치하는 양이온의 크기보다 큰 특징을 가지고 있으며 이상적인 구조는 B-O 사이의 거리가  $a/2$  ( $a$ 는 단위 입방체의 한 변의 길이)와 동일한 동시에 A-O 사이의 거리가  $(a/\sqrt{2})$ 와 동일한 경우이다. 이러한 경우를 이온 반경을 이용해 정리하면 다음과 같다. ( $r_A$ ,  $r_B$ 는 A, B자리 원소의 이온 반경,  $r_O$ 는 산소 이온의 이온반경)

$$r_A + r_O = 2\sqrt{(r_B + r_O)} \quad (\text{식 2.1})$$

A자리에 위치하는 양이온의 종류는 Ba, Sr 그리고 Ca과 같은 알칼리 토금속(alkaline earth element)를 포함한 산화물이며 배위수는 6이다. 그리고 B자리를 차지하는 양이온은 주로 4가의 원소인 Ce이나 Zr이며 모서리를 공유하는 팔면체를 형성한다. B자리에 Y, Nd, Sm, Yb, In, Eu, Gd와 같은 3가의 원소가 적절하게 첨가되면 산소 이온 공공(oxygen-ion vacancy)들의 형성을 이끌어 내고 산소 이온 공공 형성은 수소 이온의 이동을 만들어 내는데 중요한 역할을 하게 된다.[15,16]

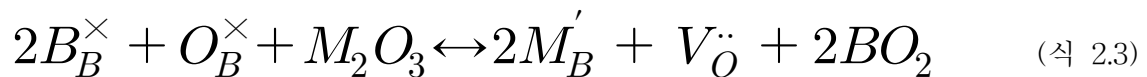
하지만 B자리에 위치한 4가의 원소보다 큰 이온 반경을 가지고 있거나 전기적

특성이 강한 3가의 첨가 원소들에 의한 perovskite 구조의 격자 팽창이나 뒤틀림은 HTPC의 전도 특성에 영향을 미칠 수 있다. 따라서 첨가 되지 않은 이상적 perovskite 구조와 첨가 원소가 함유 되었을 경우의 perovskite 구조의 단위정의 부피 변화를 Goldschmidt tolerance factor (t)로 나타낼 수 있다.

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (\text{식 2.2})$$

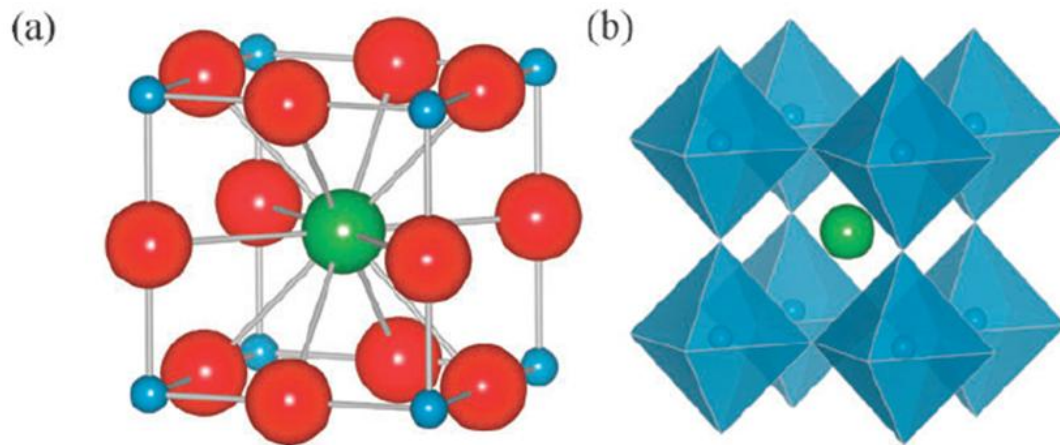
안정적인 perovskite 구조는 tolerance factor (t)의 값이 0.75에서 1.0의 영역에 있을 경우에 나타난다.

3가의 이온 첨가물 M(III)의 B자리로 부분적 치환은 가전자의 균형을 위하여 산화물 이온 결함을 생성하게 된다. 이로 인해 첨가 물질 농도와 산화물 이온 결함 농도 사이에 반응이 생긴다. 이것을 Kröger-Vink 표기법으로 설명 하면 다음과 같다.



$$[V_{\ddot{O}}] = \frac{1}{2}[M(III)] \quad (\text{식 2.4})$$

ABO<sub>3</sub> perovskite 구조에서 B자리에 첨가물 치환을 통한 결함을 만들어 주는 일은 필요에 따라서 A자리에도 3가 양이온 첨가물을 부분적으로 치환해 결함을 만들어 줄 수 있다. A자리에 첨가물을 치환 시키는 경우에는 산화물 이온 결함들을 생성시키는 것이 아닌 소비하게 된다. BaCeO<sub>3</sub>의 경우에는 상대적으로 큰 크기의 이온 반경을 가지는 양이온을 첨가 시켜 주었을 경우 A자리에 우선적으로 치환이 일어난다는 것을 몇몇의 실험적 측정과 이론적 모의실험에서 알 수 있다.[17,18]

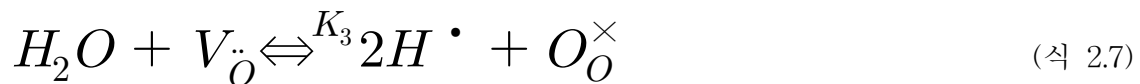
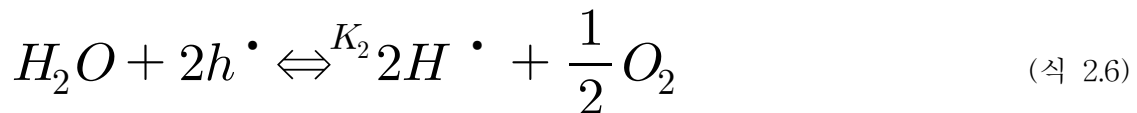
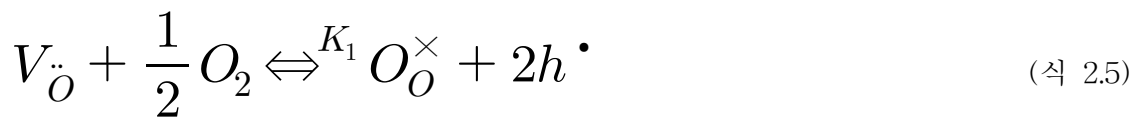


[Fig 2.1] cubic perovskite 결정 구조 모형

(a) 정육면체 중심에 위치한 초록색 구는 A자리에 있는 양이온, 정육면체의 모서리에 위치한 파란색 구는 B자리에 있는 양이온, 변의 중심에 위치한 빨간색 구는 산소 이온 (b) A자리에 위치한 양이온과  $\text{BO}_6$  팔면체와의 관계 모형[16]

## 2.1.2 결함의 형성과 이동

높은 온도에서 수소 이온 전도성을 나타내는 산화물(HTPC)인 perovskite 구조는 4가 원소가 자리하고 있는 B자리에 3가 양이온으로 부분 치환 하는 것으로 산화물 이온 결함을 가지게 된다. 수증기를 포함하고 있는 상태의 perovskite 구조 내부에서 수소 이온들은 결함의 평형 상태를 유지하기 위해 형성 된다.



$$K_3 = K_1 K_2 \quad (\text{식 2.8})$$

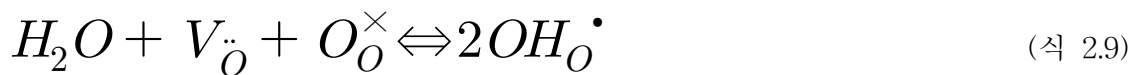
여기서 Kröger-Vink 표기법으로  $V_O$ 는 산화물 이온 결함,  $O_O$ 는 일반적인 위치의 산화물 이온,  $H^{\cdot}$ 는 수소 이온 그리고  $h^{\cdot}$ 는 전자 정공을 표기 하였다. 또한  $K_n$ 은 평형상수를 나타낸다.

(식 2.7)은 perovskite 구조 산화물 내부에서 수소 이온의 형성을 위해 필수적인 요소인 주변의 물 분자가 산화물 이온 결함 안으로의 결함을 설명하고 있다. 그러므로 HTPC에서 수소 이온 전도성을 나타내기 위해서는 산소 분압과 함께 수증기를 포함하는 조건이 필수적 이라는 것을 알 수 있다.  $K_3$ 의 평형상태는 온도가 증가함에 따라 수식의 오른쪽에서 왼쪽으로 반응이 진행이 되고 결과적으로 산소 이온 공공을 경유하여 산소 이온 전도성이 증가하게 된다. 수소이온 전도성과 산소 이온의 이동도는 온도뿐만이 아니라 물질에 의존되는 것을 알 수 있다.

(식 2.5)는 전자 정공의 농도가 산소 분압에 따라 증가하며, 보통 HTPC는 산화 분위기에서 많은 수의 정공 전도도를 가진다.  $K_1$ 의 평형상태는 산소 분압이 감소함

에 따라서 수식의 왼쪽으로 반응이 진행되며, 수소 이온 전도성은 수증기를 포함한 수소 분위기에서 지배적이 된다.[19]

그리고 중·저온에서 수소 이온 결합의 형성을 야기하는 가장 중요한 반응은 산화물 이온 결합이 존재하는 상태에서의 해리된 물의 흡착이다. 수소 이온 결합은 주요 구성요소들의 비율을 변화시켜 형성되거나 첨가되는 acceptor에 의해 바뀌는 평형상태를 유지하기 위해 생성된다. perovskite 구조 산화물에서는 B자리에 자리잡는 4가 양이온보다 낮은 산화수의 양이온을 25%까지 치환되어진다. 다음의 (식 2.9)에서 수소 이온 결합을 형성하기 위해서 수증기는 수소 이온과 수산화 이온(OH<sub>0</sub>)으로 해리가 되며, 수산화 이온은 산화물 이온 결합을 채우고, 수소 이온은 산소 이온 격자와 공유결합을 형성한다.



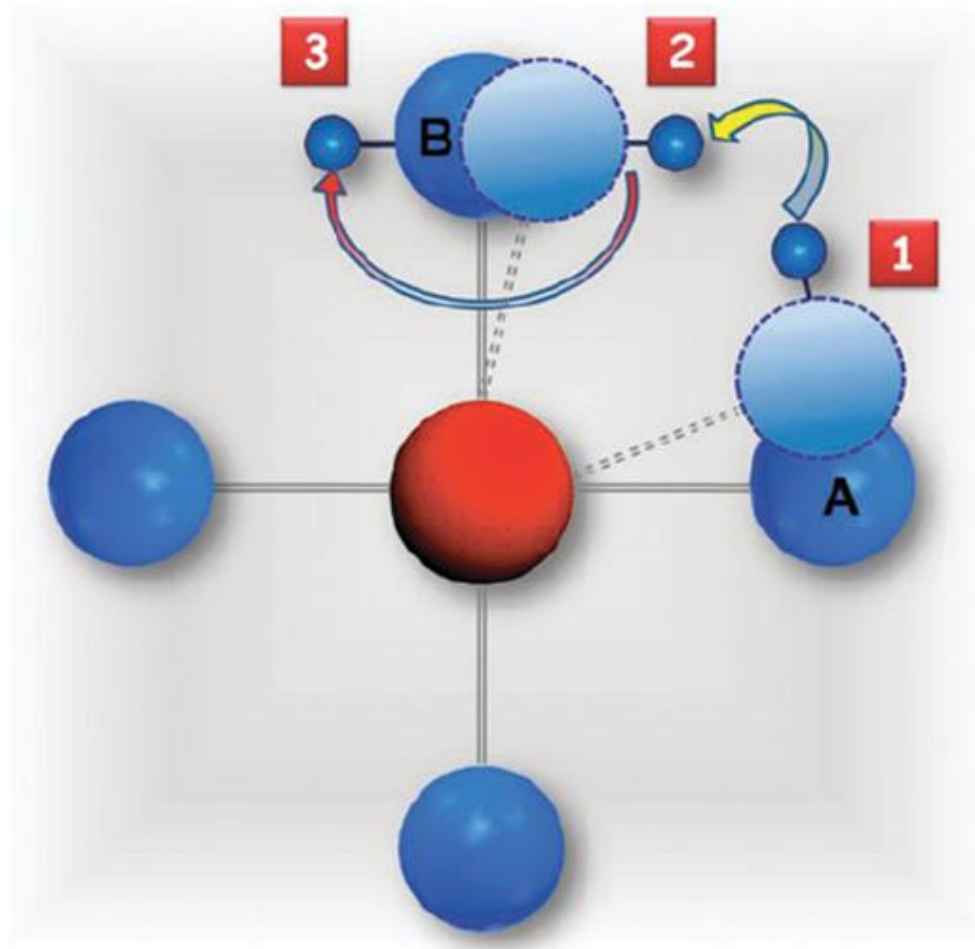
산화물 이온들의 대체물인 두개의 수산화 이온들은 전하를 갖는 수소 이온 결합들로 형성이 된다. 이런 전하를 갖는 결합들은 산화물 이온 결합들과 상호확산이 동반될 경우 산화물의 bulk 내부로 확산 할 수 있다. 이런 현상은 perovskite 구조의 산화물이 수증기를 포함하지 않는 상태에서는 산화물 이온 전도도를 보이고 수증기를 포함하는 상태에서는 화학적 확산을 위한 연관성을 가지는 것을 나타낸다.[20]

수소 이온 전도는 hopping mechanism에 의해서 발생하게 된다. 수소 이온 hopping은 산소 이온의 진동에 의해 촉진이 된다. 수소 이온 전달을 위해서 B자리의 양이온과 산소 이온의 결합의 활성화 에너지가 낮아져야 한다. 분자 역학으로 하나의 산소 이온으로 부터 또 다른 산소 이온까지 빠른 교환과 느린 전달의 두 종류의 움직임을 BaCeO<sub>3</sub>의 격자 안에서 하나의 수소 이온 경로를 나타낼 수 있다. 그리고 Density Functional Theory (DFT) 방법으로 분자들과 격자의 에너지를 이론적으로 계산을 할 수 있다. 에너지를 최소화하여 모든 원자들의 자리와 이온들의 움직임을 추적할 수 있다. 이러한 방법으로 산화물 내에서의 수소 이온 이동 경로를 확인 할 수 있다. [21,23]

양이온과 하나의 산소 이온 사이의 결합이 휘어져 산소 이온으로 부터 인접한 다른 산소 이온까지 이동을 하는 수소 이온 전도 기구를 다음의 [Fig 2.2]로 설명할 수 있다. 수소 이온 전달을 위한 에너지 장벽은 산소 이온 사이의 결합 길이가 짧으면 줄어들고 수소 이온은 인접한 다른 산소 원자와 결합을 형성할 수 있게 된다. 또다시 결합이 휘어지면 산소 이온 사이의 거리가 짧아져 수소이온은 또 다른 산소 이온을 향해 움직이고 이런 과정이 반복적으로 발생 하여 수소 이온의 전도가 일어나게 된다.

Perovskite구조의 변형은 수소 이온 전도에 필요한 활성화 에너지에 영향을 줄 수 있다. 이상적인 입방체 구조에서 떨어진 perovskite 결정 구조는 활성화 에너지를 크게 하는데 기여 하게 된다. 예를 들어  $\text{BaCeO}_3$ 와  $\text{SrCeO}_3$  조성을 갖는 perovskite 구조의 경우, 높은 온도에서  $\text{SrCeO}_3$  산화물은 비 등가의 산소 이온 자리 2개를 갖는 반면에  $\text{BaCeO}_3$  산화물은 동일한 특성을 나타내는 산소 자들을 가진다. 두 종류의 조성의 결정 구조적 차이는  $\text{SrCeO}_3$  기반의 산화물의 경우 수소 이온과 산소 이온 결합들이 각각 다른 에너지를 나타낸다. 이에 대조적으로  $\text{BaCeO}_3$  기반의 산화물의 경우에는 균일하게 배열되어 있는 산소 이온 자리를 통하여 수소 이온이 이동을 할 수 있게 된다. 따라서 수소 이온의 전달은  $\text{SrCeO}_3$ 에서 보다  $\text{BaCeO}_3$ 에서 활성화 에너지가 더 작고 전도도가 높기 때문에 더 쉽게 일어남을 알 수 있다.

양이온 첨가에 의한 화학적 변화 또한 수소 이온 결합의 이동도에 영향을 미칠 수 있는데 다른 산화 가수를 갖는 첨가 물질들은 이온 반경에 적합하게 선택이 되어 지지만 수소 이온 전도성 산화물을 위해 사용 되어질 경우에는 첨가 물질의 전기적인 구조가 이온 반경보다 더 크게 작용하기 때문에 수소 이온 이동도에 영향을 준다.[17,22]



[Fig 2.2] 수소 이온 전도 기구

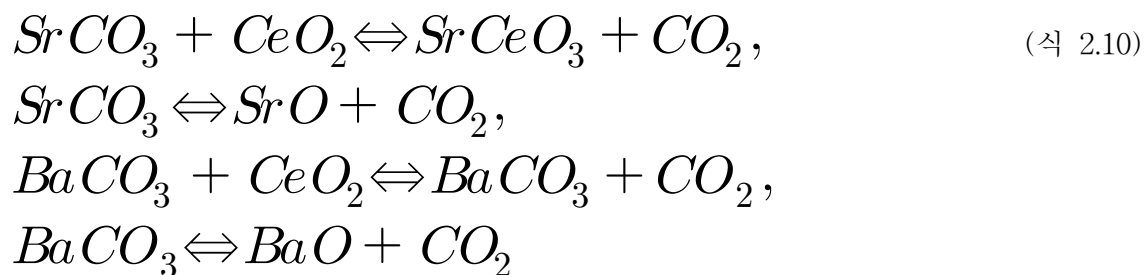
빨간색 구는 양이온, 파란색 큰 구는 산소 이온, 파란색 작은 구는 수소 이온  
 양이온과 산소 이온의 결합이 구부러지며 산소 이온 사이의 거리가 짧아져 수소  
 이온이 다른 산소 이온으로 이동해 가며 수소 이온 전도성이 생김 [17]

### 2.1.3 화학적 안정성

열역학적 특성과 이동도는 결합에 영향을 주는 것으로 수소 이온 전도체의 결합 구조를 설명할 수 있다. 다시 말하면 결합 구조의 특성은 열역학적 상태에 의해 통제된다. 산화물의 알칼리성 이온 농도는  $BaCeO_3$ 와  $SrCeO_3$ 의 경우에서 수소 이온 전달과 형성에 이점을 주는 반면,  $SO_3$ ,  $CO_2$  또는  $H_2O$ 와 같은 산성과 산성·염기성을 동시에 나타내는 양쪽성 기체와 빠르게 반응해 황산염, 탄산염 또는 수산화물을 형성하게 된다. 그러므로 결합 구조를 갖는 물질을 다룰 경우에는 외부적인 환경에 의한 반응을 제한하여야 한다.[24]

결합 구조를 갖는  $BaCeO_3$ ,  $SrCeO_3$ ,  $BaZrO_3$ 와  $SrZrO_3$  조성의 perovskite 수소 이온 전도체들은 수소 이온 전도( $0.3 \sim 0.6$  eV)를 위한 활성화 에너지가 낮기 때문에 낮은 온도( $400 \sim 700^\circ C$ )에서 열적으로 활성화 될 수 있다.

$BaCeO_3$  조성의 산화물은 수소나 수증기를 포함한 분위기에서 높은 수소 이온 전도성을 갖는다. 그러나  $BaCeO_3$  조성은  $CO_2$ 와 습기와 같은 산성 기체와 반응하기 때문에 화학적·기계적 안정성이 좋지 않다.  $BaCeO_3$ 의 높은 알칼리성 성질 때문에 온도와 환경에 따라서  $CO_2/SO_2$ 와 반응하여  $BaCO_3$ ,  $CeO_2$ ,  $BaSO_4$  또는  $Ba(OH)_2$ 로 분해가 되는 재료의 열화가 발생한다. 이러한 중요한 결점들은 수소가 아닌 다른 연료를 사용하는 경우의 연료 전지를 위한 전해질 재료로써  $BaCeO_3$ 의 부적합한 부분이 된다. HTPC를 위한 대안으로  $BaZrO_3$  산화물은  $BaCeO_3$ 보다 화학적으로 안정적이지만 낮은 소결성 때문에 커다란 입계 면을 형성하게 되어  $BaCeO_3$ 보다 낮은 전기전도도를 가진다.[25]





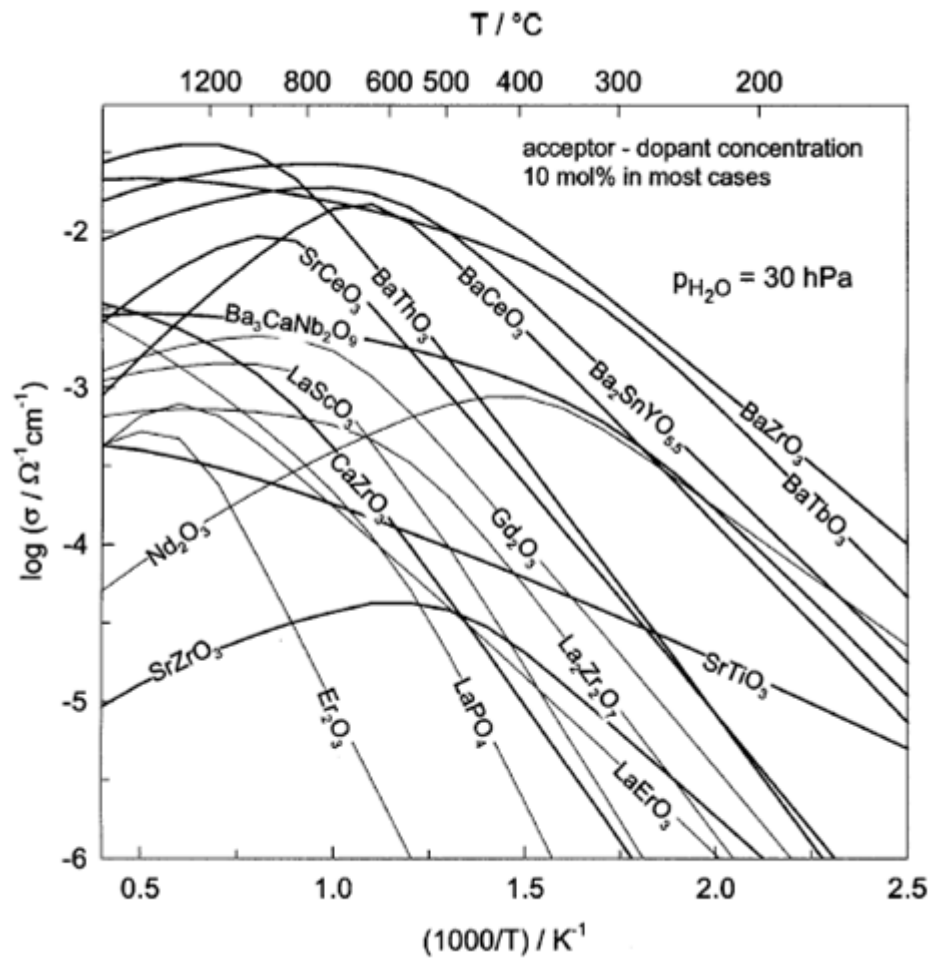
Perovskite 종류의  $\text{BaCeO}_3$ 나  $\text{SrCeO}_3$  산화물을 기반으로 한 고용체들의 단점은  $\text{CO}_2$ 와의 반응성이 높아 불안정하다는 것이다. (식 2.10)은  $\text{SrCeO}_3$  산화물은  $\text{CO}_2$ 가 10% 포함된 기체 분위기에서 약  $800^\circ\text{C}$  이하의 온도에서 반응을 나타낸다. 게다가 0.0033 vol%의  $\text{H}_2\text{S}$ 를 포함한 분위기의  $800^\circ\text{C}$ 에서 석탄 가스화 되어  $\text{SrS}$ 와  $\text{CeO}_2$ 를 형성하는 불안정성을 나타낸다.[26-28]

## 2.1.4 조성 별 특성

BaCeO<sub>3</sub>와 BaZrO<sub>3</sub> 계의 perovskite 구조의 산화물들은 수소나 수증기를 포함한 기체 분위기에서 수소이온 전도성을 나타낸다. 하지만 Perovskite 구조의 산화물을 중·저온에서 사용하기 위해서는 연료전지의 작동 온도나 조성에 따라서 높은 수소 이온 전도성을 나타내며 우수한 화학적 안정성을 가져야 한다. [Fig 2.3]은 Perovskite 구조를 갖는 산화물의 수소 이온 전도도를 나타낸다. BaCeO<sub>3</sub>계의 경우는 600℃에서 약  $10^{-2} \text{Scm}^{-1}$ 의 높은 수소 이온 전도성을 가지지만 산성 기체나 수증기에 의한 열화 때문에 화학적 안정성이 좋지 못하다. 그리고 BaZrO<sub>3</sub>계의 경우는 우수한 화학적 안정성을 가지지만 낮은 소결 특성 때문에 결정립의 크기가 작고 결정립계의 부피가 커서 치밀도가 높은 전해질을 만들기 어렵고 그 결과 600℃에서 약  $10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ 의 너무 낮은 수소 이온 전도를 나타낸다.[29]

이러한 단점들을 보완하기 위하여 BaCeO<sub>3</sub>와 BaZrO<sub>3</sub>계에 Y(Yttria)를 B자리 양이온에 치환하여 BaCeO<sub>3</sub>의 경우인 Ba(Ce<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>)O<sub>3-δ</sub>는 수소 이온 전도성을 나타내기 위한 수증기를 포함한 기체 상태에서의 화학적 안정성을 높여 줄 수 있었다. 그리고 BaZrO<sub>3</sub>의 경우에는 소결 반응성을 높여 결정립의 성장을 도와 수소 이온의 전도도를 높이는 효과를 얻었다. 그렇게 얻어진 Ba(Zr<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>)O<sub>3-δ</sub> (BZY)는 우수한 수소 이온 전도성을 나타낸다.[17,30]

그리고 다른 보완 방법으로 BaCeO<sub>3</sub>의 Ce이 위치한 자리에 BaZrO<sub>3</sub>의 Zr가 위치하여 쉽게 고용체를 형성하는 특성을 이용해 합성한 Ba(Ce<sub>1-x-y</sub>Zr<sub>y</sub>Y<sub>x</sub>)O<sub>3-δ</sub> 연료 전지가 작동하는 영역에서 충분한 열·화학적 안정성과 우수한 수소 이온 전도도를 가진다.[31]



[Fig 2.3] 여러 조성의 perovskite 구조 산화물의 수소 이온 전도성[20]

## 2.2 고체 산화물 전지(SOFC)의 양극 물질 특성

### 2.2.1 전극 물질 간 특성

고체 산화물 연료 전지(SOFC)는 안전하고 친환경적이며 에너지를 재사용 할 수 있는 장점을 가진다. 하지만, 높은 작동온도 때문에 상업화하기에는 가격이 많이 드는 단점이 있다. 따라서 SOFC의 작동온도를 낮추는 것은 상업화를 위하여 필요하다. 중·저온에서 작동하는 수소 이온 전도성 세라믹 연료 전지는 낮은 활성화 에너지를 가지며 높은 에너지 효율을 가진다.

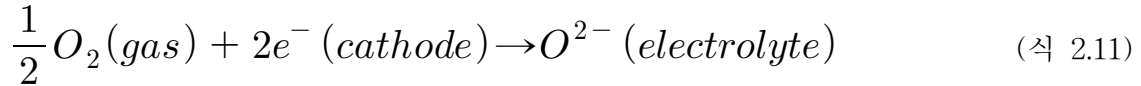
그러나 연료 전지의 작동온도를 낮추는 것은 전극의 동역학적 수행을 감소시키고 계면에 큰 분극 저항을 초래할 수 있다. 특히, 이 현상은 양극에서 산소 환원 반응에 영향을 받는다. 낮은 온도에서 양극의 분극 저항을 낮추기 위해서 우수한 전기 전도도와 이온 전도도와 산소 환원을 위한 높은 촉매 활성을 유지 할 필요가 있다. 연료 전지가 낮은 온도에서 작동하는 경우에 생기는 구성 요소의 열화를 피하기 위해서 양극 물질의 선택 범위가 중요하다. 양극 물질의 선택은 전지의 내구성을 향상시킬 수 있고 장치를 구성하는 비용을 줄일 수 있다.[32]

SOFC에서 양극은 전기·화학적인 산소의 환원을 위한 기능을 한다. 이때 양극은 다음과 같은 특성을 지녀야 한다.

- (1) 산화 분위기에서 높은 전기전도도
- (2) 전해질 및 내부 재료와의 열팽창 계수와 화학적 호환성
- (3) 양극과 전해질사이와 양극 표면에 기체 상태의 산소가 확산하기 위한 기공도
- (4) 산화 분위기에서의 안정성
- (5) 산소 환원 반응을 위한 우수한 촉매 활성화 특성
- (6) 낮은 비용

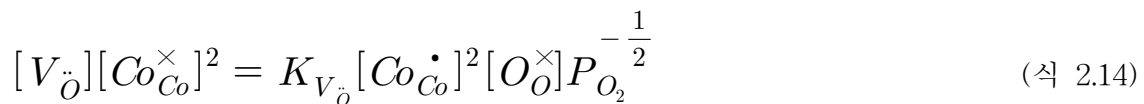
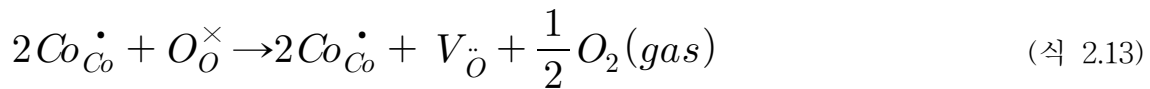
우수한 산소 환원 반응과 동역학적 수행 능력을 나타내는 물질들로 MIEC (Mixed Ionic-Electronic Conducting Ceramic) 특성을 가지는 양극 물질이 있다. 이

런 물질들은 양극 표면에서의 산소의 흡·탈착과 TPB (Triple-Phase Boundary)에서의 표면 확산 그리고 전해질 안으로의 이온화를 위한 경로를 표면과 재료 내부에 만들어 준다.[33,34] 양극의 표면에서는 산소 환원 반응이 (식 2.11)과 같이 발생한다.



양극 물질들 중 perovskite 구조의 B자리에  $Co^{3+}$ 와  $Fe^{3+}$ 을 사용한 전극 물질들은 MIEC특성을 나타낸다. 그 중에  $LaCoO_3$ (LaCO)는 Fermi level( $E_F$ ) 부근에 해당하는 상당히 높은 전자 밀도를 가진다.  $LaCoO_3$ 는 표면의 양이온과 활성화 될 부분 사이에 전자 교환이 향상 되어 표면 전하를  $E_F$ 까지 올리게 된다.

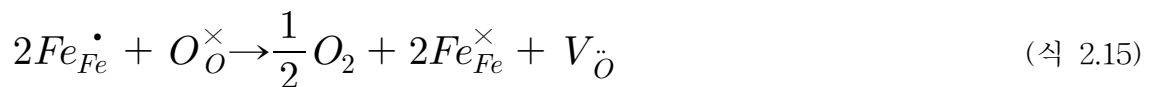
$(La_{1-x}Sr_x)CoO_{3-\delta}$ 는 Sr의 조성비, 비화학양론적 조성, 온도, 산소의 분압에 따라 복잡한 전기적인 거동을 보인다. 이러한 Sr이온에 의한  $(La_{1-x}Sr_x)CoO_{3-\delta}$  산화물 결합 구조는 La 격자 자리에  $Sr_{La}'$ 이 차지하는 비율에 따라서 대부분 전자 정공이 형성 된다. 전기적 중성은 Sr이온의 치환에 대한 등가의 양 전하인  $Co_{Co}^{\bullet}$ 와 산소 빈자리  $[V_{\ddot{O}}]$  의해 (식 2.12),(식 2.13),(식 2.14)처럼 제어 된다. 식에서  $Co_{Co}^{\bullet}$ 와  $Co_{Co}^{\times}$ 는  $Co^{4+}$ ,  $Co^{3+}$ 이온을 나타내고 K는 평형 상수 이다.



대개 코발트 기반의 물질들은 높은 이온 및 전자 전도도를 나타내기 때문에 양극의 분극 저항을 줄이는 결과를 얻을 수 있다. 또한  $(La_{1-x}Sr_x)CoO_{3-\delta}$ (LSCo)은 산소의 확산도와 산소 분자의 분리 능력이 우수하여 전극 활성화에 유리하다. 하지만 코

발트의 양이 많아지면 열팽창 계수가 증가하여 전극과 전해질의 계면에서의 층 분리 또는 전해질의 갈라짐 현상을 발생 시키는 단점을 지니고 있다.

또 페라이트 기반의  $(La_{1-x}Sr_x)FeO_3(LSF)$ 는 코발트 기반의 perovskite구조의 물질들 보다 더 안정적이고 높은 전류 밀도를 나타낸다. 정공 농도의 감소 값에 따라 산소 빈자리가 형성되기 위해 산소를 소비 한다. 다음 (식 2.15)는 반응식을 표기 하였다.



여기에서  $Fe_{Fe}^{\bullet}$ 와  $Fe_{Fe}^{\times}$ 는  $Fe^{4+}$ 와  $Fe^{3+}$ 를 나타내고  $V_O^{\bullet\bullet}$ 는 산소 빈자리를 나타낸다. 높은 산소 분압에서 정공들이 주요한 전하 전달자 역할을 하고, 낮은 산소 분압에서는  $Sr_{La}'$  결함들이 산소 빈자리를 채우며 전하를 전달하게 된다. 산소 이온의 이동도 보다 전자나 정공의 이동도가 훨씬 높기 때문에 페라이트에서 전체적인 전도도는 산소 이온보다 정공이 의한 전도도를 갖는다.

코발트 기반의 물질과 페라이트 기반의 물질의 특성을 고려해 B자리에 Co와 Fe를 사용하는 조성의 물질들인 코발트 철 기반의 양극 물질도 있다. 그 중  $(La_{1-x}Sr_x)(Co_{1-y}Fe_y)O_3(LSCF)$ 는 우수한 전기 전도도를 가지며 표면에서 높은 산소 교환 계수를 가진다. 그리고  $600^{\circ}C \sim 800^{\circ}C$ 사이의 온도 영역에서 우수한 산소 자가 확산 계수를 가진다. 추가적으로 LSCF는 Ce기반의 전해질들과 반응을 하지 않아 안정성이 우수하다. 하지만 Sr의 조성비가 낮아지면 전자 전도도가 감소한다. 따라서 A자리의 Sr 농도를 적절히 유지해 주어야 한다. 대개 이온 전도도의 증가는 A자리의 Sr 농도에 의해 큰 영향을 받고 B자리 원소에 의해서는 전기 전도도에 영향을 미친다. LSCF 양극은 Sr이 LSCF구조에서 확산되어 나가는 구조적 열화 작용에 의해 낮은 온도에서 성능과 Sr의 저하로 인한 전도도 감소가 발생하게 된다.

같은 코발트 철 기반의 양극 물질인  $(Ba_{1-x}Sr_x)(Co_{1-y}Fe_y)O_{3-\delta}(BSCF)$ 는 전해질과 같은 분리 막 으로의 산소 침투가 우수하다. 그리고 다른 perovskite구조의 물질들에 비해 전극 저항이 작은 장점을 가진다. 하지만 보통의 코발트 기반의 물질들처럼 열팽창 계수가 높은 단점을 가진다.[34]

### 2.2.2 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF)의 특성

전형적으로 수소 이온의 확산을 위한 활성화 에너지는 산소 이온보다 훨씬 낮다. 그러므로 수소 이온 전도성을 나타내는 SOFC는 산소 이온 전도성 SOFC (PCFC)보다 더 낮은 온도에서 작동을 할 수 있다. 실제로  $\text{BaCeO}_3$ 계 산화물 들은 낮은 온도에서 높은 수소 이온 전도도를 가지고 있다. 하지만 높은 출력을 달성하기 위한 PCFC의 양극 물질을 찾기가 어렵다.  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF)는  $\text{Ba}(\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x)\text{O}_{3-\delta}$  (BCY) 전해질로 사용한 PCFC의 양극 물질로 우수한 성능을 나타낸다.  $900^\circ\text{C}$ 보다 낮은 온도에서 열처리 되어질 경우 perovskite 구조를 가진 BCY에서 BSCF로의 양이온 확산은 BSCF는  $\text{Ba}^{2+}$ 가 증가하고 BCY는  $\text{Ba}^{2+}$ 감소하는 효과를 가진다.  $900^\circ\text{C}$ 보다 높은 온도에서는 A, B자리의 양이온 비가 perovskite 구조에서 벗어나게 된다. 이러한 특성 때문에 양극에서 분극 저항의 변화가 발생하지 않는다.

다른 MIEC 양극 물질인 LSCF와 비교하면 BSCF는 표면에서 산소 교환 계수가 높다. 일반적으로 산소 빈자리 농도의 증가나 전기 전도도의 증가는 산소 표면 교환을 촉진시킬 수 있다. BSCF에서 산소 교환이 높은 현상은 전해질 표면에서 산소의 교환이 상대적으로 낮기 때문에 전극 부분에서의 산소 교환이 빠르게 발생하여 전극의 전도도가 높아진다.

BSCF는 코발트 계 perovskite 구조의 전극 물질이 갖는 열팽창 계수가 크다는 단점을 가지고 있다. 연료 전지의 안정성을 보기 위한 장기간 작동 평가에서 전해질의 열팽창 계수보다 큰 열팽창 계수를 가지기 때문에 구성 원자들 간의 배열을 해치는 결과를 초래한다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 BSCF의 A자리 양이온들의 조성비를  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{1-x}(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$ 과 같이 부족하게 만들어 주는 경우도 있다. 하지만 A자리의 양이온들의 조성비의 감소량을 크게 늘리면 양극과 전해질 사이의 전자 전도도가 감소하여 양극의 분극 저항이 증가하게 된다. 또 A자리의 양이온을 희토류 물질로 일부 치환하면,  $500^\circ\text{C}$ 에서 전도도가 향상이 된다.

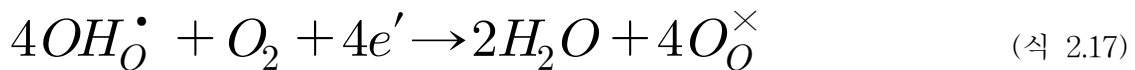
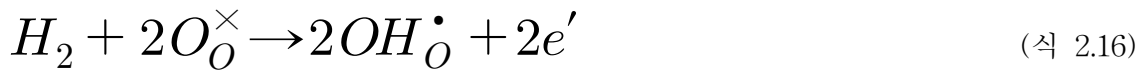
그리고 안정성에 문제가 되는 코발트의 대체 물질을 B자리의 양이온에 치환하여 열팽창 계수에 의한 화학적 안정성을 높일 수 있다. 그 중에  $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_{3-}$

8 산화물은 중·저온 산화물 연료전지(Intermediate Temperature Solid-oxide fuel cells : IT-SOFCs)을 위한 양극 물질로 우수한 전기 전도에 의한 열적 안정성을 나타내는 동시에 화학적 안정성도 나타낸다. 하지만 Co의 함유량이 증가할수록 높은 환원 분위기에서 복잡한 구조의 산화물은 분해가 일어난다.[35-37]



### 2.2.3 양극 반응 기구

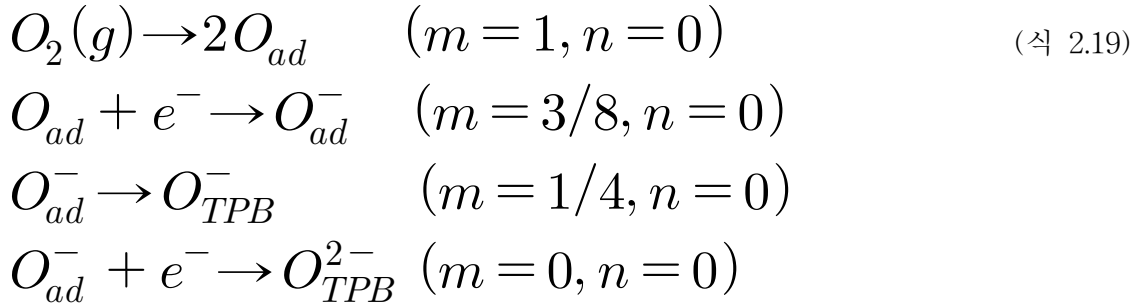
수소 이온 전도성 세라믹 연료 전지(PCFC)에서 수소 기체는 음극에서 수소 이온으로 산화되고 전해질을 통해서 양극으로 이동하여 산소와 반응해 물을 생성한다. PCFC에서 전체적인 반응은 다음의 (식 2.16), (식 2.17)과 같다.



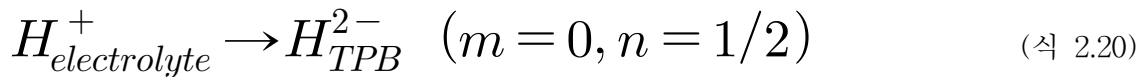
PCFC의 양극 반응은 산소 이온 전도성 연료전지(O-SOFC)와 다르게 나타난다. 양극에서 산소는 산소 이온으로 이온화 된다. 양극 반응에서 PCFC와 기존의 O-SOFC사이에 차이점은 다른 양극 반응 과정을 나타낸다. 그 반응은 다음 (식 2.18)과 같다.



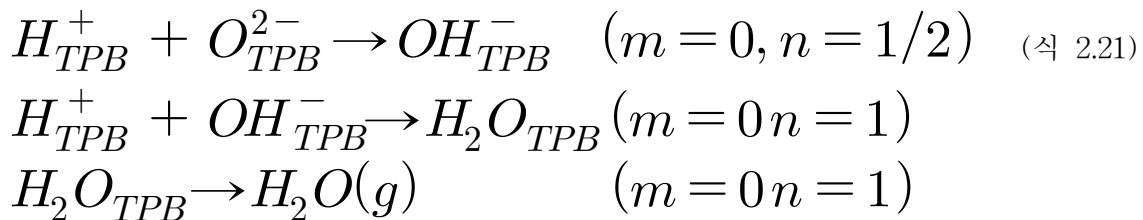
분극 저항은 전극 성능을 평가하고 반응을 결정하는 단계를 알아보기 위한 변수로 적합하다. O-SOFC에서는 양극의 분극 저항( $R_p$ )이 산소 분압에 비례해  $R_p < P^n O_2$ 로 표현할 수 있다. 여기에서  $n$ 은 전극에서 반응 속도를 결정하는 반응 종류에 따른 반응 순서이다. PCFC에서는 산소 기체가 추가 되어 지며, 어느 곳에서도 존재하는 물이  $R_p$ 의 요소가 되며 양극 반응에 관련되어진다. PCFC에서 양극 반응을 위한 물의 형성을 위한 산소의 확산과 해리되어 흡착 되는 것을 고려한 단계와 수소 이온의 이동과 반응의 특징에 따라 기본적인 양극 반응을 위한 단계가 구분되어진다. 첫 번째 단계는 표면에서 전하 이동에 따라 산소의 확산과 해리 되어 흡착 되는 단계이며 반응식과 산소 분압의 정도( $m$ ), 수증기 분압의 정도( $n$ )을 나타내면 다음과 같다.



두 번째 단계는 수소 이온이 전해질로부터 TPB까지 이동하는 단계로 반응이 일어나는 식은 (식 2.20)과 같다.



그리고 세 번째 단계는 물의 형성과 탈착단계이다.



[Fig 2.4]와 같이 PCFC의 양극 반응에서는 O-SOFC와는 다르게 수소 이온의 반응과 이동에 있다.

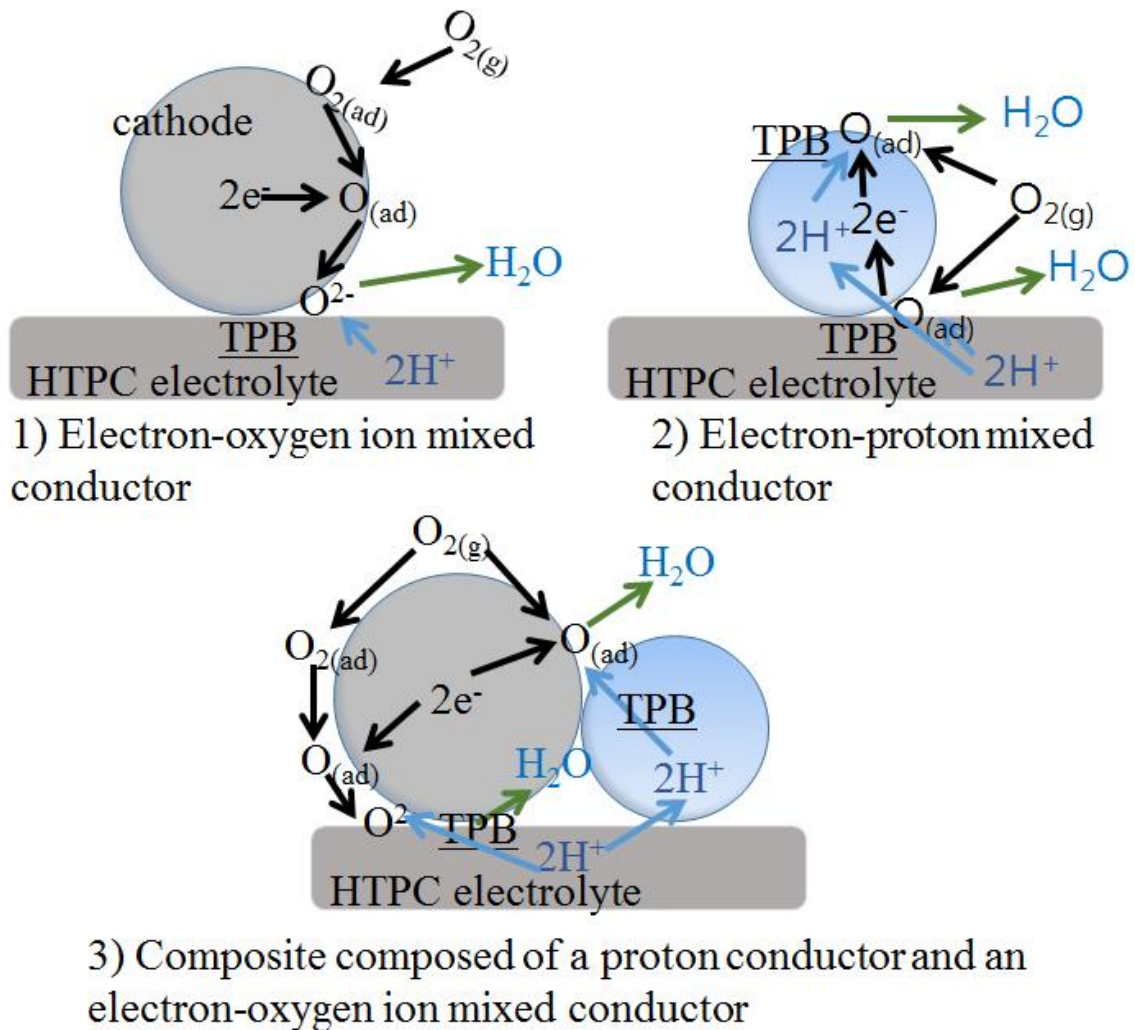
PCFC의 양극 반응에서 산소 분압( $P_{O_2}$ )과 수증기 분압( $P_{H_2O}$ )를 고려한 반응 순서는 각각의 단계에 대해서  $P_{O_2}$ 와  $P_{H_2O}$ 의 농도에 의해 계산이 된다. 이때 분극저항은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$R_i \propto P_{O_2}^{-m_i} P_{H_2O}^{-n_i} \tag{식 2.22}$$

앞서 단계에서  $P_{O_2}$ 와  $P_{H_2O}$ 의 농도에 따라서 분극 저항의 임피던스 스펙트럼에서 반응 단계의 구간을 (식 2.23)으로 나타낼 수 있다.

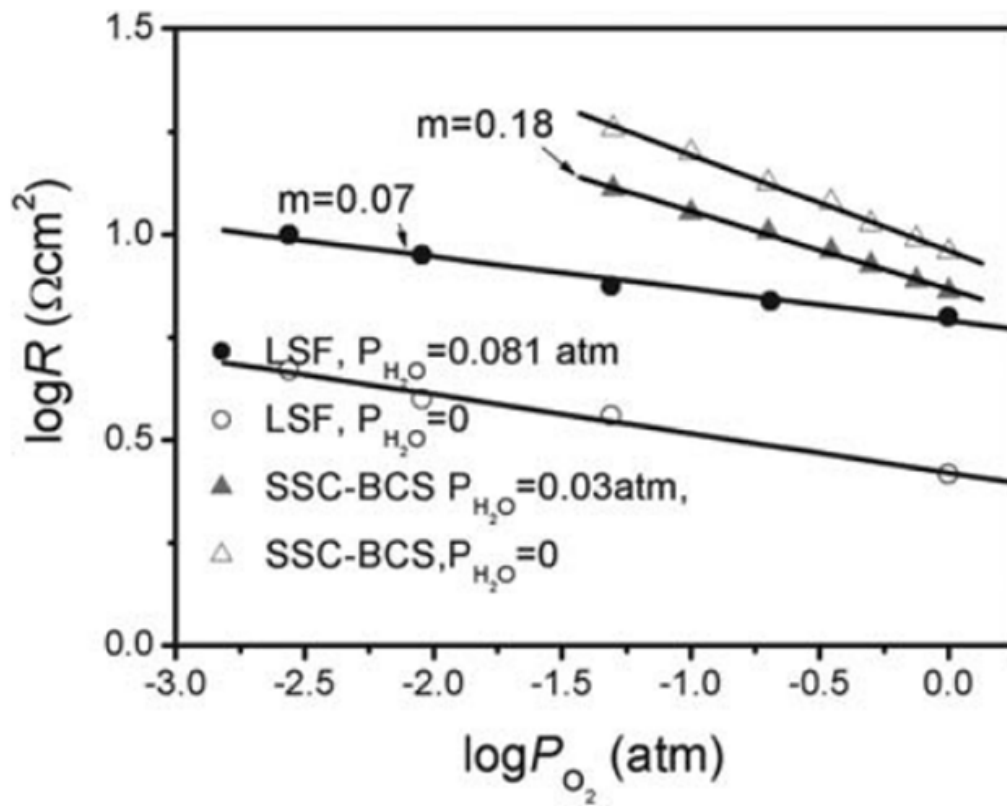
$$\begin{aligned} R_H &< P_{O_2}^0 P_{H_2O}^{-1/2} \\ R_L &< P_{O_2}^{-1/4} P_{H_2O}^0 \end{aligned} \quad (\text{식 2.23})$$

[Fig 2.5]에서처럼 각각의 속도 결정 단계에 대한 반응에 따라  $P_{O_2}$ 와  $P_{H_2O}$ 의 의존도가 달라질 뿐만 아니라 각각의 반응 과정에서 반응하거나 이동하는 물질의 요소가 다르기 때문에 활성화 에너지도 결정이 된다.[38,39]



[Fig 2.4] 여러 가지 이온 전도성을 가지는 전도체에서의 반응 모식도

- 1) 전자-산소 이온 전도체, 2) 전자-수소 이온 전도체, 3) 전자와 산소, 수소의 복합 전도체



[Fig 2.5]  $P_{\text{O}_2}$ 와  $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 에 따른 분극 저항 [38]

## 제 3 장 실험 방법

### 3.1 물질 합성

#### 3.1.1 수소 이온 전도성 세라믹 합성

본 논문에서는 수소 이온 전도성 세라믹의 수소 이온 전도도와 화학적 안정성 그리고 소결성을 고려하여 치밀한 전해질과 다공성 세라믹 scaffold를 만들기 위해  $\text{Ba}(\text{Ce}_{0.51}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.15}\text{Zn}_{0.04})\text{O}_{3-\delta}$  (BCZY-Zn),  $\text{Ba}(\text{Ce}_{0.54}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.15}\text{Cu}_{0.01})\text{O}_{3-\delta}$  (BCZY-Cu),  $\text{Ba}(\text{Ce}_{0.85}\text{Y}_{0.15})\text{O}_{3-\delta}$  (BCY),  $\text{Ba}(\text{Ce}_{0.55}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.15})\text{O}_{3-\delta}$  (BCZY),  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15})\text{O}_{3-\delta}$  (BZY)의 조성들을 선택 하여 사용했다.

화학식에서 Zn, Cu는 소결 조제(Sintering Agent)로 사용해 소결 온도를 낮추기 위해 첨가 되었다. 그리고 Y는 산소 이온 공공을 만들어 주기 위해 첨가 되었으며 Y에 의해 생성된 산소 이온 공공은 수소 이온의 이동을 돕게 된다.

각각의 수소 이온 전도성 세라믹 분말은  $\text{BaCO}_3$ (99.8%, Alfa Aesar, USA),  $\text{CeO}_2$ (99.9%, Alfa Aesar, USA),  $\text{ZrO}_2$ (99.7%, Alfa Aesar, USA),  $\text{Y}_2\text{O}_3$ (99.9%, Alfa Aesar, USA),  $\text{ZnO}$ (99.9%, Alfa Aesar, USA),  $\text{CuO}$ (99.7%, Alfa Aesar, USA)를 원료 분말로 사용하여 고상 분말 합성법(Solid state reaction)으로 합성하였다. 그리고 분말의 응집을 막기 위해 Fish oil(Blown Mentaden-Z3)을 분산제로 사용하였다.

원료 분말들을 화학양론적인 배합에 맞게 칭량하여 날젠 용기(Nalgene bottle)에 넣고 분말의 혼합을 위해 지르코니아( $\text{ZrO}_2$ ) 볼과 에탄올을 함께 넣어 주고 24시간 동안 ball milling 장치를 이용하여 혼합하였다. 그 후, 혼합된 혼합물(Slurry)을 가열기에서 알루미늄 접시를 이용해 건조시켜 혼합 분말을 만들고 하소(Calcination)을 진행 하였다. 이때 BCZY-Zn는  $1200^\circ\text{C}$ 에서 하소를 진행 하고 나머지 조성은  $1300^\circ\text{C}$ 에서 하소를 진행 하였다. 그리고 하소된 분말을 미세 분말로 만들기 위해

날젠 용기에 지르코니아 볼과 에탄올을 함께 넣고 48시간 동안 ball milling을 하고 다시 건조과정을 거쳐 분말을 얻었다. 마지막으로 균일한 크기의 분말을 얻기 위해 체 거름을 통해 최종 미세 분말을 얻었다.

최종적으로 얻어진 분말의 상 합성 상태를 확인하기 위하여 하소 단계를 거친 분말을 XRD분석을 통해 단일상의 합성과 이차상의 존재 여부를 확인 하였다. 만들어진 수소 이온 전도성 세라믹 중에 BCZY-Zn 미세 분말은 치밀한 전해질과 다공성 scaffold를 제작하는데 사용하고 BCZY-Cu는 치밀한 전해질을 제조하는데 사용하고 BCY, BZY, BCZY은 다공성 scaffold를 제작하는데 사용하였다.

### 3.1.2 액상 법을 통한 전극 물질 및 촉매 합성

본 논문에서는 Mixed Ionic Electronic Conducting Ceramic (MIEC) 특성을 가지는 양극 물질과 수소 이온 전도성 세라믹 복합체를 구성하기 위한 방법으로 함침법을 사용하였다. 함침법을 통하여 다공성의 세라믹 scaffold에 균일하게 첨가시키기 위해서 액상 전극 물질을 제조하였다. 액상 전극 물질은 각각  $\text{LaNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.9%, Alfa Aesar, USA),  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (99%, Alfa Aesar, USA),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (98%, Alfa Aesar, USA),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (97.7%, Alfa Aesar, USA),  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.5%, Alfa Aesar, USA),  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (99%, Alfa Aesar, USA)사 사용하였고 원료 물질들은 물에 잘 녹는 질산염(nitrate)물질이다. 액상 전극 물질을 만드는 방법으로 Citric acid (99.5%, Alfa Aesar, USA)를 이용해 LSF, LaCo, LSCo, LSCF 양극 물질을 제작하는데 사용을 했고 용해성이 낮은 원료 물질인  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 를 녹이기 위해서 Citric acid와 EDTA (99.4%, Alfa Aesar, USA)를 같이 쓰는 방법으로 BSCF 양극 물질을 제작하였다.

Citric acid를 사용해 액상 전극 물질을 제작하기 위해서 화학양론적비를 맞추어 조성에 따른 원료 물질을 batch화 시켜 원하는 양(40ml)과 몰농도(LSF 0.8M, 의 액상 전극 물질을 제작했다. 실험 과정은 비이커에 교반을 위한 마그네틱 바를 넣고 메스실린더를 이용해 40ml의 부피로 증류수를 비이커에 넣어 마그네틱 바를 포함한 상태의 증류수 높이를 표시하고 증류수를 마그네틱 바가 잠길 정도인 15ml를 남기고 버렸다. 그 후 Citric acid를 양이온 수에 대해 1mol당 1mol씩 계산해서 칭량 후 비이커에 넣고 교반 시켜 주었다. Citric acid가 증류수에 다 용해가 된 것을 확인 한 후 이어서 질산염 상태의 원료 물질들을 각각 칭량 하여 비이커에 넣고 이전에 표시해 둔 40ml에 맞게 증류수를 추가로 첨가해 교반 시켜 주고 원료 물질이 들어간 액상 전극 물질이 침전(precipitation)되거나 젤 화(gelation) 되는지 여부를 확인 하며 2~3시간 동안 교반 시켜 주었다.

또, Citric acid와 EDTA를 같이 사용해 액상 전극 물질을 제작하기 위해서 화학양론적비를 맞추어  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  원료물질이 들어가는 조성의 batch를 계산하였다. 그



다음 비이커에 마그네틱 바와 15ml 부피로 증류수를 넣어주었다. 그 뒤,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 를 제외한 나머지 원료 물질을 각각 칭량 하여 비이커에 넣고 교반 시켜주었다. 그리고 다른 비이커에 마그네틱 바를 넣고 증류수를 40ml의 부피로 넣고 높이를 표시한 후 증류수를 전부 버려주었다. 그리고 암모니아 수용액( $\text{NH}_4\text{OH}$ , Extra Pure, Daejung, KOREA)을 15ml를 넣고 교반 시켜 주었다. 암모니아 수용액이 들어간 비이커에 EDTA를 양이온의 수에 대해 1mol당 1mol씩 계산해서 칭량 후 넣어 주고 용해시키기 위해 교반을 해주었다. 그리고  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 를 칭량 하여 넣어주고 교반 해 주고 다음으로 Citric acid를 양이온의 수에 대해 1mol당 1mol씩 그리고 EDTA 1mol당 1/2mol씩 계산하여 칭량 후 넣어 주고 교반시켜 주었다. 이 때 암모니아 수용액에 교반시킨 용액이 젤 화가 일어나지 않도록 주의 하며 앞서 준비해 둔 나머지 원료 물질들이 용해 되어있는 용액을 첨가하고 증류수를 표시한 높이만큼 첨가한 후 교반 시켜 주었다.

제작 되어진 용액은 서로 혼합되며 산성(약 pH 4)을 띄는 혼탁한 혼합액을 제작했다. 이 혼합액을 교반 시켜주며 암모니아 수용액을 소량 씩 첨가해 pH 6~7의 중성 용액 또는 약 산성을 띄는 투명한 상태로 제작했다. 이때 암모니아 수용액의 양을 한 번에 많이 첨가 하거나 pH 7 보다 높아지게 되면 용액이 젤 화가 발생하기 때문에 주의해야 한다. 투명해진 액상 전극 물질을 2~3시간 동안 안정화 작업을 위한 교반을 시켜 주었다.

LSV 액상 전극 물질 제작은  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (99%, Alfa Aesar, USA)과 위에서 사용한 La, Sr의 원료 물질로 제작했다. 처음 소개한 citric acid를 사용한 방법과 동일하게 제작을 진행 하되 원료물질을 모두 첨가 후 교반 시켜주는 과정에서 교반기의 온도를 60℃로 올린 후 2~3시간 동안 용액이 끓어서 거품이 발생 하지 않는 상태를 유지해 주며 교반을 진행하여 0.7M 농도로 제작을 해주었다.

액상 촉매 물질은 앞에 citric acid을 사용하는 방법으로 citric acid를 양이온 수에 맞추어 1mol당 1mol씩 칭량하고 원료물질로  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 를 칭량해 1M농도로 제작을 했다. 그리고 Pd 용액은 따로 액상 법으로 제작하지 않고 용액 상태의 Pd를 사용하였다.

위의 방식을 통해 얻어진 액상 전극 물질들의 상 합성 상태를 확인하기 위해서

소량씩 액상을 덜어내어 가열을 해 주고 끓을 때 가열 된 **crystal dish**에 부어 주어 균일하게 열을 가해 주어 분말을 얻었다. 그렇게 얻어진 LSF, LaCo, LSCo, LSCF, BSCF 분말들을 850℃에서 2시간씩 하소(calcination)을 진행 하여 XRD 측정을 통한 상합성 분석을 하였고, LSV 분말은 700℃에서 2시간 하소(calcination)을 진행하였을 때 상합성과 환원 분위기에서 환원 시켜 준 후 나타나는 상변화를 XRD 측정을 통해 확인 하였다.

### 3.1 Cell 제작 및 특성 평가

#### 3.2.1 Tape casting 공정

앞서 제작한 수소 이온 전도성 세라믹 분말을 사용해 단전지를 이루고 있는 전해질과 다공성 세라믹 scaffold를 tape casting 공정을 통해 제작 하였다. Tape은 점도가 높은 혼합액(slurry)를 혼합하여 치밀하게 이루어져 있는 전해질을 만들기 위한 batch와 다공성 세라믹 scaffold를 만들기 위한 batch로 나누어 진행 하였다. Slurry를 제작하기 위해 사용한 원료 물질들은 앞서 제작한 분말 이외에 유기 용매로 Ethanol (99%, Sigma Aldrich, USA)과 Xylene (98.5%, Sigma Aldrich, USA)를 사용 하였고, 가소제로 Polyethylene Glycol 400 MW (Alfa Aesar, USA)와 Benzyl butyl phthalate (98%, Sigma Aldrich, USA)를 사용 하였다. 그리고 결합제로 Polyvinyl Butvar B-79, B98 (Solutia inc)을 사용 하였다. 또 분산제로 Fish oil (Blown Mentaden-Z3)을 사용 하였다.

우선 치밀한 전해질을 제작하기 위한 slurry제조는 BCZY-Zn, BCZY-Cu 분말을 이용해 제작 하였으며, 제작 과정을 4단계로 나누어 진행 하였다.

1단계 : 날젠 용기(Nalgene bottle)에 유기용매, 가소제, 결합제(Polyvinyl Butvar B-98)와 분산제를 각각 batch에 맞게 칭량하여 넣고 지그코니아 볼과 함께 ball milling 장비를 사용해 30분 동안 혼합해 주었다.

2단계 : 혼합된 slurry에 전해질로 사용할 수소 이온 전도성 세라믹 분말 (BCZY-Zn, BCZY-Cu)을 넣고 24시간 동안 날젠 용기가 수직 방향으로 ball milling 장비에서 돌아 갈 수 있도록 해주었다.

3단계 : slurry를 24시간동안 ball milling하며 생긴 기포를 없애 주기 위해 진공 펌프를 이용하여 30분 정도 기체를 뽑아내어 기포를 제거해주었다.

4단계 : tape의 두께를 결정해 줄 doctor blade의 높이를 350 $\mu$ m로 맞추어 주고 tape casting machine에 장착한 후 slurry를 넣어주고 casting을 진행하였다. Casting이 된 tape은 유기용매가 휘발할 때 까지 5시간 동안 건조 시킨다.

다음으로 다공성의 세라믹 scaffold를 위한 slurry제작을 위해 BCZY-Zn, BCY, BCZY, BZY 분말을 이용 하였고, 마찬가지로 제작 과정을 4단계로 나누어 진행 하였다.

1단계 : 날젠 용기에 유기용매, 가소제, 결합제(Polyvinyl Butvar B-79)와 분산제를 각각 batch에 맞게 칭량하여 넣어주고 지르코니아 볼과 함께 ball milling 장비를 통해 30분간 혼합해 주었다.

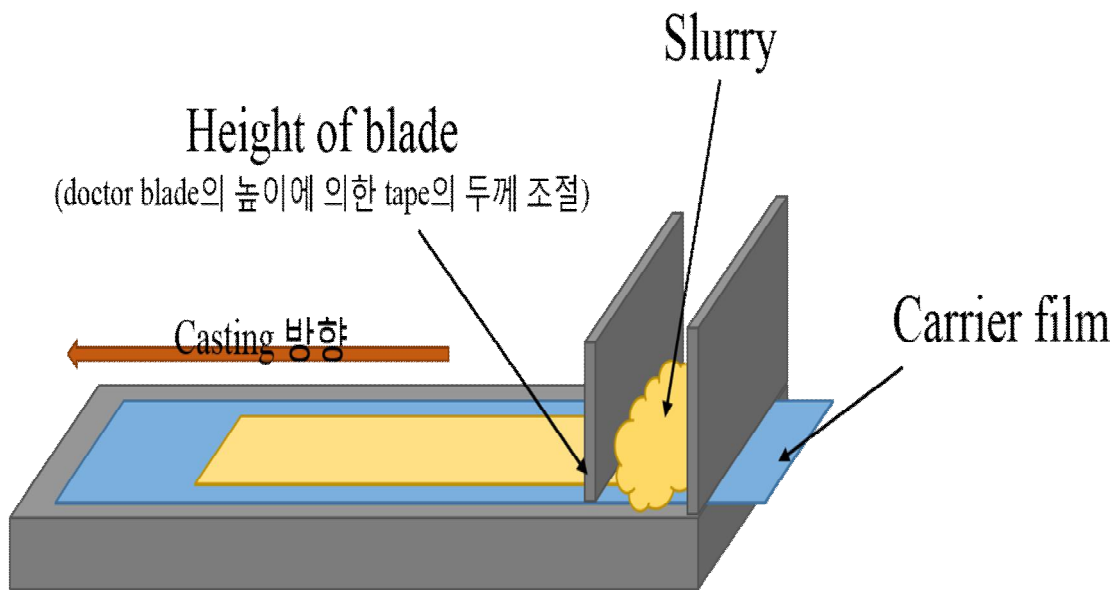
2단계 : BCZY-Zn, BCY, BCZY, BZY 조성의 수소 이온 전도성 세라믹 분말을 넣고 2시간 30분 동안 수평으로 ball milling을 진행해 주었다.

3단계 : 다공성의 기공을 형성시키기 위해서 흑연(graphite, 99%, Alfa aesar, USA)를 기공 형성제로 첨가해 주었다. 흑연을 넣은 slurry를 수평으로 5시간 동안 ball milling을 진행 하였다. 흑연은 소결 과정에서 이산화탄소가 되어 기화해 제거 되며 이때 다공성의 구조를 형성해 준다.

4단계 : 혼합이 끝난 slurry를 ball milling 장비에서 꺼내 평평한 책상 위에 30분간 두었다가 tape casting machine에 doctor blade를 250 $\mu$ m높이로 맞추어 주고 casting을 진행 하였다. Casting이 된 tape은 유기용매가 휘발할 때 까지 5시간 동안 건조 시킨다.

Tape casting 공정의 모식도를 [Fig 3.1]로 표현하였다.

## Tape casting



[Fig 3.1] Tape casting 공정

### 3.2.2 Cell제작을 위한 tape 성형과 소결 그리고 함침법

Tape casting을 통해 얻어진 tape들을 단전지의 형태로 성형하기 위해 punch out을 방법을 통해 치밀한 전해질 tape의 경우 전해질 지지형의 단전지를 제작하기 위하여 18Φ 크기의 몰드를 사용하여 성형을 해주었고, 다공성의 세라믹 scaffold의 경우 전해질 층보다 작은 10Φ 크기의 몰드를 사용하여 성형을 해주었다.

Punch out을 통해 성형된 tape들을 전해질 층을 사이에 두고 scaffold층을 양쪽에 붙여 lamination 해주었다. Tape간 접착이 확실히 이루어 질 수 있도록 적층 후 붙여준 성형 tape들을 마일러 tape에 덮어 laminator로 기계적인 접합을 더 시켜 주었다.

Lamination을 마친 성형 tape들을 소결(sintering) 시켜 주었다. 소결성(sinterability)을 높여 주기 위하여 소결을 위한 알루미나 상판과 하판에 전해질 tape을 제작 할 때 사용한 분말로 ethanol과 1:1로 혼합하여 얇게 coating을 시켜주었다. 알루미나 판의 coating 층이 건조가 되면 성형 tape들을 올려주고 소결을 진행 하였다.

소결 과정은 BCZY-Zn cell의 경우는 2단계로 진행 하였으며 BCZY-Cu cell의 경우에는 소결하기 위한 온도가 더 높아 3단계로 나누어 진행을 하였다.

1단계 : 상온에서 800℃까지 2℃/min으로 승온 시켜 주고 800℃에서 2시간 동안 유지 하였다. 1단계에서는 tape slurry를 제작할 때 사용했던 결합제와 기공 형성을 위해 첨가했던 흑연을 burn-out하기 위한 단계이다.

2단계 : 800℃에서 1300℃까지 5℃/min으로 승온 시켜 주고 1300℃에서 2시간 동안 유지시켜 주었다. 2단계에서 BCZY-Cu의 경우는 3단계로 진행을 한다.

3단계 : 1300℃에서 1500℃까지 2℃/min으로 승온 시켜 주고 1500℃에서 2시간동안 유지 시켜 주었다.

소결 과정을 거쳐 제작된 단전지(sintered cell 또는 empty cell)에 전기적 특성을 나타낼 수 있도록 앞서 제작한 용액 전극 물질을 함침법을 이용해 첨가 시켜 주었다. 그 과정은 전극 물질을 1ml 주사기에 담에 주사 바늘을 통해 방울을 흑연에 의해 다공성 구조가 형성된 scaffold의 기공에 전극 물질 방울이 모세관 현상에 의

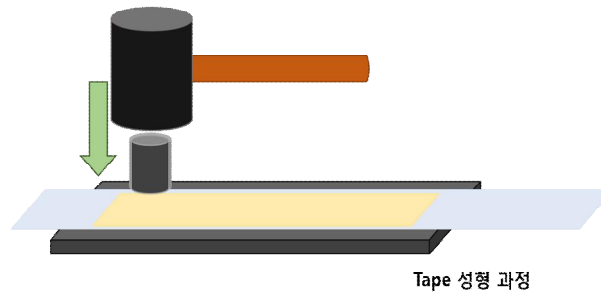
해 내부로 스며들게 하여 scaffold에 전극 물질이 덮이게 만들었다. Empty cell에 전극 물질을 함침 시키는 과정은 반전지와 단전지를 제작 하는 경우에 차이를 두었다.

양극 물질 반전지의 경우에는 양쪽 세라믹 scaffold에 같은 전극 물질을 차례로 함침 시켜 주고 전극 물질이 scaffold의 기공 전체에 골고루 퍼지게 되면 용액의 용매 물질을 없애기 위해서 700℃로 급속 가열 하여 scaffold 표면에 전극 물질의 nano 분말이 남아있도록 해주었다. 양극 물질들(LSF, LaCo, LSCo, LSCF, BSCF)의 경우 scaffold의 20 vol% 만큼의 무게 비가 증가 될 수 있도록 반복하고 무게 비가 도달 하면 850℃에서 1시간동안 상 합성을 위해 하소를 진행 해 주어 양극 물질 반전지를 제작하였다. 그리고 음극 물질인 LSV 반전지는 scaffold의 15 vol%에 맞는 무게 비가 증가 될 수 있도록 함침과 700℃ 급속 가열을 반복해 주었고 추가로 촉매 물질( $\text{CeO}_2$ , Pd)을  $\text{CeO}_2$ 는 2.8 vol%, Pd는 0.5 vol%의 무게 비가 증가 될 수 있도록 함침과 400℃ 열처리를 반복해 주어 음극 물질 반전지를 제작하였다.

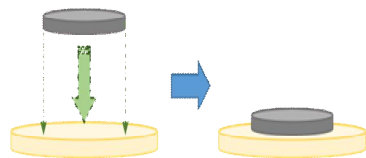
단전지의 경우에는 한쪽 세라믹 scaffold에 양극 물질을 20 vol%만큼의 무게 비가 증가할 때 까지 양극 물질을 함침 시키고 700℃로 급속 가열 하는 과정을 반복 하고 무게가 20 vol%에 맞게 도달하면 850℃에서 1시간 동안 상합성을 시켜주었다. 양극 물질 상합성 과정을 거친 후 반대쪽 세라믹 scaffold에 음극 물질로 LSV를 15 vol%만큼의 무게 비가 증가 할 때 까지 함침 시키고 700℃로 급속 가열하는 과정을 거쳐 주었다. 무게가 15 vol% 만큼 도달하면 촉매 물질은  $\text{CeO}_2$ 를 2.8 vol% 만큼의 무게 비를 가질 때 까지 함침과 400℃ 열처리를 진행 하여 주고 그 후, Pd을 0.5 vol% 만큼 무게 비를 가질 때 까지 함침과 400℃ 열처리를 진행 하여 단전지를 제조 하였다.

Tape casting의 성형 및 lamination, tape 성형 체의 소결 그리고 함침법을 통한 전극 물질의 첨가과정을 [Fig 3.2]와 [Fig 3.3]을 통해 그림으로 설명 하였다.

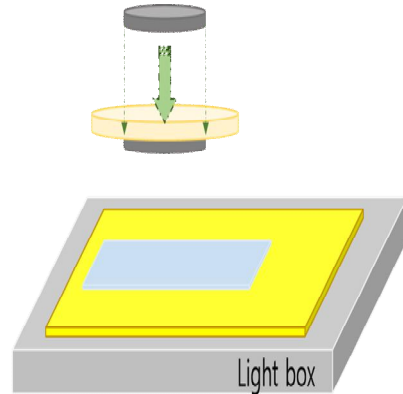
### ㄱ) 성형을 위한 punch out 과정



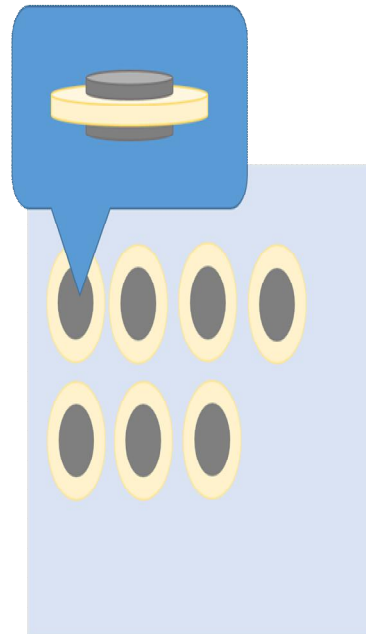
### ㄴ) Lamination 과정



ㄴ-1) Dense tape disk 중앙 부분에 맞춰 porous tape disk를 lamination 한다.



ㄴ-2) 과정1)을 완료한 laminated disk를 porous tape이 붙은 쪽이 아래로 가게 한 후 slide glass에 올리고 light box에 비추어지는 porous tape disk와 대칭 되는 부분에 porous tape disk를 lamination 한다.

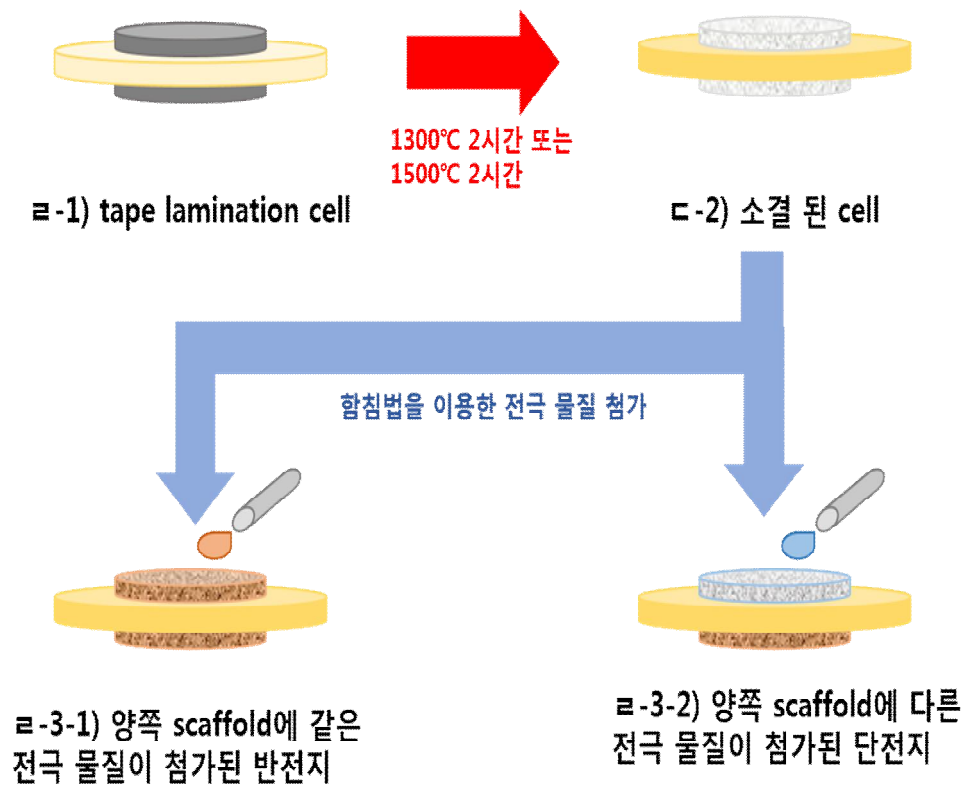


ㄴ-3) 과정2)을 완료한 laminated disk를 마일러 tape으로 만든 cover로 위아래를 덮고 laminating machine에서 2~3회 lamination을 진행한다.

[Fig 3.2] Tape 성형 과정과 lamination



## cell sintering & Infiltration



[Fig 3.3] Cell의 소결과 함침법을 통한 전극 물질 첨가

### 3.2.3 전극 특성 평가

함침법을 이용하여 제작한 반전지와 단전지의 성능 평가는 제작된 전지에 Silver paste를 집전장치(Current collector)로 세라믹 복합 전극 표면에 균일 하게 펴 바른 후 표면에 silver wire를 이용해 외부 도선을 형성 시켜 주고 silver paste가 마를 수 있도록 70℃ oven에 건조 시켜주었다.

건조 된 전지를 단전지의 경우에는 알루미늄 튜브에 glass sealant로 고정시켜 주었다. 그리고 수증기를 포함(3% H<sub>2</sub>O)한 공기와 수소를 세라믹 복합 양극(LSF, LaCo, LSCo, LSCF, BSCF)과 음극(LSV)함침 후 촉매로 CeO<sub>2</sub>와 Pd을 첨가)에 각각 40sccm 속도로 흘려주었다. 700℃에서 부터 50℃ 씩 온도를 내려가며 500℃까지의 온도 영역에서 정 전압법(Potentialstat, Gamry Instrument and Zive 5)을 사용하여 전기·화학 임피던스(Electrochemical impedance spectroscopy)측정 및 I-V 특성을 분석하였다. 임피던스 측정으로 전극의 저항을 나타내는 circle의 형태와 크기로 전극 성능을 파악 하였고, I-V 특성 분석으로는 전력 밀도(power density)를 측정하였다.

반전지의 경우에는 양쪽 세라믹 복합 전극이 같기 때문에 한 종류의 기체를 흘려주고 전기·화학 임피던스 측정을 통한 전극 특성 평가를 진행 하였다. 세라믹 복합 양극으로 제작된 반전지의 경우에는 수증기를 포함한 공기를 40sccm 속도로 흘려주며 특성 평가를 진행 하였고, 음극의 경우에는 수증기를 포함한 수소를 40sccm 속도로 흘려주며 특성 평가를 진행 하였다.

## 제 4 장 결과 및 고찰

### 4.1 전도 매개체에 따른 전극 물질의 전기·화학적 특성 비교

#### 4.1.1 전자 전도 전극 물질과 MIEC 전극 특성 비교

SOFC에서 사용되는 전기 전도 전극 물질인  $\text{LaCoO}_3$  (LaCo)와 MIEC 특성을 가지는 전극 물질들인  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSCo)와  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{FeO}_{3-\delta}$  (LSF)를 PCFC의 양극에 사용하면 SOFC의 경우와 같은 전극의 특성을 나타내는지 알아보기 위한 실험을 진행 하였다. 수소 이온 전도성 세라믹 복합체 scaffold에 LaCo, LSCo, LSF를 함침시켜 단전지와 반전지를 제작하고 전기·화학적 특성을 비교 하였다. 단전지를 제작하기 위해 음극 물질로는 LSV를 사용하고 촉매로는  $\text{CeO}_2$ 와 Pd를 첨가 해주었다.

[Fig 4.1]은 LaCo(▲), LSCo(●), LSF(■) 전극 물질로 제작한 단전지의 wet Air/wet  $\text{H}_2$  분위기에서  $700^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$  온도 영역의 I-V 특성과 전력 밀도를 보여 준다.  $700^\circ\text{C}$ 에서 I-V 특성과 전력 밀도를 나타내는 (a)는 MIEC 특성을 가지고 있는 LSF와 LSCo 전극 물질을 사용한 단전지는 각각  $374 \text{ mV}/\text{Cm}^2$ ,  $345 \text{ mV}/\text{Cm}^2$ 의 전력 밀도 값을 나타낸다. 그리고 전자 전도 특성을 가지고 있는 LaCo 전극 물질을 사용한 단전지의 경우에는  $280 \text{ mV}/\text{Cm}^2$ 로 다른 두 전극을 사용한 단전지의 전력 밀도보다 낮은 값을 나타냈다. 또한, I-V 특성에서도 같은 MIEC 특성을 가지는 LSF와 LSCo의 경우에는 비슷한 I-V 곡선 기울기를 가졌고 LaCo의 경우에는 두 전극의 I-V 곡선 기울기보다 조금 가파른 모습을 보였다.  $600^\circ\text{C}$ 와  $500^\circ\text{C}$ 에서 측정 한 (b)와 (c)에서도 (a)에서와 유사하게 MIEC 특성을 갖는 LSF, LSCo 전극 물질들의 경우에는 비슷한 전력 밀도와 I-V 곡선의 기울기를 나타내는 것을 보여주며, LaCo의 경우에는 두 전극 물질보다 상대적으로 낮은 전력 밀도 값과 가파른 I-V 곡선의 기울기를 나타냈다.

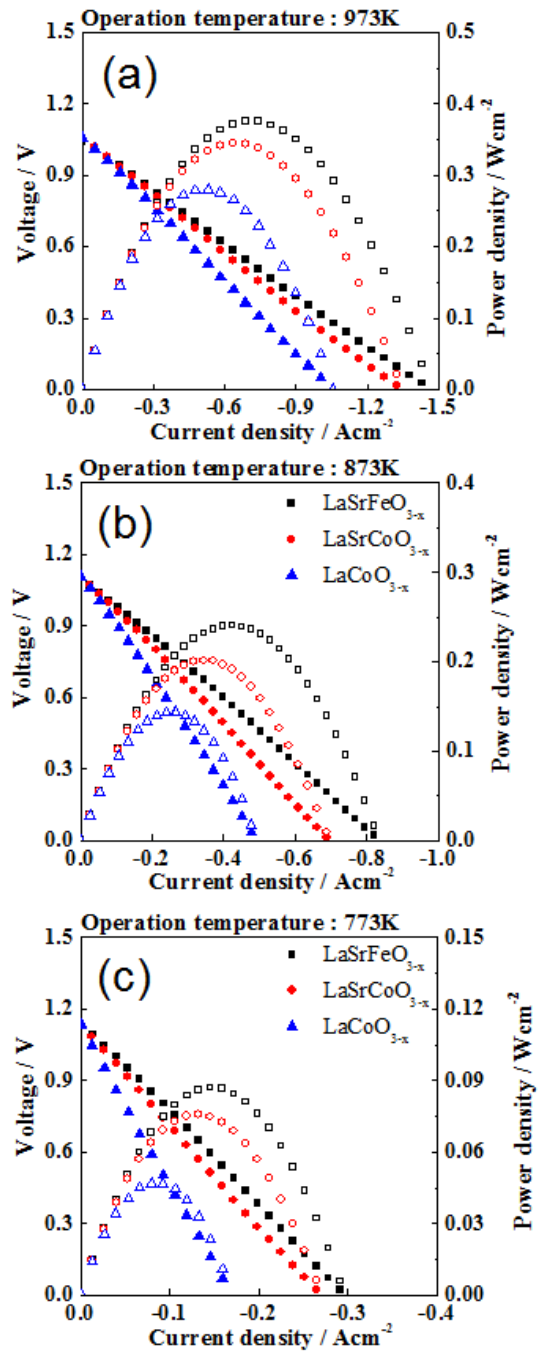
[Fig 4.2]의 (a)는  $700^\circ\text{C}$ 에서의 LaCo, LSCo, LSF를 각각 전극 물질로 제작한 단전지의 임피던스 특성을 나타낸다. 임피던스 특성 측정 그래프에서 반원이 시작하

는 곳이 전해질의 저항(ohmic resistance)이고 반원이 시작하는 곳에서 끝나는 곳까지의 길이가 전체 전극의 저항(Non-ohmic ASR)을 나타낸다. 높은 주파수(1kHz) 영역에 해당하는 circle은 단전지에서 음극에서의 반응에 대한 전기·화학적 저항을 나타낸다. 그리고 낮은 주파수(10Hz) 영역에 해당하는 circle이 양극 특성에 해당하는 저항을 나타낸다. LaCo, LSCo, LSF를 사용한 단전지의 Non-ohmic ASR은 각각  $0.26 \Omega\text{cm}^2$ ,  $0.17 \Omega\text{cm}^2$ ,  $0.12 \Omega\text{cm}^2$ 를 나타낸다. 음극으로 사용한 LSV의 전극 성능을 제외한 각각의 전극의 양극 특성을 비교하기 위해 낮은 주파수에 해당하는 circle을 비교하면 LSCo와 LSF가 거의 유사한 반원의 크기를 나타낸다. 두 전극 물질과 비교하면 LaCo의 경우는 반원의 크기가 2배 정도 큰 것을 확인할 수 있었다. (b)와 (c)에서는 각각  $600^\circ\text{C}$ 와  $500^\circ\text{C}$ 에서의 임피던스 특성을 보여 주고 있다. (a)와 비슷하게 낮은 온도에서 측정한 (b)와 (c)에서도 같은 MIEC 특성을 지니는 LSCo와 LSF는 반원의 크기는 온도에 따라서 커지지만 서로 비슷한 반원 크기를 나타내고 LaCo는 (b)와 (c)에서도 다른 두 전극 보다 2배 정도 큰 크기의 반원을 나타내었다. 그리고 (d)는  $700^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$  온도 영역에서 온도에 따라서 각각의 전극의 ohmic ASR과 Non-ohmic ASR 변화율을 나타낸다. 온도에 따라서 Non-ohmic ASR의 값이 줄어들게 되면 중·저온에서 전극 특성이 활성화 되는 것을 나타내고 (d)에서는 LaCo, LSCo, LSF 전극 물질의 Non-ohmic의 변화율이 거의 비슷하게 나타났다.

[Fig 4.3]은  $700^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 까지 LaCo, LSCo, LSF 전극 물질로 제작한 반전지의 임피던스 특성 평가를 나타낸다. 반전지의 경우 전지의 양쪽 전극이 같은 전극 물질로 제작되기 때문에 사용한 전극 물질의 특성을 보다 직관적으로 파악 할 수 있다.  $700^\circ\text{C}$ 에서의 임피던스 특성을 나타내는 (a)에서는 MIEC 특성을 가지는 LSCo와 LSF의 Non-ohmic ASR이 각각  $0.14 \Omega\text{cm}^2$ ,  $0.13 \Omega\text{cm}^2$ 의 값을 나타냈고 LaCo는  $0.23 \Omega\text{cm}^2$ 를 나타냈다. LaCo의 Non-ohmic ASR은 다른 두 전극 물질의 Non-ohmic ASR에 비해 약 1.7배 큰 값을 나타내었다.  $600^\circ\text{C}$  임피던스 특성인 (b)에서는 LaCo의 Non-ohmic ASR은 LSF와 비교해 약 2.2배 큰 값을 나타내었고 더 낮은 온도인  $500^\circ\text{C}$  특성을 보여주는 (c)에서는 약 2.8배 큰 Non-ohmic ASR 값을 나타냈다. 하지만 (d)에서 보면 온도 변화에 따른 Non-ohmic ASR의 변화율은 세 전극 물질들 모두 비슷하게 나타났다.

임피던스 특성에서 Non-ohmic의 값만 놓고 보면 MIEC 특성을 지니는 전극 물

질인 LSCo와 LSF가 전자 전도 특성을 지니는 LaCo보다 PCFC의 양극으로 더 적절하게 보인다. 하지만 Non-ohmic ASR의 변화율 측면에서 보면 낮은 작동 온도 구간에서 Non-ohmic의 증가치가 작아야 양극에서 발생하는 분극 저항을 줄일 수 있는 요소가 된다. 전기 전도나 이온 전도는 Non-ohmic의 값 자체에 영향을 주는 요인으로 작용을 할 수는 있으나 온도에 따라 증가되는 폭에 대한 영향은 주지 못하는 것을 알 수 있었다. 따라서 전자 전도 특성을 지니는 전극 물질인 LaCo와 MIEC 특성을 가지는 전극 물질들인 LSCo, LSF는 중·저온에서 작동 하는 PCFC의 양극 물질로 적합하지 않다.

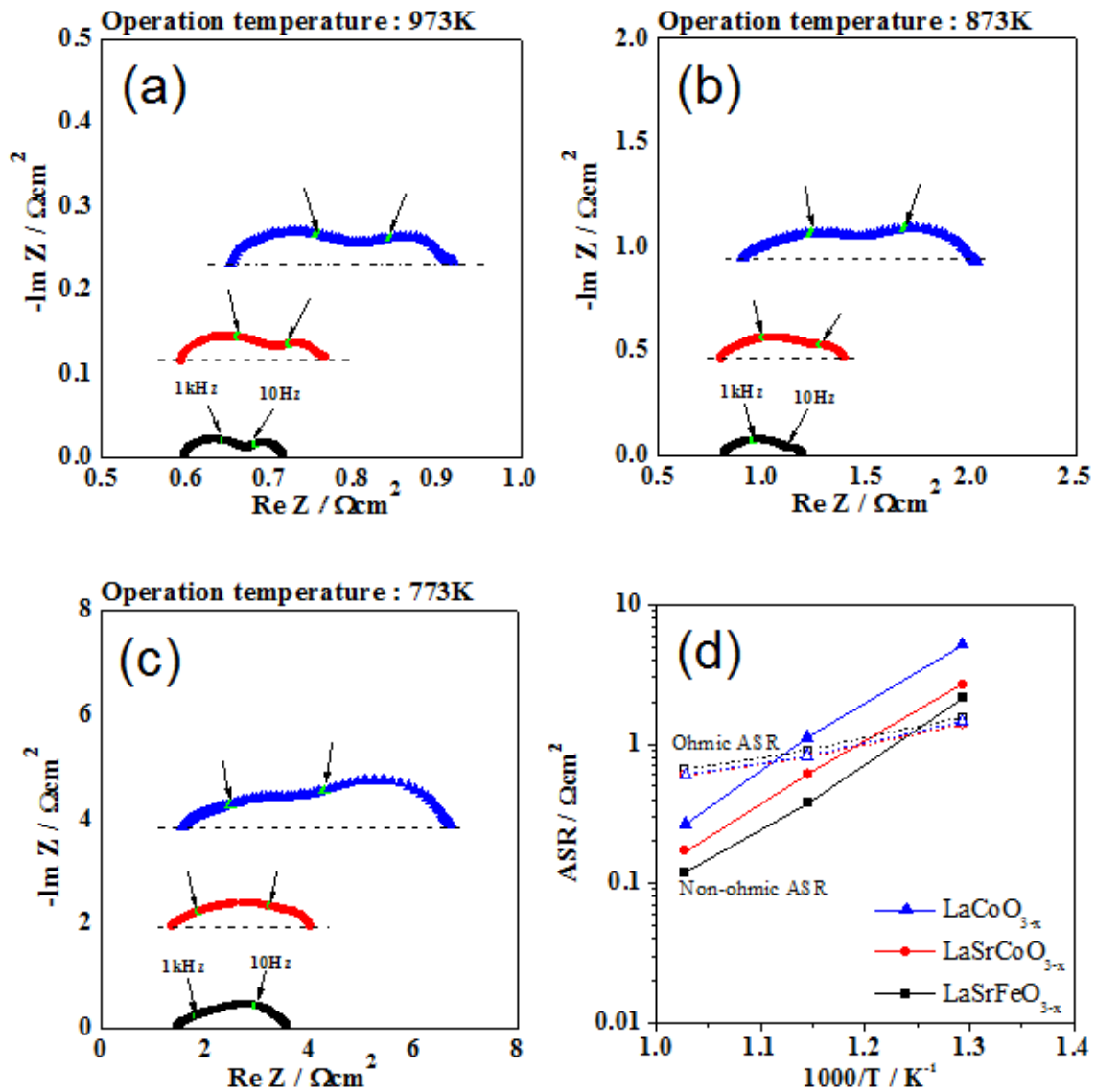


[Fig 4.1] 전자 전도 전극 물질인 LaCo와 MIEC특성을 가지는 전극 물질 LSCo, LSF의 단전지 I-V 특성과 전력 밀도 특성 비교

(a) 700℃, (b) 600℃, (c) 500℃

■는 LSF, ●은 LSCo, ▲은 LaCo 양극 물질

■은 I-V curve, □는 전력 밀도

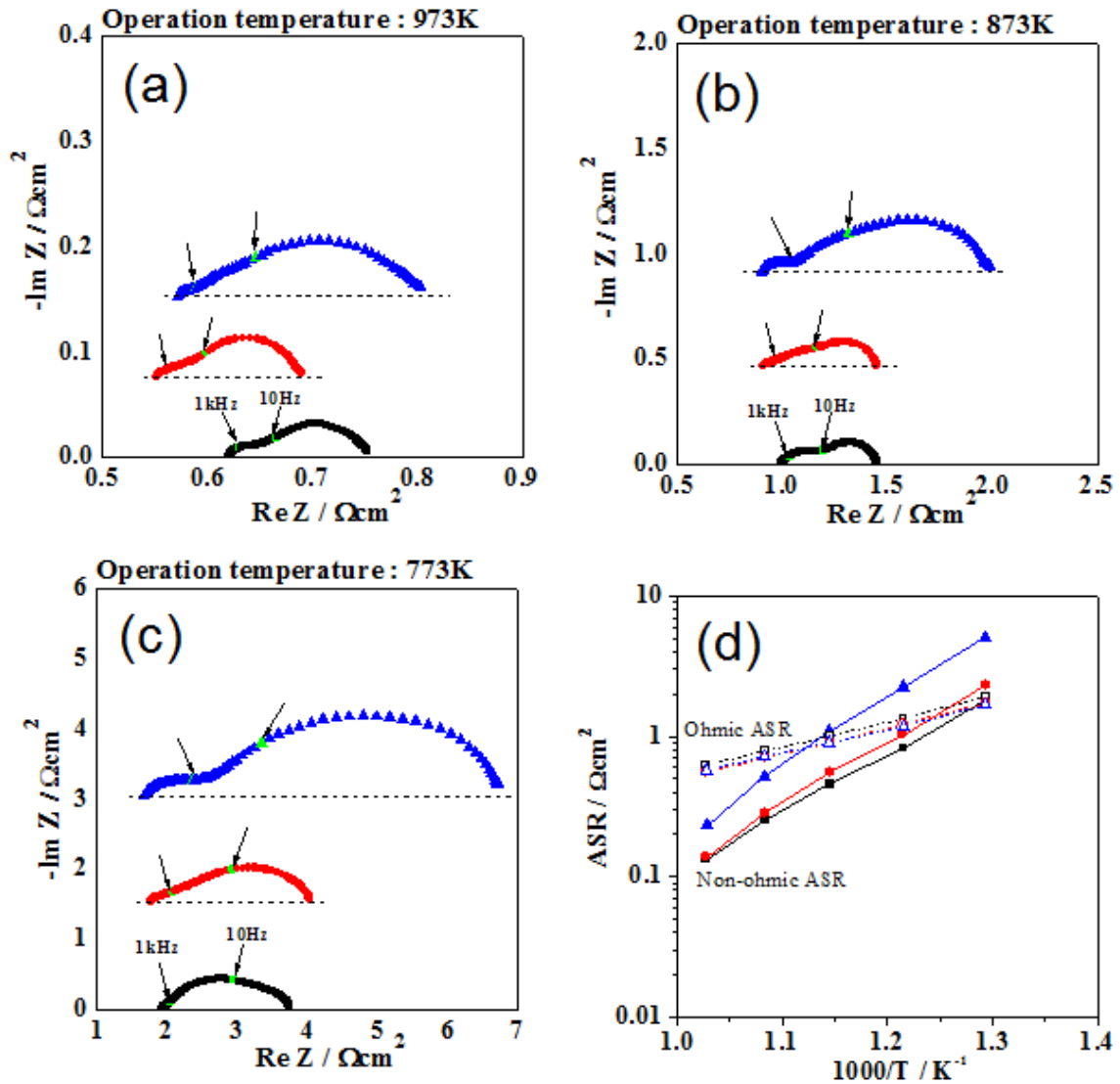


[Fig 4.2] 전자 전도 전극 물질인 LaCo와 MIEC특성을 가지는

전극 물질 LSCo, LSF의 단전지 임피던스 특성 평가

(a) 700°C, (b) 600°C, (c) 500°C, (d) ohmic & Non-ohmic ASR 변화율

■는 LSF, ●은 LSCo, ▲은 LaCo 양극 물질



[Fig 4.3] 전자 전도 전극 물질인 LaCo와 MIEC특성을 가지는

전극 물질 LSCo, LSF의 반전지 임피던스 특성 평가

(a) 700℃, (b) 600℃, (c) 500℃, (d) ohmic & Non-ohmic ASR 변화율

■는 LSF, ●은 LSCo, ▲은 LaCo 양극 물질



#### 4.1.2 MIEC 전극 물질과 수소 이온 전도성 전극 특성 비교

전자 전도도와 이온 전도도를 동시에 갖는 MIEC 물질은 결정 구조적 결함으로 산소 이온 전도도를 가지게 된다. 여기에  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF)는  $\text{BaCeO}_3$  조성의 수소 이온 전도성 전해질의 전극 물질로 사용할 경우에 전해질과 전극계면에서  $\text{Ba}^{2+}$ 이온의 확산 교환이 일어나게 된다. 전해질에서  $\text{Ba}^{2+}$ 가 확산되어 BSCF 전극으로 이동하게 되어 전해질 내  $\text{Ba}^{2+}$ 의 함량이 줄어들게 되고 BSCF 내에서의  $\text{Ba}^{2+}$ 의 함량은 증가하게 된다. 이러한 양이온의 확산에 의해 결정 내에 구조적 결함인 산소 빈자리가 증가하게 되고 수증기를 포함한 기체에 포함된 수소 이온이 산소 빈자리를 채우기 위해 이동하게 된다. 따라서 BSCF 전극 물질을 수소 이온 전도성 전해질에 사용할 경우에는 기존의 BSCF가 가지고 있는 전자 전도성, 산소 이온 전도성에 수소 이온 전도 특성이 추가로 생기게 된다. 따라서 기존의 MIEC특성을 지니는 LSF와 MIEC 특성을 가지면서 표면에서 높은 산소 이온 교환 계수를 갖는  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF), 그리고 수소 이온 전도 특성을 가지는 전극 물질인 BSCF를 비교 하여 수소 이온 전도 특성을 갖는 전극 물질을 PCFC의 양극 물질로 사용할 경우 나타나는 특성을 알아보았다.

[Fig 4.4]는 MIEC 특성의 전극 물질인 LSF,  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.5})\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF)를 양극으로 사용한 단전지와 수소 이온 전도 특성을 나타내는 BSCF를 양극으로 사용한 단전지의 I-V특성과 전력밀도를 나타낸 그래프이며 (a), (b), (c)는 각각 700°C, 600°C, 500°C에서의 특성 평가를 나타낸다. (a)에서 전력 밀도는 LSF가 375  $\text{mV}/\text{cm}^2$ , LSCF와 BSCF는 328  $\text{mV}/\text{cm}^2$  로 LSF가 조금 더 높다. 하지만 (b)600°C와 (c)500°C에서 보면 BSCF의 전력 밀도가 (b)에서는 거의 같아지고 (c)에서는 LSF보다 높은 전력 밀도를 값을 가졌다.(500°C에서 전력 밀도 값 BSCF 102  $\text{mV}/\text{cm}^2$ , LSF 87  $\text{mV}/\text{cm}^2$ ) I-V 곡선 기울기도 700°C서는 BSCF의 I-V 곡선의 기울기가 더 가파르게 나타났지만 온도가 낮아짐에 따른 곡선의 기울기 변화가 더 작았다. 그리고 500°C에서는 BSCF의 곡선의 기울기가 LSF보다 완만하게 나타났다.

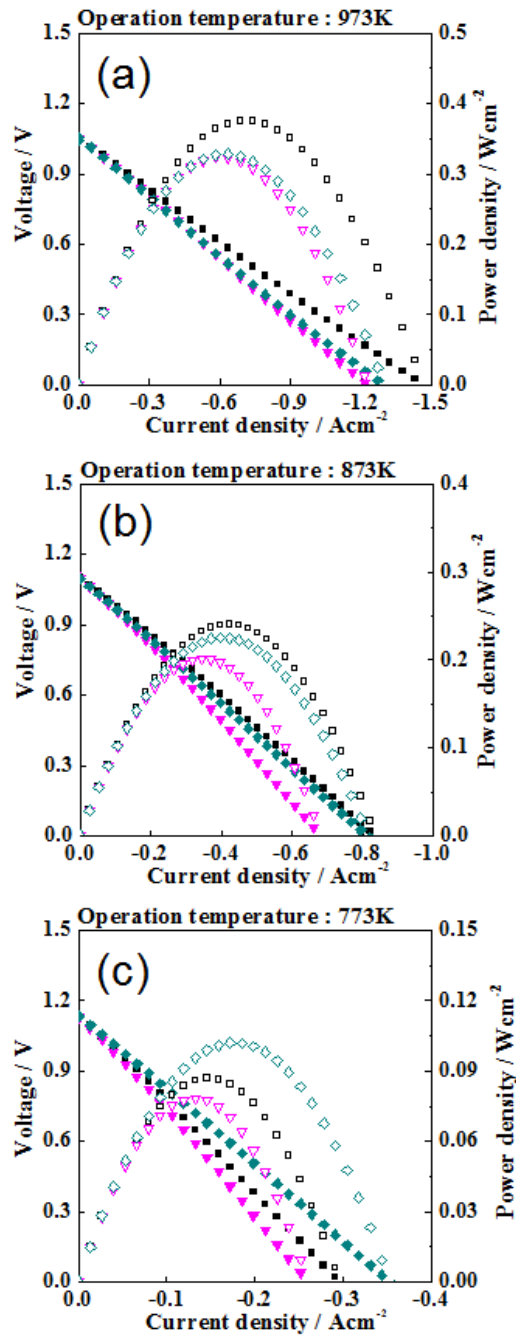
표면에서 산소 교환 계수가 높아 산소 이온 전도성이 LSF보다 높은 전극 물질인 LSCF의 경우에는 700°C에서 500°C까지 각각 323  $\text{mV}/\text{cm}^2$ , 201  $\text{mV}/\text{cm}^2$ , 78

mV/Cm<sup>2</sup>로 LSF를 전극 물질로 사용한 단전지의 전력 밀도 보다 낮게 나타났고 온도가 감소함에 따라 전력 밀도의 감소치도 더 컸다. 또한 I-V 곡선의 기울기가 LSCF가 LSF보다 가파르고 온도가 낮아짐에 따라서 기울기가 더 가파르게 되었다.

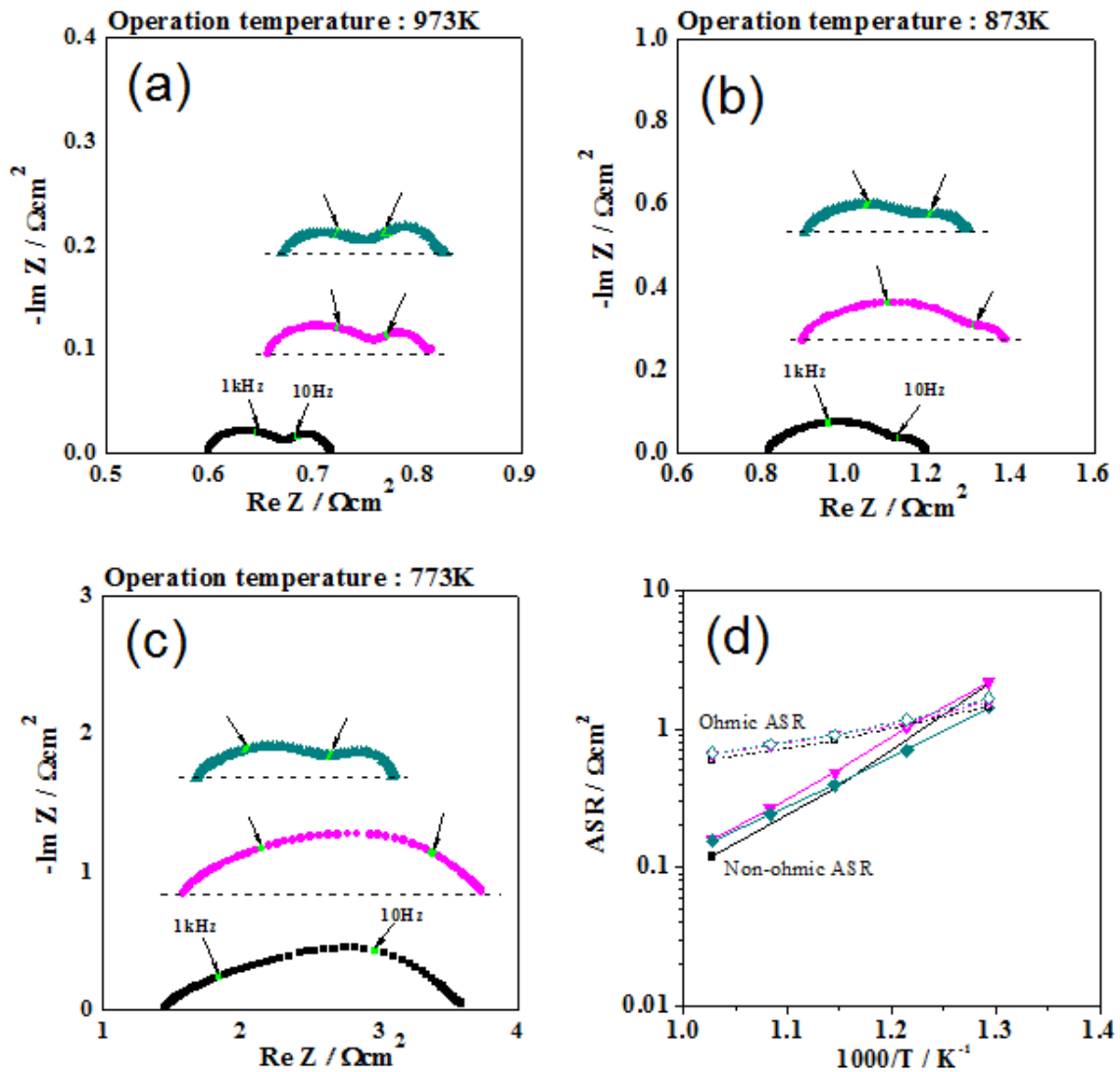
[Fig 4.4]에서는 700℃~500℃까지의 임피던스 특성을 나타낸다. 700℃에서는 LSF의 Non-ohmic ASR이 0.12Ωcm<sup>2</sup>로 LSCF (0.16Ωcm<sup>2</sup>)와 BSCF(0.15Ωcm<sup>2</sup>)보다 작게 나타났다. 하지만 온도가 낮은 (b)와 (c)에서는 BSCF의 Non-ohmic ASR값이 LSF보다 작게 나타났으며 LSCF의 경우는 다른 두 전극 보다 모든 온도에서 Non-ohmic ASR이 크게 나타났다. 그리고 낮은 주파수(10Hz)의 영역에 해당하는 양극 반응의 반원의 크기가 (a)와 (b)에서는 세 가지의 전극 물질에서 유사하게 나타났고 500℃인 (c)에서는 BSCF의 낮은 주파수 영역에서 반원의 크기가 다른 두 가지의 전극 보다 작게 나타났다. (d)는 LSF, LSCF, BSCF의 ohmic ASR과 Non-ohmic ASR의 온도에 따른 변화율을 나타낸 것으로 온도가 낮아짐에 따라서 BSCF의 Non-ohmic ASR의 변화폭이 LSF와 LSCF의 Non-ohmic ASR의 변화폭 보다 작기는 하지만 크게 차이가 나질 않는 것을 확인 하였다.

[Fig 4.6]은 LSF, LSCF, BSCF 전극 물질로 사용한 반전지의 임피던스 특성을 나타낸다. 반전지 특성에서는 모든 온도에서 BSCF를 전극 물질로 사용했을 경우에 다른 두 가지의 전극 물질을 사용한 경우보다 700℃~500℃까지의 온도 영역에서 Non-ohmic ASR이 작게 나타났으며, 반원의 크기도 다 작게 나타났다. 그리고 온도에 따른 Non-ohmic 변화율을 보면 BSCF 전극 반전지의 경우 Non-ohmic의 증가 폭이 온도가 낮아짐에 따라 조금씩 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. BSCF의 Non-ohmic ASR 변화율의 감소하는 폭이 LSF와 LSCF의 Non-ohmic ASR 변화율과 비교했을 때 작은 것을 확인 할 수 있었다.

따라서 산소 교환 계수가 높아 산소 이온 전도도가 높은 전극 물질보다 수소 이온 전도도를 갖는 전극 물질이 중·저온 PCFC의 양극 물질로 사용하는데 이점이 있음을 알 수 있다. PCFC의 양극 물질로 사용하기 위해 전자 전도도, 전자 전도도와 이온 전도도를 동시에 갖는 물질, 수소 이온 전도도를 갖는 물질의 특성 평가를 통해 PCFC의 양극 반응에 미치는 요인을 확인한 결과 전자 전도와 산소 이온 전도 특성은 PCFC의 특성에 크게 영향을 미치지 않음을 확인 할 수 있었고 수소 이온 전도 특성은 PCFC의 특성에 다른 두 가지의 전도 특성보다 영향을 미치는 요인이라는 것을 확인 할 수 있다.



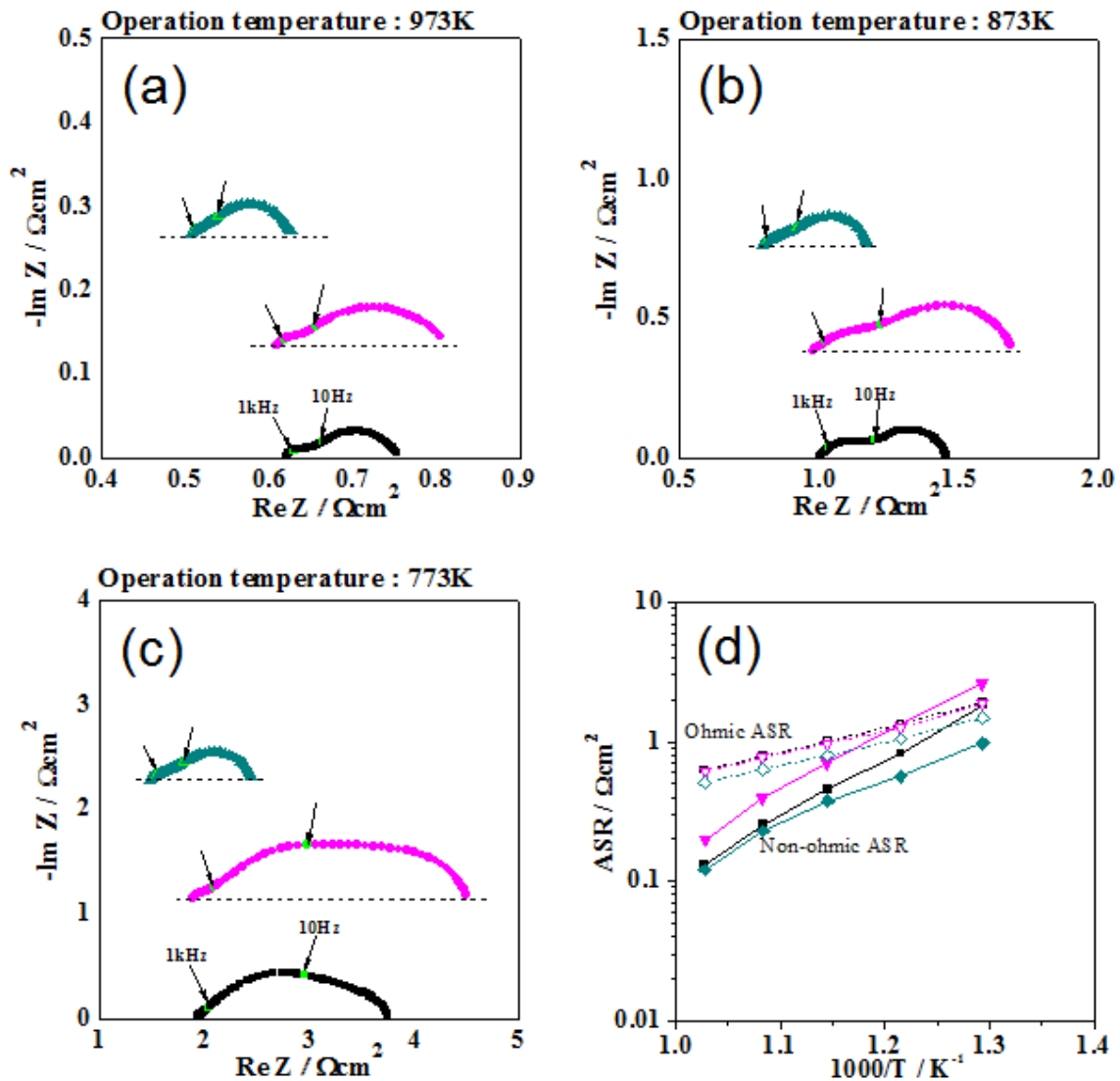
[Fig 4.4] LaCo와 MIEC특성을 가지는  
전극 물질 LSCo, LSF와 수소 이온 전도성 전극 물질 BSCF의 단전지 I-V  
특성과 전력 밀도 특성 비교  
(a) 700℃, (b) 600℃, (c) 500℃  
■는 LSF, ▼는 LSCF, ◆는 BSCF 양극 물질  
■은 I-V curve, □는 전력 밀도



[Fig 4.5] LaCo와 MIEC특성을 가지는  
전극 물질 LSCo, LSF와 수소 이온 전도성 전극 물질 BSCF의 단전지 임피던스  
특성 평가

(a) 700℃, (b) 600℃, (c) 500℃, (d) ohmic & Non-ohmic ASR 변화를

■는 LSF, ▼는 LSCF, ◆는 BSCF 양극 물질



[Fig 4.6] LaCo와 MIEC특성을 가지는  
전극 물질 LSCo, LSF와 수소 이온 전도성 전극 물질 BSCF의 반전지 임피던스  
특성 평가

(a) 700℃, (b) 600℃, (c) 500℃, (d) ohmic & Non-ohmic ASR 변화율

■는 LSF, ▼는 LSCF, ◆는 BSCF 양극 물질

### 4.1.3 수소 이온 전도성을 높여주기 위한 치환 실험 XRD 분석

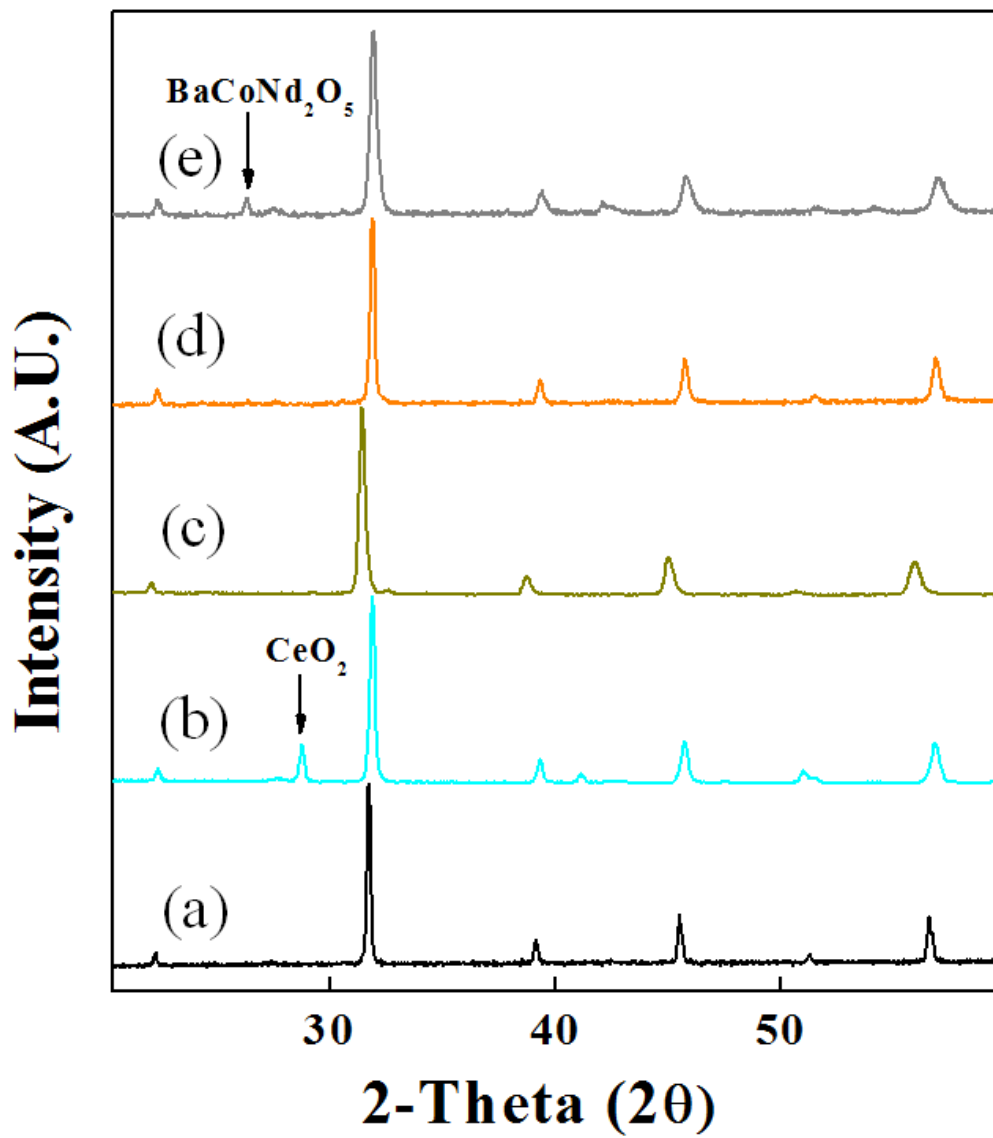
앞선 실험에서 중·저온 영역에서 수소 이온 전도성을 가지고 있는 BSCF는 다른 전극 물질들 보다 작은 Non-ohmic ASR 값을 갖는다. 그리고 온도에 따른 Non-ohmic의 변화의 폭이 다른 전극들에 비하여 작게 나타남을 확인 하였다. 따라서 수소 이온 전도 특성이 PCFC양극에 미치는 영향을 더 면밀하게 보기 위해 수소 이온 전도성을 높이기 위한 치환 실험을 통한 전극 물질을 설계했다.

BSCF는 우수한 전자 전도도와 산소 이온 전도성, 그리고 양이온 교환에 따른 산소 빈자리 형성에 의해 수소 이온 전도성을 가지는 특성을 가지고 있지만 cobalt 계의 단점인 높은 열팽창 계수를 단점으로 가지고 있다. 따라서 BSCF의 조성에서 Co함량을 줄여 열팽창 계수를 낮춰야 한다. 이번 연구에서는 치환되는 Co의 이온 반경과 유사한 이온을 Co자리에 치환하였다. 이때 한 가지 더 고려한 점은 전기음성도가 낮은 이온을 선택하여 치환을 진행 했다. 전기 음성도가 낮은 이온은 수소 기체에서 수소 이온으로 변환되는 반응을 자발적으로 일어 날 수 있도록 해주고 변환된 수소 이온은 산소 이온 쪽으로 움직이게 되어 수소 이온 전도성을 만들어 줄 수 있다. 이와 같은 방식으로 이온 반경과 전기음성도를 고려해 Nd, Y, Ce, Pr, Ti 을 Co 자리에 치환하였다.

[Fig 4.7] XRD 그래프처럼 Nd, Ce은 BSCF의 Co자리에 치환시켜 주었지만 격자 안으로 치환되어 단일상을 이루지 못하고 각각  $\text{BaCoNd}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CeO}_2$ 의 이차상이 형성 되었다. Y와 Pr은 각각 0.15 mol과 0.05 mol의 소량만 치환을 진행한 경우에 이차상이 형성 되지 않고 단일상으로 나타났다. 치환 되어진 양이 적어서 격자 상수의 변화나 격자간 거리변화는 나타나지 않았다.

[Fig 4.8]은 Ti을 0.1 mol에서 부터 0.4 mol 까지 치환 시킨 XRD 그래프이며 Ti은 이차상이 형성 하지 않고 치환이 되었다. 치환을 이룰 이온들의 이온 반경이  $\text{Co}^{3+}$ 가 0.757Å,  $\text{Ti}^{3+}$ 가 0.605Å이기 때문에 이온 반경이 큰  $\text{Co}^{3+}$  함량이 줄어들고  $\text{Ti}^{3+}$ 의 함량이 증가하면 격자의 거리가 줄어들었을 것이라고 예상 했지만 Ti의 양이 0.4 mol 치환 되었을 경우와 0.1 mol이 치환 되었을 경우에 치환되는 양이 크게 늘었음에도 불구하고 여전히 격자간 거리 변화는 나타나지 않았다. 이온 반경이 더

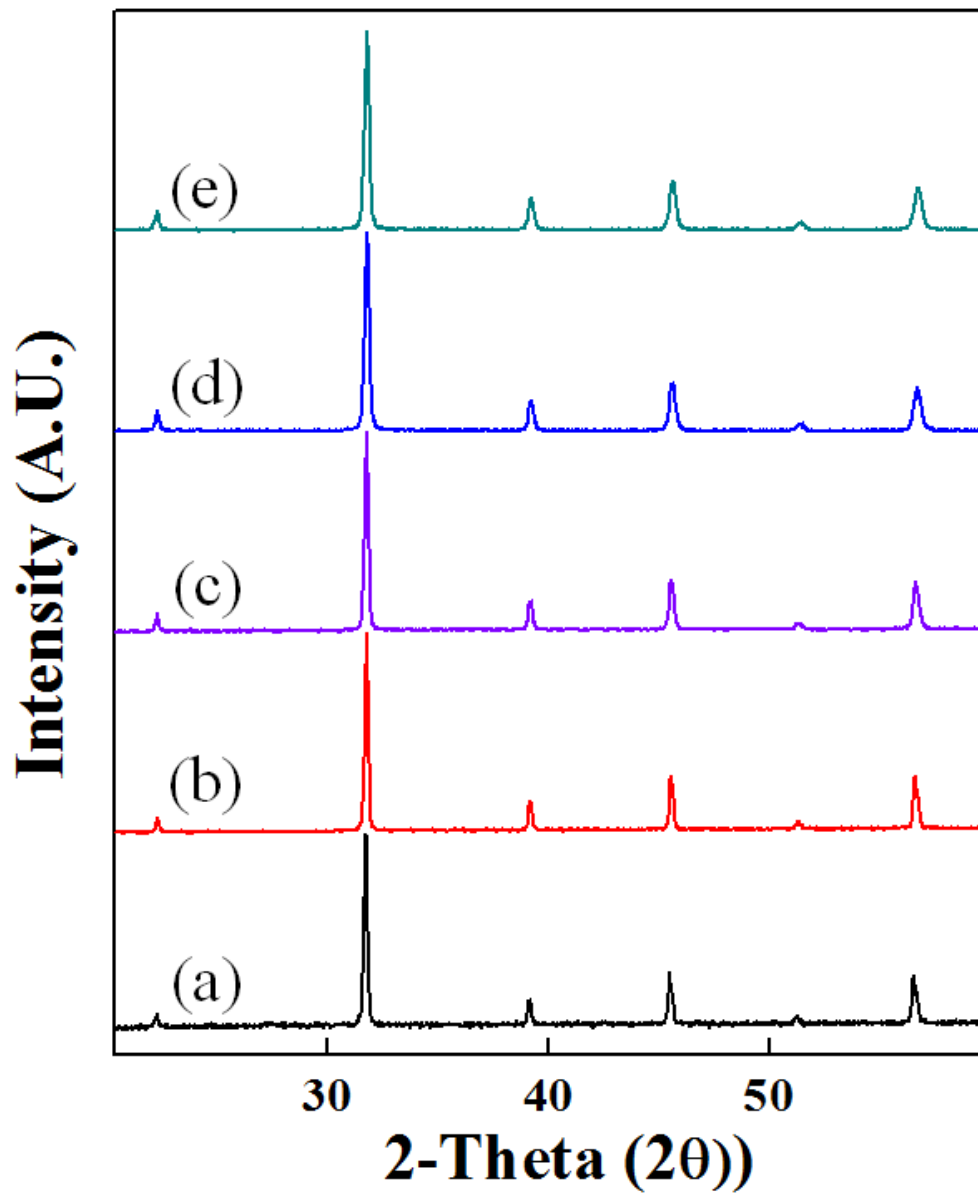
작은 이온을 치환 시켰는데도 불구하고 결정 격자간 거리가 변하지 않은 것은  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Ti}_x)\text{O}_{3-\delta}$ 가 안정적인 결정 구조상태를 가지고 있기 때문이다.



[Fig 4.7] BSCF 조성에 Ce, Y, Pr, Mn 치환 실험

- (a) normal BSCF, (b) Ce 0.1 mol 치환한 BSCF, (c) Y 0.15 mol 치환한 BSCF,  
(d) Pr 0.05 mol 치환한 BSCF, (e) Nd 0.1 mol 치환한 BSCF





[Fig. 4.8] BSCF에 Ti을 0.1 mol ~ 0.4 mol 치환한 XRD 그래프  
 (a) normal BSCF, (b) Ti 0.1 mol, (c) Ti 0.2 mol, (d) Ti 0.3 mol, (e) Ti 0.4 mol

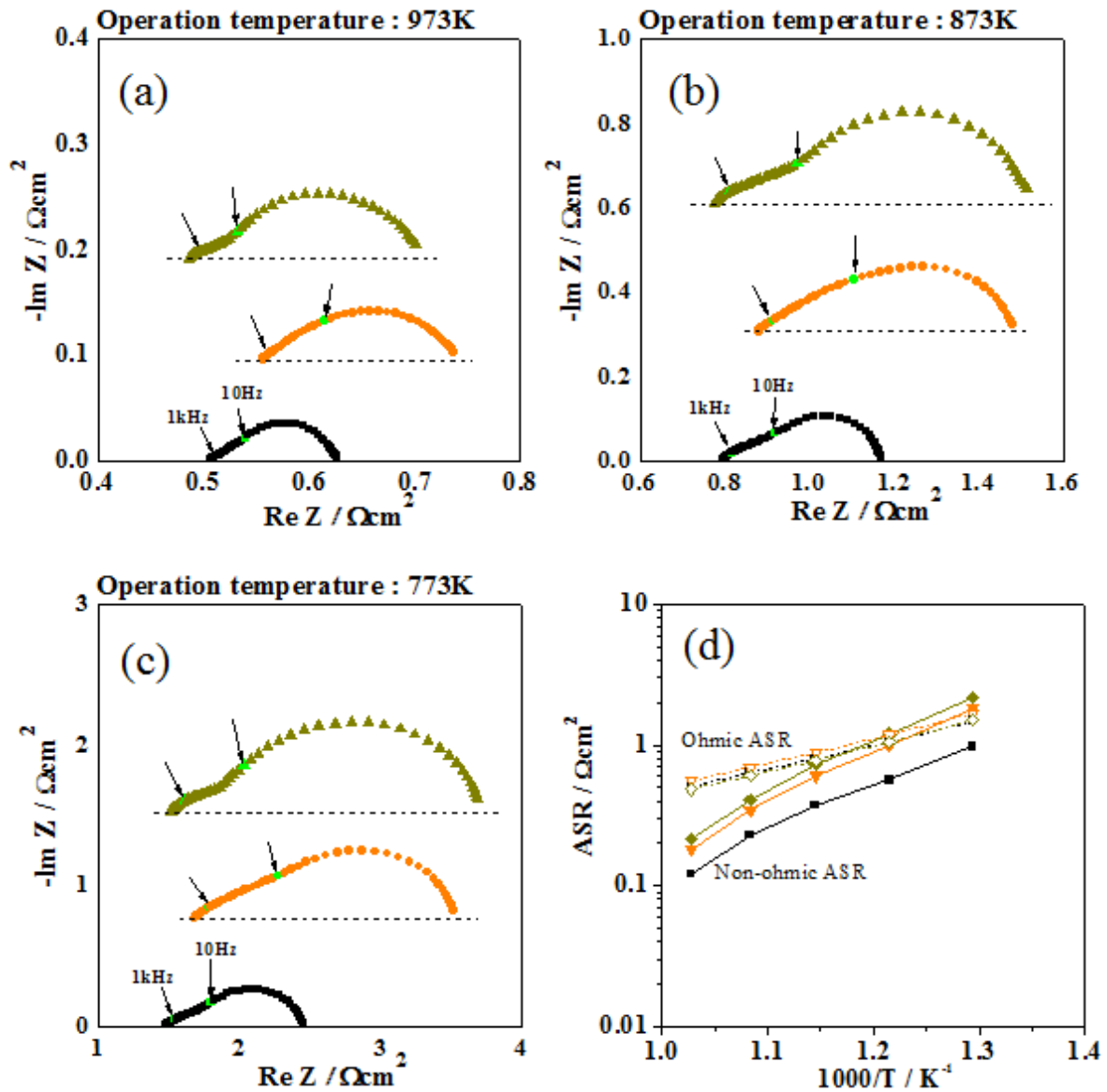
### 4.1.3 치환된 BSCF 조성들의 전기·화학적 특성 비교

치환 실험을 통해 BSCF에 수소 이온 전도성을 높이기 위한 조성들을 액상 전극 물질로 합성하여 반전지를 제작했다. 제작된 반전지는 wet Air 분위기에서 700°C ~ 500°C의 온도 영역에서 임피던스 특성 평가를 진행 하였다.

[Fig 4.9]는 BSCF에 Pr을 0.05 mol를 치환 시킨  $BS_{0.75}CFPr_{0.05}$ , Y를 0.15 mol 치환 시켜 준  $BSC_{0.65}FY_{0.15}$  전극 물질의 임피던스 특성을 나타낸다. 700°C인 (a)에서부터 500°C인 (c)까지 치환 시킨 전극 물질  $BS_{0.75}CFPr_{0.05}$ ,  $BSC_{0.65}FY_{0.15}$  반전지의 Non-ohmic ASR은 기존의 BSCF보다 크게 나타났고 반원의 형태는 모두 유사하나 반원의 크기가 큰 것을 알 수 있다. 그리고 (d)에서 Non-ohmic ASR의 변화율은 BSCF와 비교할 때 전체적으로 Non-ohmic ASR의 값이 커 BSCF의 Non-ohmic ASR의 변화율 보다 Y축으로 위에 존재하는 것을 제외하면 기울기의 변화율은 거의 비슷하게 나타났다.

[Fig 4.10]은 BSCF에 Ti를 0.1 mol ~ 0.4 mol 치환한 전극 물질의 700°C ~ 500°C 영역에서 나타난 임피던스 특성을 보여준다. 0.2 mol을 치환한 경우( $BSC_{0.6}FTi_{0.2}$ )는 기존의 BSCF와 반원의 크기와 Non-ohmic 값이 유사하게 나타났다. Ti 0.2 mol을 치환한 전극을 제외한 전극 물질들은 서로 유사한 Non-ohmic ASR의 값을 나타냈다. 그리고 (d)에서 온도에 따른 Non-ohmic ASR의 변화율은 치환 전·후의 전극 물질들이 거의 유사하게 나타났다.

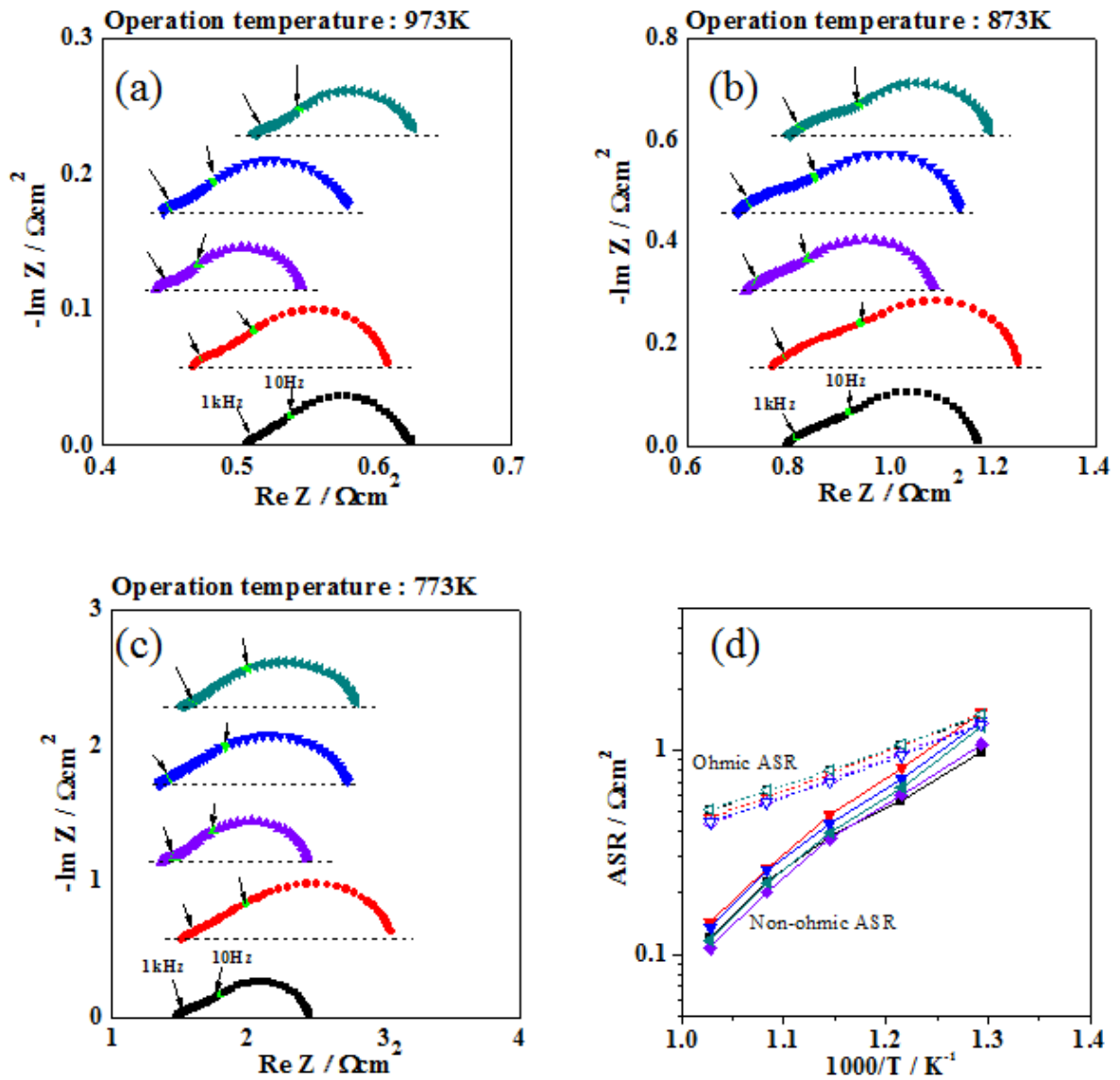
수소 이온 전도성을 향상 시켜 주기 위한 실험결과는 전극 물질의 수소 이온 전도성이 향상 되더라도 PSCF의 양극 성능에는 영향을 크게 미치지 않는 다는 것을 알 수 있었다. 따라서 수소 이온 전도 특성을 가진 양극 물질도 PCFC의 양극 반응을 향상시키기 위한 요인이 되지 못하다는 것을 다시 나타내었다.



[Fig 4.9] BSCF에 Pr, Y을 치환 시킨 반전지의 온도 영역 별 임피던스 특성 및 ohmic, Non-ohmic ASR 변화율

(a) 700℃ 에서의 임피던스 특성, (b) 600℃ 에서의 임피던스 특성, (c) 500℃ 에서의 임피던스 특성, (d) ohmic, Non-ohmic ASR 변화율

■는 BSCF, ▼는 LSCF, ◆는 BSCF 양극 물질



[Fig 4.10] BSCF에 Ti를 0.1 mol ~ 0.4 mol 치환 시킨 반전지의 임피던스 특성 및

ohmic, Non-ohmic ASR 변화율

(a) 700℃ 에서의 임피던스 특성, (b) 600℃ 에서의 임피던스 특성, (c) 500℃

에서의 임피던스 특성, (d) ohmic, Non-ohmic ASR 변화율

## 제 5 장 결 론

높은 효율과 친환경적이라는 장점을 가지는 고체 산화물 연료전지(SOFC)는 작동 온도가 너무 높다는 큰 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 없애기 위해 작동 온도를 낮추게 되면 전도도가 감소하여 전지 내부에 저항이 증가하게 되고 효율도 감소하게 된다. 따라서 중·저온에서도 안정적이고 효율이 높으며 낮은 온도에서도 전도도의 영향을 크게 받지 않는 수소 이온 전도성 세라믹 연료전지(PCFC)의 연구가 필요하다. PCFC는 낮은 온도에서도 우수한 전도성을 나타내고 효율이 높은 장점이 있지만 수소 이온이 음극을 통해 양극으로 전달되어 산소와 반응 할 때 전극과 전해질 그리고 기체가 맞닿는 부분에서만 양극 반응이 발생을 하게 된다. 그 결과 전극 부분에 분극 저항이 발생하게 된다.

본 연구에서는 PCFC 양극 반응 특성에 주요하게 작용하는 요인을 찾기 위해 SOFC에서 양극 특성을 나타내는데 사용되는 전자 전도 특성을 가지는 전극 물질과 전자 전도와 이온 전도 특성을 동시에 갖는 전극 물질(MICE) 그리고 MIEC 특성을 가지면서 수소 이온 전도 특성을 나타내는 전극 물질을 PCFC 단전지와 반전지의 전기·화학적 특성을 I-V, 전력 밀도 그리고 임피던스 특성 평가를 통해 확인을 하였다.

그 결과 SOFC에서 사용되는 전극 물질들의 특성들은 PCFC에서 모두 유사하게 나타나는 것을 확인 하였고, 이것은 전자 전도, 산소 이온 전도, 수소 이온 전도를 갖는 전극 물질은 PCFC 양극 반응에 작용하는 주요한 요인이 아닌 것을 확인 할 수 있었다.

## 참고 문헌

- [1] S.C. Singhal, Advances in solid oxide fuel cell technology, Solid State Ionics, 135 (2000) 305-313
- [2] A. Kirubakaran, A review on fuel cell technologies and power electronic interfac, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 13 (2009) 2430-2440
- [3] A. Boudghene Stambouli, Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 6 (2002) 433-455
- [4] André Weber, Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications, Journal of Power Sources, 127 (2004) 273-283
- [5] Sadik Kakaç, A review of numerical modeling of solid oxide fuel cells, International Journal of Hydrogen Energy, 32 (2007) 761 - 786
- [6] D. Browning, M. Weston, J.B. Lakeman, Proton Conducting Ceramics for Use in Intermediate Temperature Proton Conducting Fuel Cells, Journal of New Materials for Materials for Electrochemical Systems, 5, 25-30 (2002)
- [7] H. IW AHARA, PROTON CONDUCTION IN SINTERED OXIDES AND ITS APPLICATION TO STEAM ELECTROLYSIS FOR HYDROGEN PRODUCTION, Solid State Ionics, 3/4 (1981) 359-363
- [8] Hiroyasu Iwahara, Proton conducting ceramics and their applications, Solid State Ionics, 86-88 (1996) 9-15
- [9] Florence Lefebvre-Joud, Current status of proton-conducting solid oxide fuel cells development, J Appl Electrochem, (2009) 39:535-54
- [10] V. B. Vert, Electrochemical Properties of PSFC-BCYb Composites as Cathodes for Proton Conducting Solid Oxide Fuel Cells, FUEL CELLS, 11, 2011, No. 1, 81-90
- [11] Lei Yang, A mixed proton, oxygen ion, and electron conducting cathode for SOFCs based on oxide proton conductors, Journal of Power Sources, 195 (2010) 471-474

- [12] Emiliana Fabbri, Towards the Next Generation of Solid Oxide Fuel Cells Operating Below 600 °C with Chemically Stable Proton-Conducting Electrolytes, *Adv. Mater.*, 2012, 24, 195–208
- [13] G. Taillades, Advanced Electrodes for Intermediate Temperature Proton Conducting Fuel Cell, *ECS Transactions*, 57 (1) 1289–1296 (2013)
- [14] Sang-Hyun Song, A high-performance ceramic composite anode for protonic ceramic fuel cells based on lanthanum strontium vanadate, *international journal of hydrogen energy* (2014)
- [15] M. A. Peña and J. L. G. Fierro, Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides, *Chem. Rev.*, 2001, 101, 1981–2017
- [16] Lorenzo Malavasi, Oxide-ion and proton conducting electrolyte materials for clean energy applications: structural and mechanistic features, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39, 4370–4387
- [17] Emiliana Fabbri, Materials challenges toward proton-conducting oxide fuel cells: a critical review, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, 39, 4355–4369
- [18] R. Glockner, Protons and other defects in BaCeO<sub>3</sub>: a computational study, *Solid State Ionics*, 122 (1999) 145–156
- [19] Hiroshige Matsumoto, Hydrogen separation using proton-conducting perovskites, *Journal of Alloys and Compounds*, 408–412 (2006) 456–462
- [20] K.D. Kreuer, PROTON-CONDUCTING OXIDES, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2003. 33:333–59
- [21] Nicola Aust and Axel Kirste, Paired Electrosynthesis, Springer Science, DOI 10.1007/978-1-4419-6996-5
- [22] W. Miinch, A quantum molecular dynamics study of proton conduction phenomena in BaCeO<sub>3</sub>, *Solid State Ionics*, 86–88 (1996) 647–652
- [23] K.-D. Kreuer, H/D isotope effect of proton conductivity and proton conduction mechanism in oxides, *Solid State Ionics*, 77 (1995) 157–162
- [24] Sun-Ju Song, Defect chemistry modeling of high-temperature proton-conducting cerates, *Solid State Ionics*, 149 (2002) 1 – 10
- [25] Emiliana Fabbri, Tailoring the chemical stability of Ba(Ce<sub>0.8-x</sub>Zr<sub>x</sub>)Y<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>

- protonic conductors for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs), *Solid State Ionics*, 179 (2008) 558– 564
- [26] M.J. Scholten, Synthesis of strontium and barium cerate and their reaction with carbon dioxide, *Solid State Ionics*, 61 (1993) 83–91
- [27] MINHUI ZHENG, Hydrogen Probe Equipped with  $\text{SrCeO}_3$ -Based Proton Conductor and  $\text{Ca/CaI}_2$  Reference Electrode, *METALLURGICAL TRANSACTIONS B*, VOLUME 24B, OCTOBER 1993-789–794
- [28] J. Luyten , Chemical and electrical properties of Yb-doped strontium cerates in coal combustion atmospheres, *Solid State Ionics*, 46 ( 1991 ) 117–120
- [29] Emiliana Fabbri, Design and fabrication of a chemically-stable proton conductor bilayer electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs), *Energy Environ. Sci.*, 2008, 1, 355–359
- [30] Yoshihiro Yamazaki, Cation non-stoichiometry in yttrium-doped barium zirconate: phase behavior, microstructure, and proton conductivity, *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 8158–8166
- [31] Chendong Zuo,  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$  as an Electrolyte for Low-Temperature Solid-Oxide Fuel Cells, *Adv. Mater.*, 2006, 18, 3318–3320
- [32] Zetian Tao, A novel single phase cathode material for a proton-conducting SOFC, *Electrochemistry Communications*, 11 (2009) 688–690
- [33] J. Fleig, The polarization of mixed conducting SOFC cathodes: Effects of surface reaction coefficient, ionic conductivity and geometry, *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (2004) 1343–1347
- [34] Chunwen Sun, Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review, *J Solid State Electrochem*, (2010) 14:1125–1144
- [35] Wei Zhou, Progress in understanding and development of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -based cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells: A review, *Journal of Power Sources*, 192 (2009) 231–246
- [36] Ye Lin, Evaluation of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  as a potential cathode for an anode-supported proton-conducting solid-oxide fuel cell, *Journal of Power Sources*, 180 (2008) 15–22



- [37] Zhihao Chen, Assessment of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  ( $y = 0.0-1.0$ ) for prospective application as cathode for IT-SOFCs or oxygen permeating membrane, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 7343-7351
- [38] Fei He, Cathode reaction models and performance analysis of  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-1}-\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-1}$  composite cathode for solid oxide fuel cells with proton conducting electrolyte, *Journal of Power Sources*, 194 (2009) 263-268
- [39] Ranran Peng, Cathode processes and materials for solid oxide fuel cells with proton conductors as electrolytes, *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 6218-6225
- [40] Yu Liu, Design of Perovskite Oxides as Anion-Intercalation-Type Electrodes for Supercapacitors: Cation Leaching Effect, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8, 23774-23783

## **Ceramic Composite Cathode for Intermediate Temperature Protonic Ceramic Fuel cells**

**Kim Baek**

Department of Materials Science and Engineering

Graduate School, Myongji University

Directed by Professor Park Jong-sung

Because of excellent energy efficiency and environmentally friendly, Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) are attracting much attention. Especially, YSZ-based SOFC has the advantage of wide selection of fuel. However, SOFCs operate in a high temperature that has disadvantages that are expensive to operate and the poor long-term stability of the material. To complement disadvantages, when SOFCs decrease in operating temperature, conductivity inside the material decreases. As result, energy efficiency is decreased and internal resistance is greatly increased. In particular, the polarization resistance in cathode is significantly increased, which greatly affects the overall cell performance.

Therefore, Protonic Conducting Ceramic Fuel Cell, which is stable even at low temperature and has high efficiency without decreasing the conductivity, is needed. Because of the structural defects that occur when water vapor is contained, PCFCs have advantages that the activation energy required for proton migration is small and the ionic conductivity isn't decreased in inter-mediate temperature. However, proton migrates through the electrolyte and reacts with oxygen ions at the cathode surface, so that reaction occurs only at the interface between the electrolyte and cathode. Consequently, the polarization resistance of the electrode is increased.

In this paper, we investigate what factors determine the electrochemical

reactions at the cathode of PCFC. The electrode materials used in conventional SOFCs were applied to the PCFC. According to the conductivity type in order to find electrode materials having necessary elements at the cathode of PCFC.  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{CoO}_{3-\delta}$  (LaCo) which is electronic conductor material,  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSCo),  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{FeO}_{3-\delta}$  (LSF),  $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF) which are Mixed ionic-Electronic Conducting Ceramic(MIEC) and  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})(\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2})\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF), which has proton conductivity caused oxide vacancy occurring cation exchange at proton conducting ceramic electrolyte and electrode interface, fabricate ceramic composite electrodes by using infiltration method. And fabricated cells were measured in order to estimate I-V curve, power density and electrochemical impedance spectroscopy. It was confirmed that electrode materials having electrical conductivity and MIEC characteristics, which are factors affecting the performance of the cathode in the SOFC, do not affect the electrode characteristics when used as the cathode of the PCFC. The protonic conductivity seems to affect the electrode characteristics more than other factors. In order to increase the protonic conductivity, a part of the  $\text{Co}^{3+}$  content in the BSCF composition was substituted with the ionic radius and the electronegativity was low. the Y, Ce, Nd, Pr and Ti ions were replaced by  $\text{Co}^{3+}$  content in order to perform that hydrogen gas reacts spontaneously and becomes proton. The characteristics of the electrode materials that increased the proton conductivity in the half cell were not significantly different from those of the conventional BSCF. AS a result of the study, it was confirmed that the factors that determine the cathode characteristics in the PCFC are different from those of the SOFC. And there are not electrical conductivity, oxygen ion conductivity and protonic conductivity but other factors of the cathode material.

Protonic Conducting Ceramic Fuel Cell, MIEC, protonic conducting materials, BSCF