

중·저온형 고체 산화물 연료전지의 공기극 물질로 사용되는 $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Co}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) 에 관한 연구

박 광진¹⁾, 김 정현²⁾, 이 창보³⁾, 배 중면⁴⁾

Study of $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Co}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0, 0.3, 0.5, 0.7, 1$) as the cathode materials for intermediate temperature SOFC

Kwangjin Park, Jung Hyun Kim, Changbo Lee, Joongmyeon Bae

Key words : SOFC (고체 산화물 연료전지), Cathode (공기극), ASR(면적 비저항), Perovskite (페로브스카이트 구조)

Abstract : The influence of Co substitution in B-site at perovskite PSCF($\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Co}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}_3$) was investigated in this study. The PSCF series exhibits excellent MIEC(mixed ionic electronic conductor) properties. ASR(area specific resistance) of PSCF3737 was $0.137 \Omega \cdot \text{cm}^2$ at 700°C . The activation energy of PSCF3737 was also lower than other compositions of PSCF. ASR of PSCF3737 was analysed as two parts at different part of frequency region. Responses at middle frequency part ($\sim 10^2$ Hz) were concerned with oxygen reduction reaction and those at low frequency part ($\sim 10^{-1}$ Hz) were related with oxygen diffusion.

1. 서 론

ABO_3 로 이루어진 페로브스카이트 구조(Perovskite structure)는 열팽창 및 화학적으로 안정하기 때문에 SOFC(solid oxide fuel cell)의 공기극으로 많이 사용되고 있다.^(1,2) 작동온도가 고온($>900^\circ\text{C}$)에서 중·저온($>600^\circ\text{C}$)으로 내려가면서 성능 저하에 가장 큰 부분을 담당하는 것이 공기극의 활성화 분극 저항 증가이다.⁽³⁾ 공기극의 분극 저항을 줄이기 위하여 페로브스카이트 구조의 A 사이트와 B 사이트 물질을 혼합하여 새로운 물질을 합성하는 연구가 많이 진행되고 있다.^(3,4) An의 연구에서는 CGO91($\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$)과 유사한 TEC(thermal expansion coefficient)를 가진 PSM73($\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm\delta}$)을 공기극으로 사용하여 매우 높은 전기 전도도를 얻었으며, Kim의 연구에서는 PSC37($\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_3$)을 이용하여 700°C 에서 $0.18 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 의 낮은 ASR을 얻었다.^(4,5) 또한, Park의 연구에서는 PSC37의 전해질과의 TEC차이를 줄이고 낮은 ASR을 얻기 위해 B 사이트에 Mn을 첨가하였다.

본 논문에서는 높은 공기극 특성을 보인 PSC37

공기극의 B 사이트에 Fe을 첨가한 PSCF 계열을 전극 물질로 채택하여 분극 저항을 최소화하기 위한 연구를 수행하였다. 이를 위해 각 조성에 맞는 분말을 합성하였고, 합성된 분말을 이용하여 반전지를 제작하였다. 제작된 시편을 이용해 임피던스를 측정 후 이를 토대로 ASR을 계산하였고, 가장 좋은 성능을 보인 물질의 특성 파악을 위하여 산소 분압에 따른 성능 변화를 관찰하여 공기극 특성을 관찰하였다.

- 1) 한국과학기술원 기계공학과
E-mail : ydmj79@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-3085 Fax : (042)869-8207
- 2) 한국과학기술원 기계공학과
E-mail : kaist77@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-3085 Fax : (042)869-8207
- 3) 한국과학기술원 기계공학과
E-mail : cblee@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-3085 Fax : (042)869-8207
- 4) 한국과학기술원 기계공학과
E-mail : jmbae@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-3045 Fax : (042)869-8207

2. 실험

2.1 분말 및 시편 제작

PSCF37x(1-x)(Pr_{0.3}Sr_{0.7}Co_xFe_(1-x)O_{3-δ})의 공기극 분말 제작을 위해 GNP(glycine nitrate process)방법을 이용하였다.⁽⁶⁾ 고순도의 질산염 물질 Pr(NO₃)₃·xH₂O, Sr(NO₃)₂, Co(NO₃)₂·6H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O를 각 분말의 비율에 맞게 칭량하여 탈이온수에 글리신(glycine)과 함께 혼합한 후 약 300°C에서 열처리 하였다. 상형성을 위해 열처리된 분말을 온도에 따라 1시간 동안 하소하여 페로브스카이트 구조의 공기극 분말을 합성하였다. 합성된 분말은 35μm 표준망체(sieve)를 이용하여 일정한 크기로 분쇄하였다. 합성된 분말의 ASR 측정을 위하여 CGO91 펠렛을 이용하여 스크린 프린팅 방법으로 반전지를 제작 하였다. CGO91 펠렛은 CGO91 분말을 95kgf/cm²의 압력으로 누른 후 1500°C에서 4시간 소결하여 1.3mm 두께로 제작하였다.

2.2 측정 방법

제작된 분말의 구조를 파악하기 위해 CuK α 필터를 이용한 XRD(x-ray diffraction)측정을 수행하였다. X-ray 스펙트럼은 2θ의 범위가 20°~ 90°인 구간에서 2°/min의 속도로 측정하였다. 전극의 전기화학 반응 특성 파악을 위해 Solartron 1260 장비를 이용하여 5MHz 부터 100mHz의 주파수 대역의 EIS(electrochemical impedance spectroscopy)를 측정하였다. EIS는 OCV상태에서 측정하였으며, 50mV의 AC전압을 이용하였다. 전기로를 이용하여 시편의 온도를 유지 및 변화시켰고 4단자(probe) 방법을 이용하여 측정 선의 저항 값을 배제하였다. 공기 분위기에서 온도 범위 500°C ~ 900°C 에서 실험을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 분말 합성

Fig. 1은 GNP방법으로 합성된 파우더의 XRD 측정 결과를 나타낸다. 합성된 파우더가 모두 전형적인 페로브스카이트 구조를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 또한, Fe를 첨가함에 따라 2θ가 47°와 59° 근처에서 peak가 감소하는 방향으로 이동되는 것을 알 수 있다. 이는 Fe의 이온 반지름의 크기가 0.61 Å로 Co의 0.55 Å보다 작기 때문이다.⁽¹⁾

Fig. 2는 Fe첨가량 변화에 따른 TEC를 나타낸다. Fe가 첨가 될수록 TEC가 감소되는 것을 확인할 수 있다. 이는 Fe가 첨가됨에 따른 산소 공격자가 감소하기 때문이다. 산소 공격자가 감소되는 이유는 2가지가 있다. 첫째는 이온 반지름의 증가

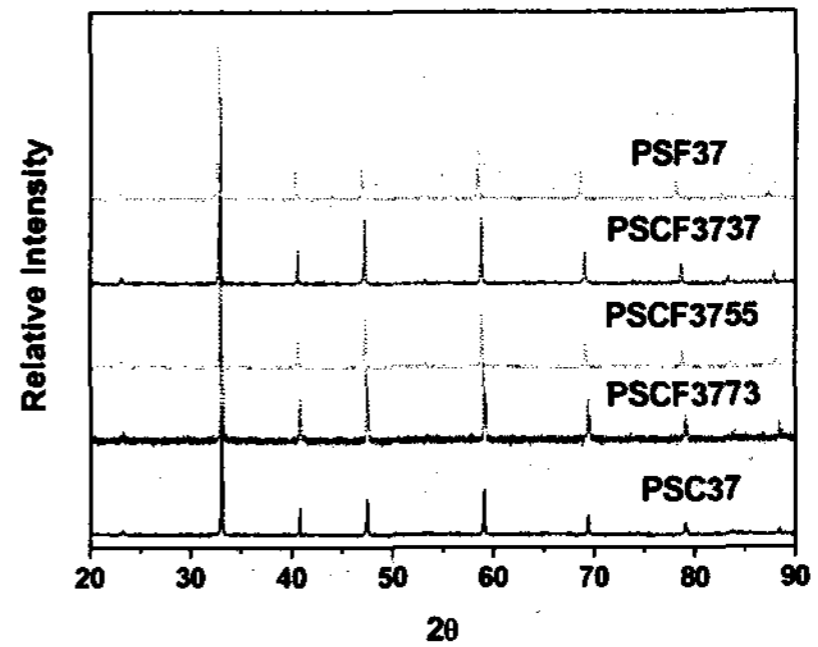


Fig. 1 XRD patterns of Pr_{0.3}Sr_{0.7}Co_xFe_(1-x)O_{3-δ}

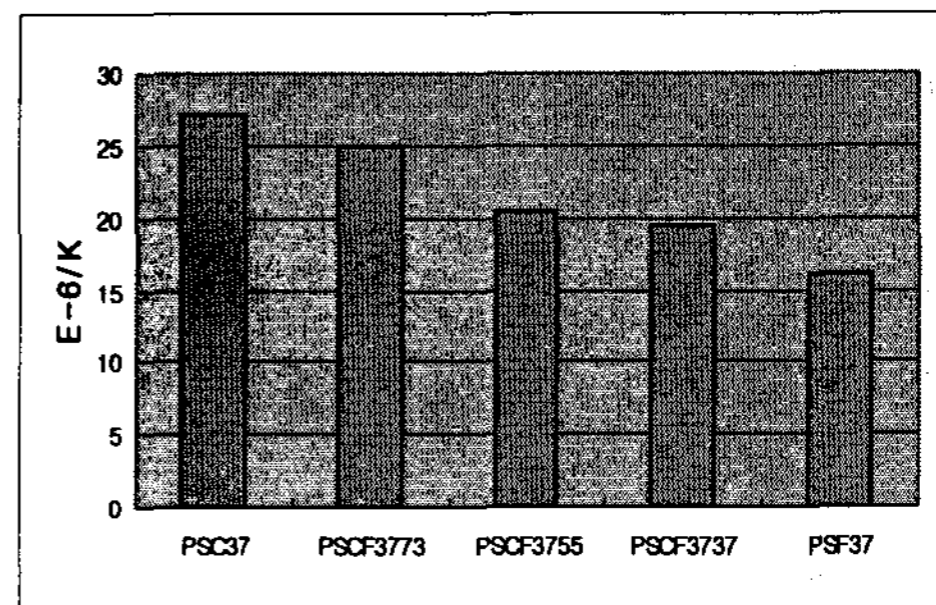


Fig. 2 TEC of Pr_{0.3}Sr_{0.7}Co_xFe_(1-x)O_{3-δ}

에 따른 산소와의 거리 감소 때문이다. Fe첨가에 따른 이온 반지름의 증가로 주위 산소와의 거리가 감소되기 때문이다. 거리의 감소로 인하여 산소와 Fe의 결합력이 증가하여 산소 공격자를 생성하기 위한 에너지가 증가된다. 따라서 같은 온도에서 산소 공격자의 생성에너지 증가로 산소 공격자가 감소된다. 둘째는 전하중성(charge neutrality) 때문이다. Sr²⁺에 의해 생성된 산소 공격자가 Co³⁺대신 Fe⁴⁺로 치환되면서 전하중성이 맞아 산소 공격자가 줄어들게 되는 것이다.^(1,7) 위의 2가지 이유로 적어진 산소 공격자로 TEC가 감소하게 된다. 전해질로 사용되는 CGO91의 TEC는 12~13X10⁻⁶ K⁻¹로 선정된 공기극에 비해 매우 낮은 값을 나타낸다. TEC감소로 인하여 전해질과의 TEC차이가 낮아져 고온에서 좋은 접촉 성능을 유지할 수 있어 낮은 저항 값을 나타낼 수 있다.

3.2 Impedance

Fig. 3은 Fe첨가량 변화에 따른 ASR변화를 나타낸다. Fe의 첨가량이 70wt.%될 때 까지 ASR이 낮아지는 것을 알 수 있다. 이는 Fe⁴⁺가 B사이트에 도핑 됨에 따라 산소 공격자가 감소하지만 자유 전자(free electron)가 도핑에 의해 많이 생성되면서 전기 전도도가 높아졌을 뿐만아니라, TEC

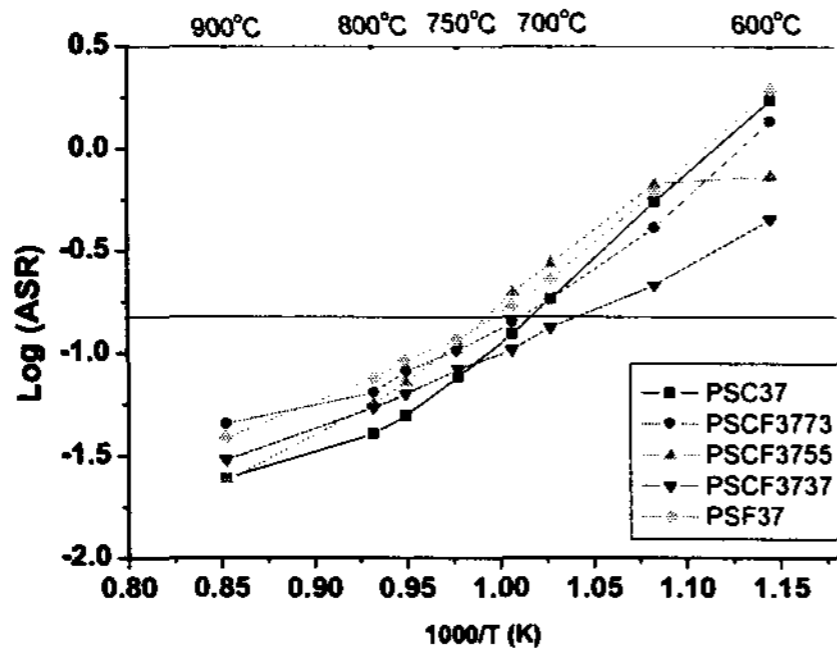


Fig. 3 Temperature dependence of ASR for $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Co}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}_{3-\delta}$

감소에 따른 전해질과의 접촉성이 향상되었기 때문이다. 하지만 Fe가 더 첨가되어 PSF37이 되면 Sr^{2+} 의 첨가에 의해 생성된 공기극 내의 산소 공격자가 없어지게 된다. 따라서 MIEC(mixed ionic electronic conductor)에서 EC(electronic conductor)로 공기극 특성이 변하게 된다. 공기극 반응이 공기극과 전해질의 접촉면인 TPB(three phase boundary)에서만 일어날 때의 공기극을 EC라 하고, 공기극이 이온 전도도를 가지고 있어 공기극 전체에서 일어나면 MIEC라고 한다.⁽⁸⁾ 전극의 모든 표면에서 일어날 수 있는 공기극 반응이 TPB로 한정되면서 반응 면적의 감소와 같은 효과를 나타내기 때문이다. Fe가 70wt.%도핑된 PSCF3737가 가장 낮은 ASR인 $0.127\Omega\cdot\text{cm}^2$ (@700°C) 나타내었으며, ASR값을 토대로 계산된 활성화 에너지(activation energy)도 0.84eV로 매우 낮은 값을 나타내었다. 낮은 활성화 에너지는 전해질과의 낮은 TEC차이로 전해질과의 접촉성이 증가하였기 때문이다. 낮은 활성화 에너지로 인하여 산소가 쉽게 산소 이온으로 바뀔 수 있기 때문에 PSCF3737의 ASR이 낮은 값을 나타내는 것이다.

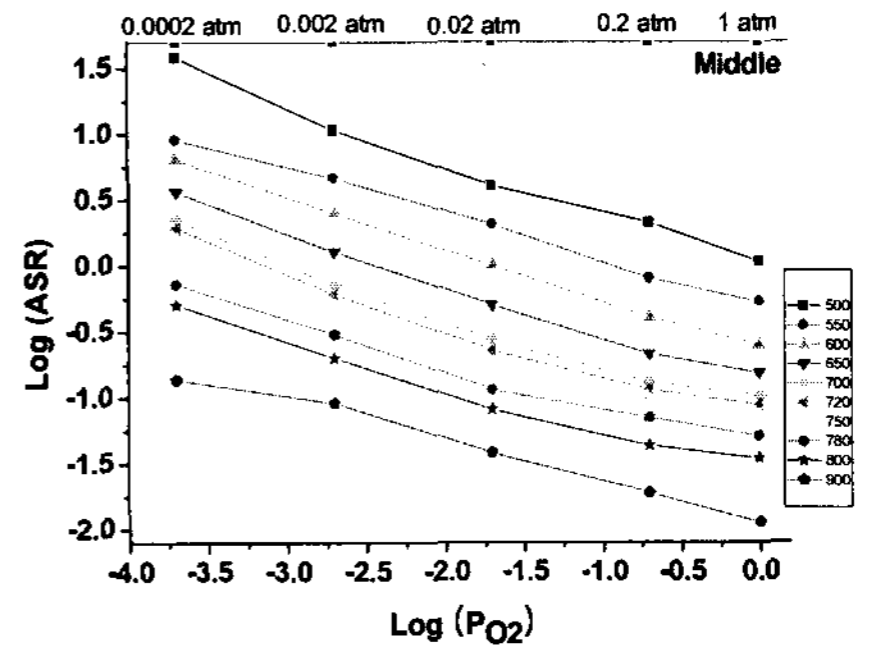
3.3 분압 실험

가장 낮은 ASR값을 보인 PSCF3737 공기극의 특성을 알아 보기 위하여 산소 분압에 따른 공기극의 EIS측정을 하였다. 산소 분압은 0.02atm에서 1atm으로 변화시켰다. 일반적인 공기극 반응은 3가지로 나타낼 수 있다. 첫째는 산소 분자가 전극 표면에서 흡착되는 과정을 나타내는 전극 표면 반응이고, 둘째는 흡착된 산소 분자가 전자를 얻어 산소 이온이 되는 반응이다. 마지막으로 산소 이온이 전해질로 전달되는 반응이다. 분압의 변화에 따라 공기극의 저항을 중간 주파수 대역 ($\sim 10^2$ Hz)과 낮은 주파수 대역 ($\sim 10^1$ Hz) 2부분으로 분류하였다. Fig. 4는 다양한 온도에서 산소 분압의

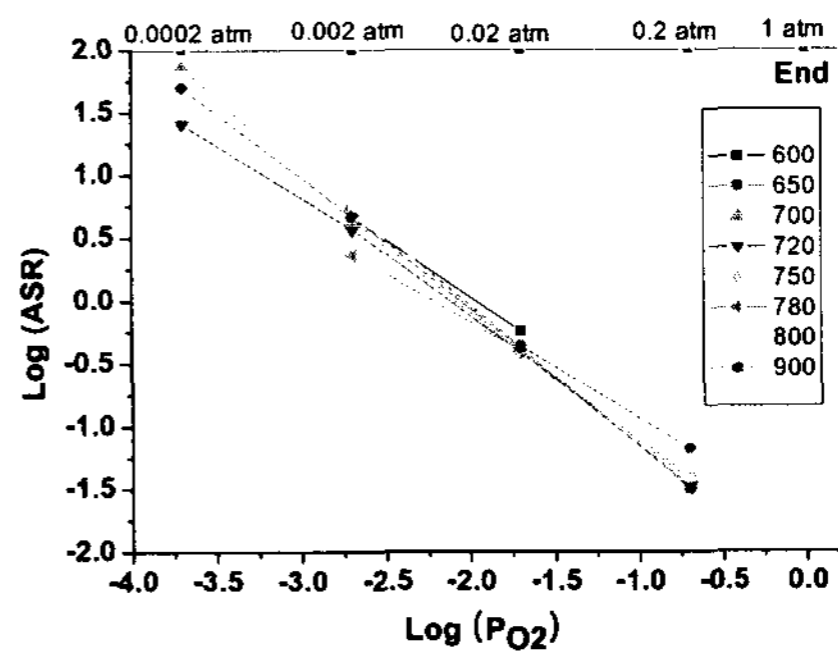
변화에 따른 ASR 변화를 나타낸다. Fig. 4에 나타난 ASR값의 변화는 앞선 연구에서 온 분압에 따른 저항 값의 변화는 앞선 연구에서 산소 환원 반응(oxygen reduction mechanism)으로 설명하였다.⁽⁸⁾ 이를 토대로 아래 식 (1)을 이용하여 다시 정리할 수 있다.

$$R_p^N = R_p^{N_0} \times (P_{O_2})^n \quad (1)$$

R_p^N 은 분극 저항($\Omega\cdot\text{cm}^2$) 값을 나타내며, P_{O_2} 는 산소의 분압을 나타낸다. 산소 분압의 지수 값에 해당하는 n 은 전극 반응에 포함된 물질들의 정보에 대해서 알 수 있다. Fig. 4에 나타난 ASR 변화는 분압에 따라 직선 형태를 나타내는 것을 알 수 있다. (1)식을 이용하여 n 값을 계산하면 중간 주파수 대역에서는 n 값이 0.375에 근접한 값을 가지며, 낮은 주파수 대역에서는 n 값이 1에 근접함을 알 수 있다. n 값을 토대로 전극에서 일어날 수 있는 반응을 고려하면 중간 주파수 대역은 공기



(a)



(b)

Fig. 4 P_{O_2} dependance of the ASR with variable temperature (a) middle frequency part (b) low frequency part

극 성능과 관련되며 산소원자가 전자를 얻어 산소 이온이 되는 반응과 관계있다. 그리고, 낮은 주파수 대역의 ASR은 면에 존재하는 산소 분자에 영향을 받으며 이는 공기극 표면까지 산소가 도달하는 확산에 의한 것이다. 따라서 낮은 주파수 대역의 ASR은 공기극의 다공성 구조에 영향을 받는다. 온도가 낮은 경우 공기극 특성이 활성화 되지 못하여 중간 주파수의 저항 값이 대부분을 차지 하지만 온도가 상승함에 따라 공기극 특성이 좋아지기 때문에 온도와 상관없는 확산에 의한 ASR이 상대적으로 크게 되는 것이다.

4. 결 론

MIEC의 공기극 특성으로 낮은 ASR을 나타내는 PSC37은 높은 TEC로 인하여 안정된 장기 운전 특성을 확보하기 어렵다. 따라서 전이 금속인 Fe를 B사이트에 도핑하여 TEC를 낮추고 공기극 특성을 유지하기 위한 연구를 실시하였다. Fe를 70 wt.%를 첨가한 PSCF3737이 가장 낮은 ASR을 측정하였다. 또한, ASR을 토대로 계산된 활성화 에너지도 가장 낮은 값을 나타내었다. 높은 공기극 특성을 보인 PSCF3737의 공기극 특성을 확인하기 위해 산소 분압에 따른 ASR변화를 관찰하였다. ASR은 주파수에 따라 2부분으로 분리할 수 있었으며, 102 Hz 부근의 중간 주파수 대역은 공기극 특성과 연관된다. 그리고, 10-1 Hz 부분의 낮은 주파수 대역은 산소가 공기극 표면에 확산되는 정도와 관련되며 공기극의 다공성 구조에 의해 영향을 받는다.

후 기

본 연구는 교육인적자원부의 BK-21사업 출연금 일부와 산업자원부의 최우수실험실사업 출연금으로 수행한 결과이며 이에 감사드립니다.

References

- [1] K. Park, J. Kim and J. Bae, 2007, "Study of $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Co}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{O}_3$ ($x=0,0.3,0.5,0.7$ and 1) as the cathode materials for intermediate temperature SOFC", Journal of the Korean Ceramic Society, Vol 44, pp. 214~218
- [2] J. Bae, B. Steele, 1996, "Properties of selected oxide cathodes for solid oxide fuel cell", Ph. D thesis, University of London and for the Diploma of Imperial college
- [3] C. Lee and J. bae, 2007, "Study composite cathode for YSZ electrolyte in SOFC", KSME, vol B, No. 31, pp. 62~67
- [4] K. An, K. Reifsnider and Y. Gao, 2006, "Durability of $(\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{MnO}_{3\pm\delta}$ /8YSZ composite cathodes for solid oxide fuel cells", Journal of Power Sources, 14, 254-262
- [5] W. Chen, T. Wen, H. Nie and R. Zheng, 2003, "Study of $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{La, Gd, Sm, or Nd}$) as the cathode materials for intermediate temperature SOFC", Materials Research Bulletin, 38, 1319-1328
- [6] J. Kim and J. Bae, 2006, "Properties of $(\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CoO}_{3-\delta}$ as a Cathode Material for Intermediate Temperature-Operating Solid Oxide Fuel Cell (IT-SOFC)", 7th European SOFC Forum, B06
- [7] B. Steele and J. Bae, 2005, "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 Ionics, 106, 255-261
- [8] E. Ivers-Toffee, A. Weber and H. Schichlein, "O₂-reduction at high temperatures : SOFC", Hand book of fuel cell, Chap 40