한국신·재생에너지학회 2007년도 춘계학술대회논문집 pp.133~136

고체산화물 연료전지의 페로브스카이트와 스피넬 구조를 갖는 Sm-Sr-(Co,Fe,Ni)-O 시스템의 공기극 특성

백 승욱[1], 김 정현[2], 백 승환[3], 배 중면[4]

Cathode Properties of Sm-Sr-(Co,Fe,Ni)-O System with Perovskite and Spinel Structures for Solid Oxide Fuel Cell

Seung-Wook Baek, Jung Hyun Kim, Seungwhan Baek, Joongmyeon Bae

Key words : Cathode(공기극), Perovskite(페로브스카이트), Spinel(스피넬), Solid oxide fuel cell (고체산화물 연료전지)

Abstract : Perovskite-structured samarium strontium cobaltite (SSC), which is mixed ionic electronic conductor (MIEC), is considered as a promising cathode material for intermediate temperature-operating solid oxide fuel cell (SOFC) due to its high electrocatalytic property. Cathode material containing cobalt (Co) is unstable at high temperature and has a relatively high thermal expansion property. In this paper, Sm-Sr-(Co,Fe,Ni)-O system with perovskite and spinel structures was investigated in terms of electrochemical property and thermal expansion property, respectively. Area specific resistance (ASR) was measured by ac impedance spectroscopy to investigate the electrochemical property of cathode, and thermal expansion coefficient (TEC) was measured by using dilatometer. Micro structure of cathode was observed by scanning electron microscopy. Perovskite-structured $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ showed the ASR of 0.87Ω/㎠, and $Sm_{0.5}Sr_{0.5}NiO_{3-\delta}$, which actually has a spinel structure, showed the lowest TEC value of 13.3×10^{-6}/K.

subscript

ASR : area specific resistance
TEC: thermal expansion coefficient

1. 서 론

고체산화물 연료전지 (Solid oxide fuel cell, SOFC)는 사용 연료의 다양성, 높은 효율, Co 피독에 대한 강건성, 귀금속 촉매의 미사용 등의 장점으로 최근 연구와 개발이 전 세계적으로 활발히 진행되고 있다. SOFC의 성능은 시스템적인 관점에서 접근한다면 BOP (Balance of plant)의 효율적 운용과 개발, 가스 실링 등에 크게 좌우된다. 하지만 그 이전에 단위 셀의 재료의 선정은 SOFC의 장시간 운전 및 근본적 성능에 매우 중요한 요소이다. 특히 공기극 (Cathode) 물질이 차지하는 저항은 전지 전체가 차지하는 저항의 60~70% 이상을 차지하므로 운전 조건에 적합한 최적의 공기극 물질의 선정은 그 무엇보다 우선되어야 한다.

Lanthanum strontium manganite (LSM)은 고온에서의 우수한 안정성으로 인해 SOFC의 공기극 물질로 폭넓게 사용되어 왔다[1]. 하지만 LSM의 경우 600℃ 이하의 비교적 낮은 온도에서는 낮은 전기화학적 활성도를 보여 그 사용이 제한된다. 500℃~700℃에서 운전되는 중저온형 SOFC의 공기극 물질로는 주로 MIEC(Mixed ionic electronic conductor)가 사용된다. Lanthanum strontium cobaltite (LSC), Praseodymium strontium cobaltite (PSC) 등이 대표적인 MIEC로써 700℃ 이하의 온도에서 우수한 전기화학적 활성도를 보여 준다[2-3]. 본 연구에서는 MIEC 공기극 중 하나인 Samarium strontium cobaltite (SSC)에 대한 연구가 이루어졌다. 특히 Sm-Sr-(Co,Fe,Ni)-O 시스템의 페로브스카이트 (Perovskite)와 스피넬 (Spinel) 구조에 따른 면적비저항 (Area specific resistance,

1) 한국과학기술원
E-mail : sw.baek@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-3085 Fax : (042)869-8207
2-4) 한국과학기술원

ASR)값과 열팽창 특성을 비교함으로써 중저온형 고체산화물 연료전지의 공기극으로써의 사용 가능성을 확인하였다.

2. 실 험

2.1 파우더 합성

시작 공기극 물질로써 $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$(SSC55)와 $Sm_{0.5}Sr_{1.5}CoO_{4-\delta}$ (SSC0515)이 준비되었으며, 본 연구에서 사용된 모든 공기극 물질은 Glycine nitrate process (GNP)를 사용하여 합성하였다. 고순도의 질산염 물질인 $Sm(NO_3)_36H_2O$, $Sr(NO_3)_2$, $Co(NO_3)_26H_2O$, $Fe(NO_3)_39H_2O$, $Ni(NO_3)_26H_2O$와 글리신이 몰 비율로 정밀하게 칭량되었으며 탈이온수에 용해시켰다. 300℃에서 12시간 이상 열처리한 후 상을 형성시키고 잔류 탄소와 불순물을 제거하기 위해 1250℃에서 1시간 동안 하소하였다. 얻어진 페로브스카이트와 스피넬 구조의 공기극 물질은 마노유발을 이용하여 분쇄한 후 32um의 시브 (sieve)를 사용하여 채거름 하였다. 전해질 물질로는 $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ (SDC)이 사용되었으며 Proxair로부터 공급받은 상용 파우더를 사용하였다. 페로브스카이트 구조의 Sm-Sr-(Co,Fe,Ni)-O system의 경우 SSC55, SSCF, SSF55, SSCN, SSN55로 표기하였으며 전이 금속의 일부가 치환된 경우 치환 함량에 따라 5537,5555,5573의 인덱스를 사용하였다. 스피넬 구조의 Sm-Sr-(Co,Fe,Ni)-O system의 경우는 시작 물질은 SSC0515로 표기하였으며 Co의 Fe 치환 함량에 따라 05150307, 05150505, 05150703의 인덱스를 사용하였다.

2.2 반전지 제작

면적비저항 (ASR)을 측정하기 위한 전해질 펠렛은 비표면적 12.05m^2/g을 가지는 SDC 분말을 일축 가압하여 제작하였으며 50kg_f/cm^2 의 압력으로 프레싱하였다. 1500℃에서 4시간 동안 소결하였으며 소결 후 펠렛의 두께는 1.4mm였다. 공기극 물질은 펠렛의 양쪽에 대칭으로 스크린 프린팅 되었으며 1200℃에서 1시간 소결되었다. 스피넬 구조의 경우 전해질과의 접착을 향상시키기 위해 1300℃에서의 소결도 진행되었다. 1200℃의 공기극 소결 온도는 별도로 표기하지 않았으며 1300℃에서 공기극이 소결된 경우에는 아래첨자로 명기하였다. 소결된 후 공기극의 두께는 약 20um내외로 관찰되었으며, 프린팅 된 공기극의 반응면적은 0.785cm^2이었다.

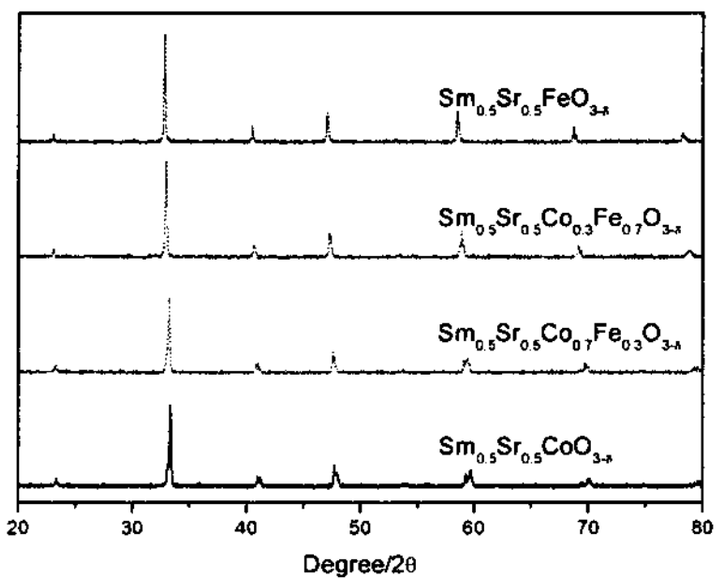
2.3 측정 장치

합성된 분말의 상 형성을 확인하기 위해 X-ray diffractometer (XRD, Rigaku D/max-ⅢC)를 사용하였다. Scan speed는 3°/min, step size는 0.01로 설정하였다. 측정 스펙트럼의 2Θ의 범위는 20°~80°의 구간으로 하였다. 반전지의 면적비저항 측정은 4 단자법을 이용하였으며 알루미나와 쿼츠를 사용하여 실험 장치를 구성하였다. 전극의 임피던스 측정을 위해 Solartron 1287/Solartron 1260 (Electrochemical interface/impedance, gain-phase analyzer)와 Z-view 프로그램을 사용하였다. 측정 주파수는 50MHz~100mHz 대역으로 설정하였으며 50mV의 ac전압을 사용하였다. 측정 온도 범위는 400℃에서 900℃까지 50℃ 간격으로 측정하였다. 이때 승온 시간은 5℃/분 이었다. 열팽창계수(Thermal expansion coefficient, TEC)는 dilatometer (TMA, Linseis L77)를 사용하여 측정하였으며 승온 시간은 5℃/분 이었다. 전극의 미세구조 관찰은 Scanning electron microscope (SEM, Hitachi)를 사용하였다.

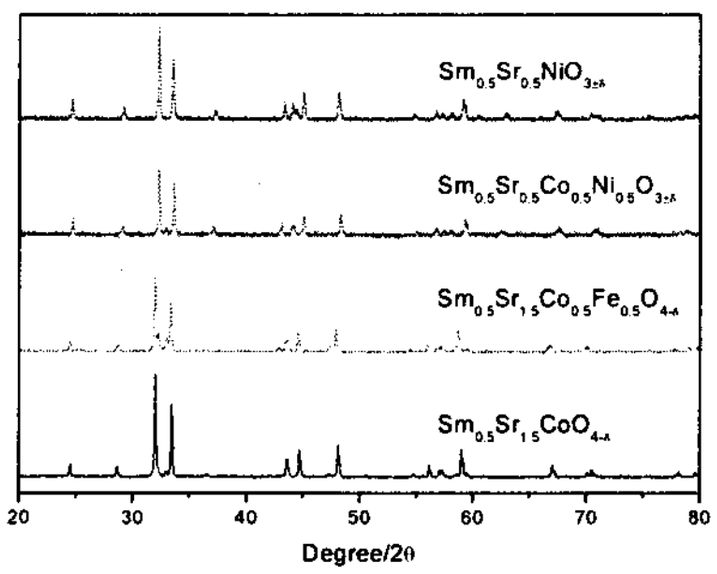
3. 결 과

3.1 X-ray diffractometer

페로브스카이트 구조는 ABO_3의 기본 구조를 지니고 있으며 스피넬은 A_2BO_4의 구조를 형성하고 있다. 이때 A-site 는 희토류 원소 (rare earth element)가 차지하고 있으며 B-site는 전이금속 (transition metal)이 위치하고 있다. Fig.1은 합성된 공기극 물질들의 XRD 패턴을 보여주고 있다. (a)는 전형적인 페로브스카이트 픽(peak)들을 보여주고 있으며 (b) 역시 스피넬 구조로 상이 잘 형성되어 있음을 보여주고 있다.



(a) Perovskite structure



(b) Spinel structure

Fig. 1 XRD patterns for perovskite and spinel structure

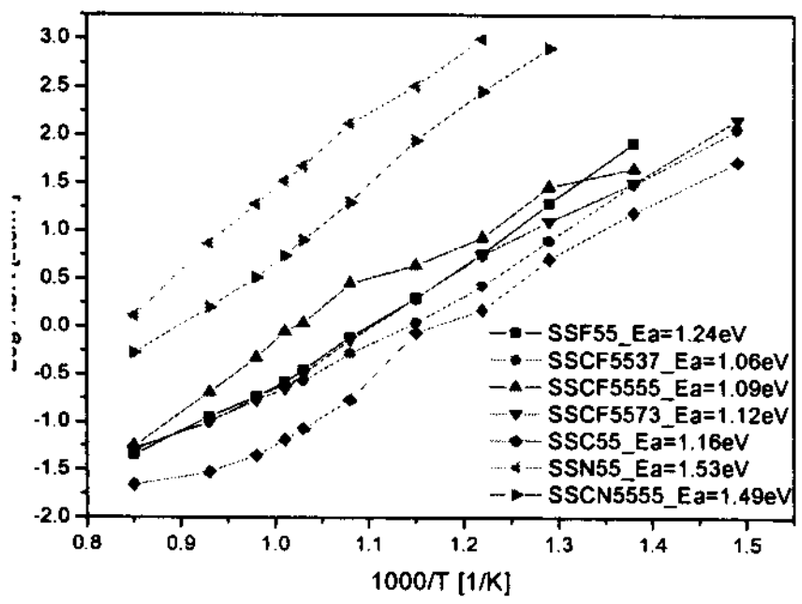


Fig. 2 Area specific resistance (ASR) according to the substitution of B-site on perovskite-structured SSC55

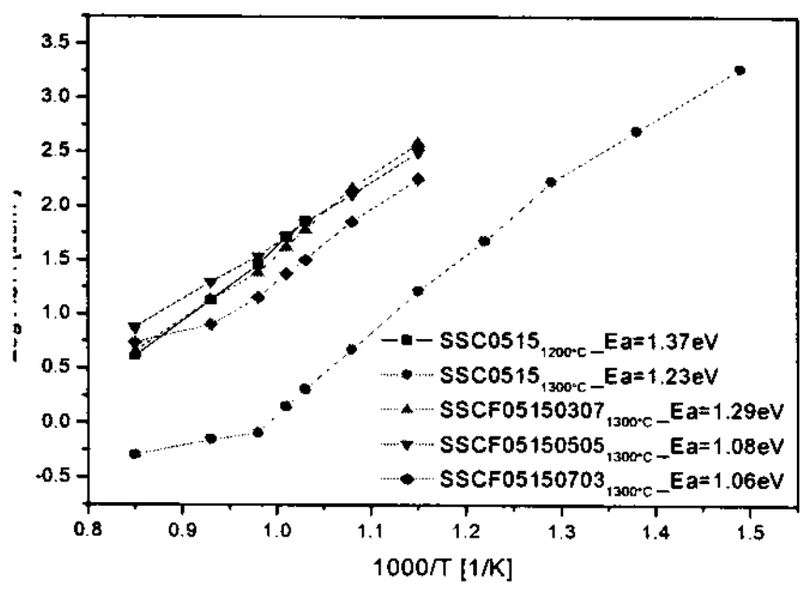


Fig. 3 Area specific resistance (ASR) according to the substitution of B-site and the sintering temperature on spinel-structured SSC0515

패턴에 따라 일부 픽들이 약간씩 쉬프트 된 모습을 관찰할 수 있으며 Ni가 함유된 공기극 물질은 원하는 $Sm_{0.5}Sr_{0.5}NiO_{3-\delta}$와 $Sm_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.5}Ni_{0.5}O_{3-\delta}$ 페로브스카이트 상을 형성하지 못하고 스피넬 구조로 바뀌었음을 확인하였다.

3.2 Area specific resistance

Fig.2는 페로브스카이트 구조를 가진 시작 물질인 SSC55의 B-site에 Fe와 Ni를 부분 혹은 전체를 치환했을 때의 면적비저항(ASR)과 활성화 에너지(E_a)의 온도에 대한 그래프를 보여주고 있다. Fig.3은 스피넬 구조의 시작 물질인 SSC0515의 B-site 부분 치환에 따른 면적비저항과 활성화 에너지의 온도 의존성을 보여주고 있으며 더불어 공기극 소결특성의 온도 의존성도 나타내고 있다.

3.3 Thermal expansion coefficient

Fig.4는 페로브스카이트 구조의 SSC55의 B-site에 Fe와 Ni를 부분 혹은 전체를 치환했을 때의 온도에 따른 열팽창 특성을 보여준다. Fig.5는 페로브스카이트 구조를 갖는 SSC55와 스피넬 구조인 SSC0515, SSC05150307 물질의 열팽창 특성을 나타내고 있다.

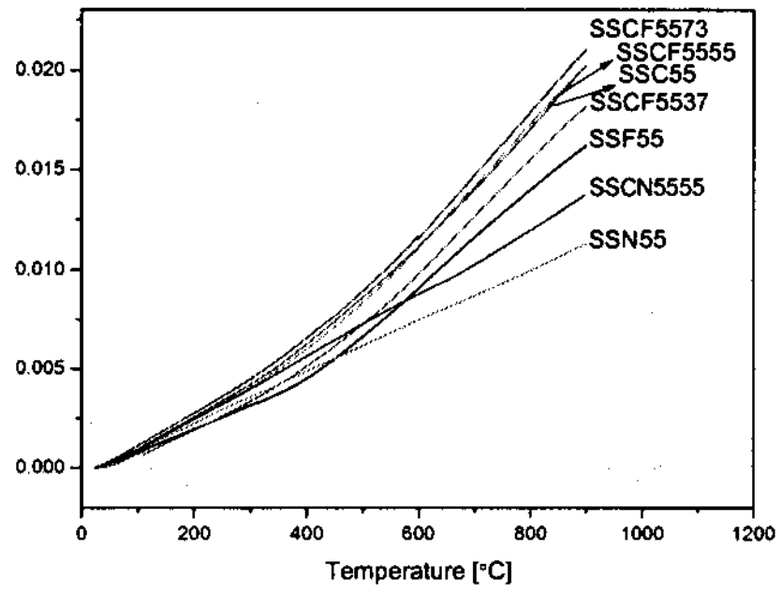


Fig. 4 Thermal expansion experimental results according to the substitution of B-site on perovskite-structured SSC55

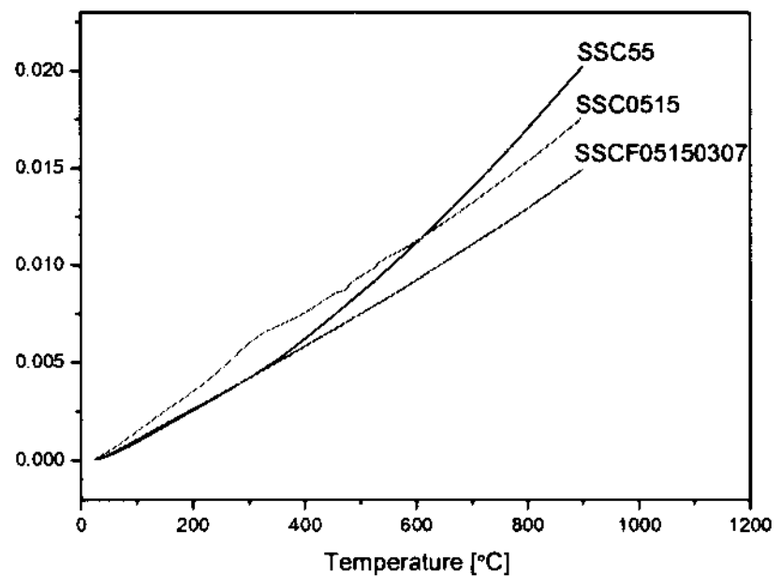


Fig. 4 Thermal expansion experimental results according to the substitution of B-site on spinel-structured SSC0515

3.4 Micro structure

Fig.5는 스피넬 구조를 가지는 $SSC0515_{1300℃}$ 공기극 물질의 전해질과 접촉하는 부분의 미세구조를 나타내고 있다. 1300℃에서 소결되어 600℃에서 임피던스 측정 후의 모습이다.

4. 분 석

XRD 패턴을 살펴보면 각각의 픽(peak)이 약간씩 쉬프트 된 현상을 확인할 수 있다. 이것은 일반적으로 격자 사이트에 치환되는 물질의 이온 반경 차이 때문으로 알려져 있다. A-site의 Sm^{3+}는 0.096nm, 치환물질 Sr^{2+}는 0.144nm의 이온 반경을 가지고 있으며 B-site의 Co^{3+}는 0.055nm, 치환물질 Fe^{2+}는 0.078nm, Fe^{3+}는 0.065nm, Ni^{2+}는 0.069nm의 이온 반경을 지닌다[4,5]. 이온 반경의 차이와 격자 내의 빈 공간에 의해 이상적인 큐빅(Cubic)으로부터 tilt되거나 rotate되어 단위 셀이 팽창 혹은 수축하게 되며 변형된다. 이상적인 단위 셀로부터의 deviation을 측정하기 위해 tolerance factor를 도입하기도 한다[6].

Ni이 첨가된 Sm-Sr-(Co,Ni)-O 시스템의 경우 페로브스카이트 구조 (ABO_3)를 유지하지 못하고 스피넬 구조 (A_2BO_4)로 바뀜을 확인할 수 있다.

Fig. 5 Micro structure of $SSC0515_{1300℃}$ around electrolyte

스피넬 구조의 형성은 A-site와 B-site의 치환에 따른 전자가의 변화로 설명할 수 있다[7]. 3가의 Sm에 2가의 Sr이 다량 치환된 경우 차지의 큰 불균형이 발생하게 된다. 여기에 주로 3가를 유지하는 B-site의 Co에 2가를 유지하는 Ni이 다량 치환된 경우 전자가의 불균형은 더욱 커지게 된다. 전하 보상 (charge neutrality)에 의해 격자 공간의 불균형이 발생되고 Ni이 산화되어 빠져나가 큐빅 형태의 페로브스카이트 구조를 형성하지 못하게 된다. 더불어 이번 연구에서 Ni의 첨가는 또한 공기극의 열팽창 특성을 향상시켰다. 이것은 Masashi Mori의 연구 결과에서도 보고되고 있다[8]. 0.1몰 전후의 소량의 Ni을 첨가했을 경우는 산소 이온의 방출과 흡착을 최소로 하면서 격자나 상의 변형 혹은 변화 없이 좋은 열팽창 특성을 유지할 수 있다. 하지만 이번 연구에서는 Ni이 0.5몰 이상 다량이 함유되어 SSN55의 경우 600℃에서 13.3×10^{-6}/K의 낮은 열팽창 계수를 가지지만 전기화학적 활성도는 좋지 않았다.

페로브스카이트 구조의 경우 SSC55가 600℃에서 면적비저항 0.87Ω/㎠의 가장 좋은 전기화학적 특성을 보였다. B-site에 Fe의 부분 치환은 SSC55의 활성화 에너지를 1.16eV에서 1.06eV로 다소 낮추었으나 전기화학적 반응은 좋지 않았다. 또한 열팽창 특성도 크게 향상되지는 못했다. 스피넬 구조의 SSC0515는 매우 큰 ASR을 가졌으며 B-site에 Fe를 치환했을 경우에도 전기화학적 활성도를 향상시키지 못했다. 스피넬 구조를 갖는 공기극 시스템은 페로브스카이트 구조의 공기극에 비해 열역학적으로 안정하며 B-site의 oxidation state가 더 높다[9]. 하지만, 스피넬 구조의 Sm-Sr-(Co,Fe,Ni)-O 시스템은 페로브스카이트 구조에 비해 소결 특성이 매우 좋지 못했다. 소결 온도를 1300℃로 상승 시켰음에도 불구하고 미세 구조에서도 보여지듯이 전해질과의 접촉 부근에서 공기극/전해질, 공기극/공기극 사이에 크랙이 여전히 많이 발생하여 반응 사이트 및 이온 및 전자 패스의 감소와 더불어 전해질과의 접착 특성을 악화시켰다.

5. 결 론

Sm-Sr-(Co,Fe,Ni)-O 시스템을 갖는 페로브스카이트와 스피넬 구조 모두 시작 공기극 물질인 SSC55와 SSC0515의 B-site를 Fe와 Ni로 치환했을 경우 전기화학적 반응성은 나빠졌다. 하지만 열팽창 특성은 다소 향상되는 결과를 나타냈다. 이번 연구에서 스피넬 구조를 갖는 공기극은 좋지 않은 전기화학적 활성도를 나타내었다. 전해질과의 접착을 향상시키기 위해 공기극 소결 온도를 상승시켰으나, Sm-Sr-(Co,Fe,Ni)-O 시스템의 스피넬 구조는 여전히 SOFC의 공기극 물질로 사용하기에는 전기화학적 반응성 및 전해질과의 접착 특성이 나쁜 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 산업자원부의 출연금으로 수행한 최우수실험실 사업 및 핵심기술개발사업의 연구 결과이며 교육인적자원부의 BK21 사업의 지원으로 수행되었습니다.

References

[1] T. Kawada, H. Yokokawa, 1997, "Materials and Characterization of Solid Oxide Fuel Cell", Key Engineering Materials Vols.125-126, pp. 187-248.

[2] Jame Larminie, Andrew Dicks, 2003, Fuel Cell Systems Explained 2nd Edition, Wiley.

[3] J.H. Kim, J.M. Bae, 2006, "Properties of $(Pr_{1-x}Sr_x)CoO_{3-\delta}$ as a Cathode Material for Intermediate Temperature-operating Solid Oxide Fuel Cell", 7th European SOFC Forum.

[4] G.Ch. Kostogloudis, P. Fertis, Ch. Ftikos, 1999, "Electronic Conductivity in the $Pr_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Mn_yO_{3-\delta}$ System", Solid state ionics 118, pp. 241-249.

[5] Y.M. Chiang, D. Birnie, W.D. Kingery, Physical ceramics, Wiley.

[6] G.Ch. Kostoglouodis, N. Vasilakos, Ch. Ftikos, 1997, "Preparation and Characterizaton of $Pr_{1-x}Sr_xMn_yO_{3\pm\delta}$ (x=0,0.15,0.3,0.4,0.5) as a Potential SOFC Cathode Material Operating at Intermediate Temperature (500-700℃)", J. of the European Ceramic Society 17, pp.1513-1521.

[7] H.W. Nie, T.L. Wen, S.R. Wang, Y.S. Wang, U. Guth, V. Vashook, 2006, "Preperation , Thermal Expansion, Chemical Compatibility, Electrical Conductivity and Polarization of $A_{2-\alpha}A'_{\alpha}MO_4$ (A=Pr,Sm; A'=Sr; M=Mn,Ni; α =0.3,0.6) as a New Cathode for SOFC", Solid state ionics 177, pp. 1929-1932.

[8] Masashi Mori, 2004, "Effect of B-site doping on Thermal Cycle Shrinkage for $La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{1-x}M_xO_{3+\delta}$ Perovskites (M=Mg, Al, Ti,Mn,Fe,Co,Ni; $0\leq x\leq0.1$), Solid state ionics 174, pp. 1-8.

[9] M.Al Daroukh, V.V. Vashook, H.Ullmann, F. Tietz, I. Arual Raj, 2003, "Oxides of the AMO_3 and A_2MO_4-type: structural stability, electrical conductivity and thermal expansion", Solid state ionics 158, pp. 141-150.