

고체산화물 연료전지의 공기극용 ABO_3 구조의 $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{1-x}FeO_{3-\delta}$ 의 A-site 변화에 따른 전극 특성 연구

박주현^{†,††} · 이승복[†] · 손희정[†] · 임택형[†] · 윤순길^{††} · 신동렬[†] · 송락현^{†,*}

[†]한국에너지기술연구원 신연료전지연구센터

^{††}충남대학교 재료공학과

(2007년 10월 22일 접수 : 2008년 5월 21일 채택)

Effect of the A-site Deficiency of ABO_3 type $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{1-x}FeO_{3-\delta}$ Used as Cathode Materials for SOFC on the Electrode Properties

Ju-Hyun Park^{†,††}, Seung-Bok Lee[†], Hui-Jeong Son[†], Tak-Hyoung Lim[†], Soon-Gil Yoon^{††}, Dong-Ryul Shin[†], and Rak-Hyun Song^{†,*}

[†]Advanced Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Energy Research, Yuseong, Daejeon, 305-600, Korea

^{††}Department of Material Engineering, Chungnam National Univ, Yuseong, Daejeon, 305-764, Korea

(Received October 22, 2007 : Accepted May 21, 2008)

초 록

GNP(Glycine Nitrate Process)을 이용하여 $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{1-x}FeO_{3-\delta}$ 를 합성하고, perovskite의 A-site deficiency에 따른 특성을 분석하기 위해 $x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ 로 바꾸어 합성하였다. SEM과 XRD 분석을 통하여 균질하고 결정성이 높은 분말이 합성된 것을 확인하였으며, 4전자법과 AC impedance spectroscopy를 통하여 전도도는 $x=0.02$ 가 $750^\circ C$ $155 \Omega cm^2$ 로 가장 우수하였으며, AC impedance 결과 역시 $x=0.02$ 가 가장 낮은 분극저항과 활성화 에너지를 가지고 있었다. 이 결과 Perovskite의 A-site deficiency를 가함에 따라 산소 결핍 및 구조의 변화가 생겼으며 이로 인해 전도도와 분극 저항, 활성화 에너지에 영향을 미친 것을 알 수 있었다.

We synthesized and investigated $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{1-x}FeO_{3-\delta}$ perovskite oxides having different stoichiometry ($x=0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$) as cathode materials. SEM images and XRD patterns reveal that the synthesized powder has uniform size distribution and high degree of crystallinity. The electrochemical performances of the synthesized powders were investigated by AC impedance spectroscopy. Both the electric conductivity and the electrochemical performance showed the highest properties at the stoichiometry $x=0.02$. Finally, we concluded that the variation of A-site deficiency results in the variation of the amount of oxygen vacancy and micro structure, which leads to the variation of electric conductivity and polarization resistance.

Keywords : Glycine nitrate process, $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{1-x}FeO_{3-\delta}$, Cathode, 4-Point dc conductivity, AC impedance spectroscopy.

1. 서 론

고체산화물연료전지(Solid Oxide Fuel Cell)는 전력밀도가 여타의 연료전지에 비해 높고, 연료의 개질이 필요 없는 장점이 있지만 단점으로는 높은 작동온도로 인해 단위전지의 재료들의 전극과 전해질, 전극과 연결재 등의 화학반응으로 전지의 성능이 저하되며 이로 인해 상용화에 어려움을 겪는 문제를 안고 있다. 따라서 전지의 작동 온도를 낮춤으로써 위와 같은 문제점을 해결할 수 있을 것으로 기대되며 이를 위하여 현재 $600\sim 750^\circ C$ 부근으로 작동온도를 낮추려는 연구가 활발하게 진행 중이다.

고체 산화물 연료전지의 공기극 재료는 연료전지 가동 시 산소의 흡착이 쉽고 산소 이온의 이동도 높아야 하며, 전자 전도성이 클수록 좋다. 또한 산화 분위기 중에서 열역학적으로 안정하여야 하며, 기상의 산소가 전해질계면에 반응이 용이하도록 충분한 다공성을 가지고 있어야 한다. 특히 고체산화물 연료전지가 중, 저온에서도 안정한 성능을 보이기 위해서는 전극 재료가 저온에서도 높은 전자 전도도를 보이고 더 나아가 전해질과의 반응성이 없고, 다른 연료전지의 부품들과 열팽창계수가 일치해야 한다. Perovskite 구조의 화합물은 전극 재료로서 가장 보편적으로 사용되어 오고 있다. 그 중에서 ferrite-based의 $LaSrFeO_3$ 와 $LaSrCoFeO_3$ 는 혼합전도체(mixed ionic-electronic conductor)으로 많은 연구가 진행 중이며, LSM/YSZ에 비해 더

*E-mail: rhsong@kier.re.kr

높은 촉매 활성과 이온전도도를 가지는 물질이다. 그러나 LaSrMnO₃의 경우 높은 분극저항으로 인해 성능 저하의 요인이 되며 LSCF의 경우 전해질과의 계면 반응으로 저항 물질을 형성하여 성능을 저하시키게 된다. LSF의 경우 LSM에 비하여 분극 저항이 낮고 전해질과의 반응성이 낮은 것으로 보고 되고 있다.

ABO₃구조의 Perovskite는 A-site물질을 2가나 3가 이온으로 치환하여 oxygen stoichiometry에 변화를 주기에 용이하다. LSCF나 LSM의 경우 A-site deficiency를 가하거나, Sr의 함량을 변화시켜 oxygen non-stoichiometry에 따른 특성을 연구가 많이 보고 되었으나 LSF의 A-site deficiency에 따른 전기화학적 특성에 관한 연구는 아직 미비한 실정이다. 이에 본 연구는 LSF의 A-site deficiency에 따른 산소 결핍에 대한 영향을 AC impedance를 이용하여 전기화학적 특성을 평가해 보고자 한다. Perovskite구조의 경우 A-site의 조그만 변화에도 그 전기적 특성이 크게 달라지는 바 본 연구에서는 A-site에 0.02씩 deficiency를 가하여 결정 구조에 미치는 영향 및 이에 따른 전기화학적 특성 변화를 알아보았다.

2. 실험방법

2.1 분말제조

(La_{0.75}Sr_{0.25})_{1-x}FeO_{3-δ}는 glycine과 질산염의 착화 반응을 이용한 GNP(glycine-nitrate process)법으로 합성하였다. GNP반응으로 합성하기 위한 출발물질로는 La(NO₃)₃·6H₂O (Aldrich chemical co.), Sr(NO₃)₂ (Aldrich chemical co.), Fe(NO₃)₃·9H₂O (Junsei co.)를 사용하였고, 이 반응의 연료로 사용되는 glycine은 C₂H₅NO₂ (Aldrich chemical co.)를 사용하였다. 각각을 조성에 맞게 칭량 한 후, 각각의 조성에 대하여 화학반응양론으로 계산한 glycine을 증류수에 질산염을 차례로 녹인 후 첨가 하여 교반 하였다. 이를 계속 교반하면서 증류수가 완전히 증발 할 때까지 가열하여 자연 발화하도록 하였다.

GNP공정을 통해 합성한 LSF분말의 특성은 XRD(X-ray diffraction (Rigasku D/MAX))으로 Perovskite구조의 단일결정상 형성을 확인하였으며, SEM(Scanning electron microscopy (Hitachi.Co))을 이용하여 합성된 분말의 미세구조, 입자 크기 및 결정상 등을 관찰하였다.

2.2 전기화학적 특성평가

전기 화학적 특성을 평가하기 위하여 제조된 분말을 1200°C에서 하소한 후 48시간동안 불밀하여 시료를 제조하였다. 이 분말은 polyvinylacetate 5%수용액을 바인더를 이용하여 칭량하여 첨가한 후, 일축가압 성형으로 펠렛을 제조하였다. 시편은 1200°C에서 소결하였다. 소결시편은 아르키메데스 법으로 비중을 측정하였으며 이론 밀도는 XRD의 격자상수를 구하여, 부피를 계산하였다.

소결된 시편들은 다이아몬드 절삭기를 이용하여 bar형태로 만들었으며, 백금선으로 4단자를 제조하였다. 백금선은 시편 표면에 백금페이스트로 붙인 후 DC conductivity로 전기 전도도를 측정하였다. 시편은 전도도를 측정하기 위해 대기 분위기에서 600°C에서 900°C까지 온도를 달리하여 비저항(specific resistance)을 측정하였으며, 전기전도도는 다음의 식을 이용하여 계산하였다.

$$\sigma = \frac{l}{RA} \tag{1}$$

여기서 l은 시편내부 전극 길이이고, R은 측정된 저항 값, A는 시편의 단면적을 나타낸다.

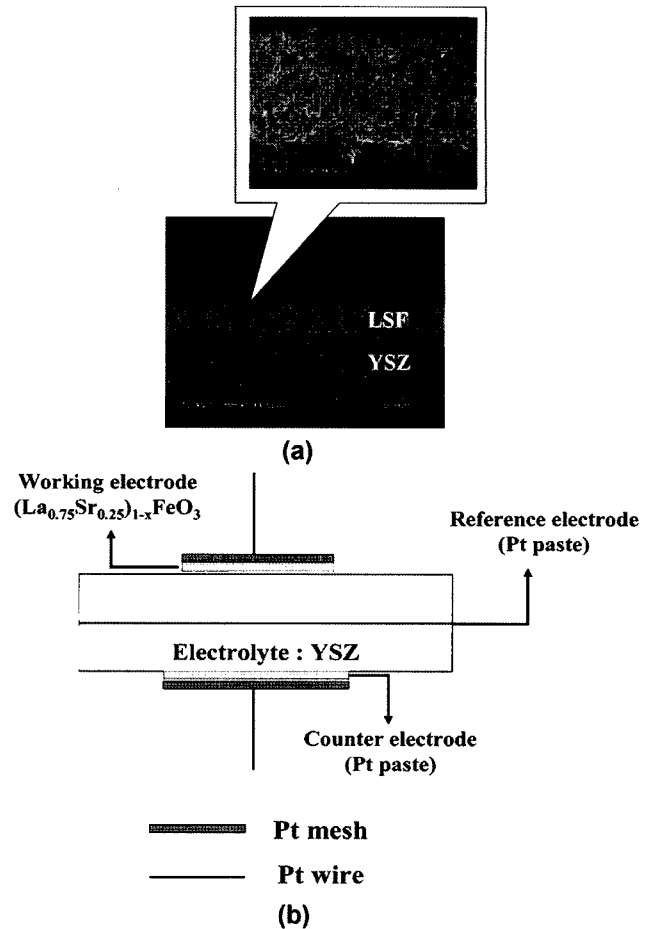


Fig. 1. (a) SEM micrograph for LSF electrode layer coated on YSZ electrolyte (b) Schematic diagram for 3-electrode cell configuration.

합성하여 만들어진 공기극 재료들의 미세구조가 전기화학적 성능에 미치는 영향을 분석하기 위하여 Impedance analyzer (Solatron 1260 frequency response analyzer, 1287 Electrochemical Interface, U.S.A.)로 AC 임피던스 법을 이용하였다. 각각의 온도별 저항값을 측정하였으며, 각 저항성분을 분석하여 전극반응에 미치는 영향을 확인하였다. 전해질 펠렛은 일축 가압하여 성형하여 1400°C에서 소결된 펠렛을 이용하였으며, 이 펠렛 위에 공기극 슬러리를 코팅하여 1200°C에서 소결하여 half cell을 제조하였다. Fig. 1(b)는 측정된 half cell의 모식도이다. Working electrode는 YSZ 펠렛의 한 면에 LSF를 스크린 프린트하였고, 다른 한 면에는 counter electrode로 Pt mesh를 Pt paste를 이용하여 접촉시켰다. Pt reference는 YSZ 펠렛의 측면에 붙였다. YSZ펠렛 위에 공기극을 코팅하여 1200°C에서 소결 후 샘플을 800°C, 750°C, 700°C, 650°C에서 임피던스를 측정하였다.⁸⁾

3. 결과 및 고찰

3.1 제조된 분말의 특성평가

GNP공정으로 (La_{0.75}Sr_{0.25})_{1-x}FeO_{3-δ}분말을 제조하였다.²⁾ 합성 직후 분말의 XRD분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. A-site deficiency를 가한 LSF 분말들 모두 단일 perovskite구조가 형성되었음을 확인하였다.

Fig. 3은 분말의 SEM사진으로 glycine에 의한 격렬한 자연발

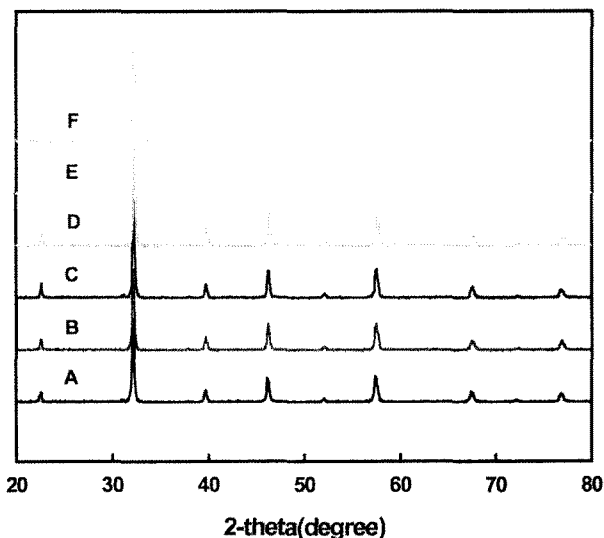


Fig. 2. Powder XRD patterns for $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{1-x}FeO_{3-\delta}$ with various A-site deficiency (A: $x=0$, B: $x=0.02$, C: $x=0.04$, D: $x=0.06$, E: $x=0.08$, F: $x=0.1$).

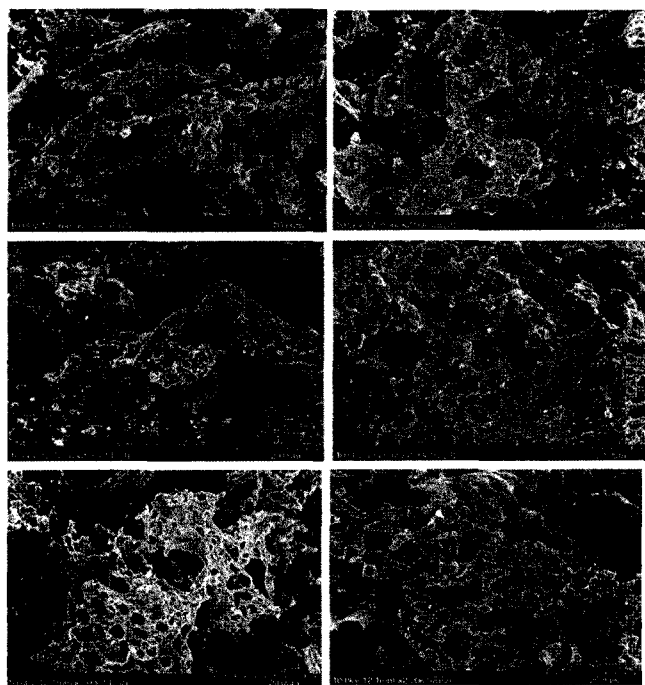


Fig. 3. SEM micrographs of $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{1-x}FeO_{3-\delta}$ with various A-site deficiency (A: $x=0$, B: $x=0.02$, C: $x=0.04$, D: $x=0.06$, E: $x=0.08$, F: $x=0.1$).

화 반응 후 매우 가볍고 부풀어 오른 분말이 얻어진다. 합성 할 때 생성되는 H_2O , N_2 , CO_2 기체의 발생으로 합성된 분말은 다공성을 지닌다. 또한 격렬한 반응과정에서 생긴 높은 온도로 인해 입성장과 입자들의 응집현상이 관찰되었다.

3.2 전기화학적 특성 평가

GNP법으로 합성한 분말로 제조한 시편들은 $1200^\circ C$ 에서 소결하여 94% 이상의 소결밀도를 얻을 수 있었다. GNP로 합성된 분말의 경우 다른 combustion 합성법에 비해 다소 낮은 소결밀도를 나타내며 소결시편의 수축률이 다소 큰 편이었다.

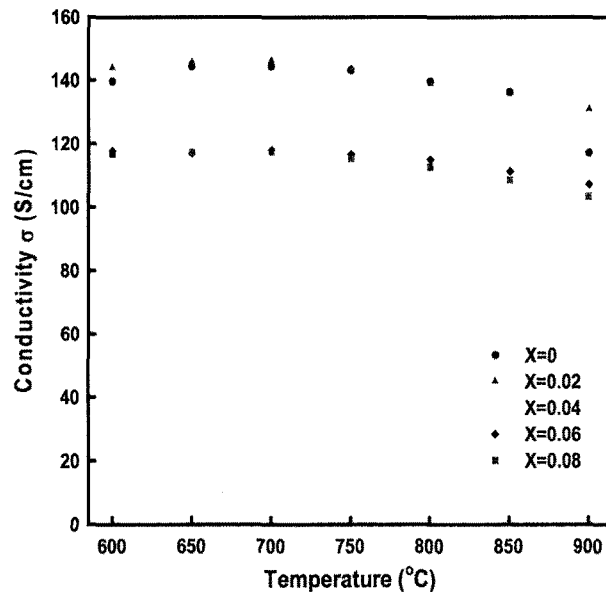


Fig. 4. Electric conductivity of A-site deficient $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{1-x}FeO_{3-\delta}$ as a function of temperature (●: $x=0$, ▲: $x=0.02$, ▼: $x=0.04$, ◆: $x=0.06$, ■: $x=0.08$).

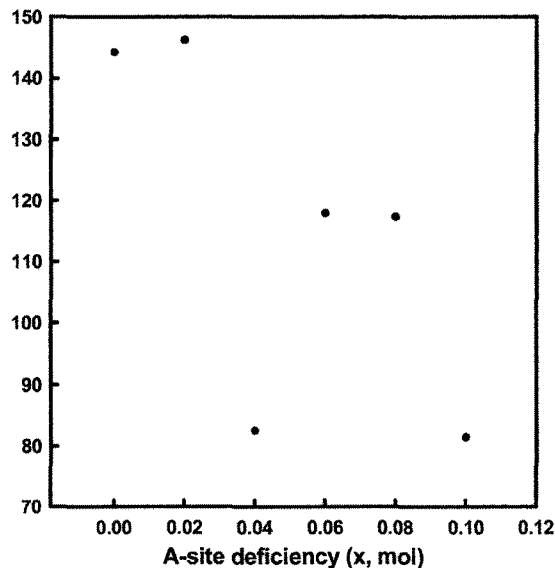


Fig. 5. Variation of electric conductivity at $700^\circ C$ in air with respect to x value.

전도도는 Fig. 4에 온도에 따라 나타내었으며, 그 중에서 $700^\circ C$ 에서의 각각의 시편의 전도도를 Fig. 5에 나타내었다. 그 결과 $x=0.02$ deficiency를 가한 시편이 $146 S/cm$ 로 가장 높은 전도도를 보였다. 실험에서 모든 시편들은 온도가 낮아짐에 따라 전도도가 증가하다 감소하는 금속성에서 semiconductor로 바뀌는 경향을 보였다. 이는 small polaron hopping mechanism에 따르는 것으로 온도에 강한 의존성을 보이며, 금속과 산소의 이온교환 때문이다. 온도가 올라감에 따라 perovskite구조에서 산소를 잃으면서 산소결핍이 생기는데 p-type의 electronic carrier가 온도가 증가함에 따라 감소하게 된다. 따라서 온도가 증가함에 따라 전도도가 감소하게 되며, 온도가 낮아짐에 따라 전도도가 증가하다가 어느 일정 온도가 되면 다시 감소하게 되

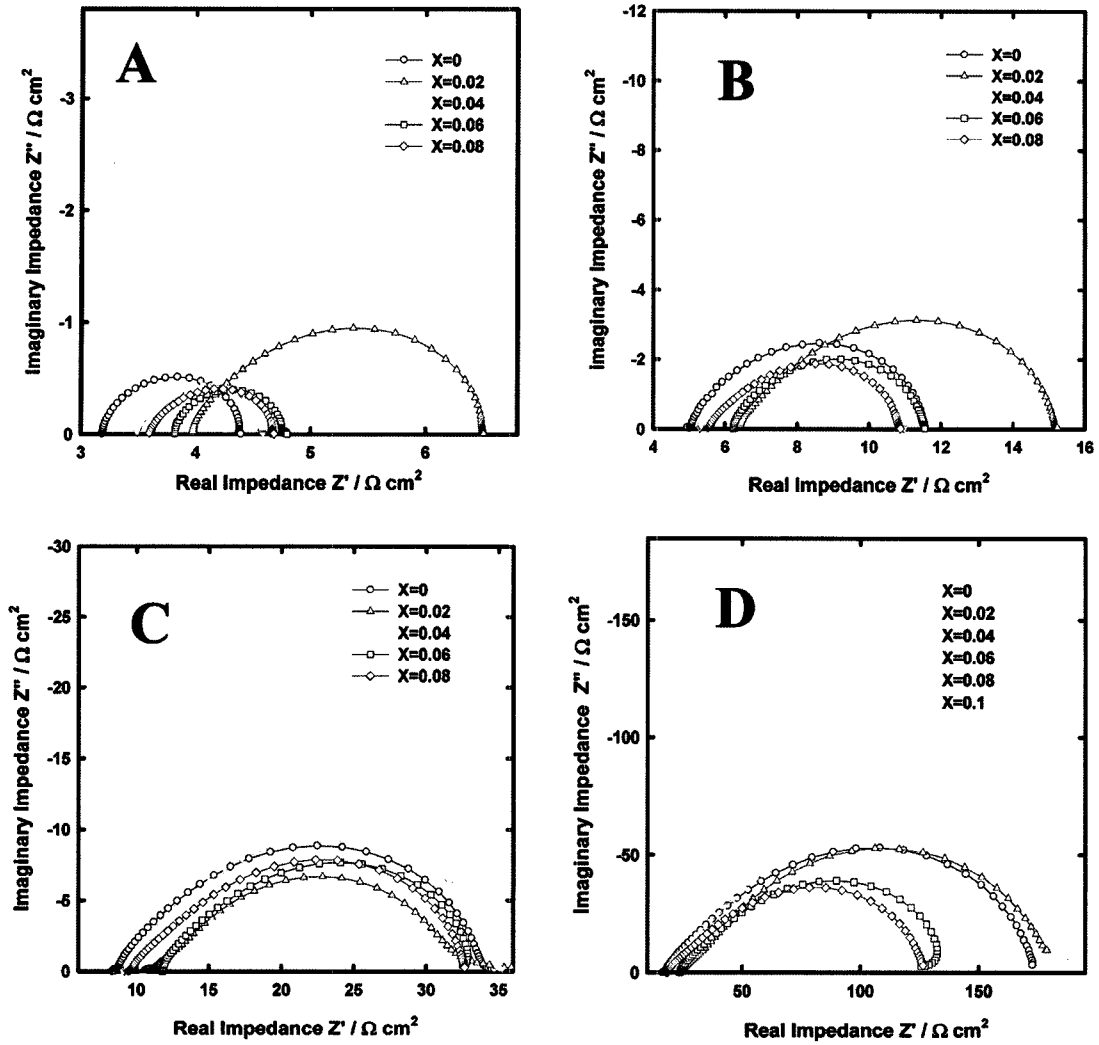


Fig. 6. Impedance spectra measured on the A-site deficient LSF electrodes at variation temperature (A : 800°C, B : 750°C, C : 700°C, D : 650°C).

는데 이는 낮은 온도 구간에서 격자내의 산소를 잃게 되기 때문이다. 이에 대한 연구는 이미 문헌에서 많이 연구 되었다.^{4,9)}

또한 A-site 에 deficiency를 가할 수 록 전도도가 감소하는 현상을 볼 수 있는데 이는 산소결핍에 의한 격자의 뒤틀림으로 이온교환 및 전자 전도가 원활하지 못하기 때문에 perovskite 구조가 변화하기 때문으로 설명되어지며, 이에 따라 소결 밀도에 영향을 미칠 것으로 사료 된다. 따라서 제조된 분말의 A-site deficiency에 따른 상대밀도를 구하였다. 제조된 샘플들 모두 90%이상의 상대밀도를 보였으며, $x=0.04$ 에서 가장 높은 소결밀도를 가지게 되었다. 앞의 Fig. 4에서 $x=0.04$ 일 때 가장 낮은 전도도 값을 가지는데 이는 앞에서 언급한 것처럼 높은 소결밀도로 인해 다른 샘플들에 비해 공기의 흡착이 용이하지 못하기 때문일 것으로 추측된다.

다음으로 A-site deficiency에 따른 LSF의 구조변화가 전극반응에 미치는 영향을 알아보기 위해 half cell을 이용하여 대기분위에서 AC 임피던스 분석을 실시하였다.

교류임피던스 법(AC impedance method)은 고체전해질 또는 혼합 전도체의 전기전도도 σ 를 결정할 때 유효하게 사용된다. 이것은 σ 가 주파수 ω 의 함수로 표시되기 때문에 전

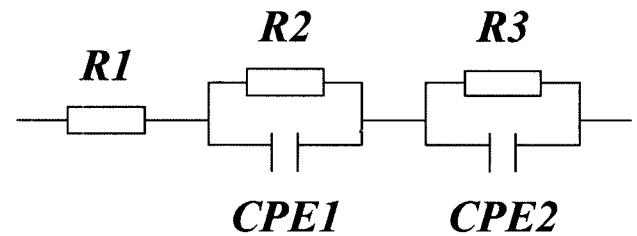


Fig. 7. Equivalent circuit of the electrode reaction.

극/전해질 계면 반응과 전극으로부터 또는 전극 쪽으로 전해질 내부를 통한 이온의 확산/이동을 자세하게 관찰 할 수 있기 때문이다. 교류임피던스는 준정상상태의 voltammetry방법에 속하며, 임피던스 데이터를 표시하는 방법 중 가장 많이 사용되는 방법에는 Nyquist플롯과 Bode플롯이 있는데, Nyquist플롯은 주파수의 변화에 따른 임피던스 값의 변화를 Z' 과 Z'' 축 상에 나타낸 것이다.¹⁰⁾

Fig. 6은 각각의 온도에 대하여 LSF의 임피던스 곡선을 나타낸 것이며, Fig. 7에 나타낸 것처럼 플롯의 개형으로부터 적절한 등가회로를 상정하여 각각의 성분을 분석하였다. 여기서 우

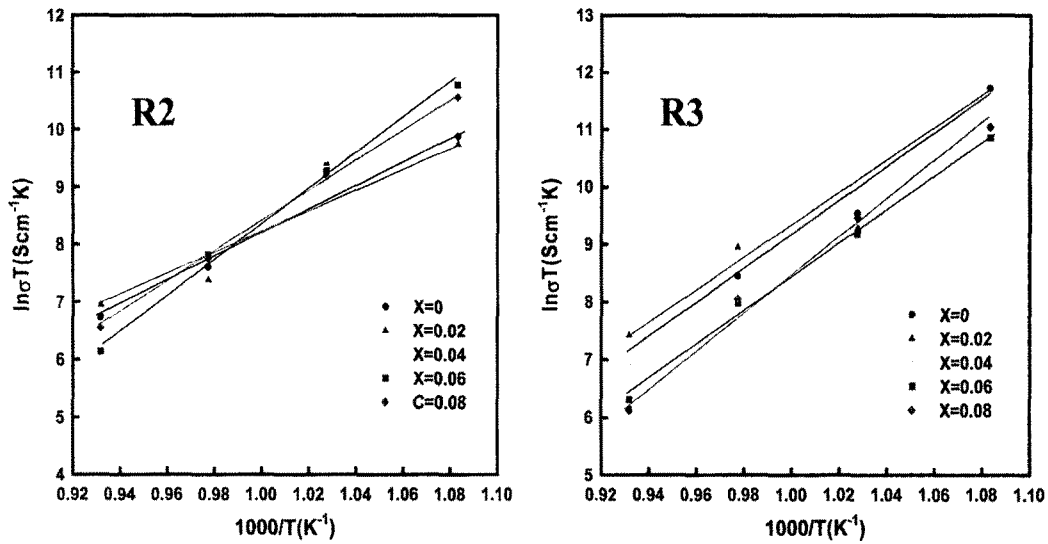


Fig. 8. Arrhenius plots of the electrical conductivity of LSF as a function of temperature.

리는 ohmic 저항 성분과 분극저항 성분을 분석하였다. 이때 임피던스 스펙트럼상의 원점에서 실수축 시작점까지의 저항성분이 ohmic 저항성분에 해당하며 나머지 실수축 끝점까지의 저항성분이 분극저항성분을 나타낸다. Ohmic저항성분에는 전해질의 이온전도에 의한 전해질 저항성분이 포함 되며, 고주파 영역에서의 첫 번째 반원의 경우 가해지는 교류신호에 비교적 빠르게 응답 할 수 있는 반응에 의한 것이므로, 대부분의 경우 전하 이동(전달)과정이 그 원인이 될 가능성이 크다.¹⁰⁾

각각의 경우 온도에 강한 영향을 받으며, 낮은 온도에서는 반원의 크기가 커지고 분극저항이 증가하였다. 이는 LSF가 mixed conductor로써 온도가 낮아짐에 따라 ionic conductivity가 급격히 감소하기 때문인 것으로 추측한다.

Impedance spectra가 의미하는 바를 파악하기 위해 Fig. 8에서는 등가회로에 따라 fitting하여 결과를 온도에 따라 나타내었다. 측정된 임피던스결과는 크게 두개의 반원으로 구성되며 각각의 저항성분과 CPE (constant phase element) 성분으로 구성된 등가회로를 상정하였다. 임피던스 복소평면에서 고주파 영역에서 실수부와 교차점인 R₁은 전해질 저항성분이며, 고주파 영역의 R₂ 과 CPE1은 전극의 미세 구조와 관련된 반응저항 성분이며, 저주파 영역의 R₃ 과 CPE2은 반응 기체의 확산에 의한 저항 성분이다.²⁾ 임피던스 스펙트럼상에서 실수축부터 반원의 시작점까지는 전해질 저항 성분인 R₁으로 각각 측정 시 시작점이 달라지는 것을 볼 수 있었는데 그에 대한 원인으로서는 전극의 접촉문제, ohmic 저항 성분 등에 따라 스펙트럼의 시작점이 달라 질 수 있다. R₁값과 온도의 Arrhenius plot상의 기울기로부터 구한 활성화 에너지값(1.06 eV)과 문헌상의 산소공공의 순수 YSZ에서의 이동에 대한 활성화 에너지값(1.17 eV)이 거의 일치하는 것으로부터 R₁값이 ohmic 저항 성분임을 확인하였다. 따라서 본 스펙트럼에서 보이는 R₁값이 전해질 저항이 맞음을 확인하였다.¹²⁾

등가회로에서 첫 번째 저항성분으로 표시된 고주파 영역에서의 반원R₂은 산소결핍에 의한 전극과 전해질 계면 반응으로 설명되며, 산소이온 교환반응이다. 저주파 영역에서의 두 번째 반원R₃은 산소 분압과 활성화 에너지와 밀접하게 관련이 있는 구간으로 산소의 흡착이나 해리 반응에 기인한다. 따라서 두 번째

Table. 1 Activation energies determined from high-frequency arc and low-frequency arc

X	Ea(eV) determined from R ₂	Ea(eV) determined from R ₃
0	1.1093	1.7834
0.02	1.0375	1.3244
0.04	2.0302	1.445
0.06	1.5379	1.4845
0.08	1.347	1.6179

반원의 경우 전극의 입자 크기나 기공률에 의해 크게 영향을 받으며, 기공률이 클 수록 이 구간에서의 반원의 크기가 작아진다고 보고 되고 있다.²⁾

Table 1에서는 fitting 결과를 토대로 절대온도에 대한 polarization resistance 값을 고주파 영역에서의 반원과 저주파 영역에서의 Arrhenius plot으로 그린 후에 직선의 기울기로부터 활성화 에너지를 구한 값이다. 첫 번째 반원으로부터 얻은 활성화 에너지를 보면, x = 0.02일 경우 가장 낮은 활성화 에너지 값을 보였으며, 위에서 실험한 전도도 값과 비교하여 전도도가 낮아지는 순서로 활성화 에너지가 증가함을 보였다. 즉, A-site deficiency가 증가함에 따라 활성화 에너지가 증가하였으며, 전도도 값은 감소하였다.

두 번째 반원의 경우 활성화 에너지 값이 deficiency를 전혀 가지지 않은 경우를 제외하고 순차적으로 증가하였는데 이는 deficiency에 의한 구조적 변화가 기공률 및 입자 크기에 영향을 주었을 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 (La_{0.75}Sr_{0.25})_{1-x}FeO_{3-δ} 분말을 GNP법으로 제조하고, 전기 화학적인 성능을 평가하기 위해 전기 전도도 및 AC impedance를 측정하였다. 그 결과 x = 0.02정도의 deficiency를 가하였을 때 가장 좋은 전기 전도도와 활성화 에너지 값을 가졌다. Perovskite의 A-site deficiency를 가함에 따라 산소 결핍 및 구조의 변화가 생겼으며 이로 인해 전도도와 분극 저항, 활성화 에너지에 영향을 미친 것을 알 수 있었다.

참고문헌

1. S. P. Simner, J. F. Bonnett, N. L. Canfield, K. D. Meinhardt, V. L. Sprenkle, and J. W. Stevenson, *Electrochem. Solid State Lett.* **5**, A173 (2002).
2. 박주현, 손희정, 임탁형, 이승복, 윤기석, 윤순길, 신동열, 송락현. 'GNP법을 이용한 고체산화물 연료전지의 공기극용 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{FeO}_3$ 의 제조 및 특성', *Journal of the Korean Electrochemical Society*, **10**, 7-13 (2007).
3. A. Mineshige, J. Izutsu, M. Nakamura, K. Nigaki, J. Abe, M. Kobune, S. Fujii, and T. Yazawa, *Solid State Ionics*, **176**, 1145-1149 (2004).
4. K. K. Hansen and K. Vels Hansen, *Solid State Ionics*, **178**, 1379-1384 (2007).
5. G. Ch. Kostogloudis and Ch. Ftikos, *Solid State Ionics*, **126**, 143-151 (1999).
6. T. Striker, J. A. Ruud, Y. Gao, W. J. Heward, and C. Steinbruchel, *Solid State Ionics*, **176**, 1145-1149 (2007).
7. S. E. Dann, D. B. Currie, M. T. Weller, M. F. Thomas, and A. D. Al-Rawwas, *Journal of Solid State Chemistry*, **109**, 134-144 (1994).
8. J. S. Kim, S. I. Pyun, J. W. Lee, and R. H. Song, *Journal of Solid State Electrochem*, **11**, 117-125 (2007).
9. W. H. Jung, *Physica B*, **299**, 120-123 (2001).
10. 변수일, "최신 재료전기화학" 청문각, Korea P391-430 (2003).
11. 김종희, 송락현, "연료극 지지체식 평판형 고체산화물 연료전지 특성 연구", *Journal of the Korean Electrochemical Society*, **7**(2), 94-99 (2004).
12. N. Quang Minh, T. Takahashi, 'Science and Technology of Ceramic Fuel Cell' P92, Elsevier, Amsterdam (1995).