

고체산화물 연료전지의 Samarium Oxide 혼합 공기극에 대한 열특성 분석

백승욱[†] · 배중면^{*}

Thermal Characteristics of Samarium-based Composite Cathode ($\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}/\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$) for Intermediate Temperature-operating Solid Oxide Fuel Cell

Seung-Wook Baek, Joongmyeon Bae

Key Words : Cathode(공기극), Thermal cycle(열사이클), Solid oxide fuel cell(고체산화물 연료전지)

Abstract

Performance of single cell at solid oxide fuel cell (SOFC) system is largely affected by electrocatalytic and thermal properties of cathode. Samarium-based perovskite oxide material is recently recognized as promising cathode material for intermediate temperature-operating SOFC due to its high electrocatalytic property. Perovskite structured $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ and its composite material, $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}/\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ were investigated in terms of area specific resistance (ASR), thermal expansion coefficient (TEC), thermal cycling and long term performance. $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ was used as electrolyte material. Electrochemical ac impedance spectroscopy (EIS) and dilatometer were used to measure the cathodic properties. Composite cathode ($\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta} : \text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9} = 6:4$) showed a good ASR of $0.13\Omega \text{cm}^2$ at 650°C and its TEC value was $12.3 \times 10^{-6}/\text{K}$ at 600°C which is similar to the value of ceria-based electrolyte of $11.9 \times 10^{-6}/\text{K}$. Performance of composite cathode was maintained with no degradation even after 13 times thermal cycle test.

기호설명

ASR: 면적비저항 (Ωcm^2)

TEC: 열팽창계수 (1/K)

Ea: 활성화에너지 (eV)

1. 서론

고체산화물 연료전지(Solid oxide fuel cell, SOFC)는 높은 효율과 메탄, 부탄, 디젤 등과 같은 다양한 연료를 사용할 수 있다는 장점 때문에 최근 그 연구가 매우 활발히 진행되고 있다. SOFC 의 고성능 전극 재료에 대해서는 재료뿐만 아니라 전극 반응 메커니즘 역시 전 세계적으로 많은 논의와 연구가 이루어지고

있다. 특히 공기극 (cathode) 재료에 대해서는 반응 메커니즘이 복잡하고 전지 전체의 분극 저항의 70% 이상을 차지하기 때문에 새로운 조성과 물질들이 계속해서 보고 되고 있다. 공기극 재료가 갖추어야 할 기본적인 요건은 크게 다음과 같다⁽¹⁾. 1) 높은 전자 및 이온 전도도가 확보되어야 한다. 2) 반응종의 원활한 공급을 위해 충분한 기공이 확보된 구조를 가져야 한다. 3) 전해질 및 음극 재료와 유사한 열팽창 특성을 지녀야 한다. 4) 다양한 산소 분압 조건에 대해 안정해야 하며 전해질 및 음극 재료와 반응하지 않아야 한다.

가장 널리 사용되는 양극 물질로는 p 타입 컨덕터인 LSM ($\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$) 이며, 낮은 열팽창 특성과 고온에서 비교적 안정한 특성을 보인다. 하지만 저온에서는 매우 낮은 전자 및 이온 전도도를 보이므로 700°C 이상의 고온에서

[†] 회원, 한국과학기술원(KAIST)

E-mail : sw.baek@kaist.ac.kr

TEL : (042)869-3085 FAX : (042)869-8207

^{*} 회원, 한국과학기술원(KAIST)

주로 사용된다. 최근에는 MIEC (Mixed ionic and electronic conductor) 가 높은 전기화학적 활성도로 인해 공기극 재료로 많이 사용되고 연구되고 있다. 페로브스카이트 구조 (ABO_3) 를 가진 MIEC 인 LSF (lanthanum strontium ferrite), LSC (lanthanum strontium cobaltite, PSC (praseodymium) 는 저온에서 좋은 전기화학적 활성도를 보여 700°C 이하의 중저온형에 적합한 공기극 재료로 여겨진다⁽²⁻³⁾. 하지만 높은 열팽창 특성으로 인해 B-site 치환 등의 다양한 시도를 통해 재료 특성을 변화시키려는 노력이 진행되고 있다⁽⁴⁾. 이번 연구에서는 MIEC 공기극 재료 중 하나인 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 과 A-site 인 samarium (Sm) 의 strontium (Sr) 치환량에 따른 전기화학 특성을 Area specific resistance (ASR, 비저항)의 함수로 분석하였다. 또한 ceria 계 전해질을 혼합한 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}/\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 혼합 공기극 (composite cathode) 의 전기화학 및 열팽창 특성을 분석하였다. 마지막으로 혼합 공기극의 열 사이클 특성과 장시간 운전에 의한 성능 특성 분석을 위한 실험을 수행하였다. ASR 값은 electrochemical ac impedance spectroscopy (EIS)를 사용하여 도출하였으며 열팽창 특성은 dilatometer 를 사용하여 분석하였다.

2. 실험

2.1 파우더 합성 및 반전지 제작

시작 물질로 사용된 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (이하 SSC55) 은 modified GNP (Glycine nitrate process) 방법을 사용하여 합성하였다. $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 을 물 비율로 정확하게 칭량한 후 glycine 을 탈이온수와 혼합한 후 300°C 에서 가열하였다. 다음으로 잔류 탄소와 불순물을 없애고 상을 형성시키기 위해 1250°C 에서 1 시간 동안 하소하였다. 얻어진 파우더는 시브 (sieve) 를 사용하여 체거름 하였다. $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}/\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (이하 SSC55/SDC) 혼합 공기극 물질은 에탄올 베이스로 불필 한 후 획득하였다. $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (이하 SDC) 는 Proxair 로부터 공급 받은 평균 입경 500nm 의 상용 파우더이며 전해질로 또한 사용되었다. SDC 전해질 펠렛은 uniaxial mold pressing 으로 제작한 후 1500°C 에서 4 시간 소결하였다. 본 연구에서 사용된 공기극은 SDC 펠렛에 스크린 프린팅 방법을 사용하여 코

Table 1 Cathode composition and abbreviation

| Structure | Composition | Abbreviation |
|------------|---|-----------------------------------|
| Perovskite | $\text{Sm}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_{3-\delta}$ | SSC37 |
| | $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ | SSC55 |
| | $\text{Sm}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$ | SSC73 |
| Composite | $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta} : \text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ = 9:1~6:4 | SSC55/SDC(9:1) ~SSC55/SDC(6:4) |

팅 되었으며 1200°C 에서 1 시간 동안 소결하였다. Table 1 에는 본 연구에서 조사된 공기극 물질의 조성과 약어가 정리되어 있다.

2.2 실험 장치 set-up

반전지 측정장치는 4 단자 법을 이용하였으며 퀴즈를 사용하여 air chamber 를 구성하였다. 임피던스 측정은 Solartron 1287/Solartron 1260 (electrochemical interface/ impedance, gain-phase analyzer) 과 Z view 프로그램을 사용하여 수행하였다. 측정 주파수는 5MHz~100mHz 였으며 50mV 의 AC 전압을 사용하였다. 측정 범위는 400°C 부터 900°C 까지 50°C 간격으로 측정하였으며 승온 시간은 $5^\circ\text{C}/\text{분}$ 였다. 열팽창 계수는 dilatometer (TMA, Linseis)를 사용하여 측정하였으며 승온 시간은 $5^\circ\text{C}/\text{분}$ 였다.

3. 실험 결과 및 분석

3.1 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (SSC55) 의 A-site 치환

$\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ 의 A-site 인 Sm^{3+} 에 Sr^{2+} 을 0.3 과 0.7 몰 비율로 치환했을 때의 ASR 변화가 아래 Fig.1 에 나타나 있다. A-site 에 Sm^{3+} 대신에 Sr^{2+} 가 치환됨으로써 전체적으로 전자가 불균형이 발생한다. 이 경우 두 가지 메커니즘으로 전자가 보상된다. 산소 공공 (oxygen vacancy) 이 생기는 반응이 일어나거나 정공 (hole) 이 생성되는 반응이 일어난다. 정공이 생성되는 반응은 전이 금속인 B-site 의 Co 에 대해 주로 일어나는데 Co^{3+} 가 Co^{4+} 로 산화되는 반응이다. 일반적으로 산소 공공이 형성되는 반응과 정공이 형성되는 반응은 같이 일어난다고 알려져 있다. 산소 공공 형성 반응은 이온 전도도의 증가와 직접적으로 관련이 있으며 정공 형성 반응은 전자 전도도와 직접적인 연관이 있다. 공기극의 전극 손실은 주로 산소 이온 전도와 관련한 활성화 분극 저항에 의해 발생하며 전자 전도도와 관련한 손실은 음저항과 관련되어 있다. 이번 연구에서의 ASR 값은 공기극의 산소 환원 반응과 관련한 분극 저항에 의해 지배된다고

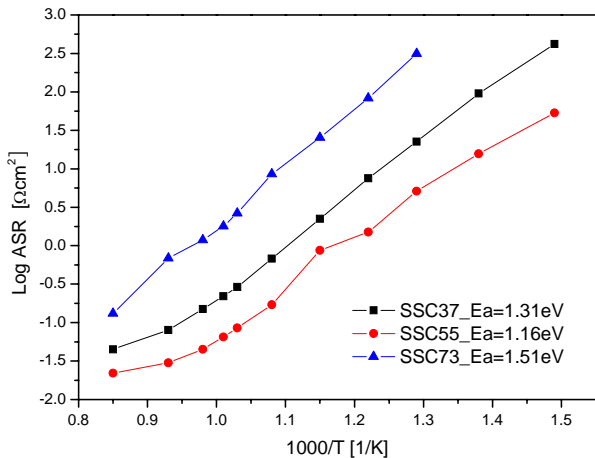


Fig. 1 Arrhenius plots of ASR according to the A-site substitution for SSC55

할 수 있다. 따라서 Sr^{2+} 의 치환에 의해 증가되는 산소 공공이 공기극 반응에 주요한 영향을 끼친다. Sr^{2+} 치환량이 0.5 몰 분율 정도까지는 산소 공공이 증가하여 ASR이 향상되나 그 이상에서는 정공 생성에 의한 전하 보상으로 인하여 ASR이 감소하는 것으로 보인다. 따라서 Sr^{2+} 의 치환량은 0.5 몰 분율 근방이 최적인 것으로 판단된다.

3.2 SSC55/SDC 혼합 공기극의 ASR 과 TEC 특성

Fig.2는 SDC의 혼합량에 따른 혼합 공기극의 ASR 값에 대한 Arrhenius plot을 보여주고 있다. 대체적으로 이온 전도체인 SDC를 첨가했을 때 비저항 값이 작아지는 것을 알 수 있으며 이는 삼상경계면 (Triple phase boundary, TPB)의 증가에 기인하며 더불어 산소 확산 (oxygen diffusion)이 쉬워져 산소 환원 (oxygen reduction) 반응이 촉진되어 분극 저항 (polarization resistance)이 낮아진 결과로 보인다. 이러한 결과는 single phase 공기극인 SSC55의 활성화 에너지 (activation energy, E_a)가 1.16eV인데 반해 혼합 공기극인 SSC55/SDC의 경우 0.88~1.00eV로 낮아진 것에서도 확인 할 수 있다. SSC55의 경우 600°C에서 0.87 Ωcm^2 의 낮은 비저항 값을 보여주었으며 SSC55/SDC(8:2)의 경우 0.16 Ωcm^2 의 매우 낮은 비저항 값을 나타내었다. Fig.3은 SSC55와 SDC의 혼합량에 따른 SSC55/SDC 혼합 공기극의 열팽창 테스트 결과를 보여주고 있다. 일반적으로 전극의 전기화학적 성질이 우수할지라도 전극 및 전해질 상호간에 열팽창 특성이 맞지 않을 경우 단위 전지의 성능은 작동 시간 및 운전 조건에 따라 매우 큰 성능 저하를 나타낸다. 따라

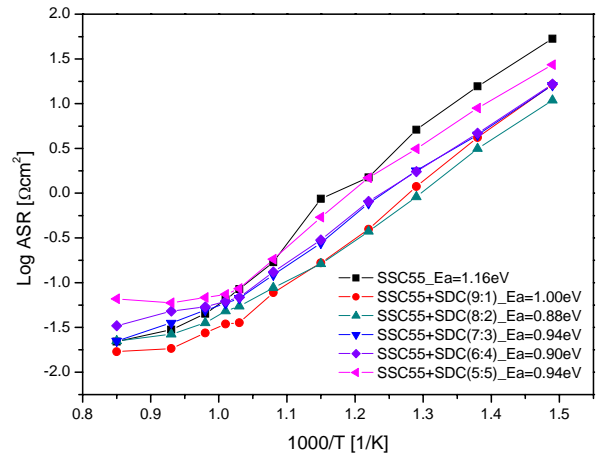


Fig. 2 Arrhenius plots of ASR according to the amount of SDC for SSC55/SDC composite cathode

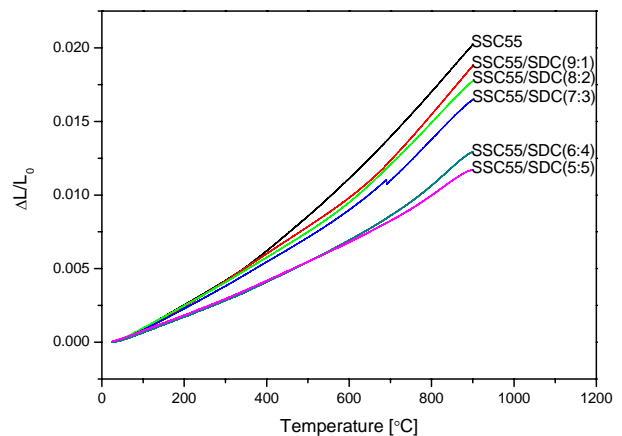


Fig. 3 Results of thermal expansion test for SSC55 and SSC55/SDC composite cathode

서 전극 및 전해질 상호간의 열팽창 특성 역시 매우 중요한 전극 특성이라 할 수 있다. 전이 금속인 Co가 도핑된 전극 재료의 경우 열팽창 계수는 일반적으로 20E-6/K 이상으로 매우 큰 특성을 보인다. 이는 Co가 Mn이나 Fe에 비해 산소 이온에 대해 정전 인력 (electrostatic attraction force)이 약해 산소 공공을 많이 함유하게 되는데 기인한다⁽⁵⁾. SSC55의 경우 600°C에서 19.6E-6/K의 TEC (Thermal expansion coefficient) 값을 가졌으며 SDC를 많이 함유할 수록 열팽창 특성이 향상되는 경향을 나타내었다. SSC55/SDC(5:5)의 경우 12E-6/K의 낮은 TEC 값을 보여주었다. 이상의 결과로부터 우수한 전기화학적 성질을 보이면서 낮은 열팽창 특성을 지니는 재료로 SSC55와 SDC를 6:4로 혼합한 SSC55/SDC(6:4) 공기극이 최적 조성인 것으로 판단된다.

3.3 SSC55/SDC(6:4) 혼합 공기극의 열사이클 특성

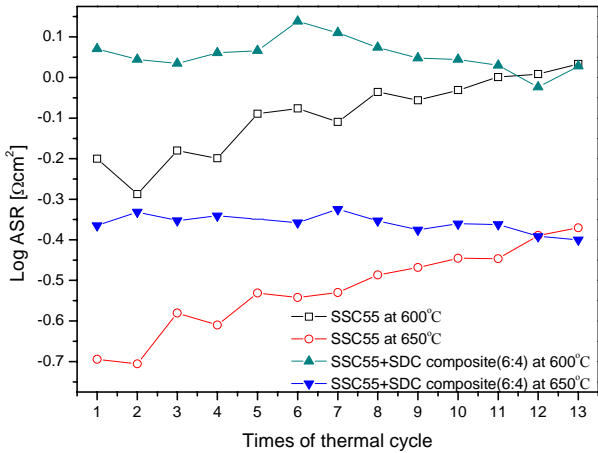


Fig. 4 Thermal cycle test for SSC55 and SSC55/SDC(6:4) composite cathode at 600°C and 650°C

이온 전도체인 SDC 를 혼합한 혼합 공기극의 열팽창 특성의 향상을 명확하게 확인하기 위해 Fig.4 에서처럼 열 사이클을 13 회 수행하면서 ASR 을 SSC55 와 비교해 보았다. 전해질은 마찬가지로 SDC 를 사용하였다. 그 결과 13 회 열 사이클에 이르기까지 SSC55 의 경우 지속적으로 비저항 값이 증가하였다. 하지만 SSC55/SDC(6:4)의 경우 전혀 변화 없이 거의 일정한 전기화학적 특성을 보이고 있는 것을 확인 할 수 있다. 일반적으로 열팽창 특성이 서로 크게 다른 전극과 전해질을 사용했을 때는 온도의 변화에 따라 상호간에 깨짐 현상이 발생하게 된다. 하지만 이번 연구의 경우 혼합 공기극을 사용하여 상온에서 650°C 구간에서의 열 사이클을 시행한 결과 공기극과 전해질 사이에서의 분리가 발생하지 않았음을 알 수 있다.

3.4 SSC55/SDC(6:4) 혼합 공기극의 장시간 운전 특성

Fig.5 는 장시간 운전에 따른 SSC55/SDC(6:4) 혼합 공기극의 성능 분석을 위해 600°C 에서 시행한 임피던스 실험 결과이다. 132 시간 운전한 결과 운전 시간에 따라 일정하게 성능 감소가 발생하였으며 초기값에 비해 ASR 이 거의 2 배 정도 증가한 결과를 보이고 있다. 이러한 성능 감소는 운전 시간의 증가에 따라 혼합 공기극 자체의 뭉침 (agglomeration) 현상이 점차적으로 진행된 결과라 보여진다. 혼합 공기극의 경우 열충격

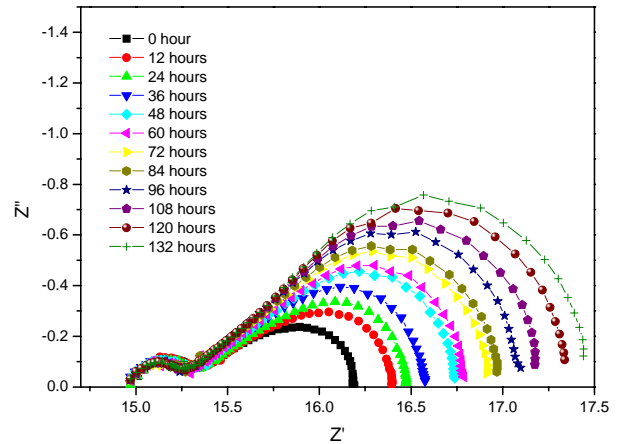


Fig. 5 Long-term performance test for SSC55/SDC(6:4) by impedance spectroscopy at 600°C

에 의한 공기극 자체 또는 공기극/전해질 상호간의 크랙 (crack) 에 의한 문제보다는 장시간 운전 시 성능 하락이 더 주요한 문제임을 보여주고 있다.

4. 결론

이번 연구에서는 중저온형 고체산화물 연료전지에 사용 가능한 MIEC (mixed ionic and electronic conductor) 중 하나인 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 와 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}/\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 혼합 공기극의 전기화학 특성과 열팽창 특성이 조사되었다. SSC55 의 경우 다른 비율의 A-site 에 대한 Sr 치환 결과보다 월등히 우수한 전기화학 특성을 보였다. SSC55 는 600°C 에서 ASR: $0.87 \Omega\text{cm}^2$, TEC: $19.6\text{E-}6/\text{K}$ 로 좋은 전기화학 특성을 보였으나 열팽창 계수가 매우 컸다. SSC55/SDC(8:2) 의 경우 600°C 에서 ASR 이 $0.16\Omega\text{cm}^2$ 로 매우 낮은 값을 보였다. 하지만 열팽창 특성을 고려한 결과 SSC55/SDC(6:4) 혼합 공기극이 600°C 에서 ASR: $0.30 \Omega\text{cm}^2$, TEC: $12.3\text{E-}6/\text{K}$ 의 전체적으로 매우 좋은 전기화학적, 열적 특성을 지니는 것으로 판단된다. 특히 전해질인 SDC 의 열팽창 계수가 $11.9\text{E-}6/\text{K}$ 임을 감안할 때 SSC55/SDC(6:4) 혼합 공기극이 Samarium 베이스의 단위전지에 최적의 것으로 판단된다. SSC55/SDC(6:4) 는 열사이클 테스트 결과에서도 전혀 전기화학적 성능 감소가 없었다. 132 시간의 장기 성능 테스트에 대해서는 성능 감소가 점진적으로 나타났으며 이는 혼합 공기극에 대해 추후 해결해야 할 문제인 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 산업자원부의 최우수실험실 사업 출연금으로 수행 되었습니다.

참고문헌

- (1) J.M. Bae, 1996, "Properties of Selected Oxide Cathodes for Solid Oxide Fuel Cell" *Ph.D. thesis*
- (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) 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.
- (5) C.B. Lee, S.W. Baek, J.M. Bae, 2006, "Properties of $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-x}Mn_xO_{3-\delta}$ Cathode on YSZ Electrolyte of Solid Oxide Fuel Cell" 대한기계학회 추계학술대회