

## Fabrication of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF)/ $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ (GDC) and $La_{0.6}Ba_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (LBCF)/ $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ (GDC) Composite Cathodes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells

Seunghun Lee, Song Seol Yoon, Young Chul Cha, Jun Lee, Hae Jin Hwang<sup>†</sup>, and Ji-Woong Moon\*

School of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

\*Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Energy & Applied Materials Laboratory, Seoul 153-801, Korea

(Received November 18, 2007; Accepted December 3, 2007)

### 중저온 SOFC용 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF)/ $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ (GDC) 및 $La_{0.6}Ba_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (LBCF)/ $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ (GDC) 복합체 양극 제조

이승훈 · 윤종설 · 차영철 · 이준 · 황해진<sup>†</sup> · 문지웅\*

인하대학교 신소재공학부

\*요업기술원 에너지융용소재팀

(2007년 11월 18일 접수; 2007년 12월 3일 승인)

#### ABSTRACT

The potential candidates for IT-SOFCs cathode materials,  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  (BSCF) and  $La_{0.6}Ba_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$  (LBCF) powders, were synthesized by a EDTA-citrate combined method from  $Sr(NO_3)_2$ ,  $Ba(NO_3)_2$ ,  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ , citric acid and EDTA-NH<sub>3</sub>. The cathode performance of symmetrical electrochemical cells consisting of BSCF-GDC or LBCF-GDC composite electrodes and a GDC electrolyte was investigated using by AC impedance spectroscopy at the temperature range of 500 to 700°C. It was found that a single phase perovskite could be successfully synthesized when the precursor is heated at 850°C for 2 h. Due to thermal expansion mismatch between BSCF and GDC, the composite cathodes with lower GDC content than 45 wt% were peeled off from the GDC electrolyte and their electrode polarization resistance was estimated to be high. The thermal expansion coefficient of BSCF-GDC composites was decreased with increasing the GDC content and the electrode peeling off did not occur in BSCF-45 and 55 wt% GDC composites. BSCF-45 wt% GDC composite electrode showed the lowest area specific resistances (ASR) of 0.15 and 0.04  $\Omega \cdot cm^2$  at 600 and 700°C, respectively. On the other hand, LBCF-GDC composite cathodes showed higher ASR than the BSCF-45 and 55 wt% GDC and their cathode performance were decreased with the GDC content.

**Key words :** Solid oxide fuel cell, BSCF, LBCF, Cathode, Perovskite, Mixed ionic and electronic conductor

#### 1. 서 론

고온(800~1000°C)에서 작동하는 고체산화물 연료전지(SOFC)는 고가의 귀금속 촉매가 필요 없고, 연료 중에 포함된 CO 혹은 sulfur에 잘 견디고 연료의 내부개질이 용이하며 연료선택의 폭이 넓고 고 품위(200~600°C)의 폐열을 얻을 수 있는 등 다른 연료전지에 비하여 많은 장점을 가지고 있다. 그러나 열용량 및 구성요소간의 상호 확산 때문에 장기안정성이 저하되고 금속재료의 사용에 제한이 있으며 단열이 어렵고 운전 대기시간이 길다는 단점 때문에 SOFC의 상용화가 크게 늦어지고 있는 실정이다. 특히 SOFC의 구성요소들의 낮은 화학적/물리적 안정

성 때문에 재료의 변형이 쉽게 일어나고, 따라서 이를 방지하기 위해 선택할 수 있는 소재 및 그 합성 방법까지도 제한적일 수밖에 없다. 예를 들어  $LaCrO_3$ 계 분리판의 경우, 매우 고가일 뿐 아니라 합성 및 가공에 어려움이 있으나, 800~1000°C의 작동온도를 가지는 SOFC에서는 필수적으로 사용할 수밖에 없다. 따라서 시스템의 제조 및 유지에 많은 비용이 들어가고, 결국 SOFC의 실용성을 저하시키는 요인이 된다.

한편 SOFC의 작동온도를 600~800°C의 중저온 영역으로 낮출 경우  $LaCrO_3$ 계 분리판 대신 Fe-Cr 합금계의 스테인리스 스틸 소재를 이용할 수 있고,<sup>1,2)</sup> 단위셀을 구성하는 전극 및 전해질의 화학적, 물리적 그리고 열적, 기계적 내구성이 향상될 수 있다.<sup>3-5)</sup> 그러나 작동온도를 낮추게 되면, 전해질의 이온전도도 및 전극-전해질 계면반응속도가 감소하여 셀의 저항이 급격하게 증가하게 된다. 따라서 중저온 SOFC에서는 기존의 YSZ보다 이온전도도가

<sup>†</sup>Corresponding author : Hae Jin Hwang  
E-mail : hjhwang@inha.ac.kr  
Tel : +82-32-860-7521 Fax : +82-32-862-4482

높은 GDC(gadolinia doped ceria)나 ScSZ(scandia stabilized zirconia)가 대체전해질로써 각광을 받고 있으며 공기극소재로서는 Sr을 도핑한 LaMnO<sub>3</sub> (LSM)계를 대체할 수 있는 Sr-doped LnCoO<sub>3-δ</sub> (Ln=La, Sm, Pr 등) 및 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSCF) 등의 혼합전도성 소재에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>6,7)</sup> 혼합전도성 재료의 경우 삼상계면의 면적에 제한을 받지 않고 전극반응이 일어날 수 있기 때문에 LSM 등과 같은 전자전도성 재료에 비해 높은 효율을 기대할 수 있다.<sup>8)</sup>

LSCF의 La 자리에 Ba가 치환된 BSCF 및 LSCF의 Sr 대신 Ba이 치환된 LBCF는 고온 산소투과 멤브레인 재료로서 많은 연구가 진행되어 왔으며, LSCF나 LSC 등에 비하여 높은 산소이온전도성을 가지고 있다.<sup>9-12)</sup> 최근 Z. Shao 등은 Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>와 SDC (samaria-doped ceria)를 공기극 및 전해질로 한 SOFC 단위셀을 제조하여 600°C에서 0.06 Ω·cm<sup>2</sup>의 ASR (area specific resistance)값을 얻었다고 보고한 바 있다.<sup>13)</sup> 그러나 BSCF를 포함한 Co-함유 페롭스카이트계 혼합전도성 재료들은 전해질과의 계면안정성 및 높은 열팽창계수(15~20×10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>)로 인해 여러 문제점이 제기되고 있는 실정이다.<sup>14)</sup>

본 연구에서는 EDTA-citrate combined method를 이용하여 BSCF 및 LBCF 분말을 합성하였고 BSCF 및 LBCF의 열팽창계수를 제어하기 위하여 GDC를 복합화한 BSCF-GDC 및 LBCF-GDC 복합전극을 GDC 전해질 양면에 형성한 symmetrical electrochemical cell을 제조하여 임피던스 분석을 통하여 복합전극의 계면특성을 평가하였다.

## 2. 실험 방법

Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (BSCF) 및 La<sub>0.6</sub>Ba<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> (LBCF) 분말제조를 위한 출발원료로는 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O와 반응안정화를 위해 EDTA (Ethylene diamine tetraacetic acid) 및 citric acid를 사용하였다.

먼저 1 M 농도의 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 400 ml에 0.4 mol의 EDTA를 첨가하여 NH<sub>3</sub>-EDTA buffer 용액을 제조하였다. Buffer 용액에 최종 산화물이 0.2 mol이 되도록 금속의 질산염과 citric acid를 첨가하였다. 이때 EDTA: citric acid: 금속이온의 몰 비는 1:1.5:1이 되도록 조절하였다. 이와 같이 만들어진 혼합용액의 pH는 약 0.5~1.0이었으며 완전히 용해되지 않은 입자들이 관찰되었다. 한편 암모니아를 이용하여 용액의 pH를 증가시키면 pH 5~6 이상의 영역에서 균일하고 투명한 전구체 용액을 얻을 수 있었다. 킬레이트 화합물의 형성은 출발용액의 pH에 의존하므로,<sup>15)</sup> 균일한 페롭스카이트 상을 얻기 위해서는 전구체 용액의 pH가 6~8 정도로 제어할 필요가 있다.<sup>16)</sup> 본 연구에서는 전구체 용액의 pH를 6으로 정하였다. 전구체 용액은 120°C

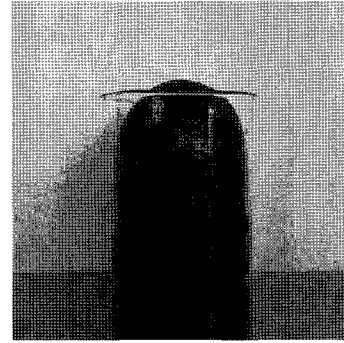


Fig. 1. Precursor for BSCF dried at 130°C for 24 h.

의 hot plate에서 24시간 이상 유지하여 겔화한 후 130°C의 강제순환건조기에서 24시간 이상 건조하였다. 건조된 전구체의 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 건조된 전구체는 950°C에서 4시간 하소하여 단일상의 BSCF 및 LBCF 분말을 얻을 수 있었다. 합성된 분말은 지르코니아 불을 이용하여 24시간 습식 분쇄하였다.

전해질로는 Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub> (GDC)를 사용하였다. 고순도의 GDC 분말을 사용하여 지름 15 mm의 스테인리스 스틸 몰드에 GDC 분말을 넣고 hand press를 이용하여 일축가압성형한 뒤, 냉간정수압기 (CIP)를 이용해 성형체를 제조하였다. 성형체를 1400°C에서 5시간 동안 열처리함으로써 치밀한 소결체를 얻을 수 있었으며 1 mm 두께로 가공한 뒤 전해질로 사용하였다.

분쇄된 BSCF 또는 LBCF 분말에 25, 35, 45, 55 wt%의 GDC를 첨가하여 BSCF-GDC 및 LBCD-GDC 복합전극분말을 제조하였고 이를 페이스트화하여 GDC 전해질 양면에 스크린 프린팅한 뒤 950°C에서 2시간 열처리를 통해 BSCF-GDC/GDC/BSCF-GDC 및 LBCF-GDC/GDC/LBCF-GDC symmetrical electrochemical cell을 제조하였다. 이때 전극면적은 0.5 cm<sup>2</sup>로 하였다.

BSCF와 LBCF의 결정상을 확인하기 위해 X선 회절분석기(DMAX-2500, Rigaku, Japan)를 이용하였으며, 전극의 미세구조는 주사전자현미경(S-4200, Hitachi, Japan)을 통해 관찰하였다. BSCF 및 BSCF-GDC 복합체의 열팽창 계수를 측정하기 위하여 얻어진 BSCF-GDC 소결체를 길이 25 mm로 가공하였다. 열팽창계수는 Dilatometer (DIL 402 PC, NETZSCH, Germany)를 이용하여 측정하였다. 전기화학셀의 공기극 성능은 전기화학 측정장치(Electrochemical interface, 1287A Potentiostat, Solartron, UK)와 임피던스 측정장치(Impedance analyzer, 1260A Impedance Analyzer, Solartron, UK)를 이용해 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

BSCF 및 LBCF 전구체의 열처리 온도에 따른 결정화 거동을 Fig. 2에 나타내었다. BSCF 전구체를 650°C에서

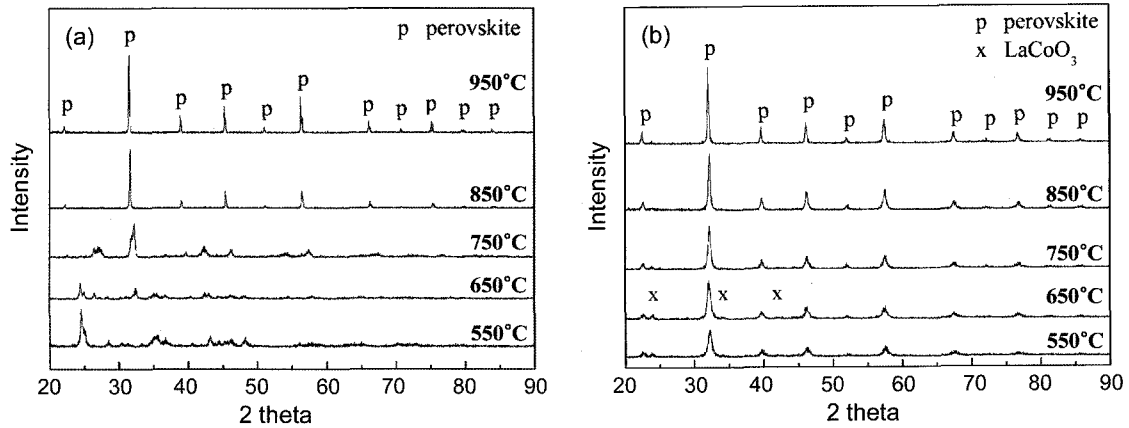


Fig. 2. XRD patterns of BSCF (a) and LBCF (b) powders calcined at various temperatures for 4 h.

하소한 경우 페로프스카이트 상이 관찰되었으며 하소온도가 높아짐에 따라 페로프스카이트 상의 피크 강도가 커졌으며 850°C 이상의 온도에서 결정성이 우수한 페로프스카이트 단일상을 얻을 수 있었다. 한편 LBCF의 경우는  $\text{LaCoO}_3$ 로 생각되는 미세한 피크가 저온에서 샘플에서 발견되었으나 BSCF보다 낮은 하소온도 (550°C)에서 단일상에 가까운 분말을 얻을 수 있었다. 하소온도가 높아짐에 따라 저온에서 관찰되었던  $\text{LaCoO}_3$  상은 점차 사라지면서 페로프스카이트상의 결정성이 향상되었고 750°C 이상의 온도에서 페로프스카이트 단일상을 얻을 수 있었다. 이상의 결과로부터 BSCF에 비하여 LBCF가 상대적으로 낮은 온도에서 단일상의 페로프스카이트를 합성할 수 있음을 알 수 있었다.

Table 1에는 BSCF, BSCF-GDC 복합체, GDC의 열팽창계수값을 나타내었다. GDC의 열팽창계수는 온도와 관계없이  $12.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 의 일정한 값을 가짐을 알았으며 이 값은 이전에 보고된 GDC의 열팽창계수값과 잘 일치하고 있다.<sup>17)</sup> 한편 BSCF의 경우 측정온도 영역에 따라 다른 열팽창계수를 나타내었으며 450°C 부근에서 온도-열팽창 ( $\Delta L/L_0$ ) 곡선의 기울기가 증가하는 현상이 관찰되었다. 이와 같은 열팽창거동은 BSCF의 결정구조에서 산소빈자리가 생성됨과 동시에 charge neutrality를 위하여 Co와 Fe의 일부가 환원되면서 생겨나는 현상으로 생각된다.<sup>18)</sup> Table

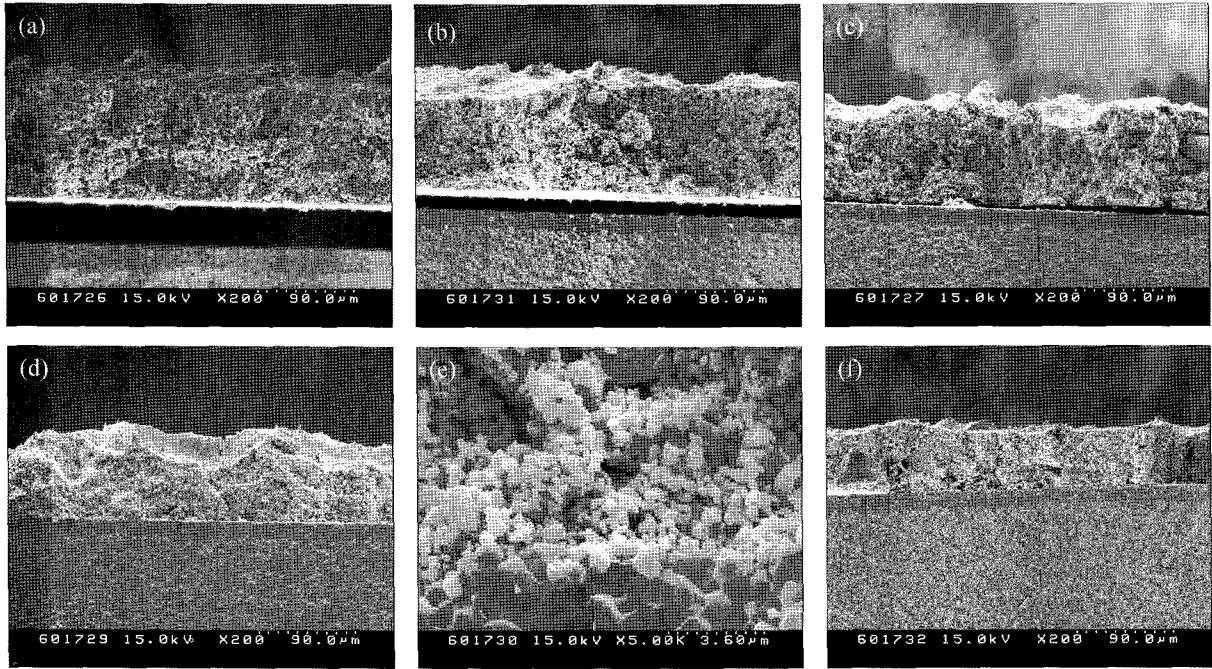
Table 1. Thermal Expansion Coefficient of BSCF and BSCF-GDC Composite Cathodes

| Sample          | Thermal expansion coefficient ( $\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ) |            |
|-----------------|---|------------|
|                 | RT-450°C  | 450-1000°C |
| BSCF            | 14.782  | 24.925     |
| 25 wt% BSCF-GDC | 14.282  | 23.722     |
| 35 wt% BSCF-GDC | 13.676  | 20.952     |
| 45 wt% BSCF-GDC | 13.631  | 18.545     |
| 55 wt% BSCF-GDC | 13.561  | 18.154     |
| GDC             | 12.784  |            |

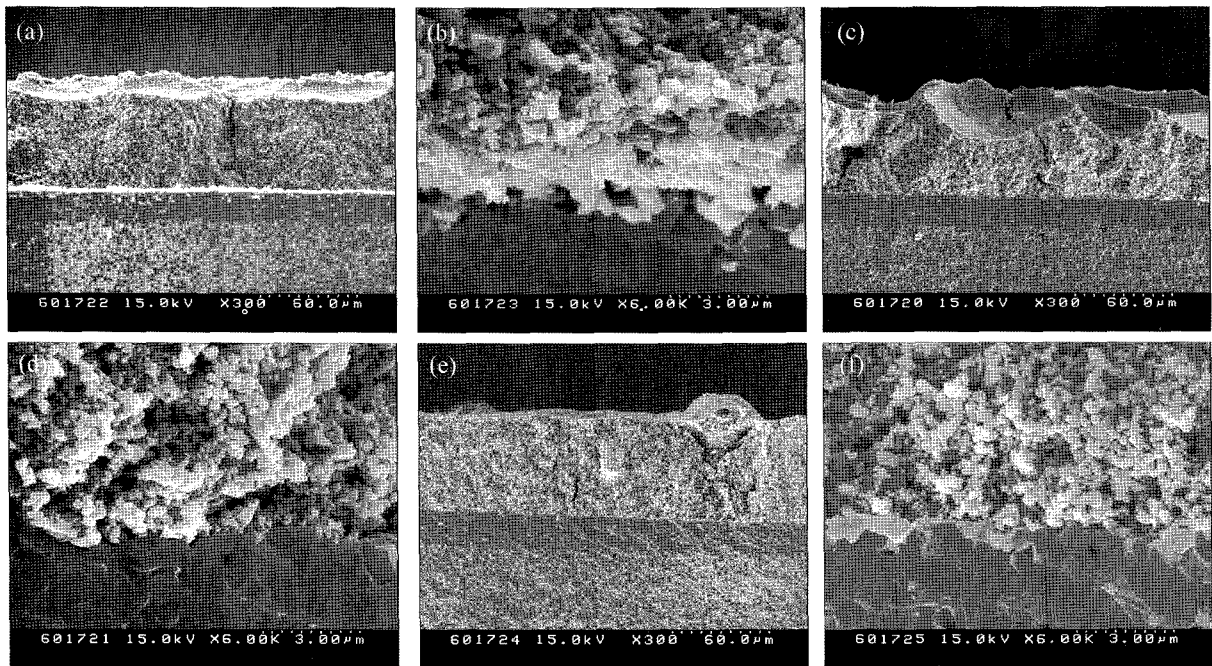
1에서 알 수 있는 바와 같이 상온~450°C 온도범위에서는 BSCF 및 BSCF-GDC 복합체 모두 GDC와 유사한 열팽창계수 값을 가지고 있으나 450~1000°C 영역에서는 급격히 증가하여 BSCF의 경우  $25.9 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 의 높은 열팽창계수를 갖는다. 한편 GDC 첨가량의 증가와 함께 복합체의 열팽창계수는 감소하여 BSCF-45, 55 wt% GDC 복합체의 경우  $18.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ,  $18.1 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 임을 알았다. 이와 같은 결과로부터 GDC 첨가가 BSCF의 열팽창계수 감소에 큰 효과를 나타내고 있음을 확인할 수 있었다.

한편 본 연구에서는 LBCF의 열팽창계수를 측정하지 않았으나, S. Li 등<sup>19)</sup>에 의하면 LBCF의 경우 30~950°C 영역에서 결정격자가 약 2.3% 팽창하는 것으로 보고한 바 있다. 격자팽창률로부터 계산된 열팽창계수값이 dilatometer로 측정한 실제 열팽창계수값과 정확히 일치한다고 말할 수 없으나, 격자팽창률 2.3%로부터 열팽창계수를 계산하면 약  $25 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 가 얻어진다. 이는 BSCF의 열팽창계수값과 거의 유사한 값을 알 수 있다.

Figs. 3과 4에는 BSCF-GDC 및 LBCF-GDC 복합체 cathode의 단면 SEM 사진을 나타내었다. 그림으로부터 전극 두께는 약 100  $\mu\text{m}$ 였으며 전극은 충분한 높은 기공률을 유지하고 있음을 알 수 있다. BSCF의 경우, 전해질로 사용한 GDC와의 thermal expansion mismatch에 기인한 열응력으로 인하여 전극이 전해질로부터 심하게 박리되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 이 때문에 BSCF를 전극으로 사용한 전기화학셀의 경우 임피던스 측정 자체가 불가능하였다. BSCF에 GDC를 복합화함에 따라 전극 박리 현상은 점차로 줄어들어 BSCF-45, 55 wt% GDC 복합체의 경우 전극과 전해질사이의 박리현상은 더 이상 관찰되지 않았고 Fig. 3(e)에서 확인할 수 있는 것처럼 BSCF-GDC 전극은 GDC 전해질과 강하게 결합하고 있다. 한편 LBCF의 경우, 순수한 LBCF 및 LBCF-GDC 복합체 모두 균일한 계면구조를 보이고 있으며 BSCF, BSCF-25, 35 wt% GDC 복합체와는 달리 계면 박리 현상은 관찰되



**Fig. 3.** Cross sectional SEM photographs of BSCF (a), BSCF-25 wt% GDC (b), BSCF-35 wt% GDC (c), BSCF-45 wt% GDC (d), BSCF-45 wt% GDC (high magnification) (e), and BSCF-55 wt% GDC (f) cathode.



**Fig. 4.** Cross sectional SEM photographs of LBCF (a), (b), LBCF-25 wt% GDC (c), (d), LBCF-55 wt% GDC (e), and (f) cathodes.

**Table 2.** ASR\* of BSCF-GDC and LBCF-GDC Composite Cathodes as a Function of the GDC Content

|          | 0     |       | 25 wt% |       | 35 wt% |       | 45 wt% |       | 55 wt% |       |
|----------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|
|          | 600°C | 700°C | 600°C  | 700°C | 600°C  | 700°C | 600°C  | 700°C | 600°C  | 700°C |
| BSCF-GDC | N.A   | N.A   | 1.24   | 0.2   | 0.32   | 0.06  | 0.15   | 0.04  | 0.24   | 0.07  |
| LBCF-GDC | 0.3   | 0.06  | 0.34   | 0.09  | 0.35   | 0.1   | 0.49   | 0.18  | 0.55   | 0.26  |

\*Ω·cm<sup>2</sup>

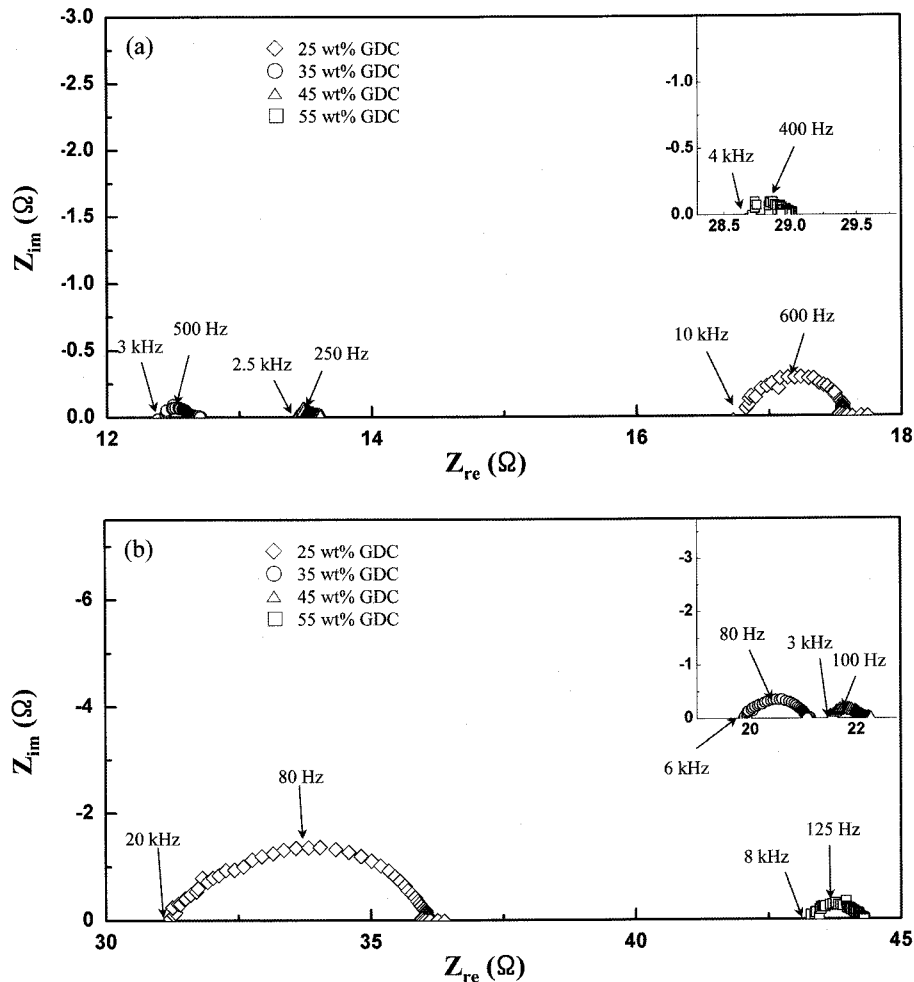


Fig. 5. Impedance spectra of BSCF-GDC composite cathodes on GDC electrolytes at 700°C (a) and 600°C (b).

지 않았다. LBCF의 경우 BSCF와 유사한 열팽창계수값이 예상됨에도 불구하고 계면박리 현상이 발견되지 않은 것은 본 연구에서 사용한 LBCF가 Ba 치환량이 0.6 at%로서 S. Li 등이 보고한 LBCF에 비하여 상대적으로 Ba의 양이 적음으로 인하여 열팽창계수값이 작아졌기 때문인 것으로 추측된다. 한편 GDC 첨가에 따른 BSCF 및 LBCF의 결정입자 크기 등의 미세구조의 큰 변화는 발견할 수 없었다.

Fig. 5에는 BSCF-GDC/GDC/BSCF-GDC 전기화학셀의 임피던스 스펙트럼을 나타내었다. BSCF-25 wt% GDC 복합전극의 경우 박리현상에 의한 effective electrode area의 감소로 인해 높은 분극저항을 보이고 있다. GDC의 첨가량이 증가함에 따라 복합전극의 계면박리가 줄어들게 되고 이에 따라 effective electrode area가 증가하게 되므로 전기화학셀의 분극저항은 GDC의 첨가량의 증가와 함께 감소하게 되는 것으로 생각된다. BSCF-GDC 복합체 전극 중에서는 BSCF-45 wt%GDC가 가장 낮은 분극저항을 나타내고 있었으며, 이는 Fig. 3(c)에서 확인할 수 있었던 바

와 같이 전극과 GDC 전해질이 균일하게 결합되어 있고 전극 내에 BSCF/GDC 계면도 충분히 존재하기 때문인 것으로 생각된다. BSCF-55 wt% GDC 복합전극의 분극저항이 45 wt% GDC보다 낮은 것은 GDC 첨가량의 증가에 따른 BSCF의 이온전도도 감소에 기인하는 것으로 생각된다. BSCF와 GDC의 이온전도도는 1000°C에서 각각 1 S/cm, 0.1 S/cm인 것으로 알려져 있으므로<sup>20)</sup> GDC가 과도하게 첨가될 경우 전극전체의 이온전도도가 감소하여 전극 내에서의 산소이온 전도가 억제될 것으로 예상된다.

700 및 600°C에서 측정된 전기화학셀의 임피던스 스펙트럼으로부터 계산한 BSCF-GDC 및 LSCF-GDC 복합전극의 분극저항을 Table 2에 정리하였다. 700°C에서 BSCF-GDC 복합체 전극은 GDC의 함량에 따라 0.04~0.2  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 의 ASR을 나타내었다. 특히 GDC의 함량이 35~55 wt%에서 분극저항은 0.1  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  이하로 매우 낮은 ASR을 보이는 반면 25 wt%의 GDC가 첨가된 전극에서는 상대적으로 높은 0.2  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 의 값을 가진다. 이와 같은 결과는 전술한 바와 같이 BSCF/GDC간의 계면박리현상으로 설명

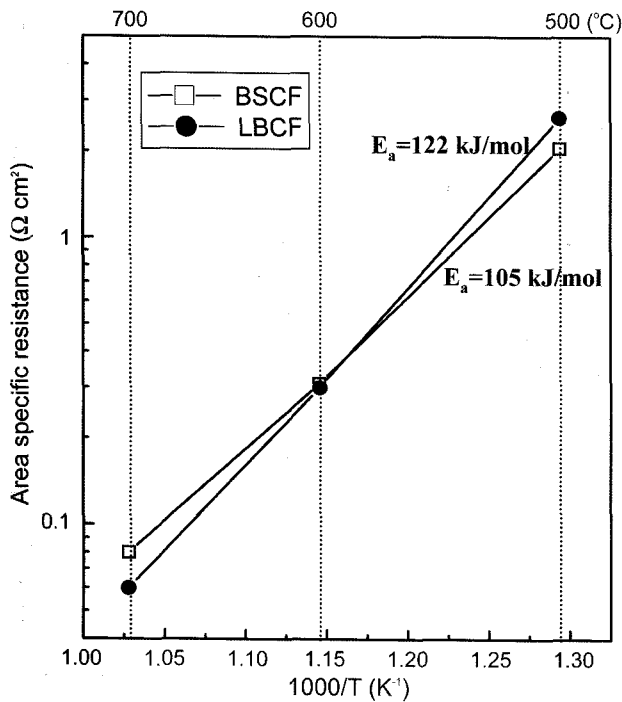


Fig. 6. Area specific resistance vs. 1000/T of BSCF-45 wt% GDC and LBCF-45 wt% GDC composite cathodes.

할 수 있다. 600°C에서도 유사한 경향을 보이고 있는데, BSCF-GDC 복합체의 ASR은 25 wt% GDC에서 1.24 Ω·cm<sup>2</sup>로 가장 높은 값을 가지며 GDC의 함량 증가와 함께 감소하다가 45 wt% GDC에서 최소값(0.15 Ω·cm<sup>2</sup>)을 보이고 GDC 첨가량이 증가함에 따라 다시 증가 (0.24 Ω·cm<sup>2</sup>)하고 있다.

LBCF-GDC 복합체 전극의 ASR에 미치는 GDC 첨가량의 영향은 BSCF-GDC와는 다른 경향을 보이고 있음을 알 수 있다. LBCF-GDC 복합체 전극의 ASR은 측정온도와는 관계없이 GDC 첨가량의 증가와 함께 증가하였다. LBCF 및 LBCF-GDC 복합체 모두 Fig. 4에서 볼 수 있는 바와 같이 계면박리현상은 관찰되지 않았기 때문에 GDC 첨가량 증가에 따른 ASR의 증가는 BSCF에서 관찰되었던 effective electrode area 감소와는 무관한 것으로 생각된다. LBCF-GDC 복합체 전극의 경우, GDC의 첨가량이 증가함에 따라 상대적으로 LBCF의 분율이 감소하게 되고 이는 전극의 이온전도도 감소를 초래할 수 있기 때문에 LBCF-GDC 복합체 전극의 ASR이 GDC 첨가량에 따라 증가하고 있는 것으로 생각된다.

Fig. 6에는 500, 600, 700°C에서 측정된 임피던스 스펙트럼으로부터 BSCF-45 wt% GDC와 LBCF 전극의 ASR(분극 저항)과 측정온도의 역수의 관계를 나타내었다. 그래프의 기울기로부터 계산된 BSCF의 활성화 에너지는 약 105 kJ/mole이었다. 일반적으로 BSCF의 산소화산에 대한 활성화 에너지는 46±2 kJ/mol이고 표면교환반응에 대한 활

성화 에너지는 113±11 kJ/mol로 알려져 있다.<sup>13)</sup> 본 실험에서 측정된 BSCF의 활성화 에너지가 105 kJ/mol이었으므로 산소이온의 표면교환반응이 전극반응의 율속반응임을 알 수 있다. 한편 LBCF의 경우는 BSCF보다 다소 높은 122 kJ/mol의 활성화 에너지를 가지고 있었으나, 이는 최근 IT-SOFCs용 공기극 재료로 각광받고 있는 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSCF)의 135 kJ/mol보다는 작은 값을 가지는 것으로 볼 때 BSCF와 LBCF 모두 공기극 재료로 적용될 가능성이 충분함을 시사하는 결과로 생각된다.<sup>15)</sup>

#### 4. 결 론

본 연구에서는 IT-SOFCs의 성능을 개선하기 위한 신규 공기극 소재로서 페로프스카이트계 산화물인 BSCF 및 LBCF를 EDTA-citrate combined법을 이용하여 합성하였다. Perovskite 단일상을 얻기 위해서는 BSCF는 850°C 이상, LBCF는 750°C 이상의 하소온도가 필요함을 알았다. BSCF 및 BSCF-25, 35 wt% GDC 복합체 전극의 경우 GDC 전해질과의 큰 thermal expansion mismatch로 인하여 열처리 후 계면박리현상이 발생하였다. 그러나 GDC를 45 wt% 이상 첨가한 BSCF-GDC 복합체 전극은 열팽창계수가 감소하여 계면박리는 일어나지 않았고 낮은 ASR을 갖는 전기화학셀을 제조할 수 있었다. 한편 LBCF의 경우 계면박리현상을 일어나지 않았으나 GDC의 첨가량이 증가함에 따라 복합체 전극의 분극저항은 조금씩 증가하는 경향을 보였다. BSCF-45 wt% GDC 복합체 전극은 600°C 및 700°C에서 0.15, 0.04 Ω·cm<sup>2</sup>의 낮은 ASR을 보였으며 LBCF는 BSCF-45 wt% GDC 복합체 전극보다는 높은 0.3~0.55 Ω·cm<sup>2</sup> (600°C), 0.06~0.26 Ω·cm<sup>2</sup> (700°C) 정도의 ASR을 보임을 확인하였다. ASR값이 0.1~0.2 Ω·cm<sup>2</sup> 정도라면 SOFC 공기극 소재로서 적용이 가능하다는 점으로부터 BSCF-GDC는 600~700°C에서, LBCF는 700°C 이상에서 cathode 전극소재로서 적용이 가능하리라 생각된다.

#### Acknowledgment

이 논문은 2007년도 정부(과학기술부)의 재원으로 한국 과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. R01-2007-000-20586-0)

#### REFERENCES

1. W. Winkler and J. Koeppen, "Design and Operation of Interconnectors for Solid Oxide Fuel Cell Stacks," *J. Power Sources*, **61** [1-2] 201-04 (1996).
2. T. Kadowaki, T. Shiomitsu, E. Matsuda, H. Nakagawa, H. Tsuneizumo, and T. Maruyama, "Applicability of Heat Resisting Alloys to the Separator of Planar Type Solid

- Oxide Fuel Cell," *Solid State Ionics*, **67** [1-2] 65-9 (1993).
3. R. T. Leah, N. P. Brandon, and P. Aguiar, "Modelling of Cells, Stacks and Systems Based Around Metal-supported Planar IT-SOFC Cells with CGO Electrolytes Operating at 500-600°C," *J. Power Sources*, **145** [2] 336-52 (2005).
  4. J. W. Fergus, "Sealant for Solid Oxide Fuel Cells," *J. Power Sources*, **147** [1-2] 46-57 (2005).
  5. F. L. Lowrie and R. D. Rawlings, "Room and High Temperature Failure Mechanisms in Solid Oxide Fuel Cell Electrolytes," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **20** [6] 751-60 (2000).
  6. E. Maguire, B. Gharbage, F. M. B. Maques, and J. A. Labrincha, "Cathode Materials for Intermediate Temperature SOFCs," *Solid State Ionics*, **127** [3-4] 329-35 (2000).
  7. V. Dusastre and J. A. Kilner, "Optimisation of Composite Cathodes for Intermediate Temperature SOFC Applications," *Solid State Ionics*, **126** [1-2] 163-74 (1999).
  8. X. Li, Principles of Fuel Cells, pp. 477-506, Taylor & Francis Group, New York, 2006.
  9. H. Wang, Y. Cong, and W. Yang, "Oxygen Permeation Study in a Tubular  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  Oxygen Permeable Membrane," *J. Membrane Sci.*, **210** [2] 259-71 (2003).
  10. Z. Shao, W. Yang, Y. Cong, H. Dong, J. Tong, and G. Xiong, "Investigation of the Permeation Behavior and Stability of a  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  Oxygen Membrane," *J. Membrane Sci.*, **172** [1-2] 177-88 (2000).
  11. Z. Shao, G. Xiong, H. Dong, W. Yang, and L. Lin, "Synthesis, Oxygen Permeation Study and Membrane Performance of a  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  Oxygen-permeable Dense Ceramic Reactor for Partial Oxidation of Methane to Syngas," *Separation and Purification Technology*, **25** [1-3] 97-116 (2001).
  12. Z. Duan, M. Yang, A. Yan, Z. Hou, Y. Dong, Y. Chong, M. Cheng, and W. Yang, " $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  as a Cathode for IT-SOFCs with GDC Interlayer," *J. Power Sources*, **160** [1] 57-64 (2006).
  13. Z. Shao and S. Haile, "A High-performance Cathode for the Next Generation of Solid-oxide Fuel Cells," *Nature*, **43** 170-73 (2004).
  14. M. Gdickemeier, K. Sasaki, L. J. Gauckler, and I. Riess, "Perovskite Cathodes for Solid Oxide Fuel Cells Based on Ceria Electrolytes," *Solid State Ionics*, **86-88** [2] 691-701 (1996).
  15. J.-W. Moon, Y. H. Lim, Y. K. Oh, M. J. Lee, B. H. Choi, and H. J. Hwang, "Polarization Resistance of  $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})_{0.99}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  Air Electrode Synthesized by Glycine-nitrate Process (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **42** [12] 800-07 (2005).
  16. S. Lee, Y. H. Lim, E. A. Lee, H. J. Hwang, and J.-W. Moon, " $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  (BSCF) and  $La_{0.6}Ba_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$  (LBCF) Cathodes Prepared by Combined Citrate-EDTA Method for IT-SOFCs," *J. Power Sources*, **157** 848-54 (2006).
  17. H. Hayashi, M. Kanoh, C. J. Quan, H. Inaba, S. Wang, M. Dokiya, and H. Tagawa, "Thermal Expansion of Gd-doped Ceria and Reduced Ceria," *Solid State Ionics*, **132** 227-33 (2000).
  18. Y. H. Lim, J. Lee, J. S. Yoon, C. E. Kim, and H. J. Hwang, "Electrochemical Performance of  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_xFe_{1-x}O_{3-\delta}$  ( $x=0.2-0.8$ ) Cathode on a ScSZ Electrolyte for Intermediate Temperature SOFCs," *J. Power Sources*, **171** 79-85 (2007).
  19. S. Li, W. Jin, N. Xu, and J. Shi, "Oxygen Vacancy Concentration Variation, Diffusivity and Thermo-chemical Stability of  $La_{0.2}Ba_{0.8}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$  Membranes," *J. Mater. Sci.*, **35** 4329-35 (2000).
  20. P. Zeng, Z. Chen, W. Zhou, H. Gu, Z. Shao, and S. Liu, "Re-evaluation of  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  Perovskite as Oxygen Semi-permeable Membrane," *J. Membrane Sci.*, **291** 148-56 (2007).