

Single Cell Test for Proton Conducting Oxide Electrolytes Based on the $BaCe_{0.9}M_{0.1}O_{3-\delta}$ (M=La, Al) System

Soon-Mok Choi[†], Seong-Min Jeong, Won-Seon Seo, and Hong-Lim Lee*

Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology

*Department of Ceramic Engineering Yonsei University

(Received July 24, 2008; Revised September 1, 2008; Accepted September 2, 2008)

단위전지 제작을 통한 $BaCe_{0.9}M_{0.1}O_{3-\delta}$ (M=La, Al)계 Proton 전도성 산화물 전해질의 특성평가

최순목[†] · 정성민 · 서원선 · 이홍림*

요업기술원

*연세대학교 세라믹공학과

(2008년 7월 24일 접수 ; 2008년 9월 1일 수정 ; 2008년 9월 2일 승인)

ABSTRACT

Proton conducting oxides based on the $BaCe_{0.9}M_{0.1}O_{3-\delta}$ (M=La, AL) were tested for the alternative electrolyte materials of fuel cell. The power density for single cell of Air | Pt | $BaCe_{0.9}La_{0.1}O_{3-\delta}$ | Pt | $H_2(3\%H_2O)$ system was maximum $0.04 W/cm^2$ at $1000^\circ C$. In this system, proton transport number was proved to depend on the lattice parameters and the distortion of CeO_6 octahedral as a function of the ionic radii of acceptor ions. This proton conducting oxide system requires developing the new electrode materials for application.

Key words : Proton conductor, Oxide electrolyte, $BaCeO_3$, Single cell

1. 서 론

Proton 전도성 산화물을 연료전지 전해질에 적용하면 작동온도를 낮출 수 있으며 또한 배기가스로 배출되는 수증기가 공기극 쪽으로 발생하여 연료가스인 수소가스 재활용에 유리한 장점이 있어 현재까지 많은 산화물 proton 전도체 들이 연구되었다. 이들 산화물들에 침투된 수소이온(H^+)은 OH_o^\ominus 형태로 존재하여 주계(donor)로서 작용을 하므로 받개(acceptor) 이온을 많이 첨가하면 산화물 내에 수소이온 농도를 증가시킬 수 있다.¹⁾ 이 때문에 받개 이온에 의해 생성된 산소빈자리와 수증기의 반응이 격자 내에 OH_o^\ominus 생성에 필수라는 견해도 있으나^{2,3)} 산화물 내의 산소 빈자리 Vo^\ominus 와 수소이온(OH_o^\ominus)은 다음 식의 전기적 중성조건을 맞추려는 경쟁 관계로 보는 것이 일반적이다.¹⁾

$$[V^{oo}] + [OH_o^\ominus] = [A'] = \text{constant} \quad (1)$$

여기서 $[A']$ 는 받개(acceptor) 이온의 농도이다.

Proton 전도성 산화물 전해질의 전기적특성에 대한 연

구는 전기전도도 평가, proton 전도 수송율(transport number) 평가, 전해질을 적용한 단위전지의 출력평가 등이 보고되며 본 연구에서는 상대적으로 미진했던 단위전지 출력평가 실험을 주로 진행하였다.

전기전도도에 대해서는 산화물 proton 전도체 들 중에 높은 전기전도도가 보고된 $BaCeO_3$ 계 페롭스카이트 조성의 전해질에 대해 가장 많은 연구가 진행되었으며, 이 조성의 Ce^{4+} 이온 자리에 여러가지 받개 이온들을 첨가하여 proton을 생성시키기 위한 연구들이 주로 수행되었다. Paria,⁴⁾ Iwahara,^{5,6)} Slade,⁷⁾ Stevenson⁸⁾ 등은 Ce^{4+} (이온반경 0.0870 nm , 6배위)⁹⁾ 이온 자리에 $La^{3+}(0.1032)$, $Nd^{3+}(0.0983)$, $Sm^{3+}(0.0958)$, $Gd^{3+}(0.0938)$, $Ho^{3+}(0.0901)$, $Y^{3+}(0.0900)$, $Yb^{3+}(0.0868)$ 등 7종의 이온들을 다양한 mol%로 첨가하여 전기적 특성을 평가하였으며 그 결과 전기전도도 값과 전해질의 밀도 등을 고려해 볼 때 전해질로서 사용하기 가장 적당한 첨가량은 10 mol% 첨가한 경우라고 공통되게 보고하였다. 이처럼 Ce^{4+} 이온보다 큰 양이온들은 다양하게 첨가된 논문들이 보고되었으나 Ce^{4+} 이온 보다 반경이 작은 양이온을 첨가한 예는 드물다.

한편 전기전도도 관점에서는 $BaCeO_3$ 페롭스카이트 구조의 Ce^{4+} 이온 자리에 Ce^{4+} 이온과 비슷한 크기를 갖는

[†]Corresponding author : Soon-Mok Choi

E-mail : smchoi@kicet.re.kr

Tel : +82-2-3282-2449 Fax : +82-2-3282-2470

Yb^{3+} 이온을 첨가하였을 경우에 전기전도도가 가장 높았으나^{7,8)} 이 경우는 산소이온 전도도 수송율이 높았으며 proton 전도도 수송율의 관점에서는 오히려 Ce^{4+} 이온 자리에 Ce^{4+} 이온과 차이가 많이 나는 이온들을 첨가한 경우가 더 높다고 보고된다. 산소이온 전도에 유리한 구조와 proton 전도에 유리한 구조는 다르기 때문이다.

세 번째로 $BaCeO_3$ 계 세라믹 전해질을 이용하여 단위전지를 제작한 후 출력을 측정하는 연구는 Bonanos와 Iwahara에 의해서 수행되었으나^{10,11)} Gd^{3+} 와 Nd^{3+} 이온을 첨가한 경우만 보고되었다.

따라서 이번 연구에서는 Ce^{4+} 이온 자리에 Al^{3+} 이온과 La^{3+} 이온을 첨가한 proton 전도체를 전해질로 사용하고 전극재료로서는 Pt를 사용하여 실제 단위 연료전지를 제작하여 출력을 측정하여 비교 평가하였으며 이를 통해 proton 전도성 세라믹스의 연료전지 응용 가능성을 고찰하였다.

$BaCeO_3$ 전해질의 Ce^{4+} 이온 자리에 첨가제로서 Ce^{4+} 이온과 반경 차이가 큰 이온들을 선택하고자 희토류 이온 중에 가장 큰 La^{3+} 이온과 반경이 작은 이온 중에는 Al^{3+} 이온을 첨가하였다. 이때 양이온의 첨가량은 앞서 언급하였듯이 10 mol%로 고정하였다. 마지막으로 가장 전기전도도가 좋다고 보고된 Yb^{3+} 이온도 합성하여 전기전도도와 proton 전도도 수송율을 함께 비교하였다.

본 연구에서 산화물 proton 전도체의 proton 수송율에 기여하는 인자로서 $BaCeO_3$ 단위격자(unit cell) 내 'CeO₆ 팔면체'의 뒤틀림(팔면체 뒤틀림 배열의 불규칙성 포함)과 '격자상수' 등 2개 인자를 고려하였다. $BaCeO_3$ 상은 tolerance factor가 1보다 작으므로 Al^{3+} 의 경우에는 뒤틀림과 격자상수 모두 감소가 예상되며 La^{3+} 의 경우에는 격자상수와 뒤틀림 모두 증가할 것으로 예상된다.

2. 실험 방법

출발 물질로는 Kojundo Chemical Co.의 순도 99.9%의 $BaCO_3$ 분말과 Aldrich Chemical Company의 99.99% CeO_2 분말을 사용하였다. 전통적인 고상법으로 유발을 사용하여 $BaCO_3$ 와 CeO_2 분말을 혼합하고 $BaCe_{0.9}M_{0.1}O_{3-\delta}$ (M=La, Yb, Al) 페롭스카이트 조성이 되도록 La_2O_3 , Yb_2O_3 , Al_2O_3 분말을 각각 첨가하였다. 이후 성형한 시편을 1350°C에서 24시간 열처리하였다. 열처리한 성형체를 다시 알루미늄 유발을 이용하여 분쇄하고 다시 습식과 건식 혼합과정을 거친 후 예비 성형을 거쳐 20000 psi의 압력에서 정수압 성형하여 소성하였다. 공기 중에서 1500°C~1600°C에서 5시간 동안 열처리하여 치밀한 시편을 얻었다. 생성상의 분석은 X선 회절분석 장치(Phillips사, 40 kV, 30 mA)를 이용하여 $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$ 범위에서 4 degree/min의 속도로 측정하였으며 상분석 결과 페롭스카이트 구조의

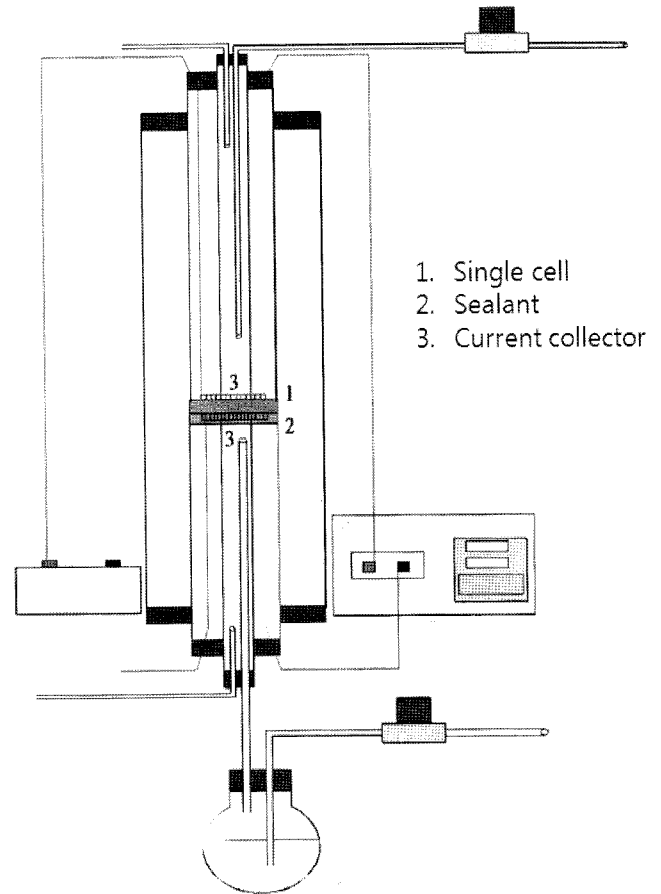


Fig. 1. Schematic illustration of power density measurement apparatus for single fuel cell.

단일상이 얻어진 조성에 대하여 직류 4단자법으로 전기전도도를 측정하였다. $BaCe_{0.9}M_{0.1}O_{3-\delta}$ 구조의 전기전도도에 미치는 수증기의 영향에 대해 고찰하기 위해 농도차 전지를 제작하여 기전력 측정법으로 여러 분위기와 온도에 있어서 proton과 산소이온의 이온 수송율을 측정하였다. 한편 제작된 proton 전도성 전해질을 적용한 단위 전지를 제작하여 출력을 측정하였다. 출력 측정장치를 Fig. 1에 나타내었다. 출력 측정을 위해서 Load tester(KW305, green tech.)를 이용하여 단위 전지로부터 출력되는 전류 밀도를 변화시키면서 그에 따른 전압의 변화를 측정하여 출력밀도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 상분석

이번 실험에서 희토류 금속 이온들을 10 mol% 첨가한 경우의 상분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. X선 분석을 이용해 상분석한 결과 페롭스카이트 상 이외에 이차상은 검출되지 않았다. 이로써 La^{3+} , Yb^{3+} 는 물론 반경이 작은 Al^{3+} 이온을 첨가해주어도 $BaCeO_3$ 계 페롭스카이트 구조

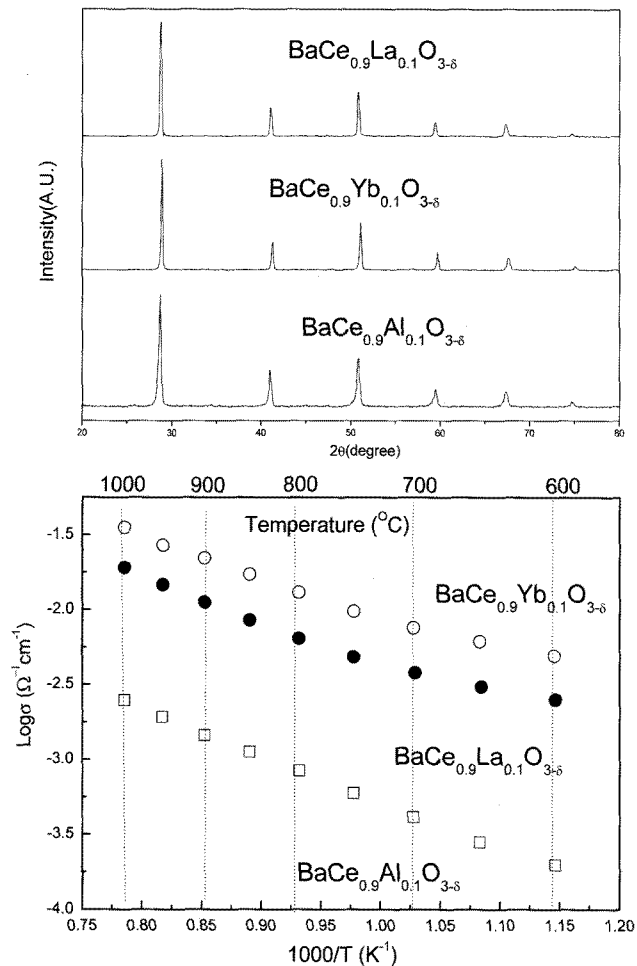


Fig. 2. X.R.D. results and electrical conductivity in dry N_2 atmosphere for the $BaCe_{0.9}M_{0.1}O_{3-\delta}$ ($M=La, Yb, Al$) system.

에 완전히 고용됨을 알 수 있었다. Tolerance factor가 1인 이상적인 페로브스카이트(perovskite) 구조는 cubic이지만 $BaCeO_3$ 상은 tolerance factor가 1보다 작은 관계로 (100) 방향으로 CeO_6 팔면체들의 뒤틀림이 발생하여 사방정(orthorhombic, Pbnm) 상이다.¹²⁾ 하지만 이번 실험 결과 Fig. 2에 나타난 $BaCeO_3$ 상은 입방정 상으로 해석할 수 있다. $BaCeO_3$ 상은 첨가물을 첨가하거나 온도의 변화에 따라 입방정(cubic) 상과 정방정(tetragonal) 상 그리고 능면정(Rhombohedral) 상도 보고되고있다. 상온에서 사방정인 $BaCeO_3$ 구조가 입방정으로 변한 원인으로는 역시 앞서 언급하였던 CeO_6 팔면체의 뒤틀림 정도가 첨가체의 첨가로 변화했기 때문이다.

뒤틀림 정도가 변화하여 입방정상으로 검출된 현상은 두 가지로 구분할 수 있다. 팔면체 뒤틀림이 감소하고 대칭성이 증가한 결과 입방정상이 될 수도 있으며 반대로 팔면체 뒤틀림이 강화되지만 뒤틀린 팔면체의 배열이 불규칙하게 되어 유사 입방정으로 판정될 두 가지 가능성

이 있다. 우선 뒤틀림이 감소하였을 가능성으로는 첫째 생성된 빈자리가 Ce^{4+} 이온 옆으로 이동하여 Ce^{4+} 이온의 배위를 6배위에서 5배위로 감소시켜 이온 반경을 줄여 tolerance factor가 증가하고 그 결과 대칭성이 증가하는 효과를 예상할 수 있다.⁹⁾ 둘째 scherban 등은 $BaCeO_3$ 에 Yb, Gd, Nd 등을 첨가하여 Raman 분석을 실시하여 dopant의 양이 증가함에 따라 구조의 대칭성이 증가한다고 보고 하였으며 그 이유를 Nd-O 결합주변에 V_O^{00} 와 $(HO)_O^0$ 이 생성되기 때문이라고 설명하였다.¹²⁾ 세제 산소 이온은 페로브스카이트 구조에서 4개의 Ba^{2+} , 2개의 Ce^{2+} 이온들과 6배위를 하고 있다. 이때 산소이온 빈자리가 생기면 6개의 양이온간의 반발력에 의해 비틀려있던 구조가 복원된다.¹³⁾

다음으로 CeO_6 팔면체들의 뒤틀림이 증가하지만 불규칙하게(disorder)되어 XRD 피크가 무더지면서 대칭성이 증가하는 것처럼 보이는 경우도 있다.¹⁴⁾ CeO_6 팔면체의 뒤틀림이 disorder 되는 이유로서 산소이온 빈자리에 의해 반경이 작아진 Ce^{4+} 이온과 원래의 Ce^{4+} 이온 그리고 첨가해준 희토류 R^{3+} 이온들 등 다양한 반경을 가지는 이온들이 공존 등을 생각할 수 있다. 이상의 이유로 인해서 이번 실험 결과 Fig. 2에 나타난 $BaCeO_3$ 상은 입방정 상으로 해석할 수 있다. Liu 등도 Nd를 첨가한 $BaCeO_3$ 계에 대해서 cubic 이라고 보고하였다.¹⁵⁾ 좀더 구분하자면 Al^{3+} 를 첨가한 경우는 전자의 영향이 크며 La^{3+} 를 첨가한 경우는 후자의 영향이 클수 있다고 추론할 수 있지만 이에 대한 후속 연구를 통해 검증할 필요가 있다. 다만 Bonanos는 중성자 회절결과를 통해 희토류 양이온 10 mol% 첨가하여도 $BaCeO_3$ 상은 상온에서 사방정상(Pmcn) 이라고 보고하였다.¹⁶⁾

3.2. 전기전도도

모든 조성에 대하여 전기전도도를 질소 분위기에서 각각 4 단자법으로 측정된 결과를 Fig. 2에 함께 나타내었다. Yb^{3+} 이온을 첨가한 $BaCe_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ 조성의 전기전도도가 보고된 바와 같이 가장 높았으며 반경이 작은 Al^{3+} 이온을 첨가한 $BaCe_{0.9}Al_{0.1}O_{3-\delta}$ 조성에서의 전기전도도는 가장 낮게 측정되었다. Al^{3+} 를 첨가한 경우 전기전도도가 가장 낮았던 결과로부터 반계이온으로서 작은이온을 첨가하는 것은 proton의 전도도에는 유리할 수 있으나 산소이온전도에는 불리함을 확인할 수 있었다. 한편 공기중에서 측정된 경우 모든 조성에서 질소분위기에서 측정된 경우보다 공기 중에서 측정된 경우의 전기전도도가 높게 측정되었으며 이는 $BaCe_{0.9}M_{0.1}O_{3-\delta}$ 조성 시편의 전기전도도에 산소이온과 proton 이외에 hole 전도도가 상당히 기여하고 있음을 확인하였다. 이에 따라 전기전도도에 기여하는 proton의 수송을 알아보기로 수송을 측정 실험을 실시하였다.

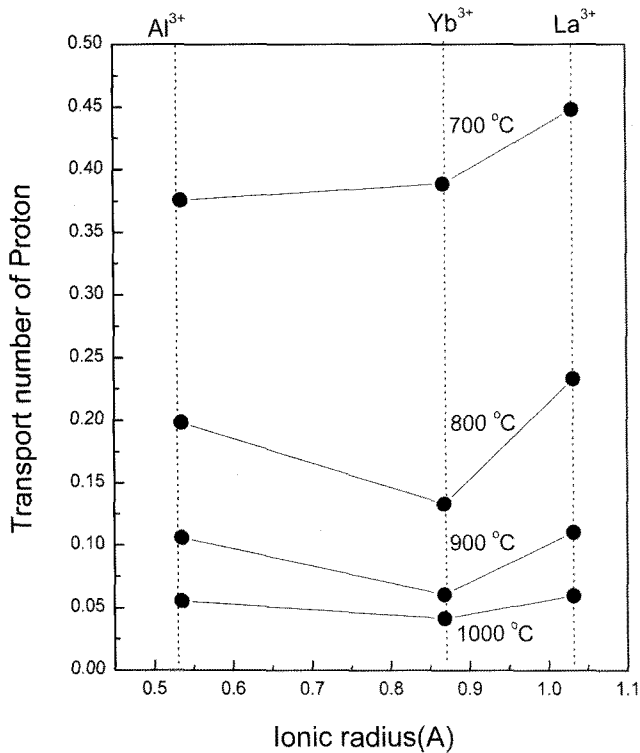


Fig. 3. Proton transport number vs. ionic radii of acceptor ions based on the BaCe_{0.9}M_{0.1}O_{3-δ} (M=La, Yb, Al) system.

3.3. Proton 수송율(transference number)의 측정

BaCe_{0.9}M_{0.1}O_{3-δ} (R=La, Yb, Al) 조성의 시편들 양단의 분위기를 공기(산소분압 0.21 atm) 분위기로 유지하여 시편 양단의 산소분압 차이에 의해 발생하는 기전력을 배제하였다. 이 상태에서 양단의 수증기 분압 차이를 주기 위해 한쪽은 상온(23°C)의 물(수증기 분압 0.0278 atm)을 통과시킨 공기 분위기를 유지시키고 한쪽은 water/ice 수조(수증기 분압 0.007 atm)를 통과시킨 공기 분위기를 유지시켜 수증기 분압 차이에 의해 발생하는 기전력과 proton의 수송율(transference number)의 변화를 측정하였다. 양단의 산소분압을 일정한 상태에서 측정되는 기전력으로 부터 proton의 수송율은 이론적으로 다음 식 (2)로 계산할 수 있다.¹⁷⁾

$$E = t_H \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2O}(II)}{P_{H_2O}(I)} \quad (2)$$

Proton의 수송율의 변화를 첨가한 양이온의 반경변화와 온도변화에 대해서 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3의 결과에서 proton의 수송율이 1보다 상당히 작은 값을 나타내는 결과들은 위의 조건에서 전체 전기전도도에 기여하는 전도기구로서 proton 전도이외에 산소이온에 의한 전도 기구와 hole에 의한 전도 기구 등이 혼재하는 것으로 생각할 수 있다. 또한 Fig. 3에서 알 수 있듯이 BaCe_{0.9}M_{0.1}O_{3-δ}계의 전기전도도에 기여하는 proton의

기여도는 저온부에서 크다는 것을 알 수 있었으며, 이는 proton을 생성시키는 반응식의 평형상수는 저온으로 갈수록 커지므로 proton이 전기전도도에 기여하는 영향은 저온에서 더욱 커지게 된다는 기존의 보고¹⁸⁾와 일치하고 있다. Fig. 3에서 BaCe_{0.9}M_{0.1}O_{3-δ} 조성 시편들의 proton의 수송율을 비교한 결과 모든 온도에 걸쳐서 목표했던 바대로 La³⁺와 Al³⁺ 이온을 첨가한 경우가 Yb³⁺를 첨가한 조성에 비해서 proton 수송율이 높았으며 proton 전도체를 적용한 단위전지의 전해질 재료로서 적합한 조성임을 확인하였다. 따라서 La³⁺와 Al³⁺ 이온을 첨가한 전해질을 이용하여 Pt anode | BaCe_{0.9}M_{0.1}O_{3-δ} 전해질 | Pt cathode 형태의 단위전지를 제작하여 출력 측정을 실시하였다.

첨가이온의 반경변화와 proton의 수송율 사이의 관계 역시 앞서 언급하였던 CeO₆ 팔면체의 뒤틀림과 격자상수의 변화로 설명가능하다. 우선 팔면체의 뒤틀림 관점에서 보면 La³⁺ 이온을 첨가한 조성이 격자의 뒤틀림이 심해서 산소이온전도에 불리한 구조이고 그 결과 상대적으로 proton의 수송율이 높게 나온 결과로 해석할 수 있다. Strickler와 Calson은 전기전도성 산화물에 양이온을 첨가하였을 경우에 첨가한 양이온과 host 양이온과의 이온 반경이 유사할수록 격자의 뒤틀림을 방지하여 open structure를 유지하여 높은 산소이온 전도도를 얻을 수 있다고 보고하였다.²⁰⁾

다음으로 La³⁺이온을 첨가한 경우가 proton 수송율이 가장 높은 이유는 격자 상수의 증가도 원인임을 알 수 있다. 1987년 A. Mitsui 등은 격자 상수가 증가함에 따라 proton 전도의 활성화에너지가 감소하는 결과를 얻었다.²¹⁾ 또한 Liu와 Nowick 등은 산소와 산소 사이의 거리가 멀수록 즉 격자 상수가 클수록 proton 전도의 활성화 에너지가 감소하는 결과를 보고하였다.¹⁵⁾ Münch 등은 산소이온간의 거리가 증가할수록 즉 OH⁻ 이온과 O²⁻ 이온 사이에 수소 결합에 의한 상호작용이 약해질수록 산소이온의 재배열이 수월해진다고 보고하였다.²²⁾ Iwahara 등은 BaCeO₃계 perovskite 구조의 Ce⁴⁺ 자리에 3가의 이온들을 치환하는 경우, Nd³⁺와 같은 큰 양이온을 치환하는 경우가 proton의 전도에 가장 유리하다고 보고하였다.¹⁹⁾ 이상과 같이 CeO₆ 팔면체의 뒤틀림 증가와 격자상수의 증가로서 BaCe_{0.9}M_{0.1}O_{3-δ} (R=La, Yb, Al) 조성 중 La 이온경우가 가장 proton의 수송율이 높았던 결과를 설명할 수 있다. 다만 La를 첨가한 경우 A-site에 치환될 가능성이 있으므로 실제로 격자상수를 측정해야하나 정확한 격자상수 값은 본 연구에서 측정하지 못하였으며 앞선 3.1절의 상분석 결과 입방정으로 판정된 원인과 더불어 이후의 연구를 통해서 추가 검증할 예정이다

Al³⁺를 첨가한 경우는 La³⁺를 첨가한 경우처럼 명확하지 않으며 다만 전기전도도 측정 결과에서 알 수 있듯이 proton 전도도 자체의 원인보다는 산소이온 전도도가 낮

아진 원인이 더 클 것으로 추정할 수 있다. 즉, Al^{3+} 를 첨가한 조성의 경우는 Ce^{4+} 이온보다 이온 반경이 작은 Al^{3+} 이온의 첨가에 의해 양이온과 산소 빈자리의 회합 (association)이 촉진되어 산소이온의 전도가 크게 방해받을 수 있으며 이 경우에도 proton은 산소 이온에 비해 상대적으로 이온 반경이 작아서 구조의 뒤틀림 등에 영향을 받지 않을 수 있으므로 상대적으로 높은 수송율을 유지할 수 있었던 것으로 보인다.²⁴⁾ 그러나 이러한 설명에도 불구하고 700°C에서 Al 첨가 조성의 proton의 수송율이 Yb의 경우보다 낮은 이유에 대해서는 설명이 부족하다.

언급된 원인들 이외에 proton의 수송율에 영향을 주는 인자로서 M. Yoshino 등은 첨가제 이온의 전기음성도의 영향을 보고하였다.²³⁾ 이번 실험에서 전기 전도도를 측정 한 $BaCeO_3$ 계의 첨가제 중에 La의 전기음성도가 가장 낮은 것도 proton의 전도에 유리하게 작용하였다고 볼 수 있다. 또한 Norby 등은 양이온의 polarizability도 proton의 전도에 유리하다¹⁾고 하였으며 같은 조건이라면 산소이온 전도에 불리한 구조가 proton 전도 수송율에 유리할 것이다. 이상과 같은 이유 등을 고려해 700°C에서는 Al을 첨가한 조성의 수송율이 낮은 이유에 대해서는 추가로 연구할 필요가 있다.

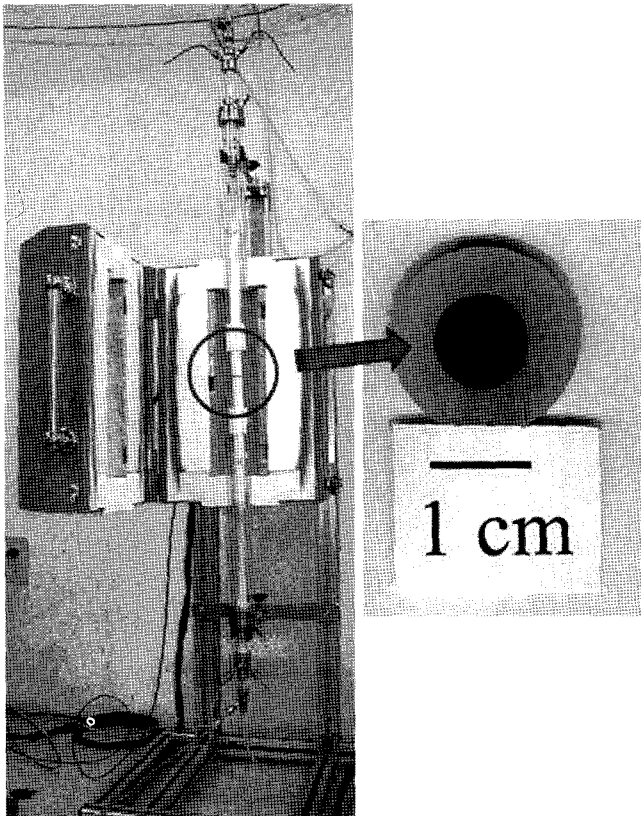


Fig. 4. Photographs of single cell measurement system and Pt electrode on the $BaCe_{0.9}M_{0.1}O_{3.8}$ electrolyte before heat treatment.

3.4. 단위전지의 출력 측정

Pt 전극을 paste 상태로 전해질(두께 1 mm)위에 screen printing하여 열처리한 후의 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 이들 단위전지들을 이용하여 1000°C에서 출력 측정된 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에 나타났듯이 proton의 수송율이 높게 나온 $BaCe_{0.9}La_{0.1}O_{3.8}$ 전해질을 이용한 단위전지에서 많이 큰 출력을 얻을 수 있었다. $BaCe_{0.9}La_{0.1}O_{3.8}$ 전해질을 이용한 단위전지를 이용해서 1000°C, 900°C 및 800°C에서의 출력 측정 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Current density를 증가시키에 따라서 전압이 강하하며, 1000°C에서의 강하보다 900°C에서의 강하가 더 크게 일어나는 일반적인 경향을 나타내었다. 이러한 전압의 강하에는 식 (3)에서와 같이 전해질의 저항에 의한 강하(iR) 및 anode와 cathode에서의 과전압에 의한 강하(η_a, η_c)가 포함되어 있다.

$$V = V_{O.C.V.} - iR - \eta_a - \eta_c \tag{3}$$

여기에서 $V_{O.C.V.}$ 는 개회로 전압(open circuit voltage)을 나타낸다. 1000°C에서의 최대출력은 0.04 A/cm²의 current density에서 0.04 W/cm²이었으며, 900°C에서는 0.027 A/cm²에서 약 0.03 W/cm² 800°C에서는 0.018 A/cm²에서 약 0.023 W/cm²의 출력을 얻을 수 있었다.

이번 $BaCe_{0.9}La_{0.1}O_{3.8}$ 전해질을 이용하여 출력을 측정된 결과는 $BaCe_{0.9}La_{0.1}O_{3.8}$ 전해질을 이용한 단위전지를 제작하여 1000°C에서 0.1 W/cm², 900°C에서 0.08 W/cm² 그리고 800°C에서 0.06 W/cm²의 출력밀도를 보고한 Iwahara

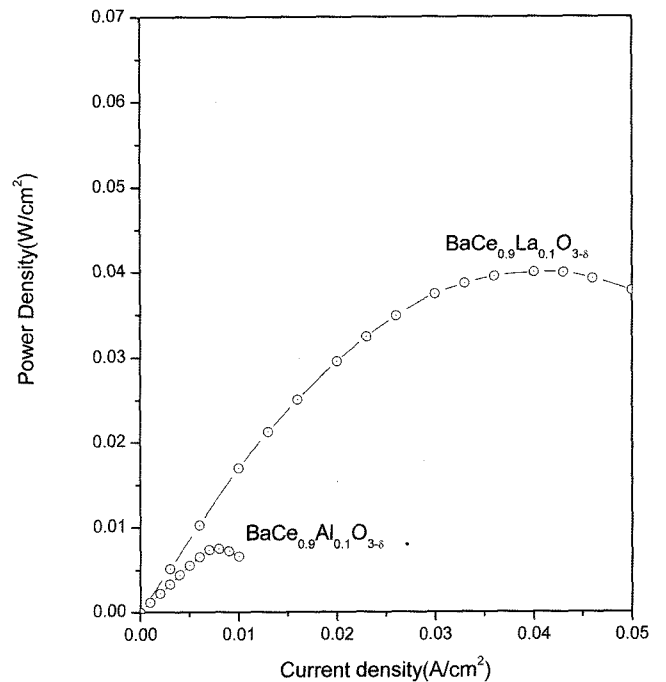


Fig. 5. Power density for single cell of Air | Pt | $BaCe_{0.9}M_{0.1}O_{3.8}$ | Pt | $H_2(3\%H_2O)$, (M=La,Al) system at 1000°C.

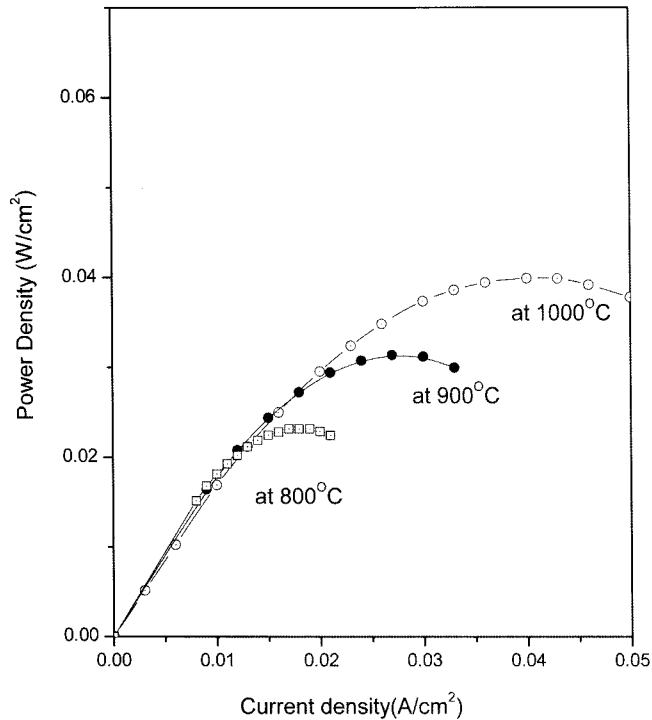


Fig. 6. Power density for single cell of Air | Pt | BaCe_{0.9}La_{0.1}O_{3-δ} | Pt | H₂(3%H₂O) system.

의 보고보다는 낮은 결과였다.⁵⁾ 하지만 그들이 출력을 측정 한 단위전지의 전해질의 두께는 0.5 mm로서 이번 실험에서 사용한 전해질 두께 1 mm의 절반에 해당하는 값이다.^{5,10,11)} Bonanos 등은 전해질의 두께가 두꺼워짐에 따라 급격히 출력의 손실이 온다고 보고하였다.¹¹⁾ 전해질의 두께가 비슷한 BaCe_{0.9}La_{0.1}O_{3-δ} 전해질을 이용하여 N. Bonanos 등이 출력을 측정 보고한 결과는 800°C에서 0.023 W/cm²로서 이번 결과와 같은 값의 출력을 보고하였다.¹⁰⁾ 이로서 BaCe_{0.9}La_{0.1}O_{3-δ} 전해질은 proton 전도체를 이용한 연료전지의 훌륭한 전해질 후보임을 알 수 있었다. 또한 1000°C에서 0.04 W/cm²의 출력 값을 산소이온 전도체 중에 가장 활발히 연구되는 LaGaO₃계 전해질을 이용하여 출력 측정한 결과를 보고한 1000°C에서 0.21 W/cm²에 비교하여도 많이 낮은 값이 아니다.²⁵⁾ 한편 연료전지의 응용 시에 식 (3)에서 나타나듯이 Pt 전극이 분극 현상이 많이 발생하여 전극 물질로 사용하지 않으며 전해질에 맞는 적당한 전극 재료를 개발하는 것이 중요하다. 앞으로 전극의 개발여부에 따라 BaCeO₃계 proton 전도체를 이용한 연료전지도 산소이온 전도체를 이용한 단위전지의 출력에 상당하는 출력을 얻을 수 있을 것으로 예상된다. 다만 proton 전도체를 전해질로 사용하려는 본래의 목적을 달성하려면 좀더 proton 전도 수송율이 높은 재료를 발굴해야 할 것이며 신뢰성을 확보해야 한다.

4. 결 론

BaCeO₃ 페로브스카이트 구조의 Ce⁴⁺ 자리에 반계 이온들을 첨가한 결과 상분석 결과는 모든 조성에서 페로브스카이트 상 이외에 이차상은 검출되지 않았으며 첨가제 첨가에 의해 유사 입방정 상으로 판정되었다. Proton의 수송율(transport number) 측정 결과 모든 측정 온도에서 기전력은 식 결과 모든 온도에 걸쳐서 BaCe_{0.9}La_{0.1}O_{3-δ} 조성이 가장 proton 수송율이 높았으며 BaCe_{0.9}La_{0.1}O_{3-δ} 조성, BaCe_{0.9}La_{0.1}O_{3-δ} 조성 순서로 높은 기전력과 proton의 수송율을 얻을 수 있었으며 proton 수송율(transport number)이 크게 측정된 BaCe_{0.9}La_{0.1}O_{3-δ} 전해질을 이용한 Pt anode/BaCe_{0.9}La_{0.1}O_{3-δ} 전해질/Pt cathode 단위전지를 제작하여 출력 측정을 실시하여 1000°C에서 0.04 W/cm²의 출력 값을 얻었다. 앞으로 전극의 개발여부에 따라 BaCeO₃계 proton 전도체를 이용한 연료전지도 산소이온 전도체를 이용한 단위전지의 출력에 상당하는 출력을 얻을 수 있을 것으로 예상된다.

REFERENCES

1. Truls Norby, Marius Wideroe, Ronny Glocker, and Yngve Larring, "Hydrogen in Oxides," *Dalton transactions*, 3012-18, (2004).
2. S. V. Bhide and A. V. Virkar, "Stability of AB¹/2B¹/2O₃-Type Mixed Perovskite Proton Conductors," *J. Electrochem. Soc.*, **146** [12] 4386-92 (1999).
3. S. M. Choi, W.-S. Seo, S. Kim, and H.-L. Lee, "Humidity Effect on the Characteristics of the Proton Conductor Based on BaR_{0.5+x}Ta_{0.5-x}O_{3-δ} (R=Rare Earth) System," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **45** [5] 290-96 (2008).
4. M. K. Paria and H. S. Maiti, "Electrical Conduction in Barium Cerate Doped with M₂O₃ (M=La, Nd, Ho)," *Solid State Ionics*, **13** 285-92 (1984).
5. H. Iwahara, H. Uchida, K. Ono, and K. Okaki, "Proton Conduction in Sintered Oxides Based on BaCeO₃," *J. Electrochem. Soc.*, **135** [2] 529-33 (1988).
6. H. Iwahara, Tamotsu Yajima, Takahasi Hibono, and Haruhisa Ushida, "Performance of Solid Oxide Fuel Cell Using Proton and Oxide Ion Mixed Conductors Based on BaCe_{1-x}SmxO_{3-δ}," *J. Electrochem. Soc.*, **140** [6] 1687-91 (1988).
7. Robert C. T. Slade and Narendra Singh, "The Perovskite-type Proton-Conducting Solid Electrolyte BaCe_{0.90}Y_{0.10}O_{3-a} in High Temperature Electrochemical Cells," *Solid State Ionics*, **46** 111-14 (1993).
8. D.A. Stevenson, N. Jiang, R.M. Buchanan, and F. E. G. Henn, "Characterization of Gd, Yb doped Barium Cerates as Proton Conductors," *Solid State Ionics*, **62** 279-85 (1993).
9. R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *Acta Cryst.*, **A32** 751-67 (1976).
10. N. Bonanos, B. Ellis, and M.N. Mahmood, "Construction and

- Operation of Fuel Cells Based on the Solid Electrolyte BaCeO₃:Gd," *Solid State Ionics*, **44** 305-11 (1991).
11. H. Iwahara, H. Uchida, and N. Maeda, "High Temperature Fuel and Steam Electrolysis Cells Using Proton Conductive Solid Electrolytes," *J. Power Sources*, **7** 293-301 (1982).
 12. T. Scherban, R. Villeneuve, L. Abello, and G. Lucazeau, "Raman Scattering Study of Acceptor-doped BaCeO₃," *Solid State Ionics*, **61** 93-8 (1993).
 13. C. N. Darlington, "Phenomenological Theory of the Deformation of Rotated Octahedra in Perovskite," *phys. stat. sol. A*, **155** [1] 31-42 (1996).
 14. B. T. Melekh, V. M. Egrove, Tu. M. Baikov, N. F. Kartenko, Yu, N. Filin, M. F. Kompan, I. I. Novak, G. B. Venus, and V. B. Kulik, "Structure Phase Transitions and Optical Properties of Pure and Rare Earth Doped BaCeO₃, SrCeO₃ Prepared by Inductive Melting," *Solid State Ionics*, **97** 465-70 (1997).
 15. J. F. Liu and A. S. Nowick, "The Incorporation and Migration of Protons in Nd-doped BaCeO₃," *Solid State Ionics*, **50** 131-38 (1992).
 16. N. Bonanos, "Transport Properties and Conduction Mechanism in High-Temperature Protonic Conductors," *Solid State Ionics*, **53-56** 967-74 (1992).
 17. T. Yajima, H. Iwahara, and H. Uchida, "Protonic and Oxide Ionic Conduction in BaCeO₃-Based Ceramics - Effect of Partial Substitution for Ba in BaCe_{0.9}Nd_{0.1}O_{3-δ} with Ca," *Solid State Ionics*, **47** 117-24 (1991).
 18. Y. Larring and T. Norby, "Protons in LaErO₃," *Solid State Ionics*, **9** 1-10 (1993).
 19. H. Iwahara, T. Yajima, and H. Ushia, "Effect of Ionic Radii of Dopants on Mixed Ionic Conduction (H⁺+O²⁻) in BaCeO₃-based Electrolytes," *Solid State Ionics*, **70/71** 267-71 (1994).
 20. D. W. Strickler and W. G. Carlson, "Electrical Conductivity in the ZrO₂-Rich Region of Several M₂O₃-ZrO₂ Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, **48** [6] 286-88 (1965).
 21. A. Mitsui, M. Miyayama, and H. Yanagida, "Evaluation of the Activation Energy for Proton Conduction in Perovskite-type Oxides," *Solid State Ionics*, **22** 213-17 (1987).
 22. W. Münch, G. Seifert, K. D. Kruer, and J. Maier, "A Quantum Molecular Dynamics Study of Proton Conduction Phenomena in BaCeO₃," *Solid State Ionics*, **86-88**, 647-52 (1996).
 23. M. Yoshino, K. Nakatsuka, H. Yukawa, and M. Morinaga, "Local Electronic Structures Around Hydrogen and Acceptor Ions in Perovskite-type Oxide, SrZrO₃," *Solid State Ionics*, **127** 109-23 (2000).
 24. J. A. Kilner and R. J. Brook, "A Study of Oxygen Ion Conductivity in Doped Non-Stoichiometric Oxides," *Solid State Ionics*, **6** 237-52 (1982).
 25. S. M. Choi, K. T. Lee, S. Kim, M. C. Chun, and H. L. Lee, "Oxygen Ion Conductivity and Cell Performance of La_{0.9}Ba_{0.1}Ga_{1-x}Mg_xO_{3-δ} Electrolyte," *Solid State Ionics*, **131** 221-28 (2000).