



IT-SOFC 공기극 적용을 위한 비화학양론 조성의 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+d}$ Layered Perovskite 산화물 합성 및 전기화학 특성

우성훈¹⁾ · 신태호²⁾ · 강현일³⁾ · 최원석³⁾ · 김현석⁴⁾ · 김정현⁵⁾*

Phase Synthesis and Electrochemical Characteristics of Non-stoichiometric $\text{Sm}_{1-x}\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+d}$ Layered Perovskites for IT-SOFC Cathodes

SungHun Woo¹⁾ · TeaHo Shin²⁾ · Hyunil Kang³⁾ · WonSeok Choi³⁾ · HyunSuk Kim⁴⁾ · JungHyun Kim⁵⁾*

Received 12 March 2019 Revised 1 May 2019 Accepted 14 May 2019

ABSTRACT In this study, non-stoichiometric compositions of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+d}$ ($x=0\sim 0.25$) oxide systems were synthesized as the cathode materials in an Intermediate Temperature-Operating Solid Oxide Fuel Cell (IT-SOFC) by partially removing Sm from $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+d}$ (SBSCO). The resulting cathode showed superior oxide ionic diffusivity, excellent oxygen surface exchange coefficients, high oxygen transport properties, and higher electrical conductivity. The composition ranges for the single phases of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+d}$ were in the ranges of $x=0$ to 0.10. At these non-stoichiometric compositions, $\text{Sm}_{0.95}\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+d}$ (SBSCO-0.95) showed the highest electrical conductivity of 380 and 310 S/cm at 600 and 700°C. The area specific resistances (ASRs) of the composite cathode of 50 wt % of SBSCO-0.95 and 50 wt % of CGO91 (SBSCO-0.95:CGO91) were 0.40, 0.19, 0.09 and 0.05 Ωcm^2 at 650, 700, 750 and 800°C, respectively. The activation energy of SBSCO-0.95 : CGO91 was the lowest at 1.16eV.

Key words Solid oxide fuel cell(고체 산화물 연료전지), Layered perovskites(이중층 페로브스카이트), Non-stoichiometric composition(비화학양론 조성), Single phase(단일상), Electrical conductivity(전기 전도도)

1) Master, Department of Advanced Materials Engineering, Hanbat National University

2) Ph. D, Energy & Environmental Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology

3) Professor, Department of Electrical Engineering, Hanbat National University

4) Professor, Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University

5) Professor, Department of Advanced Materials Engineering, Hanbat National University

*Corresponding author: jhkim2011@hanbat.ac.kr

Tel: +82-42-821-1239

Fax: +82-42-821-1592

1. 서론

연료전지(Fuel Cell)는 수소와 산소의 화학에너지를 이용하여 직접 전기를 얻는 에너지 변환장치이다. 전기에너지를 저장하는 Battery와 달리 연료전지는 연료를 이용하여 전기를 생산하는 한편 높은 효율을 가지는 장점이 있다. 다양한 연료전지의 형태 중에서 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, 이하 SOFC)는 전해질, 연료극 및 공기극이 모두 세라믹으로 구성되어 있으므로 다른 연료전지에 비해 구조가 간단하고, 전해질 손실 및 보충과 부식의

문제가 없다. 또한 연료전지 중에서 가장 높은 온도 구간(600~1,000°C)에서 작동되기 때문에 추가적인 귀금속 촉매가 필요하지 않은 장점이 있다. 하지만 높은 온도에서 구동 시 연료전지를 구성하는 금속물질의 산화, 밀봉의 문제 및 장기간 열적 퇴화 등의 문제점이 발생하고 있다^[1~4].

이러한 문제점을 해결하기 위해서 많은 국내외 연구기관에서 중·저온형 고체산화물 연료전지(Intermediate Temperature-operating Solid Oxide Fuel Cell, 이하 IT-SOFC)의 연구 및 개발에 주력하고 있다. 하지만 중·저온의 온도구간에서 볼 수 있는 장점이 오히려 공기극의 활성화를 낮추기 때문에 이를 해결하기 위해서 우수한 공기극 특성을 보이는 물질의 개발이 필수적이다. 대표적으로 공기극을 단순 페로브스카이트(Simple Perovskite) 구조에서 A 또는 B-site에 다양한 원소를 치환하여 합성한 복합 페로브스카이트(Complex Perovskite)를 이용하여 공기극의 필수 요소인 높은 전기 전도도, 표면 특성 및 성능 향상을 위한 연구를 하고 있다.

예를 들어 $La_{1-x}Sr_xMn_2O_{3-d}$ (LSM)의 경우 높은 전기전도도의 특징을 가지고 있지만 600~800°C의 작동 온도에서 낮은 촉매 활성 및 전극의 저항으로 인해 Pt 또는 Au의 촉매가 필요하다^[5,6]. 반면에 $La_{1-x}Sr_xCo_2O_{3-d}$ (LSC) 또는 $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-d}$ (LSCF)의 공기극 물질은 LSM에 비해 우수한 산소 이온 전도도와 충분한 전기전도도 특성을 가지므로 IT-SOFC 공기극 물질로 적용하고 있다^[6,7].

이러한 복합 페로브스카이트 구조를 가지는 공기극의 경우 우수한 전기화학특징을 가지게 된다. 하지만 결정 격자 내에서의 쿨롱 전위(Coulomb Potential)와 음이온 결합에 따른 산소 이동도(Oxygen mobility)가 감소하는 문제점이 있는 것으로 알려져 있다^[8].

최근에는 많은 연구기관에서는 IT-SOFC의 공기극 물질로 $LnBaCo_2O_{5+d}$ (Ln: lanthanide)를 기반으로 한 layered perovskite의 구조적 및 물리적 특성을 보고했다. Layered perovskite 구조는 $[CoO_2]-[BaO]-[CoO_2]-[LnO_6]$ 의 적층 순서에 의해 결정구조를 형성하고 있으며 피라미드형 CoO_3 와 팔면체 CoO_6 의 두 가지 유형의 코발트 배위 환경이 공존하는 것으로 알려져 있다. 또한 $[LnO_4]$ 층 내의 산소 공공(Oxygen Vacancy)은 스핀 유리 거동(Spin glass behavior)을 방지하여 우수한 산소 이동도 및 표면 특성이 발생하는

것으로 알려져 있다^[9].

이러한 연구를 바탕으로 $LnBaCo_2O_{5+d}$ 의 lanthanide-site를 Pr으로 치환한 $PrBaCo_2O_{5+d}$ (PBCO)의 특성에 대해서 보고 하였으며 이 화합물은 $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2+d}$ (CGO91) 전해질을 이용한 전기화학 실험결과를 통하여 600°C에서 $0.15\Omega cm^2$ 의 우수한 면적 비저항(Area Specific Resistance, ASR) 값을 보이는 공기극의 특성 또한 연구되었다^[10].

본 연구팀은 최근 layered perovskite의 A-site를 Sm으로 치환하고 A'-site에 Sr을 치환한 $Sr_{0.5}Sm_{0.5}Ba_{0.5}Co_2O_{5+d}$ (SBSCO)을 합성하였고 CGO91과 SBSCO를 1:1의 질량비로 혼합한 복합 공기극을 이용하여 전기화학 특성을 분석한 결과 600와 700°C에서 0.102 및 $0.013\Omega cm^2$ 의 우수한 ASR을 보이는 물질에 대한 연구를 수행하였다^[11~13]. 본 연구에서는 IT-SOFC의 공기극으로 사용할 수 있는 우수한 특성을 보이는 공기극으로 적용하기 위하여 layered perovskite인 SBSCO를 기반으로 A-site 물질인 Sm을 부분적으로 제거하여 $Sm_{1-x}Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+d}$ ($x=0.05\sim 0.25$)의 layered perovskite 물질을 비화학양론 조성으로 합성하였으며 상변화 특성, 온도에 따른 전기 전도도, 면적 비저항 및 미세구조를 분석하였다.

2. 실험방법

2.1 고상합성

SBSCO 및 $Sm_{1-x}Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+d}$ ($x=0.05\sim 0.25$) layered perovskite 물질을 합성하기 위해서 Samarium Oxide(Sm_2O_3 , Alfa Aesar), Cobalt Oxide(Co_3O_4 , Alfa Aesar), Barium Carbonate($BaCO_3$, Alfa Aesar) 및 Strontium Carbonate($SrCO_3$, Alfa Aesar)와 같은 raw materials를 이용하여 고상합성(Solid State Reaction, SSR)을 실시하였다. 정확한 측량을 실시하기 위해서 150°C의 전기로에서 약 1시간 열처리를 실시하여 raw materials에 포함되어 있는 수분을 제거하였다.

이후 각 raw materials를 정확하게 측정한 후 에탄올 용매를 이용하여 마노유발에서 균일한 혼합을 실시하였다. 80°C의 오븐에서 에탄올을 증발시킨 후 1차 하소로서 혼합물을 1,000°C의 전기로 및 대기 분위기 조건에서 6시간 1

Table 1. Chemical compositions and abbreviations used in these experiments

Composition	Abbreviation
$\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+d}$	SBSCO
$\text{Sm}_{0.95}\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+d}$	SBSCO-0.95
$\text{Sm}_{0.90}\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+d}$	SBSCO-0.90
$\text{Sm}_{0.85}\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+d}$	SBSCO-0.85
$\text{Sm}_{0.80}\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+d}$	SBSCO-0.80
$\text{Sm}_{0.75}\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+d}$	SBSCO-0.75

차 열처리를 하였다. 그 이후 물질을 회수하여 물리적인 방법인 마노유발 및 볼밀(Ball Mill)과정을 이용하여 1차 하소된 산화물들을 균일하게 분쇄하였다. 2차 하소로서 1,100°C, 대기 분위기에서 8시간 열처리하여 layered perovskite 구조의 공기극을 합성하였다. 구체적인 layered perovskite 산화물의 화학조성 및 약자는 Table 1에 정리하였다.

2.2 X-ray diffraction(XRD) 분석 및 화학 반응성 특성

SSR법으로 합성한 산화물의 상형성을 확인하기 위하여 XRD 장비(X-ray diffractometer, Model D/MAX 2500H, RIGAKU)를 이용하여 분석하였다. 분석 조건으로는 45kV, 200mA에서 $\text{Cu K}\alpha$ radiation을 사용하여 측정된 뒤 공기극 물질의 합성 여부 및 반응성을 확인하였다.

단전지 및 반전지의 제조과정 또는 고온에서 작동하는 전해질과 공기극 물질들이 화학 반응으로 인한 이차상이 발생하면 ASR 및 전력 밀도 특성(power density)의 성능감소가 발생할 수 있다.

이러한 이유 때문에 공기극 물질인 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+d}$ (SBSCO-0.95)와 전해질 물질인 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ (CGO91, Rhodia) 및 Yttria-Stabilized Zirconia(8YSZ, TOSOH)를 마노유발을 이용하여 1:1 질량비로 혼합한 혼합물(SBSCO-0.95-CGO91, SBSCO-0.95-8YSZ)을 준비하였다. 실험 조건으로서는 1,100, 1,000°C에서 3시간 열처리한 후 XRD 분석을 실시하였다.

2.3 전기 전도도 특성

합성된 layered perovskite 물질의 전기 전도도를 측정하기 위해서 각 산화물들을 약 5.5mm X 4mm X 25mm의

직사각형 시편으로 압축 성형한 후 1100°C, 공기 분위기에 서 약 3시간 열처리하여 bar-type 형태의 시편들을 제작하였다. 이후 시편들을 DC 4-Probe 법으로 측정하기 위해서 Pt-wire를 연결한 후 Keithley 2400 Source meter 장비를 이용하여 50~900°C의 온도범위에서 50°C 간격으로 측정하였다.

2.4 반전지 제작 및 전기화학 특성 분석

2.4.1 반전지 제작

반전지 제작을 위해서 전해질 물질인 CGO91 분말을 2.5g 칭량한 이후 $2 \times 10^3 \text{kg/m}^2$ 의 압력을 가해 압축성형 뒤 1450°C에서 6시간 열처리를 하였다. 스크린 프린팅용 공기극 잉크는 Alpha-terpineol(KANTO CHEMICAL), Butvar (SIGMA aldrich) 및 아세톤을 이용하여 제작하였다. 소결된 CGO91 전해질 지지체에 스크린 프린터를 이용하여 공기극 잉크를 코팅하였으며 900°C와 1,000°C, 1,100°C에서 3시간 열처리를 하였다. 열처리 후 공기극의 표면 면적은 약 1cm^2 으로 측정되었다.

2.4.2 전기화학 특성 분석

제작된 전해질 지지체 반전지를 이용하여 공기극 물질의 전기화학 특성을 분석하기 위하여 전기화학 특성 분석 실험을 하였다. 전기화학 특성 분석 방법을 통해 전극의 ASR 값을 구할 수 있다. 예를 들어 Impedance 측정 결과에서 전해질 저항인 ohmic 저항 및 전해질 지지체 위, 아래에 도포된 두개의 전극 저항이 하나로 합친 전극저항으로 나타난다. 따라서 ohmic 저항 성분을 제거한 후 전극 저항값을 반으로 나누어 공기극의 ASR을 계산하였다. Impedance 측정은 다채널 전기화학분석기(Model nStat, HS Technologies)를 이용하여 대기 상태의 조건 및 500~900°C 온도 범위에서 주파수 0.05Hz에서 2.5MHz까지의 범위를 측정하였다.

2.5 미세 구조 분석

미세구조 파악을 위하여 Impedance를 측정한 반전지의 표면과 단면을 SEM(Scanning electron microscope, Model ISIS, Oxford)장비를 이용하여 확인하였다. SEM은 15kV~20kV에서 1.5×10^{-5} Torr에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 XRD 분석 및 상합성 특성

Layered perovskite 조성인 $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+d}$ (SBSCO) 를 기반으로 A-site에 치환되어 있는 Samarium(Sm)을 단계적으로 제거한 A-site 비화학양론 조성인 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+d}$ ($x=0.05\sim 0.25$)을 SSR 방법으로 합성한 후 XRD 분석을 실시하였다.

Fig. 1(a)는 합성한 공기극 물질의 XRD 결과이며, SBSCO 및 일부의 비화학양론 SBSCO 조성인 $\text{Sm}_{0.95}\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+d}$ (SBSCO-0.95), $\text{Sm}_{0.90}\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+d}$ (SBSCO-0.90) 에서 약 23° , 33° , 41° , 47° , 59° , 69° 및 78° 등에서 나타나는 layered perovskite의 전형적인 단일상으로 확인할 수 있는 XRD 패턴을 확인할 수 있었다. 이를 기존 문헌에서 보고된 layered Perovskite 구조의 산화물 XRD 피크와 비교할 경우 SBSCO, SBSCO-0.95, SBSCO-0.90은 단일상으로 합성된 것으로 판단 할 수 있다^[11,13]. 반면 $\text{Sm}_{0.85}\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+d}$ (SBSCO-0.85), $\text{Sm}_{0.80}\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+d}$ (SBSCO-0.80) 및 $\text{Sm}_{0.75}\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+d}$ (SBSCO-0.75)의 조성에서는 layered perovskite의 단일상 XRD 패턴과 함께 약 36° , 42° , 61° 에서 발견될 수 있는 CoO(PDF no. 00-043-1004)의 XRD 패턴이 동시에 발견 되었으므로 SBSCO-0.85, SBSCO-0.80 및 SBSCO-0.75는 layered perovskite의 단일상과 낮은 농도의 CoO가 공존하고 있다는 것을 알 수 있다.

이를 통하여 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+d}$ 의 조성에서 A-site의 비화학양론적 조성을 이용하여 합성할 경우 Sm의 치환량에 따라서 단일상의 합성이 가능한 비화학양론 조성 조건을 알 수 있으며 본 결과를 확인 할 경우 $x=0\sim 0.10$ 의 조성이 단일상을 형성할 수 있는 조건임을 알 수 있다.

추가적으로 Fig. 1(b)를 확인하면 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+d}$ ($x=0\sim 0.1$)의 경우 Sm 치환량이 감소할수록 XRD의 피크가 오른쪽으로 이동하는 것을 확인 할 수 있다. 이는 $x=0\sim 0.1$ 의 조건에서 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+d}$ 화학 조성에서 볼 수 있는 결정구조의 lattice parameter가 감소하는 것을 의미하고 있다. 반면 낮은 농도의 코발트 산화물이 발견되어 layered perovskite의 단일상과 공존하고 있는 SBSCO-0.85, SBSCO-0.80 및 SBSCO-0.75의 경우 XRD 피크가 왼쪽으로 이동하는 것으로 보아 $x=0.15\sim 0.25$ 의 조건에서 $\text{Sm}_{1-x}\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+d}$ 화학조성에서 볼 수 있는 결정구조의 lattice parameter가 증가한 것을 알 수 있다^[14].

3.2 공기극 물질과 전해질의 화학 반응성

공기극과 전해질의 화학 반응성을 조사하기 위해서 SBSCO-0.95조성과 전해질 물질로 적용이 가능한 CGO91 및 8YSZ을 $1,100$, $1,000^\circ\text{C}$ 에서 3시간 열처리한 산화물 시스템을 XRD 분석결과를 Fig. 2에 정리 하였다.

SBSCO-0.95-CGO91의 경우 Fig. 2(a)와 같이 공기극 및 전해질의 상을 제외한 2차상은 확인되지 않았다. 따라

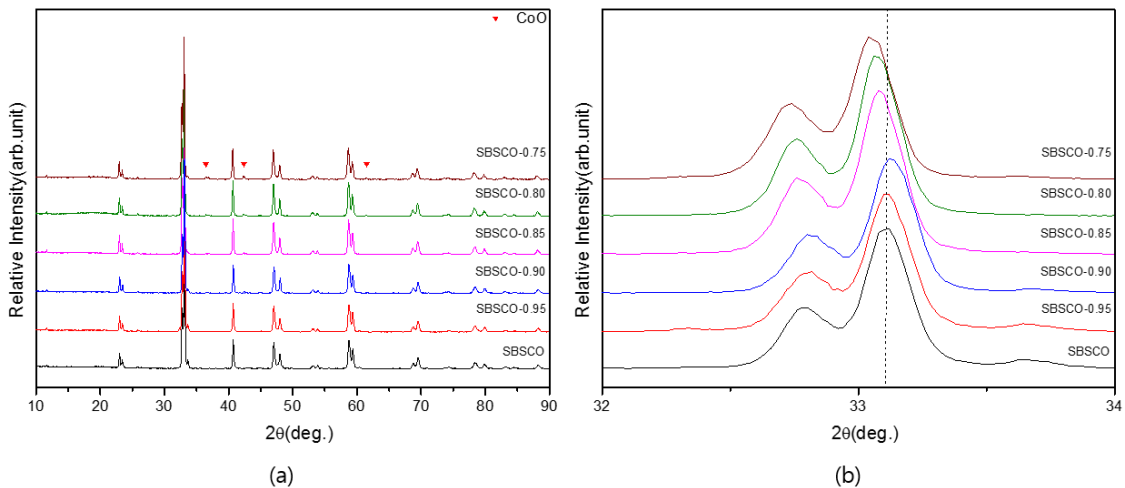


Fig. 1. (a) XRD analysis of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+d}$ ($x=0\sim 0.25$) oxide systems (b) Magnified XRD patterns for $32^\circ \leq 2\theta \leq 34^\circ$

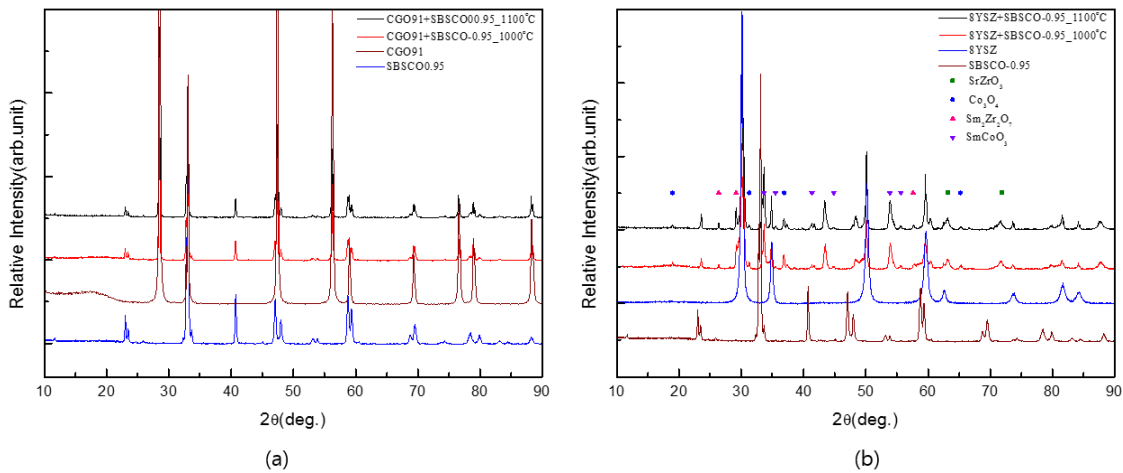


Fig. 2. Chemical reactivity analysis of (a) SBSCO-0.95 with CGO91 and (b) SBSCO-0.95 with 8YSZ

서 두 물질의 경우 1,100 및 1,000°C에서 반응하지 않음을 확인할 수 있다.

반면 SBSCO-0.95-8YSZ의 경우 Fig. 2(b)와 같이 1,100 및 1,000°C에서 열처리한 후 확인한 XRD 패턴에서 약 18.96° 및 31.28°, 36.88°, 65.2°에서 Co_3O_4 (PDF no. 01-080-1532)로 판단 할 수 있는 상이 발견되었고 26.4°, 29.18°에서 $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (PDF no. 00-024-1012)의 2차상이 발견되었다. 33.64°, 35.52°, 41.36°, 44.88°에서 SmCoO_3 (PDF no. 01-070-4511), 43.42°, 63.14°, 71.82°에서 SrZrO_3 (PDF no. 01-089-9006)의 2차상이 발견되었다.

따라서 본 실험 결과 Sm를 부분적으로 제거한 조성을 Intermediate Temperature-Operating Solid Oxide Fuel Cell (IT-SOFC) 공기극으로 사용하기 위해서는 Ceria 계열의 전해질을 사용해야 하거나 8YSZ를 전해질로 사용할 경우 Ceria 계열의 완충층(buffer layer)를 사용해야 하는 것을 알 수 있다.

3.3 전기 전도도 분석

Bar-type의 layered perovskite sample을 DC 4-probe 방법으로 측정된 전기전도도 결과는 Fig. 3에 정리하였다.

실험에 사용한 모든 조성은 온도가 증가할 경우 전기 전도도 값이 감소하는 전형적인 metallic 전기전도 거동을 보이고 있다. 상대적으로 낮은 온도 영역에서의 높은 전도도 값은 B-site에 치환되어있는 Cobalt의 Co^{3+} 로 존재하는 전하가가 Co^{2+} 및 Co^{4+} 로 전하가의 변화를 동반하

는데 이는 small-polaron hopping으로 설명할 수 있는 Co^{4+} 의 농도가 증가되어 전기 전도도 값이 큰 것을 알 수 있다. 이는 Cobalt가 B-site에 치환되어 있는 complex perovskite에서 나타나는 전형적인 특성이 본 연구에 사용된 layered perovskite에서도 동일하게 적용되는 것을 의미하고 있다^[15].

반면 고온영역의 온도 범위에서는 전기전도도 값의 감소를 확인할 수 있다. 이것은 Co^{4+} 가 Co^{3+} 의 전하가의 감소와 함께 layered perovskite 격자 내부에서 온도의 함수로 증가하는 oxygen vacancy의 급격한 증가에 의해 전기 전도도가 감소하는 것으로 판단 할 수 있다.

조성에 관한 전기전도도의 특성을 확인 할 경우 다음과

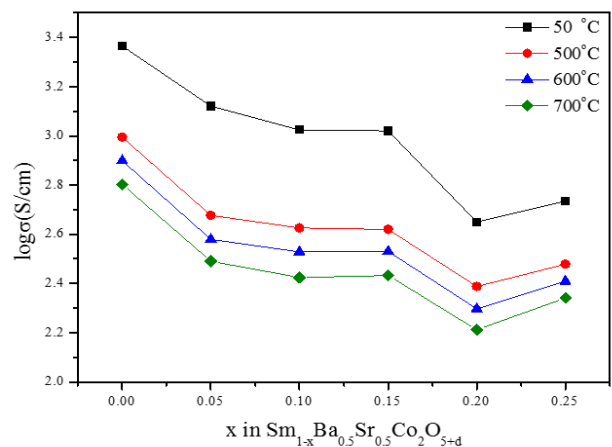


Fig. 3. Electrical conductivities of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+d}$ ($x=0\sim 0.25$) at 50, 500, 600 and 700°C

같이 정리할 수 있다. SBSCO를 기준으로 A-site에 Sm이 단계적으로 제거될 경우(비화학조성이 증가할 경우) 전기 전도도가 감소하는 것을 알 수 있다.

이러한 거동은 oxygen vacancy와 결정구조 특성으로 설명할 수 있다. Oxygen vacancy가 비화학량론에 비례할 경우 A-site 존재하는 Sm의 단계적 제거는 격자 내부의 oxygen vacancy의 증가를 발생하게 되므로 이로 인하여 전기 전도도의 감소 거동을 설명 할 수 있다. 단 SBSCO-0.75가 SBSCO-0.80보다 상대적으로 전기전도도가 높은 것은 2차상으로 존재하는 CoO의 영향으로 판단할 수 있다^[9,15]. 결정구조의 경우 Fig. 1(b)에서 정리한 바와 같이 조성에 따라서 격자상수 감소(SBSCO-0.95, SBSCO-0.90)를 보이는 조성에서 상대적으로 높은 전기전도도를 보이고 있다. 반면 격자상수 증가(SBSCO-0.85, SBSCO-0.80, SBSCO-0.75)를 보이는 조성에서는 상대적으로 낮은 전기전도도 특성을 보이고 있다. 이러한 결정구조는

GSAS를 이용한 refinement를 이용하여 구체적인 결정 특성을 연구할 계획이다.

또한 비화학량론으로 합성된 $Sm_{1-x}Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+d}$ 의 경우 공기극 물질에 요구되는 최소 전도도 값 인 100S/cm 보다 모두 높은 것을 알 수 있다. 예를 들어서 SBSCO-0.95의 전기 전도도의 경우 50°C에서 약 1320S/cm, 600°C에서 약 380S/cm 및 700°C에서 310S/cm의 값으로 측정 되었다. 이른 다른 조성의 layered perovskite 물질인 PBCO와 SBSCO 보다는 낮은 값이지만 NBCO 및 GBCO 보다 높은 전기전도도 특성을 알 수 있다^[16,17].

3.4 미세구조 특성

$Sm_{1-x}Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+d}$ ($x=0.05\sim 0.25$)의 비화학양론 조성에서 가장 높은 전기전도도 값을 보이는 SBSCO-0.95와 고온에서도 반응성을 보이지 않는 Ceria 계열의 전해질인 CGO91을 기반으로 하여 제작한 반전지의 미세구조를

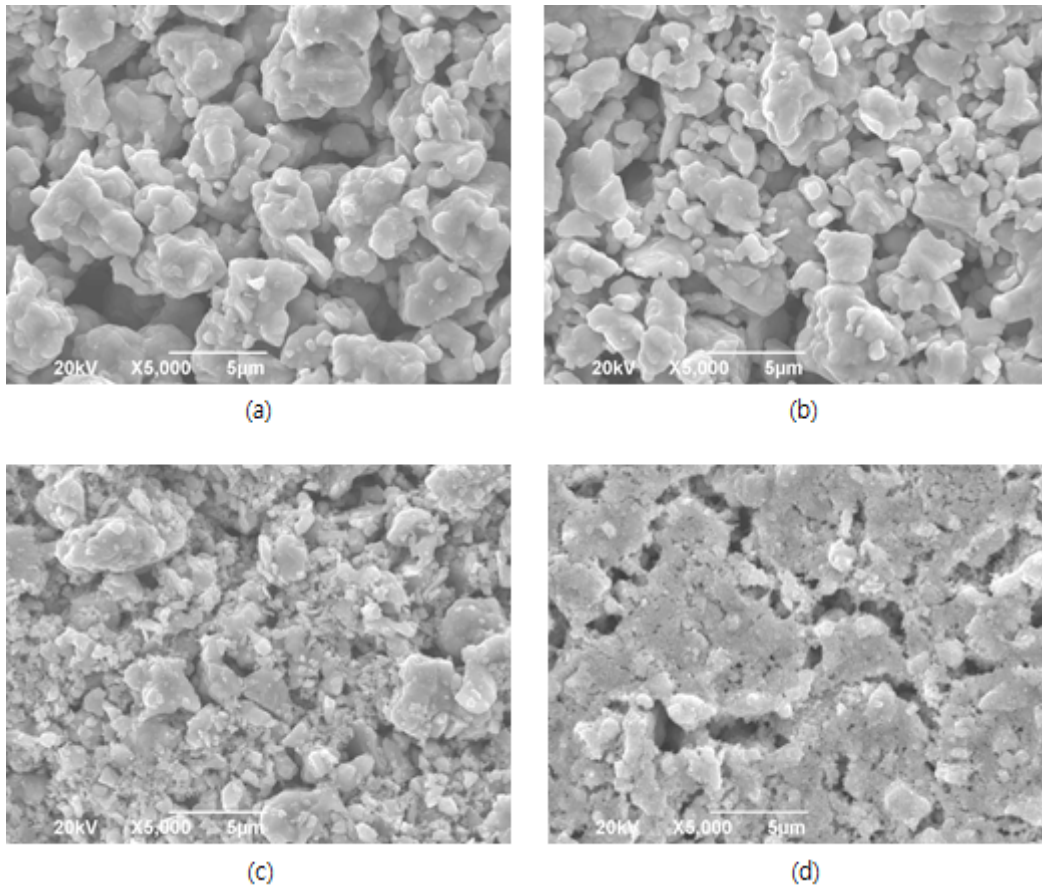


Fig. 4. Scanning electron microscope (SEM) images of the top view of SBSCO-0.95 after sintering at (a) 1,100°C, (b) 1,000°C and (c) 900°C. In addition (d) shows the top view of SBSCO-0.95:CGO91 after sintering at 1000°C

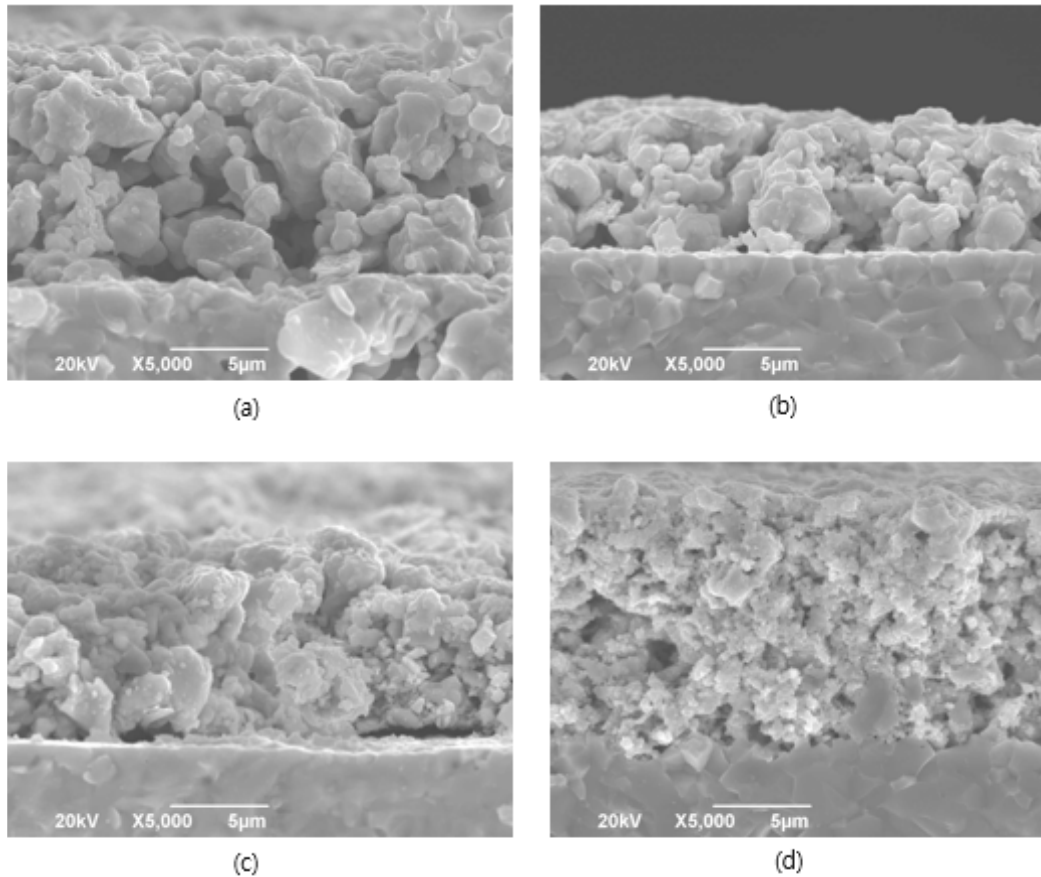


Fig. 5. Scanning electron microscope (SEM) images of the cross view of SBSCO-0.95 after sintering at (a) 1,100°C, (b) 1,000°C and (c) 900°C. In addition (d) shows the cross view of SBSCO-0.95:CGO91 after sintering at 1000°C

Fig. 4와 5에 게시하였다.

Fig. 4, 5(a)의 경우 공기극을 1,100°C에서 (b)의 경우 1,000°C, (c)의 경우 900°C에서 열처리한 반전지의 표면과 단면의 미세구조 특성이며 Fig. 4, 5(d)의 경우 공기극 물질과 전해질 CGO91을 1:1 무게비율로 혼합하여 1,000°C에서 열처리한 반전지의 표면과 단면의 미세구조 특성을 정리하였다.

Fig. 4(a)는 산소의 확산이 용이한 다공성 전극의 미세구조 특성을 보이고 있으나 비교적 높은 온도에서 열처리 하였으므로 입자의 조대화를 확인 할 수 있었다. 반면 Fig. 4(b)의 경우 1,100°C에서 소결한 SBSCO-0.95-1,100°C 보다 입자의 조대화가 발생하지 않은 것을 알 수 있다.

Fig. 4(c)의 경우 가장 낮은 온도인 900°C에서 열처리 하였으므로 상대적으로 작은 입자 크기를 형성하고 있음을 확인하였다.

계면의 미세구조 특성을 볼 수 있는 Fig. 5(a)와 (d)의

경우 모두 전해질 물질과 접합이 잘 되어있는 것을 확인 할 수 있지만 Fig. 5(c)의 경우 부분적으로 박리가 발생한 것을 알 수 있다. 이것은 공기극을 900°C에서 열처리 할 경우 전해질과의 충분한 삼상계면을 확보할 수 없는 것을 의미한다.

Fig. 4, 5(d)의 경우 모체인 SBSCO-0.95 공기극을 비교적 입자 크기가 작은 Ceria계 CGO91 전해질이 둘러싸고 있으며 전해질과 접합이 잘 되어있는 것을 확인 할 수 있다.

3.5 전기화학 특성

비화학양론적 조성 중 전기전도도가 가장 높은 SBSCO-0.95와 화학 반응이 일어나지 않은 CGO91를 1100, 1000 및 900°C에서 열처리 한 후 Pt mesh 및 paste를 사용하여 접전을 한 뒤 대기 분위기에서 온도(650~800°C) 및 측정 주파수(0.05Hz~2.5MHz)에 따른 Impedance 분석을 한 결과를 Fig. 6에 정리하였다.

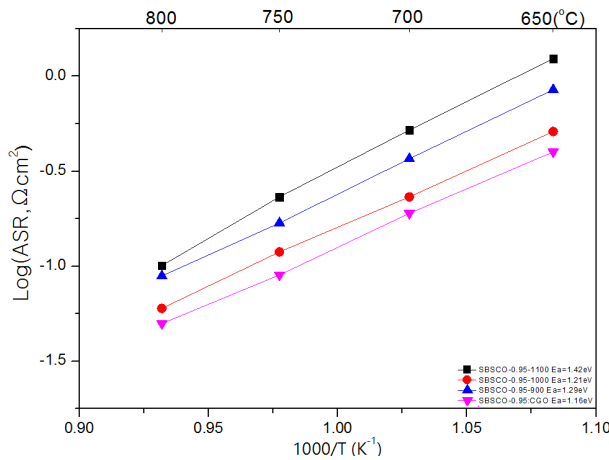


Fig. 6. Area Specific Resistance (ASR) and Activation Energy of SBSCO-0.95 cathode materials onto CGO91 electrolyte

공기극 물질(SBSCO-0.95)를 1,100°C에서 열처리한 반전지(SBSCO-0.95-1100)의 ASR의 경우 650, 700, 750 및 800°C에서 각각 약 1.24, 0.52, 0.23 및 0.11Ωcm²의 ASR 값을 확인 할 수 있다. 900°C에서 열처리한 반전지(SBSCO-0.95-900)의 ASR은 각각 약 0.85, 0.37, 0.17 및 0.09Ωcm²로 비교적 SBSCO-0.95-1100 보다 낮은 ASR 값을 가지는 것을 알 수 있다. 1,000°C에서 열처리한 반전지(SBSCO-0.95-1000)의 경우에는 동일한 온도 조건에서 0.512, 0.23, 0.12 및 0.06Ωcm²로 가장 낮은 ASR 값을 가지는 것을 확인 할 수 있다. 또한 650~800°C 구간의 활성화 에너지를 비교 할 경우 SBSCO-0.95-1000의 반전지가 1.21eV로 SBSCO-0.95-900의 1.29eV 및 SBSCO-0.95-1100의 1.42eV 보다 낮은 것으로 확인 하였다.

본 연구팀의 기존 연구에서 layered perovskite 물질인 SBSCO와 전해질 물질인 CGO91을 1:1 무게 비율로 혼합하여 공기극을 제작하였을 때, 전해질과 공기극 물질의 최소 전하 이동 저항이 달성되어 우수한 ASR 값을 보이는 공기극 특성을 발표하였다^[11,18]. 따라서 본 연구에서 비화확양론 조성인 SBSCO-0.95를 CGO91과 1:1 무게 비율로 혼합하여 전해질 물질인 CGO91 기반의 반전지(SBSCO-0.95:CGO91)의 ASR 및 활성화 에너지 값을 비교하여 Fig. 6에 추가로 정리하였다.

SBSCO-0.95:CGO91의 경우 650, 700, 750 및 800°C에서 약 0.40, 0.19, 0.09 및 0.05Ωcm²로 측정되었으며

SBSCO-0.95-1000 반전지와 비교할 경우 650°C에서 약 22%, 700°C에서 약 18%, 750°C에서 약 24%, 800°C에서 약 16% 감소함을 확인하였다.

또한 650~800°C에서 계산한 SBSCO-0.95:CGO91의 활성화 에너지는 1.16eV로 SBSCO-0.95-1000의 계산한 활성화 에너지보다 더 낮은 것을 확인하였다. 이는 CGO91의 혼합으로 인하여 삼상경계면이 증가했기 때문으로 판단된다^[10,11,17]. 또한 기존 ASR 값과 비교할 경우 645°C에서 0.602Ωcm²로 보고된 layered perovskite 물질인 GBCO보다 더 낮은 ASR 값을 보이는 것을 확인할 수 있다^[19].

4. 결론

본 연구에서는 layered perovskite 물질인 SBSCO를 기반으로 A-site물질인 Samarium(Sm)을 단계적으로 제거한 A-site 비화확양론 조성인 Sm_{1-x}Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co₂O_{5+d} (x=0~0.25)을 이용하여 IT-SOFC의 공기극 특성을 연구 하였다.

SSR 법으로 합성한 Sm_{1-x}Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co₂O_{5+d} 산화물 시스템에서 단일상으로 존재할 수 있는 조성이 x=0~0.10의 범위인 것을 발견하였다. 전기전도도 분석결과 합성된 공기극은 온도가 증가하면 전도도가 감소하는 전형적인 metallic 거동을 보이며 SBSCO-0.95의 경우 50, 600 및 700°C에서 약 1320, 380 및 310S/cm으로 확인되었으며 이는 Sm_{1-x}Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co₂O_{5+d} (x=0.05~0.25)의 비화확양론 조성 중 가장 높은 전기전도도의 특성을 발견하였다.

이를 기반으로 SBSCO-0.95와 전해질 CGO91을 1:1 질량비로 혼합한 SBSCO-0.95:CGO91 공기극은 650, 700, 750 및 800°C에서 약 0.40, 0.19, 0.09 및 0.05Ωcm²의 면적비 저항 특성을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 2018년도 국립 한밭대학교 연구교원 대학회계 연구비를 지원받아 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

References

- [1] O'Hayre, R., Cha, S.W., Colella, W., Prinz, F. B., 2006, "Fuel Cell Fundamentals", Wiley, New York.
- [2] Andersson, M., Yuan, J., Sundén, B., 2013, "SOFC modeling considering hydrogen and carbon monoxide as electrochemical reactants", *J. Power Sources*, **232**, 42-54.
- [3] Koide, H., Someya, Y., Yoshida, T., Maruyama, T., 2000, "Properties of Ni/YSZ cermet as anode for SOFC", *Solid State Ion.* **132**(3-4), 253-260.
- [4] Jin, S.B., Kim, K.S., Baek, S.-W., Kim, H.-S., Kang, H.I., Choi, W.S., Kim, J.H., 2017, "Characterization of layered perovskite nanofibers using electrospinning for cathode materials of low temperature-operating solid oxide fuel cell", *New. Renew. Energy*, **13**(2), 50-58.
- [5] Takeda, Y., Kanno, R., Noda, M., Tomida, Y., Yamamoto, O., 1987, "Cathodic polarization phenomena of perovskite oxide electrodes with stabilized zirconia", *J. Electrochem. Soc.*, **134**(11), 2656-2661.
- [6] Skinner, S.J., 2001, "Recent advances in Perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes", *Int. J. Inorg. Mater.* **3**(2), 113-121.
- [7] Nazri, G.A., Conell, R.A., Julien, C., 1996, "Preparation and physical properties of lithium phosphide-lithium chloride, a solid electrolyte for solid state lithium batteries", *Solid State Ion.*, **86-88**, 99-105.
- [8] Taskin, A.A., Lavrov, A.N., Yoichi, A., 2007, "Fast oxygen diffusion in A-site ordered perovskites", *Prog. Solid State Chem.*, **35**(2-4), 481-490
- [9] Frontera, C., Garcia-Munoz, J.L., Llobet, A., Manosa, L., Aranda, M.A.G., 2003, "Selective spin-state and metal-insulator transitions in $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$ ", *J. Solid State Chem.*, **171**(1-2), 349-352.
- [10] Kim, G., Wang, S., Jacobson, J. A., Reimus, L., Brodersen, P., and Mims, C.A., 2007, "Rapid oxygen ion diffusion and surface exchange kinetics in $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ ", *J. Mater. Chem.* **17**, 2500-2505.
- [11] Kim, J.H., Cassidy, M., Irvine, J.T.S., Bea, J.M., 2009 "Advanced Electrochemical Properties of $\text{LnBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+d}$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Sm}$, and Gd) as Cathode Materials for IT-SOFC", *J. Electrochem. Soc.*, **156**(6), B682-B689.
- [12] Kim, J.H., Cassidy, M., Irvine, J.T.S., Bea, J.M., 2010, "Electrochemical investigation of composite cathodes with $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+d}$ cathodes for intermediate temperature-operating solid oxide fuel cell", *Chem. Mater.* **22**(3), 883-892.
- [13] Irvine J.T.S, Bea, J.M., Park, J.-Y., Choi, W.S., Kim, J.H., 2017, "Electrochemical properties and durability of in-situ composite cathodes with $\text{SmBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+d}$ for metal supported solid oxide fuel cells", *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**(2), 1212-1220.
- [14] Zhang, P., Guan, G., Khaerudini, D. S., Hao, X., Xue, C., Han, M., Kasai, Y., Abudula, A., 2015, "B-site M-doped perovskite $\text{Pr}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\sigma}$ ($x = 0, 0.05, 0.1$ and 0.2) as electrode for symmetrical solid oxide fuel cell" *J. Power Sources*, **276**, 347-356.
- [15] Moon, J.-W., Masuda, Y., Seo, W.-S., Koumoto, K., 2001, "Influence of ionic size of rare-earth site on the thermoelectric properties of RCoO_3 -type perovskite cobalt oxides," *Mater. Sci. Eng.*, **85**, 70-75.
- [16] Joung, Y.H., Kang, H.I., Choi, W.S., Kim, J.H., 2013, "Investigation of X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Electrical Conductivity Properties of the Layered Perovskite $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+d}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$, and Gd) for IT-SOFC", *Electron. Mater. Lett.* **9**(4), 463-465.
- [17] Liu, S., Zhang, W., Li, Y., Yu B., 2017, " $\text{REBaCo}_2\text{O}_{5+d}$ ($\text{RE} = \text{Pr}, \text{Nd}$, and Gd) as promising oxygen electrodes for intermediate-temperature solid oxide electrolysis cells", *RSC Adv.*, **7**, 16332-16340 .
- [18] Hagiwara, A., Hobar, N., Takizawa, K., Sato, K., Abe, H., Naito, M., 2006, "Preparation and evaluation of mechanochemically fabricated LSM/ScSZ composite materials for SOFC cathodes", *Solid State Ion.*, **177** (33-34), 2967-2977.
- [19] Chang, A., Skinner, S.J., Kilner, J.A., 2006, "Electrical properties of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ for IT SOFC applications", *Solid State Ion.*, **177**(19), 2009-2011.