

중·저온형 고체 산화물 연료전지를 Co-Mn 계열의 페로브스카이트 구조의 공기극에 관한 연구

박 광진¹⁾, 김 정현²⁾, 배 중면³⁾

Studies of Co-Fe based perovskite cathodes with fixed A-site cations

Kwangjin Park, Jung Hyun Kim, Joongmyeon Bae

Key words : SOFC (고체 산화물 연료전지), Cathode (공기극), ASR(면적 비저항), Perovskite (페로브스카이트 구조)

Abstract : The decrease of polarization resistance in cathode is the key point for intermediate temperature SOFC(Solid Oxide Fuel Cell). In this study, the influence of Co substitution in B-site at perovskite PSCM ($\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Co}_x\text{Mn}_{(1-x)}$) was investigated. The PSCM series exhibits excellent MIEC(Mixed Ionic Electronic Conductor) properties. The ASR(Area Specific Resistance) of PSCM3773 was $0.174 \Omega \cdot \text{cm}^2$ at 700°C . The activation energy of PSCM3773 was also lower than other compositions of PSCM. The ASR values were increased gradually during the thermal cycling test of PSCM37773 due to the delamination between electrolyte and cathode materials.

1. 서론

ABO_3 로 이루어진 페로브스카이트 구조(Perovskite structures)는 열팽창 및 화학적으로 안정하기 때문에 SOFC의 공기극으로 많이 사용되고 있다[1-2]. 페로브스카이트 구조는 A사이트에 란탄(Lanthanides) 계열에 알칼리 토금속을 도핑하고 B 사이트에는 전위금속으로 이루어져 있으며 각 사이트의 물질 및 조성의 변화에 따라 큰 공기극의 성능 차이를 보인다. Ke An [4]의 연구에 의하면 A 사이트에 Sr(strontium)이 도핑(doping)된 Pr(Pras-eodymium)을 사용하고 B 사이트에 Mn(manga-nese)을 이용한 공기극 물질이 매우 높은 전기 전도도와 낮은 분극 저항을 측정하였으며, Wenxia Chen의 연구에서는 LSCM6482 ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$)를 이용하여 500°C 에서 $1400\text{S}/\text{cm}^2$ 의 높은 전도도를 얻었다[3].

본 논문에서는 고성능의 중·저온형 SOFC를 제작하기 위하여 공기극에 PSCM ($\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{O}_3$)으로 이루어진 페로브스카이트 구조를

전극 물질로 제작하여 분극 저항 값을 최소화하기 위한 연구를 수행하였다. 이를 위해 각 조성에 맞는 파우더를 합성하였고, 제작된 파우더를 이용하여 CGO91($\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$)을 전해질로 이용한 반전지를 제작하였다. 제작된 시편을 이용 임피던스 측정 및 SEM 촬영을 통하여 미세 구조 관찰을 하였다.

2. 실험

2.1 파우더

$\text{PSCM}_{37x(1-x)}(\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Co}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{O}_3)$ 의 공기극 파우더 제작을 위해 GNP(Glycine Nitrate Process) 방법을 이용하였다[6]. 높은 순도의 질산염 물질 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot$

- 1) 한국과학기술원 기계공학과
E-mail : ydmj79@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-3085 Fax : (042)869-8207
- 2) 한국과학기술원 기계공학과
E-mail : kaist77@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-3085 Fax : (042)869-8207
- 3) 한국과학기술원 기계공학과
E-mail : jmbae@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-3045 Fax : (042)869-8207

6H₂O, Mn(NO₃)₂·6H₂O 을 각 파우더의 비율에 맞게 칭량한 후 약 300°C에서 합성시켰다. 합성된 파우더를 1250°C에서 1시간 동안 동안 하소하여 페로브스카이트 구조의 공기극 파우더를 제작하였다. 제작된 파우더는 시브(Sieve)를 이용하여 일정한 크기로 분쇄하였다.

2.2 공기극

반전지 제작을 위해 CGO91 펠렛을 이용하였다. CGO91 펠렛은 95kgf/cm²의 압력으로 누른 후 1500°C에서 소결하여 1.3mm 두께로 제작하였다. 합성된 파우더를 공기극 잉크와 일정 비율로 혼합한 후 Screen printing 방법을 이용하여 제작하였다.

2.3 측정 장치

합성된 파우더의 구조 파악을 위해 CuK α 필터를 이용한 XRD(x-ray Diffraction)측정을 수행하였다. 전극의 전기화학 반응 특성 파악을 위해 Solartron 1260 장비를 이용하여 5MHz 부터 100mHz의 주파수 대역의 EIS(Electrochemical impedance spectroscopy)를 측정하였다. 공기분위기에서 피니스를 이용하여 온도 범위 600°C ~ 900°C 에서 실험을 실시하였다. SEM(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 공기극과 전해질의 접촉면 관찰 및 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 XRD

이상적인 ABO₃의 페로브스카이트 구조는 8면체 구조의 BO₆가 모서리에 분포되어 있고 A원자가 내부 중심에 위치하고 있다. r_A, r_B, r_O의 이온 반지름을 가진 물질로 ABO₃의 구조를 이루기 위해서는 아래의 식 (1)과 같이 이루어진 tolerance factor의 값이 0.75에서 1.0 사이의 값을 가져야 한다[4]. Shannon의 앞선 연구에 나온 이온 반지름을 이용하여 이론적으로 계산된 PSCM의 Tolerance factor를 계산한 결과 PSC37의 1.014과 PSM의 0.999로 각각 가장 큰 값과 작은

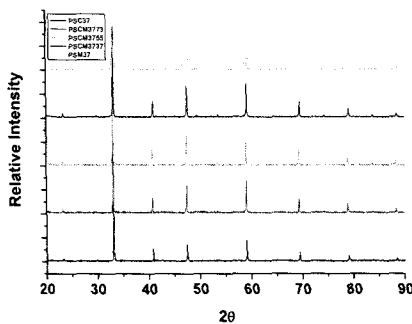


Fig. 1 X-ray powder diffraction patterns of Pr_{0.3}Sr_{0.7}Co_{0.7}Mn_(1-x)O₃

값을 나타내어 페로브스카이트 구조를 나타내는 범위 안에 속 한 것을 확인할 수 있다[7] : r(Pr³⁺)=1.30 Å (CN=12), r(Sr²⁺)=1.44 Å (CN=12), r(Co³⁺)= 0.055 Å (CN=6), r(Mn³⁺)=0.058 Å (CN=6).

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (1)$$

Fig. 1은 PSCM의 조성 변화에 따른 XRD 결과를 나타낸다. 모두 전형적인 페로브스카이트 구조를 나타내며 잘 합성된 것을 XRD 측정을 통하여 알 수 있었다. 조성의 변화에 따라 2θ가 47°와 59° 주변의 peak 값이 Mn의 조성이 더 첨가 될수록 평균 이온 반지름의 증가로 인하여 peak 2θ가 감소하는 방향으로 이동되는 것을 확인할 수 있다.

3.2 Impedance

Fig. 2는 PSCM의 Co와 Mn의 함유량의 변화에 따른 ASR(Area Specific Resistance) 변화를 온도에 따라 측정한 값이다. PSCM3773의 값에서 700°C에서 ASR값이 가장 작은 0.174Ω·cm²의 값을 나타내어 IT-SOFC의 Cathode로 적합한 것을 확인할 수 있다. 이는 Hong Lv. Et. 의 700°C에서 0.316 Ω·cm²보다 2배 이상 작은 값이다[5]. Co 자리에 Mn이 B-site에 도핑 됨에 따라 2가지 이유로 이온 전도도가 줄어들게 된다. 첫째는 이온 반지름의 증가 때문이다. Co³⁺ 자리에 Mn³⁺이 도핑 되면서 이온 반지름이 증가하게 된다. 증가된 이온 반지름에 의해 산소와의 거리가 짧아지게 되어 산소와의 결합력이 증가하게 된다. 증가된 결합 에너지로 인하여 산소 이온 공격자가 줄어들게 되어 이온 전도도가 감소하게 된다. 둘째는, 이온의 열역학적 안정성 때문이다. Steele의 논문에 따르면 Co³⁺ 이온 보다 Mn⁴⁺ 이온의 polaron energy가 더 낮아 charge carrier가 잡혀 있게 된다고 한다[2]. 열역학 적으로 Co의 경우 Co³⁺로 있는 것이 Co⁴⁺가 보다 안정하기 때문에 Co³⁺로 존재하여 Pr의 도핑에 의해 생성된 산소 공격자를 유지하지만 Mn의 경우 Mn⁴⁺로 존재하는 것이 Co보다 쉽고 안정하기 때문에 Mn⁴⁺로 존재하게 된다. Mn이 Mn⁴⁺로 존재하게 되면 Sr 도핑에 의해 생긴 -1의 charge balance가 0로 되면

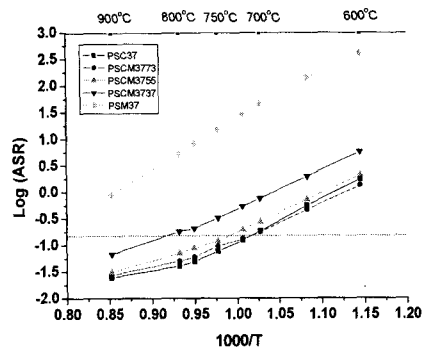
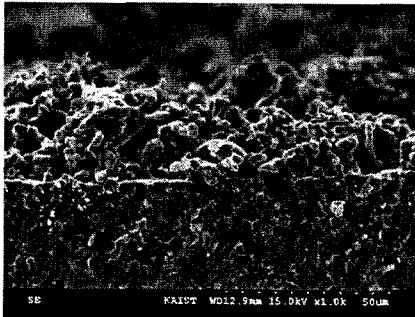


Fig. 2 Temperature dependence of the ASR for Pr_{0.3}Sr_{0.7}Co_{0.7}Mn_(1-x)O₃

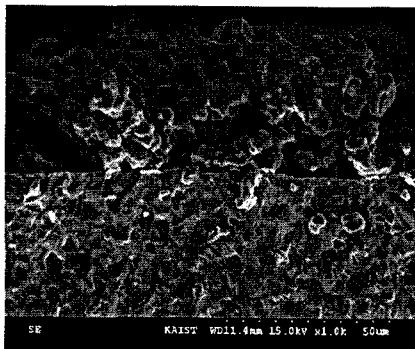
서 산소 공극자를 줄이게 되는 것이다. 하지만 약간의 Mn이 첨가됨으로써 이온 반지름이 큰 Mn으로 인하여 산소 공극자가 낮아져 이온 전도도가 떨어지지만 Mn이 Mn³⁺에서 Mn⁴⁺로 변하면서 자유 전자(free electron)가 많아 생성되기 때문에 전기 전도도가 상승할 뿐만 아니라 공기극의 grain size의 성장을 억제 해 줌으로써 TPB (Three Phase Boundary)를 증가 시키게 된다. 뿐만 아니라 산소 공극자의 감소로 공기극 구조 내에 빈 공간이 줄어들게 되어 열팽창 계수가 감소되어 전해질과의 접촉 능력을 향상 시켜 ASR 값이 작아지게 된다[6]. 하지만 다량의 Mn이 첨가될 경우 이온 전도도가 매우 낮아지기 때문에 MIEC(Mixed Ionic Electronic Conductor)의 성격을 잃고 금속의 EC(Electronic Conductor)로 변하게 되어 공기극의 전 영역에서 반응이 일어나지 못하고 TPB에서만 ORR(Oxygen Reduction Reaction) 반응이 일어남으로써 반응 면적의 축소의 효과를 가져 오게 된다. 이로 인하여 ASR값이 급격하게 증가되는 것이다.

3.3 SEM

Fig. 3은 PSCM3773의 실험 전·후 전해질과 전극 경계면의 미세 구조를 나타내는 SEM 사진



(a)



(b)

Fig. 3 SEM photograph of cross-section of $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.7}\text{Co}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_3$ (a) before experiment (b) after experiment

이다. (a)에서 보면 실험전의 전극과 전해질이 매우 잘 접촉되어 있고, 전극이 공극률이 큰 것을 확인할 수 있다. 하지만 실험 후의 (b)에서 보면 900°C까지의 임피던스 측정에 따라 전해질과 전극의 TEC차이에 의해 경계면의 접촉성 낮은 것을 추측할 수 있다. 또한 GNP방법으로 합성된 파우더로 생성된 전극의 경우 전극의 크기가 30 μm 정도의 매우 큰 것을 확인할 수 있다. 발달된 파우더 제작 기술을 통해서 파우더의 크기, 미세 구조 등을 최적화 하면 더 높은 성능을 나타낼 수 있을 것이다.

4. 결론

공기극의 전극 물질로 많이 사용되는 ABO_3 (A: A-site, rare earth element, B: B-site, transition metal)로 표현되는 페로브스카이트 산화물의 A-site에 Praseodymium과 strontium으로 치환하고, B-site에는 Co(Cobalt)와 Mn(Manganese)을 치환한 complex perovskite 물질을 이용하여 공기극 물질의 분극 저항을 최소화 하였다. 합성된 PSCM 계열의 ASR(Area Specific Resistance, $\Omega\cdot\text{cm}^2$)을 측정하여 700°C에서 0.174 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 의 낮은 값을 나타내는 조성을 찾았다. SEM 촬영을 통하여 전해질과 공기극 물질의 열팽창계수의 차이에 의하여 경계면의 접촉성이 저하되었음을 관찰할 수 있었다.

후 기

본 연구는 산업 자원부에서 주관하는 최우수 실험실 사업 및 핵심기술개발사업 (10022767-2005-12)의 일환으로 수행되었습니다.

References

- [1] Joongmyeon Bae, B. Sc, M. Sc, 1996, "Properties of selected oxide cathodes for solid oxide fuel cell", Ph. D thesis, University of London and for the Diploma of Imperial college
- [2] B.C.H. Steele, Joongmyeon Bae, 2006, "Properties of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-x}$ (LSCF) double layer cathodes on gadolinium-doped cerium oxide (CGO) electrolytes", Solid state Ionics, 106, 255-261
- [3] Wenxia Chem, Tinglian Wen, Huaiwen Nie,

Rui Zheng, 2003, "Study of $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ (Ln=La, Gd, Sm, or Nd) as the cathode materials for intermediate temperature SOFC", Materials Research Bulletin, 38,1319-1328

- [4] Shin-ichi Hashimoto, Kent Kammer, Peter Halvor Larsen, Finn Willy Poulsen, Mogens Mogensen, 2005, "A study of $\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-q}$ as a cathode material for SOFCs with intermediate operating temperature", Solid state Ionics, 176, 1013-1020
- [5] Hong Lv, Yu-ji Wu, Bo Huang, Bin-Yuan Zhao, Ke-ao Hu, 2006, "Structure and electrochemical properties of $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-q}$ cathodes for solid oxide fuel cells", Solid state Ionics
- [6] Yuansong Wang, Shaorong Wang, Zhenrong Wang, Tinglian Wen, Shaoyin Wen, 2006, "Performance of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-q}$ - CFO-Ag Cathode for IT-SOFCs", Journal of Power Sources
- [7] Jung Hyun Kim, Joongmyeon Bae, 2006, "Properties of $(\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CoO}_{3.8}$ as a Cathode Material for Intermediate Temperature-Operating Solid Oxide Fuel Cell (IT-SOFC)", 7th European SOFC Forum, B06