한국신·재생에너지학회 2006년도 춘계학술대회논문집 pp.51~54

GNP 법을 이용한 저온형 SOFC용 $(BaSr)(CoFe)O_3$ 공기극의 제조 및 특성 평가

이 미재[1], 문 지웅[1], 김 세기[1], 지 미정[1], 황 해진[2], 임 용호[1], 최 병현[1]

Properties of Synthesis $(BaSr)(CoFe)O_3$ Cathode for IT-SOFC by GNP

Mi-Jai Lee, Ji-Woong Moon, Sei-Ki Kim, Mi-Jung Ji,
Hae Jin Hwang, Yong Ho Lim, Byung-Hyun Choi

Key words : SOFC, GNP, Cathode, BSCF

Abstract : Cathode material, $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})_{0.99}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$, for low temperature SOFC was prepared by the glycine-nitrate synthesis process (GNP). The characteristics of the synthesized powders were studied with controlling pH of a precursor. The synthesis BSCF powders with pH were agglomeration state and calcinations temperature has not influence on particles. Highly acidicprecursor solution increased a single phase forming the temperature. Also, synthesis BSCF powder was show result for thermal analysis and alteration of difference crystal with pH. It is considered that Ba and Sr cannot complex by carboxylic acid group of glycine, because under highly acidic condition the caboxylic group mainly combined with H^+ insead of alkali and alkaline earth cations. In case of using precursor solution with pH 2~3, a single perovskite phase was obtained at 1000℃. Polarization resistance of $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})_{0.99}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ was measured by AC impedance spectroscopy from thetwo electrode symmetric cell. Area specific resistance of the $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})_{0.99}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ air electrode at 500℃ and 600℃ were 0.96Ω?㎠ and 0.16 Ω?㎠, respectively.

1. 서 론

고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cells, SOFC)는 높은 에너지 변환 효율과 환경 친화적이라는 장점과 함께, 수소 이외에도 탄화수소, 액체 연료 등 다양한 연료를 사용할 수 있으며, 고가의 백금 촉매를 사용하지 않는다는 특징 때문에 차세대 청정에너지원으로서 주목을 받고 있다.[1,2] SOFC의 구성요소 중 스택은 단전지를 여러 층으로 적층하여 이루어지는데 이 단전지의 성능은 양극 및 전해질에 의해 특성이 크게 좌우되어 진다. 현재 개발되고 있는 800℃ 작동되는 kW급 스택에서는 전극 미세구조 개선에 의한 방법이 사용되고 있으며, Sr-doped $LaMnO_3$ (LSM) 계 공기극 재료와 YSZ 계 고체전해질 분말을 혼합한 LSM-YSZ 복합체가 공기극 소재로서 채택되고 있다. 그러나, 700℃ 이하의 저온 작동을 위해서는 전극의 산소이온 확산계수가 큰 Sr-doped $LnCoO_{3-\delta}$(Ln=La, Sm, Pr, etc.) 및 $La_{1-x}Sr_xCoFeO_{3-\delta}$ 등의 적용이 검토되고 있으나, 이들 Co계 페로브스카이트 소재들은 고체전해질과의 계면반응과 높은 열팽창계수와 같은 문제점이 지적되고 있다.[3]

BSCF 는 고온 산소투과막 재료로서, 주로 산소이온의 확산에 대하여 연구결과가 보고 되고 있으며, 일반적으로 LSCF, LSCO등 기존 SOFC 공기극 재료에 비하여 산소이온투과능이 우수하다고 알려져 있다.[4] Z. Shao 등은 최근 SOFC용 고성능 cathode 재료로서 BSCF를 적용하여 500℃에서 0.5~0.6 Ω㎠ 의 낮은 저항을 갖는 공기극을 제조 하였다고 보고하였다.[5]

본 연구에서는 GNP에 의하여 BSCF를 합성하고 공기극으로서 분극특성을 평가하고자 하였다. GNP는 다성분계 분말을 합성하기 위하여 연료(glycine)과 산화제 (NO^{3-})의 자발연소합성법의 일종으로서, 일반적으로 전구체 용액의 분자상태

1) Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea
2) School of Materials Science and Engineering , Inha University, Incheon 402-751, Korea

혼합물로부터 최종상으로 빠르게 변환 시키면서도 매우 미세한 분말을 얻을 수 있으며, 화학양론을 맞추기 쉽다는 장점을 동시에 갖기 때문에 다성분계 분말의 합성분야에서 주목받고 있는 방법이다. GNP공정으로 분말을 제조할 때, 전구체 용액의 조건의 변화에 따른 상 합성 온도의 변화에 대하여 고찰하였다. 합성된 BSCF 분말을 이용하여 Gd-doped CeO_2 고체전해질 표면에 공기극 후막을 형성하고 그 분극저항을 측정하였으며, LSCF 전극의 분극저항과 비교하였다.

2. 실 험

2.1 출발원료 및 합성

본 합성은 GNP에 의한 분말합성의 출발물질로서, 금속질산염 수용액을 제조하는 방법, 흡습성이 낮고, 대기 중에서 상대적으로 안정한 금속탄산염 및 금속 분말을 증류수와 질산을 가하여 용해시키는 방법을 적용하였다. Fig. 1에 GNP에 의한 분말 합성 과정을 도시하였다. 본 연구에서는 glycine 첨가량은 금속 양이온과 동일한 몰수로 고정하였다. 출발용액의 pH가 상형성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여, 출발원료 I 의 수용액에 HNO_3 및 NH_4OH를 가하여 서로 다른 pH (0,1,2,3)를 갖는 출발용액을 제조하였다.

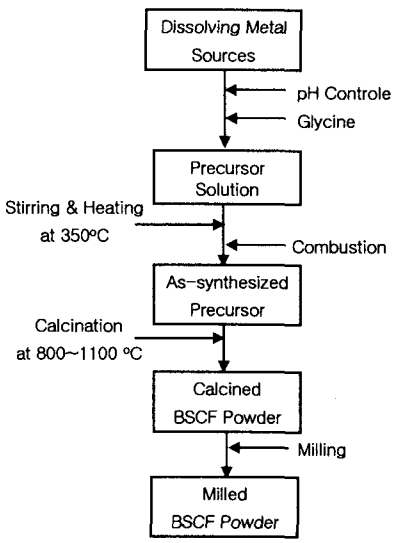


Fig. 1 Flow chart the preparation of BSCF powder

교반기의 바닥온도를 350℃로 유지하고 계속 가열하면, 수분이 H_2O가 제거되고, 점도가 계속 증가하면서 아마이드 반응이 진행되어 고점도의 resin 형태가 되는데, 이때 계속 온도를 유지하면 resin이 순간적인 자발 착화반응을 일으키면서 반응이 종료된다. 자발연소 반응을 마친 원료를 800~1100℃ 범위에서 하소하여 BSCF 분말을 제조하였다. XRD, SEM등을 통하여 합성분말의 특성을 분석하였다. 비교를 위하여 GNP 공정과 동일 조성의 금속질산염 수용액에 glycine을 첨가하지 않고 가열하여 용매를 제거한 후 건조된 질산염 혼합물을 건식 ball mill로 분쇄하고 이를 공기 중에서 1000℃, 5시간 하소한 분말을 X-ray 회절분석기로 관찰하였다.

2.2 GNP 법으로 제조한 BSCF의 분극저항

본 연구에서 glycine nitrate법으로 제조한 BSCF 공기극의 분극저항을 측정하기 위하여 해당 분말을 유기vehicle과 혼합하여 공기극 페이스트를 제조하였다. BSCF 분말은 전극 페이스트 제조를 위하여 1 시간 동안 planetary milling을 통하여 입자크기를 미세화 하였다.

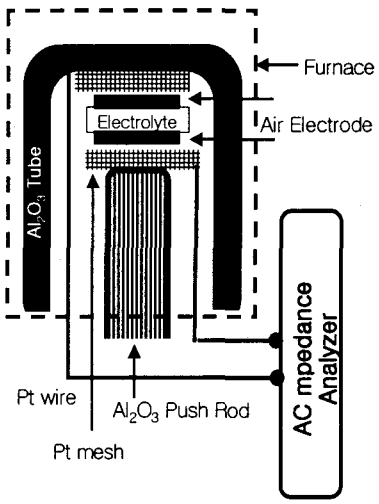


Fig. 2 Schematic set-up for the measurement of polarization resistance

외경 12㎜, 두께 1㎜인 고체전해질 GDC 디스크의 양면에 각각 0.5㎠ 의 전극을 스크린 인쇄하고, 1000℃ 에서 2 시간 동안 열처리 하였다. Fig. 2 와 같은 측정 지그와, 2 단자 symmetric cell을 구성하여, 교류임피던스 분석을 통하여 분극저항을 평가하였다. 교류임피던스 측정은 Solartron 1260 Impedance Analyzer 및 1287 Electrochemical Interface를 이용하여 측정하였으며, 측정주파수는 1MHz-0.01Hz 범위이고, 인가한 교류전압의 진폭은 ±20㎷ 였다. 실수부와 허수 부 저항을 Cole-Cole plot 한 후, 실수부 저항의 고주파 부 x 절편과 저주파 부 x 절편의 차를 분극저항으로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 pH 변화에 따른 열분석

GNP를 이용하여 pH를 변화시켜 합성한 BSCF 분말의 DT-TGA를 Fig. 3에 나타내었다.

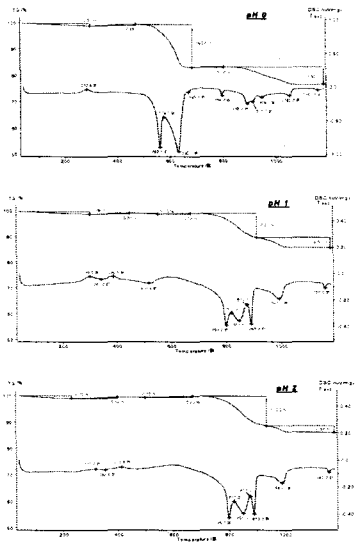


Fig. 3 DT-TGA of synthesis BSCF powder with pH condition

그림에서 살펴보면 pH 변화에 따라 일부 다른 형태를 나타내고 있는데, pH 0의 경우 다른 pH에서는 볼 수 없는 550~650℃에서의 peak를 내고 있다. 또한 무게 감량도 pH 0의 경우 약 23%를 나타낸 반면 pH 1부터는 약 13% 정도의 무게 감량을 나타내었다. 이렇게 다른 열분석 결과는 생성되어 지는 BSCF 결정에 영향을 미칠 것으로 보인다.

3.2 결정상

pH를 0과 2에서 합성한 BSCF 분말의 하소온도에 따른 x-ray 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

그림에서 보면 열분석 결과 같이 pH 0과 2는 다른 경향을 나타내고 있는 것을 볼 수 있는데, 특히 pH 2의 경우 하소온도를 증가하여도 perovsikete 구조를 갖는 BSCF외에 Ba_2CoO_4, $BaCO_3$ 의 2차 상이 생성되는 것을 볼 수 있다. 그러나 pH 1이상의 조건 즉 pH 2에서는 1000℃ 이후에 BSCF 단일 상만이 나타나는 것을 볼 수 있다. 이는 반응을 일으키는 주 반응체인 Glycine의 영향으로 보여 지며 이러한 경향을 더욱 관찰하기 위해 열분석 결과에서 다른 pH에서는 나타나지 않았으나 pH 0에서는 peak로 나타난 550~650℃ 온도 전·후의 결정상을 검토하여 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 3, 4 및 5의 결과를 종합해 보면 pH가 0인 경우 perovskite 단일상인 BSCF외에 다른 여러 상들이 생성되는 것을 볼 수 있다. 이러한 영향으로 pH 0의 경우 Ba 혹은 Sr의 질화물이 생성되어 열처리 온도 증가에 따라 Ba 혹은 Sr 탄산염으로 존재하는 것으로 보인다. 보통 Ba 혹은 Sr 질화물은 상은 산화제에 비해 연료가 부족하여 반응온도가 낮은 경우에 발생되어 지나[6], 본 연구에서와 같이 합성온도가 낮아지는 것이 아닌 경우는 낮은 pH에서 나이트레이트 기와 Ba 혹은 Sr이 반응하면서 우선적으로 질화물이 생선된 것으로 보여 진다.

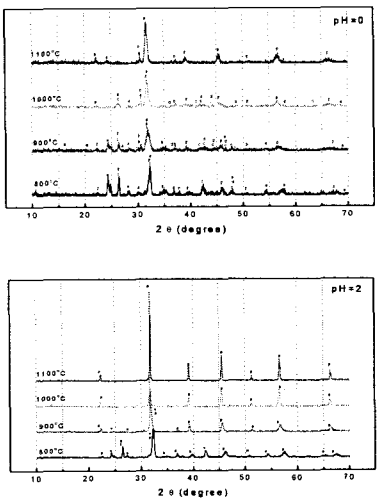
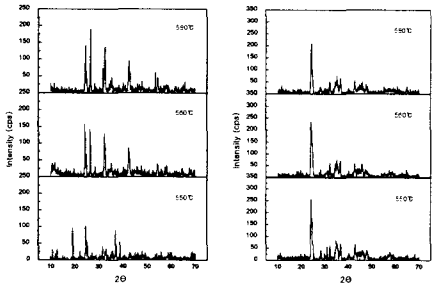


Fig. 4 X-ray patterns of synthesis BSCF powder with calcination temperature
a ; Ba_2CoO_4(JCPDS 72-0796),
b ; $BaCO_3$ (JCPDS 70-0363),
c ; $BaCoO_3$ (JCPDS 85-0720),
d ; CoO (JCPDS 75-0533),
e ; $Sr(Co_{0.81}Fe_{0.19})O_{2.78}$ (JCPDS82-2445),
f ; Co_3O_4 (JCPDS 78-1970),
p ; $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})_{0.99}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$

이러한 경향은 반응제인 glycine의 영향으로 glycine은 아민기와 카르복실기로 구성되어 있는데, pH 영역에 따라서 금속이온과 결합하는 작용기가 달라지게 된다. 보통 pH가 낮은 영역에서는 카르복실기가 거의 존재하지 않고 아민기만 존재하게 되는데, 전이금속이 아민기와 반응할 경우 높은 반응성을 나타낸다고 보고하고 있다.[7] 따라서 전이금속은 아민기와 반응하여 높은 반응성을 나타내고 상대적으로 카르복실기와 반응하여야 할 나머지 금속은 글리신과 반응하여 복합체가 되지 못하고 질화물로 생선된 것으로 사료된다. 그러므로 glycine을 이용하여 전이금속과 다른 금속염을 합성하는 경우는 pH 조건을 고려 할 것으로 보여 진다.

3.3 전기적 특성

Fig 6은 LSCF 상용분말과 합성한 BSCF를 동일한 조건으로 공기극을 형성하고, 그 분극저항을 600℃, 공기 중에서 교류임피던스법으로 측정하여 비교하였다.



(a) pH 0 (b) pH 2

Fig. 5 X-ray patterns of synthesis BSCF powder with pH 0 and pH 2

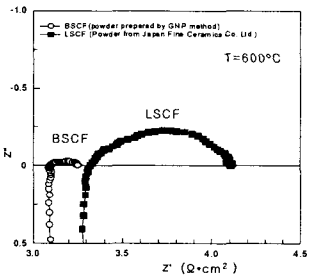


Fig. 6 AC impedance spectra of the BSCF and LSCF

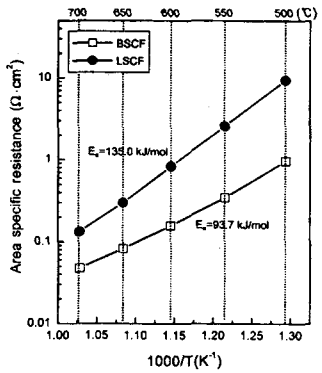


Fig. 7 The area specific resistance (ASR) of the BSCF and LSCF air electrodes as a function of temperature and their activation energy for the overall electrode resistance, respectively.

LSCF의 ASR 값이 0.83Ω·cm인데 비하여, 합성한 BSCF는 0.16Ω·cm로 약 1/5 정도의 낮은 분극저항을 나타내었다.

Fig. 7은 온도변화에 따른 상용 LSCF와 합성한 BSCF와의 비저항값을 나타낸 것으로, LSCF는 650~700℃, BSCF는 550~600℃ 범위에서 사용 가능한 공기극 임을 보여 주고 있다.

4. 결 론

GNP법을 이용하여 저온 작동용 SOFC의 공기극 소재인 BSCF를 합성하여, pH 변화에 따른 결정상 생성 및 전기적 특성을 평가하였다. BSCF의 경우 GNP로 합성할 때 pH에 따라 생성 결정상에 변화가 있었으며, 특히 pH 0에서는 반응제인 glycine의 영향으로 perovskite 구조인 BSCF외에 다른 결정상이 나타나고 있었다. 이러한 경향은 낮은 pH 에서는 용액 내에서 glycine의 카르복실기가 COO-로 이온화지 못하고 대부분 COOH로 존재하기 때문에 형태로 Ba, Sr 등과 결합을 형성하지 못하여 연소반응을 위하여 용액을 농축하는 과정에서 구성 원소들의 선택적인 석출을 억제하지 못하기 때문이라고 판단된다. pH=2 의 출발용액으로부터 제조한 단일상의 분말을 이용하여 공기극 페이스트 및 후막을 제조하고, 1000℃에서 2시간 열처리하여 공기극을 제조하였다. 교류임피던스분석기를 이용하여 BSCF 의 분극저항을 측정한 결과, 공기 중 500℃ 및 600℃에서 각각 0.96Ω·㎠ and 0.16 Ω·㎠ 의 ASR (area specific resistance) 을 나타내었다.

References

[1] N.Q. Minh, "High Temperature Fuel Cells. Part II : The Solid Oxide Fuel Cell,"*Chemtech.*, Vol. 21, pp.120-26 (1991).

[2] M. Gödickemeier, K. Sasaki, L. J. Gauckler and I. Riess, "Perovskite cathodes for solid oxide fuel cells based on ceria electrolytes" *Solid State Ionics*, 86-88, pp. 691-701 (1996).

[3] Haihui Wang, You Cong and Weishen 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," *Journal of Membrane Science*, Vol. 210 259-271 (2002).

[4] Zongping Shao, Weishen Yang, You Cong, Hui Dong, Jianhua Tong and Guoxing 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," *Journal of Membrane Science*, Vol.172 177-188 (2000)

[5] Zongping Shao, Sossina Haile, "A High-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells," *Nature* 43 170-73 (2004)

[6] Qiwu Zhang and Fumio Saito, "Mechano-chemical synthesis of $LaMnO_3$ from La_2O_3 and Mn_2O_3 powders", J. alloys and comp., Vol. 297, 99(2000)

[7] S.J. Kim, C.H. Jung, K.H. Kim, Y.S. Kim and I. H. Kuk, "Self-Sustaining Combustion Process를 이용한 NiO/YSZ 초미세 복합분말 제조", J. Kor. Ceram. Soc., 33(4), Vol. 411 (1996)