

## 중·저온형 고체 산화물 연료전지의 공기극으로 사용되는 PSCF3737 물질의 특성에 관한 연구

\*박 광진<sup>1)</sup>, \*\*배 중면<sup>2)</sup>

### Characterization of PSCF3737 for intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC)

\*Kwangjin Park, \*\*Joongmyeon Bae

**Key words** : Solid oxide fuel cell (고체 산화물 연료전지), Cathode (공기극), Oxygen vacancy (산소 공  
격자), Composite cathode (합성 공기극)

**Abstract** :  $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$  (PSCF3737) was prepared and characterized as a cathode material for intermediate temperature-operating solid oxide fuel cell (IT-SOFC). X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), extended X-ray absorption fine structure (EXAFS), and electrical property measurement were carried out to study cathode performance of the material. XPS and EXAFS results proved that oxygen vacancy concentration was decreased and lattice constants of the perovskite structure material were increased by doping Fe up to 70 mol% at B-site of the crystal structure, which also extended the distance between oxygen and neighbor atoms. Thermal expansion coefficient (TEC) of PSCF3737 is smaller than that of  $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_{3-\delta}$  (PSC37) due to lower oxygen vacancy concentration. PSCF3737 showed better cathode performance than PSC37. It might be due good adhesion by a smaller difference of TEC between  $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_2$  (CGO91) and electrode. Composite material PSCF3737-CGO91 showed better compatibility of TEC than PSCF3737. However, PSCF3737-CGO91 did not represent higher electrochemical property than PSCF3737 due to decreased reaction sites by CGO91.

## 1. 서 론

ABO<sub>3</sub>로 이루어진 페로브스카이트 구조 (Perovskite structure)는 열팽창 및 화학적으로 안정하기 때문에 SOFC (solid oxide fuel cell)의 공기극으로 많이 사용되고 있다.<sup>(1,2)</sup> 작동온도가 고온 (>900℃)에서 중·저온(>600℃)으로 내려가면서 성능 저하에 가장 큰 부분을 담당하는 것이 공기극의 활성화 분극 저항 증가이다.<sup>(3)</sup> 공기극의 분극 저항을 줄이기 위하여 페로브스카이트 구조의 A 사이트와 B 사이트 물질을 혼합하여 새로운 물질을 합성하는 연구가 많이 진행되고 있다.<sup>(2,3)</sup> 페로브스카이트 물질 중 Co (Cobalt)가 B 사이트에 포함된 물질은 높은 이온 전도도 때문에 낮은 분극 저항을 가진다. 따라서 많은 연구에서 Co가 포함된 공기극 물질을 사용하고 있다. 대표적인 물질이  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}$ (SSC55)와  $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_{3-\delta}$ (PSC37)이다. Park의 연구에서는 높은 공기극 성능을 보인 PSC37에 Fe (Iron)을 첨가하여 더 낮은 분극저항

과 낮은 열팽창 계수 (TEC)를 나타내는 공기극 물질 조성을 찾았다. La (Lanthanum) 계열의 산화물은 전통의 SOFC 공기극 물질로 사용되면서 공기극 물질 특성에 관한 연구가 많이 진행되었다. 하지만 Pr (Praseodymium) 계열의 공기극 특히  $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ (PSCF3737)의 경우 물질 특성에 관한 연구가 전무한 상태이다.

본 논문에서는 높은 공기극 특성을 보인 PSCF3737 공기극의 전기화학적 특징을 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)와 extended X-ray absorption fine structure (EXAFS)를 통해 확인하고

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

높은 TEC를 낮추기 위해 전해질 물질인  $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_2$  (CGO91)과 composite cathode를 제작하여 성능 변화를 관찰할 것이다.

## 2. 실험

PSCF3737의 공기극 분말 제작을 위해 GNP(glycine nitrate process)방법을 이용하였다.<sup>(4)</sup> 고순도의 질산염 물질  $Pr(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ ,  $Sr(NO_3)_2$ ,  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 을 각 분말의 비율에 맞게 칭량하여 탈이온수에 글리신(glycine)과 함께 혼합한 후 약  $300^\circ C$ 에서 열처리 하였다. 상형성을 위해 열처리된 분말을 온도에 따라 1시간 동안 하소하여 페로브스카이트 구조의 공기극 분말을 합성하였다. 합성된 분말은  $35\mu m$  표준망체(sieve)를 이용하여 일정한 크기로 분쇄하였다. 합성된 분말의 ASR 측정을 위하여 CGO91 펠렛을 이용하여 스크린 프린팅 방법으로 반전지를 제작하였다. CGO91 펠렛은 CGO91 분말을  $95kgf/cm^2$ 의 압력으로 누른 후  $1500^\circ C$ 에서 4시간 소결하여  $1.3mm$  두께로 제작하였다. Composite cathode를 제작하기 위해 CGO91분말과 PSCF3737 분말을 비율에 맞춰 아세톤을 이용하여 24시간 세라믹 볼과 함께 볼밀을 돌려 잘 섞이게 하였다. 그 후 오븐에 넣어 아세톤을 제거한 후  $5\mu m$  표준망체(sieve)를 이용하여 일정한 크기로 분쇄하여 동일한 방법으로 반전지를 제작하였다. 공기극 물질의 전해질 물질과 안정성 검사를 위해 혼합물을 고온에 노출 시킨 후  $CuK\alpha$  필터를 이용한 XRD(x-ray diffraction)측정을 수행하였다. X-ray 스펙트럼은  $2\theta$ 의 범위가  $20^\circ \sim 90^\circ$ 인 구간에서  $2^\circ/min$ 의 속도로 측정하였다. 전극의 전기화학 반응 특성 파악을 위해 Solartron 1260 장비를 이용하여 5MHz 부터 100mHz의 주파수 대역의 EIS(electrochemical impedance spectroscopy)를 측정하였다. EIS는 OCV(Open circuit voltage) 상태에서 측정하였으며, 50mV의 AC전압을 이용하였다. 전기를 이용하여 시편의 온도를 유지 및 변화시켰고 4단자(probe) 방법을 이용하여 측정 선의 저항 값을 배제하였다. 공기 분위기에서 온도 범위  $500^\circ C \sim 900^\circ C$ 에서 실험을 실시하였다.

XPS는 O 1s 그리고 C 1s을 측정하였다. 바인딩 에너지는 측정된 C 1s 데이터를 대조군 데이터와 비교하여 보정 하였다. EXAFS는 PAL의 3C1 빔라인에서 측정하여 FEFF8.0 소프트웨어를 이용

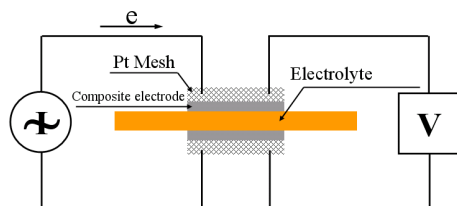


Fig. 1 Schematic description of half cell test setup

하여 이온간의 거리를 측정하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

PSCF3737공기극의 특성을 알기 위해 전해질 물질과의 화학적 안정성과 분자간의 거리 및 산소 공격자의 농도 변화 등을 관찰하였다.

Co가 포함된 산화물의 경우 전통적인 SOFC의 전해질 물질로 상용된 8YSZ ( $Y_{0.08}Zr_{0.92}O_2$ )와 고온에서 화학적으로 반응하여 SOFC의 성능을 매우 낮게 만드는 특성이 있다. 본 연구에서 사용된 공기극 물질인 PSCF3737의 경우도 Co를 함유하고 있기 때문에 화학적 안정성을 측정하였다. 8YSZ, CGO91 그리고 SDC82 ( $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_2$ )과 혼합하여  $1200^\circ C$ 에서 1시간동안 반응 시켰다. 그림 2는 혼합물의 고온 반응 후의 XRD 측정 결과를 나타낸다. Ce계열의 SDC82와 CGO91의 경우는 전해질 물질과 PSCF3737의 XRD peak 이외에 다른 peak이 없다. 하지만 8YSZ의 경우  $32^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $65^\circ$ ,  $72^\circ$ 에서 다른 peak이 발견되었다. 이를 통하여 Co와 8YSZ가 화학적으로 반응하여 새로운 물질이 합성되었음을 확인할 수 있다. 그림 3은 3가지 전해질 펠렛을 이용하여 반전지 측정을 한 데이터를 나타낸다. Ceria 계열의 전해질 물질에 비해 8YSZ를 전해질로 사용했을 때 매우 높은 ASR(Area specific resistance)를 나타내는 것을 알 수 있다. 이는 그림 2에서 확인할 수 있듯이 공기극과 전해질 사이에 새로운 합성층이 발생되어 산소이온의 이동을 방해하여 높은 분극 저항을 나타내게 되는 것이다. 그리고 같은 ceria 계열의 전해질 물질 중에서 CGO91을 사용하였을 때 더 낮은 ASR을 나타낸다. 이는 SDC82보다 CGO91이 더 높은 이온 전도도를 가지고 있기 때문에 공기극 표면에서 생성된 산소 이온이 쉽게 전해질로 이동해 갈 수 있기 때문이다.<sup>(6)</sup>

그림 4는 PSCF3737의 XPS 측정 결과를 나타낸다. 앞선 연구에서 O 1s의 높은 바인딩 에너지는 O와 관계있는 adsorbed oxygen의 농도에 영향

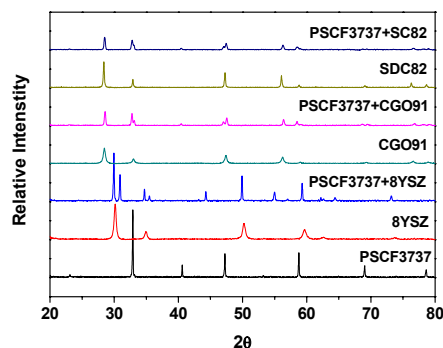


Fig. 2 XRD patterns of composition with  $Pr_{0.3}Sr_{0.7}Co_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$  and electrolytes

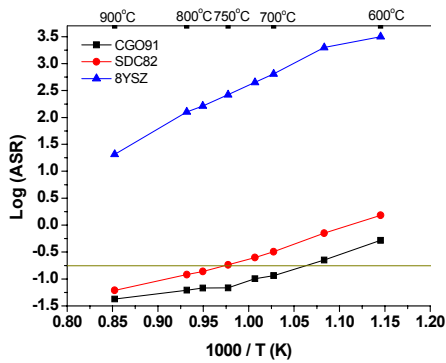


Fig. 3 Temperature dependence of the ASR on various electrolyte pellets

을 받으며 낮은 바인딩 에너지는 격자 내의 산소 이온과 관련 있다고 한다.<sup>(6)</sup> O는 열역학 적으로 전이금속이 포함된 산화물의 산소 공격자 농도와 직접적으로 관련이 있다고 한다.<sup>(6)</sup> PSC37에 70mol% 의 Fe를 Co 자리에 대체하면서 낮은 바인딩 에너지의 peak 세기는 크게 변함이 없지만 높은 바인딩 에너지의 peak 세기는 작아졌다. 이를 통하여 격자 내에 산소 공격자의 농도가 감소하였음을 확인할 수 있다. 이는 열팽창 계수 측정을 통하여서 확인할 수 있다.

그림 5는 PSC37과 PSCF3737의 EXAFS 데이터를 Fourier transform하여 R 도메인에 표시한 그래프이다. EXAFS 데이터를 Fourier transform하는 이유는 이온간 거리의 절대 값을 fitting을 통하여 얻어 내기 위함이다. 그림 5의 첫 번째 peak은 모두 Co와 가장 가까운 위치에 있는 산소와의 거리를 나타낸다. Co-O거리를 PSC37과 PSCF3737의 격자 상수 및 구조를 통하여 계산해 보면 PSC37의 경우 1.93 Å이고 PSCF3737은 1.95 Å이다. 측정된 Co-O거리는 기존 문헌의 값과 유사함을 확인할 수 있다.<sup>(7)</sup> Fe가 첨가 됨에 따라 이온 간의 절대적 거리가 증가하였다. 이온 전도도( $\sigma_i$ )는 아래 식과 같이 표현할 수 있다.

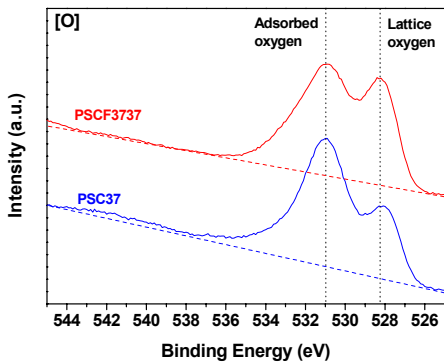


Fig. 4 0 1s core level XPS spectra for PSC37 and PSCF3737

$$\sigma_i = \frac{D_{self} (Z_o F)^2}{V_m R T} \quad (1)$$

$V_m$ 은 oxygen molar volume을 나타내며,  $D_{self}$ 는 self diffusion coefficient를 나타낸다.  $R$ 은 기체 상수이며  $T$ 는 온도를 나타낸다.  $Z_o F$ 는 electrical charge를 나타낸다.  $D_{self}$ 는 식 (2)와 같이 표현할 수 있다.

$$D_{self} = \frac{z}{6} f(1-c) a_o^2 v_o \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \quad (2)$$

$f$ 는 jump frequency를 나타내고  $a_o$ 는 이온간의 거리를 나타낸다.  $\Delta G_m$ 은 activation energy를 나타낸다. Fe가 첨가되어  $a_o$ 의 값이 증가하여  $D_{self}$ 값이 증가할 수 있지만, 반대로 산소 이온이 이동하기 위해 뛰어 넘어야할 거리가 증가하기 때문에  $\Delta G_m$ 이 증가하게 된다. 따라서  $a_o$ 의 증가에 의해  $D_{self}$ 값이 증가된다고 단정 지을 수 없다. 하지만, 앞서 XPS결과에서 알 수 있듯이 산화물 내의 산소 공격자 농도가 줄어들었음을 확인할 수 있고 이를 통하여 이온 전도도가 감소하게 되

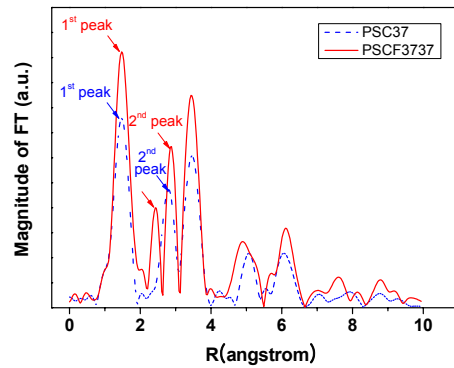


Fig. 5 Fourier transform modulus F(R) spectra of the EXAFS at the Co K-edges for PSC37 and PSCF3737

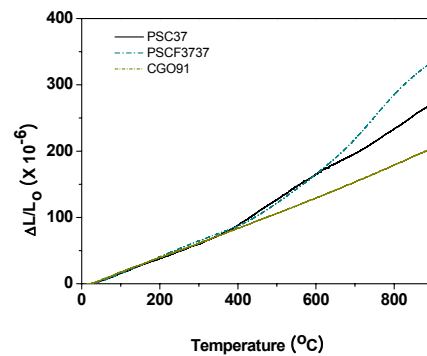


Fig. 6 Thermal expansion curves of PSC37, PSCF3737, and CGO91

는 것을 알 수 있다. 산소 공격자의 감소는 TEC를 통해서도 확인할 수 있다. 그림 6는 공기극 물질과 전해질로 사용되는 CGO91의 TEC를 나타낸다. 측정된 CGO91의 평균 TEC는  $12 \times 10^6 \text{ K}^{-1}$ 로 앞선 연구의 값과 유사함을 확인할 수 있다. Fe가 첨가됨에 따라 TEC가 감소하는 것을 확인할 수 있다. Fe의 첨가로 인하여 산소 공격자가 감소하여 TEC가 감소한 것이다. 하지만 Fe가 첨가된 PSCF3737라도 CGO91보다 큰 TEC를 가지고 있다. 전해질 물질과 TEC가 유사하지 않으면 열싸이클 실험이나 장시간 운전에서 공기극이 전해질과 TEC차이에 의해 접착성이 저하되기 때문에 산소의 산화 환원반응이 일어날 수 있는 삼상계면이 줄어들게 되어 성능이 악화된다. 공기극 물질의 TEC를 줄이는 방법은 전해질 물질과 섞어 composite cathode를 만드는 것이다. composite cathode를 제작할 경우 물질의 TEC를 줄일 뿐만 아니라 전해질의 높은 이온 전도도에 의해 공기극의 특성이 향상될 수 있다. Table 1은 CGO91의 첨가에 따른 TEC변화를 나타낸다. CGO91의 첨가량이 증가될수록 TEC값이 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 그림 7은 composite cathode의 ASR값을 나타낸다. CGO91이 첨가될수록 ASR값이 증가된다. 이는 2가지 이유로 설명할 수 있다. 첫 번째는 PSCF3737의 표면이 충분히 활성화도가 높고 이온전도도가 높기 때문에 전해질 물질이 섞인다 하여도 큰 영향을 끼치지 못한다. 두 번째는 CGO91이 첨가됨으로써 공기극 표면의 반응 면적이 줄어들게 될 뿐만 아니라 전극사이로 이동하는 전자 통로가 전해질 물질에 의해 막히기 때문에 ASR이 증가하게 되는 것이다.

#### 4. 결론

PSCF3737은 산화물 내의 Co가 8YSZ와 반응하여 화합물을 생성하기 때문에 높은 ASR값을 나타내었다. 따라서 Co와 반응성이 없는 ceria 계열의 전해질만 사용해야 한다. ceria 계열의 산화물 중 CGO91을 전해질로 사용하였을 때 가장 낮은 ASR값을 나타내었다. PSC37의 Co 자리에 Fe가 70 mol% 대체됨으로써 산화물 내의 산소 공격자의 농도는 감소하였고, 이온간의 거리는 증가하였다. 산소 공격자의 감소로 인하여 TEC가 감소하였지만 전해질 물질에 비해 큰 값을 나타내었다. TEC를 감소시키기 위하여 composite cathode를 제작하였지만, 산화환원 반응을 위한 반응 면적의 감소 및 전자 이동 거리의 증가로 인하여 ASR값이 더 낮아지는 결과를 얻었다.

Table 1 TECs of composite cathodes

	TEC ( $\times 10^6 \text{ K}^{-1}$ )
PSCF3737	19.4
PSCF3737-CGO91-10	17.2
PSCF3737-CGO91-20	16.7

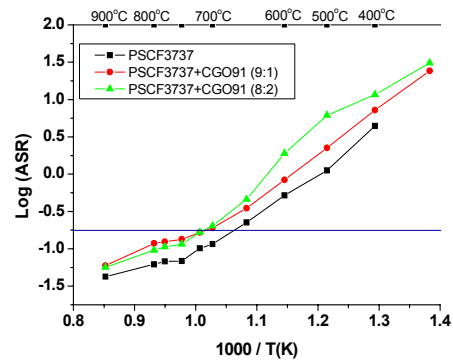


Fig. 7 Temperature dependence of the ASR for composite cathode of PSCF3737 and CGO91

#### 후기

본 연구는 산업 자원부에서 주관하는 최우수 실험실 사업 및 “SkWe 열병합 SOFC 발전 시스템 개발” 과제의 지원을 받아 수행된 연구 결과입니다. 이에 감사드립니다. 아울러 BK21지원에 감사드립니다. EXAFS는 PAL (Pohgan Accelerator Laboratory)의 C1 beam line에서 측정 하였습니다.

#### References

- [1] K. Park, J. Kim and J. Bae, 2007, "Study of  $\text{Pr}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Co}_x\text{Mn}_{(1-x)}\text{O}_3$  ( $x=0,0.3,0.5,0.7$  and 1) as the cathode materials for intermediate temperature SOFC", Journal of the Korean Ceramic Society, Vol 44, pp. 214~218
- [2] C. Lee and J. bae, 2007, "Study composite cathode for YSZ electrolyte in SOFC", KSME, vol B, No. 31, pp. 62~67
- [3] K. An, K. Reifsnider and Y. Gao, 2006, "Durability of  $(\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{MnO}_{3\pm\delta}$  /8YSZ composite cathodes for solid oxide fuel cells", Journal of Power Sources, 14, 254-262
- [4] J. Kim and J. Bae, 2006, "Properties of  $(\text{Pr}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CoO}_{3-\delta}$  as a Cathode Material for Intermediate Temperature-Operating Solid Oxide Fuel Cell (IT-SOFC)", 7th European SOFC Forum, B06
- [5] L. Minervini, M. Zacate, R. Grimes, 1999, "Defect cluster formation in  $\text{M}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{CeO}_2$ ", Solid State Ionics, 116, pp. 339-349
- [6] J. Fierro, L. Tejuca, 1987, "Non- stoichiometric surface behavior of  $\text{LaMnO}_3$  oxides as evidenced by XPS", Appl. Surf. Sci. 27, pp. 453-457
- [7] V. Procházka, Cz. Kapusta, M. Sikora, D. Zając, K. Knížk, Z. Jiráč, H. Štěpánková, 2007, "EXAFS study of  $\text{LaMn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  compounds", J. Magn. Mgan. Mater. 310, pp. e197-e199