

중간온도형 고체산화물 연료전지의 양극재료로서 $Gd_{0.8}Ca_{0.2}Co_{1-x}Fe_xO_3$ 의 전기화학특성

류지현 · 장중현 · 이희영 · 오승모[†]

서울대학교 공과대학 응용화학부

Electrochemical properties of $Gd_{0.8}Ca_{0.2}Co_{1-x}Fe_xO_3$ cathodes for medium-temperature SOFC

Ji-H. Ryu, Jong-H. Jang, Hee-Y. Lee and Seung-M. Oh[†]

Division of Chemical Engineering, College of Engineering
Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

초 록

중간온도(700~800°C)형 고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cells)의 양극재료로 이용을 목표로 $Gd_{0.8}Ca_{0.2}Co_{1-x}Fe_xO_3$ ($x=0.0\sim 0.5$) 분말을 합성하고 이의 열적 안정성, 전도특성을 조사하였다. 또한 이를 CGO(Cerium-Gadolinium Oxide) 전해질 디스크에 부착하여 양극특성을 조사하였다. 양극재료를 구연산 법에 의하여 800°C에서 하소하여 분말을 합성하였을 때, Fe의 함량에 상관없이 모두 페롭스카이트 단일상을 얻을 수 있었다. 합성분말의 열적 안정성을 측정하였는데, Fe의 함량이 적을수록 열적 안정성이 열악하여 $x=0.0$ 인 시료는 1300°C에서 분해되었다. 그러나 Fe이 치환된 재료의 경우에는 1400°C까지 분해현상은 없었으나 1300°C 근처에서 용융되는 현상이 관찰되어 양극층의 접착온도를 1300°C 이하로 설정해야 함을 알았다. $Gd_{0.8}Ca_{0.2}Co_{1-x}Fe_xO_3$ ($x=0.0\sim 0.5$)로 반쪽전지를 제작하여 800°C 공기중에서 전지를 가동하며 양극의 산소환원 반응에 대한 활성을 조사한 결과 조성에 상관없이 $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ 보다 우수한 활성을 가졌고, $x=0.0\sim 0.5$ 인 전극중에서는 $x=0.2$ 일 때 가장 좋은 양극특성을 보였다. 이와 같이 $x=0.2$ 인 경우에 가장 우수한 활성을 갖는 이유를, Fe의 함량이 많은 경우는 열적 안정성이 우수하나 산소환원 반응에 대한 활성은 감소하므로 $x=0.2$ 에서 열적 안정성과 활성 사이에 최적의 trade-off가 나타남으로 설명하였다. $x=0.2$ 인 시료의 전기 전도도를 직류 4단자법에 의하여 측정하였을 때 800°C에서 51 S/cm의 값을 나타내었고, 교류 2단자법으로 측정된 이온 전도도는 800°C에서 6.0×10^{-4} S/cm의 값을 나타내었다. 즉 이 물질은 혼합 전도체로서 전극의 전 표면이 반응의 활성점으로 작용할 가능성이 있고, 이로부터 이들이 $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ 보다 우수한 양극활성을 갖는 이유를 설명할 수 있었다.

Abstract - For the purpose of finding new cathode materials for medium-temperature (700~800°C) solid oxide fuel cells, $Gd_{0.8}Ca_{0.2}Co_{1-x}Fe_xO_3$ ($x=0.0\sim 0.5$) are prepared, and their thermal stability and conductivity characteristics are investigated. Also, the cathodic activities are measured after the cathode layer being attached on CGO (cerium-gadolinium oxide) electrolyte disk. The X-ray analyses indicate that the materials prepared by calcining the citrate-gels at 800°C have the orthorhombic perovskite structure without discernible impurities. The thermal stability of the undoped Co perovskite is so poor that it is decomposed to the individual binary oxide even at 1300°C. But the partially Fe-doped cobaltates exhibit a better thermal stability to retain their structural integrity up to 1400°C. The observation whereby both the undoped and Fe-doped cobaltates melt at ca. 1300°C leads us to perform the electrode adhesion at <1300°C. The cathodic activity of $Gd_{0.8}Ca_{0.2}Co_{1-x}Fe_xO_3$ ($x=0.0\sim 0.5$) electrodes is superior to $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$, and, among the samples of $x=0.0\sim 0.5$, the $x=0.2$ cathode shows the best activity for the oxygen reduction reaction. It is likely that the Fe-doping provides a better thermal stability to the materials but in turn imparts an inferior cathodic activity, such that the optimum trade-off is made at $x=0.2$ between the two factors. The total electrical conductivity and ion conductivity of $Gd_{0.8}Ca_{0.2}Co_{1-x}Fe_xO_3$ are measured to be 51 S/cm and 6.0×10^{-4} S/cm at 800°C, respectively. The conductivity values illustrate that the materials are a mixed conductor and the reaction sites can be expanded to the overall electrode surface, thereby providing a better cathodic activity than $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$.

Key words : Medium-temperature solid oxide fuel cells, $Gd_{0.8}Ca_{0.2}Co_{1-x}Fe_xO_3$, Orthorhombic perovskites, Mixed conductor, Ac impedance, Electrical conductivity

[†]E-mail: seungoh@plaza.snu.ac.kr

1. 서 론

현재 고체전해질 연료전지의 전해질로 YSZ (yttria-stabilized zirconia)가 사용되고 있는데 이는 1000°C 이상에서만 만족할 만한 이온 전도도를 보이기 때문에 연료전지의 작동온도는 1000°C 이상으로 설정되어 있다. 이와 같이 작동온도가 고온이기 때문에 구성재료의 열적 안정성, 계면에서의 상안정성, 밀봉방법 등에 많은 문제점이 초래되며, 이로부터 작동온도가 중간온도(700~800°C) 될 수 있는 전기 시스템의 개발이 요구되고 있다. 작동온도가 낮아짐에 따라 위의 문제점은 해결될 수 있으나 대신 YSZ 전해질의 이온 전도도가 낮아지고 또한 전극의 활성도 떨어지는 문제점을 야기한다. 전해질의 낮은 이온 전도도를 해결하기 위한 방안으로는 기존에 사용되고 있는 YSZ 전해질을 박막화하는 방법¹²⁾과 중간온도에서도 만족할 만한 이온 전도도를 보일수 있는 새로운 전해질 재료의 개발이 검토되고 있다. YSZ를 박막화하는 방안은 밀봉문제와 기계적 강도가 떨어지는 문제점은 지니고 있으나 최근의 여러 가지 박막화 기술이 개발되고 있어 많은 진전이 진행되어 왔다. 새로운 중간온도형 전해질로 여러 재료가 검토되고 있으나 산소이온 전도도가 우수한 Bi₂O₃와 CeO₂에 대한 연구가 주류를 이루고 있다. Bi₂O₃의 경우는 산소이온 전도도는 매우 우수하나 환원 분위기에서 Bi가 환원되는 현상이 있어 SOFC의 전해질로서는 문제가 있다고 보고되었다.^{3,4)} 한편 CeO₂에 Gd(gadolinium)이나 Sm(samarium)을 20 mol% 첨가한 Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}나 Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}는 800°C에서 산소이온 전도도가 0.09 S/cm로 1000°C에서의 YSZ와 유사한 산소이온 전도도를 가지고 있으나,^{5,6)} 연료극의 수소 분위기에서는 전자 전도도가 산소이온 전도도 이상으로 증가하게 되어 OCV(open circuit voltage)를 감소시켜 연료전지의 효율을 저하시키는 문제점을 지니고 있다.⁷⁾ 이에 Pr(praseodymium)을 미량 첨가함으로써 전해질의 전자 전도도를 감소시키는 효과를 볼 수 있다는 결과도 알려진 바 있다.⁸⁾

고체전해질 연료전지의 작동온도가 700~800°C 정도되기 위해서는 전해질의 성능뿐 아니라, 이 온도에서 양극과 음극의 전기화학 활성도 충분히 커야 한다. 산소의 환원반응이 진행되는 양극의 경우 반응은 주로 전해질, 양극 그리고 산소가 만나는 삼상 경계면에서 진행되나 전극재료가 혼합 전도체인 경우는 전극의 표면에서도 가능하므로 중간온도형 양극재료로서 혼합 전도체인 산화물 재료의 개발이 요구되고 있다. 산화물이 혼합전도 특성을 갖기 위해서는 적당한 양의 전자결함(electronic defects)과 구조결함(structural defects)으로서 산소의 빈자리(oxygen vacancies)가 필요하다.

본 연구에서는 700~800°C에서 비교적 우수한 산소이온 전도성을 갖는 CGO(cerium-gadolinium oxide)를 전해질로 선정하고, 이 전해질에 적합한 혼합 전도성을 갖는 페롭스카이트형 양극재료를 설계하고 이를 합성하여 양극특성을 조사하였다. 양극재료의 설계를 위하여, 먼저 ABO₃로 정의되는 페롭스카이트형 산화물의 A자리 금속이온으로 전해질에 존재하는 Gd를 선정하였다. Gd은 여러 금속이온들 중에서도 산소와 결합 에너지가 작으므로 산소이온의 빈자리 형성이 용이하여 우수한 산소이온 전도도가 예상될 뿐 아니라,⁹⁾ 전해질에 Gd이 존재하므로 전극의 접착온도를 낮출 수 있을 것으로 기대되었다. 한편 전극재료의 전자 또는 산소이온 전도도를 증가시키기 위하여 결정구조 내에 결함을 도입할 필요가 있는데 이를 위하여 Gd³⁺과 유사한 크기를 갖는 Ca²⁺ 이온을 20 mol% 첨가하였다. 즉 Ca²⁺ 이온이 12 배위를 할 경우 이온 반경이 1.34 Å으로 Gd³⁺ 이온이 12 배위를 할 때의 1.24 Å과 매우 근접한 값을 갖는다.¹⁰⁾ 한편 Co가 페롭스카이트 구조내 B자리를 차지할 때 산소환원반응의 활성이 매우 크고 또

한 산소이온의 빈자리 생성이 용이하다고 알려져 있으므로¹¹⁾ Co를 B자리 이온으로 선정하였다. 그러나, B자리에 Co만 존재할 경우 상당수의 페롭스카이트형 화합물은 상안정성이 나빠므로¹²⁾ 상안정성 증대를 위해 Co의 일부를 Fe으로 치환하였다.

실제 어떤 산화물이 SOFC의 양극재료로 이용되기 위해서는 산소환원반응에 대한 활성이 우수해야함은 물론 열적안정성도 갖추어야 한다. 즉 양극층을 전해질판에 접착하기 위해서 고온(1200°C 이상)에서 열처리를 하여야 하는데 열적 안정성이 열악한 재료는 이 과정에서 분해되는 경우가 흔하다.

본 연구에서는 위에서 설계한 Gd_{0.8}Ca_{0.2}Co_xFe_{1-x}O₃(x=0.0-0.5)를 구연산법으로 합성하고 이의 열적 안정성을 측정하여 양극층의 접착온도 선정을 피하였고, 한편 혼합전도 특성을 갖는지 여부를 조사하였다. 마지막으로 이들의 산소환원반응의 활성을 조사하여 기존의 La_{0.9}Sr_{0.1}MnO₃과 비교하였고, 양극활성에 미치는 주요 인자가 무엇인지 규명하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 분말의 합성과 전해질의 제조

분말의 합성은 구연산 법(citrate method)을 이용하였는데,^{13,14)} 이를 위하여 먼저 적정량의 금속이온과 구연산을 이용하여 전구체(precursor)인 gel을 제조하였다. 다음 이를 전기로에서 250°C에서 1차로 열처리(charring)하고 800°C에서 하소(calcination)하여 원하는 분말을 제조하였다. 하소조건은 공기중 800°C, 6시간이었으며 승온 속도는 2°C/분, 냉각 속도는 3°C/분으로 고정하였다. 이와 같이 합성한 분말은 분쇄 후 400 mesh의 표준체(standard sieve)로 걸러내어 최종 분말을 준비하였다.

전해질 제작을 위하여 먼저 구연산 법으로 20 mol%의 Gd를 첨가한 CGO 분말을 합성하였다. 다음 CGO 분말을 금형 몰드에 넣고 10 MPa의 uniaxial pressing을 하여 직경이 1 인치인 디스크 형태로 성형한 후, CIP(cold isostatic press)에서 100 MPa로 압력을 가하였다. 이렇게 성형한 시료를 1550°C에서 5시간 소결하여 전해질 디스크를 제작하였다.

2.2. 열적 안정성 측정

합성한 전극물질이 열적 안정성을 지니고 있는지 확인하기 위하여 1300°C와 1400°C에서 1.5시간의 열처리를 행한 후 X선 회절분석을 하였다. X선 회절실험은 10~70° 범위의 2θ에 대하여 측정하였고, 튜브파워는 1.4 kW, Target은 Cu Kα를 이용하였다.

또한, 상온에서 1400°C까지 TGA(thermogravimetric analysis)와 DSC(differential scanning calorimetry)를 이용하여 열적 성질을 확인하였다.

2.3. 양극의 제작 및 양극특성 조사

합성된 페롭스카이트 분말에 터펜틴 오일(turpentine oil)을 미량 첨가하여 슬러리를 제조한 후 100 mesh의 실크 스크린 판을 이용하여 연마한 전해질 디스크 위에 screen printing하였다. 다음 1250°C에서 2시간 동안 접착(adhesion)하여 작동전극(working electrode)을 제작하였다. 전해질의 반대면에는 백금 페이스트(Ferro No. 4082)를 사용하여 반대전극(counter electrode)과 기준전극(reference electrode)을 screen printing한 후 1000°C에서 2시간 동안 가열하여 접착하였다. 작동 전극의 면적은 0.13 cm²이고, 반대 전극과 기준 전극의 면적은 각각 0.59 cm², 0.11 cm²이었다. 전류 모으개(current collector)는 백금망(Pt gauze)과 백금선(Pt wire)을 spot welder로 접착하여 사용하였다. 전극과 장치의 연결을 위해서, 반쪽 전지를 구성한 후 알루미늄 튜브를 이용하여 스프링 로딩(spring-loading) 방식으로 접촉시켰다. 이와 같이

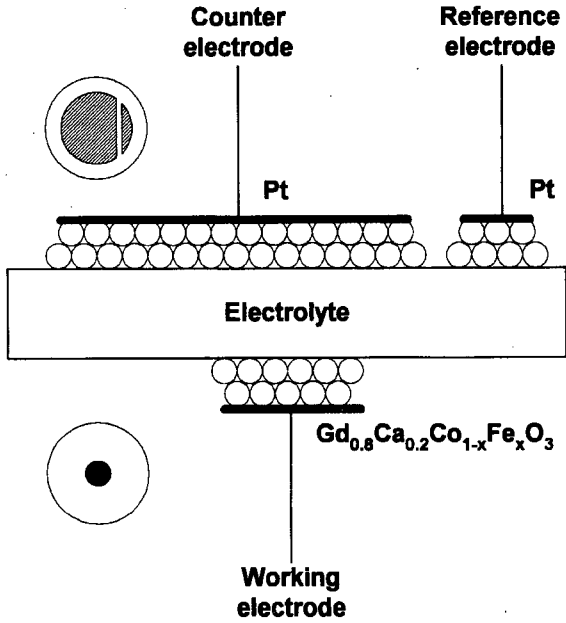


Fig. 1. A schematic illustration of the cell configuration. Note the size and shape of each electrode.

제작한 반쪽전지를 Fig. 1에 나타내었다.

반쪽전지의 성능분석은 교류 임피던스법(ac impedance)과 정상상태 분극 (steady-state polarization)을 이용하였다. 교류 임피던스는 EG&G사의 potentiostat 173과 5208 two-phase lock-in analyzer, 276 Interface를 이용하였다. 교류 임피던스는 삼전극법 (three electrode method)을 이용하여 측정하였다. 주파수는 100k~0.1 Hz의 범위를 이용하였고, 필요에 따라서는 0.001 Hz까지 측정하였다. Amplitude는 15 mV 이내를 이용하였다. 이 때 기기 작동을 위해 사용한 소프트웨어는 EG&G사의 m378 이었으며, 얻어진 결과는 EQUIVCRT 프로그램을 이용하여 비선형 분석을 수행하였다. 정상상태 분극실험은 0 mV에서 -1000 mV 까지 50 μ V/sec로 주사하였을 때 나타나는 전류를 측정하였다. 정상상태 분극은 일정 전압 또는 전류를 인가한 후 안정된 상태에서 전류 또는 전압을 측정하는 것이 일반적인 방법이지만, 전압을 매우 느린 속도로 주사하면서 인가하면 같은 효과를 얻을 수 있기 때문에 50 μ V/sec의 속도로 주사하면서 전류를 읽는 방법을 사용하였다. 그리고, 교류 임피던스 분석에서 얻어진 전해질 저항 값을 이용하여 전해질 저항에 의한 전압손실을 $V = V_{app} - i \cdot R_{bulk}$ 식을 이용하여 보정하였다. 정상상태 분극실험은 potentiostat 173을 이용하였다.

2.4. 전도도의 측정

전체 전기 전도도의 측정은 접촉저항을 제거할 수 있는 장점을 지닌 직류 4단자법(dc 4-probe method)을 이용하였다.¹⁹ 단자는 백금 선을 이용하였고 지지대로는 알루미늄을 이용하였다. 시료는 전해질 제작과 같은 방식으로 제작하였으나, 소결 조건은 1275°C에서 50시간으로 하였다. 시료는 소결이 끝난 후 다이아몬드 커터를 이용하여 측정에 필요한 크기대로 절단하고 표면을 연마하였다. 장치를 장착한 후 일정한 전류의 공급은 EG&G사의 galvanostat 173을 이용하였고, 전류와 전압의 측정은 Yokogawa 7562 digital multimeter를 이용하였다. 가해주는 전류는 0.1~2 mA를 이용하였고, 각 온도에서 여러 단계의 전류를 흘려주면서 전압을 측정하여 전도도를 계산하였다.

한편, 교류 2단자법을 이용하여 이온 전도도를 측정하였다. 이

를 위하여 시료의 양면에 전자의 이동을 차단하는 전자차단 전극(electron blocking electrode)인 YSZ 디스크를 스프링 로딩에 의하여 접촉시키고, 백금 페이스트를 YSZ 한쪽 면의 전 표면에 정착시켜 전지를 구성한 후, 교류 2단자법을 수행하였다. 이 두 전극에 대하여 교류 임피던스를 측정하고 시료에서 나타나는 이온전도에 의한 저항으로부터 이온 전도도를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성된 양극재료의 구조

합성된 양극재료 $Gd_{0.8}Ca_{0.2}Co_{1-x}Fe_xO_3$ ($x=0.0\sim 0.5$)에 표준시료인 Si를 미량 첨가하여 X선 회절 분석을 수행하였고 이를 Fig. 2에 나타내었다. 반응물의 조성에 상관없이 페롭스카이트상이 합성됨을 확인할 수 있었다. 표준시료를 이용하여 피크의 이동을 보정한 후 격자상수를 계산하였고 그 결과를 Table 1에 나열하였다. 구조는 페롭스카이트형 산화물중 orthorhombic 구조인 $GdFeO_3$ 구조를 가지고 있었는데, Fe의 첨가량이 증가함에 따라 격자상수가 점차 증가하는 경향을 보였다. 이는 Fe이온의 반경이 Co 이온반경보다 크다는 사실로부터 설명할 수 있다.¹⁰

3.2. 열적 안정성

합성된 $Gd_{0.8}Ca_{0.2}Co_{1-x}Fe_xO_3$ ($x=0.0\sim 0.5$)의 열적안정성을 조사하기 위하여 1300°C와 1400°C에서 열처리한 후 X선 회절분석을 수행하였다. Fig. 3에는 $x=0.0$ 인 시료로부터 얻어진 결과를 나타내었는데 그림에서 보듯이 이는 1300°C에서 열처리 하였을 때는

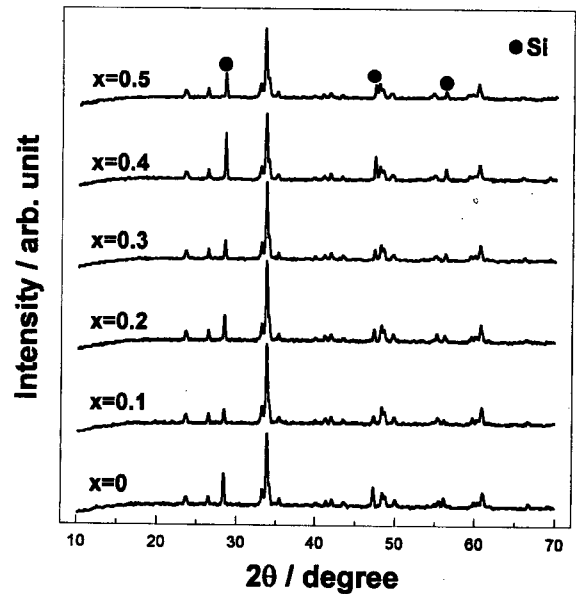


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $Gd_{0.8}Ca_{0.2}Co_{1-x}Fe_xO_3$ ($x=0.0\sim 0.5$). Si powder was added as the internal standard. The lattice parameters of each sample are listed in Table 1.

Table 1. Lattice parameters of $Gd_{0.8}Ca_{0.2}Co_{1-x}Fe_xO_3$

Composition (x)	a (Å)	b (Å)	c (Å)
0	5.247	5.380	7.463
0.1	5.260	5.394	7.475
0.2	5.275	5.411	7.492
0.3	5.284	5.434	7.521
0.4	5.292	5.451	7.535
0.5	5.307	5.463	7.550

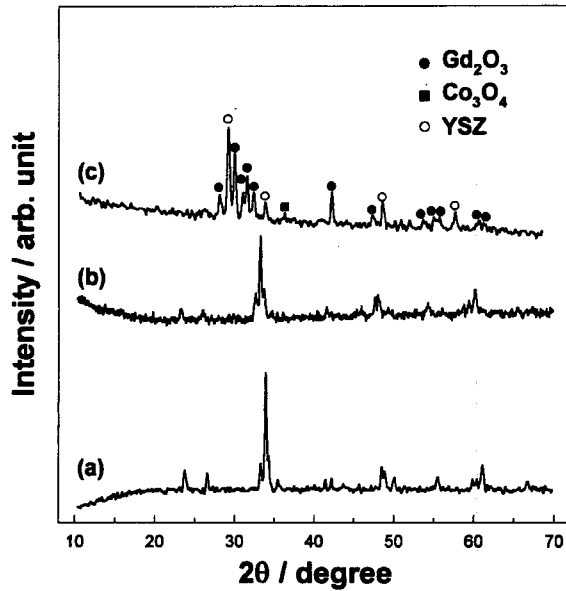


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $Gd_{0.5}Ca_{0.2}CoO_3$. (a) as-prepared, (b) after a heat-treatment at $1300^\circ C$ for 1.5 h, and (c) after a heat-treatment at $1400^\circ C$ for 1.5 h. Note that this material is decomposed to the individual binary oxide at $> 1400^\circ C$.

페로스카이트상을 유지하고 있었지만, $1400^\circ C$ 에서 열처리 시에는 상이 분리되어 Gd_2O_3 와 Co_3O_4 가 생성됨을 볼 수 있다. YSZ의 피크가 나타나는 것은 열처리에 지지대(supporter)로 YSZ disc를 이용하였기 때문이다. 이 결과는 많은 종류의 Co 페로스카이트의 열적안정성이 열악하다는 발표와 일치하는데 이는 Co 페로스카이트의 산소결자 빈자리가 많다는 사실과 연계되어 Co-O 결합강도가 낮다는 사실을 근거로 하여 설명할 수 있다.¹⁶ Co의 일부를 Fe로 치환함에 따라 열적안정성이 증대됨이 관찰되었는데, 그 예로 $x=0.3$ 인 시료로부터 얻어진 결과를 Fig. 4에 제시하였다. 이 시료의 경우에는 $1400^\circ C$ 의 열처리에 페로스카이트상을 그대로 유지하고 있음을 확인할 수 있다. 이와 같이 Fe의 치환에 따라 열적안정성이 증대되는 사실은 Fe-O 결합강도가 Co-O의 그것보다 크다는 사실로부터 설명될 수 있다.¹⁶

두 시료에 대하여 상온에서 $1400^\circ C$ 까지 TGA, DSC의 열분석을 수행하였고, 그 결과를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. 두 시료 모두 공통적으로 $1300^\circ C$ 보다 조금 낮은 온도에서 TGA에서 급격한 무게의 변화가 없음에도 불구하고 DSC에서 큰 흡열 피크가 발생함이 관찰되었는데 이로부터 이 온도에서 용융이 일어나고 있음을 알 수 있다. 이로부터 이 재료를 전해질에 접착할 때 접착온도가 $1300^\circ C$ 이상이 되면 액상 소결이 일어나 전극층의 기공도가 낮아져 양극의 활성이 떨어지므로 접착온도를 이 온도 이하로 조절해야 함을 확인하였다. 실제 접착온도가 $1400^\circ C$ 이었을 때 전극층의 액상소결을 확인하였고 이후부터 접착온도를 $1300^\circ C$ 이하로 조절하여 실험을 수행하였다.

위에서 $x=0.0$ 인 시료를 $1400^\circ C$ 에서 열처리하였을 때 상분리가 일어남을 설명하였는데 이는 DSC와 TGA 결과에서도 확인되었다. 즉 DSC 결과에서 $1276^\circ C$ 와 $1301^\circ C$ 에서 두 개의 흡열 피크가 발생하며, $1325^\circ C$ 에서 다시 발열 피크가 나타났는데, TGA의 결과에서도 $1284^\circ C$ 에서 급격한 무게의 감소와 $1306^\circ C$ 에서 작은 양의 무게증가가 나타났다. 이로부터 $1276\sim 1301^\circ C$ 에서 산화물이 분해하며 산소가 이탈되므로 흡열과 무게감소가 동반되고, $1306\sim 1325^\circ C$ 범위에서는 분해 생성물로부터 Gd_2O_3 와

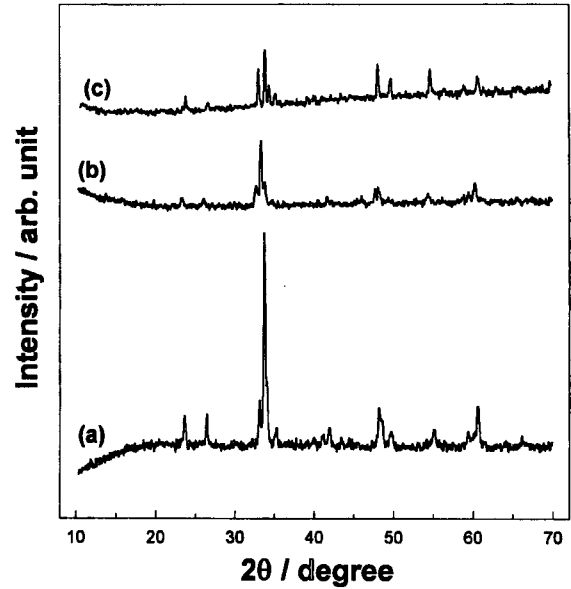


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of $Gd_{0.5}Ca_{0.2}Co_{0.7}Fe_{0.3}O_3$. (a) as-prepared, (b) after a heat-treatment at $1300^\circ C$ for 1.5 h, and (c) after a heat-treatment at $1400^\circ C$ for 1.5 h. Note that this material is thermally stable up to $1400^\circ C$.

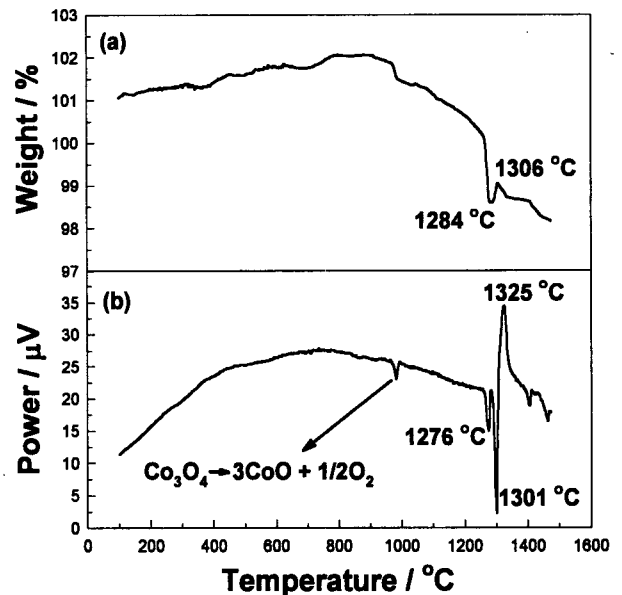


Fig. 5. TGA (a) and DSC (b) profiles of $Gd_{0.5}Ca_{0.2}CoO_3$.

Co_3O_4 가 형성되며 발열과 약간의 무게 증가가 일어남을 추측할 수 있다.¹⁷ 한편 DSC에서 $900\sim 1000^\circ C$ 에 나타나는 흡열 피크와 TGA에서 약간의 무게감소는 불순물로 존재하는 Co_2O_3 가 고온에서 환원되면서 CoO 로 전이함에 따른 것으로 판단할 수 있다.¹⁸ Fig. 6에는 $x=0.3$ 인 시료의 TGA와 DSC 결과를 보여주고 있는데 용융점인 $1291^\circ C$ 에서의 흡열피크 이외에 별 다른 현상을 관측할 수 없었다. TGA에서 지속적으로 무게가 감소하는 것은 온도가 증가할수록 Co 페로스카이트의 nonstoichiometry가 증가하여 산소가 지속적으로 이탈되고 있기 때문이다.¹⁹

3.3. 산소환원반응에 대한 활성

산소환원반응에 대한 $Gd_{0.5}Ca_{0.2}Co_{1-x}Fe_xO_3$ ($x=0.0\sim 0.5$)의 활성을

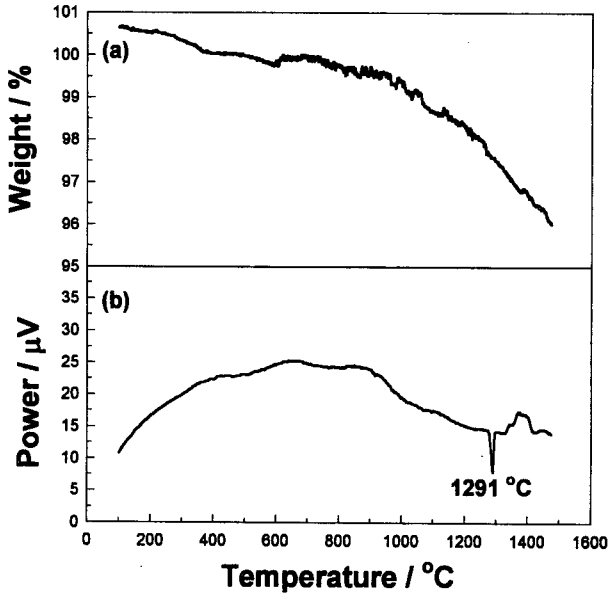


Fig. 6. TGA (a) and DSC (b) profiles of $Gd_{0.8}Ca_{0.2}Co_{0.7}Fe_{0.3}O_3$.

조사하였고 기존의 양극재료와 비교하기 위해 $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ 양극도 같은 조건에서 제작하여 반쪽전지 성능을 측정하였다. $Gd_{0.8}Ca_{0.2}Co_{1-x}Fe_xO_3(x=0.0\sim 0.5)$ 는 용융을 피하기 위하여 1250°C에서 2시간 동안 열처리하여 작동전극을 접착하였으나 $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ 의 경우 이 온도에서 접착이 어려워 1350°C에서 2시간 동안 가열하여 접착하였다. 이렇게 선정된 재료들을 800°C에서 500시간 동안 가동시키면서 교류 임피던스를 측정하였고 이때 얻어진 전체 저항값을 Fig. 7에 나타내었다. 얻어진 임피던스 스펙트럼은 Fig. 8에 제시한 것처럼 세 개의 반원으로 이루어진 등가회로, 즉 $R_1(R_2Q_2)(R_3Q_3)(R_4Q_4)$ 를 이용하였을 때 최적의 fitting이 가능하였다. 이때, R_1 은 전해질인 YSZ의 저항이며, R_2Q_2 와 R_3Q_3 는 정확한 의미를 제시할 수는 없지만 산소이온이 전해질의

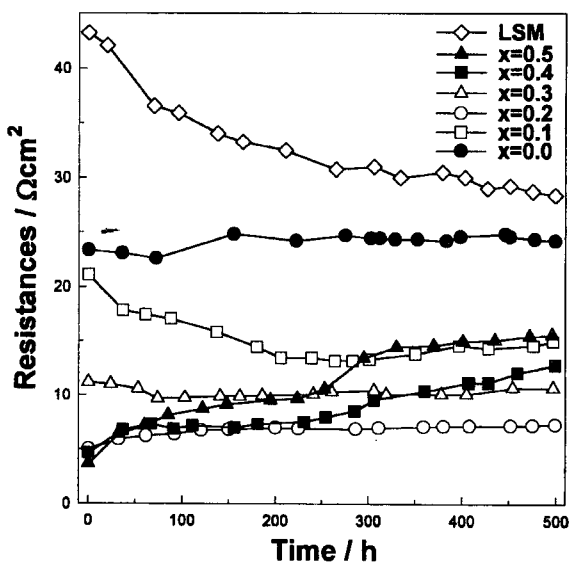


Fig. 7. Evolution of total resistance at the $Gd_{0.8}Ca_{0.2}Co_{1-x}Fe_xO_3$ cathodes according to cell operation time. The resistance values were extracted from the ac impedance measurements at 800°C under air. The results obtained with the $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ (LSM) cathode are included for comparison.

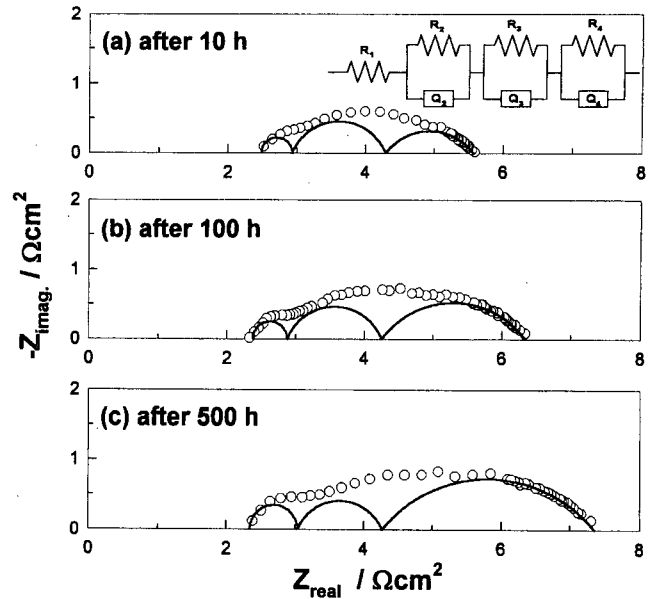


Fig. 8. Evolution of ac impedance spectra at the $Gd_{0.8}Ca_{0.2}Co_{0.3}Fe_{0.2}O_3$ cathode at 800°C under air. The observed (O) and deconvoluted (solid line) spectra are displayed. The equivalent circuit is depicted in the inset.

grain boundary를 통과하거나 양극물질을 통과하는 과정에서 발생하는 저항 또는 전극/전해질 계면 생성물에 의한 저항과 이와 관계되는 CPE(constant phase element)²⁰로 예상할 수 있다. 한편 R_4Q_4 는 가장 낮은 주파수 영역에서 나타나는 반원으로 이들의 time constant 값으로부터 전극에서 전하전달 과정, 즉 산소의 산화/환원 반응에 의한 것이라 판단된다. 시간에 따른 각 저항값의 변화를 보이기 위하여 임피던스 스펙트럼을 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 보듯이 R_1, R_2, R_3 값은 시간에 따른 변화가 적었으나 R_4 값은 작동시간이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. 따라서 전체저항의 증가요인은 R_4 가 주된 것으로, Fig. 7에 나타낸 시간에 따른 전체 저항의 변화도 결국 R_4 값의 변화라고 간주할 수 있다. Fig. 7의 결과를 보면, $Gd_{0.8}Ca_{0.2}Co_{1-x}Fe_xO_3(x=0.0\sim 0.5)$ 전 조성에서 $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ 보다 전체 저항값이 적으며 따라서 더 우수한 양극활성을 보임을 알 수 있다. $x=0.0\sim 0.5$ 양극의 활성을 비교해 보면, x 값이 증가함에 따라 점차로 양극활성이 우수해져 $x=0.2$ 에서 최고의 활성을 갖다가 x 값이 더 커지면 다시 활성이 줄어드는 이른바 화산형(volcano)의 변화추이를 보이고 있다. 이와 같이 $x=0.2$ 인 경우에 가장 우수한 활성을 갖는 이유로, Fe의 함량이 많은 경우는 열적 안정성이 우수하나 산소 환원 반응에 대한 활성 자체가 감소하고, 반대로 Fe의 함량이 적은 경우는 활성은 우수하나 열적 안정성이 떨어져 불순물을 포함하므로, $x=0.2$ 에서 열적 안정성과 활성 사이에 최적의 trade-off가 나타남으로 판단할 수 있다. 이런 Fe함량에 대한 경향성은 Fig. 9에 제시한 것처럼 정상상태 분극(steady-state polarization) 실험의 결과에서도 마찬가지로 볼 수 있다. 즉 정상상태 분극실험 결과에서도 $x=0.2$ 인 경우 가장 큰 전류밀도를 보이고 있음을 알 수 있는데 이로부터 이 양극이 가장 큰 활성을 보이며 이 조성에서 벗어날수록 활성이 감소함을 확인할 수 있다.

3.4. 전도도의 측정

위에 설명한 것처럼 $Gd_{0.8}Ca_{0.2}Co_{1-x}Fe_xO_3(x=0.0\sim 0.5)$ 는 $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ 보다 우수한 산소환원 반응특성을 보이고 있다. 이러한 이유로 두가지, 즉 B자리 전이금속 이온의 종류에 의해 결정되는

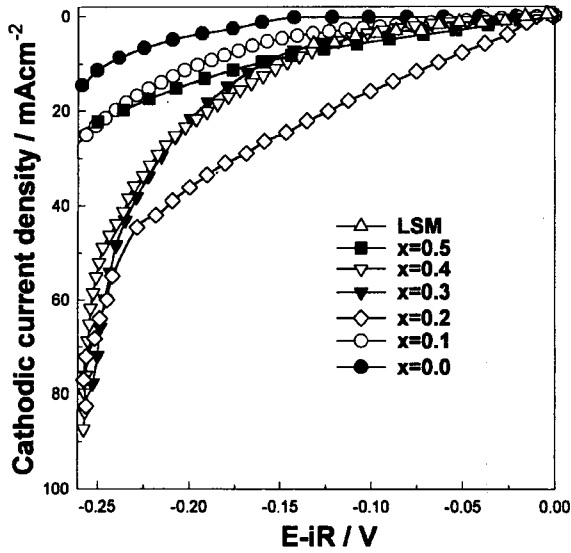


Fig. 9. Steady-state polarization curves as a function of Fe doping contents (x) in $Gd_{0.5}Ca_{0.2}Co_{1-x}Fe_xO_3$ and $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ (LSM) at $800^\circ C$ under air.

양극재료 자체의 산소환원 반응에 대한 활성이라는 측면과 산소 환원반응이 일어날 수 있는 반응면적의 차이라는 측면으로 설명될 수 있으나 이 두가지를 분리하여 각각의 성능을 수치화하기는 매우 어렵다. 따라서 본 연구에서는 후자, 즉 $Gd_{0.5}Ca_{0.2}Co_{1-x}Fe_xO_3$ ($x=0.0\sim 0.5$)와 $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ 사이에 반응면적의 차이가 있을 수 있는 가능성이 있는지 여부만을 확인하고자 하였다. $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ 의 경우 산소의 환원반응은 전해질, 전극 그리고 기체상태의 산소가 만나는 삼상경계면이 주 반응점이라고 알려져 있으므로²¹⁾ $Gd_{0.5}Ca_{0.2}Co_{1-x}Fe_xO_3$ ($x=0.0\sim 0.5$)가 더 우수한 활성을 갖는 이유로 이 양극에서는 산소의 환원반응이 삼상경계면 아니라 전극의 전 표면에서 가능한지 여부를 가리기 위해 이들의 혼합 전도 특성을 조사하였다.

먼저 $x=0.2$ 인 시료의 전체 전기 전도도를 직류 4단자법을 이

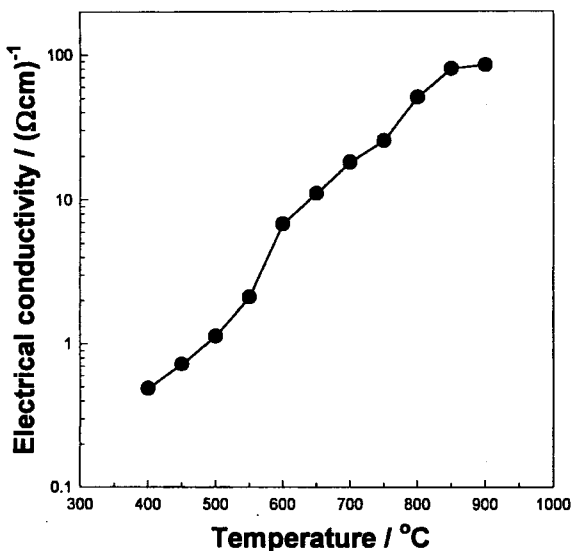


Fig. 10. Total electrical conductivity of $Gd_{0.5}Ca_{0.2}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ as a function of temperature. The measurements were made by the dc 4-probe method.

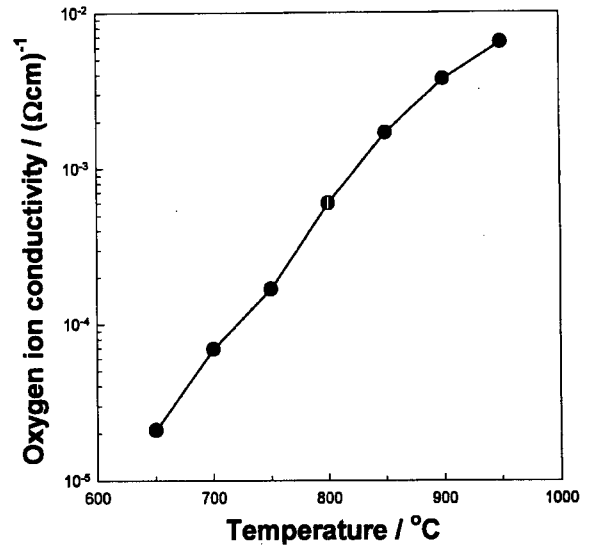


Fig. 11. Ion conductivity of $Gd_{0.5}Ca_{0.2}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ as a function of temperature. The measurements were made by the ac 2-probe method.

용하여 측정하고 이를 Fig. 10에 제시하였다. 그림에서 보듯이, 이는 중간온도형 연료전지의 작동온도인 $800^\circ C$ 에서 $51 S/cm$ 의 전도도를 나타내었고, $900^\circ C$ 이상의 고온에서는 $80 S/cm$ 정도의 값을 가져 양극재료로서 충분한 전기 전도도를 지니고 있다고 판단할 수 있다. 이온에 의한 전도도는 교류 2단자법으로 측정하였고 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 이온에 의한 전도도는 온도가 증가함에 따라 비례하여 증가함을 알 수 있는데, $800^\circ C$ 와 $950^\circ C$ 에서 각각 6.0×10^{-4} 와 $6.5 \times 10^{-3} S/cm$ 의 값을 보였다. 비교적 높은 산소이온 전도도를 가지고 있다고 알려진 $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ 의 이온 전도도가 $700^\circ C$ 에서 $1.1 \times 10^{-5} S/cm$ ($x=0.1$)에서 $3.9 \times 10^{-4} S/cm$ ($x=0.5$)인 것과 비교할 때,²²⁾ $Gd_{0.5}Ca_{0.2}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ 의 이온 전도도는 $700^\circ C$ 에서 $6.9 \times 10^{-5} S/cm$ 의 값으로 더 큰 이온 전도성을 가지고 있다. 이 양극재료는 우수한 혼합 전도성을 가지며 따라서 산소환원 반응은 전극의 전 표면에서 일어날 수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

중간온도형 SOFC의 전해질로 CGO를 미리 설정하고 여기에 적합한 양극재료를 설계하였다. 이로부터 $Gd_{0.5}Ca_{0.2}Co_{1-x}Fe_xO_3$ ($x=0.0\sim 0.5$)의 조성을 갖는 페롭스카이트가 도출되었고 이를 구연산법으로 합성하였다. 양극층을 전해질에 부착시킬 때 고온의 열처리가 필요하므로 합성된 양극재료가 고온에서 안정하여 전극의 접착에 문제가 있는지 여부를 가리기 위해 합성된 시료의 열적 안정성을 측정하였다. Fe이 치환되지 않은 시료는 열적으로 불안정하였으나 Fe가 치환됨에 따라 열적안정성은 증대되었다. 그러나 모든 시료는 $1300^\circ C$ 근처에서 용융됨으로 접착온도를 이온도이하로 하여야 함을 확인하였다.

$x=0.0\sim 0.5$ 인 모든 양극은 기준에 널리 사용되고 있는 $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ 보다 우수한 양극활성을 보여주었고, $x=0.0\sim 0.5$ 양극중에서는 $x=0.2$ 인 조성에서 최대의 활성을 보이고 조성이 이로부터 멀어질수록 활성은 감소하는 성향을 보였다. 이는 Fe의 함량에 따른 재료의 열적 안정성과 양극활성이 서로 상반되어 $x=0.2$ 에서 최적의 trade-off가 이루어짐으로 설명하였다.

한편 $Gd_{0.5}Ca_{0.2}Co_{1-x}Fe_xO_3$ ($x=0.0\sim 0.5$)이 $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ 보다 우수한 활성을 갖는 이유로 양극반응의 활성면적의 차이에 기인하는

지 여부를 확인하기 위해 이들의 혼합 전도성을 측정하였는데, $x=0.2$ 인 시료의 경우 800°C 에서 전체 전도도가 51 S/cm 이며, 이온 전도도가 $6.0 \times 10^{-4}\text{ S/cm}$ 로 전자 전도와 이온 전도가 모두 가능한 혼합 전도체임을 확인하였고 이로부터 이 전극의 전 표면에서 반응이 일어날 수 있는 가능성이 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 국제 공동연구 프로그램에 의해 지원을 받았으므로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. C. C. Chen, M. M. Nasrallah and H. U. Anderson, *Solid State Ionics*, **70-71**, 101 (1994).
2. T. Ishihara, K. Sato and Y. Takita, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 913 (1996).
3. H. Nagamoto and H. Inoue, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 2088 (1989).
4. M. J. Verkerk, M. W. J. Hammink and A. J. Burggraaf, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 70 (1983).
5. H. Yahiro, Y. Eguchi, K. Eguchi and H. Arai, *J. Appl. Electrochem.*, **18**, 527 (1988).
6. K. Zheng, B. C. H. Steele, M. Sahibzada and I. S. Metcalfe, *Solid State Ionics*, **86-88**, 1241 (1996).
7. T. Inoue, T. Setoguchi, K. Eguchi and H. Arai, *Solid State Ionics*, **35**, 285 (1989).
8. D. L. Maricle, T. E. Swarr and S. Karavolis, *Solid State Ionics*, **52**, 173 (1992).
9. H. Matsuda, T. Ishihara, Y. Mizuhara and Y. Takita, "Proceedings of the Third International Symposium on Solid Oxide Fuel Cell", S. C. Singhal and H. Iwahara, 129, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ (1993).
10. C. Giacomazzo, H. L. Monaco, D. Viterbo, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti and M. Catti, "Fundamentals of Crystallography", in *Iucr Texts on Crystallography*, **2**, 420, C. Giacomazzo, Oxford University Press (1992).
11. H.-D. Wiemhöfer, G. Reinhardt, U. Vohrer and W. Göpel, "Dechema- Monographies", **128**, 87, VCH (1993).
12. E. Ivers-Tiffée, M. Schiebl, H. J. Oel and W. Wersing, "Proceedings of the Third International Symposium on Solid Oxide Fuel Cell", S. C. Singhal and H. Iwahara, 613, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ (1993).
13. K. S. Mazdiyasi, *Ceramics International*, **8**, 42 (1982).
14. Y. Teraoka, Hirofumi Kakebayashi, Isamu Moriguchi and Shuichi Kagawa, *Chem. Lett.*, 673 (1991).
15. R. N. Blumenthal and M. A. Seitz, "Electrical Conductivity in Ceramics and Glass", **35**, N. M. Tallan, Marcel Dekker (1983).
16. S. Carter, A. Selcuk, R. J. Chater, J. Kajda, J. A. Kilner and B.C. H. Steele, *Solid State Ionics*, **53-56**, 597 (1992).
17. A. Baiker, P. E. Marti, P. Keusch, E. Fritsch and A. Reller, *J. Catal.*, **146**, 268 (1994).
18. "The Merck Index", 345, M. Windholz and S. Budavari, Merck & Co., U.S.A. (1983).
19. J. Mizusaki, Y. Mima, S. Yamaguchi and K. Fueki, *J. Solid State Chem.*, **80**, 102 (1989).
20. J. R. Macdonald, *Solid State Ionics*, **13**, 147 (1984).
21. J. Mijusaki, H. Tagawa, K. Tsuneyoshi and A. Sawata, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1867 (1991).
22. W. Zipprich, S. Waschilewski, F. Rocholl and H.-D. Wiemhöfer, *Solid State Ionics*, in press.