

Polarization Resistance of $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.99}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Air Electrode Synthesized by Glycine-Nitrate Process

Ji-Woong Moon,^{*†} Yong Ho Lim,^{***} You-Keun Oh,^{*} Mi-Jai Lee,^{*}
Byung-Hyun Choi,^{*} and Hae Jin Hwang^{**}

^{*}Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

^{**}School of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received November 1, 2005; Accepted November 11, 2005)

Glycine-Nitrate 법으로 제조한 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.99}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 공기극의 분극저항

문지웅^{*†} · 임용호^{***} · 오유근^{*} · 이미재^{*} · 최병현^{*} · 황해진^{**}

^{*}요업(세라믹)기술원

^{**}인하대학교 신소재공학부

(2005년 11월 1일 접수; 2005년 11월 11일 승인)

ABSTRACT

Cathode material, $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.99}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, for low temperature SOFC was prepared by the Glycine-Nitrate synthesis Process (GNP). Characteristics of the synthesized powders were studied with controlling the pH of a precursor solution. Highly acidic precursor solution increased a perovskite forming temperature. It is considered that Ba and Sr cannot complex by carboxylic acid group of glycine, because under highly acidic condition the carboxylic group mainly combined with H^+ instead of alkaline earth cations. A lack of bond between cations and glycine resulted in selective precipitation of the elements during evaporation of the precursor solution. In case of using precursor solution with pH 2~3, a single perovskite phase was obtained at 1000°C . Polarization resistance of $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.99}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ was measured by AC impedance spectroscopy from the two electrode symmetric cell. Area specific resistance of the $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.99}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ air electrode at 500°C and 600°C were $0.96 \Omega \cdot \text{cm}^2$ and $0.16 \Omega \cdot \text{cm}^2$, respectively.

Key words : SOFC, BSCF, Glycine-Nitrate process, Cathode, Polarization

1. 서 론

연료전지는 연료의 화학에너지를 전기화학반응을 통하여 직접 전기에너지로 변환시키는 에너지 변환장치이다. 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 주목 받고 있다.^{1,2)} SOFC는 작동온도가 $800 - 1000^\circ\text{C}$ 로 높기 때문에 스택구성 소재가 고가이며, 재료 선택의 폭이 좁고, 기동 시간이 길다는 단점이 있다. 최근의 SOFC 연구는 단위전지의 작동온도를 $500\sim 700^\circ\text{C}$ 까지 낮추어 stainless steel과 같은 범용 소재를 이용한 스택구성이 가능하도록 하는데 초점을 맞추고 있다.³⁻⁵⁾ 저온 작동 전지를 구현하는데 가장 어려운 점 중의 하나는 저온에서는 cathode의 전기화

학적 활성이 감소하여 공기극의 분극 저항이 크게 증가하는 것이다.

공기극의 주요 역할은 공기 중의 산소 분자가 전자를 받아 산소이온으로 환원되는 전기화학반응($\text{O}_2 + 4\text{e}^- = 2\text{O}^{2-}$) 원활히 진행시키는 것이다. 저온에서는 공기극의 성능을 향상시키기 위해서는 전극의 전기화학반응점인 삼상계면(공기극/전해질/기공)을 증가시키기 미세구조 제어에 의한 방법과, 전극 재료의 산소이온 확산속도를 크게 향상시켜 전기화학반응이 삼상계면 뿐만 아니라 전극전체에서 일어날 수 있도록 하는 방법이 널리 사용되고 있다.⁶⁻⁹⁾

현재 개발되고 있는 800°C 작동 스택에서는 전극 미세구조 개선에 의한 방법이 널리 사용되고 있으며, Sr-doped LaMnO_3 (LSM)계 공기극 재료와 YSZ계 고체전해질 분말을 혼합한 LSM-YSZ 복합체가 공기극 소재로서 채택되고 있다. 700°C 이하의 저온 작동을 위해서는 전극의 산소이온 확산계수가 큰 Sr-doped $\text{LnCoO}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Pr}, \text{etc.}$) 및 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoFeO}_{3-\delta}$ 등의 적용이 검토되고 있으나, 이들 Co계 페로브스카이트 소재들은 고체전해질과의 계면반응과 높은 열팽창계수($15\sim 20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)와 같은 분

[†]Corresponding author : Ji-Woong Moon
E-mail : jwmoon@kicet.re.kr
Tel : +82-2-3282-2463 Fax : +82-2-3282-2475

제점이 지적되고 있다.¹⁰⁾

BSCF는 고온 산소투과막 재료로서, 주로 산소이온의 확산에 대한 연구가 보고되고 있으며, 일반적으로 LSCF, LSCO 등 기존 SOFC 공기극 재료에 비하여 산소이온투과능이 우수하다고 알려져 있다.¹¹⁻¹³⁾ Shao 등은 최근 SOFC 용 고성능 cathode 재료로서 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.99}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF)를 적용하여 500°C에서 $0.5\sim 0.6\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 의 낮은 저항을 갖는 공기극을 제조 하였다고 보고하였다.¹⁴⁾ BSCF 계의 장점 중의 하나는 열팽창계수가 약 $11.5\times 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$ (고온 XRD 분석 결과에 의함)¹⁵⁾이기 때문에 고체전해질과의 열·기계적인 적합성이 우수하다는 것이다. 그러므로 BSCF의 특성을 최적화 시킬 수 있으면, 현재 진행되고 있는 다양한 SOFC 관련 R&D에서 저온 작동을 구현하는데 실질적인 도움이 되리라고 생각된다. 현재 SOFC 공기극으로서 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.99}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 에 대한 보고는 Shao¹⁴⁾의 보고 외에는 없기 때문에, 향후 다양한 연구가 진행되어 전극 성능을 보다 향상시키는 것은 물론 합성방법, 미세구조제어, 전극반응 기구 및 장기안정성 등에 대한 검토를 시작해야 할 것이다.

본 연구에서는 Glycine-Nitrate Process(GNP)에 의하여 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.99}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 를 합성하고 공기극으로서 분극 특성을 평가하고자 하였다. Glycine-nitrate법은 다성분계 분말을 합성하기 위하여 연료(glycine)와 산화제(NO^3)의 자발연소 반응을 이용하는 분말합성법으로서, 일반적으로 전구체 용액으로부터 최종상으로 빠르게 변환 시키고 미세한 분말을 얻을 수 있으며, 화학양론을 제어하기 쉽다는 장점을 동시에 갖기 때문에 다성분계 분말의 합성분야에서 주목받고 있는 방법이다.¹⁶⁻¹⁸⁾ GNP 공정으로 분말을 제조할 때, 전구체 용액의 조건의 변화에 따른 상 합성 온도의 변화에 대하여 고찰하였다. 합성된 BSCF 분말을 이용하여 Gd-Doped CeO_2 (GDC) 고체전해질 표면에 공기극 후막을 형성하고 그 분극저항을 측정하였으며, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) 전극의 분극저항과 비교하였다.

2. 실험 방법

2.1. 출발원료 및 합성공정

Table 1에 정리한 바와 같이 Glycine-Nitrate(GNP) 법에

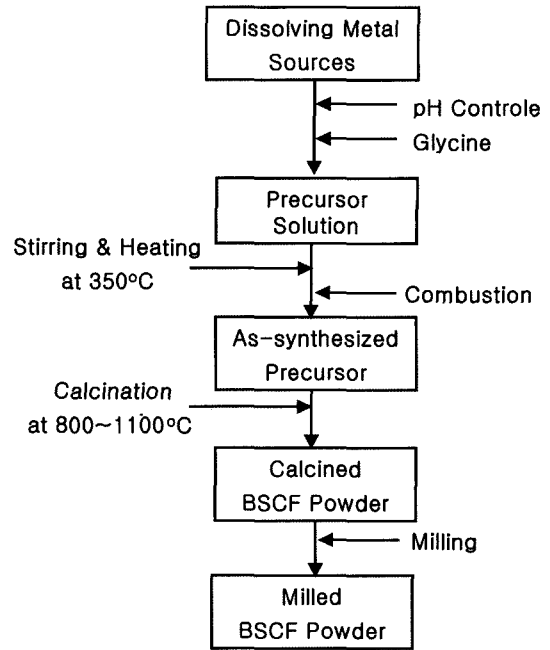


Fig. 1. Flow chart for the preparation of BSCF powder.

의한 분말합성의 출발물질로서, 금속질산염 수용액(출발원료 I)을 수용액을 이용하는 방법과, 흡습성이 낮고, 대기 중에서 상대적으로 안정하여 보관이 편리한 금속탄산염 및 금속 분말을 증류수와 질산을 가하여 용해시키는 방법(출발원료 II) 방법을 적용하였다. Fig. 1에 glycine-nitrate법에 의한 분말 합성 과정을 도시하였다. 본 연구에서는 glycine 첨가량을 금속 양이온과 동일한 몰수로 고정하였다. 출발용액의 pH가 상형성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여, 출발원료 I의 수용액에 HNO_3 및 NH_4OH 를 가하여 서로 다른 pH (0, 1, 2, 3)를 갖는 출발용액을 제조하였다.

교반기의 바닥온도를 350°C로 가열하면, 용매가 제거되고, 점도가 증가하면서 아마이드 반응이 진행되어 고점도의 resin 형태로 되는데, 이때 온도를 계속 유지하면 resin이 순간적으로 자발 착화반응을 일으키면서 반응이 종료된다. 자발연소 반응을 마친 원료를 800~1100°C 범위에서 하소하여 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.99}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) 분말을 제조하였다. XRD, SEM, BET 등을 통하여 합성분말의 특성을 분석하였다. 비교를 위하여 동일 조성의 금속질산염 수용액에 glycine을 첨가하지 않고 가열하여 용매를 제거

Table 1. Starting Materials for Glycine-Nitrate Process

	Starting material I	Starting material II
Ba	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Acros, 99%)	BaCO_3 (Kanto Chemical Co. Inc. 99.0%)
Sr	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Acros, 99%)	SrCO_3 (High Purtrty Cemicsals, 99%)
Co	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Acros, 99%)	Co powder (Kanto Chemical Co. Inc. 99.0%)
Fe	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Kanto Chemical Co. Inc. 99.0%)	
Glycine	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ (Kanto Chemical Co. Inc. 99.0%)	

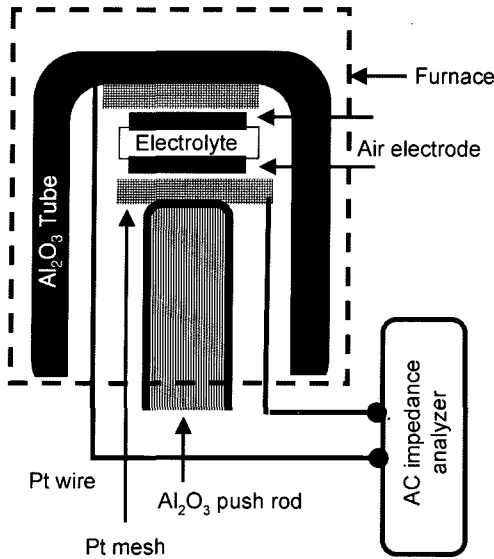


Fig. 2. Schematic set-up for the measurement of polarization resistance.

한 후 건조된 질산염 혼합물을 건식 ball mill로 분쇄하고 이를 공기 중에서 1000°C , 5시간 하소하여 얻은 분말의 결정상을 X-ray 회절분석기로 관찰하였다.

2.2. GNP 법으로 제조한 BSCF의 분극저항

Glycine nitrate법으로 합성한 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.99}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF)와 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF, Japan Fine Ceramics Co. Ltd.) 상용분말의 공기중 분극저항을 비교하기 위하여 각각의 분말을 유기 vehicle과 혼합하여 전극 페이스트를 제조하였다. 페이스트 제조에 사용한 BSCF 분말은 1시간 동안 planetary milling을 통하여 입자크기를 조절하였다. 외경 12 mm, 두께 1 mm인 고체 전해질 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{C}_{1.95}$ (GDC) 디스크의 양면에 각각 0.5 cm^2 의 전극을 스크린 인쇄하고, 1000°C 에서 2시간 동안 열처리 하였다. Fig. 2와 같은 측정 지그를 사용하여 symmetric cell의 교류임피던스 분석을 통하여 분극저항을 평가하였다. 교류임피던스 측정은 Solartron 1260 Impedance Analyzer 및 1287 Electrochemical Interface를 이용하였으며, 측정주파수는 $1\text{ MHz} - 0.01\text{ Hz}$ 범위이고, 인가한 교류전압의 진폭은 $\pm 20\text{ mV}$ 이었다. 실수부와 허수부 저항을 Cole-Cole plot한 후, 실수부 저항의 고주파부 x 절편과 저주파부 x 절편의 차를 분극저항으로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

출발용액의 화학조성은 동일하지만, 1000°C 에서 5시간 동안 하소 후, Fig. 3(b)와 같이 glycine을 첨가하지 않고 용매를 증발시켜 얻은 질산염 혼합물을 열처리 하는 방법에서는, (c)와 같은 단일상의 perovskite 상을 얻을 수

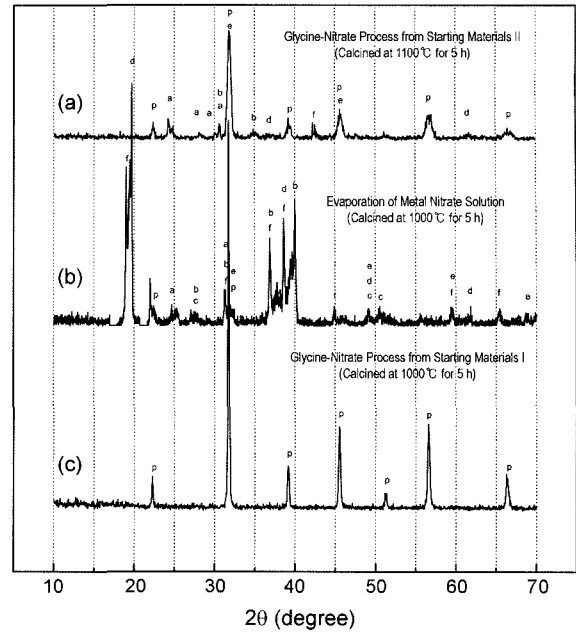


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of BSCF powders synthesized by glycine-nitrate method using starting material II (Table 1) (a), evaporation of metal nitrate (b), and GNP method using starting material I (Table 1). a; Ba_2CoO_4 (JCPDS 72-0796), b; BaCO_3 (JCPDS 85-0720), c; BaCoO_3 (JCPDS 70-0363), d; CoO (JCPDS 75-0533), e; $\text{Sr}(\text{Co}_{0.81}\text{Fe}_{0.19})\text{O}_{2.78}$ (JCPDS 82-2445), f; Co_3O_4 (JCPDS 78-1970) p; Perovskite : $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.99}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.

없었다. 이것은 용매를 제거하는 과정에서, 구성 원소들의 용해도가 서로 다르기 때문에, 각각의 질산염이 선택적으로 석출되어 균일한 혼합물을 얻을 수 없기 때문이라고 생각된다. 반면 다성분계 산화물 분말을 합성하는데 있어서 glycine은 자발착화 반응의 연료 역할 뿐만 아니라, 착화반응을 통하여 용매의 증발에 따른 금속이온의 선택적인 침전을 억제하는 역할을 한다. Glycine 분자는 한쪽 끝이 아민기(amine group)로 구성되어 있는데, 알칼리(IA)와 알칼리토금속(IIA)은 카르복실산기에 의해, 전이 금속은 아민기에 의해 배위됨으로써 선택적인 침전이 억제된다고 알려져 있다. 동일한 양의 glycine 이 첨가된 Fig. 3(a)와 (c)를 비교 할 때 1100°C 로 하소하였음에도 불구하고 금속 탄산염 및 금속분말을 HNO_3 에 녹인 (a)의 경우 미반응 중간상이 상당수 존재하였다. (a)의 경우가 산화제인 NO_3^- 의 양이 많기 때문에 연소 반응성은 다른 조성에 비하여 오히려 우수하였으므로, 상기 결과는, 출발용액의 pH와 연관이 있을 것으로 추정되었다. 실제로 (a)는 금속탄산염, 금속을 녹이기 위하여 상당량의 질산이 과량 사용되어, 출발용액의 pH가 -0.1 로 매우 낮는데 비하여, 금속질산염을 용해시킨 (c)의 경우는 출발용액의 pH가 ≈ 2 이었다.

출발용액의 pH가 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.99}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) 합

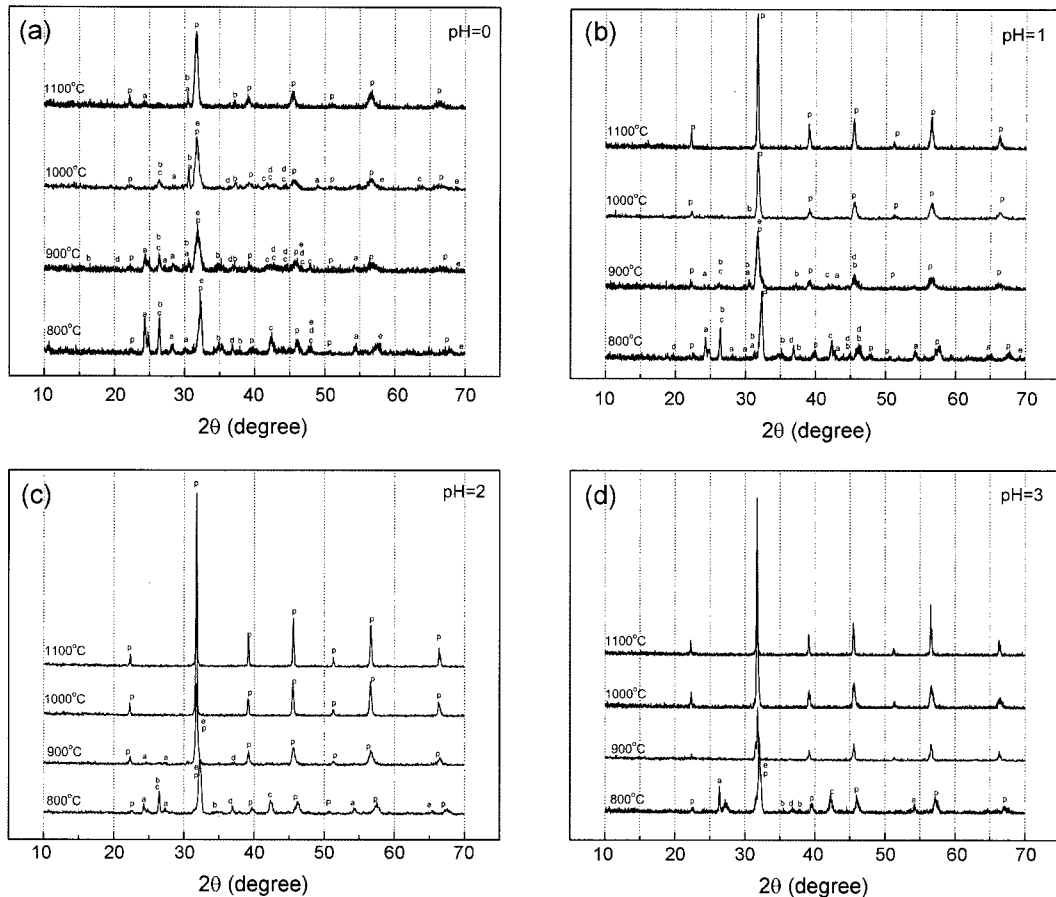


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of BSCF powders synthesized by glycine-nitrate method from the precursor solutions with various pH; (a) pH = 0, (b) pH = 1, (c) pH = 2, (d) pH = 3. a; Ba_2CoO_4 (JCPDS 72-0796), b; BaCO_3 (JCPDS 70-0363), c; BaCoO_3 (JCPDS 85-0720), d; CoO (JCPDS 75-0533), e; $\text{Sr}(\text{Co}_{0.81}\text{Fe}_{0.19})\text{O}_{2.78}$ (JCPDS82-2445), f; Co_3O_4 (JCPDS 78-1970) p; Perovskite : $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.99}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.

Table 2. Variations in $[\text{NO}_3^-]/[\text{Glycine}]$ Ratio of Precursor Solutions with Different pH Condition

pH	Metal	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (glycine)	$[\text{NO}_3^-]$ from metal nitrate	$[\text{NO}_3^-]$ from HNO_3	Total $[\text{NO}_3^-]$	$[\text{NO}_3^-]/[\text{Glycine}]$
0	0.16 mol	0.16 mol	0.33 mol	0.39 mol	0.72 mol	4.5
1	0.16 mol	0.16 mol	0.33 mol	0.03 mol	0.36 mol	2.3
2	0.16 mol	0.16 mol	0.33 mol	—	0.33 mol	2.1
3	0.16 mol	0.16 mol	0.33 mol	—	0.33 mol	2.1

성에 미치는 영향을 고찰하기 위하여, 각 구성원소의 금속질산염 수용액(pH ≃ 2)에 HNO_3 및 NH_4OH 를 첨가하여 서로 다른 pH의 출발용액을 제조하고, GNP법을 이용하여 분말을 합성하였다. Fig. 4에서 제시된 바와 같이 출발용액의 pH가 1 이하일 때에는, 1100°C까지도 미반응 중간상의 피크가 잔류하였다. 반면에 pH가 2 이상에서는 900°C부터 미반응 중간상이 피크가 사라지는 것을 알 수 있었다. Table 2에 정리된 바와 같이 pH 조절 과정에 pH ≃ 1, 2, 3에서는 $[\text{NO}_3^-]/[\text{glycine}]$ 비의 변화가 거의 없기

때문에 자발연소 반응성의 차이가 관찰되지 않았으며, pH=0의 경우는 자발 연소반응성이 상대적으로 높았다.

그러므로 이러한 경향은 glycine과 구성 양이온의 착화 반응에 미치는 pH의 영향이라고 판단된다. Glycine은 아민기와 카르복시기를 동시에 가지고 있는 양쪽성 분자이다. 양쪽성 분자는 수용액의 pH에 따라 양이온성과 음이온성이 조절된다. Henderson-Hasselbalch¹⁸⁾ 식에 의하면 용액의 pH가 2.34(pK₁)일 경우 카르복실기의 50%가 COO^- 로 이온화 되고 나머지 50%는 COOH 형태로 존재한다.

이때, NH_3^+ 는 100% 이온화 된다. 또한 pH가 5.97의 경우에는 $^{13}\text{HN-CH}_2\text{-COO}^-$ 의 형태가 되어 100% 이온화된다. pH가 9.6인 경우(pK_2) 아민기의 50%가 NH_2^* , 나머지 50%는 NH_3^+ 형태로 존재한다. 이 경우 카르복실기는 100% COO^- 형태로 존재한다. 그러므로 pH가 1 이하로 낮아지면 COO^- 가 대부분 COOH 형태로 변화하기 때문에 알칼리(IA)와 알칼리토금속(IIA) 금속인 Ba와 Sr이 glycine과 이온결합을 형성할 수 없고, 출발용액을 가열하여 농축하는 과정에서 선택적 석출이 현상이 발생하여 아민기에 의하여 배위 결합하는 전이금속과의 반응성이 크게 감소되어, Ba, 이나 Sr이 극부적으로 존재하게 된다.

Fig. 4의 X-ray 회절분석 결과에서 미반응 중간상 생성을 검토한 결과로부터, glycine-nitrate 법에 의한 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.99}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3.8}$ 의 합성은 다음과 같은 과정을 거친다고 생각된다. 저온에서 카르복실기에 착화되지 않고 선택적인 침전 반응에 의하여, Ba와 Sr이 많은 부분과, 전이금속이 많은 부분이 분리되어 각각의 온도에서 생성 가능한 다양한 구조의 중간상을 형성한다. 고온이 되면 Ba 보다는 반응성이 우수한 Sr이 Co, Fe 등과 반응하여 perovskite 상인 $\text{Sr}(\text{Co}_{0.81}\text{Fe}_{0.19})\text{O}_{2.78}$ (JCPDS 82-2445)를 형성하고, Ba은 BaCoO_3 , Ba_2CoO_4 및 BaCO_3 의 형태로, Co는 CoO 의 형태로 존재한다. 고온이 되면서 이들 미반응 중간상과 Sr $(\text{Co}_{0.81}\text{Fe}_{0.19})\text{O}_{2.78}$ 다시 반응하여 perovskite 상의 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.99}$

$\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3.8}$ 이 형성된다.

특히 glycine의 연소 반응 중에 형성된 carbon에 의하여 형성된 것으로 추정되는 BaCO_3 는 pH=0의 경우에는 1100°C 까지도 존재하였다. 순수한 BaCO_3 의 열분해 온도는 1360°C 이므로, BaCO_3 피크가 보다 고온까지 잔류한다는 것은 별도로 존재하는 BaCO_3 양이 많기 때문이며, 결국 반응용액의 pH가 낮을 수록 Ba 성분의 선택적인 침전이 더 많이 발생하였다는 것을 의미한다. pH=3 이상에서는 침전이 발생하였기 때문에 출발용액의 pH를 2~3 범위에서 조절하는 것이 GNP법으로 perovskite 상의 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.99}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3.8}$ 를 합성하는데 필요한 최적 조건이라고 판단된다.

Fig. 5는 pH=2에서 GNP법으로 제조한 분말의 하소온도에 따른 입자형상 변화를 보여 주고 있다. 800°C 에서는 작은 입자들의 응집체들이 관찰되며, 900°C 이상이 되면 XRD 상에서 미반응 중간상들이 사라지는 것과 함께 응집체들이 소결되어 치밀한 입자를 형성한다. 단일상 영역에서 하소온도 변화에 따른 비표면적을 측정 한 결과 1000°C 에서 $0.7\text{ m}^2/\text{g}$ 의 값을 나타내었다. 분극저항용 페이스트제조에는 pH=2의 전구체 수용액으로부터 합성한 GNP 반응물을 1000°C 에서 5시간 동안 하소 후, 1시간 동안 planetary 밀링한 분말을 사용하였다. 그 결과 Table 3과 Fig. 6의 SEM 사진에서 관찰되는 것처럼 planetary 밀

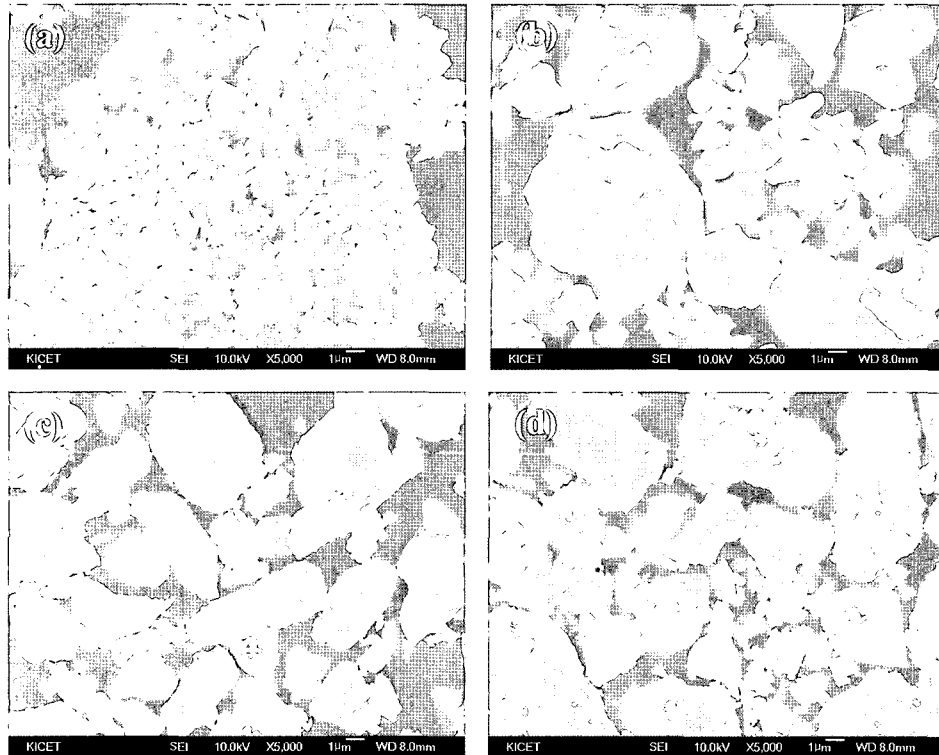


Fig. 5. SEM micrographs of powders synthesized by glycine-nitrate method using precursor solution of pH=2 at various calcination temperatures; (a) 800°C , (b) 900°C , (c) 1000°C , and (d) 1100°C .

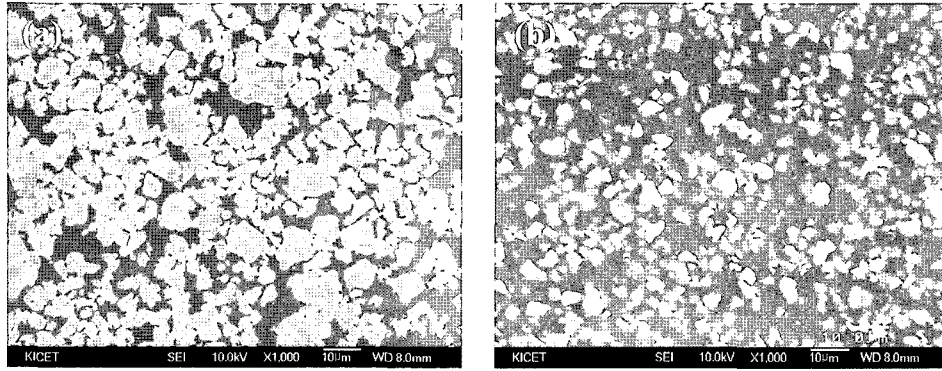


Fig. 6. SEM micrographs of BSCF powders by GNP method (pH=2) calcined at 1000°C 2 h; (a) as-calcined and (b) after planetary milling.

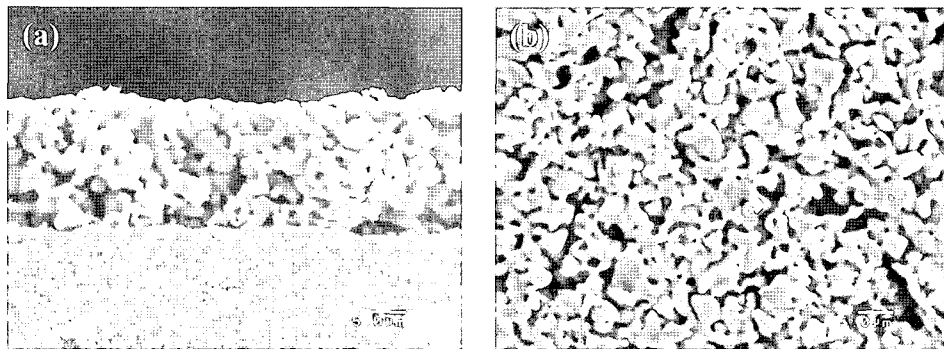


Fig. 7. SEM micrographs of cross section (a) and surface of the $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.99}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ air electrode thick-film sintered at 1000°C for 2 h formed on the surface of $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (GDC) disk.

링에 의하여 분말의 입자 크기가 감소하였으며, 비표면적은 $2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 로 증가하였다.

Fig. 7은 1000°C에서 2시간 열처리한 BSCF 공기극의

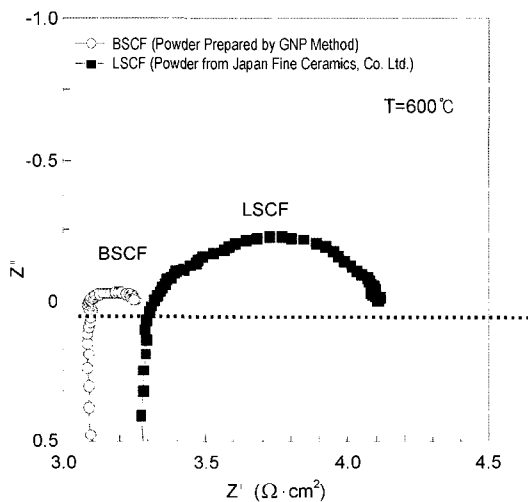


Fig. 8. AC impedance spectra of the $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.99}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ air electrodes at 600°C under air measured by two electrode symmetric cell.

단면 및 표면의 미세구조 사진이다. 공기극의 두께는 약 $15 \mu\text{m}$ 이며, 충분한 다공성을 유지하고 있었다. Fig. 8에서는 대표적인 저온 공기극 소재인 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF, Japan Fine Ceramics, Co. Ltd.) 상용분말을 이용해 BSCF와 동일한 조건으로 공기극을 형성하고, 그 분극저항을 공기 중 600°C에서 교류임피던스법으로 비교하였다. LSCF의 ASR 값이 $0.83 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 인데 비하여, BSCF는 $0.16 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 로, 약 1/5 정도의 낮은 분극저항을 나타내었다. 사용온도에서 ASR 값이 $0.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 이하이면, 일반적으로 SOFC의 전극으로 사용가능하다. Fig. 9의 결과는 LSCF는 650~700°C, BSCF는 550~600°C 범위에서 사용가능한 공기극이라는 것을 의미한다. LSCF는 저온영역에서 BSCF에 비하여 분극저항이 급격히 증가하는 경향을 나타내었다. Fig. 9에서는 BSCF와 LSCF의 분극저항을 절대온도의 역수 값에 대하여 도시하고 각각의 활성화 에너지(E_a)를 계산하였다. BSCF는 93.7 kJmol^{-1} 의 낮은 값을, LSCF는 135.0 kJmol^{-1} 라는 상대적으로 높은 활성화 에너지를 값을 보인다.

BSCF의 우수한 전극특성은 산소이온 전도성이 우수하기 때문이라고 생각되며, 실제로 BSCF의 산소확산계수는 775°C에서 $7.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ 로서 다른 perovskite 공기극에

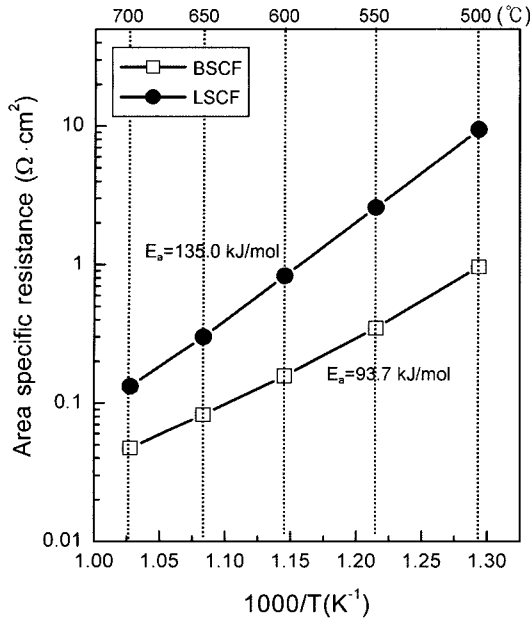


Fig. 9. The Area Specific Resistance (ASR) of the $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.99}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ air electrodes as a function of temperature and their activation energy for the overall electrode resistance, respectively.

Table 3. BET Surface Area of the Powders Synthesized by Glycine-Nitrate Method Using Precursor Solution of pH \approx 2 at various Calcination Temperatures

Calcination	As-synthesized (m ² /g)	After planetary milling 1 h (m ² /g)
1000°C	0.7	2.5
1100°C	0.4	-

비하여 매우 높은 값을 갖는다.^{14,20} BSCF의 산소 확산에 대한 활성화에너지는 46 ± 2 kJ/mol, surface exchange 반응의 활성화 에너지는 약 113 ± 11 kJ/mol이라고 알려져 있다. Shao¹⁴ 등이 평가한 BSCF의 분극저항의 활성화 에너지는 400~725°C 범위에서 약 116 kJmol⁻¹였으며, surface exchange coefficient의 활성화 에너지 값과 근접한 값을 갖는다. 본 연구에서 제조한 BSCF의 경우 활성화 에너지가 Shao 등의 보고와 비슷한 값을 갖기 때문에 산소이온의 surface exchange reaction이 전극반응의 율속 단계라고 생각할 수 있다. 일반적으로 surface exchange 반응은 전극 표면에 비례하기 때문에 가능한 저온에서 perovskite 단일상의 BSCF를 합성할 수 있도록 공기극 분말의 합성에 필요한 요인들을 확인해 나가야 할 것이다. 본 연구에서는 glycine-nitrate 법에 있어서 출발용액의 pH 변화에 따른 알칼리, 금속과 카르복실기의 착화반응이 perovskite 합성 온도와 밀접한 관계가 있다는 사실을 보여 주었다. 앞으로, 900~1000°C인 현재 BSCF의 단일상 형성 온도를 보다 낮출 수 있도록 다양한 방법의 용액화학적 접근이 필요한 것

으로 사료된다.

4. 결 론

Glycine-nitrate법을 이용하여 저온 작동용 SOFC의 공기극 소재인 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.99}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 를 합성하였다. 금속 질산염 출발용액의 pH 변화가 단일상 합성에 미치는 영향을 평가한 결과, 출발금속염 수용액의 pH가 2 미만인 조건에서는 미반응 중간상이 고온까지 잔류하였으며, 이러한 경향은 pH가 낮을수록 더욱 뚜렷이 나타났다. 이것은 낮은 pH에서는 용액 내에서 glycine의 카르복실기가 COO⁻로 이온화되지 못하고 대부분 COOH 형태로 존재하기 때문에 Ba, Sr과 같은 원소와 결합을 형성하지 못하여 용매를 증발시키는 과정에서 구성 원소들의 선택적인 석출을 막지 못하기 때문이라고 판단된다. 출발용액의 pH를 2 이상으로 조절하면, 900°C 이상에서 미반응 중간상들이 사라지고 perovskite 단일상을 얻을 수 있었다. 교류 임피던스분석기를 이용하여 $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.99}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 의 분극저항을 측정된 결과, 공기 중 500°C 및 600°C에서 각각 $0.96 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 와 $0.16 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 의 ASR 값을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 에너지·자원기술개발 사업 “1 kW급 증온형 고체산화물 연료전지(SOFC) 모듈 및 시스템 개발” 과제와 요업기술원 정책연구과제에서 지원 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. N. Q. Minh, “High Temperature Fuel Cells. Part II : The Solid Oxide Fuel Cell,” *Chemtech.*, **21** 120-26 (1991).
2. N. Q. Minh, “Ceramic Fuel Cell,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [3] 563-88 (1993).
3. D. Simwonis, A. Naoumidis, F. J. Dias, J. Linke, and A. Morpoulou, “Material Characterization in Support of the Development of an Anode Substrate for Solid Oxide Fuel Cells,” *J. Mater. Res.*, **12** 1508-18 (1997).
4. W. Z. Zhu and S. C. Deevi, “Opportunity of Metallic Interconnects for Solid Oxide Fuel Cells : A States on Contact Resistance,” *Mater. Res. Bull.*, **38** 957-72 (2003).
5. T.-L. Wen, D. Wang, H. Y. Tu, M. Chen, Z. Zhang, H. Nie, and W. Huang, “Research on Planar SOFC Stack,” *Solid State Ionics*, **152-153** 399-404 (2002).
6. M. J. Jørgensen, S. Primdahl, C. Bagger, and M. Mogensen, “Effect of Sintering Temperature on Microstructure and Performance of LSM-YSZ Composite Cathodes,” *Solid State Ionics*, **139** [1-2] 1-11 (2001).
7. J. D. Kim, G. D. Kim, J. W. Moon, Y.-I. Park, H.-W. Lee, K. Kobayashi, M. Nagai, and C.-E. Kim, “Characterization of LSM-YSZ Composite Electrode by AC Impedance Spec-

- troscopy," *Solid State Ionics*, **143** [3-4] 379-89 (2001).
8. T. Tsai and S. A. Barnett, "Effect of LSM-YSZ Cathode on Thin-Electrolyte Solid Oxide Fuel Cell Performance," *Solid State Ionics*, **93** [3-4] 207-12 (1997).
 9. S. J. Skinner, "Recent Advances in Perovskite-Type Materials for Solid Oxide Fuel Cell Cathodes," *Int. J. Inorganic Mater.*, **3** [2] 113-21 (2001).
 10. M. Godickemeier, K. Sasaki, L. J. Gauckler, and I. Riess, "Perovskite Cathodes for Solid Oxide Fuel Cells Based on Ceria Electrolytes," *Solid State Ionics*, **86-88** 691-701 (1996).
 11. H. Wang, Y. Cong, and W. Yang, "Oxygen Permeation Study in a Tubular $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Oxygen Permeable Membrane," *J. Membrane Sci.*, **210** 259-71 (2002).
 12. Z. Shao, W. Yang, Y. Cong, H. Dong, J. Tong, and G. Xiong "Investigation of the Permeation Behavior and Stability of a $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Oxygen Membrane," *J. Membrane Sci.*, **172** 177-88 (2000).
 13. Z. Shao, G. Xiong, H. Dong, W. Yang, and L. Lin, "Synthesis, Oxygen Permeation Study and Membrane Performance of a $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Oxygen-Permeable Dense Ceramic Reactor for Partial Oxidation of Methane to Syngas," *Separation and Purification Technology*, **25** 97-116 (2001).
 14. Z. Shao and S. Haile, "A High-Performance Cathode for the Next Generation of Solid-Oxide Fuel Cells," *Nature*, **43** 170-73 (2004).
 15. H. Wang, C. Tablet, A. Feldhoff, and J. Caro, "Investigation of the Phase Structure, Sintering, and Permeability of Perovskite-Type Membrane," *J. Membrane Sci.*, in printing.
 16. L. A. Chick, G. D. Maupin, and L. R. Pederson, "Glycine-nitrate Synthesis of a Ceramic-Metal Composite," *Nanostructured Mater.*, **4** [5] 603-15 (1994).
 17. L. A. Chick, L. R. Pederson, G. D. Maupin, J. L. Bates, L. E. Thomas, and G. J. Exarhos, "Glycine-Nitrate Combustion Synthesis of Oxide Ceramic Powders," *Mater. Lett.*, **10** [1-2] 6-12 (1990).
 18. Y.-J. Yang, T.-L. Wen, H. Tu, D.-Q. Wang, and J. Yang, "Characteristics of Lanthanum Strontium Chromite Prepared by Glycine Nitrate Process," *Solid State Ionics*, **135** [1-4] 475-79 (2000).
 19. L. Stryer, *Biochemistry*, Ch 2. "Protein Structure and Function," pp 15-42, H. Freeman and Company, NY, 1988.
 20. A. Esquirol, J. Kilner, and N. Brandon, "Oxygen Transport in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}/\text{Ce}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{O}_{2-x}$ Composite Cathode or IT-SOFCs," *Solid State Ionics*, **175** [1-4] 63-7 (2004).