

고체산화물전지 접속자용 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ 의 상 안정성 및 전기화학 성능

곽민준¹ · 최현종² · 김태우² · 서두원² · 우상국² · 김선동^{2,†}

¹과학기술연합대학원대학교, ²한국에너지기술연구원

Redox Stability and Electrochemical Performances of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ for Solid Oxide Cells Interconnector

MINJUN KWAK¹, HYUN-JONG CHOI², TAE WOO KIM², DOO-WON SEO², SANG-KUK WOO², SUN-DONG KIM^{2,†}

¹University of Science and Technology, 217 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34113, Korea

²Energy Materials Laboratory, Korea Institute of Energy Research, 102 Gajung-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Korea

†Corresponding author :
amastra@kire.re.kr

Received 4 June, 2018
Revised 27 June, 2018
Accepted 30 June, 2018

Abstract >> Sc-substituted $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSFSc) has synthesized for ceramic interconnector of tubular solid oxide cells (SOCs). For improving the redox stability and electric conductivity of LSFSc, the compositions of Sc, pH value of mixed precursors, calcination temperature and times were optimizing. The electrochemical performances of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ powders were measured as depending on Sc composition. The electric conductivity and redox stability of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ was determined by Sc concentration. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ powders can be one of the stable composition for ceramic interconnector of tubular-SOCs.

Key words : Solid oxide cells(고체산화물전지), Ceramic interconnector(세라믹 연결재), LSFSc (LSFSc), Redox stability(산화, 환원 분위기 안정성), Electric conductivity(전기전도도)

1. 서론

최근 전 세계적으로 화석연료의 고갈, 환경오염 및 지구 온난화로 인한 이상기후 현상을 줄이기 위한 노력이 계속되고 있다^{1,2)}. 하지만 전기에너지 수요는 지속적으로 증가하고 있으며 이를 해결하기 위한 여러 가지 방안들이 개발되고 있는 추세

이다. 그중 고체산화물전지(solid oxide cell, SOC)는 600-1,000°C 이상의 고온에서 운전하며 친환경적이면서도 고효율 발전 및 수소생산이 가능하다.

고체산화물전지는 형태에 따라 다양한 종류의 구성이 가능하며 그중에서도 평판형 고체산화물 전지는 전극/전해질/연결재 등 모든 구성품을 세라믹 소재로 제작이 가능하다³⁾. 구조상 연료극과 공기극이

직접 닿아있지 않기 때문에 셀에 일체형으로 연결재가 필요하며 아래와 같은 성능이 요구된다. 연결재는 전지 간의 전자 이동 통로로 활용될 수 있어야 하며 동시에 높은 전기전도도를 가져야 한다. 그리고 공기극과 연료극 간의 가스가 섞이지 않게 차단막의 역할을 수행하기 위하여 높은 밀도를 유지해야 하며 지지체로 사용되는 세라믹 재료와 화학적으로 안정적인 결합 상태를 유지해야 한다. 고온에서 수소와 산소에 노출되는 환경에서 운전되는 만큼 산화, 환원 안정성이 동시에 높게 요구된다. 지금까지 사용된 연결재는 산소와 수소를 효과적으로 차단할 수 있도록 LST, LSM으로 이중층 세라믹 층을 형성하였다^{4,6)}. 하지만 위의 방법으로는 코팅 및 열처리 공정이 복잡하며 비용이 많이 소요되는 문제가 생기게 된다.

이전의 연구에서는 symmetric solid oxide cell의 전극 물질인 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ 에 Sc를 첨가한 분말을 합성한 후 Sc의 조성에 따른 분말의 환원 분위기 안정성을 XRD 로 확인하고 XPS를 통하여 안정성이 향상된 원인을 분석하였다⁷⁾. 또한 시편으로 제작한 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ 그리고 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 의 장기안정성 테스트를 진행하여 Sc가 첨가되었을 때 산화, 환원분위기 양면에서 모두 안정한 것을 알 수 있었다. 본 연구에서는 이전의 연구에서 관찰하였던 Sc의 첨가량에 따른 전기화학성능의 변화를 좀더 면밀하게 관찰하였으며 특히 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0,1,2,3$)의 전기전도도 변화를 관찰하고 동일한 조건에서의 장기안정성 테스트를 진행하여 Sc의 조성과 시간에 따른 안정성의 변화를 관찰하였다.

2. 실험

2.1 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ 분말 합성 및 전기화학 성능 평가용 cell 제작

본 연구에서는 산화/환원 양면의 분위기에 모두 사용할 수 있는 연결재를 연구하고자 하였으며 이전

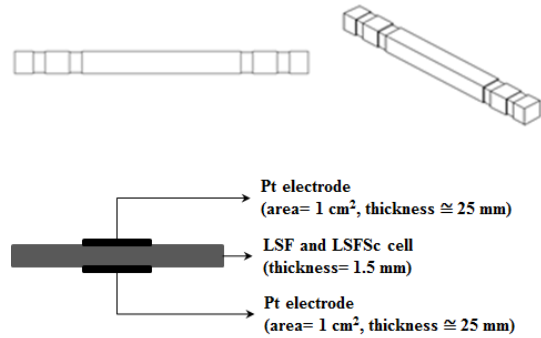


Fig. 1. Schematics design of bar and button cells

의 논문에서와 같이 질산염계 재료들을 사용하여 pechini method로 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ 분말을 합성하여 사용하였다⁷⁾. 합성된 분말은 시편의 제조를 위하여 일축가압 성형법으로 제조하였으며 가해진 압력, 시간 그리고 열처리 온도를 변화시키면 소결 실험을 진행하였다. 전기전도도 및 전기화학 성능 실험을 위한 시편은 Fig. 1의 bar와 button cell의 형태로 위에서 실시한 소결 실험 결과에 따라 제조하였다.

2.2 Cell 전기화학 특성 평가

분말의 특성 평가를 위해서는 먼저 합성된 분말의 조성을 XRF - Primus II (RIGAKU Co., Japan) 장비로 확인하였고 LSFSc의 crystalline phase 확인을 위하여 X-ray powder diffraction (D/MAX 2500H, RIGAKU Co.)을 분석을 하였다. 그리고 전기전도도 및 전기화학 특성 평가는 위에서 제작한 cell을 이용하여 진행하였다. 전기전도도 실험은 Keithley 2651A high power system sourcemeter 장비를 이용하여 DC-4 probe법으로 산화, 환원분위기에서 각각 측정하였다. 그리고 면적 비저항(area specific resistances, ASRs)을 button cell을 이용해서 Solatron 1470E 모델과 1455 FRA multi-channel test module에서 측정하였다.

Table 1. XRF data of $\text{LSFSc}_{0.1}$ powder

Materials	Sample	Heat treat in Air	Heat treat in H_2
Sc (wt%)		2.02	1.99
Fe (wt%)		30.8	28.7
Sr (wt%)		19.2	22.7
La (wt%)		46.6	46.3

3. 결과 및 고찰

3.1 LSFSc 분말 특성 평가

3.1.1 X선 형광 분석(XRF)

Table 1은 LSFSc 분말을 합성한 후 XRF 분석을 한 결과이다. XRF는 X-ray를 조사하였을 때 발생하는 형광 X-ray의 파장을 분석하여 각 시료의 조성을 정성, 정량적으로 파악하는 분석법이다. Pechinii method로 합성한 분말의 신뢰도 향상을 위하여 XRF 분석으로 얻어진 Table 1에 나온 원소별 중량 및 원소들의 화학식량과 A-site와 B-site의 조성비를 이용하여 formula weight를 계산할 수 있으며 이를 이용하여 실제로 분말을 이루고 있는 각 원소의 조성비를 알 수 있다. 위의 방법으로 원소별 조성비를 계산하였을 때 각각의 원소는 의도한 조성에 비해서 약 5% 내외의 차이를 보였기 때문에 분말이 정량비로 합성되었다고 판단하였다.

3.1.2 X선 회절 분석(XRD)

이전의 논문에서는 LSFSc 분말을 열처리 온도, Sc의 첨가량, pH 변화와 같은 조건을 변경하며 합성을 진행하였으며 Sc의 첨가에 따른 격자구조의 변화와 결합에너지의 변화에 대해 분석하였다⁷⁾. 그리고 본 연구에서는 Sc의 첨가량의 변화에 따른 전기 전도도 및 전기화학 성능 실험을 진행한 만큼 Sc의 조성에 따른 결정상의 변화를 살펴보았다.

Fig. 2(a)는 산화분위기에서 Sc의 조성을 10, 20 그리고 30 mol%로 점차 늘려가면서 합성한 분말을 열처리하였을 때의 상 변화를 분석한 결과이다.

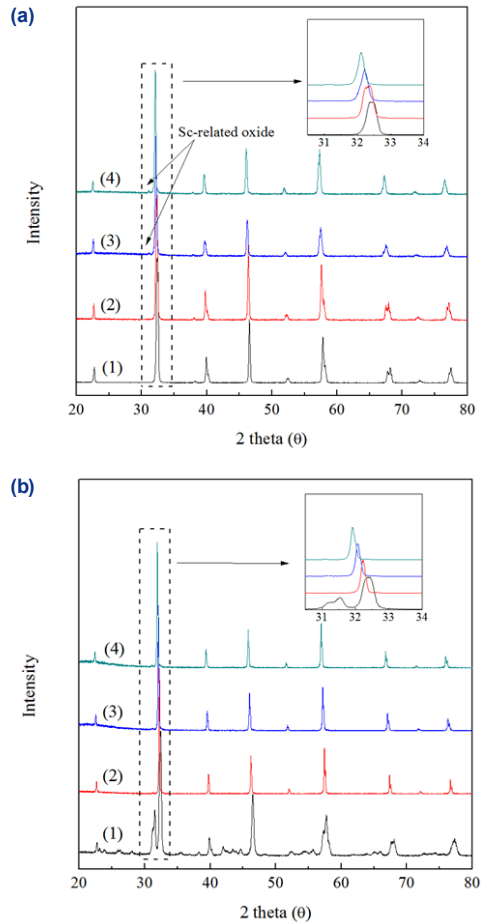


Fig. 2. XRD patterns of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ powders depending on the compositions: (a) in air ((1) $x=0$, (2) $x=0.1$, (3) $x=0.2$ and (4) $x=0.3$) and (b) in H_2 ((1) $x=0$, (2) $x=0.1$, (3) $x=0.2$ and (4) $x=0.3$)

모든 조성에서 안정적인 결정상을 보이고 있지만 Sc가 20, 30 mol% 첨가된 조성에서는 Sc의 첨가에 따른 석출된 Sc peak이 31° 근처에서 관찰이 되었다. 그리고 Sc가 첨가됨에 따라서 격자 구조의 변화가 일어나게 되고 그에 따라 peak이 Sc의 점차적으로 낮은 각도로 shift되는 모습을 볼 수 있었다. Fig. 2(b)에서 환원분위기에서 Sc의 첨가가 되지 않는 LSF64의 경우에는 환원분위기에서 상 안정성을 유지하지 못하고 상이 분리되는 모습이 관찰되었고 Sc 첨가량이 10 mol% 이상에서부터 상 분리가 일어나지 않고 안정적인 모습을 유지하였지만 Sc

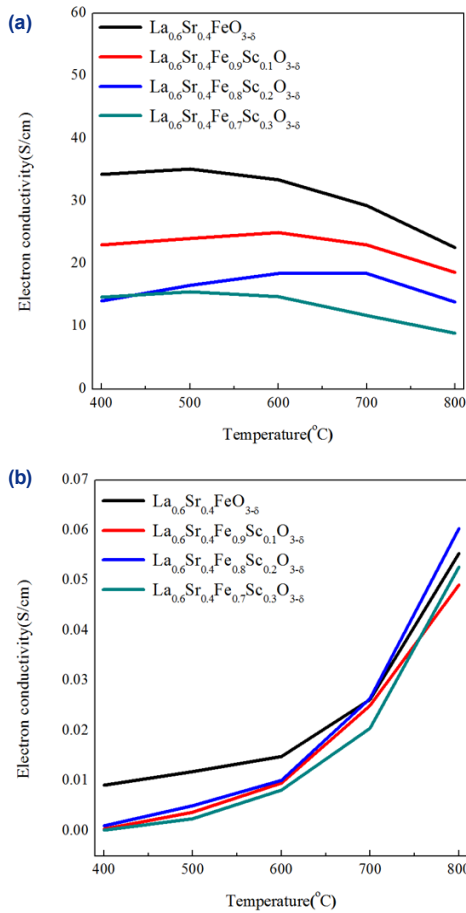


Fig 3. Electric conductivity of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ (a) in air and (b) in H_2

가 20, 30 mol% 첨가되었을 때 산화분위기에서 석출된 Sc에 의해서 26° 이전의 결정상이 안정적이지 못한 모습을 보이는 것이 관찰되었다. 그리고 산화분위기에서와 마찬가지로 Sc의 첨가량에 따른 shift가 관찰되었다.

3.1.3 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ 전기전도도 평가

Fig. 3은 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ 의 Sc 첨가량에 따른 산소, 수소 분위기에서의 전기전도도 변화를 나타낸 그래프이다. Sc의 첨가는 격자 구조와 화학적 결합 상태의 변화를 가져오게 되고 이는 분말의 상 안정성은 물론 전기전도도에도 영향을 미치게 된다. Fig. 3(a)은 공기분위기에서 LSFSc의 Sc의 조성

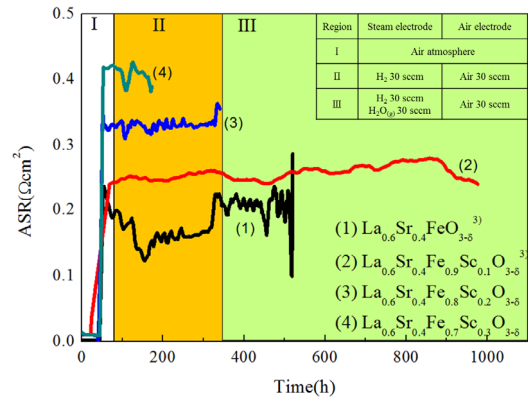


Fig 4. The ASR variations of the $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$ specimen depending on gas atmosphere and operation time³⁾

다른 전기전도도로 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFSc_{0.3})의 성능이 가장 낮았으며 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ (LSF64)의 경우 가장 높은 성능을 보였다. 그리고 Sc의 함량에 따라 10 mol%의 Sc가 첨가되었을 때 LSF64에 비해서는 전기전도도가 낮아진 결과를 얻을 수 있었고 Sc의 첨가량이 증가할수록 전기전도도가 점진적으로 낮아지는 경향을 보였다. 또한 이를 cell을 운전하는 700-800°C 구간을 비교해 보았을 때도 동일한 경향을 보이는 것을 파악할 수 있었다. 이러한 경향을 보이는 이유는 Sc의 첨가량이 10 mol%를 초과할 경우 Fig. 3(a)에서 보이는 것과 같이 격자 구조 내로 완전히 치환되지 못한 Sc가 석출되게 되는데 Sc가 전기전도도에 있어서 긍정적인 영향을 주지 못하기에 Sc를 20, 30 mol% 첨가하였을 때 전기전도도가 감소하게 된다. 그리고 Fig. 3(b)에서 환원분위기 전기전도도는 Sc의 첨가에 따른 차이가 운전 온도인 700-800°C에서 무시할 수 있을 정도로 매우 적지만 공기분위기에서의 전기전도도와 비교하였을 때 전기전도도의 저하가 Sc가 첨가됨에 적어지는 것을 알 수 있었다. 하지만 공기분위기와 수소분위기 양면에서의 전기전도도를 고려하였을 때 Sc가 20 mol% 이상 첨가되었을 경우 연결재로 사용하기에 부적합한 것으로 확인되었다.

3.2 LSFSc 전기화학 특성 평가

Fig. 4는 LSF64, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Sc}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ 의 면적 비저항(ASRs) 값이다. LSF64의 ASR은 약 $0.2 \Omega\text{cm}^2$ 의 매우 좋은 면 저항을 보였지만 환원분위기에서부터 상 분리로 인하여 불안정한 모습이 관찰되었고 수전해 운전 모드에서는 그 경향이 훨씬 두드러지며 안정적으로 cell을 운전할 수 없을 정도의 모습을 보였다. 그리고 LSFSc_{0.2}는 약 $0.3 \Omega\text{cm}^2$ 의 면 저항을 보였지만 LSF64와 LSFSc_{0.1}보다는 높은 면 저항을 보였고 안정성 또한 떨어지는 경향을 보였다. LSFSc_{0.3}은 약 $0.3 \Omega\text{cm}^2$ 의 면 저항을 보였지만 안정성이 매우 떨어지는 것이 관찰되었다. 하지만 LSFSc_{0.1}은 LSF64보다는 높은 약 $0.2 \Omega\text{cm}^2$ 의 면 저항을 보였지만 interconnector로 사용하기에 충분한 성능이었다. 또한 LSF64, LSFSc_{0.2} 그리고 LSFSc_{0.3}에 비해서 환원분위기에서 상 분리가 일어나지 않아 안정성이 매우 높았으며 이는 수전해 운전 모드에서도 마찬가지로의 경향을 보였다. Fig. 2에서 Sc의 첨가량에 따른 상 안정성을 보았을 때 LSF64의 경우에 이미 수소분위기에서 안정적으로 상을 유지하지 못하는 것을 알 수 있었다. 하지만 Sc가 첨가되었을 때 비교적 안정적이었던 LSFSc_{0.2} 그리고 LSFSc_{0.3}의 경우에는 Fig. 2(a)에서와 같이 석출된 Sc가 관찰되며 Fig. 2(b)에서 이에 따른 결정상이 LSFSc_{0.1}보다 안정적이지 못한 모습을 보인다. 그리고 환원분위기에서의 구동시간이 길어질수록 상 분리가 점진적으로 증가되며 안정적인 운전을 방해하게 되기에 오히려 Sc의 첨가량이 늘어날수록 안정적이지 못한 모습이 관찰되었다.

4. 결론

본 연구에서는 고체산화물전지에 사용할 목적으로 산화/환원분위기 양면에서 모두 안정한 성능을 보이는 세라믹 연결재를 개발하고자 하였으며 Sc의 첨가량에 따른 전기전도도와 전기화학 성능 실험을 진행하였다.

1) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$ 에 Sc가 10 mol% 이상 첨가됨에 따라 환원분위기에서의 안정성이 개선되는 모습이 관찰되었지만 Sc의 함량이 20 mol% 이상에서 공기분위기 전기전도도가 감소하고 장기안정성에 있어서도 10 mol%의 성능이 더 뛰어나기에 Sc의 함량을 10 mol%로 하여 합성한 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 가 가장 적합한 조성으로 확인되었다.

2) Sc의 첨가량이 증가함에 따라 전기전도도는 낮아졌으며 산화분위기에서 $\text{LSF64} > \text{LSFSc}_{0.1} > \text{LSFSc}_{0.2} > \text{LSFSc}_{0.3}$ 의 순서로 성능이 측정되었고 환원분위기에서는 모든 cell이 700-800°C 구간에서 유사한 전기전도도를 보였다.

3) ASR 측정 결과 LSF64는 성능은 가장 높지만 환원, 수전해 운전분위기에서의 안정성이 낮았다. 그리고 LSFSc_{0.1}은 유효한 성능을 보였고 모든 분위기에서 뛰어난 상 안정성이 관찰되었다.

후 기

본 연구는 2017년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구이다(No. NRF-2016M1A2A2940138).

References

1. R. O'Hayre, S. W. Cha, W. Colella, and F. B. Prinz, "Fuel cell fundamentals", 3rd ed, John Wiley & Sons, New York. 2016.
2. H. S. Kim, S. J. Hong, and T. Hur, "Life Cycle Assessment (LCA) and Energy Efficiency Analysis of Fuel Cell Based Energy Storage System (ESS)", Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 28, 2017, pp. 156-165.
3. S. D. Kim, J. H. Yu, D. W. Seo, I. S. Han, and S. K. Woo, "Hydrogen production performance of 3 cell flat-tubular solid oxide electrolysis stack", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 37, 2012, pp. 78-83.
4. Y. Xu, S. Wang, L. Shao, T. Wen, and Z. Wen, "Performance of an anode-supported tubular solid oxide fuel cells stack with two single cells connected by a co-sintered ceramic interconnector", International Journal of Hydrogen. Energy, Vol. 36, 2011, pp. 6194-6198.
5. D. Neagu and J. T. S. Irvine, "Structure and properties of

- La_{0.4}Sr_{0.4}TiO₃ ceramics for use as anode materials in solid oxide fuel cells", *Chemistry of Materials*, Vol. 22, 2010, pp. 5042-5053.
6. W. Huang and S. Gopalan, "Bi-layer structures as solid oxide fuel cell interconnections", *Journal of Power Sources*, Vol. 154, 2006, pp. 180-183.
 7. H. J. Choi, M. J. Kwak, T. W. Kim, D. W. Seo, S. K. Woo, and S. D. Kim "Redox stability of La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{1-x}Sc_xO_{3-δ} for tubular solid oxide cells interconnector", *Journal of Ceramics International*, Vol. 43, 2017, pp. 7929-7934.