

Synthesis and Properties of $Y_{0.08}Sr_{0.92}Fe_{0.3}Ti_{0.7}O_3$ as Ceramic Anode for SOFC

SOFC의 세라믹 음극물질로서 $Y_{0.08}Sr_{0.92}Fe_{0.3}Ti_{0.7}O_3$ 의 합성 및 물성 평가

Tae-Hee Lee, Sang-Yun Jeon, Ha-Ni Im, Sung-Ju Song

Abstract

In general, SOFCs mainly use Ni-YSZ cermet, a mixture of Ni and YSZ, as an anode material, which is stable in a high-temperature reducing atmosphere. However, when SOFCs have operated at a high temperature for a long time, the structural change of Ni occurs and it results in the problem of reducing durability and efficiency. Accordingly, a development of a new anode material that can replace existing nickel and exhibits similar performance is in progress. In this study, $SrTiO_3$, which is a perovskite-based mixed conductor and one of the candidate materials, was used. In order to increase the electrical conduction properties, $Y_{0.08}Sr_{0.92}Fe_{0.3}Ti_{0.7}O_3$, doped with 0.08 mol of Y^{3+} in Sr-site and 0.03 mol of transition metal Fe^{3+} in Ti-site, was synthesized and its chemical diffusion coefficient and reaction constant were measured. Its electrical conductivity changes were also observed while changing the oxygen partial pressure at a constant temperature. The performance as a candidate electrode material was verified by predicting the defect area through the electrical conductivity pattern according to the oxygen partial pressure.

Keywords: Solid Oxide Fuel Cell, SOFC, Perovskite, $SrTiO_3$, Ceramic Anode

1. Introduction

우리나라는 에너지 자원의 부족으로 인해 에너지에 관한 많은 부분을 수입에 의존하고 있다. 현재의 화석연료를 사용한 발전 시스템은 재정적 부담이 높고 화석연료 사용에 따른 환경문제를 야기한다는 문제점을 갖고 있어 보다 친환경적이며 에너지 효율이 높은 대체 에너지원 개발은 필수적이다 [1]-[3]. 연료전지시스템은 고가의 외부 개질 장치 없이도 탄화수소계 계열의 연료에 포함된 수소와 공기 중의 산소를 전기화학적 방법으로 전기에너지를 생산할 수 있으며, 그 중 수소를 연료로 하는 경우 전기생산시 물과 전기만 생성되어 환경 친화적이다. 또한 50% 이상의 고효율과 고부가가치를 갖고 있어 차세대 에너지원으로 각광받고 있다. 다양한 연료전지 시스템 중 고체산화물 연료전지(Solid Oxide fuel cell, SOFC)는 높은 작동 온도로 인해 다른 연료전지 시스템에 비하여 효율이 높고 고가의 외부 개질 장치 없이 탄화수소계 계열을 사용할 수 있으며 용량에 대한 자유도가 높아 전력수요에 맞게 시스템 구성이 가능하다는 장점이 있다 [4]. 일반적으로 SOFC의 연료극으로 금속 계열의 Ni과 ceramic의 YSZ가 혼합된 Ni-YSZ cermet 전극을 사용한다. Cermet 전극은 연료를 수소로 사용했을 때 다른 연료전지시스템에 비하여 가장 높은 성능을 보여주고 있지만, 연료로 탄소계화합물 연료(methane gas, Diesel 등)를 연료로 사용했을 경

우, 탄소침적으로 인한 급격한 성능저하가 나타난다. 특히 연료에 포함되어 있는 100 ppm이하의 매우 적은 양의 H_2S 에 의해서도 Ni-YSZ 연료전지의 성능저하가 보고되었다 [5]. 또한 고체 산화물 연료전지가 구동 시 지속적인 산화-환원반응에 의해 생긴 Ni과 NiO간의 부피변화로 전극의 성능저하 및 안정성 문제가 보고되고 있다 [6]-[11].

이러한 문제점을 해결하기 위한 후보 기술로서 Ni metal을 포함하지 않는 환원분위기에서 안정한 산화물 조성의 연료극 개발이 진행되고 있다. 산화물 전극 중 perovskite 구조를 갖는 ABO₃ 산화물은 이온전도성과 전기전도성이 높은 성질을 갖고 있어 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 $SrTiO_3$ 계열은 환원분위기에서 안정한 것으로 알려져 있으며 A-site 혹은 B-site에 어떤 원소를 추가하느냐, 혹은 몇 종의 원소를 혼합하느냐에 따라서 산소분압에 따른 결합 농도 뿐만 아니라 전도 특성 제어가 가능하다.

본 연구에서는 이온전도도를 향상시키기 위하여 A site에 Yttrium (Y)을 0.08mol, 전자 전도도와 전기화학 촉매 특성을 증가시키기 위하여 B site에 Iron (Fe)를 0.3 mol 치환하여 전극 물질을 합성하였다. 합성된 $Y_{0.08}Sr_{0.92}Fe_{0.3}Ti_{0.7}O_3$ (YSFT03)을 이용하여 세라믹 전극의 구조적, 전기화학적 특성을 분석하였다.

Article Information

Manuscript Received June 24, 2020, Revised July 31, 2020, Accepted September 21, 2020, Published online June 30, 2021

T. Lee, and S. Jeon are with KEPCO Research Institute, Korea Electric Power Corporation, 105 Munji-ro Yuseong-gu, Daejeon 34056, Republic of Korea
H. Im, and S. Song are with Ionics Lab, School of Materials Science and Engineering, Chonnam National University, Buk-gu Gwang-Ju 500-757, Korea

Correspondence Author: Sung-Ju Song (song@chonnam.ac.kr)



This paper is an open access article licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International Public License. To view a copy of this license, visit <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0>
This paper, color print of one or more figures in this paper, and/or supplementary information are available at <http://journal.kepcoco.kr>.

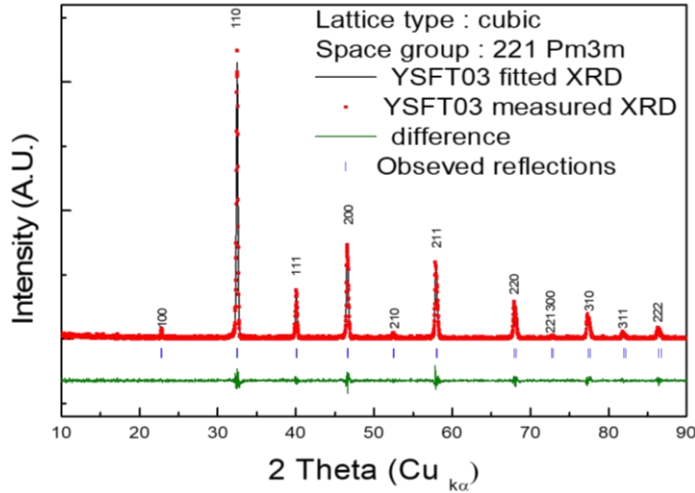


Fig. 1. XRD patterns for YSFT03 powder.

II. 실험방법

$Y_{0.08}Sr_{0.92}Fe_{0.3}Ti_{0.7}O_3$ (YSFT03)는 출발물질로 각각의 Y_2O_3 , $SrCO_3$, Fe_2O_3 , TiO_2 를 화학양론에 맞게 저울로 잰 후 고속 혼합 믹서를 이용하여 300 rpm에서 2시간 혼합하였다. 잘 혼합된 분말을 $1,200^\circ C$ 에서 10시간 하소시켜 단일상의 YSFT03 전극 물질을 얻었다. 입자사이즈를 균일하게 하기 위하여 고속 혼합 믹서를 이용해 300 rpm에서 분쇄하였다. 이렇게 잘 분쇄된 분말을 일축가압 성형을 하여 측정시스템에 맞는 pellet 형태로 시편을 제작하였으며, 성형한 시편은 $1,400^\circ C$ 에서 10시간 소결하였다. 열팽창계수 측정을 위해 Netzch L75 PT1600 dilatometer를 사용하여 상온에서부터 $1,000^\circ C$ 까지 온도를 증가시키며 각각 Air, N_2 , 5% H_2/N_2 gas 가스조건에서 시편의 길이 변화를 측정하여 열팽창계수를 계산했다. 전기전도 특성을 알아보기 위해 직류 4-단자법을 사용했으며, 화학 확산계수 측정을 위한 전기 전도도 감쇄는 실험은 시편이 열역학적으로 평형에 도달한 상태에서 산소분압을 $-3.4 < \log P_{O_2}/atm < -0.63$ 범위에서 시스템의 산소분압을 급격하게 변화시켜 시편 내부에 생긴 산소이온의 polarization 변화를 측정하였다. 이때 산소분압의 측정은 YSZ 산소센서를 사용하였으며, 변경 범위는 1 order 이내에서 변경하였다. 전기전도 특성은 $800^\circ C$ 부터 $1,000^\circ C$ 까지 온도를 $50^\circ C$ 간격으로 조절하였으며, 산소분압이 $10^{-18} \leq P_{O_2}/atm \leq 0.21$ 의 범위 하에서 전기전도도 값을 측정하였다.

III. 실험 결과

각각의 출발 물질인 Y_2O_3 , $SrCO_3$, Fe_2O_3 , TiO_2 를 $1,200^\circ C$ 에서 10시간 하소시킨 파우더를 XRD(SHIMADZU XRD-7000) 분석기를 이용하여 $1^\circ C/min$ 속도로 측정한 결과를 Fig. 1에 나타냈다. 이렇게 얻은 XRD pattern을 Material Studio Modeling Program (V4.0)을 이용하여 profile matching 통해 Cubic Perovskite (P_{m3m}) 구조로 알 수 있었으며, XRD의 peak intensity를 통해 합성된 분말의 particle size를 계산하였다.

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta_2 \cos\theta} \quad (1)$$

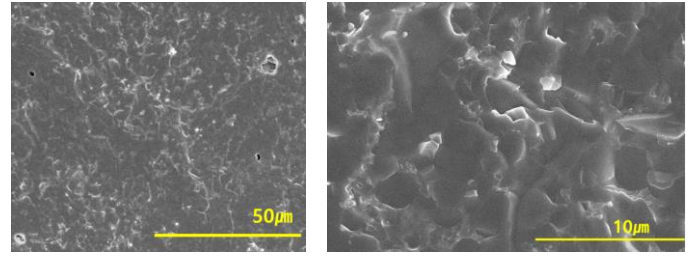


Fig. 2. SEM (Scanning Electron Microscope) image for sintered YSFT03 pellet.

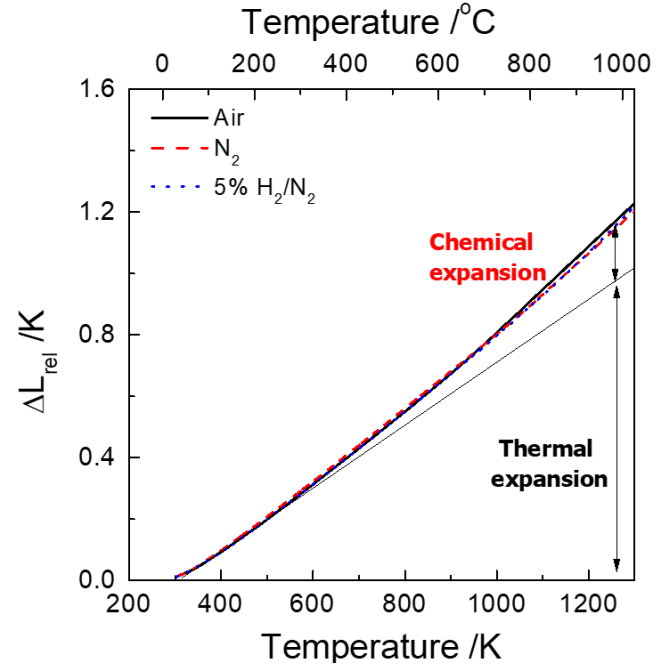


Fig. 3. Variation of TEC of YSFT03 vs. temperature in 200~1,000°C in different gas conditions.

Eq. (1)의 d 는 particle size, λ 는 X-ray wavelength, β 는 line broadening at half the maximum intensity, θ 는 Bragg angle을 의미한다. Eq. (1)의 Scherrer formula식을 통해 합성된 분말의 입자 사이즈를 계산한 결과 약 $1\ \mu m$ 정도임을 알 수 있었다.

고내구성의 연료전지를 위해서는 셀을 유사한 열팽창계수의 소재들이 사용되어야 고온에서 운전시 각 소재들이 이루고 있는 구성요소들의 스트레스가 완화된다. 이에 전극물질은 다른 여러 구성요소와 마찬가지로 열팽창계수가 비슷해야 한다. 구성요소 간에 열팽창계수 차이가 클 경우 단위전지에 균열이 생성될 위험성이 크기 때문이다. 합성된 YSFT03 분말을 $1,400^\circ C$ 에서 소결시켜 치밀한 미세구조를 갖는 사각형의 pellet형태로 만들었다. 시편의 표면 SEM 이미지를 Fig. 2에 나타냈다. Fig. 2에서와 같이 미세기공이 거의 없으며 매우 치밀한 조직 구조를 갖는 것으로 알 수 있었다.

소결된 pellet을 $200^\circ C$ 부터 $1,000^\circ C$ 까지 각각의 gas 분위기에서 온도에 따른 길이 변화를 측정하였다. 측정된 길이 변화 값을 이용하여 Eq. (2)를 통해 열팽창 계수 값을 계산하였고 그 결과를 Fig. 3에 온도에 따라서 나타냈다. 온도에 따른 열팽창 계수는 측정된 길이 변화 값을 이용하여 계산하였다.

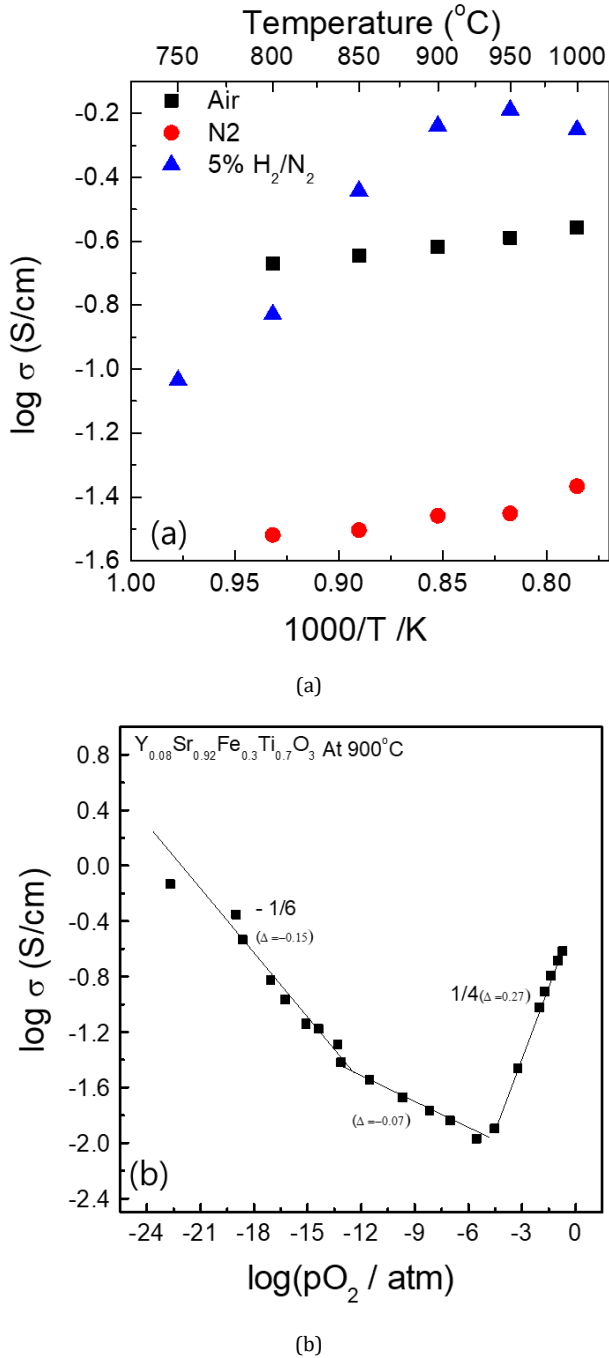


Fig. 4. Conductivity of YSFT03 (a) at different temperatures and (b) oxygen partial pressure.

$$\alpha_{thek}(K) = \frac{1}{L_0} \frac{\Delta L_k - \Delta L_0}{T_k - T_0} \quad (2)$$

Eq. (2)에서 L_0 는 20°C 에서의 샘플의 길이, T_0 는 초기 온도, T_k 는 측정 온도, ΔL_0 는 초기 온도에서의 길이 변화, ΔL_k 는 측정 온도에서의 길이 변화를 의미한다. 서로 다른 가스 조건하에서도 YSFT03의 열팽창계수는 $12.5 \times 10^{-6}/K$ 로 거의 비슷한 값을 갖고 있으며 SOFC의 전해질로 사용하는 YSZ ($10 \times 10^{-6}/K$)와 비슷한 열 팽창계수값을 갖는 것을 알 수 있었다. 300°C 이상의 온도부터 시편의 팽창 기울기가 달라지는데 이는 시편 내부에서 열에 의한 팽

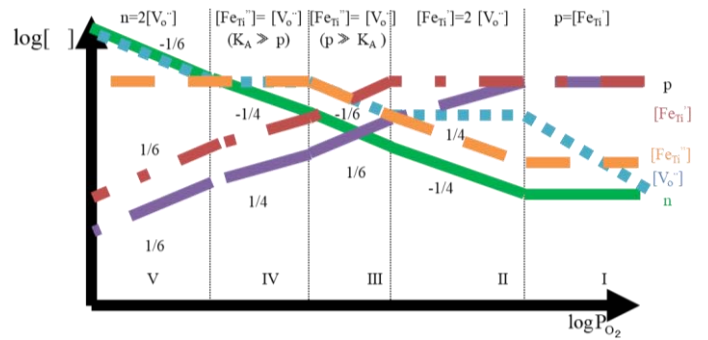


Fig. 5. Defect equilibrium diagram of YSFT03 as a function of P_{O_2} .

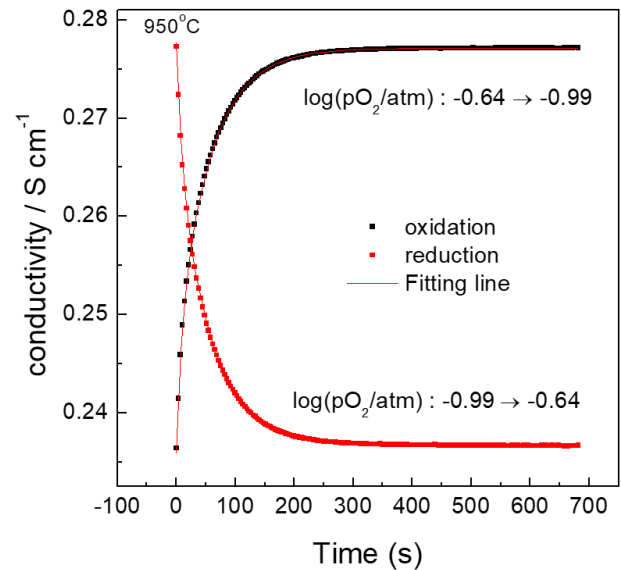


Fig. 5. Typical conductivity relaxation profiles of YSFT03 upon oxidation / reduction at 1,000°C.

창이 이루어지는 것뿐만 아니라 내부에 생긴 산소 빈자리가 온도가 증가하면서 이동함에 따라 팽창이 이루어지는 화학 팽창 또한 동시에 이루어진 것을 알 수 있었다. 전극 구성 시 사용되는 소재가 열팽창보다 화학팽창에 의한 길이변화로 열팽창계수가 달라진다면, 고 전기전도 특성을 갖고면서 내구성 향상을 위해 길이팽창뿐만 아니라 화학팽창에 대해 제어할 수 있는 소재 연구가 필요하다.

YSFT03의 전기전도도를 4-porbe DC conductivity를 이용하여 다양한 가스 분위기에서 750°C에서 1,000°C까지 온도에 따라서 전도도의 변화를 Fig. 4(a)에 나타냈다.

Fig. 4(a)에 나타나는 것처럼 온도가 증가할수록 전기 전도도가 증가하는 Semi-conductor 경향을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 800°C 이상의 온도에서의 전기 전도도 경향은 산소분압이 떨어질수록 전기전도도는 감소하였다가 산소분압이 가장 낮은 수소 분위기에서 전기전도도는 가장 높게 나타났다. 일정한 온도에서 산소분압에 따른 전기 전도도 경향을 확인하기 위하여 900°C의 온도에서 각각의 산소분압에 따른 전기 전도도 특성을 확인하였다. 그 결과를 Fig. 4(b)에 나타냈다. 동일한 온도에서 $10^{-4} P_{O_2}/atm$ 까지 전기전도도는 1/4 기울기로 감소하다가 $10^{-15} P_{O_2}/atm$ 까지 slope가

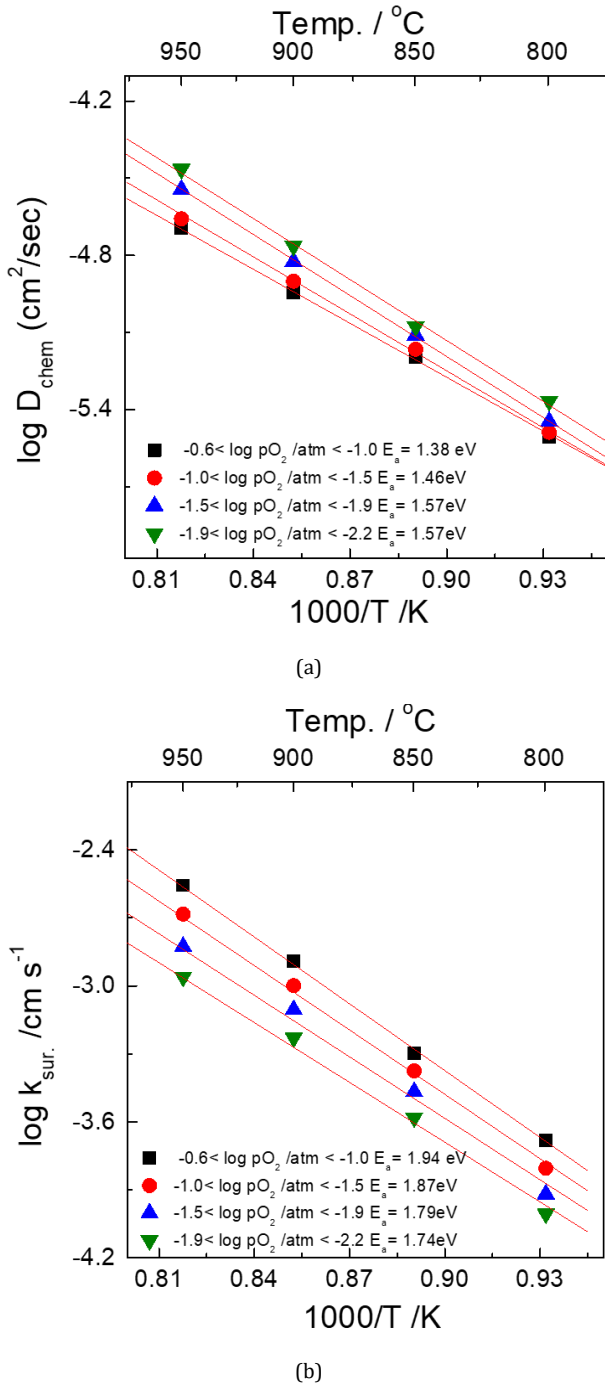


Fig. 6. (a) Oxygen chemical diffusion coefficient, (b) surface exchange coefficient of YSFT03 as function of temperature during oxidation in different PO_2 range.

0.07 정도로 전기 전도도가 거의 일정한 경향을 보였다. 산소분압을 점점 더 떨어 질수록 전기 전도도는 다시 1/6의 기울기로 증가하는 경향을 보였다. 이러한 경향은 일반적으로 p-type의 전도체 산화물에서 관찰되며, 아래의 결합 화학식을 통해 간단히 설명할 수 있다.

도핑시스템에서 Schottky-Wagner 결합의 농도는 매우 적으므로 양이온의 빈자리는 전하 중성 조건에서 무시할 수 있으며, perovskite구조 내에서 침입형 결합의 생성은 열역학적으로 그 실

현 가능성이 매우 희박하다. 따라서 이와 같은 가정을 기반으로 결합 구조를 아래와 같이 간단하게 표현하였다. 여기서는 Kroger-Vink 표기법 [12]을 이용하여 기술해 보고자 한다.

내부 평형반응:

$$0 = e' + h' \Rightarrow K_i \quad (3)$$

$$Fe'_{Ti} = Fe''_{Ti} + h' \Rightarrow K_A = \frac{[Fe''_{Ti}]p}{[Fe'_{Ti}]} \quad (4)$$

$$Fe'_{Ti} + Fe''_{Ti} = [Fe]_t \Rightarrow Fe'_{Ti} = \frac{[Fe]_t p}{p + K_A} \quad (5)$$

외부 평형반응:

$$O_O^x = V_O^{\bullet\bullet} + 2e' + \frac{1}{2}O_2 \Rightarrow K_{re} = [V_O^{\bullet\bullet}]n^2p_{O_2}^{1/2} \quad (6)$$

전하 중성 조건:

$$n + Fe'_{Ti} + Fe''_{Ti} = 2[V_O^{\bullet\bullet}] + p \quad (7)$$

각각의 조건들을 이용하여 산소 분압 전체에 걸쳐 Brouwer diagram을 그리면 Fig. 4 와 같다.

Fig. 5에서 산소 부분 압력에 따른 결합의 농도를 산소 부분 압력에 따라 5개의 영역으로 분리하여 표시하였다. Fig. 3(b)의 실제 실험 결과와 비교해보면 영역 II, III 영역의 물성으로 판단된다. 즉 산소 분압이 떨어질수록 천이금속인 Fe에서 탈리된 전하가 전도특성에 참여하여 이루어지면서 전기 전도도가 1/4로 감소하다가 1/6으로 전기전도도가 증가하는 것으로 알 수 있다. 현재 실험은 900°C의 한 온도에서만 이루어 졌는데 향후 온도를 변화시켜 온도 변화에 따른 결합 농도를 알아보려고 한다.

표면 촉매 및 화학확산계수 또한 SOFC의 전극 물질로서 중요한 요소 중 하나이다. YSFT03의 화학확산 계수를 결정하기 위해 전기 전도도 감쇄실험을 이용하여 $-3.4 < \log P_{O_2}/atm < -0.63$ 의 산소 분압 범위에서 전도도의 변화 양상을 확인하였다. Fig. 5에 전기 전도도는 감쇄 실험 시 전도도 변화 양상을 나타냈다.

측정된 전기 전도도는

$$\frac{\sigma(t) - \sigma(0)}{\sigma(\infty) - \sigma(0)} = 1 - \left[\sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(\beta n \tan \beta)^2 \exp\left(-\frac{\beta_n^2 \bar{D}(t-t_0)}{\alpha^2}\right)}{\beta_n^2(\beta_n^2 + (\beta n \tan \beta)^2) + \beta n \tan \beta} \right]^2 \quad (8)$$

$$L = \beta_n \tan \beta_n = \frac{\alpha k_{surf}}{D_{chem}} \quad (9)$$

Eq. (8)의 $\sigma(0)$ 과 $\sigma(\infty)$ 는 각각 $t=0$ 와 the relaxation ($t=\infty$)에서의 the equilibrium total conductivity를 뜻하며, L 은 diffusion length, t 는 시간, κ 는 the surface reaction rate constant, D 는 the chemical diffusion coefficient을 뜻한다. Eq. (8)을 이용하여 비선형 최소자승법을 이용하여 전기전도도의 감쇄 곡선을 분석하였다. 여러 온도범위에서 측정된 전기 전도도 감쇄 실험 결과를 Eq. (9)를 이용하여 분석한 화학확산계수와 표면반응상수를 Fig. 6에 나타냈다.

950°C에서 화학확산계수와 표면반응상수는 각각 $2.04 \times 10^{-5} cm^2/s$ 와 $5.5 \times 10^{-3} cm/s$ 값을 보였다. 즉 표면의 반응 속도가 벌크 내부의 확산에 비해 100배 이상 빠름을 알 수 있었다. 표면반응상

수 K_{surf} 가 화학확산계수 D_{chem} 보다 더 빠른 것을 알 수 있으며 activation energy 또한 K 값이 더 큰 값을 갖는 것을 확인하였다. 이렇게 얻은 높은 값의 표면반응상수는 표면촉매로서의 가능성을 강력하게 뒷받침하는 지표로 삼을 수 있다.

IV. Conclusion

SOFC 음극물질로서 낮은 산소분압에서도 안정한 $Y_{0.08}Sr_{0.92}Fe_{0.3}Ti_{0.7}O_3$ 를 합성하였다. XRD 분석을 통해 Cubic perovskite 구조를 갖고 있음을 확인하였으며 dilatometer 시스템을 이용하여 상온에서 $1,000^{\circ}C$ 까지 길이변화를 측정하고 열팽창계수가 전해질로 많이 사용되는 YSZ와 비슷함을 알 수 있었다. 전기전도 특성을 확인하기 위해 온도와 산소분압에 따른 전기전도도를 측정하였으며 $900^{\circ}C$ 에서 산소분압에 따른 전기전도도 변화를 측정하였다. 높은 산소분압에서는 $\sigma \propto P_{O_2}^{1/4}/atm$ 로 전도도가 감소하는 p type을 보이다가 전해질 영역을 지나서는 낮은 산소분압으로 가면서 $\sigma \propto P_{O_2}^{1/6}/atm$ 의 기울기로 증가하는 것을 보였다. 산소분압 따른 결합종의 농도를 나타내는 Brouwer diagram을 통해 천이 금속인 Fe에서 떨어진 전하가 이동하면서 전기 전도도가 변화하는 것을 알 수 있었다. 현재 실험 결과에서는 $900^{\circ}C$ 한 온도에서만 결합 영역을 확인하였는데 향후 온도를 변화시켜 온도변화에 따른 결합 영역의 변화를 확인하고자 한다. YSFT03의 표면 반응 속도 및 확산 속도를 알아보기 위하여 전기 전도도 감소 실험을 통하여 온도에 따른 표면반응속도 및 화학확산 계수를 알 수 있었으며 표면의 반응 속도가 벌크 내부의 확산에 비해 100배 이상 빠르다는 것을 알 수 있었다. 향후 B site의 Fe 양을 변화시켜 가며 조성에 따른 전도특성을 비교하고자 한다. 그리고 개발된 여러 조성중 가장 전도특성이 높은 물질을 실제 연료극에 적용하여 SOFC 연료극으로써의 성능 평가를 이루고자 한다.

Acknowledgment

본 연구는 한국전력공사 전력연구원의 자체 연구과제 (R17EA04)의 일환으로 수행되었습니다.

References

- [1] N. Q. Minh and T. Takahasru, Science and Technology of Ceramic Fuel Cells, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands (1995).
- [2] S.C. Singhal, Solid oxide fuel cell, Solid State Ionics 152-153 (2002).
- [3] R.J. Gorte, H. Kim, J.M. Vohs, "Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbon," J. Power Sources 106 (2002)
- [4] L.G.J. de Haart, K. Mayer, U. Stimming, I.C. Vinke, "Operation of anode-supported thin electrolyte film solid oxide fuel cells at $800^{\circ}C$ and below," J. Power Sources 71 (1998).
- [5] D. Papurello, A. Lanzini, S. Fiorilli, F. Smeacetto, R. Singh, M. Santarelli, "Sulfur poisoning in Ni-anode solid oxide fuel cells (SOFCs): Deactivation in single cells and a stack," Chemical Engineering Journal 283, 1 224 (2016)
- [6] S.C. Singhal, K. Kendall, High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design, and Applications, Elsevier, 2003.
- [7] Atkinson, S. Barnett, R.J. Gorte, J.T.S. Irvine, A.J. Mcevoy, M. Mogensen, S.C. Singhal, "Advanced anodes for high-temperature fuel cells," J. Vohs, Nat. Mater. 3 (2004).
- [8] S. McIntosh, R.J. Gorte, "Direct hydrocarbon solid oxide fuel cells, Chem.," Rev. 104 (2004).
- [9] S.P. Jiang, S.H. Chan, "A review of anode materials development in solid oxide fuel cells," J. Mater. Sci. 39 (2004).
- [10] M. Mogensen, K. Kammer, "Conversion of Hydrocarbons in Solid Oxide Fuel Cells," Annu. Rev. Mater. Res. 33 (2003).
- [11] J.W. Fergus, Oxide anode materials for solid oxide fuel cells, Solid State Ionics 177 (2006).
- [12] F. A. Kroger and H. J. Vink, "Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids," pp. 307-435 in Solid State Physics, Vol. 3, Edited by F. Seitz and D. Tunbull, Academic Press, NY, 1956.