

혼합 이온 및 전자 전도체-프로톤 전도성 전해질 복합 공기극을 적용한 프로톤릭 세라믹 연료전지의 전기화학적 성능 평가

신형식¹ · 이진우¹ · 최시혁^{1,2†}

¹국립금오공과대학교 기계공학과, ²국립금오공과대학교 일반대학원 항공기계전자융합전공

Electrochemical Evaluation of Mixed Ionic and Electronic Conductor-Proton Conducting Oxide Composite Cathode for Protonic Ceramic Fuel Cells

HYEONGSIK SHIN¹, JINWOO LEE¹, SIHYUK CHOI^{1,2†}

¹Department of Mechanical Engineering, Kumoh National Institute of Technology, 61 Daehak-ro, Gumi 39177, Korea

²Department of Aeronautics, Mechanical and Electronic Convergence Engineering, Kumoh National Institute of Technology Graduate School, 61 Daehak-ro, Gumi 39177, Korea

†Corresponding author :
sh.choi@kumoh.ac.kr

Received 13 December, 2023
Revised 22 December, 2023
Accepted 5 February, 2024

Abstract >> The electrochemically active site of mixed ionic and electronic conductor (MIEC) as a cathode material is restricted to the triple phase boundary in protonic ceramic fuel cells (PCFCs) due to the insufficient of proton-conducting properties of MIEC. This study primarily focused on expanding the electrochemically active site by La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (LSCF6428)-BaZr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} (BZCYb4411) composite cathode. The electrochemical properties of the composite cathode were evaluated using anode-supported PCFC single cells. In comparison to the LSCF6428 cathode, the peak power density of the LSCF6428-BZCYb4411 composite cathode is much enhanced by the reduction in both ohmic and non-ohmic resistance, possibly due to the increased electrochemically active site.

Key words : Protonic ceramic fuel cell(프로톤 세라믹 연료전지), Composite cathode (복합 공기극), Electrochemically active site(전기화학적 반응 면적), Peak power density(최대 전류 밀도)

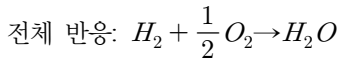
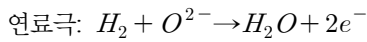
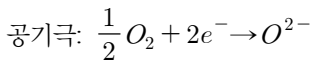
1. 서론

기존의 열 발전 시스템의 화석연료 사용으로 인해 화석연료의 고갈에 대한 문제와 연소과정에서 발생하는 이산화탄소에 의한 환경오염 문제가 발생함에

따라 친환경적인 에너지 변환 장치 개발에 대한 필요가 증가하고 있다. 그중에서 연료전지는 ‘연료-운동에너지-전기에너지’의 변환 과정을 가지는 기존의 열 발전 시스템과 달리 ‘연료-전기에너지’의 변환 과정을 가지기 때문에 에너지 변환 효율이 높다. 또한

수소를 직접 연료전지의 연료로 사용하면 이산화탄소의 배출 없이 오로지 물만 생성하기 때문에 환경 오염 문제를 해결할 수 있다. 연료전지는 다른 에너지 발전 시스템에 비해 설치 면적이 작고 기후와 날씨에 의한 영향을 적게 받아 친환경적인 에너지 변환 장치로 주목받고 있다^{1,2)}.

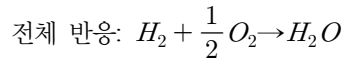
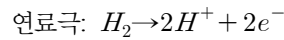
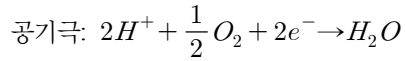
세라믹 기반의 고체 산화물 연료전지(solid oxide fuel cell, SOFC)는 공기극(cathode), 연료극(anode) 그리고 전해질(electrolyte)로 구성되어 있으며 각각에서 일어나는 반응은 다음과 같다(Fig. 1[a]).



공기극에는 산소가, 연료극에는 수소가 공급되며 공기극에서 산소가 환원되고, 연료극에서 수소가 산화된다. 공기극에서 환원된 산소이온은 전해질을 통해 연료극으로 전도되고 연료극에서 산화된 프로톤과 반응하여 물을 생성한다³⁾.

이러한 SOFC는 전해질의 산소이온 전도 능력 향상을 위해 800°C 이상의 높은 온도에서 작동한다. 높은 작동 온도로 인해 SOFC는 높은 에너지 변환 효율을 가지고 작동 중 생성된 폐열을 재활용할 수 있을 뿐만 아니라 연료로써 다양한 탄화수소를 직접적으로 사용할 수 있다. 높은 작동 온도가 효율 및 전기화학적 특성에 유리하지만, 연료전지 구성 소재들의 열팽창계수 불일치로 인한 열적, 화학적 열화 발생, 높은 작동 온도의 도달 시간 및 유지 비용 등의 문제가

있다. SOFC에 대한 연구는 이러한 문제점과 경제성을 해결하기 위해 작동 온도를 600°C 이하로 낮추면서 높은 성능을 유지하는 방향으로 진행되고 있다. 최근 프로톤 전도성 산화물(proton conducting oxide, PCO)을 전해질로 사용하는 프로토닉 세라믹 연료전지(protonic ceramic fuel cell, PCFC)에 대한 연구가 활발히 수행되고 있다. PCFC의 공기극, 연료극, 전해질에서 일어나는 반응은 다음과 같다(Fig. 1[b]).



PCFC는 600°C 이하의 온도에서 작동하고 공기극에는 산소가, 연료극에는 수소가 공급되며 공기극에서 산소가 환원되고, 연료극에서 수소가 산화된다. 기존의 SOFC와 달리 PCFC의 경우 연료극에서 산화된 프로톤은 전해질을 통해 공기극으로 전도되고 공기극에서 환원된 산소이온과 반응하여 물을 생성한다. 따라서 전기화학적 반응으로 인해 공기극에서 물이 생성되기 때문에 연료가 희석되는 문제점을 해결할 수 있다^{4,6)}. 이트리아 안정화 지르코니아(yttrium-stabilized zirconia)와 같은 산소이온 전도성 산화물을 사용하는 SOFC와 비교하여 이트륨이 도핑된 BaZr_{1-x}Y_xO_{3-δ} (BZY), BaCe_{1-x}Y_xO_{3-δ} (BCY) 기반의 프로톤 전도성 산화물을 사용하는 PCFC는 프로톤 전도에 필요한 활성화 에너지가 산소이온보다 낮기 때문에 작동 온도를 감소시키면서 높은 성능을 유지할 수 있다^{7,9)}. 이러한 PCFC의 장점에도 불구하고 PCFC에 적합한 공기극 소재 개발의 제한으로 인해 전기화학적 성능이 매우 낮은 실정이다. 기존의 SOFC에서 공기극으로 사용하는 혼합이온 및 전자 전도체(mixed ionic and electronic conductor, MIEC)를 공기극으로 사용할 경우 전해질을 통해 전도된 프로톤이 공기극 내부로 전도되지 않기 때문에 전기화학적 반응 면적은 공기극, 전해질 그리고 산소가 동시에 만나는 삼상계면(triple phase boundary)으로 제한된다. 따라서 최근에는 산소이온, 전자뿐만 아니라 프로톤을 전도할 수

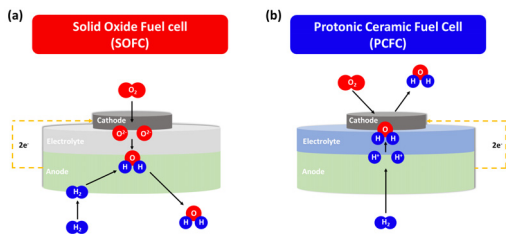


Fig. 1. Schematic illustration of (a) solid oxide fuel cell (SOFC) and (b) protonic ceramic fuel cell (PCFC) system

있는 전도체인 삼중이온 및 전자 전도체(triple ionic and electronic conductor, TIEC)에 대한 연구들이 활발히 진행 중이지만, 이러한 TIEC 신소재를 개발하는 데에는 많은 어려움이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 기존에 개발된 MIEC 기반의 공기극 소재를 사용하고 제한된 전기화학적 반응 면적을 넓히는 것에 대한 연구가 필요하다¹⁰⁻¹²⁾.

제한된 전기화학적 반응 면적을 늘리기 위해 산소 이온, 전자 전도 특성을 가지는 MIEC와 프로톤 전도 특성을 가지는 전해질 소재를 혼합하여 복합 공기극 소재를 만드는 것은 간단하고 효과적인 방법이다. 또한 복합 공기극 소재는 단일 공기극과 전해질 간의 열팽창계수 차이로 인해 발생하는 공기극/전해질 계면에서의 접촉 저항을 개선할 수 있다¹³⁾. 복합 공기극 소재에 존재하는 전해질 소재가 프로톤을 전도하기 때문에 단일 공기극 소재보다 전기화학적 반응 면적이 넓어지게 된다(Fig. 2)¹⁴⁾. 최근 Seong 등¹⁵⁾은 MIEC 소재 $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (SSC)와 전해질 소재 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCYYb1711)를 8:2의 조성으로 혼합한 후 복합 공기극 소재를 개발하여 단일 공기극 소재 SSC와 비교하였다. 그 결과, 600°C에서 SSC-BZCYYb1711의 non-ohmic 저항은 SSC에 비해 $0.386 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ 에서 $0.320 \text{ } \Omega\text{cm}^2$ 로 17.1% 감소하였고, peak power density (PPD)는 0.332 W/cm^2 에서 0.398 W/cm^2 로 19.9% 증가하였다.

이를 바탕으로 본 연구에서는 높은 전기 전도도, 빠른 산소 이동, 그리고 우수한 촉매 활성 특성을 갖는 대표적인 SOFC 공기극 소재인 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF6428)를 채택하였고, 전해질 소재인 $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}$

$\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCYYb4411)를 8:2의 비율로 혼합하여 복합 공기극 소재 LSCF6428-BZCYYb4411 (8:2)를 제작하여 단일 공기극 소재 LSCF6428과 비교하였다. LSCF6428 및 LSCF6428-BZCYYb4411의 결정구조 및 화학적 호환성 분석, 미세구조 분석, 완화 시간 분포 저항 분석 그리고 전기화학적 특성 평가를 진행하였다. 그 결과, 600°C에서 LSCF6428-BZCYYb4411 복합 공기극의 ohmic 저항 및 non-ohmic 저항은 LSCF6428 공기극에 비해 각각 29.3 및 46.4% 감소하였고 PPD는 65.7% 증가하였다.

2. 실험 방법

2.1 전해질, 공기극 분말 합성 및 슬러리 제작

전해질 소재인 BZCYYb4411는 고상법으로 합성하였다. 화학양론적 비율에 따라 BaCO_3 (99%; Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA), ZrO_2 (99%; Sigma-Aldrich), CeO_2 (99.9%; Alfa Aesar, Haverhill, MA, USA), Y_2O_3 (99.99%; Alfa Aesar) 그리고 Yb_2O_3 (99.9%; Alfa Aesar)를 24시간 동안 에탄올 내에서 볼밀링하였다. 80°C에서 24시간 동안 건조 후 1.5 MPa로 압축 성형하고 1,100°C에서 10시간 동안 소결하였다. 이러한 과정을 한 번 더 반복하고 250 μm mesh sieve를 통과시켜 BZCYYb4411 미세 분말을 얻었다.

공기극 소재인 LSCF6428는 페치니 방법으로 합성하였다. 화학양론적 비율에 따라 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%; Alfa Aesar), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (99%; Sigma-Aldrich), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%; Sigma-Aldrich) 그리고 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98%; Sigma-Aldrich)를 증류수에 용해 후, 해당 용매에 에틸렌글리콜과 시트르산을 넣어 용해시켰다. 그 후 280°C에서 연소하여 고형 분말을 얻었다. 고형 분말을 600°C에서 4시간 동안 하소한 후, 24시간 동안 아세톤 내에서 볼밀링하였다. 70°C에서 24시간 동안 건조 후, 250 μm mesh sieve를 통과시켜 LSCF6428 미세 분말을 얻었다.

단일 공기극 LSCF6428 슬러리 제작을 위해 LSCF

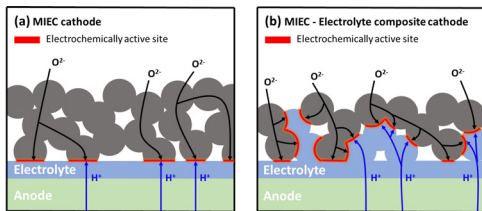


Fig. 2. Schematic illustration of (a) mixed ionic and electronic conducting (MIEC) cathode and (b) MIEC-electrolyte composite cathode

6428 미세 분말과 유기 바인더를 혼합하여 LSCF6428 슬러리를 제작하였다. 또한 복합 공기극 LSCF6428-BZCYYb4411 슬러리 제작을 위해 BZCYYb4411 미세 분말을 1,400°C에서 10시간 동안 소결하였다. LSCF6428 미세 분말과 소결한 BZCYYb4411 미세 분말을 8:2의 비율로 혼합하여 24시간 동안 에탄올 내에서 불밀링하였다. 그리고 70°C에서 24시간 동안 건조하여 LSCF6428-BZCYYb4411 분말을 얻었다. LSCF6428-BZCYYb4411 분말과 유기 바인더를 혼합하여 LSCF6428-BZCYYb4411 슬러리를 제작하였다.

2.2 결정 구조 및 미세구조 분석

X-선 회절 패턴은 SmartLab 9 kw (Rigaku Corporation, Tokyo, Japan)를 이용하여 20-60°의 범위에서 분당 2°의 스캔 속도로 분석하였다. 전해질 소재인 BZCYYb4411과 공기극 소재인 LSCF6428을 각각 1,600°C에서 24시간, 1,150°C에서 10시간 동안 소결하였고, X-선 회절 패턴 분석을 통해 단일 상 형성을 확인하였다. 1,600°C에서 24시간 동안 소결한 BZCYYb4411 분말과 1,150°C에서 12시간 동안 소결한 LSCF6428 분말을 8:2의 비율로 혼합한 후 950°C에서 4시간 동안 소결하였고, X-선 회절 패턴 분석을 통해 화학적 호환성을 확인하였다. LSCF6428 및 LSCF6428-BZCYYb4411의 단위전지 단면과 공기극 미세구조는 전계 방출형 전자 주사 현미경(field emission-scanning electron microscope) MAIA III (TESCAN, Brno, Czech)를 이용하여 분석하였다.

2.3 PCFC 셀 제작 및 전기화학적 특성 평가

연료극 소재 NiO-BZCYYb4411 제작을 위해 NiO 분말(99.9%; Mechema, Taoyuan, Taiwan), BZCYYb4411 분말 그리고 starch를 6.5:3.5:0.5의 비율로 혼합 후 24시간 동안 에탄올 내에서 불밀링하였다. 80°C에서 24시간 동안 건조 후, 1.5 MPa로 압축 성형하여 800°C에서 4시간 동안 소결하였다. 소결된 연료극 위에 드랍 코팅 방법을 이용하여 대략 15 μm

의 두께를 가지는 전해질 층을 만들고 1,500°C에서 4시간 동안 소결하였다. 소결된 전해질 층 위에 스크린 인쇄 방법을 이용하여 공기극 슬러리를 도포하고 950°C에서 4시간 동안 소결하여 유효 면적이 0.36 cm²인 PCFC 단위전지를 제작하였다.

PCFC 단위전지의 전기화학적 특성 평가를 진행하기 전 current collector로서 전극 표면에 Ag wire와 Ag paste를 사용하였다. 제작된 PCFC 단위전지는 세라믹 접착제(Ceramabond 552; Aremco, Valley Cottage, NY, USA)를 이용하여 알루미늄 튜브 끝에 고정 및 밀봉하였다. 연료극과 공기극에 각각 버블러를 통과한 H₂ (3% humidified H₂O) 50 sccm과 dry air 150 sccm을 공급하여 전기화학적 특성 평가를 진행하였다. 전기화학적 임피던스는 VSP (BioLogic, Knoxville, TN, USA)를 이용하여 open circuit voltage에서 100 kHz부터 0.1 Hz까지 측정하였고, I-V 곡선은 650°C에서 500°C까지 50°C의 간격으로 측정하였다. 공기극의 반응을 더 세밀하게 분석하기 위해 MATLAB open-source (MathWorks, Natick, MA, USA)를 사용하여 600°C 임피던스 데이터에 대해 distribution of relaxation time (DRT) 분석을 하였다¹⁶⁾.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 전해질 소재인 BZCYYb4411, 공기극 소재인 LSCF6428 그리고 공기극과 전해질의 혼합물인 LSCF6428-BZCYYb4411의 X-선 회절 패턴 분석 결과이다. 1,600°C에서 24시간 동안 소결한 BZCYYb4411는 불순물이 없는 단일 페로브스카이트의 상을 형성하였고, 1,150°C에서 12시간 동안 소결한 LSCF6428도 마찬가지로 불순물이 없는 단일 상을 형성하였다^{17,18)}. 코발트를 포함하는 공기극은 높은 온도에서 지르코니아를 포함하는 전해질과 화학적으로 반응하여 전기화학적 특성에 불리한 이차 상을 형성하기 때문에 화학적 호환성을 분석해야 한다¹⁹⁾. 따라서 LSCF6428과 BZCYYb4411 분말을 8:2의 비율로 혼합한 후 950°C에서 4시간 동안 소결하여 X-선 회절 패턴 분석을 통해 화학적 호환성을 확인하였다. 소결

된 LSCF6428-BZCYYb4411의 X-선 회절 패턴에서는 다른 이차 상 없이 LSCF6428과 BZCYYb4411의 단일 상에서 분석된 초기 분말의 피크들만 각각 분석되었으며, 이를 통해 LSCF6428 공기극과 BZCYYb4411 전해질의 화학적 호환성을 확인하였다.

Fig. 4는 LSCF6428과 LSCF6428-BZCYYb4411을 BZCYYb4411 전해질 위에 스크린 인쇄한 후 950°C에서 4시간 동안 소결하여 제작한 단위전지의 단면 및 미세구조의 SEM 이미지이다. Fig. 4(a)의 미세구조 이미지에서 충분한 다공성을 가진 공기극과 치밀한 구조를 갖는 전해질 그리고 전해질과 전극 사이에 박리나 균열이 존재하지 않음을 보여준다. Fig. 4(b), (c)를 통해 LSCF6428-BZCYYb4411 내부에 LSCF6428 입자와 명확히 구분되는 전해질 입자가 존재하는 것을 확인할 수 있다.

LSCF6428과 LSCF6428-BZCYYb4411의 미세구조를 확인한 후 PCFC 단위전지에 적용하여 제작한 후 전기화학적 특성을 평가하였다. Fig. 5(a), (b)는 연료극에 H₂ (3% humidified H₂O), 공기극에 dry air를 공급하여 측정한 각 온도에서의 I-V 곡선 및 PPD를 보여준다. LSCF6428의 PPD는 650, 600, 550, 및 500°C에서 각각 0.455, 0.321, 0.202, 및 0.127 W/cm²이고 LSCF6428-BZCYYb4411은 각각 0.765, 0.532, 0.267, 및 0.150 W/cm²이다. LSCF6428과 LSCF6428-BZCYYb4411의 PPD를 비교하여 Fig. 5(c)에 그래프로 나타내었다. 이를 통해 LSCF6428에 프로톤 전도

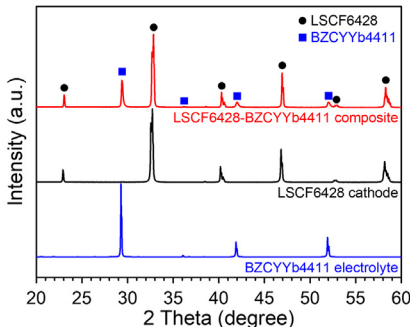


Fig. 3. X-ray diffraction (XRD) patterns of BZCYYb4411 electrolyte after sintered at 1,600°C for 24 hours, LSCF6428 cathode after sintered at 1,150°C for 12 hours, and LSCF6428-BZCYYb4411 composite after heat-treated at 950°C for 4 hours

성 전해질을 혼합함으로써 모든 온도 구간에서 PPD가 증가하는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 6(a), (b)는 전기화학 임피던스 분광법으로 얻은 LSCF6428과 LSCF6428-BZCYYb4411을 적용한 PCFC 단위전지의 나이퀴스트 플롯이다. 나이퀴스트 플롯에서 전해질 내부와 전해질/공기극 계면에서 발생하는 저항인 ohmic 저항은 저주파 영역의 x절편 값을 통해 얻었으며, 전극의 활성화 손실을 나타내는 non-ohmic 저항은 고주파 영역의 x절편 값과 저주파 영역의 x절편 값의 차이를 통해 얻었다²⁰⁾. LSCF6428을 사용한 단위전지의 ohmic 저항은 650, 600, 550 및 500°C에서 각각 0.226, 0.280, 0.364 및 0.515 Ωcm²이고, LSCF6428-BZCYYb4411은 각각 0.168, 0.198, 0.262 및 0.339 Ωcm²이다. 또한 LSCF6428을 사용한 단위전지의 non-ohmic 저항은 650, 600, 550 및 500°C

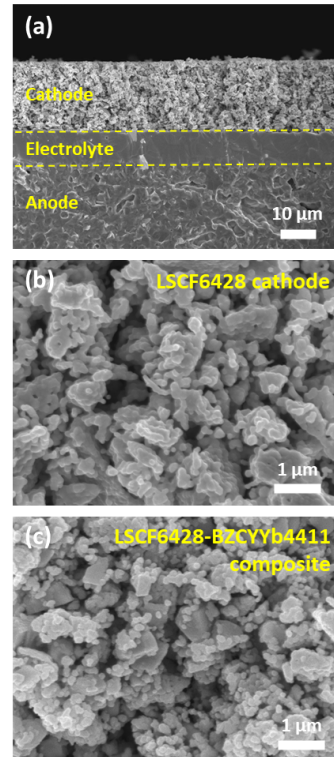


Fig. 4. Scanning electron microscopy (SEM) images of (a) cross-section anode supported cell with cell configuration of anode/electrolyte/cathode, high magnification microstructure of (b) LSCF6428 cathode and (c) LSCF6428-BZCYYb4411 composite after sintering process at 950°C for 4 hours

에서 각각 0.254, 0.500, 1.437 및 3.625 Ωcm^2 이고, LSCF6428-BZCYYb4411은 각각 0.102, 0.268, 0.724 및 2.265 Ωcm^2 이다. Fig. 6(c), (d)는 LSCF6428과 LSCF6428-BZCYYb4411의 ohmic 저항과 non-ohmic 저항 값을 비교한 그래프이며, 모든 온도 구간에서 ohmic 저항과 non-ohmic 저항 모두 감소한 것을 확인할 수 있다. 이는 PCO를 혼합함으로써 낮은 열 팽창계수로 인해 전해질과 공기극 계면의 접촉 저항을 감소시켜 ohmic 저항이 감소하였으며¹³⁾, 공기극의 전기화학적 반응 면적이 증가하여 non-ohmic 저항 역시 감소했을 것으로 예상된다.

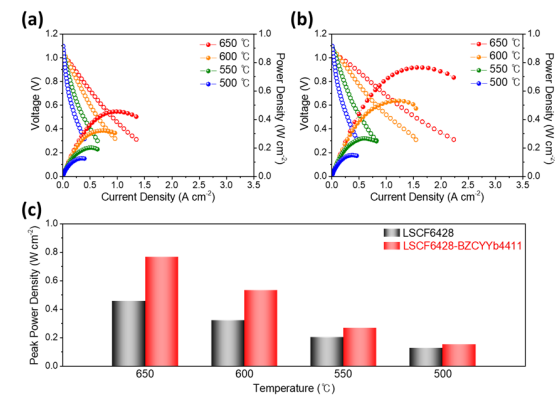


Fig. 5. I-V curve of (a) LSCF6428 cathode, (b) LSCF6428-BZCYYb4411 composite, and (c) peak power density comparison of LSCF6428 and LSCF6428-BZCYYb4411

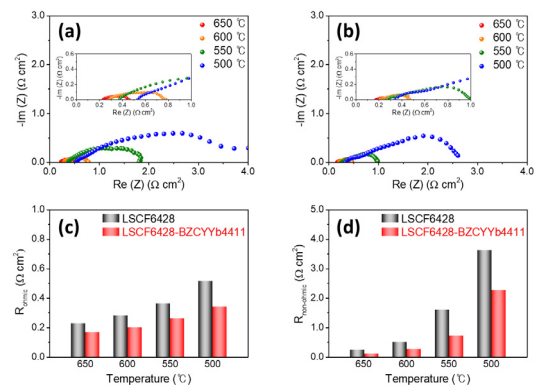


Fig. 6. Impedance spectra of (a) LSCF6428 cathode and (b) LSCF6428-BZCYYb4411 composite, Comparison of (c) ohmic resistance and (d) non-ohmic resistance for LSCF6428 and LSCF6428-BZCYYb4411

LSCF6428-BZCYYb4411의 non-ohmic 저항의 값을 더 심도 있게 분석하기 위해 나이퀴스트 플롯 600°C의 값을 기반으로 DRT 분석을 진행하였다 (Fig. 7[a], [b]). DRT 플롯은 고주파수(P1), 중간 주파수(P2), 저주파수(P3) 영역으로 나눌 수 있으며 P1은 전극과 전해질 사이의 전하 이동에 관련된 영역, P2는 공기극 내부의 이온 이동, P3는 전극 표면에서의 기체 확산과 관련된 영역이다²¹⁾. LSCF6428-BZCYYb4411을 적용하였을 때 LSCF6428과 비교하여 모든 영역에서 낮아진 $\gamma(\tau)$ 을 보이며, P1 및 P3 영역 보다는 P2 영역에서 현저히 감소한 것을 확인할 수 있다(Fig. 7[c]-[e]). 연료극의 저항 값은 공기극의 저항 값에 비해 상당히 낮기 때문에 non-ohmic 저항은 대부분 공기극의 저항으로 발생한 것으로 예상된다. 즉 상당히 비슷한 연료극, 전해질 미세구조를 갖는 단위전지에서 P2 영역의 감소는 공기극 저항의 감소를 의미한다. 이는 LSCF6428-BZCYYb4411을 적용함으로써 공기극 내부에서 프로톤의 이동이 활발해

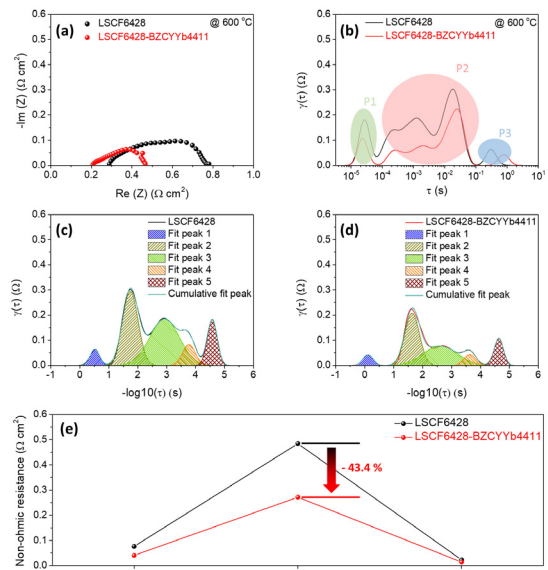


Fig. 7. (a) Impedance spectra of LSCF6428 cathode and LSCF6428-BZCYYb4411 composite at 600°C, (b) distribution of relaxation time (DRT) analysis, the contributions of each peaks to the total distribution of relaxation time peaks after fitting at 600 °C of (c) LSCF6428 and (d) LSCF6428-BZCYYb4411, and (e) quantitative non-ohmic resistances of LSCF6428 and LSCF6428-BZCYYb4411 for each electrode reaction

졌고 이에 따라 전기화학적 반응 면적이 증가하여 non-ohmic 저항이 감소하였기 때문이다. 그 결과 LSCF6428-BZCYYb4411 복합 공기극이 LSCF6428 단일 공기극보다 더 높은 PPD를 보여주었다.

4. 결론

본 연구에서는 MIEC 공기극 소재인 LSCF6428의 전기화학적 반응 면적을 확장시키기 위해 전해질 소재인 BZCYYb4411를 혼합한 복합 공기극 LSCF6428-BZCYYb4411을 제작하였다. 공기극 소재 LSCF6428와 전해질 소재 BZCYYb4411의 화학적 안정성 확인 후 PCFC 단위전지에 적용하여 미세구조 및 전기화학적 성능을 분석하였다. 600°C에서 LSCF6428-BZCYYb4411의 non-ohmic 저항은 단일 공기극 LSCF6428에 비해 0.500 Ωcm^2 에서 0.268 Ωcm^2 로 46.4% 감소하였고, PPD는 0.321 W/cm²에서 0.532 W/cm²로 65.7% 증가하였다. DRT 분석을 통해 MIEC에 혼합된 PCO가 MIEC의 전기화학적 면적을 성공적으로 확장시켜 전기화학적 성능이 향상된 것을 확인하였다.

후 기

이 연구는 금오공과대학교 대학 학술연구비로 지원되었습니다(202103770001).

References

- H. Bai, Y. Zhang, J. Chu, Q. Zhou, H. Lan, and J. Zhou, "Oxygen electrode PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+δ}-BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} with different composite proportions for proton-conducting solid oxide electrolysis cells", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 15, No. 32, 2023, pp. 38581-38591, doi: <https://doi.org/10.1021/acsami.3c07638>.
- A. Kirubakaran, S. Jain, and R. K. Nema, "A review on fuel cell technologies and power electronic interface", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 13, No. 9, 2009, pp. 2430-2440, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.04.004>.
- M. A. Abdelkareem, K. Elsaid, T. Wilberforce, M. Kamil, E. T. Sayed, and A. Olabi, "Environmental aspects of fuel cells: a review", *Science of The Total Environment*, Vol. 752, 2021, pp. 141803, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141803>.
- F. J. A. Loureiro, N. Nasani, G. S. Reddy, N. R. Munirathnam, and D. P. Fagg, "A review on sintering technology of proton conducting BaCeO₃-BaZrO₃ perovskite oxide materials for protonic ceramic fuel cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 438, 2019, pp. 226991, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226991>.
- N. Wang, C. Tang, L. Du, R. Zhu, L. Xing, Z. Song, B. Yuan, L. Zhao, Y. Aoki, and S. Ye, "Advanced cathode materials for protonic ceramic fuel cells: recent progress and future perspectives", *Advanced Energy Materials*, Vol. 12, No. 34, 2022, pp. 2201882, doi: <https://doi.org/10.1002/aenm.202201882>.
- J. Kim, S. Sengodan, S. Kim, O. Kwon, Y. Bu, and G. Kim, "Proton conducting oxides: a review of materials and applications for renewable energy conversion and storage", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 109, 2019, pp. 606-618, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.04.042>.
- D. Hu, J. Kim, H. Niu, L. M. Daniels, T. D. Manning, R. Chen, B. Liu, R. Feetham, J. B. Claridgea, and M. J. Rosseinsky, "High-performance protonic ceramic fuel cell cathode using protophilic mixed ion and electron conducting material", *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 10, No. 5, 2022, pp. 2559-2566, doi: <https://doi.org/10.1039/D1TA07113K>.
- C. Duan, J. Tong, M. Shang, S. Nikodemski, M. Sanders, S. Ricote, A. Almansoori, and R. O'Hayre, "Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures", *Science*, Vol. 349, No. 6254, 2015, pp. 1321-1326, doi: <https://doi.org/10.1126/science.aab3987>.
- S. Hossain, A. M. Abdalla, S. N. B. Jamain, J. H. Zaini, and A. K. Azad, "A review on proton conducting electrolytes for clean energy and intermediate temperature-solid oxide fuel cells", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 79, 2017, pp. 750-764, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.147>.
- D. K. Lim, H. N. Im, B. Singh, and S. J. Song, "Investigations on electrochemical performance of a proton-conducting ceramic-electrolyte fuel cell with La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ cathode", *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 162, No. 6, 2015, pp. F547, doi: <https://doi.org/10.1149/2.0551506jes>.
- J. Jing, Z. Lei, C. Wang, Z. Zheng, H. Wang, P. Zhang, Z. Yang, and S. Peng, "Boosting performance of a protonic ceramic fuel cell by the incorporation of active nano-structured layers", *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, Vol. 11, No. 28, 2023, pp. 10303-10310, doi: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c00706>.
- G. Li, Y. Zhang, Y. Ling, B. He, J. Xu, and L. Zhao, "Probing novel triple phase conducting composite cathode for high performance protonic ceramic fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 41, No. 9, 2016, pp. 5074-50

- 83, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.068>.
13. M. S. Wang, J. X. Wang, C. R. He, Y. J. Xue, H. Miao, Q. Wang, and W. G. Wang, "A novel composite cathode $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ - $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ for intermediate temperature solid oxide fuel cells", *Ceramics International*, Vol. 41, No. 3, Pt. B, 2015, pp. 5017-5025, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.12.069>.
 14. M. Wang, C. Su, Z. Zhu, H. Wang, and L. Ge, "Composite cathodes for protonic ceramic fuel cells: rationales and materials", *Composites Part B: Engineering*, Vol. 238, 2022, pp. 109881, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.109881>.
 15. A. Seong, D. Jeong, M. Kim, S. Choi, and G. Kim, "Performance comparison of composite cathode: mixed ionic and electronic conductor and triple ionic and electronic conductor with $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ for highly efficient protonic ceramic fuel cells", *Journal of Power Sources*, Vol. 530, 2022, pp. 231241, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2022.231241>.
 16. T. H. Wan, M. Saccoccio, C. Chen, and F. Ciucci, "Influence of the discretization methods on the distribution of relaxation times deconvolution: implementing radial basis functions with DRTtools", *Electrochimica Acta*, Vol. 184, 2015, pp. 483-499, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.097>.
 17. Y. S. Yoo, Y. Namgung, A. Bhardwaj, and S. J. Song, "A facile combustion synthesis route for performance enhancement of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF6428) as a robust cathode material for IT-SOFC", *Journal of the Korean Ceramic Society*, Vol. 56, No. 5, 2019, pp. 497-505, doi: <https://doi.org/10.4191/kcers.2019.56.5.05>.
 18. S. Choi, C. J. Kucharczyk, Y. Liang, X. Zhang, I. Takeuchi, H. I. Ji, and S. M. Haile, "Exceptional power density and stability at intermediate temperatures in protonic ceramic fuel cells", *Nature Energy*, Vol. 3, 2018, pp. 202-210, doi: <https://doi.org/10.1038/s41560-017-0085-9>.
 19. C. Rossignol, J. M. Ralph, J. M. Bae, and J. T. Vaughey, " $\text{Ln}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (Ln=Gd,Pr) as a cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells", *Solid State Ionics*, Vol. 175, No. 1-4, 2004, pp. 59-61, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.09.021>.
 20. Z. Sun, E. Fabbri, L. Bi, and E. Traversa, "Electrochemical properties and intermediate-temperature fuel cell performance of dense yttrium-doped barium zirconate with calcium addition", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 95, No. 2, 2012, pp. 627-635, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04795.x>.
 21. I. Cho, J. Yun, B. Seong, J. Kim, S. H. Choi, H. I. Ji, and S. Choi, "Correlation between hydration properties and electrochemical performances on Ln cation size effect in layered perovskite for protonic ceramic fuel cells", *Journal of Energy Chemistry*, Vol. 88, 2024, pp. 1-9, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2023.09.004>.