Check for updates

Journal of Hydrogen and New Energy, Vol. 37, No. 5, 2026, pp. 494~503
DOI: https://doi.org/10.7316/JHNE.2026.37.5.494

JHNE
pISSN 1738-7264 • eISSN 2288-7407

전해질 분말의 합성법별 선택적 조합을 통한 프로토닉 세라믹 연료전지의 미세구조 및 성능 최적화

윤지원[1,2] · 최시혁[1,2†]

[1]국립금오공과대학교 기계공학부, [2]국립금오공과대학교 일반대학원 항공기계전자융합전공

Selective Integration of Electrolyte Powders Prepared by Different Synthesis Routes for Microstructural and Performance Optimization in Protonic Ceramic Fuel Cells

JIWON YUN[1,2], SIHYUK CHOI[1,2†]

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

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

Received 14 August, 2026
Revised 14 September, 2026
Accepted 15 September, 2026

© The Korean Hydrogen and New Energy Society

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-Non-Commercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0, https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/), which permits non-commercial use, sharing, adaptation, distribution, and reproduction in any medium or format, provided the original work is properly cited.

Abstract >> Optimizing electrolyte and anode microstructures remains challenging in protonic ceramic fuel cells (PCFCs) because the two components require different sintering characteristics. Here, $BaZr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ (BZCYYb4411) electrolyte powders were prepared by solid-state reaction (SSR) and sol–gel (SG) routes and selectively applied to anode-supported PCFCs. The SG-derived powder promoted electrolyte densification and grain growth, whereas the SSR-derived powder preserved favorable Ni–BZCYYb4411 interfacial contact in the anode. The hybrid cell combining an SSR-derived Ni+BZCYYb4411 anode with an SG-derived BZCYYb4411 electrolyte exhibited the lowest ohmic and non-ohmic resistances (0.191 and 0.793 Ωcm^2) and the highest peak power density of 0.526 W/cm^2 at 500℃. These results highlight component-specific electrolyte powder selection as an effective strategy for tailoring PCFC microstructures and enhancing electrochemical performance.

Key words : Protonic ceramic fuel cell(프로토닉 세라믹 연료전지), Electrolyte(전해질), Solid-state reaction method(고상반응법), Sol-gel method(졸-겔법), Grain (결정립)

1. 서 론

고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell, SOFC)는 연료의 화학에너지를 전기에너지로 직접 변환하는 고효율 전기화학적 에너지 변환 장치로서, 높은 발전 효율과 다양한 연료 활용 가능성 등의 장점이

2026 The Korean Hydrogen and New Energy Society. All rights reserved.

있다[1,2]. 그러나 기존 SOFC는 충분한 산소 이온 전도성을 확보하기 위해 일반적으로 700–1000°C의 높은 작동 온도가 요구되며, 이로 인해 셀 구성 요소 간의 열적·화학적 비호환성, 열응력에 의한 기계적 열화 및 장기 내구성 저하 등의 문제가 발생할 수 있다[3]. 이러한 한계를 극복하기 위한 대안으로 프로톤 전도성 세라믹 전해질을 사용하는 프로토닉 세라믹 연료전지(protonic ceramic fuel cell, PCFC)가 주목받고 있다. PCFC는 산소 이온 대신 상대적으로 이동성이 높은 프로톤(H^+)을 주요 전하 운반체로 이용하며, 프로톤 전달에 필요한 활성화 에너지가 낮아 400–600°C의 중저온 영역에서도 높은 이온 전도성을 확보할 수 있다. 따라서 PCFC는 기존 SOFC의 높은 작동 온도에서 발생하는 소재 열화와 열적 비호환성을 완화하면서도 높은 에너지 변환 효율을 구현할 수 있는 차세대 연료전지 기술로 활발히 연구되고 있다[4-6].

PCFC의 성능을 향상시키기 위해서는 공기극의 전기화학적 활성뿐만 아니라 전해질의 이온 전도 특성과 연료극/전해질의 미세구조를 종합적으로 최적화하는 것이 중요하다. 특히 전해질은 연료극과 공기극 사이에서 프로톤을 전달하는 핵심 구성 요소로서, 높은 프로톤 전도성과 함께 충분한 치밀도 및 화학적·기계적 안정성이 요구된다. 전해질 내부의 잔류 기공은 연료와 산화제의 교차 확산을 유발하여 개방회로전압(open-circuit voltage, OCV)을 감소시킬 수 있으며, 불충분한 결정립 간 연결성이나 높은 결정립계 저항은 ohmic 저항을 증가시켜 셀 성능을 제한할 수 있다[7,8]. 따라서 낮은 소결 온도에서도 높은 치밀도와 우수한 결정립 간 연결성을 갖는 전해질층을 형성하는 것은 고성능 PCFC 구현을 위한 핵심 요소이다.

특히 연료극 지지형 PCFC에서는 프로톤 전도성 세라믹 소재가 치밀한 전해질층뿐만 아니라 다공성 연료극의 세라믹상으로도 사용되지만, 두 구성 요소에서 요구되는 미세구조적 특성은 서로 다르다. 전해질층은 가스 기밀성과 원활한 프로톤 전달을 위해 높은 치밀도가 요구되는 반면, 연료극은 연료가스의 원활한 확산과 충분한 전기화학적 반응 영역을 확보하기 위해 적절한 다공성 구조를 유지해야 한다[9]. 특히 연료극에서 과도한 치밀화와 결정립 성장은 기공률을 감소시키고 가스 확산을 저해하여 전기화학적 활성 영역을 제한할 수 있다. 따라서 전해질층과 연료극에 동일한 특성의 전해질 분말을 일률적으로 적용하기보다는, 각 구성 요소의 기능과 요구되는 미세구조에 적합한 분말 특성을 선택적으로 적용하는 것이 효과적인 셀 설계 전략이 될 수 있다.

전해질 분말의 입자 크기는 이러한 소결 거동과 최종 미세구조를 결정하는 핵심 인자 중 하나이다. 일반적으로 미세한 입자는 높은 비표면적과 표면에너지로 인해 큰 소결 구동력을 가지므로 입자 간 결합과 치밀화를 촉진하며, 이는 기공이 적고 치밀한 전해질층을 형성하는 데 유리하다. 반면, 상대적으로 큰 입자는 낮은 소결 활성을 나타내어 과도한 치밀화를 억제하므로 연료극 내부의 다공성 구조를 유지하는 데 유리할 수 있다. 따라서 전해질 분말의 입자 크기와 소결 특성을 제어하고 이를 전해질층과 연료극의 서로 다른 미세구조적 요구에 맞추어 적용하는 것은 각 구성 요소의 기능을 동시에 최적화할 수 있는 효과적인 접근법이다.

전해질 분말의 입자 특성은 합성 방법을 통해 효과적으로 조절할 수 있다. 고상반응법(solid-state reaction, SSR)은 공정이 간단하고 대량 합성이 용이하지만, 고온 열처리 과정에서 입자 성장과 응집이 발생하여 상대적으로 큰 입자의 분말이 형성될 수 있다. 반면, 졸-겔법(sol-gel, SG)은 구성 원소를 보다 균일하게 혼합할 수 있어 상대적으로 미세하고 균일한 입자와 높은 비표면적을 갖는 분말을 제조하는 데 유리하다[10]. 그러나 다성분계 산화물 합성 시에는 정밀한 공정 제어가 요구되며, 여러 단계의 공정을 거치기 때문에 고상반응법에 비해 공정이 복잡하고 많은 시간이 소요될 수 있다. 또한 합성 규모가 증가할수록 균일한 혼합 및 열전달 조건을 유지하기 어려워 대량 합성에 제약이 있을 수 있다. 이처럼 합성법의 차이는 분말의 입자 크기, 비표면적 및 소결 거동에 영향을 미칠 수 있으며, 동일한 화학 조성의 소재에서도 서로 다른 미세구조적 특성을 갖는 전해질 분말을 제조할 수 있다. 이러한 특성 차이를 활용하

면 PCFC의 각 구성 요소에 요구되는 미세구조를 선택적으로 제어할 수 있다.

본 연구에서는 동일한 조성의 프로톤 전도성 전해질을 SSR과 SG 방법을 이용하여 각각 합성하고, 합성법에 따른 입자 크기, 비표면적 및 소결 거동의 차이를 체계적으로 분석하였다. 또한 전해질 분말의 합성법과 적용 위치가 연료극 지지형 PCFC의 미세구조 및 전기화학적 성능에 미치는 영향을 규명하기 위해 세 가지 형태의 단전지를 제작하였다. 구체적으로, 연료극과 전해질층 모두에 SSR 분말을 적용한 SSR-derived cell, 두 구성 요소 모두에 SG 분말을 적용한 SG-derived cell, 그리고 연료극에는 SSR 분말을, 전해질층에는 SG 분말을 적용한 Hybrid cell을 제작하여 비교하였다. 이를 통해 서로 다른 입자 특성을 갖는 전해질 분말이 연료극의 다공성 구조와 전해질층의 치밀화 거동에 미치는 영향을 규명하고, 각 구성 요소에 적합한 분말을 선택적으로 적용함으로써 연료극과 전해질층의 미세구조를 동시에 최적화하고 궁극적으로 PCFC의 전기화학적 성능을 향상시키고자 하였다.

2. 실 험

2.1 전해질 분말 합성

$BaZr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ (BZCYYb4411) 전해질 분말은 SSR과 SG 방법을 이용하여 합성하였다.

SSR 방법을 통한 전해질 분말 합성을 위해 $BaCO_3$ (Sigma Aldrich, 99%), ZrO_2 (Sigma Aldrich, 99%), CeO_2 (Alfa Aesar, 99.9%), Y_2O_3 (Alfa Aesar, 99.99%), Yb_2O_3 (Alfa Aesar, 99.9%)를 화학양론비에 맞게 계량한 후, 에탄올과 함께 혼합하여 24시간 동안 볼밀링하였다. 이후 80°C에서 건조하여 에탄올을 완전히 제거하였다. 얻어진 분말을 펠렛으로 성형한 뒤, 공기 분위기에서 1100°C로 10시간 동안 하소하였다. 이러한 볼밀링 및 하소 과정은 총 두 차례 반복하였다.

SG 방법을 통한 전해질 분말 합성을 위해 $Ba(NO_3)_2$ (Alfa Aesar, 99+%), $ZrO(NO_3)_2{\cdot}xH_2O$ (ACROS, 99.5%), $Ce(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ (Alfa Aesar, 99.5%), $Y(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ (Alfa Aesar, 99.9%), $Yb(NO_3)_3{\cdot}5H_2O$ (Sigma Aldrich, 99.9%)를 화학양론비에 맞게 계량한 후 증류수에 용해하였다. 에틸렌다이아민테트라아세트산(Sigma Aldrich, 98.5%)을 수산화암모늄(Alfa Aesar, 28.0–30.0%)에 용해시킨 뒤 전구체 용액과 혼합하였으며, 시트르산(Alfa Aesar, 99+%)을 첨가하였다. 이때 전체 금속 양이온:시트르산:에틸렌다이아민테트라아세트산의 몰비는 1:1.5:1.5로 고정하였다. 이후, 수산화암모늄을 이용하여 용액의 pH를 약 6으로 조절하였다. 제조된 용액은 80°C에서 지속적으로 교반하며 가열하여 겔화를 유도하였다. 점도가 증가한 겔 전구체는 200°C에서 건조하였으며, 건조된 전구체는 분쇄 후 공기 분위기에서 600°C로 10시간 동안 1차 하소하였다. 이후 950°C에서 4시간 동안 추가 하소하여 BZCYYb4411 전해질 분말을 합성하였다.

2.2 PCFC 셀 제작 및 전기화학적 특성 평가

연료극 지지체 제조를 위해 NiO 분말(Mechema, 99.9%), 각 셀 구성에 따라 SSR 또는 SG 방법으로 합성된 BZCYYb4411 분말 및 starch를 6.5:3.5:0.5의 중량비로 혼합한 후, 에탄올과 함께 24시간 동안 볼밀링하였다. 이후 80°C에서 건조하여 에탄올을 완전히 제거하였다. 건조된 분말을 1.5 MPa의 압력으로 압축 성형한 뒤 800°C에서 4시간 동안 열처리하여 연료극 지지체를 제작하였다. 제작된 연료극 지지체 위에 드랍 코팅법을 이용하여 BZCYYb4411 전해질층을 제작하고, 1500°C에서 4시간 동안 소결하여 치밀한 전해질층을 형성하였다.

$PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+\delta}$ (PBSCF) 공기극 슬러리는 PBSCF 분말을 유기 바인더(ink vehicle, Fuel Cell Materials)와 1:0.8의 중량비로 혼합하여 제조하였으며, 이를 소결된 전해질층 위에 스크린 인쇄법으로 도포하였다. 이후 공기 분위기에서 950°C로 4시간 동안 열처리하여 다공성 PBSCF 공기극을 형성하였으며, 최종적으로 유효 면적이 0.316 cm^2인 PCFC 단

전지를 제작하였다.

제작된 PCFC 단전지의 전기화학적 특성 평가를 위해 전극 표면에 Ag wire (Goodfellow)와 Ag paste (SPI Supplies)를 집전체로 적용하였다. 단전지는 세라믹 접착제(Ceramabond 552, Aremco)를 이용하여 알루미나 튜브 끝에 고정 및 밀봉하였다. 연료극에는 3% H_2O로 가습된 H_2를 50 sccm 공급하였고, 공기극에는 3% H_2O로 가습된 air를 150 sccm 공급하였다. 전기화학적 임피던스 분석은 VSP-300 Potentiostat (BioLogic)를 이용하여 OCV 조건에서 100 kHz부터 0.1 Hz까지 측정하였다. *I-V* 및 *I-P* 곡선은 600, 550 및 500°C에서 측정하였으며, 전극 반응 과정을 세분화하여 분석하기 위해 500°C에서 측정한 임피던스 데이터에 대해 distribution of relaxation times (DRT) 분석을 수행하였다[11].

2.3 특성 평가

BZCYYb4411 전해질 분말의 상 형성은 X선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD, SmartLab, Rigaku)을 이용하여 확인하였다. XRD 패턴은 2Θ = 20–60° 범위에서 2°/min의 주사 속도로 측정하였다. 합성 방법에 따른 전해질 분말의 비표면적 차이는 Brunauer–Emmett–Teller (BET, Micromeritics, 3Flex) 분석을 통해 평가하였다. 제작된 단전지의 단면 및 전해질 표면 미세구조는 전계 방출 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, FE-SEM, Tescan MAIA III)을 이용하여 관찰하였다. 또한 SSR 및 SG 방법으로 합성한 BZCYYb4411 전해질의 조성은 에너지 분산형 X선 분광법(energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS)을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전해질 분말의 상 형성 및 비표면적 분석

Fig. 1(a)는 SSR과 SG 방법으로 합성된 BZCYYb4411 전해질 분말의 XRD 분석 결과를 나타낸다. 두 분말을 1600°C에서 24시간 동안 소결한 결과, BZCYYb4411 페로브스카이트 구조에 해당하는 주요 회절 피크가 관찰되었으며, 별도의 불순물과 관련된 피크는 확인되지 않았다. Fig. 1(b)와 (c)는 각각 SSR과 SG 방법으로 합성된 BZCYYb4411 전해질의 SEM 이미지와 EDS 분석 결과로, 두 샘플 모두 목표

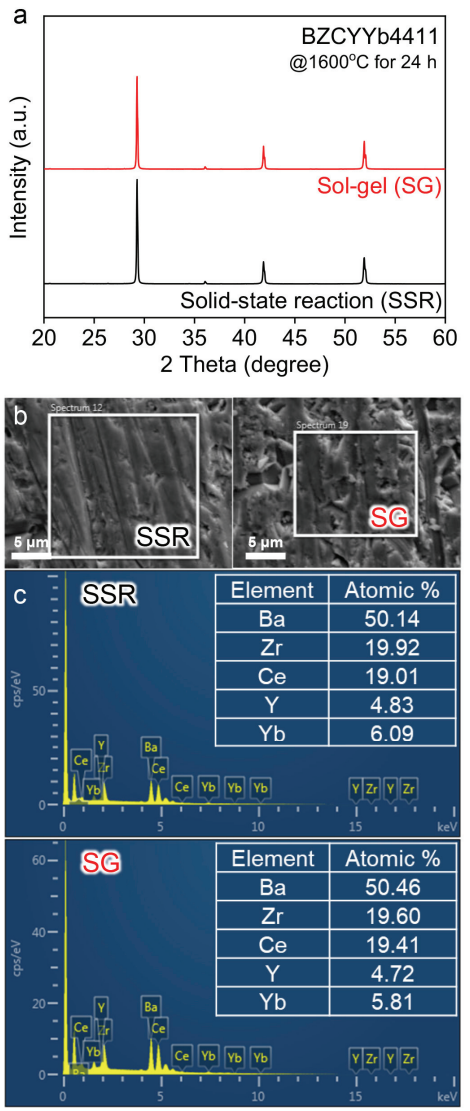


Fig. 1. (a) XRD patterns of BZCYYb4411 electrolyte synthesized by solid-state reaction and sol-gel methods. (b) SEM images and (c) corresponding EDS spectra of the SSR and SG samples. The inset tables show the cation-normalized atomic percentages

조성과 잘 일치하는 양이온 조성을 나타냈다. 이러한 결과는 합성 방법과 관계없이 최종 소결 후 목표 조성의 단일상 BZCYYb4411 구조가 안정적으로 형성되었음을 의미하며, 두 분말 간의 특성 차이는 조성이나 결정상보다는 합성 공정에 의해 유도된 입자 특성 및 미세구조적 차이에서 기인할 가능성이 있다. 이러한 차이를 보다 구체적으로 확인하기 위해, 질소 흡착 분석을 통해 SSR 및 SG 분말의 BET 비표면적을 비교하였다.

Fig. 2는 SSR 및 SG 방법으로 합성한 BZCYYb4411 전해질 분말의 질소 흡착 등온선과 BET 비표면적을 나타낸다. SG 분말은 전체 상대압력 범위에서 SSR 분말보다 높은 질소 흡착량을 나타냈으며, BET 비표면적은 SSR 분말의 4.703 m^2/g에서 SG 분말의 7.345 m^2/g로 약 56% 증가하였다. 이러한 결과는 SG 합성법을 통해 제조된 BZCYYb4411 분말이 SSR 분말보다 상대적으로 미세한 입자 특성과 높은 표면적을 갖는다는 것을 보여준다. 일반적으로 높은 비표면적을 갖는 미세 분말은 소결 시 더 큰 구동력을 제공하여 입자 간 결합과 치밀화를 촉진할 수 있다. 반면, 상대적으로 낮은 비표면적을 갖는 SSR 분말은 소결 활성이 낮아 과도한 치밀화가 억제될 수 있다. 따라서 합성법에 따른 이러한 분말 특성의 차이는 이후 셀 제조 과정에서 전해질층과 연료극의 서로 다른 소결 거동 및 미세구조 형성에 직접적인 영향을 미칠 것으로 예상된다.

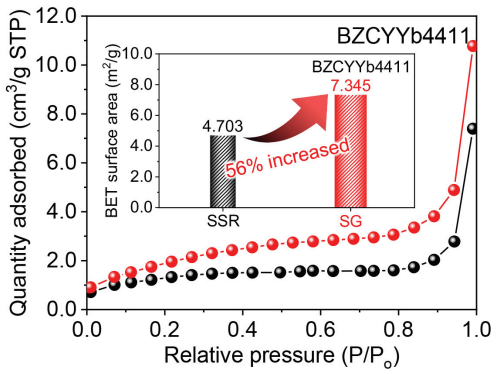


Fig. 2. N_2 adsorption isotherms and corresponding calculated BET surface area of BZCYYb4411 electrolyte powders

3.2 전해질 및 연료극 미세구조 분석

Fig. 3은 서로 다른 합성법으로 제조된 BZCYYb4411 분말을 적용한 SSR-derived cell, SG-derived cell 및 Hybrid cell의 단면과 전해질 표면 미세구조를 나타낸다. 모든 셀에서 치밀한 전해질층이 형성되었으나, 전해질 분말의 합성법에 따라 결정립 크기에는 차이가 나타났다. SSR 분말을 전해질층에 적용한 SSR-derived cell의 평균 결정립 크기는 약 6.04 μm인 반면, SG 분말을 적용한 SG-derived cell에서는 약 9.36 μm로 증가하였다. 또한 연료극에는 SSR 분말을 사용하고 전해질층에는 SG 분말을 적용한 Hybrid cell에서도 약 9.45 μm의 결정립 크기가 형성되어 SG-derived cell과 유사한 전해질 미세구조를 나타냈다. 이러한 결과는 Fig. 2에서 확인된 SG 분말의 높은 BET 비표면적과 높은 소결 구동력이 전해질의 치밀화 및 결정립 성장을 효과적으로 촉진한 결과로 판단된다. 특히 Hybrid cell에서 SG-derived

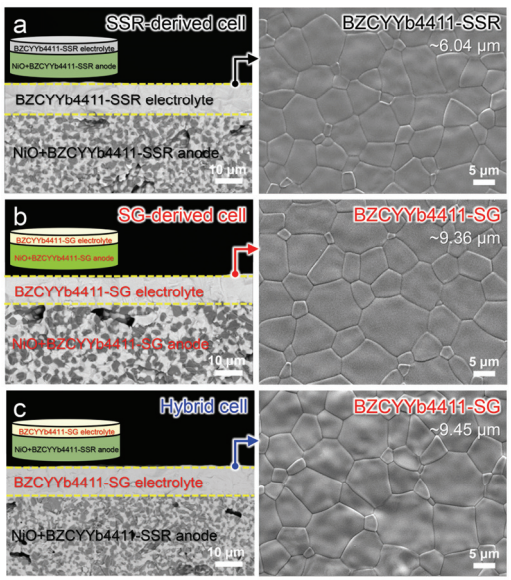


Fig. 3. Cross-sectional and electrolyte surface SEM images of BZCYYb4411-based single cells fabricated using different synthesis method combinations: (a) SSR-derived cell, (b) SG-derived cell, and (c) hybrid cell. The hybrid cell consists of a BZCYYb4411-SG electrolyte on a NiO-BZCYYb4411-SSR anode support

cell과 유사한 결정립 크기가 관찰된 것은 전해질의 최종 미세구조가 하부 연료극에 사용된 분말보다 전해질층 자체에 적용된 분말 특성에 의해 주로 결정됨을 보여준다.

Fig. 4는 환원 후 Ni–BZCYYb4411 연료극의 미세구조를 비교한 결과이다. SSR-derived cell과 Hybrid cell의 연료극에서는 SSR 기반 BZCYYb4411이 세라믹상으로 사용되었으며, 상대적으로 미세한 입자가 균일하게 분포하고 입자 성장이 억제됨에 따라 충분한 기공 구조가 유지된 미세구조가 관찰되었다. 이러한 다공성 미세구조는 연료가스의 효과적인 물질전달을 가능하게 하고 Ni와 BZCYYb4411 간의 계면 접촉을 증가시켜 전기화학적 활성 영역을 확보하는 데 유리하다.

반면, SG-derived cell에서는 SG 기반 BZCYYb4411의 높은 소결 활성으로 인해 입자 성장과 치밀화가 촉진되었으며, 이에 따라 Ni와 BZCYYb4411 간의 계면 접촉 밀도가 상대적으로 감소하는 미세구조가 관찰되었다. 연료극에서의 과도한 입자 성장은 Ni와 BZCYYb4411 간의 유효 접촉 면적을 감소시켜 전기화학적 반응이 일어날 수 있는 활성 영역을 제한할 수 있다. 이는 SG 분말의 높은 소결성이 전해질층에서는 치밀화와 결정립 성장에 유리하게 작용하는 반면, 연료극에서는 Ni와 BZCYYb4411 간의 유효 계면을 감소시켜 전기화학적 반응 영역을 제한할 수 있음을 보여준다.

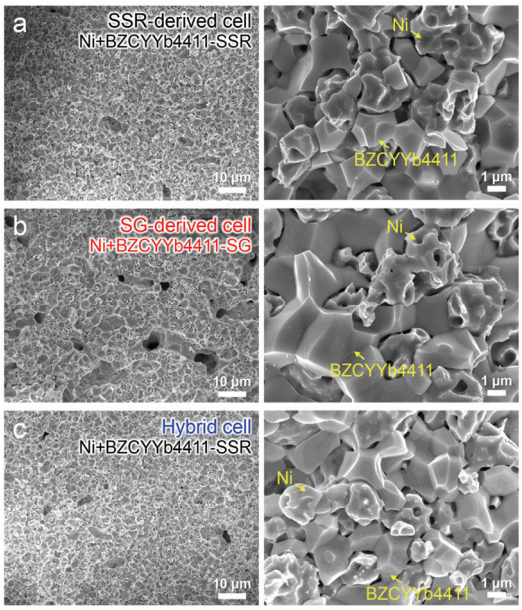


Fig. 4. Microstructural SEM images of the reduced Ni+BZCYYb4411 anodes: (a) SSR-derived cell, (b) SG-derived cell, and (c) hybrid cell

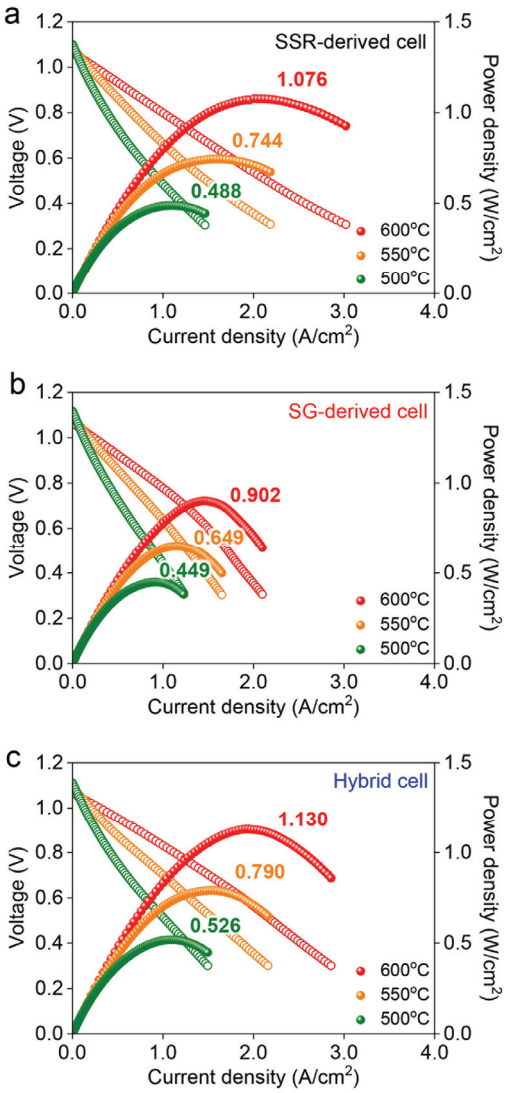


Fig. 5. *I-V* and *I-P* curves of the (a) SSR-derived, (b) SG-derived, and (c) hybrid cells measured at 600, 550, and 500°C

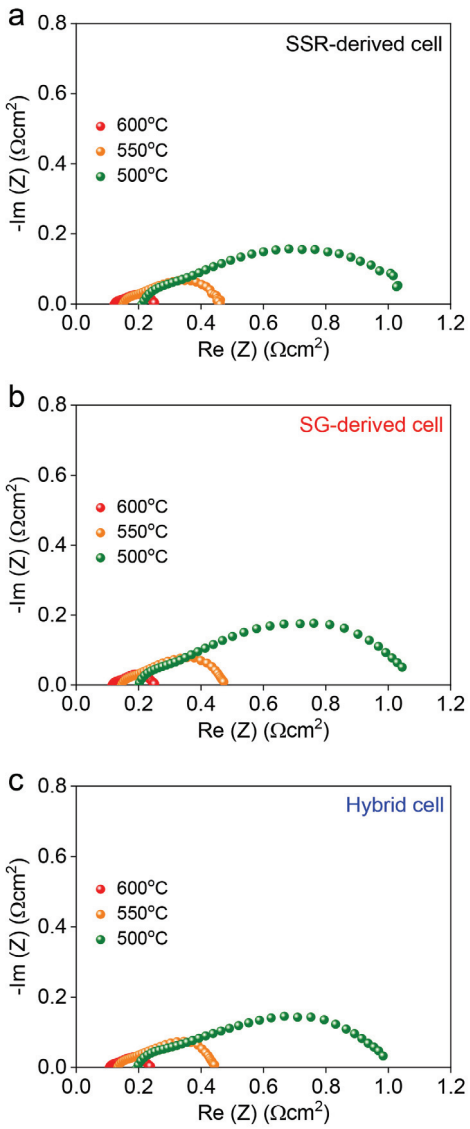


Fig. 6. EIS spectra of the (a) SSR-derived cell, (b) SG-derived cell, and (c) hybrid cell measured at 600, 550, and 500°C

Table 1. Comparison of ohmic resistance, non-ohmic resistance, and peak power density of the SSR-derived, SG-derived, and Hybrid cells at 500°C

Cell	Ohmic (Ωcm^2)	Non-ohmic (Ωcm^2)	Peak power density (W/cm^2)
SSR-derived cell	0.217	0.810	0.488
SG-derived cell	0.197	0.848	0.449
Hybrid cell	0.191	0.793	0.526

3.3 전기화학적 성능 및 임피던스 분석

Fig. 5와 Fig. 6은 SSR-derived cell, SG-derived cell 및 Hybrid cell의 전기화학적 성능과 임피던스 특성을 비교한 결과이며, Table 1에는 500°C에서의 주요 성능 지표를 정리하였다. 500°C에서 SSR-derived cell과 SG-derived cell의 최대 출력밀도는 각각 0.488 및 0.449 W/cm^2였으며, Hybrid cell은 0.526 W/cm^2로 가장 높은 값을 나타냈다.

Fig. 6은 SSR-derived cell, SG-derived cell 및 Hybrid cell의 500°C에서 측정한 임피던스 분석 결과를 나타낸다. Ohmic 저항은 SG-derived cell과 Hybrid cell에서 각각 0.197 및 0.191 Ωcm^2로 유사하게 낮았으며, SSR-derived cell에서는 0.217 Ωcm^2로 상대적으로 높았다. 이는 SG 기반 BZCYYb4411을 전해질층에 적용한 두 셀에서 치밀하고 큰 결정립의 전해질이 형성되어 이온 전달 저항이 감소한 결과로

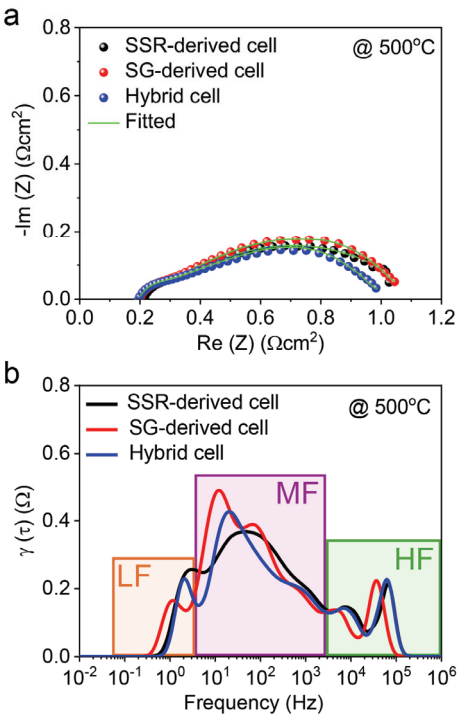


Fig. 7. (a) Impedance spectra and corresponding (b) DRT spectra of SSR-derived, SG-derived, and hybrid cells at 500°C

판단된다. Non-ohmic 저항은 SG-derived cell에서 0.848 Ωcm^{2}로 가장 높았고, SSR-derived cell과 Hybrid cell에서는 각각 0.810 및 0.793 Ωcm^{2}로 낮게 나타났다. 특히 SG-derived cell의 높은 non-ohmic 저항은 연료극 내 과도한 입자 성장으로 인해 Ni–BZCYYb4411 간의 유효 계면이 감소한 것과 관련된 것으로 판단된다. 또한 Hybrid cell이 SSR-derived cell보다 상대적으로 낮은 값을 나타낸 것은 전해질 및 연료극/전해질 계면 특성 역시 non-ohmic 저항에 영향을 미칠 수 있음을 시사한다.

연료전지의 임피던스 응답에서는 여러 전기화학적 과정이 유사한 주파수 영역에서 중첩되어 나타날 수 있다. 이에 임피던스 분석에서 관찰된 non-ohmic 저항의 차이를 보다 구체적으로 분석하기 위해 DRT 분석을 수행하였다. Fig. 7은 500°C에서 측정한 각 셀의 Nyquist plot과 이에 대응하는 DRT 분석 결과를 나타낸다. DRT 곡선은 주파수 범위에 따라 저주파(Low-frequency, LF, < 10 Hz), 중주파(Middle-frequency, MF, 10–10^4 Hz), 고주파(High-frequency, HF, > 10^4 Hz) 영역으로 구분하였다. 일반적으로 HF 영역은 전극-전해질 계면에서의 전하 이동, MF 영역은 전극 표면 및 내부에서의 이온 이동, LF 영역은 전극 내부에서의 기체 확산과 관련된 전기화학적 과정에 해당된다[12,13]. 세 셀은 유사한 주파수 영역에서 주요 relaxation peak를 나타냈으며, 셀 간 가장 뚜렷한 차이는 MF 영역에서 관찰되었다.

또한, 각 주파수 영역의 저항을 정량적으로 비교하기 위해 Fig. 8과 같이 DRT 플롯을 개별 피크로 분리하여 분석하였다. Fig. 8(a–c)에서 각 셀의 DRT 곡선은 총 6개의 relaxation peak로 분해되었으며, 주파수 영역에 따라 Peak 1은 LF, Peak 2-4는 MF, Peak 5-6은 HF 성분으로 구분하였다. 이를 바탕으로 각 주파수 영역이 non-ohmic 저항에 기여하는 정도를 정량적으로 비교하였다.

Fig. 8(d)에서 확인할 수 있듯이, 세 셀 모두 MF 영역의 저항이 전체 non-ohmic 저항에서 가장 큰 비중을 차지하였으며, SG-derived cell에서 가장 높은 값을 나타낸 반면 Hybrid cell에서는 다시 감소하는

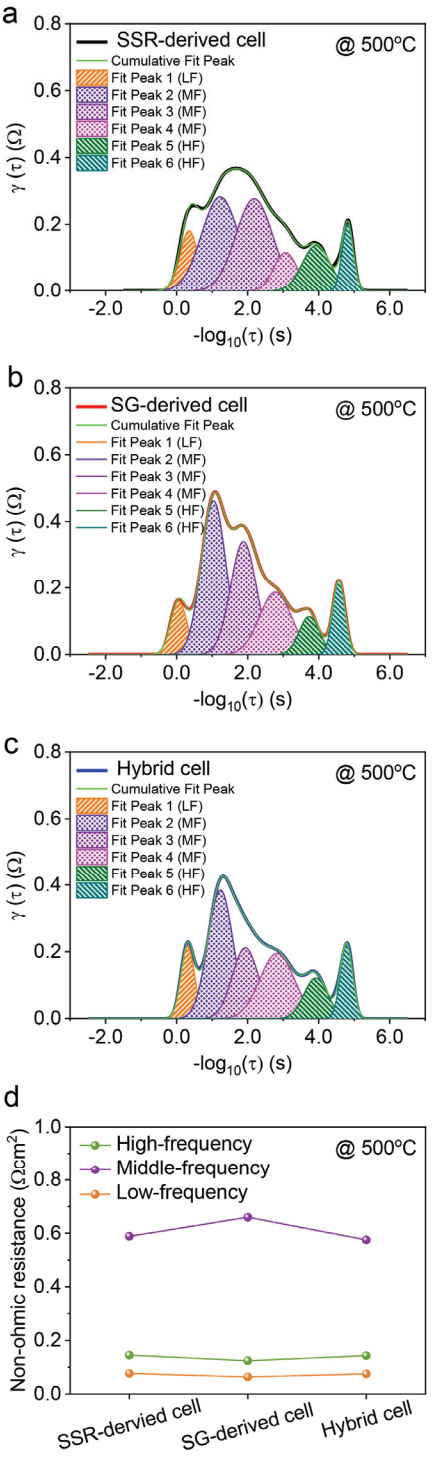


Fig. 8. (a-c) Relative contributions of individual peaks to the total DRT spectra. (d) Quantitative non-ohmic resistance for each frequency range

경향을 보였다. 이는 SG 기반 BZCYYb4411을 연료극에 적용할 경우 높은 소결 활성에 따른 입자 성장으로 Ni–BZCYYb4411 간의 유효 계면이 감소하여 MF 영역과 관련된 전극 반응이 제한된 결과로 판단된다. 반면, Hybrid cell에서는 SSR 기반 BZCYYb4411을 연료극에 적용함으로써 Ni–BZCYYb4411 간의 계면 구조가 보다 효과적으로 유지되어 MF 저항이 감소한 것으로 해석할 수 있다. 이러한 경향은 앞서 Fig. 4에서 확인된 연료극 미세구조와 Fig. 6에서 나타난 non-ohmic 저항의 차이와도 잘 일치한다.

한편, HF 및 LF 영역의 저항은 MF 영역에 비해 상대적으로 작은 값을 나타냈으며, 셀 간 변화 역시 제한적이었다. 따라서 세 셀의 전체 non-ohmic 저항 차이는 주로 MF 영역의 전기화학적 반응 차이에 의해 지배되는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 연료극에 적용되는 BZCYYb4411 분말의 합성법과 이에 따른 미세구조가 Ni–BZCYYb4411 계면 반응에 중요한 영향을 미치며, SSR 기반 연료극과 SG 기반 전해질을 조합한 Hybrid 구조가 전극 반응 저항을 효과적으로 감소시키는 데 유리함을 보여준다.

종합적으로, Hybrid cell과 같이 연료극에는 상대적으로 낮은 소결 활성을 갖는 SSR 기반 BZCYYb4411을, 전해질층에는 높은 소결 활성을 갖는 SG 기반 BZCYYb4411을 선택적으로 적용함으로써 Ni–BZCYYb4411 간의 유효 계면을 유지하는 동시에 치밀하고 결정립이 발달한 전해질을 형성할 수 있다. 이러한 구성 요소별 선택적 적용 전략은 연료극과 전해질에 요구되는 서로 다른 미세구조적 특성을 효과적으로 구현하고, 궁극적으로 PCFC의 전기화학적 성능을 향상시키는 데 유효한 접근법임을 보여준다.

4. 결 론

본 연구에서는 고상반응법(SSR)과 졸-겔법(SG)으로 합성한 동일 조성의 BZCYYb4411 분말이 서로 다른 입자 특성과 소결 거동을 나타냄을 확인하고, 이를 연료극과 전해질에 선택적으로 적용하여 PCFC의 미세구조와 전기화학적 성능을 최적화하고자 하였다. SG 기반 분말은 높은 비표면적과 소결 활성을 바탕으로 전해질의 치밀화와 결정립 성장을 촉진하였으며, SSR 기반 분말은 연료극에서 과도한 입자 성장을 억제하여 Ni–BZCYYb4411 간의 유효 계면 유지에 유리하였다. 이러한 특성을 바탕으로 제작된 Hybrid cell은 SSR 기반 연료극과 SG 기반 전해질의 장점을 확보하였으며, 500°C에서 가장 낮은 ohmic 및 non-ohmic 저항을 나타냈다. 또한 최대 출력밀도는 0.526 W/cm^{2}로 가장 높았다. DRT 분석을 통해 세 셀 간 non-ohmic 저항 차이가 주로 MF 영역의 전기화학적 반응과 관련됨을 확인하였다. 이러한 결과는 전해질과 연료극에 요구되는 서로 다른 미세구조적 특성을 고려하여 합성법이 다른 전해질 분말을 구성 요소별로 선택적으로 적용하는 전략이 PCFC의 저항을 감소시키고 전기화학적 성능을 향상시키는 효과적인 방법임을 보여준다.

후 기

이 연구는 국립금오공과대학교 대학 연구과제비(2024~2026)와 2026년도 교육부 및 경상북도의 재원으로 경북앵커센터의 지원을 받아 수행된 지역성장 인재양성체계(앵커)-(특화산업 Scale-up)의 결과이다(2026-anchor-15-105).

References

1. Z. Shao and S. M. Haile, “A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells”, Nature, Vol. 431(7005), 2004, pp. 170-173, doi: https://doi.org/10.1038/nature02863.
2. E. D. Wachsman and K. T. Lee, “Lowering the temperature of solid oxide fuel cells”, Science, Vol. 334, No. 6058, 2011, pp. 935-939, doi: https://doi.org/10.1126/science.1204090.
3. Y. Zhang, B. Chen, D. Guan, M. Xu, R. Ran, M. Ni, W. Zhou, R. O’Hayre, and Z. Shao, “Thermal-expansion offset for high-performance fuel cell cathodes”, Nature, Vol. 591, No. 7849, 2021, pp. 246-251, doi: https://doi.org/10.1038/s41586-021-03264-1.
4. H. Shin, J. Lee, and S. Choi, “Electrochemical evaluation of mixed ionic and electronic conductor-proton conducting

oxide composite cathode for protonic ceramic fuel cells", Journal of Hydrogen and New Energy, Vol. 35, No. 1, 2024, pp. 48-55, doi: https://doi.org/10.7316/JHNE.2024.35.1.48.
5. H. J. Park, B. Seong, J. Yun, H. S. Kim, Y. Youn, W. S. Jeong, D. W. Joh, T. H. Lim, S. J. Park, R. H. Song, N. Jung, S. Choi, and J. E. Hong, "Influence of donor doping into a cobalt containing perovskite air electrode on crystal structure and electrical conductivity", Journal of Hydrogen and New Energy, Vol. 36, No. 6, 2025, pp. 639-648, doi: https://doi.org/10.7316/JHNE.2025.36.6.639.
6. 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.
7. L. Zhang, S. Hu, Z. Cao, B. Pang, J. Wang, P. Zhang, X. Zhu, and W. Yang, "Repeatable preparation of defect-free electrolyte membranes for proton-conducting fuel cells", Journal of Membrane Science, Vol. 656, 2022, pp. 120642, doi: https://doi.org/10.1016/j.memsci.2022.120642.
8. P. Babilo, T. Uda, and S. M. Haile, "Processing of yttrium-doped barium zirconate for high proton conductivity", Journal of Materials Research, Vol. 22, 2007, pp. 1322-1330, doi: https://doi.org/10.1557/jmr.2007.0163.
9. 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.
10. Z. Lian, F. Chen, X. Song, D. Liao, and K. Peng, "Electrochemical performance of $Li_{13.9}Sr_{0.1}Zn(GeO4)_4$ prepared by sol-gel for solid oxide fuel cell electrolyte", Journal of Alloys and Compounds, Vol. 882, 2021, pp. 160696, doi: https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160696.
11. F. Ciucci and C. Chen, "Analysis of electrochemical impedance spectroscopy data using the distribution of relaxation times: a Bayesian and hierarchical Bayesian approach", Electrochimica Acta, Vol. 167, 2015, pp. 439-454, doi: https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.123.
12. 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 $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ cathode", Journal of The Electrochemical Society, Vol. 162, No. 6, 2015, pp. F547, doi: https://doi.org/10.1149/2.0551506jes.
13. M. Saccoccio, T. H. Wan, C. Chen, and F. Ciucci, "Optimal regularization in distribution of relaxation times applied to electrochemical impedance spectroscopy: ridge and lasso regression methods - a theoretical and experimental study", Electrochimica Acta, Vol. 147, 2014, pp. 470-482, doi: https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.09.058.