

Structural and electrochemical characterization of K_2NiF_4 type layered perovskite as cathode for SOFCs

Jae-ha Myung, Youn-Woo Hong*, Mi Jai Lee*, Dae-Woo Jeon*, Young-Jin Lee*, Jonghee Hwang*, Tae Ho Shin*[†] and Jong Hoo Paik*

Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*Electronic Materials Convergence Division, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology (KICET), Jinju 660-031, Korea

(Received June 4, 2015)

(Revised June 10, 2015)

(Accepted June 12, 2015)

Abstract $La_2NiO_{4+\delta}$ based oxides, a mixed electronic-ionic conductors (MIECs) with K_2NiF_4 type structure, have been considerably investigated in recent decades as electrode materials for advanced solid oxide fuel cells (SOFCs) due to their high electrical conductivity, and oxidation reduction reaction (ORR). In this study, structure properties of $La(Ca)_2Ni(Cu)O_{4+\delta}$ were studied as a potential cathode for intermediate temperature SOFCs (IT-SOFCs).

Key words Solid oxide fuel cells, Ruddlesden-proper, KNi_2F_4 , Cathode, Impedance spectroscopy

K_2NiF_4 type 층상 페로브스카이트 구조 $La(Ca)_2Ni(Cu)O_{4-\delta}$ 의 SOFC 양극 특성 및 결정구조 평가

명재하, 흥연우*, 이미재*, 전대우*, 이영진*, 황종희*, 신태호*[†], 백종후*

연세대학교, 신소재공학과, 서울, 120-749

*한국세라믹기술원, 전자소재융합본부, 진주, 660-031

(2015년 6월 4일 접수)

(2015년 6월 10일 심사완료)

(2015년 6월 12일 게재확정)

요약 혼합이온 전도체인 K_2NiF_4 -type 산화물인 $La(Ca)_2Ni(Cu)O_{4+\delta}$ 분말을 합성하여 결정구조 분석과 분말의 나노구조화에 따른 고체산화물 연료전지의 양극 성능을 비교 평가하였다. 이온 반경이 큰 Cu가 Ni 자리에 치환되어 Ni-O 팔면체 구조에서 c 축 방향으로 결정구조가 팽창하였으며, Ni-Cu의 Jahn-Teller 뒤틀림으로 산소이온 산화 환원 반응과 이온 전도도 특성에 영향을 주었다. 특히 나노구조의 $La(Ca)_2Ni(Cu)O_{4+\delta}$ 분말의 경우 표면 촉매성능이 향상되어 단위 전지 성능 향상 결과를 얻을 수 있었다. Ni-YSZ 음극 지지체에 8YSZ 전해질을 dip-coating한 후 $La(Ca)_2Ni(Cu)O_{4+\delta}$ 분말을 양극으로 도포하여 얻은 SOFC 단위성능 측정 결과 800°C에서 1 w/cm²의 최대 출력 값을 얻을 수 있었다.

1. 서론

고체산화물연료전지(Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs)는 다른 형태의 연료전지에 비해 효율이 높고 내부 직접 개질로 다양한 연료를 이용할 수 있기 때문에 분산발전 또는 대규모 집중발전용 에너지 변환 장치로 주목 받고 있다[1-4]. 하지만, SOFC를 이용하여 높은 전류밀도를

얻기 위해서는 고온 작동(800~1000°C)이 요구되며 이러한 고온에서의 장시간 운전은 단위전지, 스택 구성 요소 간 반응과 성능 감소의 주요 원인이 되기 때문에 재료의 고온 내구성이나 작동온도를 중 저온으로 낮추기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 작동온도를 800°C 이하를 낮추기 위해서는 전해질의 박막화를 통한 전해질 내부 저항 감소나 Gd doped Ceria(GDC), $La(Sr)Ga(Mg)O_3$ 이온전도도가 빠른 새로운 전해질을 이용한 SOFC의 구성이 요구되며 또한 공기극 표면에서의 전기화학반응속도가 빠른 새로운 SOFC 양극 소재에 대한 연구가 필요하다. 그러므로 최근에는 lanthanum strontium manganese

[†]Corresponding author

Tel: +82-55-792-2585

Fax: +82-55-792-2581

E-mail: ths@kicet.re.kr

oxide(LSM)의 전통적인 공기극 소재를 벗어나 중저온 영역에서 뛰어난 촉매활성을 갖는 새로운 공기극 소재에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[5-11].

최근에는 혼합이온전도체(mixed ionic-electronic conductor, MIEC)인 K_2NiF_4 -type 산화물재료가 산소이온 mobility가 격자내에서 활발하여 촉매활성과 전기전도도가 우수하므로 낮은 온도에서 SOFC 양극으로 적용이 기대되고 있다. K_2NiF_4 -type 산화물은 Ruddlesden-Popper 층상구조로 페롭스카이트 격자구조 층(ABO_3) 이 rock-salt 구조 (AO) 층 사이에 있는 형태의 결정구조를 가지고 있으며 높은 전자전도성과 산소원자가 rock-salt 층에 존재할 수 있으며 c축 방향으로 이방적인 산소이온 공공의 결정구조 면에 따른 농도 배향을 가지기 때문에 높은 산소이온 mobility를 가지고 있어 촉매활성이 뛰어나다. 따라서 SOFC 공기극 또는 산소투과 분리막 소재에 적용될 수 있으며 결정구조에 존재하는 과잉산소의 양에 따라서 다양한 전기적, 전기화학적 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다[11-14].

본 연구에서는 Ni 자리에 Cu를 25 mol% 도핑한 $La_{1.7}Ca_{0.3}Ni(Cu)O_{4+\delta}$ 분말을 습식 화학법으로 합성하여 결정구조를 분석하고 SOFC의 양극으로 적용하여 전기화학적 성능을 평가하였다.

2. 실험방법

$La_{1.7}Ca_{0.3}Ni_{0.75}Cu_{0.25}O_{4+\delta}$ 의 분말은 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.99%, Sigma-Aldrich Co. LLC, UK), $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (99.0%, Sigma-Aldrich Co. LLC, UK), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (99%, Alfa Aesar, USA), $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (99%, Sigma-Aldrich Co. LLC, UK) 등의 금속 질화염을 적량하여 증류수에 녹인 후 건조하고 $950^\circ C$ 와 $1200^\circ C$ 에서 각각 3시간 하소하여 결정화하였다. 제조된 분말의 상 분석은 X-선 회절기(X-ray diffractometer)를 이용하여 분석하고 GSAS 프로그램을 이용하여 Rietveld 결정분석 하였다.

$La_{1.7}Ca_{0.3}Ni(Cu)O_{4+\delta}$ 분말의 SOFC 공기극 성능평가를 위해서 전해질 지지형 단위셀을 제조하였다. 전해질 지지체는 상용의 NiO 분말과 YSZ(yttrium stabilized zirconia, Tosho 8YSZ, Japan) 분말을 이용하여 52 wt% NiO, 33 vol% YSZ, 15 wt% 카본블랙의 혼합분말을 일축가압성형으로 지지체를 성형하여 $1100^\circ C$ 에서 가소결한 후 YSZ slurry에 dip-coating 방법으로 전해질을 도포하고 $1400^\circ C$ 에서 5시간 소결하여 전해질 지지체를 제조하였다. 단위 셀은 소결된 전해질 지지체 버튼 셀에 $La_{1.7}Ca_{0.3}Ni(Cu)O_{4+\delta}$ 분말을 페이스트화하여 스크린 프린팅법을 이용하여 균일하게 도포한 후 $1000^\circ C$ 에서 2시

간 열처리하여 최종 평가용 SOFC 단위전지를 얻었다. 전지의 집전을 위해 은 페이스트를 사용하였으며 제조한 셀의 공기극 반응 전극 면적은 0.5 cm^2 이 되도록 하였다. 단위 전지의 전기화학적 성능평가는 임피던스 측정장비를 이용하여 실시하였다. 제조한 버튼 셀을 측정장비에 장착한 뒤 유리 밀봉재를 이용하여 $850^\circ C$ 에서 밀봉 후 연료극에 수소 가스를 주입하여 NiO를 1시간 환원시킨 뒤, 공기극에 100 ml/min 산소가스를 공급하여 연료전지 출력특성과 임피던스 분석을 실시하였다. 전지 성능 평가 후 버튼 셀의 파단면을 주사전자현미경(filed emission scanning electron microscope, FE-SEM)을 이용하여 미세구조 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)는 합성한 $La_{1.7}Ca_{0.3}Ni_{0.75}Cu_{0.25}O_{4+\delta}$ 분말의 XRD 패턴을 나타낸 것이며 XRD 패턴을 Rietveld refinement로 결정구조 분석하였다. Fig. 1(b)에서 보는 바와 같이 입방정계의 $I4/mmm$ 공간군을 확인하였으며 Fig.

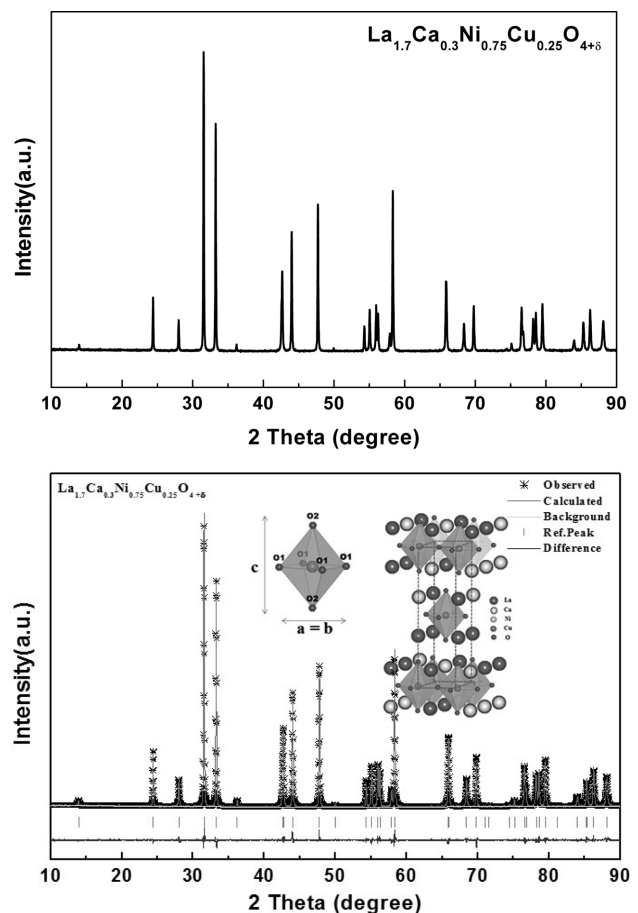


Fig. 1. (a) XRD pattern of $La_{1.7}Ca_{0.3}Ni_{0.75}Cu_{0.25}O_{4+\delta}$ powders Rietveld-refined XRD profiles of (b) $La_{1.7}Ca_{0.3}Ni_{0.75}Cu_{0.25}O_{4+\delta}$.

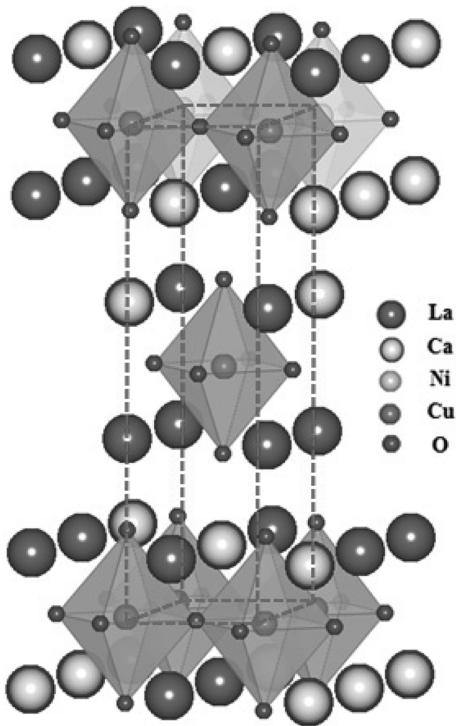


Fig. 2. View of the crystal structure of $\text{La}(\text{Ca})_2\text{Ni}(\text{Cu})\text{O}_{4+\delta}$, tetragonal unit, $I4/mmm$ space group.

2에서 결정구조를 도식화한 것 같이 $[\text{ABO}_3][\text{AO}][\text{ABO}_3]$, 페롭스카이트와 rock-salt의 교차 층상구조인 Ruddlesden-Popper의 결정구조를 XRD 분석으로 확인하였다. Cu가 팔면체 Ni 자리에 치환되어 c축으로 증가하였으며 a, b 축의 Ni(Cu)-O1의 결합 간격이 줄어든 것을 확인 할 수 있었다. 이것은 Cu^{2+} 의 이온반경이 0.73 Å으로 Ni^{2+} 의 0.69 Å보다 크고 K_2NiF_4 -type 산화물의 격자 내 산소 이온 mobility에 이방적인 특성을 결정짓는 중요한 인자이다[12,13,16,17]. Table 1에는 결정구조 분석된 $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ 분말의 격자상수, 격자 부피

Table 1
Structural parameters for $\text{La}(\text{Ca})\text{Ni}(\text{Cu})\text{O}_{4+\delta}$ obtained by simultaneous fitting of XRD data

	$\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_4$	$\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_4$ [15]
Space group	$I4/mmm$ (Tetragonal)	$I4/mmm$ (Tetragonal)
a = b (Å)	3.810424(28)	3.8353(3)
c (Å)	12.73994(12)	12.6338(8)
$\alpha = \beta = \gamma$ (deg)	90	90
V (Å ³)	184.9755(26)	185.84
λ (Å) Cu K α 1	1.54056	1.54056
Rp %	6.99	8.76
Rwp %	9.42	12.10
Bonding length (Å)		
La-O2	2.736	2.7475(15)
Ni(Cu)-O1	1.905	1.914608(5)
Ni(Cu)-O2	2.245	2.204(9)

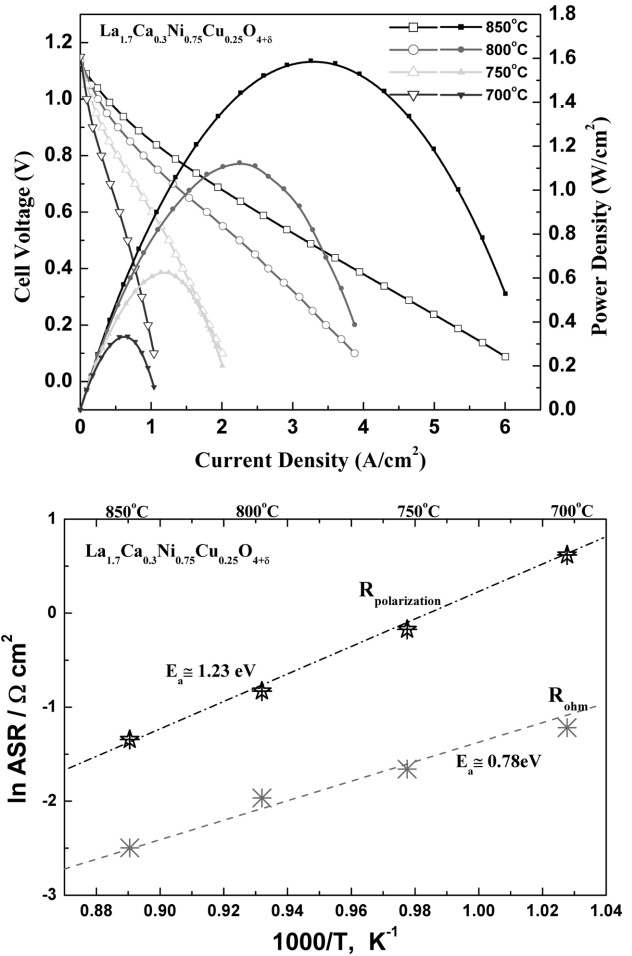


Fig. 3. Fuel cell performance: (a) I-V curve and corresponding power density curve for Ni-YSZ | YSZ | $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ cathode as function of operation temperature, (b) Temperature dependence of ASR, polarization resistance (R_s : ohmic resistance, $R_p = R_{10} + R_{1Q}$: non ohmic polarization) by impedance spectroscopy.

등 Rietveld refinement의 분석 인자들을 정리하여 $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{NiO}_{4+\delta}$ 분말의과 비교하여 나타내었다.

Cu가 도핑된 $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ 분말의 SOFC 공기극 특성을 평가하기 위하여 YSZ 전해질 버튼 셀을 테스트하였다. Fig. 3(a)는 Ni-YSZ | YSZ | $\text{La}_{1.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Ni}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_{4+\delta}$ cathode 버튼 셀의 700, 750, 800, 850°C에서의 전류-전압 출력(I-V) 곡선을 나타내었으며, Fig. 3(b)는 버튼 셀의 온도 별 임피던스를 측정하여 주파수 영역 대에 따라 저항성분을 분별하여 ASR(area specific resistance)로 표기하여 전체 셀의 분극저항 성분을 Arrhenius 곡선을 통해 분석하였다. 버튼 셀의 전해질과 양극의 두께는 미세구조 분석을 통해 약 25 μm 와 10 μm 임을 확인하였으며 1200°C 이상의 양극 소결에서는 입자의 조대화로 공기극의 미세구조가 micro화되었으나 버튼 셀의 성능은 800°C와 850°C의 고온 작동에서 각각 1.12 w/cm^2 와 1.58 w/cm^2 의 우수한 성능을

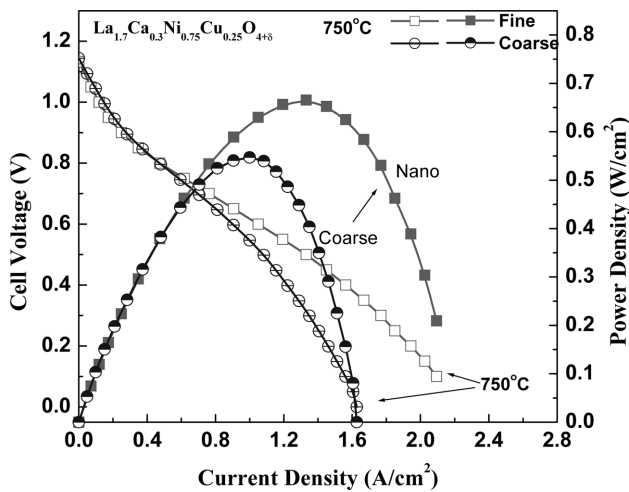


Fig. 4. Fuel cell performance as function of particle size of $La_{1.7}Ca_{0.3}Ni_{0.75}Cu_{0.25}O_{4+\delta}$ cathode by coarsening: I-V curve and corresponding power density curve for Ni-YSZ | YSZ | $La_{1.7}Ca_{0.3}Ni_{0.75}Cu_{0.25}O_{4+\delta}$ cathode to compare between two different sized cathode.

기록하였다. 반면에 $700^\circ C$ 의 저온에서는 전지의 성능이 0.35 w/cm^2 의 예상보다 높은 성능을 나타내지 않았으며 이는 나노 미세구조로 향상 될 것으로 예상되었다.

임피던스 고 주파수 영역대($Q_H R_H$)에 해당하는 저항 성분 R_s 값은 음 저항 성분으로 0.78 eV 활성화 에너지를 나타내고 있으며 이는 ohmic 저항 성분은 대부분 전해질에 기인하기 때문에 YSZ 전해질 이온전도도에 따른 저항성분의 활성화 에너지와 유사함을 확인할 수 있다. 반면 고 주파수 영역대($Q_L R_L$) 분극 저항 성분의 활성화 에너지는 1.23 eV 로 실험에 적용된 구조의 버튼 셀에서 공기극 반응이 주된 율속 단계라 가정할 경우 활성화 에너지의 값이 일반적인 페로스카이트계 공기극 전극과 비교하여 공기극에서의 산소 이온 표면 흡착탈 반응과 확산 반응 속도의 주된 지배를 받고 있음을 유추할 수 있다. 따라서 공기극 미세구조를 나노 크기로 줄이며 표면 화학반응 속도가 향상되어 낮은 온도에서도 성능이 향상될 것이며 $La_{1.7}Ca_{0.3}Ni_{0.75}Cu_{0.25}O_{4+\delta}$ 분말을 IT-SOFC (Intermediate Temperature SOFCs)의 양극으로 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

Fig. 4는 $La_{1.7}Ca_{0.3}Ni_{0.75}Cu_{0.25}O_{4+\delta}$ 공기극의 열처리를 통해 입자의 결정립 크기를 조절하여 조밀한 입도 분포의 미세구조와 조대한 입도 분포의 미세구조에 따른 $750^\circ C$ 에서의 성능을 비교한 버튼 셀의 전류-전압 출력(I-V) 곡선이다. 결정립 크기를 줄여 조밀한 미세구조를 갖는 공기극을 사용하여 전지의 성능이 0.54 w/cm^2 의 출력에서 0.67 w/cm^2 의 성능으로 향상되었음을 확인하였다. Fig. 5는 미세구조에 따른 전지 성능을 비교 평가한 샘플의 파 단면을 SEM으로 관찰한 결과이다. 저온 성능에서 미세구조의 조절을 통해 $La_{1.7}Ca_{0.3}Ni_{0.75}Cu_{0.25}O_{4+\delta}$ 공기극 표

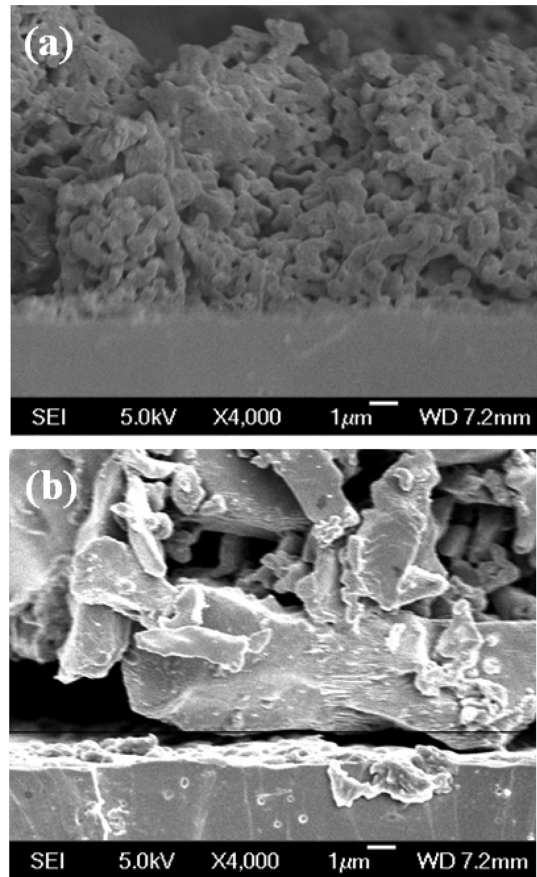


Fig. 5. SEM images showing the cross section of the anode supported type single cell after cell test, Ni-YSZ | YSZ | $La_{1.7}Ca_{0.3}Cu_{0.75}Fe_{0.25}O_{4-\delta}$ cathode, by dip-coating and screen printing method; (a) fine particle and (b) coarsening cathode powder by high sintering treatment.

면에서의 산소 흡탈착 반응, 확산 반응 속도를 향상시켜 전지의 성능이 향상될 수 있음을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 K_2NiF_4 -type 산화물인 층상구조의 $La_{1.7}Ca_{0.3}Ni_{0.75}Cu_{0.25}O_{4+\delta}$ 을 습식 화학법으로 합성한 뒤 결정구조 분석과 SOFC 공기극 성능을 평가하였다. Cu^{2+} 가 Ruddlesden-Popper의 결정구조에서 팔면체 Ni자리에 치환됨으로 입장정계의 c축으로 결정이 팽창하였으며 이에 따라 산소이온 전도도, 산소이온 표면 확산 반응 등 결정 면에 따른 격자 내 산소이온 mobility의 이방 특성에 영향을 주고 Ni(Cu)와 산소 이온의 결합 거리 변화로 인한 전기전도도에 영향을 준다. 따라서 Cu의 도핑량 및 나노입자의 조절은 $La_{1.7}Ca_{0.3}Ni(Cu)O_{4+\delta}$ 공기극의 특성을 개선할 수 있을 것으로 기대된다. 본 연구에서는 $La_{1.7}Ca_{0.3}Ni_{0.75}Cu_{0.25}O_{4+\delta}$ 을 이용한 Ni-YSZ | YSZ | $La_{1.7}Ca_{0.3}Ni_{0.75}Cu_{0.25}O_{4+\delta}$ cathode 버튼 셀의 평가를 통해

800°C에서 1 w/cm² 이상의 우수한 성능과 조밀한 미세 구조 제어를 통해 저온에서도 성능 향상을 얻을 수 있었다. 따라서 La_{1.7}Ca_{0.3}Ni_{0.75}Cu_{0.25}O_{4+δ}의 나노 분말 제조와 버튼 셀 전해질 두께의 박막화, 또는 GDC 같은 이온전도도가 빠른 전해질을 사용하면 SOFC 단위 전지의 성능이 향상되고 중저온 SOFC 공기극으로 활용될 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 한국산업기술평가원 전략적 핵심소재기술개발사업(과제번호: 10043791)와 한국세라믹기술원 기본연구사업(과제번호: KPB15005)으로 지원된 연구임.

References

- [1] T. Ishihara, "Perovskite oxide for solid oxide fuel cells", 1st ed., N. P. Bansal, Ed. (Springer, New York, 2009) p. 50.
- [2] N.Q. Minh, "Solid oxide fuel cell technology - Features and applications", Solid State Ionics 174 (2004) 271.
- [3] S.C. Singhal, "Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications", Solid State Ionics 152-153 (2002) 405.
- [4] B.C.H. Steele and A. Heinzel, "Materials for fuel-cell technologies", Nature 414 (2001) 345.
- [5] F. Dong, D. Chen, Y. Chen, Q. Zhao and Z. Shao, "La-doped BaFeO₃-[small delta] perovskite as a cobalt-free oxygen reduction electrode for solid oxide fuel cells with oxygen-ion conducting electrolyte", J. Mater. Chem. 22 (2012) 15071.
- [6] T. Horita, K. Yamaji, N. Sakai, H. Yokokawa, A. Weber and E. Ivers-Tiffée, "Electrode reaction of La_{1-x}Sr_xCoO₃-d cathodes on La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-y} electrolyte in solid oxide fuel cells", J. Electrochem. Soc. 148 (2001) A456.
- [7] J.H. Kim, M. Cassidy, J.T.S. Irvine and J. Bae, "Electrochemical investigation of composite cathodes with SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co₂O_{5+δ} cathodes for intermediate temperature-operating solid oxide fuel cell", Chem. Mat. 22 (2010) 883.
- [8] M. Shah and S.A. Barnett, "Solid oxide fuel cell cathodes by infiltration of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} into Gd-doped ceria", Solid State Ionics 179 (2008) 2059.
- [9] Z. Shao and S.M. Haile, "A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells", Nature 431 (2004) 170.
- [10] C. Xia, W. Rauch, F. Chen and M. Liu, "Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ cathodes for low-temperature SOFCs", Solid State Ionics 149 (2002) 11.
- [11] H. Zhao, Q. Li and L. Sun, "Ln₂MO₄ cathode materials for solid oxide fuel cells", Sci. China Chem. 54 (2011) 898.
- [12] E. Boehm, J.M. Bassat, M.C. Steil, P. Dordor, F. Mauvy and J.C. Grenier, "Oxygen transport properties of La₂Ni_{1-x}Cu_xO_{4+δ} mixed conducting oxides", Solid State Sciences 5 (2003) 973.
- [13] G. Yang, C. Su, R. Ran, M.O. Tade and Z. Shao, "Advanced symmetric solid oxide fuel cell with an infiltrated K 2NiF₄-Type La₂NiO₄ electrode", Energy and Fuels 28 (2014) 356.
- [14] K. Zheng, A. Gorzkowska-Sobaś and K. Świerczek, "Evaluation of Ln₂CuO₄ (Ln: La, Pr, Nd) oxides as cathode materials for IT-SOFCs", Materials Research Bulletin 47 (2012) 4089.
- [15] Y. Shen, H. Zhao, J. Xu, X. Zhang, K. Zheng and K. Świerczek, "Effect of ionic size of dopants on the lattice structure, electrical and electrochemical properties of La_{2-x}M_xNiO_{4+δ} (M = Ba, Sr) cathode materials", Int. J. Hydrogen Energy 39 (2014) 1023.
- [16] T.M. Noh, J.S. Ryu, J.S. Kim, C.W. Jeong and H.S. Lee, "Structural analysis and thermal expansion property of Cu doped LSM for SOFCs", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 21 (2011) 175.
- [17] I.Y. Park, J.M. Im, Y.G. Jung and D.W. Shin, "Fabrication of Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ cathode films for intermediate temperature SOFCs by electrostatic spray deposition", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 20 (2010) 69.