

BaCeO₃-BaZrO₃ Solid Solution (BCZY) as a High Performance Electrolyte of Protonic Ceramic Fuel Cells (PCFCs)

Hyegsoon An^{***}, Dongwook Shin^{***}, Sung Min Choi^{*****}, Jong-Ho Lee^{*}, Ji-Won Son^{*}, Byung-Kook Kim^{*}, Hae June Je^{*}, Hae-Weon Lee^{*}, and Kyung Joong Yoon^{*†}

^{*}High-Temperature Energy Materials Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

^{**}Department of Fuel Cells and Hydrogen Technology, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

^{***}Division of Material Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

^{****}Department of Materials Science & Engineering, Korea University, Seoul 136-713, Korea

(Received June 13, 2014; Revised July 14, 2014; Accepted July 15, 2014)

BaCeO₃-BaZrO₃ 고용체(BCZY) 기반 프로톤 세라믹 연료전지(PCFC)용 고성능 전해질 개발

안혁순^{***} · 신동욱^{***} · 최성민^{*****} · 이종호^{*} · 손지원^{*} · 김병국^{*} · 제해준^{*} · 이해원^{*} · 윤경중^{*†}

^{*}한국과학기술연구원 고온에너지 재료연구센터

^{**}한양대학교 수소연료전지공학과

^{***}한양대학교 신소재공학과

^{****}고려대학교 신소재공학과

(2014년 6월 13일 접수 ; 2014년 7월 14일 수정 ; 2014년 7월 15일 채택)

ABSTRACT

To overcome the limitations of the solid oxide fuel cells (SOFCs) due to the high temperature operation, there has been increasing interest in proton conducting fuel cells (PCFCs) for reduction of the operating temperature to the intermediate temperature range. In present work, the perovskite BaCe_{0.85-x}Zr_xY_{0.15}O_{3-δ} (BCZY, x = 0.1, 0.3, 0.5, and 0.7) were synthesized via solid state reaction (SSR) and adopted as an electrolyte materials for PCFCs. Powder characteristics were examined using X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA) and Brunauer, Emmett and Teller (BET) surface area analysis. Single phase BCZY were obtained in all compositions, and chemical stability was improved with increasing Zr content. Anode-supported cell with Ni-BaCe_{0.55}Zr_{0.3}Y_{0.15}O_{3-δ} (BCZY3) anode, BCZY3 electrolyte and BCZY3-Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (BSCF) composite cathode was fabricated and electrochemically characterized. Open-circuit voltage (OCV) was 1.05 V, and peak power density of 370 (mW/cm²) was achieved at 650°C.

Key words : Proton conductor, Fuel cell, Electrolyte, BCZY, Stability

1. 서 론

연료전지는 연료가 지니고 있는 화학적 에너지를 전기 에너지로 직접 변환하는 장치로 높은 변환효율과 무소음, 환경 친화적인 특성들로 인해 기존의 내연기관을 대체할 미래 에너지원 중 하나로 여겨지고 있다. 그 중에서도 고체산화물 연료전지(SOFC, solid oxide fuel cell)는 복합발전을 통해 높은 효율을 얻을 수 있고 내부개질을 통한 다양한 탄화수소 계열 연료의 사용이 가능하며 외부 시스

템(BOP, balance of plant)이 간단하고, 높은 구동온도로 인해 귀금속 촉매를 사용하지 않아도 된다는 장점을 지니고 있다. 그러나 매우 높은 작동온도로 인한 신뢰성 저하, 높은 소재 비용, 열 손실, 긴 시동시간 등의 문제점들이 SOFC의 상용화를 방해하는 요인으로 지적되면서 이를 극복하기 위한 방안으로 SOFC의 작동온도를 중-저온 영역으로(400~600°C) 낮추고자 하는 노력이 기울여지고 있다.¹⁻³⁾

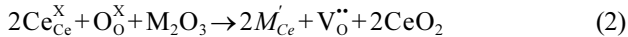
그 중 하나가, 수소이온 전도체를 전해질로 사용한 수소이온 세라믹 연료전지(PCFC, protonic ceramic fuel cell)이다.^{4,7)} 수소이온 전도성 세라믹은 1980년대 H. Iwahara와 그의 동료에 의해 최초로 보고되었다. 세라믹 멤브레

[†]Corresponding author : Kyung Joong Yoon

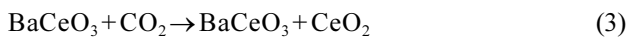
E-mail : kjyoon@kist.re.kr

Tel : +82-2-958-5515 Fax : +82-2-958-5529

인 내에서의 수소이온 전도는 SrCeO₃, BaCeO₃, CaZrO₃, SrZrO₃ 등 A⁽²⁺⁾B⁽⁴⁺⁾O₃의 perovskite 구조를 갖는 물질들이 중-저온 영역 내에서 수증기와 수화반응을 통해 (OH[•])_o 기를 형성하고 이 중 수소이온이 Grotthuss mechanism에 의해 이온 전도체로 작용하는 현상으로 알려져 있으며 (Eq. 1), 일반적으로 수소이온 전도체들의 수화반응을 위하여 산소의 빈자리가 필요하기 때문에 10~20 mol%의 Y, Yb, In, Nd 등 rare-earth element를 일정량 치환시킨다 (Eq. 2).⁸⁻¹¹⁾ 수소이온 전도체는 기존의 산소이온 전도체보다 중-저온 영역에서 높은 전기 전도도와 낮은 활성화 에너지를 갖고 양극에서 물이 형성되므로 연료 희석이 방지되는 등의 장점을 갖는다.



수소이온 전도체들 중 가장 많이 연구되는 물질은 Y-doped BaCeO₃ (BCY)이다. BCY는 400°C에서 0.01(S/cm²)의 높은 수소이온 전도도를 보이지만 CO₂ 및 H₂O와의 반응 (Eq. 3)으로 인한 안정성의 문제 때문에 PCFC 전해질로서의 적용이 제한되고 있다.¹²⁻¹⁴⁾



반면, 같은 Ba계 Perovskite-structured 물질로 화학적 안정성이 뛰어난 Y-doped BaZrO₃(BZY)가 있으나 전기 전도도가 낮고 입계저항이 크며 소결이 어렵다는 단점을 갖는다. 또한, 높은 소결온도로 인한 Ba의 휘발 및 상분리는 전기 전도도의 감소를 초래하기 때문에 현실적으로 사용이 어려운 상황이다.^{3,4,15)}

최근, BCY에 Zr을 일정량 치환한 BaCeO₃-BaZrO₃ 고용체 (BCZY)가 PCFC의 전해질로 보고되고 있다.¹⁶⁻²⁴⁾ BCZY는 치환된 Zr양이 증가함에 따라 CO₂ 및 H₂O 분위기에서의 화학적 안정성이 증가하고 전기 전도도가 감소하는 것으로 보고되고 있으며, 화학적 안정성과 전기 전도도 사이에 적절한 균형을 갖는 조성을 선택할 경우 유망한 수소이온 전도체로 사용할 수 있을 것으로 기대되고 있다. 일반적으로 solution 합성법을 이용한 BCZY의 특성평가 및 연료전지 성능 등이 보고되고 있으나, 이러한 합성법을 이용할 경우 Ba이 부족한 BCZY가 만들어질 수 있다는 결과가 지속적으로 보고됨에 따라 신뢰성 있는 전해질 합성방법에 대한 연구의 필요성이 대두되고 있다.²⁵⁻²⁷⁾ 또한, 고상 합성법으로 합성된 BCZY 분말을 이용하여 셀을 제조하고 그 특성을 평가한 보고는 부족한 실정이다.^{28,29)}

본 연구에서는 고상 합성법을 이용하여 전해질 분말을 합성한 뒤 화학적 안정성을 평가하였고, 그 결과를 바탕

으로 화학적으로 안정한 최적의 전해질 조성을 선정하였다. 이를 전해질로 사용하여 음극지지형 셀을 제조 및 평가함으로써 PCFC용 신규 전해질 소재의 적용 가능성을 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1. 분말 합성

BaCe_{0.85-x}Zr_xY_{0.15}O_{3-δ} (x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7) 분말은 일반적인 고상 합성법을 통하여 Fig. 1와 같은 순서로 만들어졌으며, 치환되는 Zr 조성에 따라 각각 BCZY1, BCZY3, BCZY5, BCZY7 (x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7)로 명명하였다.

분말 합성을 위하여 BaCO₃ (Cerac, USA, 99.99%), CeO₂ (High purity chemicals, Japan 99.99%), ZrO₂ (Tosoh, Japan), Y₂O₃ (High purity chemical, Japan 99.99%)가 시작 물질로 사용되었다. 200°C 오븐에서 24 시간 동안 건조된 분말을 조성에 맞는 적절한 비율로 에탄올과 함께 24 시간 동안 섞은 뒤 80°C 오븐에서 건조시켰다. 건조된 분말은 10 MPa 압력을 가해 지름 45 mm의 성형체로 만들었으며, ZrO₂ 도가니를 사용하여 1300°C 5 시간 동안 하소하였다. 이어서 하소를 마친 분말은 유발한 뒤 milling하여 다시 성형체로 만들고 1400°C 15 시간 동안 하소하였다. 마지막으로 얻어진 분말은 48 시간 동안 milling하였고 150 μm 체에 걸렀다.

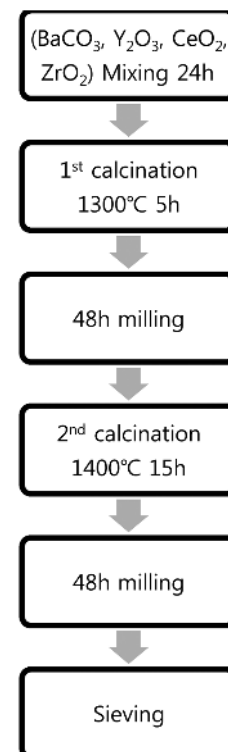


Fig. 1. BaCe_{0.85-x}Zr_xY_{0.15}O_{3-δ} (BCZY) synthesis flowchart.

2.2. 분말 특성평가

BCZY의 소결거동을 살펴보기 위하여 20×7×7 mm bar 샘플을 냉간 정수압 성형을(CIP, cold isostatic press) 이용하여 250 MPa의 압력으로 성형한 뒤 1700°C 10 시간 동안 소결하였다. 소결체의 밀도는 아르키메데스법을 사용하여 측정하였으며 단면 SEM을 사용해 결정립 크기의 경향성을 확인하였다. 소결체는 분쇄한 뒤 분말 X-ray diffraction(Rigaku D MAX 2500 diffractometer)을 사용하여 20°부터 80°까지 0.01° 간격으로 측정하였으며 측정속도는 1°/min이었다. 얻어진 X-ray diffraction 결과를 이용하여 JADE 9.0 프로그램을 통해 격자상수 및 이론 밀도를 구하였다.

화학적 안정성을 평가하기 위해서 TGA(Thermo-gravimetric analysis) 분석을 실시하였다(SATARAM SETSYS Evolution S60, France). 하소한 분말을 Pt 도가니에 넣어 고순도 공기 분위기에서 5°C/min 속도로 25°C에서 1200°C까지 가열한 뒤 100% CO₂로 30 분 동안 유지한 후 온도를 하강하며 무게변화를 측정하였다. 측정된 분말을 이용하여 X-ray diffraction을 통해 무게변화에 영향을 준 물질을 확인하였다. 분말의 표면적은 BET(Brunauer, Emmett and Teller)를 이용하여 확인하였으며(Quantachrome Quadrasorb SI surface area analyzer) 소결체 및 셀의 표면형상은 SEM(Scanning Electron Microscope, XL-30 FEG, FEI)을 사용하여 관찰하였다.

2.3. BCZY 셀 제작 및 평가

BCZY3 셀 제작은 일반적인 음극 지지 형 SOFC 공정의 동시 소결법을 사용하였다. 음극은 NiO(Sumitomo, Japan)와 BCZY3을 4:6 부피 비로 섞어 분무건조법을(Yamato-GB22, Japan) 통하여 과립화 하였으며, 30% 부피 비의 PMMA(poly methyl methacrylate, 5 μm)를 넣어 음극의 기공율을 확보하였다. 건조된 과립은 체에 걸러 45~150 μm 크기를 사용하였으며 80×80 mm 정 사각형 형태로 60 Mpa의 압력에서 2 분간 성형하였다. 성형된 음극에는 일반적인 스크린 프린팅 공정을 이용하여 전해질 막을 형성하였고 1350°C에서 4 시간 동안 소결하였다. 소결체는 20×20 mm 크기로 잘라낸 뒤 10×10 mm 크기의 BCZY3-BSCF(Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}, AGC SEIMI chemical. Co.) 양극 기능층과 BSCF 집전층을 스크린 프린팅으로 형성하고 850°C 2 시간 동안 열처리하였다. 성능평가를 위해 200 sccm의 H₂(3% H₂O)와 공기를 각각 음극과 양극에 공급하였고, 650~550°C 온도범위에서 solatratron1287과 solatratron1260을 이용하여 전기화학적 성능을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분말 특성

고상 합성법으로 BCZY 분말을 제조할 경우 비교적 높

은 하소온도가 (1300~1400°C) 필요하기 때문에, 화학적으로 안정한 ZrO₂ 도가니를 사용하여 powder bed 형태로 하소하였다. 특히, BCZY의 경우 1400°C 이상에서 Al₂O₃와 반응이 보고되고 있으며 BCZY의 경우에는 Pt 도가니를 사용했을 경우에도 Pt 확산에 의한 변색이 일어나는 현상이 보고되고 있다.¹⁸⁾

분말 X-ray diffraction 결과 고상 합성법을 이용하여 만들어진 BCZY 분말은 두 번의 하소 단계를 거친 이후에 단일 상을 나타내었으며, 최근 보고된 1400°C 24 h 하소 조건의 경우 BCZY7에 잔여 상이 남아있는 문제가 발생하였다.^{22,23)} 또한, Zr양이 적을수록 낮은 온도 및 짧은 유지시간 안에 합성되는 것을 확인 할 수 있었다. 소결된 BCZY는 모두 높은 소결밀도(> 95%)를 갖고 있었으며 Zr양이 증가할수록 밀도가 감소하는 경향을 보였고, 단면 SEM 이미지 관찰 결과 Zr양이 증가함에 따라 결정립 크기가 작아지는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 2).^{20,22)}

Fig. 3는 소결된 BCZY의 분말 X-ray diffraction 결과이다. Zr양이 증가함에 따라 XRD pattern이 오른쪽으로 움직이는 것을 볼 수 있는데, 이는 셀 부피가 줄어드는 것을 의미한다. 이는 Zr(0.72 Å)이 Ce(0.87 Å) 자리를 치환할 때 이온 크기의 차이에 의해 발생하는 현상으로 BCZY1의 경우 monocline에 가까웠으나 BCZY7의 경우 cubic에 가까웠다. JADE 9.0 프로그램을 사용하여 격자상수 및 셀 부피를 구한 결과가 표에 정리되어 있다(Table 1).

Perovskite-structured 물질이 cubic 구조와 얼마나 가까운지는 Goldschmidt tolerancefactor (t)를 통해서도 설명할 수 있다(Eq. 4).

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (4)$$

BCZY의 각 조성 별 (t)값을 구해보면 Zr 조성이 증가

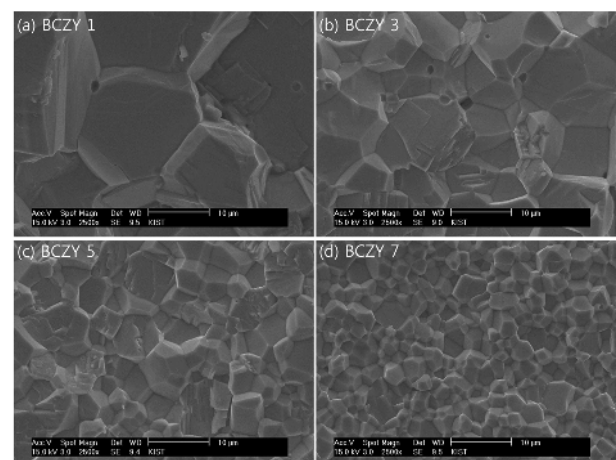


Fig. 2. Cross section SEM micrograph of BaCe_{0.85-x}Zr_xY_{0.15}O_{3-δ} (BCZY) sintered at 1700°C.

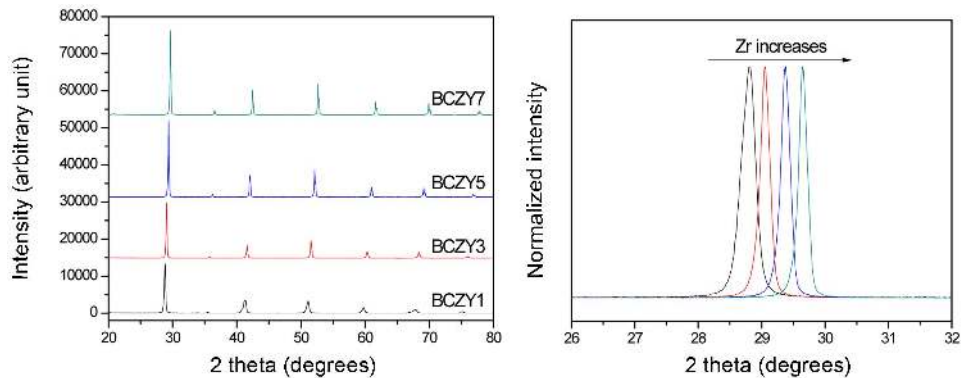


Fig. 3. Powder X-ray diffraction results of $\text{BaCe}_{0.85-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY) sintered at 1700°C .

Table 1. Powder Characteristics of $\text{BaCe}_{0.85-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY) Synthesized by Solid State Reaction (SSR) Method

Composition	Tolerance factor (t)	Pseudo-cubic lattice parameter (Å)	Cell volume (Å ³)	Theoretical density (g/cm ³)	Relative density (%)
BCZY1	0.8606	4.37473	83.7247	6.2076	96.17
BCZY3	0.8722	4.33943	81.7143	6.1615	97.81
BCZY5	0.8841	4.29488	79.2233	6.1502	95.47
BCZY7	0.8963	4.25629	77.1070	6.1083	96.24

Table 2. BET Surface Area Analysis of $\text{BaCe}_{0.85-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY) After Calcinations

	BCZY1	BCZY3	BCZY5	BCZY7
BET(m ² /g)	6.773	11.763	12.438	13.258

했을 경우 (t)값이 1에 가까운 것을 알 수 있다 (BCZY7 (0.8963)>BCZY1(0.8606)). 위의 식에서 (t)는 Goldschmidt tolerance factor, r_A 는 A(2+), r_B 는 B(4+), r_O 는 Oxygen 각각의 ionic radius를 나타내고, (t)값이 1일 경우 완전한 cubic이다. 또한 이를 통해 Zr 치환량이 증가할수록 화학적 안정성이 증가할 것으로 예상할 수 있다.^{30,31)}

3.2. BCZY의 화학적 안정성 평가

화학적 안정성을 측정함에 앞서 BCZY의 표면적을 BET를 사용하여 측정하였다(Table 2). 측정에 앞서 분말들을 200°C 의 진공 분위기에 24 시간동안 유지하여 표면의 수분 및 유기물을 제거하였고 고순도 질소를 흡착제로 사용하여 7 포인트씩 측정하였다. 측정결과 BCZY는 Zr양이 증가함에 따라 분말의 표면적이 증가하는 경향을 보였으며 이는 Y. GuO의 결과와 일치한다.²¹⁾

Fig. 4(a)는 100% CO₂ 분위기에서 BCZY의 화학적 안정성을 평가한 결과이고 (b)의 X-ray diffraction 결과는 TG 측정 후의 분말에서 얻어진 것이다. 표면에 흡착된 수분 및 유기물을 제거하고 CO₂와의 반응을 억제하기 위하여 고순도 공기를 사용하여 가열한 뒤 하강하며 화학적 안정성을 확인하였다. BCY의 경우 중 저온의 CO₂ 및

H₂O 분위기에서 BaCO₃로 분해 된다고 보고되고 있으나, 비교적 적은 양의 Zr이 치환된 BCZY1의 경우도 10%가 넘는 무게증가를 보였다. 또한, 보고되는 바와 같이(Zr > 0.5) BCZY5 조성부터는 눈에 띄는 무게 변화를 찾아볼 수 없었으며 분말 X-ray diffraction에서는 BCZY3 조성도 큰 변화를 보이지 않았다.^{16,18-22,32)}

TG 결과를 보면 Zr양이 증가함에 따라 무게변화의 폭이 감소하는 것뿐만 아니라 반응이 일어나는 온도도 저온 영역으로 이동하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 Y. GuO의 CO₂-TPD(CO₂-temperature programmed desorption)를 통해서도 보고된 현상이다. 그의 보고에 의하면 BCZY는 저온 영역에서의 반응(α) 고온 영역에서의 반응(β)이 존재하며, 600°C 부근의 α peak의 경우 단순히 CO₂가 BCZY 표면에 흡착 및 탈착에 되는 반응에 의한 것이고, $800 \sim 930^\circ\text{C}$ 부근의 β peak의 경우 CO₂와 Ba의 반응에 의한 BaCO₃ 형성으로 설명하고 있으며 Zr양이 증가함에 따라 β peak이 사라지는 경향을 보였다. 따라서, 위의 TG 결과는 문헌과 매우 잘 일치하는 것을 확인할 수 있다.²¹⁾ 100% CO₂ 분위기에서의 화학적 안정성은 실제 PCFC 구동조건보다 가혹한 조건이기 때문에 약간의 반응을 감안한다면 BCZY3 조성부터는 PCFC 전해질로 사용할 수 있을 것으로 판단된다.

3.3. 셀 성능 및 특성평가

치환된 Zr양이 증가함에 따라 BCZY의 화학적 안정성은 증가하지만, 전기 전도도는 낮아 질 것으로 예상되기 때문에 BCZY3 조성을 선택하여 셀을 제작하였다. 일반

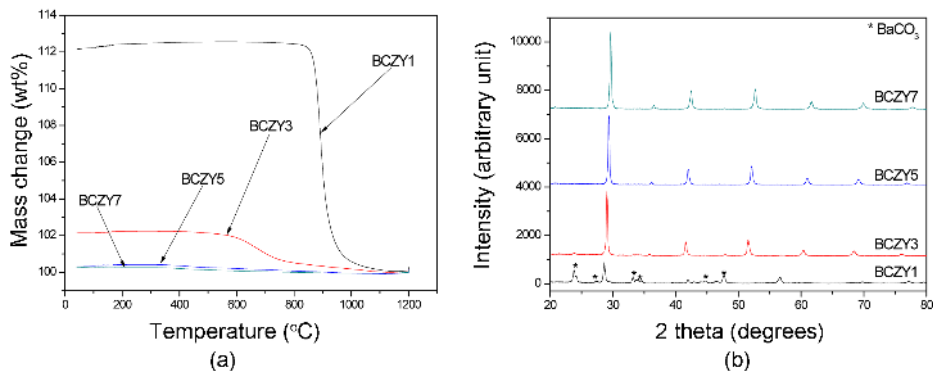


Fig. 4. (a) Thermo gravimetric results of BaCe_{0.85-x}Zr_xY_{0.15}O_{3-delta} (BCZY) in 100% CO₂ and (b) power X-ray diffraction results after TGA test.

적으로 BCZY5 이상의 Zr을 함유한 조성은 화학적 안정성은 뛰어나나 소결도가 떨어지기 때문에 음극 지지형 SOFC 공정을 사용하여 치밀한 전해질을 얻기 위해서 1450°C 이상의 온도에서 소결하는데, 높은 소결 온도인 Ba 휘발 및 음극 기공구조에 문제가 생길 것으로 예상되기 때문에 공정 편의성 측면에서도 BCZY3을 선택하는 것이 가장 적합하다고 판단하였다.

Fig. 5의 SEM 이미지 분석 결과 제작된 셀의 음극 지지체의 두께는 900 μm, 음극 기능 층은 20 μm, BCZY3 전해질층은 7 μm으로 확인 되었으며, BSCF-BCZY3 양극 기능층 및 BSCF 양극 집전층의 두께는 각각 20 μm로 확인되었다. 치밀한 전해질 구조 및 결정립 크기로 미루어 볼 때, 음극 수축으로 인한 소결축진 외에 음극 내 NiO가 소결조제로 작용 했을 가능성이 존재한다. 실제로, BZY를 전해질로 사용하여 Auto-combustion 방법으로 만들어진 음극을 동시 소결한 경우와 소결된 음극에 분사법으로 BCZY 전해질을 증착하여 소결한 경우 전해질 내 NiO 확산을 보고한 결과들이 존재한다.^{33,34)}

Fig. 6의 I-V 곡선으로부터 650°C, 600°C, 550°C에서 각각 1.05(Volts), 1.09(Volts), 1.13(Volts)의 OCV를 확인할 수 있는데, 이는 전해질이 치밀하고 가스 누설이 존재하지 않음을 의미한다.

양극으로 사용된 BSCF의 경우 중-저온 영역에서 높은 산소이온 전도도를 갖는 우수한 SOFC의 양극물질로서 알려져 있다. 현재 PCFC의 양극으로 사용할 수 있는 수소이온-전자 혼합 전도성 물질이 발견되지 않았기 때문에 일반적으로 고성능 SOFC 양극을 적용하고 있으며, 950°C 이하 온도에서 Co의 산화에 의한 상 안정성 등이 문제가 존재함에도 불구하고 PCFC 전극으로 높은 성능이 보고되고 있는 BSCF를 양극물질로 사용하였다.³⁵⁻³⁷⁾ BSCF와 BCZY의 경우 고온에서 반응하여 이차상을 생성한다는 보고가 있기 때문에 상대적으로 낮은 온도에서 양극 열처리가 이루어졌으며, BSCF의 높은 열팽창 계수를 고려하여 5:5 부피 비의 양극기능층을 추가하였다.

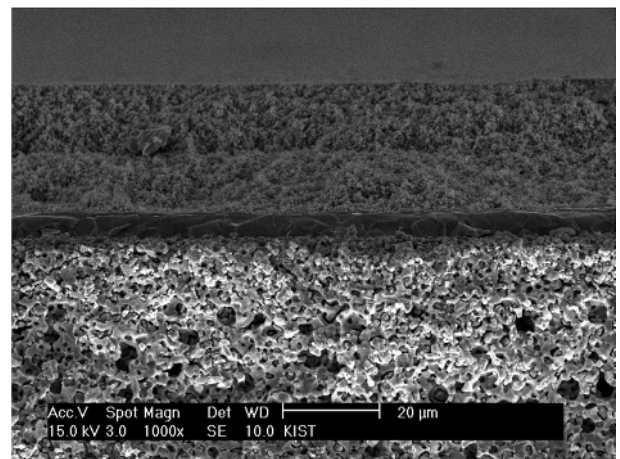


Fig. 5. Cross section SEM micrograph of the BCZY3 Cell (after test).

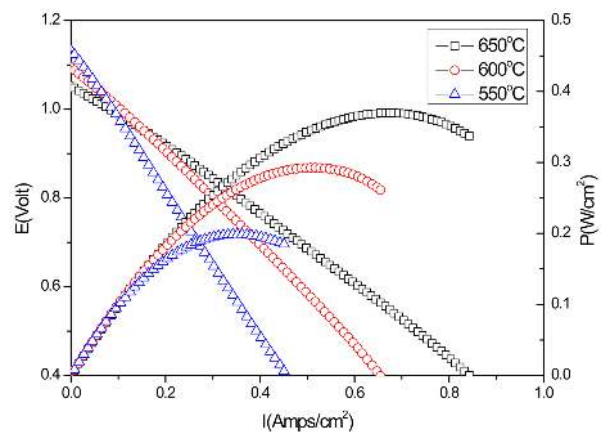


Fig. 6. Voltage and power density curves of the BCZY3 single cell.

650°C에서 peak powder density (PPD)는 370(mW/cm²)이 얻어졌으며, 상대적으로 큰 전극(10 × 10 mm) 면적과 다공성 복합 전극의 미세구조가 최적화되지 않았음을 고려한다면 추후 대면적화 및 추가적인 성능 향상이 이루어

Table 3. Open-circuit Voltage (OCV) and Peak Power Density (PPD) of the BCZY3 Cell

Temperature (°C)	OCV (Volts)	PPD (mW/cm ²)
650	1.0517	370
600	1.094	293
550	1.1331	199

질 수 있을 것으로 기대된다. Table 3는 셀 측정결과를 정리해 놓은 표이다.

4. 결 론

화학적 안정성과 높은 수소 이온 전도도를 모두 만족하는 BCZY 조성을 도출하기 위하여 고상 합성법을 통해 $\text{BaCe}_{0.85-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$)를 합성하였다. 이들 조성은 모두 단일상을 갖고 Zr양이 증가함에 따라 여러 특성이 BZY에 가까워지는 결과를 보였다. 화학적 안정성 및 전도도 결과를 기반으로 PCFC의 전해질로 $\text{BaCe}_{0.55}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ (BCZY3) 조성을 선택하였으며 동시 소결법 (co-firing)을 이용하여 음극 지지형으로 셀을 제작하였다. 제작된 셀은 $20 \times 20 \text{ mm}$ 크기에 전극 면적은 $10 \times 10 \text{ mm}$ 이었으며 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF)를 양극 물질로 사용하여 우수한 전기화학적 성능을 확인하였다.

Acknowledgment

본 연구는 한국과학기술연구원 기관고유사업과 미래창조과학부 기반형융합연구사업 (NRF-2011-0019297)의 일환으로 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

REFERENCES

- A. B. Stambouli and E. Traversa, "Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) a Review of an Environmentally Clean and Efficient Source of Energy," *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **6** [5] 433-55 (2002).
- S. M. Haile, "Fuel Cell Materials and Components," *Acta Mater.*, **51** [19] 5981-6000 (2003).
- H. Iwahara, Y. Asakura, K. katahira, and M. Tanaka, "Prospect of Hydrogen Technology Using Proton-conducting Ceramics," *Solid State Ionics*, **168** [3-4] 299-310 (2004).
- K. D. Kreuer, "Aspects of the Formation and Mobility of Protonic Charge Carriers and the Stability of Perovskite-type Oxides," *Solid State Ionics*, **125** [1-4] 285-302 (1999).
- H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, K. Ozaki, and H. Suzuki, "Protonic Conduction in Calcium, Strontium and Barium Zirconates," *Solid State Ionics*, **61** [1-3] 65-69 (1993).
- H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, and N. Maeda, "Proton Conducting in Sintered Oxides and Its Application to Steam Electrolysis for Hydrogen Production," *Solid State Ionics*, **3** 359-63 (1981).
- H. Iwahara, H. Uchida, K. Ono, and K. Ogaki, "Proton Conduction in Sintered Oxides Based on BaCeO_3 ," *J. Electrochem. Soc.*, **135** [2] 529-33 (1988).
- K. D. Kreuer, "Fast Proton Transport in Solids," *J. Mol. Struct.*, **177** 265-76 (1988).
- N. Bonanos, "Oxide-based Protonic Conductors: Point Defects and Transport Properties," *Solid State Ionics*, **145** [1-4] 265-74 (2001).
- F. Giannici, A. Longo, K. D. Kreuer, A. Balerna, and A. Martorana, "Dopants and Defects: Local Structure and Dynamics in Barium Cerates and Zirconates," *Solid State Ionics*, **181** [3-4] 122-25 (2010).
- A. Braun, A. Ovalle, V. Pomjakushin, A. Cervellino, and S. Erat, "Yttrium and Hydrogen Superstructure and Correlation of Lattice Expansion and Proton Conductivity in the $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ Proton Conductor," *Appl. Phys. Lett.*, **95** 224103 (2009).
- N. Zakowsky, S. Williamson, and J. T. S. Irvine, "Elaboration of CO_2 Tolerance Limits of $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ Electrolytes for Fuel Cells and Other Application," *Solid State Ionics*, **176** 3019-26 (2005).
- C. W. Tanner and A. V. Virkar, "Instability of BaCeO_3 in H_2O -containing Atmospheres," *J. Electrochem. Soc.*, **143** [4] 1386-89 (1996).
- S. V. Bhide and A. V. Virkar, "Stability of BaCeO_3 -based Proton Conductors in Water-containing Atmospheres," *J. Electrochem. Soc.*, **146** [6] 2038-44 (1999).
- P. Babilo, T. Uda, and S. M. Haile, "Processing of Yttrium-doped Barium Zirconate for High Proton Conductivity," *J. Mater. Res.*, **22** [5] 1322-30 (2007).
- K. H. Ryu and S. M. Haile, "Chemical Stability and Proton Conductivity of Doped BaCeO_3 - BaZrO_3 Solid Solutions," *Solid State Ionics*, **125** 355-67 (1999).
- S. Wienstroer and H.-D. Wiemhofer, "Investigation of the Influence of Zirconium Substitution on the Properties of Neodymium-doped Barium Cerates," *Solid State Ionics*, **101-103** 1113-17 (1997).
- Z. Zhong, "Stability and Conductivity Study of the $\text{BaCe}_{0.9-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ Systems," *Solid State Ionics*, **178** [3-4] 213-20 (2007).
- A. K. Azad and J. T. S. Irvine, "Synthesis, Chemical Stability and Proton Conductivity of the Perovskites $\text{Ba}(\text{Ce}, \text{Zr})_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3-\delta}$," *Solid State Ionics*, **178** 635-40 (2007).
- E. Fabbri, A. D'Epifanio, E. D. Bartolomeo, S. Licoccia, and E. Traversa, "Tailoring the Chemical Stability of $\text{Ba}(\text{Ce}_{0.8-x}\text{Zr}_x)\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ Protonic Conductors for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs)," *Solid State Ionics*, **179** 558-64(2008).
- Y. Guo, Y. Lin, R. Ran, and Z. shao, "Zirconium Doping Effect on the Performance of Proton-conducting $\text{BaZr}_{1-y}\text{Ce}_{0.8-y}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.0 \leq y \leq 0.8$) for Fuel Cell Applications," *J. Power Sources*, **193** [2] 400-07 (2009).
- S. Ricote, N. Bonanos, and G. Caboche, "Water Vapour Solubility and Conductivity Study of the Proton Conductor $\text{BaCe}_{(0.9-x)}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.1}\text{O}_{(3-\delta)}$," *Solid State Ionics*, **180** [14-16] 990-97 (2009)

23. S. Ricote, N. Bonanos, M. C. M. de Lucas, and G. Caboche, "Structural and Conductivity Study of the Proton Conductor BaCe_(0.9-x)Zr_xY_{0.1}O_(3-δ) at Intermediate Temperatures," *J. Power Sources*, **193** [1] 189-93 (2009).
24. K. Katahira, Y. Kohchi, T. Shimura, and H. Iwahara, "Protonic Conduction in Zr-substituted BaCeO₃," *Solid State Ionics*, **138** [1-2] 91-98 (2000).
25. N. Narendar, G. C. Mather, P. A. N. Dias, and D. P. Fagg, "The Importance of Phase Purity in Ni-BaZr_{0.85}Y_{0.15}O_{3-δ} Cermet Anodes—novel nitrate-free Combustion Route and Electrochemical Study," *RSC Adv.*, **3** 859-69 (2013).
26. Y. Guo, R. Ran, Z. Shao, and S. Liu, "Effect of Ba Nonstoichiometry on the Phase Structure, Sintering, Electrical Conductivity and Phase Stability of Ba_{1-x}Ce_{0.4}Zr_{0.4}Y_{0.2}O_{3-δ} (0 ≤ x ≤ 0.20) Proton Conductors," *Int. J. Hydrogen Energy*, **36** [14] 8450-60 (2011).
27. A. Magrez and T. Schober, "Preparation, Sintering, and Water Incorporation of Proton Conducting Ba_{0.99}Zr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}: Comparison between Three Different Synthesis Techniques," *Solid State Ionics*, **175** [1-4] 585-88 (2004).
28. D. Han, K. Kishida, K. Shinoda, H. Inui, and T. Uda, "A Comprehensive Understanding of Structure and Site Occupancy of Y in Y-doped BaZrO₃," *J. Mater. Chem. A*, **1** 3027-33 (2013).
29. C. Zuo, S. Zha, M. Liu, M. Hatano, and M. Uchiyama, "Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2})O_{3-δ} as an Electrolyte for Low-temperature Solid-oxide Fuel Cells," *Adv. Mater.*, **18** [24] 3318-20 (2006).
30. S. V. Bhide and A. V. Virkar, "Stability of AB_{1/2}B_{1/2}O₃-Type Mixed Perovskite Proton Conductors," *J. Electrochem. Soc.*, **146** [12] 4386-92 (1999).
31. R. D. Shannon, "Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides," *Acta. Cryst.*, **32** 751-67 (1976).
32. C.-S. Tu, R. R. Chien, V. H. Schmidt, S.-C. Lee, C.-C. Huang, and C.-L. Tsai, "Thermal Stability of Ba(Zr_{0.8-x}Ce_xY_{0.2})O_{2.9} Ceramics in Carbon Dioxide," *J. Appl. Phys.*, **105** [10] 103504 (2009).
33. L. Bi, E. Fabbri, Z. Sun, and E. Traversa, "Sinteractive Anodic Powders Improve Densification and Electrochemical Properties of BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} Electrolyte Films for Anode-supported Solid Oxide Fuel Cells," *Energy Environ. Sci.*, **4** 1352-57 (2011).
34. Y. Yoo and N. Lim, "Performance and Stability of Proton Conducting Solid Oxide Fuel Cells Based on Yttrium-doped Barium Cerate-zirconate Thin-film Electrolyte," *J. Power Sources*, **229** 48-57 (2013).
35. Z. Shao and S. M. Haile, "A High-performance Cathode for the Next Generation of Solid-oxide Fuel Cells," *Nature*, **431** [9] 170-73 (2004).
36. K. Efimov, Q. Xu, and A. Feldhoff, "Transmission Electron Microscopy Study of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} Perovskite Decomposition at Intermediate Temperatures," *Chem. Mater.*, **22** [21] 5866-75 (2010).
37. Y. Lin, R. Ran, Y. Zheng, Z. Shao, W. Jin, N. Xu, and J. Ahn, "Evaluation of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} as a Potential Cathode for an Anode-supported Proton-conducting Solid-oxide Fuel Cell," *J. Power Sources*, **180** 15-22 (2008).