Electrochemical Evaluation of Layered Perovskite $\text{YBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ Cathode as a Triple Ionic and Electronic Conductor for Protonic Ceramic Fuel Cells

Inhyeok Cho¹, Sihyuk Choi^{1,2†}

¹Department of Mechanical Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Gyeongbuk, 39177, Republic of Korea

²Department of Aeronautics, Mechanical and Electronic Convergence Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Gyeongbuk, 39177, Republic of Korea

프로토닉 세라믹 연료전지를 위한 적층형 구조의 삼중 이온 및 전자 전도체 $\text{YBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ 양극의 전기화학적 성능 평가

조인혁¹, 최시혁^{1,2†}

¹금오공과대학교 기계공학과, ²금오공과대학교 항공기계전자융합전공

(Received November 29, 2021; Revised December 10, 2021; Accepted December 10, 2021)

Abstracts

Protonic ceramic fuel cells (PCFCs) have receiving huge attention as a promising energy conversion device because of their high conversion efficiency, lack of fuel dilution, and high ionic conductivity at intermediate temperature regime (400 ~ 600 °C). Although this fuel cell system can effectively solve the main obstacle for the commercialization of conventional solid oxide fuel cells, electrochemical performance is currently limited by the cathodic polarization due to insufficient catalytic activity. To overcome this issue, layered perovskite materials, $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$, have been discovered as triple ionic and electronic conductor, which enables to simultaneously conduct $\text{H}^+/\text{O}^{2-}/\text{e}^-$. Despite great advantages, there is large gap in the thermal expansion coefficient (TEC) between the cathode and electrolyte. Herein, we developed a new triple conducting cathode material, $\text{YBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (YBSCF) to minimize TEC while maintaining the high electro-catalytic activity with excellent hydration properties. Structural analysis, hydration properties, and electrochemical performances of YBSCF cathode were investigated. In particular, the peak power density of YBSCF cathode based on $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCYYb4411) electrolyte attained 0.702 W cm^{-2} at 600 °C. Moreover, power output is fairly stable for 300 h without observable degradation by applying a constant voltage of 0.7 V at 600 °C.

Keywords: Protonic ceramic fuel cell, Layered perovskite, cathode, Hydration property, Peak power density

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

1. 서론

최근 산업 발전 및 인구의 증가로 인해 에너지의 소비가 급격하게 증가하고 있으며, 기존의 석유 및 석탄과 같은 화석연료의 고갈에 따른 심각한 에너지 수급 문제가 발생하고 있다. 또한, 화석연료의 연소 후 발생하는 이산화탄소에 의한 환경오염문제 등 기후변화에 대한 이슈가 더해져 전 세계적으로 이를 해결하기 위한 친환경적이며 지속 가능한 에너지 변환 및 저장 장치에 관련된 연구들이 많이 진행되고 있다.^[1] 그 중에서도 연료전지는 기존 화석연료 기반의 열기관 발전과는 달리 수소 또는 화석연료가 지니고 있는 화학적 에너지를 중간 과정 없이 전기화학 반응을 통해 직접 전기 에너지로 변환하기 때문에 에너지 변환 효율이 매우 높다. 뿐만 아니라, 전기화학 반응의 결과로 물을 생성하기 때문에 친환경적인 에너지 변환장치로 주목받고 있다.^[2,3]

다양한 연료전지 중에서 고체 산화물을 전해질 소재로 사용하는 고체 산화물 연료전지 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)는 음극 (연료극, Anode), 양극 (공기극, Cathode), 그리고 전해질 (Electrolyte)로 구성되며 전해질 및 각 전극에서 일어나는 반응은 아래와 같다 (Fig. 1. (a)).^[4]

양극에는 산화제인 공기가, 음극에는 연료인 수소가 공급되며 양극에 공급된 산소가 환원되어 (O^{2-}) 전해질을 통해 음극으로 이동하고 수소와 반응하여 물을 형성한다. 일반적으로 SOFC는 고체 산화물 전해질 소재의 충분한 산소이온 전도를 위해 높은 온도에서 작동한다. 이러한 고온 구동으로 인해 타 연료전지 시스템 보다 높은 에너지 변환 효율을 보이고 폐열의 재활용이 가능하며, 정제된 수소 연료 뿐만 아니라 메탄, 프로판, 바이오매스와 같은 다양한 탄화수소 계열의 연료를 외부 개질기 없이 직접 사용가능한 장점이 있다. 그럼에도 불구하고, 800 °C 이상의 높은 작동온도는 연료전지 구성요소의 열팽창계수 불일치로 인한 열적/화학적 열화 발생, 고온 유지에 필요한 비용 증가, 그리고 고가의 내열성 소재 사용 등의 심각한 문제가 발생한다. 이러한 문제들이 SOFC 상용화를 방해하는 요인들로 지적되면서 이를 해결하기 위해 SOFC의 작동온도를 500 ~ 700 °C로 낮

Fig. 1. Schematic illustration of operating principle for (a) Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) and (b) Protonic Ceramic Fuel Cell (PCFC)

Fig. 2. Schematic illustration of electrochemically active sites for (a) Typical MIEC cathode and (b) TIEC cathode

추어 경제적으로 경쟁력을 갖추고 연료전지 재료 선택에 있어서 더 많은 유연성을 확보하기 위한 연구들이 많이 진행되고 있다.^[5-8]

그 중에서 프로톤 (H^+) 전도성 산화물 (Proton Conducting Oxide, PCO)을 전해질로 이용하는 프로톤 세라믹 연료전지 (Protonic Ceramic Fuel Cell, PCFC) 연구가 세라믹 기반 저온 구동형 연료전지로서 최근에 많은 주목을 받고 있다.^[1] 기존 SOFC의 산소이온 (O^{2-}) 흐름을 이용하는 방식과는 달리 PCFC는 프로톤 (H^+)의 흐름을 이용한다. 따라서, 산소이온 (O^{2-})의 활성화 에너지보다 프로톤 (H^+) 전도에 필요한 활성화 에너지가 매우 낮기 때문에 효과적으로 작동온도를 낮출 수 있다.^[9] Fig. 1. (b)에서 보는 바와 같이 PCFC의 경우 전해질 및 각 전극에서는 다음과 같은 반응이 일어난다.^[10]

PCFC는 SOFC와는 달리 음극으로 공급된 수소가 산화되어 프로톤 (H^+)과 전자 (e^-)로 분리되고 프로톤은

PCO 기반 전해질을 통해 양극으로 이동하여 산소와 만나 물을 형성한다. 전기화학 반응으로 생성되는 물은 SOFC와는 달리 음극이 아닌 양극에서 형성되기 때문에 연료가 희석되지 않아 연료를 더 효과적으로 사용할 수 있다.^[11] 하지만, PCFC에 적합한 양극 소재의 한계로 인해 높은 분극 저항이 발생하여 중·저온에서 높은 성능을 구현하지 못하고 있는 실정이다. 따라서 우수한 전기화학적 촉매 특성을 지닌 PCFC 구동에 적합한 전극 소재를 개발하여 분극 저항을 감소시켜야 한다.

PCFC 양극 소재는 기존의 SOFC 양극 소재로 주로 사용하고 있는 혼합 이온 및 전자전도체 (Mixed Ionic and Electronic Conductor, MIEC)를 많이 사용하고 있다. MIEC는 산소이온과 전자를 동시에 전도할 수 있는 전도체로, 기존의 SOFC에서는 전기화학적 반응면적 (Electrochemically active site)을 확장시켜 더 많은 산소 환원 반응 (Oxygen Reduction Reaction, ORR)에 의해 높은 성능을 확보할 수 있었다.^[12-14] 그러나, 프로톤 전도 특성이 없는 MIEC를 PCFC의 양극으로 사용하면 Fig. 2. (a)에서 보는 바와 같이 프로톤이 PCO 전해질에서 양극으로 전도되지 않기 때문에 전해질, 양극, 그리고 공기가 동시에 만나는 삼상계면 (Triple Phase Boundary, TPB) 영역에서만 전기화학적 반응이 일어난다. 따라서, 전기화학반응 면적을 확장시켜 더 좋은 성능을 구현하기 위해서는 양극 재료가 산소이온 (O^{2-}),

전자 (e^-) 뿐만 아니라 프로톤 (H^+)에 대한 전도특성을 가져야 하며, 이와 같은 물질을 삼중 이온 및 전자 전도체 (Triple Ionic and Electronic Conductor, TIEC)라고 부른다 (Fig. 2. (b)).^[15]

최근에 적층형 페로브스카이트 ($\text{AA}'\text{B}_2\text{O}_{5+\delta}$) 구조인 $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (PBSCF)가 산소이온 (O^{2-}), 전자 (e^-), 그리고 프로톤 (H^+)에 대한 전도 특성을 모두 갖는 삼중 이온 및 전자 전도체로 보고되었다.^[16] 하지만, PBSCF 소재의 높은 Co 농도에 의해 큰 열팽창계수 (Thermal Expansion of Coefficient, TEC)를 보이고 이는 전해질과 양극 사이의 큰 열팽창계수 차이를 발생시킨다. 이러한 열팽창계수의 차이는 연료전지 제작 및 구동 시 사용하는 heating/cooling 공정 중 열응력이 발생하고 양극과 전해질 사이의 계면에서 박리 (Delamination)가 진행되어 연료전지의 성능이 저하된다. Manthiram 연구팀은 적층형 페로브스카이트 구조인 $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ 및 Y) 기반에서 Ln site의 이온 반지름 차이에 따른 열팽창계수를 80 ~ 900 °C에서 분석하였다.^[17] 그 결과, Ln site의 이온 반지름이 가장 큰 $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 는 $24.3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 의 열팽창계수를 가지고 Ln site의 이온 반지름이 작아질수록 Ln-O 결합의 이온성이 낮아져 열팽창계수가 낮아진다고 보고하였다. 특히 Ln site에 Y를 도입한 $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ 는 $15.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 의 가장 낮은 열팽창계수를 가지는 것으로 보고되었다.

이를 바탕으로, 본 연구에서는 기존의 삼중 이온 및 전자 전도체인 PBSCF 소재에서 Ln site의 Pr을 Y로 치환한 적층형 페로브스카이트 구조인 $\text{YBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (YBSCF)를 PCFC의 양극 소재로 개발하였다. $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCYYb4411)를 PCO 기반 전해질 소재로 사용하여 결정 구조 및 미세구조 분석, 수화능력 기반 프로톤 전도 특성 분석 그리고 전기화학적 성능 분석을 수행하였다. 그 결과 YBSCF의 프로톤 농도는 500, 600 및 700 °C에서 각각 2.80, 2.03 및 0.93 mol %로 조사되었고, BZCYYb4411 전해질 기반 YBSCF 양극은 높은 최대 전력밀도 (600 °C 기준 0.702 W cm^{-2})와 300시간 동안

뛰어난 내구성을 보여주었다.

2. 실험 방법

2.1 전극 및 전해질 분말 합성

양극 재료인 $\text{YBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (YBSCF)를 페치니법 (Pechini method)으로 합성하였다. 화학양론적 비율로 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar, 99.9%), $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich, 99+%), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich, 99%), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98%) 및 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 98%)를 에틸렌글리콜 (Ethylene glycol)과 시트르산 (Citric acid)을 함께 증류수에 용해하였다. 용해 후 300 °C에서 연소 (Combustion) 과정을 통해 초미세 고형물을 얻었다. 이 초미세 고형물을 600 °C에서 4시간 동안 하소 (Calcination)한 후, 아세톤 내에서 24시간 동안 볼밀링 하였다. 건조 후, X선 회절 분석 (X-ray Diffraction, XRD)과 열중량 분석 (Thermogravimetric Analysis, TGA)을 위한 펠릿을 제작하기 위해 1.5 MPa의 압력으로 압축성형시키고 1150 °C에서 12시간 동안 소결 (Sintering) 하였다. 또한, PCFC 전극 제작을 위해 합성한 YBSCF 분말과 유기 바인더 (Heraeus V006)를 함께 혼합하여 양극 슬러리를 제조하였다.

전해질 재료인 $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCYYb4411)를 고상법 (Solid state reaction)으로 합성하였다. 화학양론적 비율로 BaCO_3 (Aldrich, 99%), ZrO_2 (Aldrich, 99%), CeO_2 (Alfa Aesar, 99.9%), Y_2O_3 (Alfa Aesar, 99.99%) 및 Yb_2O_3 (Alfa Aesar, 99.9%)를 에탄올과 함께 혼합하여 24시간 동안 볼밀링 하였다. 건조 후, 1100 °C에서 10시간 동안 air 조건에서 하소하였고, 이러한 과정을 한 번 더 반복하였다.

음극 재료인 NiO는 자발 착화 연소합성법 (Glycine nitrate process, GNP)으로 합성하였다. 화학양론적 비율로 Nickel nitrate hexahydrate ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich), Glycine ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, Aldrich)를 증류수에 용해한 후 400 °C에서 연소과정을 통해 초미세 고형물을 얻었고, 그 후 800 °C에서 4시간 동안 하소하였다.

2.2 구조 및 프로톤 전도 특성평가

X선 회절 패턴은 D-Max/2500 (Cu-K α radiation)을 이용하여 분석하였다. 양극 소재와 전해질 소재의 화학적 호환성을 확인하기 위해 1500 °C에서 24시간 동안 소결한 BZCYYb4411 분말과 1150 °C에서 12시간 동안 소결한 YBSCF 분말을 1 : 1 (중량비)로 혼합한 후 950 °C에서 4시간 동안 소결시켜 X선 회절 패턴을 평가하였다. 단일 연료전지의 단면과 양극의 미세구조는 전계 방출형 전자 주사 현미경 (FE-SEM)인 MAIA III를 이용하여 관측하였다. YBSCF의 수화능력은 열중량 분석기 (SDT Q600)를 이용하여 100 ~ 800 °C의 온도 구간에서 Dry air ($pO_2 = 0.21$ atm)와 Wet air ($pH_2O = 0.03$ atm) 조건에서 측정하였다.

2.3 음극 지지형 PCFC 단위전지 제조 및 전기화학적 특성 평가

음극 지지형 PCFC 단위전지인 NiO-BZCYYb4411/BZCYYb4411/YBSCF를 제조하였다. 음극 재료인 NiO-BZCYYb4411를 제조하기 위해 NiO 분말, BZCYYb4411 분말 및 Starch의 중량비가 6.5 : 3.5 : 0.5가 되도록 혼합한 후 24시간 동안 볼밀링 하였다. 건조 후 NiO-BZCYYb4411 혼합 분말을 1.5 MPa의 압력을 가해서 15 mm 크기의 펠릿으로 압축 성형시키고 800 °C에서 4시간 동안 소결하였다. 전해질은 드랍코팅법 (Drop coating method)으로 소결시킨 음극 위에 얇은 층을 만들었고 1500 °C에서 4시간 동안 소결하였다. 그 후 양극 슬러리를 전해질 위에 스크린 인쇄 (Screen printing)한 후 950 °C로 4시간 동안 소결하여 PCFC 단위전지를 제작하였다.

제작된 PCFC 단위전지의 전기화학적 특성평가를 위해 Ag 와이어 및 Ag 페이스트를 Current Collector로 사용하였다. 알루미나 튜브에 ceramic adhesive (Ceramabond 552, Aremco)를 이용하여 PCFC 단위전지를 고정시키고 밀봉하였다. 50 sccm의 H₂-3% H₂O를 음극, 150 sccm의 공기 (Air)를 양극에 공급하면서 제작된 음극 지지형 PCFC 단위전지의 전기화학적 임피던스 분석 (Electrochemical Impedance

Spectroscopy, EIS)과 단위전지 성능 분석을 진행하였다. EIS는 BioLogic VSP를 이용하여 개회로 전압 (Open Circuit Voltage, OCV)에서 100 kHz에서 0.1 Hz까지 측정하였다. I-V 분극 곡선은 500 °C에서 650 °C까지 50 °C의 간격으로 측정하였고 600 °C에서 일정한 0.7 V의 전압으로 장기간 안정성을 평가하였다.

3. 실험 결과 및 토의

Fig. 3.은 BZCYYb4411 전해질, YBSCF 양극, 그리고 YBSCF-BZCYYb4411 혼합물의 X선 회절분석 결과이다. BZCYYb4411의 전해질은 1500 °C에서 24시간 동안 소결한 후 페로브스카이트 구조의 불순물이 없는 단일 상을 형성하였고, YBSCF의 양극은 1150 °C에서 12시간 동안 소결한 후 적층형 페로브스카이트 구조의 특징인 이중 피크를 보이며 불순물이 없는 단일 상을 형성하였다.^[18] PCFC 단위전지는 양극과 전해질이 서로 접촉하고 있기 때문에 제작 공정 또는 구동 시 발생하는 고온 공정으로 인한 화학적 반응으로 전도도 및 전기화학적 반응을 방해하는 이차 상이 형성될 수 있다.^[19] 따라서 우선적으로 양극 소재와 전해질 소재의 고온에서의 화학적 호환성 분석을 위해 양극과 전해질 분말을 1 : 1의 중량비로 혼합하여 950도에서 4시간 열처리 과정을

Fig. 3. Chemical compatibility result between YBSCF cathode and BZCYYb4411 electrolyte after heat treatment at 950 °C for 4 h.

Fig. 4. Scanning electron microscopy (SEM) images of (a) cross-sectional anode-supported single cell based on BZCYYb4411 electrolyte and (b) high-magnified YBSCF cathode microstructure after sintered at 950 °C for 4 h.

거친 후 X선 회절 분석을 진행하였다. 그 결과 YBSCF와 BZCYYb4411 피크 외의 다른 이차 상이 관측되지 않았고 이를 통해 YBSCF 양극과 BZCYYb4411 전해질의 화학적 호환성을 확인하였다.

Fig. 4. (a), (b)는 YBSCF 양극을 BZCYYb4411 전해질 위에 스크린 인쇄 후 950 °C에서 4시간 동안 소결하여 제조한 NiO-BZCYYb4411/BZCYYb4411/YBSCF의 단면과 YBSCF의 미세구조 이미지이다. Fig. 4. (a)를 보면 다공성 구조를 갖는 약 20 μm 두께의 YBSCF 양극과 치밀한 구조를 갖는 약 10 μm 두께의 BZCYYb4411 전해질이 형성되어 있고, NiO-BZCYYb4411 음극, BZCYYb4411 전해질, YBSCF 양극 사이에 박리나 균열이 존재하지 않는다. Fig. 4. (b)는 확대한 YBSCF 양극의 미세구조 사진이며 원활한 기체 확산을 위한 충분한 다공성이 존재하며 YBSCF 입자들이 잘 연결되어 있는 것을 알 수 있다.

YBSCF의 수화능력을 분석하기 위해 열중량 분석기를 이용하여 Dry air ($p_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ atm}$) 및 Wet air ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03 \text{ atm}$) 조건에서 온도에 따른 샘플의 질량 변화를 측정하여 프로톤 농도를 계산하였다. Fig. 5. (a)는 Dry air와 Wet air를 공급하면서 온도에 따른 샘플의 질량 변화를 측정한 결과를 보여준다. 각 조건에서의 샘플의 무게 변화가 다른 것을 알 수 있고 Wet air 조건에서 무게가 더 증가한 것을 확인하였다. Dry air를 공급하는 경우 공급된 oxygen (O_2)과 oxygen vacancy

(V_{O})가 반응해서 oxygen vacancy를 산소로 채우고 electronic hole ($\dot{h}$)을 2개 형성하는 산화반응 (식 (1))이 일어나게 된다.^[20-22] 하지만 3% H_2O 가 포함되어 있는 Wet air 조건에서는 공기와 함께 공급된 수증기가 수산화이온 (OH^-)과 프로톤 (H^+)으로 분해되고, 수산화이온은 oxygen vacancy (V_{O})를 채우고 프로톤은 격자 내의 산소 (O^{2-})와 결합하여 2개의 protonic defect ($\text{OH}^\cdot$)를 형성하는 수화반응 (식 (2))이 일어나게 된다.^[10] 일반적으로 격자 내에 생성된 프로톤은 두 단계를 거쳐 격자 안에서 확산된다. 먼저 격자 내의 결합된 OH 가 인접한 산소로 방향을 전환하고, 이 단계를 통해 프로톤의 수소결합이 약해지게 된다. 그 후 프로톤은 수소결합을 끊고 인접한 산소 격자로 이동하여 새로운 수소결합을 생성한다. 이러한 단계를 거쳐 격자 내에서의 프로톤 전도가 일어난다.^[9]

$$\text{식 (3)} \quad [\text{OH}^\cdot] = 2[\text{H}_2\text{O}] = 2 \times \frac{M_{\text{sample}}}{m_{\text{sample}}} \times \frac{\Delta m}{M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

수화반응에서 1 몰의 물이 반응할 때 2 몰의 protonic defect가 형성되고 이는 질량의 증가를 동반하기 때문에 식 (3)을 통해 proton concentration ($[\text{OH}^\cdot]$)을 계

Fig. 5. Hydration property of YBSCF. (a) Thermogravimetric profiles in dry and wet air conditions (b) A quantitative amount of proton concentration of YBSCF at 450 ~ 700 °C

산할 수 있다. 이 때 M_{sample} 은 샘플의 분자량, m_{sample} 은 샘플의 질량, M_{H_2O} 은 물의 분자량, 그리고 Δm 은 습한 공기에서 샘플의 질량과 건조한 공기에서 샘플의 질량차이다.^[23-25] 그 결과로 Fig. 5. (b)는 PCFC의 전형적인 구동온도 구간인 450 ~ 700 °C에서 계산한 프로톤 농도 (proton concentration)의 값을 보여주며, 450, 500, 550 및 600 °C에서 각각 3.04, 2.80, 2.46 및 2.03 mol %의 프로톤 농도를 확인하였다. 계산된 프로톤 농도는 decoupled diffusion이 아닌 물의 확산이 주요 메커니즘으로 작용한 결과이다.

Fig. 6. (a)는 NiO-BZCYYb4411/BZCYYb4411/YBSCF PCFC 단위전지의 개회로전압 (Open circuit voltage)에서 측정한 EIS 결과를 나이퀴스트 플롯 (Nyquist plot)으로 나타내었다. 일반적으로 나이퀴스트 플롯으로부터 얻은 면적 비저항 (Area Specific Resistance, ASR)은 ohmic 저항 성분과 non-ohmic 저항 (전극 분극 저항) 성분으로 분리할 수 있다. ohmic 저항은 전해질 계면에서의 전자와 이온의 이동 (Charge transfer)에 관여하는 저항과 전해질 내부의 벌크 저항의 합으로 고주파 영역과 실수 축의 절편값으로 결정된다. Non-ohmic 저항은 주로 전극에서의 산소의 흡착, 산소이온의 이동 (Non-charge transfer)에 관여하는 저항으로, 저주파 영역과 실수 축의 절편값 그리고 고주파 영역과 실수 축의 절편값의 차이로 결정된다.^[26,29] 그 결과로 단일 연료전지의 ohmic 저항은 650,

600, 550 및 500 °C에서 각각 0.109, 0.130, 0.164 및 0.228 $\Omega \text{ cm}^2$ 의 결과를 얻었고, non-ohmic 저항은 650, 600, 550 및 500 °C에서 각각 0.080, 0.183, 0.584 및 2.704 $\Omega \text{ cm}^2$ 의 결과를 보여주었다. Fig. 6. (b)는 나이퀴스트 플롯에서 얻은 ohmic 저항과 non-ohmic 저항을 아레니우스 그래프 (Arrhenius plot)로 나타내고, 아레니우스 그래프의 기울기를 계산하여 얻은 활성화 에너지의 값을 보여준다. 그 결과로 BZCYYb4411은 0.30 eV, YBSCF는 1.39 eV의 활성화 에너지를 보여주었다. 또 다른 프로톤 전도성 전해질인 $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ 및 $BaZr_{0.6}Ce_{0.2}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ 은 각각 0.37 및 0.28 eV,^[27] PCFC의 뛰어난 성능을 보여준 양극 물질인 $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+\delta}$ 는 1.31 eV의 활성화 에너지로 보고되었는데,^[28] 이 수치는 본 연구에서 측정된 BZCYYb4411 및 YBSCF의 활성화 에너지 값과 유사하다. Fig. 6. (c)는 I-V 분극 곡선들과 최대 전력 밀도 (Peak power density)를 보여준다. I-V 분극 곡선은 음극에는 수소 (3% H_2O)를 연료로, 양극에는 공기를 산화제로 이용하여 500 ~ 650 °C에서 50 °C의 간격으로 측정한 결과, 650, 600, 550 및 500 °C에서 각각 1.116, 0.702, 0.391 및 0.184 $W \text{ cm}^{-2}$ 의 전력 밀도를 얻었다. Fig. 6. (d)는 600 °C, 0.7 V의 전압에서 측정한 장기 안정성을 보여주며 300시간 동안 0.015%의 열화율로 심각한 전류 감소 없이 꽤 안정한 성능을 구현하였다. 본 연구에서 구현한 전기화학적 성능 평가 결과

Fig. 6. Electrochemical properties of the single cell (Ni+BCZYb4411/BCZYb4411/YBSCF) using humidified H_2 as fuel and dry air as oxidant in a temperature range of 500 ~ 650 °C. (a) Impedance spectra of the single cell under open circuit voltage condition (b) Arrhenius plot of ohmic and non-ohmic resistance (c) I-V curve and corresponded power densities, (d) Long term stability result under a constant voltage of 0.7 V at 600 °C, (e) Comparison of peak power density for recent PCFC systems at 600 °C

들을 최근에 보고된 PCFC 연구들과 비교한 결과, Fig. 6. (e)에서 보듯이 높은 최대 전력 밀도를 보여주며 이를 통해 삼중 이온 및 전자 전도체인 YBSCF 소재를 PCFC의 양극으로 사용하기에 충분히 유망한 물질임을

알 수 있다. 또한, 최근 PCFC 연구들의 600도 기준 최대 전력밀도 (Peak Power Density, PPD), R_o (Ohmic resistance) 및 R_p (Non-ohmic resistance)에 대한 데이터를 Table 1.에 정리하였다. [16,24,30-54]

Table 1. Summary of Peak Power Density (PPD), Ohmic resistance (R_o) and Non-ohmic resistance (R_p) for recent PCFC systems at 600 °C

Cathode	Electrolyte (Thickness)	R_o ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	PPD (mW cm^{-2})	Ref.
$\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	BZCY172 (40 μm)	n/a	0.71	169	30
$\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ infiltrated $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ - BZCY172	BZCY172 (12 μm)	n/a	0.179	540	31
$\text{BaCe}_{0.5}\text{Fe}_{0.3}\text{Bi}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	BZCY172 (25 μm)	n/a	n/a	362	32
$\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.22}\text{Sc}_{0.08}\text{O}_{3-\delta}$	BZCY172 (10 μm)	n/a	0.57	591	33
$\text{SrFe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$	BZCY172 (20 μm)	n/a	0.35	428	34
$\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ infiltrated 31 wt % $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$	BZCY172 (20 μm)	0.367	0.337	367	35
$\text{Ba}_{0.9}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	BZCY172 (n/a)	n/a	n/a	669	36
$\text{Ba}_{0.9}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	BZCY172 (n/a)	n/a	n/a	166	37
$\text{Ba}_{0.9}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ - BZCY172	BZCY172 (n/a)	n/a	n/a	244	37
$\text{NdBaFe}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$ - BZCY172	BZCY172 (30 μm)	0.62	0.17	211	38
$\text{NdBaFe}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$ - BZCY172	BZCY172 (30 μm)	0.82	0.57	215	39
$(\text{PrBa})_{0.95}(\text{Fe}_{0.5}\text{Mo}_{0.1})_2\text{O}_{5+\delta}$ - 10 wt % $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{3-\delta}$	BZCY172 (30 μm)	n/a	0.54	276	40
$\text{BaCe}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	BZCYYb1711 (70 μm)	n/a	n/a	237	41
$\text{BaFe}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_{2.95-\delta}\text{Cl}_{0.05}$	BZCYYb1711 (20 μm)	n/a	n/a	593	42
$\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Ce}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	BZCYYb1711 (30 μm)	n/a	0.12	504	43
$\text{BaFe}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	BZCYYb1711 (30 μm)	1.09	0.3	257	44
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ - BZCYYb1711	BZCYYb1711 (4 μm)	0.303	0.275	418	45
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$	BZCYYb1711 (15 μm)	n/a	n/a	450	46
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$	BZCYYb1711 (15 μm)	n/a	n/a	510	46
$\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$	BZCYYb1711 (15 μm)	n/a	n/a	570	46
$\text{Nd}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{CoFeMnO}_{9-\delta}$ - $\text{Nd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$	BZCYYb1711 (20 μm)	n/a	0.98	704	47

Cathode	Electrolyte (Thickness)	R_o ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	PPD (mW cm^{-2})	Ref.
$\text{NdBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	BZCYYb1711 ($15\mu\text{m}$)	0.128	0.284	647	24
$\text{BaCo}_{0.7}(\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2})_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$	BZCYYb1711 (n/a)	0.29	0.08	648	48
$\text{Nd}(\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.2})\text{Co}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{5+\delta}$ - BZCYYb1711	BZCYYb1711 ($13\mu\text{m}$)	n/a	n/a	218	49
$\text{Nd}(\text{Ba}_{0.75}\text{Ca}_{0.25})\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.4}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$ - $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$	BZCYYb1711 (n/a)	n/a	0.738	322	50
$\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ -BZCYYb1711	BZCYYb1711+1%NiO ($30\mu\text{m}$)	0.29	0.08	648	51
$\text{Ba}(\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1})_{0.95}\text{O}_{3-\delta}$	BZCYYb1711-0.95 (n/a)	0.4	0.25	611	52
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	BZCY305515 ($1.5\mu\text{m}$)	0.15	0.25	508	53
$\text{BaCo}_{0.7}(\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2})_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$	BZCY442 (n/a)	0.49	0.16	399	48
$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	BZCY442 ($1.5\mu\text{m}$)	0.74	0.14	276	54
$\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	BZCYYb4411 ($15\mu\text{m}$)	0.155	0.124	880	16
$\text{YBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$	BZCYYb4411 ($10\mu\text{m}$)	0.13	0.183	702	This work

Anode = NiO + Electrolyte;

BZCYYb1711-0.95 = $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1})_{0.95}\text{O}_{3-\delta}$; BZCYYb1711 = $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$;

BZCY172 = $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$; BZCYYb4411 = $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$; BZCY305515 = $\text{BaZr}_{0.30}\text{Ce}_{0.55}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$; PBSCF =

$\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$; NBSCF = $\text{NdBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$; GDC = $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$; PBCO = $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$; BCFB = $\text{BaCe}_{0.5}\text{Fe}_{0.3}\text{Bi}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$;

BCFS = $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.22}\text{Sc}_{0.08}\text{O}_{3-\delta}$; SFN = $\text{SrFe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$; BCFZY9441 = $\text{Ba}_{0.9}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$; BFCCOC = $\text{BaFe}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_{2.95-\delta}$;

$\text{Cl}_{0.05}$; BCFCG = $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Ce}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$; BSCF = $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$; LBC = $\text{La}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$; NBSCFM = $\text{Nd}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{CoFeMnO}_{9-\delta}$;

NDC = $\text{Nd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$; BCCY = $\text{BaCo}_{0.7}(\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2})_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$; BCFZY = $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$; BCFZY0.95 = $\text{Ba}(\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1})_{0.95}\text{O}_{3-\delta}$;

YBSCF = $\text{YBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$;

n/a = not available; infiltr. = infiltrated;

4. 결론

본 연구에서는 양극 소재의 열팽창계수를 최소화하기 위해 적층형 페로브스카이트 구조인 $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ 소재에서 A site의 Pr을 Y로 치환하여 $\text{YBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{5+\delta}$ (YBSCF)를 PCFC의 양극 소재로 개발하였다. YBSCF 양극의 $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCYYb4411) 전해질 소재와의 화학적 안정성, 수화능력 기반 프로톤 전도 특성, PCFC 단위전지의 단면과 미세구조 그리고 전기화학적 성능을 분석하였다. 특히 PCFC 단위전지 성능 평가에서는 650, 600, 550 및 500 °C에서 1.116, 0.702,

0.391 및 0.184 W cm²의 우수한 성능을 보여주었으며, 600 °C, 0.7 V의 전압에서 측정된 장시간 안정성 평가에서는 심각한 전류 감소 없이 꽤 안정한 성능을 보여주었다. 그리고 여러 가지 PCFC 단위전지 기반 전기화학적 특성 분석 결과들과 비교하였을 때, YBSCF는 삼중 이온 및 전자 전도체로써 PCFC의 양극으로 사용하기에 유망한 물질임을 알 수 있다.

Acknowledgement

본 연구는 금오공과대학교 학술연구비로 지원되었음 (202001130001)

REFERENCES

1. E. Fabbri, L. Bi, D. Pergolesi, and E. Traversa, "Towards the Next Generation of Solid Oxide Fuel Cells Operating Below 600 °C with Chemically Stable Proton-Conducting Electrolytes," *Adv. Mater.*, **24** [2] 195-208 (2012).
2. N. Radenahmad, A. Afif, P.I. Petra, S.M.H. Rahman, S.G. Eriksson, and A.K. Azad, "Proton-conducting electrolytes for direct methanol and direct urea fuel cells - A state-of-the-art review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **57** 1347-1358 (2016).
3. A.B. Stambouli and E. Traversa, "Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **6** 433-455 (2002).
4. 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," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **109** 606-618 (2019).
5. B.C.H. Steele, "Material science and engineering: The enabling technology for the commercialisation of fuel cell systems," *J. Mater. Sci.*, **36** [5] 1053-1068 (2001).
6. S.B. Adler, "Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes," *Chem. Rev.*, **104** [10] 4791-4844 (2004).
7. D.M. Bastidas, S. Tao, and J.T.S. Irvine, "A symmetrical solid oxide fuel cell demonstrating redox stable perovskite electrodes," *J. Mater. Chem.*, **17** 1603-1605 (2006).
8. E.D. Wachsman and K.T. Lee, "Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells," *Science*, **334** [6058] 935-939, (2011).
9. K.D. Kreuer, "Proton Conductivity: Materials and Applications," *Chem. Mater.*, **8** [3] 610-641 (1996).
10. D. Jeong and G. Kim, "Solid oxide fuel cell and application of proton conducting ceramics," *Ceramist*, **21** [4] 366-377 (2018).
11. K.D. Kreuer, "Proton-Conducting Oxides," *Annu. Rev. Mater. Res.*, **33** 33-359 (2003).
12. T. Hibino, A. Hashimoto, M. Suzuki, and M. Sano, "A Solid Oxide Fuel Cell Using Y-Doped BaCeO₃ with Pd-Loaded FeO Anode and Ba_{0.5}Pr_{0.5}CoO₃ Cathode at Low Temperatures," *J. Electrochem. Soc.*, **149** A1503 (2002).
13. Y.W. Lai, K.R. Lee, S.Y. Yang, C.J. Tseng, S.C. Jang, I.Y. Tsao, S.Y. Chen, and S.W. Lee, "Production of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} cathode with graded porosity for improving proton-conducting solid oxide fuel cells," *Ceram.*, **45** [17] B 22479-22485 (2019).
14. H. Yamaura, T. Ikuta, H. Yahiro, and G. Okada, "Cathodic polarization of strontium-doped lanthanum ferrite in proton-conducting solid oxide fuel cell," *Solid State Ionics.*, **176** [3-4] 269-274 (2005).
15. M. Papac, V. Stevanović, A. Zakutayev, and R. O'Hayre, "Triple ionic-electronic conducting oxides for next-generation electrochemical devices," *Nat. Mater.*, **20** 301-313 (2021).
16. 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 cell," *Nat. Energy*, **3**, 202-210 (2018).
17. J.-H. Kim and A. Manthiram, "LnBaCo₂O_{5+δ} Oxides as Cathodes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **155** [4] B385 (2008).
18. S. Joo, J. Kim, J. Shin, T.H. Lim, and G. Kim, "Investigation of a Layered Perovskite for IT-SOFC Cathodes: B-Site Fe-Doped YBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{2-x}Fe_xO_{5+δ}," *J. Electrochem. Soc.*, **163** [14] F1489 (2016).
19. F. Li, Z. Tao, H. Dai, X. Xi, and H. Ding, "A high-performing proton-conducting solid oxide fuel cell with layered perovskite cathode in intermediate temperatures," *Int. J. Hydrogen Energy*, **43** 19757-19762 (2018).
20. D. Poetzsch, R. Merkle, and J. Maier, "Proton uptake in the H⁺-SOFC cathode material Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Zn_{0.2}O_{3-δ}: transition from hydration to hydrogenation with increasing oxygen partial pressure," *Faraday Discuss.*, **182** 129-143 (2015).
21. R. Zohourian, R. Merkle, and J. Maier, "Proton uptake into the protonic cathode material BaCo_{0.4}Fe_{0.4}Zr_{0.2}O_{3-δ} and comparison to protonic electrolyte materials," *Solid State Ionics.*, **299** 64-69 (2016).
22. D. Poetzsch, R. Merkle, and J. Maier, "Stoichiometry Variation in Materials with Three Mobile Carriers—Thermodynamics and Transport Kinetics Exemplified for Protons, Oxygen Vacancies, and Holes," *Adv.*

- Funct. Mater.*, **25** [10] 1542-1557 (2015).
23. A. Seong, J. Kim, D. Jeong, S. Sengodan, M. Liu, S. Choi, and G. Kim, "Electrokinetic Proton Transport in Triple ($\text{H}^+/\text{O}^{2-}/\text{e}^-$) Conducting Oxides as a Key Descriptor for Highly Efficient Protonic Ceramic Fuel Cells," *Adv. Sci.*, **8** [11] 1-6 (2021).
 24. A. Grimaud, F. Mauvy, J.M. Bassat, S. Fourcade, L. Rocheron, M. Marrony, and J.C. Grenier, "Hydration Properties and Rate Determining Steps of the Oxygen Reduction Reaction of Perovskite-Related Oxides as H^+ -SOFC Cathodes," *J. Electrochem. Soc.*, **159** B683 (2012).
 25. R. Zohourian, R. Merkle, and J. Maier, "Proton uptake into the protonic cathode material $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ and comparison to protonic electrolyte materials," *Solid State Ionics.*, **299** 64-69 (2017).
 26. J. Kim, S. Sengodan, G. Kwon, D. Ding, J. Shin, M. Liu, and G. Kim, "Triple-Conducting Layered Perovskites as Cathode Materials for Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cells," *ChemsusChem.*, **7** 2811-2815 (2014).
 27. C. Tang, K. Akimoto, N. Wang, L. Fadullah, S. Kitano, H. Habazaki, and Y. Aoki, "The effect of an anode functional layer on the steam electrolysis performances of protonic solid oxide cells," *J. Mater. Chem. A*, **9** 14032-14042 (2021).
 28. W. Bian, Y. Gao, J.Y. Gomez, H. Ding, W. Tang, M. Zhou, and D. Ding, "Regulation of Cathode Mass and Charge Transfer by Structural 3D Engineering for Protonic Ceramic Fuel Cell at 400 °C," *Adv. Funct. Mater.*, **31** [33] (2021).
 29. L. Zhang, S. Yang, S. Zhang, and Y. Yang, "Cerium and Gadolinium co-doped perovskite oxide for a protonic ceramic fuel cell cathode," *Int. J. Hydrogen Energy*, **44** [51] 27921-27929 (2019).
 30. H. Shi, Z. Ding, and G. Ma, "Electrochemical Performance of Cobalt-free $\text{Nd}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ Cathode Materials for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells," *Fuel cells.*, **16** [2] 258-262 (2016).
 31. 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," *Int. J. Hydrogen energy*, **41** [9] 5074-5083 (2016).
 32. D. Shan, Z. Gong, Y. Wu, L. Miao, K. Dong, and W. Liu, "A novel $\text{BaCe}_{0.5}\text{Fe}_{0.3}\text{Bi}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-type cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells," *Ceram. Int.*, **43** [4] 3660-3663 (2017).
 33. W. He, R. Yuan, F. Dong, X.I. Wu, and M. Ni, "High performance of protonic solid oxide fuel cell with $\text{BaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.22}\text{Sc}_{0.08}\text{O}_{3-\delta}$ electrode," *Int. J. Hydrogen Energy*, **42** [39] 25021-25025 (2017).
 34. R.H. Yuan, W. He, C. Zhang, M. Ni, and K.H. Leung, "Cobalt free $\text{SrFe}_{0.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ cathode material for proton-conducting solid oxide fuel cells with $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte," *Mater. Lett.*, **200** 75-78 (2017).
 35. H. Tang, Z. Gong, Y. Wu, Z. Jin, and W. Liu, "Electrochemical performance of nanostructured LNF infiltrated onto LNO cathode for $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -based solid oxide fuel cell," *Int. J. Hydrogen energy*, **43** [42] 19749-19756 (2018).
 36. R. Ren, Z. Wang, C. Xu, W. Sun, J. Qiao, D.W. Rooney, and K. Sun, "Tuning the defects of the triple conducting oxide $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite toward enhanced cathode activity of protonic ceramic fuel cells," *J. Mater. Chem. A*, **7** 18365-18372 (2019).
 37. K. Wei, N. Li, W. Song, X. Wang, L. Guo, M. Khan, S. Wang, F. Zhou, and Y. Ling, "Characterization and optimization of highly active and Ba-deficient $\text{BaCo}_{0.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ -based cathode materials for protonic ceramics fuel cells," *Ceram. Int.*, **45** [15] 18583-18591 (2019).
 38. X. Mao, T. Yu, and G. Ma, "Performance of cobalt-free double-perovskite $\text{NdBaFe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$ cathode materials for proton-conducting IT-SOFC," *J. Alloys. Compd.*, **637** 286-290 (2015).
 39. X. Mao, W. Wnag, and G. Ma, "A novel cobalt-free double-perovskite $\text{NdBaFe}_{1.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{5+\delta}$ cathode material for proton-conducting IT-SOFC," *Ceram. Int.*, **41** [8] 10276-10280 (2015).
 40. F. Li, Z. Tao, H. Dai, X. Xi, and H. Ding, "A high-performing proton-conducting solid oxide fuel cell with layered perovskite cathode in intermediate temperatures," *Int. J. Hydrogen Energy*, **43** [42] 19757-19762 (2018).
 41. Z. Zhao, J. Cui, M. Zou, S. Mu, H. Huang, Y. Meng, K. He, K.S. Brinkman, and J. Tong, "Novel twin-perovskite nanocomposite of Ba-Ce-Fe-Co-O as a promising triple conducting cathode material for

- protonic ceramic fuel cells,” *J. Power Sources*, **450** 227609 (2020).
42. L. Zhang, S. Yang, and S. Zhang, “A novel perovskite oxychloride as a high performance cathode for protonic ceramic fuel cells,” *J. Power Sources*, **440** 227125 (2019).
43. L. Zhang, S. Yang, S. Zhang, and Y. Yang, “Cerium and Gadolinium co-doped perovskite oxide for a protonic ceramic fuel cell cathode,” *Int. J. Hydrogen Energy*, **44** [51] 27921-27929 (2019).
44. L. Zhang and C. Li, “ $\text{BaFe}_{0.6}\text{Co}_{0.3}\text{Ce}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ as cathode materials for proton-conducting solid oxide fuel cells,” *Ceram. Int.*, **44** [8] 10511-10515 (2016).
45. G. Taillades, P. Pers, V. Mao, and M. Tailades, “High performance anode-supported proton ceramic fuel cell elaborated by wet powder spraying,” *Int. J. Hydrogen energy*, **41** [28] 12330-12336 (2016).
46. H. Shimada, Y. Yamaguchi, H. Sumi, and Y. Mizutani, “Performance Comparison of Perovskite Composite Cathodes with $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ in Anode-Supported Protonic Ceramic Fuel Cells,” *J. Electrochem. Soc.* **167** 124506 (2020).
47. J.I. Lee, K.Y. Park, H. Park, H. Bae, M. Saqib, K. Park, J.S. Shin, M. Jo, J. Kim, S.J. Song, E.D. Wachsman, and J.Y. Park, “Triple perovskite structured $\text{Nd}_{1.5}\text{Ba}_{1.5}\text{CoFeMnO}_{9-\delta}$ oxygen electrode materials for highly efficient and stable reversible protonic ceramic cells,” *J. Power Sources*, **510** 230409 (2021).
48. Y. Song, Y. Chen, W. Wang, C. Zhou, Y. Zhong, G. Yang, W. Zhou, M. Liu, and Z. Shao, “Self-Assembled Triple-Conducting Nanocomposite as a Superior Protonic Ceramic Fuel Cell Cathode,” *Joule*, **3** [11] 2842-2853 (2019).
49. J. Chen, J. Li, L. Jia, L. Moussa, B. Chi, J. Pu, and J. Li, “A novel layered perovskite $\text{Nd}(\text{Ba}_{0.4}\text{Sr}_{0.4}\text{Ca}_{0.2})\text{Co}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{5+\delta}$ as cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells,” *J. Power Sources*, **428** 13-19 (2019).
50. D. Xie, A. Ling, D. Yan, L. Jia, B. Chi, J. Pu, and J. Li, “A comparative study on the composite cathodes with proton conductor and oxygen ion conductor for proton-conducting solid oxide fuel cell,” *Electrochim. Acta*, **344** 136143 (2020).
51. 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*, **346** 1321-1326 (2015).
52. F. He, M. Liang, W. Wang, R. Ran, G. Yang, W. Zhou, and Z. Shao, “High-Performance Proton-Conducting Fuel Cell with B-Site-Deficient Perovskites for All Cell Components,” *Energy Fuels*, **34** [9] 11464-11471 (2020).
53. K. Bae, H.S. Noh, D.Y. Jang, J. Hong, H. Kim, K.J. Yoon, J.H. Lee, B.K. Kim, J.H. Shim, and J.W. Son, “High-performance thin-film protonic ceramic fuel cells fabricated on anode supports with a non-proton-conducting ceramic matrix,” *J. Mater. Chem. A*, **4** 6395-6403 (2016).
54. N. Nasani, D. Ramasamy, S. Mikhalev, A.V. Kovalevsky, and D.P. Fagg, “Fabrication and electrochemical performance of a stable, anode supported thin $\text{BaCe}_{0.4}\text{Zr}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte protonic ceramic fuel cell,” *J. Power Sources*, **278** 582-589 (2015).

●● 조인혁

● 2015년-현재 금오공과대학교 기계공학과 학사

●● 최시혁

● 2010년 울산대학교, 기계공학과 학사
 ● 2015년 울산과학기술원, 에너지공학과 박사
 ● 2015년 Caltech, CA, USA 재료과학과 박사후 연구원
 ● 2015년-2018년 Northwestern University, IL, USA 재료공학과 박사후 연구원
 ● 2018년-현재 금오공과대학교 기계공학과 조교수