

# H<sub>2</sub>S를 포함하는 연료를 사용하기 위한 고체산화물 연료전지용 Sr<sub>0.92</sub>Y<sub>0.08</sub>Ti<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> 연료극 특성

장근영 · 김준호 · 모수인 · 박광선 · 윤정우<sup>†</sup>

전남대학교 화학공학과  
 61186 광주광역시 북구 용봉로 77  
 (2021년 4월 29일 접수, 2021년 6월 1일 수정본 접수, 2021년 7월 1일 채택)

## Characteristics of Sr<sub>0.92</sub>Y<sub>0.08</sub>Ti<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x = 0.01, 0.04, 0.07, 0.12) Anode for Using H<sub>2</sub>S Containing Fuel in Solid Oxide Fuel Cells

Geun Young Jang, Jun Ho Kim, Su In Mo, Gwang Seon Park and Jeong Woo Yun<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Chonnam National University, Gwangju, 61186, Korea  
 (Received 29 April 2021; Received in revised from 1 June 2021; Accepted 1 July 2021)

### 요 약

페로브스카이트 구조를 갖는 Sr<sub>0.92</sub>Y<sub>0.08</sub>Ti<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (SYTV)는 고체산화물 연료 전지(Solid oxide fuel cell, SOFC)에서 H<sub>2</sub>S를 포함하는 연료를 사용하기 위한 대체 연료극으로 연구되었다. Sr<sub>0.92</sub>Y<sub>0.08</sub>TiO<sub>3-δ</sub> (SYT)의 전기화학적 성능을 향상시키기 위해 페로브스카이트의 B-사이트에 위치한 티타늄을 바나듐으로 치환하였다. 페치니법을 통해 합성된 SYTV는 작동 온도 조건에서 추가적인 부산물의 형성 없이 YSZ(yttria-stabilized zirconia) 전해질과 화학적으로 안정했다. 바나듐의 치환량이 증가함에 따라 산소 공공 결함(Oxygen vacancy)이 증가하였으며, 생성된 산소 공공 결함으로 인해 연료극의 이온 전도도가 증가했다. 전지 성능은 850 °C 순수한 H<sub>2</sub> 연료 조건에서 바나듐 치환 정도에 따라 1 mol.%의 바나듐이 치환된 경우 19.30 mW/cm<sup>2</sup>이고 7 mol.%의 바나듐이 치환된 경우 34.87 mW/cm<sup>2</sup>이다. 1000 ppm의 H<sub>2</sub>S를 포함하는 H<sub>2</sub> 연료조건에서 cell의 최대 전력밀도는 1 mol.%의 경우 22.34 mW/cm<sup>2</sup>이고 7 mol.%의 경우 73.11 mW/cm<sup>2</sup>로 증가하였다.

**Abstract** – Sr<sub>0.92</sub>Y<sub>0.08</sub>Ti<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (SYTV) with perovskite structure was investigated as an alternative anode to utilize H<sub>2</sub>S containing fuels in solid oxide fuel cells. To improve the electrochemical performance of Sr<sub>0.92</sub>Y<sub>0.08</sub>TiO<sub>3-δ</sub> (SYT), vanadium(V) was substituted to titanium(Ti) at the B-site of the SYT perovskites. The SYTV synthesized by the Pechini method was chemically compatible with the YSZ electrolyte without additional by-products formation under the cell fabricating conditions. As increasing V substitution amounts, the oxygen vacancies increased, resulting to increasing ionic conductivity of the anode. The cell performance in pure H<sub>2</sub> at 850 °C is 19.30 mW/cm<sup>2</sup> and 34.87 mW/cm<sup>2</sup> for a 1 mol.% and 7 mol.% of V substituted anodes, respectively. The cell performance using H<sub>2</sub> fuel containing 1000 ppm of H<sub>2</sub>S at 850 °C was 23.37 mW/cm<sup>2</sup> and 73.11 mW/cm<sup>2</sup> for a 1 mol.% and 7 mol.% of V substituted anodes, respectively.

Key words: Solid oxide fuel cells, Hydrogen sulfide, Sr<sub>0.92</sub>Y<sub>0.08</sub>Ti<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>, Vanadium substitution, Alternative anode

### 1. 서 론

고체산화물 연료전지는 고효율 및 환경 친화적인 특성으로 인해 유망한 미래형 전기화학적 변환 장치로 주목받고 있다. 고온(700~900 °C)에서 작동하기 때문에 상용화된 탄화수소 연료와 바

이오 가스 등의 다양한 연료를 직접적으로 사용할 수 있고, 폐열을 이용한 열병합 발전이 가능하다는 장점이 있다[1-3]. 하지만 이러한 탄화수소 연료에 포함된 수십~수백 ppm의 황 화합물은 연료전지 성능의 심각한 손실을 유발한다. 현재 가장 상용화된 연료극 물질인 Ni/YSZ은 낮은 비용, 제조 용이성 및 높은 전기화학적 특성을 가지고 있지만 탄화수소에 포함된 수 ppm 수준의 황화합물에서도 심각한 성능의 저하를 보인다[4-6]. 따라서 복잡한 전처리 공정 없이 경제적으로 이용 가능한 연료를 직접 사용하려면 황에 견딜 수 있는 연료극을 개발해야 하며, 이는 SOFC의 상용화를 위해 필요하다.

Ni 기반 연료극의 황 피독 문제를 해결하기 위해 여러가지 형태

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jwyun@jnu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

의 대체 연료극 물질이 개발되어 왔다.  $\text{CuFe}_2\text{S}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  등의 thiospinel 그룹의 황화물은 황을 포함하는 연료를 사용할 때 우수한 전기화학적 촉매 활성을 나타냈다[7,8].  $\text{WS}_2$ ,  $\text{CoS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$  등의 금속 황화물은  $\text{H}_2\text{S}$  연료를 사용하는 전기 성능을 향상시키기 위한 대체 연료극 물질로 보고되었다[9-11]. 도핑된 또는 도핑되지 않은 산화 세륨( $\text{CeO}_2$ )은 가역적인 황 흡착 특성과 우수한 전기화학적 촉매 특성으로 금속 서멧(cermet) 연료극에서 황 피독에 대한 저항성이 우수한 후보 물질로 보고되었다[12-14]. 고온 환원 조건에서 혼합된 이온 및 전자 전도도(mixed ionic and electronic conductivity, MIEC) 특성을 갖는 도핑된 페로브스카이트는 최근 금속 서멧에 비해 황 피독 및 탄소 침적에 대한 우수한 성능을 보이기 때문에, SOFC에서 대체 연료극으로 많은 관심을 받고 있다. 이러한 MIEC 특성을 갖는 페로브스카이트에서는 전기화학반응이 삼상 계면(Triple Phase Boundary, TPB, 전해질/전극/연료)을 넘어서 전극/연료(2 phase boundary, 2PB) 계면으로까지 확장되어서 연료극의 분극 저항을 감소시킬 수 있다. 또한, 페로브스카이트는 연료전지 운전 조건에서 전해질과 물리적/화학적으로 안정하기 때문에 열팽창에 의한 갈라짐 등이 적다. 현재까지 보고된 페로브스카이트 연료극은 SOFC의 작동 조건에서 황 피독에 대한 내성은 향상되지만, 페로브스카이트가 갖는 낮은 전기 전도도와 열악한 촉매 활성으로 기존 Ni/YSZ 연료극에 비해 상당히 낮은 성능을 보인다[15-19].

앞선 연구에서 본 연구자는 Ni기반의 연료극, 도핑된 및 도핑되지 않은 세리아, 페로브스카이트 물질인  $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (SYTF),  $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ (SYTN)의 탄소 침착 및 황 피독에 대한 특성을 보고하였다[6,20-22]. 이번 연구는  $\text{H}_2\text{S}$  포함하는 연료를 고체산화물 연료전지에 사용하기 위해  $\text{Sr}_{0.92}\text{Y}_{0.08}\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_{3-\delta}$ (SYTV)의 연료극을 개발하였으며 대체 전극으로써 성능을 평가하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 전지 제작

SYTV는 다양한 양의 바나듐(0~20 mol.%)을 사용하여 Pechini 방법으로 합성되었다. 질산 스트론튬 수화물( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Sigma

Aldrich), 무수 구연산( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ , Daejung) 및 이트륨 질산염 수화물( $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich) 및 에틸렌 글리콜( $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , Sigma Aldrich)을 200 ml의 증류수에 용해시키고, 티타늄 이소프로폭사이드( $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ , Junsei) 및 암모늄 메타바나테이트( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , Sigma Aldrich)를 200ml의 에탄올( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , Sigma Aldrich)을 사용하여 용해시켰다. 분말이 모두 녹으면 두 용액을 혼합하고 수산화 암모늄 용액( $\text{NH}_4\text{OH}$ , Sigma Aldrich)을 첨가하여 혼합 용액의 pH(pH 6~7에서 안정)를 조정하였다. 겔화된 시료는 350 °C에서 5시간 동안 소성하여 유기 화합물을 제거하였고, 600 °C에서 10시간 소결하여 페로브스카이트 상을 형성하였다. SYTV의 상 형성은 TGA/DTA (STA PT1600, TA, USA) 분석을 통해 확인하였으며, SYTV의 결정 구조는 X-선 회절 분석법(XRD, Rigaku, RINT-5200), X-선 광전자 분광법(XPS, K-ALPHA spectrometer, Thermo Fisher Scientific), 전자 주사 현미경(FE-SEM, Hitachi, S-4200, Japan) 및  $\text{H}_2$ -TPR(EL-CAT, Microtrac BEL)에 의해 분석되었다.

단위 전지를 제작하기 위해 3 g의 상용 YSZ전해질 분말을 건식 압축하였고, 이후 1400 °C까지 가열한 후 5시간 동안 유지하여 소성하였다. 소결된 전해질의 직경과 두께는 각각 25 mm와 1.1 mm였으며, 연료극은 SYTV 슬러리를 제조한 후 YSZ 전해질 위에 tape casting 방법으로 1200 °C에서 10시간 동안 소성하여 제조하였다. 제조된 연료극의 면적과 두께는 각각 0.95 cm<sup>2</sup>와 30~40 μm였다. 공기극은 LSM ( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ , Fuel cell materials)를 tape casting하여 사용했다.

### 2-2. 전기화학 특성

전기화학 특성 평가를 위해 단위 전지를 두개의 알루미늄 튜브 사이에 위치하도록 놓았으며, Pyrex glass를 이용하여 공기극과 연료극을 밀봉하였다. Fig. 1은 단위전지 반응기를 보여준다. 생성된 전류를 측정하기 위해 집전체로 은 페이스트를 전극 표면에 사용하였으며, 2 cm<sup>2</sup> 면적의 백금판과 0.5 mm 두께의 백금전선을 사용하여 전류 손실을 최소화했다. 연료는  $\text{H}_2$ 와  $\text{H}_2\text{S}$ 를 혼합하여 사용하였고, 물에 용해를 방지하기 위해  $\text{H}_2\text{S}$ 는 bubbler를 우회하여 반응기에 넣었다. 산화제로는 공기를 사용하였다. 임피던스 분석기(SP-150,

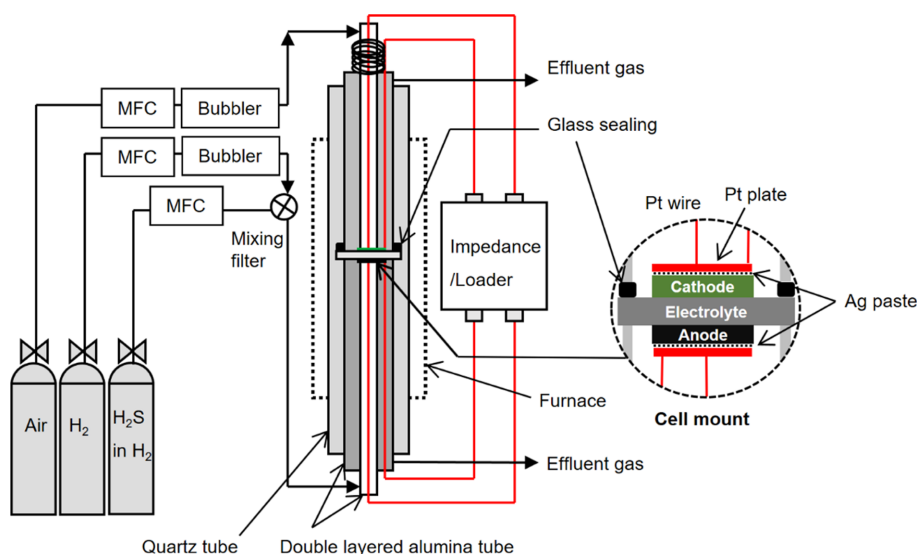


Fig. 1. Schematic experimental setup.

Biologic Science Instrument)를 사용하여 연료극의 전기화학적 특성(OCV, 분극저항, IV-특성)을 측정하였으며, 선형 응답을 위해 10<sup>-2</sup>~10<sup>6</sup> Hz의 주파수 범위에서 10 mV의 여기 전압으로 임피던스 스펙트럼을 측정했다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. SYTV의 물리적 특성

Fig. 2는 공기 중에서 10 °C/min의 속도로 얻은 SYTV 수지에 대한 TGA/DTA 결과를 보여준다. 200~500 °C의 온도 범위에서 여러 개의 발열 피크(DTA)와 급격한 질량 감소(TGA)를 확인할 수 있으며, 이는 시료 합성에 사용되는 유기물인 에틸렌글리콜, 구연산, 알코올 등의 연소에 해당하는 것으로 보인다. 550~600 °C 구간의 약한 발열 피크는 안정적인 페로브스카이트 구조를 형성한 것으로 보인다[23].

Fig. 3(a)는 바나듐의 도핑량(치환량)에 따른 SYTV 시료의 XRD 패턴을 보여준다. B-사이트에 대한 바나듐의 도핑량은 0 mol.% (SYT), 1 mol.% (SYTV01), 4 mol.% (SYTV04), 7 mol.% (SYTV07), 12 mol.% (SYTV12), 20 mol.% (SYTV20)로 다양하게 변화시켰

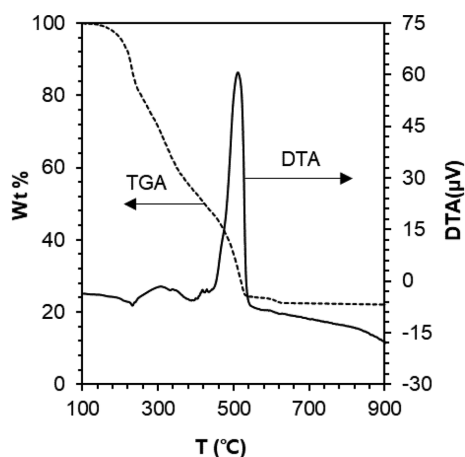


Fig. 2. TGA and DTA curves of the precursor resin in air at a flow rate of 5 °C/min.

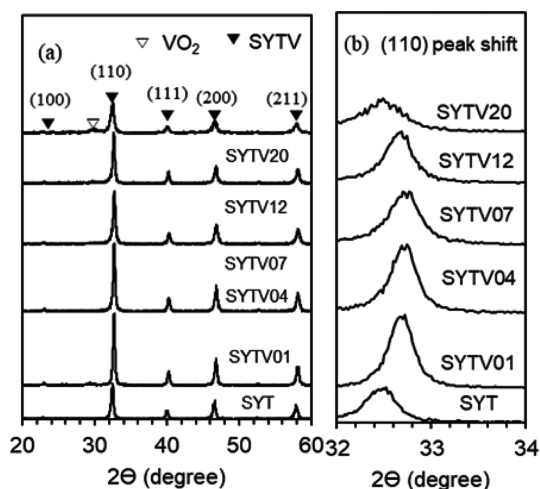


Fig. 3. X-ray diffraction (XRD) patterns of (a)SYT, SYTV01, SYTV04, SYTV07, SYTV12 and SYTV20 and (b) (110) peak shift varying Ni doping amounts.

다. 0 mol.%~12 mol.%까지는 SYTV기반의 페로브스카이트 피크만 검출이 되었으며, SYTV20의 경우에는 VO<sub>2</sub> 이 용출이 되어 SYTV 기반 이외의 피크가 검출되었다. Fig. 3(b)는 가장 큰 피크인 SYTV의 (110)면을 확대한 결과이다. VO<sub>2</sub>가 용출되는 SYTV20을 제외하고, 바나듐의 도핑량이 증가함에 따라 모든 피크가 높은 각도로 약간씩 증가하는 것이 관찰되었다. 각각 0.58 Å(6배위), 0.54 Å(6배위)의 이온 반경을 갖는 V<sup>4+</sup>, V<sup>5+</sup> 이온이 0.605 Å(6배위)의 이온 반경을 갖는 Ti<sup>4+</sup> 자리에 치환이 되면서 단위 셀의 크기의 수축으로 인하여 피크의 이동이 높은 각도 쪽으로 이동되었을 것이라 예상된다[24].

Fig. 4는 (a) SYTV12 시료의 400 °C에서 1200 °C까지의 다양한 소성 온도와 (b) SYTV12 연료극 시료와 YSZ 전해질 시료의 화학적인 상 안정성에 대한 XRD 분석 결과를 보여준다. 400 °C 이하에서 소성된 샘플에서는 결정이 형성되지 않아 어떤 피크가 검출되지 않았다. SYTV12의 페로브스카이트 구조는 600 °C에서부터 관찰되었으며, TGA/DTA 분석 결과인 550 °C~600 °C 사이의 페로브스카이트 구조 형성에 대한 작은 발열 피크와 일치한다. 단위 전지 제작을 위한 연료극의 소결 온도인 1400 °C까지 페로브스카이트 산화물에서 SYTV12 이외의 어떤 추가적인 피크가 나타나지 않았으며, 이는 불순물이 생성되지 않고 페로브스카이트 상이 단위 전지의 제조 단계에서도 안정적임을 보여준다. 이는 지난 연구에 보고되었던 SrTiO<sub>3</sub> 계열의 연료극 물질인 SYTF, SYTN 연료극에 대한 연구 결과와 일치함을 보여준다[21,22]. Fig. 4(b)는 SYTV12 연료극 시료와 YSZ 전해질 시료 혼합물은 화학적인 상 안정성을 조사하기 위한 YSZ와 SYTV12 혼합물의 XRD 분석 결과를 보여준다. 1:1의 중량비로 24시간 동안 건식으로 혼합하여 연료극 소결 온도

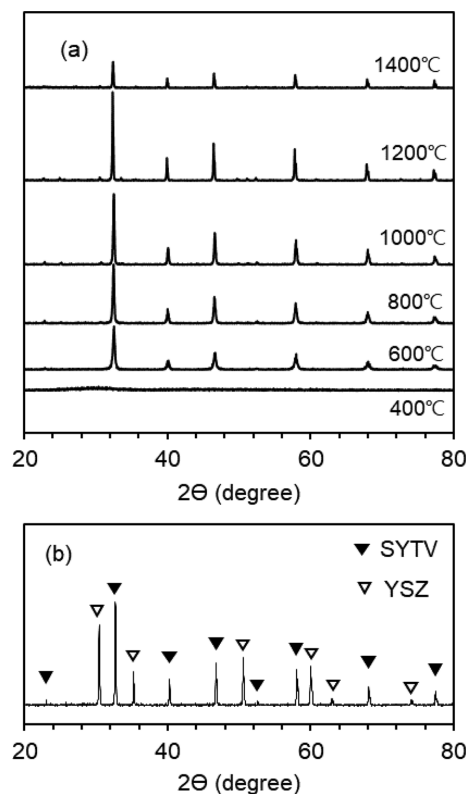


Fig. 4. (a) XRD patterns varying sintering temperature (400~1400 °C) and (b) chemical compatibility analysis base on XRD patterns of SYTV12/YSZ mixture sintered at 1400 °C for 10 h.

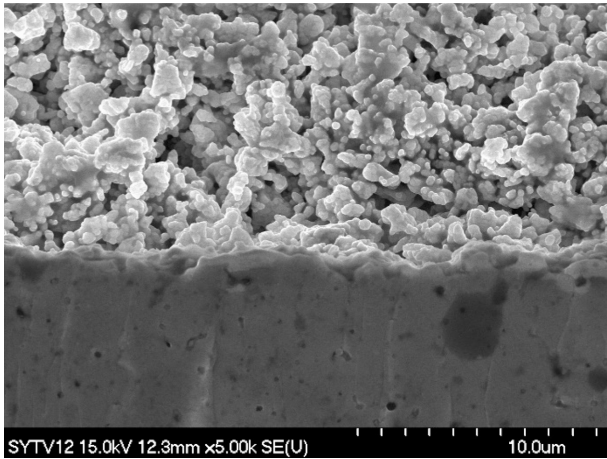


Fig. 5. SEM image of the cross section interlayer of SYTV12 electrode and YSZ electrolyte.

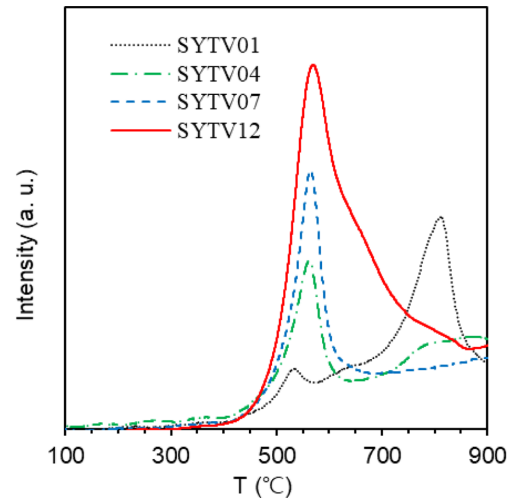


Fig. 6. H<sub>2</sub>-TPR results of SYTV01, SYTV04, SYTV07 and SYTV12.

인 1400 °C에서 10시간 동안 소결하였으며, SYTV12/YSZ 혼합물에서는 어떠한 부가적인 반응 생성물 없이 SYTV12와 YSZ 피크만 나타나 화학적인 상 안정성을 확인하였다. Fig. 5는 기공이 잘 형성

된 SYTV12 연료극과 치밀한 구조의 YSZ 전해질 사이의 SEM 이미지며, 연료극과 전해질 층 사이에 다른 반응 생성물이 형성되지 않는 것을 보여준다.

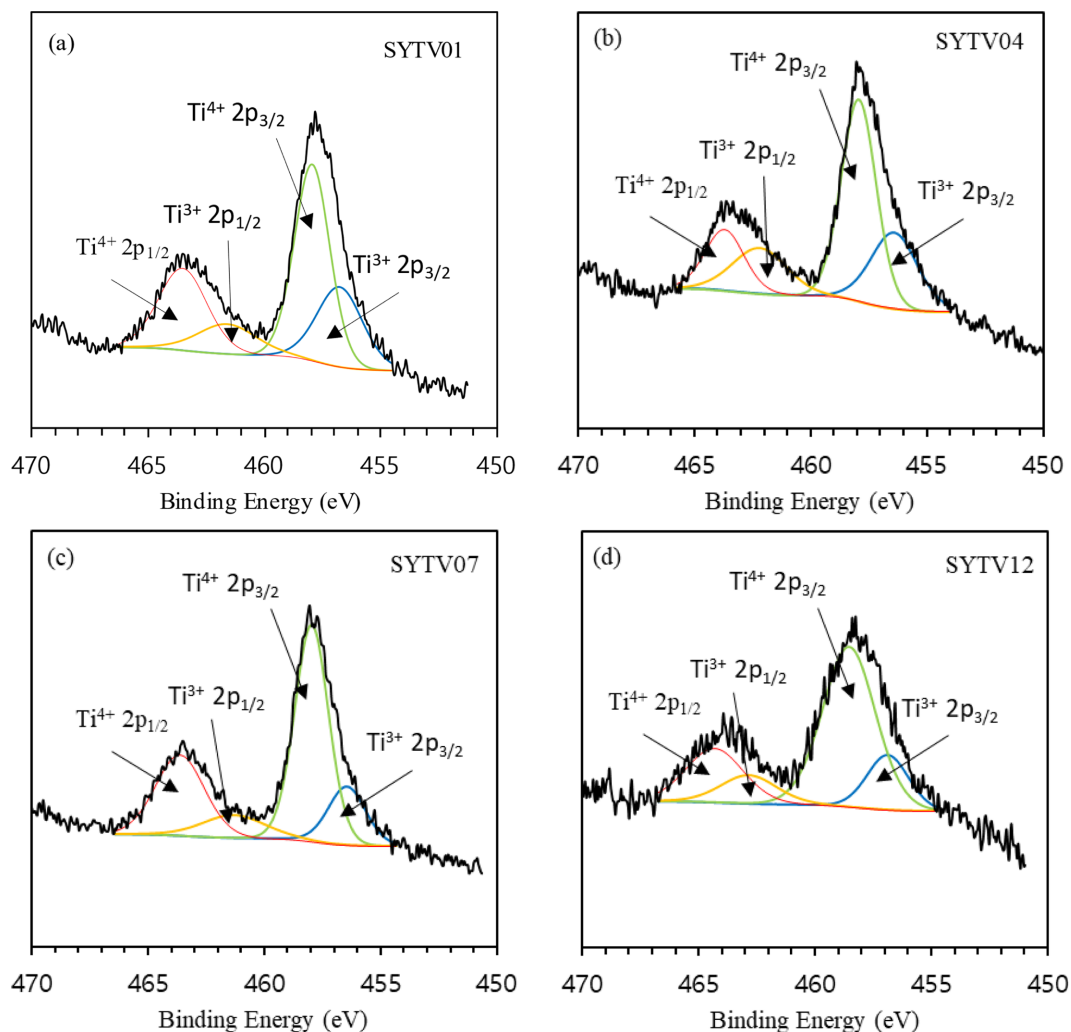


Fig. 7. XPS spectra of Ti<sub>2p<sub>1/2</sub></sub> and Ti<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> for SYTV01, SYTV04, SYTV07 and SYTV12.

Fig. 6는 바나듐 도핑량에 따른 SYTV의 환원 정도를 H<sub>2</sub>-TPR을 통해 분석 결과이다. SYT의 경우에는 특별히 환원되는 온도는 없기 때문에, 550 °C 부근에서 보이는 환원 피크는 V<sup>5+</sup>이온이 V<sup>4+</sup>로 환원이 되면서 생기는 피크로 판단된다. 순수한 벌크 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 환원 온도 피크는 600~700 °C에 해당하며, 순수한 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 비교할 때, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>는 더 낮은 온도로 환원 피크가 이동하게 되며 V의 양이 많을수록 표면에 순수 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 많아지고 V<sup>5+</sup>가 V<sup>4+</sup>로 되면서 환원 온도가 증가하게 된다[25,26].

바나듐의 도핑량에 따른 SYTV의 화학적 결합 상태를 확인하기 위한 XPS분석 결과는 Fig. 7과 Fig. 8에서 보여준다. Fig. 7에서 보여지는 457.9 eV와 463.7 eV의 강한 피크는 Ti2p<sub>3/2</sub>와 Ti2p<sub>1/2</sub>의 궤도 함수에 대한 형태를 보여주고 있으며, 각각의 피크는 Ti<sup>4+</sup>와 Ti<sup>3+</sup>의 2개로 나뉘어진 하위 피크로 구분할 수 있다. XPS 분석을 통해 바나듐의 도핑량이 증가할수록 Ti<sup>3+</sup>/Ti<sup>4+</sup> 비율은 증가하는 것을 확인하였다. Fig. 8은 SYTV의 O1s 궤도 상태에 대한 XPS 분석 그래프이다. SYTV01에서 528.95 eV에서 보여지는 O1s궤도 피크는 바나듐의 도핑량이 증가함에 따라 높은 바인딩 에너지 쪽으로 증가하여 SYTV12에서는 피크가 529.45 eV로 이동한다. 이는 Ti<sup>4+</sup>가 V<sup>5+</sup>로 치환이 되면서 결합에너지가 증가하는 것으로 보인다. O1s 궤도 피

크는 4개의 하위 피크로 구분할 수 있으며, 529~530 eV 영역에서 관찰되는 가장 큰 피크는 격자내에 있는 격자산소(lattice oxygen, O<sub>L</sub>)의 결합에너지이다. 530~531 eV 영역에서 관찰되는 피크는 V<sup>5+</sup>이온이 Ti<sup>4+</sup>에 치환되면서 생긴 산소 공공 결합(oxygen vacancy, O<sub>V</sub>)에 의해 유발되는 피크이며, 531~532 eV에 해당하는 피크는 표면에 물리적으로 흡착된 OH(O<sub>C</sub>)에 의해 유발되는 피크이다. 528 eV 부근에서 볼 수 있는 피크는 치환된 바나듐 이온과 산소의 결합에 대한 것으로 판단된다. 바나듐의 도핑량이 증가할수록 산소 이온 전도도 및 전극 성능에 가장 많은 영향을 주는 산소 공공 결합이 증가하였다[27].

### 3-2. 전기화학 특성 분석

Fig. 9는 850 °C에서 (a)H<sub>2</sub> 분위기와 (b)1000 ppm의 H<sub>2</sub>S를 포함하는 수소혼합기체에 대한 분극 저항에 대한 임피던스 결과이며, 다양한 물수의 바나듐이 도핑된 SYTV전극의 반쪽 전지를 측정하였다. H<sub>2</sub> 분위기에서 전반적으로 바나듐 도핑이 되지 않은 SYT전극 보다 바나듐이 도핑된 SYTV전극의 경우가 분극 저항이 감소하는 것을 볼 수 있다. SYT, SYTV01, SYTV04, SYTV07, SYTV12의 분극저항은 6.25 Ωcm<sup>2</sup>, 6.59 Ωcm<sup>2</sup>, 4.15 Ωcm<sup>2</sup>, 4.03 Ωcm<sup>2</sup>, 6.26

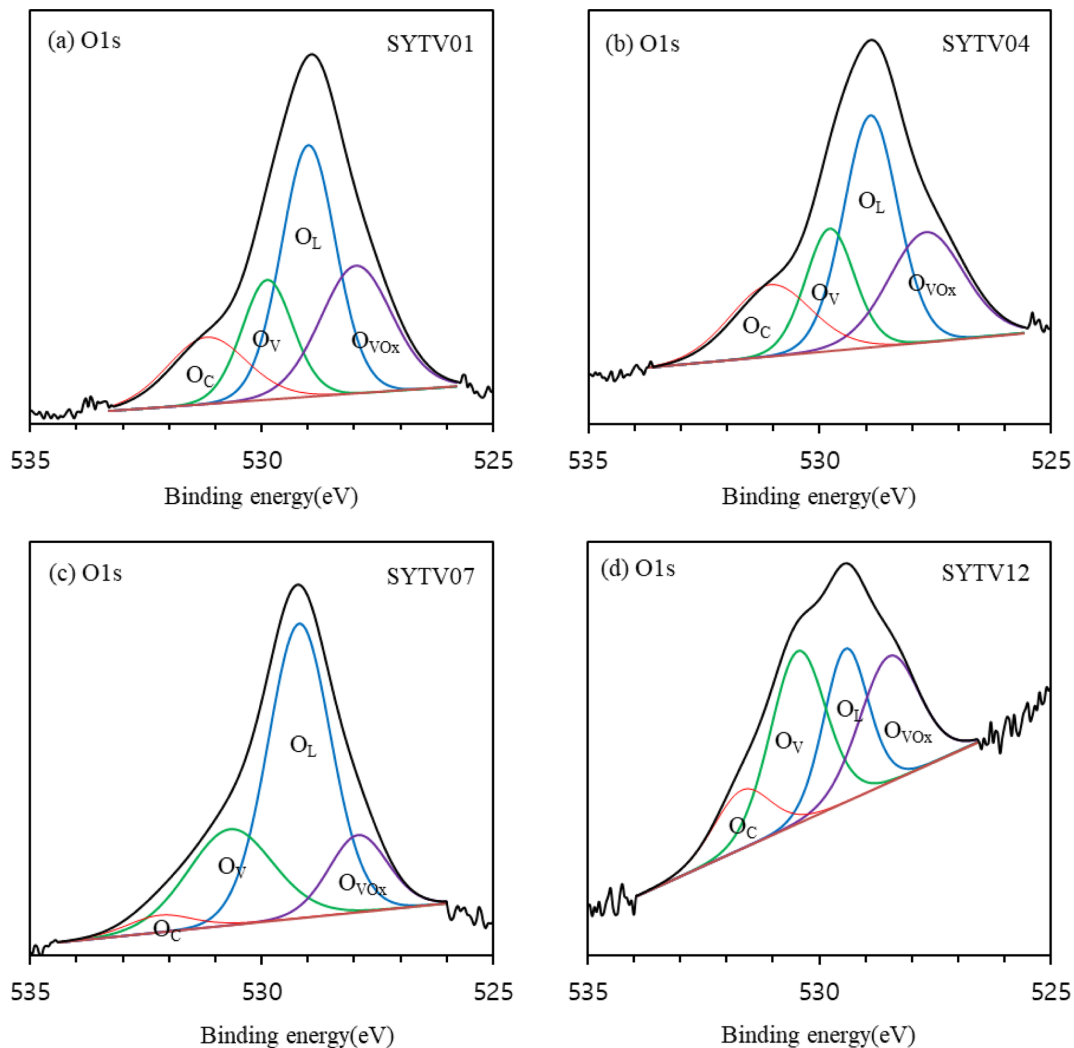


Fig. 8. O1s XPS profiles and fitting for SYTV01, SYTV04, SYTV07 and SYTV12.



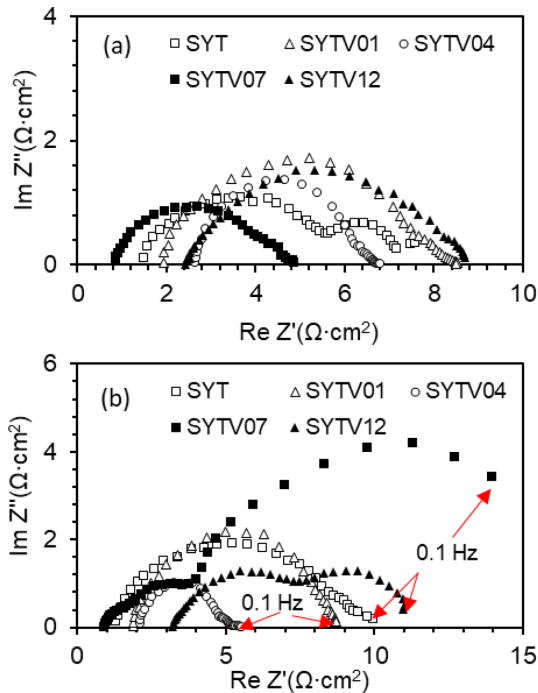
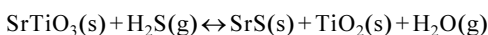


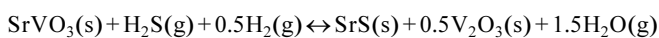
Fig. 9. Impedance spectra of the YSZ electrolyte supported anode half cells with SYT, SYTV01, SYTV04, SYTV07 and SYTV12 anode (a) in pure  $H_2$  and (b) 1000 ppm of  $H_2S$  balanced in  $H_2$  at 850 °C under OCV condition.

$\Omega\text{cm}^2$ 였다. 이는 티타늄이 바나듐으로 치환됨에 따라  $V^{4+}/V^{5+}$  사이의 electron hopping에 의해 기여된 반도체 거동을 나타내어 전기전도도가 증가되었기 때문일 것이다. 또한 원자가전자가 다른 이종의 바나듐의 도핑에 의한 산소 공공 결합의 증가로 인하여 분극 저항이 감소했을 것이다. 1000 ppm  $H_2S$  농도의 경우에  $H_2$  연료를 사용할 때와 비교해서 대부분 증가하였으며, SYTV07의 경우  $4.03 \Omega\text{cm}^2$ 에서  $14.24 \Omega\text{cm}^2$ 로 증가를 보여준다. 특히, 저주파수 영역인 1 Hz~0.1 Hz의 농도 저항에 해당하는 지점이 더 많이 증가하였다. 이는  $H_2S$ 와  $SrTiO_3$ 의 반응으로 인해  $SrS$ 가 됐기 때문이며[28], 반응식은 다음과 같다.



$$\Delta_r G^\circ = 33.0 \text{ kJ/mol} \quad (1)$$

$SrTiO_3$ 와  $H_2S$ 의 반응에 의해  $SrS$ 와  $TiO_2$ 의 상이 분리되어 형성되었으며, 이 과정에서 부피 증가로 인하여 기공의 크기가 작아져 농도 저항이 증가한 것으로 판단된다. 이러한 경향성은 바나듐이 치환된 SYTV에서 더 크게 나타나며, SYTV07의 경우 분극 저항이 3배 이상 증가했으며 특히 농도 저항이 많이 증가했다. 이는 바나듐의 도핑에 의해 부분적으로 형성되어 있는  $SrVO_3$ 과 황화수소와의 반응이  $SrTiO_3$ 의 경우 보다 열역학적으로 더 안정적으로  $SrS$ 를 생성하기 때문이다[29]. 반응식은 다음과 같다.



$$\Delta_r G^\circ = -29.2 \text{ kJ/mol} \quad (2)$$

Fig. 10은 850 °C에서 (a)  $H_2$  연료 조건과 (b) 1000 ppm의  $H_2S$ 가 포함된  $H_2$  연료에서 측정된 IV-곡선 결과이다. 단위 전지 제조를 위

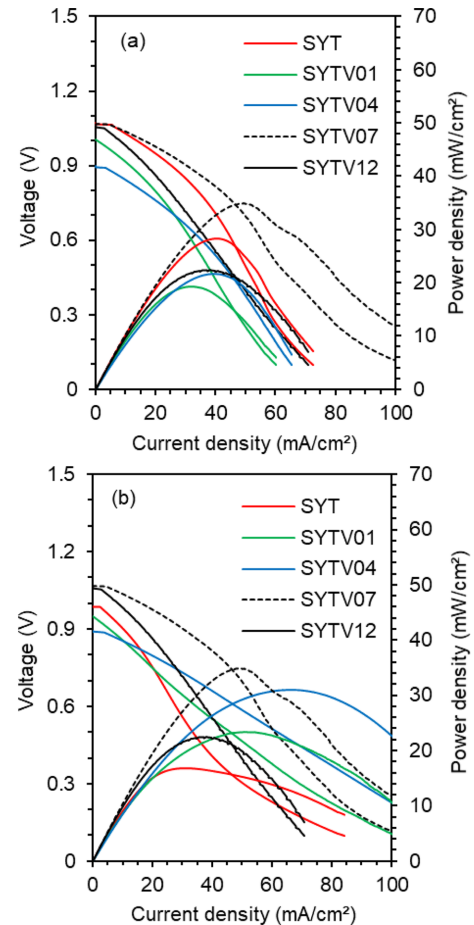
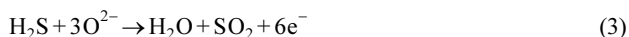


Fig. 10. IV-characteristics of the electrolyte supported single cells (LSM/YSZ/anode) with SYT, SYTV01, SYTV04, SYTV07 and SYTV12 anode (a) in pure  $H_2$  and (b) 1000 ppm of  $H_2S$  balanced in  $H_2$  at 850 °C.

해 공기극으로는 LSM을 사용하였으며, 200 ml/min의 공기를 산화제로 사용하였다. 연료극에도 200 ml/min의 연료를 사용하였다.  $H_2$  연료의 경우에 SYT, SYTV01, SYTV04, SYTV07, SYTV12 전극의 최대 전력 밀도는  $28.36 \text{ mW/cm}^2$ ,  $19.30 \text{ mW/cm}^2$ ,  $21.62 \text{ mW/cm}^2$ ,  $34.87 \text{ mW/cm}^2$ ,  $22.45 \text{ mW/cm}^2$ 를 보였다. 바나듐의 도핑에 의한 영향은 다소 불안정하였으며, SYTV07에서 최대 전력 밀도를 보였다. 안정된 SYT상에서 바나듐 도핑에 의해 상이 불안정해짐으로 인하여 SYTV01의 성능이 감소한 것으로 판단된다. 도핑량이 증가함에 따라  $V^{4+}/V^{5+}$  사이의 electron hopping 및 산소 공공 결합에 의한 전기전도도가 증가해서 성능이 증가하였고 SYTV12에서는 상 안정성 저하로 성능이 감소하였다. 1000 ppm의  $H_2S$ 가 포함된  $H_2$ 연료의 경우에는  $H_2S$  주입 후 OCV(open circuit voltage)가 안정되는 2시간 후에 성능 측정을 시작하였다. SYT의 경우  $H_2S$  연료 사용 시 OCV가 감소하는 반면, 바나듐이 치환된 SYTV 전극의 경우 OCV가 증가하였다. 반응식(1)에서 나타난 것처럼  $H_2S$ 와  $SrTiO_3$ 의 반응으로 인해 연료전지의 화학적/전기화학적으로 불리한 물질인  $SrS$ 와  $TiO_2$ 가 생성되어 성능이 감소하였다. 하지만 SYTV의 경우 반응식(2)를 통해  $H_2S$ ,  $H_2$ 와의 반응으로  $V_2O_3$ 가 생성되게 되는데 이는 아래의 반응들에 대한 전기화학 측대로 알려졌으며, OCV의 증가와 성능 증가에도 영향을 준 것으로 보인다[30,31].



SYTV01은 19.30 mW/cm<sup>2</sup>에서 23.37 mW/cm<sup>2</sup>으로, SYTV04는 21.62 mW/cm<sup>2</sup>에서 31.04 mW/cm<sup>2</sup>로, SYTV07는 34.87 mW/cm<sup>2</sup>에서 73.11 mW/cm<sup>2</sup>로 SYTV12는 22.45 mW/cm<sup>2</sup>에서 31.02 mW/cm<sup>2</sup>으로 각각 증가하였다. 특히 SYTV07 연료극에서 두배 이상의 성능 증가를 보였다. 이종의 원자가전자의 치환에 의한 산소 공공 결함의 형성은 SYTV의 산소 이온 전도도를 향상시켰으며, 반응식 (2)에서 생성된 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 H<sub>2</sub>S 및 표면에 흡착된 S의 전기화학적 산화반응(반응식 (3)~(5))을 통해 전지의 성능을 향상시킨 것으로 보인다.

#### 4. 결 론

황화합물이 포함된 연료를 사용하기 위한 고체산화물 연료전지의 대체 전극 개발을 위해 SYT에 다양한 양의 바나듐을 도핑하여 SYTV의 물리적 및 전기화학적 특성을 분석하였다. 12 mol.%까지의 바나듐의 도핑은 안정한 페로브스카이트 상을 유지하였으나 20 mol.%의 바나듐 도핑에서는 VO<sub>2</sub>의 형태로 표면에 용출되었다. YSZ 전해질과는 1400 °C의 제조 온도까지 안정한 상을 유지하였으며, Y<sub>2</sub>TiO<sub>7</sub>과 같은 절연성 물질은 검출되지 않았다. 850 °C, H<sub>2</sub> 조건에서 SYTV07는 34.87 mW/cm<sup>2</sup>으로 가장 좋은 성능을 보였으며, 1000 ppm H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> 연료를 사용했을 경우 2배 넘게 성능이 증가하였다. 이는 바나듐 도핑에 의해 형성된 SrVO<sub>3</sub>와 반응한 H<sub>2</sub>S와 H<sub>2</sub>가 전기화학적 촉매 역할을 하는 V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상을 생성하여, 황 또는 황 화합물에 대한 전기화학적 산화반응을 촉진시켜 성능을 증가시켰다.

#### 감 사

이 연구는 2021년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임('20012555').

#### References

- Singhal, S. C., "Solid Oxide Fuel Cells for Stationary, Mobile, and Military Applications," *Solid State Ionics*, **152**, 405-410 (2002).
- Steele, B. C. H. and Heinzel, A., "Materials for Fuel-cell Technologies," *Nature*, **414**, 345-352(2001).
- Minh, N. Q., "Ceramic Fuel Cells," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(3), 563-588(1993).
- Niakolas, D. K., "Sulfur poisoning of Ni-based anodes for Solid Oxide Fuel Cells in H/C-based Fuels," *Appl. Catal. A-Gen.*, **486**, 123-142(2014).
- Kwak, B. H., Park, J., Yoon, H., Kim, H. H., Kim, L. and Chung, J. S., "Additive Effect of Ce, Mo and K to Nickel-cobalt Aluminate Supported Solid Oxide Fuel Cell for Direct Internal Reforming of Methane," *Korean J. of Chem. Eng.*, **31**(1), 29-36 (2014).
- Yun, J. W., Yoon, S. P., Han, J., Park, S., Kim, H. S. and Nam, S. W., "Ceria Coatings Effect on H<sub>2</sub>S Poisoning of Ni/YSZ Anodes for Solid Oxide Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **157**(12), B1825-B1830(2010).
- Pujare, N. U., Semkow, K. W. and Sammells, A. F., "A Direct H<sub>2</sub>S/AIR Solid Oxide Fuel Cell," *J. Electrochem. Soc.*, **134**(10), 2639-2640(1987).
- Pujare, N. U., Tsai, K. J. and Sammuells, A. F., "An Electrochemical Claus Process for Sulfur Recovery," *J. Electrochem. Soc.*, **136**(12), 3662-3678(1989).
- Yates, C. and Winnick, J., "Anode Materials for a Hydrogen Sulfide Solid Oxide Fuel Cell," *J. Electrochem. Soc.*, **146**(8), 2841(1999).
- Liu, M., Wei, G., Luo, J., Sanger, A. R. and Chuang, K. T., "Use of Metal Sulfides as Anode Catalysts in H<sub>2</sub>S-Air SOFCs," *J. Electrochem. Soc.*, **150**(8), A1025(2003).
- Wei, G. L., Luo, J. L., Sanger, A. R. and Chuang, K. T., "High-performance Anode for H<sub>2</sub>S Air SOFCs," *J. Electrochem. Soc.*, **151**(2), A232-A237(2004).
- Devianto, H., Yoon, S. P., Nam, S. W., Han, J. and Lim, T. H., "The Effect of a Ceria Coating on the H<sub>2</sub>S Tolerance of a Molten Carbonate Fuel Cell," *J. Power Sources*, **159**(2), 1147-1152(2006).
- He, H., Gorte, R. J. and Vohs, J. M., "Highly Sulfur Tolerant Cu-ceria Anodes for SOFCs," *Electrochem. Solid St.*, **8**(6), A279(2005).
- Zha, S., Tsang, P., Cheng, Z. and Liu, M., "Electrical Properties and Sulfur Tolerance of La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cr<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> Under Anodic Conditions," *J. Solid State Chem.*, **178**(6), 1844-1850(2005).
- Li, Y., Wang, Z., Li, J., Zhu, X., Zhang, Y., Huang, X., Zhou, Y., Zhu, L. and Lü, Z., "Sulfur poisoning and Attempt of Oxidative Regeneration of La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> Anode for Solid Oxide Fuel Cell," *J. Alloy. Compd.*, **698**, 794-799(2017).
- Abdalla, A. M., Hossain, S., Azad, A. T., Petra, P. M. I., Begum, F., Eriksson, S. G. and Azad, A. K., "Nanomaterials for Solid Oxide Fuel Cells: a Review," *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **82**, 353-368(2018).
- Wang, S., Liu, M. and Winnick, J., "Stabilities and Electrical Conductivities of Electrode Materials for Use in H<sub>2</sub>S-containing Gases," *J. Solid State Electr.*, **5**(3), 188-195(2001).
- Marina, O. A., Canfield, N. L. and Stevenson, J. W., "Thermal, Electrical, and Electrocatalytic Properties of Lanthanum-doped Strontium Titanate," *Solid State Ionics*, **149**, 21-28(2002).
- Yun, J. W., Ham, H. C., Kim, H. S., Song, S. A., Nam, S. W. and Yoon, S. P., "Effects of the Sm<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>2-δ</sub> Modification of a Ni-based Anode on the H<sub>2</sub>S Tolerance for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **160**(2), F153-F161(2013).
- Kim, K. I., Kim, H. S., Kim, H. S. and Yun, J. W., "H<sub>2</sub>S Tolerance Effects of Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> Modification on Sr<sub>0.92</sub>Y<sub>0.08</sub>Ti<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> Anode in Solid Oxide Fuel Cells," *J. Ind. Eng. Chem.*, **68**, 187-195(2018).
- Kim, J. H. and Yun, J. W., "Sulfur Tolerance Effects on Sr<sub>0.92</sub>Y<sub>0.08</sub>Ti<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>O<sub>3-δ</sub> as an Alternative Anode in Solid Oxide Fuel Cells," *J. Electrochem. Sci. Tech.*, **9**(2), 133-140(2018).
- Park, E. K., Lee, S. and Yun, J. W., "Characteristics of Sr<sub>0.92</sub>Y<sub>0.08</sub>Ti<sub>1-y</sub>Ni<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub> Anode and Ni-infiltrated Sr<sub>0.92</sub>Y<sub>0.08</sub>TiO<sub>3-δ</sub> Anode Using CH<sub>4</sub> Fuel in Solid Oxide Fuel Cells," *Appl. Surf. Sci.*, **429**, 171-179(2018).
- Popa, M. and Kakihana, M., "Synthesis of Lanthanum Cobaltite (LaCoO<sub>3</sub>) by the Polymerizable Complex Route," *Solid State*

- Ionics*, **151**(1-4), 251-257(2002).
24. Bantawal, H., Shenoy, U. S. and Bhat, D. K., "Vanadium-doped SrTiO<sub>3</sub> Nanocubes: Insight Into Role of Vanadium in Improving the Photocatalytic Activity," *Appl. Surf. Sci.*, **513**, 145858(2020).
25. Ji, P., Gao, X., Du, X., Zheng, C., Luo, Z. and Cen, K., "Relationship Between the Molecular Structure of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> Catalysts and the Reactivity of SO<sub>2</sub> Oxidation," *Catal. Sci. Technol.*, **6**, 1187-1194(2016).
26. Kim, G. S., Lee, B. Y., Accardo, G., Ham, H. C., Moon, J. and Yoon, S. P., "Improved Catalytic Activity Under Internal Reforming Solid Oxide Fuel Cell Over New Rhodium-doped Perovskite Catalyst," *J. Power Sources*, **423**, 305-315(2019).
27. Bantawal, H., Shenoy, U. S. and Bhat, D. K., "Vanadium-doped SrTiO<sub>3</sub> Nanocubes: Insight Into Role of Vanadium in Improving the Photocatalytic Activity," *Appl. Surf. Sci.*, **513**, 145858(2020).
28. Cheng, Z., "Investigations Into the Interactions Between Sulfur and Anodes for Solid Oxide Fuel Cells (Doctoral dissertation, Georgia Institute of Technology)," (2008).
29. Cheng, Z., Zha, S., Aguilar, L. and Liu, M., "Chemical, Electrical, and Thermal Properties of Strontium Doped Lanthanum Vanadate," *Solid State Ionics*, **176**(23-24), 1921-1928(2005).
30. Izaki, M. and Omi, T., "Electrolyte Optimization for Cathodic Growth of Zinc Oxide Films," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(3), L53-L55(1996).
31. Yentekakis, I. V. and Vayenas, C. G., "Chemical Cogeneration in Solid Electrolyte Cells: The Oxidation of H<sub>2</sub>S to SO<sub>2</sub>," *J. Electrochem. Soc.*, **136**(4), 996-1002(1989).