

중온형 고체산화물 연료전지를 위한 YSZ 전해질에서의 고성능 공기극 연구

이 창보¹⁾, 배 증면²⁾

Study on high performance cathode on YSZ electrolyte for intermediate-temperature solid oxide fuel cells(IT-SOFC)

Changbo Lee, Joongmyeon Bae

Key words : Solid Oxide Fuel Cell (고체산화물 연료전지), Cathode (공기극), Triple Phase Boundary (삼상계면), Oxygen Reduction Reaction (산소환원반응), Oxygen Surface Exchange (산소표면교환), Oxygen Self-Diffusion (산소 자확산)

Abstract : $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ cathode as a high performance cathode on YSZ electrolyte was studied by analyzing impedance spectra. It was shown that cathode property of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$ is better than that of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$. At 700°C in air environment, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$ cathode on CGO-layered YSZ electrolyte showed very low area specific resistance of $0.14\Omega\text{cm}^2$, which is low enough for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. This is because material properties of ionic conductivity and thermal expansion compatibility with electrolyte were optimized. Judging from activation energy and oxygen partial pressure dependence of cathode property, it was noted that oxygen surface exchange kinetics is dominantly influential on cathode property in higher temperature region than 700°C and oxygen self-diffusion in cathode material is more influential in lower temperature region.

Nomenclature

ASR : area specific resistance, Ωcm^2

A : area, cm^2

R : electrical resistance, Ω

subscript

c : cathode

화물 연료전지에 대해서는 700°C 근처의 온도를 중심으로 고성능 공기극 개발이 활발히 이루어지고 있다. 이는 스테인리스 스틸 분리판이 열화현상을 견딜만한 최고 온도임과 동시에 연료전지 효율 및 출력을 최대로 하기 위한 온도이기 때문이다. YSZ 전해질에 대해서는 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM)와 같은 Mn 계열의 공기극이 많이 쓰이고 있으나, 운전온도를 낮출 경우에는 전기화학적 활성이 급격히 감소되어 원하는 연료전지의 성능을 얻지 못한다. 따라서 LSM보다 뛰어난 전기화학반응 특성을 지닌 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (LSC) 공기극이 많이 연구

1. 서론

최근 고체산화물 연료전지의 연구분야를 살펴 보면, 운전온도를 저감시키는 연구에 많이 집중되어 있다. 특히 고성능의 신조성 공기극 연구는 이와 관련하여 필수적인 연구이다. 보통 $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_2$ (YSZ) 전해질을 기반으로 하는 고체산

1) 한국과학기술원

E-mail : leecb@kaist.ac.kr

Tel : (042)869-3085 Fax : (042)869-8207

2) 한국과학기술원

E-mail : jmbae@kaist.ac.kr

Tel : (042)869-3045 Fax : (042)869-8207

되고 있다. 하지만 YSZ 전해질에 대해 LSC 공기극은 화학적 반응성이 심하고 열팽창계수도 상당히 큰 편이므로 이를 해결하기 위한 노력이 필요하다.

본 연구에서는 장단점을 보완하고자 Co와 Mn을 섞은 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ (LSCM)의 페로브스카이트 구조의 재료를 공기극으로 사용하였다. LSCM 공기극과 YSZ 전해질과의 반응을 줄이기 위해 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ (CGO) 중간층을 도입하였으며 반전지 형태로 공기극 비저항 특성을 살펴보았다. 또한 산소환원반응 메커니즘을 이해하기 위해 산소분압에 따른 비저항 특성을 비교분석하였다.

2. 실험

공기극 분말은 다음과 같이 만들어졌다. 글라이신 나이트레이트 공정(Glycine Nitrate Process)를 이용하여 각각 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ (LSC-82), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM-82), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$ (LSCM-8246)의 조성을 가지는 분말을 만들었으며, 1000°C에서 1시간 하소한 후 Fig.1과 같이 원하는 페로브스카이트 상구조를 얻을 수 있었다.

반전지용 전해질 펠릿(pellet)은 YSZ 분말(Tosoh TZ-8Y) 및 CGO 분말(Praxair)을 시작으로 만들어졌다. 각 분말을 원형몰드에서 일축 압축한 후 1500°C에서 4시간 소결하여 직경 26mm, 두께 2mm의 치밀한 전해질 펠릿을 얻을 수 있었다. 보통 소결성을 위해 전해질 분말에는 실리카(SiO_2)가 미량 첨가되어 있다. 이는 공기극 저항을 크게 할 수 있으므로 불산에 1분간 세척하여 실리카의 영향을 줄이고자 하였다.¹⁾ 또한 CGO 중간층 효과를 보기 위해 YSZ 펠릿의 일부에 대해 양 표면에 CGO 슬러리를 테이프캐스팅(tape-casting) 공법으로 코팅한 후 1300°C에서 2시간 소결하여 CGO 중간층을 가진 YSZ(CGO-layered YSZ) 펠릿을 얻었다.

각 전해질 펠릿 양 표면에 준비한 공기극 재료를 직경 1cm로 스크린프린팅(screen-printing)한 후, 1200°C에서 1시간 소결하여 대칭형 반전지를 확보하였다. 일례로 Fig.2는 CGO-layered YSZ 전해질 펠릿 위에 LSCM-8246이 코팅된 반전지의 일부분을 나타내는 전자현미경 사진이다. 이렇게 얻은 각 시편에 대해 500°C에서 900°C 사이에 대해 임피던스 분석을 실시하였다. 산소분압은 일반 공기 및 혼합가스를 이용해 조절하였으며, 혼합가스의 산소분압은 각각 0.0002atm, 0.002atm, 0.02atm, 0.2atm, 1atm으로서 나머지 분압은 질소로 채워졌다. 반전지가 대칭이므로 면적비저항(Area Specific Resistance(ASR))은 다음과 같이 구해진다.

$$ASR = \frac{R_c}{2} \cdot A_c \quad [\Omega \text{cm}^2] \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

Fig.3은 공기 분위기에서 YSZ 전해질 혹은 CGO-layered YSZ 전해질에 대한 공기극 면적비저항 특성을 나타낸 것이다. 먼저 YSZ 전해질에 대한 특성만 살펴보면, LSCM-8246 공기극이 가장

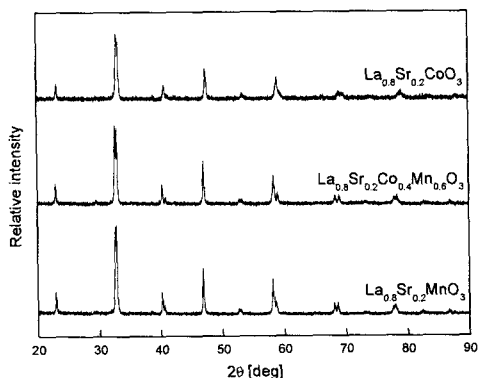


Fig.1 X-ray diffraction patterns of LSC-82, LSCM-8246, LSM-82

좋은 특성치를 나타내었으며, 차례로 LSM-82, LSC-82 순으로 특성이 나빠졌다. 이렇게 LSC-82의 공기극 특성이 가장 나쁜 이유는 LSC-82와 YSZ의 재료반응성 및 열팽창특성 문제 때문이다. 재료반응성은 LSC-82와 YSZ 계면에 SrZrO_3 , $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 과 같은 이차상이 생기는 것을 의미한다. 또한 열팽창계수를 살펴보면, YSZ의 열팽창계수는 10.3~11.0ppm/°C^{2,4)}로서 LSC-82의 17.2ppm/°C⁵⁾와 차이가 크므로 계면에서의 결합특성을 나쁘게 한다. 이와 달리 LSM-82는 YSZ와 재료반응성도 적고 열팽창계수특성도 11.2~11.7ppm/°C^{4,6)}로서 만족된다. 하지만, LSM-82의 낮은 이온전도도 때문에 산소환원반응 사이트의 확대가 어려우며 공기극 특성 향상의 한계가 있다. LSCM-8246은 각 문제점들이 적절히 최적화되어 가장 낮은 비저항치를 보였다. 다만, Co가 다소 함유되어 있으므로 YSZ와 재료반응을 피할 수는 없다. 결국 CGO 중간층을 도입하여 비저항치도 낮추고 활성화 에너지도 떨어뜨릴 수 있었다. 반응성 문제가 있는 LSC-82와 LSCM-8246의 경우 YSZ와의 공기극 비저항 활성화 에너지는 각각 2.0eV, 1.79eV로서 LSM-82 혹은 CGO-layered YSZ상의 LSCM-8246의 1.55eV, 1.44eV보다 높았으며, 이는 예상되는 반응

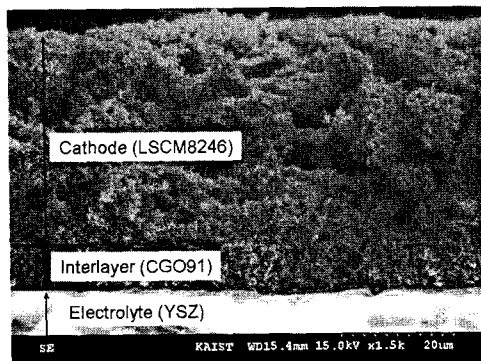


Fig.2 Scanning electron microscope image of local cross section of symmetric half cell (LSCM-8246/ CGO-91/ YSZ/ CGO-91/ LSCM-8246)

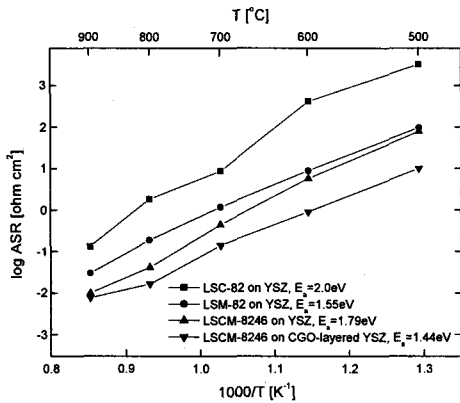


Fig.3 Temperature dependency of ASR of LSM-82, LSC-82, LSM-8246 on YSZ or CGO-layered YSZ in air

상 SrZrO_3 , $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 의 낮은 산소 자확산계수로 인해 공기극 특성이 지배받기 때문인 것으로 결론 지을 수 있다. Fig.4는 공기 분위기에서 YSZ 전해질 혹은 CGO-layered YSZ 전해질에 대한 LSM-8246 공기극의 주파수별 면적비저항 특성이다. 수십에서 수백Hz 이상의 고주파 영역의 비저항은 공기극과 전해질 계면에서 산소이온전달로부터 기인하는 것이고, 그 이하의 저주파 영역의 비저항은 산소의 분해, 흡착, 가스확산 등의 산소환원반응에 대한 관련 요소로부터 기인하는 것이다. 보통 공기 분위기에서는 충분한 산소가 공급되므로, 가스확산의 효과를 무시해도 될 만큼 작게 측정된다. 따라서 저주파 영역의 비저항은 산소환원반응 특성과 깊은 관련이 있다. 저주파 영역 즉 산소환원반응 특성을 살펴보면, LSM-8246이 YSZ 전해질에 바로 적용된 것보다 CGO-layered YSZ 전해질에 적용된 것이 비저항치 뿐만 아니라 활성화 에너지도 크게 감소시키는 것을 볼 수 있다. 다만 고주파 영역의 비저항에 대한 활성화 에너지가 증가한 것은 CGO 중간층이 산소이온전달을 방해하는 효과 때문이다.

Fig.4에서 CGO-layered YSZ 전해질에 적용된 LSM-8246에 대한 저주파 영역의 비저항 특성을

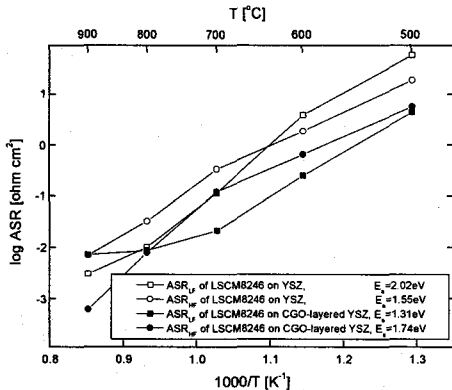


Fig.4 ASR classified by impedance frequency of LSM-8246 on YSZ or CGO-layered YSZ in air

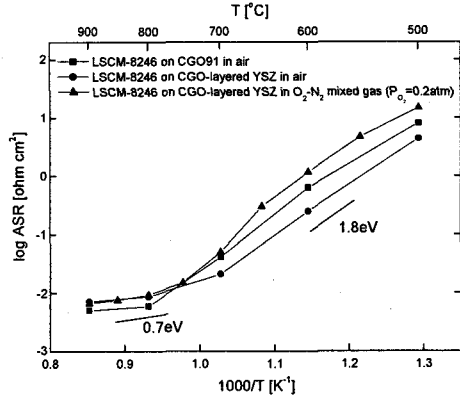


Fig.5 ASR of oxygen reduction reaction of LSM-8246 on CGO or CGO-layered YSZ in air or mixed gas

살펴보면, 700°C를 기준으로 고온 영역에서는 활성화 에너지가 낮고, 저온 영역에서는 활성화 에너지가 높은 것을 알 수 있다. 이를 분석하기 위해 산소분압에 따른 실험을 수행하였다. 먼저 Fig.5는 비슷한 산소분압 조건에서 LSM-8246 공기극 산소환원반응에 대한 비저항 특성을 CGO 혹은 CGO-layered YSZ 전해질에 대해 살펴본 것이다. 모든 경우가 공통적으로 700°C 이상 고온 영역에서는 활성화 에너지가 0.7eV 근처로 낮았으며 저온 영역에서는 1.8eV 정도로 높은 값을 보였다. 이는 고온 영역과 저온 영역의 산소환원반응을 지배하는 메커니즘이 다를 수 있음을 말해 준다. 앞서 언급한 저주파 영역의 비저항 성분은 산소분압이 작아지면서 가스 확산에 의한 저항성분이 부각되기 시작한다. 따라서 산소분압이 낮을 때에는 수Hz 이하의 저주파 영역은 가스 확산에 의한 비저항으로 나타나고, 수Hz에서 수백Hz 사이의 중주파 영역은 산소환원반응에 의한 비저항으로 나타난다. 이를 감안하여 Fig.6~8에 각각 900°C, 700°C 및 500°C에서 주파수별로 비저항의 역수와 산소분압의 관련성을 나타내었다. 비저항의 역수를 취한 것은 율속단계의 반응속도가 산소분압의 지수에 비례하기 때문이다. 지수값은 산소환원반응 메커니즘에 의해 결정된다. 산소가 흡착되어 이온화되는 것이 율속단계라면 지수값은 3/8이며, 산소의 표면 확산 혹은 재료내 자확산이 율속단계라면 지수값은 1/4로 알려져 있다.⁷⁾ 이를 기초로 살펴보면, Fig.6(900°C)에서 중주파에 대한 특성의 지수값이 0.42인 것에 반해, Fig.7(700°C)에서는 0.33, Fig.8(500°C)에서는 0.27로 구해졌다. 이는 고온 영역에서는 산소 흡착 및 이온화되는 과정(산소표면교환)이 율속단계임을 말하며, 온도가 낮아질수록 산소 표면 확산 및 재료내 자확산이 율속단계인 것을 의미한다. 따라서 Fig.5와 같이 온도 영역에 따라서 활성화 에너지가 차이가 나는 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 LSM-82, LSC-82, LSM-8246의 YSZ 전해질에 대한 공기극 특성을 살펴보았으며,

그 결과 LSCM-8246을 CGO-layered YSZ에 적용하였을 때 가장 뛰어난 성능을 얻을 수 있었다. LSCM-8246의 면적비저항은 700°C 공기 분위기에서 0.14 Ω cm²으로서 중온형 고체산화물 연료전지에 적용하기 충분한 특성치라고 판단된다. 이러한 고성능 공기극의 메커니즘을 규명하기 위해 산소 분압에 따른 비저항 특성을 살펴보았으며, 고온 영역에서는 산소표면교환이, 저온 영역에서는 산소 표면 확산 및 자확산이 유효단계임을 알 수 있었다.

후기

본 연구는 교육인적자원부의 BK-21 사업 출연금 일부와 산업자원부의 최우수실험실사업 출연금으로 수행한 연구결과입니다.

References

- [1] Bae, J-M. and Steele B. C. H., 1998, "Properties of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}(LSCF) Double Layer Cathodes on Gadolinium-doped Cerium Oxide(CGO) Electrolytes, I. Role of SiO₂," Solid State Ionics, Vol. 106, pp. 247-253.
- [2] Minh, N. Q., 1993, "Ceramic Fuel Cells," Journal of The American Ceramic Society, Vol.76, No. 3, pp. 563-588.
- [3] Tietz, F., 1999, "Thermal Expansion of SOFC Materials," Ionics, Vol. 5, pp. 129-139.
- [4] Sakaki, Y., Takeda, Y., Kato, A., Imanishi, N., Yamamoto, O., Hattori, M., Iio, M. and Esaki, Y., 1999, "Ln_{1-x}Sr_xMnO₃ (Ln = Pr, Nd, Sm and Gd) as the Cathode Material for Solid Oxide Fuel Cells," Solid State Ionics, Vol. 118, pp. 187-194.
- [5] Chen, X., Yu, J. and Adler, S. B., 2005, "Thermal and Chemical Expansion of Sr-Doped Lanthanum Cobalt Oxide (La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ})," Chemistry of Materials, Vol. 17, pp. 4537-4546.
- [6] Mori, M., 2004, "Effect of B-site Doping on Thermal Cycle Shrinkage for La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{1-x}MxO_{3+δ} Perovskites (M = Mg, Al, Ti, Mn, Fe, Co, Ni; 0 ≤ x ≤ 0.1)," Solid State Ionics, Vol. 174, pp. 1-8.
- [7] Yun, J-C., Lee, J-H., Kim, J., Lee, H-W. and Kim, B-H., 2005, "Effect of Cathode Porosity on the Cathodic Polarization Behavior of Mixed Conducting La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃," Journal of Korean Ceramic Society, Vol. 42, No. 4, pp. 251-259.

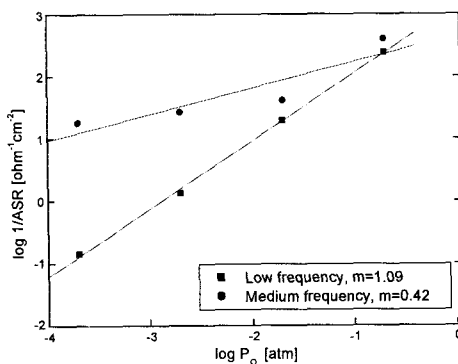


Fig.6 ASR property for various oxygen partial pressure at 900°C

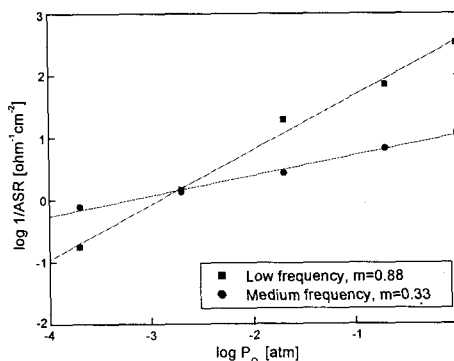


Fig.7 ASR property for various oxygen partial pressure at 700°C

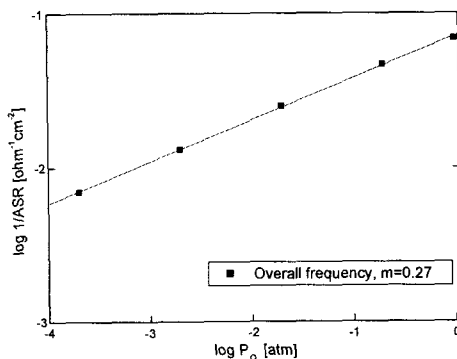


Fig.8 ASR property for various oxygen partial pressure at 500°C