한국신·재생에너지학회 2009년도 추계학술대회논문집 pp.184~186

SOFC 용 LSCF/CGO 공기극의 제조 및 특성연구

*박 재량, 임 탁형, 이 승복, 박 석주, 신 동렬, **송 락현

Synthesis and Characterization of LSCF/CGO Composite Used as SOFC Cathode Materials

*Jae Layng Park, Tak-hyoung Lim, Seung-bok Lee, Seok-joo Park, Dong-ryul Shin, **Rak-hyun Song

Abstract : Composites of LSCF($La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$) and CGO(gadolinium doped ceria) is an efficient candidate cathode material with CGO electrolytes. In this study, LSCF with exact perovskite structure was synthesized by using solid state reaction(SSR) method. The optimized temperature to synthesize $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ with rhombohedral structure. was 1100℃. The polarization resistance of the LSCF/CGO(50:50 wt.%) was smaller than those of other composite cathodes. The analysis of the EIS data of LSCF/CGO suggests that the diffusion and adsorption-desorption of oxygen can be the key process in the cathodic reaction of SOFC using LSCF/CGO as cathode material.

Key words : SOFC(고체산화물연료전지), Cathode(공기극), LSCF, CGO, Polarization resistance(분극 저항)

1. 서 론

고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell)는 산소 이온전도성을 띄는 고체산화물을 전해질로 사용하는 연료전지로서 현존하는 연료전지 중 고온(700 - 1000℃)에서 작동한다. 그러나 고체산화물 연료전지의 높은 작동 온도로 인해 내열성과 화학적 안정성, 장기 신뢰성 등 많은 문제를 갖는다. 최근, 이러한 문제를 해결하기 위하여 SOFC의 작동온도를 500-800℃로 낮추려는 연구가 계속되고 있다. 연료전지 작동 온도의 감소는 연료전지와 스택의 성능 저하를 감소시킬 뿐만 아니라 시스템의 수명을 연장시킬 수 있다. 또한, 연결재 재료로 값싼 stainless steel의 사용이 가능하다[1]. 그러나 작동온도의 저감은 전해질 전도도와 전극의 촉매 활성을 감소시켜 전지 성능을 저해한다. 작동 온도의 감소에 의한 성능 감소를 해소하기 위해 SOFC의 공기극 재료로서 혼합전도체인 $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (LSCF) 공기극에 대한 많은 연구가 진행되고 있다[2]. LSCF는 혼합전도체이기 때문에 이온 전도와 전기화학반응은 전극의 표면 뿐만 아니라 벌크 전극의 내부에서도 발생한다. 그러나, LSCF의 산소 self-diffusion에 대한 활성화 엔탈피는 186±5kJ/mol의 높은 값을 나타내기 때문에 온도 저하에 따른 이온 전도도의 급속한 저하가 나타난다. 또한, 단일 물질의 전극은 장시간 고온 작동시 입자 소결이 일어나게 되어 폐쇄기공을 형성하게 되고 형성된 폐쇄기공은 커패시턴스로 작용하게 되어 전극 특성이 시간이 지남에 따라 감소하게 된다. LSCF 단일전극의 문제를 해결하기 위해 단일 물질인 LSCF 공기극

1) 한국에너지기술연구원 연료전지연구단
E-mail : iam0285@nate.com
Tel : (042)860-3297 Fax : (042)860-3739
2) 한국에너지기술연구원 연료전지연구단
E-mail : ddak@kier.re.kr
Tel : (042)860-3608 Fax : (042)860-3739
3) 한국에너지기술연구원 연료전지연구단
E-mail : sblee@kier.re.kr
Tel : (042)860-3466 Fax : (042)860-3739
4) 한국에너지기술연구원 연료전지연구단
E-mail : sjpark@kier.re.kr
Tel : (042)860-3649 Fax : (042)860-3739
5) 한국에너지기술연구원 연료전지연구단
E-mail : drshin@kier.re.kr
Tel : (02)860-3015 Fax : (042)860-3739
6) 한국에너지기술연구원 연료전지연구단
E-mail : rhsong@kier.re.kr
Tel : (02)860-3578 Fax : (042)860-3739

과 CGO 전해질의 이상(two-phase)복합체로 만드는 방법이 제안되고 있다. LSCF와 CGO의 복합전극은 공기극 재료로서 많은 이점을 갖는다. 첫째, LSCF에 CGO 전해질이 혼합된 복합전극은 CGO 전해질과 화학적, 물리적 적합성을 갖는다. 따라서 공기극과 전해질 계면 반응을 최소화 시킨다. 둘째, 열팽창계수(Thermal Expansion Coefficient, TEC)의 차이를 감소시키며, 전극과 전해질의 붙임성(adhesion)이 향상된다. 셋째, 혼합된 CGO가 LSCF의 입자성장을 감소시켜 주기 때문에 삼상계면(Triple Phase Boundary, TPB)의 증가에 의해 공기극의 성능이 향상된다[3].

본 연구에서는 고상반응법을 이용하여 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ 분말을 합성하고, XRD 분석을 통하여 합성된 분말의 결정화도를 관찰하였다. CGO(Rhodia Co.) 분말과 LSCF 분말을 혼합하여 복합체를 제조 한 후 단일전극과 복합전극의 미세구조를 분극저항을 비교하였다.

2. 실험 방법

공기극 재료로서 LSCF($La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$)를 고상반응법으로 합성하기 위한 출발물질로 La_2O_3, $SrCO_3$, $Co(NO_3)_2$•$6H_2O$, Fe_2O_3를 사용하였다. $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3v}$의 조성에 맞게 원료 물질의 화학양론을 계산하여 혼합하였다. 혼합된 분말을 충분히 분쇄한 후 각각 700-1100℃의 온도 범위에서 10시간 동안 고상 반응시켰다. 열처리시 승온 속도는 100℃/h로 하였다. 각각 온도(700-1100℃)에서 고상반응법으로 합성된 LSCF 분말 특성은 XRD(X-ray diffraction(Rigaku))를 이용했으며, 단일 결정상이란 것이 확인되었다. XRD 패턴은 2theta=20-80°인 영역에서 주사 속도를 2 deg/min으로 하여 측정하였다.

LSCF/CGO 복합전극과 LSCF 단일 전극의 소결특성과 전해질과 공기극의 분극저항을 평가하기 위하여 half-cell을 제조하였다. 먼저 치밀한 전해질 지지체를 제조하기 위하여 CGO 분말을 직경이 25mm인 원형몰드에 넣고 일축 가압하여 펠렛을 제조한 후 1350℃에서 5시간 열처리하였다. 공기극 코팅은 dip-coating method를 이용하였다. 단일전극과 복합전극의 소결온도 및 소결온도에 따른 전해질과 공기극 사이의 계면에서 일어나는 전기화학적 분극저항을 평가하기 위해 코팅된 공기극은 공기분위기에서 1050℃, 1100℃, 1150℃, 1200℃, 1250℃의 온도로 3시간 동안 열처리하였다. 각각의 온도로 소결된 공기극의 미세구조는 SEM을 이용하여 관찰하였다. 또한 1050-1250℃의 온도 범위에서 소결된 단일전극과 복합전극의 분극은 임피던스 분석기로 AC 임피던스법을 이용하였다. half-cell의 임피던스 측정은 40mV AC 진폭신호를 인가하여 100㎑에서 0.1 Hz의 주파수 범위에서 분극저항을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 LSCF 분말의 특성

LSCF 분말을 고상반응법을 이용하여 700℃, 800℃, 900℃, 1000℃, 1100℃ 온도에서 10시간 동안 소성시킨 후, 시편들의 XRD 패턴을 측정하였다. 고상반응법을 이용한 페로브스카이트(perovskite) 구조의 LSCF 분말 합성은 800℃ 이상에서 가능하다. 또한, 1100℃에서 소성된 LSCF 분말이 결정화도가 가장 높은 결정상으로 존재한다. 이전의 많은 논문에서 LSCF의 결정구조는 Sr과 Co의 도핑 양과 온도에 의존한다고 보고하였다[4],[5]. 소성된 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ 조성의 공기극 분말은 Sr이 결핍(deficiency)된 cubic 구조와 rhombohedral 구조가 공존하는 동질이상으로 존재지만, $SrCO_3$가 분해된 후 페로브스카이트의 대략 90%는 cubic 구조에서 rhombohedral 구조로 전이한다[6].

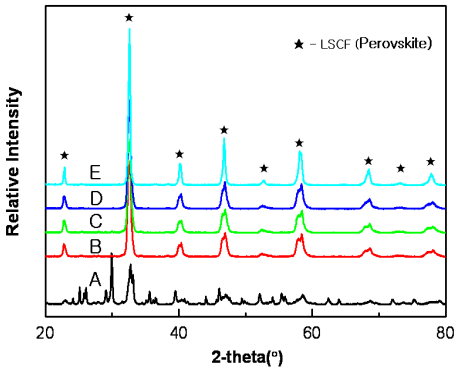

Fig. 1 XRD patterns of the LSCF powder synthesized with solid state reaction method (A:700℃, B:800℃, C:900℃, D:1000℃, and E:1100℃)

3.2 공기극의 미세구조

적절한 미세구조의 형성은 전극의 성능에 중요한 요소가 되며, 특히 작동온도가 낮아질수록 그 중요성은 커진다. LSCF 단일전극은 LSCF/CGO 복합전극과 비교하여 조대화가 많이 진행된 것을 SEM 사진 분석을 통해 확인할 수 있다. LSCF에 CGO의 혼합은 LSCF의 입자 성장을 억제하며, 삼상계면은 공기극과 전해질의 표면 뿐 아니라 공기극 내부까지 확대된다[7]. 전극의 조대화는 삼상계면의 감소를 유발하여, 반응 사이트를 감소에 의한 전극 성능이 감소된다.

공기극 표면의 균열은 전기적 연결과 기계적 안정성 유지에 악영향을 미친다[8]. 단일 전극 및 복합 전극의 표면 형태를 분석하기 위한 SEM 표면 사진 분석을 수행했는데, 단일전극의 표면이 복합전극 보다 균열이 크게 존재하는 것을 확인할 수 있다. 공기극 표면에 발생한 균열의 차이는 CGO 전해질과 LSCF 공기극 사이의 소결 경향 차이에 의한 결과로 예상할 수 있다. LSCF 단일전극은 LSCF/CGO 복합전극 보다 소결 수축이 많이 일어나기 때문에 LSCF 단일전극의 표면 인장(tension)응력이 강하게 나타난다. 이러한 이유로 동일한 온도 조건에서 소결된 공기극 표면의 균열 차이가 발생한다고 판단할 수 있다.

3.2 공기극의 전기화학적 특성

LSCF와 CGO의 혼합 비율에 따른 복합전극의 성능차이를 확인하였다. LSCF와 CGO의 비율이 각각 60:40, 50:50, 30:70 wt.%인 슬러리를 제조한 후, 1150℃에서 3시간 동안 소결하였다. 혼합비율에 따른 복합전극의 분극저항은 600℃, 700℃, 800℃에서 측정하였다. Table 1에 600-800℃의 온도 범위에서 측정된 혼합비율에 따른 복합전극의 분극저항 값을 나타내었다. CGO의 혼합 비율이 50 wt.%가 되었을 때 모든 측정 온도 범위에서 가장 낮은 분극저항 값이 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 La0.6Sr0.4Co0.2Fe0.8O3-δ를 고상반응법으로 700-1100℃의 온도 범위에서 10시간동안 합성하였다. 800℃이상의 온도에서 페로브스카이트 구조의 회절 피크가 나타났으며, 1100℃의 합성 온도에서 결정화도가 높은 LSCF 단일상으로 제조되었다. LSCF에 CGO를 혼합함으로써 LSCF의 입자성장이 방지되어 복합전극의 소결 특성이 향상되었다. LSCF/CGO의 소결온도를 1050℃에서 1250℃로 하였을 때 가장 낮은 분극저항을 나타내는 소결온도는 1150℃이었다. CGO의 혼합 비율이 50 wt.%일 때 가장 낮은 분극저항을 나타내었으며, 복합전극의 미세구조가 분극저항에 가장 큰 영향을 주는 것으로 판단된다.

Table 1. Polarization resistances LSCF/CGO composites with different ratio at the test temperature 600-800℃

T (℃)	LSCF:CGO (wt.%) 60:40	50:50	30:70
600	0.828	0.342	0.429
700	0.131	0.051	0.057
800	0.029	0.010	0.013

References

[1] W. Winkler, J. Koeppen, 1996, “Design and operation of interconnectors for solid oxide fuel cell stacks”, Journal of Power Sources, Vol. 61, pp. 201-204.

[2] Steele BCH, Bae JM, 1998, “Properties of La0.6Sr0.4Co0.2Fe0.8O3-x (LSCF) double layer cathodes on gadolinium-doped cerium oxide (CGO) electrolytes-Ⅱ. Role of oxygen exchange and diffusion”, Solid State Ionics, Vol, 106, pp. 255-261.

[3] V. Dusastre, J. A. Kilner, 1999, "Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications", Solid State Ionics, Vol. 126, pp. 163-174.

[4] L. -W. Tai, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, D. M. Sparlin, S. R. Sehlin, 1995, "Structure and electrical properties of $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$. Part 1. The system $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-y}Fe_yO_3$", Solid State Ionics, Vol. 76, pp. 259-271.

[5] Jeam-Claude Grenier, Norbert Ea, Michel Pouchard, Paul Hagenmuller, 1985, "Structural transitions at high temperature in $Sr_2Fe_2O_5$", Solid State chemistry, Vol. 58, pp. 243-252.

[6] D. Waller, J.A. Lane. Kilner, B.C.H. Steele, 1996, "The structure of and reaction of A-site deficient $La_{0.6}Sr_{0.4-x}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ perovskites", Materials Letters, Vol. 27, p. 225-228.

[7] Yongjun Leng, Siew Hwa Chan, Qinglin Liu, 2008, "Development of LSCF-GDC composite cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells with thin film GDC electrolyte", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 33, pp. 3808-3817.

[8] L. Baqué, A. Serquis, 2007, "Microstructura; characterization of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ films deposited by dip coating", Applied Surface Science, Vol. 254, pp. 213-218.

[9] S. C. Singhal and M. Dokiya, 2003, "Comparison between LSCF-CGO and GSC-CGO composite cathode on CGO electrolyte for IT-SOFC", in G. Sivasundram and J.A. kilner(Edi.)", Solid Oxide Fuel Cells Ⅷ", The Electochemical Society, USA, pp. 534.