

LSMC와 YSZ의 계면반응 및 임피던스 특성

김재동 · 김구대* · 문지웅 · 김창은 · 이해원* · 이동아*

연세대학교 세라믹공학과
*한국과학기술연구원 세라믹공정센터
(1998년 3월 19일 접수)

Interface Reaction Between LSMC and YSZ and Impedance Properties

J. D. Kim, G. D. Kim*, J. W. Moon, C. E. Kim, H. W. Lee* and D. A. Lee*

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.
*Ceramic Processing Center, KIST
(Received March 19, 1998)

요 약

LSMC의 화학조성에 따른 LSMC와 YSZ의 계면반응성을 고찰하였다. Co의 치환량이 증가할수록 LSMC와 YSZ의 반응성이 증가하고, LSMC에서 A자리 결핍이 전해질과 양극의 반응성을 제어하는데 매우 효과적이었다. $(La_{0.8}Sr_{0.2})_xMn_{0.9}Co_{0.1}O_3$ ($X=0.9\sim 1$) 조성은 실험범위에서 전해질과 반응을 하지 않았다. 임피던스 스펙트럼에서 반응생성물로 인한 활성점의 감소로 전극반응저항이 크게 증가되었다.

ABSTRACT

Interface reaction between LSMC and YSZ is discussed with chemical composition of LSMC. The reactivity between LSMC and YSZ increased with increasing Co amount and A-site deficient perovskite is very effective on reducing reactivity. The $(La_{0.8}Sr_{0.2})_xMn_{0.9}Co_{0.1}O_3$ ($X=0.9\sim 1$) composition is not reactive with YSZ in experimental range. The electrode reaction resistance increases due to reaction product.

Key words : LSMC, Interface reaction, Electrode reaction resistance, A-site deficient perovskite

1. 서 론

고체산화물 연료전지는 산화제와 연료의 전기 화학적인 반응에 의하여 연료로부터 직접적으로 전기를 발생시킨다. 즉 연료의 화학에너지를 열·기계적인 에너지로 전환하는 과정을 거치지 않아 매우 높은 효율을 얻을 수 있다. 또한 고체산화물 연료전지는 환경친화성 및 소규모 단위의 on-site 발전에 적합한 장점을 가지고 있다.^{1,2)} 고체산화물 연료전지의 단위전지는 양극/전해질/음극의 구조로 되어있다. 양극은 산소환원반응이 일어나는 부분으로 높은 전기전도도와 산소환원반응에 대한 낮은 분극 및 전해질에 대한 낮은 반응성을 가져야한다. 일반적으로 사용되는 양극인 $LaMnO_3$ 는 전해질과 반응성이 적으나 산소이온전도도가 낮아 산소환원에 대한 분극이 큰 것이 단점이다.^{3,4)} 이에 반하여 $LaCoO_3$ 계의 물질은 1000°C에서 전도도가 1000 S/cm 이상이 되고,

높은 산소이온전도도로 인하여 산소환원반응에 대한 분극이 작다.^{5,6)} 그러나 $LaCoO_3$ 계의 물질은 $LaMnO_3$ 에 비하여 전해질에 대한 반응성이 커서, 전해질과 전극의 반응으로 $La_2Zr_2O_7$ 와 $SrZrO_3$ 을 쉽게 형성한다. 이같은 반응생성물은 전해질에 비하여 전도도가 낮아, 산소환원반응에 대한 장벽으로 작용하여 결국 SOFC의 성능을 감소시킨다.⁷⁾

본 연구에서는 (La,Sr)MnO₃계 페로브스카이트에 물질에 Co를 치환하여 전해질과의 반응성을 고찰하였고, 반응생성물에 따른 임피던스 특성을 고찰하였다. 즉, 양극재료인 (La,Sr)(MnCo)O₃(LSMC)와 전해질의 계면반응을 고찰하기 위하여 페로브스카이트의 A, B자리에 치환된 Sr과 Co의 양을 조절하였고, A자리의 결핍구조가 전해질과 양극의 반응성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 또한 LSMC의 조성에 따라서 형성되는 반응생성물이 양극의 전기 화학적 성능에 미치는 영향을 확

인하기 위하여 임피던스를 측정하였다.

2. 실험방법

페로브스카이트 분말은 Modified-Glycine Nitrate Process 방법으로 합성하였다.³⁾ 출발물질로 La_2O_3 (Aldrich Chemicals, 99.9%), SrCO_3 (High Purity Chemicals, 99.9%), MnO_2 (Aldrich Chemical, 99%), Co (Yakuri Pure Chemicals, 99.9%)를 사용하여 각 조성의 LSMC 분말을 합성하였다. 각조성의 LSMC 분말이 합성되었는지 확인하기 위해 XRD (Philips PW1877)로 분석하였다.

LSMC 화학조성에 따른 YSZ와의 반응을 알아보기 위해 두가지 방법으로 시편을 준비하였다. 첫번째로 LSMC와 YSZ (Tosoh Corp., Tokyo, Japan)를 1:1의 몰 비로 혼합하여, 이 혼합물로 시편을 만들어 각 온도에서 반응시키고, 반응 생성물을 XRD로 분석하였다. 두 번째로 YSZ 시편을 LSMC 분말로 둘러싸이도록 성형한 후, 시편을 1400°C에서 반응시켜 양이온의 확산 및 반응생성물을 EPMA (Jeol, Jax8600)로 분석하였다.

또한 계면반응에 따른 임피던스 거동을 3-probe electrode method로 관찰하였다. 지르코니아 시편의 한쪽에 작동전극으로 LSMC 전극을 제조하여 1300°C와 1200°C에서 소결하였으며, 시편의 반대쪽에는 반대전극과 기준전극으로 Pt 전극을 인쇄하고 1000°C에서 열처리하였다. Pt mesh를 각 전극의 표면에 집전체로 사용하였고, 전극의 전기화학적측정은 900°C 공기중에서 행하였다. 임피던스 측정은 Solatron 1260 Frequency Response Analyzer와 Solatron 1287 Potentiostat/Galvanostat로 측정하였고, 측정시 주파수 범위는 60 KHz-0.01 KHz이고 amplitude는 10 mV였다.

3. 결과 및 고찰

새로운 양극재료인 LSMC의 합성분말과 900°C에서 하소한 분말의 XRD 결과는 Fig. 1과 같다. Modified-GNP는 출발물질로 대기 중에서 안전한 물질을 사용하기 때문에 분말의 화학적 조성이 정확하고, 다성분계 조성의 분말을 균일하게 합성할 수 있다.³⁾ 자발연소반응으로 합성된 분말은 Fig. 1에서처럼 페로브스카이트결정을 나타낸다. 합성분말은 약간의 잔류탄소를 함유하고 있으므로 합성분말을 900°C에서 열처리하여 사용하였다.

Modified-GNP에 의하여 각조성의 LSMC 분말을 합성하였고, LSMC와 전해질인 YSZ의 반응성을 확인하고자 LSMC와 YSZ 분말을 1:1의 몰비로 혼합하여 1400°C에서 5시간 반응시켜, 그 결과를 Table 1에 나타

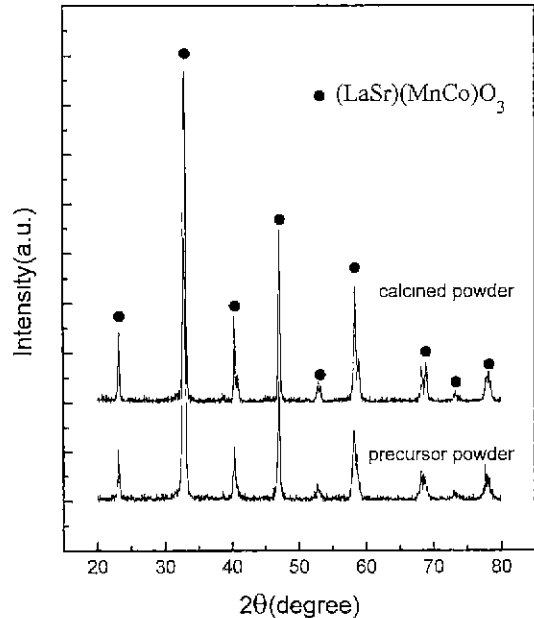


Fig. 1. XRD patterns of the precursor powders and calcined powder ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$) at 900°C.

내었다.

특히 페로브스카이트 A자리의 결핍이 LSMC와 YSZ의 계면반응에 미치는 영향을 고찰하기 위해, 각 LSMC 조성의 A자리의 결핍을 0.9~1로 변화시켜 실험하였다.



None = No reaction product

Table 1의 결과에 따라 반응생성물을 비교해보면 Sr의 함량이 증가함에 따라 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 보다 SrZrO_3 의 생성이 촉진되고, Co의 함량이 증가함에 따라 반응성이 증가함을 알 수 있다. 즉 Co의 치환량이 0.2인 경우 반응생성물이 형성되지 않은 조성이 있지만, Co의 치환량이 0.3으로 증가하면 Sr의 양에 따라 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 또는 SrZrO_3 가 형성된다. 또한 Co의 치환량이 0.7인 경우 반응성이 증가하여 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{SrZrO}_3$ 이 모두 형성된다. Co의 양이 0.2, 0.3인 경우 Sr이 0.2보다 적으면 La의 활동도가 커서 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 의 생성이 우세하고, Sr이 0.3보다 크면 Sr의 활동도가 증가하여 SrZrO_3 의 생성이 우세하다는 것을 알 수 있다. 그러나, Table 1의 결과는 정성적인 결과로 반응 생성물이 생성하는 것을 정량적으로 파악하기에는 무리가 있어, 반응생성물을 상대적으로 분석하기 위해 아래의 식에 따라 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{SrZrO}_3$ 의 XRD세기를 semiquantitative method로 분석하였다.

Table 1. Reaction Product between LSMC and YSZ at 1400°C

Composition	Product	Composition	Product
$(La_{0.8}Sr_{0.2})_7Mn_{0.8}Co_{0.2}O_3$	None	$(La_{0.7}Sr_{0.3})_7Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$	SZ
$(La_{0.9}Sr_{0.1})_{0.95}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_3$	None	$(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.95}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$	SZ
$(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.9}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_3$	None	$(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.9}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$	SZ
$(La_{0.7}Sr_{0.3})_7Mn_{0.8}Co_{0.2}O_3$	SZ	$(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.95}Mn_{0.3}Co_{0.7}O_3$	LZ/SZ
$(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.95}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_3$	SZ	$(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.9}Mn_{0.3}Co_{0.7}O_3$	LZ/SZ
$(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.9}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_3$	SZ	$(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.95}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_3$	None
$(La_{0.8}Sr_{0.2})_7Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$	LZ	$(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.9}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_3$	None
$(La_{0.9}Sr_{0.1})_{0.95}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$	LZ		
$(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.9}Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$	LZ		

$$I = I_{\text{product}} / (I_{\text{product}} + I_{\text{ysz}} + I_{\text{perovskite}})$$

$(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.95}Mn_{1-x}Co_xO_3$ 의 조성에서 Co의 양을 0.2, 0.3, 0.7로 변화시켰을 때 위식에 따라 반응생성물인 $SrZrO_3$ 의 상대적인 세기를 Fig. 2에 비교하여 나타내었다. Co의 양이 증가함에 따라 $SrZrO_3$ 의 상대적 세기가 증가하는 것을 알 수 있다. 전해질과 양극의 반응성은 Co의 양에 따라 크게 좌우되고, Co의 양이 증가할 수록 반응생성물의 상대적 세기가 증가하였다.

A자리 결핍이 전해질과 양극의 반응성에 미치는 영향을 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 3은 $(La_{0.8}Sr_{0.2})_xMn_{0.7}Co_{0.3}O_3$ 와 $(La_{0.7}Sr_{0.3})_xMn_{0.7}Co_{0.3}O_3$ 를 각각

YSZ와 1400°C에서 5시간 반응시켰을 때, A-자리 결핍에 따른 $La_2Zr_2O_7/SrZrO_3$ 반응생성물의 상대적인 세기를 비교한 것이다. Fig. 3의 두 조성 모두 A-자리의 결핍이 반응생성물의 양을 감소시키는데 효과적임을 알 수 있다. Fig. 4는 LSMC와 YSZ를 1300°C에서 5시간 반응시켰을 때, A-자리의 결핍이 반응생성물의 양에 미치는 결과이다. $(La_{0.8}Sr_{0.2})_xMn_{0.7}Co_{0.3}O_3$ 와 $(La_{0.7}Sr_{0.3})_xMn_{0.8}Co_{0.2}O_3$ 에서 X값이 1일 때, 각각 $La_2Zr_2O_7/SrZrO_3$ 상이 생성되나, X값이 1보다 작을 때 전해질과 양극에서 반응생성물이 나타나지 않는다. 즉 A-자리의 결핍이 증가함에 따라 La와 Sr의 활동도가 감소하여 전해질과의 계면반응을 제

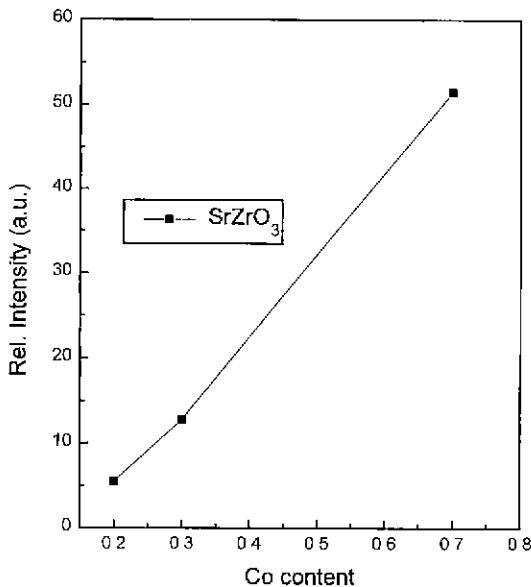


Fig. 2. Relative X-ray intensity for the formation of $SrZrO_3$ in the reaction of $(La_{0.7}Sr_{0.3})_{0.95}Mn_{1-x}Co_xO_3$ with YSZ at 1400°C.

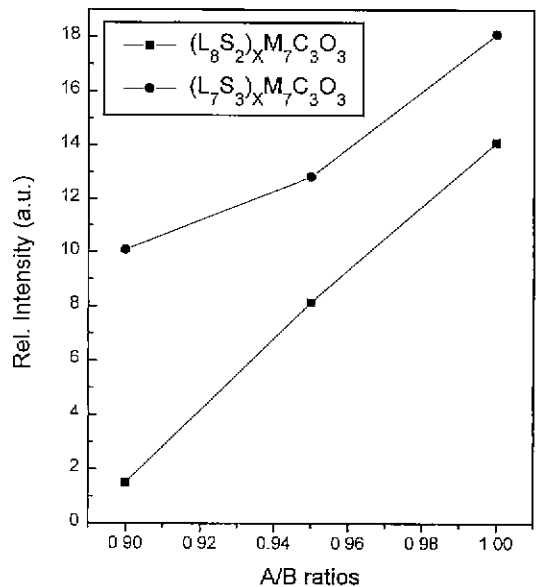


Fig. 3. Relative X-ray intensity for the formation of $LaZrO_7/SrZrO_3$ in the reaction of $(La_{0.8}Sr_{0.2})_xMn_{0.7}Co_{0.3}O_3$ and $(La_{0.7}Sr_{0.3})_xMn_{0.7}Co_{0.3}O_3$ with YSZ at 1400°C.

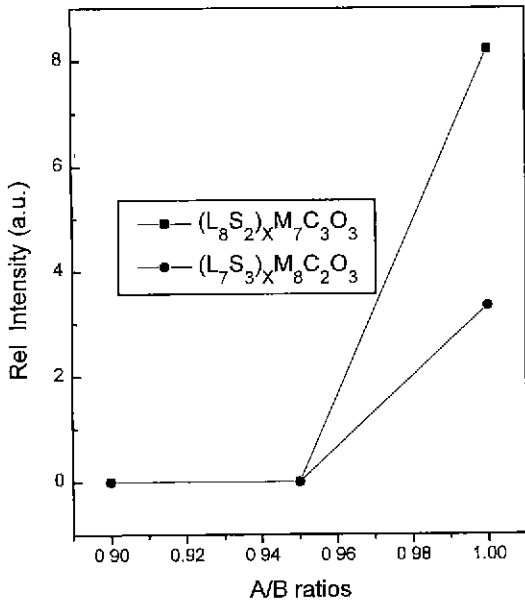


Fig. 4. Relative X-ray intensity for the formation of $\text{LaZrO}_7/\text{SrZrO}_3$ in the reaction of $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_x\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ and $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_x\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ with YSZ at 1300°C .

어할 수 있다.

Fig. 5는 LSMC와 YSZ를 1400°C 에서 5시간 반응하여 얻은 EPMA결과이다. $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ 조

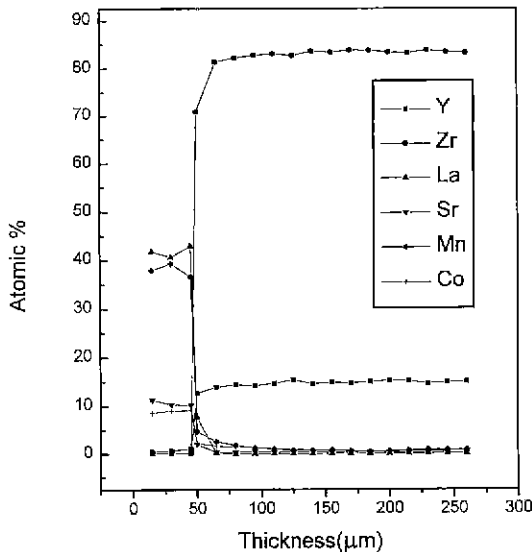


Fig. 5. Concentration profiles of elements in the reaction zone of $(\text{La}_{0.8}/\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3/\text{YSZ}$ at 1400°C .

성의 결과를 보면 전해질의 Zr과 Y은 양극 쪽으로 확산을 거의 하지않고, 양극의 양이온이 전해질로 확산한 것을 알 수 있다. 또한 Mn, Co같은 전이금속의 전해질쪽으로 확산거리가 La, Sr보다 상당히 길다는것을 알 수 있다. Fig. 6은 $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{0.95}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_3$ 의 EPMA로 유사한 결과를 보이나, 전해질과 LSMC의 계면에서 La와 Sr의 농도가 상당히 높아, 반응이 일어났음을 확인할 수 있다. 양극의 Mn, Co같은 전이금속이 YSZ쪽으로 La, Sr보다 빠르게 확산하면, 계면에서 페로브스카이트의 A/B 비율이 0.95보다 증가하여 1 이상이 되고, 결국 La와 Sr의 활동도가 증가하여 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{SrZrO}_3$ 같은 반응물이 생성된다. 또한 EPMA의 결과에 의하면 Mn보다 Co의 확산 속도가 빠르다고 추정할 수 있다. Co의 빠른 확산은 페로브스카이트(ABO_3)의 A/B비를 쉽게 1 이상으로 만들어, 반응생성물의 형성을 촉진한다. 즉 Fig. 2에서 Co의 치환량이 증가할수록 반응생성물이 증가하는 것은 Co의 빠른 확산에 따른 La와 Sr의 활동도 증가에서 기인한다고 볼 수 있다.

Fig. 7은 $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_1\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ 의 임피던스 결과이다. 양극의 후막을 인쇄한 후 1300°C 에서 열처리하여 전극을 제조하였고, 900°C 에서 $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_1\text{Mn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ 의 임피던스 측정 결과를 solatron의 fitting program으로 분석하였다. 임피던스 스펙트럼은 저항과 CPE(constant phase element)로 이루어진 병렬회로 2개와 하나의 저항이 직렬로 연결된 등가회로로 분석할 수 있는데, fit-

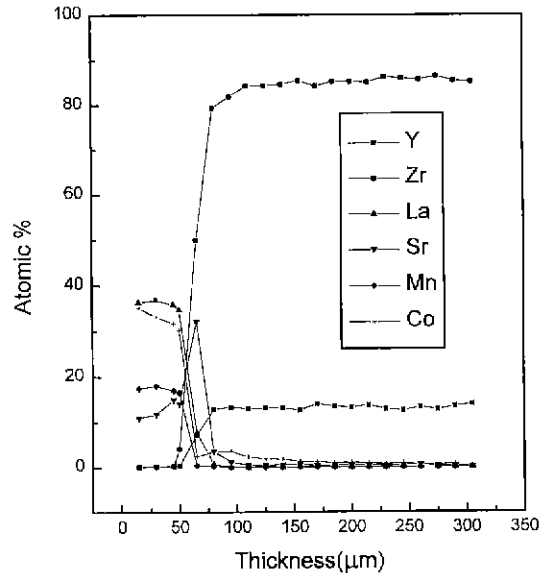


Fig. 6. Concentration profiles of elements in the reaction zone of $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{0.95}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_3/\text{YSZ}$ at 1400°C .

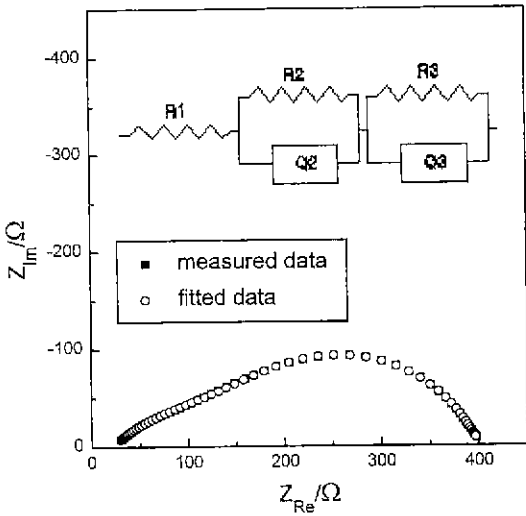


Fig. 7. AC impedance spectrum of $(La_{0.8}Sr_{0.2})_1Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$ measured at 900°C in air.

ting한 결과와 측정된 임피던스 스펙트럼이 거의 일치한다. R1은 일반적으로 전해질(YSZ)의 벌크저항으로 배분하였고, (R3Q3)는 potential을 인가하여 측정하면 저항의 크기가 줄어들어 이 값을 산소의 환원반응에 의해서 발생하는 전극반응저항(ReI)과 CPE의 병렬회로로 해석하였다. 그리고 남아있는 병렬회로인 (R2Q2)는 $(La_{0.8}Sr_{0.2})_1Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$ /YSZ의 계면반응으로 형성된 반응물 층에 의해 나타나는 것으로 생각된다. Fig. 4의 결과에서 알 수 있듯이, $(La_{0.8}Sr_{0.2})_1Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$ 을 1300°C에서

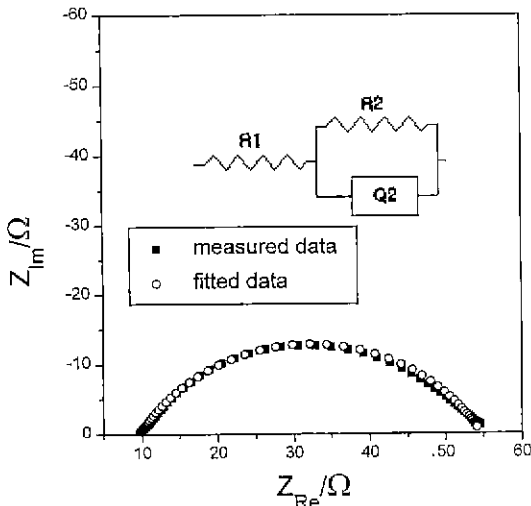


Fig. 8. AC impedance spectrum of $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.95}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_3$ measured at 900°C in air.

Table 2. Electrode Reaction Resistance and Capacitance

Composition	Electrode Reaction Resistance (Ωcm^2)	Capacitance ($F cm^{-2}$)
$(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.95}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_3$	7.2	4.0×10^{-3}
$(La_{0.8}Sr_{0.2})_1Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$	33.7	1.24×10^{-3}

열처리하면 전해질/양극의 계면에서 $La_2Zr_2O_7$ 가 생성되고. 임피던스 스펙트럼에 $La_2Zr_2O_7$ 에 의한 반원이 생성된다. Fig. 8은 $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.95}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_3$ 의 후막을 1200°C에서 열처리하고 900°C에서 측정된 임피던스 스펙트럼이다. Fig. 8의 스펙트럼은 전극반응저항과 CPE의 병렬회로 1개(R2Q2)와 저항(R1)으로 구성된 등가 회로를 나타낸다. 두 임피던스 스펙트럼의 결과에서 알 수 있듯이, 전체적인 저항의 크기가 크게 차이가 나는데, 이것은 반응생성물의 영향으로 생각된다. 두 임피던스 스펙트럼의 저항과 정전용량을 Table 2에 나타내었다.

작동전극의 면적이 $0.16 cm^2$ 이므로 전극면적을 곱하여 Table 2의 전극반응저항값을 계산하였다. $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.95}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_3$ 의 전극반응저항이 $7.2 \Omega cm^2$ 인데 반하여 $(La_{0.8}Sr_{0.2})_1Mn_{0.7}Co_{0.3}O_3$ 의 전극반응저항은 $33.7 \Omega cm^2$ 로 거의 5배정도 차이가 나는 것은 미세구조 변화로 인한 감소도 있으나, 반응생성물로 의한 활성점의 감소가 주요한 원인이라 생각된다. 반응 생성물인 $La_2Zr_2O_7$ 의 1000°C 전기전도도는 $3.8 \times 10^{-5} S/cm$ 로 전해질의 전기전도도($0.1 S/cm$)에 비하여 매우 작다.⁹⁾ 또한 전해질/양극/기체의 3상계면은 산소환원반응의 활성점으로 작용하는데, 반응생성물인 $La_2Zr_2O_7$ 은 산소이온의 교환에 대한 장벽으로 작용함으로써 전기적인 성능을 감소시킨다.

4. 결 론

LSMC의 화학조성에 따른 LSMC와 YSZ의 반응성을 고찰하였다. Co의 치환양이 증가할수록 LSMC와 YSZ의 반응성이 증가하였는데, Co가 0.2, 0.3인 경우 Sr이 0.2보다 적으면 $La_2Zr_2O_7$ 의 생성이 우세하고, Sr이 0.3보다 크면 $SrZrO_7$ 의 생성이 촉진된다. 또한 모든 조성의 LSMC에서 A자리 결핍이 전해질과 양극의 반응성을 제어하는데 매우 효과적이다. LSMC의 반응성 실험결과 실험범위에서 $(La_{0.9}Sr_{0.1})_xMn_{0.8}Co_{0.2}O_3$ ($x=0.9-1$) 조성은 전해질과 반응생성물을 형성하지 않았다. 반응생성물은 임피던스 스펙트럼에서 새로운 반원을 형성시켰으며, 반응생성물로 인한 전해질/양극/기체의 활성점의 감

소로 전극반응저항이 크게 증가되었다.

REFERENCES

1. N.Q. Minh and Takehiko, "Science and Technology of Ceramic Fuel Cell," Elsevier Science B.V., pp.1-2 (1995).
2. N.Q. Minh, "Ceramic Fuel Cell," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(3), 563-588 (1993).
3. Guido Stochniol, Emmanuel Syskakis and Aristides Naoumidis, "Chemical Compatibilities Between Strontium-Doped Lanthanum Maganite and Yttria-Stabilized Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(4), 929-932 (1995).
4. B.C.H. Steele, S. Carter and J. Kajda, "Optimisation of Fuel Cell Components using $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ Exchange and Dynamic SIMS Technique," *Proc. 2nd Int. Symp. Solid Oxide Fuel Cells*, pp.517-525 (1991).
5. J.A. Labrincha, J.R. Frade and F.M.B. Marques, "Reaction between Cobaltate Cathode and YSZ," *Proc. 2nd Int. Symp. Solid Oxide Fuel Cells*, pp.689-696 (1991).
6. B.C.H. Steele, "Ceramic Materials for SOFC and Electrochemical Reactor Technology," *Electroceramics IV*, **2**, 663-676 (1994).
7. J.A.M. van Roosmalen and E.H.P. Cordfunke, "Chemical Reactivity and Interdiffusion of (La,Sr)MnO₃ and (Zr,Y)O₂, Solid Oxide Fuel Cell Cathode and Electrolyte Materials," *Solid State Ionics*, **52**, 303-312 (1992).
8. 김재동, 문지웅, 김구대, 김창은, "Glycine-Nitrate Process를 이용하여 산화물 출발물질로부터 (La,Sr)MnO₃ 분말의 제조." *요업학회지*, **34**(10), 1003-1008 (1997).
9. F.W. Poulsen and N. van der puil, "Phase Relations and Conductivity of Sr-and La-Zirconia," *Solid State Ionics*, **53-56**, 777-783 (1992).