

LSMC-YSZ Composite 양극의 임피던스 특성

김재동 · 김구대* · 문지웅 · 김창은 · 이동아*

연세대학교 세라믹공학과
· 한국과학기술연구원 세라믹공정센터
(1998년 5월 19일 접수)

Impedance Properties of LSMC-YSZ Composite Cathode

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

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.

*Ceramic Processing Center, KIST

(Received May 19, 1998)

요약

YSZ와 계면반응하지 않는 $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.95}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_3$ 에 전해질 물질인 YSZ를 첨가하여 양극의 분극특성을 고찰하였다. LSMC에 YSZ를 첨가함에 따라 삼상계면(Three Phase Boundary)이 증가하고, 분극저항이 감소하여 60:40wt% 비에서 최소값을 나타내었다. LSMC-YSZ composite 전극은 1200°C에서 소결하여 최소의 분극저항을 나타내었고, 정전용량의 값은 소결온도의 증가에 따라 증가하였다.

ABSTRACT

The polarization characteristics of the cathodes were discussed which were composed YSZ and $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.95}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_3$. The three-phase-boundary length increased with the addition of YSZ, resulting in the minimum polarization resistance at 60(LSMC) : 40(YSZ) wt%. When LSMC-YSZ composite cathodes was sintered at 1200°C, minimum polarization resistance was observed, and the capacitance increased with increasing sintering temperature.

Key words : LSMC-YSZ composite cathode, $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.95}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_3$, Polarization, Three phase boundary

1. 서 론

고체산화물 연료전지는 전기 화학적인 반응에 의하여 연료로부터 직접적으로 전기를 발생시켜 효율이 매우 높을 뿐만 아니라, 환경친화성 및 소규모 단위의 on-site발전에 적합한 장점을 가지고 있다.^[12] 단위전지의 효율은 양극의 특성에 크게 좌우되어, 고체산화물 연료전지에서 양극 물질의 최적화는 매우 중요하다. 고체산화물 연료전지의 양극은 다음과 같은 특성을 가져야한다. 높은 전기전도도와 전해질과 열팽창계수의 매칭, 산소환원반응에 대한 낮은 분극 및 전해질에 대한 낮은 반응성을 가져야한다.^[23] 일반적으로 사용되는 양극인 $LaMnO_3$ 는 전해질과 반응성이 작으나 산소이온전도도가 낮아 산소환원에 대한 분극이 크다.^[34] 이에 반하여 $LaCoO_3$ 계의 물질은 1000°C에서 전도도가 1000 S/cm이상이 되고, 높은 산소이온전도도로 인하여 산소환원반응에 대한 분극이 작다.^[56] 양극에서 일반적

으로 산소환원반응이 발생하는 삼상계면은 양극과 전해질과 기상이 접촉하는 부분으로,^[7] LSMC 단일상의 양극을 사용할 경우 삼상계면의 길이가 짧아 양극의 분극저항이 큰 단점이 있다. 그러나 양극에 전해질물질을 일정부분 첨가하여 전극을 제조하면 삼상계면의 길이가 증가하여 양극의 분극저항을 크게 줄일 수 있다. 또한 Co가 B자리를 일부 치환하면 열팽창계수가 증가하는데, YSZ를 첨가하여 열팽창계수를 낮출 수 있다. 새로운 양극재료인 $(La,Sr)(MnCo)_3$ (LSMC)와 전해질의 계면반응을 고찰하여 전해질과 반응성이 없는 조성을 제시하였고, LSMC에 YSZ를 첨가하여, YSZ의 첨가가 양극의 임피던스 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

페로브스카이트 분말은 Modified-GNP에 의하여 합

성하였다.⁹⁾ 출발물질로는 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 LSMC분말을 합성하였다. 각 조성의 LSMC분말이 합성되었는지 확인하기 위해 XRD(Philips PW1877)로 분석하였다.

$(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ 과 YSZ(Tosho, 8 mol% yttria stabilized zirconia)와의 계면반응을 분석하기 위해, YSZ시편을 LSMC분말로 둘러싸이도록 성형한 후, 시편을 1400°C에서 반응시켜 양이온의 확산 및 반응생성물을 EPMA(Jeol, Jax8600)로 분석하였다. LSMC와 YSZ의 질량비를 100:0에서 30:70까지 변화시키고, 습식 볼-밀링 공정을 통하여 복합체분말을 제조하였다. 양극의 전기화학적인 특성을 분석하기 위해 3-probe electrode method를 이용하였다. 전해질시편(두께 = 약 2.5 mm)은 YSZ분말로 일축성형을 하고, 정수압성형을 한 후 소결하여 준비하였다. 제조된 전해질의 한쪽 시편 위에 스크린 프린팅법으로 작동전극(working electrode)인 LSMC-YSZ Composite를 후막 인쇄하여 1000°C~1300°C에서 열처리하였고, 전해질시편의 반대쪽에는 반대전극(counter electrode)과 기준전극(reference electrode)으로 Pt전극을 인쇄하고 1000°C에서 열처리하였다. 전극의 두께는 약 20 μm이었다. 작동전극의 넓이는 0.16 cm²이고 반대전극과 기준전극의 넓이는 각각 0.25 cm², 0.09 cm²이고 Fig. 1에서처럼 작동전극과 반대전극은 반대에 위치하게 하였다. Pt mesh은 각 전극의 표면에 접촉체로 사용하였고 Pt mesh는 스프링에 의하여 각 전극에 접촉되도록 하였다. 전극의 전기화학적측정은 공기중에서 행하였다. 임피던스 측정은 Solatron 1260 Frequency Response Analyzer와 Solatron 1287 Potentiostat/Galvanostat로 측정하였고, 측정시 주파수 범위는 60 KHz~0.01 KHz이고 amplitude는 10 mV이다.

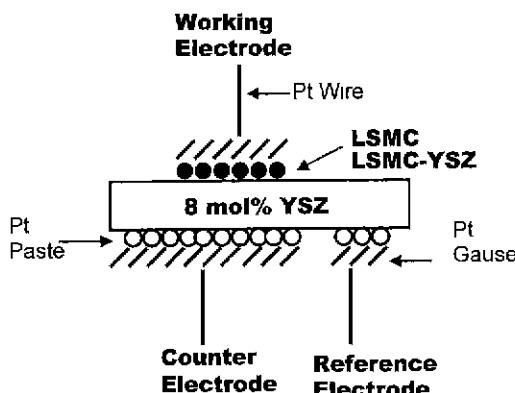


Fig. 1. Schematic diagram of the half cell configuration.

3. 결과 및 고찰

새로운 양극재료인 LSMC와 전해질인 YSZ의 계면반응 연구결과에 의하면 LSMC의 일부 화학조성은 전해질물질과 1400°C에서 반응을 시켜도 반응생성물인 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 과 SrZrO_3 상이 형성시키지 않는다.⁹⁾ $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ 분말을 합성하여 전해질과의 반응성을 XRD와 EPMA로 분석하였다. LSMC분말과 전해질분말을 1:1의 몰 비로 혼합하여 1400°C에서 5시간 반응시킨 결과 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 과 SrZrO_3 상이 형성되지 않았음을 XRD로 확인하였고, Fig. 2의 EPMA결과에서도 반응생성물이 형성되지 않았음을 알 수 있다. EPMA사진에서 왼쪽의 상이 전해질이고, 오른쪽의 상이 LSMC상이다. 전해질의 Zr, Y양이온은 양극으로 거의 확산을 하지 않고, 양극의 Mn이나 Co가 전해질로 확산한 것을 확인할 수 있다. 만약 계면에서 반응생성물이 생성되었다면 계면에서의 La, Sr의 농도가 높게 나타나 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 나 SrZrO_3 상이 생성되었음을 확인할 수 있다. 전해질과 반응성이 적은 $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ 로 화학조성을 고정하고, YSZ를 첨가하여 양극을 제조하였

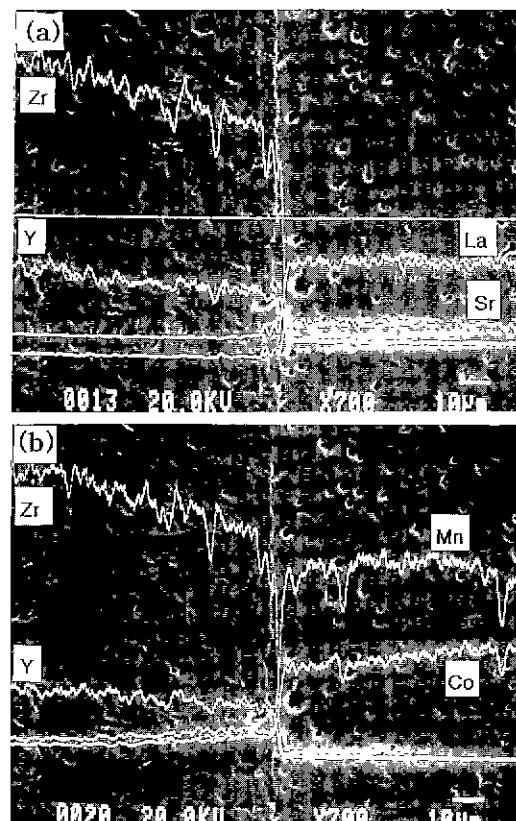


Fig. 2. EPMA line profile of elements in the reaction zone of $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{Mn}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$ /YSZ at 1400°C.

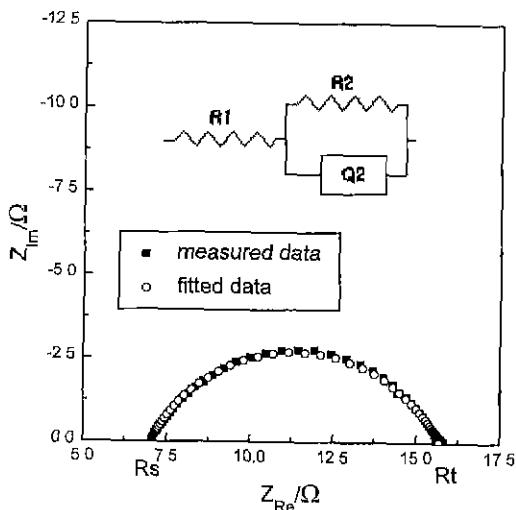


Fig. 3. AC impedance spectrum of $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.95}Mn_{0.8}Co_3O_4$ cathode measured at 1000°C in air.

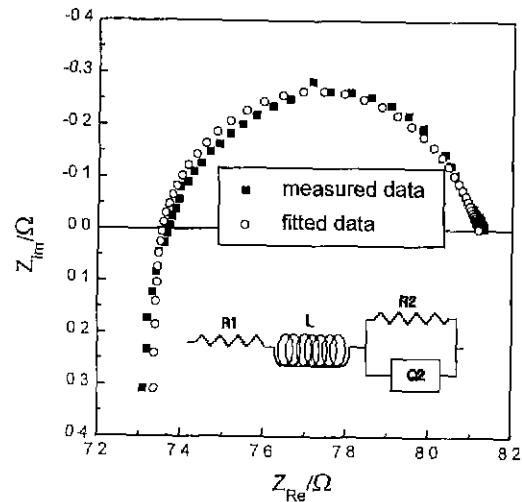


Fig. 4. AC impedance spectrum of LSMC-YSZ composite cathode (60:40 wt%) measured at 1000°C in air.

고, YSZ의 첨가가 양극의 분극특성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

YSZ가 첨가되지 않은 단일상인 $(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.95}Mn_{0.8}Co_3O_4$ 양극을 1200°C에서 소결한 후 1000°C 공기 중에서 측정한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 임피던스 측정 결과를 solatron의 fitting program에 의하여 분석하였다. 임피던스 스펙트럼은 저항과 CPE(constant phase element)로 이루어진 별렬회로 1개와 하나의 저항이 연결되어 있는 등가회로로 분석할 수 있는데, fitting 결과와 측정한 임피던스 결과가 거의 일치한다. R_p (polarization resistance)는 다음의 식에 의하여 구해진다.

$$R_p = R_t - R_s$$

R_t : total resistance

R_s : serial resistance

R_t 는 임피던스 스펙트럼의 실수축의 끝점이고, R_s 는 스펙트럼의 실수축의 시작점으로 두 값의 차이가 양극의 분극저항이 된다. 등가회로의 분석시 이상적인(ideal) 저항과 축전지의 별렬회로로 해석하지 않고, 저항과 CPE의 별렬회로로 분석하는 것은 임피던스평면상의 반원이 다소 짜그리져(depressed semicircle) 보이게 나타나기 때문이다. 등가회로의 이상적인 소자(ideal element)에서 벗어나게 만드는 것은 많은 요인이 복합적으로 작용하여 나타나지만, 전극의 구조적 문제와 전기화학반응이 일어나는 상태의 불균일성이 가장 큰 영향을 미친다. 즉 RC에 해당하는 시상수가 하나가 아니라 일정한 범위에서 분포되어 있기 때문이다. $R1$ 은 전해질의 별크저항과 백금선의 저항으로 배분되고, $R2$ 는 산소환원반응에 의하여 발생하는 전극반응저항과 CPE

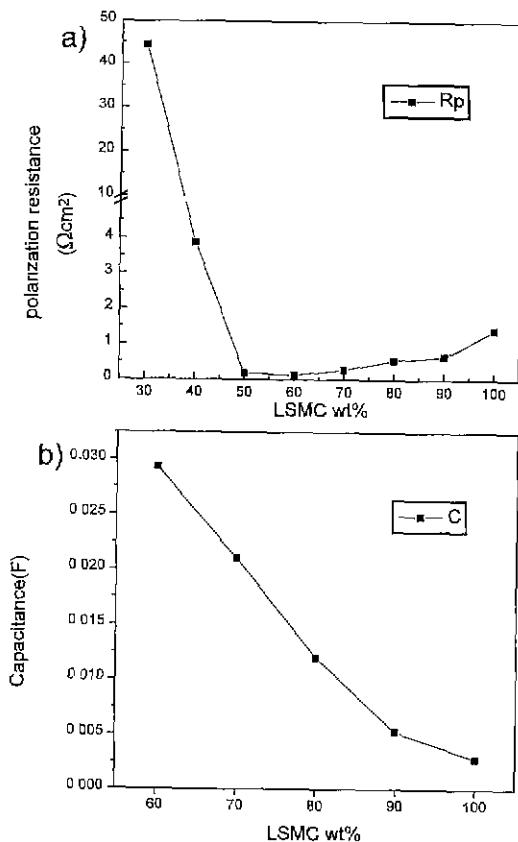


Fig. 5. Polarization resistance and capacitance of LSMC-YSZ composite cathode sintered at 1200°C with LSMC wt%. (a) resistance and (b) capacitance

의 병렬회로로 해석하였다.⁹⁾

LSMC와 YSZ의 질량비가 60:40인 composite전극을 제조하고 1200°C에서 소결한 후, 1000°C에서 측정한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 임피던스 스펙트럼은 저항과 CPE(constant phase element)로 이루어진 병렬회로 1개와 하나의 저항과 인덕턴스가 직렬로 연결되어 있는 등 가회로로 분석할 수 있다. 전기적신호를 전달하기 위한 lead wire에 의해 고주파에서 인덕턴스 성분이 생길 수 있는데, 인덕턴스는 주파수에 비례해 증가하므로 고주파부근에 생기기 쉽다. 그런데 1000°C보다 낮은 온도에서 측정을 하거나 LSMC-YSZ composite전극에서 YSZ 질량비가 증가하면 임피던스 스펙트럼은 두 개의 반원으로 분석된다. 본 논문에서는 임피던스 스펙트럼에 나타나는 반원의 반응기구보다 전체적인 전극의 분극저항에 초점을 맞추어 분석하였다. LSMC 단일상의 양극은 전극반응저항이 $1.392 \Omega\text{cm}^2$ 인데 반하여, 60:40비의 composite전극은 전극반응저항이 $0.122 \Omega\text{cm}^2$ 로 1/10로 감소하였다. Fig. 5a)는 YSZ의 첨가에 따라 LSMC-YSZ composite전극의 특성을 1000°C에서 측정한 결과로, 분극저항인 R_p (polarization resistance)를 나타낸 것이다. LSMC와 YSZ의 질량비를 100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, 40:60, 30:70으로 변화시켜 양극을 후막인쇄하고, 1200°C에서 소결한 시연의 특성을 평가하였다. Fig. 5a)의 결과에서 보듯이 LSMC 단일상의 전극일 때, R_p 값이 $1.392 \Omega\text{cm}^2$ 인데 반하여 YSZ의 첨가량이 증가할수록 분극저항이 감소하여 LSMC와 YSZ의 비가 60:40일 때 $0.12 \Omega\text{cm}^2$ 의 최소값에 이르고 50:50의 질량비에서 다시 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나 YSZ의 분율이 더욱 증가하여 질량비가 40:60되면 양극의 분극저항은 20배정도 증가하여 $3.88 \Omega\text{cm}^2$ 이되고, 질량비가 30:70에서는 분극저항이 $44.43 \Omega\text{cm}^2$ 정도로 급격히 증가한다. Composite 양극은 삼상계면을 양극전체로 확장시켜 분극저항을 감소시키려 하였으나 YSZ의 과잉첨가는 오히려 역효과를 야기시킨다. 질량비가 70:30인 경우 30:70에비하여 전해질/양극/기상이 접하는 삼상계면의 양은 유사할 것으로 생각되나 분극저항이 160배정도 차이가 나는 것은 percolation의 영향으로 LSMC의 연결성이 주요한 요인인 것 같다. Ni-YSZ cermet에서 전기전도도의 percolation threshold는 Ni가 cermet 부피의 30vol%를 차지할 경우라 알려져 있다.¹⁰⁾ 질량비가 30:70인 경우에 LSMC:YSZ의 부피비는 28.6%:72.4%로, 분말의 크기비에 따라 달라지겠지만 LSMC의 연결성이 매우 작아 분극저항이 매우 급격히 증가한 것으로 생각된다. 질량비가 40:60인 경우 부피비가 38.4%:62.6%로, 30:70에 비하여 composite전극에서 전자전도체인 LSMC

의 연결성이 증가되고 분극저항이 10배정도 감소하였다고 생각된다. Fig. 5b)는 전극반응의 정전용량을 LSMC와 YSZ의 질량비에 따라 나타낸 것이다.(여기서 CPE는 $Z_0^{-1}(j\omega)^n$ 로 나타내고, 정전용량의 값은 Z_0^{-1} 값을 말한다.) 전극반응의 정전용량은 전해질과 접촉한 양극의 면적과 관련이 있다고 보고되고 있다.⁷⁾ LSMC 단일상에 비하여 LSMC에 YSZ의 첨가량이 증가할수록 정전용량의 값이 증가하는 것을 알 수 있고, LSMC와 YSZ의 질량비가 60:40에서 0.029F의 값을 나타낸다. 정전용량의 증가는 LSMC와 YSZ의 분말의 접촉이 증가하는 것을 의미하고, 즉 양극/전해질/기상의 삼상계면이 증가하는 것을 의미한다. LSMC의 단일상의 양극인 경우 전기화학반응이 발생하는 양극/전해질/기상의 삼상계면이 전극과 전해질이 접촉되어 있는 2차원 평면에 존재하여 삼상계면의 길이가 짧으나, YSZ를 첨가하면 삼상계면이 전극의 전체로 확대되어 분극저항이 감소한다. 또한 YSZ의 첨가량이 증가할수록, 전기화학반응의 활성점인

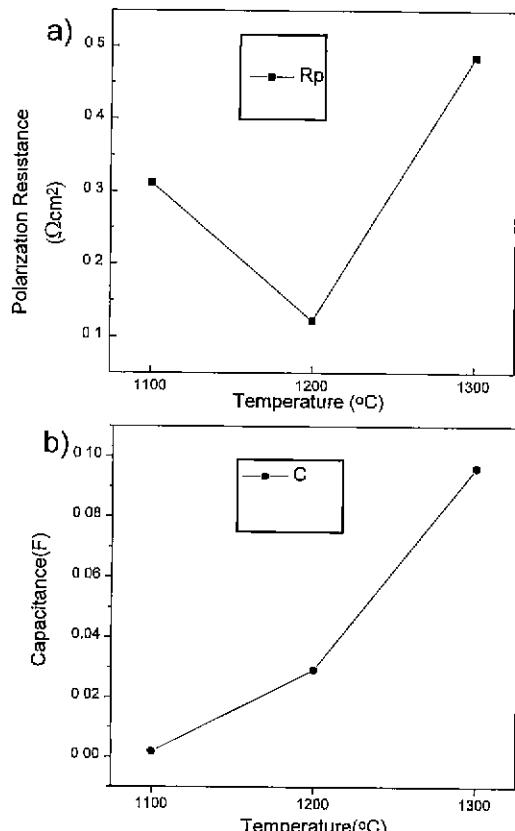


Fig. 6. Polarization resistance and capacitance of LSMC-YSZ composite cathode(60:40 wt%) with sintering temperature. (a) resistance and (b) capacitance

삼상계면이 확대되어 분극저항이 감소하나, 과잉으로 첨가하면 전자전도체인 LSMC의 연결성을 감소시켜, YSZ가 40wt%를 첨가할 경우 최소의 분극저항을 나타내었다.

Fig. 6a)는 LSMC와 YSZ의 질량비를 60:40으로 고정하고, 전극의 소결온도를 1100°C, 1200°C, 1300°C로 변화시켜 1000°C에서 양극의 분극저항을 측정한 결과이다. 전극의 소결온도 변화에 따라 양극의 분극특성이 변화하고, 1200°C에서 소결하였을 경우 최소값을 나타내었다. 1300°C로 소결을 하면 composite양극의 소결이 심하게 진행되어 전기화학반응의 활성점을 감소시켜 분극저항이 증가하였다. 1100°C에서 소결하였을 경우, 1200°C의 R_p 값의 약 3배의 값인 $0.312 \Omega\text{cm}^2$ 의 분극저항을 나타내었다. 단일상의 LSMC로 전극을 제조하여 소결온도에 따라 임피던스를 측정할 경우, 1100°C의 소결에서 삼상계면의 길이가 최대로 증가하여 최소의 분극저항을 나타내었다. 그러나 composite전극에서는 오히려 1200°C의 소결온도에서 최소의 분극저항을 나타낸 것은 LSMC의 연결성에 관련되어 있는 것 같다. 1100°C의 소결은 LSMC/YSZ/기상의 접촉면인 삼상계면을 증가시키나 낮은 소결온도로 인하여 LSMC의 연결성은

감소될 것으로 생각된다. 그러나 1200°C의 소결은 삼상계면이 약간 감소하나 각각의 LSMC의 연결성은 증가하고 분극저항이 최소로 나타난다. 즉 Fig. 5에서 언급한 것처럼 분극저항은 삼상계면의 양뿐만 아니라, 전자를 전도하는 LSMC의 연결성에도 크게 좌우된다. Fig. 6b)는 전극의 소결에 따른 전극반응의 정전용량(Q)의 결과이다. 소결온도가 증가할수록 정전용량의 값이 증가하는 것을 알 수 있다. 즉 소결온도가 낮은 경우 양극과 전해질은 point접촉을 하게되고, 결국 접촉면적이 작아 낮은 정전용량을 나타내지만, 1300°C의 소결온도는 양극 분말과 전해질분말을 face-to-face접촉을 만들어 정전용량을 증가시키고 삼상계면의 길이를 감소시킨다. Fig. 7은 각 온도에서 소결한 전극 파단면의 전자현미경 사진으로, Fig 6의 결과를 잘 설명해준다. composite전극의 파단면의 전자현미경사진으로 LSMC와 YSZ의 분말을 구별할 수는 있지만, 분말의 연결성과 치밀화정도는 확인할 수 있다. 1100°C에서 소결한 a)의 사진에서 소결온도가 낮아 입자들의 연결성이 작음을 알 수 있고, 1200°C에서 소결이 진행되어, 목(neck)이 커져 입자들의 연결성이 1100°C 비하여 증가되었음을 확인할 수 있다. 1300°C의 소결온도에서, 소결온도가 높아 치밀화가

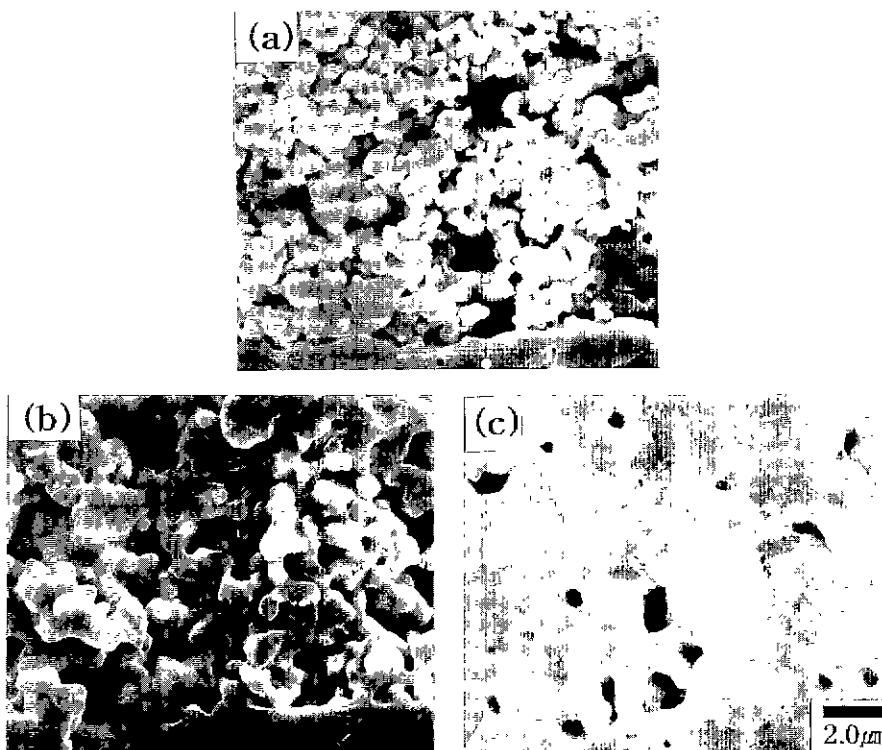


Fig. 7. SEM photographs of LSMC-YSZ composite with sintering temperature. (a) sintered at 1100°C, (b) sintered at 1200°C and (c) sintered at 1300°C.

상당히 진행되어 삼상계면의 길이도 감소하였을 뿐만 아니라, 매우 치밀한 구조를 가짐을 알 수 있다.

4. 결 론

$(La_{0.75}Sr_{0.25})_{0.95}Mn_{0.8}Co_{0.2}O_3$ 의 화학적 조성은 전해질인 YSZ와 계면반응으로 $La_2Zr_2O_7$ 와 $SrZrO_3$ 의 반응생성을 을 생성시키지 않는다. 이 조성의 LSMC에 YSZ를 첨가하여 제조한 전극의 특성을 고찰하였다. LSMC의 단일상의 전극인 경우 분극저항이 $1.392 \Omega\text{cm}^2$ 으로 크나 YSZ를 첨가함에 따라 분극저항이 감소하여 LSMC와 YSZ의 질량비가 60:40에서 $0.12 \Omega\text{cm}^2$ 로 최소값을 나타내었다. 전기화학반응이 발생하는 전해질/양극/기상의 삼상계면이 양극의 전체로 확대되고, LSMC의 연결성이 우수하여 60:40의 비에서 최소의 분극저항값을 나타내었다. 질량비가 60:40인 composite 양극을 1200°C 에서 소결하였을 때, 최소의 분극저항값을 나타내고, 정전용량값은 소결온도에 따라 증가하였다.

참고문헌

- N. Q. Minh and Takehiko, "Science and Technology of Ceramic Fuel Cell," Elsevier Science B.V., 1-2 (1995).
- N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cell," *J. Am. Ceram. Soc.*, 76(3), 563-88 (1993).
- 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).
- 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*, 517-525 (1991).
- 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*, 689-696 (1991).
- B.C.H. Steele, "Ceramic Materials for SOFC and Electrochemical Reactor Technology," *Electroceramics IV*, vol II, 663-676 (1994).
- J. Mizusaki, H. Tagawa, K. Tsuneyoshi and A. Sawata, "Reaction Kinetics and Microstructure of the Solid Oxide Fuel Cell Air Electrode $La_{0.6}Ca_{0.4}MnO_3/YSZ$," *J. Electrochemical. Soc.*, 138(7), 1867-1873 (1991).
- 김재동, 문지웅, 김구대, 김창은, "Glycine-Nitrate Process 를 이용하여 산화물 출발물질로부터 $(La,Sr)MnO_3$ 분말의 제조," *한국요업학회지*, 34(10), 1003-1008 (1997).
- 김재동, 김구대, 문지웅, 김창은, 이해원, 이동아, "LSMC 와 YSZ의 계면반응 및 임퍼던스 특성," *한국요업학회지*, 인쇄중.
- D.W. Dees, T.D. Claar, T.E. Easler, D.C. Fee and F.C. Mrazek, "Conductivity of Porous $Ni/ZrO_2-Y_2O_3$ Cermet," *J. Electrochem. Soc.*, 134, 2141-2146 (1987).