

LSM 및 LSM-YSZ 양극의 임피던스 특성에 미치는 집전층의 효과

문지웅 · 이홍림 · 김구대* · 김재동 · 이해원*

연세대학교 세라믹 공학과

*한국과학기술연구원 세라믹공정연구센터

(1998년 7월 16일 접수)

Effect of Current Collecting Layer on the Impedance of LSM and LSM-YSZ Cathode

Ji-Woog Moon, Hong-Lim Lee, Goo-Dae Kim*, Jae-Dong Kim and Hae-Won Lee*

Dept. of Ceramics, College of Eng., Yonsei University

*Ceramic Processing Research Center, Korea Institute of Science and Technology

(Received July 16, 1998)

요 약

공기중 800°C에서 LSM-YSZ 양극의 교류임피던스 특성을 분석한 결과, YSZ 첨가 효과에 의해, 삼상(LSM/YSZ/기공)계면이 증가하여, LSM 양극에 비하여 양극의 분극저항 R_p 값이 크게 감소하였다. 그러나 LSM-YSZ 양극의 비저항이 크기 때문에, 양극의 in-plane 저항이 커서 ohmic 저항 R_1 이 LSM 양극에 비하여 증가하였다. LSM-YSZ 위에 LSM을 집전층으로 형성시키면 집전층의 간격을 줄이는 것과 동일한 효과에 의해 R_1 값을 감소시킬 수 있었다. LSM 단미 양극에 Pt 나 LSCO를 집전층으로 형성한 경우에는 R_1 값은 거의 변하지 않았지만 분극저항 R_p 값이 줄어들었다. Pt를 집전층으로 형성한 경우 Pt의 열처리 온도를 증가시키면 R_1 값은 변화가 없었지만 R_p 값은 증가하였다. 이것은 산소 분자의 흡착 및 해리 반응이 LSM 표면에서 뿐만 아니라 집전층 재료의 표면에서도 진행되어, 결과적으로 LSM 양극의 분극저항을 감소시키기 때문에 발생하는 현상들이다. 산소 분자의 해리특성이 우수하다고 알려진 LSCO를 LSM-YSZ 양극의 집전층으로 사용한 결과 ohmic 저항 R_1 과 분극저항 R_p 가 동시에 감소하였다.

ABSTRACT

Effect of current collecting layer on the cathode was characterized by AC impedance spectroscopy at 800°C, under flowing air. LSM-YSZ composite cathode showed lower polarization resistance due to the increase of triple phase (LSM/YSZ/Pore) boundary length by incorporation of YSZ. Ohmic resistance, R_1 of LSM-YSZ was higher than that of pure LSM, however, because in-plane resistance of the cathode was fairly high due to its high specific resistivity. To reduce the in-plane resistance of LSM-YSZ cathode, cathode side current collecting layer was required. Ohmic resistance, R_1 was reduced after forming LSM current collecting layer on the LSM-YSZ cathode. In case of pure LSM cathode, the formation of Pt, or LSCO current collecting layer, reduced polarization resistance, R_p , but ohmic resistance, R_1 was relatively constant. After annealing of LSM cathode with Pt current collector at higher temperature, polarization resistance, R_p was increased but ohmic resistance, R_1 was constant. These phenomena indicate that Pt or LSCO current collecting layers act as a catalytic layer for oxygen reduction of pure LSM cathode. LSCO current collector was effective in reducing the ohmic and polarization resistance of LSM-YSZ cathode.

Key words : Current collecting layer, LSM, LSM-YSZ, Impedance, In-plane resistance

1. 서 론

Sr-doped LaMnO_3 (Sr-doped Lanthanum Manganite; LSM)계 양극(cathode) 재료는 전해질인 YSZ와 열팽창 계수가 비슷하고, 조성 및 결합구조 제어에 의하여 YSZ

전해질과의 계면반응이나 확산을 억제할 수 있을 뿐만 아니라, 고온(1000°C)에서는 산소의 환원반응에 대한 분극저항도 상당히 낮아서 고온형(1000°C) SOFC에서는 가장 일반적으로 채택하고 있는 재료이다.¹⁾ 그러나 음극 지지형 SOFC의 작동목표 온도인 800°C에서는 분극저항

이 상당히 커서 사용하기 어렵다. LSM 은 산소환산 계수가 매우 낮으므로 전기화학적 활성점은 삼상(LSM/YSZ/기공)계면 부근에만 형성된다. LSM 보다 성능이 우수하여 800°C에서도 전극으로 사용할 수 있는 대표적인 재료로는 $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$ (LSCO)²⁻⁴⁾ 및 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}$ (LSCF)⁵⁾ 등이 있다. 이 재료들은 LSM 보다 전자전도도가 크면서도 산소이온전도도가 상당히 높아서 전기화학적 활성점이 전극전체에 분포한다는 특징을 갖는다. 그러나 이 재료들은 운전 온도에서 YSZ와의 계면반응이 심하여 YSZ 막으로 구성된 음극지지형 SOFC 에는 적용하기 어렵다.

최근에는 LSM의 계면반응에 대한 안정성을 유지하면서 전기화학적 성능을 향상시키기 위하여 LSM과 YSZ를 혼합하여 삼상(LSM/YSZ/기공)계면을 크게 증가시킨 LSM-YSZ 양극에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.⁶⁾ 현재 개발되고 있는 대부분의 YSZ 박막형 SOFC의 연구에서 LSM-YSZ 양극을 적용하고 있으며, Siemens⁷⁾ 에서는 고온형 SOFC 에서도 LSM-YSZ 양극을 채택하여 단전지의 성능을 크게 향상시켰다.

M. Juhl⁸⁾ 등은 LSM-YSZ 양극 위에, LSM 층을 집전층으로 형성하여 이층구조를 갖는 양극을 이용하여 연구하였다. 대면적 스택을 제조하는 Siemens⁷⁾나 IWE에서는 LSM+YSZ 양극의 전자전도성이 나쁘기 때문에 이러한 이층구조의 양극을 사용하고 있다. 그러나 집전층이 양극 성능에 미치는 영향에 대한 분석은 문헌상에서 찾아보기 어렵다. 본 연구에서는 LSM-YSZ 및 LSM 양극 표면에 형성된 집전층의 효과를 교류임피던스 분석으로 관찰하였다. 또한 $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$ 를 집전층으로 사용할 것을 제안하고 그 효과를 분석하였다.

2. 실험방법

양극으로는 $La_{0.65}Sr_{0.3}MnO_3$ -YSZ(LSM-YSZ) 및 $La_{0.65}Sr_{0.3}MnO_3$ (LSM)을, 집전층으로는 $La_{0.65}Sr_{0.3}MnO_3$ (LSM)과, $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$ (LSCO)를 적용하였다. $La_{0.65}Sr_{0.3}MnO_3$ 과 집전층 분말인 $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$ 는 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 출발물질로 사용하여 Glycine-Nitrate Process⁹⁾에 의하여 합성하였다. 양극분말과 집전층 분말은 모두 1000°C 에서 하소하였다. LSM-YSZ 양극은 $La_{0.65}Sr_{0.3}MnO_3$ 에 40 wt%의 TZ8Y 분말을 혼합하여 LSM-YSZ 양극을 제조하였다.

전해질 시편의 한 면에 스크린프린팅법으로 작동전극(working electrode)인 LSM-YSZ과 LSM을 각각 인쇄하고 1200°C에서 2시간 동안 소결하였다. 전해질(YSZ)

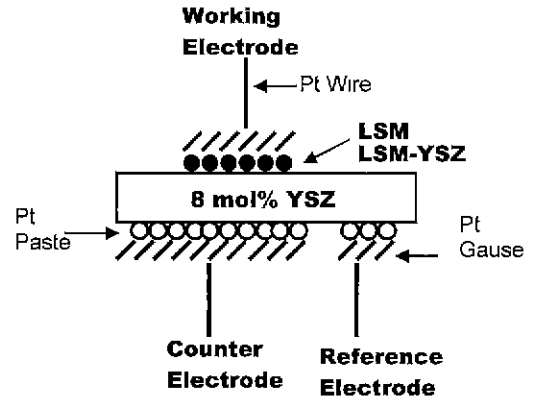


Fig. 1. Schematic diagram of half cell configuration.

디스크 반대쪽에는 반대전극(counter electrode)과 기준전극(reference electrode)으로 백금(Pt) 페이스트를 스크린프린팅 하고 1100°C에서 1시간 동안 열처리하였다. 작동전극의 넓이는 0.16 cm² 이고 반대전극과 기준전극의 넓이는 각각 0.95 cm², 0.09 cm² 이었으며 Fig. 1과 같이 작동전극과 반대전극은 전해질 디스크의 반대에 위치하게 하였다. 전극과 장치의 연결을 위해서는 백금망(Pt gauze)을 전극 위에 두고 spring-loading 방식으로 접촉시켰다.

교류임피던스는 Solartron 1260 FRA 및 1280 Electrochemical Interface를 이용하여 측정하였으며, 측정 주파수는 70 kHz에서 0.05 Hz 범위이고 작동전극과 기준전극 사이에 인가하는 교류전압의 크기는 10 mV 이었다. 측정은 800°C에서 MFC(MKS, USA)를 이용하여 공기를 200 cc/min로 흘리면서 진행하였다. 임피던스분석 결과는 EQUIVCRT software를 이용하여 NLLS(Non Linear Least Square) fitting⁹⁾에 의하여 분석하였다.

교류임피던스 측정을 마친 시편의 양극 위에 집전층을 형성하였다. LSM-YSZ 양극에는 LSM과 LSCO를, LSM 양극에는 Pt와 LSCO를 각각 집전층으로 인쇄하고 1100°C에서 1시간동안 열처리하였다. LSM 양극 위에 형성한 Pt 집전층의 경우는 집전층의 표면적의 변화에 따른 효과를 확인하기 위하여 800°C에서 열처리한 시편의 교류임피던스를 측정하고, 측정시스템의 온도를 1100°C까지 올려 1시간 동안 유지한 후에, 800°C에서 다시 교류임피던스를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 양극과 집전망 사이의 in-plane ohmic 저항 모델

이상적인 SOFC 전극재료는 전극표면전체가 등전위면을 형성하여 이온전류가 전극면적 전체에 균일하게

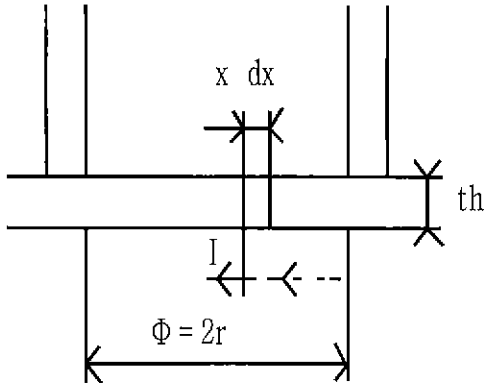


Fig. 2. Schematic representation of a cylindrical pore on top of the LSM-YSZ cathode layer.

흐르며, 집전자와의 접촉저항이 없어야 한다. 실제 전극에서는 세라믹 전극의 전자전도도가 충분치 않아 전극 표면 전체가 등전위면을 형성하지 못하기 때문에 in-plane 전압강하가 일어난다. 이러한 in-plane 저항은 전극재료의 비저항 뿐만 아니라 전극의 두께 집전망의 mesh 간격 등과 같은 형상인자들과도 관계가 있다. 본 연구에서는 M. Kleitz^[11] 등이 박막형 양극 연구에서, 박막의 두께와 양극의 in-plane 저항의 관계를 설명하기 위하여 세운 모델을 이용하여, LSM-YSZ 양극에서 ohmic 전압강하에 미치는 인자들에 대하여 고찰하였다.

Fig. 2와 같이 두께 th의 전극 위에 반경 r의 간극을 두고 있는 ring 형태의 집전층이 형성되어 있다고 가정하자. In-plane 전류 I가 반경 r 두께 dx 인 링을 통과한다고 가정할 때 전류밀도를 i 라고 하면

$$I = \pi x^2 i \tag{1}$$

이고 ρ_e 를 전극물질의 비저항($\Omega \cdot \text{cm}$) 이라고 할 때, 저항 dR은 식 (2)와 같이 된다.

$$dR = \rho_e \frac{dx}{2\pi x \cdot th} \tag{2}$$

식 (2)에서 링을 통과하면서 발생하는 in-plane ohmic 전압강하 dU는 식 (3)과 같이 된다.

$$dU = \frac{\rho_e i}{2th} \times dx \tag{3}$$

식 (2)를 적분하면 반경 r 내에 있는 집전망과 직접 접촉하지 못하고 있는 전극의 ohmic 전압강하 U는 아래의 식 (4)와 같이 된다.

$$U_{\text{inplane}} = \frac{\rho_e i}{4th} r^2 \tag{4}$$

$$U_{\text{crossplane}} = \rho_e \times i \times th \tag{5}$$

$$U = U_{\text{inplane}} + U_{\text{crossplane}} = \rho_e i \times \left(\frac{r^2}{4th} + th \right) \tag{6}$$

전극재료 자체의 비저항(ρ_e)이 작은 경우에는 일반적으로 적용하는 양극의 두께 범위 내에서는 식 (5)의 cross-plane 방향의 전압강하를 무시할 수 있다. M. Kleitz 등의 경우는 전극재료의 비저항은 매우 작지만 전극의 두께가 0.1 μm 정도로 매우 얇기 때문에 양극에 의한 ohmic 전압강하는 식 (4)에 의하여 설명된다.

LSM-YSZ의 경우는 양극재료의 비저항(ρ_e)이 크기 때문에 전극의 두께를 크게 증가시킬 경우에는 식 (6)에 의하여 전압강하의 크기가 결정된다. 식 (6)에 의하면 LSM-YSZ 양극의 두께를 증가시킬 경우에, 왼쪽 항인 in-plane 저항은 줄어들지만, 오른쪽 항의 cross-plane 저항이 증가한다. 또한 전극두께의 증가는 농도분극 (concentration)을 유발할 수도 있다. 식 (6)에 의하면 r^2 항을 줄이는 것이 LSM-YSZ 양극의 ohmic 저항을 줄이는데 효과적인 방법이라는 것을 알 수 있다. 금속계 연결재료(interconnect)는 전자전도성이 우수하여 등전위면을 형성하는 것으로 간주할 수 있는데, 표면에 가스의 흐름에 필요한 통로가 형성되어 있어 실제 전극과의 접촉 면적이 넓지 않다. 그래서 양극과 연결재료 사이에 집전망을 삽입하게 되는데, 대개 Pt와 같은 금속재료의 땅이 사용된다. 그러나 금속망의 경우도 mesh 간격만큼은 전극표면과의 직접 접촉이 없기 때문에 이온전류의 면방향 흐름이 존재하고 여기에 수반되는 다른 in-plane 전압강하가 일어날 수 있다. 그러므로 근본적으로 r^2 항을 줄이기 위해서는 양극표면에 LSM-YSZ에 비하여 전자전도성이 우수한 집전층을 형성함으로써 가능하다고 생각된다.

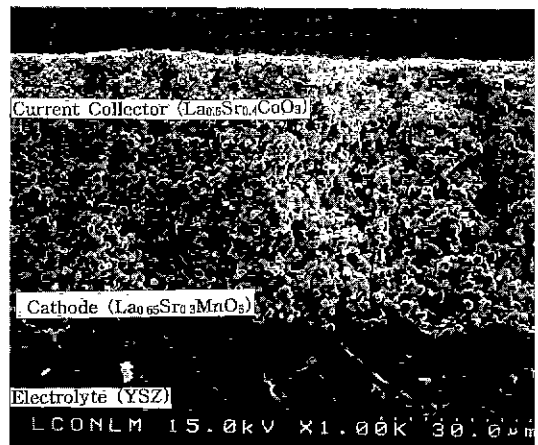


Fig. 3. Cross section of LSCO current collector on pure LSM cathode.

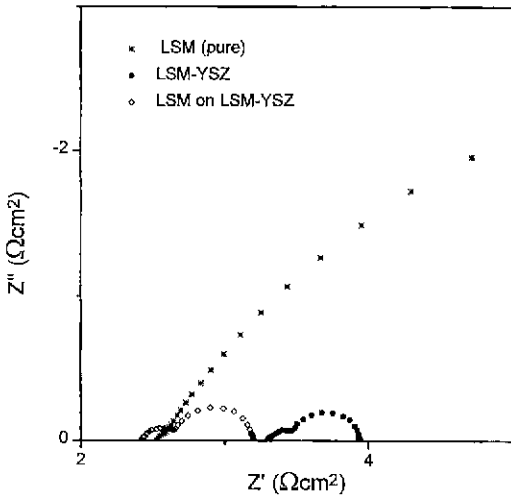


Fig. 4. Evolution of impedance spectra at 800°C under flowing air.

3.2. LSM-YSZ 양극의 교류임피던스 특성에 미치는 LSM 집전층의 효과

Fig. 3은 본 연구에서 다루는 집전층의 형태를 보여주기 위하여 LSM 단미 양극 위에 형성된 LSCO 집전층의 단면미세구조 사진을 제시하였다. 같은 조성의 양극도 미세구조나 두께 편차에 의하여 시편마다 전극 성능의

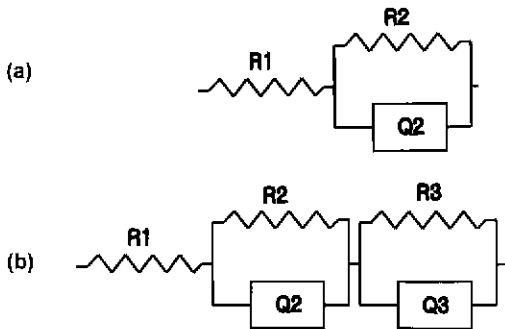


Fig. 5. Equivalent electrical circuit used in the non-linear least squares of the impedance diagrams. (a) $R_1(R_2Q_2)$ and (b) $R_1(R_2Q_2)(R_3Q_3)$

편차가 발생하기 때문에, 항상 동일한 양극에 대하여 집전층의 영향을 평가하였다. 교류임피던스 분석을 통하여 양극/전해질(YSZ) 사이에 존재하는 ohmic 저항 및 분극 저항을 구분할 수 있다. Fig. 4는 공기중 800°C에서 LSM 단미 양극(a), LSM-YSZ(40%) 양극(b) 및 LSM 집전층이 형성된 LSM-YSZ(40%) 양극(c)의 교류임피던스 특성을 각각 Nyquist plot 한 것이다. LSM을 양극으로 사용한 경우에는 Fig. 5(a)의 $R_1(R_2Q_2)$, LSM-YSZ를 양극으로 사용한 경우와 LSM 양극에 집전층을 형성한 경우에는 Fig. 5(b)의 $R_1(R_2Q_2)(R_3Q_3)$ 의 등가회로로 교류임피던스 분석 결과를 해석하였다. Equivcrt program 을 이용한 NLLS fitting 결과와 측정된 임피던스 결과가 거의 일치하였으며 각각의 저항 성분들은 아래와 같은 의미를 갖는다.

$$R_s=R_1=\text{Lead wire resistance+bulk resistance of electrolyte+in-plane resistance} \quad (7)$$

$$R_p=R_2+R_3 : \text{Total electrode polarization resistance} \quad (8)$$

$$R_t=R_1+R_2+R_3 : \text{total resistance} \quad (9)$$

R_1 는 임피던스 스펙트럼의 실수축의 끝점이고, R_2 는 스펙트럼의 실수축의 시작점으로 두 값의 차이가 양극의 분극저항이 된다. 등가회로의 분석시 이상적인(ideal) 저항과 축전지의 병렬회로로 해석하지 않고, 저항과 CPE (Constant Phase Element, Q)의 병렬회로로 분석하는 것은 임피던스평면상의 반원이 다소 찌그러지기(depressed semicircle) 때문이다. 등가회로가 이상적인 소자(ideal element)에서 벗어나게 되는 것은 많은 요인이 복합적으로 작용하여 나타나지만, 전극의 구조적 문제와 전기화학반응이 일어나는 상태의 불균일성이 가장 큰 영향을 미친다. 즉 RC 에 해당하는 시상수가 하나가 아니라 일정한 범위에서 분포되어 있기 때문이다. Table 1에 Fig. 4의 저항성분들을 등가회로로 분석한 결과를 정리하여 나타내었다.

Y.Shibuya¹²⁾ 등에 의하면 LSM-YSZ 양극의 분극저항이 Fig 4에서와 같이 복소평면상에서 두 개의 반원으로 나타나는 것은 적어도 두 개의 반응 즉 전하전달반응과

Table 1. The Fitted AC Impedance Parameters Obtained After Deconvolution of the Spectra in Fig. 4

Nomination	R_1 (Ωcm^2)	R_2 (Ωcm^2)	Q_2		R_3 (Ω)	Q_3		R_p (Ωcm^2) (R_2+R_3)
			Y_0 (F)	n		Y_0 (F)	n	
LSM (pure)	2.51	8.37	1.37×10^{-2}	0.65	-	-	-	8.37
LSM-YSZ	3.27	0.24	2.44×10^{-2}	0.56	0.44	4.47×10^{-2}	0.90	0.68
LSM on LSM-YSZ	2.40	0.28	1.03×10^{-2}	0.65	0.53	5.48×10^{-2}	0.90	0.81

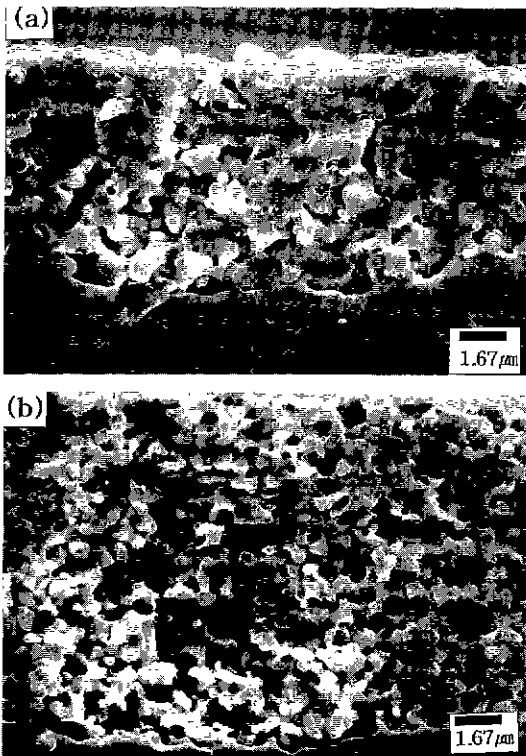


Fig. 6. Cross section of (a) LSM-YSZ cathode sintered at 1200°C and (b) its YSZ network. (etched using HCl)

해리된 산소원자의 확산이 양극의 전기화학 반응의 속도단계를 좌우하고 있다는 것을 의미한다고 하였다. 본 연구에서는 고주파수 부분에서 나타나는 ohmic 저항 R_1 과 저주파수 부근의 반원으로 나타나는 분극저항 R_p 를 구분하는 것이 목적이었으므로, 각 반원에 해당하는 전기화학반응을 분석하지는 않았다.

LSM은 1000°C에서는 분극저항이 작아서 양극으로 사용할 수 있는 재료이지만, 800°C에서는 분극저항 R_p 값이 $8.37 \Omega\text{cm}^2$ 나 되기 때문에, 중온형(800°C) SOFC에서는 양극으로 응용이 불가능하다고 판단되었다. LSM-YSZ(40%) 양극은 Fig. 6의 미세구조 사진에서 제시된 바와 같이 양극 층에 혼합된 YSZ에 의하여 삼상계면이 양극층 전체에 3차원적으로 분포하기 때문에, LSM 단미 양극 보다 훨씬 낮은 $0.68 \Omega\text{cm}^2$ 의 분극저항을 나타내었다.

그러나 ohmic 저항 R_1 값은 오히려 LSM 단미 보다 더 크게 나타났다. 이것은 3.1 절에서 설명한 바와 같이 전자전도성이 거의 없는 YSZ를 40% 나 혼합한 LSM-YSZ 양극의 비저항(ρ_e)이 매우 크기 때문이다. Fig. 4(c)에서 LSM 집전층을 LSM-YSZ 위에 형성시키면 양

극의 R_1 값이 크게 줄어드는 효과를 확인할 수 있었다. Ohmic 저항 R_1 은 양극의 in-plane 저항과 작동전극과 기준전극 사이의 전해질의 cross-plane 저항으로 구성된다. 작동전극과 기준전극의 거리와 LSM 집전층의 형성은 무관하므로, R_1 의 감소는 3.1 절에서 제시된 식 (6)에서 r_2 항을 줄이는 효과에 의하여 양극의 in-plane 저항이 감소하기 때문이라고 설명할 수 있다.

Sasaki¹³⁾ 등은 불균일한 이온전류의 분포가 양극의 분극저항을 증가시킨다는 연구결과를 보고하였다. 그러나 본 연구에서는 LSM 집전층 형성이 양극의 분극저항 R_p 값에 미치는 영향은 거의 없었다. 이것은 Sasaki 등은 전류단절법으로 실험했기 때문에 상당량의 이온전류가 흐르는 조건에서 분극저항을 측정하였지만, 본 연구에서는 10 mV 정도의 교류를 가했기 때문에 이온전류의 크기가 매우 작아서 R_p 의 증가가 두드러지지 않았다고 생각된다.

3.3 집전층의 파생효과

본 연구에서는 기존에 적용되고 있는 LSM 보다 전도성이 우수한 재료를 집전층에 적용하고자 하였다. Table 2는 여러 가지 perovskite 재료의 전기전도도가 나타나 있다. 이들 중 LSCO 계의 전기전도도가 단연 높으므로 집전층으로서 활용가능성을 연구하였다. 우선 LSM 단미를 양극으로 하고, 그 위에 Pt, LSCO를 각각 집전층으로 형성하여 Pt 및 LSCO 집전층의 효과를 공기중 800°C에서 교류임피던스법으로 분석하여, 그 결과를 Fig. 7과 Fig. 8에 각각 도시하였으며, Table 3, Table 4에 각각 등가회로 분석 결과를 정리하였다. LSM 단미 및 Pt 집전층을 800°C에서 열처리 한 경우는 원점에서 R_1 만큼 떨어진 하나의 반원 ($R_1(R_2Q_2)$)로 fitting 하였지만, Pt 집전층을 1100°C에서 1시간 동안 열처리 한 경우나 LSCO 집전층을 1100°C에서 1시간 동안

Table 2. Electrical Conductivities of Some Perovskite Type Oxides at 1000°C

Material	Conductivity($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	Ref
$\text{La}_{0.92}\text{Sr}_{0.08}\text{MnO}_3$	61.9	(14)
$(\text{La}_{0.92}\text{Sr}_{0.08})_{0.91}\text{MnO}_3$	116.9	(14)
$\text{La}_{0.92}\text{Sr}_{0.08}\text{Mn}_{0.94}\text{Cr}_{0.04}\text{O}_3$	68.4	(14)
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$	80	(15)
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$	2000	(16)
$\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.2}\text{MnO}_3$	178	(17)
$\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$	76	(18)
$\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{Co}_{0.1}\text{MnO}_3$	130	(18)
$\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CoO}_3$	1240	(18)

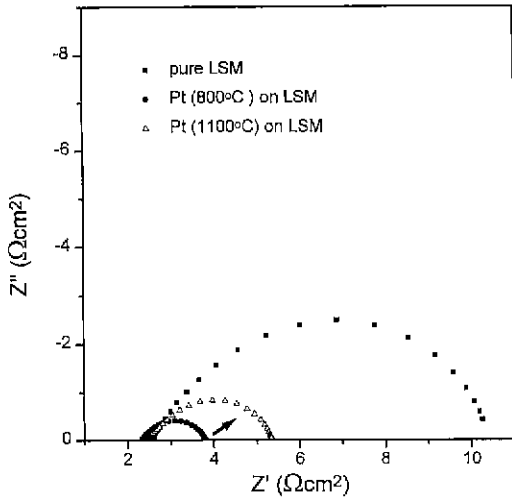


Fig. 7. Evolution of impedance spectra at 800°C under flowing air.

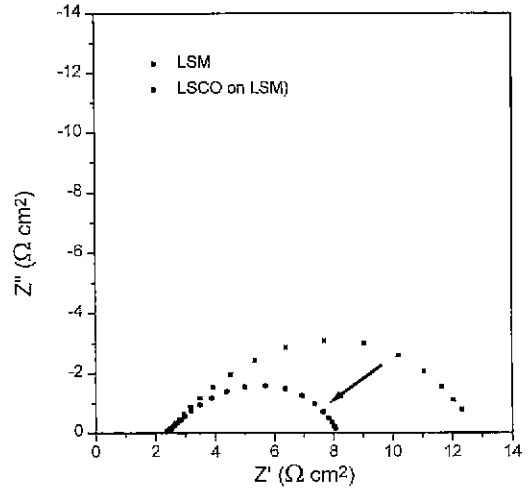


Fig. 8. Evolution of impedance spectra at 800°C under flowing air.

열처리한 경우에는 원점에서 R_1 만큼 떨어진 두 개의 반원 $R_1(R_2Q_2)(R_3Q_3)$ 로 fitting 하였다.

LSM 단위 양극에 집전층을 형성하여도 R_1 값의 변화는 거의 나타나지 않았으며, 분극저항 R_p 값이 크게 감소하였다. 이것은 LSM 단위 양극은 이미 충분한 전자 전도성을 갖고 있기 때문에 집전층 형성에 따른 in-plane 저항의 변화가 거의 없기 때문이라고 생각된다. 흥미로운 사실은 Pt나 LSCO 집전층이 YSZ와 접촉하고 있지 않기 때문에 삼상계면이 증가하지 않았는데도 LSM의 분극저항 R_p 값이 크게 감소하였다는 점이다. 이것은 LSM의 분극저항성분이 LSM/YSZ/기공의 삼상계면에서의 전하전달반응에만 관계되는 것이 아니라, 전극표면에서 일어나는 산소분자의 흡착 및 해리 반응

과 밀접한 관련이 있음을 시사한다. Fig. 7에서는 800°C에서 열처리한 Pt 집전층이 형성된 LSM 양극을 1100°C에서 재열처리하면 R_p 값이 $1.5 \Omega\text{cm}^2$ 에서 $2.98 \Omega\text{cm}^2$ 로 증가하고 있는 것을 보여준다. 이것은 소결에 의하여 Pt의 표면적이 줄어들어 백금의 표면에서 일어나는 촉매반응의 활성이 감소하기 때문이라고 생각되며, Pt나 LSCO 집전층이 촉매반응자리를 제공한다는 증거라고 할 수 있다.

Fig. 9는 LSCO를 LSM-YSZ 양극에 집전층으로 형성하고 집전층 형성 전후의 양극의 교류임피던스 측정 결과를 비교한 것이다. NLLS 분석결과는 Table 5에 정리하였다. Fig. 4의 LSM 집전층은 LSM-YSZ의 R_p 값을 줄이는 효과가 없었지만, LSCO 집전층은 R_1 값은 물론

Table 3. The Fitted AC Impedance Parameters Obtained After Deconvolution of the Spectra in Fig. 7

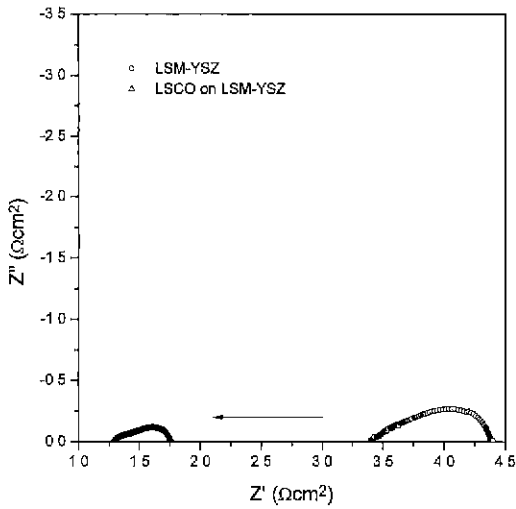
Nomination	R_1 (Ωcm^2)	R_2 (Ωcm^2)	Q_2		R_3 (Ω)	Q_3		R_p (Ωcm^2) (R_2+R_3)
			Y_o (F)	n		Y_o (F)	n	
LSM (pure)	2.51	8.37	1.37×10^{-2}	0.65	-	-	-	8.37
Pt (800°C) on LSM	2.33	1.50	1.40×10^{-2}	0.64	-	-	-	1.5
Pt (100°C) on LSM	2.42	0.23	4.34×10^{-3}	0.70	2.75	1.13×10^{-2}	0.63	2.98

Table 4. The Fitted AC Impedance Parameters Obtained After Deconvolution of the Spectra in Fig. 8.

Nomination	R_1 (Ωcm^2)	R_2 (Ωcm^2)	Q_2		R_3 (Ω)	Q_3		R_p (Ωcm^2) (R_2+R_3)
			Y_o (F)	n		Y_o (F)	n	
LSM (pure)	2.41	10.9	2.00×10^{-2}	0.62	-	-	-	10.9
LSCO on LSM	2.32	0.51	2.93×10^{-2}	0.50	5.38	1.39×10^{-2}	0.67	5.89

Table 5. The Fitted AC Impedance Parameters Obtained After Deconvolution of the Spectra in Fig. 9

Nomination	R_1 (Ωcm^2)	R_2 (Ωcm^2)	Q_2		R_3 (Ω)	Q_3		R_p (Ωcm^2) (R_2+R_3)
			Y_0 (F)	n		Y_0 (F)	n	
LSM (pure)	3.38	0.50	3.49×10^{-2}	0.63	0.52	6.31×10^{-2}	0.88	1.01
LSCO on LSM-YSZ	1.24	0.24	5.63×10^{-2}	0.50	0.28	10.01×10^{-1}	0.80	0.52

**Fig. 9.** Evolution of impedance spectra at 800°C under flowing air.

R_p 값도 크게 감소시키는 효과가 있었다. Ohmic 저항 R_1 값의 감소는 LSCO의 전자전도도가 LSM-YSZ 보다 매우 높아서 양극의 in-plane 저항이 줄어들기 때문이다. LSM-YSZ 양극의 R_p 값이 감소하는 주원인이 YSZ (LSM-YSZ)/LSCO 계면형성과, LSCO의 촉매효과 중 어떤 것인지는 단정하기는 어렵지만, LSM-YSZ 중의 YSZ 망목의 저항이 크기 때문에, LSM-YSZ/LSCO 계면에서 생성된 O^{2-} 가 YSZ 전해질까지 이동하는 반응경로가 R_p 값의 감소에 크게 기여하리라고 생각되지 않는다. 그러므로 LSCO가 갖는 산소분자의 해리에 대한 우수한 특성¹⁹⁾에 의하여, LSM 단미 양극에서 나타난 바와 같은 촉매효과로 인하여 R_p 값이 감소하였다고 생각된다. LSCO 집전층이 형성된 LSM-YSZ 양극의 분극저항 R_p 값은 800°C 공기흐름 중에서 $0.52 \Omega\text{cm}^2$ 이었다.

4. 결 론

1. LSM-YSZ 양극은 삼상(LSM/YSZ/기공)계면이 크게 증가하여, 800°C 공기흐름 중에서 교류임피던스 특성을 분석한 결과, LSM 단미에 비하여 양극의 분극저항 R_p 값이 크게 감소하였다. 그러나 LSM-YSZ 양극의, 비

저항이 크기 때문에, in-plane 저항이 커서 ohmic 저항 R_1 이 단미 LSM 보다 크게 관찰되었다. LSM-YSZ 위에 LSM을 집전층으로 형성시키면 집전망의 간격 r 을 줄이는 것과 동일한 효과로 R_1 값을 감소시킬 수 있었다.

2. LSM 단미 양극에 Pt 나 LSCO를 집전층으로 형성한 경우에는 ohmic 저항, R_1 값은 거의 변화가 없었지만 분극저항 R_p 값이 줄어들었다. R_1 값의 변화가 없는 것은 단미 LSM이 이미 충분한 전자전도성을 갖기 때문이다. Pt를 집전층으로 형성한 경우에 Pt의 열처리 온도를 증가시키면 R_1 값의 변화가 없이 R_p 값이 $1.5 \Omega\text{cm}^2$ 에서 $2.98 \Omega\text{cm}^2$ 로 증가하였다. 이것은 집전층이 촉매 역할을 하여 전극표면에서 일어나는 산소분자의 흡착 및 해리 반응의 속도를 증가시키기 때문에 발생하는 현상이라고 생각된다. LSCO를 LSM-YSZ 양극 위에 집전층으로 형성하면 R_1 과 R_p 를 동시에 감소시키는 효과를 얻을 수 있었다. LSCO 집전층이 형성된 LSM-YSZ 양극의 분극저항 R_p 값은 800°C 공기흐름 중에서 $0.52 \Omega\text{cm}^2$ 이었다.

REFERENCES

1. E.Siebert, A. Hammouche and M. Kleitz, "Impedance Spectroscopy Analysis of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -Ytria-Stabilized Zirconia Electrode Kinetics," *Electrochimica Acta.*, **40**, 1741-1753 (1995).
2. Y. Ohno, S. Nagata, K. Shirai and H. Sato, "Research on Cathode Materials for High-Temperature Solid Oxide Electrolyte Fuel Cells," *Bull. Electrotech. Lab.*, **44**, 40-48 (1980).
3. Y. Ohno, S. Nagata and H. Sato, "Effects of Electrode Materials on the Properties of High-Temperature Solid Electrolyte Fuel Cells," *Solid State Ionics*, **3/4**, 439-442 (1981).
4. T.J. Gray, "Strontium Ceramics for Chemical Applications," *J. Power Sources*, **6**, 121-142 (1981).
5. C.C. Chen, M.M. Nasrallah and H.U. Anderson, "Immittance Response of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-x}$," *J. of Electrochem. Soc.*, **142**(2), 491-496 (1995).
6. M.J.L. Ostergard, C.Clausen, C. Bagger and M. Mogensen, "Manganite-Zirconia Composite Cathodes for SOFC: Influence of Structure and Composition," *Electrochimica. Acta.*, **40**(12), 1971-1981 (1995).
7. A. Hafn and H. Landes, "Investigation into the Kinetics of SOFC Cathodes,"; pp. 595-605 in Proceedings

- of the 5th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells. Edited by U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa and W. Lehnert, Aachen/Germany, Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1997.
8. Mette Juhl, Soren Primdahl, Carrie Manon and Mogens Mogensen, "Performance/Structure Correlation for Composite SOFC Cathodes," *J. Power Sources*, **61**, 173-181 (1996).
 9. 김재동, 문지웅, 김구대, 김창은. "Glycine-Nitrate Process를 이용하여 산화물 출발물질로부터 (La,Sr)MnO₃ 분말의 제조," *요업학회지*, **34**(10), 1003-1008 (1997).
 10. B.A. Boukamp, "A Nonlinear Least Square Fit Procedure for Analysis of Impittance Data of Electrochemical Systems," *Solid State Ionics*, **20**, 31-44 (1986)
 11. M. Kleitz and F. Petilbon, "Optimized SOFC Electrode Microstructure," *Solid State Ionics*, **92**(1-2), 65-74 (1996).
 12. Y. Shibuya and H. Nagamoto, "Structure and Performance of La_{0.6}Sr_{0.38}MnO₃-YSZ Composite Cathode,"; pp. 510-519 in Proceedings of the 5th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells. Edited by U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa and W. Lehnert, Aachen/Germany, Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1997.
 13. K. Sasaki, J.P. Wirth, R. Gschwent, M. Godickemeier, L.J. Gauckler, "Microstructure-Property Relations Solid Oxide Fuel Cell Cathodes and Current Collectors," *J. Electrochem. Soc.* **143**(2) 530-543 (1996).
 14. M. Mori, N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa and M. Dokiya, "A New Cathode Material (La,Sr)_{1-x}(Mn_{1-y}Cr_y)O₃ (0≤y≤0.2) for SOFC," *Denki Kagaku*, **58**(6), 528-532(1990).
 15. U. Balachandran, S. E. Dorris, J. J. Picciolo and C. C. Mcpheeters, "Material and Fabrication Challenges in the Development of Monolithic Solid Oxide Fuel Cells,"; pp. 1541-1545 in Proceedings of the 24th IECEC, August, 1989, Wahinton D.C., U.S.A..
 16. H. Tagawa, J. Mizusaki, Y. Arai Y. Kuwayama, S. Tsuchiya, T. Takeda and S. Sekido, "Sinterability and Electrical Conductivity of Variously Prepared Perovskite-Type Oxide. La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃," *Denki Kagaku*, **58**(6), 512-519 (1990).
 17. H. Iwahara, T. Esaka and H. Hamajima. "Ca_xCe_{1-x}MnO₃ ± δ as a New Air Electrode Material for SOFC," *Denki Kagaku*, **57**(6), 591-594 (1989)
 18. A. Mackor, C.I.M.A. Spee, E.A. Van der Zouwen-Asink and J. Schoonman, "Mixed Conductivity in Perovskite SOFC Materials,"; pp. 251-255 in Proceedings of the 25th IECEC, August. 1990, Reno Nevada, U.S.A..
 19. Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, Y. Tomida and O. Yamamoto, "Cathodic Polarization Phenomena of Perovskite Oxide Electrodes with Stabilized Zirconia," *J. Electrochem. Soc.* **134**(11), 2656-2661 (1987).