

고체산화물 연료전지용 YSZ/La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃계 복합전극의 개발

윤성필 · 현상훈 · 김승구* · 남석우* · 홍성안*

연세대학교 세라믹공학과,
*한국과학기술연구원 전자·연료전지연구센터
(1999년 6월 28일 접수)

Development of YSZ/La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃ Composite Electrodes for Solid Oxide Fuel Cells

Sung Pil Yoon, Sang Hoon Hyun, Seung Goo Kim*,
Seok Woo Nam* and Sung An Hong*

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
*Battery & Fuel Cell Research Center, KIST, Seoul 136-791, Korea
(Received June 28, 1999)

초 록

YSZ(yttria stabilized zirconia) 졸을 LSM(La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃) 공기극 기공표면에 침적 코팅하고 낮은 온도(800~1000°C)에서 소결을 수행함으로써 가스-전해질-전극이 만나는 삼상계면(Triple Phase Boundary)이 크게 넓혀진 복합 전극을 개발하였다. 복합 전극에서는 LSM/YSZ의 계면 생성물인 La₂Zr₂O₇ 또는 SrZrO₃ 등은 발견되지 않았으며, YSZ 막이 LSM 표면에 형성됨으로써 전극저항(R_e)이 1/100배 정도로 감소될 수 있었다. 교류 임피던스 분석 결과 산소 환원에 대한 전극 반응은 전극의 미세구조에 영향을 받았다. YSZ 막을 코팅하지 않은 공기극의 경우 600°C~1000°C의 온도와 0.01~1 atm의 산소 분압 하에서 전극 반응이 유효 반응이었으나, YSZ 막을 코팅한 공기극의 경우 고온(950~1000°C)과 낮은 산소 분압(0.01~0.03 atm) 하에서는 코팅된 YSZ 막을 통한 산소의 확산이 유효 반응에 포함되었다.

ABSTRACT

YSZ/LSM composite cathode was fabricated by dip-coating of YSZ sol on the internal pore surface of a LSM cathode followed by sintering at low temperatures (800~1000°C). The YSZ coating significantly increased the TPB (Triple Phase Boundary) where the gas, the electrode, and the electrolyte were in contact with each other. Since the formation of resistive materials, such as La₂Zr₂O₇ or SrZrO₃, was prevented due to the low processing temperature and TPB was increased due to the YSZ film coating, the electrode resistance (R_e) was reduced about 100 times compared to non-modified cathode. From the analysis of a.c. impedance it was shown that microstructural change of the cathode, caused by YSZ film coating, affected the oxygen reduction reaction. In the case of non-modified cathode, the RDS (rate determining step) was electrode reactions rather than mass transfer or the oxygen gas diffusion in the experimental conditions employed in this study (600°C~1000°C and 0.01~1 atm of P_{O₂}). For the YSZ film coated cathode, however, the RDS involved the oxygen diffusion through micropores of YSZ film at high temperature of 950~1000°C and low oxygen partial pressure of 0.01~0.03 atm.

Key words : Composite electrode, LSM cathode, Sol-gel coating, Oxygen reduction reaction, Rate determining step

1. 서 론

연료전지는 전기화학반응을 이용한 발전 장치로서 기존 장치에 비하여 발전 효율이 높고, 환경 보전성이 우수하여, 미래의 전원으로 현재 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)는 현재 상용 발전 시스템으로 개발이 진행되고 있는 인산 연료전지(PAFC) 및 용융탄산염 연료전지

(MCFC) 보다 뒤늦게 개발이 시작되었으나, 최근 급속한 세라믹 기술의 발달로 PAFC 및 MCFC에 이어 21세기 초에 실용화에 이를 전망이다.¹⁾ 그러나 이와 같은 실용화를 위해서는 다음과 같은 몇 가지 문제점들을 극복하여야만 한다. 현재 대용량으로 개발되고 있는 SOFC는 전지 작동 온도가 1000°C 부근으로 고온이기 때문에 분리판(separator) 재료로 가공이 쉽고 값싼 금속 재료를 사용할 수 없으며 또한 전지를 장시간 작동하는 중에 전

극 입자들의 소결로 인하여 반응 면적이 감소함으로써 전지 성능이 감소되는 단점을 나타낸다.²⁾ 따라서 전지의 작동 온도를 낮추는 것이 바람직하며 이를 위하여 현재 많은 연구자들이 600°C~800°C에서 작동하는 저온형 SOFC의 개발을 위하여 많은 노력을 기울이고 있다.^{3,6)} 그러나 전지 작동 온도를 낮추면 성능 감소, 즉 내부 저항(internal resistance, IR)과 전극 분극(electrode polarization, η)의 증가는 필연적으로 수반된다. 이러한 성능 저하를 줄이기 위하여 현재 전해질 재료로 산소 이온 전도도가 높은 대체 전해질, 예를 들어 CeO₂ 또는 LaGaO₃ 등에 대한 연구^{3,9)}와 기존의 YSZ를 사용되 전해질 두께를 줄이는 방법으로 내부 저항을 낮추는 연구^{5,6)}가 진행되고 있으며, 전극 분극을 낮추려는 노력으로는 혼합 전도체(mixed ionic and electronic conductor), 예를 들어 LSCF(La_{1-x}Sr_xCo₃Fe_{1-y}O₃) 또는 LSC(La_{1-x}Sr_xCoO₃) 등을 사용하여 특히 문제가 되는 공기극 분극(cathode polarization)을 낮추려는 연구가 시도되고 있다.^{7,8)} 그러나 이러한 대체 전해질들의 경우 SOFC의 정상 작동 온도와 산소 분압 하에서 안정성에 문제⁹⁾가 있고, YSZ 박막을 전해질로 사용하는 경우에는 구성요소의 접합을 위해 고온으로 소성할 때 공기극 재료로 현재 가장 널리 사용되는 LSM(La_{1-x}Sr_xMnO₃) 뿐만 아니라 LSCF 또는 LSC와 같은 대체 공기극 재료와도 공기극/전해질 계면에서 저항 물질인 La₂Zr₂O₇ 또는 SrZrO₃ 등이 형성되어 내부 저항을 증가시키고 전극 반응에 대한 활성을 감소시켜 공기극 분극을 증가시키는 것이 문제점으로 지적되고 있다.^{10,11)}

본 연구에서는 위와 같은 문제점을 해결하기 위하여 졸-겔 코팅법을 이용하여 YSZ 막을 기존의 LSM 전극 표면에 형성시켜 우수한 공기극 성능을 나타내는 새로운 전극 미세구조를 제안하였고, 그 전극의 미세구조를 관찰함으로써 전극 성능 향상의 원인과 미세구조 변화에 따른 전극 반응 기구의 변화를 설명하였다.

2. 실험방법

2.1. 코팅용 YSZ 졸의 제조

Zr-n-butoxide(Alfa 사, 미국)를 부분 가수 분해시킴으로써 YSZ 중합졸을 제조하였으며, 이때 초산과 질산을 각각 chelating agent와 촉매로 사용하였다. 알콕사이드:이소프로필 알콜 : 증류수의 몰비가 1 : 30 : 2.2 : 1.2일 때 투명하고 안정한 지르코니아 졸을 제조할 수 있었으며 yttrium nitrate를 용해시킨 이소프로필 알콜 용액을 지르코니아 졸에 첨가하여 최종 조성인 (ZrO₂)_{0.92}(Y₂O₃)_{0.08}이 되도록 조절하였다. YSZ 졸의 제조에 대한 내용은 이전 문헌상¹²⁾에 자세히 소개되어 있다.

2.2. 전해질 및 전극 제조

전해질은 8 mol% Y₂O₃-ZrO₂ 상용 분말(TZ-8YS, Tohso)을 일축 가압 성형하여 1500°C에서 2시간 소성함으로써 이론 밀도의 98% 이상인 지름 25 mm와 두께 1 mm의 디스크 형태로 제조하였다. 이 전해질은 SiC 연마지(#1000)로 연마(polishing)하고 고주파 세척기(ultrasonic cleaner)에서 이소프로필 알콜로 세척한 후 건조하여 사용하였다. 공기극 재료로는 La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃(LSM) 분말을 Praxair 사로부터 구입하였으며 이 분말과 증류수 그리고 결합제로 메틸 셀룰로오스를 혼합하여 슬러리를 제조하고 YSZ 디스크 양면에 tape-casting법을 이용하여 코팅하였다. 소결을 1100~1400°C에서 2시간 수행하여 공기극이 전해질 양면에 부착된 대칭 셀을 제조하였다. 위 전극에 YSZ 졸을 침지 코팅(dip-coating)하였으며 YSZ 졸을 코팅한 후 반복 코팅을 위한 하소 온도는 600°C, 2시간으로 고정하였다. 한편 최종 소성은 실험 조건에서 가장 높은 온도인 1000°C에서 in-situ로 소결하였다.

2.3. 전기화학 측정

집전체로는 Alfa 사로부터 구입한 백금망(Pt gauze, 52 mesh, 0.1 mm wire)을 사용하였다. 집전체는 스프링 방식으로 대칭 셀에 밀착되도록 장치를 Fig. 1과 같이 제조하였다. 반응 기체는 MFC(Mass Flow Controller, Unit)를 사용하여 산소와 질소를 산소 분압이 10⁻²~1 atm 범위가 되도록 혼합하였으며, 전체 유속은 전지 온도가 변하지 않을 정도로 400 cm³/min으로 대칭 셀의 양면에 각각 공급

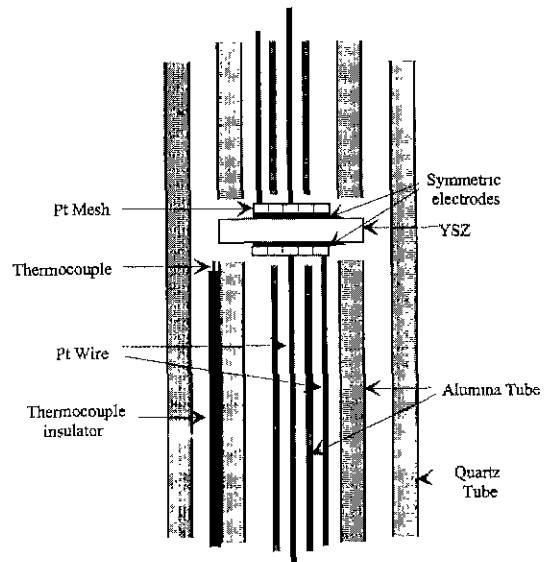


Fig. 1. Electrochemical cell configuration for measuring overpotential.

하였다. 전극의 온도를 보다 정확하게 측정하기 위하여 Fig. 1에서와 같이 Pt+13%Rh 열전대를 전극 주위에 따로 장착하여 전극 온도를 보정하였다.

모든 전극은 각 측정 온도에서 임피던스 곡선이 평형 상태에 도달되었을 때 600°C~1000°C로 온도를 변화시키면서 측정하였다. 교류 임피던스는 Solatron 1260(frequency analyzer)와 1287(electrochemical interface) 장치를 사용하여 1 mHz에서 10⁵ kHz 범위에서 측정을 실시하였고 비선형 응답을 피하기 위하여 AC 진폭은 10 mV로 고정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 전극 소성 온도에 따른 영향

LSM 전극과 YSZ 전해질과의 접합을 위하여 1100°C~1400°C로 열처리한 후 전극/전해질간 계면 생성물의 생성 유무를 판별하기 위하여 XRD 분석을 실시하였다. 계면에서의 생성물을 분석하기 용이하도록 전극을 벗겨낸 후 XRD 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 전극과 전해질간의 접착력을 유지하는 소성 온도는 1200°C 이상이었으나 1100°C를 제외하고는 1200°C 이상에서 LSM 전극을 접합한 경우 모두 La₂Zr₂O₇ 피크를 관찰할 수 있었다. 본 실험에서는 YSZ와의 열팽창 계수가 유사한 조성인 15 mol%의 Sr이 doping된 재료¹³⁾를 사용하였기 때문에 Sr의 doping 양이 많은 경우 형성되는 SrZrO₃는 1400°C로 열처리한 경우에도 관찰되지 않았다. 열처리 온도가 높아짐에 따라 La₂Zr₂O₇가 형성되어 전극 저항(R_{el}) 값은 증가하였으나 동시에 전극의 기공크기 및 기공율과 같은 미세구조도 함께 변화하여 La₂Zr₂O₇ 형성에 따른 전극 반응의 변화만을 직접적으로 비교할 수는 없었다.

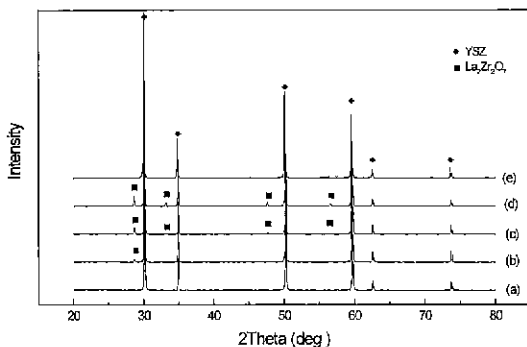


Fig. 2. X-ray patterns of the surface of cathode/electrolyte interface after sintering at various temperatures: (a) LSM sintered at 1100°C, (b) LSM sintered at 1200°C, (c) LSM sintered at 1300°C, (d) LSM sintered at 1400°C and (e) LSM sintered at 1100°C followed by YSZ film formation at 1000°C.

그러나 La₂Zr₂O₇은 LSM보다 산소 이온 전도도 및 전자 전도도가 크게 낮은 물질^{10,11)}이므로 La₂Zr₂O₇이 형성되지 않는 1100°C 이하에서 LSM/YSZ를 접합하는 것이 바람직할 것으로 판단되었다. 따라서 전극의 미세구조 영향만을 분석하기 위하여 계면 생성물을 형성하지 않는 1100°C로 열처리한 전극과 그 전극에 YSZ 졸을 침지 코팅한 전극을 비교하였다.

3.2. 전극 미세구조에 따른 영향

전극의 미세구조 제어에 대한 중요성은 Karpachev와 Filyaev¹⁴⁾에 의하여 처음 보고되었다. 뾰족한 도구로 전극 표면에 굽힌 자국을 형성하였을 때 전극 분극이 크게 감소하는 현상을 관찰하였고 이에 대한 원인을 전극/전해질/가스가 만나는 삼상 계면(TPB) 길이의 증가로 설명하였다. 이와 같이 전극의 미세구조를 조절함으로써 전극 성능을 증가시키는 방법으로는 미세한 전극 분말을 잘 분산시키므로써 전극/전해질 계면에 충전 밀도를 최대화하는 2차원적인 방법,¹⁵⁾ 그리고 전극 반응이 삼상계면 뿐만 아니라 전해질로부터 떨어진 전극 쪽에서도 일어나도록 하는 3차원적인 방법을 들 수 있다.¹⁶⁾ 이러한 3차원적인 방법이 전극 성능 향상에 바람직하나 혼합 전도체 또는 이온과 전자 전도 경로(path)를 동시에 갖는 복합체에서만 가능하다. Kenjo 등¹⁰⁾은 LaMnO₃와 YSZ 분말을 같은 무게비로 혼합하여 제조한 복합체 전극이 전극 분극을 크게 줄일 수 있다고 보고하였으며, 많은 연구자들¹⁴⁻¹⁸⁾이 전극 성능이 전극 미세구조에 의존함을 관찰하였고, 삼상 계면의 길이에 기인한 전극 성능과 미세구조와의 관계를 명확히 보여주고 있다. 그러므로 전기화학적 산소 환원 반응을 전극/전해질의 2차원적 평면에 국한시키지 않기 위하여 전자 전도를 갖는 물질과 이온 전도를 갖는 물질을 혼합한 복합체를 공기극으로 사용하는 방법이 현재 널리 이용되고 있다. 그러나 이 경우에도 전극/전해질간의 접합을 위한 소성 온도를 낮출 수는 없어 전극/전해질 계면 생성물의 생성을 막을 수 없으며 또한 이온 전도를 위한 YSZ 분말과 전자 전도를 위한 LSM 분말을 혼합할 때 YSZ의 혼합 부피비가 증가함에 따라 LSM의 전자 전달 경로가 끊어져 저항이 크게 증가하게 된다.

본 연구에서는 YSZ 졸을 LSM 공기극에 침지 코팅함으로써 전극 표면에 YSZ 막(film)을 형성시키는 새로운 전극 미세구조를 제안하였으며 이에 대한 개념도를 Fig. 3에 나타내었다. 개념도에서 알 수 있듯이 전극 표면에 제조된 YSZ 막의 미세 기공을 통하여 삼상 계면이 3차원적으로 넓혀지며 이러한 구조는 전자 전도 경로와 이온 전도 경로가 서로 독립적으로 존재함으로써 삼상 계면을 넓히는 최대의 효과를 얻을 수 있다. 이러한 구조

가 되기 위해서는 첫째, 공기극의 골격 구조가 전자 전도 또는 혼합 전도를 나타내는 재료이어야만 하며 둘째, 코팅된 필름은 이온 전도 또는 혼합 전도를 나타내며 전해질 표면으로부터 단락된 이온 전도 경로가 존재하지 않아야 하고 셋째, 코팅된 필름은 삼상 계면을 제공할 수 있도록 미세기공을 갖고 있어야 한다.

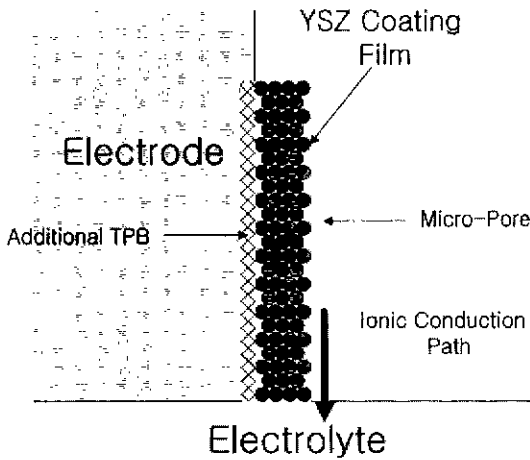


Fig. 3. Schematic illustration of YSZ coated cathode.

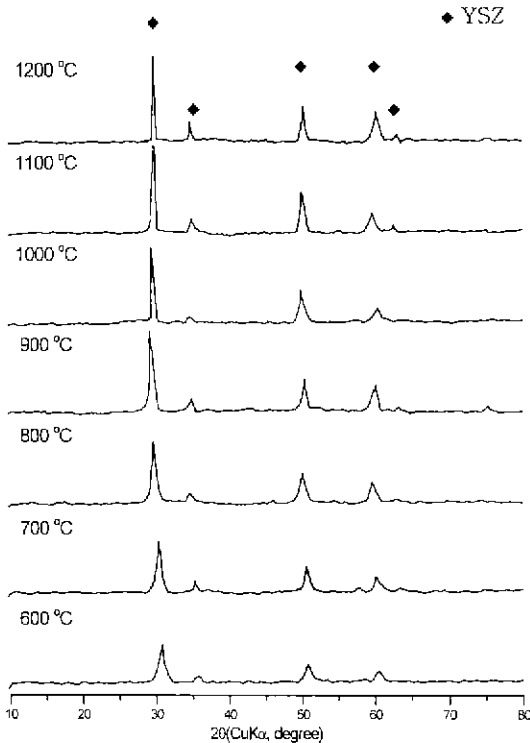
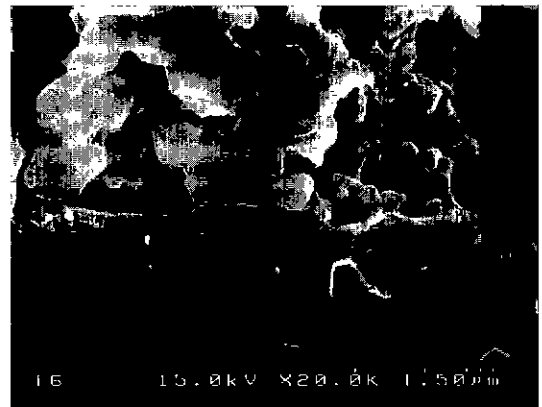


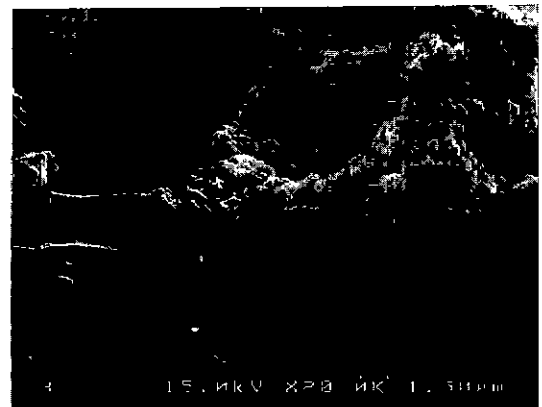
Fig. 4. XRD patterns of YSZ xerogel vs. heat-treatment temperature.

본 실험에서 사용한 YSZ 졸로부터 제조한 비지지막 (xerogel)에 대하여 열처리 온도에 따른 XRD 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. YSZ 비지지막의 경우 600°C 이상에서는 정방정 YSZ 결정상을 얻을 수 있었으므로 600°C 이상에서는 코팅된 YSZ 막이 산소 이온 전도체로서의 역할을 할 수 있을 것으로 판단된다. 또한 Fig. 5의 코팅 전후 전극 표면 및 파단면 SEM 사진으로부터 코팅 후에도 기존 전극의 기공은 그대로 유지하고 있는 반면 전극/전해질 계면에 다공성의 YSZ 코팅 막 (film)이 형성되어 있는 것을 볼 수 있다. 그러므로 YSZ 졸이 전극 표면에 코팅되어 막을 형성하게 되면 Fig. 3에서와 같은 미세구조를 이루기에 충분할 것으로 판단된다.

본 실험에서는 위와 같은 미세구조 변화에 따른 전극 성능의 변화와 전극 반응의 율속 단계를 파악하기 위하여 전극 저항 값을 비교하였다. 이러한 전극 저항 값은 교류 임피던스 곡선으로부터 산소 분압에 무관한 내부



(a)



(b)

Fig. 5. SEM photographs of the fracture surface of electrodes on YSZ electrolyte : (a) non-modified LSM electrode and (b) YSZ coated LSM electrode.

저항 또는 전해질 저항을 따로 분리함으로써 얻을 수 있으며, 본 실험 조건(600~1000°C)에서는 $R_{electrolyte}$ 의 불순물 또는 입계에 의한 영향¹⁹⁾은 나타나지 않았으므로 다음 식에 따라 계산하였다.

$$R_{el} = R_l - R_b \quad (1)$$

즉, R_{el} 은 저주파 영역에서의 실수축(Z')과의 접점(R_l)에서 고주파 영역에서의 접점(R_b)을 뺀 값을 나타내며 R_{el} 이 작을수록 좋은 전극 성능을 의미한다. Fig. 6은 YSZ 졸을 침지 코팅하였을 때 코팅 횟수에 대한 R_{el} 값을 나타낸 결과이다. YSZ 코팅 횟수가 증가함에 따라 공기극 R_{el} 이 감소하게 되는데 코팅 횟수가 적은 쪽에서 R_{el} 의 감소 폭이 크게 나타났다. 이는 전해질과 전극 입자 사이에 목(neck) 부분에 먼저 넓고 두껍게 코팅되기 때문으로 판단된다.

3.3. 산소 분압의 영향

YSZ 졸을 코팅하지 않은 LSM 전극과 YSZ 졸을 코팅한 LSM 전극의 산소 분압에 대한 R_{el} 값의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. YSZ 졸을 코팅한 전극의 경우 1000°C에서 R_{el} 의 산소 분압에 대한 의존성이 크게 나타났으며 이를 보다 자세히 분석하기 위하여 Fig. 8에 각 산소 분압 하에서의 교류 임피던스 분석 결과를 나타내었다. 코팅을 실시하지 않은 전극의 경우에는 산소 분압이 0.01 기압에서조차도 전극 저항 값이 고주파 쪽의 큰 반원에 의존하였으나 YSZ 졸을 코팅한 경우에는 10 Hz 부근으로 두 번째 또 하나의 반원이 형성되었다. 또한 코팅을 실시하지 않은 전극과 YSZ 졸을 코팅한 LSM

전극 모두 산소 분압이 0.1~0.01 기압 하에서는 1 Hz 이하 부근에서 같은 크기의 새로운 반원이 나타났다. 이러한 반원들을 분석하기 위해서는 각 반원에 해당하는 합당한 전극 반응 단계를 설정하여야 하므로 공기극의 산소 환원 반응 기구에 대한 연구가 필요하다. 일반적으

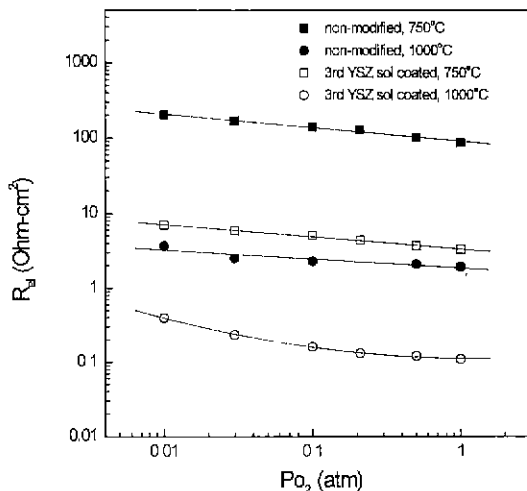


Fig. 7. Effect of electrode resistance (R_{el}) on oxygen partial pressure.

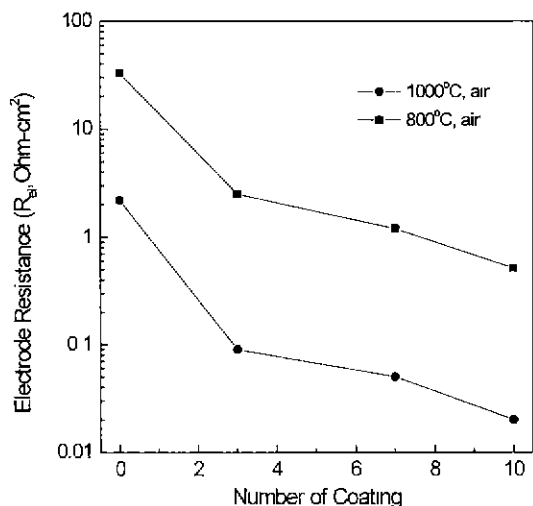


Fig. 6. The electrode resistance against the number of YSZ sol-gel coating.

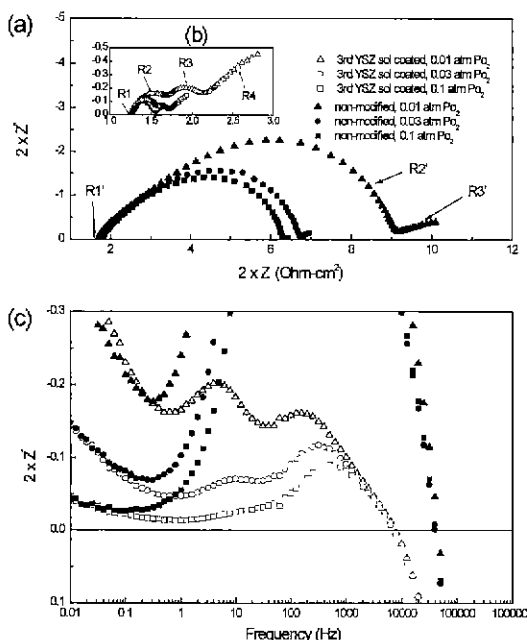
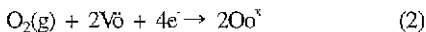
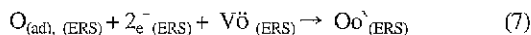
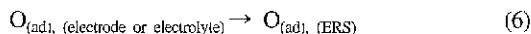
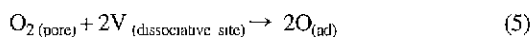


Fig. 8. Effect of oxygen partial pressure on the impedance spectra of symmetric cathode cells. (a) non-modified LSM. (b) 3rd YSZ-coated LSM and (c) comparison of the spectra.

로 산소 기체와 전해질 사이에서 일어나는 전체 산소 교환 반응을 표현하면 다음과 같다.



여기서 V \ddot{O} 와 Oo x 는 Kröger-Vink 표기법에 따라 각각 YSZ lattice 내에서의 산소 빈자리와 일반 산소 자리를 의미한다. 식 (2)의 전체 반응식은 다시 크게 전극 기공을 통한 산소 기체의 확산, 전극 표면에서의 흡착과 해리 또는 표면 확산, 그리고 전하 전달 반응 단계로 분리할 수 있다. 위 반응들을 간단한 반응식으로 표현해 보면 다음과 같다.²⁰⁾



여기서 bulk는 기상을, boundary는 기상과 전극 표면과의 경계층(boundary-layer)을, ad는 흡착 상태를, 그리고 ERS는 전기화학 반응 자리(electrochemical reaction site)를 의미한다.

위 반응식들은 전극 및 전해질에서 일어날 수 있는 반응 중 가능한 대표적인 반응을 나타낸 것이다. 식 (3)은 산소 기체의 경계층을 통한 확산과 관계된 항으로 전극 반응과는 무관하고 측정 장치의 구조 또는 반응 기체의 흐름 속도에 관계되며, 식 (4)는 전극 기공을 통한 산소 기체의 확산을 나타내는 반응식으로 식 (3)과 식 (4)의 경우 R₀은 산소 분압에 비례(Po₂ⁿ, n=1)하며 온도에 무관한 특성을 나타낸다.²¹⁾ 이 반응 기구는 전극 기공 구조가 전극 분극에 가장 크게 영향을 미치는 부분으로 전극 물질의 대체 없이 전극 성능을 변화시킬 수 있는 부분이다.

식 (5)는 산소 기체의 전극, 전해질, 또는 ERS로의 흡착-해리를 나타내며 식 (6)은 ERS 이외의 자리에서 흡착-해리된 산소 원자가 ERS로 이동(표면확산 또는 bulk 확산)하는 것을 의미한다. 그리고 식 (7)은 ERS 자리에서의 전자 교환을 포함한 반응을 나타내며 이러한 전자 전달 반응은 식 (5)의 흡착-해리 단계에도 포함될 수 있다.²¹⁻²³⁾ 이러한 식 (5)-(7)의 반응은 전극의 미세구조보다는 전극 또는 전해질 재료에 관계된 반응들이다.

본 연구는 새로운 전극의 미세구조가 전극 성능과 전극 반응에 미치는 영향을 분석하기 위한 것이므로 위와 같은 일련의 전극 반응들 중 전극의 미세구조와 관련된 물질 전달 반응 부분과 그 이외의 반응들로 크게 나누어 교류 임피던스 곡선을 분석하였다. 즉, 식 (3)-(4)에 해당하는 산소 기체의 확산에 관련된 물질 전달 저항항과 식 (5)-(7)에 해당하는 산소 분자의 흡착-해리 및 전자 전달 반응으로 크게 두 부분으로 분리하여 해석하였다. Complex non-linear least square (CNLS) fitting program²⁴⁾을 이용하여 Fig. 9와 같은 등가회로 (equivalent circuit)의 각 요소를 분석하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

Fig. 8에서 알 수 있듯이 YSZ 졸을 코팅하지 않은 기존 전극의 경우 고주파 쪽의 큰 반원(R2)과 저주파 (1<Hz) 쪽에 반원(R3)이 형성된 반면 YSZ 졸을 코팅하여 미세구조를 달리한 경우는 고주파 쪽 반원 (R2)과 저주파(1<Hz) 쪽 반원(R4) 이외에 10 Hz 부근으로 새로운 반원(R3)을 형성하였다.

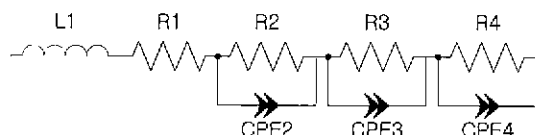


Fig. 9. Equivalent circuit used in the non-linear least square fitting of impedance diagrams

Table 1. Summary of A.C. Impedance Parameters under High Temperature Obtained by Non-linear Least Square Fitting Program[23]

Temp. (°C)	Po ₂ (atm)	R1 Ωcm ²	CPE 2			CPE 3			CPE 4		
			R2	T(C)	Phi	R3	T(C)	Phi	R4	T(C)	Phi
1000	0.01	1.23	0.55	2.4E-2	0.61	0.25	1.7E-1	0.97	2.97	2.98	0.46
1000	0.03	1.23	0.39	1.5E-2	0.65	0.08	5.1E-1	0.89	1.0	9.85	0.46
1000	0.1	1.23	0.30	9.4E-3	0.69	0.02	1.8E-1	0.81	0.28	30.5	0.46
950	0.01	1.49	0.88	2.0E-2	0.62	0.24	1.7E-1	0.93	2.97	2.97	0.46
900	0.01	1.88	1.5	1.5E-2	0.65	0.23	1.5E-1	0.97	2.60	2.58	0.45

where R is a resistance, T is a time constant or capacitance and Phi is an exponent.
note: The parameters R and C represent the resultant behavior of two identical electrodes except R1(electrolyte resistance), the parameters for one of these being 1/2R and 2C.

Fig. 10과 11에 YSZ 졸을 코팅한 전극과 그렇지 않은 전극에 대한 각 전극 저항 요소들에 대한 산소 분압의 의존성을 나타내었다. R1'(R₁)과 R1만이 산소 분압에 의존하지 않았으며 R2'과 R2는 거의 같은 0.2~0.3의 기울기를 나타냈고, 그리고 R3', R3, 그리고 R4는 모두 산소 분압의 1승에 비례하였다. R1'과 R1은 전해질의 산소 이온 전도에 해당하는 전해질 저항 그리고 고주파 쪽의 R2'과 R2는 식 (5~7)에 해당하는 전극 반응에 관계된 저항으로 판단된다. 여기서 R3', R3, 그리고 R4는 산소 분압의 1승에 비례하므로 식 (3) 또는 식 (4)에 해당

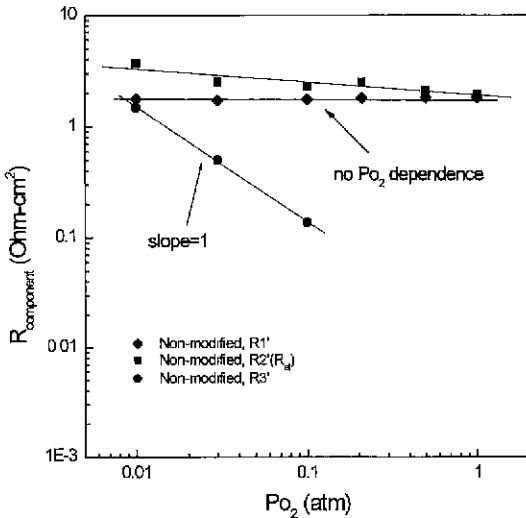


Fig. 10. Effect of oxygen partial pressure of non-modified LSM cathode on the components of R_{el}.

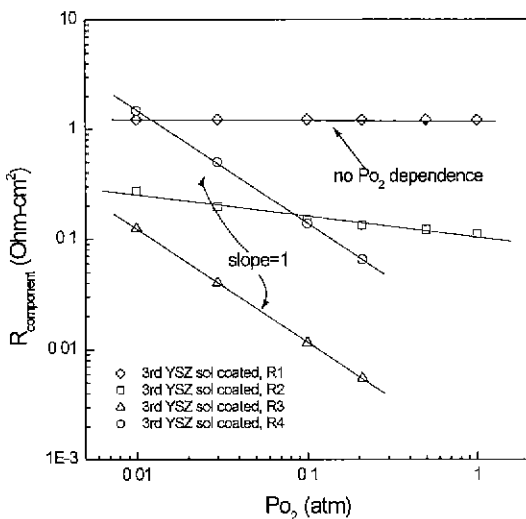


Fig. 11. Effect of oxygen partial pressure of YSZ-coated LSM cathode on the components of R_{el}.

하는 산소 기체의 확산에 관계된 항으로 판단되며 이 중 1 Hz 이하 영역에서 형성되는 반원에 해당하는 R3'과 R4는 Fig. 8(c)에서와 같이 YSZ를 코팅하지 않은 전극 (R3')과 코팅한 전극(R4) 모두에서 나타나는 같은 크기의 반원으로서 전극 미세구조의 영향이 아닌 경계층을 통한 산소 기체의 확산에 관계된 항으로 판단된다. 식 (3)에 해당하는 반응의 경우 전극 반응 이외에 측정 장치의 구조 또는 연료 기체의 흐름 속도에만 관계되는 항이므로 전극의 미세구조 변화에 대한 영향과 전극 성능 분석에서는 제외하였다. 식 (1)에서 설명하였듯이 R_{el}은 전해질 저항(R₁ 또는 R₁'=R₁)을 제외한 각 구성 저항 요소의 합과 일치하고, R₃'과 R₄는 전극 반응과 관계없는 경계층 확산 또는 gas conversion 영향에 해당하므로 YSZ 졸이 코팅된 전극의 경우 R_{el}=R₂+R₃'가 되며 코팅이 안된 전극은 R_{el}=R₂'이 된다.

YSZ 졸을 코팅한 전극의 경우에는 Fig. 8(b)에서 산소 분압이 0.1 atm 이하인 경우 10 Hz 부근으로 나타나는 또 다른 반원인 R3가 나타나며 이는 코팅을 실시하지 않은 전극에서는 파악하기 힘든 항으로 YSZ 졸을 코팅함으로써 나타난 결과로 판단된다. 즉 Fig. 3에 나타난 개념도에서처럼 YSZ 졸을 코팅함으로써 형성된 YSZ 막의 미세기공을 통한 산소 기체의 확산을 나타내는 항으로 생각된다. 저항 요소들에 대한 정확한 분석을 위해서는 산소 분압과 측정 온도에 대한 결과를 함께 비교하는 것이 바람직하므로 측정 온도의 영향에서 함께 비교하기로 하였다.

3.4. 온도의 영향

Fig. 12에 각 산소 분압 하에서의 R_{el}의 온도 의존성을 Arrhenius plot으로 나타내었다. YSZ 졸을 코팅하지 않은 전극과 코팅을 실시한 전극과는 고온 영역 (950~1000°C)의 낮은 산소 분압(0.01~0.03 atm) 하에서 활성화 에너지 값의 차이를 나타내었다. 이는 전극 반응에 대한 율속 반응이 다를 수 의미하므로 YSZ 졸을 코팅한 전극에 대하여 각 저항 성분들(Fig. 9)을 분석하고 그 결과를 온도별로 Fig. 13에 나타내었다. 앞 절에서 산소 분압을 변화하여 분석한 결과에서와 같이 만약 R1이 전해질 저항을 대표하는 항이라면 활성화 에너지 값이 약 70~80 KJ/mole의 값을 나타내야 하며,¹⁹⁾ R3와 R4는 각각 미세기공 확산(micropore diffusion)과 경계층 확산을 의미한다면 이 항들은 온도에 거의 무관한 특성을 나타내야만 한다.²¹⁾ Fig. 13에서 고주파 영역에 해당하는 R1과 R2는 활성화 공정으로 온도에 의존성을 나타내었으며 R1은 600°C~1000°C사이에서 문헌상에 보고되어있는 YSZ(8 mol% yttria doped zirconia)의 산소 이온 전도도의 활성화 에너지 값과 거의 같은 약 70 KJ/mole을 나

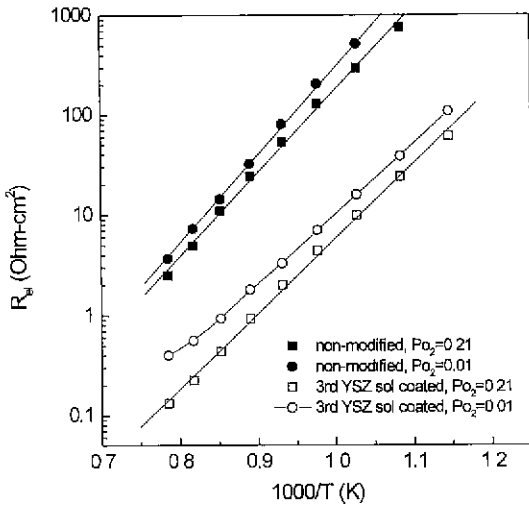


Fig. 12. The Arrhenius plots of R_{ei} of YSZ-coated and non-modified LSM cathode.

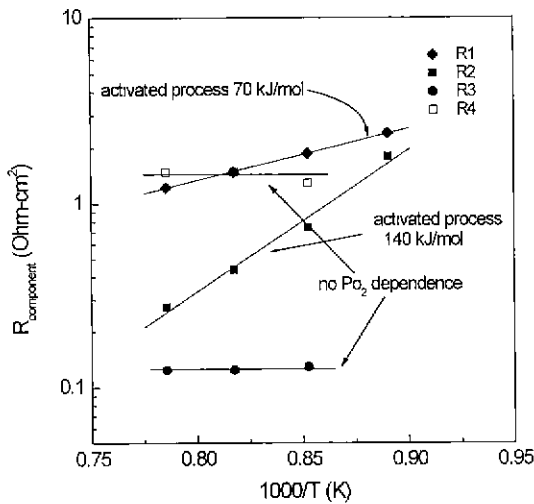


Fig. 13. The Arrhenius plots of impedance parameters of YSZ-coated LSM cathode at $P_{O_2} = 0.01$ atm.

타내었다. 또한 R2는 600°C~1000°C사이에서 YSZ 졸을 코팅하지 않은 기존 전극의 R2(R_{ei})과 같은 활성화 에너지 값(140~150 KJ/mole)을 나타내었다. R3와 R4는 850°C 이하의 온도에서는 기존 전극에서의 마찬가지로 큰 R2 값과 비교할 때 크기가 매우 작아 정확한 값을 분리할 수 없었으나 900°C~1000°C사이에서는 온도에 무관한 비활성 공정을 나타내었다. 따라서 이 결과도 앞 절에서 산소 분압의 변화로부터 측정된 결과들과 일치하므로 R1은 전해질의 산소 이온 전도도를 나타내는 전해질 저항에 해당하고¹⁹⁾ R2와 R2는 공기극의 산소 환원 반응을

나타내는 항임을 알 수 있었다. 또한 R3는 코팅을 실시한 경우에만 나타나는 항으로 산소 분압의 1승에 비례하고 온도에는 무관하였으므로 Fig. 3의 개념도에서처럼 YSZ 필름의 미세기공을 통한 산소 기체의 확산임을 확인할 수 있었다. R3과 R4는 코팅 실시와 관계없이 같은 크기를 갖는 항으로 마찬가지로 산소 분압에 1승에 비례하고 온도에 무관하였으므로 경계층을 통한 산소 기체의 확산에 관계된 항임을 다시 확인할 수 있었다. 그러므로 코팅된 YSZ 필름의 미세기공을 통하여 삼상 계면이 증가되고 Fig. 6에서처럼 전극 성능이 크게 향상되었음을 알 수 있었다. 실제 R_{ei} 값은 1000°C. 공기 분위기에서 코팅 안된 전극이 약 2~3 Ωcm^2 이고 YSZ 졸을 10번 코팅한 전극의 경우 약 0.02 Ωcm^2 을 나타내었으며 800°C에서는 코팅 안된 전극이 약 30~40 Ωcm^2 , 그리고 YSZ 졸을 10번 코팅한 전극의 경우 약 0.57 Ωcm^2 을 각각 나타내었다. 이러한 커다란 전극 성능의 증가는 XRD 분석 및 임피던스 분석 결과 낮은 전극/전해질 접합 온도에 의하여 저항물질($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)의 생성을 억제할 수 있었던 것과, YSZ 코팅 필름의 미세기공을 통한 삼상 계면에 확대가 원인임을 알 수 있었으며, 그 특별한 전극 미세구조에 따라 고온과 낮은 산소 분압(온도 950°C 이상, 산소 분압 0.03 atm 이하) 하에서는 물질 전달 저항 즉, YSZ 코팅 필름의 미세기공을 통한 산소 기체의 확산이 다른 전기 화학적 산소 환원 반응(R2)과 함께 율속 단계에 포함된다는 것을 알 수 있었다. 그러나 950°C보다 낮은 온도 또는 높은 산소 분압(>0.03 atm)에서는 식 (5)~(7) 등에 해당하는 다른 전극 반응의 항(R2)이 커져 전체 전극 저항을 지배하게 되므로 코팅 유무에 관계없이 Fig. 12에서와 같이 같은 활성화 에너지 값을 나타내었다.

4. 결 론

YSZ 졸을 LSM 전극에 침지 코팅함으로써 삼상 계면을 넓히는 신 개념의 전극 구조를 갖는 공기극을 제조하였으며, YSZ 졸을 코팅하기 전 전극과 코팅한 후의 새로운 미세구조를 갖는 공기극의 특성을 살펴봄으로써 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. LSM 전극과 YSZ 전해질을 접합하기 위하여 1100~1400°C로 열처리한 결과 1200°C 이상에서는 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 이 형성되었으며 1100°C 이하에서는 전극/전해질간의 접착력이 좋지 못하였다.
2. 졸-겔 코팅을 이용하여 전극/전해질간의 접착력을 증가시킬 수 있었으며, 기존에 비해 낮은 온도(800~1000°C)에서 전극과 전해질의 접합을 이룰 수 있기 때문에 LSM/YSZ 계면 생성물인 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 을 형성하지 않았다.
3. 다공성의 YSZ 막을 전극에 형성시켜 산소 환원이

일어나는 전기화학 반응 자리를 넓혀 줌으로써 전극 저항 값을 약 1/100 배정도로 낮출 수 있었다.

4. Impedance 분석 결과 YSZ 줄을 코팅한 전극의 경우에는 고온과 낮은 산소 분압(950°C 이상, 0.03 atm 이하) 하에서 코팅 필름을 통한 산소 기체의 확산을 나타내는 저항 항이 나타나 물질 전달 저항이 전극 반응에 관여함을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. N. Q. Minh and T. Takahashi, Science and Technology of Ceramic Fuel Cells, pp. 1-3, Elsevier, Amsterdam, 1995.
2. J. Mizusaki, H. Tagawa, K. Tsuneyoshi, A. Sawata, M. Katou and K. Hirano, "The $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ YSZ Composite As an SOFC Air Electrode," *Denki Kagaku*, **58**, 520-527 (1990).
3. K. Huang, M. Feng and J. B. Goodenough, "Synthesis and electrical Properties of Dense $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 357-362 (1998).
4. C. Milliken, S. Guruswamy and A. Khandkar, "Evaluation of Ceria Electrolytes in Solid Oxide Fuel Cells Electric Power Generation," *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 872-882 (1999).
5. T. Tsai and S. A. Barnett, "Bias Sputter Deposition of Dense Yttria-Stabilized Zirconia Films on Porous Substrates," *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3084-3087 (1995).
6. S. de Souza and S. J. Visco, L. C. De Jonghe, "Thin-Film Solid Oxide Fuel Cell with High Performance at Low-Temperature," *Solid State Ionics*, **98**, 57-61 (1997).
7. J. W. Stevenson, T. R. Armstrong, R. D. Carneim, L. R. Pederson and W. J. Weber, "Electrochemical Properties of Mixed Conducting Perovskites $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-d}$ (M=Sr, Ba, Ca)," *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2722-2729 (1996).
8. 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**, 2656-2661 (1987).
9. K. Mehta, R. Xu and V. Virkar, "Two-Layer Fuel Cell Electrolyte Structure by Sol-gel Processing," *J. Sol-Gel Sci. and Tech.*, **11**, 203-207 (1998).
10. L. Kindermann, D. Das, H. Nickel and K. Hilpert, "Chemical Compatibility of the LaFeO_3 Base Perovskites ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}$) $_z\text{Fe}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{3-d}$ (z=1, 0.9; M=Cr, Mn, Co, Ni) with Yttria Stabilized Zirconia," *Solid State Ionics*, **89**, 215-220 (1996).
11. 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).
12. 현상훈, 김승구, 장운석, "졸-겔 코팅에 의한 저온형 고체산화물 연료전지용 전해질 막의 합성 및 특성," *요업학회지*, **36**(4), 391-402 (1999).
13. S. Srilomsak, D. P. Schilling and H. U. Anderson, "Thermal Expansion Studies on Cathode and Interconnect Oxides," pp. 129-140 in Proceedings of the 1st International Symposium on SOFC, **PV 89-11**, Edited by S. C. Singhal, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ, 1989.
14. S. V. Karpachev and A. T. Filyaev, (in Russia). *Elektrokhimya*, **2**, 1330-1332 (1966).
15. M. Suzuki, H. Sasaki, S. Ootoshu, A. Kajimura, N. Sugiura and M. Ippommatsu, "High Performance Solid Oxide Fuel Cell Cathode Fabricated by Electrochemical Vapor Deposition," *J. Electrochem. Soc.*, **141**(7), 1928-1931 (1994).
16. T. Kenjo and M. Nishiya, "LaMnO₃ Air Cathodes Containing ZrO₂ Electrolyte for High Temperature Solid Oxide Fuel Cells," *Solid State Ionics*, **57**, 295-302 (1992).
17. K. Sasaki, J.-P. Wurth, R. Gschwend, M. Godickemeier and L. J. Gauckler, "Microstructure-Property Relations of Solid Oxide Fuel Cell Cathodes and Current Collectors," *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 530-543 (1996).
18. H. Fukunaga, M. Ihara, K. Sakaki, and K. Yamada, "The Relationship between Overpotential and the Three Phase Boundary Length," *Solid State Ionics*, **86-88**, 1179-1185 (1996).
19. J. E. Bauerle, "Study of Solid Electrolyte Polarization by a Complex Admittance Method," *J. Phys. Chem Solids*, **30**, 2657-2670 (1969).
20. T. M. Gr, I. D. Raistrick and R. A. Huggins, "AC Admittance Measurements on Stabilized Zirconia with Porous Platinum Electrodes," *Solid State Ionics*, **1**, 251-271 (1980).
21. T. M. Gür, I. D. Raistrick and R. A. Huggins, "Steady-State D-C Polarization Characteristics of the O₂, Pt/Stabilized Zirconia Interface," *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2620-2628 (1980).
22. B. A. van Hassel, B. A. Boukamp and A. J. Burggraaf, "Electrode Polarization at the Au, O₂(g)/Yttria Stabilized Zirconia Interface. Part 1: Theoretical Considerations of Reaction Model," *Solid State Ionics*, **48**, 139-154 (1991).
23. S. P. S. Badwal and H. J. de Bruin, "Electrode Kinetics at the Palladium/Ceramic Oxide Electrolyte Interface," *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1921-1928 (1982).
24. J. R. Macdonald, *Complex Nonlinear Least Squares Immutance Fitting Program*. LEVM 6.0, University of North Carolina, Chapel Hill, 1990.