

## 고체산화물 연료전지용 (La,Sr)MnO<sub>3</sub>-YSZ 복합체 양극의 산소환원 반응기구 및 전극 특성 (Part I: 산소환원 반응기구)

김재동 · 김구대 · 이기태  
한국과학기술연구원 세라믹공정연구센터  
(2000년 11월 23일 접수)

## Oxygen Reduction Mechanism and Electrode Properties of (La,Sr)MnO<sub>3</sub>-YSZ Composite Cathode for Solid Oxide Fuel Cell (Part I: Oxygen Reduction Mechanism)

Jae-Dong Kim, Goo-Dae Kim and Ki-Tae Lee

Ceramic Processing Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, 136-791, Korea  
(Received November 23, 2000)

### 초 록

(La,Sr)MnO<sub>3</sub>(LSM)-YSZ 복합체 양극의 산소환원 반응기구에 대해 고찰하였다. YSZ를 첨가함에 따라 복합체 양극의 ohmic 저항이 증가하고, 분극 저항은 YSZ를 40 wt%~50 wt% 혼합하였을 때 최소값을 나타내었다. 또한 LSM-YSZ 복합체 양극의 산소환원 반응기구는 1가 산소이온의 표면확산과 산소이온전달반응에 의해서 지배됨을 알 수 있었다. 임피던스 분석 결과에 따르면 고주파수 영역에서 나타나는 반응은 산소이온전달반응으로 산소분압 의존성이 거의 없고, YSZ가 40 wt% 첨가되었을 때 최소값을 나타내었다. 중간주파수 영역에서 나타나는 반응은 1가 산소이온의 표면확산반응으로 산소분압 의존성은 약 1/4이고, YSZ가 40~50 wt% 첨가되었을 때 최소값을 나타냈다. 한편, 저주파수 영역에 나타나는 반응은 가스확산반응으로 산소분압 의존성은 1이고, 온도에 따른 의존성이 거의 없었다.

### ABSTRACT

The oxygen reduction mechanism of (La,Sr)MnO<sub>3</sub>(LSM)-YSZ composite cathode was investigated. With increasing YSZ content the ohmic resistance of LSM-YSZ composite cathode was increased and the total polarization resistance of LSM-YSZ composite cathode had minimum value at 40~50 wt% YSZ. For oxygen reduction reaction on LSM-YSZ composite cathode, O<sup>-</sup> surface diffusion and oxygen ion transfer from three phase boundary (TPB) to the YSZ electrolyte lattice were found to be two comparable rate-determining steps. The polarization resistance of the former step was proportional to P<sub>O<sub>2</sub></sub><sup>1/4</sup> and had minimum value at 40~50 wt% YSZ. The polarization resistance of the latter step was found to be independent of P<sub>O<sub>2</sub></sub> and had minimum value at 40 wt% YSZ. In low oxygen partial pressure, gas phase diffusion is rate-determining step, which is proportional to P<sub>O<sub>2</sub></sub>.

**Key words :** (La,Sr)MnO<sub>3</sub>(LSM)-YSZ composite cathode, Oxygen reduction, O<sup>-</sup> surface diffusion, Oxygen ion transfer, Rate-determining step, Polarization resistance, SOFC

### 1. 서 론

Sr-doped LaMnO<sub>3</sub>(Sr-doped Lanthanum Manganite; LSM)계 perovskite 산화물은 전해질인 YSZ와 열팽창계수가 비슷하고, 조성 및 결합구조 제어에 의하여 YSZ 전해질과의 계면반응이나 확산을 억제할 수 있을 뿐만 아니라, 고온 및 중온(800°C~1000°C)에서 산소환원반응에 대한 분극저항이 상당히 낮아서 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell; SOFC)의 일반적인 양극(cathode) 재료로 사용되고 있다.<sup>1,2)</sup> 지금까지 많은 연구자들이 YSZ 전해질에 형성된 다공성의 LSM에 관한 연구를 진행해 왔으며, 몇몇 연구자들은 LSM-

YSZ 복합체 양극에 대하여 연구하여 왔다. 그러나 LSM 양극의 산소환원 반응기구에 대한 명확한 해석은 아직까지는 요원한 상태이다. 이것은 연구자마다 전극의 조성과 미세구조의 차이가 크기 때문이라고 알려져 있다. 특히 LSM-YSZ 양극의 경우에는 두 가지 물질이 혼합되어 있기 때문에 명확한 산소환원 반응기구의 고찰을 더욱 어렵게 한다.

한편, F.H. van Heuveln는 LSM 양극의 산소환원 반응기구를 두 단계 반응으로 고찰하였는데, 주요한 반응이 산소이온의 표면확산이라 보고하였다.<sup>3)</sup> 또한 Lec는 LSM의 산소분압 의존성을 1/4로 제안하여 전하전달반응이 산소환원 반응의 율속단계이고, 임피던스 분석시 고주파수 영역에서

나타나는 반원은 전극반응이 아니라 입계(grain boundary)의 특성이라 보고하였다.<sup>4)</sup> 이 밖에도 J. Misusaki는 산소원자의 표면확산이 율속단계라고 보고하고 있으며,<sup>5)</sup> 일부 연구자들은 산소분자의 분리흡착이 율속단계라고 제안하고 있다.<sup>6,7)</sup>

이번 연구에서는 LSM-YSZ 복합체 양극을 제조하여 YSZ의 첨가효과를 고찰하고 LSM-YSZ 복합체 양극의 가능한 반응기구를 제안하였다.

### 2. 실험방법

출발물질로 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Aldrich Chemicals, 99.9%), SrCO<sub>3</sub>(High Purity Chemicals, 99.9%), MnO<sub>2</sub>(Aldrich Chemical, 99%)를 사용하여 Modified-GNP 방법으로<sup>8)</sup> LSM 분말을 합성하였다. 합성된 LSM 분말을 900°C에서 열처리하여 잔류카본을 제거하였고, 1000°C에서 열처리하여 LSM 분말의 평균입경을 약 1 μm로 조절하였다. LSM-YSZ 양극을 제조하기 위해 평균입경이 0.25 μm인 YSZ(Tosho 8Y) 상용 분말을 사용하였다. LSM와 YSZ의 질량비를 100 wt% : 0 wt%에서 40 wt% : 60 wt%까지 변화시켜, 복합체 분말을 제조하였다. 양극의 전기화학적 특성을 분석하기 위해 3-probe electrode method를 이용하였다. 전해질 시편(두께=약 2.5 mm)은 YSZ 분말로 일축성형을 하고, 정수압성형(압력=20000 psi)을 한 후 1400°C에서 5시간 소결하여 준비하였다. 200 mesh 스크린을 사용하여 제조된 전해질의 한쪽 시편 위에 작동전극(working electrode)인 LSM-YSZ를 인쇄하여 1200°C에서 3시간 동안 열처리하였고, 전해질 시편의 반대쪽에는 반대전극(counter electrode)과 기준전극(reference electrode)으로 Pt paste를 인쇄하고 1000°C에서 3시간 동안 열처리하였다. Fig. 1에 시편측정의 구조적인 그림을 도시하였다. 이렇게 장치된 시편의 교류임피던스는 800 °C~1000°C 범위에서 Frequency Response Analyzer(Solatron, SI1260)와 Potentiostat/Galvanostat(Solatron, SI1287)을 사용하여 측정하였다. 측정시 주파수 범위는 0.1 Hz~60 kHz이고 amplitude는 20 mV였다. 산소분압은 산소와 질소

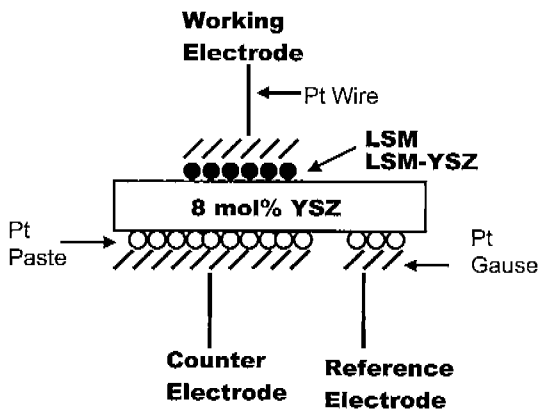


Fig. 1. Schematic diagram of half cell configuration.

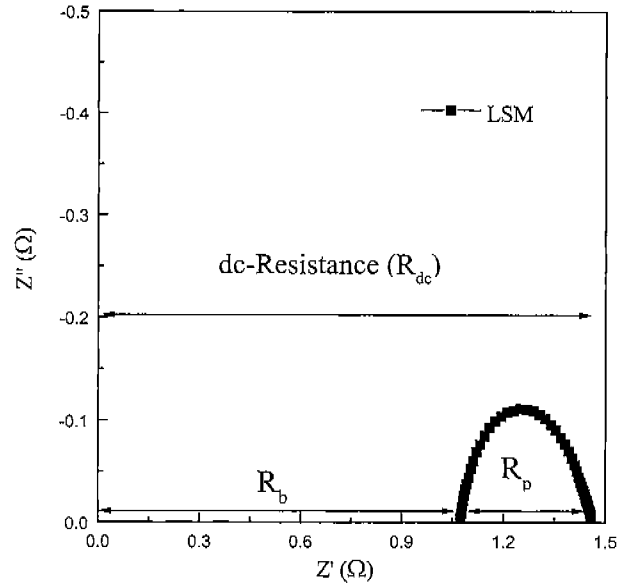


Fig. 2. AC impedance spectra of LSM electrode (950°C, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0.2 atm).

가스의 혼합비를 달리하여 0.001 atm~1 atm의 범위에서 조절하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. YSZ의 첨가에 따른 영향

Fig. 2는 임피던스 측정의 결과를 간단히 표현한 그림으로, 원점에서 반원의 시작점까지의 부분이 ohmic저항(R<sub>b</sub>)을 나타내고, 반원의 지름이 전극의 분극저항(R<sub>p</sub>)을 나타낸다. ohmic저항(R<sub>b</sub>)을 구성하는 성분은 아래와 같다.

ohmic resistance(R<sub>b</sub>)=lead wire resistance+bulk resistance of electrolyte +(in plane resistance, cross plane resistance)

한편, 전극의 분극저항(R<sub>p</sub>)은 산소환원반응이 발생하는 과정에서 발생하는 저항이다. ohmic저항(R<sub>b</sub>)은 여러 가지 구성성분에 의하여 제어되기 때문에 YSZ의 첨가가 ohmic저항(R<sub>b</sub>)에 미치는 영향을 확인하기 위해서 다른 요소를 제어할 필요가 있다. 즉 ohmic저항(R<sub>b</sub>)의 구성요소인 백금선의 저항 변수를 제거하기 위해 백금선의 길이를 일정하게 하였고, 전해질의 두께를 2.5 mm로 일정하게 하였다. 또한 in-plane저항과 cross-plane저항을 고려하여 수식으로 나타내면 다음과 같다.<sup>9,10)</sup>

$$U_{inplane} = \frac{\rho_e i^2 r^2}{4th} \tag{1}$$

$$U_{cross plane} = \rho_e \times i \times th \tag{2}$$

U : 전압강하

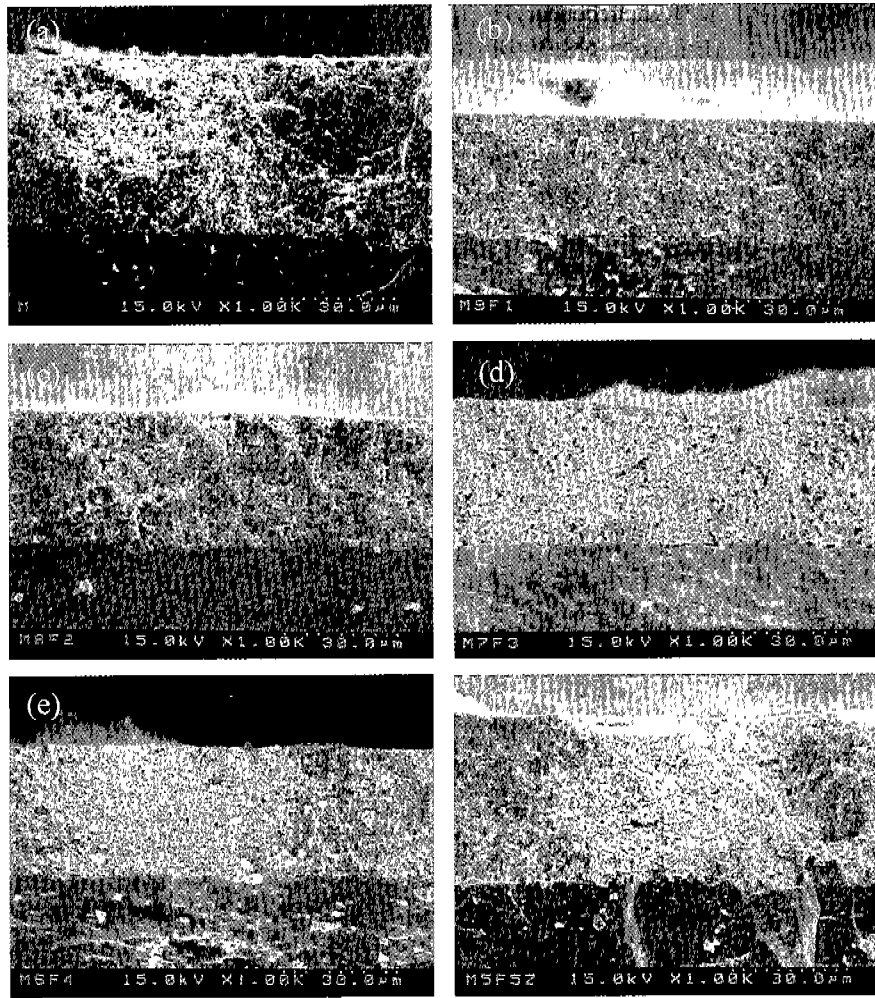


Fig. 3. SEM photographs of LSM-YSZ electrode (a) LSM (b) LSM:YSZ = 9:1 (c) LSM:YSZ = 8:2 (d) LSM:YSZ = 7:3 (e) LSM:YSZ = 6:4 (f) LSM:YSZ = 5:5.

$i$  : 전류밀도  
 $th$  : 전극의 두께  
 $r$  : 집전망 사이의 거리  
 $\rho_e$  : 전극의 비저항

Fig. 3은 교류임피던스를 측정한 양극 후막의 파단면 사진으로 양극의 두께는 약  $30\ \mu\text{m} \sim 40\ \mu\text{m}$  정도의 분포를 갖고 있으며, 본 실험에서는 YSZ의 첨가가 두께에 미치는 영향은 관찰되지 않았다. 즉 식 (1)과 (2)의 전압강하( $U$ )에서 YSZ 첨가량에 따른 전극의 두께( $th$ )의 영향은 무시할 수 있다. 또한 동일한 백금망을 사용하였으므로 집전망의 간격은 일정하다고 할 수 있다. 이러한 일정한 조건하에서 LSM에 YSZ를 0 wt%에서 60 wt%까지 첨가하면서, YSZ의 첨가가 전극의 ohmic저항과 분극저항에 미치는 영향을 분석하였다. Fig. 4는  $950^\circ\text{C}$ 의 산소분압 0.2 atm에서 YSZ의 첨가에 따른 교류 임피던스특성을 Niquist plot한 결과로 YSZ를 첨가함에 따라, ohmic저항( $R_b$ )은 지속적으로 증가하

고, 분극저항( $R_p$ )은 감소하여 YSZ가 40 wt% 첨가되었을 때 최소값을 나타냄을 알 수 있다. 또한 고주파수 영역에서 임피던스 값이 0 아래로 직선적으로 감소하는데 이것은 인덕턴스( $L$ ) 때문에 발생하는 현상이다. 즉 전기전 신호를 전달하기 위해 필요한 lead wire에 의해 고주파수에 인덕턴스 성분이 생길 수 있는데, 인덕턴스는 주파수에 비례하여 증가하므로 고주파수 부근에 생기기 쉽다.

Fig. 5는 Fig. 4의 Niquist plot상의 ohmic저항( $R_b$ )과 분극 저항( $R_p$ )을 각각 분리하여 YSZ 첨가량에 따라 나타낸 그림이다. YSZ를 첨가함에 따라 ohmic저항( $R_b$ ) 값은 서서히 증가하다가 60 wt% 첨가되었을 때 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 이온전도체인 YSZ를 첨가함에 따라 LSM의 전자전도 통로가 YSZ 분말에 의해 끊어져, 양극의 전기전도도가 감소했기 때문이다. 특히 절연체와 전자전도체의 혼합물에서 두 분말의 크기가 비슷한 경우 전자전도체의 부피비가 40 vol% 이상이 되면 혼합물에서 전자전도체의 연결성이 증가하고, 절연체의 연결성이 감소하여 혼합물

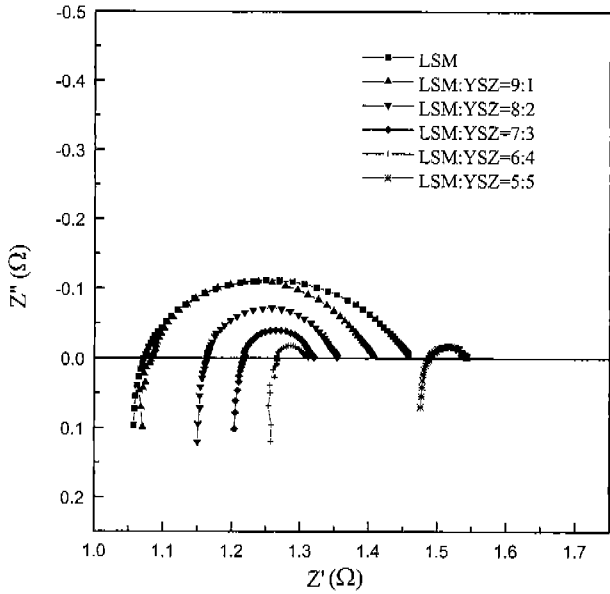


Fig. 4. AC impedance spectra of LSM-YSZ electrode (950°C, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0.2 atm).

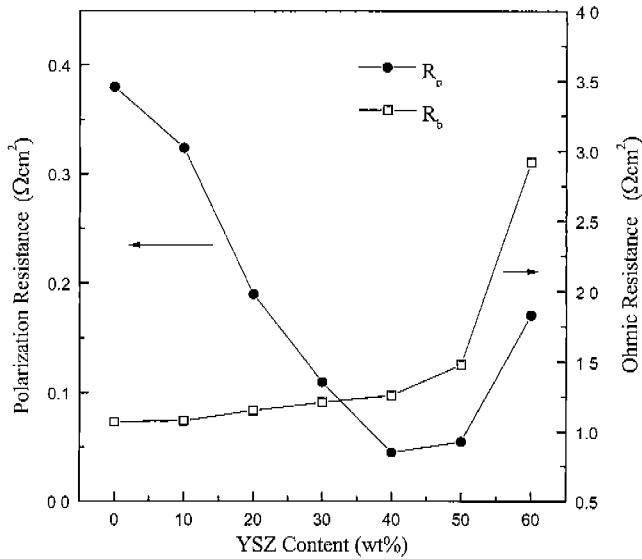


Fig. 5. Polarization resistance and ohmic resistance of LSM-YSZ electrode with YSZ content (950°C, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0.2 atm).

은 전자전도체의 특성을 나타내게 된다.<sup>11)</sup> YSZ의 분말밀도는 5.97이고 LSM의 분말밀도는 6.37로서, YSZ를 50 wt% 첨가하면 YSZ의 부피는 52 vol%가 된다. 그러므로 YSZ를 50 wt% 첨가하면 이온전도체인 YSZ의 연결성이 증가하고 전자전도체인 LSM의 연결성을 감소시켜 ohmic저항(R<sub>b</sub>)이 증가하며, YSZ를 60 wt%(62 vol%) 첨가하면 ohmic저항(R<sub>b</sub>)이 급격히 증가한다.

일반적으로 전극의 성능은 전극/전해질/기상이 만나는 삼상계면(Three Phase Boundary: TPB)의 양에 좌우된다고

알려져 있다.<sup>12)</sup> 즉 산소환원반응의 활성점인 삼상계면의 양이 많으면 전극의 분극저항(R<sub>p</sub>)이 감소하고, 삼상계면의 양이 적으면 분극저항(R<sub>p</sub>)이 증가한다. 단일상 LSM 전극에서는 삼상계면이 전극과 전해질의 접촉되어있는 2차원 평면에 존재하여 삼상계면의 길이가 짧아, 분극저항(R<sub>p</sub>)이 0.38 Ωcm<sup>2</sup>의 값을 나타낸다. 그러나 LSM에 YSZ를 첨가하면, 삼상계면이 2차원 평면이 아니라, 3차원적으로 전극 전체로 확대되어 분극저항 값이 감소한다. 그러나 YSZ를 40 wt%에서 60 wt%로 증가시켰을 때, 분극저항(R<sub>p</sub>) 값이 각각 0.045 Ωcm<sup>2</sup>에서 0.171 Ωcm<sup>2</sup>로 급격히 증가하였는데, 이것은 앞선 ohmic저항(R<sub>b</sub>)의 결과와 마찬가지로 YSZ를 60 wt% 첨가했을 때, 삼상계면의 증가효과보다는 LSM의 연결성의 급격한 감소의 영향이 더욱 커서 양극의 분극저항 값이 급격히 증가한 것으로 생각된다.

### 3.2. LSM-YSZ의 산소환원 반응기구

양극에서 발생하는 산소환원반응을 면밀히 분석하면, 산소환원반응이 하나의 반응에 의해 지배되는 것이 아니라, 여러 단계의 반응에 의해 결정된다는 것을 알 수 있다. Mogensen은 LSM-YSZ 복합체 양극을 분석하는데 있어서 고주파수 영역에서 나타나는 반응은 transport process이고 저주파수 영역에서 나타나는 반응은 electrochemical process와 관련되어 있다고 고찰하였으나 구체적인 산소분압 의존성(log(1/R) vs. log(P<sub>O<sub>2</sub></sub>))의 기울기는 설명하지 않았다.<sup>13)</sup> 반면에 Y. Shibuya는 niquist plot에 나타나는 두 반응을 구별하지 않고, 산소환원 반응이 전하전달과정(charge transfer process) 및 분리 흡착된 산소원자의 확산과 관련되어 있다고 보고하였다.<sup>14)</sup> 또한 S. Wang은 산소분압 의존성이 0과 0.1로 나타나는 고주파수 영역의 반응을 LSM의 산소이온이 전해질로 전달되는 산소이온전달반응(oxygen ion transfer)으로, 산소분압 의존성이 0.5와 0.8로 나타나는 그 다음 반응을 산소의 분리 흡착 반응으로 각각 결론지었다.<sup>15)</sup>

Fig. 6은 950°C에서 YSZ가 60 wt% 첨가된 양극의 산소분압에 따른 임피던스 측정결과이다. Niquist plot상에서 두 개의 반응이 나타나는 것은 (R1Q1)(R2Q2)병렬회로로 2개가 존재하는 것을 나타내고, 산소환원반응이 한 개의 반응에 의해서 일어나지 않고, 두 단계의 반응에 의해서 발생한다는 것을 확인시켜 준다. 또한 0.2 atm 이하에서는 저주파수 영역에서 새로운 반응이 나타나는데, 이 반응의 크기는 산소분압이 감소할수록 급격히 증가하였다. 고주파수 영역에서 나타나는 반응은 산소분압에 따른 크기 변화가 거의 없었고, 중간 주파수 영역에서 나타나는 반응의 산소분압 의존성은 저주파수 영역의 것보다 작았다. 실험결과를 해석하기 위해서 Fig. 7과 같은 등가회로를 구성하였다. R<sub>b</sub>는 ohmic저항(R<sub>b</sub>)을 나타내고, (R1Q1)은 고주파수 영역의 반응, (R2Q2)는 중간주파수 영역의 반응, (R3Q3)는 저주파수 영역의 반응에 각각 해당한다. Fig. 8은 Fig. 6을 등가회로

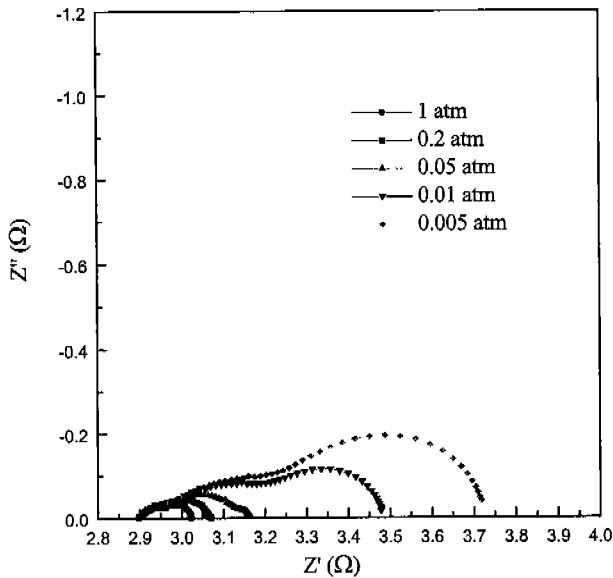


Fig. 6.  $P_{O_2}$  dependent AC impedance spectra of LSM60 (LSM:YSZ = 4:6) electrode measured at 950°C.

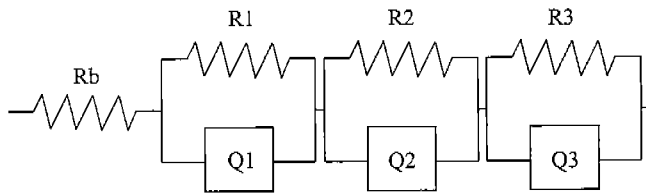


Fig. 7. Equivalent circuit of LSM60 (LSM:YSZ = 4:6) electrode measure at 950°C.

에 따라서 해석하여 고주파수와 중간주파수 그리고 저주파수 영역에 나타나는 반원의 산소분압 의존성을 나타낸 그림이다. 고주파수 영역에 나타나는 반원의 산소분압 의존성은 거의 없고, 중간주파수 영역에 나타나는 반원의 산소분압 의존성은 0.26이고 저주파수 영역에 나타나는 반원의 산소분압 의존성은 1.1이었다.

일반적으로 산소환원 반응기구를 고찰함에 있어서 반응속도를 지배하는 율속단계의 결정이 중요한데, 이 같은 율속 단계는 교환전류밀도( $i_0$ )나 전극저항( $R_p$ )의 산소분압 의존성으로부터 예측할 수 있다. 즉  $i_0 \propto 1/R_p \propto P_{O_2}$ 의 관계에 있어  $m$ 값은 율속단계에 대한 정보를 제공한다. 고주파수 영역에 나타나는 반원의 산소분압 의존성이 거의 없는 것으로부터 고주파수 영역에 나타나는 반원을 전해질의 입계저항이나 양극의 산소이온전달반응(oxygen ion transfer)으로 해석할 수가 있다. 그러나 입계의 capacitance는 대개  $10^{-8}$  F보다 작은 값으로 알려져 있는데,<sup>16)</sup> Fig. 6의 고주파수 영역 반원의 capacitance는  $10^{-4}$  F정도의 값을 나타내므로 입계의 저항이라 보기는 어렵다. 또한 YSZ의 첨가량에 따라 고주파수 영역 반원의 저항이 감소하다가 증가하는 현상은 전해질의 입계저항으로 더욱 설명하기 어

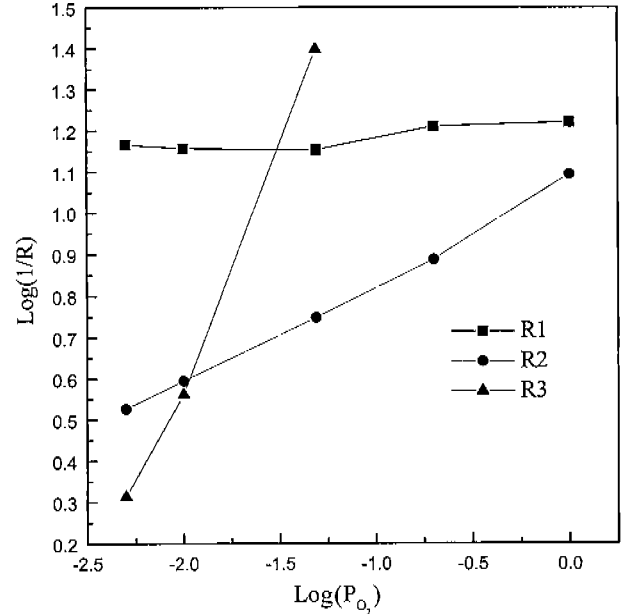
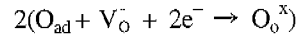


Fig. 8.  $\text{Log}(1/R)$  vs.  $\text{log}(P_{O_2})$  plots for LSM60 (LSM:YSZ = 4:6) electrode measured at 950°C.

렵다.

중간주파수 영역 반원의 산소분압의존성은 0.26으로 약 1/4의 산소분압 의존성을 나타내는데, 일반적으로 1/4의 산소분압 의존성은 전하전달반응으로 알려져 있다.<sup>17,18)</sup>



즉, 흡착된 산소에 2개의 전자가 전달되고 전해질의 공공과 반응하여 전해질의 산소이온으로 되는 반응이다. 그러나 전하전달반응은 산소환원반응이 종결되는 반응으로 고주파수 영역에서 나타나는 산소이온전달반응(oxygen ion transfer)을 설명하지 못한다. 따라서 이번 연구에서는 F.H.van Heeuveln이 제시한 다단계 반응식을<sup>3)</sup> 기초로 LSM-YSZ 복합체 양극에서의 반응을 해석하여 아래와 같은 반응 model을 제시하였다.

Model

- step 1.  $O_2(g) \rightarrow 2O_{ad}$
- step 2.  $O_{ad} + e^- \rightarrow O_{ad}^-$
- step 3.  $O_{ad}^- \rightarrow O_{TPB}^-$
- step 4.  $O_{TPB}^- + e^- \rightarrow O^{2-}$
- step 5.  $O_{TPB}^{2-} + V_O^- \rightarrow O_O^x$

이러한 model에 따른 각 단계의 반응속도식은 아래와 같다.

$$r_1 = k_1 P_{O_2} - k_{-1} (a_{O_{ad}})^2 \tag{3}$$

$$r_2 = k_2 a_{O_{ad}} \exp\left(-\frac{1}{2}fE\right) - k_2^- a_{O_{ad}} \exp\left(\frac{1}{2}fE\right) \quad (4)$$

$$r_3 = k_3 a_{O_{ad}} - k_3^- a_{O_{TPB}} \quad (5)$$

$$r_4 = k_4 a_{O_{TPB}} \exp\left(-\frac{1}{2}fE\right) - k_4^- a_{O_{TPB}} \exp\left(\frac{1}{2}fE\right) \quad (6)$$

$$r_5 = k_5 a_{O_{TPB}} - k_5^- \quad (7)$$

여기에서  $k_i$ ,  $k_i^-$ 는 각각 정반응과 역반응의 속도 상수이며,  $f=F/RT$ ( $F$ 는 패러데이상수,  $R$ 은 기체상수,  $T$ 는 온도)이다. 전해질의  $V_O$ 와  $O_O^x$ 의 활동도는 일정하다고 가정하며,  $E$ 는 전극의 potential이다.

만약 step2가 율속단계라면, step 1, 3, 4, 5는 평형상태라 가정 하에 다음 식이 유도된다.

$$a_{O_{ad}} = \left(\frac{k_1}{k_1^-}\right)^{\frac{1}{2}} P_{O_2}^{1/2} \quad (8)$$

그리고 식(6)과 (7)에서

$$a_{O_{TPB}} = \left(\frac{k_4}{k_4^-}\right)\left(\frac{k_5}{k_5^-}\right) \exp(fE) \quad (9)$$

식 (9)를 식 (5)에 대입하면

$$a_{O_{ad}} = \left(\frac{k_3}{k_3^-}\right)\left(\frac{k_4}{k_4^-}\right)\left(\frac{k_5}{k_5^-}\right) \exp(fE) \quad (10)$$

이 유도된다.

식 (8)과 식 (10)을 식 (4)에 대입하여, steady state에서의 반응속도식을 구할 수 있고, 다시  $i = -nFr$  식의 형태로 변형시키면 다음과 같은 결과를 얻는다.

$$i_2 = -nFk_2 \left(\frac{k_3}{k_3^-}\right)\left(\frac{k_4}{k_4^-}\right)\left(\frac{k_5}{k_5^-}\right) \exp\left(\frac{3}{2}fE\right) + nFk_2 \left(\frac{k_1}{k_1^-}\right)^{\frac{1}{2}} P_{O_2}^{1/2} \exp\left(-\frac{1}{2}fE\right) \quad (11)$$

한편,

$$i = i_{anodic} - i_{cathodic} \quad (12)$$

의 관계식에 의해 식 (11)에서

$$i_{anodic} = nFk_2 \left(\frac{k_3}{k_3^-}\right)\left(\frac{k_4}{k_4^-}\right)\left(\frac{k_5}{k_5^-}\right) \exp\left(\frac{3}{2}fE\right) \quad (13)$$

$$i_{cathodic} = nFk_2 \left(\frac{k_1}{k_1^-}\right)^{\frac{1}{2}} P_{O_2}^{1/2} \exp\left(-\frac{1}{2}fE\right) \quad (14)$$

과 같은 식을 유도해 낼 수 있다.

또한 평형상태에서 net current는 0이고  $i_{cathodic} = i_{anodic}$

$= i_0$ (교환전류밀도)이므로, 여기에서 Nernst relation이 유도된다.

$$E_{eq} = \text{const} + \frac{RT}{4F} \ln P_{O_2} \quad (15)$$

이 결과

$$i_2 = i_{o,2} \left[ \exp\left(\frac{3}{2}f\eta\right) - \exp\left(-\frac{1}{2}f\eta\right) \right] \quad (16)$$

식이 유도된다. 여기에서 과전압( $\eta$ )는  $\eta = E - E_{eq}$ 로 정의된다. 교환전류밀도(exchange current density)인  $i_{o,2}$ 의 산소분압 의존성은 nernst 식을 식 (13)와 식 (14)에 대입하여 유도된다.

$$i_{o,2} \propto (P_{O_2})^{\frac{3}{8}} \quad (17)$$

STEP 3을 율속단계라 생각하면, STEP 1, 2, 4, 5는 평형상태라 가정하고, 식(8)을 식(4)에 대입하면

$$a_{O_{ad}} = \left(\frac{k_2}{k_2^-}\right)\left(\frac{k_1}{k_1^-}\right)^{\frac{1}{2}} P_{O_2}^{1/2} \exp(-fE) \quad (18)$$

의 식을 얻게 된다. 이 식과 식 (9)를 식 (5)에 대입하게 되면, 다음의 전류식을 얻는다.

$$i_3 = nFk_3 \left(\frac{k_4}{k_4^-}\right)\left(\frac{k_5}{k_5^-}\right) \exp(fE) - nFk_3 \left(\frac{k_2}{k_2^-}\right)\left(\frac{k_1}{k_1^-}\right)^{\frac{1}{2}} P_{O_2}^{1/2} \exp(-fE) \quad (19)$$

전 식에 하였던 같은 방식으로 계산을 하면, 전류와 과전압의 식이 유도된다.

$$i_3 = i_{o,3} [\exp(f\eta) - \exp(-f\eta)] \quad (20)$$

앞서와 동일하게 교환전류밀도의 산소분압 의존성을 나타내면 다음과 같다.

$$i_{o,3} \propto (P_{O_2})^{\frac{1}{4}} \quad (21)$$

전극반응속도가 STEP3에 의해서 지배된다는 것은  $O_{ad}^-$ 이 삼상계면(TPB)까지 이동이 제한된다는 것을 나타낸다.

STEP 5를 율속단계라 생각하면, STEP 1, 2, 3, 4는 평형상태라 가정하고, 유도하면

$$a_{O_{TPB}} = \left(\frac{k_4}{k_4^-}\right)\left(\frac{k_3}{k_3^-}\right)\left(\frac{k_2}{k_2^-}\right)\left(\frac{k_1}{k_1^-}\right)^{\frac{1}{2}} P_{O_2}^{1/2} \exp(-2fE) \quad (22)$$

의 식을 얻게 된다. 다시 식 (22)을 식 (7)에 대입하게 되면, 다음의 전류식을 얻는다.

$$i_5 = nFk_5 - nFk_5 \left(\frac{k_4}{k_4^-}\right)\left(\frac{k_3}{k_3^-}\right)\left(\frac{k_2}{k_2^-}\right)\left(\frac{k_1}{k_1^-}\right)^{\frac{1}{2}} P_{O_2}^{1/2} \exp(-2fE) \quad (23)$$

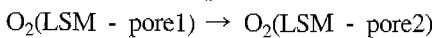
**Table 1.** P<sub>O<sub>2</sub></sub> Dependence of LSM-YSZ Electrode from AC Impedance Measurement at 950°C

	High Frequency Region (1/R1) ∝ P <sub>O<sub>2</sub></sub> <sup>m</sup>	Intermediate Frequency Region (1/R2) ∝ P <sub>O<sub>2</sub></sub> <sup>m</sup>	Low Frequency Region (1/R3) ∝ P <sub>O<sub>2</sub></sub> <sup>m</sup>
0-LSM	-	0.25	1.00
10-LSM	-	0.23	1.10
20-LSM	-	0.26	0.94
30-LSM	-	0.27	0.95
40-LSM	-	0.23	1.00
50-LSM	-	0.25	0.95
60-LSM	0.02	0.26	1.10

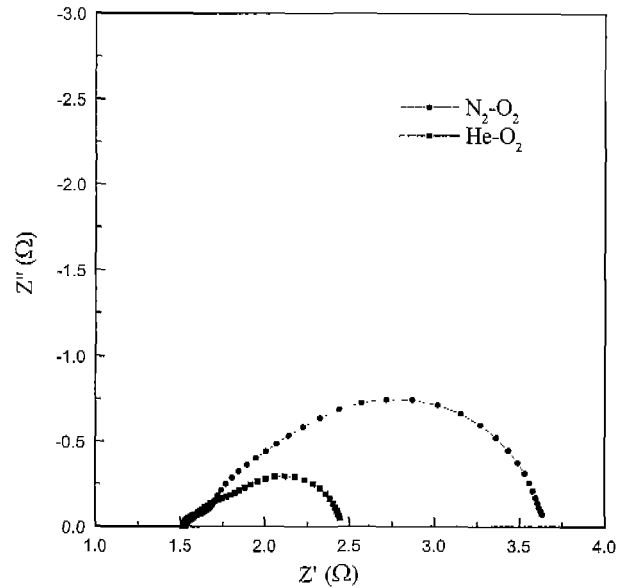
평형상태에서 net current는 0이고  $i_{cathodic} = i_{anodic} = i_0$ 이다. 여기에서 Nernst relation이 유도되고,  $i_{0.5}$ 의 산소분압 의존성은 없는 것으로 계산된다.

이상에서 제시된 모델에 의하면, 산소이온의 전달(step5)은 교환전류의 산소분압 의존성이 없고, 1가 산소이온의 표면확산(step3)은 교환전류의 산소분압 의존성이 1/4이라는 것을 알 수 있다. 이는 Fig. 6에서 고주파수 영역에 나타나는 반원의 산소분압 의존성은 거의 없고, 중간주파수 영역에 나타나는 반원의 산소분압 의존성은 0.26(약 1/4)이며 저주파수 영역에 나타나는 반원의 산소분압 의존성은 1.1이라는 실험 결과와 잘 일치한다. 또한 Table 1에 950°C에서 YSZ 첨가량변화에 따른 각 조성의 산소분압 의존성을 나타내었는데, 고주파수 영역에서 나타나는 산소이온전달반응(step5)의 크기가 작고, 산소이온(O<sup>2-</sup>)의 표면확산의 시상수가 겹쳐 있어 확실히 구별하기는 힘들지만, 고주파수 영역 반원의 산소분압 의존성은 거의 없는 것으로 볼 수 있으며, 산소이온의 표면확산(step3)반응의 산소분압 의존성은 약 1/4이고, 저주파수 영역에서의 가스 확산은 약1의 산소분압 의존성을 나타냄을 알 수 있다.

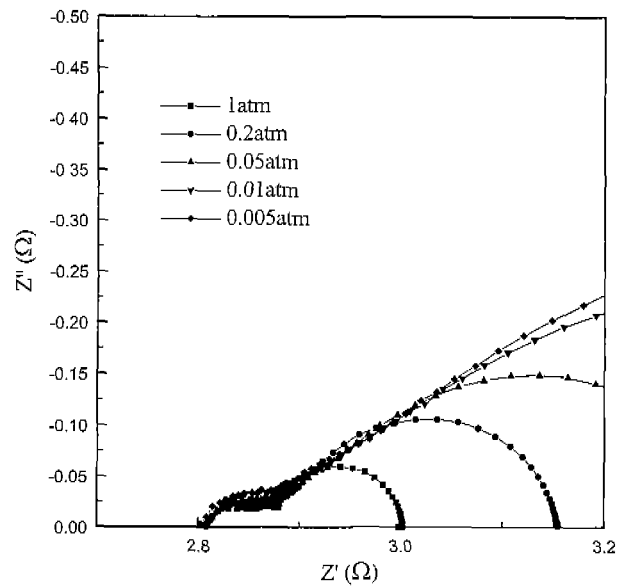
한편, 낮은 산소분압 하에서는 전극 반응이 산소이온전달 반응이나 산소이온의 표면확산반응보다도 가스확산에 더 크게 영향을 받는 경향이 있는데, chemical potential의 기울기를 구동력으로 하는 가스확산은 bulk 가스에서 LSM 기공으로의 확산과 LSM 기공사이에서의 확산으로, 다음과 같은 식으로 표현이 된다.



낮은 산소분압 하에 저주파수 영역에서 나타나는 반원이 가스(O<sub>2</sub>)확산에 의한 것임을 확인하기 위하여, 산소의 농도를 0.001 atm으로 일정하게 유지하고, balance 가스의 종류를 N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, He-O<sub>2</sub>로 각각 바꾸어 실험을 하였다. Fig. 9에



**Fig. 9.** AC impedance spectra of LSM40(LSM:YSZ = 6:4) electrode (950°C, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0.001 atm) with balance gas.



**Fig. 10.** P<sub>O<sub>2</sub></sub> dependent AC impedance spectra of LSM50 (LSM:YSZ = 5:5) electrode measured at 800°C.

볼 수 있듯이 고주파수 영역에서 나타나는 산소이온전달반응(step5)의 분극저항(R1)과 중간주파수 영역에서 나타나는 산소이온 표면확산(step3)의 분극저항(R2)은 거의 변화하지 않았지만, 저주파수 영역에서는 가스확산계수가 큰 He-O<sub>2</sub>의 경우가 훨씬 작은 저항값(R3)을 나타내는 것을 알 수 있다. 그러므로 저주파수 영역에서 나타나는 반원은 가스확산반응에 의한 분극저항(R3)이라고 생각되며, 낮은 산소 분압 하에서 전극 반응의 율속단계가 뭉을 알 수 있다. 이는 Kikugi 등의 보고와도 잘 일치한다.<sup>19)</sup>

**Table 2.** P<sub>O<sub>2</sub></sub> Dependence of LSM-YSZ Electrode from AC Impedance Measurement at 800°C

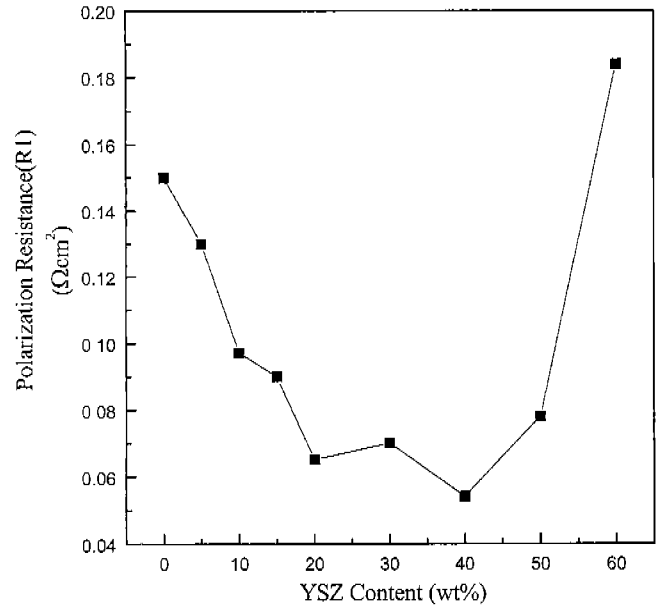
	High Frequency Region (1/R1) ∝ P <sub>O<sub>2</sub></sub> <sup>m</sup>	Intermediate Frequency Region (1/R2) ∝ P <sub>O<sub>2</sub></sub> <sup>m</sup>	Low Frequency Region (1/R3) ∝ P <sub>O<sub>2</sub></sub>
0-LSM	0	0.26	0.98
10-LSM	0	0.26	0.98
20-LSM	0.02	0.26	1.02
30-LSM	0.01	0.23	1.01
40-LSM	0.04	0.25	0.98
50-LSM	0	0.24	1.00
60-LSM	0.03	0.23	1.01

**Table 3.** Specific Electrode Resistance (R2, Ωcm<sup>2</sup>) of LSM-YSZ Electrode from AC Impedance Measurement (P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0.2 atm)

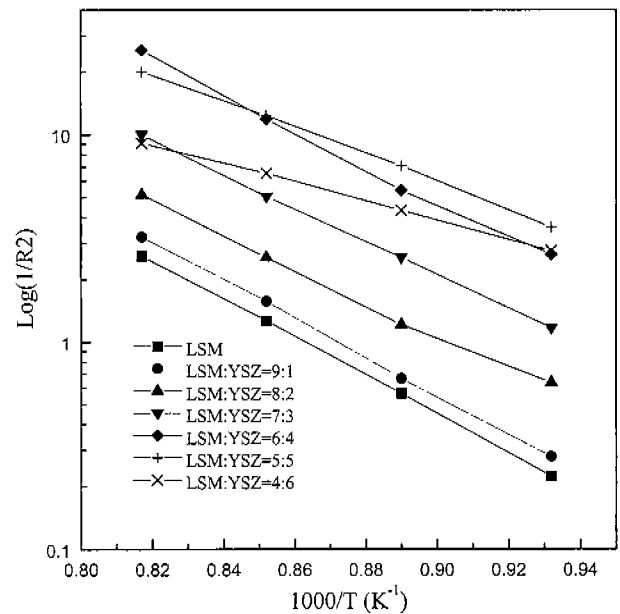
	950°C	900°C	850°C	800°C
0 - LSM	0.38	0.79	1.77	4.47
10 - LSM	0.31	0.63	1.50	3.60
20 - LSM	0.19	0.39	0.82	1.67
30 - LSM	0.10	0.20	0.39	0.85
40 - LSM	0.04	0.08	0.19	0.37
50 - LSM	0.05	0.08	0.14	0.27
60 - LSM	0.11	0.15	0.23	0.36

Fig. 10에는 고주파수 영역의 산소이온전달반응(step5)을 나타내는 반원이 확실히 나타나는 800°C에서의 임피던스 측정 결과를 Nyquist plot하였다. LSM이 50 wt% 포함된 LSM-YSZ 전극으로 고주파의 반원을 중점적으로 도시하였다. 1 atm에서 0.005 atm까지 산소분압이 변화하는 동안, 고주파수 영역 반원의 크기는 거의 변화하지 않는 것을 알 수 있다. Table 2는 800°C에서 YSZ 첨가량변화에 따른 각 조성의 산소분압 의존성을 나타내었다. 고주파수 영역 반원의 산소분압 의존성은 거의 없으며, 다른 반원의 산소분압 의존성은 Table 1에 나타난 950°C에서의 결과와 유사한 결과를 나타낼 수 있다. 또한 이와 같이 온도변화에 따라 산소분압 의존성이 동일하다는 것은 측정온도인 800°C에서 950°C까지 산소환원 반응기구가 변화하지 않는 것을 보여준다.

Table 3은 YSZ의 첨가에 따라, 중간주파수 영역에 나타나는 산소이온의 표면확산(step3) 분극저항(R2) 값을 나타낸 것이다. Fig. 5의 950°C에서 측정된 전체 분극저항(R<sub>p</sub>)과 유사한 경향으로 YSZ의 첨가량이 40 wt%~50 wt% 부근에서 산소이온의 표면확산(step3) 분극저항(R2)이 최소의 값을 나타내었다. 또한 YSZ 첨가량에 따른 고주파수 영역에



**Fig. 11.** Polarization resistance(R1) of LSM-YSZ electrode with YSZ content (800°C, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0.2 atm).



**Fig. 12.** Log(1/R) vs. 1/T plots at P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0.2 atm for LSM-YSZ electrode.

나타나는 산소이온전달반응(oxygen ion transfer)의 분극저항(R1)의 변화를 나타낸 Fig. 11도 역시 같은 경향을 보이고 있다. 이는 3.1절에서 설명한 바와 같이 YSZ의 첨가량이 증가함에 따라 산소환원반응의 활성점인 삼상계면이 증가하여 산소이온의 표면확산 및 산소이온전달반응이 촉진되는 것으로 생각한다. 한편 Fig. 12는 Table 3의 산소이온전달 반응 저항(R1)의 역수를 온도의 역수의 비로 나타낸 그래프로 각 직선의 기울기가 활성화 에너지에 해당한다. YSZ가



40 wt%를 포함하는 조성까지는 일반적인 LSM의 활성화에너지인 1.9 eV의 값을 나타내었다. 그러나 YSZ가 50 wt% 포함된 조성에서는 활성화에너지가 1.384 eV이고 YSZ가 60 wt% 포함된 조성에서는 활성화에너지가 0.96 eV로 지르코니아 이온전도도의 활성화에너지와 유사한 값을 나타내었다. 이는 YSZ가 60 wt% 이상 포함된 복합체 양극은 전자 전도체인 LSM의 분극 특성이 아닌 이온전도체인 YSZ의 분극 특성을 나타낸다는 것을 의미한다.

#### 4. 결 론

LSM에 YSZ를 첨가함에 따라 양극의 cross plane 저항과 in plane 저항이 증가하여 ohmic 저항이 증가하였다. LSM-YSZ 복합체 양극의 분극저항은 YSZ를 40 wt%~50 wt% 혼합하였을 때 최소값을 나타내었는데 이는 삼상계면의 증가에 기인한다. 또한 LSM-YSZ의 산소환원반응기구를 고찰하여 제시한 모델에 따르면 LSM-YSZ 복합체 양극은 1가 산소이온의 표면확산(step3)과 산소이온전달반응(step5)에 의해서 지배되고, 산소분압이 낮은 경우에는 산소가스의 확산이 전체적인 반응을 지배함을 알 수 있다.

한편, 고주파수 영역에 나타나는 반원은 산소이온전달반응으로 산소분압 의존성이 거의 없고, YSZ가 40 wt% 첨가되었을 때 최소값을 나타내었다. 중간주파수 영역에 나타나는 반원은 1가 산소이온의 표면확산반응으로 산소분압 의존성은 약 1/4이고, YSZ가 40~50 wt% 첨가되었을 때 최소값을 나타낸다. 저주파수 영역에 나타나는 반원은 가스확산반응으로 산소분압 의존성은 1이고, 온도에 따른 의존성이 거의 없다.

#### REFERENCES

1. B. C. H. Steele, "Survey of Materials Selection for Ceramic Fuel Cells, II Cathodes and Anodes," *Solid State Ionics*, **86-88**, 1223-1234 (1996).
2. J. van Herle, A. J. MacEvoy and K. R. Thampi, "A study of the  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  Oxygen Cathode," *Electrochimica Acta*, **41**(9), 1447-1454 (1996).
3. F. H. van Heuveln and H. J. M. Bouwmeester, "Electrode Properties of Sr-doped  $\text{LaMnO}_3$  on Ytria-stabilized Zirconia," *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 134-140 (1997).
4. H. Y. Lee, "A study on the Electrochemical and Interfacial Properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  and  $\text{Y}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$  Cathode for SOFC," Ph. D. thesis, Seoul National University, (1997).
5. J. Misusaki, H. Tagawa, K. Tsuneyoshi and A. Sawata, "Reaction Kinetics and Microstructure of the Solid Oxide Fuel Cells Air Electrode  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ ," *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1867 (1991).
6. 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**(11), 1741-1753 (1995).
7. T. Inoue, N. Seki, K. Eguchi and H. Arai, "Low-temperature Operation of Solid Electrolyte Oxygen Sensors Using Perovskite-type Oxide Electrodes and Cathodic Reaction Kinetics," *J. Electrochem. Soc.*, **137**(8), 2523-2527 (1990).
8. 김재동, 문지웅, 김구대, 김창은, "Glycine-Nitrate Process를 이용하여 산화물 출발물질로부터 (La,Sr)MnO<sub>3</sub> 분말의 제조," 한국요업협회지, **34**(10), 1003-1008 (1997).
9. 문지웅, 이홍림, 김구대, 김재동, 이해원, "LSM 및 LSM-YSZ 양극의 임피던스에 미치는 집전층의 효과," 한국요업학회지, **35**(10), 1070-1077 (1998).
10. M. Kleitz and F. Petitbon, "Optimized SOFC Electrode Microstructure," *Solid State Ionics*, **92**(1-2), 65-74 (1996).
11. D. S. McLachlan, M. Blazskiewicz and R. E. Newnham, "Electrical Resistivity of Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(8), 2187-2203 (1990).
12. 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).
13. M. Mogensen, S. Primdahl and M. Juhl, "Revealing the Mechanisms of SOFC Electrodes Using a Combination of AC and DC Methods," pp.385-393 in Proceedings of the 3rd International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Ed. by S. C. Singhal, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1993.
14. Y. Shibuya and H. Nagamoto, "Structure and Performance of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.38}\text{Mn}_{3-z}\text{YSZ}$  Composite Cathode," pp.510-519 in Proceedings of the 5th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Ed. by S. C. Singhal, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1997.
15. S. Wang, Y. Jiang, Y. Zhang, J. Yan and W. Li, "The Role of 8 mol% Ytria Stabilized Zirconia in the Improvement of Electrochemical Performance of Lanthanum Manganite Composite Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, **145**(6), 1932-1939 (1998).
16. J. E. Bauerle, "Study of Solid Electrolyte Polarization by a Complex Admittance Method," *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 2657-2670 (1969).
17. O. J. Velle, T. Norby and P. Kofstad, "The Electrode System  $\text{O}_2/\text{Pt}/\text{ZrO}_2: 8\text{Y}_2\text{O}_3$  Investigated by Impedance Spectroscopy," *Solid State Ionics*, **47**, 161-167 (1991).
18. M. Liu and A. Khandkar, "Considerations in Design and Characterization of Solid-state Electrochemical Systems," *Solid State Ionics*, **52**, 3-13 (1992).
19. K. Tsuneyoshi, K. Mori and A. Sawata, "Kinetic Studies on the Reaction at the  $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$  Interface, as an SOFC Air Electrode," *Solid State Ionics*, **35**, 263-268 (1989).