

Effect of Interfacial Reaction Layer on the Electrochemical Performance of LSGM-Based SOFCs

Kwang-Nyeon Kim,^{***} Jooho Moon,^{**} Hyoungchul Kim,^{*} Ji-Won Son,^{*} Joosun Kim,^{*}
Hae-Weon Lee,^{*} Jong-Ho Lee,^{*} and Byung-Kook Kim[†]

^{*}Materials Division, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

^{**}School of Advanced Materials Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received August 31, 2005; Accepted September 12, 2005)

LSGM계 고체산화물 연료전지의 전기화학적 성능에 미치는 계면반응층의 영향

김광년^{***} · 문주호^{**} · 김형철^{*} · 손지원^{*} · 김주선^{*} · 이해원^{*} · 이종호^{*} · 김병국[†]

^{*}한국과학기술연구원 재료연구부

^{**}연세대학교 세라믹공학과

(2005년 8월 31일 접수; 2005년 9월 12일 승인)

ABSTRACT

LSGM is known to show very serious interfacial reaction with other unit cell components, such as electrode, electrode functional or buffering layers. Especially, the formation of very resistive LaSrGa₃O₇ phase at the interface of an anode and an electrolyte is the most problematic one in LSGM-based SOFCs. In this study, we investigated the interfacial reactions in LSGM-based SOFCs under different unit cell configurations. According to the microstructural analysis on the interfacial layer between an electrolyte and its neighboring component, serious interfacial reaction zone was observed. From the electrical and electrochemical characterization of the cell, we found such an interfacial reaction zone not only increased the internal ohmic resistance but also decreased the OCV(Open Cell Voltage) of the unit cell, and thus consequently deteriorated the unit cell performance.

Key words : SOFC, LSGM, Interfacial reaction, Open cell voltage, Ohmic resistance

1. 서 론

현재 고체산화물 연료전지의 전해질 재료로 쓰이는 산화물 중 중저온형 전해질 재료로 가장 각광을 받고 있는 재료는 세리아(CeO₂)와 같은 fluorite의 구조의 전해질과 LaGaO₃계와 같은 페롭스카이트(perovskite) 구조의 전해질을 들 수 있다.¹⁾ 그 중에서도 페롭스카이트 구조의 LSGM(La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ})은 높은 이온전도도와 넓은 전해질 영역을 가지고 있어 최근 들어 저온형 SOFC의 전해질재료로 가장 주목 받고 있다.²⁾

그러나 이러한 장점에도 불구하고 LSGM계의 SOFC에서는 전해질 소재인 LSGM과 주변 전지성분들과의 극심한 화학반응성에 따라 구성상들의 상안정성은 물론 전기적 물성 측면에서도 많은 문제점이 지적되고 있다.¹⁻⁵⁾ 특히 LSGM을 전해질로 사용하여 단전지를 구성할 경우 음극재료로 많이 사용되고 있는 NiO와의 반응성이 아주 심각하여 음극과 전해질계면에 전기저항성이 아주 큰 반응

상이 생성된다고 보고되고 있다.^{1,6)}

이 때문에 많은 연구들에서 음극과 전해질과의 반응성을 줄이기 위해 음극과 전해질 사이에 완충층을 두어 계면반응을 억제하기 위한 연구를 많이 수행해 왔다.⁷⁻⁹⁾ 그러나 앞선 연구^{10,11)}의 결과를 보면 현재 많이 적용되고 있는 완충층 소재들의 경우 저항성이 큰 계면반응물들의 생성을 여전히 억제하지 못함을 알 수 있는데, 한 예로 음극재료로는 물론 완충층 재료로도 많이 활용되고 있는 세리아계 전해질인 GDC 또는 SDC의 경우 LSGM 전해질로부터 세리아 쪽으로 La이 확산되어 나와 전해질과의 계면에 아주 저항성이 큰 LaSrGa₃O₇라는 새로운 2차 상을 생성하는 것으로 나타났다.¹¹⁾ 이러한 완충층과 전해질 계면에서의 반응성은 지르코니아계 전해질을 완충층으로 적용시에도 억제하지 못하는 것으로 나타났는데 지르코니아계의 경우엔 세리아계에 비해 더 복잡한 반응성을 나타내어 La₂Zr₂O₇, Sr₂Zr₂O₄, SrZrO₃ 등과 같은 다양한 반응물을 생성하는 것으로 나타났다.¹¹⁾

본 논문에서는 이러한 전해질과 음극 또는 전해질과 완충층 사이의 계면반응성이 단전지의 작동성능에 어떠한 영향을 미치는지 알아보고자 음극 위에 전해질층을 바로 입힌 단전지와 세리아계열의 GDC 또는 지르코니아계열

[†]Corresponding author : Byung-Kook Kim

E-mail : bkkim@kist.re.kr

Tel : +82-2-958-5542 Fax : +82-2-958-5529

의 ScSZ를 완충층으로 사용한 단전지를 제작하여 각 단전지에서 계면반응성이 단전지 성능에 미치는 영향에 대해 알아 보았다. 또한 이들 계면반응성을 나타낸 단전지들과 계면에서의 반응이 심하지 않은 전해질 지지형 단전지의 성능을 비교함으로써 단전지 계면에서의 반응물이 단전지의 성능지수들에 실제 어느 정도의 악영향을 주는 지 비교 분석하였다.

2. 문헌 연구

YSZ를 제외한 대부분의 산화물 이온 전도체의 경우 낮은 산소 분압 영역에서의 전자 전도성으로 인해 SOFC의 전해질로 활용되는데 제약이 있었던 반면 LaGaO₃계 전해질의 경우에는 오히려 산소분압이 높은 영역에서 정공(hole)에 의한 전도성이 나타난다는 결과가 보고된 바 있다.¹²⁾ 그러나 정공에 의한 전도성은 그리 크지 않아^{13,14)} 산소분위기($P_{O_2}=1$ atm)조건에서 이온의 나름수가 0.99 이상으로 나타난다고 보고되어 있으며 전해질 영역의 산소분압 하한($t_i=0.99$ 인 점)이 1000°C에서 10^{-23} atm 정도로 기존의 YSZ 보다도 더 낮은 값을 가지는 것으로 보고되어 있어 YSZ를 대체할 최적의 전해질 재료로 기대되고 있다.¹⁴⁾ 그러나 LSGM을 SOFC의 전해질로 활용하려던 많은 연구들에서 당초 기대와는 다르게 여러 문제점들이 보고되고 있는데, 특히 전해질과 다른 전지 구성성분들과의 반응성으로 인해 당초 기대하였던 성능을 얻을 수 없었다는 보고가 많았다.^{1-3,15)}

현재 LSGM계 고체산화물 연료전지에 대한 연구는 크게 전해질 지지형과 음극 지지형에 대한 연구로 분류되는데 많은 연구자들의 경우 전해질과 다른 구성성분들과의 반응성을 피하기 위해 전해질 지지형에 대한 연구를 많이 수행하고 있다.¹⁶⁻¹⁸⁾ 현재까지 보고된 바에 의하면 음극 지지형의 경우 주변 구성성분들과의 반응에 의해 단전지의 구조나 성능이 많은 영향을 받는 것으로 나타나고 있다. 특히 음극의 구성성분인 Ni가 전해질층으로 많이 이동하는 경향이 있어 전해질 두께가 얇은 전극지지형의 경우 이에 의한 영향을 많이 받는 것으로 보고되고 있는데^{8,16)} 일부 보고에 의하면 Ni가 전해질층으로 무려 35 μm까지 이동된다는 발표도 있다.⁶⁾ 그러나 이러한 Ni의 이동을 조절하는 변수가 무엇인지 또 이러한 현상이 단전지의 성능에 어떤 영향을 미치는지에 대한 체계적이고 정량적인 분석결과는 제공되어 있지 않은 상태이다.

이러한 이유로 많은 연구들에서 전해질 두께가 얇은 전극지지형 대신 상대적으로 전해질 두께가 두꺼운 전해질 지지형에 대한 연구를 많이 수행해 왔는데 지금까지 수행된 연구들의 대부분은 200-500 μm 두께의 전해질 지지체를 채택하고 있다. 전해질 지지형의 경우는 기본적으로 전극을 구성하는데 필요한 열처리 온도가 낮기에 전

해질과 전극간의 계면 반응성이 적을 뿐만 아니라 전해질이 두껍기 때문에 Ni가 전해질로 이동하는 현상에 대한 영향도 적다. 이로 인해 전해질 지지형에 대한 연구들에서는 대부분 일정 수준이상의 성능을 보임은 물론 안정적인 단전지 성능이 보고되고 있다.¹⁶⁻¹⁸⁾

이러한 전해질과 전극에서의 계면반응성 및 전해질층을 통한 Ni상의 이동현상이 단전지의 작동성능에 미치는 영향은 다음과 같은 SOFC의 작동원리로부터 예측해 볼 수 있다. 먼저 전해질층을 통한 Ni상의 이동과 관련하여, 고체산화물 연료전지(SOFC)는 산소 분압차에 의해서 작동되는 일종의 전기화학전지이다. SOFC는 전해질 양단에 걸린 산소의 화학 포텐셜(chemical potential) 차이로 인해 공기극(cathode)에서 산화가스의 환원반응이 일어나고 이때 생성된 산소이온이 전해질을 통해 이동하면서 연료극(anode)에서 연료가스의 산화반응을 유발한다. SOFC는 이러한 두 전극에서의 전기화학반응시 생성된 전자가 외부 회로를 통해 전달되면서 전기에너지를 발생시키게 된다. 이러한 원리에 의해 작동되는 SOFC는 전해질 양단에 걸린 산소분압차에 의해 식(1)의 Nernst 식에 따른 이론적인 기전력(electromotive force : V_{emf})을 나타내게 된다.¹⁹⁾

$$V_{emf} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2, cathode}}{P_{O_2, anode}} \quad (1)$$

여기서 R 은 기체상수, T 는 절대온도, F 는 Faraday상수, P_{O_2} 는 산소분압을 나타내며 이러한 이론 기전력은 SOFC가 개회로 상태에서 얻을 수 있는 최대 전위차를 의미한다.

그러나 식(1)에 있는 이론적인 기전력은 사용중인 전해질이 이상적인 이온전도체일 때만 성립하는 값으로 이때 이상적인 전해질이란 전해질을 통한 전하의 흐름이 100% 이온에 의해서만 이루어 질 때 가능하다. 따라서 사용한 전해질이 전자나 정공에 의한 전도가 동시에 이루어지는 혼합전도체인 경우 그만큼의 기전력 손실이 일어나게 된다. 이때 손실로 인해 감소되어 나타나는 새로운 기전력의 크기는 이론적인 기전력에 이온수송수(ionic transference number)라는 항을 곱하여 나타내는데 이온수송수는 전체 전기전도도 중 이온에 의해 흐르는 이온전도도의 비율에 해당하며 그 값은 0~1 사이 값을 가진다.

한편 이론적인 기전력에서 벗어나는 기전력은 전해질 자체의 혼합전도성에 의해서도 나타나지만 단일상 전해질안에 혼합전도성을 유발하는 이차상이 존재하는 경우에도 가능하다. 그러나 이차상이 존재하는 경우 무조건 기전력의 손실이 존재하는 것은 아니다. 만약 전자전도성을 가진 이차상이 전해질내에 고립되어 있을 때에는 기전력의 손실에 영향을 주지 않지만 전자전도성을 가진 이차상이 전해질을 관통하거나 이들 이차상에 의해 전자전도 경로가 연결되는 경우 이들 이차상으로 인해 이론적인 기전력보다 낮은 기전력을 나타내게 된다. 따라서 본

연구에서처럼 LSGM을 전해질로 사용할 때 만약 전해질층을 통해 전자전도성을 가진 Ni상이 연결되어 존재하는 경우 이론적인 기전력 값 보다 낮은 기전력을 가지게 되며 결과적으로 낮은 출력성능을 나타내게 될 것이다.

한편 연료전지 작동 중에는 여러 비가역적인 요소들에 인하여 작동전위값이 낮아지게 된다. SOFC의 작동 중에 발생하는 이러한 비가역적인 요소는 ① 전해질에서의 이온흐름이나 전극에서의 전자 흐름을 방해하는 요소인 단전지의 ohmic 저항성분에 의한 분극(ohmic polarization: η_{ohm}), ② 전극 표면에서의 전기화학반응 속도가 충분히 빠르지 않을 때 발생하는 활성화분극(activation polarization: η_{act}) 그리고 ③ 전극에서의 전기화학반응에 참여하는 반응물이나 전극반응 후 생성된 생성물의 이동이 원활치 못해 발생하는 농도분극(concentration polarization: η_{conc}) 등 크게 세가지로 나뉘어 진다.^{20,21)}

이때 본 연구에서처럼 전해질과 전극의 계면반응에 의해 이차상이 생기는 경우 영향을 받을 수 있는 요소는 주로 전지 구성 성분들의 ohmic 저항성분에 의해 나타나는 전지에서의 ohmic 저항분극(η_{ohm})으로 아래 식(2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\eta_{ohm} = i(r_1 + r_2) \quad (2)$$

여기서 i 는 전지에 흐르는 전류, r_1 은 전지의 당초 구성성분들에 의한 ohmic 저항값 r_2 는 전해질과 전극의 반응에 의해 계면에 새로이 생성된 계면반응물들에 의한 ohmic 저항성분이다. 따라서 만약 전해질과 전극 계면에서의 반응에 의해 이들 계면에 새로운 이차상이 존재하는 경우 연료전지 운전 중 얻을 수 있는 작동전압은 아래 식(3)과 같이 새로운 단전지 구성성분들의 ohmic 저항에 의한 손실까지 차감한 전압을 가지게 되며 이는 곧 출력성능의 저하로 나타나게 될 것이다.

$$V = V_{emf} - i(r_1 + r_2) - \eta_{cathode} - \eta_{anode} \quad (3)$$

3. 실험 방법

전해질과 전지구성성분들과의 반응성을 알아보기 위해 구성이 서로 다른 네 종류의 단전지를 제조하였다. 먼저 가장 기본적인 구조인 음극/전해질/양극의 구조를 가진 단전지를 제조하기 위해 GDC($Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$, Rhodia, USA)와 NiO(Sumitomo, Japan)를 혼합한 후 10 Mpa로 일축 가압 성형하여 두께 1 mm의 음극성형체를 제조하였다. 제조된 음극 성형체 위에는 LSGM($La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$, SEIME, Japan) 분말을 planetary milling(Fritsch, Plenerisette 5)하여 제조한 스크린 인쇄용 페이스트를 이용하여 전해질 층을 형성하였다. LSGM 전해질 코팅이 끝난 시편은 1450°C 공기 중 조건에서 6시간 소결한 후 LSCF($La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-x}$,

Nextech, USA) 분말을 이용한 양극 페이스트를 스크린 인쇄하여 1100°C 공기 중 조건에서 2시간 동안 소결함으로써 단전지를 완성하였다.

한편 음극과 전해질 층간의 계면반응을 억제하기 위해 세리아계의 GDC($Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$, Rhodia, USA) 또는 지르코니아계의 10 mol-ScSZ(SEIME, Japan)를 완충층으로 사용한 단전지를 제작하였다. 완충층이 적용된 단전지의 경우 음극지지체의 제조방법은 동일하며 전해질층을 형성하기 전에 완충층용 분말을 이용하여 제조한 페이스트를 먼저 스크린 인쇄하였다. 완충층을 적용한 단전지는 앞서와 달리 전해질층 소결까지 두 단계의 소결과정을 거치게 되는데 GDC 완충층을 사용한 단전지의 경우 완충층은 1350°C에서 2시간, 소결된 완충층위에 인쇄한 LSGM 전해질은 1450°C에서 6시간 동안 소결하였다. ScSZ 완충층을 사용한 단전지의 경우는 완충층을 1400°C 4시간, 전해질을 1450°C 6시간 동안 소결하였다. 전해질까지 소결된 시편에는 앞서와 마찬가지로 LSCF 양극을 인쇄한 후 1100°C 공기중 조건에서 2시간 동안 소결함으로써 음극 지지형 단전지를 완성하였다.

한편 문헌연구에서 살펴보았듯이 LSGM계 고체산화물 연료전지에서의 계면반응을 피하기 위해 많이 적용되고 있는 전해질 지지형으로도 단전지를 제조하였다. 전해질 지지형 단전지의 경우 LSGM 전해질은 테이프 캐스팅법을 사용하여 200 μ m의 두께를 가지도록 제작하였으며 이때 전해질 지지체는 1450°C 공기중 조건에서 6시간 소결하여 제작하였다. 전해질 지지형 단전지의 음극은 NiO와 GDC 분말을 혼합하여 만든 페이스트를 스크린 인쇄한 후 1300°C에서 2시간 동안 소결하여 제작하였으며 양극은 LSCF 분말 페이스트를 역시 스크린 인쇄한 후 1100°C 2시간 소결함으로써 단전지를 완성하였다.

서로 다른 네 종류의 단전지는 모두 단면 미세구조를 관찰함으로써 전해질과 주변 구성성분들과의 계면반응성을 알아보았다. 이를 위해 본 연구에서는 주사전자 현미경(FEI, XL30)을 이용하여 미세구조를 관찰하였으며 계면에 생성된 각 반응물들에 대한 정량분석을 하기 위해 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy; FEI, XL30)를 사용하여 spot 또는 plane mapping을 함으로써 계면에서의 조성변화를 관찰하였다.

한편 계면 반응성이 단전지 성능에 미치는 영향을 알아보기 위해 동일한 운전 조건에서 이들 단전지의 성능을 평가하였다. 성능평가 시 양극과 음극에는 전극에서의 전류 분포를 균일하게 하여 실험오차를 줄이기 위해 각각 Pt mesh와 Ni form을 전류 집전체로 사용하였는데 Pt mesh의 경우 양극 위에 Pt paste와 함께 900°C에서 1시간 동안 소결함으로써 접촉저항을 최소화 하였다. 단전지 평가는 전해질 양단에 연료와 산화제가 따로 공급되도록 설계된 Fig. 1과 같은 측정장치에서 측정을 하였으며 이때

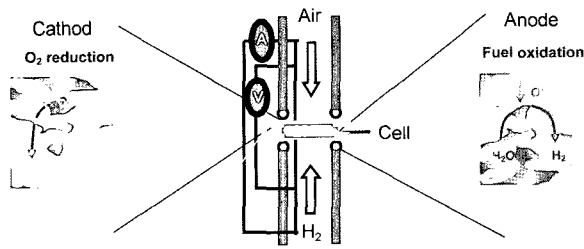


Fig. 1. Measurement setup for SOFC unit cell test.

연료가스와 산화가스의 혼합을 막기 위해 유리복합체에 세라믹 섬유를 넣어 만든 가스켓형 밀봉재로 밀봉하였다. 평가를 위해 수직형 전기로에 장착된 단전지는 밀봉재를 소결하기 위해 750°C에서 3시간동안 소결하였고, 그 후 음극쪽에 수소가스를 100 sccm 공급하면서 6시간이상 충분히 환원시킨 후 성능을 측정하였다. 성능 측정을 위해 음극에는 수소를 양극에는 공기를 자동유량조절기(Mass Flow Controller, Unit Co.사)로 공급하였으며 이때 수소와 공기는 각각 100, 200 sccm씩 흘려 주었다. 단전지의 출력성능은 700~800°C 구간에서 50°C 간격으로 평가하였으며 각 측정조건에서 교류 임피던스법 및 전류차단법을 이용해 단전지의 Ohmic 저항 및 분극저항기를 분석하였다. 교류 임피던스 측정시 사용한 장비는 Solartron 1260 Frequency Response Analyzer를 이용하였으며 주파수는 1 Hz~12 MHz 범위에서, 진폭은 50 mA로 측정하였다. 전류차단법 측정은 Source Meter(Model 2430, Keithley사, USA)와 Digital Oscilloscope(Waverunner, Lecroy사)를 이용하였으며 측정된 ohmic 저항값은 임피던스 측정결과와 서로 비교 분석함으로써 전지내부저항과 전극저항을 분리하는데 활용하였다.

4. 결과 및 고찰

앞선 연구^{10,11)}를 통해 살펴보았듯이 LSGM계 SOFC에 는 전극과 전해질 또는 완충층과 전해질층 사이에 구성 성분들간의 이동현상이 관찰된다. Fig. 2에는 이러한 계 면에서의 이동현상, 그 중에서도 완충층 또는 전해질을 통한 음극의 주요 성분인 Ni의 이동현상을 관찰한 EDS 분석 결과를 나타내었다. 그림의 결과에서 보면 완충층 없이 바로 LSGM 전해질을 올린 단전지의 경우 Ni가 전해질 쪽으로 상당량 이동되었음을 알 수 있다. 이러한 Ni의 이동현상은 세리아계의 GDC와 지르코니아계의 ScSZ를 완충층으로 사용한 경우에도 막을 수는 없었는데 그 래도 그 양은 완충층이 없는 단전지에서 보다는 훨씬 작 게 나타났다. 특히 지르코니아계의 ScSZ를 사용한 단전 지의 경우 Ni의 이동이 가장 억제되었음을 볼 수 있다.

앞서 문헌 연구에서 살펴 보았듯이 전자전도체인 Ni 상

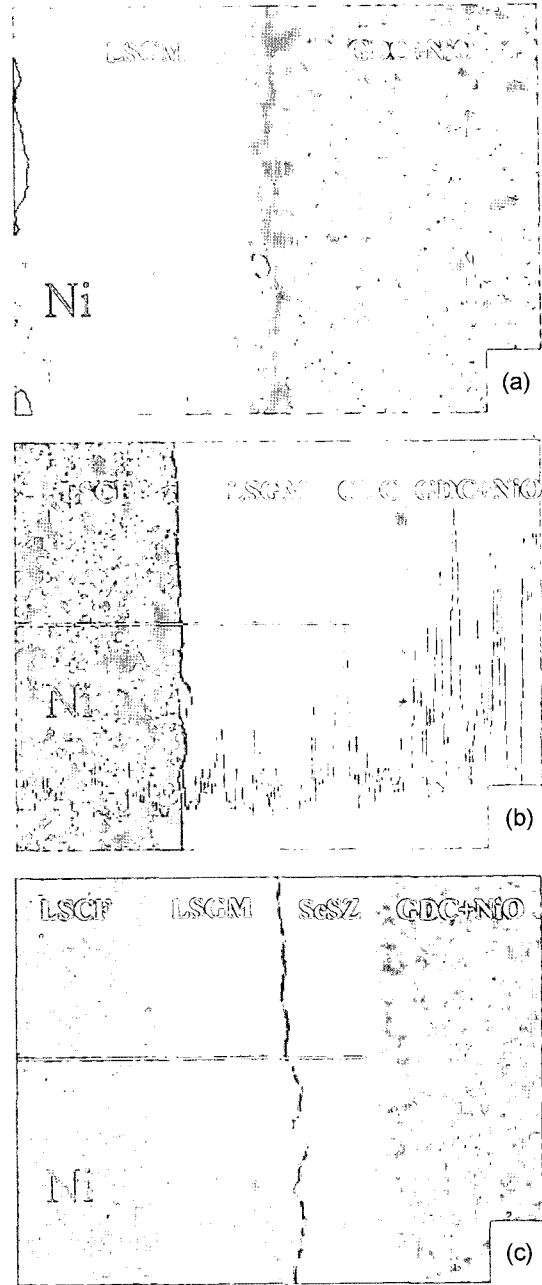


Fig. 2. Cross sectional view and EDS line profiling of Ni for (a) LSGM/NiO-GDC, (b) LSGM/GDC/NiO-GDC, and (c) LSGM/ScSZ/NiO-GDC interfaces of anode supported type cells.

이 전해질상으로 이동하는 경우 그 정도에 따라선 전해 질 내부로 전자전도 경로를 만들 수 있어 내부 누설전류 를 유발하게 되는데 실제 음극 지지형 단전지들에 대한 개회로기전력(Open Cell Voltage : OCV) 측정결과를 보면 Fig. 2에 나와 있는 단전지 별 Ni의 이동 정도에 비해하 여 그 값이 크게 달라진다는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 3). Fig. 3의 결과를 보면 Ni가 전해질 쪽으로 가장 극심

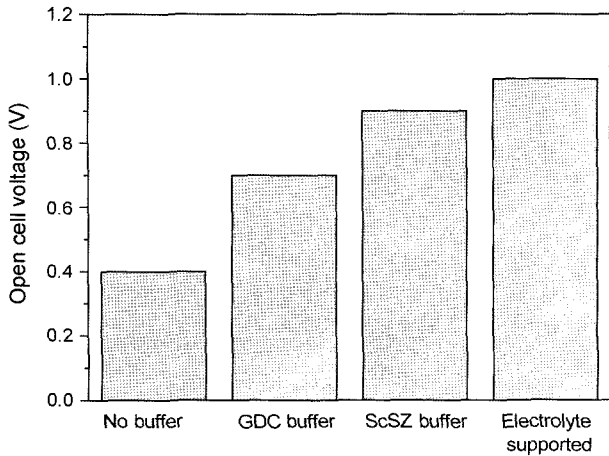


Fig. 3. Open cell voltages of anode supported and electrolyte supported cells.

하게 이동한 완충층이 없는 단전지의 경우 50% 이상의 OCV 감소가 나타났으며 GDC 완충층을 사용한 단전지의 경우 30% 정도의 OCV 손실을 나타냈고 상대적으로 Ni의 이동이 적었던 ScSZ를 완충층으로 사용한 단전지의 경우는 약간의 OCV 감소가 일어났다. 반면 200 μm 두께의 전해질로 제작된 전해질 지지형 단전지의 경우는 손실이 거의 없는 1V 이상의 OCV를 관찰할 수 있었는데 그 원인은 음극 지지형 보다 150°C 정도 낮은 음극의 소결 조건으로 인하여 Ni의 이동이 줄어들었으며, 전해질 두께 또한 두꺼워 전해질을 관통하는 누설전류 경로가 형성되지 않았기 때문으로 판단된다.

한편 Figs. 4와 5에는 계면 반응층이 존재하는 음극지지형 단전지와 반응층이 없는 전해질 지지형 단전지의 계면을 관찰한 미세구조 사진을 비교하여 나타내었다. 그림의 결과를 비교해 보면 완충층이 없는 단전지의 경우 전해질층 쪽으로 짙은 회색과 옅은 회색의 반응층들이 계면을 가로질러 연속적으로 분포하여 있음을 알 수 있다. 앞선 연구에 의하면 짙은 회색의 반응층은 NiO 상이었으며 옅은 회색의 반응층은 LaSrGa₃O₇ 상이었다. 반면 GDC 완충층을 적용한 단전지에서는 짙은 회색과 옅은 회색의 반응물이 존재하긴 하나 앞서와 달리 짙은 회색의 반응물들은 연속적이지 않고 계면을 따라 불연속적으로 존재함을 볼 수 있었다. 한편 ScSZ를 적용한 단전지에서는 앞선 두 경우와 달리 짙은 회색이나 옅은 회색의 반응물 모두 계면에 연속적이지 않은 형태로 나타나고 있다. 그러나 앞선 연구¹¹⁾에서 관찰하였듯이 사진상으로는 특별한 반응물들이 관찰되지 않으나 완충층 내부에 콘트라스트 차이는 나지 않는 반응물들이 다량 존재하였다.

반면 전해질 지지형 단전지에서의 계면을 살펴보면 특별한 이차상의 흔적이 관찰되지 않고 있으며 전해질층을 통한 Ni상의 이동 또한 관찰되지 않았다. 이는 앞서도 언

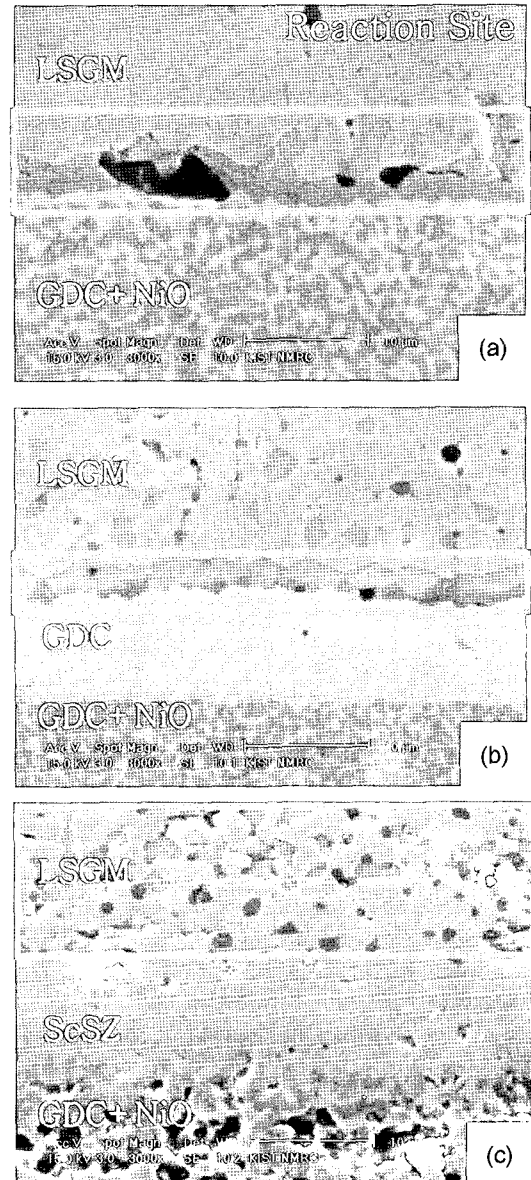


Fig. 4. Cross sectional view of (a) LSGM/NiO-GDC, (b) LSGM/GDC/NiO-GDC, and (c) LSGM/ScSZ/NiO-GDC interfaces of anode supported type cells.

급하였듯이 음극 지지형의 경우 보다 150°C 정도 낮은 전극의 소결 조건으로 인하여 전해질과 전극계면에서의 반응이나 Ni의 이동현상이 심각하지 않았기 때문으로 보인다.

이러한 LSGM 전해질과 전극성분 또는 전해질과 완충층과의 반응으로 나타났던 계면반응층에 대한 면밀한 분석을 하기 위해서 교류임피던스법, 전류차단법을 이용해 단전지의 분극특성 및 ohmic 특성을 단전지 종류별로 관찰하였다. 평가시 측정 조건은 양극에는 공기를 200 sccm, 음극에는 수소 100 sccm을 동일하게 공급하였으며, 700~800°C 사이에서 50°C 간격으로 측정하였다. Table 1과 Fig. 6에는 이렇게 측정된 단전지 작동조건에서의 단전지

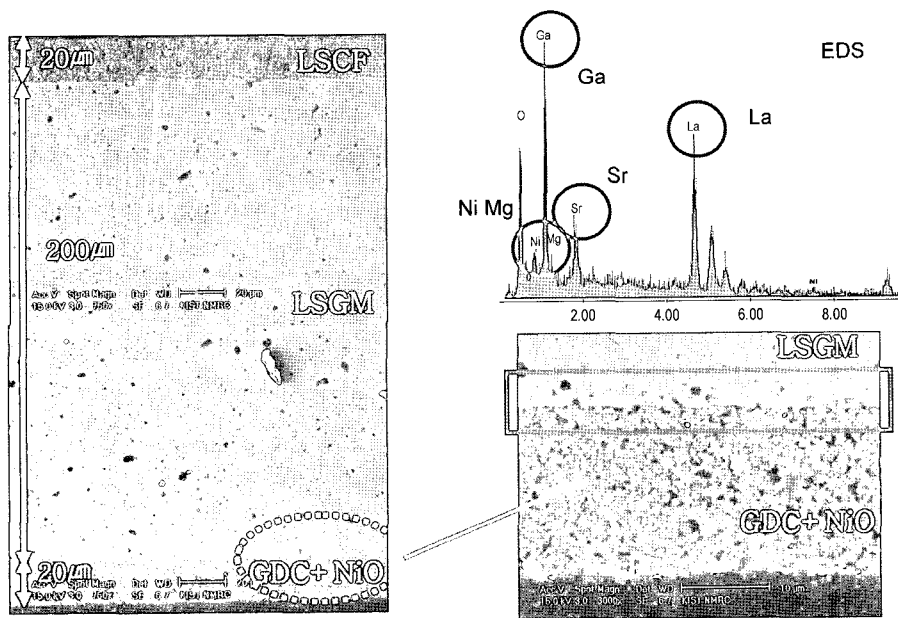


Fig. 5. Cross sectional view and EDS analyzing result for the anode/electrolyte interface of LSGM supported cell.

Table 1. Ohmic Resistance of the Unit Cells with Different Buffering Layer Measured by the Impedance Spectroscopy and Current Interrupt

Buffer layer	Ohmic resistance (ohm)	
	Impedance spectroscopy	Current interrupt
Without	80	70
GDC	14	10
ScSZ	6000	4000
Electrolyte supported	1.3	0.9

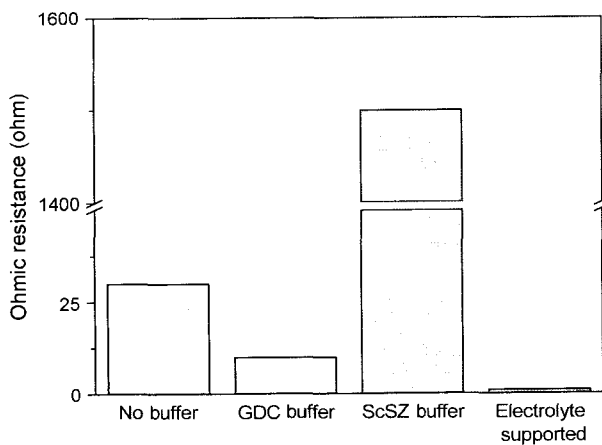


Fig. 6. Ohmic resistance of anode supported and electrolyte supported cells.

의 ohmic 저항값을 정리하여 나타내었다. 측정결과를 보면 반응층이 존재하는 단전지의 경우 단전지의 당초 구

성성분들에 의해 나타날 수 있는 저항치보다 상대적으로 큰 저항치를 나타내는데 그 중에서도 ScSZ를 완충층으로 사용한 단전지의 경우 가장 큰 ohmic 저항치를 나타냈다. 이는 앞선 선행 연구¹¹⁾에서 살펴본듯이 ScSZ의 경우 GDC 보다 전해질과의 계면반응이 더 심각해 전도도가 매우 낮은 La₂Zr₂O₇, Sr₂ZrO₄, LaSrGa₃O₇ 상 등의 복잡한 반응상들이 계면에 생성되었기 때문으로 사료된다. ScSZ 완충층을 사용할 때 나타난 복잡한 계면 반응성은 당초 가장 심각할 것으로 예상되었던, 음극과 전해질이 직접 반응하여 계면반응층을 형성한 완충층 없는 단전지에서 보다도 훨씬 큰 ohmic 저항성분을 만들어냈다.

반면 GDC를 완충층으로 사용한 단전지의 경우 완충층이 없는 단전지의 경우 보다는 계면 반응성을 줄여 단전지의 ohmic 저항을 감소시키는 것으로 나타났다. 그러나 전해질 지지형 단전지에서 보듯이 전해질 두께가 음극 지지형보다 10배가량 두꺼움에도 불구하고 단전지의 내부 ohmic 저항이 더 작게 나타난 것으로 판단해 볼 때 GDC의 경우도 계면반응성을 억제하여 내부 저항 손실을 줄이려던 완충층으로서의 당초 역할은 실패하였다고 할 수 있다. 이러한 계면반응성에 따라 달라지는 단전지의 OCV와 ohmic 저항값은 실제 단전지의 출력성능에 그대로 반영되어 나타나게 되는데 전해질의 두께는 가장 두껍지만 OCV가 가장 높고 ohmic 저항이 가장 작은 전해질 지지형 단전지의 경우 700°C에서 단위면적당 약 300 mW/cm² 정도의 최고출력을 나타낸 반면 계면반응층이 존재하는 단전지에서는 출력특성이 아주 낮게 나타났다. 특히 ScSZ 완충층을 적용한 단전지의 경우 Ni의 이동이 억제되어 OCV 값은 높게 나타나는데 반해 단전지의 출력성능은 가장 낮

게 나타났는데 이는 단전지의 출력특성에는 계면반응층에 의한 ohmic 저항증가가 더 안 좋은 영향을 줄을 의미하는 것으로 LSGM계 전해질을 SOFC에 적용하기 위해서는 무엇보다도 전해질과의 계면반응을 억제하면서도 전해질이나 전극의 성능에 악영향을 주지 않는 유효한 완충층 소재를 찾는 것이 가장 중요하다는 것을 알 수 있었다.

5. 결 론

현재 가용한 완충층 소재들을 LSGM계 SOFC에 적용해 평가해본 결과 음극과 전해질간의 계면반응성을 효과적으로 막을 수 없었다. 계면 반응에 의해 나타나는 현상으로는 음극 구성성분이 전해질층까지 확산해 옴으로써 내부 전류손실을 유발해 작동시 OCV를 낮추는 효과와 전도도가 매우 낮은 계면 반응층을 형성함으로써 단전지의 내부 ohmic 저항을 크게 증대시키는 두 가지 현상이 관찰되었다. 이러한 계면반응에 따른 두가지 성능지수의 변화는 결과적으로 단전지의 출력성능에 영향을 주어 계면반응성이 심각할수록 단전지의 성능이 크게 감소함을 알 수 있었으며 특히 계면반응층에 의한 ohmic 저항 손실이 단전지 성능손실의 주요인으로 작용함을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 고체산화물 연료전지 핵심원천기술개발 사업과 국가지정연구실 사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. M. Hrovat, A. Ahmad-Khanlou, Z. Samardzija, and J. Hole, "Interactions between Lanthanum Gallate Based Solid Electrolyte and Ceria," *Mater. Res. Bull.*, **34** 2027-34 (1999).
2. N. Maffei and G. de Silveira, "Interfacial Layers in Tape Cast Anode-Supported Doped Lanthanum Gallate SOFC Elements," *Solid State Ionics*, **159** 209-16 (2003).
3. A. Naoumidis, A. Ahmad-Khanlou, Z. Samardzija, and D. Kolar, "Chemical Interaction and Diffusion on Interface Cathode/Electrolyte of SOFC," *J. Anal. Chem.*, **365** 277-81 (1999).
4. K. Huang, J. H. Wan, and J. B. Goodenough, "Increasing Power Density of LSGM-Based Solid Oxide Fuel Cell Using New Anode Materials," *J. Electro. Soc.*, **148** [7] 788-94 (2001).
5. F. W. Poulsen and N. van der Puil, "Phase Relations and Conductivity of Sr- and La-Zirconates," *Solid State Ionics*, **53-56** 777-83 (1992).
6. P. Huang, A. Horky, and A. Petric, "Interfacial Reaction between Nickel Oxide and Lanthanum Gallate during Sintering and Its Effect on Conductivity," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [9] 2402-06 (1999).
7. K. Huang, R. Tichy, and J. B. Goodenough, "Superior Perovskite Oxide-Ion Conductor Strontium- and Magnesium Doped LaGaO₃ II, AC Impedance Spectroscopy," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81** [10] 2576-80 (1998).
8. Z. Bi, B. Yi, Z. Wang, Y. Dong, H. Wu, Y. She, and M. Cheng, "A High-Performance Anode-Supported SOFC with LDC-LSGM Bilayer Electrolytes," *Electrochemical and Solid-State Letters*, **7** [5] 105-07 (2004).
9. K. Huang and J. B. Goodenough, "A Solid Oxide Fuel Cell Based on Sr- and Mg-Doped LaGaO₃ Electrolyte : The Role of a Rare-Earth Oxide Buffer," *J. Alloys and Compounds*, **303-304** 454-64 (2000).
10. K. N. Kim, J. H. Moon, J. W. Son, J. S. Kim, H. W. Lee, J. H. Lee, and B. K. Kim, "Interfacial Stability between Anode and Electrolyte of LSGM-Based SOFCs(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **42** [7] 509-15 (2005).
11. K. N. Kim, J. H. Moon, J. W. Son, J. S. Kim, H. W. Lee, J. H. Lee, and B. K. Kim, "Introduction of a Buffering Layer for the Interfacial Stability of LSGM-Based SOFCs(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, in press.
12. T. Ishihara, H. Matsuda, and Y. Takita, "Effects of Rare Earth Cations Doped for La Site on the Oxide Ionic Conductivity of LaGaO₃-Based Perovskite Type Oxide," *Solid State Ionics*, **79** 147-51 (1995).
13. K. Yamaji, T. Horita, M. Ishikawa, N. Sakai, H. Yokokawa, and M. Dokiya, "Some Characteristics for Fabrication of LaGaO₃-Based Electrolyte," *Proceeding of the Fifth International Symposium on Solid-Oxide Fuel Cells*, 1041-50 (1997).
14. J.-H. Kim and H.-I. Yoo, "Partial Electronic Conductivity and Electrolytic Domain of La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ}," *Solid State Ionics*, **140** 105-13 (2001).
15. X. Zhang, S. Ohara, R. Maric, K. Mukai, T. Fukui, H. Yoshida, M. Nishimura, T. Inagaki, and K. Miura, "Ni-SDC Cermet Anode for Medium-Temperature Solid Oxide Fuel Cell with Lanthanum Gallate Electrolyte," *J. Power Sources*, **83** 170-77 (1999).
16. Y. Matsuzaki and I. Yasuda, "Electrochemical Properties of Reduced-Temperature SOFCs with Mixed Ionic-Electronic Conductors in Electrodes and/or Interlayers," *Solid State Ionics*, **152-153** 463-68 (2002).
17. K. Huang, M. Feng, and J. B. Goodenough, "Electrode Performance Test on Single Ceramic Fuel Cells Using as Electrolyte Sr- and Mg-Doped LaGaO₃," *J. Electrochem. Soc.*, **144** [10] 3620-23 (1997).
18. R. Maric, S. Ohara, T. Fukui, H. Yoshida, M. Nishimura, T. Inagaki, and K. Miura, "Solid Oxide Fuel Cells with Doped Lanthanum Gallate Electrolyte and LaSrCoO₃ Cathode, and Ni-Samarium-Doped Ceria Cermet Anode," *J. Electrochemical Soc.*, **146** [6] 2006-10 (1999).
19. J. Larminie and A. Dicks, "Fuel Cell Systems Explained," pp. 1-59, Plenum Press, New York, 1993.
20. M. C. Williams, "Fuel Cell Handbook," Sixth Edition, 37-52, EG&G Technical Services, Inc., West Virginia, 2002.
21. F. Zhao and A. V. Virkar, "Dependence of Polarization in Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells on Various Cell Parameters," *J. Power Sources*, **141** [1] 79-95 (2005).