

혼합전도체 LSCF(La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃) 양극의 기공률에 따른 양극분극 특성

윤중철*** · 이종호**† · 김주선** · 이해원** · 김병호*

*고려대학교 재료공학과

**한국과학기술연구원 나노재료연구센터

(2004년 12월 27일 접수; 2005년 3월 24일 승인)

Effect of Cathode Porosity on the Cathodic Polarization Behavior of Mixed Conducting La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃

Joong-Cheul Yun,*** Jong-Ho Lee,**† Joosun Kim,** Hae-Weon Lee,** and Byong-Ho Kim*

*Department of Materials Science and Engineering, Korea University, Seoul 136-701, Korea

**Nano-Materials Research Center, KIST, Seoul 136-791, Korea

(Received December 27, 2004; Accepted March 24, 2005)

초 록

혼합전도체 산화물, LSCF의 전극반응점 분포에 따른 분극현상을 관찰하기 위해 다공성 양극의 기공률을 변화시켜가며 분극특성을 관찰하였다. 전극의 기공률을 달리하기 위해 크기가 다른 두 종류의 LSCF 분말들을 혼합비를 달리하여 사용하여 GDC 전해질 기판에 스크린 인쇄법을 통해 전극을 구성한 후 반쪽전지 실험을 수행하였다. 제조된 후막전극의 기공률은 화상 분석법을 통해 측정하였으며 전극의 전체 비표면적을 유추하기 위해 2차원 이미지에서의 기공의 둘레 길이를 측정하였다. 교류 임피던스법을 이용해 분극 특성을 관찰한 결과 혼합전도체인 LSCF 양극에서의 전극반응은 i) 양극표면에서 이온화된 산소이온이 전해질과의 삼상계면까지 이동해 오는 단계, ii) 이동해온 산소이온이 양극으로부터 전해질로 전달되는 반응단계에 의해 제어됨을 알 수 있었다. 이러한 양극에서의 분극은 기공률의 증가에 따라 전극 반응에 필요한 활성 표면이 증가됨으로써 줄어드는 것을 알 수 있었다.

ABSTRACT

In order to characterize the influence of the reaction-site density on the cathodic polarization property of LSCF, we chose the porosity of LSCF as a main controlling variable, which is supposed to be closely related with active sites for the cathode reaction. To control the porosity of cathodes, we changed the mixing ratio of fine and coarse LSCF powders. The porosity and pore perimeter of cathodes were quantitatively analyzed by image analysis. The electrochemical half cell test for the cathodic polarization was performed via 3-probe AC-impedance spectroscopy. According to the investigation, the reduction of oxygen at LSCF cathode was mainly controlled by following two rate determining steps; i) surface diffusion and/or ionic conduction of ionized oxygen through bulk LSCF phase, ii) charge transfer of oxygen ion at cathode/electrolyte interface. Moreover, the overall cathode polarization was diminished as the cathode porosity increased due to the increase of the active reaction sites in cathode layer.

Key words : SOFC, Mixed conducting cathode, Half cell test, Cathodic polarization, Porosity, Pore perimeter

1. 서 론

고체산화물 연료전지(SOFC)는 인산형, 용융탄산염형, 고분자형 등 여타 유형의 연료전지에 비해 에너지 효율이 높고 고온작동으로 인해 고가의 외부 개질장치 없이도 LPG, LNG 등 탄화수소 가스를 직접 연료로 사용할 수 있다는 장점이 있다. 또한 액체 상태의 전해질을 사용하

는 다른 연료전지에 비해 전해질을 비롯한 모든 구성 요소가 고체이기에 전해질의 충전 문제나 부식문제가 없으며 가스터빈과의 복합발전을 통하면 효율을 약 70%까지, 양질의 폐가스를 열교환기에 적용하면 전체 효율을 약 90%까지 끌어올릴 수 있다.^{1,2)}

지금까지 SOFC는 지르코니아 전해질을 이용한 고온형이 주를 이루어 왔다. 그러나 작동온도가 높을수록 재료선택의 폭이 좁아지고 제작비용이 증가하며 구성요소간의 물리적, 화학적 반응이 일어날 확률이 높아지기에 최근에는 SOFC의 작동온도를 낮춰 전지의 수명과 신뢰성을 높이기 위한 연구가 활발히 진행 중이다. 현재 SOFC

†Corresponding author : Jong-Ho Lee

E-mail : jongho@kist.re.kr

Tel : +82-2-958-5532 Fax : +82-2-958-5529

의 작동온도를 낮추기 위한 가장 큰 기술적 이슈는 저온에서도 높은 이온전도도를 가진 새로운 전해질을 개발하는 것과 낮은 온도에서도 원활한 전극반응을 일으킬 수 있는 고효성 전극을 개발하는 일이다. 이로 인해 현재 전 세계적으로 SOFC의 저온작동을 위한 새로운 소재개발에 집중하고 있으며 특히 SOFC의 성능손실에 가장 큰 비중을 차지하고 있는 양극에서의 분극을 줄이기 위해 기존에 사용하던 양극물질을 대체할 새로운 전극물질을 개발하는데 많은 노력을 기울이고 있다.^{3,4)}

지금까지 고온형 SOFC의 양극에는 주로 LSM(La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃)이 사용되어 왔다. 그러나 LSM의 경우 작동온도가 낮아지면 전기전도도 및 전기화학적 활성이 급격히 감소하게 되어 전지의 성능이 감소되는 문제가 생긴다. 따라서 최근에는 LSM에 비해 높은 전자전도도는 물론 LSM이 가지지 못한 이온전도성까지 가진 LSCF(La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃)와 같은 새로운 혼합전도성물질(mixed conducting materials)들이 양극 후보물질로 제안되고 있다. 전자전도성과 이온전도성을 동시에 나타내는 혼합 전도성 물질이 양극으로 사용되면 전극반응이 전해질과의 삼상계면에서만 한정되지 않고 전극표면 전체에서 발생할 수 있기 때문에 치밀한 양극막을 형성해도 전극으로 사용 가능하다는 등 많은 장점들이 보고되고 있다.^{5,6)}

본 연구에서는 이러한 혼합전도체 양극이 나타내는 특이한 전극반응 특성을 관찰하기 위해 전극반응에 필요한 전극의 유효면적을 달리하며 분극 특성을 분석하였다. 이를 위해 본 연구에서는 전극층의 기공률을 달리한 4종류의 반쪽전지를 구성한 후 교류 임피던스법을 이용하여 분극 특성을 분석하였다.

2. 문헌 연구

SOFC의 양극에서 일어나는 산소가스 분자가 산소이온으로 환원되는 반응은 Table 1에서 볼 수 있듯이 일반적으로 여러 단계를 거쳐 이루어진다. 현재까지 SOFC의 양극으로 가장 널리 응용되어 왔던 perovskite계 산화물인 LSM 양극의 경우 Van Heuveln⁷⁾는 산소가스의 환원반응을 산소가스의 흡착 및 해리, 산소이온화 반응, 흡착된 산소이온의 표면확산, 삼상계면에서의 전하전달 등 총 4단계 반응을 거친다고 하였다.^{7,8)} Table 1에 제시된 양극에서의 4단계 산소환원반응에 대한 분류시 기본 가정은 i) 정반응과 역반응의 단계별 순서는 같다. ii) 산소의 흡착은 Langmuir-type isotherm에 의해서 발생하며 중복 흡착은 없다. iii) 흡착된 물질의 이동은 순수한 확산반응에 의해서 진행된다는 것이었다. 이러한 기본 가정하에 유도된 산

Table 1. Various Reaction Models for Oxygen Reduction at SOFC Cathode

Reaction step	Reaction equation	Reaction type	m of $P_{O_2}^m$
Model for electronic conducting cathode (LSM)			
1	$O_2(g) \rightarrow 2O_{ad}$	Adsorption/Dissociation	-
2	$O_{ad} + e \rightarrow O_{ad}^-$	Ionization of oxygen	3/8
3	$O_{ad}^- \rightarrow O_{TPB}^-$	Surface diffusion	1/4
4	$O_{TPB}^- + e + V_o \rightarrow O_O^X$	Charge transfer at TPB	-
Model for composite cathode (LSM-YSZ)			
1	$O_2(g) \rightarrow 2O_{ad}$	Adsorption/Dissociation	-
2	$O_{ad} + e \rightarrow O_{ad}^-$	Ionization of oxygen at adsorption site	3/8
3	$O_{ad}^- \rightarrow O_{TPB}^-$	Surface diffusion	1/4
4	$O_{TPB}^- + e \rightarrow O_{TPB}^{2-}$	Ionization of oxygen at TPB	-
5	$O_{TPB}^{2-} + V_o \rightarrow O_O^X$	Charge transfer at TPB	0
Model for mixed conducting cathode (LSCF)			
1	$O_2(g) \rightarrow 2O_{ad}$	Adsorption/Dissociation	-
2	$O_{ad} + e \rightarrow O_{ad}^-$	Ionization of oxygen	3/8
3	$O_{ad}^- \rightarrow O_{interface}^-$	Surface and/or bulk diffusion	1/4
4	$O_{interface}^- + e \rightarrow O_{interface}^{2-}$	Ionization of oxygen at interface	-
5	$O_{interface}^{2-} + V_o \rightarrow O_O^X$	Charge transfer at interface	0

Table 2. The Reaction Rate of Corresponding Reaction Steps

Reaction step	Reaction rate
Step1	$r_1 = k_1 p_{O_2} - k_{-1} a_{O_{ad}}^2$
Step2	$r_2 = k_2 a_{O_{ad}} \exp\left(-\frac{1}{2}fE\right) - k_{-2} a_{O_{ad}} \exp\left(\frac{1}{2}fE\right)$
Step3	$r_3 = k_3 a_{O_{ad}} - k_{-3} a_{O_{TPB}}$
Step4	$r_4 = k_4 a_{O_{ad}} - k_{-4} a_{O_{TPB}}$
Step5	$r_5 = k_5 a_{O_{TPB}}^2 - k_{-5}$

소환원 반응에 대한 각 단계에서의 반응 속도식을 Table 2에 나타내었다. 이때 r 은 반응속도, k 는 반응속도상수, E 는 전극의 포텐셜, f 는 F/RT 를 나타낸다.

이러한 산소의 환원반응은 각 반응 단계에 따라 반응속도의 산소분압 의존성이 각기 다르게 나타난다고 하였는데, 예를 들어 2단계가 전체 반응속도를 결정하는 율속 단계라면 반응속도는 $i_{O_2} \propto P_{O_2}^{3/8}$ 의 관계로부터 산소분압의 3/8승에, 3단계가 속도를 결정한다면, $i_{O_2} \propto P_{O_2}^{1/4}$ 의 관계로부터 산소분압의 1/4승에 비례한다고 하였다. Van Heuveln은 이러한 반응기구 모델하에 각 단계별 반응속도의 산소분압 의존도에 대한 실험결과를 분석하여 LSM 양극의 경우 흡착된 산소의 이온화 반응과 관련된 2단계와 산소이온의 표면확산과 관련된 3단계가 전체 반응속도를 결정하는 율속단계라 주장하였다. 즉, LSM을 양극으로 사용하는 경우 전극표면에 흡착된 산소가 이온화되고 이온화된 산소이온이 전해질과의 삼상계면까지 전극의 표면으로 확산해 오는 반응이 전극에서의 분극으로 작용한다고 하였다.

LSM 양극이 가지는 이러한 분극특성은 전자전도성이 우세한 LSM 물질의 특성에 기인한 것으로 이로 인해 전자전도성 양극의 경우 산소의 환원반응에 필요한 활성점이 전해질, 전극, 기공이 만나는 삼상계면으로 한정됨으로써 분극이 비교적 크게 나타나는 원인이 되었다. 이러한 전자전도체 양극의 한계를 극복하고자 최근에는 전자전도성 양극물질에 이온전도체를 혼합하여 쓰는 복합양극이 도입되었다. 복합양극은 LSM과 같은 전자전도성 양극물질과 전해질로 쓰이는 이온전도체를 혼합함으로써 산소의 환원반응이 일어나는 삼상계면을 전해질과의 계면만이 아니라 다공성 전극 내부까지 확장시킴으로써 앞서 언급한 양극에서의 분극을 감소시키고자 도입되었다. 이러한 목적 하에 처음 도입된 복합체 양극시스템은 LSM-YSZ로 현재도 많은 연구들에 응용되고 있다.^{9,10)}

앞서 Kim¹⁰⁾ 등은 이러한 복합체 양극에서의 분극현상에 대해 전자전도체 양극에서와 달리 Table 1과 같은 5단계 모델을 도입하였다. 그들은 LSM-YSZ와 같은 복합

체 양극에서는 이온전도체인 YSZ를 통해 이온전도가 가능하므로 삼상계면의 분포가 전극 구조내로 확장되어 흡착된 산소의 이온화 반응 그리고 이온화된 산소의 표면 확산과 관련된 분극은 줄어드는 대신 삼상계면에서의 전하전달에 대한 분극이 새로이 관찰된다고 보고하였다.¹⁰⁾ 즉 LSM-YSZ와 같은 복합체 양극에서는 Table 1에서 보듯이 흡착된 산소의 이온화 반응인 2단계와 산소이온의 표면확산인 3단계 그리고 삼상계면에서의 전하전달 반응인 5단계 반응이 전체 반응속도를 결정한다고 하였다. 한편 각 단계별 반응의 산소분압 의존성은 앞서 전자전도체 양극에서와 같이 산소의 이온화 반응은 산소분압의 3/8승에 산소이온의 표면확산반응은 산소분압의 1/4승에 비례하며 새로이 관찰된 삼상계면에서의 전하전달 반응은 산소분압 의존성이 거의 없게 나타난다고 하였다. 한편 최근에는 이러한 복합체 양극이 가지는 장점을 고려해 이온전도성과 전자 전도성을 함께 가지고 있는 혼합전도체를 양극으로 활용하고자 하는 연구가 많이 진행되고 있다.^{11,12)} 혼합전도체를 양극으로 사용하는 경우 복합체 양극을 구성하는데 필요한 복잡한 제조공정을 피할 수 있을 뿐만 아니라 전극 표면 전체에서 산소의 환원반응을 유도할 수 있어 복합체 양극보다도 전극반응에 필요한 활성점을 훨씬 광범위하게 확보할 수 있을 것이라 예상되고 있다.

그러나 앞서의 경우와 달리 혼합전도체 양극에서의 반응기구에 대한 체계적인 모델은 아직 성립되어 있지 않다. 다만 많은 연구자들이 혼합전도체 양극에서의 반응기구는 복합체 양극에서와 유사할 것이며 이온화된 산소의 이동이 전극표면을 통한 표면확산으로만 제한되기 보다는 전극물질 내부를 통한 이온전도로도 이루어 질 수 있다는 차이점만 예상하고 있다.¹¹⁾ 앞서 Fleig¹²⁾는 이러한 이온의 전달 과정이 전극의 표면뿐만 아니라 전극내부를 통해서도 전달 될 수 있고 전극의 반응이 삼상계면뿐 아니라 전극표면 전체에서 일어날 수 있다는 가정하에 다차원 유한요소법으로 혼합전도체 양극에서의 전극 분극에 대하여 보고한 바 있다.^{11,12)}

본 연구에서는 혼합전도체 양극에 대한 이러한 예측들을 고려하여 본 연구의 대상물질인 LSCF 혼합전도체 양극의 전극반응이 Kim¹⁰⁾ 등이 주장한 LSM-YSZ 복합체에서의 반응기구와 유사할 것이라는 가정하에 Table 1과 같이 산소환원 반응에 대한 5단계 모델을 도입하였다. Table 1에 나타낸 혼합전도체 양극에서의 산소환원반응은 앞서 소개한 복합체 양극에서의 반응기구 모델에서와 같이 흡착된 산소의 이온화 단계, 이온화된 산소의 표면확산 또는 벌크를 통한 이온전도 단계, 마지막으로 전해질 계면에서 산소이온이 전달되는 전하전달 반응으로 분류하였다. 또한 각 단계별 반응의 산소분압 의존성도 앞서 복합체 양극에서와 같이 산소의 이온화 반응은 산소분압

의 3/8승에 산소이온의 이동반응은 산소분압의 1/4승에 비례하며 삼상계면에서의 전하전달 반응은 산소분압 의존성이 거의 없다고 정의하였다.

본 연구에서는 이러한 혼합전도체 양극에서의 산소 환원 반응에 대한 단계별 특성 모델을 근거로 본 연구에서 제작한 혼합전도체 LSCF에서의 분극특성을 분석하였다.

3. 실험 방법

양극 기공률의 변화에 따른 전극에서의 분극특성을 비교하고자 크기가 다른 두가지 LSCF 분말의 혼합비를 달리하여 양극 페이스트를 제조하였다. 양극 페이스트 제조 시 사용한 분말은 Rhodia사의 LSCF(size = 10.5 μm, surface area = 8 m²/g)와 Nextech사의 LSCF(size = 0.2 μm, surface area = 16 m²/g)였으며 조대한 Rhodia사 분말의 비율을 0, 25, 50, 75% 무게 비율로 혼합하여 4가지 조성의 양극을 준비하였다.

혼합한 Rhodia사와 Nextech사의 분말을 페이스트 제조용 vehicle에 넣고 Planetary Mill(Plenerisette 5, Fritsch Co 사, Germany)을 이용하여 1시간동안 분쇄 및 혼합하여 양극용 페이스트를 제조하였다. 한편 반전지 평가를 위한 전해질 기판을 제조하기 위해 10 mol% Gd₂O₃가 첨가된 세리아 전해질 분말을 지름 35 mm 몰드에 채운 후 100 Mpa 으로 일축가압 성형하여 1300°C에서 2시간 유지시키며 소결하였다. 소결 후 기판의 소결밀도는 95% 이상으로 치밀하였으며 두께는 약 500 μm 정도였다. 소결된 기판은 반전지 테스트시 전해질에 의한 오차가 없도록 두께를 500 μm로 균일하게 유지하기 위해 양면 연마를 하였으며 양극을 인쇄하기 전 초음파로 세척하여 연마과정 중 표면에 잔류할 수 있는 오염물질들을 제거하였다. 반전지의 양극은 스크린 인쇄법을 통해 1 cm²의 크기의 원 형태로 인쇄하였으며 1150°C에서 2시간동안 소결하였다. 이때 양극의 소결조건은 선행연구를 통해 삼상계면의 양과 가스흐름 그리고 양극과 전해질의 접합도를 평가한 결과

를 바탕으로 결정하였다.

소결이 끝난 반전지의 양극은 SEM(XL30 ESEM, Philips, Holland)을 이용해 미세구조를 관찰하였으며 양극의 기공률은 전극단면에 대한 BSE 화상을 얻은 후 이를 상용 이미지 분석프로그램인 Image Pro Plus(Media cybernetics, USA)를 이용하여 분석하였다. 또한 양극구조내 전극반응의 활성점으로 작용할 전극의 비표면적을 계산해 내고자 2차원 BSE 화상에서의 기공둘레 길이(perimeter)를 앞서와 같은 화상 분석프로그램을 이용하여 계산하였다.¹³⁾

반전지를 이용한 양극의 분극특성을 교류 임피던스법으로 분석하기 위해 Fig. 1과 같이 전해질 기판의 윗면에 작동전극(Working electrode)과 작동전극의 기준전극(Reference electrode)을, 반대쪽에는 백금 페이스트(ESL 5542, USA)를 이용해 상대전극(Counter electrode)과 상대전극의 기준전극(Reference electrode)을 구성하였다. 전극 임피던스 측정은 교류 3단자 법을 이용해 550~650°C 구간에서 50°C 간격으로 분석하였으며 Solartron 1260 Frequency Response Analyzer와 Solartron 1278 Electrochemical Interface를 이용하여 0.1~106 Hz 범위에서 측정하였다. 측정시 교류신호의 진폭은 30 mA로 하였으며 작동전극과 기준전극 사이에 인가하는 전류를 0~50 mA 범위에서 변화시켜가며 측정하였다. 양극에 대한 반전지 테스트시 산화가스의 유량은 산소와 질소를 혼합해 산소의 비율이 5, 10, 20, 50, 100%로 되도록 변화시켜 가며 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. LSCF 미세구조

Fig. 2에 조대분말과 미세분말의 혼합비를 다르게 하여 제조한 양극의 미세구조 BSE 사진과 화상분석 프로그램을 이용해 기공과 LSCF 상간의 명암차로부터 두 상을 분리해 낸 이미지 사진을 함께 나타내었다. 사진의 결과에서 보면 상대적으로 검은 LSCF상에 비해 기공부분이 하얗게 구분 되는 것을 볼 수 있는데 각각의 조성에 따라 기공률

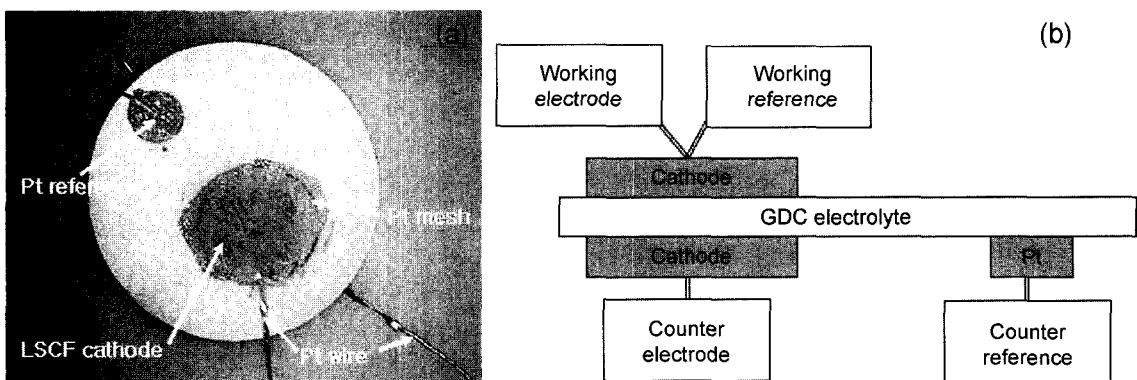


Fig. 1. (a) photograph of and (b) schematic of symmetric half cell.

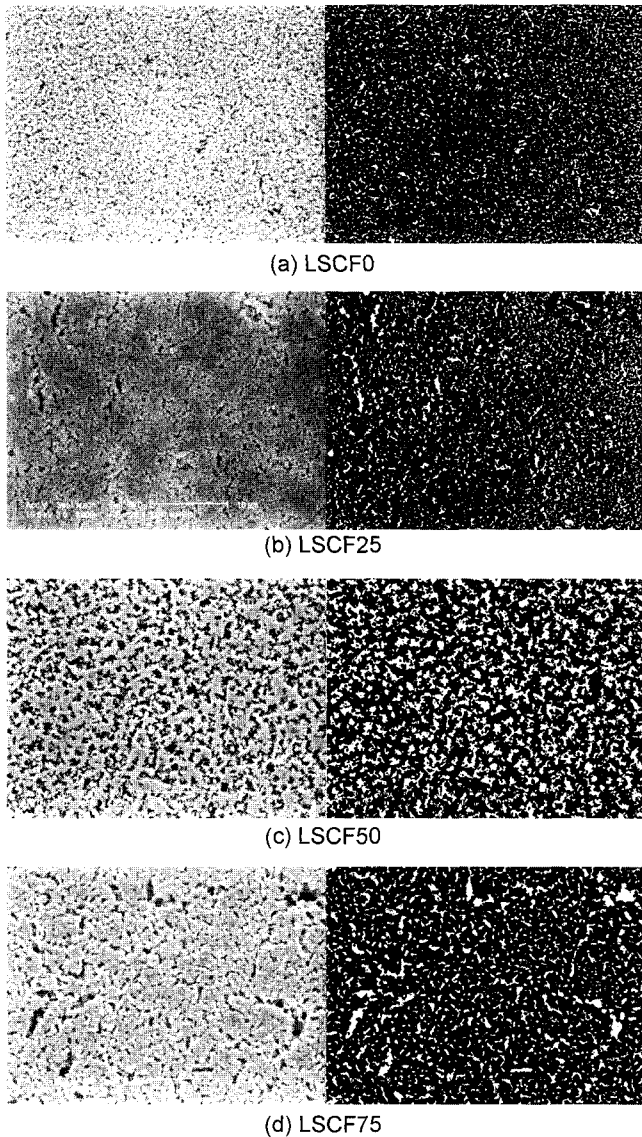


Fig. 2. Images for the quantitative image analysis of LSCF cathodes (sintered at 1150°C for 2 h).

은 물론 기공의 크기와 분포도가 바뀌는 것을 알 수 있다. 한편 화상분석을 통하면 혼합전도체 양극에서의 전기 화학 반응자리로 작용하는 다공성 양극의 비표면적을 유추해 낼 수 있다. 즉 Fig. 2에 나와 있는 2차원 이미지에 서 기공상의 둘레 길이는 3차원 양극구조에서의 비표면 적에 비례할 것이므로 이들 기공둘레를 측정함으로써 상

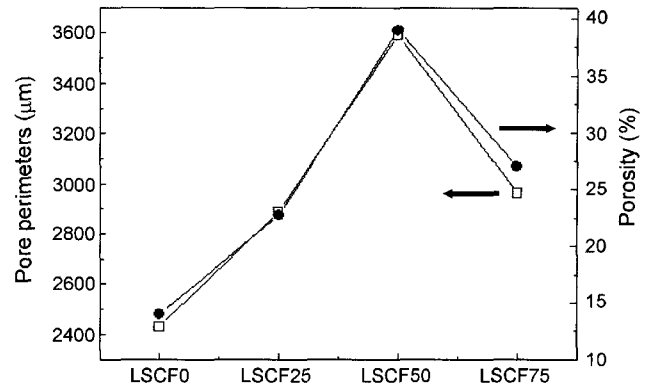


Fig. 3. Compositional dependence of porosity and pore perimeters of LSCF cathodes.

대적인 비표면적의 차이를 유추해 낼 수 있다. Table 3에 는 이와 같이 화상분석법을 통해 측정된 조성에 따른 양 극의 기공률과 기공의 둘레길이(perimeter) 값을 정리하여 놓았다. Table 3의 결과에서 보면 본 연구에서 제작한 양 극의 경우 미세한 분말과 조대한 분말이 각각 50%씩 섞 인 조성에서 가장 큰 기공률을 나타내었으며 기공의 둘 레길이 또한 최대값을 나타내었다.

한편 Fig. 3에는 조성에 따른 기공률과 기공의 둘레길 이 값을 함께 나타내었다. 그림의 결과에서 보면 양극의 기공률과 둘레길이가 거의 정비례하고 있음을 알 수 있 는데 이러한 결과는 양극내 기공률의 증가에 따라 기공 의 크기 및 분포가 균일하게 증가되었기 때문이다. 이로 인해 기공률과 기공 둘레길이(perimeter)가 실험 변수 범 위내에서 정비례관계를 가지게 되어 증가된 기공의 양이 대부분 전극반응에 필요한 유효면적의 확장으로 이어진 것으로 보인다.

4.2. 반쪽전지의 분극 특성

Fig. 4에 본 연구에서 측정된 반전지에서의 임피던스 스 펙트럼의 전형적인 한 예를 나타내었다. 그림에서 보면 측정된 임피던스 스펙트럼은 실수축의 한지점에서 시작 하여 몇 개의 반원이 겹쳐져 있는 형태로 구성되어 있는 데 스펙트럼이 시작되는 실수축에의 접점은 capacitance 성분을 가지지 않은 순수저항성분의 크기에 해당하며 스 펙트럼의 시작점과 끝점 사이의 간격이 전극에서의 분극 성분 에 해당한다. 한편 실험에서 관찰된 전극분극에 의한

Table 3. Cathode Composition and Its Related Microstructural Property (Sintered at 1150°C for 2 h)

Sample	LSCF0	LSCF25	LSCF50	LSCF75
Coarse powder (wt%)	0	25	50	75
Fine powder (wt%)	100	75	50	25
Porosity (%)	14.0 ± 0.7	23 ± 1	39 ± 2	27 ± 1
Perimeter (mm)	2.43 ± 0.05	2.89 ± 0.06	3.6 ± 0.1	2.96 ± 0.09

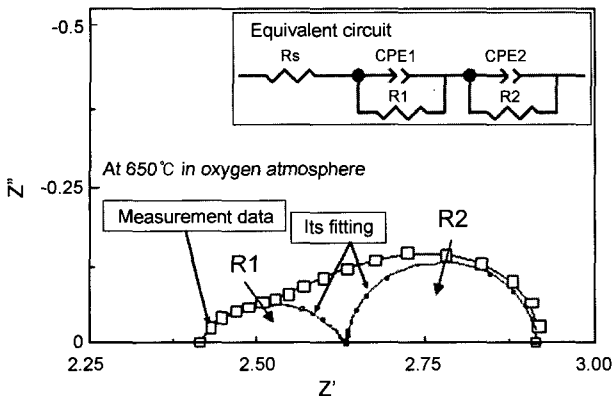
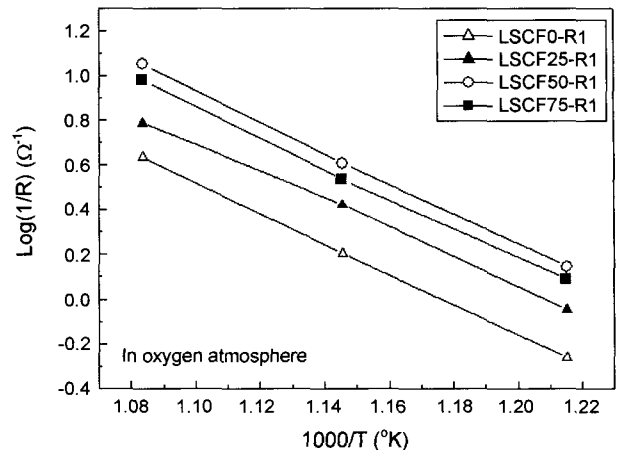


Fig. 4. Typical impedance spectrum and its fitting results with equivalent circuit.

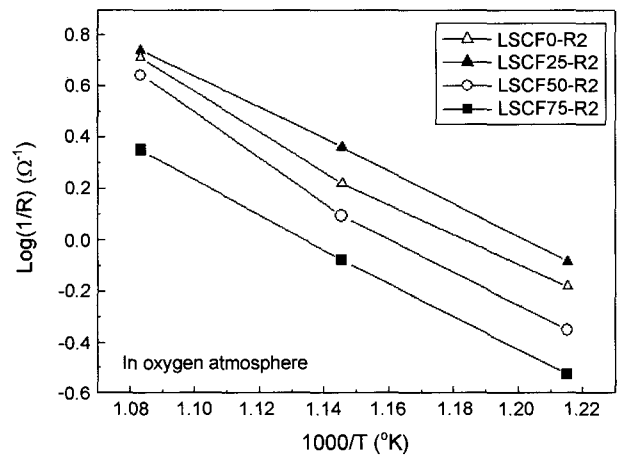
스펙트럼은 앞서 Kim 등이¹⁰⁾ 보고하였던 복합체 양극에서의 분극현상과 달리 두가지 성분으로 이루어져 있는데 고주파수 영역에서 나타나는 분극은 크기는 작지만 좀더 가라앉은 형태로 나타나며 저주파수 영역에 나타나는 분극은 조금 더 저항이 크게 나타나고 있다. 본 연구에서는 이러한 분극성분들에 대해 서술의 편의상 고주파수에서 나타나는 반원을 R1 성분, 저주파수에서 나타나는 반원을 R2 성분으로 칭하였다.¹⁴⁻¹⁶⁾

일반적으로 시상수 차이가 크지 않아 여러 가지 분극 성분들이 겹쳐져 나오는 임피던스 스펙트럼의 경우 개별 분극성분들을 분리하기 위해서는 등가 회로를 구성한 후 simulation 과정을 통해 fitting을 해야 한다.^{17,18)} 본 연구에서는 Fig. 4에 나타난 하나의 Ohmic 저항성분과 두개의 RC 병렬회로를 순차적으로 직렬로 연결한 등가회로를 가지고 Zview(Scribner, USA) 프로그램에서 제공하는 fitting 기능을 이용하여 분극성분들을 분리해 내었다. Fig. 4에는 이렇게 계산된 성분들을 본래 스펙트럼에 대하여 함께 나타내었다.

한편 본 연구에서는 개별 분극성분들을 지배하는 반응 단계가 무엇인지를 알아내기 위해 교류 임피던스를 이용한 반전지 테스트시 측정 온도, 전류, 산화가스분위기 등을 변수로 하여 측정을 하였다. Fig. 5의 결과는 개별 분극 성분의 역수를 온도의 역수에 대하여 나타낸 것으로 그림에서 보듯이 두 전극반응은 모두 선형관계를 가지는 것으로 보아 전형적인 열적활성화 반응기구(thermally activated process)를 따름을 알 수 있었다. 또한 이러한 Arrhenius plot의 경우 전극의 형태인자가 고정되어 있을 시 Fig. 5의 기울기로부터 해당 전극반응의 활성화 에너지 크기를 유추해 낼 수 있는데 Fig. 5의 결과에서 보면 서로 다른 양극구조임에도 불구하고 각 분극 반응들의 활성화 에너지는 비슷한 값을 가지고 있는 것으로 나타나 양극 기공률이 변화하여도 전극의 반응기구는 변하지 않는 것을 알 수 있었다. 이는 미세분말과 조대분말의 혼합비에 따라



(a) R1 component

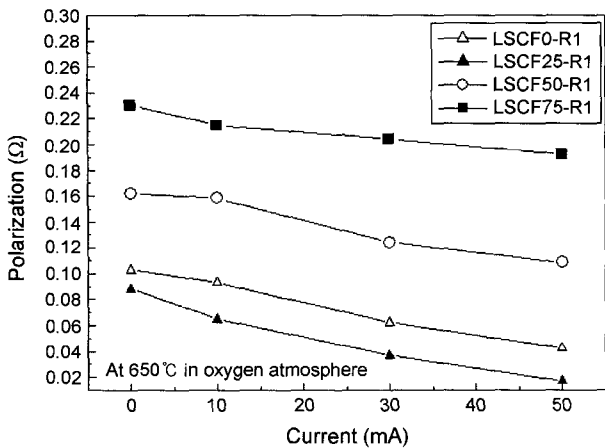


(b) R2 component

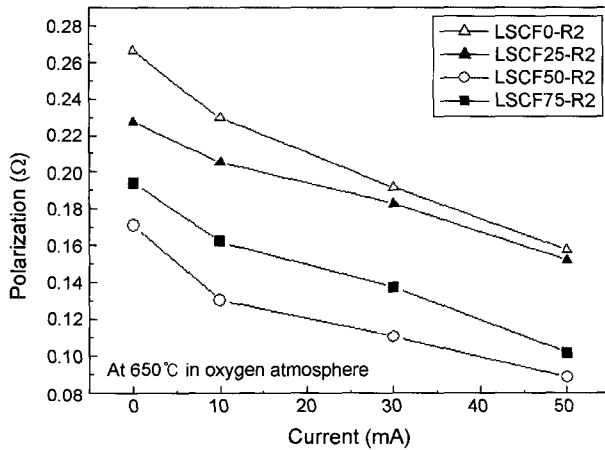
Fig. 5. Arrhenius plot of cathodic polarization resistance of LSCF electrode.

기공률은 바뀌지만, La, Sr, Co, Fe의 조성비가 같고, 격자구조 또한 크게 변하지 않기에 전극반응에 필요한 활성화 에너지의 변화는 일어나지 않았기 때문으로 보인다. 이와 같이 온도를 변수로 한 실험 결과 양극에서 일어나는 두 종류의 분극 성분들은 모두 열적활성화 과정에 따라 영향을 받는 분극 성분임을 알 수 있었다.

Fig. 6은 교류 임피던스법으로 측정시 인가해준 직류전류에 따라 나타나는 분극의 변화를 보여주는 그래프로서 전류는 0~50 mA 범위 내에서 주어진 작동전극에 양극반응이 일어나는 방향으로 인가해서 나온 결과이다. 측정결과 인가전류에 따라 R1, R2 분극 성분이 전류가 증가할수록 감소하는 것으로 나타났는데, 이는 전류가 인가되며 양극에서의 전극반응이 촉진되고 있음을 의미한다. 이러한 결과는 Jiang¹⁹⁾ 등이 보고하였듯이 외부적으로 전류를 인가하는 경우 양극 격자에 존재하는 산소이온이 전극물질로부터 떨어져나가 전극 표면의 산소농도가 감소하므로 전극반응에 필요한 면적이 증대함은 물론 원활한 전

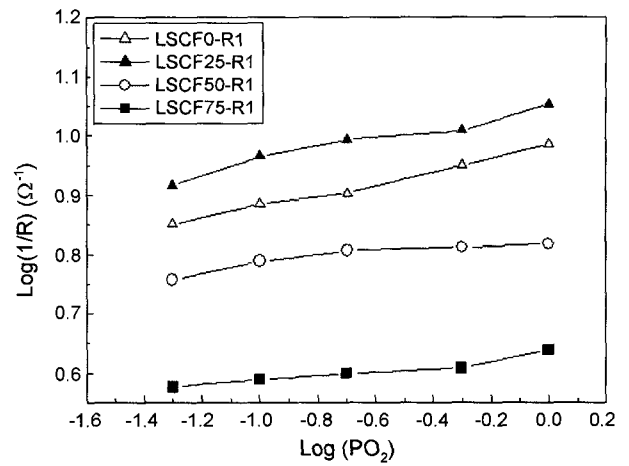


(a) R1 component

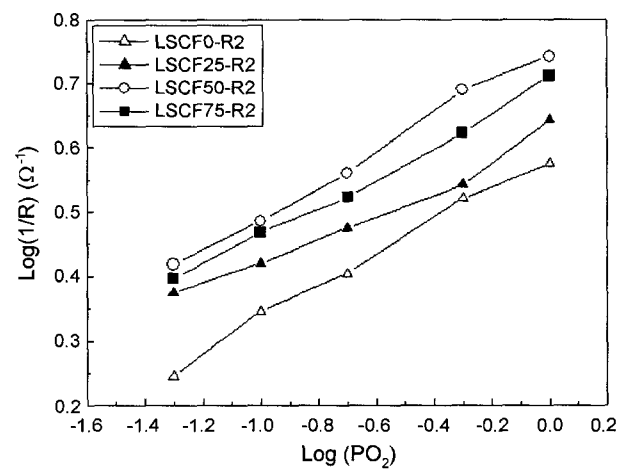


(b) R2 component

Fig. 6. Effect of applied current on the polarization resistance of LSCF cathode.



(a) R1



(b) R2

Fig. 7. Oxygen partial pressure dependence of the polarization resistance of LSCF cathode at 650°C.

하이동으로 인해 전극반응의 속도가 향상되었기 때문에 보인다. 이와 같이 인가전류에 따라 두가지 분극성분이 모두 영향을 받는다는 결과로부터 LSCF 양극의 두 분극성분은 모두 전류에 민감한 전하의 이동과 관련된 반응임을 알 수 있었다.

이러한 분석결과로부터 Table 1에 소개한 혼합전도체 양극에서의 반응기구 모델을 검토해 보면 혼합전도체에서의 양극반응 5단계 중 열적활성화 기구를 따르며 전하이동과 관련이 있는 반응은 산소이온의 이동과 관련된 3단계와 전해질 계면에서의 전하전달과 관련된 5단계반응임을 알 수 있다. 즉, 본 연구에서 채택한 혼합전도체 LSCF의 전극반응은 전극표면을 통한 산소이온의 이동반응과 전해질계면에서의 전하이동 반응에 의해 전체 전극반응속도가 지배 됨을 알 수 있다.

한편 개별 분극성분들의 산소분압 의존성을 비교한 Fig. 7의 결과에서 보면, 고주파수 영역에서의 분극성분

(R1)의 산소분압 의존성은 0.04~0.09 정도로 거의 없는 것으로 나타난 반면 저주파수 영역에서의 분극성분(R2)의 산소분압 의존성은 약 1.9~2.5 정도로 나타났다. 이러한 산소분압 의존성은 Table 1에서 제시한 반응단계별 산소분압 의존성을 고려해 볼 때, 고주파수에서 나타나는 R1 성분은 5단계에 해당하는 계면에서의 전하 전달 과정에 해당하며 저주파수 영역에서의 R2 성분은 대략적으로 1/4에 가까운 산소분압 의존도를 나타내는 것으로 보아 반응단계 중 3단계에 해당하는 산소 이온의 이동에 의한 것임을 알 수 있었다.

한편 본 연구에서 나타난 두 가지 분극성분들의 변화를 기공률에 따라 분류한 Fig. 8의 결과에서 보면 R1 성분과 R2 성분 모두 기공률이 증가함에 따라 분극이 크게 감소하고 있는데 이는 기공률이 증가함에 따라 전극의 비표면적이 증가하고 이로 인해 산소의 환원반응에 대한 활성점이 증가하였기 때문으로 보인다. 즉, 전극반응에 대

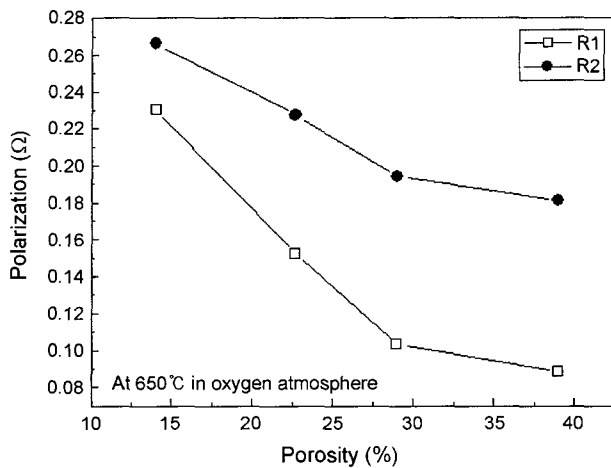


Fig. 8. Polarization resistance versus cathode porosity.

한 활성점의 증가로 산소의 흡착은 물론 이온화 반응이 활성화되고 산소이온의 이동량이 증가됨으로써 전체적인 산소환원 및 이온전달 반응이 원활해지게 된 것으로 보인다. 이상의 결과로부터 본 연구에서 사용한 혼합전도체 양극은 양극 구조내 기공률을 증가시키면 전극반응에 필요한 활성영역이 확장되고 이로 인해 산소환원 및 전하 전달반응이 원활해져 전체 양극의 분극 손실을 감소시킬 수 있음을 알 수 있었다.

5. 결 론

혼합 전도체인 LSCF 양극의 비표면적을 변화시키기 위해 조대분말과 미세분말을 혼합하여 양극 페이스트를 제조한 결과 14-39% 범위에서 양극의 기공률을 원활히 조절할 수 있었다. 양극의 기공률을 화상분석기법을 통해 분석한 결과 미세분말에 조대분말을 0, 25, 50, 75%를 첨가하는 경우 기공률은 각각 14, 23, 27, 39%를 나타내었다. 교류 임피던스 3단자법을 이용해 기공률에 따른 혼합전도체 양극의 분극을 분석한 결과 혼합전도체 양극에서의 산소환원반응은 전극과 전해질에서의 이온 전달 반응과 전극에서의 이온 이동 반응이 율속단계로 작용함을 알 수 있었고 두 분극반응 모두 전극반응에 필요한 양극구조내 활성점을 증가시킴으로써 감소시킬 수 있었다. 이로부터 LSCF와 같은 혼합전도체 양극은 전극반응에 필요한 활성을 최대화 하기 위해 전극의 비표면적을 최대화 하는 것이 효과적임을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 과학기술부지원으로 수행하는 국가지정연구실 사업과 SOFC 핵심원천 기술개발사업에서 지원 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. N. Q. Minh, "Ceramics Fuel Cell," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [3] 563-88 (1993).
2. A. B. Stambouli and Traversa, "Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) : A Review of an Environmentally Clean and Efficient Source of Energy," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **6** 433-55 (2002).
3. B. C. H. Steele, "Materials for IT-SOFC Stacks 35 years R&D : The Inevitability of Gradualness?," *Solid State Ionics*, **134** 3-20 (2000).
4. B. C. H. Steele, "Ceramic Ion Conducting Membranes," *Current Opinion in Solid State & Mater. Sci.*, **1** 684-91 (1996).
5. A. Esquirol, N. P. Brandon, J. A. Kilner, and M. Mogensen, "Electrochemical Characterization of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ Cathodes for Intermediate-Temperature SOFCs," *J. Electrochemical Soc.*, **151** [11] A1847-A55 (2004).
6. S. Diethelm and J. V. Herle, "Oxygen Transport Through Dense $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ Perovskite-Type Permeation Membranes," *J. European Ceram. Soc.*, **24** 1319-23 (2004).
7. F. H. van Heuveln, F. P. F. van Berkel, and J. P. P. Huijsmans, "Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Electrodes by Impedance Spectroscopy and I-V Characteristics," *Solid State Ionics*, **72**, 240-47 (1994).
8. F. H. van Heuveln and H. J. M. Bouwmeester, "Electrode Properties of Sr-Doped LaMnO_3 on Ytria-Stabilized Zirconia," *J. Electrochem. Soc.*, **144** 133-40 (1997).
9. H. Y. Lee, W. S. Cho, S. M. Oh, H. D. Wiemhofer, and W. Gopel, "Active Reaction Sites for Oxygen Reduction in $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ Electrodes," *J. Electrochem. Soc.*, **142** [8] (1995).
10. J. D. Kim, G. D. Kim, J. W. Moon, Y. I. Park, W. H. Lee, K. Kobayashi, M. Nagai, and C. E. Kim, "Characterization of LSM-YSZ Composite Electrode by AC Impedance Spectroscopy," *Solid State Ionics*, **143** 379-89 (2001).
11. M. Liu and J. Winnick, "Fundamental Issues in Modeling of Mixed Ionic-Electronic Conductors (MIECs)," *Solid State Ionics*, **118** 11-21 (1999).
12. J. Fleig, "On the Width of the Electrochemically Active Region in Mixed Conducting Solid Oxide Fuel Cell Cathodes," *J. Power Sources*, **105** 228-38 (2002).
13. J. C. Russ, *The Image Processing Handbook*, 2nd Edition, pp. 481-546, CRC Press, Boca Raton, 1995.
14. G. Hsieh, G. J. Ford, T. O. Mason, and L. R. Pederson, "Experimental Limitations in Impedance Spectroscopy: Part 1-Simulation of Reference Electrode Artifacts in Three-Point Measurements," *Solid State Ionics*, **91** 191-201 (1996).
15. G. Hsieh, G. J. Ford, T. O. Mason, and L. R. Pederson, "Experimental Limitations in Impedance Spectroscopy: Part 2-Electrode Artifacts in Three-Point Measurements on Pt/YSZ," *Solid State Ionics*, **91** 203-12 (1996).
16. G. Hsieh, T. O. Mason, E. J. Garboczi, and L. R. Pederson, "Experimental Limitations in Impedance Spectroscopy: Part 3-Effect of Reference Electrode Geometry/Position," *Solid State Ionics*, **96** 153-72 (1997).

17. J. R. Macdonald, "Impedance Spectroscopy : Emphasizin Solid Materials and Systems," pp. 1-26, 84-132, John Wiley & Sons, New York, 1987.
18. J. E. Bauerle, "Study of Solid Electrolyte Polarization by a Complex Admittance Method," *J. Phys. Chem. Solids*, **30** 2657-70 (1969).
19. S. P. Jiang, J. G. Love, J. P. Zhang, M. Hoang, Y. Ramprakash, A. E. Hughes, and S. P. S. Bandwal, "The Electrochemical Performance of LSM/Zirconia-Yttria Interface as a Function of A-Site Non-Stoichiometry and Cathodic Current Treatment," *Solid State Ionics*, **121** 1-10 (1999).