

< 논문 >

SOFC 의 YSZ 전해질에 대한 혼합공기극 연구

이 창 보* · 배 중 면†

(2006 년 8 월 18 일 접수, 2006 년 10 월 23 일 심사완료)

Study on Composite Cathode for YSZ Electrolyte in SOFC

Changbo Lee and Joongmyeon Bae

Key Words : SOFC(고체산화물연료전지), Cathode(공기극), Mixed Ionic-electronic Conductor(혼합이온전자전도체), Triple Phase Boundary(삼상계면), Area Specific Resistance(면적비저항)

Abstract

Optimization of cathode properties for intermediate temperature-operating SOFC (IT-SOFC) is carried out by using composite-type electrode structure in this study. Composite cathode may lower cathode overpotential by enhancing mixed ionic-electronic conductivity. In this study, particularly, LSM/YSZ, LSF/YSZ, LSCF/CGO, and PSC/CGO were selected as cathode materials. LSM/YSZ composite cathode showed the best performance of about $0.9\Omega\text{cm}^2$ at 700°C . It is inferred that the resistance is mainly affected by the reactivity between cathode and electrolyte which can cause the formation of resistive phases. Area specific resistance (ASR) characteristics were not changed significantly with decreasing sintering temperature of cathode, because reaction sites were increased even with worse adhesion of cathode on electrolytes.

기호설명

- A_c : 공기극 면적 [cm^2]
- ASR : 면적비저항 [Ωcm^2]
- R_c : 공기극 저항 [Ω]
- E : 연료전지 작동전압 [V]
- E_o : 개회로전압 [V]
- E_a : 활성화 에너지 [eV]
- η_{act} : 활성화분극손실 [V]
- η_{con} : 농도차분극손실 [V]
- η_{ohm} : 음저항분극손실 [V]

고체(세라믹)로 이루어져 있으며 산소이온(O^{2-})을 전해이온으로 하는 고온형 연료전지이다. 먼저 고체산화물연료전지의 구동원리를 간략히 소개하면 다음과 같다. 공기극(cathode)으로 주입되는 산소와 회로를 거쳐온 전자(electron)가 전해질(electrolyte), 공기극, 기공(gas pore)의 삼상계면(triple phase boundary)에서 반응하여 식 (1)과 같은 환원반응으로 산소이온을 만들며, 이렇게 만들어진 산소이온은 전해질을 통과하여 연료극(anode)으로 전달된다.

1. 서 론



고체산화물연료전지(SOFC)는 모든 구성요소가

이렇게 연료극으로 전달된 산소이온은 연료극으로 주입되는 수소와 반응하여 물(수증기)과 전자를 만들며, 생성된 전자는 회로를 돌며 전기적인 일을 하게 된다. 이렇듯 연속적인 일련의 과정 속에 전기화학반응, 물질전달, 전기전도 등의

† 책임저자, 회원, 한국과학기술원 기계공학과

E-mail : jmbae@kaist.ac.kr

TEL : (042)869-3045 FAX : (042)869-8207

* 회원, 한국과학기술원 대학원 기계공학과

전기손실과 관련한 비가역적 분극(polarization) 요소가 있으며 그 형태별로 활성화분극(activation polarization), 옴저항분극(ohmic polarization), 농도차분극(concentration polarization)으로 나뉜다. 이러한 분극손실(polarization losses)을 줄임으로써 연료전지 전체 성능을 향상시킬 수 있다. 즉 연료전지 작동전압은 아래 식과 같이 분극손실을 고려하여 표현될 수 있다.

$$E = E_o - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{con} \quad (2)$$

E_o 는 개회로전압으로서 반응물과 생성물의 농도를 고려한 화학적포텐셜이다. 여기서 활성화분극손실(η_{act}) 중 공기극에 의한 손실이 전체 분극손실에 대해 80% 이상의 큰 비중을 차지한다. 따라서 공기극의 활성화분극저항을 줄임으로써 연료전지 작동전압을 크게 향상시킬 수 있다. 활성화분극저항은 본 연구에서 진행하게 될 반전지의 면적비저항(Area Specific Resistance)이다.

8mol% Y_2O_3 안정화 ZrO_2 (YSZ) 전해질에 많이 쓰이는 공기극 재료는 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSM)로서 YSZ 와 반응성(reactivity)이 적으며, 열팽창 특성 및 안정성이 좋은 것으로 알려져 있다. 하지만, 이온전도성이 상대적으로 좋지 않고, 식 (1)과 같은 산소환원반응이 주로 삼상계면에서만 일어나므로 작동온도의 중저온화를 어렵게 한다. 혼합이온 전자전도체(mixed ionic-electronic conductor)로 알려진 $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ (LSC), $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$ (LSCF) 와 같은 Co 계열의 공기극들은 상대적으로 이온

전도 특성이 좋으므로 전극과 기공의 이상계면(two phase boundary)에서도 산소환원 반응이 일어나는 것으로 알려져 있다. 하지만, 전해질이 YSZ 인 경우, 재료적 반응을 일으켜 $La_2Zr_2O_7$, $SrZrO_3$ 와 같은 저항상이 형성되어 반응 및 전도 특성을 나쁘게 한다. 이와 같이 공기극은 종류에 따라 각각 장단점을 공유하고 있다. 단점을 극복하기 위해 LSM 과 같은 Mn 계열의 공기극은 YSZ 와 혼합하여 반응면적을 늘이고,⁽¹⁻⁷⁾ LSC 와 같은 Co 계열의 공기극은 공기극과 전해질 사이에 Gd 이 도핑된 CeO_2 (CGO)를 중간층(interlayer)으로 두거나⁽⁸⁻¹⁰⁾ 혹은 단지 CGO 를 혼합함으로써^(11,12) YSZ 와의 반응상 형성을 억제한다.

본 연구에서는 전해질 YSZ 에 대해 몇 가지 혼합공기극(composite cathode)을 선정하여 반전지(half cell) 특성을 살펴보았다. 또한 공기극 소결 온도 및 혼합 공기극에 대한 특성을 임피던스 분석 및 전자현미경 촬영을 통해 살펴보았다.

2. 실험방법

공기극 재료로서 $La_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ (LSM), $La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_3$ (LSF), $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ (LSCF), $Pr_{0.3}Sr_{0.7}CoO_3$ (PSC)를 선정하였으며, LSM, LSF, LSCF 는 상용 재료를, PSC 는 글라이신 나이트레이트 공정(Glycine Nitrate Process)을 통해 Fig. 1 과 같이 각각 확보하였다. LSM, LSF 는 YSZ(Tosoh TZ-8Y)와, LSCF, PSC 는 CGO(Praxair $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_2$)와 각각 질량비 1:1 로 섞어 24 시간 건식 볼밀(ball mill)하여 혼합공기극을 얻었다. 이와 병행하여 YSZ 와의 반응성을 알아보기 위해 LSM, LSF, LSCF 를 각각 YSZ 와 건식 볼밀한 후 일축 압축 펠릿(pellet)을 만들어 각각 $1000^{\circ}C$ - $1200^{\circ}C$ 범위에서 소결하였으며, 이에 대해 분말 X-선 회절[X-ray diffraction(XRD)] 분석을 실시하였다. XRD 는 X 선의 산란현상을 이용하는 것으로서 재료의 내부 결정구조를 살피는 일반적인 기법이다. 결정내 원자배열에 대해 원자간 거리와 비슷한 파장을 가진 X 선을 각도별로 입사하여 그 회절 강도를 보고 결정구조를 예측할 수 있다. 본 연구에서는

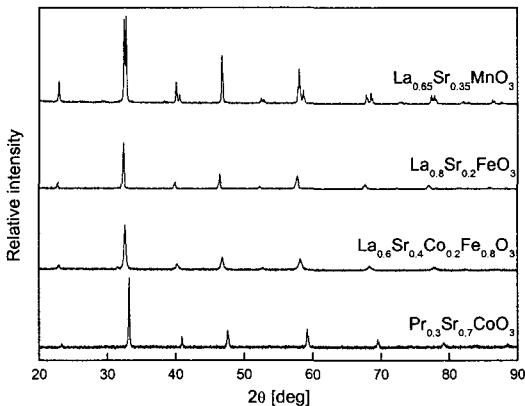


Fig. 1 X-ray diffraction patterns for experimental cathode material

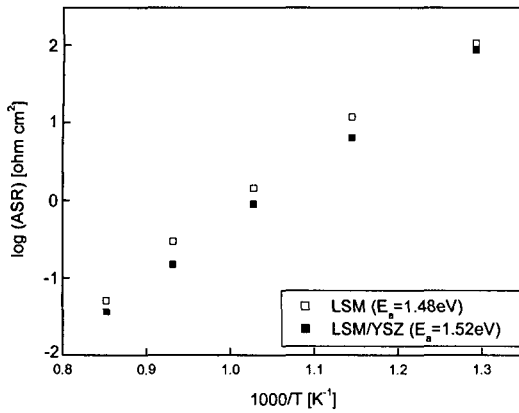


Fig. 2 Comparison of area specific resistance between LSM and LSM/YSZ cathode

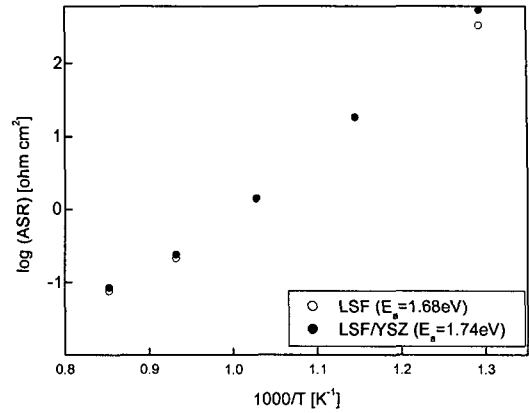


Fig. 3 Comparison of area specific resistance between LSF and LSF/YSZ cathode

20가 20°~90°의 각도범위에서 회절강도를 보고 결정구조를 파악하였다.

반전지 측정을 하기 위해 YSZ 펠릿을 준비하였다. YSZ 분말(Tosoh TZ-8Y)에서 시작하여 원형 몰드에서 일축 압축한 후 1500°C에서 4시간 소결하여 직경 26mm, 두께 2mm의 치밀한 YSZ 펠릿을 얻을 수 있었다. 이 펠릿의 양 표면 위에 단일상공기극 혹은 혼합공기극을 직경 1cm 로 스크린프린팅하여 도핑하였으며, 1000°C 혹은 1200°C에서 소결하여 반전지를 확보하였다. 반전지 구조를 확인하기 위해 전자현미경(SEM)을 사용하여 단면을 촬영하였다. 반전지 측정은 각 온도별로 4 단자법으로 임피던스를 측정하였으며, 반전지가 대칭이므로 면적비저항을 다음과 같이 구할 수 있었다.

$$ASR = \frac{R_c}{2} \cdot A_c \quad (3)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 이온전도체(YSZ) 혼합의 영향

Fig. 2는 LSM과 LSM/YSZ 공기극 특성을, Fig. 3은 LSF와 LSF/YSZ의 특성을 비교한 결과이다. LSM/YSZ 공기극의 경우 LSM 공기극에 비해 특성이 향상된 반면, LSF/YSZ는 LSF에 비해 그리 향상되지 않았다. 이를 설명하기 위해 Fig. 4 및 Fig. 5와 같이 공기극 소결온도에 대해 XRD 분석을 실시하였다. Fig. 4를 먼저 살펴보면, 가장 위의 XRD 패턴은 YSZ 단일상에 대한 것이며, 두 번

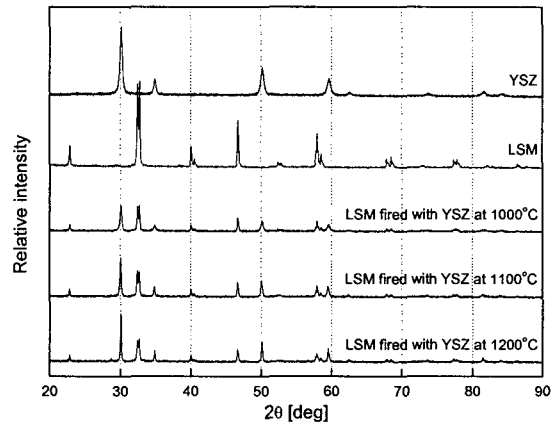


Fig. 4 X-ray diffraction patterns for YSZ, LSM and LSM/YSZ with firing temperatures

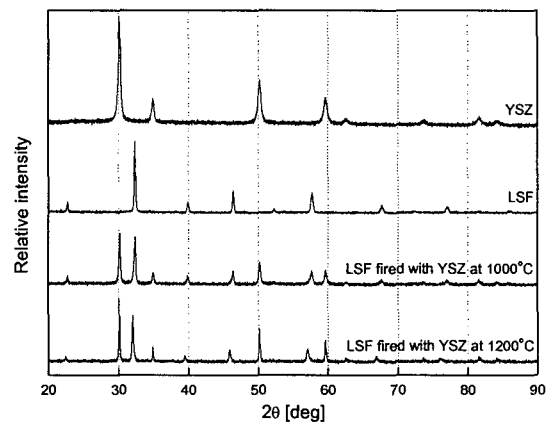


Fig. 5 X-ray diffraction patterns for YSZ, LSF and LSF/YSZ with firing temperatures

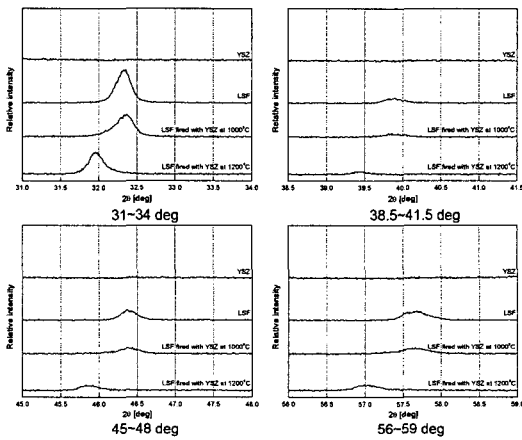


Fig. 6 Specific X-ray diffraction patterns for YSZ, LSF and LSF/YSZ with sintering temperatures (LSF peak shift to left when sintering at 1200°C)

재 패턴은 LSM 단일상에 대한 것이다. 아래 세개의 패턴은 LSM/YSZ 혼합물의 소결온도에 따른 것으로서 LSM 과 YSZ 에 대한 피크(peak)를 제외한 다른 피크를 나타낸다면, LSM 과 YSZ 이외의 이차상이 생긴 것으로 볼 수 있다. 하지만, 본 연구에서는 이차상을 나타내는 피크를 발견할 수 없었다. 한편, Fig. 5 에서도 마찬가지로 LSF 와 YSZ 도 반응성이 없는 것으로 보였으나, Fig. 6 과 같이 주요 피크 구간을 자세히 살펴보면, 소결온도 1200°C 에 대해서는 LSF 에 대한 피크가 왼쪽으로 치우친 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 현상은 Zr^{4+} 이온이 LSF 의 Fe 자리에 놓이면서 LSF 를 팽창시키고 결국 A 사이트 이온 결핍(A-site cation deficiency) 효과에서 기인한다. 전기전도도 측면에서 보면, Fe 경로를 통해 움직이는 전자의 호핑(hopping)을 Zr 가 방해함으로써 전기전도도를 떨어뜨린다.^(13,14) 결국 공기극의 결정구조에 Zr 이온이 들어감으로써 공기극 특성이 나빠지게 된다. 반면 LSM/YSZ 혼합공기극은 다른 영향을 받지 않고 YSZ 의 이온전도 특성을 더하므로 LSM 단일상공기극보다 면적비저항 특성이 좋다.

3.2 소결온도의 영향

Fig. 7 에 LSM/YSZ 공기극의 소결온도에 따른 비저항 특성을 나타내었다. 소결온도를 낮추면, 치밀도 및 입성장이 작아지므로, 공기극 미세구조와 반응사이트 길이를 늘일 수 있다. 하지만, 공기극 사이와 공기극과 전해질 사이의 접촉 정도를 떨어

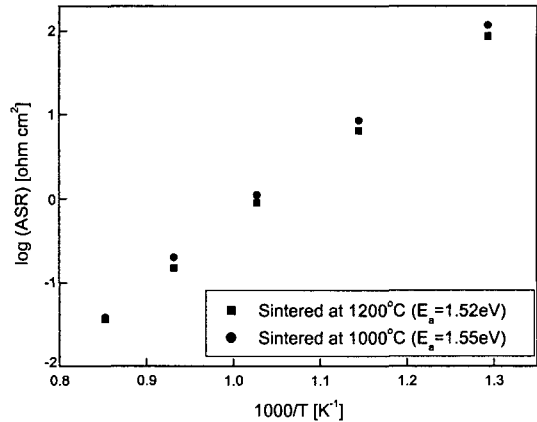


Fig. 7 Comparison of area specific resistance of LSM/YSZ cathode between sintered at 1200°C and 1000°C

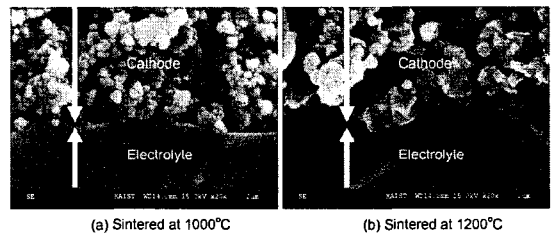


Fig. 8 Microstructure comparison of LSM/YSZ cathode between sintered at 1200°C and 1000°C

뜨려 공기극 전체 특성을 저해시킬 수 있다. 이와 같은 현상을 설명하기 위해 Fig. 8 에 전자현미경을 이용하여 미세구조를 관찰하였으며, Fig. 9 에는 임피던스 주파수별로 면적비저항을 표시하였다. 10^2 Hz 를 기준으로 저주파(low frequency) 영역과 중주파(mediaum frequency) 영역으로 나누어 계산하였다. 10^2 Hz 미만에서의 임피던스는 가스확산(bulk gas diffusion), 산소 흡착 (adsorption) 및 분해(dissociation) 등의 산소환원반응에서 기인하고, $10^2 \sim 10^3$ Hz 에서의 임피던스는 전해질로의 산소이온전달(oxygen ion transport)에서 기인하는 것으로 알려져 있다.⁽¹⁵⁻¹⁷⁾ 따라서 Fig. 9 에서와 같이 소결온도가 낮은 경우에는 접촉 특성이 좋지 않아 이온 전달에 어려움이 있음을 알 수 있다. 결국 미세구조 및 반응면적에 장점이 있음에도 불구하고 공기극의 면적비저항 특성은 크게 변하지 않는다.

3.3 YSZ 전해질에 혼합이온전자전도체의 사용

본 연구에서 사용한 LSCF, PSC 와 같은 B 사이트에 Co 가 놓인 공기극들은 이온전도도가 매우

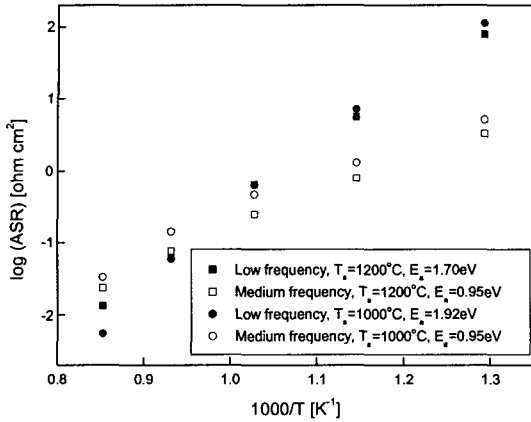


Fig. 9 ASR with impedance frequency of LSM/YSZ cathode between sintered at 1200°C and 1000°C

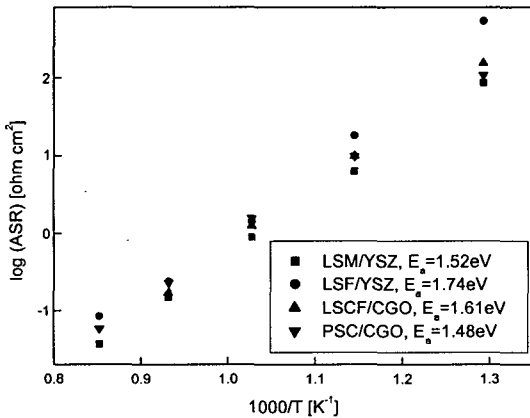


Fig. 10 ASR comparison among composite cathodes sintered at 1200°C on YSZ electrolyte

좋은 혼합이온전자전도체로 알려져 있다. 기존 연구를 살펴보면, Co 계열의 공기극의 이온전도도는 800°C 에서 $10^{-1} \sim 10^{-2} \text{ S/cm}$ 인 반면, Fe, Mn 계열은 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ S/cm}$ 로서 확연히 차이가 난다.^(18,19) 이와 같은 재료를 CGO 와 혼합하여 YSZ 에 사용함으로써 저항상 생성을 최소화하고 공기극 특성을 높일 수 있을 것으로 기대하였다. 하지만, Fig. 10 과 같이, LSCF/CGO, PSC/CGO 의 저항이 LSM/YSZ 의 저항보다 높게 측정되었다. 이는 LSCF, PSC 의 좋은 이온전도도에도 불구하고 전해질 YSZ 와의 반응상 형성이 면적비저항 특성에 주요하게 작용하였음을 말해준다. Fig. 11 은 1000°C 에서 소결한 LSCF 와 YSZ 의 XRD 분석자료이다. LSCF 와 YSZ 를 제외한 이차상이 많이 분포되어 있다. 따라서 Co 계열의 혼합이온전자전도체의 사용시 CGO 와

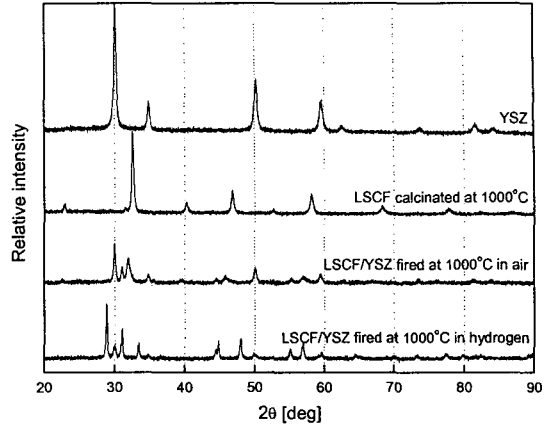


Fig. 11 X-ray diffraction patterns for YSZ, LSCF and LSCF/YSZ with firing temperatures

혼합해서 면적비저항 특성을 올리는 데는 한계가 있으며, YSZ 전해질 위에 CGO 의 중간층을 두는 것이 좋다.

4. 결 론

YSZ 전해질에 사용될 만한 혼합공기극의 면적비저항 특성을 살펴보았으며, 다음과 같은 결론을 내릴 수 있다.

- (1) 공기극과 전해질과 반응성이 없는 LSM/YSZ 혼합공기극은 LSM 단일상공기극보다 저항 특성이 좋다. LSF/YSZ 혼합공기극의 경우, Zr 가 Fe 자리에 들어감으로써 전기전도도가 나빠지므로, YSZ 혼합의 효과를 볼 수 없다.
- (2) 공기극 소결온도를 낮추면, 미세구조 및 반응 면적에 도움을 줄 수 있으나 접촉특성이 나빠지므로, 전체 면적비저항 특성을 위해서는 최적의 소결온도를 찾아야 한다.
- (3) 혼합이온전자전도체인 Co 계열의 공기극 경우, 단순히 CGO 를 혼합해서는 LSM/YSZ 혼합공기극에 비해 YSZ 전해질에 대한 저항특성을 향상시킬 수 없다.
- (4) 본 실험에서는 LSM/YSZ 혼합공기극의 면적비저항 특성이 가장 뛰어났으며, 700°C 에서 $0.9 \Omega \text{ cm}^2$ 의 특성치를 보였다.

후 기

본 연구는 교육인적자원부의 BK-21 사업 출연금 일부와 산업자원부의 최우수실험실사업 출연금으로 수행한 연구결과입니다.

참고문헌

- (1) Yamahara, K., Sholkapper, T. Z., Jacobson, C. P., Visco, S. J. and De Jonghe, L. C., 2005, "Ionic Conductivity of Stabilized Zirconia Networks in Composite SOFC Electrodes," *Solid State Ionics*, Vol. 176, pp. 1359~1364.
- (2) Ji, Y., Kilner, J. A. and Caloran, M. F., 2005, "Electrical Properties and Oxygen Diffusion in Ytria-Stabilised Zirconia(YSZ) - $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3\pm\delta}$ (LSM) Composites," *Solid State Ionics*, Vol. 176, pp. 937~943.
- (3) Barbucci, A., Viviani, M., Carpanese, P., Vladikova, D. and Stoynov, Z., 2006, "Impedance Analysis of Oxygen Reduction in SOFC Composite Electrodes," *Electrochimica Acta*, Vol. 51, No. 8-9, pp. 1641~1650.
- (4) Barbucci, A., Carpanese, P., Cerisola, G. and Viviani, M., 2005, "Electrochemical Investigation of Mixed Ionic/Electronic Cathodes for SOFCs," *Solid State Ionics*, Vol. 176, pp. 1753~1758.
- (5) Barbucci, A., Bozzo, R., Cerisola, G. and Costamagna, P., 2002, "Characterisation of Composite SOFC Cathodes Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. Analysis of Pt/YSZ and LSM/YSZ Electrodes," *Electrochimica Acta*, Vol. 47, No. 13-14, pp. 2183~2188.
- (6) Jørgensen, M. J. and Mogensen, M., 2001, "Impedance of Solid Oxide Fuel Cell LSM/YSSZ Composite Cathodes," *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 148, No. 5, pp. A433~A442.
- (7) Jørgensen, M. J., Primdahl, S. and Mogensen, M., 1999, "Characterisation of Composite SOFC Cathodes Using Electrochemical Impedance Spectroscopy," *Electrochimica Acta*, Vol. 44, No. 24, pp. 4195~4201.
- (8) Shiono, M., Kobayashi, K., Nguyen, T. L., Hosoda, K., Kato, T., Ota, K. and Dokiya, M., 2004, "Effect of CeO_2 Interlayer on ZrO_2 Electrolyte/ $\text{La}(\text{Sr})\text{CoO}_3$ Cathode for Low-Temperature SOFCs," *Solid State Ionics*, Vol. 170, pp. 1~7.
- (9) Uchida, H., Arisaka, S. and Watanabe, M., 2000, "High Performance Electrodes for Medium-Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Activation of $\text{La}(\text{Sr})\text{CoO}_3$ Cathode with Highly Dispersed Pt Metal Electrocatalysts," *Solid State Ionics*, Vol. 135, pp. 347~351.
- (10) Charojrochkul, S., Choy, K. -L. and Steele, B. C. H., 2000, "Cathode/Electrolyte Systems for Solid Oxide Fuel Cells Fabricated Using Flame Assisted Vapour Deposition Technique," *Solid State Ionics*, Vol. 121, pp. 107~113.
- (11) Wang, W. G. and Mogensen, M., 2005, "High-Performance Lanthanum-Ferrite-Based Cathode for SOFC," *Solid State Ionics*, Vol. 176, pp. 457~462.
- (12) Murray, E. P., Sever, M. J. and Barnett, S. A., 2002, "Electrochemical Performance of $(\text{La},\text{Sr})(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ce},\text{Gd})\text{O}_3$ Composite Cathodes," *Solid State Ionics*, Vol. 148, pp. 27~34.
- (13) Simmer, S. P., Shelton, J. P., Anderson, M. D. and Stevenson, J. W., 2003, "Interaction Between $\text{La}(\text{Sr})\text{FeO}_3$ SOFC Cathode and YSZ Electrolyte," *Solid State Ionics*, Vol. 161, pp. 11~18.
- (14) Anderson, M. D., Stevenson, J. W. and Simmer, S. P., 2004, "Reactivity of Lanthanide Ferrite SOFC Cathodes with YSZ Electrolyte," *Journal of Power Sources*, Vol. 129, pp. 188~192.
- (15) Adler, S. B., 2004, "Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes," *Chemical Reviews*, Vol. 104, pp. 4791~4843.
- (16) Yang, Y. L., Jacobson, A. J., Chen, C. L., Luo, G. P., Ross, K. D. and Chu, C. W., 2001, "Oxygen Exchange Kinetics on a Highly Oriented $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ Thin Film Prepared by Pulsed-Laser Deposition," *Applied Physics Letters*, Vol. 79, No. 6, pp. 776~778.
- (17) Jimenez, R., Klodt, T. and Kleitz, M., 1997, "Reaction-Zone Expansions and Mechanism of the O_2 , Ag/Ytria-Stabilized Zirconia Electrode Reaction," *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 144, No. 2, pp. 582~585.
- (18) Ullmann, H., Trofimenko, N., Tietz, F., Stöver, D. and Ahmad-Khanlou, A., 2000, "Correlation Between Thermal Expansion and Oxide Ion Transport in Mixed Conducting Perovskite-Type Oxides for SOFC Cathodes," *Solid State Ionics*, Vol. 138, pp. 79~90.
- (19) Teraoka, Y., Zhang, H. M., Okamoto, K. and Yamazoe, N., 1988, "Mixed Ionic-Electronic Conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ Perovskite-Type Oxides," *Materials Research Bulletin*, Vol. 23, pp. 51~58.