

## SOFC용 LSCF/CGO 공기극의 제조 및 특성연구

박재량\*, 임택형\*, 이승복\*, 박석주\*, 신동렬\*, 한규승\*\*, 송락현\*<sup>†</sup>

\*한국에너지기술연구원 연료전지연구단, \*\*충남대학교 응용화학과

## Synthesis and Characterization of LSCF/CGO Composite Cathode for SOFC

JAELAYNG PARK\*, TAKHYOUNG LIM\*, SEUNGBOK LEE\*, SEOKJOO PARK\*,  
DONGRYUL SHIN\*, KYOOSEUNG HAN\*\*, RAKHYUN SONG\*<sup>†</sup>

\*Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Energy Research, Yuseong, Daejeon, 305-343, Korea

\*\*Dept. of Fine chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National Univ.,  
Yuseong, Daejeon, 305-764, Korea

### ABSTRACT

Composites of LSCF ( $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ ) and CGO (gadolinium doped ceria)-based ceramics are logical candidate cathode materials with CGO electrolytes. LSCF with perovskite structure was synthesized and investigated by Solid State Reaction (SSR) method used as cathode materials for SOFC (solid oxide fuel cell). The optimized temperature was  $1100^{\circ}\text{C}$  to synthesize  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  with rhombohedral structure. The polarization resistance of the LSCF/CGO (50:50 wt.%) was smaller than that of other composite cathodes. The analysis of the EIS data of LSCF/CGO suggests that the diffusion and adsorption-desorption of oxygen can be the key process in the cathodic reaction.

**KEY WORDS** : SOFC(고체산화물 연료전지), Cathode(공기극), LSCF(엘에스씨에프), CGO(씨지오), Composite (복합체)

### 1. 서 론

고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell)는 산소 이온전도성을 띠는 고체산화물을 전해질로 사용하는 연료전지로서 현존하는 연료전지 중 가장 높은 온도( $700\sim 1000^{\circ}\text{C}$ )에서 작동한다. 그러나 고체산화물 연료전지의 높은 작동 온도로 인해 내열성과

화학적 안정성, 장기 신뢰성 등 많은 문제를 갖는다. 최근, 이러한 문제를 해결하기 위하여 SOFC의 작동온도를  $500\sim 800^{\circ}\text{C}$ 로 낮추려는 연구가 계속되고 있다<sup>1)</sup>. 연료전지 작동 온도의 감소는 연료전지와 스택의 성능 저하를 감소시키지만, 시스템의 수명을 증가시킨다. 또한, 연결재 재료로 값싼 stainless steel의 사용이 가능하다<sup>2)</sup>. 그러나 작동온도의 감소는 전해질의 전도도와 전극의 촉매 활성을 감소시켜 SOFC 성능을 저해한다. 작동 온도의 감소에 의

<sup>†</sup>Corresponding author : rhsong@kier.re.kr

[ 접수일 : 2010.1.18 수정일 : 2010.2.9 게재확정일 : 2010.2.16 ]

한 성능 저하를 극복하기 위해 SOFC의 공기극 재료로서 혼합전도체인  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) 공기극에 대한 많은 연구가 진행되고 있다<sup>3)</sup>. LSCF는 혼합전도체이기 때문에 이온 전도와 전기화학반응은 전극의 표면 뿐만 아니라 벌크 전극의 내부에서도 발생한다. 그러나, LSCF의 산소 self-diffusion에 대한 활성화 엔탈피는  $186 \pm 5 \text{kJ/mol}$ 의 높은 값을 나타내기 때문에 온도 저하에 따른 이온 전도도의 급속한 저하가 나타난다. 또한, 단일 물질의 전극은 고온에서 오랜 시간동안 작동하면서 입자의 소결이 일어나게 되어 폐쇄기공을 형성하게 되고 형성된 폐쇄기공은 커패시턴스로 작용하게 되어 전극의 특성이 시간이 지남에 따라 감소하게 된다. LSCF 단일 전극의 문제를 해결하기 위해 단일 물질인 LSCF 공기극과 CGO 전해질의 이상(two-phase)복합체로 만드는 방법이 있다. LSCF와 CGO의 복합전극은 공기극 재료로서 많은 이점을 갖는다. 첫째, LSCF에 CGO 전해질이 혼합된 복합전극은 CGO 전해질과 화학적, 물리적 적합성을 갖는다. 따라서 공기극과 전해질 계면에서의 반응을 최소화 시킨다. 둘째, 열팽창계수(thermal expansion coefficient, TEC)의 차이를 감소시키며, 전극과 전해질의 붙임성(adhesion)이 향상된다. 셋째, 혼합된 CGO가 LSCF의 입자성장을 감소시켜 주기 때문에 삼상계면(triple phase boundary, TPB)의 증가에 의해 공기극의 성능이 향상된다<sup>4)</sup>.

본 연구에서는 고상반응법을 이용하여  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  분말을 합성하고, XRD 분석을 통하여 합성된 분말의 결정화도를 관찰 하였다. CGO(Rhodia Co.) 분말과 LSCF 분말을 혼합하여 복합체를 제조한 후 단일전극과 복합전극의 미세구조와 분극저항을 비교하였다.

## 2. 실험 방법

공기극 재료로서 LSCF( $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ )를 고상반응법으로 합성하기 위한 출발물질로  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 사용하였다.  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 의 조성에 맞게 원료 물질의 화학양론을

계산하여 혼합하였다. 혼합된 분말을 충분히 분쇄한 후 각각  $700 \sim 1100^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 10시간 동안 고상반응시켰다. 열처리시 승온 속도는  $100^\circ\text{C/h}$ 로 하였다. 각각의 온도( $700 \sim 1100^\circ\text{C}$ )에서 고상반응법으로 합성된 LSCF의 분말의 특성은 XRD(X-ray diffraction(rigaku))를 이용하여 단일 결정상을 확인하였다. XRD 패턴은  $2\theta = 20 \sim 80^\circ$ 인 영역에서 주사 속도를  $2 \text{deg/min}$ 으로 하여 측정하였다.

LSCF/CGO 복합전극과 LSCF 단일 전극의 소결 특성과 전해질과 공기극의 분극저항을 평가하기 위하여 half-cell을 제조하였다. 먼저 치밀한 전해질 지지체를 제조하기 위하여 CGO 분말을 직경이 25mm인 원형몰드에 넣고 일축 가압하여 펠렛을 제조한 후  $1350^\circ\text{C}$ 에서 5시간 열처리하였다. 공기극의 코팅을 위해 LSCF와 CGO 분말을 각각 정량하여 바인더, 분산제, 가소제를 첨가 한 후 3일간 볼밀링하여 공기극 슬러리를 제조하였다. 공기극의 코팅은 dip-coating method를 이용하였다. 단일전극과 복합전극의 소결온도에 따른 전해질과 공기극 사이의 계면에서 일어나는 전기화학적 분극저항을 평가하기 위해 LSCF와 LSCF/CGO 공기극을 코팅 한 후 공기분위기에서  $1050^\circ\text{C}$ ,  $1100^\circ\text{C}$ ,  $1150^\circ\text{C}$ ,  $1200^\circ\text{C}$ ,  $1250^\circ\text{C}$ 의 온도로 3시간 동안 열처리하였다. 각각의 온도로 소결된 공기극의 미세구조는 SEM을 이용하여 관찰하였다. 또한  $1050 \sim 1250^\circ\text{C}$ 의 온도 범위에서 소결된 단일전극과 복합전극의 분극 특성은 AC 임피던스법을 이용하여 측정했다. Half-cell의 임피던스 측정은  $40 \text{mV}$  AC 진폭신호를 인가하여  $100 \text{kHz}$ 에서  $0.1 \text{Hz}$ 의 주파수 범위에서 분극저항을 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 LSCF 분말의 특성

LSCF 분말을 고상반응법을 이용하여  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$ ,  $1100^\circ\text{C}$  온도에서 10시간 동안 소성시킨 후, 시편들의 XRD 패턴을 측정하였다. 그 결과를 Fig. 1에 제시하였다. 고상반응법을 이용한 페로브스카이트(perovskite) 구조의 LSCF 분말 합성은  $800^\circ\text{C}$  이상에서 가능하다. 또한,  $1100^\circ\text{C}$ 에서 소

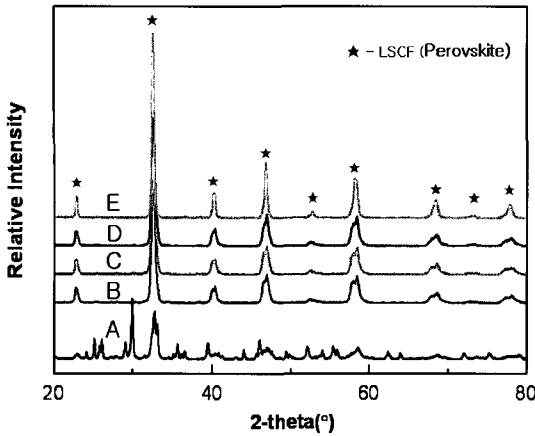


Fig. 1 XRD patterns of the LSCF powder synthesized with solid state reaction method (A:700°C, B:800°C, C:900°C, D:1000°C, and E:1100°C).

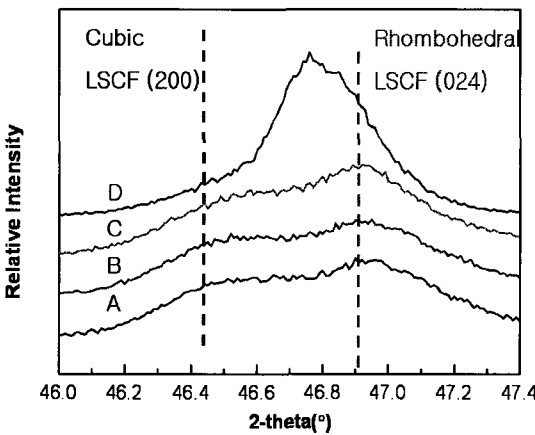


Fig. 2 XRD patterns of the LSCF powder synthesized with a calcination temperature (A:800°C, B:900°C, C:1000°C, and D: 1100°C).

성된 LSCF 분말이 결정화도가 가장 높은 결정상으로 존재한다.

이전의 많은 논문에서 LSCF의 결정구조는 Sr과 Co의 도핑 양과 온도에 의존한다고 보고하였다<sup>5,6)</sup>. 소성된  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  조성의 공기극 분말은 Sr이 결핍(deficiency)된 cubic 구조와 rhombohedral 구조가 공존하는 동질이상으로 존재하지만,  $\text{SrCO}_3$ 가 분해된 후 페로브스카이트의 대략 90%는 cubic 구조에서 rhombohedral 구조로 전이한다<sup>7)</sup>. Fig. 2

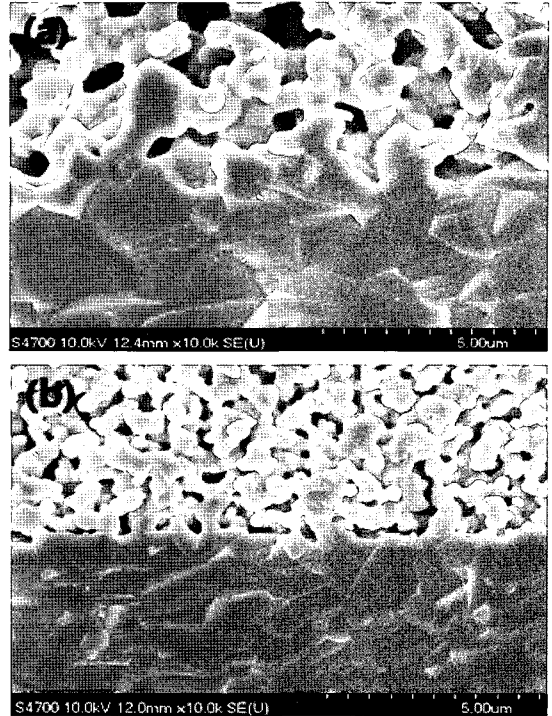


Fig. 3 SEM images of cross-section of the half cell with (a) : LSCF and (b) LSCF/CGO (sintered at 1150°C).

에서 1100°C에서 소성된 분말의 rhombohedral 피크의 현저한 증가를 관찰할 수 있다. 따라서 고상반응법으로 rhombohedral 페로브스카이트의 구조를 갖는  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  조성의 공기극 분말을 합성하기 위해서는 1100°C의 소성 온도가 필요할 것을 확인 할 수 있다.

### 3.2 공기극의 미세구조

Fig. 3에는 CGO 펠렛 위에 1150°C에서 소결된 LSCF 단일전극과 LSCF/CGO 복합전극의 SEM 사진을 나타내었다. 적절한 미세구조의 형성은 전극의 성능에 중요한 요소가 되며, 특히 작동온도가 낮아질수록 그 중요성은 커진다. LSCF 단일전극은 LSCF/CGO 복합전극과 비교하여 조대화가 많이 진행된 것을 확인 할 수 있다. LSCF에 CGO의 혼합은 LSCF의 입자 성장을 억제하며, 삼상계면을 공기극과 전해질의 표면 뿐 아니라 공기극 내부까지

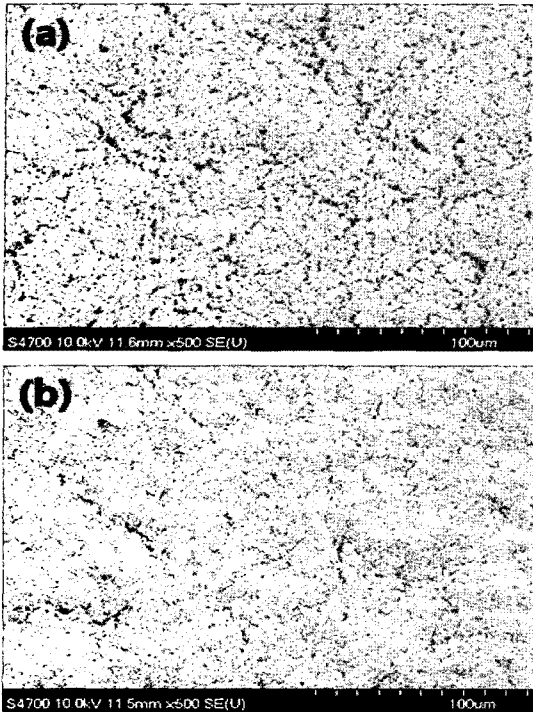


Fig. 4 SEM images of surface of the half cell with (a) : LSCF and (b) LSCF/CGO (sintered at 1150°C).

지 확대시킨다<sup>8)</sup>. 전극의 조대화는 삼상계면의 감소를 유발하여, 반응 사이트의 감소에 의해 전극 성능이 감소된다.

Fig. 4는 LSCF 단일전극과 복합전극의 표면 SEM

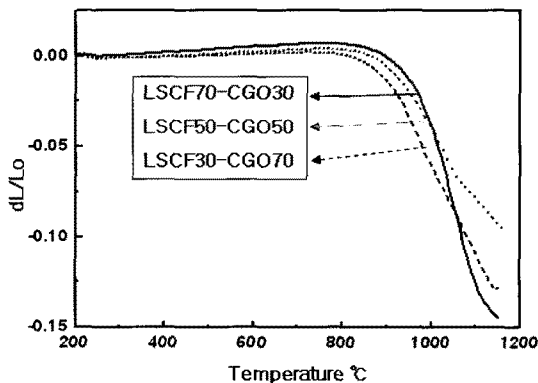


Fig. 5 Sintering behavior for composite materials with each LSCF/CGO ratio (70:30, 50:50, and 30:70 wt.%).

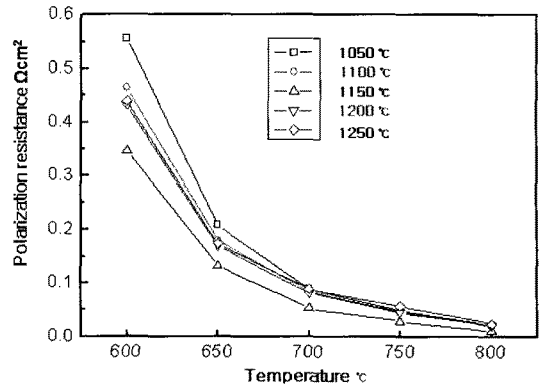


Fig. 6 Polarization resistance curves of LSCF/CGO composite at various sintering temperature.

이미지이다. 공기극 표면의 균열은 전기적 연결과 기계적 안정성 유지에 악영향을 미친다<sup>9)</sup>. 단일전극의 표면이 복합전극 보다 균열이 크게 존재하는 것을 확인 할 수 있다. 공기극 표면에 발생한 균열의 차이는 CGO 전해질과 LSCF 공기극 사이의 소결 거동 차이에 의한 결과로 예상 할 수 있다. LSCF 단일전극은 LSCF/CGO 복합전극 보다 소결 수축이 많이 일어나기 때문에 LSCF 단일전극의 표면 인장(tension)응력이 강하게 나타난다. 이러한 이유로 동일한 온도 조건에서 소결된 공기극 표면의 균열 차이가 발생한다고 판단할 수 있다.

Fig. 5에 LSCF와 CGO를 각각 70:30, 50:50, 30:70 wt.%의 비율로 혼합해 제조한 복합체의 소결 거동을 나타내었다. 소결 수축은 CGO가 30 wt.% 혼합된 복합체에서 가장 많이 일어났으며, LSCF와 CGO가 50:50 wt.%로 혼합되었을 때 가장 작은 수축을 나타내었다. 소결 거동의 관찰 결과, 한 종류의 재료 비율이 증가하면 소결 수축이 증가함을 확인할 수 있으며, 이는 재료의 혼합 비율이 편중 되면서 입자성장이 증가했기 때문으로 예상할 수 있다.

### 3.3 공기극의 전기화학적 특성

LSCF 단일전극과 LSCF/CGO 복합전극을 적용해 1150°C에서 소결 한 half-cell의 분극저항을 650°C와 750°C에서 측정하였다. 단일전극의 분극저항은

Table 1 Polarization resistances of LSCF/CGO composites with different ratio at the test temperature 600-800°C. ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )

| T (°C) | LSCF:CGO (wt.%) |       |       |
|--------|-----------------|-------|-------|
|        | 70:30           | 50:50 | 30:70 |
| 600    | 1.770           | 0.342 | 0.429 |
| 650    | 0.571           | 0.129 | 0.147 |
| 700    | 0.214           | 0.051 | 0.057 |
| 750    | 0.093           | 0.028 | 0.026 |
| 800    | 0.046           | 0.010 | 0.013 |

650°C에서  $0.155\Omega\text{cm}^2$ , 750°C에서  $0.046\Omega\text{cm}^2$ 이었으며, 복합전극의 분극저항은 650°C에서  $0.132\Omega\text{cm}^2$ , 750°C에서  $0.028\Omega\text{cm}^2$ 이었다.

LSCF/CGO 복합전극의 소결온도에 따른 분극저항을 Fig. 6에 나타내었다. LSCF/CGO 복합전극은 1050°C, 1100°C, 1150°C, 1200°C, 1250°C에서 3시간 동안 소결하였으며, 600~800°C의 온도 범위에서 50°C 간격으로 측정하였다. 복합전극이 1150°C에서 소결되었을 때 가장 낮은 분극저항을 나타내었으며, 1150°C에서 소결온도가 증가하거나 감소할수록 분극저항 값은 증가한다. 1150°C 보다 낮은 소결 온도에서는 전극의 이온, 전자 전도도와 가스투과도 감소에 의해 전극 성능이 감소하며, 소결온도가 증가하면 전극의 비표면적이 감소하기 때문에 전극의 성능이 감소한다<sup>10</sup>.

LSCF와 CGO의 혼합 비율에 따른 복합전극의 성능차이를 확인하였다. LSCF와 CGO의 비율이 각각 70:30, 50:50, 30:70 wt.%인 슬러리를 제조한 후, 1150°C에서 3시간 동안 소결하였다. 혼합비율에 따른 복합전극의 분극저항은 600°C, 650°C, 700°C, 750°C, 800°C에서 측정하였다. Table 1에 600~800°C의 온도 범위에서 측정된 혼합비율에 따른 복합전극의 분극저항 값을 나타내었다. CGO의 혼합 비율이 50 wt.%가 되었을 때 모든 측정 온도 범위에서 가장 낮은 분극저항 값이 나타났다. 복소평면상에서 공기극의 임피던스 곡선은 두 개의 반원으로 구분하여 해석될 수 있다. 등가회로에서 첫 번째 저항성분으로 표시된 고주파 영역에서의 반원은 산소결핍에 의한 전극과 전해질 계면 반응으로 설명되며, 산소

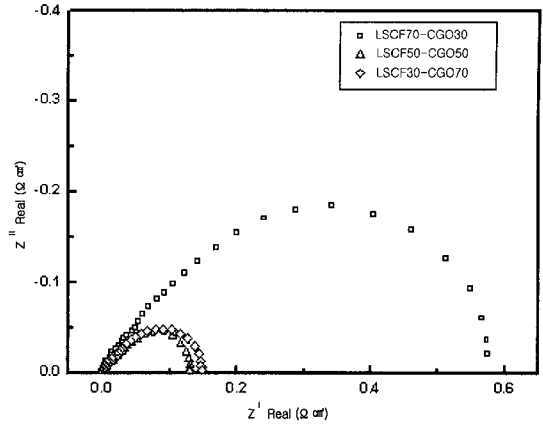


Fig. 7 Impedance spectra of LSCF/CGO composites with various ratio (LSCF:CGO=70:30, 50:50, 30:70 wt.%) at 650°C.

이온 교환반응이다. 저주파 영역에서 측정된 두 번째 반원은 산소 분압과 활성화 에너지와 밀접하게 관련이 있는 구간으로 산소의 흡착이나 해리 반응에 기인한다. 따라서 두 번째 반원의 경우 전극의 입자 크기나 기공도에 의해 크게 영향을 받으며, 기공도가 클수록 산소의 흡착이 용이해지기 때문에 이 구간에서의 반원의 크기가 작아진다고 보고되고 있다<sup>11</sup>). Fig. 7에 650°C에서 측정된 복합전극의 임피던스 곡선들을 나타내었다. CGO의 혼합비율이 30 wt.%에서 50 wt.%로 증가할 때 분극저항의 크기를 의미하는 임피던스 곡선들의 크기는 감소한다. 반면, 혼합 비율이 50 wt.%에서 70 wt.%로 증가하면 임피던스 곡선들의 크기는 증가한다. CGO의 혼합비율이 50%일 때 650°C에서 분극저항 값은  $0.129\Omega\text{cm}^2$ 로 가장 낮게 나타난다. CGO의 혼합 비율이 30 wt.%일 때 70 wt.%의 복합전극과 비교하여 분극저항은 크게 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 또한, 저주파 영역의 분극저항 차이가 크게 나타난다. 이는 분극저항의 증가에 저주파 영역의 저항 성분이 고주파 영역의 저항 성분보다 더 큰 영향을 주는 것으로 해석할 수 있다. 앞에서 언급한 바와 같이 저주파 영역의 저항 성분은 전극의 입자크기와 기공도에 크게 영향을 받는다<sup>12</sup>). CGO가 50 wt.% 미만으로 혼합되면 LSCF의 입자는 성장하고, 그에 따라 기공도는 감소할 것이다. 또한 LSCF 입자성장에 따른

삼상계면의 감소도 예상할 수 있다. CGO에 의한 LSCF의 입자 성장 억제에 Fig. 3에서 확인하였다. 기공도는 공기극의 산소가스의 이동을 촉진하고, 삼상계면을 증가시킨다. 따라서 복합전극의 분극저항은 전극의 미세구조에 가장 많은 영향을 받는 것으로 결론을 내릴 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 를 고상반응법으로 700~1100°C의 온도 범위에서 10시간 동안 합성하였다. 800°C이상의 온도에서 페로브스카이트 구조의 회절 피크가 나타났으며, 1100°C의 합성 온도에서 결정화도가 높은 LSCF 단일상으로 제조되었다. LSCF에 CGO를 혼합함으로써 LSCF의 입자 성장이 방지되어 복합전극의 소결 특성이 향상되었다. LSCF/CGO의 소결온도를 1050°C에서 1250°C로 하였을 때 가장 낮은 분극저항을 나타내는 소결 온도는 1150°C이었다. CGO의 혼합 비율이 50 wt.%일 때 가장 낮은 분극저항을 나타내었으며, 복합전극의 미세구조가 분극저항에 가장 큰 영향을 주는 것으로 판단된다.

#### 후 기

본 연구는 지식경제부 신재생에너지기술개발사업인 '세그먼트형 SOFC 셀 및 서브 모듈 핵심 기술 개발' 과제에의 지원으로 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) H.J. Son, T.H. Lim, S.B. Lee, D.Y. Shin, R.H. Song, S.H. Kim, "Fabrication Of Thin Electrolyte Layer For Solid Oxide Fuel Cell by Vacuum Slurry Dip-coating Process", The Korean Hydrogen and New Energy Society, Vol. 17, No. 2, pp. 204-211.
- 2) W. Winkler, J. Koeppen, "Design and operation of interconnectors for solid oxide fuel cell stacks", Journal of Power Sources, Vol. 61, 1996, pp. 201-204.
- 3) Steele BCH, Bae JM, "Properties of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-x}$  (LSCF) double layer cathodes on gadolinium-doped cerium oxide (CGO) electrolytes-II. Role of oxygen exchange and diffusion", Solid State Ionics, Vol. 106, 1998, pp. 255-261.
- 4) V. Dusastre, J. A. Kilner, "Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications", Solid State Ionics, Vol 126, 1999, pp. 163-174.
- 5) L. -W. Tai, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, D. M. Sparlin, S. R. Sehlin, "Structure and electrical properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ . Part 1. The system  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ ", Solid State Ionics, Vol. 76, 1995, pp. 259-271.
- 6) Jean-Claude Grenier, Norbert Ea, Michel Pouchard, Paul Hagemuller, "Structural transitions at high temperature in  $\text{Sr}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ ", Solid State chemistry, Vol. 58, 1985, pp. 243-252.
- 7) D. Waller, J.A. Lane, Kilner, B.C.H. Steele, "The structure of and reaction of A-site deficient  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4-x}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-5}$  perovskites", Materials Letters, Vol. 27, 1996, pp. 225-228.
- 8) Yongjun Leng, Siew Hwa Chan, Qinglin Liu, "Development of LSCF-GDC composite cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells with thin film GDC electrolyte", International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 33, 2008, pp. 3808-3817.
- 9) L. Baqué, A. Serquis, "Microstructura; characterization of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-5}$  films deposited by dip coating", Applied Surface Science, Vol. 254, 2007, pp. 213-218.
- 10) Andreas Mai, Vincent A.C. Haanapel, Aven Uhlenbruck, Frank Tietz, Detlev Stöver, "Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells:Part I. Variation of composition", Solid State Ionics, Vol. 176,

2005, pp. 1341-1350.

- 11) S. C. Singhal and M. Dokiya, "Comparison between LSCF-CGO and GSC-CGO composite cathode on CGO electrolyte for IT-SOFC", in G. Sivasundram and J.A. Kilner (Edi.), "Solid Oxide Fuel Cells VIII", The Electrochemical

Society, USA, 2003, pp. 534.

- 12) Hae Jin Hwang, Ji-Woong Moon, Seunghun Lee, Eun A Lee, "Electrochemical performance of LSCF-based composite cathodes for intermediate temperature SOFCs", Journal of Power Sources, Vol. 171, 2005, pp. 243-248.