

## 연료극 지지체식 고체산화물 연료전지용 고성능 공기극 제조 및 특성 연구

송 락 현<sup>†</sup>

한국에너지기술연구원 수소연료전지연구부 신연료전지연구센터

(2005년 3월 25일 접수 : 2005년 5월 17일 채택)

## Preparation and Characteristics of High Performance Cathode for Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cell

Rak-Hyun Song<sup>†</sup>

Advanced Fuel Cell Research Center, Hydrogen Fuel Cells Research Department,  
Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

(Received March 25, 2005 : Accepted May 17, 2005)

### 초 록

고체산화물 연료전지의 작동온도를 낮추고 셀의 출력 밀도를 향상시키기 위해 연료극 지지체식 셀을 제조하고 공기극의 구조를 개선시켜 그 특성을 조사 분석하였다. 셀 제조는 습식법에 의해 이루어졌으며, 제조된 연료극 지지체상에 전해질을 코팅하고 최종적으로 공기극을 코팅하였다. 제조된 셀은 8 mol%  $Y_2O_3$ 로 안정화된  $ZrO_2$ (YSZ) 전해질 층 및 Ni/YSZ 연료극 지지체로 이루어졌으며, 공기극은  $(La_{0.85}Sr_{0.15})_{0.9}MnO_{3-x}$ (LSM), LSM/YSZ(LY)복합체,  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ (LSCF)가 두층 또는 3층으로 두께를 변화시키면서 코팅하였다. 임피던스로 전기화학적 특성을 조사하였으며, 3% 수분을 함유한 수소와 공기로 800°C 이하에서 단전지의 성능을 평가하였다. 작동온도 800°C에서, LY 9  $\mu m$ /LSM 9  $\mu m$ /LSCF 17  $\mu m$ 의 다층이 코팅된 전지가 590 mW/cm<sup>2</sup>로 가장 좋은 성능을 나타냈으며, 0.244  $\Omega cm^2$ 로 가장 작은 분극저항을 가졌다. 측정된 임피던스 결과, 공기극의 분극저항이 3층 코팅된 셀의 경우 가장 작게 나타났음을 확인하였으며, 이것은 LY 복합전극에 의한 전극 계면 저항 감소뿐 만 아니라 LSCF에 의한 공기극의 산소환원 반응의 전하이동 저항이 감소하였기 때문인 것으로 해석된다.

**Abstract:** Anode-supported solid oxide fuel cell (SOFC) was investigated to increase the cell power density at intermediate temperature through control of the cathode structure. The anode-supported SOFC cell were fabricated by wet process, in which the electrolyte of 8 mol%  $Y_2O_3$ -stabilized  $ZrO_2$  (YSZ) was coated on the surface of anode support of Ni/YSZ and then the cathode was coated. The cathode has two- or three- layered structure composed of  $(La_{0.85}Sr_{0.15})_{0.9}MnO_{3-x}$ (LSM), LSM/YSZ composite (LY), and  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ (LSCF) with different thickness. Their single cells with different cathode structures were characterized by measuring the cell performance and ac impedance in the temperature range of 600 to 800°C in humidified hydrogen with 3% water and air. The cell with LY 9  $\mu m$ /LSM 9  $\mu m$ /LSCF 17  $\mu m$  showed best performance of 590 mW/cm<sup>2</sup>, which was attributed to low polarization resistance due to LY and to low interfacial resistance due to LSCF.

**Key words :** Anode-supported SOFC, Cathode Structure,  $LaSrCoFeO_3$ ,  $LaSrMnO_3/Y_2O_3$ -stabilized  $ZrO_2$ , Impedance, Cell Performance.

### 1. 서 론

고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)는 수소를 함유한 천연가스, 석탄가스, 메탄올 등의 연료가 갖고 있는 화학에너지를 전기화학 반응에 의해 직접 전기에너지로 변환시

키는 에너지 변환장치이다<sup>1,2)</sup>. SOFC의 특성은 연소반응에 의한 기계적 엔진에 비해 효율이 매우 높고 공해가 적으며, 다른 연료전지에 필요한 외부장치형 연료 개질기가 필요 없고 복합발전이 가능하다는 것이다. 또한 SOFC는 전극으로 귀금속 촉매를 사용하는 다른 연료전지에 달리 Ni, 세라믹 등의 저가의 촉매를 사용하기 때문에 경제적으로 유리한 이점을 갖고 있다. 그러나 높은 작동 온도 때문에 재료 선택의 제한, 전극 소결, 전

<sup>†</sup>E-mail: rhsong@kier.re.kr

극과 전해질 간의 계면 확산, 기계적 변형과 같은 많은 중대한 문제를 유발시킨다<sup>3-5)</sup>. 고체산화물 연료전지의 형태는 원통형, 평판형, 일체형의 3종류가 개발되어지고 있으며, 각각의 형태는 세부적으로 연료극 지지체, 공기극 지지체, 전해질 자립막식, 세라믹 지지체로 기술 개발이 추진되고 있다<sup>3-5)</sup>.

개발되고 있는 SOFC를 실용화시키기 위해서는 작동 온도를 중온 (600~800°C) 정도로 낮추어 주변 소재의 부담을 줄이고 스테인레스 강과 같은 상용 금속 소재를 연결재로 사용하여야 하며, 이러한 목적을 달성하기 위해 개발되어져 온 것이 연료극 지지체 셀 구조이다. 이를 위해 구성요소들의 두께 감소, 전극의 최적화 및 기존 소재의 계면반응 개선 등에 관한 연구가 진행되어져 왔다<sup>6-11)</sup>. SOFC의 성능을 전기화학적으로 살펴보면, 전극의 전기 전도도, 전극의 기공을 통한 가스 확산, 전해질의 이온 전도도, 전극/전해질/반응가스 상이 서로 만나는 삼상계면에서의 전하 이동과 관련된 분극에 좌우된다. 즉, SOFC 셀의 성능은 연료극 및 공기극의 분극 저항, 전해질의 저항 손실, 구성요소 계면저항 등에 의해 좌우되고 있으나, 작동온도가 낮아짐에 따라 공기극의 성능 저하가 크게 발생하게 된다. 이것은 공기극의 전극활성이 온도에 민감하게 의존하기 때문이다. 공기극 소재로는  $(\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})_{0.9}\text{MnO}_{3-x}$  (LSM)이 일반적으로 사용되고 있으나, LSM에 8 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  안정화된  $\text{ZrO}_2$  (YSZ)를 혼합하여 복합전극을 만들 경우 전극의 활성이 증가된다고 알려져 있으며<sup>2,6,10-13)</sup>, 이는 LSM/YSZ 복합 공기극 층 내부로 전기화학적 반응점이 연장되기 때문에 분극 저항이 감소하게 되는 것으로 판단된다. 공기극의 또 다른 소재인 Sr이 도핑된  $\text{LaCoO}_3$  (LSC),  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  (LSCF) 등은, 1000°C에서 LSM의 150 S/cm의 전기전도도 값과 비교하여, 같은 온도에서 1000 S/cm 이상의 높은 이온 및 전자의 혼합 전기전도도를 갖기 때문에 전극 성능을 향상시킬 수 있는 소재로 알려져 있다<sup>14-17)</sup>. 그러나 이러한 LSC 계 소재들은 YSZ와 반응하여  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  혹은  $\text{SrZrO}_3$  같은 절연물질을 생성시켜 공기극의 성능을 크게 저하시킬 수 있다는 단점을 갖는다<sup>18,19)</sup>. 하지만 이런 단점은 공기극의 조성과 미세조직을 다양하게 제어함으로써 개선가능성을 보여주고 있다.

본 연구에서는 중온 작동용 연료극 지지체식 셀을 위한 공기극 구조에 대해 연구하였으며, 공기극의 성능 향상을 위해 LSM/YSZ 복합체(LY), LSM, LSCF 재료로 구성된 다층 공기극 구조를 제조하여 두께를 변화시키면서 그 특성을 조사하여 최적 성능을 가진 공기극 구조를 얻고자 하였다. 연료극 지지체식 튜브 셀은 압출 공정으로 제작하였고 전해질과 공기극 층은 연료극 지지체위에 슬러리 디핑 공정으로 코팅하였다. 연료극 지지체와 전해질은 1400°C에서 공소결 하고 공기극은 1200°C에서 소결하였으며, 교류 임피던스와 직류 분극 측정법을 이용하여 공기극의 전기화학적 특성을 조사 분석하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 박막 전해질 층을 갖는 연료극 지지체식 튜브 제조

연료극 지지체 튜브는 압출 공정으로 제조하였다. 40 vol% Ni/YSZ 연료극 지지체식 원통관은 8 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  안정화된  $\text{ZrO}_2$  (TZ-8Y, Tosoh Co.) 분말, NiO (Junsei Chemical Co.) 분말 및 기공 형성을 위한 활성탄소 (YP-17, Kuraray chemical Co.)를 에탄올과 함께 혼합 후 볼 밀링하여 건조하였다. 유기바인더가 첨가된 잘 분산된 페이스트는 튜브 형태로 압출하고 천천히 건조시킨 후 1300°C에서 가소결하였다. 가소결한 연료극 지지체에 YSZ 전해질 슬러리를 딥 코팅(dip coating)하고 1400°C에서 공소결 하였다. 연료극 지지체에 코팅된 전해질의 두께는 25  $\mu\text{m}$ , 가스 투과율은 4기압에서 0.11 l/min(35  $\text{cm}^2$ )로 가스 투과율이 낮아 셀 성능 시험에 사용하기에는 적합한 것이었다.  $\text{H}_2$  분위기에서 환원한 후, 연료극 지지체 튜브는 29.06 Mpa의 충분한 강도와 54%의 기공율, 300 S/cm의 전기 전도도를 나타냈으며, 15.6 mm의 외경과 와 1.9 mm 두께를 가졌다.

### 2.2 공기극의 제조

$(\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})_{0.9}\text{MnO}_{3-x}$  (LSM) 분말과  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  (LSCF) 분말은 고상 반응법을 이용하여 합성하였다. LSM 분말의 출발원료로  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ 와  $\text{MnO}_2$ 를 사용하였으며, LSCF는  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 사용하였다. 이들 분말은 조성 비율로 정량하여 에탄올에 혼합한 뒤 10일간 볼밀링하였다. 볼밀링한 분말은 1000°C에서 5시간동안 하소(calcination)하였다. 하소 후 분말은 X선 회절 분석과 ICP로 분석하였다. LSM/YSZ(LY) 복합체는 LSM과 YSZ(TZ-8Y, Tosoh Co.) 분말을 무게비 60:40으로 볼 밀링하여 제조하였다. 공기극 층은 코팅된 전해질 층에 슬러리 딥 코팅하였고, 300°C에서 열처리하였다. 이러한 공정을 반복한 후 1200°C에서 소결하였으며, 소결 후 코팅된 공기극 층은 전해질 층과 좋은 점착력을 보였다.

### 2.3 전기화학적 특성평가

Table 1은 단전지 제조에 사용된 각 구성요소들의 재료와 크기를 정리한 것이다. 유효 반응면적 20  $\text{cm}^2$ (겉보기 면적: 35  $\text{cm}^2$ )를 갖는 단전지를 사용하여, 600~800°C 범위에서 반응 기체로 3%  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$  기체와 공기를 흘려주면서 교류 임피던스(ac impedance)를 측정하였다. 수소와 공기의 유량은 각각 시간당 0.65 l/min, 3 l/min로 조절하였다. 전지 내의 공기극의 교류 임피던스는 Solatron 1287 Electrochemical Interface와 Solatron 1260 Frequency Response Analyzer 로 각 온도에서 10 mV의 진폭으로 0.01~105 Hz의 범위에서 측정하였다. 단전지의 전기화학적 시험을 위한 실험 장치의 개략적인 형태는 Fig. 1에 나타내었다. 전기 화학적 측정은 작업전극, 연료극의 상대전극과

Table 1. The materials and thickness of the single cell components

Component	Materials	Thickness
Anode current collector	Ni felt	800 ~ 900 $\mu\text{m}$
Anode	Ni/YSZ cermet	1.9 mm
Electrolyte	8YSZ	20 ~ 30 $\mu\text{m}$
Cathode	LY/LSM, LY/LSM, LY/LSM, LSM, LY/LSCF, LY/LSM/LSCF	20 ~ 30 $\mu\text{m}$
Cathode current collector	Pt mesh	300 $\mu\text{m}$

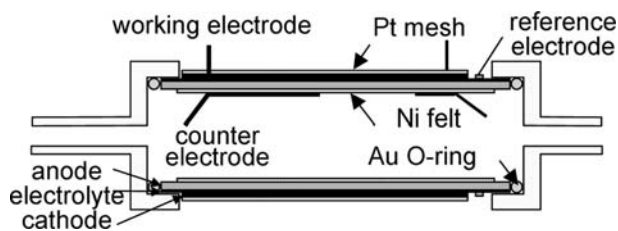


Fig. 1. The schematic diagram of the experimental setup for electrochemical tests of the single cell.

Pt의 기준전극으로 구성된 세가지 전극을 이용하여 측정하였으며, 단전지는 공기가 지나는 스테인리스강 안쪽에 위치한 골드 오링과 알루미늄 홀더를 사용함으로써 쉽게 밀봉할 수 있었다. 셀의 전압-전류 특성은 전자 부하, dc 전력공급 장치, 작동온도 범위의 전기로와 기록장치로 구성된 시스템에서 전자 부하를 변화시키면서 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 LSM 및 LSCF 분말 특성

Fig. 2는 LSM-YSZ 복합체 슬러리 및 LSM 슬러리, LSCF 슬러리를 코팅한 후 1200°C 소결후의 XRD 분석결과를 나타낸 것으로, LSM과 LSCF 모두 페로브스카이트(perovskite) 구조의 단일상을 나타내었다. LSM-YSZ 복합체 분석결과,  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  또는  $\text{SrZrO}_3$  상이 관찰되지 않았으며, 이는 LSM내에 존재하는 잉여의 Mn이 LSM-YSZ 계면에서 이들 새로운 상의 화합물 형성을 방지하였기 때문인 것으로 판단된다. Fig. 3은 4단자법을 이용하여, LSM과 LSCF를 온도에 따라 전기전도도를 측정한 결과이다. LSM의 전자전도도는 온도에 비례하여 증가하였고, 이것은 LSM이 p형 반도체 특성을 갖는 전자 공공의 hopping에 의한 전기 전도기구(conduction mechanism)를 가지고 있어 이동도가 열적 활성화에 영향을 받기 때문이다<sup>22)</sup>. 즉 온도가 증가함에 따라 전자 공공 나르개(electronic hole carrier)의 이동도(mobility)가 열적 활성화에 의해 증가하기 때문에 LSM의 전기전도도는 온도가 증가함에 따라 증가한다. LSCF의 경우에도 700°C까지 LSM과 동일한 거동을 보여주었으나, 700°C 이상으로 온도가 증가할 경우 온도 증가에 따른 LSCF의 전기전도도는 감소하는 금속성 전기전도도 거동을 나타내었다. 이러한 결과는 다른 연구자들의 결과<sup>14)</sup>와 일치하고 있으며, 고온에서 발생하는 LSCF의 이런 현상은 온도 증가에 따른 산소 공공(oxygen vacancy)의 생성에 의한 전자공공 나르개의 농도의 감소에 기인한다<sup>20)</sup>. 700°C에서의 LSM과 LSCF의 전기전도도는 각각 150 S/cm와 300 S/cm를 나타내었으며, LSCF의 높은 전도성으로 인해 공기극의 활성화에 영향을 미치게 된다. 비록 공기극 소재인 LSM은 산소이온 확산계수에 있어서 LSCF 보다 현저히 낮지만, 두 소재 모두 혼합전도성(mixed conduction)을 가지며, 전자 전도성 및 이온 전도성 모두 공기극의 활성화에 영향을 미친다고 알려져 있다<sup>16,17)</sup>. 이것은 높은 공기극 활성을 가지기 위해서는 전자전도성 뿐만 아니라 일정한 크기의 이온 전도성도 소유하여야 함을 의미한다.

#### 3.2 공기극의 임피던스 특성

임피던스 특성은 전극의 조성, 기공도, 두께, 소결온도 및 전해질의 점착 정도에 의존한다. 본 실험에서의 전극 두께는 슬

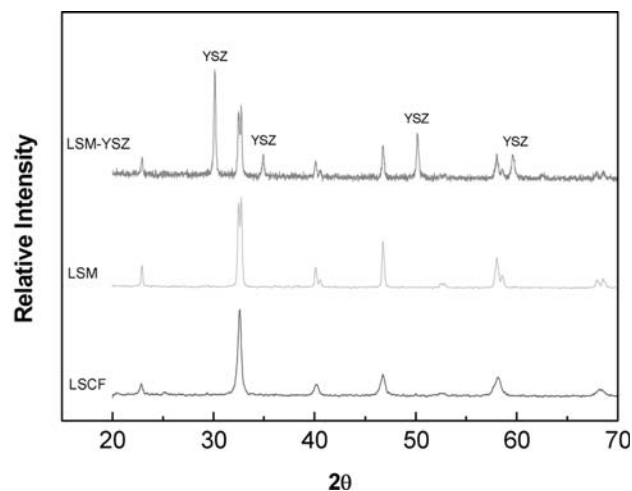


Fig. 2. The X-ray diffraction patterns of LSM/YSZ composite, LSM and LSCF

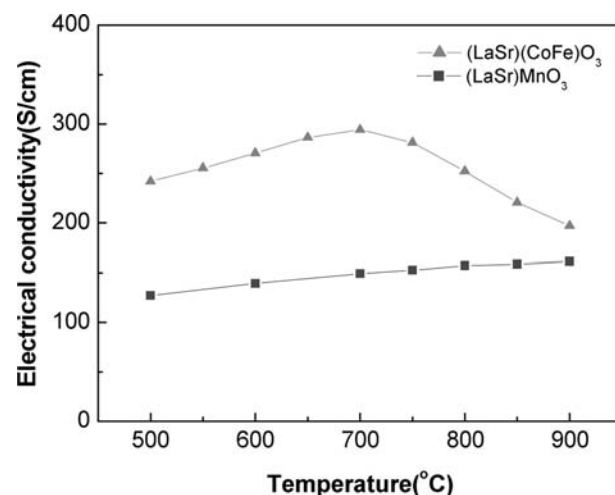


Fig. 3. The electrical conductivity of LSM and LSCF as a function of temperature.

러리 딥 코팅을 적용하여 균일한 코팅층이 형성되었다. 공기극의 임피던스 조사 결과, 전하이동과 관련된 두개의 반원이 얻어졌으며, 각각의 반원은 저항성분(R)과 CPE(constant phase element, Q) 성분이 병렬 연결된 회로(RQ)를 갖는다. 따라서 전체적인 등가 회로는 저항( $R_1$ ), 병렬 회로( $R_2Q_2$ ), ( $R_3Q_3$ )가 직렬로 연결된 회로로 나타내어진다. 여기서 각각의 R과 Q는 curve fitting 프로그램에 의해 계산되었다.  $R_2$ 와  $R_3$ 를 합한 값은 공기극의 분극저항,  $R_p$ 에 해당된다. 여기서  $R_1$ 은 임피던스 곡선의 고주파 영역이 실수축과 교차하는 값에 해당되며, 이 값은 순수한 저항 성분의 값으로 임피던스 측정에 사용된 Pt전, 전해질 저항 및 전류 집전체의 저항의 합으로 나타난다. 더 높은 주파수영역에서 관찰되는  $R_2$ 는 전극의 계면저항에 기인하며, 낮은 주파수 영역에서 관찰되는  $R_3$ 는 산소환원반응의 전하이동저항을 나타낸다<sup>11,21)</sup>.

LSM/YSZ복합체(LY)의 코팅층 두께의 효과는 임피던스 스펙트럼의 비교로 관찰된다. Fig. 4는 700°C에서 측정된 LY/LSM의 2층이 코팅된 단전지의 임피던스 결과로, 공기극의 전체 두

계를 일정하게 한 후 복합체 LY와 LSM의 두께를 변화시키면서 측정하였다. LY층이 두꺼울수록  $R_1$ 값이 더 증가하였다. 공기극의 3상계면의 확대를 위해 공기극내 LSM에 YSZ를 첨가할 경우, 공기극 전 영역에 걸쳐 YSZ가 존재함에도 불구하고 복합전극의 전기화학 반응 위치는 전해질/공기극의 계면 부근에 집중되는 것으로 보고 되고 있다<sup>22)</sup>. 그래서 계면에서 먼 곳에 위치한 공기극 내 YSZ는 저항 손실을 증가시키게 된다. 이것은 다른 연구자의 결과<sup>11)</sup>와 일치하고 있으며, 공기극내 YSZ의 존재는 저항측면에서는 좋지 않은 효과를 주게 된다. Fig. 4를 보면, LY/LSM 2층에서  $R_2$ 가  $R_3$ 보다 작은 반경을 나타내었다. 이것은 LY/LSM 2층전극에서 전기화학적 계면반응이 산소환원반응보다 훨씬 더 활성을 가짐을 의미하며, LSM/YSZ 전극의 계면에서 계면 활성을 저해하는 절연성 제2상이 형성되지 않았기 때문이다. 또한 LY 복합층의 두께가 증가함에 따라, 즉 LSM의 두께가 감소함에 따라  $R_1$ 과  $R_2$ 의 크기는 증가하였다. 이것은 LY두께가 증가함에 따라 YSZ로 인한 저항 손실이 증가하게 되면서 산소이온의 이동이 어렵게 될 뿐만 아니라 산소

환원반응도 어려워지게 됨을 의미한다.

Fig. 5는 800°C에서, 다양한 공기극 층을 갖는 단전지의 임피던스 스펙트럼을 나타낸 것이며, Table 2는 임피던스 결과로부터 구한 등가회로상의 각 구성요소들의 값들을 보여준다. LY 9  $\mu\text{m}$ / LSCF 25  $\mu\text{m}$ 의 코팅 층의  $R_p$ 가 LSM 단일 코팅 층  $R_p$  보다 작게 나타났다. 이는 LSCF가 이온-전자전도성을 함께 갖는 혼합 전도성 물질로써 반응기체인 공기와 접하는 모든 면에서 산소환원을 위한 전하이동반응이 발생하기 때문이며<sup>16,17)</sup>, 이것은 전하이동 저항을 나타내는  $R_3$ 가 LSM 단일 코팅 층에 비해 LY 9  $\mu\text{m}$ / LSCF 25  $\mu\text{m}$ 의 코팅 층에서 더 작게 나타난 것으로부터 알 수 있다. 반면에 이들 두 종류의 공기극에서  $R_2$  값은 LY 9  $\mu\text{m}$ / LSCF 25  $\mu\text{m}$ 의 코팅 층이 LSM 단일 코팅 층에 비해 크게 나타났다. 이것은 LY 복합체 코팅 층과 LSCF 층에서 저항성 물질인  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  혹은  $\text{SrZrO}_3$  같은 절연물질을 생성시키기<sup>18,19)</sup> 때문에 계면저항인  $R_2$ 가 크게 증가한 것으로 판단된다. 또한 예상한 바와 같이 LY 9  $\mu\text{m}$ / LSM 25  $\mu\text{m}$  코팅 층의  $R_2$ 와  $R_3$  값이 LSM 단일 코팅층 값보다 작게 나타

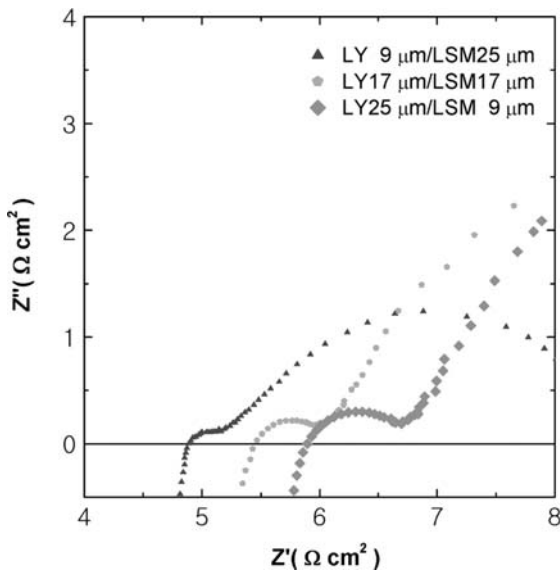


Fig. 4. Impedance spectra of the single cells with LY/LSM at 700°C

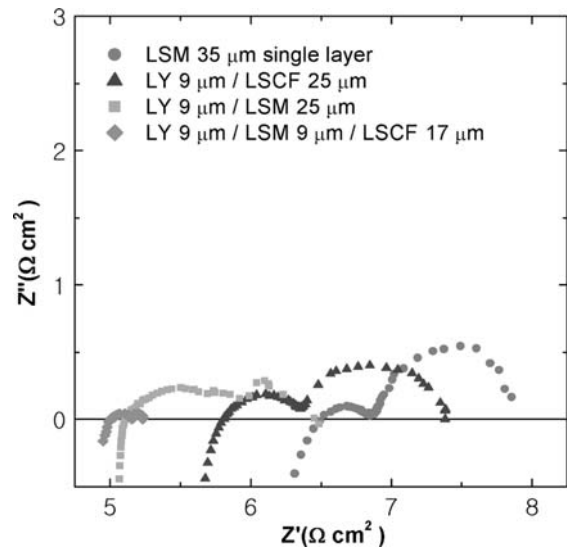


Fig. 5. Impedance spectra of the single cells with various cathode layers at 800°C

Table 2. Impedance parameters obtained after deconvoluting the observed spectra

Nomination	Temp.(°C)	$R_1(\Omega\text{cm}^2)$	$R_2(\Omega\text{cm}^2)$	$Q_2(\text{F})$	$R_3(\Omega\text{cm}^2)$	$Q_3(\text{F})$	$R_p(\Omega\text{cm}^2)$
LSM 35 $\mu\text{m}$	600	5.176	3.868	$1.31 \times 10^{-4}$	31.899	$1.68 \times 10^{-2}$	35.767
	700	5.472	0.986	$2.10 \times 10^{-4}$	5.908	$0.94 \times 10^{-2}$	6.894
	800	5.812	0.637	$4.55 \times 10^{-4}$	1.071	3.020	1.708
LY 9 $\mu\text{m}$ / LSCF 25 $\mu\text{m}$	600	7.770	20.154	$2.53 \times 10^{-5}$	2.198	0.676	22.352
	700	6.697	6.656	$4.52 \times 10^{-5}$	1.135	2.107	7.791
	800	6.492	0.484	$2.56 \times 10^{-4}$	0.987	2.670	1.471
LY 9 $\mu\text{m}$ / LSM 25 $\mu\text{m}$	600	5.028	1.540	$1.13 \times 10^{-5}$	11.288	0.090	12.828
	700	4.889	0.539	$4.50 \times 10^{-5}$	3.155	0.078	3.694
	800	5.109	0.804	$4.43 \times 10^{-2}$	0.602	3.794	1.406
LY 9 $\mu\text{m}$ / LSM 9 $\mu\text{m}$ / LSCF 17 $\mu\text{m}$	600	5.107	0.379	$3.12 \times 10^{-3}$	0.444	0.252	0.823
	700	5.060	0.142	$1.24 \times 10^{-2}$	0.152	33.228	0.294
	800	5.005	0.613	$2.71 \times 10^{-2}$	0.081	59.787	0.244

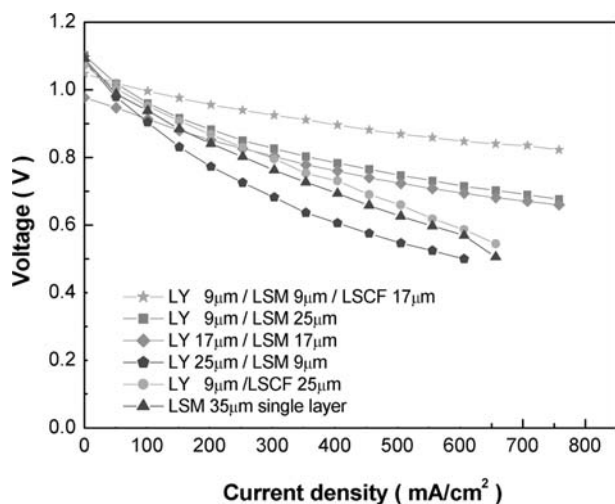


Fig. 6. Performance curves of the single cells with various cathode at 800°C

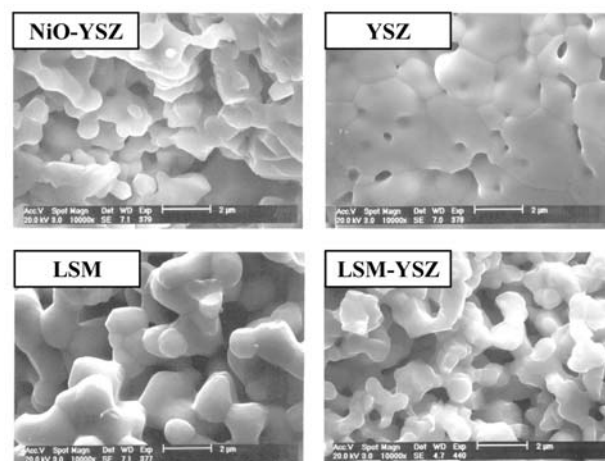
났으며, LY의 얇은 코팅으로 공기극의 성능이 개선될 수 있음을 나타낸다. 여러 가지 코팅층 가운데 가장 작은 분극저항을 보인 것은 LY 9 µm/ LSM 9 µm/ LSCF 17 µm 다층이 코팅된 경우로 분극저항이  $0.244 \Omega\text{cm}^2$ 로 가장 작은 값을 나타내었다. LY/LSCF 코팅층에서 발생한 계면에서의 절연성 물질의 형성이 LSM 중간층을 추가함으로써 방지될 수 있음을 알 수 있고 이로 인해 LY코팅층의 계면저항,  $R_2$ 가 감소하고, LSCF 코팅층의 존재로 산소환원반응의 전하이동저항,  $R_3$ 가 감소하였기 때문인 것으로 판단된다.

### 3.3 단전지 성능 특성

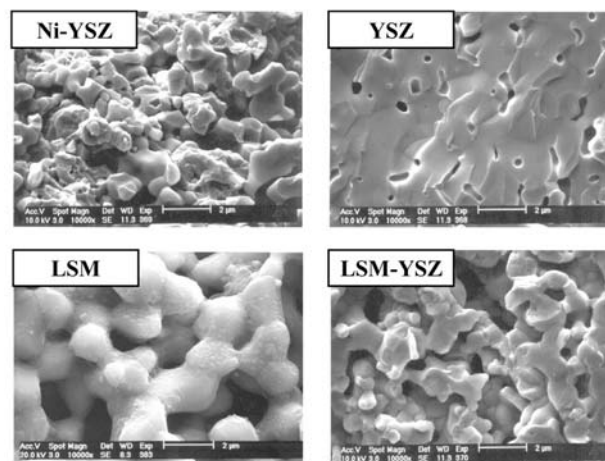
Fig. 6은 800°C에서 다양한 공기극이 코팅된 단전지의 성능 곡선을 나타낸 것이다. LY 9 µm/ LSM 9 µm/ LSCF 17 µm 다층 구조의 전력밀도가  $590 \text{ mW/cm}^2$  ( $707 \text{ mA/cm}^2$ ,  $0.835 \text{ V}$ )로 가장 큰 값을 나타냈으며, LY 9 µm/ LSM 25 µm 코팅층, LY 17 µm/ LSM 17 µm 코팅층, LY 9 µm/ LSCF 25 µm 코팅층, LSM 34 µm 단일층 그리고 LY 25 µm/ LSM 9 µm 코팅층 순서로 전력밀도가 감소하였다. 이 같은 결과는 임피던스 분석결과와 일치하였다. Fig. 7은 성능 평가 전, 후의 연료극, 전해질 그리고 공기극의 LSM 단일층 및 LSM-YSZ 복합체 코팅층의 미세구조를 나타낸 것이다. 연료극에서 Ni입자의 분포가 균일하여 삼상계면증가와 원활한 전류흐름에 따른 전극반응 면적을 증가 시킨다. 또한, Ni입자와 YSZ가 3차원적으로 배열되어 Ni입자의 성장이 억제되었으며, 미세기공을 형성되었음을 관찰할 수 있다. 성능 평가 후, 연료극의 미세기공은 NiO가 Ni로 변형되어 증가되었으며, 전해질은 미세한 폐기공을 갖는 치밀체가 형성되었으며, 균열 및 개기공은 관찰되지 않았다. 또한, 공기극 층에서 LSM 단일층은 다소 입자가 성장되었으나, LSM/YSZ 복합체의 경우 YSZ존재로 인해 공기극의 입성장이 이루어지지 않은 것으로 나타났다.

## 4. 결 론

중온형 연료극 지지체 고체산화물 연료전지에 적합한 고출력



(a)



(b)

Fig. 7. Microstructure of cell components (a) before and (b) after the performance test.

밀도의 공기극 코팅층을 얻기 위해, LSM, LSCF, LY의 다층 공기극을 제조하고 그들의 임피던스 및 전기 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 온도가 증가함에 따라 LSM의 전기전도도는 증가하였으나, LSCF의 전기전도도는 증가하다가 약 700°C 부근부터 금속성의 전도도 거동을 나타내었다. 700°C에서의 LSM과 LSCF의 전기전도도는 각각  $150 \text{ S/cm}$ 와  $300 \text{ S/cm}$ 이었다.

2. LY/LSM, LY/LSCF, LY/LSM/LSCF, 다층 공기극의 임피던스를 측정된 결과, LSM 단일층에 비해 분극저항이 모두 작게 나타났다. 이 가운데 LY/LSM/LSCF 층이 가장 작은 분극저항을 나타내었다. 이것은 LY/LSCF 층 계면에서 절연성 물질의 생성 LSM층 중간층의 코팅으로 억제되었으며, LY층의 높은 계면 반응과 가장 바깥쪽에 코팅된 LSCF층의 높은 전하이동 속도로 인해 계면저항 및 산소환원반응의 전하 이동저항이 감소되었기 때문인 것으로 판단된다.

3. 다층 공기극 구조를 갖는 단전지의 성능을 조사한 결과, LY/LSM/LSCF 공기극을 갖는 단전지의 성능이 가장 높게 나타났으며, 이것은 임피던스 결과와 일치한다.

1. J. H. Hirschenhofer, D. B. Stauffer, R. R. Engleman, and M. G. Klett, Fuel Cell Hand Book(DOE/FETC-99/1076), National Technical Information Service (1998).
2. N. Q. Minh and Takehiko, "Science and Technology of Ceramic Fuel Cell", *Elsevier Science* (1995).
3. R.-H. Song, T. Horita, N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa and M. Dokiya, "Fabrication of Planar Solid Oxide Fuel Cell by Composite Plate Process," *Denki Kagaku*, **64**, 614-19 (1996).
4. T. Iwata, "Characterization of Ni-YSZ Anode Degradation for Substrate-Type Solid Oxide Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(5), 1521-1525 (1996).
5. Y. C. Hsiao and J. R. Selman, "The degradation of SOFC electrodes," *Solid State Ionics*, **98**, 33-38 (1997).
6. M. J. L. Fstergard, C. Clausen, C. Bagger and M. Mogensen, "Manganite-zirconia composite cathodes for SOFC: Influence of structure and composition," *Electrochimica Acta*, **40**(12), 1971-1981 (1995).
7. C. Clausen, C. Bagger, J. B. Bilde-SFensen, and A. Horsewell, "Microstructural and microchemical characterization of the interface between  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$ -stabilized  $\text{ZrO}_2$ ," *Solid State Ionics*, **70-71**, 59-64 (1994).
8. T. Kenjo and M. Nishiya, "LaMnO<sub>3</sub> air cathodes containing ZrO<sub>2</sub> electrolyte for high temperature solid oxide fuel cells," *Solid State Ionics*, **57**, 295-302 (1992).
9. E. Siebert, A. Hammouche, and M. Kleitz, "Impedance spectroscopy analysis of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ -yttria-stabilized zirconia electrode kinetics," *Electrochimica Acta*, **40**(11), 1741-1753 (1995).
10. M. J. J. Jørgensen, S. Prindahl, C. Bagger and M. Mogensen, "Effect of sintering temperature on microstructure and performance of LSM-YSZ composite cathodes," *Solid State Ionics*, **139**, 1-11 (2001).
11. J. H. Choi, J. H. Jang, S. M. Oh, "Microstructure and cathodic performance of  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ /yttria-stabilized zirconia composite electrodes," *Electrochimica Acta*, **46**(6), 867-874 (2000).
12. J. H. Hirschenhofer, D. B. Stauffer, R. R. Engleman, and M. G. Klett, "Oxygen Reduction Mechanism," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38**(1), 84-92 (2001).
13. J. D. Kim, G. D. Kim, and Ki-Tae Lee, "Oxygen Reduction Mechanism and Electrode Properties of (La, Sr)MnO<sub>3</sub>-YSZ Composite Cathode for Solid Oxide Fuel Cell (Part II : Electrode Properties)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38**(1), 93-99 (2001).
14. A. Mineshige, J. Izutsu, M. Nakamura, K. Nigaki, J. Abe, M. Kobune, S. Fujii, T. Yazawa, "Introduction of A-site deficiency into  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  and its effect on structure and conductivity," *Solid State Ionics*, **176**, 1145-49 (2005).
15. W. G. Wang, M. Mogensen, "High-performance lanthanum-ferrite-based cathode for SOFC," *Solid State Ionics*, **176**, 457-462 (2005).
16. 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. Electrochem. Soc.*, **151**(11), A1847-A1855 (2004).
17. E. Maguire, B. Gharbage, F. M. B. Marques, and J. A. Labrincha, "Cathode materials for intermediate temperature SOFCs," *Solid State Ionics*, **127**, 329-335 (2000).
18. C. C. Chen, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, and M. A. Alim, "Immittance Response of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  Based Electrochemical Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **142**(2), 491-496 (1995).
19. F. W. Poulsen, and N. van der Puil, "Phase relations and conductivity of Sr- and La-zirconates," *Solid State Ionics*, **53-56**, 777-783 (1992).
20. J. W. Stevenson, T. R. Armstrong, R. D. Carneim, L. R. Pederson, W. J. Weber, "Electrochemical Properties of Mixed Conducting Perovskites  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}(\text{M}=\text{Sr, Ba, Ca})$ ," *J. Electrochem. Soc.*, **143**(9), 2722-2730 (1996).
21. K. Huang, M. Feng and J.B. Goodenough, "Synthesis and Electrical Properties of Dense  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 357-362 (1998).
22. H. Yokokawa and T. Horita, High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications, Eds. S. C. Singhal and K. Kendall, Elsevier, pp 119-147 (2003).