

공기극 미세구조 개선을 통한 연료극 지지형
고체산화물 연료전지의 성능 증가

윤성필, 한중희, 남석우, 임태훈, 홍성안, 유영성*, 임희천*

한국과학기술연구원 전지·연료전지연구센터,

*한국전력연구원 발전연구실 연소신발전그룹

Improved Performance of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells
by Modification of Cathode Microstructure

Sung Pil Yoon+, Jonghee Han, Suk Woo Nam, Tae-Hoon Lim, Seong-Ahn Hong,

Young-Sung Yoo*, and Hee Chun Lim*

Battery & Fuel Cell Research Center, KIST, Seoul 130-650, Korea

*Power Generation Laboratory, KEPRI, Taejeon 305-380, Korea

1. 서론

고체산화물 연료전지 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)는 현재 상용 발전 시스템으로 개발이 진행되고 있는 인산 연료전지 (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC) 및 용융탄산염 연료전지 (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC) 보다 뒤늦게 개발이 시작되었으나, 최근 급속한 세라믹 기술의 발달로 PAFC 및 MCFC에 이어 실용화에 이를 전망이다[1]. 그러나 이와 같은 실용화를 위해서는 다음과 같은 몇 가지 문제점들을 극복하여야만 한다. 현재 대용량으로 개발되고 있는 SOFC는 전지 작동 온도가 1000°C 부근으로 고온이기 때문에 분리판 (separator) 재료로 가공이 쉽고 값싼 금속 재료를 사용할 수 없으며 또한 전지를 장시간 작동하는 중에 전극 입자들의 소결로 인하여 반응 면적이 감소함으로써 전지 성능이 감소되는 단점을 나타낸다[2]. 따라서 전지의 작동 온도를 낮추는 것이 바람직하며 이를 위하여 현재 많은 연구자들이 500°C~800°C에서 작동하는 저온형 SOFC의 개발을 위하여 많은 노력을 기울이고 있다[3]. 그러나 전지 작동 온도를 낮추면 성능 감소, 즉 내부 저항 (internal resistance, IR)과 전극 분극 (electrode polarization, η)의 증가는 필연적으로 수반된다. 이러한 성능 저하를 줄이기 위하여 현재 전해질 재료로 산소 이온 전도도가 높은 대체 전해질, 예를 들어 CeO_2 또는 $LaGaO_3$ 등에 대한 연구[3]와 기존의 YSZ를 사용하되 전해질 두께를 줄여 박막화하는 방법으로 내부 저항을 낮추는 연구[4]가 진행되고 있으며, 전극 분극을 낮추려는 노력으로는 혼합 전도체 (mixed ionic and electronic conductor), 예를 들어 LSCF ($La_{1-x}Sr_xCo_yFe_{1-y}O_3$) 또는 LSC ($La_{1-x}Sr_xCoO_3$) 등을 사용하여 특히 문제가 되는 공기극 분극 (cathode polarization)을 낮추려는 연구가 시도되고 있다[5]. 일반적으로 연료극 분극 (anode polarization)은 공기극 분극 보다 심각하지는 않지만 주 연료로 사용될 메탄 또는 천연가스 등의 개질 (reforming)을 고려하여 이에 적합한 다양한 재료들이 연구되고 있다.

본 연구에서는 YSZ 졸 또는 SDC 졸을 LSM 공기극에 침지코팅함으로써 Fig.1과 같이 산소이온 전도성 막 (film)을 형성시키는 새로운 전극 미세구조를 제안하여 문제가 되는 공

기극의 성능을 증가시켜 650°C~800°C에서 작동 가능한 SOFC를 연구하였다. 이러한 전극 미세구조를 갖기 위해서는 1) 전극 골격이 전자 전도 혹은 혼합 전도를 갖아야만 하고, 2) 코팅된 세라믹 필름은 이온 전도 또는 혼합 전도를 갖고 전해질 표면으로부터 단락된 이온 전도 경로가 존재하지 않아야 하며, 3) 코팅된 세라믹 필름은 삼상계면과 같은 전기화학 반응자리를 제공할 수 있도록 기공을 갖고 있어야 한다. 본 연구에서는 고가의 장비가 필요치 않은 졸-겔 공정을 선택하여 낮은 온도에서 다공성 산소이온 전도 막을 전극/전해질/기체가 만나는 삼상계면 주위에 형성함으로써 위와 같은 개념의 전극 미세구조를 얻고자 하였다. 또한 공기극에 대한 대칭전지 (symmetric cell) 의 교류 임피던스 분석으로 공기극 성능 변화를 관찰하였으며, 이 고성능 공기극을 연료극 지지형 전지에 장착하여 성능을 측정함으로써 저온형 고체산화물 연료전지의 가능성을 확인하였다.

2. 실험방법

2.1. 전해질 및 전극 제조

대칭전지 (symmetric cell) 용 전해질은 8mol%Y₂O₃-ZrO₂ 상용 분말 (TZ-8YS, Tohso) 을 일축 가압 성형하여 1500°C에서 2시간 소성함으로써 이론 밀도의 98% 이상인 지름 25 mm와 두께 1 mm의 디스크 형태로 제조하였다. 이 전해질은 SiC 연마지 (#1000)로 연마 (polishing)하고 고주파 세척기 (ultrasonic cleaner)에서 이소프로필 알콜로 세척한 후 건조하여 사용하였다. 공기극 재료로는 La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃(LSM) 분말을 Praxair 사로부터 구입하였으며 이 분말과 증류수 그리고 결합제로 메틸 셀룰로오스를 혼합하여 슬러리를 제조하고 YSZ 디스크 양면에 tape-casting법을 이용하여 코팅하였다. 소결을 1100°C에서 2시간 수행하여 공기극이 전해질 양면에 부착된 대칭 셀을 제조하였다. 위 전극에 YSZ 졸 또는 SDC 졸을 침지 코팅 (dip-coating) 하였으며 졸을 코팅한 후 반복 코팅을 위한 하소 온도는 600°C, 2시간으로 고정하였다. 한편 최종 소성은 실험 조건에서 가장 높은 온도인 1000°C에서 in-situ로 소결하였다. 연료극 지지체 제조에 관한 실험은 전력연구원(KEPRI)의 도움을 받아 수행되었으며 자세한 내용은 이전 문헌상[6]에 언급되어 있다.

2.2. 전기화학 측정

집전체로는 Alfa사로부터 구입한 백금망 (Pt gauze, 52 mesh, 0.1 mm wire)을 사용하였다. 집전체는 스프링 방식으로 대칭 셀에 밀착되도록 장치를 제조하였다. 반응 기체는 MFC (Mass Flow Controller, Unit)를 사용하여 산소와 질소를 산소 분압이 10⁻²~1 atm 범위 가 되도록 혼합하였으며, 전체 유속은 전지 온도가 변하지 않을 정도인 400 cm³/min으로 대칭전지 및 단전지의 각 전극에 각각 공급하였다. 전극의 온도를 보다 정확하게 측정하기 위하여 Pt + 13%Rh 열전대를 전극 주위에 따로 장착하여 전극 온도를 보정하였다.

모든 전극은 각 측정 온도에서 임피던스 곡선이 평형 상태에 도달되었을 때 600°C~1000°C로 온도를 변화시키면서 측정하였다. 교류 임피던스는 Solartron 1260 (frequency analyzer)와 1287 (electrochemical interface) 장치를 사용하여 1 mHz에서 10³ kHz 범위에서 측정을 실시하였고 비선형 응답을 피하기 위하여 AC 진폭은 10 mV로 고정하였다.

3. 결론

Fig. 2는 YSZ 졸을 코팅한 전과 후의 LSM 대칭전지에 대한 임피던스 분석을 800°C, 공기 분위기에서 실시한 결과이다. 여기서 전극분극 (R_p) 은 실수축 (Z')에 대한 고주파 측 접점 값과 저주파 측 접점 값의 차를 둘로 나눈 값이다. Fig. 2(a)에서 볼 수 있듯이 코팅을

실시하지 않은 LSM 전극의 경우 $4.2\Omega\text{cm}^2$ 의 내부저항 (internal resistance) 값과 약 $33\Omega\text{cm}^2$ 정도의 상당히 큰 R_p 값을 나타내었는데 이는 1100°C 에서 2시간 동안의 소결이 전극 접합온도로는 비교적 낮아 YSZ 전해질과 LSM 전극의 접합 면적이 작게 형성되었기 때문이다. 그러나 이 이상의 소결온도에서는 LSM 전극과 YSZ 전해질 계면에 저항물질이 생성되었기 때문에 LSM 전극의 소결 온도를 1100°C 에서 2시간으로 고정하였다. YSZ 졸 코팅을 10번 반복한 경우 Fig. 2(b)에서처럼 R_p 값이 $0.55\Omega\text{cm}^2$ 정도로 크게 줄어들었으며, 내부저항 값도 $3.1\sim 3.2\Omega\text{cm}^2$ 으로 줄어들었다. 이와 같이 내부저항 값이 줄어드는 이유는 Fig.1과 같은 전극 미세구조가 서로 독립적인 전자 전달 경로와 이온 전달 경로를 제공함으로써 in-plane resistance 를 증가시키지 않고 LSM 전극과 YSZ 전해질의 접촉을 개선시켜주기 때문으로 판단된다. 또한 SDC 졸을 코팅한 LSM 전극의 경우에는 750°C 의 공기 분위기 하에서 R_p 값이 $0.12\Omega\text{cm}^2$ 로 매우 우수한 공기극 성능을 보여 주었다. 실험 조건에 따른 가장 낮은 R_p 값을 Table 1에 요약 정리하였다.

YSZ 졸 또는 SDC 졸 코팅 LSM 전극의 Table 1과 같은 커다란 성능 증가의 원인을 알아보기 위해서는 졸 코팅 공기극의 산소 환원 반응에 대한 연구가 필요하다. 일반적으로 공기극/전해질 계면에서의 산소 환원 반응은 크게 흡착-해리, 확산, 그리고 전자 전달 반응으로 구분할 수 있다. 최근에는 많은 연구자들이 공기극의 산소 환원 반응에 전자 전달 반응 (charge-transfer reactions) 과 물질 전달 반응 (mass-transfer reactions) 이 경쟁적으로 참여한다고 보고하고 있다[7]. 여기서 물질 전달 반응은 주로 전극의 미세구조와 관련되어 있으며, 전자 전달 반응은 주로 전극과 전해질 물질에 영향을 받는 것으로 보고되어 있다. 따라서 본 연구에서는 전극 미세구조 변화에 초점을 맞추어 산소 환원 반응을 크게 전자 전달 반응과 물질 전달 반응으로 구분하여 공기극 반응을 관찰하였다. 특히 전극 미세구조와 관련된 물질 전달 반응 중에 가장 크게 영향을 받을 수 있는 부분이 기체 확산 반응이다. 이 기체 확산 반응은 산소 분압의 1승에 비례하고 온도에 거의 무관한 특성을 갖고 있으므로 교류 임피던스 분석에서는 낮은 산소 분압하에서 전극 반응을 관찰하였다.

Fig.3 은 YSZ 졸을 7번 코팅한 LSM 전극에 대하여 산소 분압은 일정하게 유지한 채 공급 기체의 종류를 달리하여 교류 임피던스를 분석한 결과이다. Fig.3에서 볼 수 있듯이 R2와 R3로 명확히 구분되는 반원을 확인할 수 있었으며, 각 저항성분에 대하여 분석을 실시하기 위하여 Fig.4와 같은 인덕턴스 (L) 과 저항 (R), 그리고 CPE (constant phase element) 로 구성된 등가회로를 설정하고 complex non-linear least square (CNLS) fitting program [8] 으로 분석하였다. 각 저항성분의 산소분압 의존 정도를 Fig.5에 나타내었다. 고주파 측정점인 R1 은 산소분압에 대한 의존성을 나타내지 않았으며, R2 성분은 졸을 코팅하지 않은 전극과 거의 비슷한 산소분압 의존성을 나타내었고 R3 는 산소분압의 1승에 비례하는 거동을 보였다. Fig.6은 각 저항성분의 온도 의존성을 보여주는 Arrhenius 곡선이다. 여기서 R1은 코팅 유무에 관계없이 일정한 활성화 에너지 값을 나타내었으며, R2 도 코팅하지 않은 LSM 전극의 R_p 에 대한 활성화 에너지 값과 거의 유사하였다. 그러므로 Fig.5와 Fig.6의 산소분압 의존성과 활성화 에너지 값을 고려해 볼 때, R2 는 LSM 전극 자체의 전극 반응을 대변하고 코팅 전극에서 나타나는 R3 는 YSZ 졸 코팅에 의해 발생한 기체 확산 저항 성분으로 판단된다. 결과적으로 R1 은 산소분압과 무관하고 YSZ의 산소이온 빈자리 확산과 거의 같은 활성화 에너지 값인 약 70 kJ/mole 을 나타내므로 전해질 저항[9]이며, 코팅에 의하여 형성된 R3 는 산소분압의 1승에 비례하고 온도 의존성이 거의 없는 것으로 보아 YSZ 코팅 층을 통한 산소 기체의 확산 저항성분이다. 그러므로 위의 결과들로부터 YSZ 졸을 코팅하여 LSM 전극 삼상계면 주위에 산소이온 전도막을 형성하는 경우는 산소 환원 반응에 대한 반응 속도를 증진시킨 다기보다는 Fig.1에서와 같은 추가적인 삼상계면의 증가로 공기극 성능

이 크게 증가하는 것으로 판단된다. 그러나 Table 1의 SDC 졸 코팅과 같은 경우에는 산소 이온 전도의 증가와 산소 환원 반응 속도의 증가도 함께 수반되어 YSZ 졸을 코팅할 경우보다 좋은 공기극 성능을 보이는 것으로 생각된다.

Fig.7에 YSZ 졸과 SDC 졸을 각각 코팅한 LSM 전극을 장착한 연료극 지지형 전지의 성능 곡선을 나타내었다. YSZ 졸을 10번 코팅한 LSM 전극을 장착한 경우에는 700℃, 공기 조건에서 약 0.2 W/cm²의 전지성능을 나타내었으며, SDC 졸을 10번 코팅한 LSM 전극을 장착한 경우에는 같은 조건에서 약 0.4 W/cm²의 높은 전지성능을 나타내었다.

4. 참고문헌

- (1) N. Q. Minh and T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, pp. 1~3, Elsevier, Amsterdam, (1995).
- (2) J. Mizusaki, H. Tagawa, K. Tsuneyoshi, A. Sawata, M. Katou, and K. Hirano, *Denki Kagaku*, **58**, pp. 520~527 (1990).
- (3) K. Huang, M. Feng, and J. B. Goodenough, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, pp. 357~362 (1998).
- (4) T. Tsai and S. A. Barnett, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3084 (1995).
- (5) Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, Y. Tomida, and O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, pp. 2656~2661 (1987).
- (6) Y. S. Yoo, J. H. Koh, J. W. Park, H. C. Lim, Y. H. Han, and T. K. Kang, in *2000 Fuel Cell Seminar*, 562, Portland, Oregon (2000).
- (7) H. Diets, *Solid State Ionics*, **6**, 175 (1982).
- (8) Zplot version 1.4, Scribner Associates, Inc., Charlottesville, Virginia (1996).
- (9) J. E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 2657 (1969).

Table 1. Comparison of the Electrode Polarization.

Sample	Coating Times	Electrode Polarization (R_p)	Experimental Conditions
LSM only	None	188 Wcm ²	700℃, air
YSZ-coated LSM	10	2.5 Wcm ²	700℃, air
SDC-coated LSM	10	0.25 Wcm ²	700℃, air

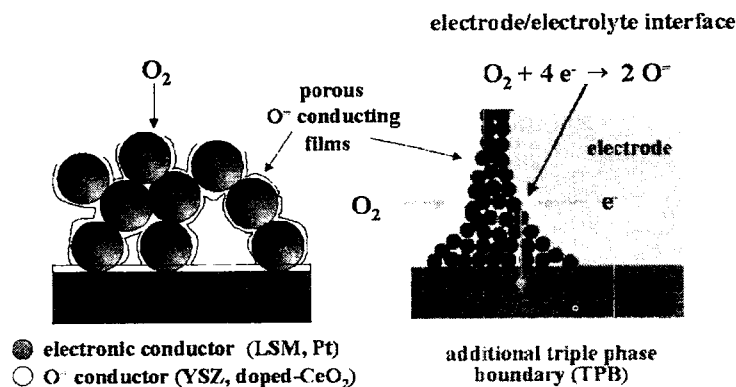


Fig.1. Schematic illustration of sol coating on cathode.

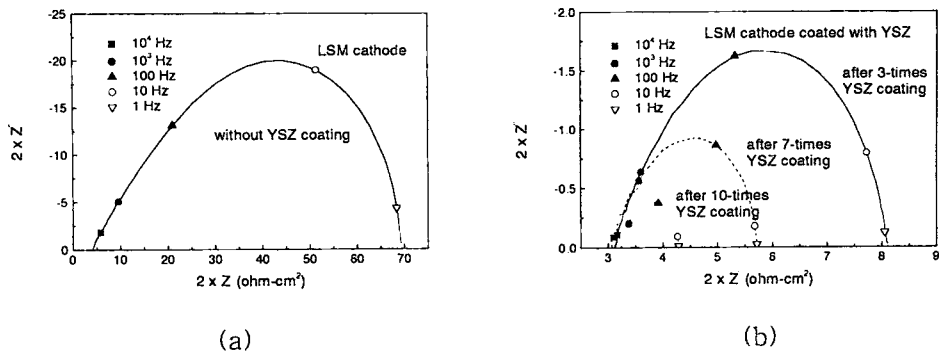


Fig.2. Effect of YSZ coating on the impedance spectra of symmetric cells measured at 800°C and air atmosphere: (a) non-modified cathode and (b) YSZ-coated cathodes.

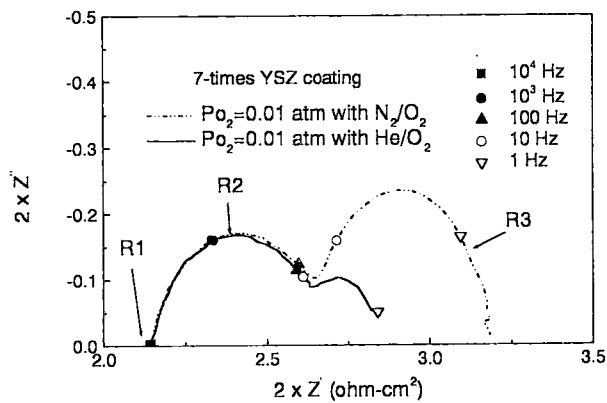


Fig.3. Typical impedance plots of the modified cathode measured with different gas component at 1000°C and 0.01 P_{O_2} of atm.

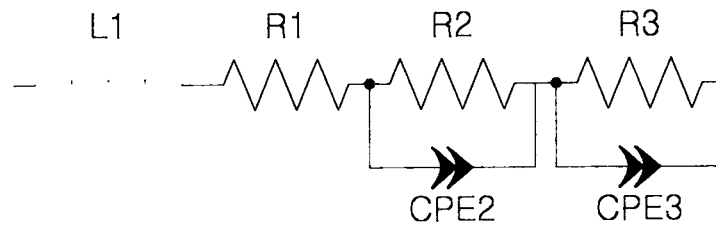


Fig.4. Equivalent circuit used in the non-linear least square fitting of impedance diagrams.

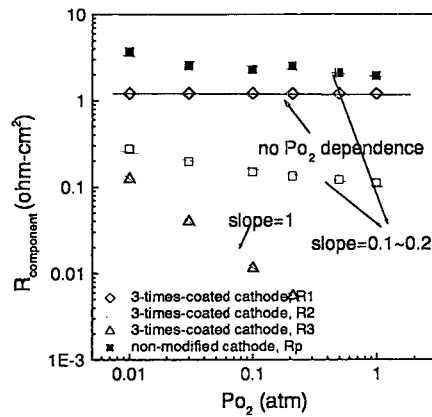


Fig.5. Oxygen partial pressure dependence of the electrochemical resistance components at 1000°C.

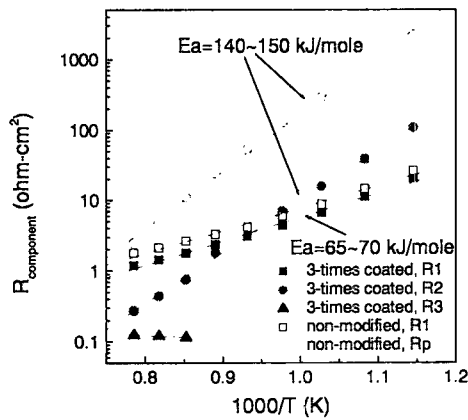


Fig.6. Arrhenius plots of $R_{component}$ at the constant oxygen partial pressure of 0.01 atm.

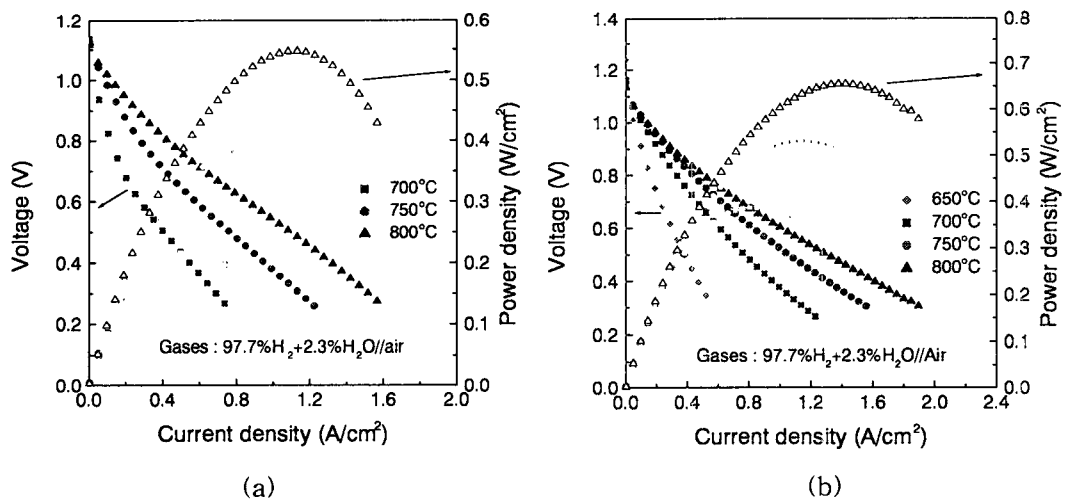


Fig.7. Performance of the anode-supported cell at various temperatures ; (a) with 10 times YSZ-coated LSM cathode and (b) with 10 times SDC-coated LSM cathode .