

LSM과 YSZ의 분말크기 및 분말크기비가 SOFC의 양극특성에 미치는 영향

김재동 · 김구대 · 박지애
한국과학기술연구원 세라믹공정센터
(1999년 12월 10일 접수)

The Effect of particle size and ratio of LSM-YSZ powders on SOFC cathod properties

Jae-Dong Kim, Goo-Dae Kim and Ji-Ae Park

Ceramic Processing Center, KIST, P.O.Box 131, Cheongryang, Seoul
(Received December 10, 1999)

초 록

LSM(Lanthanum Strontum Manganate)-YSZ(Yttria Stabilized Zirconia) 복합체는 LSM과 YSZ 두 분말의 복합체이기 때문에, 퍼콜레이션특성을 나타낸다. LSM과 YSZ의 분말크기 비(D_{LSM}/D_{YSZ})를 4, 16으로 변화시켜, 양극의 분극특성이 YSZ의 연결성과 밀접한 관련이 있는 것을 확인하였다. 즉 YSZ의 연결성이 발현되지 않은 경우, YSZ가 전기화학적으로 활성이 작고 YSZ가 연결성이 되면 첨가된 YSZ가 전기화학적 활성을 나타내 분극저항이 급격히 감소하였다. 복합체전극을 구성하는 분말크기가 삼상계면의 양을 결정하여 LSM과 YSZ분말이 미세하면 양극의 분극저항이 감소하였다.

ABSTRACT

The LSM-YSZ composite electrode as a mixture of LSM and YSZ shows percolation characteristics. It was identified that the polarization resistance of LSM-YSZ composite electrode depend on YSZ connectivity by changing powder size ratio of the D_{LSM}/D_{YSZ} . That is, YSZ in composite electrode showed low electrochemical activity without YSZ connectivity. However, the polarization resistance decreased abruptly with YSZ connectivity due to high electrochemical activity of YSZ in composite electrode. Because the amount of three phase boundary is dependent on LSM and YSZ particle size, the polarization resistance of cathode decreases as LSM and YSZ particle size decreases

Key words : LSM-YSZ composite electrode, Percolation, Three phase boundary

1. 서 론

페로브스카이트 산화물인 $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ 는 열·화학적 안정성과 YSZ와의 낮은 반응성 그리고 산소 환원 반응에 대한 낮은 과전압 때문에 고체 산화물 연료전지(SOFC)의 양극으로 가장 각광받는 재료이다.^{1,2)} SOFC에서 발생하는 양극반응은 아래와 같다.

$O_2(g) + 4e^-(\text{electrode}) + 2V_o^{\cdot-}(\text{electrolyte}) \leftrightarrow 2O_o^{\cdot-}(\text{electrolyte})$
 e^- 는 전극에서 발생하는 전자이고 $2V_o^{\cdot-}$, $2O_o^{\cdot-}$ 는 각각 전해질의 산소 공공과 산소이온이다. 이 반응은 전자와 산소가 있어야 할 뿐만 아니라, 생성된 산소이온이 반응자리에서 전해질로 이동하는 것이 필요하다. LSM의 이온전도도가 YSZ의 전기전도도보다 낮기 때문에 이같은 조건은 전극, 전해질, 기상의 삼상계면 근처에서만 충족된다. 즉 LSM과 YSZ의 연결성은 양극반응에서 중요한 변수가 될 것으로 생각되고, 혼합전극의 특성은 LSM과 YSZ 두 분말의 크기에 따라 변화할 것으로 생각된다. 또한 LSM-YSZ 혼합전극은 두

가지 다른 분말에 의하여 구성되므로, 혼합체가 가지는 퍼콜레이션 특성을 나타낼 것으로 생각된다. 따라서 본 실험에서는 LSM과 YSZ의 복합체인 양극에서 LSM과 YSZ의 분말크기를 조절하여 분말크기 및 분말크기비가 양극의 전기화학적 특성에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험방법

페로브스카이트 분말은 Modified-GNP에 의하여 합성하였고, 합성된 LSM분말을 900°C에서 열처리하여 완전한 단입상을 합성하였다.³⁾ LSM-YSZ 혼합전극에서 LSM과 YSZ의 분말크기가 미치는 영향을 확인하기 위해, 두 분말의 크기를 조절하였다. LSM 분말을 1000°C, 1300°C에서 하소한 후 불밀링하여 평균입경 1 μm (F-LSM)와 4 μm (C-LSM)의 분말을 제조하였으며, YSZ분말을 1300°C, 1500°C에서 하소한 후 불밀링하여 평균입경 1 μm (M-YSZ)와 4 μm (C-YSZ)의 분말을 제조하였고, 미세한 YSZ(Tosho 8Y)는 평균입경 0.25

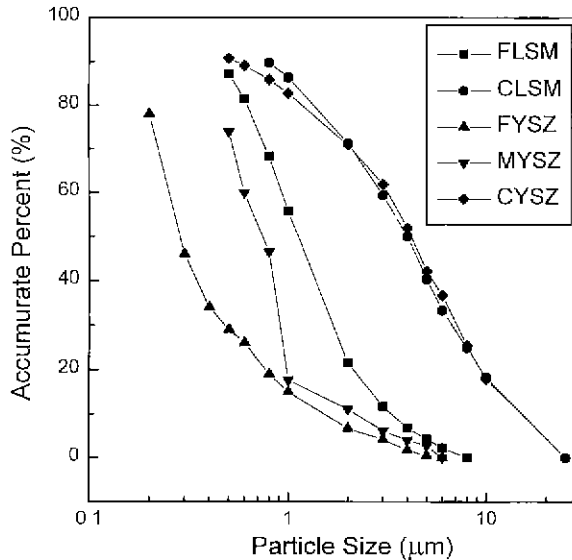


Fig. 1. Particle size distribution of LSM and YSZ.

μm 분말(F-YSZ)를 사용하였다. Fig. 1에 실험에 사용한 분말의 입도분포가 나타나 있다. 분말의 입도분포는 입도 분석기(centrifugal particle size analyzer, SA-CP2, shimadzu)로 분석하였다. 제조된 분말을 혼합하여 페이스트를 제조하고, YSZ시편에 작동전극을 후막 인쇄하여 1200°C 에서 3시간 열처리하였다. 교류임피던스 측정은 Solatron 1287 Potentiostat/Galvanostat와 Solatron 1260 Frequency Response Analyzer를 이용하여 수행하였다. 측정된 주파수는 0.01 Hz~60 kHz의 범위였으며, 측정에 사용한 입력신호의 크기는 20 mV를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

YSZ의 network이 형성되어 있는 상태에서, 삼상계면의 양이 양극의 분극특성에 미치는 영향을 고찰하기 위해, YSZ의 첨가량을 달리하여 임피던스를 측정하였다. Fig. 2는 YSZ의 첨가에 따른 교류 임피던스특성을 950°C , 산소분압 0.2 atm에서 측정하여 Niquist plot한 결과이다. 여기서 LSM-YSZ전극의 평균입경은 각각 약 $1\ \mu\text{m}$, $0.25\ \mu\text{m}$ 였다. YSZ를 첨가함에 따라, ohmic저항이 지속적으로 증가하고, 분극저항은 감소하여 YSZ가 40 wt% 첨가되었을 때 최소값을 나타내었다. ohmic저항은 여러 가지 구성성분에 의하여 제어되어 YSZ의 첨가가 ohmic 저항에 미치는 영향을 확인하기 위해 다른 요소를 제어할 필요가 있다.^{4,5)} 즉 ohmic 저항의 구성요소인 백금선 저항의 변수를 제거하기 위해 백금선의 길이를 일정하게 하였고, 전해질의 두께를 2.5 mm로 일정하게 하였다.

Fig. 3은 Fig. 2에서 교류임피던스를 측정한 양극 후막의 파단면 사진이다. 양극의 두께는 약 $30\ \mu\text{m}$ ~ $40\ \mu\text{m}$ 정도

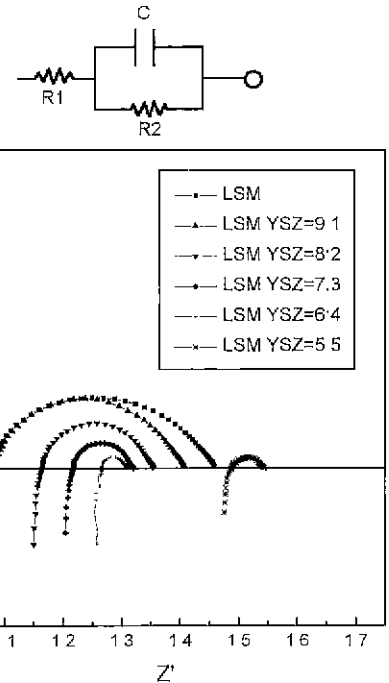


Fig. 2. AC impedance spectra of LSM-YSZ electrode (950°C , $\text{PO}_2=0.2\ \text{atm}$).

의 분포를 갖고있으며, 본 실험에서는 YSZ의 첨가가 두께에 미치는 영향은 관찰되지 않았다.

Fig. 4는 Fig. 2의 Niquist plot상의 ohmic 저항과 분극저항을 YSZ첨가량에 따라 나타낸 그림이다. YSZ가 60 wt%첨가되었을 때, 분극저항(R_p)과 ohmic 저항(R_b)의 값이 급격히 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 YSZ ohmic 저항의 증가는 양극 비저항의 변화에만 의존한다고 볼 수 있다. 절연체와 전도체의 혼합물에서 두분말의 크기가 비슷한 경우 전도체의 부피비가 40 vol%이상이 되면 혼합물에서 전도체의 연결성이 증가하고, 절연체의 연결성이 감소하여 혼합물은 전도체의 특성을 나타낸다고 알려져 있어,⁶⁾ 이온전도체인 YSZ를 첨가함에 따라 LSM의 전자전도 통로가 YSZ 분말에 의해 끊어져, 양극의 전기전도도가 감소하기 때문으로 볼 수 있다. YSZ의 분말밀도는 5.97이고 LSM의 분말밀도는 6.37로서, YSZ를 50 wt%첨가하면 YSZ의 부피는 52 vol%가 된다. 그러므로 YSZ를 50 wt%첨가하면 이온전도체인 YSZ의 연결성이 증가하고 전자전도체인 LSM의 연결성을 감소시켜 ohmic저항이 증가하며, YSZ를 60 wt%(62 vol%) 첨가하면 ohmic저항이 급격히 증가한다고 생각된다.

$D_{\text{LSM}}/D_{\text{YSZ}}=4$ 와 $D_{\text{LSM}}/D_{\text{YSZ}}=16$ 의 각 YSZ 함량에 따른 두께를 Table 1에 나타내었다. 두께의 측정은 양극 후막의 파단면을 SEM으로 분석하여 시행하였다. 보고에 따르면 두께가 약 $10\ \mu\text{m}$ 일 경우 분극저항이 감소하나^{7,8)} 측정된 모든 시편의 두께는 약 $40\ \mu\text{m}$ 범위에 분포하고 있어 두께에

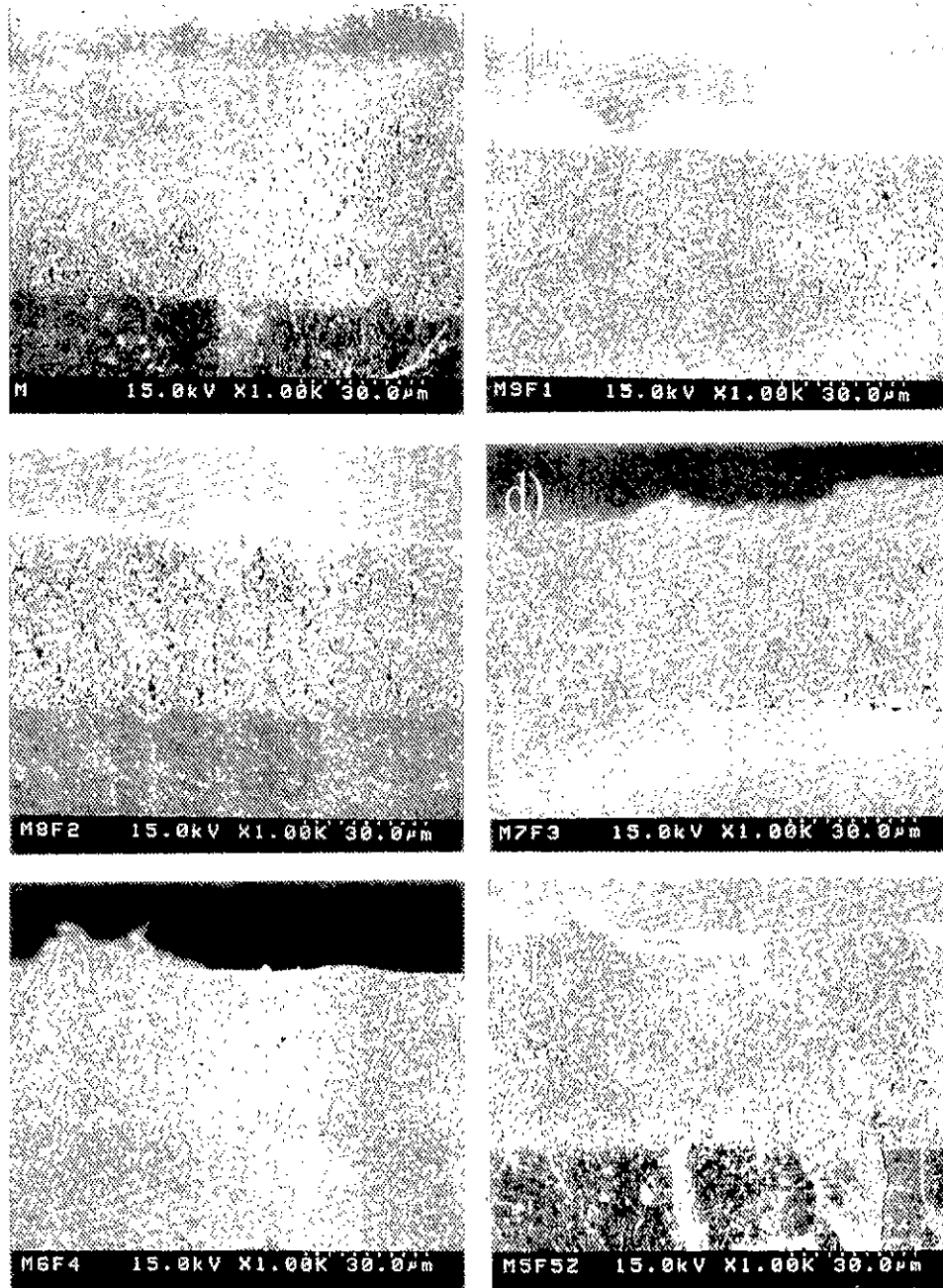


Fig. 3. SEM photographs of LSM-YSZ electrode. (a) LSM (b) LSM:YSZ=9:1 (c) LSM:YSZ=8:2 (d) LSM:YSZ=7:3 (e) LSM:YSZ=6:4 (f) LSM:YSZ=5:5.

의한 영향은 배제할 수 있었다.

Fig. 5는 $D_{LSM}/D_{YSZ}=4$ 와 $D_{LSM}/D_{YSZ}=16$ 인 경우, 양극의 전체분극저항을 나타낸 결과로 측정은 950°C 산소분압 0.2 atm에서 시행하였다. D_{LSM}/D_{YSZ} 는 LSM과 YSZ의 평균 입경비로, Fig. 1의 평균입경을 근거로 분말의 크기비를 나타내었으며, $D_{LSM}/D_{YSZ}=4$ 의 경우 LSM과 YSZ의 평균입경은 약 1 µm, 0.25 µm로 유사한 분말 크기를 가지고 있다. 또한 $D_{LSM}/D_{YSZ}=16$ 의 경우 LSM과 YSZ의 평균입경은 약 4 µm, 0.25 µm로 분말의 크기가 크게 차이 나는 것을 알 수

있다. Fig. 5의 결과를 보면 분말 크기가 유사한 경우 ($D_{LSM}/D_{YSZ}=4$), YSZ가 10 wt% 첨가되었을 때 분극저항이 서서히 변화하다가, 20 wt%에서 급격한 감소를 보이고, $D_{LSM}/D_{YSZ}=16$ 일 경우 YSZ가 10 wt% 첨가되었을 때 분극저항이 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있다.

Table 2에는 각조성과 평균입경을 표시하였다. Fig. 6은 950°C, 0.2 atm에서의 LSM-YSZ전극의 분극저항을 측정된 결과이다. Fig. 6에서 알 수 있듯이, 분말의 크기에 따라 양극의 분극저항이 달라진다. LSM과 YSZ 복합체 양극의 경

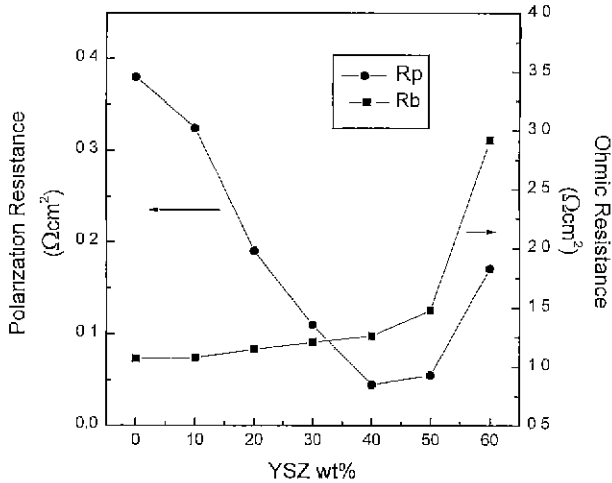


Fig. 4. Polarization resistance and ohmic resistance of LSM-YSZ electrode with YSZ contents. (950°C, PO₂=0.2 atm).

Table 1. Thickness of Cathode

Tosho 8Y	D _{LSM} /D _{YSZ} =4	D _{LSM} /D _{YSZ} =16
YSZ 0 wt%	46 μm	40 μm
YSZ 10 wt%	34 μm	37 μm
YSZ 20 wt%	36 μm	46 μm
YSZ 30 wt%	36 μm	45 μm
YSZ 40 wt%	37 μm	40 μm

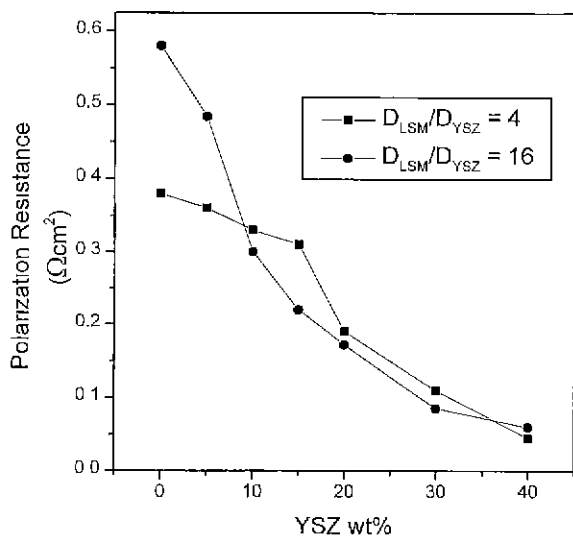


Fig. 5. Polarization resistance(Rp) of LSM-YSZ electrode with D_{LSM}/D_{YSZ} and YSZ content. (950°C, PO₂=0.2 atm).

우 YSZ의 첨가량 및 분말의 크기에 따라 삼상계면이 3차원적으로 확대·감소가 일어나고, 이에 따라 분극저항이 변화한다고 알려져 있다.⁹⁾ Fig. 7은 3번과 5번조성의 양극후

Table 2. Mean Diameter of LSM and YSZ Powders

Component	LSM : YSZ=60 : 40 (wt%)	
	Mean Diameter of LSM	Mean Diameter of YSZ
1	1 μm	0.25 μm
2	4 μm	0.25 μm
3	4 μm	1 μm
4	1 μm	4 μm
5	4 μm	4 μm

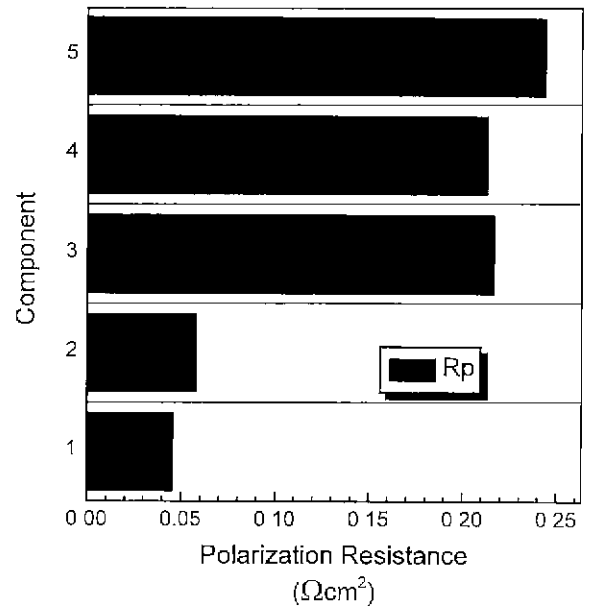


Fig. 6. Polarization resistance(Rp) of LSM-YSZ electrode with particle size (950°C, PO₂=0.2 atm).

막 및 양극층의 LSM을 염산으로 에칭한후의 파단면 사진이다. 평균입경 4 μm의 분말을 사용하여 입자가 매우 큰 것을 알 수 있으며, LSM을 에칭하여 측정된 SEM사진을 보면, 4 μm의 YSZ를 사용한 경우 YSZ 입자가 매우 크고, 1 μm의 YSZ를 사용한 경우 입자가 4 μm에 비하여 작다는 것을 알 수 있다. LSM을 제거한 파단면의 사진을 살펴보면, YSZ의 연결성은 충분히 확보되어 있으나, YSZ의 입자가 커서 LSM과 YSZ의 접촉면적이 작아 삼상계면의 면적이 0.25 μm의 YSZ를 사용한 것에 비하여 작았다는 것을 예측할 수 있다. 큰 YSZ 분말(평균입경=1 μm, 4 μm)을 사용한 경우, 분극저항이 0.217 Ωcm², 0.213 Ωcm², 0.244 Ωcm²로 0.25 μm의 YSZ를 사용한 시편에 비하여 매우 큰 값을 나타내, 0.25 μm의 YSZ를 10 wt%를 첨가한 시편의 분극저항인 0.296 Ωcm²과 유사한 값을 갖는 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 C-LSM분말을 사용하고 YSZ가 40 wt% 포함된 양극의 산소분압의존성을 950°C에서 측정된 결과이다. 낮은

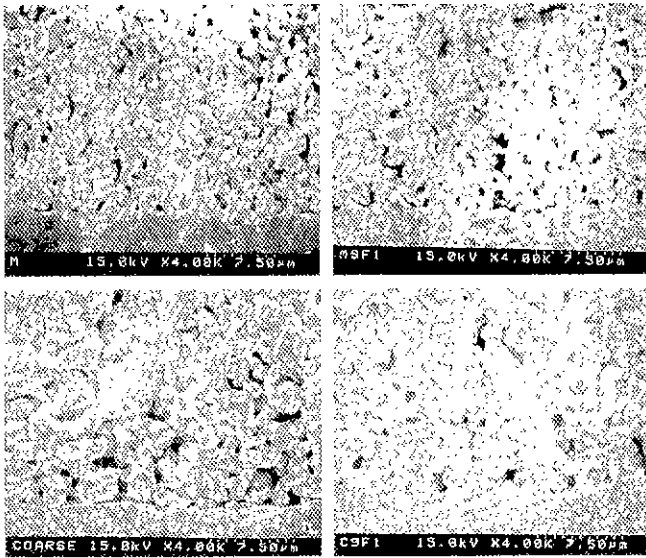


Fig. 7. SEM photographs of LSM-YSZ. (a) No.3 LSM-YSZ (b) No.3 YSZ network (c) No.5 LSM-YSZ (d) No.5 YSZ network.

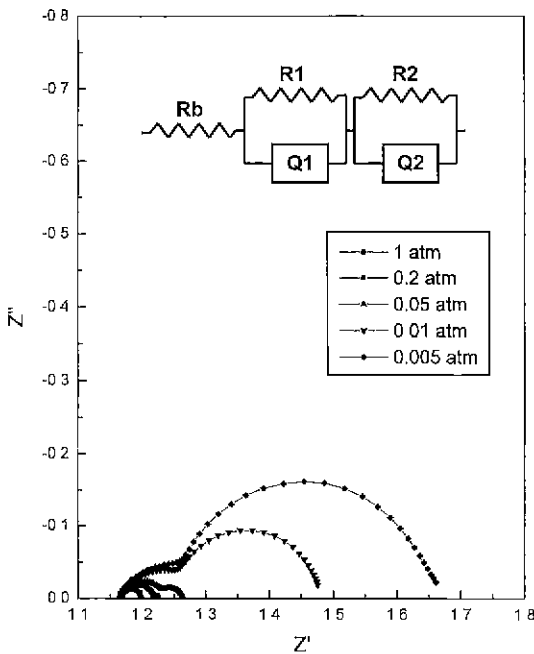


Fig. 8. PO_2 -dependent AC impedance spectra of C-LSM (LSM: YSZ=6:4) electrode measured at $950^\circ C$.

산소분압에서 저주파수에 크게 반원으로 나타나는 저항성분은 산소분압의존성이 1.1로 가스확산에 해당하는 저항이고, 중간주파수에 나타나는 성분은 산소분압의존성이 0.23으로 산소이온의 표면 확산 저항이라 생각할 수 있다. Fig. 9는 $800^\circ C$ 산소분압 0.2 atm에서 측정된 결과로 고주파수에 나타나는 산소이온 전달반응과 중간주파수에 나타나는 산소이온 표면확산반응을 나타낸 그림이다. 1-R1은 1번조성의 고

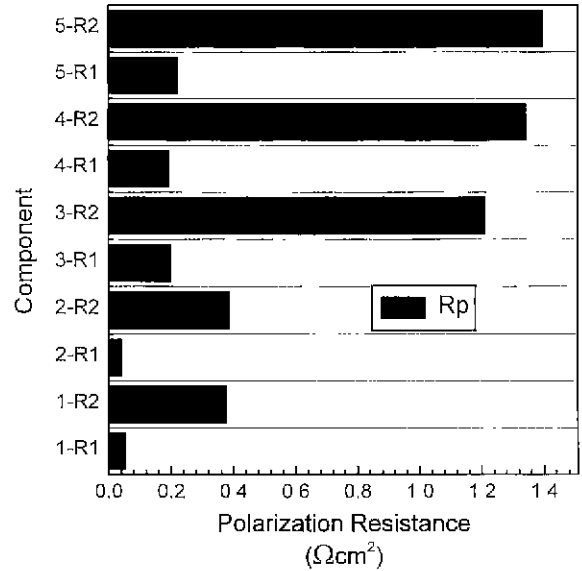


Fig. 9. Polarization resistance (R1, R2) of LSM-YSZ electrode with particle size. ($800^\circ C$, $PO_2=0.5 atm$).

주파수에 나타나는 산소이온전달반응의 분극저항값이고, 1-R2는 1번 조성의 중간주파수에 나타나는 산소이온의 표면 확산의 분극저항값을 표현한 것으로, $950^\circ C$ 에서와 동일한 경향을 보여준다. 즉 삼상계면의 차이에 의해서 산소이온전달반응과 산소이온 표면확산반응의 분극저항이 크게 차이나는 것을 확인할 수 있다.¹⁰⁾ 이같은 결과로 LSM-YSZ의 혼합물로 전극을 제조할 때, 양극의 성능을 최적화하기 위해서는 구성 분말의 물리적 성질도 매우 중요하다는 것을 알 수 있다. 이상의 실험으로, LSM-YSZ의 혼합전극에서는 삼상계면의 면적, YSZ의 연결성, LSM의 연결성 등이 만족되어야 좋은 성능의 양극을 제조할 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

LSM-YSZ 복합체는 LSM과 YSZ 두 분말의 복합체이기 때문에 퍼콜레이션 특성을 나타낸다. $D_{LSM}/D_{YSZ}=16$, $D_{LSM}/D_{YSZ}=4$ 의 비로 LSM과 YSZ의 분말크기 비를 변화시켜, 양극의 분극특성이 YSZ의 연결성과 밀접한 관련이 있는 것을 확인하였다. 즉, YSZ가 연결성이 되면 첨가된 YSZ가 이온 전달 경로를 증가시켜 LSM의 활성자리를 제공하는 역할을 함으로써, 분극저항이 급격히 감소하였다. 복합체 전극을 구성하는 분말크기가 삼상계면의 면적을 결정하여 LSM과 YSZ 분말이 미세하면 양극의 분극저항이 감소하였다.

참고문헌

1. N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cell." *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (3), 563-588 (1993).

2. Brian C.H. Steele, "Survey of materials selection for ceramic fuel cells." *Solid State Ionics*, **86-88**, 1223-1234 (1996).
3. 김재동, 문지용, 김구대, 김창은, "Glycine-Nitrate Process를 이용하여 산화물 출발물질로부터 (La,Sr)MnO₃분말의 제조," 한국요업학회지, **34(10)**, 1003-1008 (1997).
4. 문지용, 이홍림, 김구대, 김재동, 이해원, "LSM 및 LSM-YSZ 양극의 임피던스에 미치는 집전층의 효과." 한국요업학회지, **35(10)**, 1070-1077 (1998).
5. M. Kleitz and F. Petitbon, "Optimized SOFC electrode microstructure," *Solid State Ionics*, **92(1-2)**, 65-74 (1996).
6. David S. McLachlan, Michael Blaszkewics and Robert E Newnham, "Electrical resistivity of composites." *J. Am. Ceram. Soc.* **73(8)**, 2187-2203 (1990).
7. K. Sasaki, J. P. Wurth, R. Gschwend, M. Godickemeier and L.J. Gauckler, "Microstructure-property relations of solid oxide fuel cell cathodes and current collectors," *J. Electrochem. Soc.*, **143(2)**, 530-543 (1996).
8. M. Juhl, S. Primdahl, C. Manon and M. Mogensen, "Performance/structure correlation for compo-site SOFC cathodes." *J. Power Sources*, **61**, 173-181, (1996).
9. R. P. Kusy, "Influence of particle size ratio on the continuity of aggregates," *J. Appl. Phys.*, **48(12)**, 5301-5305 (1977).
10. Tsepin Tsai and Scott A. Barnett, "Effect of LSM-YSZ cathode on thin-electrolyte solid oxide fuel cell performance," *Solid State Ionics*, **93**, 207-217 (1997).