

The Effect of Cr from STS Interconnect on the Polarization Resistance of LSCF Cathode

HoJune Hwang and Gyeong Man Choi[†]

Fuel Cell Research Center and Department of Materials Science and Engineering,
Pohang University of Science and Technology, Pohang 790-784, Korea

(Received November 7, 2007; Accepted November 26, 2007)

스테인리스 스틸 연결재의 Cr이 LSCF 양극의 분극저항에 미치는 영향

황호준 · 최경만[†]

POSTECH 신소재공학과

(2007년 11월 7일 접수; 2007년 11월 26일 승인)

ABSTRACT

STS444 with or without $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ (LSM)-coating was contacted to $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF) cathode on various electrolyte materials and the polarization resistance (R_p) was measured by impedance spectroscopy. By making a symmetric half-cell and contacting only one side of the cathode with the interconnect, the effect of chromium (Cr) poisoning was separated from the aging effects. When the LSCF cathode was contacted with LSM-coated STS (stainless steel), R_p of LSCF was lower than that contacted with the uncoated STS. Impedance patterns measured for the working electrode (W.E.), the counter electrode (C.E.) at 600°C in air were analyzed. Normalized data of net Cr effect showed that $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ (GDC) electrolyte is more tolerant to the chromium poisoning than $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}$ (LSGM) or 8 mol% Y_2O_3 -doped ZrO_2 (YSZ) electrolytes.

Key words : SOFC, STS444, Cathode, Chromium, Polarization resistance

1. 서 론

SOFCA (Solid Oxide Fuel Cell)는 화석연료에 의한 환경 문제를 해결해 줄 친환경적 대체에너지 생산 방식으로 각광 받고 있다. SOFC는 PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell), DMFC (Direct Methanol Fuel Cell)와 같은 다른 연료전지에 비해 작동온도가 높기 때문에 효율이 높으며, 개질기 없이 다양한 연료를 사용할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

SOFCA의 작동 온도를 저온으로 내리면서 금속연결재에 대한 관심이 커지고 있다.¹⁾ 금속연결재는 기존 LaCrO_3 와 같은 세라믹연결재 보다 높은 전기 전도도와 열전도도를 가지며, 기계적 강도도 적절하며 복잡한 유로를 비롯하여 가공하기가 편리하다. 무엇보다도 금속연결재의 가장 큰 장점은 저렴한 가격이라고 볼 수 있겠다. SOFC용으로 특수 제작된 다양한 종류의 금속연결재가 있는데, 이들은 모두 고온 내열을 위해 Cr이 함유되어 있다. 하지만, 금속내부의 Cr이 산소 전극을 통해 휘발, 또는 확산되어 양극의 분극저항을 높인다.^{2,3)}

Taniguchi 등은 이 현상을 CrO_3 의 분압 차이로 설명하

였다.²⁾ 반면에 Jiang 등은 Mn, Sr 등 특정 물질이 Cr의 핵 생성을 돋는 반응장소가 된다고 분석하였다.⁴⁾ 이를 토대로 Cr의 영향을 덜 받는 $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ (LNF)와 같은 물질을 만들기도 하였으나, 기본적으로 분극저항이 커서 성능은 크게 만족스럽지 못했다.^{5,6)}

금속연결재를 SOFC에 적용시키기 위해 금속표면에 생성되는 산화막의 저항을 낮추기 위해 표면에 Y 등 희토류 금속을 코팅하거나 첨가하는 연구가 많이 진행되었다.^{7,8)} 양극의 성능을 떨어뜨리는 Cr이 미치는 영향을 막기 위해서 금속연결재의 표면을 페롭스카이트 구조 재료로 코팅하는 실험도 많이 진행되었다.⁹⁾ 하지만 여전히 Cr의 확산을 완전히 막지 못하여 양극을 악화시키는 결과를 보였다. Cr이 통과를 막는 더욱 치밀한 코팅층을 입히거나 Cr에 노출되더라도 영향을 받지 않는 새로운 양극 물질을 찾는 연구가 더 필요한 실정이다.

본 연구에서는 SOFC 전용 고급장을 사용하는 대신, 페라이트계 상용 스테인리스 강판 중에서 SOFC 작동온도에서 가장 낮은 면비저항 (Area Specific Resistance) 값을 보여준 STS444를 금속연결재로 사용하였다.¹⁰⁾ STS444에는 주성분인 Fe 외에 Cr이 ~18 wt%, Mo이 ~2%, 기타 미량원소 (Si, Mn, N 등이 0.3% 이하)가 들어있다. 금속연결재의 코팅물질로는 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ (LSM)을 선택하였다. LSM은 High Velocity Oxy-fuel (HVOF) 용사 방법으로

[†]Corresponding author : Gyeong Man Choi

E-mail : gmchoi@postech.ac.kr

Tel : +82-54-279-2146 Fax : +82-54-279-2399

STS444 위에 코팅되었다. 용사코팅의 장점은, 저렴한 가격과, 빠른공정, 그리고 패턴으로 올릴 수 있다는데 있다.¹¹⁾ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF) 양극은 높은 이온전도도와 높은 전자전도도로 낮은 분극저항을 가지며, Cr에 대해 영향을 크게 받지 않을 것으로 분석되어 본 실험에서 사용되었다.¹²⁻¹⁴⁾ Matsuzaki와 Yasuda는 양극을 어떤 전해질 위에 올리는가에 따라 Cr의 영향을 받는 정도가 다르다는 연구결과를 보였다.¹⁴⁾ LSCF를 $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}$ (LSGM) 전해질에 스크린프린팅 방법으로 LSM이 코팅된 STS444 와 맞닿았을 때 임피던스 모양과 분극저항을 분석하고, LSCF전극을 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_2$ (GDC)와 8 mol% Y_2O_3 -doped ZrO_2 (YSZ) 전해질에도 올려서 전해질에 따른 Cr 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

LSM^o 코팅된 STS444 시편은 포항산업과학연구원 (RIST)에서 제공되었다. 용사코팅으로 STS444에 ~40 μm 의 두께로 치밀한 LSM조직이 코팅되었음을 SEM으로 확인할 수 있었다.

실험에 사용한 전해질은 LSGM, GDC, YSZ로 모두 고상반응법으로 제조되었다. La_2O_3 (99.99%, Strem Chemicals, USA), SrCO_3 (99.9%, 고순도화학, Japan), Ga_2O_3 (99.9%, 고순도화학), 그리고 MgO (99.9%, 고순도화학) 분말을 LSGM조성에 맞게 함량을 계산하여, 습식 볼밀 (ball mill)법으로 혼합하였다. 볼밀용 날젠병에 에탄올(99.9%, J.T. Baker) 용매, 지르코니아 볼, 분말을 넣어 12시간 볼밀한 후, 볼밀된 slurry를 rotary evaporator (75~80 rpm, 80°C)로 용매를 증발시켰다. 건조를 마친 혼합분말을 1200°C에서 6시간 하소한 후, 지름 2.54 cm 크기의 pellet 모양으로 가압 성형하여 1500°C에서 6시간 동안 소결하였다. 공기분위기에서 3°C/분의 승온/냉각 속도로 소결하여, 조밀한 LSGM전해질을 얻을 수 있었다. YSZ (8 mol% Y_2O_3 -doped ZrO_2 , Tosho, Japan)도 LSGM과 같은 방법으로 시편을 만들어 공기중, 1400°C에서 3시간 동안 소결하였다. CeO_2 (99.9%, 고순도화학)과 Gd_2O_3 (99.9%, 고순도화학)를 12시간 볼밀 후, 1200°C에서 2시간 하소하여 GDC를 제조하였다. GDC의 경우 소결 특성을 고려하여 하소한 분말을 가압 성형한 후 200 MPa의 압력으로 다시 냉간 가압성형(CIP, Cold Isostatic Pressing)하였다. 그 후 공기중, 1650°C에서 4시간 소결하여 조밀한 GDC 전해질을 얻을 수 있었다. 각 전해질을 절삭 후 polishing하여 1 mm 두께의 시편을 얻었다.

LSCF powder (Fuel Cell Materials, USA)는 slurry로 만들어 각 전해질의 양단에 0.785 cm^2 의 전극면적으로 screen-printing하여 코팅하였다. Symmetric cell을 만들기 위해 1000°C에서 2시간 동안 열처리하여 LSCF전극을

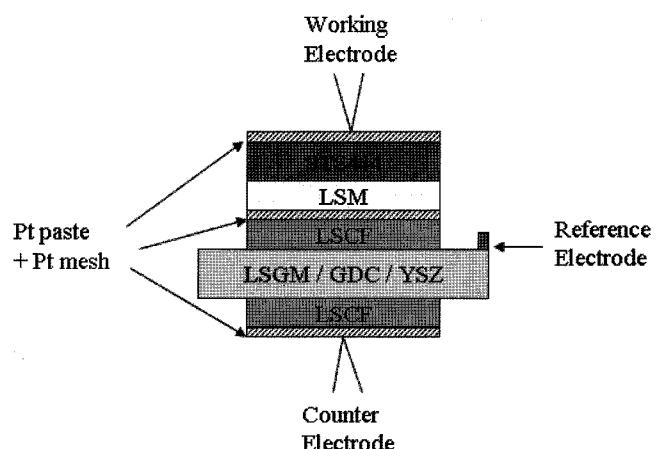


Fig. 1. A schematic of setup for the measurement of polarization resistance of symmetric cell. The working electrode (W.E.) contacts with the interconnect, however, the counter electrode (C.E.) does not contact the interconnect. Both Pt paste and Pt mesh were inserted between the interconnect and the cathode for a good contact.

LSGM과 GDC전해질에 부착하였다. YSZ의 경우에는 YSZ 중의 Zr이 La과 반응하여 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 를 생성할 수 있기 때문에 보다 낮은 온도인 900°C에서 2시간 열처리하였다.

Current collector로는 Pt paste (Engelhard No 6082, USA)와 Pt mesh (Aldrich 52 mesh, USA)를 사용하였고, 800°C 공기 중에서 1시간 동안 접합시켰다. 접촉이 잘된 것을 확인 후 600°C와 700°C에서 전기적 특성을 측정하였다.

Fig. 1에 분극저항을 측정하기 위한 실험장치를 개략적으로 나타내었다. 금속연결재와 접촉한 전극을 working electrode (W.E.), 반대 전극을 counter electrode (C.E.)로 하고, 전해질의 가장자리에 reference electrode (R.E.)를 부착하였다. LSCF전극을 고온에서 장시간 노출하였을 때, 표면에 Sr이 석출되어 나와 전극의 성능을 떨어뜨리는 결과가 보고 되었다.¹⁵⁾ 이 실험방법을 이용하면, 장시간 가동 시 전극의 소결, 또는 Cr이 아닌 다른 영향으로 인한 성능악화 부분이 C.E.에 반영되므로 이를 배제하여, W.E.에서 순수히 Cr으로 악화되는 영향만을 측정할 수 있다.

임피던스는 (SI1260과 SI1287, Solatron, England)로 0.01 Hz~5 MHz 주파수 영역에서 측정하였다. 이 때 oscillation voltage는 0.1 V로 두었다. Fig. 2와 같이 Total 임피던스를 W.E.와 C.E.의 임피던스로 각각 분리하여 볼 수 있다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 LSGM전해질에 LSCF전극을 코팅된 cell을, LSM^o 코팅된 STS444와 접촉시켰을 때, 600°C에서의 임피던스 모양을 초기 1시간 후와 143시간 후의 변화를 나

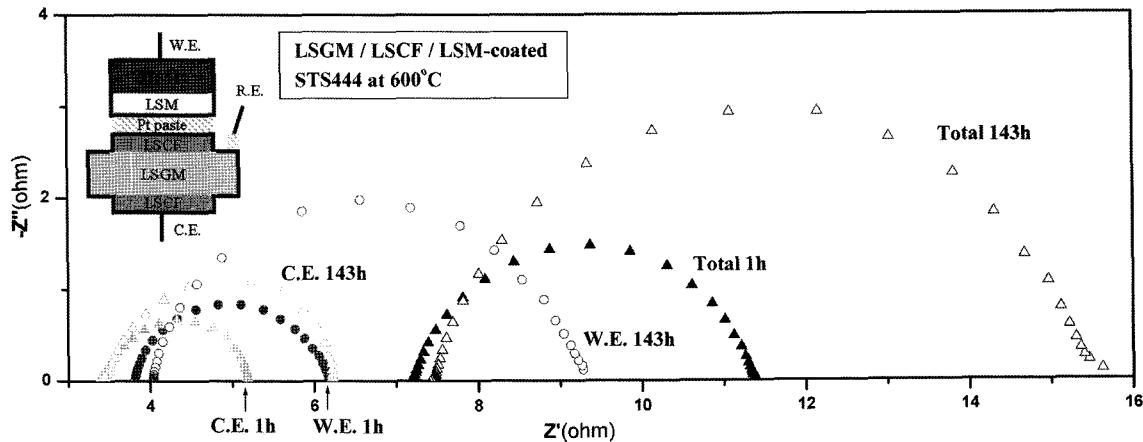


Fig. 2. The impedance patterns at 600°C of the total cell, the working electrode (W.E.), and the counter electrode (C.E.) were separately measured and compared after 1 h and 143 h. LSGM cell with LSCF cathode was in contact with LSM-coated STS444 and shown as an example. The total impedance is composed of C.E. impedance and W.E. impedance. The effect of Cr poisoning was only shown for W.E. (Cathode area: 0.785 cm²).

타내었다. 이해를 돋고자, 현 측정상태를 보여주는 간단한 그림을 삽입하였다. 전해질 양단의 전극 면적은 0.785 cm²이다. 반원의 앞부분은 Ohmic 저항이 될 것이며, 반원은 분극저항의 크기를 나타낸다. C.E.와 W.E.의 Ohmic 저항이 비슷한 값을 보이는 것으로 R.E.가 cell에 잘 접촉하여, 금속연결재와 닿지 않는 부분 (C.E.), 그리고 닿는 부분 (W.E.)으로 잘 나누어 주는 것을 알 수 있다. 처음 1시간 후 보다 143시간 후에 Ohmic 저항이 다소 증가하였고, 분극저항은 크게 증가한 것을 볼 수 있다. 또한 Total 임피던스는 C.E.와 W.E.의 것을 합한 것이고, 대부분 분극저항의 증가가 Cr의 영향을 받는 W.E.에 의한 것이라는 것을 알 수 있다. Cr의 영향을 받지 않는 C.E.쪽의 분극저항이 증가한 것은 시간에 따라 LSCF전극이 소결되어 전극특성이 악화되는데 기인한 것으로 생각한다. 이상과 같이 시간에 따른 전극저항의 증가는 600°C에서 진행되는 것이 분명하지만 Pt current collector를 800°C에서 부착한 만큼 상당한 양의 Cr은 이 과정에서도 전극에 영향을 주었을 것으로 생각한다.

Fig. 3은 LSM을 용사코팅 방법으로, STS444에 코팅한

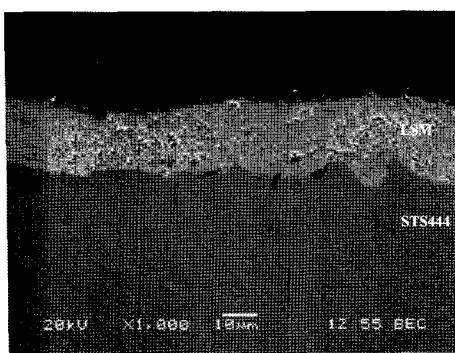


Fig. 3. Microstructure of LSM-coated STS444, coated with thermal spray method. RIST provided this photo.

시편의 미세구조이다. LSM이 ~30 μm의 두께로 조밀하게 STS444의 표면에 잘 접합되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이 조밀한 LSM코팅은 전극으로부터 금속연결재에서의 Cr휘발을 막아주는 효과적인 코팅층이 된다. 본 시편과 SEM 이미지는 포항산업과학연구원 (RIST)에서 제공하였다.

Fig. 4는 600°C에서 시간에 따른 LSCF전극의 분극저항을 total (W.E.+C.E.), W.E., C.E.로 분리하여 코팅되지 않은 STS444 (점선)와 LSM이 코팅된 STS444 (실선)와 접촉시켰을 때에 대하여 각각 나타낸 것이다. LSM 코팅으로 인해서 분극저항이 확연히 감소하는 것을 확인할 수

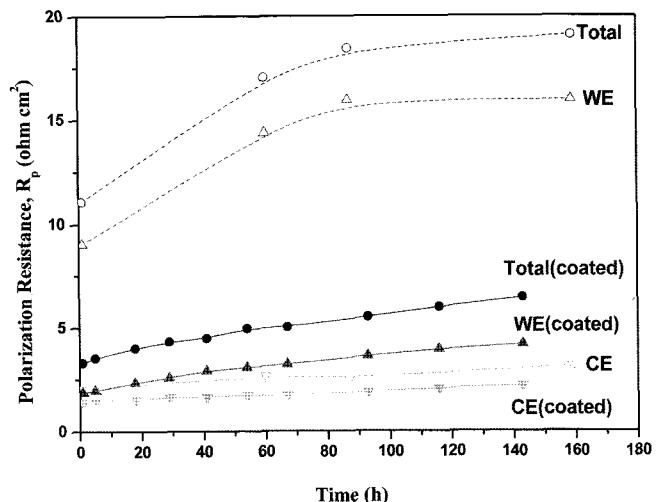


Fig. 4. Polarization resistance (R_p) values of total (W.E.+C.E.), W.E., and C.E. were plotted as a function of time for the LSCF cathode in contact with the uncoated (dashed lines) or the LSM-coated (solid lines) STS444 interconnects at 600°C. The polarization resistance of LSCF cathode was reduced significantly by coating STS444 with LSM. The W.E. showed the higher R_p values than the C.E. at any time.

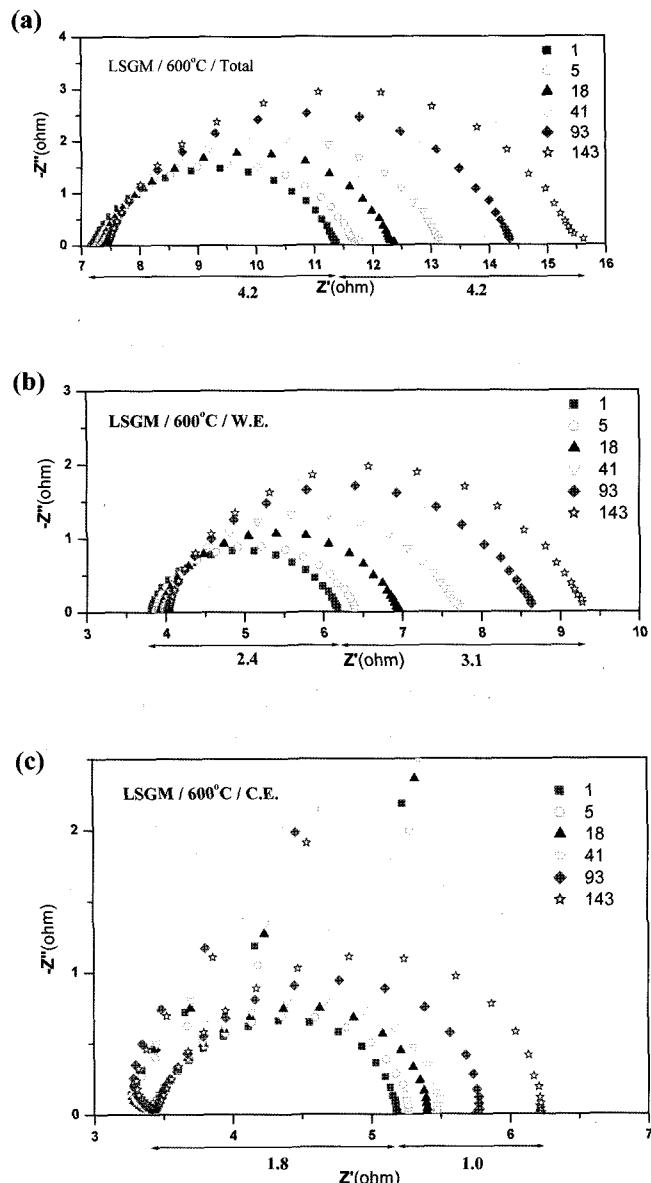


Fig. 5. Impedance patterns of the LSM-coated STS444 in contact with the LSCF cathode on LSGM electrolyte, i.e., LSGM / LSCF / Pt paste (Pt mesh) / LSM-coated STS444 symmetric cell, measured at 600°C. The patterns show (a) total, (b) W.E., and (c) C.E. respectively during 143 h. The semicircle increases in size with time. (Cathode area: 0.785 cm²).

있다. 또한 W.E.는 항상 C.E.보다 큰 분극저항을 보여주고 있다. W.E.의 높은 분극저항은 Cr의 영향으로 볼 수 있다. STS444를 LSM으로 코팅하였을 때, Cr휘발을 크게 막을 수 있었지만, 고온에서 장시간 노출 시 분극저항이 여전히 증가하는 것으로 보아 Cr화산을 완전히 막을 수는 없었다.

Fig. 5는 600°C에서 LSGM위에 LSCF전극을 코팅하고 LSM으로 코팅된 STS444와 접촉시켜, 143시간 동안 공기

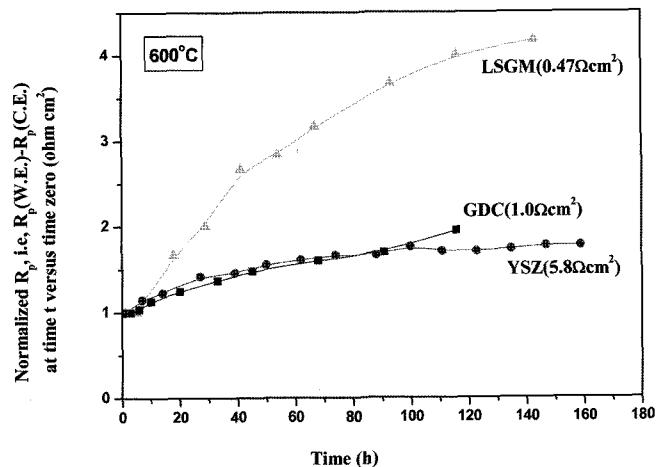


Fig. 6. Normalized polarization resistance of R_p (W.E.)- R_p (C.E.) of LSCF cathode in contact with LSM-coated STS444 was compared among YSZ, LSGM and GDC electrolytes at 600°C with time. Y-axis value was calculated by the ratio of final to initial value of the difference between the R_p value of W.E. and that of C.E., R_p (W.E.)- R_p (C.E.).

중에 노출하였을 때, (a)Total, (b)W.E. 그리고 (c)C.E.의 임피던스 패턴을 각각 나타낸 것이다. 이때 전극면적은 0.785 cm²이다. Total 임피던스는 W.E.의 임피던스 모양을 거의 따라가는 것을 볼 수 있다. C.E.의 초기 분극저항은 1.8 Ω, W.E.는 2.4 Ω으로 두 값을 합하면, Total 분극저항 4.2 Ω이 된다. 분극저항 증가량 또한 마찬가지로 C.E. (1.0 Ω)+W.E. (3.1 Ω)~Total (4.2 Ω)이 나오는 것을 확인할 수 있다.

임피던스 모양은 x축 방향으로 퍼진 형태로, 대략적으로 Cr의 영향을 받지 않는 C.E.는 2개의 반원이 합쳐진 형태로, W.E.와 Total은 3개의 반원이 합쳐진 것으로 생각할 수 있다. 모든 경우에서 높은 주파수 대역에 그려지는 반원은 크게 변하지 않는 반면, 시간에 따라 반원의 오른쪽, 즉 낮은 주파수 영역 부분이 증가한 것으로 나타났다. 이것은 Cr으로 인하여 LSCF전극에 Cr화합물이 생성되어 이것이 전극의 산소흡착 능력을 떨어뜨리거나, 산소의 확산을 방해하기 때문이라고 분석할 수 있다.

Fig. 6은 W.E.의 분극저항 값에서 C.E.의 분극저항 값을 뺀 결과 값을 나타내었다. 즉, 순수 Cr에 의한 분극저항을, 600°C에서 LSGM, GDC, YSZ전해질을 사용했을 때 서로 비교하기 위해, 표준화하여 시간에 따른 변화를 나타낸 그래프이다. 괄호 안은 각 전해질 위에 있는 LSCF 전극의 초기 분극저항을 나타낸 것이다. YSZ 위 LSCF 전극의 분극저항 (R_p)의 절대값 (5.8 Ωcm²)이 GDC (1.0)나 LSGM (0.47)의 경우보다 크고, 시간에 따라 증가한 양도 절대적으로 크지만, 표준화하여 초기값을 기준으로 변화량을 살펴본다면, GDC와 YSZ 전해질을 사용했을 때

서로 비슷한 변화를 보이고, LSGM 전해질의 경우 LSCF의 R_p 가 4배 이상 증가한 것을 알 수 있다. R_p 의 초기값도 작으며, 변화량 또한 작은 GDC 전해질 위에 LSCF 전극을 올렸을 때, Cr에 의한 영향을 가장 적게 받는 것으로 분석되었다.

본 실험에서 어떠한 전해질을 사용하더라도 전극의 분극저항이 시간에 따라 계속 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그것은 아직 LSM 코팅도 전극을 Cr으로부터 완전히 막아주지 못한다는 것으로, 더 치밀한 코팅 층의 개발, 또는 Cr이 들어가더라도 성능이 악화되지 않는 Cr-tolerant 한 전극에 대한 연구가 더 필요하다.

4. 결 론

LSM이 코팅된 STS444를 LSCF전극과 접촉시키고 600°C 공기 분위기에서 LSCF의 분극저항을 측정하여 Cr이 전극의 분극저항에 미치는 영향을 조사하였다. 우선 LSM 코팅으로 Cr의 휘발을 상당히 막을 수 있어, 분극저항이 크게 감소하였다. LSM이 코팅된 STS444를 사용하였을 경우, 임파던스 모양을 분석하였다. 대부분의 분극저항은 Cr의 영향으로 확인되었고, Cr이 양극의 산소흡착 능력과 확산을 방해하였기 때문이라 분석하였다. 하지만, Cr이 양극의 특성을 악화시키는 것을 완전히 막지 못하였다. 그러므로, 양극의 Cr 피복을 막기 위한 새로운 코팅 층을 개발할 필요가 있고, Cr의 영향을 덜 받는 새로운 양극물질을 찾아내는 연구가 더욱 필요하다.

Acknowledgment

산업자원부 연료전지 학술연구 프로그램에 의해 지원 받았으며 이에 감사 드립니다. LSM이 코팅된 STS444를 제공한 RIST의 김도형 박사께 감사 드립니다.

REFERENCES

- J. W. Fergus, "Metallic Interconnects for Solid Oxide Fuel Cells," *Materials Science and Engineering A*, **397** 271-83 (2005).
- S. Taniguchi, M. Kadowaki, H. Kawamura, T. Yasuo, Y. Akiyama, Y. Miyake, and T. Saitoh, "Degradation Phenomena in the Cathode of a Solid Oxide Fuel Cell with an Alloy Separator," *J. Power Sources*, **55** 73-9 (1995).
- S. P. S. Badwal, R. Deller, K. Fogar, Y. Ramprakash, and J. P. Zhang, "Interaction between Chromia Forming Alloy Interconnects and Air Electrode of Solid Oxide Fuel Cells," *Solid State Ionics*, **99** [3-4] 297-310 (1997).
- S. P. Jiang, J. P. Zhang, and X. G. Zheng, "A Comparative Investigation of Chromium Deposition at Air Electrodes of Solid Oxide Fuel Cells," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22** 361-73 (2002).
- T. Komatsu, H. Arai, R. Chiba, K. Nozawa, M. Arakawa, and K. Sato, "Cr Poisoning Suppression in Solid Oxide Fuel Cells Using LaNi(Fe)O₃ Electrodes," *Electrochim. Solid-State Lett.*, **9** [1] A9-A12 (2006).
- Y. D. Zhen, A. I. Y. Tok, S. P. Jiang, and F. Y. C. Boey, "La(Ni,Fe)O₃ as a Cathode Material with High Tolerance to Chromium Poisoning for Solid Oxide Fuel Cells," *J. Power Sources*, **170** 61-6 (2007).
- K. Huang, P. Y. Hou, and J. B. Goodenough, "Characterization of Iron-based Alloy Interconnects for Reduced Temperature Solid Oxide Fuel Cells," *Solid State Ionics*, **129** 237-50 (2000).
- J. H. Jun, D. H. Kim, S. G. Kim, S. C. Hwang, N. W. Cho, and J. H. Jun, "Electrical Conductivity of STS444/Y for SOFC Interconnects at 700°C(in Korean)," *J. RIST*, **21** [1] (2007).
- Z. Yang, G. Xia, S.P. Simner, and J. W. Stevenson, "Thermal Growth and Performance of Manganese Cobaltite Spinel Protection Layers on Ferritic Stainless Steel SOFC Interconnects," *J. Electrochem. Soc.*, **152** [9] A1896-A901 (2005).
- D. H. Kim, J. H. Jun, S. G. Kim, and J. H. Jun, "Effects of Alloying Elements on the Properties of Fe-Cr Alloys for SOFC Interconnects(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **42** [12] 833-41 (2005).
- T. Degitz and K. Dobler, "Thermal Spray Basics," *Welding Journal*, **81** [11] 50-2 (2002).
- A. Esquirol, N. P. Brandon, J. A. Kilner, and M. Mogensen, "Electrochemical Characterization of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ Cathodes of Intermediate-Temperature SOFCs," *J. Electrochem. Soc.*, **151** [11] A1847-55 (2004).
- Tai L.-W., Nasrallah M. M., Anderson H. U., Sparlin D. M., and Sehlin S. R., "Structure and Electrical Properties of La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃, Part 2. The System La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O₃," *Solid State Ionics*, **76** [3-4] 273-83 (1995).
- Y. Matsuzaki and I. Yasuda, "Dependence of SOFC Cathode Degradation by Chromium-containing Alloy on Compositions of Electrodes and Electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, **148** [2] A126-31 (2001).
- S. P. Simner, M. D. Anderson, M. H. Engelhard, and J. W. Stevenson, "Degradation Mechanisms of La-Sr-Co-Fe-O₃ SOFC Cathodes," *Electrochim. Solid-State Lett.*, **9** [10] A478-81 (2006).