Influence of $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ Interlayer between $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Cathode and Sc-doped Zirconia Electrolyte on the Electrochemical Performance of Solid Oxide Fuel Cells

Jinhyuk Lim, Hwa Young Jung, Hun-Gi Jung, Ho-Il Ji and Jong-Ho Lee[†]

Center for High Temperature Energy Materials Research, Korea Institute of Science and Technology,
Seoul 02792, Korea

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 공기극과 Sc이 도핑된 지르코니아 전해질 사이에 삽입한 $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ 중간층이 고체산화물 연료전지의 전기화학적 성능에 미치는 영향

임진혁, 정화영, 정훈기, 지호일, 이종호[†]
고온에너지재료연구센터, 한국과학기술연구원

(Received November 23, 2018; Accepted December 17, 2018)

Abstracts

The optimal fabrication conditions for $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC) buffer layer and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) cathode on 1mol% CeO_2 –10mol% Sc_2O_3 stabilized ZrO_2 (CeScSZ) electrolyte were investigated for application of IT-SOFCs. GDC buffer layer was used in order to prevent undesired chemical reactions between LSCF and CeScSZ. These experiments were carried out with $5 \times 5\text{cm}^2$ anode supported unit cells to investigate the tendencies of electrochemical performance, Microstructure development and interface reaction between LSCF/GDC/CeScSZ along with the variations of GDC buffer layer thickness, sintering temperatures of GDC and LSCF were checked, respectively. Electrochemical performance was analyzed by DC current–voltage measurement and AC impedance spectroscopy. Microstructure and interface reaction were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive spectroscopy (EDS). Although the interfacial reaction between these materials could not be perfectly inhibited, We found that the cell, in which $6\mu\text{m}$ GDC interlayer sintered at 1200°C and LSCF sintered at 1000°C were applied, showed good interfacial adhesions and effective suppression of Sr, thereby resulting in fairly good performance with power density of $0.71\text{W}/\text{cm}^2$ at 800°C and 0.7V .

Keyword: SOFC, Electrolyte, GDC buffer layer, LSCF cathode

1. 서론

고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)

기술은 여타 연료전지기술들에 비해 높은 발전 효율과 환경친화적인 발전방식으로 인해 기존 발전시스템들을 대체할 차세대 청정발전기술로 각광받고 있다. 그러나 높은

작동 온도(800~1000℃)로 인해 고가의 내열성소재를 사용하여야 한다는 점, 이로 인해 재료 선택의 폭이 좁다는 점과 작동온도까지 승온 시켜야 하는 기동 시간이 길다는 등의 단점을 가지고 있다.¹⁻³⁾ 최근에는 단전지의 작동 온도를 500~700℃까지 낮추어 실용성과 가격적인 측면에서 장점을 지닌 중저온형 SOFC(Intermediate Temperature SOFC, IT-SOFC)에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{4,5)} 그러나 중저온 영역에서 운전 가능한 단전지를 구현하기 위해서는 중저온에서도 이온전도도가 높은 전해질 재료와 우수한 전기화학적 촉매 특성을 지닌 전극 재료의 개발 및 해당 재료들의 최적 단전지 제조공정기술의 개발이 필요하다.

지르코니아계(Doped ZrO₂) 전해질은 여타 세리아계(Doped CeO₂), 란탄 갈레이트계(Doped LaGaO₃) 전해질 보다 고온에서 높은 기계적 강도와 화학적 안정성을 가지고 있기 때문에 가장 널리 사용되고 있다. 그 중에서도 Sc₂O₃를 안정화제로 사용한 지르코니아(Scandia Stabilized Zirconia, ScSZ)는 Y₂O₃을 안정화제로 사용한 지르코니아(Yttria Stabilized Zirconia, YSZ)보다 높은 이온전도도를 지니고 있기 때문에 중저온형 SOFC의 전해질로 기대되고 있다.⁶⁻⁸⁾

한편 양극 재료 중 코발트와 철이 포함된 페로브스카이트(Perovskite)계 혼합 전도체인 La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ}(LSCF)는 보편적인 SOFC의 양극 재료인 La_{1-x}Sr_xMnO_{3-δ}(LSM)보다 높은 산소 이온 전도도와 전기화학 특성들을 지니고 있다.^{9,10)} 그러나 LSCF는 Sm_xCe_{1-x}O_{2-δ}(SDC), Gd_xCe_{1-x}O_{2-δ}(GDC)와 같은 세리아계 전해질과는 열 팽창 계수 및 화학적 정합성이 우수한 반면¹¹⁾, 지르코니아계 전해질과는 고온에서 계면반응을 일으켜 SrZrO₃과 같은 절연층을 형성해 단전지의 성능을 저하시키게 된다.¹²⁻¹⁵⁾ 따라서 이러한 계면반응 문제를 극복하기 위해 LSCF와 지르코니아계 전해질 사이에 세리아계 재료를 완충층(interlayer)으로 사용하거나 LSCF 층을 계면반응이 일어나는 온도 이하에서 소결하는 방법 등이 사용되고 있다.^{13,14,16,17)} 그러나 완충층을 코팅하더라도 여전히 전해질에 SrZO₃ 상이 검출되어 성능 저하가 완전히 사라지지 않는 것으로 보고되고 있는데, 이는 LSCF에서

분리된 Sr이 기체 상으로 전달되거나 완충층의 결정립계를 통해 확산되어 전해질로 전달되는 것으로 보고되고 있다.^{18,19)} LSCF에서의 Sr 분리원인이 명확히 밝혀지지는 않았으나, 산소이온 결합의 농도 변화 때문인 것으로 추정되고 있다.²⁰⁾

본 연구에서는 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}(LSCF) 양극과 1mol% CeO₂-10mol% Sc₂O₃-ZrO₂(CeScSZ) 전해질을 사용한 음극지지형 고체산화물 연료전지(Anode Supported Solid Oxide Fuel Cells)를 제조하고 이 단전지의 성능을 평가하였다. 또한 Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-δ}(GDC) 완충층을 도입하여 완충층의 두께와 양극의 소결 조건에 따라 나타나는 계면반응 성분들을 분석하였으며 이에 따른 단전지 성능 변화를 측정하였다. 이로부터 계면반응을 억제하고 단전지의 성능을 최적화 할 수 있는 공정 조건을 확립하고자 하였다.

2. 실험 방법

음극 재료로는 NiO(Sumitomo, Japan)와 미립의 YSZ(Tosho, Japan), 조립의 YSZ(Unitec., USA) 분말을 원료로 사용하였으며 NiO와 YSZ의 중량비가 56 : 44가 되도록 혼합한 후 24시간 동안 습식 볼밀링 하였다. 혼합 분말은 액상 응결법(Liquid Condensation Process, LCP)으로 과립화한 후 열을 가한 채 일축가압성형으로 기판을 제조하였다. 음극 기능성층(Functional Layer)은 조대한 YSZ 분말을 포함하지 않은 동일한 조성의 음극 페이스트를 제조한 후 성형 체 위에 스크린 인쇄하는 공정으로 형성하였다. 전해질은 CeScSZ(Daiichi Kigenso Kagaku, Japan) 분말로 페이스트를 제조하고 동일하게 스크린 인쇄 기법으로 적층한 후 공기 중에서 1350℃, 5시간 동안 동시소성 하였다. 전해질과 음극 기능성층의 두께는 각각 8 μm과 15 μm 정도를 가지도록 제조하였으며 보다 자세한 제조 공정 내용은 선행 연구^{21, 22)}에서 찾을 수 있다.

이렇게 제조된 음극, 전해질 지지체 위에 전해질과 양극 사이의 계면반응을 막기 위한 완충층(Buffer layer)으로 GDC(Rhodia, USA)를 스크린 인쇄 기법으로 적층하

Table. 1 단전지 별 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-5}$ 양극, $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-5}$ 완충층 특성

Abbreviation	GDC Buffer Layer		LSCF sintering Temperature
	Thickness	Sintering Temperature	
CeScSZCF1	~2.5 μm	1150 $^{\circ}\text{C}$	1150 $^{\circ}\text{C}$
CeScSZCF2	~4.5 μm	1150 $^{\circ}\text{C}$	1050 $^{\circ}\text{C}$
CeScSZCF3	~6 μm	1150 $^{\circ}\text{C}$	1050 $^{\circ}\text{C}$
CeScSZCF4	~6 μm	1200 $^{\circ}\text{C}$	1050 $^{\circ}\text{C}$
CeScSZCF5	~3 μm	1350 $^{\circ}\text{C}$	1050 $^{\circ}\text{C}$
CeScSZCF6	~6 μm	1200 $^{\circ}\text{C}$	1000 $^{\circ}\text{C}$
CeScSZCF7	~6 μm	1200 $^{\circ}\text{C}$	900 $^{\circ}\text{C}$

였다. 완충층의 두께는 스크린 인쇄하는 횟수와 페이스트의 고상함량비율(Solid loading)을 달리해 조절하였다. 또한 완충층의 기공율을 조절하기 위해 소결 온도를 1150~1350 $^{\circ}\text{C}$ 범위내에서 조절하며 소결하였다. 완충층과 LSCF 양극 간의 계면 접착과 양극의 분극 특성을 향상시키기 위해 양극 기능성층은 LSCF(Nextech, USA)와 GDC를 5:5의 중량비로 섞어 제조하였다. 그리고 양극 집전층(Current Collecting Layer) 또는 기체확산층(Gas Diffusion Layer)은 Nextech사의 LSCF 분말을 사용하여 제조하였다. 양극의 기능성층과 집전층은 $4 \times 4 \text{ cm}^2$ 의 유효 면적을 가지도록 LSCF-GDC / LSCF 순서로 스크린 인쇄하였으며, 온도에 따른 계면 반응 특성을 알아보기 위해 온도를 900~1150 $^{\circ}\text{C}$ 범위에서 달리하며 소결하였다. 이와 같이 공정 조건을 달리한 개별 단전지들의 제조 조건을 Table. 1에 자세히 분류해 정리해 놓았다. 이때 GDC 완충층과 LSCF 양극은 모두 공기중 조건에서 각각 3시간 동안 소결하였으며 CeScSZCF1 단전지(Table 1)의 경우만 GDC와 LSCF 양극을 공기 중에서 5시간 동안 동시소성하여 제조하였다.

단전지의 전기화학적 성능을 평가하기 위해 인코넬(Inconel 600) 재료를 사용한 단전지 홀더와 세라믹/유리 복합 밀봉재를 사용하여 평가용 단전지 셀을 조립하였다. 단전지와 금속홀더 사이에는 접촉 저항을 줄이고 작동 시 전류를 포집 하는 역할을 할 수 있도록 양극 쪽에는 백금 망을 음극 쪽에는 니켈 망을 집전체로 사용하였다. 단전지의 출력 특성은 연료전지 평가 시스템(Toyo, SAT890-100W)을 사용하여 600 ~ 800 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위에서 측정하였다. 단전지 평가 시 연료극 가스로는 수소

(3% H_2O 포함) 500sccm을, 공기극 가스로는 공기 1000sccm을 공급하였고 전류를 0에서 0.0625A/ cm^2 씩 증가시키면서 전류-전압 출력 특성을 측정하였다. 임피던스 분석은 Frequency Response Analyzer(Solartron 1260) 및 Electrochemical interface(Solartron 1287)를 사용하여 주파수 $1 \times 10^5 \sim 0.1\text{Hz}$ 범위에서 진폭 30mV의 교류 전압을 인가하는 조건으로 개회로 전압 상태에서 측정하였으며 이로부터 단전지의 옴(Ohmic) 저항 성분과 전극 분극(Polarization) 저항 성분을 분리하였다. 성능 측정 후의 단전지는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope; SEM, FEI XL-30 FEG)과 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)분석을 통해 전해질, 완충층, 양극 사이의 계면 미세구조를 관찰하였으며 계면반응 여부를 관찰하였다.

3. 실험 결과 및 토의

3.1 LSCF와 CeScSZ 전해질과의 계면 반응

Fig. 1 a-c는 LSCF와 GDC 층을 스크린 인쇄 후 1150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 동안 동시소성하여 제조한 CeScSZCF1 단전지의 단면과 표면 미세구조이다. Fig. 1a는 CeScSZCF 단전지 중 LSCF 양극이 덮여 있지 않은 부위에서의 GDC/CeScSZ 층에 대한 단면사진이다. 그림에서 보면 약 2.5 μm 정도의 GDC 완충층이 기밀한 CeScSZ 전해질 위에 형성되었으며 그 계면에는 이차상의 흔적이거나 특이한 현상은 관찰되지 않는다. 그러나 Fig. 1b에 나와있듯이 LSCF 양극이 덮여있던 부위에서는 전해질과 완충층 사이에 약 1 μm 정도의 계면층이 형성되었음을 볼

Fig. 1. 주사전자현미경으로 관찰한 CeScSZCF1 단전지의 미세구조: a) GDC/CeScSZ 층의 단면 이미지, b) LSCF/GDC/CeScSZ 층의 단면 이미지 c) LSCF/GDC/CeScSZ 층의 표면 이미지

수 있다. 단전지의 층간 구조를 보기 위해 경사지게 절단한 Fig. 1c의 파단 면에서 보듯이, 계면층에서는 CeScSZ 전해질과 GDC완충층과 다른 morphology가 관찰 된다. Fig. 2는 계면층 형성 정도를 관찰할 수 있는 CeScSZCF1의 단면 사진과 800°C에서의 전압-전류 출력 특성을 보여주고 있다. 그림에서 보면 계면반응층이 전해질과 완충층 계면 일부에만 존재하는 것이 아니라 계면 전면에 걸쳐 형성되어 있음을 볼 수 있으며 이러한 계면층이 형성된 단전지는 Fig. 2b에서와 같이 0.2 A/cm² 이상의 전류 영역에서 측정이 어려울 정도로 낮은 출력 특성을 나타내었다. DC 전류단절법을 통해 측정된 단전지의 ohmic 저항은 1.34 cm² 정도로 매우 큰 값을 가지고 있었는데 이

Fig. 2. CeScSZCF1 단전지의 (a) 전체 단면 미세 구조와 (b) 전기 화학적 성능

러한 저항은 전해질과 완충층 사이의 계면반응층에 의한 것으로 판단된다. 이와 같이 단전지의 출력 특성을 저하시키는 계면반응층은 서론에서 언급하였듯이, 양극으로 쓰인 LSCF의 성분 중 Sr이 기체 상이나 결정립계를 통해 확산하여 전해질과 반응함으로써 전기전도성이 낮은 SrZrO_3 를 형성하였기 때문이다. 이로 인해 Ohmic 저항의 증가는 물론 삼상계면(Three Phase Boundary, TPB) 반응 면적을 감소시켜 단전지의 성능을 전반적으로 저하시킨 것으로 예상된다. eScSZCF1 단전지에서 관찰되는 계면반응은 GDC 완충층의 두께가 너무 얇고 기체 상을 통한 Sr 성분의 확산을 막기에 충분치 않은 치밀도를 가졌기 때문으로 보이며 동시에 LSCF의 소결 온도가 높아 Sr의 확산 및 계면반응을 촉진시켰기 때문으로 보인다.

3.2 GDC 완충층의 두께에 따른 영향

Fig. 3a-b는 GDC 완충층의 두께가 단전지의 성능에

Fig. 3. 단전지의 GDC 완충층 두께에 따른 미세 구조 이미지 (주사전자현미경); a) CeScSZCF2, ~ 4.5 μ m, b) CeScSZCF3, ~ 6 μ m

미치는 영향을 알아보기 위해 제조된 CeScSZCF2와 CeScSZCF3의 미세구조를 보여준다. LSCF 양극은 Sr 확산에 따른 전해질과의 계면 반응을 줄이기 위해 CeScSZCF1보다 낮은 1050 $^{\circ}$ C에서 소결하였고, GDC 층의 두께는 각각 4.5 μ m와 6 μ m 정도로 늘렸다. 이때 GDC 완충층의 소결온도는 1150 $^{\circ}$ C로 동일하게 맞춰 그림에서 보듯이 기공율이나 미세구조에 차이가 없도록 제조하였다. Fig. 3의 결과에서 보듯이 CeScSZCF2와 CeScSZCF3에서는 앞서 나타났던 계면 반응 층이 보이지 않았다.

Fig. 4 에는 앞서 계면 층이 관찰되었던 CeScSZCF1 단전지의 전류-전압(I-V) 특성과 완충층의 두께를 늘린 CeScSZCF2와 CeScSZCF3의 전류-전압(I-V) 특성을 비교해 놓았다. 계면반응층이 관찰되었던 CeScSZCF1와 비교해 보면 CeScSZCF2와 CeScSZCF3의 성능이 훨씬 우수한 것을 확인할 수 있다. 그러나 GDC 완충층의 두께만 다를 뿐 대부분의 미세구조적 특성들이 유사하게 나타났던 두 단전지 사이에도 출력특성에 있어선 큰 차이를 보여주고 있다. 교류 임피던스 분석을 통해 단전지의 ohmic 저항을 분류해 본 결과 CeScSZCF2는 0.456 Ω cm² 을 가지며 CeScSZCF3은 0.195 Ω cm² 의 값을 가져 ohmic 저항값에서 큰 차이를 나타내었다. 이러한 ohmic 저항의 차이는 SEM 상으로는 뚜렷이 드러나지 않았지만 CeScSZCF2의 경우 전해질 계면에 반응 층이 여전히 존재하고 있음을 예상할 수 있다. 그러나 YSZ 전해질과 LSM양극으로 구성된 단전지의 일반적인 ohmic 저항크기가 800 $^{\circ}$ C에서 0.07 Ω cm² 정도²²⁾임을 감안하였을 때,

CeScSZCF3의 ohmic 저항 역시 큰 것을 알 수 있다. 그러므로 상대적으로 높은 성능을 보여준 CeScSZCF3의 경우에도 계면반응층이 형성되지 않았다고는 확신할 수 없다. 만약 계면 반응이 전혀 생기지 않았다면 다공성의 GDC 완충층이 있음에도 불구하고 YSZ와 LSM으로 구성된 단전지보다 ohmic 저항이 3배 정도 증가하지는 않았을 것이다. SEM 상으로 구분이 되지 않았지만, 전해질과 완충층 계면에 대한 EDS 원소 분석 결과를 살펴보면(Fig. 5) CeScSZCF2와 CeScSZCF3 단전지의 전해질 층에서 모두 Sr 성분이 발견됨을 알 수 있다.

이상의 결과로 볼 때 본 연구에서 사용한 GDC 완충층은 두께를 6 μ m 정도로 구성하여도 계면반응을 완벽하게 차단하지는 못하는 것으로 보이며 이는 기체상으로 이동 가능한 Sr이 다공구조의 완충층을 통해 이동이 가능했기 때문으로 보인다. 더욱 두꺼운 GDC 완충층을 사용하면 계면 반응을 억제할 수도 있으나 일반적으로 구성하는

Fig. 4. 단전지의 GDC 완충층 두께에 따른 전기화학적 성능

Fig. 5. GDC 완충층 두께에 따른 단전기 미세구조와 EDS 분석(Strontium, Scandium, Cerium, Gadolinium); a) CeScSZCF2, ~ 4.5μm, b) CeScSZCF3, ~ 6μm.

전해질의 두께가 약 8~10 μm 임을 감안해 볼 때 이보다 더 두꺼운 완충층을 사용할 경우 오히려 다공성의 GDC에 의한 ohmic 저항의 증가로 인해 단전지의 성능 저하를 가져올 것이다. 따라서 완충층의 두께를 증가시키기는 소결 밀도를 증가시켜 기체상으로 이동하는 Sr을 차단함으로써 양극과 전해질의 계면 반응을 억제하는 것이 단전지의 출력 특성을 향상시키는데 효과적인 방법이 될 수 있을 것으로 보인다. 이에 따라 본 연구에서는 다음 절에서와 같이 GDC 완충층의 밀도에 따른 계면반응 현상을 관찰하였다.

3.3 GDC 완충층의 소결 온도에 따른 영향

Fig. 6 a-c는 GDC 완충층을 1150℃, 1200℃, 1350℃에서 3시간씩 소결한 CeScSZCF3, CeScSZCF4, CeScSZCF5의 미세 구조와 EDS 원소 분석 결과를 보여 준다. 그림의 미세구조를 보면 GDC의 소결 온도가 1150℃ (Fig. 6a)일 때와 1200℃ (Fig. 6b)인 경우 완충

층은 다공성 구조로 6μm 정도의 두께를 가지고 있는 반면, 소결 온도가 1350℃ (Fig. 6c)인 경우엔 GDC의 완전 치밀화가 이루어져 두께 또한 3μm 정도로 줄어들었음을 볼 수 있다. GDC 소결 온도를 달리한 세 종류의 단전지는 LSCF 양극을 모두 1050℃에서 소결하였기에 앞서 Fig. 3에서와 같이 SEM 분석을 통해서 계면반응층을 확인 할 수 없었다. 그러나 EDS 분석을 통해 Sr 원소를 분석해 보면 CeScSZCF3, CeScSZCF4에서는 전해질 층에 Sr이 나타나는 것으로 보아 반응 층이 형성되었음을 예상할 수 있다. 그러나 치밀한 구조의 완충층을 형성한 CeScSZCF5(Fig. 5c)에서는 Sr이 전혀 발견되지 않았다. 따라서 GDC 완충층이 치밀하게 형성된 CeScSZCF5에서는 비록 완충층이 3 μm 정도로 얇게 형성되었으나 치밀한 층을 형성함으로써 기체상을 통한 Sr의 이동을 억제하였음을 알 수 있다. 이는 A. Mai 등이 reactive sputtering를 통해 얇지만 조밀한 GDC 완충층을 형성시킴으로써 Sr의 확산을 막을 수 있다는 연구결과와 동일한

Fig. 6. GDC 완충층 소결 온도에 따른 단전기 미세구조와 EDS 분석 결과(Strontium, Scandium, Cerium, Gadolinium); a) CeScSZCF3, 1150℃, b) CeScSZCF4, 1200℃, c) CeScSZCF5, 1350℃

결과이다.¹⁷⁾

그러나 Fig. 6c에서 볼 수 있듯이 GDC 완충층의 구조를 치밀화시켜 Sr의 이동은 억제하였으나, GDC와 CeScSZ 전해질과의 계면에서 새로운 계면반응을 확인할 수 있었다. Fig. 6c의 EDS 분석결과에 나타난 계면반응층의 두께는 약 2 μm 정도로 Ce, Sc, Gd 성분이 서로 맞은 편으로 확산해간 것을 확인할 수 있는데, 이러한 계면층은 1300 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 열처리 조건에서 발견되는 $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ 고용체로 판단된다.²³⁻²⁵⁾ 이렇게 형성된 고용체는 전도도가 낮아 ohmic 저항을 증가시키고²³⁾, 단전지의 성능을 저하시킨다.

Fig. 7에는 750 $^{\circ}\text{C}$ 에서 측정된 CeScSZCF3, CeScSZCF4, CeScSZCF5의 전류-전압(I-V) 출력 특성과 임피던스 분석을 통해 얻은 ohmic 저항 값을 표시하였다. 먼저 CeScSZCF3, CeScSZCF4의 ohmic 저항값을 비교해 보면 각각 0.304 $\Omega\text{ cm}^2$, 0.250 $\Omega\text{ cm}^2$ 정도로 GDC층을

Fig. 7. LSCF 양극 소결 온도에 따른 전기화학적 성능 (800 $^{\circ}\text{C}$ 측정)

1200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소결한 CeScSZCF4가 더 낮은 ohmic 저항을 보인다. 결과적으로 0.7V에서의 출력 밀도도 0.56W/ cm^2 로 다소 높았다. 완충층의 소결 온도가 1150 $^{\circ}\text{C}$ 보다 1200 $^{\circ}\text{C}$ 로 높아졌을 때 성능이 향상되는 이유는 GDC 완충층 형성 시 온도가 높아 치밀도가 향상되고, CeScSZ 전해질과의 계면 접합이 더 강해져 ohmic 저항이 감소하

Fig. 8. LSCF 양극 소결 온도에 따른 단전지 미세구조와 EDS 결과(Strontium, Scandium, Cerium, Gadolinium) a-b) CEScSZCF4, 1050 $^{\circ}\text{C}$, c-d) CEScSZCF6, 1000 $^{\circ}\text{C}$, e-f) CEScSZCF7, 900 $^{\circ}\text{C}$

였기 때문이다. 그러나 소결 온도가 1350℃이었던 CeScSZCF5의 경우엔 온도가 너무 높아 ZrO₂-Sc₂O₃-CeO₂-Gd₂O₃ 고용체를 형성하고 이로 인해 ohmic 저항이 다시 증가하고 성능이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이상의 결과에서 볼 때 GDC 완충층의 소결 온도는 CeScSZ 전해질과의 계면 접합, 전해질과 양극의 계면반응, 전해질과 완충층의 계면반응 등을 고려하여 결정해야 함을 알 수 있다. 한편 LSCF와 CeScSZCF5 간의 계면반응은 LSCF의 소결 온도에 의해서도 영향을 받을 것이기에 이에 대한 영향을 다음절에 확인하였다.

3.4 LSCF 소결 온도의 영향

Fig. 8은 1200℃에서 3시간 소결한 GDC 완충층위에 LSCF 양극을 각각 1050, 1000, 900℃에서 소결한 CeScSZCF4, CeScSZCF6, CeScSZCF7 단전지들의 미세 구조와 EDS 원소 분석 결과이다. 이들 결과들을 비교해보면 1050℃에서 LSCF를 소결한 CeScSZCF4 단전지의 경우 전해질 층까지 Sr이 확산한 것이 뚜렷이 나타나지만, LSCF의 소결 온도가 낮은 CeScSZCF6, CeScSZCF7의 경우 상대적으로 Sr의 확산이 크게 나타나지 않았다. 그러나 900℃로 소결한 CeScSZCF7는 Fig. 8e의 미세구조에서 보듯이 LSCF와 GDC 사이의 계면 박리가 관찰되었다. 이러한 양극과 완충층과의 계면 박리는 전기적인 연결도를 저하시켜 ohmic 저항을 증가시키고 양극반응에 필요한 전자흐름도 방해하여 단전지의 성능을 감소시키게 된다.

Fig. 9에는 LSCF 양극을 1050, 1000, 950℃에서 소결한 CeScSZCF4, CeScSZCF6, CeScSZCF7와 앞서 LSCF를 1150℃에서 소결하였던 CeScSZCF1 단전지의 성능을 비교한 전류-전압(I-V) 곡선이다. 각 단전지의 ohmic 저항도 표시하였다. 그림의 결과에서 보면 LSCF와 GDC 완충층 사이에 계면 박리가 관찰되었던 CeScSZCF7 단전지가 계면반응층이 관찰되었던 CeScSZCF1보다 높은 성능을 나타내나, CeScSZCF4, CeScSZCF6에 비해서는 훨씬 낮은 성능을 보여주었다. CeScSZCF4와 CeScSZCF6 단전지 간에는 출력 특성에선 큰 차이가 없으나 CeScSZCF6 단전지의 성능이 0.7V에서 0.71W/cm²로 CeScSZCF4의

Fig. 9. GDC 완충층 소결 온도에 따른 단전지 전기화학적 성능 (750℃ 측정)

0.7W/cm²보다는 약간 높은 출력 밀도를 나타내었다. 이는 50℃ 더 낮은 LSCF 소결 온도도 인해 Sr의 이동에 의한 LSCF와 전해질 사이에서의 계면 반응이 다소 억제되어 생긴 결과라고 판단할 수 있다.

4. 결론

LSCF 양극과 CeScSZ 전해질과의 계면반응으로 인해 생긴 이차상은 단전지의 ohmic 저항을 증가시켜 성능 저하의 주요 원인이 되고 있다. 또한 LSCF와 CeScSZ 전해질 사이에 GDC 완충층을 코팅 하더라도, porous한 GDC를 통해 Sr이 기상으로 확산되기 때문에 이차상 형성을 억제하기 힘들다. 그러므로 본 연구에서는 GDC 완충층의 두께와 소결 온도 그리고 LSCF의 소결 온도에 따른 Sr의 기상 확산과 이차상 형성 정도를 분석하였다. 미세구조, EDS 원소 분석, 전기화학적 출력 특성분석을 통해 이차상 형성 정도를 평가하였다.

GDC 완충층의 두께가 두꺼워 질수록 전해질에서 이차상 발생이 줄어들어 전기화학적 성능이 상승하는 경향을 볼 수 있었으나, porous한 완충층 구조로 인해 Sr의 기상 확산을 완전히 막을 수는 없는 것으로 나타났다. 때문에 완충층의 기공율을 줄이기 위해 GDC의 소결 온도를 올려가며 경향을 분석을 하였다. 1200℃까지는 ohmic 저항이 감소하는 것을 관찰하였으나, 1350℃에서는 GDC의 치밀화가 일어나더라도 GDC와 CeScSZ의 고상 반응으로 인해 성능이 다시 감소하는 것을 알 수 있었다.

소결 시 확산되어 나오는 Sr의 양을 줄이기 위해 LSCF 소결 온도를 낮추는 시도를 하였고, 1000℃까지는 성능을 향상 시키는 효과가 있었으나 900℃ 이하로는 계면 박리 현상으로 인해 성능이 다시 감소하는 것을 볼 수 있었다. 결과적으로 1200℃에서 소결된 6μm의 GDC 완충층 위에 LSCF를 1000℃에서 소결하여 제조된 단전지가 800℃, 0.7V에서 가장 높은 출력 밀도인 0.71W/cm²를 나타내었다.

Porous한 GDC 완충층으로는 Sr의 확산과 전해질 이차상 형성을 완전히 막을 수는 없는 것으로 보인다. 때문에 GDC 완충층과 전해질의 고상 반응이 일어나지 않으면서 치밀한 완충층을 형성할 수 있는 공정을 개발하는 것이 중요한 것으로 보여진다.

참고문헌

1. Wachsman, E. D.; Lee, K. T., "Lowering the Temperature of Solid Oxide Fuel Cells", *Science* **334** 935–939 (2011)
2. Minh, N. Q., "Ceramic Fuel Cells", *Journal of the American Ceramic Society* **76** 563–588 (1993)
3. Brett, D. J.; Atkinson, A.; Brandon, N. P.; Skinner, S. J., "Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells", *Chemical Society Reviews* **37** 1568–1578 (2008)
4. Leng, Y.; Chan, S.; Jiang, S.; Khor, K., "Low-Temperature SOFC with Thin Film GDC Electrolyte Prepared in Situ by Solid-State Reaction", *Solid State Ionics* **170** 9–15 (2004)
5. Duan, Z.; Yang, M.; Yan, A.; Hou, Z.; Dong, Y.; Chong, Y.; Cheng, M.; Yang, W., "Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} as a Cathode for IT-SOFCs with a GDC Interlayer", *Journal of Power Sources* **160** 57–64 (2006)
6. Lee, D.-S.; Kim, W.; Choi, S.; Kim, J.; Lee, H.-W.; Lee, J.-H., "Characterization of ZrO₂ Co-Doped with Sc₂O₃ and CeO₂ Electrolyte for the Application of Intermediate Temperature Sofcs", *Solid State Ionics* **176** 33–39 (2005)
7. Haering, C.; Roosen, A.; Schichl, H.; Schnöller, M., "Degradation of the Electrical Conductivity in Stabilised Zirconia System: Part II: Scandia-Stabilised Zirconia", *Solid State Ionics* **176** 261–268 (2005)
8. Badwal, S.; Ciacchi, F.; Milosevic, D., "Scandia-Zirconia Electrolytes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell Operation", *Solid State Ionics* **136** 91–99 (2000)
9. Wang, W. G.; Mogensen, M., "High-Performance Lanthanum-Ferrite-Based Cathode for SOFC", *Solid State Ionics* **176** 457–462 (2005)
10. Murray, E. P.; Sever, M.; Barnett, S., "Electrochemical Performance of (La, Sr)(Co, Fe) O₃-(Ce, Gd) O₃ Composite Cathodes", *Solid State Ionics* **148** 27–34 (2002)
11. Maguire, E.; Gharbage, B.; Marques, F.; Labrincha, J., "Cathode Materials for Intermediate Temperature SOFCs", *Solid State Ionics* **127** 329–335 (2000)
12. Tu, H.; Takeda, Y.; Imanishi, N.; Yamamoto, O., "Ln_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Gd) for the Electrode in Solid Oxide Fuel Cells", *Solid State Ionics* **117** 277–281 (1999)
13. Shiono, M.; Kobayashi, K.; Nguyen, T. L.; Hosoda, K.; Kato, T.; Ota, K.; Dokiya, M., "Effect of CeO₂ Interlayer on ZrO₂ Electrolyte/La(Sr) CoO₃ Cathode for Low-Temperature SOFCs", *Solid State Ionics* **170** 1–7 (2004)
14. Mai, A.; Haanappel, V. A.; Uhlenbruck, S.; Tietz, F.; Stöver, D., "Ferrite-Based Perovskites as Cathode Materials for Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells: Part I, Variation of Composition", *Solid State Ionics* **176** 1341–1350 (2005)
15. Kindermann, L.; Das, D.; Nickel, H.; Hilpert, K., "Chemical Compatibility of the LaFeO₃ Base Perovskites (La_{0.6}Sr_{0.4})₂Fe_{0.8}M_{0.2}O_{3-δ} (Z=1, 0.9; M=Cr, Mn, Co, Ni) with Yttria Stabilized Zirconia", *Solid State Ionics* **89** 215–220 (1996)
16. Murata, K.; Fukui, T.; Abe, H.; Naito, M.; Nogi, K., "Morphology Control of La(Sr)Fe(Co)O₃- a Cathodes for It-SOFCs", *Journal of Power Sources* **145** 257–261 (2005)
17. Mai, A.; Haanappel, V. A.; Tietz, F.; Stöver, D., "Ferrite-Based Perovskites as Cathode Materials for Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells: Part II, Influence of the Cgo Interlayer", *Solid State Ionics* **177** 2103–2107 (2006)
18. Wang, F.; Nishi, M.; Brito, M. E.; Kishimoto, H.; Yamaji, K.; Yokokawa, H.; Horita, T., "Sr and Zr Diffusion in LSCF/10GDC/8YSZ Triplets for Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs)", *Journal of Power Sources* **258** 281–289 (2014)
19. Lu, Z.; Darvish, S.; Hardy, J.; Templeton, J.; Stevenson, J.; Zhong, Y., "SrZrO₃ Formation at the Interlayer/Electrolyte Interface During (La_{1-x}Sr_x)_{1-δ}

- Co_{1-y}Fe_yO₃ Cathode Sintering", *Journal of The Electrochemical Society* **164** F3097-F3103 (2017)
20. Finsterbusch, M.; Lussier, A.; Schaefer, J.; Idzerda, Y., "Electrochemically Driven Cation Segregation in the Mixed Conductor La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}", *Solid State Ionics* **212** 77-80 (2012)
21. Jung, H. Y.; Hong, K.-S.; Kim, H.; Park, J.-K.; Son, J.-W.; Kim, J.; Lee, H.-W.; Lee, J.-H., "Characterization of Thin-Film Ysz Deposited Via EB-PVD Technique in Anode-Supported SOFCs", *Journal of The Electrochemical Society* **153** A961-A966 (2006)
22. Jung, H.; Kim, W.-S.; Choi, S.-H.; Kim, H.-C.; Kim, J.; Lee, H.-W.; Lee, J.-H., "Effect of Cathode Current-Collecting Layer on Unit-Cell Performance of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells", *Journal of Power Sources* **155** 145-151 (2006)
23. Tsoga, A.; Gupta, A.; Naoumidis, A.; Nikolopoulos, P., "Gadolinia-Doped Ceria and Yttria Stabilized Zirconia Interfaces: Regarding Their Application for SOFC Technology", *Acta Materialia* **48** 4709-4714 (2000)
24. Sakai, N.; Hashimoto, T.; Katsube, T.; Yamaji, K.; Negishi, H.; Horita, T.; Yokokawa, H.; Xiong, Y. P.; Nakagawa, M.; Takahashi, Y., "Miscibility Gap in CeO₂-ZrO₂-YO_{1.5} System as an Electrode of Solid Oxide Fuel Cell", *Solid State Ionics* **143** 151-160 (2001)
25. Mitsuyasu, H.; Nonaka, Y.; Eguchi, K., "Analysis of Solid State Reaction at the Interface of Yttria-Doped Ceria/Yttria-Stabilized Zirconia", *Solid State Ionics* **113** 279-284 (1998)

임진혁

- 2018년 홍익대학교 기계시스템디자인공학과 졸업
- 2018년-현재 고려대학교 기계공학과 석박사통합과정

정화영

- 2001년 인하대학교 세라믹공학과 학사
- 2003년 KIST 나노재료연구센터 위촉연구원
- 2011년 서울대학교 재료공학부 박사
- 2011년 LG전자 전자기술원 선임연구원
- 2012년-현재 LG퓨얼셀시스템즈 책임연구원

정훈기

- 2005년 한양대학교 화학공학 학사
- 2012년 한양대학교 화학공학 박사
- 2013년-현재 한국과학기술연구원(KIST) 에너지저장연구단 선임연구원
- 2013년-현재 과학기술연합대학원대학교(UST) 에너지환경-융합 부교수

지호일

- 2007년 서울대학교 재료공학 학사
- 2009년 서울대학교 재료공학 석사
- 2009년 한국과학기술연구원(KIST) 고온에너지재료연구센터 연구원
- 2017년 California Institute of Technology 재료과학 박사
- 2018년-현재 한국과학기술연구원(KIST) 고온에너지재료연구센터 선임연구원

이종호

- 1988년 서울대학교 무기재료공학 학사
- 1990년 서울대학교 무기재료공학 석사
- 1994년 서울대학교 무기재료공학 박사
- 1995년 서울대학교 RETCAM 연구원
- 1998년 독일 Darmstadt 공대 전기화학연구소 연구원
- 1998년-현재 한국과학기술연구원(KIST) 책임연구원
- 2006년-현재 과학기술연합대학원대학교(UST) NT 전공책임교수
- 2015년-현재 KIST-한양대 학연교수