

SOFC용 전극재료의 기술개발 현황

김선동, 송화섭, 문주호, 현상훈

연세대학교 신소재공학부

{amastra, mrsong1, jmoon, prohsh}@yonsei.ac.kr

1. 머리말

최근의 유가 급등에 따른 부존 자원 활용 및 에너지원의 다변화라는 과제와 함께 지속적인 고품질 전력의 수요가 증대되고 있는 현 상황에서 연료전지와 같은 청정 에너지를 이용한 분산전력 시스템의 도입이 요구되고 있다. 이 가운데 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)는 구성요소가 모두 고체의 형태로 구성되어 있으며, 전기화학 반응을 통하여 수소 및 탄화수소계 천연가스를 직접 전기 에너지로 변환하여 매우 효율이 높으며 환경 오염물질을 거의 방출하지 않기 때문에 차세대 청정 에너지원으로 주목 받고 있다.¹⁾ 또한 SOFC는 상용화 가능성이 높고 여러 기술적인 장점으로 인하여 타 기술로의 파급효과가 매우 클 것으로 예상하고 있다. 하지만 SOFC는 고온의 작동 환경으로 인하여 구성요소에 엄격한 열적, 기계적, 전기/화학적 특성이 요구되고 있다. 따라서 SOFC의 상용화를 위해서는 우선 시스템의 장기 안정성 및 경제성을 확보하기 위하여 작동온도를 기존의 800~1000 °C 에서 500~700 °C 범위로 낮출 필요가 있다.²⁾ 그러나 전지의 작동 온도를 낮추면 내부저항(internal resistance, IR) 및 전극의 분극 저항(electrode polarization, η)이 증가하여 전지의 성능저하가 수반하게 된다.

이러한 성능저하를 억제하기 위한 방안으로 산소이온 전도 특성이 높은 대체 전해질 개발 및 기존의 YSZ 전해질의 두께를 얇고 치밀하게 형성하여 내부저항을 줄이는 연구가 진행되고 있다.³⁾ 공기극의 경우 저온에서의 전극 분극 저항의 증가로 인한 성능 감소를 대처하는 방법으로 혼합 전도성 소재를 사용하는 방법이 주로 제안되고 있으며, (La,Sr)FeO₃ 및 (La,Sr)(Co,Fe)O₃계 Perovskite 물질의 높은 산소확산 및 표면전하 교환 특성을 이용하여

분극을 낮추려는 연구가 진행되고 있다.^{5,6)} 현재까지의 중·저온형 SOFC 개발의 핵심이슈는 전해질이나 공기극 성능 향상에 집중되어 왔다. 이는 기존의 Ni-YSZ cermet 계의 연료극 소재가 저온 영역에서도 연료의 산화 활성화에 큰 문제없이 사용이 가능하기 때문이다. 하지만 장기 운전시 열주기로 인한 연료극의 산화/환원에 따른 구조적 안정성을 확보하는 것이 중요하며, 500~700°C의 저온 작동 온도영역에서도 탄화수소의 개질 반응 및 전극반응이 원활하게 일어나 다양한 연료 이용이 가능한 연료극 개발에 대한 많은 연구가 이루어져야 한다. 본 논문에서는 중·저온형 고체산화물 연료전지의 개발을 위하여 전극용 재료가 가져야 할 조건을 알아보고, 전극의 성능을 향상시키기 위한 연구동향에 대하여 살펴 보도록 하겠다.

2. 전극 재료가 갖추어야 할 특성

2.1. 양극

SOFC의 양극 재료는 전자 전도도 및 이온 전도도가 우수하여야 한다. 전자 전도도가 낮으면 반응에 필요한 전자들의 이동이 용이하지 않게 되어 전기 화학 반응의 효율이 떨어지며, 이온 전도도가 낮으면 반응을 통해 발생한 이온의 이동이 전해질과 전극 사이의 계면까지로 제한되기 때문에 반응이 일어나는 활성점이 충분하지 못하게 된다. 반면 양극 물질의 전자 및 이온 전도성이 우수하면 산소의 환원 반응이 전극의 전 표면에서 일어날 수 있게 되어 양극 성능이 향상되게 된다. 산소 환원 반응이 원활하지 못하여 과전압이 크게 되면 작동시의 전압강하가 일어나게 되고 이는 전지의 성능을 감소시키게 된다. 일정한 전류밀도가 주어질 때의 작동성능을 아래 식에 나타내었다.

$$V = V_{ocv} - \eta_c - \eta_a - IR_{total}$$

결국 전지에 있어서 전극 반응에 있어서의 과전압과 각 구성요소의 내부 저항에 의해 전압 강하가 발생하게 되어 작동 성능을 감소시키게 되며, 실제로 위에서 언급한 바와 같이 양극에서의 과전압은 SOFC의 전체 성능 감소의 최대요인으로 알려져 있다.

또한 SOFC는 고온 작동형 연료전지이기 때문에 넓은 온도 범위에서의 상안정성을 유지하는 것이 매우 중요하다. 고온의 산화 분위기에서도 안정한 상을 유지하고 있어야 하며, 전해질이나 연결재료 등과의 열팽창계수도 유사하여야 한다. 그러나 고온에서 반응하지 않는 재료라 할지라도 전압에 의한 분극에 의해 구조 변화가 일어날 수 있기 때문에 화학적인 안정성이 요구되며 이러한 열/화학적 안정성이 보장되지 않으면 실제적인 전지의 제작에 어려움이 따르게 된다.

작동온도가 낮아질 경우 전극 물질 중에서도 양극의 활성이 크게 감소하게 되는데 이러한 단점을 극복하기 위한 해결 방안으로써 촉매 특성 및 전도도가 우수한 Perovskite계 양극 물질과 전해질, 그리고 산소가 서로 접촉하여 이루는 삼상계면의 활성점을 증가시키는 방법이 필요하다. 이러한 촉매반응 영역의 확대를 위하여 여러 방법들이 고려되고 있지만 그 중에서 가장 유력한 방법으로는 기존의 Perovskite계 양극 물질과 전해질 물질을 복합화 하여 복합 전극을 적용하여 전극 자체의 반응 활성점을 증대시키거나 새로운 전자 및 이온 혼합 전도성 물질 (Mixed Ionic and Electronic Conductor, MIEC)을 이용하는 방법 그리고 전극의 미세구조 및 기공 구조를 제어하여 산소 기체의 반응활성점으로의 이동이 용이하게 조절하여 전기화학적 반응을 촉진시키는 방법 등이 연구 중에 있다.

2.2. 음극

SOFC의 전극 물질로 사용하는 nickel과 YSZ는 고온의 환원분위기에 안정한 것으로 알려져 있다. 그러나 고온에서 장기간 사용할 경우 nickel 입자의 소결 및 구조적 변이가 일어날 수 있으며, 열주기에 취약하여 산화·환원 분위기에 반복적으로 노출 될 경우 전극 구조가 손상되는 문제가 발생한다. YSZ 망상구조가 효율적으로 연결되어 있지 않을 경우 이러한 문제는 더욱 심각하게 발생할 수

있다. 이러한 전극의 구조는 성형방법이나 전극 물질에 따라 많은 차이를 보일 수 있으며, 일반적으로 50 wt % 이상의 YSZ를 첨가할 경우 Ni-YSZ 복합체 (cermet) 내에 YSZ 망상구조가 효율적으로 형성된다. SOFC 작동 분위기 하에서 Ni-YSZ 전극 내 Ni 입자의 소결로 인하여 삼상계면의 면적이 줄어들게 되고 분극되어 결과적으로 전지 성능이 감소하게 된다. 이러한 Ni 입자의 소결현상은 Ni 입자와 YSZ 입자간의 젖음 특성에 영향을 받게 되며 일반적으로 Ni 함량이 많을 경우 소결이 많이 진행된다.

Ni-YSZ 전극의 전기 전도도는 nickel 함량에 따라 증가하며, 약 30 vol % 이상의 nickel 입자로 전극이 구성될 경우 nickel 입자의 망상구조가 효율적으로 연결되어 높은 전도도 값을 나타낸다. 이러한 Ni 입자와 YSZ 입자의 망상구조에서 전극반응에 의해 생성된 전자와 이온의 전도가 이루어진다. 전극 내 Ni 함량이 동일할 경우 YSZ 입자의 비표면적이 작을수록 Ni 입자간의 접촉이 확대되어 전도도가 증가한다. NiO 입자를 환원하여 Ni-YSZ 전극을 구성할 경우 전극의 전도도는 급격히 증가하나 환원된 Ni 입자가 열에 활성화되어 전극 내에 재배열되면서 일정한 전도도를 유지하게 된다. 따라서 연료극의 전기전도도는 전극의 미세구조에 큰 영향을 받게 된다. Ni-YSZ 연료극은 YSZ 전해질 및 접촉자와 접해 있으며, 고온에서 동시소성 할 경우 화학적으로 반응하여 계면에 전기전도도가 낮은 2차상이 석출될 수 있다. 일례로 접촉자 재료인 $LaCrO_3$ 으로부터 크롬(Cr) 이 전극으로 확산하여 석출된 $NiCrO_4$ 이 문제점으로 지적되고 있으며, 성능 저하의 원인이 되고 있다. Ni-YSZ 전극의 열팽창계수는 조성에 따라 변하며, 일반적으로 Ni의 함량이 높을수록 증가한다. 전해질 및 다른 구성 요소보다 열팽창계수가 높기 때문에 고온에서 구성요소간에 응력이 발생하게 되며, 결함 발생 및 전극/전해질 휨 및 박리현상의 원인이 되고 있다.

3. 전극재료의 종류

3.1. 양극

3.1.1. 기존 양극 물질

기존에 연구되던 SOFC의 양극 물질들은 크게 금속과 금속산화물로 나눌 수 있지만 최근에는 금속보다는 금

속산화물 계열, 특히 Perovskite형 산화물이 SOFC의 양극 물질로써 주류를 이루고 있다.

가. 금속

금속은 재료의 우수한 전자 전도성으로 인하여 전극 재료로써 연구되기 시작하였다. 고온에서의 안정성이 문제가 되어서 사용할 수 있는 물질이 Pt, Pd, Au 그리고 Ag 등의 귀금속으로 한정되며, 이런 귀금속 물질들을 사용할 경우에는 각 물질들의 산소이온 전도도가 매우 낮아 전극으로 사용할 경우에 활성점인 삼상계면이 전해질과의 계면으로 제한되게 된다.⁷⁾ 또한 전지의 제작 시에 비용이 많이 소요되며, 특히 은(Ag)나 금(Au)의 경우에는 용융점이 매우 낮아서 다공성 미세구조의 파괴나 높은 증기압에 의한 전극 물질의 손실 등의 문제가 일어나게 된다.

나. 금속 산화물

금속산화물은 고온에서 재료의 열화나 미세구조의 파괴 등의 문제가 금속보다 경미하고 경제적인 측면에서도 SOFC의 전극으로의 가능성이 금속에 비하여 높다고 할 수 있다. 하지만 대부분의 금속산화물은 산소 분압과 작동 온도에 따라서 여러 가지 상이 존재하여 상전이의 위험이 있으며, 전기전도도 및 환원 반응에 대한 촉매특성이 저조하기 때문에 안정성과 우수한 전극특성을 동시에 나타내는 재료를 찾는 연구가 계속되었다. 그 결과 양극 물질로 적합한 Sr-doped LaMnO₃ (LSM)에 대한 연구가 활발히 진행되었다.¹⁾

LSM은 이온 전도도가 거의 없어서 반응이 삼상계면에서만 이루어지는 점과 촉매 활성이 다소 낮은 것이 문제로 지적되고 있다. 하지만 열팽창계수나 열적안정성, 전기 전도도 등 종합적인 면에서 우수하여 가장 많이 이용되고 있다. LSM은 LaMnO₃에 Sr를 첨가시켜 산소 이온 공공을 형성하면서 Mn³⁺가 Mn⁴⁺로 산화되며 electron-hole이 생성되어 Sr 첨가량이 증가할 수록 전기전도성이 증가하는 성질을 나타낸다. 하지만 LSM의 경우에 작동온도 범위인 800°C~1000°C 이하에서는 촉매 활성 및 전기 전도성이 감소하게 되어서 전극의 분극저항이 크게 증가하는 것으로 알려져 있다.⁸⁻¹⁰⁾ 따라서 SOFC의 작동온도를

낮추기 위해서는 전기·이온 전도성이 우수한 재료를 사용하거나 다공성 전극 구조의 미세구조를 제어하는 등의 방법을 이용하여 전극 특성을 향상시키는 것이 필요하다.

LSM을 이용한 저온형 SOFC 전극 개발은 전해질 물질과 LSM를 복합화하는 것이 일반적인 추세이다.¹¹⁾ 이때 전해질 물질은 주로 LSM과의 화학적·물리적 양립성이 우수한 YSZ를 사용하게 되며 이 경우에 얻을 수 있는 장점으로는 YSZ와 LSM의 삼상계면을 양극층 내부로 확장시킴으로써 반응활성점을 증대시킬 수 있다는 점이다. 이것은 삼상계면의 면적을 삼차원적으로 증가시켜 분극저항손실을 줄이고, 전해질과 전극간의 열팽창률을 유사하게 만들 뿐 아니라 LSM의 입계 성장도 억제시키는 역할을 한다. 하지만 이러한 LSM-YSZ 복합전극의 경우에도 계면분극저항이 750°C에서 최소 0.6 Ωcm²를 나타내어 이 온도가 실질적인 최저 작동온도라고 보고 있다.

3.1.2. 새로운 양극 물질

가. 양극 소재

전극 소재에 있어서 전해질을 YSZ를 사용하게 되면 전극의 분극 저항을 감소시킨다 하더라도 저온에서 산소 이온 전도에 있어서 IR저항이 고온에 비해 크게 나타나기 때문에 전체적인 전지의 성능이 향상되기는 힘들다. 따라서 저온형 SOFC를 위해서는 일단 전해질 소재에 대한 검토가 이루어져야 하며, 이에 따라 저온에서 YSZ 보다 우수한 이온 전도 특성을 나타내는 전해질 물질인 doped ceria계와 (La,Sr)(Ga,Mg)O₃계 전해질이 많이 연구되고 있고 양극소재도 이러한 전해질에 적합한 소재가 연구 개발 되고 있다.

Perovskite계 중·저온형 SOFC의 양극 소재는 주로 Imperial college의 B.C.H. Steele 및 J.A. Kilner 등에 의해 1990년대부터 연구되어지기 시작하였다. 이러한 연구는 복합 전기·이온 전도성 물질 (MIEC)은 전극 전체의 표면에서 산소의 환원 반응을 일으킬 수 있다는 개념에서 시작되었기 때문에 높은 산소이온공공 농도를 포함하고 있어 산소원자의 이온화 반응 시 표면 전하 교환 반응 속도가 빠르게 일어나야 하며, 변화된 산소이온이 전해질로 빠르게 확산될 수 있도록 높은 산소 확산계수를 갖고 있어야 한다. Steele et. al.는 MIEC 중

(La,Sr)CoO₃계 및 (La,Sr)FeO₃계에 대한 산소 확산계수와 전하 교환반응 속도계수를 측정하여 최적의 MIEC에 대한 조성을 찾아내는데 주력하였으며, 그 결과 La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ (LSCF)가 가장 우수한 MIEC 특성을 나타내는 것으로 발표하였으며,¹²⁾ 최근에는 Sr_{0.8}Ce_{0.1}Fe_{0.7}Co_{0.3}O_{3.8} (SCFC)라는 새로운 조성의 Perovskite계 양극 물질 또한 우수한 물성을 나타내는 것으로 확인하였다.¹³⁾ Argonne National Lab. 의 M. Krumpelt 와 J. M. Ralph는 LSCF 단일상을 양극으로 사용하면 기존의 LSM을 사용한 전극에 비하여 성능의 향상을 확인할 수 있지만, 작동 시간이 경과함에 따라서 입성장이 발생하여 삼상계면이 감소한다는 사실을 확인하였다. 또한 Ralph et. al.은 LSCF 외에도 La_{0.8}Sr_{0.2}FeO₃ (LSF)가 750°C 가량의 작동 온도 범위에서 우수한 양극 특성이 발견되며, Perovskite 구조의 A-site에 La 이외에 Sm(Sm_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃, SSC), Gd(Gd_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃, GSC), Nd(Nd_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃, NSC) 등을 사용함으로써 중·저온형 SOFC용 양극 재료로써 사용할 수 있다는 것을 보여 주었다.¹⁴⁾ 이들 소재들은 단일 재료로써 사용하여도 기존의 LSM 전극에 비하여 저온에서 우수한 물성을 나타내지만, 실제로 전자 전도성에 비하여 이온 전도성이 다소 떨어지는 것이 사실이다. 이것은 단일상의 전극 제작 시에 오랜 기간의 열처리 과정과 고온의 연료전지 작동 과정에서 발생하는 전극 물질의 입성장 때문인 것으로 판단된다. 따라서, 전극 물질의 입성장을 방지하고 보다 우수한 고성능 양극 소재 개발을 위해서 높은 전자 전도성을 갖는 Perovskite계 물질을 우수한 이온전도성을 나타내는 전해질 물질과 복합화시켜, 전해질과의 계면과의 물리·화학적 반응 안정성을 확보하고 높은 산소확산계

수 특성을 동시에 나타낼 수 있도록 하는 연구가 활발하게 진행되고 있다.

Kilner et. al.은 LSCF와 Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2.8} (GDC)와 복합화하여 중·저온형 양극을 제작하였다.¹⁵⁾ Georgia Institute of Technology의 Meilin Liu 그룹은 복합화된 양극 소재를 각종 제조 공정을 통해 제작하여 연료전지 제작 공정의 최적화를 시도하기 위해 양극층 내부에 조성의 변화를 주는 다층구조 양극층 (Multi-layered Cathode)을 제작하였다. sol-gel process, particle-solution spraying process, screen printing, combustion CVD 등의 제조 공정을 통하여 LSM-GDC, LSC-GDC, SSC (Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3.8})-GDC, SSC-SDC (Sm doped ceria) 등의 각종 복합 양극을 형성하였다.¹⁶⁻¹⁹⁾ 이들 중 combustion CVD를 통하여 제작된 SSC-GDC 와 SSC-SDC 전극의 경우엔 500°C 가량의 저온에서도 연료전지 동작이 가능한 물성을 갖는 것이 확인되었다. 이 밖에 최근 California Institute of Technology의 Zongping Shao 와 Sossina M. Halle에 의해 전극특성이 매우 우수한 양극 물질로써 Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3.8} (BSCF)가 발표되었는데, BSCF의 단일상을 이용하여 500°C와 600°C에서 각각 402mWcm⁻², 1,010mWcm⁻²의 우수한 전지 성능을 나타내는 단전지 제작에 성공하였다.²⁰⁾

비 Perovskite계 물질의 SOFC 양극에 대한 연구로는 M. Liu et. al.의 Ag-BICUVOX (Bi₂V_{0.9}Cu_{0.1}O_{5.35}, BICUVOX. 10)를 들 수 있다.²¹⁾ BICUVOX는 우수한 산소이온 전도성 물질이지만 산소 분압에 민감하게 반응하는 특성을 지니고 있어 전해질로는 사용하기가 어렵다. 하지만 양극의 산소 분압 조건에서는 작동에 문제가 없으므로 전자 전도성이 우수한 Ag와 혼합하여 양극을 제조함으로써 600°C

Table 1. 중·저온형 고체산화물 연료전지 양극소재 국내외 연구 개발 현황

양극	전해질	ASR	연구기관/연구자
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3.8} (LSCF)	GDC	1.0 Ωcm ² at 650°C	B.C.H Steele at Imperial College
Sr _{0.8} Ce _{0.1} Fe _{0.7} Co _{0.3} O _{3.8} (SCFC)	GDC	0.86 Ωcm ² at 700°C	B.C.H Steele at Imperial College
La _{0.8} Sr _{0.2} Co _{0.2} Fe _{0.8} O ₃ (LSCF)+GDC	GDC	0.6 Ωcm ² at 590°C	B.C.H Steele at Imperial College
Sm _{0.5} Sr _{0.5} Co O _{3.8} (SSC)+SDC	SDC	0.18 Ωcm ² at 600°C	M. Liu at Georgia Tech
Sm _{0.5} Sr _{0.5} Co O _{3.8} (SSC)+GDC	GDC	0.45 Ωcm ² at 500°C	M. Liu at Georgia Tech
Sm _{0.5} Sr _{0.5} Co O _{3.8} (SSC)+SDC	GDC	1.09 Ωcm ² at 500°C	M. Liu at Georgia Tech
Bi ₂ V _{0.9} Cu _{0.1} O _{5.35} (BICUVOX) + Ag	GDC	0.53 Ωcm ² at 500°C	M. Liu at Georgia Tech
La _{0.6} Sr _{0.4} Fe _{0.8} Co _{0.2} O _{3.8} (LSFC)+Ce _{0.8} Gd _{0.2} O ₃	GDC	0.11 Ωcm ² at 750°C	J.M. Ralph at Argonne Lab
Gd _{0.8} Sr _{0.4} CoO ₃ (GSC) + Ce _{0.8} Gd _{0.2} O ₃	GDC	0.1 Ωcm ² at 700°C	J.M. Ralph at Argonne Lab
Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3.8} (BSCF)	SDC	0.055-0.071 Ωcm ² at 600°C	Sossina M. Halle at Cal. Tech

이하에서 성능을 발휘하는 전지를 제작하였다. Ralph et. al. 에서 연구된 Ag-YDB (Ytria doped bismuth oxide), $YBa_2Cu_3O_7$ (YBaCuO), $Bi_2Sr_2CaCu_2O_9$ (BSCaCuO) 등도 낮은 산소 반응 활성화 에너지 및 분극 저항치를 나타내어 우수한 물성을 보이는 것으로 보고되어져 있다.¹⁴⁾

국내외의 주요 그룹에서 연구되고 있는 양극 물질들과 각각의 성능 특성에 대해서 Table 1에 정리하였다.

나. 미세구조 제어

복합체형 혼합전도성 공기극을 사용한다고 하더라도 이온전도성 분말의 임의적인 분산 형태가 만들어지기 때문에 전극 전체 부피 중 일부분만이 산소 환원의 활성점으로써 작용하게 된다. 따라서 전자전도성/이온전도성 두 상의 전극 입자들의 상호연결성, 상대적 크기 비, 공간분포 및 기공특성에 따라 작동온도와 전지출력특성에 영향을 미치게 된다. 현 단계에서 미세구조의 제어를 통한 성능향상을 시도한 연구로는 경사기능성 전극 (microstructure controlled graded electrode) 제작을 들 수 있다. 경사기능형 양극은 대표적으로 M. Liu et. al.에 의해서 연구가 진행되었으며, 그 모식도와 실제로 제작되어진 경사기능형 양극을 Fig. 1에 도시하였다.²²⁾ 기본적인 개념은 전해질과의 계면 층에 sub-micron 크기의 기공 구조를 형성하여 비표면적을 증대시켜 반응활성점을 증가시킨 반응 활성층 (reaction active layer)을 위치시키고, 그 상부에 전자 전도성이 우수한 수 마이크론 크기의 입자를 사용하여 거대 기공을 갖는 가스 투과층 (gas

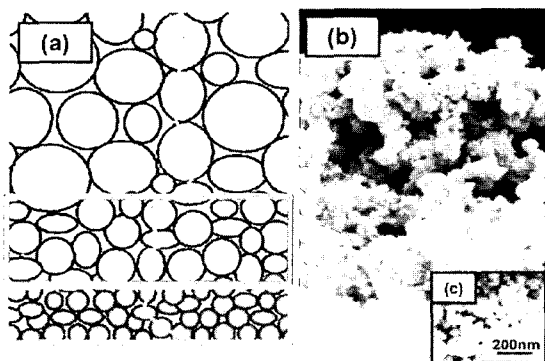


Fig. 1. (a) The conceptual art of FGL (Functionally Graded Layer) (b) SEM image of FGL which was fabricated by M. Liu et. al. (c) Nano-porous reaction active layer.

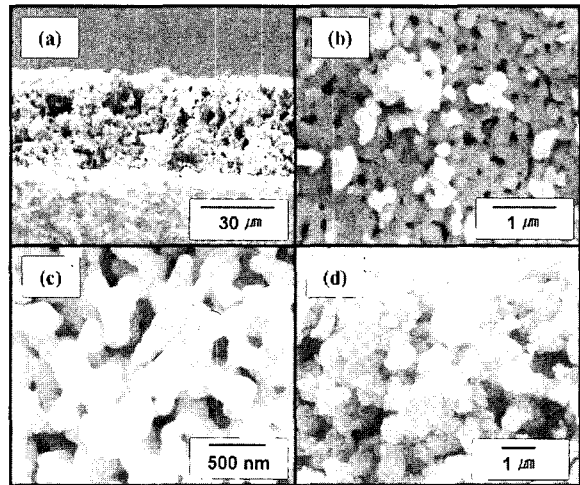


Fig. 2. SEM micrographs showing cross sectional view of the multilayered LSM-YSZ/LSM/LSCF cathodes : (a) the entire cathode; (b) the LSM-YSZ layer; (c) the LSM layer; and (d) the LSCF layer.

permeable layer)을 구성함으로써 전자의 공급이 용이할 뿐만 아니라 반응을 위한 산소 기체의 전극 내부로의 확산 또한 원활하게 이루어지게 하는 것이다.

실제로 경사기능형 양극이 우수한 전극 특성을 나타낸다는 사실을 본 연구팀의 실험을 통하여 확인할 수 있었다. Fig. 2는 YSZ 전해질 위에 스크린 프린팅을 통하여 제작된 약 40 μm 두께의 양극층을 나타낸 그림이다. LSM-YSZ를 사용한 반응 활성층과 LSCF로 이루어진 가스 투과층 외에 이들 층의 중간에 LSM으로 이루어진 중간층을 삽입하여 전체 양극을 구성하였으며, 하층부에서 상층부로 이동됨에 따라 100nm 에서 수 μm 크기의 계층적 기공구조를 형성하는 것이 확인되었다. 이렇게 제작된 반쪽전지의 분극 저항 측정을 실시한 결과, YSZ 전해질과 LSM 양극을 사용하였음에도 불구하고 750°C의 저온에서 1 Ωcm² 미만의 저항이 나타나는 것을 관찰하였다.

3.2. 음극

3.2.1. Ni-YSZ cermet

다공성 복합체를 구성하는 Ni-YSZ cermet은 값이 저렴하면서도 우수한 촉매 특성으로 인하여 연료극 물질로 현재 가장 널리 사용되고 있다. 고온의 환원 분위기에 안정하게 사용할 수 있으며, YSZ 전해질과 열팽창

계수가 유사하게 제조가 가능하며, 전자전도성인 Ni와 이온전도체인 YSZ 가 공존하여 전극반응에 필요한 활성점을 충분히 보유하고 있다. Nickel 은 수소 및 탄화수소계 연료의 개질 및 전기화학 반응에 대한 우수한 촉매 특성이 있으며 우수한 전자전도성 물질로 알려져 있다.^{23,24)} YSZ 는 nickel이 고르게 분산되며 전지가 작동하는 동안 nickel의 소결에 의한 구조적 변이를 억제하는 구조적인 역할을 하게 된다. 또한 우수한 이온 전도체로서 전극 내에서 삼상계면을 효과적으로 제공하는 역할을 하고 있다. 전극을 제조하는 방법에 따라 전기화학 반응이 나타나는 삼상계면의 면적 및 금속물질의 접촉 (Ni-Ni contact) 정도에 차이가 나타나게 된다. 따라서 Ni-Ni 입자간에 접촉에 의한 삼차원 necking 구조가 효율적으로 이루어 질 수 있도록 Fig. 3에서와 같이 YSZ 분말 표면에 Ni 나노 분말을 다공성으로 접합하여 반응점을 확대하는 방안이 제안되고 있다.

최적의 전극 특성을 지닌 전극을 제조하기 위해서는 일정한 강도를 가지면서도 연료가스가 기공 구조 내로 원활히 확산할 수 있도록 다공성 (기공율 > 40%, 기공크기 > 1 μm)으로 제조되어야 한다. 그러나 전극과 전해질의 계면 특성 및 전극 상부에 전해질의 형성을 고려하였을 때는 다층구조 (graded structure)를 갖도록 전극을 디자인 하는 것이 바람직하다. 따라서 전극 내부의 가스 유동을 고려하여 Fig. 4에 도시한 바와 같이 연료극 지지체 하부는 기공율, 기공크기 및 비표면적이 높은 다공성 구조를, 또한 상부는 기공율 및 비표면적은 높으나 기공크기는 작은 기능층을 갖도록 제조하는 것이 바람직하다.

SOFC를 장기적으로 사용할 경우 부득이하게 전지의 작동을 멈추었다가 다시 가동하는 경우가 발생하는데, 이때 전극 내에 산소 분압 변화에 따른 환원 및 산화 분위

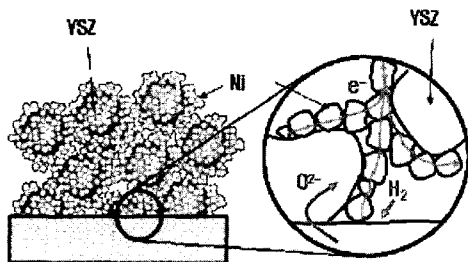
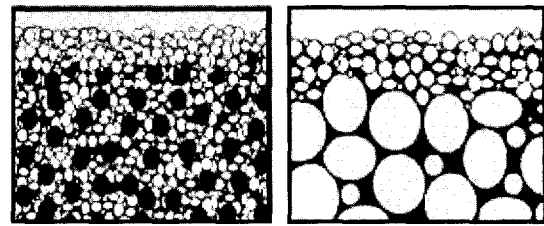


Fig. 3. Model on reaction zones of hydrogen oxidation at anode using NiO-YSZ composite particles.



(a) template pyrolysis (b) Particle size gradient

Fig. 4. Schematic diagram of functionally graded anode structure: (a) template pyrolysis and (b) Particle size gradient.

기가 형성되어 전극 용적의 변화와 함께 응력 및 결함이 발생하게 된다. 따라서 산화/환원 분위기가 반복될 경우 전극의 구조가 깨지게 되고 전극/전해질 박리현상 등이 발생하게 된다. 따라서 산화/환원 분위기에서도 효율적으로 작동할 수 있는 전극이 개발되어야 한다.

3.2.2. 새로운 음극 물질

대부분의 연료전지는 수소를 연료로 사용하고 있으나, 경제성을 고려하여 가까운 미래에는 메탄 (CH₄)과 같은 연료를 사용하는 연료전지가 일반화 될 것으로 예상된다.²⁵⁾ 현재 중·대형 발전 및 가정용 연료전지는 외부에서 천연가스를 개질 하도록 별도의 장치를 이용하고 있으나 향후 자동차용 (mobile) 및 휴대용 SOFC 의 상용화를 위해서는 시스템이 간단하고 경제적이어야 하며, 따라서 연료의 개질이 전지의 작동과 함께 내부에서 이루어질 수 있는 방식이 효율적이라 할 수 있다. 그러나 탄화수소계 천연가스 연료를 사용할 경우 전극 내에 탄소 및 황에 의한 피독 현상이 나타날 수 있으며, 특히 중·저온형 SOFC의 경우 전지 효율이 매우 낮다는 단점이 있다.²³⁻²⁵⁾ 이러한 한계를 극복하기 위하여 Northwestern Univ.의 S.A. Barnett 는 ceria - ((Y₂O₃)_{0.15}(CeO₂)_{0.85}: YDC)를 첨가하여 제조한 연료극 (Ni-YSZ/YDC) 을 이용하여 전극 내 침착된 탄소의 산화를 촉진하여 탄소 침착을 억제하는 것에 대해 연구하고 있다.²⁵⁾ 또한 탄화수소계 연료를 개질과정 없이 직접 산화시키는 방식을 위하여 새로운 연료극 소재 개발이 주를 이루고 있으며, 탄화수소에 비 활성인 구리(Cu), 금(Au), 은(Ag) 와 같은 물질을 니켈과 치환 또는 합금 하여 촉매반응을 억제 하고, 전극 내에서 탄화 수소의 산화 반응을 원활하게 일으키기 위

하여 ceria(CeO₂)를 촉매로 사용하는 방안이 연구되고 있다. 일례로, University of Pennsylvania 의 R.J. Gorte 는 니켈 전극을 사용하지 않고 Ni 보다 전기화학 촉매 활성이 낮은 Cu를 첨가하여 Cu-ceria-YSZ 연료극을 개발하였으나 Cu의 저 용점으로 인하여 전지 셀 제조 공정에 한계를 가지고 있다.^{26,27)} 현재 사용하고 있는 Ni-YSZ 연료극은 고온의 산소 분압에 따라 골격구조가 변화하여 응력이 발생하고 박리와 같은 결함 및 파괴가 발생하게 된다. 이것은 니켈의 산화/환원에 따른 부피 변화에서 기인하며 니켈을 사용하지 않고 전극을 구성하는 방법이 제안되고 있다. University of StAndrews 의 John T.S. Irvine 은 Perovskite계 혼합전도성 물질인 La_{0.75}Sr_{0.25}Sr_{0.5}Mn_{0.5}O₃을 이용하여 산소 분압에 대한 저항성이 강하면서도 소량의 수증기 개질에도 효율적으로 작동할 수 있는 전극을 개발하고 있다.²⁸⁾

4. 맺음말

친환경적인 에너지 자원의 개발에 대한 필요성이 날로 심각하게 대두되고 있으며, 이미 화석 연료의 대체 자원으로 수소 에너지 이용에 대한 연구가 전 세계적으로 활발히 진행되고 있다. 수소 에너지의 핵심 동력원은 연료전지가 될 것이고, 특히 SOFC와 같은 고효율 청정 에너지원의 개발이 필요하게 될 것이다. 이러한 미래사회의 지속가능형 에너지원에 대한 수요를 충족시키기 위해 기존의 연료전지의 작동온도를 획기적으로 낮추는 것이 중요하며, 핵심 구성요소인 전극소재 개발은 중·저온형 SOFC 개발을 위해 매우 중요하다고 할 수 있다. 이러한 전극소재를 확보하기 위하여 전극 계면에서의 반응 조건과 변환효율 극대화를 위한 전기화학적 제어기술 및 재료의 향상된 물성 활용에 기반을 두고 있는 소재기술을 도입할 필요가 있다.

참고문헌

1. N. Q. Minh and T. Takahashi, Science and Technology of Ceramic Fuel Cells, 1-3, Elsevier, Amsterdam (1995).
2. J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleinogel, D. Perednis, and L. J. Gauckler, "Fabrication of Thin Electrolytes for Second-Generation Solid Oxide Fuel Cells", *Solid State*

- Ionics*, 79-96, 131 (2000).
3. J. P. P. Huijsmans, F. P. F. van Berkeim and G. M. Cheistic, "Intermediate Temperature SOFC - a Promise for the 21st Century", *J. Power Sources*, 107-110, 71 (1998).
4. C. Wang, W. L. Worrell, S. Park, J. M. Vohs and R. J. Gorte, "Fabrication and Performance of Thin-Film YSZ Solid Oxide Fuel Cells", *J. Electrochem. Soc.*, A864-A868, 148 (2001).
5. B. C. H. Steele, "Interfacial Reactions Associated with Ceramic Ion Transport Membranes", *Solid State Ionics*, 157-165, 75 (1995).
6. S.P. Simner, J.F. Bonnett, N.L. Canfield, K.D. Meinhardt, J.P. Shelton, V.L. Spernkle and J.W. Stenvenson, "Development of Lanthanum Ferrite SOFC Cathodes", *J. Power Sources*, 1-10, 113 (2003).
7. F. K. Mogham and D. A. Stevenson "Oxygen Diffusion and Solubility Studies in Ag and Pt Using Ac Impedance Spectroscopy", *J. Electrochem. Soc.*, 1329-1331, 133 (1986).
8. M. Juhl, S. Primdahl, C. Manon and M. Mogensen, "Performance/Structure Correlation for Composite SOFC Cathodes", *J. Power Sources*, 173-181, 61 (1996).
9. E. P. Murray, T. Tsai and S. A. Barnett, "Oxygen transfer Processes in (La,Sr)MnO₃/Y₂O₃-Stabilized ZrO₂ Cathodes: an Impedance Spectroscopy Study", *Solid State Ionics*, 235-243, 110 (1998).
10. E. P. Murray and S. A. Barnett, "(La,Sr)MnO₃-(Ce,Gd)O_{2-x} Composite Cathodes for Solid Oxide Fuel Cells", 265-273, 143 (2001).
11. J. -W. Kim, A. V. Virkar, K. -Z. Fung, K. Mehta and S. C. Singhal, "Polarization Effects in Intermediate Temperature, Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells", *J. Electrochem. Soc.*, 69-78, 146 (1999).
12. B.C. H. Steele, "Survey of Materials Selection for Ceramic Fuel Cells II. Cathodes and Anodes", *Solid State Ionics*, 1223-1234, 86-88 (1996).
13. M. T. Colomer, B. C. H. Steele and J. A. Kilner, "Structural and Electrochemical Properties of the Sr_{0.8}Ce_{0.1}Fe_{0.7}Co_{0.3}O_{3-δ} Perovskite as Cathode Material for ITSOFCs", *Solid State Ionics*, 41-48, 147 (2002).
14. J. M. Ralph, A. C. Schoeler and M. Krumpelt, "Materials for Lower Temperature Solid Oxide Fuel Cells", *J. Mater. Sci.*, 1161-1172, 36 (2001).
15. V. Dusastra and J. A. Kilner "Optimization of Composite Cathodes for Intermediate Temperature SOFC Applications", *Solid State Ionics*, 163-174, 126 (1999).
16. Y. Liu, W. Rauch, S. Zha and M. Liu, "Fabrication of Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ} Cathodes for Solid Oxide Fuel Cells Using Combustion CVD", *Solid State Ionics*, 261-268, 266 (2004).
17. C. Xia, Y. Zhang, and M. Liu, "LSM-GDC Composite Cathodes Derived from a Sol-Gel Process", *Electrochemical and Solid-State Letters*, A290-A292, 6 (2003).



18. Y. Liu, S. Zha and M. Liu, "Nanocomposite Electrodes Fabricated by a Particle-Solution Spraying Process for Low-Temperature SOFCs", *Chem. Mater.*, 3502-3506, 16 (2004).
19. Y. Liu, S. Zha and M. Liu, "Novel Nanostructured Electrodes for Solid Oxide Fuel Cells Fabricated by Combustion Chemical Vapor Deposition (CVD)", *Adv. Mater.*, 256-260, 16 (2004).
20. Z. Shao and S. M. Halle, "A High-Performance Cathode for the Next Generation of Solid-Oxide Fuel Cells", *Nature*, 170-173, 431 (2004).
21. C. Xia and M. Liu, "Novel Cathodes for Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells", *Adv. Mater.*, 521-523, 14 (2002).
22. Y. Liu, C. Compson and M. Liu, "Nanostructured and Functionally Graded Cathodes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells", *J. Power Sources*, 194-198, 138 (2004).
23. W.Z. Zhu and S.C. Deevi, "A Review of the Status of Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells," *Mat. Sci. & Eng. A*, 228-239, 362 (2003).
24. S.P. Jiang and S.H. Chan, "A review of Anode Materials Development in Solid Oxide Fuel Cells," *J. Mater. Sci.*, 4405-4439, 39 (2004).
25. E. Perry Murray, T. Tsai, and S.A. Barnett, "A Direct-Methane Fuel Cell with a Ceria-Based Anode", *Nature*, 649-651, 400 (1999).
26. A. Atkinson, S. Barnett, R.J. Gorte, J.T.S. Irvine, A.J. Mcevoy, M. Mogensen, S.C. Singhal, and J. Vohs, "Advanced Anode for High-Temperature Fuel Cell", *Nature*, 17-27, 3 (2004).
27. H. He, J. M. Vohs, and R.J. Gorte, "Effect of Synthesis Conditions on Performance of Cu-CeO₂-YSZ Anode in SOFCs," *J. Electrochem. Soc.*, A1470-A1475, 150 (2003).
28. S. Tao and J. T.S. Irvine, "A Redox-Stable Efficient Anode for Solid-Oxide Fuel Cells", *Nature*, 320-323, 2 (2003).



현상훈

- 1966년 연세대학교 화학공학과 공학사
- 1970년 연세대학교 화학공학과 석사
- 1972년 연세대학교 세라믹공학과
- 1975년 박사과정 수료
- 1977년 미국 Penn. State University 화학공학과 M. S.
- 1980년 미국 Penn. State University 화학공학과 Ph. D.
- 1983년 연세대학교 세라믹공학과 교수 ~현재
- 1994년 일본 Yokohama National Univ., Visiting Scholar
- 1998년 미국 Sandia National Laboratory, Visiting Scholar



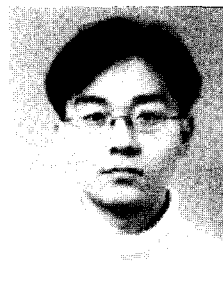
문주호

- 1986년 연세대학교 요업공학과 학사
- 1990년 미국 Univ. of Florida 재료공학과 M.S.
- 1992년 미국 Univ. of Florida 재료공학과 Ph.D.
- 1996년 미국 Massachusetts Institute of Technology, Post-Doctor
- 1998년 일본 통산성 나고야 공업기술원 초빙연구원
- 2000년 연세대학교 신소재공학부 부교수 ~현재



김선동

- 1995년 연세대학교 세라믹공학과 공학사
- 2002년 연세대학교 세라믹공학과 석박사 통합과정 ~현재



송화섭

- 1999년 연세대학교 재료공학부 세라믹 전공 공학사
- 2003년 연세대학교 세라믹공학과 석박사 통합과정 ~현재