

## 고체산화물연료전지 애노드의 재료개발동향

손영목<sup>†</sup> · 조 만 · 길상철 · 김상우 · 나도백

한국과학기술정보연구원 기술정보분석실

(2009년 8월 12일 접수, 2010년 6월 8일 수정, 2010년 6월 10일 채택)

### Anode materials advance in solid oxide fuel cells

Young Mok Son<sup>†</sup>, Mann Cho, Sang Cheol Kil, Sang Woo Kim, and Do-Baek Nah

Korea Institute of Science Technology Information

(Received 12 August 2009, Revised 8 June 2010, Accepted 10 June 2010)

#### 요 약

고체산화물연료전지(SOFCs)는 연료가스를 전기화학반응을 통하여 전기에너지로 직접 전환한다. SOFCs의 이 점은 수소인프라가 구축되기 이전이라도 연료의 다양성으로 연료전지를 효과적으로 구동할 수 있다. 한편 낮춰진 운전온도의 IT-SOFCs는 일부 재료의 개발은 다소 여유가 있으나 SOFCs의 완성을 위한 긴 수명과 내구성의 달성을 위한 도전은 계속되고 있다. SOFCs에 유용하게 사용하는 연료는 탄화수소인 천연가스이다. 애노드 재료로 가장 보편적으로 사용하는 재료는 Ni/YSZ서멧이다. 그러나 이는 몇 가지 단점을 가져 연료조건 하에서 혼합전도도를 나타내는 새로운 애노드 재료의 개발이 필요하다. 이 논문은 SOFCs 애노드 재료개발에 대한 최근 동향을 기술한다.

**주요어** : 고체산화물연료전지, 애노드, 연료극, 페로브스카이트, 피로클로르, 내황성, 반응기구

**Abstract** — Solid oxide fuel cells(SOFCs) directly convert the fuel gases to electric energy through electrochemical reactions. The advantage of SOFCs is that they easily operate with diversified fuels such as natural gases owing to their high temperature operation. However, high temperature operation also incurs the challenge in enhancing long term reliability and durability of SOFCs. The most commonly used anode material is Ni/YSZ. This has, however, some drawbacks in terms of long-term reliability at high temperatures, hydrocarbon fuel usages, and so on, therefore the need to develop the new anode materials increases. This article summarizes the trend of the novel anode materials development of SOFCs.

**Key words** : SOFCs, anode, perovskite, pyrochlore, sulfur tolerant, reaction mechanism

#### 1. 서 론

고체산화물연료전지(SOFC)는 연료의 화학 에너지가 전기 에너지로 전환되는 연료전지의 한 형태이다. SOFC는 일반적으로 770-1270 K의 고온에서 운전된다. SOFC는 전해질, 전극이 고체 상태이기 때문에 평판형과 원

통형의 셀로 제조하며 지지체에 따라 전해질과 전극 지지형태 등이 있다. 평판형 SOFC는 전력밀도 및 생산성이 높고 대형화에 용이하며 전해질 박막화가 가능하다. 이는 구조가 단순하다는 장점으로 Siemens AG, Sanyo, Ztek, CFCL 등이 꾸준히 연구하고 있다.

전해질 지지형 SOFC는 전해질의 두께가 100-200  $\mu\text{m}$ 으로 기계적 강도가 우수하고 대면적으로 만들기 쉬운 장점이 있는 반면, 고온 소결과 열팽창계수(TEC)가 다른 단점이 있다. 이의 단점에 대한 대안으로 전극

<sup>†</sup>To whom corresponding should be addressed.  
KISTI, ReSEAT program Korea Institute of Science and Technology,  
Seoul, Korea  
Tel : 02-3299-6231; E-mail : yson@kisti.re.kr

지지 SOFC는 전기 전도도가 높고 두께를 증가 시켜도 비저항의 증가가 무시할 정도여서 1993년 독일의 Julich가 개발한 이래 많이 연구되고 있다. 전해질 지지 SOFC보다 100°C 이상 낮은 온도에서 구동된다.

원통형 SOFC의 경우 기체 밀봉이 필요 없고 기계적 강도가 우수하여 상용화에 가장 접근한 SOFC 디자인으로 평가 받는다. 그러나 이 디자인은 전류 이동 경로가 길어 내부 저항이 높고 출력밀도가 낮아 저온형으로의 전환이 곤란하고 생산 단가가 높다는 단점이 있다.

SOFC에서 캐소드(산소극)는 분자산소를 산소이온으로 환원시킨다. 가장 일반적으로 알려진 캐소드소재는 Sr첨가LaMnO<sub>3</sub>(LSM)이다. 근래에 많은 혼합이온전자전도체(MIEC)로 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> [1,2] Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> [3], Sm<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> [4] 등이 사용되고 있다. 이상적인 캐소드 소재는 산소분자를 쉽게 분해시키고 높은 전자전도도와 이온전도도를 가지며 전해질과 열팽창계수가 비슷해야한다.

전해질은 공기와 연료를 분리시킬 수 있게 치밀해야하고 높은 이온전도성을 가지면서 전자전도도는 극히 낮아야한다. 산소분압의 넓은 범위에서 산소환원 등 성능이 유지되어야한다. 산소분압은 캐소드의 ~1기압에서 애노드의 ~10<sup>-20</sup> 기압이하로 까지 변하기 때문이다 [5]. SOFC의 운전온도는 전해질에서 충분한 이온전도도가 이루어지게 하는 것이다. 가장 널리 사용되는 전해질 재료는 YSZ이다. 이는 넓은 범위의 산소분압에서 화학적, 기계적으로 안정하며 값이 싸기 때문이다. 다른 산화물로 LSGM 등도 사용되고 있다 [6].

애노드(연료극)는 연료의 전기화학적 산화반응과 전하를 외부로 전달하는 역할을 한다. 전위구배에 의해 애노드로 이동된 산소이온은 연료의 산화반응에 소비된다. 이때 애노드는 연료에 대한 촉매특성이 중요하다. 애노드소재는 전해질이나 접촉재와 화학적, 열적 특성이 비슷해야한다. 애노드는 기화된 연료의 이동경로를 제공하며 접촉재로 전자를 보내고, 전해질로부터 이동된 산소이온을 받아 연료를 산화시킨다.

SOFC 성능은 애노드 미세구조에 크게 영향을 받는다. 이는 주로 제조공정에서 결정된다. 전기화학반응은 산소이온 전도체(전해질), 전자전도체(전극)와 기상이 접촉하는 삼상계면(TPB)에서 일어난다 [5]. TPB의 크기는 미세구조와 각 부품의 조성이 크게 영향을 미치는데, 이론적 실험적 많은 확인을 통해 TPB는 전

해질로부터 10 μm정도에 해당한다고 밝혀졌다 [5,7,8]. 결국 SOFC 애노드의 성능은 전자전도도, 이온전도도, 기공구조 및 촉매활성 등에 의하여 결정된다 [7,8].

## 2. 기존의 서멧 재료

전자전도와 촉매 역할을 하는 세라믹-금속복합재료(서멧)로 YSZ과 Ni을 함유하는 것이 지금까지 일반적인 SOFC 애노드재료이다 [9]. 복합재료 전극으로 Zr 첨가물은 충분한 파워밀도와 내구성, 특히 열팽창을 조절하기 위한 많은 중요 기능을 갖고 있다. 복합재료층은 전자/산소이온과 가스의 침투경로를 제공하기 때문에 서멧 성능은 미세구조에 크게 의존한다. 이는 Ni-YSZ 애노드의 계면 저항을 최소화하고 삼상계면(TPB)의 길이를 증가시키는 것인데, 작은 Ni 입자와 높은 Ni/YSZ 입자비를 적용하게 된다 [10].

비슷한 입자크기로 된 서멧의 침투 문턱은 금속상이 약 30vol.%로 알려져 있다. 그러나 본질적인 분산은 항상 미세구조의 차이에서 관찰된다. 수소의 다공성 Ni-YSZ 복합재료의 전기전도도는 Ni 30vol.%까지는 반도체형 거동을 나타내며, 50%까지 Ni 함량이 증가하면 금속성이 된다. 전기화학 성능을 위한 YSZ의 적절량은 애노드 공정조건에 따르고 보통 30-60 vol.% 범위에서 적용한다 [11].

애노드를 구성하는 2가지 성분 중에서 Ni은 연료인 메탄의 직접산화와 수증기개질에서 촉매활성과 전자 전도성을 부여한다. 애노드 중의 YSZ는 전해질과의 열팽창 계수차이를 줄이고 이온전도를 통해 반응영역을 증가시키며 Ni의 소결을 억제하는 구조적 지지체역할을 한다 [5,12].

Ni-YSZ 애노드의 단점은 산화환원반응에 대한 안정성 및 황에 대한 저항성이 낮다. 탄화수소계연료를 사용할 경우 카본증착이 쉽고 장기간작동은 Ni의 응집경향이 있다는 것이다. 특히 Ni은 수증기개질에서 충분한 수증기공급이 없으면 카본 증착이 쉽게 일어난다. 따라서 탄화수소계 연료시스템에 적용하기에는 부적합하다.

카본증착문제를 해결하기위한 여러 방안이 제시되었다. 첫째는 작동온도를 750°C로 낮추는방법을 Steele 등이 제시하였다 [13]. 둘째는 애노드소재를 대체하는 것이다. Gorte 등 [14]은 Cu-CeO<sub>2</sub>-YSZ/SDC로 구성되는 애노드를 사용하여 천연가스연료에 대해 연료전지 성능을 크게 향상시켰다. Ni과 달리 Cu는 카본증착

에 관한 촉매활성이 없다. 이는 전도체로서 효과적이다.

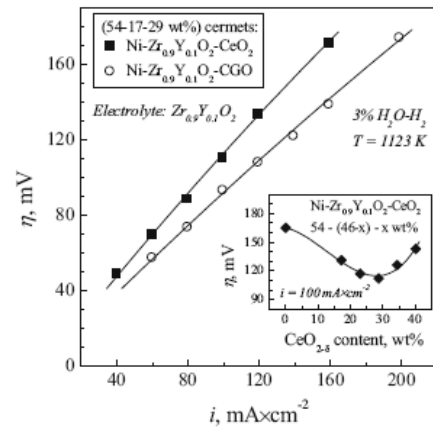
한편  $\text{CeO}_2$ 는 산소흡착과 전도특성으로 인해 탄화수소의 산화반응에 대해 높은 촉매활성을 갖는다. 메탄이외에도 에탄, 부탄, 톨루엔 등 여러 탄화수소계에 대한 산화특성이 보고된바 있다. 그러나 Cu는 Ni에 비해 촉매특성이 양호하지 않고 이를 애노드로 이용할 경우, 전지의 전력밀도와 녹는점이 같이 낮아져서 고온 제조공정을 적용하는 것이 곤란하다는 문제점이 있다. Cu를 포함하는 애노드의 촉매활성과 안정성을 향상시키는 방법 중의 하나는 Ni과 같은 활성금속과 합금화하는 것이다 [15].

Kim 등 [16]은 상대적인 함량을 달리한 Cu/Ni 합금을 애노드로 사용하여 탄화수소 분위기에서 실험한 결과 약간의 카본이 증착되기는 하였으나 시간에 따라 출력밀도가 향상되는 것을 관찰하였다. Lee 등 [17]은 Cu/Ni 또는 Cu/Co로 구성된 애노드의 성능을 평가하여 단일 금속으로 이루어진 애노드를 사용한 경우와 비교하여 카본형성이 감소하는 것을 확인하였다. Xie 등 [18]은 3성분으로 구성된 합금을 이용한  $\text{Fe}_x\text{Co}_{0.5-x}\text{Ni}_{0.5}/\text{SDC}$ 를 애노드로 하는 SOFC를 연구한 결과, 계면저항이 매우 낮아짐을 확인하였다. 종래의 Ni/YSZ 문제점을 해결하기 위한 세 번째 방법은 피로브스카이트, 텅스텐 브론즈 또는 피로클로르 구조의 물질을 포함하는 애노드로 대체하는 것이다.

카본 석출과 황 피독과 관련된 내구성은 1970년대부터 연구노력이 집중되었는데 [19], Cu의 활성은 C-C 본드 파괴는 우수하나 전도도가 취약하다. Fe와 Co도 높은 전류밀도 하에서 금속산화물을 일으켜 심각한 결점이 있다. 서멧을 최적화하는 다른 방법은  $\text{ZrO}_2$ 기반 조성에 도핑이나 애노드 반응층을 확대하여 n형 전자전도를 증가시키는 방법이 보고되어 있다 [20].

### 3. 세리아기반 애노드

SOFC 애노드에 세리아를 도핑한 것은 1960년대부터인데,  $\text{CeO}_{2.8}$ 기반 첨가물과 층을 도입하는 것은 애노드 개발에서 가장 주목받는 것 중의 하나였다. 우선  $\text{CeO}_2$ 는 환원 분위기에서  $\text{Ce}^{4+}$ 가  $\text{Ce}^{3+}$ 로 환원되므로 혼합전도성을 나타낸다. 산소 빈자리의 형성과  $\text{CeO}_2$ - $\text{Ce}_2\text{O}_3$ 의 가역적인 전이가  $\text{CeO}_2$ 의 높은 산화활성을 나타내는 이유이다 [21]. 이는 탄화수소나 바이오가스 연료로 운전되는 SOFC에서 카본 산화에 강하다 [22]. 또한 환원된  $\text{CeO}_{2.8}$ 와 유도체는 혼합 산소이온과 n형



\*29 wt.%의  $\text{CeO}_{2.6}$  혹은  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2.6}$ (CGO)가 YSZ 전해질과 1123 K에서 접촉할 때, 작은 창은 100  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 Ni-YSZ- $\text{CeO}_{2.6}$  서멧층의 애노드 과전압을 보여준다

Fig. 1. 2 서멧조성의 애노드 과전압 vs. 전류밀도 의존성 [24]

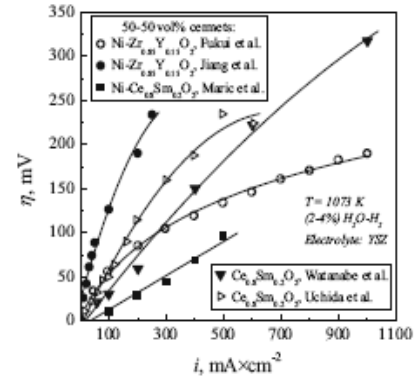


Fig. 2. YSZ에 적용한 지르코니아와 세리아기반전극의 가습수소분위기에서 애노드과전압의 비교 [10,23,25-28]

전자전도도를 가져 이동 성질과 환원성이 향상된다. 이는 역셉터형 도핑으로 강화되는데 전극 성능에 긍정적 효과를 준다(Fig. 1) [10].

일예로 YSZ 전해질과 결합한  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2.8}$ ( $x=0-0.4$ ) 애노드가 1073-1273 K에서 가습수소로 운전될 때 최대 전력밀도는  $x=0.2$ 의 조성일 때이다 [23].

세리아 고체용액의 전자전도는 결정적인 옴손실이나 애노드분극에 영향을 주는 전류의 한계보다 낮다. 따라서 이는 추가적인 금속성분의 도입이 필요하다. Fig. 2는 YSZ-과 (Ce,Sm) $\text{O}_2$ 기반 애노드의 성능에 관한 몇가지 선택된 데이터를 보여준다.

Ni과 여러 가지 혼합 전도 성분을 포함하는 전극층의 비교 시험은  $\text{Nd}(\text{Ca})\text{Ga}(\text{Co},\text{Mg})\text{O}_{3.8}$  피로브스카이트나  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_{7.8}$  피로클로르 서멧은 세리아의 것보다 본질적으로 열악하다 [24]. 세리아기반 첨가물의 역할

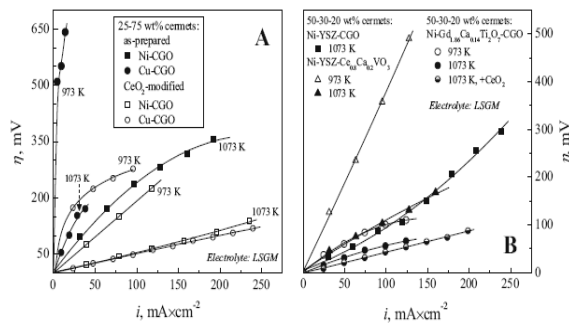


Fig. 3. A, B 과전압 vs. 전류밀도의존성, Ce함유 서멧 애노드/전해질( $(La_{0.9}Sr_{0.1})_{0.98}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ 에서 다공 전극위에 세리아를 침윤한 후의 비교 [34]

에 대한 정성적인 결론은 3상 서멧의 연구에서 도출된다. 3상서멧은 Ni, Cu, YSZ, CGO를 포함한다. 그리고 다른 혼합전도체로 형석관련  $TbZrO_{4-6}$  [29], 지르콘형  $Ce_{0.8}Ca_{0.2}VO_{4+6}$  [29],  $Gd_{1.86}Ca_{0.14}Ti_{2}O_{7-8}$  [30] 피로클로르와 퍼로브스카이트  $La_{0.9}Sr_{0.1}Al_{0.65}Mg_{0.15}Fe_{0.2}O_{3-6}$  [31]가 있다. 또한 메탄산화 시험은 Cu, 바이메탈 Cu-Ni와  $Ce(Ln)O_{2-6}$  (Ln= Gd 혹은 Tb) [32]의 촉매 위에서 이루어진다.

그러나 Ni-세리아 서멧은 국지적인  $p(O_2)$  변화와 사소한 TEC 불일치에서 오는 불안정성이 있다. 이는 YSZ 같은 열팽창과 산화환원에 안정한 상을 도입하여 애노드분극의 증가를 억제할 수 있다. 세리아기반 조성물은 온도감소와 더불어 기능이 증가하여 IT(중온) SOFC의 운전조건에서는 거의 필수적으로 되었다. Kurokawa 등 [33,34]은 서멧 애노드표면에 나노결정 세리아를 침윤시켜서 고체 전해질과 전극의 TPB와 전극표면적을 확대, 입자간 접촉을 좋게 하면서 교환 속도를 강화하였다. 이는 또한 황 피독 저항성도 증가시켰다 (Fig. 3).

Ye 등 [35]은 Cu-CeO<sub>2</sub>-ScSZ(scandia stabilized zirconia) 애노드를 이용한 SOFC를 에탄올을 연료로하여 평가하였는데, 비록 에탄올의 산화기구는 불명확하나 카본의 증착없이 일정한 출력이 얻어진다고 보고하였다. Ruiz-Morales 등은 서멧중에서 CuO-Zr<sub>0.57</sub>Y<sub>0.15</sub>Ce<sub>0.15</sub>Ti<sub>0.13</sub>O<sub>2-6</sub> (60-40 wt.%)의 환원으로 얻어진 전극은 773 K에서 가장 좋은 성능을 보였다. 그러나 873 K 이상으로 가열하면 미세구조의 열화가 나타났다 [36].

Barnett 등 [37]은 일반적인 애노드 소재에 Ru-CeO<sub>2</sub>가 촉매로 포함된 SOFC에서 이소옥탄을 연료로 한 경우에 카본이 증착되지 않는다고 보고하였다. 다만, 촉매층은 연료가 애노드로 확산하는 속도를 낮춤으로

써 전지의 출력밀도를 저하시키는 단점을 지적하였다. Sun 등 [38]은 연료전지의 구조를 촉매지지체로 꽃모양 메조다공 CeO<sub>2</sub>미소구체를 사용하여 개선하였다. CeO<sub>2</sub>-Ru미소구체 촉매층을 사용하는 연료전지의 성능은 600°C에서 최고전력밀도 0.654 W/cm<sup>2</sup>를 생산하였다. Electrochemical impedance spectroscopy(EIS) 분석으로 이의 애노드반응의 키네틱특성이 뚜렷이 강화되었음을 보여주었다.

Antonucci 등 [39]은 Ru/CGO촉매와 Cu집전체의 SOFC로 프로판의 직접산화와 내부개질에 대하여 연구하였다. 프로판 존재하의 전기화학성능은 분극저항이 수소일 때보다 4배의 영향을 보였다. 그러나 스팀 개질은 800°C에서 프로판이 합성가스로 90%w 전환하였다. 750°C에서의 운전은 카본증착현상은 관찰되지 않았다. Ahn 등(40)은 Cu-CeO<sub>2</sub>에서 CeO<sub>2</sub>를 Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub>고용체로 대체한 경우에 열적안정성이 향상된다고 보고하였다. 이는 환원성이 향상된 것으로 설명하였다.

#### 4. 퍼로브스카이트형 애노드

애노드재료를 대체할 수 있는 재료에 대한 연구는 음이온 치환과 나은 이동 성질을 갖는 퍼로브스카이트 관련 구조를 갖는 산화물들로 이들은 스피넬, 형석, 피로클로르 같은 것이다 [41]. 퍼로브스카이트 관련 상은 낮은  $p(O_2)$ 에서 안정하고 높은 전자전도와 산화분위기에서 충분한 안정성을 가지나, 코발타이트, 망가나이트와 페라이트기반 화합물은 애노드 조건하에서 열역학적으로 다소 안정하지 못하다 [42,43].

희토류 바나데이트, 몰리브데이트 같은 화합물은 환원분위기에서는 매력적인 성질을 보이나 산화에서는 상변화가 일어나 저전도도 재료를 형성한다. 그래서 3성분 산화물 화합물로 애노드 개발에 사용될 수 있는 모체는 Cr과 Ti함유 시스템으로 제한적이다. 가장 잘 알려진 LaCrO<sub>3</sub>는 개질과 카본석출과 관련된 반응에는 상당히 안정하다고 보고되어있다 [41].

다른 퍼로브스카이트로 란타늄크로마이트의 p형 전자전도도와 촉매활성은 La<sup>3+</sup>를 알칼리토 음이온으로 치환하여 강화할 수 있다. 770 K 이상에서는 (La,A)CrO<sub>3-6</sub> (A=Ca,Sr)애노드는 코킹없이 메탄 산화와 분해를 일으켜 탄화수소 연료를 SOFC에 적용하기 쉽게 한다. 그러나 크로마이트의 전기화학 성질은 취약하여 느린 표면 교환, 애노드조건하의 낮은 이온 전도도와

고체전해질의 약한 접착을 나타낸다 [42].

대부분의 크로마이트 기반 조성, 특히  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_{3-6}$  ( $x=0.2-0.3$ )과 그의 유도체는 상응된 온도에서도  $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{CH}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ 분위기에서 대단히 높은 분극저항을 나타낸다 [44]. 세리아 첨가물을 가하여 과전압을 결정적으로 감소시키기도 한다. Madsen 등 [45]은  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.98}\text{V}_{0.02}\text{O}_{3-6}$ ,  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-6}$ 와  $\text{NiO}$  (47.5:47.5:5 wt.%)를 환원시키고  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-6}$  전해질과 결합한 복합애노드의 경우 1023 K에서 분극저항이 450 mV셀 전압과 개회조건에서 각각  $\sim 0.8 \Omega\text{cm}^2$ 과  $0.1 \Omega\text{cm}^2$ 로 보고하였다. 페로브스카이트인  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-6}$  ( $x=0.2-0.3$ ;  $y \leq 0.5$ )와  $\text{Sr}_2\text{MoMg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{6-6}$ 는 우수한 특성이 보고되어 있다 [46,47]. 이들은 낮은  $P(\text{O}_2)$ 에서 산소결합격자의 안정화가 가능한데, 이는  $\text{Mg}^{2+}$ 와  $\text{Mn}^{2+}$  양이온은 8면체와 4면체 배위결합으로 안정한 것과 높은 원자가 양이온이 이웃하는 산소 다면체를 유지하기 때문이다. 이러한 LSCM의 큰 장점은 산화 환원 분위기에서 전기화학 활성을 갖는 것과, 여러 가지 고체전해질과의 호환성 및 환원할 때 상변화에도 불구하고 좋은 규격 안정성을 갖는 것으로 설명한다 [46,48-51].

예를 들면 Tao [45] 등은 YSZ위에 석출시킨 다공성  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-6}$  층을 Au메시로 커버하였다. 이는 1198 K에서 묽은 수소와 100%수소에서 각각 0.90,  $0.47 \Omega\text{cm}^2$ 의 애노드분극저항을 보였다. 이는 탄화수소계 연료하에서도 안정하게 작동함으로써 Ni/YSZ가 지닌 제한점을 극복할 수 있었으며 YSZ전해질과 열팽창계수도 비슷하다. 다만 LSCM은 환원분위기하에서 전도도가 낮은 편이고 연료내의 황에 불안정한 점이 있다. Goodenough 등 [52]은 이중 페로브스카이트구조인  $\text{Sr}_2\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x\text{MoO}_{6-6}$ 가 천연가스 연료하에서 장시간 안정적으로 작동하며 황에 대해서도 저항성이 우수하다고 보고하였다.

낮은 과전압이 관찰된 보고는 Goodenough와 Tao 등이  $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{1-x}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-6}$  ( $x=0-0.05$ )를 LSGM과 결합하여 사용했을 때와 [45] Liu 등이  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Cr}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{3-6}$ 와  $\text{Ni-Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-6}$  서멧을 CGO와 결합하였을 때 보여주었다 [53]. Jiang 등 [48]은  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-6}$ 를 지르코니아 위에 석출시켰을 때 접촉력이 취약하였으나 YSZ를 첨가하여 전기화학성능과 접촉력 양쪽을 모두 개선하였다. 이는 또한 애노드 재료의 이온전도를 향상시켰다. LSCM의 이온이동은 환원조건하에서 산소공격(vacancy)이 형성되

어도 대단히 낮다. 결국  $\text{CeO}_2$ 와  $\text{ZrO}_2$ 기반 첨가물과 간층이 전극분극을 감소시킨다 [49,54]. 그러나 LSCM이 우수한 화학 안정성을 보이거나 연료분위기에서 산소환원 활성이 비교적 약한 단점이 있다.

최근 새로운 SOFC의 구조로 양 전극을 동일 재료를 사용하는 대칭 SOFC(SSOFC)가 연구되고 있다 [55-60]. 이 새로운 개념은 몇 가지 이점이 있다. 애노드상의 코킹은 가스유체를 쉽게 스위치하여 제거하고, 황의 피독도 같은 방법으로 효과적으로 피할 수 있다. 연료전지의 수명은 2배로 늘릴 수 있다. 서로 다른 셀 부품의 사용에서 오는 열팽창계수(TEC)의 불일치를 대폭 감소할 수 있다. 또한 애노드와 캐소드의 동일 조성은 제작에서 단일 공정을 적용하게 되어 결과적으로 제작 코스트를 감소시킨다.

대칭 SOFC의 전극은 캐소드와 애노드가 동시에 기본요건을 충족해야한다. 그것은 좋은 화학, 열적 안정성, 산화/환원조건하에서 높은 전자전도도를 갖는 것과 산소환원, 연료산화에 대한 높은 전기화학 활성을 가져야한다. 전통적인 SOFC 캐소드는 페로브스카이트 산화물인 LSM이나 혹은 LSCF, BSCF로 중고온에서 탁월한 캐소드성능을 보여준다. 그러나 Ni은 캐소드 분위기하에서는 Ni의 산화로 활성과 전자전도도를 상실한다. LSCF-와 BSCF-기반 페로브스카이트 산화물은 애노드의 환원분위기하에서는 화학적으로 불안정하다. 따라서 이들 재료는 대칭SOFC의 전극재료로는 적용할 수 없다.

현재까지 아주 적은수가 대칭 SOFC의 재료로 성공하였다.  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (LSCM)가 가장 많이 연구된 재료의 하나이다 [54,55,57,61]. Zheng 등 [62]은 대칭 SOFC의 전극재료로 페로브스카이트형의  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Sc}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_3$ (LSSM)을 전도도, 안정성 및 촉매활성 등을 연구하였다. LSSM은 대표적인 LSCM보다 애노드와 캐소드의 운전조건하에서 우수한 전기전도도를 보였다. 격자구조속의  $\text{Sc}^{3+}$ 의 지지효과로 탁월한 화학적 구조적 안정성을 보였다. 가습  $\text{H}_2$ 와  $\text{CH}_4$ 에서 피크 전력밀도가 각각 310, 130  $\text{mW}/\text{cm}^2$ 를 보였다(900°C).

Abdelouhad 등은 [63]대칭 SOFC의 전극 재료로  $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{3-6}$  ( $y=0.2, 0.4, 0.6, 0.8$ )(PCCM)를 비교적 저온에서 다결정 분말로 얻었다. 이를 대칭 SOFC의 애노드와 캐소드로서 구조와 전기화학성질에 미치는 영향을 Mn/Cr의 비로 연구하였다. PCCM0.4/YSZ/PCCM0.4연료전지는 가습  $\text{H}_2/\text{CH}_4$ 연료에서 전

력밀도를 각각 250, 160 mW/cm<sup>2</sup>을 얻었다(950°C).

Yoo 등 [64]은 La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>(LSGM) 전해질에 혼합이온전자전도체로 내황성인 2중 퍼로브스카이트 Sr<sub>2</sub>MgMoO<sub>6-δ</sub>(SMMO)를 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 연료에 대하여 성능시험을 하였다. 이때 SMMO와 LSGM 사이의 간섭반응을 막기 위하여 장벽을 도입하였다 [65]. LST를 Ni조성 대부분을 대체하기 위하여 채택하고, 낮은 촉매활성을 고려하여 GDC를 LST와 혼합 이온전도체로 하였다. 캐소드는 BSCF이다. 여기서 전력밀도는 800°C에서 275 mW/cm<sup>2</sup>를 얻었다.

크로마이트와 티타네이트 기반 애노드에 관련된 가장 결정적인 요소는 비교적 낮은 전자전도이다. LSCM의 전체 전도도는 20-40 S/cm 범위이고 1000-1250 K의 산화와 환원 분위기에서  $p(O_2)$ 에 독립적이다[66,67]. 그러나 계속 환원시키면 1-5 S/cm로 감소한다. 주의할 것은 전극분극에 대한 전류제한 효과는 100 S/cm 이상의 전도도를 갖는 LSM에서도 심각한 문제이다 [85]. 전자 이동의 한계는 LSCM을 Ni 혹은 구리 같은 금속 첨가제와 결합시킬 필요가 있다. 다른 애노드 서멧도 같은 고려가 필요하다.

Goodenough 등은 Sr<sub>2</sub>Mo(Mg,Mn)O<sub>6-δ</sub>도 같은 문제를 안고 있어서, 다소 낮은 전체 전도도와 환원 분위기에서 불충분한 안정성을 가질 수 있다고 보았다 [68]. 중온범위에서 Sr<sub>2</sub>MoMgO<sub>6-δ</sub>는 또한 수증기, SO<sub>x</sub> 혹은 CO<sub>2</sub>와 간섭반응을 일으킬 수 있다. 이는 대부분의 알칼리토금속 음이온을 갖는 퍼로브스카이트도 같은 현상이다. LSCM과 Sr<sub>2</sub>MoMg<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>6-δ</sub> 애노드의 황 함유 분위기에서의 거동에 대한 보고는 아직 많지 않다 [42,69].

환원 분위기하에서 보다 높은 전자전도를 갖는 퍼로브스카이트는 티타네이트로 알려져 있다 [70,71]. 그러나 전도 티타네이트의 결정, 결합구조 및 이동특성은 환원 분위기에서는 안정하나 산화에는 비가역 열화경향을 보인다 [72]. 이는 어떤 범위에서 조성을 최적화하여 피할 수 있다. 예를 들면 Hui 등 [73]은 Sr<sub>0.86</sub>Y<sub>0.08</sub>TiO<sub>3-δ</sub>가 온도와 산소압력의 넓은 범위와 열팽창이 고체산화물 전해질과 1073 K에서 전도도 82 S/cm로 좋은 호환성을 보였다고 보고하였다.

## 5. Pyrochlore형 애노드

피로클로르형 산화물, A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>은 형식으로부터 유도된다. 이는 산소의 1/8을 제거하고 2개의 음이온과

산소공격(vacancy)을 정리한다. 피로클로르형 산화물은 Gd<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(GT)가 SOFC에 사용되었다 [74,75]. Gd<sup>3+</sup>의 일부가 Ca<sup>2+</sup>로 치환하면 A<sub>2</sub>O 네트워크에서 산소공격이 형성되어 이온 전도도가 크게 향상된다. (Gd<sub>0.98</sub>Ca<sub>0.02</sub>)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>의 이온전도도는 1000°C에서 10<sup>-2</sup> S/cm에 이른다 [76].

Gd<sub>2</sub>(Ti<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>7</sub>의 경우도 환원분위기에서 높은 이온 및 전자전도성을 나타내므로 애노드 소재로 적용이 기대된다. Sabolsky 등 [77]은 황 함유 연료에 대하여 피로클로르와 퍼로브스카이트 애노드에 대하여 시험하였다. 이는 중전의 애노드보다 열화가 덜하였고 성능의 향상이 있었다. Mantzouris 등 [78]은 2성분계의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>(YC)와 3성분계의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>(YCT) 시스템을 SOFC의 애노드로 연구하였다. YCT 분말을 1400°C까지 소성하여 피로클로르구조를 보였다. 이 재료의 열팽창은 800°C까지는 아무 이상을 보이지 않았다. 전기전도도는 Ar/4% H<sub>2</sub>에서 Ni/YC와 Ni/YCT에서 측정된 것의 1-2오더 크기로 증가하였다.

## 6. 내황성 애노드

Matsuzaki 등 [79]은 셀 임피던스 분석으로 Ni기반 애노드의 SOFC에서 H<sub>2</sub>S피독현상에 공정변수의 영향을 고찰하였다. 1000°C에서 단지 2 ppm의 황에도 피독되며, 15 ppm이하의 H<sub>2</sub>S의 농도하에서 성능의 손실은 가역적이지만 작동온도가 낮을수록 피독은 심하다고 보고하였다. 따라서 황으로 인한 성능저하를 방지하기 위하여 황에 대한 내구성이 좋은 재료를 개발하는 것이 중요하다. 황에 대하여 안정한 애노드 재료는 전도도가 높고 화학적 열적으로 안정하며 H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub> 및 CO의 산화에 대해 좋은 촉매활성을 가져야한다.

Rasmussen 등 [80]은 바이오가스에 대하여 Ni-YSZ 애노드의 황 피독현상을 연구하였다. 바이오가스 중 H<sub>2</sub>S는 개질과 전기화학 반응 모두에 피독현상을 일으켰다. SOFC의 운전온도는 850°C로 하고 주기적으로 100 ppm까지 가한 H<sub>2</sub>S에 의하여 전압강하가 관찰되었다. H<sub>2</sub>S를 차단하면 초기값으로 재생되었다 (Fig. 4). 전압변화의 측정에서 H<sub>2</sub>S 40 ppm에서 포화현상을 보였다. 임피던스 측정에 의하면 애노드와 전해질 계면의 분극저항이 주로 상승하는 결과로 나타났다.

Xu 등 [81]은 Au/MoS<sub>2</sub>가 SOFC의 H<sub>2</sub>S함유 합성 가스의 모든 조성을 전환하는 유용한 애노드촉매로

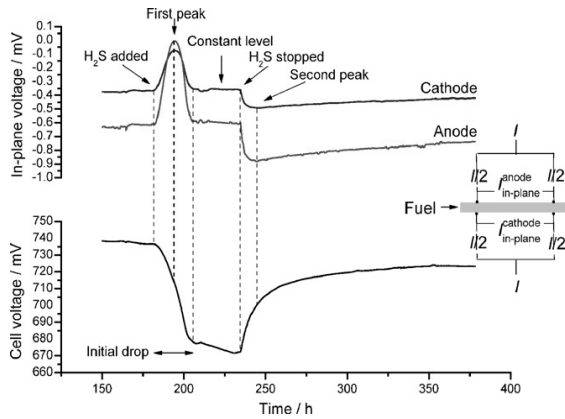


Fig. 4. 연료중 2 ppm의 H<sub>2</sub>S 존재시 전압변동상황, T=850°C, 전류부하=1 A/cm<sup>2</sup>

발표하였다. MoS<sub>2</sub> 지지 나노 Au 입자는 CO 전환 촉매 활성을 가져 CO에 의하여 MoS<sub>2</sub> 활성 사이트의 피독을 방지한다고 보고하였다. 이는 SOFC의 H<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>S의 전환에 좋은 촉매 활성을 보여 주었다.

Sc 안정화 지르코니아(ScSZ)는 지르코니아계 전해질 중에서 가장 높은 이온전도도를 나타내는 산화물이다. Sasaki 등 [82]은 Ni-ScSZ 전극과 ScSZ 전해질을 이용한 셀에서 Ni-YSZ에 비해 5-100 ppm H<sub>2</sub>S에 대하여 많은 출력향상이 관찰되었다. CeO<sub>2</sub>는 비교적 저렴한 내황성 음극재료를 설계하는데 효과적이다.

He 등 [83]은 Cu가 황의 흡착이나 카본증착에 대하여 저항성이 우수하여 Cu/CeO<sub>2</sub>/YSZ 애노드도 황에 대한 저항성이 좋다. 그러나 Cu는 Ni에 비해 용점이 낮아 고온 응집이 일어나기 쉬워 700°C 이하에서 사용하는 것이 좋다. CeO<sub>2</sub>는 또한 메탄의 산화촉매로서 작용하기 때문에 탄화수소 개질용 SOFC 애노드로 성능이 입증되었다. 세라믹 연결재로 사용되던 Sr 첨가 LaCrO<sub>3</sub>(LSC)가 최근 메탄연료용 애노드로 사용된다.

Zha 등 [84]은 이들중 LSCM이 Mn의 치환량이 증가할수록 H<sub>2</sub>S에 대한 열화 촉진 현상이 보였다. 1000 ppm 정도로 H<sub>2</sub>S에 노출된 LSCM에서는 MnS, La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S 같은 불순물의 석출이 관찰되었다. 한편 Ti계는 Cr계 페로브스카이트보다 내황성이 우수한 것으로 알려졌다. Munkundan 등은 [85] La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>TiO<sub>3</sub>가 100 ppm H<sub>2</sub>S의 1000°C에서 6% 열화현상이 5000 ppm H<sub>2</sub>S에서 다시 애노드 성능을 회복 20%까지 향상되는 결과를 보고하였다. H<sub>2</sub>S는 고온에서 상당량 H<sub>2</sub>와 S로 분해되기 때문에 H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S 비율증가가 H<sub>2</sub>S 효과를 상쇄하는 결과를 가져올 수도 있다고 보고하였다.

## 7. 반응기구

애노드에서 일어나는 반응기구와 키네틱을 이해하는 것은 애노드재료의 개발과 최적화를 하는데 중요하다. 키네틱은 화학/전기화학반응의 종류를 포함한다. 이는 반응속도, 표면종과 전기화학 패러미터로 반응속도정수, 표면 커버리지와 점착계수(sticking coefficient)이다. 애노드 키네틱의 요점은 애노드반응의 율속단계를 파악하는 것이다. 이는 전극의 성능에서 제한적인 과정의 파악으로 이의 감소나 회피방법을 강구함으로써 성능의 개선을 이루게 된다. 지난 10여년간 많은 반응기구가 발표되었는데, 사용하는 재료와 조건에 따라 모두 다르다.

### 7-1. H<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O의 분압과 미세구조

일반적인 애노드는 Ni-YSZ 서멧(cermet)이다. 또한 애노드 재료의 산화의 전기 촉매적 활성은 CO, CH<sub>4</sub>보다 H<sub>2</sub>가 더 높다. 따라서 탄화수소 전환 산물을 연료로 하는 SOFC의 성능은 H<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O의 분압에 크게 의존한다. 애노드 반응 기구와 전기화학 성능도 음극과 같이 전극의 미세구조에 결정적으로 의존하는데 [86,87], 이는 고온에서 전극 입자의 소성이 중요하다. (Table 1)에 대표적인 보기를 제시한다.

다공성 애노드에 미치는 중요한 특성은 분극과 Boudouard 반응 [88]에 기인하는 카본의 석출, 반응 T/P의 최적화, 연료가스의 스팀과 CO<sub>2</sub>의 함량 및 촉매 첨가제 등이 비가역적으로 미세구조를 변화시킨다. 음극 공정과 비교한다면 다공성 애노드의 가스 확산에 대한 효과는 더 높아서 반응물과 생성물의 상호 확산을 고려해야 한다.

평균 이동 다공 모델에서 실린더형 모세관 세공의 등은 다공매체를 가정하면 다성분 기체 혼합물의 등은 가스 확산은 Maxwell-Stefan 식과 Knudsen 확산 [89]으로 기술할 수 있다. 이 기술에 대한 예를 들면, 30% 다공의 Ni-YSZ 서멧의 H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 혼합물의 효과적 확산계수는 1273 K에서 10<sup>-2</sup>~10<sup>-1</sup> cm<sup>2</sup>/s로 평가되어 분자의 평균 자유 경로는 약 0.1 μm이 된다.

가습 수소에 노출되어 있는 전해질 지지 Ni-YSZ 애노드의 농도나 활성 분극의 분석은 그의 성능이 다공 전극을 통과하는 가스 이동으로 제한된다. 효과적인 2성분 가스 확산계수는 923-1073 K에서 0.1-0.2 cm<sup>2</sup>/s인데 온도에 따라 증가한다. 가스 확산과 관련

**Table 1.** YSZ과 접촉하는 Pt와 Ni기반애노드의 분극저항지수 vs  $p(\text{H}_2)^{n'}$ 와  $p(\text{H}_2\text{O})^{n''}$  의 의존성

전극재료	애노드형태	T (K)	$n'$	$n''$
Pt	Porous	973-1073	-1/4 to 1/4	-1/2 to -1/4
Ni		1248	-1/2 to 1/2	-1/2
		973-1073		<0
		1123	0 to 1/2	<0
		973	-0.24 to -0.11	-0.67 to -0.32
Ni-YSZ	Porous(fine cermet)	1273	-3/20 to 0	-1/5 to -3/10
	Porous(coarse cermet)	1273	-1/20	-2/5
	Porous	1023-1273	Approximately 0	
Ni.yttria-doped TZP <sup>a</sup>	Porous	1123-1273		-1
	Porous	1123-1273	-1/10	-1/2

\*a는 Y함량이 큐빅 형석상의 안정화에 필요한 것보다 낮은 정방형 지르코니아 폴리크리스탈이다

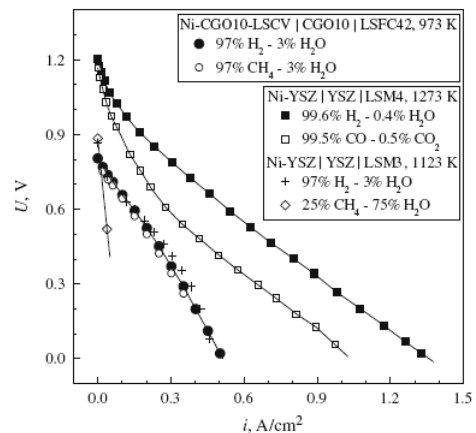
된 분극 효과는 또한 결정적으로 전극 미세구조에 의  
존한다 [90].

### 7-2. 수소 산화 기구

수소 산화 기구는 본질적으로 Ni이나 Ni-YSZ 애  
노드과 비슷하다. Ni-YSZ서멧 위의 수소 산화의 간  
단한 기구는 흡착종의 하전 이전과 표면 확산은 분극  
이 낮을 때는 율속단계가 아니라고 보는 것이다. 더  
큰 평형  $O_{ad}$  커버리지는 더 작은 과전압을 나타낸다고  
예측하였다 [91]. Ni-YSZ 애노드의 농도 분극에 관  
련하여 Wilford [92]와 Eguchi [93] 등이 기술하였다.  
높은 전류 밀도에서 커버리지 의존적인 확산제한은,  
금속이나 전해질 표면에서 흡착 수소의 느린 확산은  
특징적인 확산 시간과 일치하고 OH와 H<sub>2</sub>O 흡착 시  
간보다 길다.

Nernst의 농도, Butler-Volmer의 속도 방정식에 근  
거한 수소함유 분위기에서 Ni-YSZ 애노드 분극 곡선  
의 분석은 2단계 반응으로 규정되는데,  $p(\text{H}_2\text{O})$ 와  
 $p(\text{H}_2)$ 에 의해서 영향 받는다. 이는 같은 결론이 임피  
던스 스펙트럼에서도 나왔는데, YSZ 서멧은 애노드 미  
세구조와 전체 반응속도가 중요하고 기구에는 본질적  
인 영향이 없음을 시사한다 [94].

또한 YSZ 애노드의 네트워크의 이온 전도 때문에  
Ni-YSZ의 활성 두께는 10 μm에 이른다. 1123-1273  
K에서 Ni-YSZ의 최대성능은 H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 기체 혼합물의  
수증기 함량이 14%일 때이다. 1120 K 이하 온도에서  
율속 단계는 Ni 표면의 수소 원자의 산화로 확인  
되었다. 증가되는 온도는 더 빠른 하전 이동 반응속도  
를 보이고 추가적인 흡착 반응 단계를 보여준다[95].



\*LSM3와 LSM4는 La<sub>1-x</sub>S<sub>x</sub>MnO<sub>3-δ</sub>의 각각 x=0.3과 x=0.4  
를 나타낸다

**Fig. 5.** 지르코니아와 세리아기반 고체전해질의 SOFC의  
전류-전압 의존성 [97]

### 7-3. CO의 산화

금속, 서멧과 산화물 전극의 CO-CO<sub>2</sub>분위기 하에  
서의 전기화학활성은 수소함유 가스 혼합물과 비교해  
서 본질적으로 낮다. 대표적인 보기를 (Fig. 5)에 나  
타내는데, 다공성 Pt 전극의 CO산화는 전체 속도가  
Pt와 YSZ 표면에 흡착된 종들의 화학반응에 의해서  
결정된다고 시사한다 [96].

### 7-4. CH<sub>4</sub>의 산화

CH<sub>4</sub>의 전기화학적 산화는 CO나 H<sub>2</sub>에 비해서 분  
자의 안정성과 부분적인 코킹 때문에 낮은 키네틱을  
갖는다. 예를 들면 가습메탄을 연료로 하는 음극지지  
LSM|CYO|YSZ|CYO|Ni-YSZ 셀은 높은 애노드 저



항 때문에 가습 수소와 비교해서 20% 낮은 전력 밀도를 나타낸다 [98]. TPB에서 수소 산화로 생성된 스팀으로 CH<sub>4</sub> 개질이나 크래킹 반응 기구는 뒤이어서 수소나 탄소의 전기화학적 산화가 일어난다.

중온에서 CH<sub>4</sub>의 높은 산화 커플링 역할은 또 하나의 키네틱 요소이다. 최대 개질 속도의  $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{CH}_4)$  비는 0.25-0.50이며 탄소 석출을 막기 위하여 이 수치는 0.15보다 높아야 한다. 애노드 분극은 전극 촉매 활성에 변화를 주어(NEMCA 효과) 특히 개질 속도와 코킹 억제를 개선한다 [99]. 이때 Ce이나 Mo 함유 화합물을 첨가하여 이를 보다 효과적으로 한다 [100,101].

## 5. 결 론

SOFC의 이점은 수소 인프라가 구축되기 이전에 다양한 연료로 효과적으로 구동할 수 있다. 한편 낮춰진 운전온도의 IT-SOFC는 일부 재료의 개발은 다소 여유가 있으나 SOFC의 완성을 위한 긴 수명과 내구성의 달성을 위한 도전은 계속되고 있다. SOFC의 애노드는 전자전도체, 이온전도체 및 활성촉매 등 여러 소재로 구성된다. 또한 연료, 수증기, 전자와 산소이온 등에 의한 복합적인 반응이 일어난다. 이러한 환경은 SOFC의 다른 구성요소에 비해 안정성의 고려와 메커니즘과 복잡한 미세구조의 이해가 전제된다.

가장 보편적으로 사용하는 Ni-YSZ 서멧 애노드의 장단점이 논의 되었다. 또한 기존의 애노드 재료에 대한 대체물질로서 형석계, 페로브스카이트 및 피로클로르 등을 논의하였다. 이들의 대체적인 결과를 종합하면 혼합전자전도성 산화물, 미량의 활성 촉매 및 이온전도성소재로 구성하는 애노드가 최적인 것으로 판단된다. 탄화수소계 연료의 탄소증착과 황의 피독을 개선하고 TEC 등을 대폭 감소시킬 수 있는 대형 SOFC 도 새로운 개념으로 연구할 필요가 있다고 본다.

최대의 반응면적을 가지는 소재의 나노구조를 위한 보다 개선된 연구가 필요하며, 이의 설계 및 제조를 위한 보다 진전된 반응 메커니즘의 정립이 필요하리라 본다.

## 참고문헌

1. Y. Ji, J. Liu, T.M. He, L.G. Cong, J.X. Wang, W.H. Su, *J. Alloys Compd.* 353, 257-262, (2003).

2. M. Juhl, S. Primdahl, C. Manon, M. Mogensen, *J. Power Sources* 61, 173-81, (1996).

3. Z.P. Shao, S.M. Haile, *Nature* 431, 170-73, (2004).

4. C.R. Xia, W. Rauch, F.L. Chen, M.L. Liu, *Solid State Ionics* 149, 11-9, (2002).

5. S. McIntosh, R.J. Gorte, *Chem. Rev.* 104, 4845-865, (2004).

6. S.C. Singhal, K. Kendall, *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design, and Applications*, Elsevier, (2000).

7. R.J. Gorte, J.M. Vohs, *J. Catal.* 216, 477-86, (2003).

8. M. Brown, S. Primdahl, M. Mogensen, *J. Electrochem. Soc.* 147, 475-85, (2000).

9. Iida T, Kawano M, Matsui T, Kikuchi R, Eguchi K, *J Electrochem Soc* 154, 2, B234-B241, (2007).

10. Ekaterina V. Tsipis & Vladislav V. Kharton, *J Solid State Electrochem* 12, 1367-1391, (2008).

11. Corbin SF, Qiao X, *J Am Ceram Soc* 86, 401-406, (2003).

12. 이시우, “고체산화물연료전지 애노드의 최근 연구동향”, KOSEN Expert Review, (2007).

13. B.C.H. Steele, *Solid State Ionics* 129, 95-110, (2000).

14. S. McIntosh, J.M. Vohs, R.J. Gorte, *J. Electrochem. Soc.* 150, A470-A476, (2003).

15. A. Lashtabeg, S.J. Skinner, *J. Mater. Chem.* 16, 3160-3170, (2006).

16. H. Kim, C. Lu, W.L. Worrell, J.M. Vohs, R.J. Gorte, *J. Electrochem. Soc.* 149, A247-A250, (2002).

17. S. Lee, J.M. Vohs, R.J. Gorte, *J. Electrochem. Soc.* 151, A1319-A1323, (2004).

18. Z. Xie, W. Zhu, B. Zhu, C. Xia, *Electrochim. Acta* 51, 3052-3057, (2006).

19. Grgicak CM, Green RG, Giorgi JB, *J Power Sources* 179, 317-328, (2008).

20. Mantzouris X, Zouvelou N, Haanappel VAC, Tietz F, Nikolopoulos P, *J Mater Sci* 42, 24, 10152-10159, (2007).

21. C.W. Sun, J. Sun, G.L. Xiao, H.R. Zhang, X.P. Qiu, H. Li, L.Q. Chen, *J. Phys. Chem. B* 110, 13445-13452, (2006).

22. Beckel D, Bieberle-Hutter A, Harvey A, Infortuna A, Muecke UP, Prestat M, Rupp JLM, Gauckler LJ, *J Power Sources* 173, 3, 325-345, (2007).

23. Uchida H, Suzuki H, Watanabe M., *J Electrochem Soc* 145:615 (1998).

24. Ishihara T, Shibayama T, Nishiguchi H, Takita Y, *Solid State Ionics* 132, 3/4, 209-216, (2000).

25. Fukui T, Murata K, Ohara S, Abe H, Naito M, Nogi K. *J Power Sources* 125:17, (2004).

26. Jiang SP, Duan YY, Love JG, *J Electrochem Soc* 149:A1175, (2002).

27. Watanabe M, Uchida H, Shibata M, Mochizuki N, Amikura K. *J Electrochem Soc* 141:342, (1994).

28. Maric R, Ohara S, Fukui T, Inagaki T, Fujita, J *Electrochem Solid State Lett* 1:201 (1998).

29. Tsipis EV, Shlyakhtina AV, Shcherbakova LG, Kolbanev IV, Kharton VV, Vyshatko NP, Frade JR, *J Electroceram* 10, 3, 153-164, (2003).
30. Kharton VV, Tsipis EV, Yaremchenko AA, Vyshatko NP, Shaula AL, Naumovich EN, Frade JR, *J Solid State Electrochem* 7, 8, 468-476, (2003).
31. Tsipis EV, Kharton VV, Vyshatko NP, Frade JR, Marques FMB, *Solid State Sci* 7, 3, 257-267, (2005).
32. Hornes A, Gamarra D, Munuera G, *J Power Sources* 169, 1, 9-16, (2007).
33. Kurokawa H, Sholkapper TZ, Jacobson CP, De Jonghe LC, Visco SJ, *Electrochem Solid State Lett* 10:B135, (2007).
34. Tsipis EV, Kharton VV, Frade JR, *J Eur Ceram Soc* 25:2623, (2005).
35. X.F. Ye, B. Huang, S.R.Wang, Z.R.Wang, L. Xiong, T.L.Wen, *J. Power Sources* 164, 203-209, (2007).
36. Ruiz-Morales JC, Nunez P, Buchanan R, Irvine JTS, *J Electrochem Soc* 150:A1030, (2003).
37. Z. Zhan, S.A. Barnett, *Science* 308, 844-847, (2005).
38. C.W. Sun, Z. Xie, C.R. Xia, H. Li, L.Q. Chen, *Electrochem. Commun.* 8, 833-838, (2006).
39. V. Antonucci, M.L. Faro, D.L. Rosa, G. Monforte, A.S. Arico, P. Antonucci, *Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2005, Istanbul, Turkey, July 13-15, (2005).*
40. K. Ahn, H.P. He, J.M. Vohs, R.J. Gorte, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8, A414-A417, (2005).
41. Goodenough JB, Huang Y-H, *J Power Sources* 173, 1, 1-10, (2007).
42. Goodenough JB, Huang Y-H, *J Power Sources* 173:1, (2007).
43. Hui S, Petric A, *Solid State Ionics* 143:275, (2001).
44. Georges S, Parrou G, Henault M, Fouletier J, *Solid State Ionics* 177, 19/25, 2109-2112, (2006).
45. Madsen BD, Barnett SA, *J Electrochem Soc* 154:B501, (2007).
46. Tao S, Irvine JTS, *J Electrochem Soc* 151:A252, (2004).
47. Huang Y-H, Dass RI, Denyszyn JC, Goodenough JB, *J Electrochem Soc* 153:A1266, (2006).
48. Kharton VV, Tsipis EV, Marozau IP, Viskup AP, Frade JR, Irvine JTS, *Solid State Ionics* 178:101, (2007).
49. Jiang SP, Chen XJ, Chan SH, Kwok JT, Khor KA (2006) *Solid State Ionics* 177:149.
50. Wan J, Zhu JH, Goodenough JB, *Solid State Ionics* 177:1211, (2006).
51. Chen XJ, Liu QL, Chan SH, Brandon NP, Khor KA, *J Electrochem Soc* 154:B1206, (2007).
52. Y.H. Huang, R.I. Dass, Z.L. Xing, J.B. Goodenough, *Science* 312, 254-257, (2006).
53. Liu J, Madsen B, Ji Z, Barnett S, *Electrochem Solid State Lett* 5:A122, (2002).
54. Chen XJ, Liu QL, Chan SH, Brandon NP, Khor KA, *J Electrochem Soc* 154:B1206, (2007).
55. Ruiz-Morales JC, Canales-Vázquez J, Pen˜a-Martínez J, López DM, Nu˜n˜ez P. *Electrochim Acta* 52, 278, (2006).
56. Ruiz-Morales JC, Canales-Vázquez J, Ballesteros-Pérez B, Pen˜a-Martínez J, Marrero-López D, Irvine JTS, et al. *J Euro Ceram Soc*, 27:4223, (2007).
57. Bastidas DM, Tao SW, Irvine JTS. *J Mater Chem*, 16, 1603, (2006).
58. Jiang SP, Zhang L, Zhang YJ. *J Mater Chem*, 17, 2627, (2007).
59. Canales-Vázquez J, Ruiz-Morales JC, Marrero-López D, Pen˜a-Martínez J, Nu˜n˜ez P, Gómez-Romero P. *J Power Sources*, 171, 552, (2007).
60. Ruiz-Morales JC, Canales-Vázquez J, Marrero-López D, Pérez-Coll D, Pen˜a-Martínez J, Nu˜n˜ez P. *J Power Sources*, 177, 154, (2008).
61. Bastidas DM, Tao SW, Irvine JTS. *J Mater Chem*, 16, 1603, (2006).
62. Yao Zheng, Zhang, Chunming, Ran, Ran, Cai, Rui; Shao, Zongping; Farrusseng, D, *Acta Materialia* 57, 1165-1175, (2009).
63. El-Himri, Abdelouhad, Marrero-Lopez, David, Ruiz-Morales, Juan Carlos, Pena-Martinez, Juan, Nunez, Pedro, *Journal of Power Sources*, 188, 230-237, (2009).
64. Kyung Bin Yoo, Gyeong Man Choi, *Solid State Ionics* 180, 867-871, (2009).
65. Y.H. Huang, R.I. Dass, Z.L. Xing, J.B. Goodenough, *Science* 312, 254, (2006).
66. Kharton VV, Tsipis EV, Marozau IP, Viskup AP, Frade JR, Irvine JTS, *Solid State Ionics* 178:101, (2007).
67. Zha S, Tsang P, Cheng Z, Liu M, *J Solid State Chem* 178:1844, (2005).
68. Godickemeier, M. Sasaki, K. Gauckler, L.J. *Journal of the Electrochemical Society*, 144, 5, 1635-1646, (1997).
69. Chen XJ, Liu QL, Chan SH, Brandon NP, Khor KA, *J Electrochem Soc* 154:B1206, (2007).
70. Fergus JW, *Solid State Ionics* 177:1529, (2006).
71. Pudmich G, Boukamp BA, Gonzalez-Cuenca M, Jungen W, Zipprich W, Tietz F, *Solid State Ionics* 135:433, (2000).
72. Jiang SP, Chan SH, *J Mater Sci* 39:4405, (2004).
73. Hui S, Petric A, *J Eur Ceram Soc* 22:1673, (2002).
74. B.J. Wuensch, K.W. Eberman, C. Heremans, E.M. Ku, P. Onnerud, E.M.E. Yeo, S.M. Haile, J.K. Stalick, J.D. Jorgensen, *Solid State Ionics* 129, 111-133, (2000).
75. M. Pirzada, R.W. Grimes, L. Minervini, J.F. Maguire, K.E. Sickafus, *Solid State Ionics* 140, 201-208, (2001).
76. S.A. Kramer, H.L. Tuller, *Solid State Ionics* 82, 15-23, (1995).
77. Sabolsky, E.M. Seabaugh, M.M. Ibanez, S. Sabolsky, K. Zhong, Z. Source: *ECS Transactions*, Vol. 7, No. 1, PART 1, 503-510, (2007).

78. Mantzouris, X. Triantafyllou, G.; Tietz, F.; Nikolopoulos, P. Source: *Journal of Materials Science*, 43, 22, 7057-7065, (2008).
79. Y. Matsuzaki, I. Yasuda, *Solid State Ionics* 132, 261. 269, (2000).
80. Jens F.B. Rasmussen, Anke Hagen, *Journal of Power Sources* 191 2009, 534-.541.
81. Zheng-Rong Xu, Jing-Li Luo, Karl T. Chuang, *Journal of Power Sources* 188 458-462, (2009).
82. K. Sasaki, et al., *J. Electrochem. Soci.* 153 (11), A2023-A2029, (2006).
83. H. He, R.J. Gorte, J.M. Vohs, *Electrochem. Solid State Lett.* 8 (6) A279-A280, (2005).
84. S.H. Zha, et al., *J. Solid State Chem.* 178, 1844-1850, (2005).
85. R. Munkundan, E.L. Brosha, F.H. Garzon, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (1) A5-A7, (2004).
86. Jung, G. B. Su, A. Lo, K. F. Scientific advances in fuel cell systems; *Fuel cells science & technology*, 5-19, (2006).
87. Ihara M, Kusano T, Yokoyama C, *J Electrochem Soc* 148, A209-A219, (2001).
88. Kammer, K.; Mogensen, M. *Solid oxide fuel cells*, 781-786, (2003).
89. Drescher I, Lehnert W, Meusinger J, *Electrochim Acta* 43, 3059-3068, (1998).
90. 80Chan SH, Xia ZT, *J Electrochem Soc* 148, A388-A394, (2001).
91. Wen C, Kato R, Fukunaga H, Ishitani H, Yamada K, *J Electrochem Soc* 147, 2076-2080, (2000).
92. Williford RE, Chick LA, Maupin GD, Simner SP, Stevenson JW, *J Electrochem Soc* 150, A1067-A1072, (2003).
93. Eguchi, K, Kunisa, Y. Kayano, M. 電氣化學および工業物理化學 = *Electrochemistry*, 64, 596-601, (1996).
94. Jiang SP, Badwal SPS, *Solid State Ionics* 123, 209-224, (1999).
95. Charpentier P, Fragnaud P, Schleich DM, Gehain E, *Solid State Ionics* 135, 373-380, (2000).
96. Mizusaki J, Tagawa H, Miyaki Y, Yamauchi S, Fueki K, Koshiro I, Hirano K, *Solid State Ionics* 53/56, 126-134, (1992).
97. Madsen BD, Barnett SA, *Solid State Ionics* 176, 2545-2553, (2005).
98. Murray, E.P. Tsai, T. Barnett, S.A. *Solid state ionics*, 110, 235-243, (1998).
99. Yentekakis, I. V. Jiang, Y. Neophytides, S. *Solid oxide fuel cell*, 131-142, (1996).
100. Jiang SP, *Mater Sci Eng A* 418, 199-210, (2006).
101. 손영목, “SOFCs의 재료개발 동향”, *ReSEAT프로그램*, KISTI, (2008).