

## 고체산화물연료전지 공기극의 재료개발동향

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

\*KISTI ReSEAT 프로그램, \*\*KISTI정보분석실  
(2010년 3월 23일 접수, 2010년 6월 8일 수정, 2010년 6월 10일 채택)

### Cathode materials advance in solid oxide fuel cells

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

\*KISTI ReSEAT Program, \*\*KISTI Information Analysis Dept  
(Received 23 March 2010, Revised 8 June 2010, Accepted 10 June 2010)

#### 요 약

고체산화물연료전지(SOFC)는 청정에너지기술로써 화학에너지를 전기에너지로 직접 전환한다. SOFC는 열병합발전과 결합하여 80%이상의 효율을 올릴 수 있으며 천연가스와 바이오가스 등 연료에 대한 융통성이 폴리머전해질막연료전지(PEMFC)보다 높다. YSZ 전해질과 함께 SOFC에 주로 채용되는 공기극 재료는 아직까지 Sr이 첨가된 LaMnO<sub>3</sub>(LSM)이다. LSM 이외에, 혼합전도성을 가지는 페로브스카이트로서 Sr첨가 LaCoO<sub>3</sub>(LSCo), LaFeO<sub>3</sub>(LSF), LaFe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>(LSCF)는 공기극 임피던스가 LSM에 비해 현저히 낮아 연구가 증가하고 있다. 그러나 SOFC전극의 소결온도에서 YSZ과 고체반응을 일으키는 문제점과 열팽창 계수가 YSZ와 격차가 크게 나는 문제점 때문에 전극 제조가 복잡하다. 따라서 전해질과의 화학적 안정성 및 유사한 열팽창계수(TEC)를 가지면서 우수한 전기화학활성을 제공하는 것이 해결해야할 중요한 문제로 남는다.

**주요어** : 고체산화물연료전지, 공기극, 페로브스카이트, LSM, 페라이트, 코발타이트

**Abstract** — A solid oxide fuel cells(SOFC) is a clean energy technology which directly converts chemical energy to electric energy. When the SOFC is used in cogeneration then the efficiency can reach higher than 80%. Also, it has flexibility in using various fuels like natural gases and bio gases, so it has an advantage over polymer electrolyte membrane fuel cells in terms of fuel selection. A typical cathode material of the SOFC in conjunction with yttria stabilized zirconia(YSZ) electrolyte is still Sr-doped LaMnO<sub>3</sub>(LSM). Recently, application of mixed electronic and ionic conducting perovskites such as Sr-doped LaCoO<sub>3</sub>(LSCo), LaFeO<sub>3</sub>(LSF), and LaFe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>(LSCF) has drawn much attention because these materials exhibit lower electrode impedance than LSM. However, chemical reaction occurs at the manufacturing temperature of the cathode when these materials directly contact with YSZ. In addition, thermal expansion coefficient(TEC) mismatch with YSZ is also a significant issue. It is important, therefore, to develop cathode materials with good chemical stability and matched TEC with the SOFC electrolyte, as well as with high electrochemical activity.

**Key words** : Solid oxide fuel cell, cathode, perovskite, LSM, ferrite, cobaltite

#### 1. 서 론

고체산화물연료전지(SOFC)는 청정에너지기술로써 화학에너지를 전기에너지로 직접 전환한다. SOFC는 전기효율이 45-50%에 이르는데 고온으로 운전되기

<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

때문에 열병합발전과 결합하여 80%이상의 효율을 올릴 수 있다 [1]. SOFC셀은 세라믹재료로 제작한다. 이들의 원재료는 비교적 저렴하며 고온반응이어서 귀금속촉매를 사용하지 않아도 된다 [2].

SOFC는 다양한 연료를 사용한다. 이것은 천연가스, 바이오가스, 메탄올 등을 포함한다. CO를 함유하는 수소리치 가스는 정제과정이 생략된다. 따라서 현재의 화석연료 인프라와 미래의 수소인프라에서도 사용할 수 있다 [3]. 그러나 SOFC를 상업화하는 데는 장기 안정성과 비용을 저감하는 노력이 여전히 필요하다.

지금은 SOFC의 운전 온도를 770~1,070 K로 낮춤으로써 높은 전력 밀도와 상당한 내구성을 확보하고 있다. 이러한 IT(중온)-SOFC를 개발함으로써 저렴한 제작 재료와 고온 운전과 열사이클로 야기되는 열화를 줄이고 kW 스케일 발전기의 효율을 개선하고 있다. 한편 SOFC 운전 온도의 저하는 계면 공정의 활성화 에너지가 고체 전해질의 산소 이온 이동보다 높아서 전체 성능에 결정적인 위해를 가져오는 전극 분극을 초래하는 현상이 일어나기도 한다.

IT 범위에서 우수한 촉매활성을 갖는 음극과 양극 재료의 개발 연구, 셀 제작 기술과 전극 미세구조의 최적화 및 전기화학 반응 기구를 충분히 이해하고자 하는 노력이 이어지고 있다. 이는 또한 수증기의 전해조, 산소와 수소 펌프, 여러 가지의 세라믹 반응기와 센서 같은 전기화학 디바이스의 개발로도 확대된다.

이 논문은 SOFC 전극 재료의 전기화학 성질과 열기계적 성질, 산소이온과 전자 이동 성질 및 재료과학 인자들 사이의 상호작용들을 분석한다. 셀 조성의 표면 변화 및 전극과 고체 전해질 사이의 열화 현상에 대해서도 검토한다. 이 글에서 참고한 문헌은 상이한 전극 재료 사이의 차이점을 부각하기 위하여 지난 10년부터 발표된 논문을 주로 분석하면서 최근의 연구동향을 위주로 선정하였다. SOFC의 음극재료에 관한 분석논문은 필자의 “고체산화물연료전지 애노드의 재료개발 동향”(에너지공학, 제19권 2호, 2010)을 참조 바란다.

## 2. SOFC 양극 재료

전극 거동에 대한 데이터는 SOFC에 실제 적용되는  $ZrO_2$ -W  $CeO_2$ ,  $LaGaO_3$ -와  $La_{10}Si_6O_{27}$ -기반 전해질의 전기화학 셀의 거동을 주로 분석한다. 다른 전해질은 SOFC의 운전 조건에 적용하기는 불안정성과 불충분

한 이온 전도 때문에 아직 의심스러운 점이 있다. SOFC 양극재료는 가장 선호하는 재료를 분류하여 LSM, 페라이트, 코발타이트 및 LSCF를 집중 분석한다. 전극의 제조방법은 전극의 성능에 결정적 영향을 미치는 점을 고려하여 전극 제조방법 중에서 대표적인 것을 또한 발췌하여 기술한다.

### 2-1. LSM

전형적인 공기극 조건하에서 LSM(Lanthanum-Strontium Manganites)은 200 S/cm보다 큰 전기전도도를 보이는 반면 이온전도도는 무시할만하다.  $Ln_{1-x}A_x MnO_{3\pm\delta}$  공기극에서 지르코니아와의 간섭반응은 결정적으로 중요하다 [4]. YSZ과는 1,250°C 이상에서  $AZrO_3$  기반 페로브스카이트나  $Ln_2Zr_2O_7$  피로클로르층을 형성하여 [5] 음 손실을 증가시키고 산소이동을 차단하여 높은 분극을 일으키기 때문이다. 그러나 LSM-YSZ 혼합물은 낮은 온도에서 안전하다. 사실상 LSM-YSZ 혼합물이 YSZ 전해질에 대한 표준재료라고 말할 수 있다.

실제로 LSM은 1,070~1,270 K에서 작동하는 SOFC에서 양극 재료로 주로 사용되고 있다 [6]. 페로브스카이트의  $LnMnO_{3\pm\delta}$  상은 3상의 Ln-Mn-O 시스템으로 존재하며, 공기 중에서 1,370 K 까지는  $Ln=Nd-Ho$ 를, 1,270 K 까지는  $Ln=Er-Lu$ , Y로 형성된다. 페로브스카이트 격자  $Ln_{1-x}A_x MnO_{3\pm\delta}$  ( $Ln=La-Gd$ )에 대한 Ca, Sr, Ba, Pb의 적절한 용해도는 x값이 0.4에서 0.7까지의 범위일 때 이다 [7].

$Yb^{3+}$ 와  $Y^{3+}$  같은 작은  $Ln^{3+}$  시스템은  $Sr^{2+}$ 의 용해도가 적어도 40%에 이른다 [8].  $Ln_{1-x}A_x MnO_{3\pm\delta}$ 에 대한 알칼리토금속 첨가제의 함량이 <20%가 적절한데, 알칼리토 산화물이 정상적인 화학양론적 양이온 조성을 구성하면서 Ln사이트의 양이온 결합은 열역학적 안정성을 증가시킨다 [9].

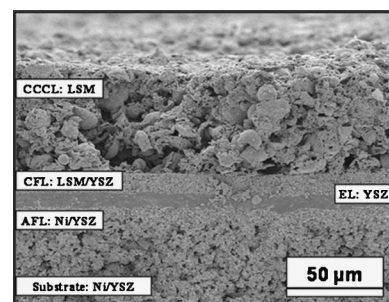


Fig. 1. LSM/YSZ 복합재료 공기극, YSZ 전해질, Ni/YSZ 애노드의 SEM 단면미세구조 [10]

LSM-YSZ 전극에 대한 가장 적합한 복합재료구조 개발을 위하여 많은 연구가 이루어 졌다. 아래의 Fig. 1에서 보면, 전기화학 반응이 일어나는 삼상계면(TPB)의 농도를 높이는 것이 중요하다. LSM-YSZ 전극이 전해질 이웃영역의 기능층으로서 전해질과는 다른 미세구조를 형성시킨다. 기능층과 전도층의 미세 사진은 기능층이 더 작은 다공성과 구멍을 보여준다. 전극 제조공정도 또한 중요하여 침윤(infiltration) 공정은 기능층을 제조하는데 추천할 만한 방법이다.

침윤법으로 제조한 LSM은 재래식의 LSM-YSZ보다 대단히 좋은 성능을 보인다. 예를 들면 Armstrong 등이 질산염용액으로 만든 LSM 전극은 수소로 운전되는 셀(800°C)에서 전류밀도가 1.2 W/cm<sup>2</sup>만큼 높게 나타났다 [11].

LSM-YSZ 복합재료는 구조가 또한 결정적으로 중요하다. Sholkapper 등은 다공 YSZ 열개에 나노입자 LSM을 침윤법으로 제조한 셀은 650°C의 온도에서도 전류밀도가 0.3 W/cm<sup>2</sup>을 보고하였다 [12].

Fig. 2는 이 전극의 SEM 사진으로 작은 LSM 입자가 YSZ 열개에 코팅되어 있다. 그런데 여기서 중요한 것은 LSM-YSZ 복합재료와 관련한 의문은 이구조가 전형적인 운전조건 하에서 안정한가 하는 것과 혹은 LSF-YSZ 전극 같이 활성이 떨어지는 가이다 [13]. 침윤 LSM 나노입자에 대한 Sholkapper 등의 연구는 650°C에서 500시간 안정하였다 [14]. 그러나 앞으로 LSM-YSZ 복합재료가 650°C보다 높은 온도와 장시간의 운전에서의 안전여부는 더 많은 시험이 이루어져야 할 것이다.

모든 페로브스카이트형의 망가나이트는 산소이온 확산이 낮고 우수한 전자전도를 보이는데, 이러한 특성은 산소 비화화양론에 크게 의존한다. 특히 높은 음극 분극하의 촉매거동은 전극 표면의 산소 빈자리

의 생성과 관계가 깊다. 대기압과 1,273 K 이하의 온도에서 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3±δ</sub> 상은 x≤0.2에서 산소 화학양론을 초과하여 더 이상 첨가하면 결함으로 된다 [15]. 적절한 A<sup>2+</sup>의 Ln<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3±δ</sub>의 전기전도도는 Mn<sup>4+</sup> 부분이 증가하면서 x와 더불어 증가한다.

Ln<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3±δ</sub>의 최대 전도도는 x=0.2-0.5의 범위에 있고 가열하면 첨가제량이 적은 쪽으로 이동한다. Ln<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3±δ</sub>(Ln=La-Gd)의 경우, 최고 전도도가 Nd<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3±δ</sub>가 760 K 이상에서 얻어 졌으며 Pr<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3±δ</sub>는 낮은 온도에서 얻어 졌다 [16]. Ln<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3±δ</sub>에서 A<sup>2+</sup>농도를 고정하면 희토류 양이온 반경을 감소시킴에 따라 가열할 때 격자팽창을 억제한다. Gd를 함유하는 재료는 지르코니아 고체 전해질과 열기계적 호환성을 보이는 범위의 첨가제 농도가 x=0.10-0.15(Ln=La)에서 x=0.3-0.5까지 일 때 증가한다 [16].

Huang 등은 3가지 방법으로 침윤 LSM-YSZ 전극을 제조하였다. 1, 질산염 수용액의 침윤 2, La와 Mn 혼합 용융질산염을 Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>에 녹여서 침윤 3, LSM 나노입자의 침윤이다 [17]. 각 제조방법별 전극의 성능은 동일한 소결조건을 적용했을 때는 구분이 없었다. 그러나 소결온도에는 강하게 의존하였다. XRD, SEM 및 BET 표면적 측정으로 확인한 것은 YSZ 열개에 코팅된 LSM은 소결온도를 850°C에서 1,050°C로 올릴 때 극적인 변화를 보여주었다. 850°C에서의 소결은 LSM-YSZ 복합재료의 표면적이 YSZ 열개보다 수배 더 높으면서 많은 다공성을 보여주었다. 1,050°C 이상에서의 소결은 LSM이 YSZ 열개에 치밀하게 코팅되었으며 YSZ 열개의 표면적보다 더 낮았다.

침윤 LSM-YSZ 전극의 성능특성은 증가하는 소결온도와 더불어 또한 극적으로 변화하였다 [18]. 대칭 셀은 분극에 의한 활성화로 LSM 전극의 성능측정이 신빙성이 다소 결여되기는 해도 [19] 대칭셀의 임피던스는 소결온도를 850°C에서 1,050°C까지 올릴 때 0.45 Ωcm<sup>2</sup>에서 3 Ωcm<sup>2</sup>로 증가하였다. 1,050°C 이상으로 소결한 것은 강한 히스테리 거동을 보였는데 850°C 전극은 그렇지 않았다. 이는 YSZ과 고체반응을 보이는 온도인 것으로 보인다.

일반적으로 원자가변동 첨가제를 적절히 가하는 것은 (Ln,Sr)(Mn,M)O<sub>3±δ</sub>(M=Co,Ni) 페로브스카이트 공기극의 분극저항을 감소시킨다. 일정 산화상태의 양이온을 사용하면 열적, 화학적 팽창을 최적화하고 미세구조의 안정성을 개선한다.

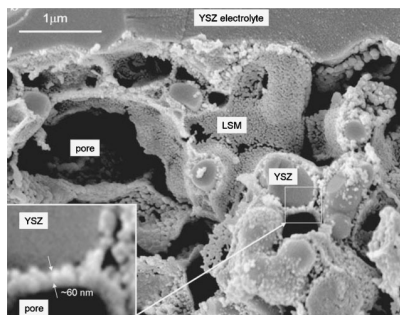


Fig. 2. 다공YSZ열개에 LSM 나노입자를 침윤시킨 LSM-YSZ 공기극의 SEM 단면영상 [12]

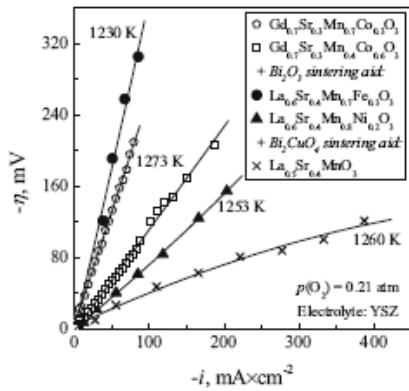


Fig. 3. 공기중 하프셀  $O_2$ -(Ln,Sr)(Mn,M)/YSZ 공기극 과전압 vs. 전류밀도 의존성

고체전해질재료와 간섭반응을 일으키는 Mn사이트를 치환시키는 효과는 여러 가지의 요인에 따른다. 이는 페로브스카이트 고체용액의 열역학 안정성과 전해질에 대한 첨가제의 확산성도 영향을 준다. 첨가물을 가한 망가나이트 공기극의 몇 개의 보기에 대한 성능을 Fig. 3에 나타낸다 [20].

가장 높은 전기화학활성은 전극/전해질 계면 부근에 있는 이온전도 용적물이 상당한 양으로 존재하고 나노크기 망가나이트 입자가 계면 표면에 분산되어 있는 기능을 가진 공기극에서 나타난다. 그럼으로써 최대 전기화학반응 존을 제공한다. 그럼에도 불구하고 세리아와 란타넘갈레이트 전해질을 갖는 IT SOFC의 다공성 망가나이트 기반 층의 전체 성능은 페라이트나 코발타이트기반 전극과 비교하여 일반적으로 낮다 [21].

## 2-2. 페라이트

Fe를 포함하는 산화물로 SOFC 양극조건하에서 안정하고 전자/혼합 전도도를 나타내는 숫자는 망가나이트 시스템보다 많다. 기본적으로 모두 Ln-A-Fe-O 시스템으로 존재하는 페로브스카이트(Ln,A)FeO<sub>3±δ</sub>와 그의 유도체 등이다 [22].

LSF의 전기전도도는 LSM보다 낮으나 정상 SOFC 운전조건에서 50 S/cm 이상이다 [23]. 전도도는 페라이트를 SOFC 공기극의 기능층으로 사용하게 되면 그의 전도도가 충분히 높게 나타난다. 페라이트는 양극조건하의 최대 전도도는 Ln<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub> 시스템 같은 페로브스카이트 관련 고체용액의 특성을 갖는다. Ln<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3-δ</sub> 시스템은 Ln=La와 x=0.5에서 최고 수준의 전자/이온 전도를 갖는 것으로 알려져 있다 [22]. 전

기전도도의 부족은 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeO<sub>3</sub>에서 높은 이온 전도도로 보상되는데 800°C, 대기압하에서  $5 \times 10^{-3}$  S/cm로 보고되어 있다 [23]. 이들 값은 Sr 도핑의 증가로 더 높은 전도도를 얻을 수 있다 [24]. 이들 값은 크기가 YSZ보다는 1오더 낮고 LSM보다는 많은 오더 높다.

LSF는 LSCo와 묶어서 자주 YSZ과 반응하는 것으로 되어있다. 그러나 시험을 통하여 지르코니아 기반 전해질과는 낮은 반응성을 보이는 것이 입증되었다. 많은 연구자들이 LSF와 YSZ 사이에 고체반응 여부를 연구했으나 1,200°C 이하에서는 새로운 상이 형성되는 것을 발견하지 못했고 [13], 1,400°C까지의 높은 온도에서도 안정한 상을 유지하는 것도 있다 [25].

망가나이트 전극 재료와 비교해서 페로브스카이트 페라이트의 하나의 중요한 결점은 높은 화학 팽창으로서 TEC의 불합치로 고체 전해질과 심각한 열기계적 비호환성을 야기하는 것이다 [26]. 이의 방지책으로 Fe를 부분적으로 Ga, Al, Ti, Cr을 함유하는 화합물로 치환하여 보다 안정한 산화상태를 유지할 수 있다 [27]. Gorte 등은 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub>에 대하여 다공성 YSZ에 침윤법으로 공기극 재료를 도입하여 높은 전도도 등의 좋은 성능을 제공한다고 보고하였다 [13]. 이러한 결과들은 LSF-YSZ 복합재료가 우수한 SOFC 공기극이 될 수 있다는 것을 시사한다.

세리아의 경우는 형석형 Ce(Ln)O<sub>2-δ</sub>에서 Ln<sup>3+</sup>의 용해와 입자계면의 Fe 같은 전이금속 양이온의 확산으로 간섭 반응이 일어난다. 그러나 재료의 간섭반응 속도와 전기화학 특성에 대한 부정적 영향은 CeO<sub>2</sub> 기반으로 한 연료전지에서 최소로 나타난다. 산화물 공기극과 지르코니아나 혹은 La<sub>1-v</sub>Sr<sub>v</sub>Ga<sub>1-w</sub>Mg<sub>w</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSGM) 전해질 사이에 세리아 화합물의 버퍼층을 도입하면 SOFC 성능을 상당히 개선할 수 있다 [25]. 그럼에도 불구하고 LSF가 많이 쓰이지 않는 것은 이상하다.

침윤법은 LSF-YSZ 복합재료를 저온에서 제조하게 된다. Gorte 등은 65% 다공 YSZ 층에 시트르산을 사용 질산염으로 첨가하여 화학양론적으로 정확한 상의 전극을 제조하였다 [13].

전극에서 가장 중요한 문제는 그들의 안정성과 관련된 것이다. 공기중 700°C에서 수행된 대칭셀(symmetric cell) 시험에서 LSF-YSZ(850°C에서 초기 소결) 침윤 전극의 개회로(OCV) 임피던스는 0.1 Ωcm<sup>2</sup>에서 2,500 시간 후에는 0.6 Ωcm<sup>2</sup>으로 증가하였다 [13].

비활성화의 원인을 SEM으로 조사하였는데, Fig. 4에 보인바와 같이 LSF 결정체에 의미 있는 소결체가

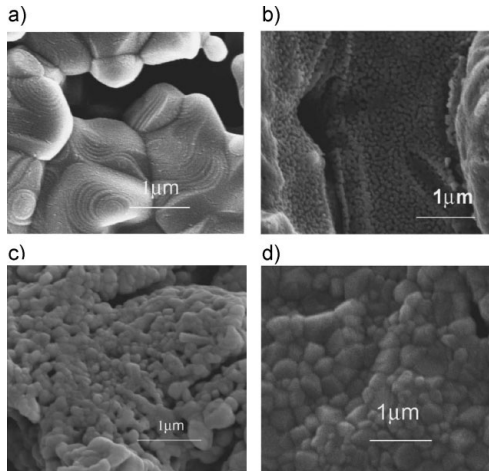


Fig. 4. SEM 영상사진, a) YSZ 다공성 열개, b) 열개위의 LSF필름(850°C 소결), c) 700°C, 1,000시간의 LSF 필름 d, 1,100°C 소결후의 LSF필름 [13]

나타났다. Fig. 4a는 다공성 YSZ 열개의 SEM영상, Fig. 4b는 850°C 소결후의 LSF 전극의 미세사진이다. LSF 입자가 0.05  $\mu\text{m}$  정도이다. Fig. 4c는 Fig. 4b와 같은 재료인데 700°C와 800°C에서 1,700시간 운전 후의 입자로 0.2  $\mu\text{m}$  성장하였으며 낮은 다공성을 갖는 필름이 YSZ 열개 위에 형성되었다. Fig. 4d는 1,100°C로 소결한 것으로 7/800°C로 장기시험 후에 발견되는 것 같은 비슷한 LSF입자가 성장했다.

Fig. 4에서 형태학적인 변화는 전극성능을 변화시킨다. 입자 사이즈의 성장은 LSF상의 표면적의 변화를 가져온다. 만약 전극성능이 표면 산화속도에 의해 제한을 받고 표면적이 감소한다면 성능은 비례적으로 감소하리라 기대된다.

LSF-YSZ 전극의 비활성화를 이해하기 위하여 Fig. 5에 나타낸다. SEM 영상에 근거하여 Fig. 5a와 같이 850°C로 소결한 LSF는 YSZ 열개위에 작은 입자로 존재하며 기상의 산소가 YSZ 계면으로 확산되게 간격을 두고 분리되어 있다(Fig. 4b와 비슷). 이들 입자를 소결이나 장기운전 혹은 고온에서 소결하면 LSF는 Fig. 5b와 같이 치밀해지며 YSZ 열개 위에 다결정 층을 형성하게 된다. LSF의 이온전도도는 YSZ보다 훨씬 낮기 때문에 LSF를 통한 산소이온의 이동은 제한 받는다. 산소이온이 YSZ과 LSF 필름을 통과하는 것은 이때 전류의존성 임피던스가 형성된다.

### 2-3. 코발타이트

페라이트 기반 재료와 비교해서 Sr첨가  $\text{LaCoO}_3$

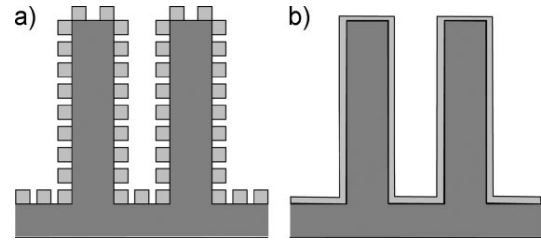


Fig. 5. 침윤 LSF-YSZ 공기극의 개념도, a) 공기중 850°C에서 소결, b) 고온소결(>1,000°C) 혹은 장기운전 후

(LSCo)는 보다 나은 양극과 이동 성질을 가지며 높은 열화학적 팽창에 대한 호환성도 좋아, 우수한 공기극 성능 가능성을 보여주는 것으로 보고되어 있다 [28,29]. 표면 교환반응 키네틱과 공기극 재료의 촉매 활성도 또한 대단히 좋은 것으로 보고되어 있다 [30]. 그러나 고체산화물 전해질과 열화학적 팽창에 대한 호환성을 갖는 것은  $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{VO}_{5.5-6}$ 와  $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 의 유도체들로 제한적이다 [31].

페로브스카이트의  $(\text{Ln},\text{A})\text{CoO}_{3-6}$ 는 같은 계열의 Mn이나 Fe함유 화합물에 비해 홀 국지화가 훨씬 적고 더 큰 이동성을 보인다 [31]. 800-1,300K에서 주로 p형 반도체인  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_{3-6}$ 의 최고 전도도는  $\text{Ln}=\text{La-Sm}$ ,  $\text{A}=\text{Sr}$ 과  $x=0.25-0.50$ 에서 관찰되었다 [32]. Ln사이트에 빈자리를 도입하면 Ln/A비, 온도, 산소압에 따르는 양이온 결함의 효과가 있으나 이온과 전자 이동은 자주 감소하는 경향을 보였다. 더구나 상응하는 전기/구조적 데이터는 합성조건, 이전경로, 미세구조에 의해 영향을 받을 수도 있는데, 이것은 망가나이트와 페라이트에 견주어, 코발타이트 페로브스카이트가 낮은 열역학 안정성과 양이온 비화학양론에 대하여 융통성이 덜하기 때문이다 [33].

$\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_{3-6}$ 의 가장 높은 산소 이온 이동 수준은  $x=0.65-0.70$ 와  $\text{Ln}=\text{La}$ 일 때이다 [34]. 이 값은  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ -함유 재료와  $\text{A}(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-6}$ ( $\text{A}=\text{Sr, Ba}$ )로 유도된 페로브스카이트형에서만 보이는 높은 산소 투과성을 갖는 산화물 혼합전도체에서 보고된 것 중에서 최고 수준이다.

이런 가운데 LSCo가 널리 쓰이지 못하는 이유는 YSZ의 최하 소결온도인 1,000°C에서 YSZ과 반응하여 차폐물질인  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 과  $\text{SrZrO}_3$  상을 형성하기 때문이다 [29]. 코발타이트 기반 공기극과 고체 전해질 사이에 일어나는 간섭 반응기구는 일반적으로 Fe-와 Mn-함유 전극과 비슷하다. 이는 양이온 상호확산이 코발타이트상의 낮은 열역학 안정성 때문에 흔히 촉

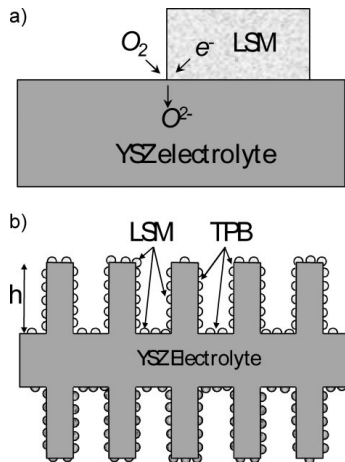


Fig. 6. a) TPB, b) 공기극의 이상적인 구조의 개념도

진된다 [35]. 특히 코발타이트 전극이 LSM과 비교해서 지르코니아와 쉽게 반응한다. CeO<sub>2</sub>-나 혹은 LaGaO<sub>3</sub>-기반 고체 전해질과는 차단층을 형성하지 못하고 지속적인 Co 확산이 SOFC 성능을 떨어뜨린다. 이는 운전 온도 저하와 소성 보조제의 사용이 필요한 부분이다. 이런 반응을 막기 위하여 LSCo와 YSZ 사이에 세리아 층을 첨가하여 LSCo공기극을 안정화시키는데 성공하고 있다 [36]. 그러나 이는 완전하지 못한데, 반응문제가 해결 되더라도 LSCo의 큰 열팽창(CTE) 때문에 YSZ과의 호환성이 어려워진다 [37].

LSCo 페로브스카이트 상은 YSZ전해질과 LSCo-YSZ 전극 사이에 그들의 질산염을 700°C에서 침윤시킴으로써 둘 사이에 계면반응이 일어나지 않게 제조할 수 있다 [38]. 또한 Gorte 등은 700°C에서의 LSCo-YSZ 전극의 임피던스가 0.03 Ωcm<sup>2</sup>을 보여주었다 [39]. 이때의 공기극 손실은 다른 셀의 손실에 비해 그다지 심각하지 않는 것이었으나, YSZ 열개의 다공 구조는 큰 영향을 끼치는 결과를 나타내었다. Fig. 6은 이상적인 공기극의 TPB 개념을 보여준다. 공기극 손실은 TPB의 손실로 설명된다.

불행하게도 LSCo-YSZ 전극으로 만든 연료전지는 이어지는 연구에서 700°C에서도 불안정한 것으로 보고되었다 [13]. 셀 성능의 손실은 셀의 움손실의 증가에 기인한 것이며 전극 내의 LaCoO<sub>3</sub>와 YSZ이 700°C에서 반응이 일어나 차폐상이 형성되는 것이 확인되었다 [40].

#### 2-4. LSCF

SOFC의 운전온도를 낮추면 산소 빈자리 농도가

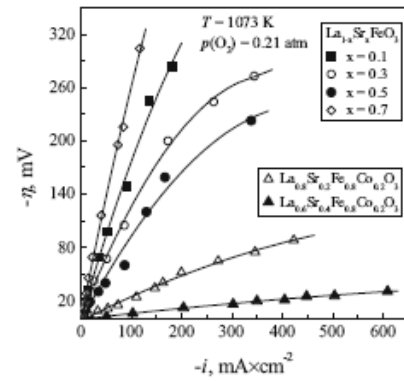


Fig. 7. YSZ/CeO<sub>2</sub>전해질과 접촉하는 다공성 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3-6</sub>과 [42] La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3-6</sub> [43]전극의 양극 과전압의 전류의존성

감소하고 그럼으로써 전극재료의 이온전도도에 더 큰 역할을 한다. 산소 분산성은 저원자가 양이온 함량에 따라 강하게 영향을 받는다. 따라서 저원자가 양이온을 가능한 한 증가시켜야하나 보통 악셉터 도핑은 금속-산소 결합을 약화시키고 원자진동 불협화음을 올려서 열이나 화학팽창을 증가시키는 결과를 수반한다 [41]. 이에 대한 좋은 보기는 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Fe<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>3-6</sub>(LSCF) 시스템에서 적절한 첨가제를 가하면 전체 전도도나 전기화학활성을 상당히 끌어올리면서 또한 TEC도 증가시킨다(Fig. 7).

LSCF는 LSF보다 좋은 전기전도도를 가지고 이온 전도도는 비슷하다 [44]. 이는 YSZ 사이에 세리아 간층을 사용하면 SOFC 공기극으로는 초기에 대단히 좋은 성능을 보인다 [45]. 최근에 다공성 YSZ에 침윤법으로 제작한 LSCF 공기극이 발표되었다 [46]. Chen 등은 침윤 LSCF-YSZ 전극이 LSCo-YSZ나 LSF-YSZ 전극의 성능과 견줄만한 0.047 Ωcm<sup>2</sup>(800°C)만큼 낮은 임피던스를 가졌다고 보고하였다 [47]. LSCF가 세리아기반 전해질과 접촉하는 공기극 재료로는 열기계적, 전기화학적 성질을 나타내는 적절한 조합이 x=0.2-0.5와 y=0.2의 조성일 때이다 [43].

LSCF에서 La사이트의 양이온 빈자리가 생성되면 산소빈자리가 생성되면서 전하보상기구 때문에 전도도나 열팽창 모두 감소한다 [48]. 이것은 가열할 때 홀 농도와 산소 비화학양론 변화를 고려하여 제한적으로 시행한다.

LSCF의 주된 이슈는 Co가 페로브스카이트 상의 존재여부에 따라서 La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>의 형성을 막을 수 있으나이다. 다공성 YSZ 속으로 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>(LSCM)

을 침윤시킨 것은 초기 성능은 좋게 나타났다. 그러나 LSCM-YSZ 전극은 LSCo-YSZ 전극과 비슷한 안정성을 보여주었다 [17].

## 5. 결 론

IT SOFC 개발의 주방향은 다층 복합재료 전극을 구성하는 것으로 적어도 하나의 전자전도재료와 고체 전해질로 이루어지는 조성이다. 고체전해질을 도입하는 것은 전기화학 반응존을 확대하여 전극의 미세구조 안정성을 강화하고, 과전압 변동으로 유도되는 화학적 팽창으로 일어나는 응력을 감소시킨다. 일찍이 SOFC에 대한 연구는 최고의 효율을 위하여 큰 스케일과 고온을 목표로 하였다. 최근에는 적은 부피에 적합한 소규모의 용도와 스택 디자인으로 옮겨가고 있다. SOFC기술은 이러한 용도에 중요한 장점이 있는데도 불구하고 차폐와 전극의 장기안정성의 문제가 광범한 용도로 쓰이기 전에 풀어야할 문제점이다. 이의 해법은 YSZ을 전해질로 하는 동안에 운전온도를 600-750°C로 낮추면서 보다 단순화 될 수 있다. 박막과 애노드 지지전해질을 채용하는 현재의 SOFC는 저온운전을 막는 기본적인 요소가 공기극의 임피던스이다. YSZ 전해질과 함께 SOFC에 채용되는 표준 공기극 재료는 비록 750°C 이하 온도에서 비교적 높은 임피던스를 갖는 재료임에도 불구하고 아직까지 Sr첨가 LaMnO<sub>3</sub> (LSM)이다.

혼합이온전도의 페로브스카이트로 Sr첨가 LaCoO<sub>3</sub> (LSCo), LaFeO<sub>3</sub>(LSF), LaFe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>(LSCF)는 공기극 임피던스가 훨씬 낮다. 그러나 SOFC전극의 표준 제법에 소요되는 소결온도에서 YSZ과 고체반응을 일으키기 때문에 제법이 복잡하다. 한편 침윤법에 의한 전극의 제작은 저온에서 활성이 좋으며 퇴화에 상당히 강한 고성능 공기극의 새로운 발견을 여는 설계와 제작기술을 개척할 것으로 믿는다.

결국 복합재료 음극을 형성하는 것은 높은 TEC를 갖는 코발타이트와 페라이트 기반 재료를 사용하는 것이 가능성을 여는 방법인 반면에, 이런 복합재료는 TPB 이웃 반응역의 폭이 갖는 결정적인 효과와 산소 교환과 이온 확산 사이의 상관성이 중요하다. 따라서 촉매활성 전기전도체의 역할로 우수한 전기화학활성을 제공하는 것이 해결해야할 중요한 문제로 남는다.

## 참고문헌

1. S.C. Singhal, Solid Oxide Fuel Cells VI, PV 99-19, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, USA, 1999, 39-51.
2. Harumi Yokokawa, Hengyong Tu, Boris Iwanschitz, Andreas Maic, Journal of Power Sources 2008, 182, 400-412.
3. Sun C, Stimming U, J Power Sources 2007, 171:247.
4. Minh NQ, Takahashi T (1995) Science and technology of ceramic fuel cells. Elsevier, Amsterdam.
5. H. Yokokawa, H. Tu, B. Iwanschitz, A. Mai, J. Power Sources 2008, 182, 400.
6. Kendall K, Int Mater Rev 2005, 50:257.
7. Takeda Y, Tu HY, Sakaki H, Watanabe S, Imanishi N, Yamamoto O, Phillipps MB, Sammes NM, J Electrochem Soc 1997, 144:2810.
8. Kharton VV, Yaremchenko AA, Naumovich EN, J Solid State Electrochem 1999, 3:303.
9. Huang X, Liu J, Lu Z, Liu W, Pei L, He T, Liu Z, Su W, Solid State Ionics, 2000, 130:195.
10. V. A. C. Haanappel, J. Mertens, A. Mai, J. Fuel Cell Sci. Technol. 2006, 3, 263.
11. T. J. Armstrong, A. V. Virkar, 204th Meeting of the Electrochemical Society, Electrochemical Society, Pennington, N.J. 2003, Abstract 1113.
12. T. Z. Sholklapper, C. Lu, C. P. Jacobson, S. J. Visco, L. C. De Jonghe, Electrochem. Solid-State Lett. 2006, 9, A376.
13. W. Wang, M. D. Gross, J. M. Vohs, R. J. Gorte, J. Electrochem. Soc. 2007, 154, B439.
14. T. Z. Sholklapper, V. Radmilovic, C. P. Jacobson, S. J. Visco, L. C. De Jonghe, Electrochem. Solid-State Lett. 2007, 10, B74.
15. Yasumoto K, Mori N, Mizusaki J, Tagawa H, Dokiya M, J Electrochem Soc 2001, 148:A105.
16. Sakaki Y, Takeda Y, Kato A, Imanishi N, Yamamoto O, Hattori M, Iio M, Esaki Y, Solid State Ionics 1999, 118:187.
17. Y. Huang, J. M. Vohs, R. J. Gorte, J. Electrochem. Soc. 2006, 153, A951.
18. Y. Huang, J. M. Vohs, R. J. Gorte, J. Electrochem. Soc. 2005, 152, A1347.
19. S. McIntosh, S. B. Adler, J. M. Vohs, R. J. Gorte, Electrochem. Solid-State Lett. 2004, 7, A111.
20. Ekaterina V. Tsipis & Vladislav V. Kharton, J Solid State Electrochem, 2008, 12:1367-1391.
21. Bronin DI, Kuzin BL, Yaroslavtsev IY, Bogdanovich NM, J Solid State Electrochem, 2006, 10:651.
22. Kharton VV, Patrakeev MV, Waerenborgh JC, Kovalevsky AV, Pivak YV, Gacyszynski P, Markov AA, Yaremchenko AA, J Phys Chem Solids, 2007, 68:355.
23. F. Bidrawn, S. Lee, J.M.Vohs, R. J.Gorte, J. Electrochem. Soc.2008, 155,B660.

24. E. V. Tsipis, M. V. Patrakeeve, V. V. Kharton, A. A. Yaremchenko, G. C. Mather, A. L. Shaula, I. A. Leonidov, V. L. Kozhevnikov, J. R. Frade, *Solid State Sci.* 2005, 7, 355.
25. S. P. Simner, J. P. Shelton, M. D. Anderson, J. W. Stevenson, *Solid State Ionics* 2003, 161, 11.
26. Lein HL, Wiik K, Grande T (2006) *Solid State Ionics* 177:1795. Zajac W, wierzczek K, Molenda J (2007) *J Power Sources* 173:675.
27. Park CY, Jacobson AJ (2005) *Solid State Ionics* 176:2671.
28. Petrov AN, Cherepanov VA, Zuev AYu (2006) *J Solid State Electrochem* 10:517.
29. T. Horita, K. Yamaji, N. Sakai, H. Yokokawa, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Electrochim. Acta* 2001, 46, 1837.
30. S. B. Adler, X. Y. Chen, J. R. Wilson, *J. Catal.* 2007, 245, 91.
31. Ekaterina V. Tsipis & Vladislav V. Kharton, *J Solid State Electrochem*, 2008, 12:1367-1391.
32. Ishihara T, Fukui S, Nishiguchi H, Takita Y, *Solid State Ionics*, 2002, 152:153:609.
33. Poznyak SK, Kharton VV, Frade JR, Yaremchenko AA, Tsipis EV, Yakovlev SO, Marozau IP, *J Solid State Electrochem*, 2008, 12:15.
34. Kharton VV, Naumovich EN, Vechev AA, Nikolaev AV, *J Solid State Chem* 1995, 120:128.
35. Yokokawa H, Sakai N, Horita T, Yamaji K, Brito ME, Kishimoto, H, *J Alloys Compd* 2008, 452:41.
36. C. Rossignol, J. M. Ralph, J.-M. Bae, J. T. Vaughan, *Solid State Ionics* 2004, 175, 59.
37. N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.* 1993, 76, 563.
38. T. J. Armstrong, J. G. Rich, *J. Electrochem. Soc.* 2006, 153, A515.
39. Y. Huang, K. Ahn, J. M. Vohs, R. J. Gorte, *J. Electrochem. Soc.* 2004, 151, A1592.
40. M. Sase, D. Ueno, K. Yashiro, A. Kaimai, T. Kawada, J. Mizusaki, *J. Phys. Chem. Solids* 2005, 66, 343.
41. Hayashi H, Suzuki M, Inaba H, *Solid State Ionics*, 2000, 128:131.
42. Takeda Y, Kanno R, Noda M, Tomida Y, Yamamoto O, *J Electrochem Soc* 1987, 134:2656.
43. Jiang SP, *Solid State Ionics* 2002, 146:1.
44. S. Lee, K. S. Lee, S. K. Woo, J. W. Kim, T. Ishihara, D. K. Kim, *Solid State Ionics* 2003, 158, 287.
45. A. Mai, M. Becker, W. Assenmacher, F. Tietz, D. Hathiramani, E. Ivers-Tiffée, D. Stöver, W. Mader, *Solid State Ionics* 2006, 177, 1965.
46. J. Chen, F. Liang, L. Liu, S. P. Jiang, B. Chi, J. Pu, J. Li, *J. Power Sources* 2008, 183, 586.
47. Y. Huang, J. M. Vohs, R. J. Gorte, *J. Electrochem. Soc.* 2004, 151, A646.
48. Kostoglou GC, Ftikos C, *Solid State Ionics*, 1999, 126:143.