

IV. 고체 산화물 연료전지 최신 연구동향 3

한국과학기술연구원

김형철

이번 장은 SOFC에서 수소 혹은 탄화수소 같은 화학 연료의 산화 반응이 일어나는 음극 (anode) 소재와 관련한 연구동향에 대해 살펴보고자 한다.

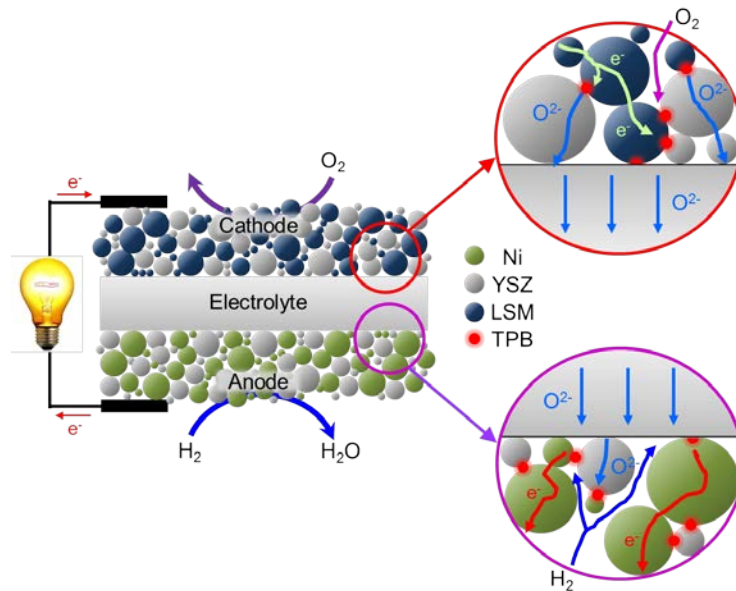


그림 1. SOFC 단전지의 단면 모식도. 확대된 그림은 양극과 음극에서 일어나는 SOFC 반응기구를 간단히 나타냄.

그림 1에서 나타낸 것처럼 SOFC는 공기 혹은 산소 가스를 공급되는 양극 (cathode)와 연료가스가 공급되는 음극 (anode)이 전해질로 분리되어 있는 구조로 구성된다. 가장 일반적으로 SOFC의 음극은 Ni과 YSZ로 이뤄진 혼합물, 즉 서멧 (cermet) 소재가 다공성 구조로 이루어진 형태로 이루어진다. 이와 같이 다공성 구조의 Ni-YSZ 서멧 소재가 SOFC 음극으로 주로 사용되는 이유는 다음과 같이 정리해 볼 수 있다. 1) 금속 Ni은 값이 상대적으로 저렴하면서도 고온 환원 분위기에서

안정적으로 우수한 전기 전도성과 촉매 특성을 보여줌; 2) YSZ 소재는 고온의 환원 분위기에서도 안정적으로 순수하고 우수한 이온전도성을 유지함; 3) 가장 대표적인 전해질 소재인 YSZ와 열팽창 계수가 유사하여 구조적 안정성 확보에 유리함; 4) 전자 전도체인 Ni과 이온 전도체인 YSZ가 다공성 구조로 공존하여 전극 반응에 필요한 다량의 활성점을 보유할 수 있음.

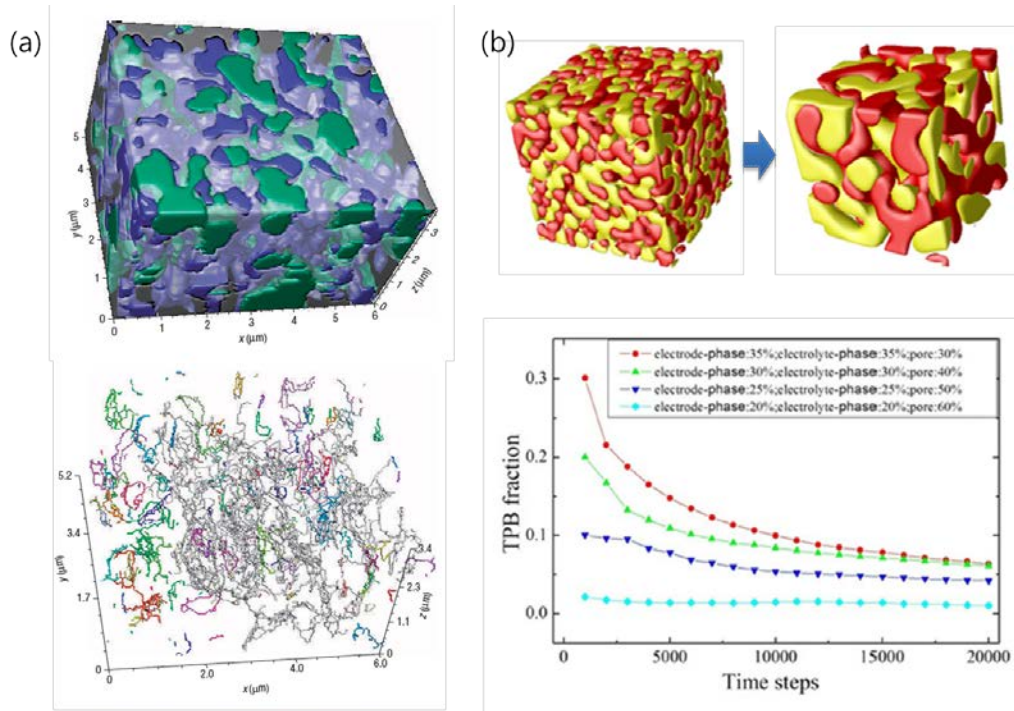


그림 2. SOFC 음극의 미세구조를 분석하는 다양한 시도. (a) FIB-SEM을 이용하여 3차원 밀링과 이미지 복원 (위)을 통해 수행한 삼상계면 분석 (아래)을 시도함 [1]. (b) Phase-field 모델링 기법을 활용하여 SOFC 음극의 미세구조의 변화 (위)를 예측하고 삼상계면의 비율 (아래)을 예측함 [2].

이와 같은 기본적인 특징들 외에도 Ni-YSZ로 이루어진 서멧형 음극은 Ni과 YSZ가 고르고 분산되고, 전지 운전 조건에서 각 성분의 열화 (대표적으로 응집 및 성장)를 억제하는 구조를 가지는 것이 필수적으로 요구된다. 앞서 언급된 것처럼 SOFC 전극의 전기화학적 반응은 활성점, 즉 SOFC에서는 삼상 계면 (triple phase boundary)이라고 표현되는 영역에 의해 결정된다. 전기화학 반응이 일어나는 삼상계면의 면적은 Ni-Ni 입자간의 접촉에 의한 삼차원 연결 구조가 결정적인 역할을 하는데, 그 구조가 효율적이고 안정적으로 일어날 수 있도록 다양한 시도가 계속 되고 있다. 실험적으로 YSZ 분말 표면에 Ni 나노분말을 다공성으로 접합하여 삼상계면을 넓히고 Ni의 응집 성장을 억제하는 구조가 제안되기도 했으며, 전극의 상부와 하부의 기능적 역할을 고려하여 조성

및 기공의 경사구조 (gradient structure)를 형성하여 넓은 반응점과 안정되고 우수한 구조적 특징을 확보하는 시도도 있었다.

또한 그림 2(a)에 나타난 것처럼 이러한 음극의 삼상계면을 분석하고 정량화하기 위해 집속이온 빔 (focused ion beam, FIB)와 주사전자현미경 (scanning electron microscope, SEM)을 활용하는 시도도 있었다 [1]. 준비된 Ni-YSZ 음극 전극을 FIB로 밀링하면서 실시간으로 SEM에서 2차원 이미지 데이터를 확보하고, 후속 이미지 처리 작업을 통해 Ni과 YSZ 그리고 기공의 분포를 분리하여 3차원으로 재구성할 수 있었다. 이러한 일련의 과정을 통해 Ni-YSZ 서멧의 3차원 구조와 실제 삼상계면을 정량적으로 정의하고 우수한 미세구조를 가진 전극을 확보하는데 활용하고 있다. 또한 phase-field 모델링 기법을 활용하여 이러한 음극 서멧 구조의 미세구조 변화를 예측하는 계산도 활발히 진행되어 최적화된 미세구조를 가지는 음극 연구에 활용되고 있다 [2].

Materials	CTE ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)	σ_i (S/cm)	σ_e (S/cm)	Reference
CeO ₂	12	1×10^{-6}	0.1-0.2	[3]
Zr _{1-x} Y _x O ₂	10	1×10^{-2}	0.1	[4]
La _{0.8} Sr _{0.2} Cr _{0.95} Ru _{0.05} O ₃	10	Low	0.6	[5]
La _{0.8} Sr _{0.2} Fe _{0.8} Cr _{0.2} O ₃	12	N/A	0.5	[6]
La _{0.25} Sr _{0.75} Cr _{0.5} Mn _{0.5} O ₃	10	N/A	3	[7]
Sr _{0.86} Y _{0.08} TiO ₃	11-12	Low	80	[8]
La _{0.33} Sr _{0.66} TiO _{3.166}	10	Low	40	[9]
Nb ₂ TiO ₇	1-2	Very low	200	[10]
Gd ₂ Ti(Mo,Mn)O ₇	N/A	Reasonable	0.1	[11]

표 1. 유망한 SOFC용 산화물 음극 소재들의 전달 특성 및 열팽창 계수

새로운 음극 신소재에 대한 연구 방향중에 획기적인 시도는 서멧형태가 아닌 복합 전도성 산화물을 사용하는 것이다. 영국 세인트 앤드루스대학과 조지아 공대, 텍사스 대학 연구팀에서 시작된 이 획기적인 연구는 주로 환원 분위기에서 화학적, 구조적으로 안정한 특성을 보이는 페롭스카이트계 산화물에 초점을 맞추고 있다. 표1에서 정리한 바와 같이 현재까지 다양한 재료가 개발되고 그 응용 가능성을 타진하고 있다. 일반적으로 SOFC 음극 소재로 활용되기 위해서는 최소 10~100 S/cm 전도의 전자전도도가 요구되고 있다. 지금까지 발표된 페롭스카이트계 산화물 음극 소재 중에서는 분리판 소재로 개발되었던 란타넘 크로마이트 (lanthanum chromite, La_{1-x}Sr_xCrO₃)계열이 고온 환원 및 산화 분위기에서의 안정성이 우수하여 주목을 받고 있다. 또한 메탄 개질 특성의 향상을 위해 Cr을 Mn, Fe, Co, Ni을 치환하는 소재도 많이 제안되고 있다.

또한 보편적으로 사용되는 Ni-YSZ 서멧 음극을 대체하는 새로운 음극 소재에 대한 연구도 많이 진행되어 있다. 대부분의 연료전지는 수소를 연료로 사용하고 있지만, 실제 경제성과 응용성을 고려하면 메탄(CH₄)과 같은 탄화수소계 연료가 직접 사용되는 것이 일반적으로 예측된다. 따라서 그림 3과 같이 연료의 개질이 전지의 작동과 함께 내부에서 이루어지도록 그 개념을 잡고 있고, 이러한 탄화수소계 천연가스 연료를 사용하는 SOFC에서는 그 특성에 맞는 새로운 음극 소재가 요구된다. 특히 다양한 연료의 사용 요구에 따른 각종 오염물질에 의한 피독 저항상 향상, 산화-환원 사이클에 대한 안정성 향상을 위해 새로운 음극 지지체 개발의 필요성이 있다. 그 중에서 세리아 (ceria, CeO₂) 기반 음극은 환원 조건에서 혼합 전도성을 가지며 우수한 전극 특성을 보이고, 각종 피독에 대한 저항성도 높아 많이 활용되고 있다. 노스웨스턴대에서는 이트리아 (Y₂O₃)가 도핑된 세리아를 첨가하여 제조한 연료극 (Ni-YSZ/YDC)을 이용하여 전극내 침착된 탄소의 산화를 촉진하여 탄소 침착을 억제하였음을 보고하였다.

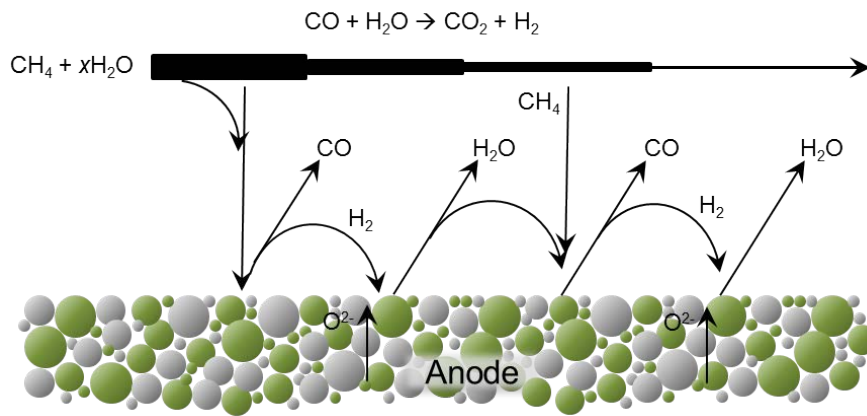


그림 3. SOFC 음극에서 일어나는 메탄 내부 개질에 의한 점진적 연쇄 반응을 표현한 개념도.

이와 동시에 Ni을 대체하는 새로운 고온형 촉매 금속에 대한 연구도 진행되었는데, 캘리포니아 공대, 노스웨스턴대, 그리고 펜실베이니아대 연구팀 등은 세리아와 구리 (Cu), 은 (Ag), 금 (Au)과 같은 금속 원소를 활용하여 새로운 탄화수소용 음극 소재를 개발하였다. Ni 전극을 사용하지 않고 Ni보다 전기화학 촉매활성이 낮은 Cu를 활용하여 새로운 연료극을 개발하였지만, Cu의 저융점 문제로 인해 제조 공정에 어려움은 여전히 남아 있다.

참고 문헌

- [1] J.R. Wilson, W. Kobsiriphat, R. Mendoza, H.-Y. Chen, J.M. Hiller, D.J. Miller, K. Thornton, P.W. Voorhees, S.B. Adler, and S.A. Barnett, Three-dimensional reconstruction of a solid-oxide fuel-cell anode, *Nat. Mater.* 5, 541-544 (2006).
- [2] Q. Li, L. Liang, K. Gerdes, and L.-Q. Chen, Phase-field modeling of three-phase electrode microstructures in solid oxide fuel cells, *Appl Phys. Lett.* 101, 033909-1-5 (2012).
- [3] B.C.H. Steel, Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500oC, *Solid State Ionics* 129, 95-110 (2000).
- [4] S. Tao and J.T.S. Irvine, Optimization of mixed conducting properties of $Y_2O_3-ZrO_2-TiO_2$ and $Sc_2O_3-Y_2O_3-ZrO_2-TiO_2$ solid solutions as potential SOFC anode materials, *J. Solid State Chem.* 165, 12-18 (2002).
- [5] A.-L. Sauvet and J. Fouletier, Catalytic properties of new anode materials for solid oxide fuel cells operated under methane at intermediary temperature, *J. Power Sources* 101, 259-266 (2001).
- [6] T. Ramos and A. Atkinson, Ionic and Mixed Conducting Ceramics IV, T.A. Ramanarayanan, W.L. Worrel, and M. Mogensen (Eds), *Electrochemical Society Proceedings Volume PV2001-28* (2001).
- [7] S. Tao and J.T.S. Irvine, A redox-stable, efficient anode for solid-oxide fuel cells, *Nat. Mater.* 2, 320-323 (2003).
- [8] S.Q. Hui and A. Petric, Electrical properties of yttrium-doped strontium titanate under reducing conditions, *J. Electrochem. Soc.* 149, J1-J10 (2002).
- [9] O.A. Marina and L.R. Pederson, Proc. 5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, J. Huijsmans (Ed), *European SOFC Forum, Switzerland* (2002).
- [10] C. Reich, A. Kaiser, and J.T.S. Irvine, Niobia based rutile materials as SOFC anodes, *Fuel Cells* 1, 249-255 (2001).
- [11] J.J. Sprague and H.L. Tuller, Mixed ionic and electronic conduction in Mn/Mo doped gadolinium titanate, *J. Euro. Ceram. Soc.* 19, 803-806 (1999).