

2. 공기극

가. 공기극의 정의 및 특성

고체산화물 연료전지는 중앙에 위치한 치밀한 전해질의 양면에 다공성의 공기극(cathode)과 연료극(anode)이 부착되어 있는 단위 구성요소와 그 구성요소를 직렬 연결할 때 연료기체와 산화제(공기)의 혼합을 막고 전기적으로 연결해주기 위한 연결재로 구성된다. 공기극에서는 전극표면에 흡착된 산소가 해리/표면 확산을 거쳐 전극/전해질의 삼상계면으로 이동하여 전자를 얻어 산소이온으로 되고 생성된 산소이온은 전해질을 통해 연료극으로 이동하게 된다. 연료극에서는 확산된 산소이온과 수소가 반응하면서 전자를 방출함과 동시에 물과 열을 생성하게 된다.

SOFC의 구성요소 중 공기극은 높은 이온전도도와 전자전도도($50(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 이상)를 갖고 산화분위기에서 안정하며 다른 구성요소와 화학반응 및 상호확산이 없을 뿐만 아니라 열팽창계수가 유사한 다공성(30% 이상) 막이어야 한다. 현재 공기극 재료로 사용되고 있는 재료로는 LaMnO_3 계, LaCoO_3 계 및 귀금속계를 들 수 있다.

1) 불순물이 첨가된 Lanthanum Manganite :

SOFC에서는 높은 가동온도(1000°C)로 인해 귀금속이나 전기전도성을 가지고 있는 산화물만이 공기극 재료로 사용될 수 있다. 백금, 팔라듐, 은과 같은 귀금속은 상당히 고가이기 때문에 실제 응용하기엔 부적합하며 특히, 은의 경우 장기간 사용하게 되면 증발로 인해 불안정하게 된다. 몇 가지 불순물이 첨가되거나 혼합된 산화물이 제안되고 연구되어 왔지만 이런 재료들의 단점은 열팽창 계수가 잘 맞지 않고, 전해질에 대해 적합하지 않거나, 전도성이 불충분하다는 것이다. 현재, 불순물이 첨가된 Lanthanum manganite(LaMnO_3)가 가장 흔히 사용되는 공기극 재료이다.

LaMnO_3 는 페로브스카이트 구조를 갖는 p형 반도체 산화물이다. LaMnO_3 의 페로브스카이트 구조는 orthorhombic 또는 rhombohedral 격자구조로 변형이 일어난다. 순수한(불순물이 첨가되지 않은) LaMnO_3 는 실온에서 orthorhombic이고 대략 387°C 에서 orthorhombic-rhombohedral 상변화를 보인다. 높은 온도에서 산소를 과잉으로 가지고 있거나 화학량론 적으로 산소분압의 의존도가 낮아질 수 있다. 예를 들면, 1200°C , $1 \sim 10^{-11} \text{atm}$ ($10^5 \sim 10^6 \text{ Pa}$)의 산소분압 하에서 LaMnO_3 의 산소 화학량론 범위는 3.079에서 2.947로 알려져 있다. 산화분위기에서 LaMnO_3 는 산소를 과잉으로 가지고 있고 과잉산소의 양은 온도에 따라 다르다. 환원분위기에서 LaMnO_3 는 산소가 부족하다. 환원이 매우 잘 일어나는 상태에서 LaMnO_3 는 La_2O_3 와 MnO 로 해리되지만 이 해리반응은 가역적이다. LaMnO_3 가 해리되기 전의 가장 낮은 산소분압을 "임계 산소분압"이라고 한다. 임계 산소분압은 온도에 의존하며 온도가 높아질수록 임계 산소분압의 값이 높아진다. 1100°C 에서 순수한 LaMnO_3 의 임계 산소분압은 약 10^{-14} 에서 10^{-15}atm (10^{-9} 에서 10^{-10} Pa)이다. SOFC에의 응용을 위해서, LaMnO_3 의 산화환원에 따른 치수 변화를 최소화하기 위하여 부족 또는 과잉 산소량을(특히, 제조하는 동안에) 잘 제어할 필요가 있다.

산소가 비화학량론적이 아니더라도 LaMnO_3 은 lanthanum이 부족하거나 과잉될 수 있다. Lanthanum이 과잉 첨가된 LaMnO_3 는 $\text{La}(\text{OH})_3$ 로 수화되는 경향을 가지며 La_2O_3 2차상이 형성되기도 한다. 이 수화물은 소결된 LaMnO_3 구조의 분해를 초래하기 때문에 SOFC 응용을 하는데 바람직하지 않다. 화학량론 적으로 완벽한 재료를 만드는 것이 매우 어려운 것을 감안하면 La이 부족한 LaMnO_3 가 SOFC의 응용에 바람직하다.

LaMnO_3 는 양이온 공공의 형성으로 인한 고유한 p-type 전도성을 가지고 있다. 그러므로 더 낮은 원자가 이온을 A나 B site에 치환시킴으로 재료의 전기전도성을 향상시키는 것이 가능하다. Strontium, calcium, barium, nickel 또는 magnesium과 같이 낮은 원자가 이온이 첨가된 LaMnO_3 가 연구되어 왔다. 산화분위기에서 높은 전기전도성으로 인해 strontium이 첨가된 LaMnO_3 는 현재 SOFC의 cathode 재료로 선호되고 있는데, Strontium의 첨가는 La_3+ 가 Sr_2+ 로 치환되면서 Mn_4+ 의 증가로 인해 LaMnO_3 의 전기전도성을 높이는 효과가 있다. Strontium이 첨가된 LaMnO_3 의 전기전도성은 small polaron conduction 메커니즘을 통해 일어난다. 1000°C 이하에서는 small polaron의 전도에 의한 예상되는 아래 식으로부터, $\ln\sigma(T)$ (σ 는 전도도이고 T는 온도이다.)와 $1/T$ 의 관계는 직선형이 된다.

$$\sigma = (A/T) \exp(-E_a/KT)$$

여기에서 A는 pre-exponential 정수, K는 Boltzmann 상수, E_a 는 전도를 위한 활성화 에너지이다. 점들의 기울기로부터 계산된 E_a 는 순수한 LaMnO_3 와 Sr이 5, 10, 20mol% 첨가된 LaMnO_3 에서 각각 18.3, 18.3, 15.4, 8.7kJ/mol이다. strontium이 첨가된 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 의 전도도의 변화는 최대값을 보여준다. 그러나 최대전도도를 가질 때의 strontium의 양은 잘 관찰되지 않는다(예를 들면 15mol% strontium이라는 결과도 있고 55mol% strontium이라는 결과도 있다.) 아마도 각 연구에서의 합성방법, 소결상태, 소결체의 미세구조, 측정기술에 의한 차이 때문일 것으로 생각된다. 1000°C 이상의 온도에서 50mol% strontium보다 더 적게 첨가된 LaMnO_3 는, 반도체-금속성의 전이로부터 전도도와 온도의 반비례 관계를 보여준다. 50~60 mol%가 첨가된 LaMnO_3 는 낮은 온도에서(200°C 에서 100°C) 금속성의 전도도가 관찰된다.

산소 활동도와 양이온 부족량은 도핑 된 LaMnO_3 의 전도도에 중요한 영향을 미친다. 1000°C 에서 strontium이 첨가된 LaMnO_3 의 전도도는 높은 산소분압 영역에서 산소분압의 의존성은 매우 적고, 이런 영역은 온도가 증가할수록 더 좁아진다. 산소분압이 감소됨으로써, 전도도는 $1/4$ 루트의 함수에 따라 감소한다. 임계 산소분압에서 LaMnO_3 상의 분해로 인해 전도도의 급격한 감소가 관찰된다. 이 임계 산소분압은 온도, strontium의 양이 증가됨에 따라 더 높은 값으로 이동된다.

Lanthanum site에 있는 공공은 도핑 된 LaMnO_3 상과 전기적 물성에 영향을 미친다. $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)_{1-x}\text{MnO}_{3-\delta}$ 는 대기에서 약 700°C 에서 상전이를 한다. 상전이 온도에서 재료의 전도도는 변한다. 700°C 이하에서 전도성은 small polaron의 hopping 메커니즘에 의해 나타난다. 700°C 이상에서는 전도도는 온도에 대한 의존성이 거의 없다.

도핑 되지 않은 LaMnO_3 의 열팽창 계수는 대략 $11.2 \times 10^{-6}/\text{K}$ 이다. Sr의 첨가량의 증가에 따라 LaMnO_3 의 열팽창계수를 증가된다. 그러므로 strontium이 첨가된 LaMnO_3 cathode의 열팽창 계수는 YSZ 전해질보다 더 높다. 그러나 이런 열팽창계수에 대한 문제점은 거의 보고 된 바가 없다. 이는 재료의 mismatch가 최소화 되도록 잘 맞춰졌기 때문이다. Lanthanum을 칼슘과 같은 더 작은 양이온으로 치환해주면 LaMnO_3 의 열팽창 계수는 더 낮아질 수 있다.

SOFC의 제조 및 운전 중, LaMnO_3 cathode와 YSZ 전해질과의 화학적 안정성을 고려할 필요가 있다. Mn은 높은 온도에서 이동성이 좋아 전해질 속으로 쉽게 확산될 수 있고, 전기적 특성 또는 cathode와 전해질 구조를 변화시키는 것으로 잘 알려져 있다. 제조 온도는 원자이동을 최소화하기 위해 1400°C 이하가 바람직하다고 알려져 있다. 1000°C 에서 망간의 원자 이동은 무시할만한 양이고 10,000시간 SOFC를 운전하는 동안 망간 확산으로 야기되는 문제점도 보고 된 바 없다. SOFC의 제조 및 작동 온도에서 LaMnO_3 와 YSZ 사이의 상호작용도 많이 연구되었는데, LaMnO_3 와 ZrO_2 사이의 중요한 반응은 1200°C 이하에서는 관찰되지 않았다. 한편 1200°C 이상의 고온에서는 Mn_2O_3 는 ZrO_2 와 반응해서 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 을 생성한다. 또 다른 생성물 SrZrO_3 역시 높은 Sr 함량($x=0.3$)을 가지는 LaMnO_3 와 반응하여 생성된다. 이러한 반응들은 La-Mn-Zr-O계의 화학포텐셜 diagram을 사용하여 예상할 수 있다. SOFC에서 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 의 형성은 이 상의 전도도가 YSZ에 비해 약 2.5승 가량 낮기 때문에 전지의 효율에 중요하게 영향을 미칠 수 있다. YSZ와의 반응을 최소화하기 위해 lanthanum이 부족한 LaMnO_3 를 제조하는 것이 유리하다. 또한 YSZ와의 접촉을 향상시키기 위하여 LaMnO_3 를 높은 온도에서 열처리해서는 안 된다. 왜냐하면 LaCrO_3 에서 Sr과 Ca 불순물은 표면으로 이동해, $(\text{Sr}, \text{La})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 과 $(\text{Ca}, \text{La})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 과 같은 화합물을 형성하려는 경향이 있기 때문에 고온열처리는 접촉자와의 반응을 초래하여 LaCrO_3 와 반응할 수 있다.

도핑 된 LaMnO_3 과 다른 화합물의 고용체 또는 혼합물 등이 SOFC cathode 재료로 고려된 바 있다. 예를 들어 LaCrO_3 - LaMnO_3 고용체의 경우 형태적 안정성과 환원분위기에서의 전극 저항 감소가 기대되며 이를 양극 재료로써의 가능성이 타진되었다. LaCoO_3 를 LaMnO_3 에 첨가함으로써 cathode의 열팽창을 조절하고 전기전도도를 증가시키는 것이 가능하다. 또한 단상(Single-phase) LSM cathode는 확산계수가 낮으므로 이상(Two-phase) cathode를 사용하여 산소 환원 반응의 과전위(Overpotential)를 낮추는 것이 좋다. YSZ나 LSM/YSZ 합성물을 전해질로 사용하면 O^{2-} 의 전도성이 높아지고 활성영역이 커져서 낮은 온도에서도 전체 촉매의 활성이 향상된다. LaMnO_3 양극에 Pt를 더하면, 양극의 전도도 증가와 양극과 current collector 사이의 저항의 감소로 인해 전지 효율이 증가한다.

2) 그 외의 양극 재료

도핑된 Lanthanum cobaltite(LaCoO_3)는 SOFC 양극으로 기대되는 다른 페로브스카이트 산화물이다. LaCoO_3 는 자동차의 배기가스 조절을 위한 산소전극 촉매로 넓게 연구되어졌다. LaCoO_3 는 LaMnO_3 와 같은 산화물의 동일한 족에 속한다. 이 재료는 높은 온도에서 높은 산

소 결핍을 나타낸다. LaMnO₃와 유사하게, 이전 연구에서 LaCoO₃가 진성 p-type 전도도를 가지는 것을 보였고, 전도도는 La 위치에 Sr이나 Ca와 같이 낮은 원자가가 치환됨으로써 높일 수 있다. 유사한 환경 속에서 LaCoO₃는 LaMnO₃에 비해 높은 전기전도도를 가진다. 그러나 SOFC 양극 재료로서의 LaMnO₃와 LaCoO₃의 특성에는 몇 가지 중요한 차이가 있다. 첫째로 LaCoO₃ 상은 LaMnO₃와 비교할 때, 환원에 대한 상 안정성이 매우 낮다. 1000°C에서 LaCoO₃는 10⁻⁷atm(10⁻² Pa)보다 낮은 산소분압 하에서 해리된다.(LaMnO₃의 경우 10⁻¹⁵atm(10⁻¹⁰ Pa)에서 분해 된다.) LaCoO₃의 열팽창계수는 LaMnO₃보다 크다. La_{0.69}Sr_{0.3}MnO₃의 열팽창 계수가 12.8×10⁻⁶/K인데 반해 La_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃의 열팽창계수는 23.7×10⁻⁶/K 밖에 되지 않는다. 셋째로, 높은 온도에서 LaCoO₃는 LaMnO₃보다 YSZ와 빠르게 반응하려는 경향이 있다. 현재, segmented-cell-in-series 디자인의 SOFC 스택에서 주로 도핑된 LaCoO₃가 양극재료로 사용된다.

초기의 SOFC는 주석 도핑된 산화인듐(In₂O₃)이 공기극 재료로 사용되었다. 이 재료는 연료전지 가동 조건에서 훌륭한 전기전도도를 보이고, CVD 방법을 통해 쉽게 박막화 할 수 있다는 장점이 있다. 또한 장기성능도 우수하여 손실 없이 최대 5,000시간까지 만족스러운 효율을 보여주었다. 그러나 In₂O₃는 고비용과 SOFC 구성성분과의 낮은 안정성 때문에 그 응용이 제한되어왔다.

나. 공기극 국내외 기술 개발 현황

1) 국내 기술 개발 동향

현재 국내의 몇 연구기관에서는 공기극 관련 재료를 실험실 규모에서 제조하여 일부 연구용으로 사용하고 있을 뿐 국내의 경우 공기극 관련 재료는 전량 수입에 의존하고 있는 실정이다.

2) 국외 기술 개발 동향

가) 미국

미국은 에너지성(DOE)을 중심으로 SOFC 기술 개발을 위한 연구개발 프로그램을 진행하고 있다. 또한 고체산화물 연료전지를 Vision 21 프로그램에 포함시켜 2010년 상용화를 목표로 국가적인 사업을 수행 중에 있다. 그 중 하나로써 상업화에 가장 근접한 개발회사인 Siemens-Westinghouse사(SWPC)에서는 25kW, 100kW 및 220kW의 성공적인 개발과 고체산화물 연료전지/가스터빈 복합발전 시스템인 가압형 250kW, 1MW, 2MW 발전시스템을 개발하는 프로그램을 1997년부터 진행하고 있다. 또한 GE, Delphi 등의 산업체와 PNNL, ANL, ORNL 등의 국립 연구소들이 컨소시엄을 형성해 대부분의 연구역량을 가정용, 자동차 보조 전원 등으로 활용 가능한 kW급 평판형 SOFC를 개발하는데 집중하고 있으며, 가스의 대면적화, 구성요소의 박막화를 통한 소재비 절감과 부품의 양산공정을 통한 시스템의 경제성 확보에 집중하고 있다. SOFC 저온작동을 위한 기술개발은 대학 팀들을 위주로 진행되고 있는데, Univ. Missouri-Rolla의 Anderson 교수, Northwestern의 Univ. Barnett 교수, Univ. Utah의 Virkar 교수, Georgia Tech.의 Liu 교수 연구팀을 중심으로 희토류 전이금속계 혼합

전도성(mixed electronic and ionic conductor, MIEC) 페로브스카이트 양극소재를 이용하는 방법이 연구되고 있다. 또한 Pennsylvania Univ.의 Gorte 교수팀 등에서는 음극 소재로써 Cu-Ceria-SDC 및 Au-Ceria-SDC와 같은 카본 침착(carbon deposition) 저항성이 우수한 직접산화촉매(direct oxidation catalyst)에 대한 연구를 진행하고 있다.

① California Institute of Technology (Zongping Shao, Sossiana M. Halle)

㉞ 정량적 기술지도

- $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$

- 전지성능 600°C에서 1.01W/cm²

- Z. Shao and S. M. Halle, "A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells", Nature, 170-173, 431(2004)

㉞ 기술의 장단점

BSCF 단일상을 이용하는 전극특성이 매우 우수한 물질로써 500°C 가량의 저온에서도 동작이 가능한 전극 제작의 가능성 제시

㉞ 기술의 개선을 위한 제안

양극물질로써 활발히 연구되고 있는 perovskite 물질은 높은 산소이온 공공 농도를 포함하고 있어 산소원자의 이온 반응 시 표면 전하 교환 반응 속도가 빠르게 일어나야 하며, 변화된 산소이온이 전해질로 빠르게 확산될 수 있도록 높은 확산 계수를 갖고 있어야 한다. 우수한 고성능 복합 전도성 공기극 소재 개발을 위하여 높은 전자전도성을 지니는 perovskite계 물질을 우수한 이온 전도성을 나타내는 전해질 물질과 복합시켜 전해질 계면과의 물리/화학적 반응 안정성을 확보하고 높은 산소확산 특성을 동시에 이용할 수 있는 연구가 이루어져야 한다.

② Univ. of St. Andrews(Shanwen Tao and John T. S. Irvin)

㉞ 정량적 기술지도

- Ni free anode: $La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$

- polarization resistance를 0.47Ω cm² 이하로 제어(925°C, wet 5% H₂/Ar)

- Shanwen Tao and John T.S. Irvine, "A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells," Nature 2, 320-323(2003).

㉞ 기술의 장단점

Ni을 사용하지 않고 전극을 구성하는 대표적인 방안으로써 연료(fuel) 및 산화제 (air)의 산화/환원 분위기에 모두 안정한 특성을 가지고 있으며, 소량의 스팀개질로도 메탄(Methane)과 같은 탄화수소계 연료를 효율적으로 이용할 수 있다는 장점이 있다.

㉞ 기술의 개선을 위한 제안

대부분의 연료전지는 수소를 연료로 사용하고 있으나, 경제성을 고려하여 가까운 미래에는 메탄과 같은 연료를 사용하는 연료가 일반화 될 것으로 예상된다. SOFC의 상용화를 위

해서는 연료의 개질이 전지의 작동과 함께 이루어지는 방식이 효율적이라 할 수 있다. 그러나 탄화수소계 연료를 이용할 경우 전극 내에 탄소가 침착되어 전지효율이 저하되는 문제점이 발생하기 때문에 전극 내 침적된 탄소의 산화를 촉진하는 방안 및 탄화수소계 연료의 분해반응을 조절하여 탄소 침적을 억제시키는 방안이 제안될 수 있다. 이러한 연구 개발은 현재 전극 물질로써 일반적으로 사용되고 있는 니켈(Ni)과 세리아(ceria)의 복합체를 사용하는 방안과 니켈을 사용하지 않고 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ 과 같은 신 물질을 개발하여 전극을 구성하는 방안으로 구분될 수 있다.

나) 일본

일본에서도 국가지정 실험실인 AIST 주관으로 산·학·연 협력 체제를 구축하여 SOFC의 상용화를 위한 과제를 진행시키고 있으며 발전업체나 전기, 가스회사가 적극적으로 연구에 참여하고 있다. 1989년 이후로 국가과제인 Moon Light/New Sunshine 과제를 성공적으로 수행하여 평판형 및 원통형 스택 개발에 있어서 모두 성공적으로 제조기술을 발전시키는 연구 성과를 이루었다. 현재 AIST와 연구소, 대학팀들을 위주로 저온 작동을 위한 평판형 소재 개발연구를 진행시키고 있는데, Japan Fine Ceramic Center(JFCC) 및 Joining and Welding Research Institute(JWRI) 등의 기관에서 음극 미세구조 제어를 위한 복합 NiO-YSZ 분말 합성에 대해 좋은 연구 성과를 나타내고 있으며, Energy Electronics Institute 및 National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Tsukuba에서는 중저온에서 작동하는 전극으로써 기존의 상용 전극과 비교하여 보다 전극 활성도가 우수한 혼합전도성 페로브스카이트계 $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_3$ 및 Lanthanum manganites에 대한 연구가 진행 중이다.

① 일본 SEIMI CHEMICAL Co.,Ltd에서는 구연산법을 이용하여 아래에서 나타난 것과 같이 공기극 및 연료극 분말을 생산하여 판매하고 있다. 구연산 합성법의 장점은 ㉔높은 조성 균일성, ㉕양산성(재현성, 가격), ㉖높은 비표면적(저온소성), ㉗조성변경에 대한 대응력이 뛰어나다는 점 등을 들 수 있다.

| | 저온용 | 중온용 | 고온용 |
|-----|---|---|---|
| 공기극 | $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoOx}$ | $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoOx}$ | $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnOx}$ |
| | | $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{Ox}$ | $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnOx}$ |
| 연료극 | NiO-SDC-LSGM | NiO-SDC | NiO-YSZ |
| | NiO-GDC-LSGM | NiO-GDC | NiO-SSZ |
| | NiO-TDC-LSGM | NiO-YDC | |

② 일본 호소가와 분체기술연구소는 Osaka 대학과 공동으로 SOFC의 공기극 소재인 LSM 복합 산화물의 나노입자를 합성함에 있어 각각의 원료분체를 Mechanochemical한 수법으로

강력하게 결합시킬 수 있는 신기술(MCB 기술)을 도입하여 분체를 소성하지 않고도 직접적으로 복합 산화물을 합성하는 획기적인 신 제법을 개발했다.

종래의 방법으로는 원료분체를 장시간 혼합한 후 1100~1400℃의 고온에서 소성하여 복합 산화물 분체를 얻을 수 있었지만 신 제법을 이용하면 단시간에 소성하지 않고도 복합 세라믹 분체를 제조할 수 있다. 그 결과 얻어지는 복합 산화물 입자의 입경은 100nm 이하로써 종래의 소결법으로 얻어지는 입자와 비교하여 1/100 정도의 입자크기를 달성할 수 있다.

특히 합성한 복합 산화물은 높은 표면활성을 가지고 있기 때문에 종래의 소결온도(1200~1300℃)보다 낮은 온도(800~1000℃)에서 미세한 구조를 유지한 채 다공체 구조를 형성하는 것이 가능하다. 결국 촉매활성이 뛰어나고 반응에 필요한 삼상계면이 증대된 공기극을 제조할 수 있기 때문에 종래의 공기극과 비교할 때 저온작동화가 실현될 수 있다.

호소가와에서는 2005년경에 판매를 개시할 수 있다고 발표하고 있으며 연료전지 모듈을 포함하여 2007년도에는 30억 엔의 판매를 목표로 하고 있다.

다) 유럽(독일, 프랑스, 아이슬란드, 노르웨이 등)

유럽에서는 중소형 발전시스템에 적합한 평판형 SOFC 개발에 주력하고 있으며 현재 스위스의 Sulzer-Hexis사를 선두로 스택의 경제성을 확보하기 위한 소재 및 공정개발에 주력하고 있다. 스택의 저온작동을 위한 소재 및 공정개발 연구는 독일의 University of Karlsruhe과 스위스의 ETH에서 진행시키고 있는데, 특히 Karlsruhe 대학에서는 음극의 효율을 향상시키기 위해 Ni-YSZ 음극층과 전해질사이에 기능층으로써 혼합전도성 물질인 $Y_{0.2}Ti_{0.18}Zr_{0.62}O_{0.19}$ (YTZ)를 사용하여 전극의 탄소침착에 대한 저항성을 높게 하였다. 또한 영국의 University of St. Andrews 등에서는 저온형 고효율 SOFC의 제작을 위하여 (L,Sr)(Cr,Mn)O₃ Perovskite계 음극물질에 대해 연구하고 있다.

① 나노 혼합전도성(Mixed ionic and electronic conductor) 분말

SOFC에서 공기극은 성능을 좌우하는 중요한 구성요소로, Hiroyuki Uchide 등은 공기극/전해질/기공이 만나는 삼상계면 뿐만 아니라 혼합전도체(MIEC : mixed ionic and electronic conductor)에서도 전기 화학반응이 일어난다고 보고하였다. 따라서 공기극은 이온 전도성과 전자전도성이 높은 $La_{1-x}A_xB_{1-y}ByO_3$ 와 같은 페로브스카이트 구조의 금속산화물이 이용된다.

아래 그림의 (a)는 혼합전도성 공기극의 산소이온전달 반응을 나타내었다. M. Reller 등은 $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_3$ (LSCF)는 HRTEM 이미지에서 결정 도메인의 크기가 5~15nm이고 나노결정의 표면이 깨끗하므로 산소의 흡착과 전달이 용이하면 응집된 나노결정의 표면이 깨끗하므로 산소의 흡착과 전달이 용이하며 응집된 나노결정 사이의 전자전도가 발생한다고 보고하였다. 또한 장기 운전동안 촉매의 불활성은 전지성능을 감소시키고 종종 방전이 일어난다. XRD를 통해 페로브스카이트 구조는 확인되나 HRTEM을 통해 나노결정의 표면에 1~2nm 두께의 비정질이 발견되었다.

A. Reller는 TG/DTA/MS 분석을 통해 비정질에서 전극의 기능을 감소시키는 carbonate를 관찰하였고 carbonate 형성의 열화학적 반응을 규명하기 위해서 CO₂ 분위기에서 TG/DTA/MS를 측정하여 SOFC의 작동 온도 범위에서 lanthanum oxycarbonate의 형성을 확인하였다. 작동 온도 범위에서 Sr, Ba과 같은 알칼리토 금속류의 carbonate 형성은 나노스 코픽 초전도성 구리산화물의 열반응성으로 잘 알려져 있다.

② 나노 복합 공기극(나노 Pt 입자 분산)

위의 그림 (b)에 나타낸 바와 같이 나노 Pt 입자는 공기극과 Pt 계면에서 전기화학 반응이 증가되므로 중저온에서 고체산화물 연료전지의 성능을 향상시킨다. 혼합전도성 공기극과 Pt가 로딩 된 공기극의 전기화학 반응은 다음과 같다.

삼상계면을 통한 반응

Diffusion of O₂(gas) in gas phase through porous cathode layer

Dissociative adsorption : O₂(gas) → 2O_{ad}(cathode)

Surface diffusion : O_{ad}(cathode) → O_{ad}(three phase boundary:TPB)

Charge transfer : O_{ad}(TPB) + 2e⁻(cathode) → O²⁻(TPB)

Ionic transfer : O²⁻(TPB) → O²⁻(electrolyte)

혼합전도체내의 추가적인 전기화학반응

Charge transfer : O_{ad}(ERS) + 2e⁻(ERS) → O²⁻(cathode)

Ionic transfer : O²⁻(cathode) → O²⁻(electrolyte)

Pt가 분산된 공기극의 전기화학반응

O₂(gas) → 2O_{ad}(Pt-cathode)

O_{ad}(Pt-cathode) + 2e⁻(Pt-cathode) → O²⁻(cathode)

직경 13mm, 두께 1mm의 8YSZ 디스크 위에 1μm의 SDC를 코팅하여 공기극 물질인 La_{0.6}Sr_{0.3}CoO₃(LSC, 0.7μm)와의 반응성을 방지하고 공기극의 가스 확산속도를 증가시키기 위해서 1.2μm의 polymer를 첨가하여 μm 크기의 기공을 형성하였다. 또한 [Pt(NH₃)₄]C₁₂ 용액에 LSC 공기극을 담가 2μl의 용액이 스며들게 한 다음 1000℃에서 1시간 동안 열처리한 후 XRD를 통해 관찰된 Pt 입자의 크기는 28nm이다.

나노 Pt 입자가 로딩 된 LSC 공기극과 다공성 Pt 연료극으로 구성된 단위전지의 전류밀도는 -0.05V의 과전압(over potential)에서 1A/cm²로 나노 Pt가 분산되지 않은 것보다 2.5배의 높은 전류밀도를 나타내었다. 또한 로딩 된 Pt 입자가 0.1mg/cm²(0.25wt%)로 로딩 된 LSM은 40nm의 Pt가 0.5mg/cm²로 로딩 된 것의 성능과 유사하다고 보고하였다.

③ 공기극 미세구조 개선

공기극의 성능을 높이기 위해서는 전기화학 반응자리(ERS: electrochemical reaction site)

를 넓히는 연구가 필수적이다. 일반적으로 공기극과 전해질 재료인 LSM과 YSZ를 6 : 4(wt%)로 혼합하여 사용하는 방법이 주로 개발되어져 왔으나 최근 나노기술 도입에 의한 공기극 구조개선 연구로는 전해질 표면 위에 다공성으로 전해질 입자를 코팅한 후 나노 공기극 층을 그 위에 코팅하는 방법이 연구되었다.

D. Herbstritt 등은 10ScSZ 입자들이 전해질과 접촉하여 전해질 표면을 매우 증가시킬 수 있다고 제안하였다.

즉, 공기극의 미세구조는 기존의 2차원 삼상계면에서 3차원적으로 삼상계면을 증가시키기 위해 전해질 표면을 덮고 나노기공을 갖는 80nm의 전기화학 활성 공기극 층을 제조하였다.

④ Combustion CVD를 이용한 나노입자와 나노구조 전극

박막증착을 이용한 기존 연료전지의 성능은 전극과 전해질 간의 계면 특성에 의해서 제한되어져 왔다. 고상 박막 전기화학 시스템의 성능을 개선하는 가장 효과적인 접근은 최소의 저항을 가지는 계면이나 새로운 전극의 개발이다. 메조와 나노 다공성 구조는 매우 높은 표면적을 가지게 하고 전극반응 속도를 높인다.

Ying Liu 등은 Combustion CVD 법을 이용하여 나노분말과 나노구조의 전극을 제조하였다. 입자크기와 기공률은 불꽃 온도, 기관 온도, 연료의 유량, 용액의 농도 등과 같은 증착 인자에 의존하며, 이러한 파라미터를 조절할 수 있는 최첨단 Combustion CVD 시스템을 설계 제작하였다.