

III. 고체 산화물 연료전지 최신 연구동향 2

한국과학기술연구원
김형철

이번 장은 SOFC에서 가장 중요한 전기화학 반응이 일어나는 부분이라고 할 수 있는 양극의 (cathode) 소재 및 반응 기구에 대해 살펴보고자 한다.

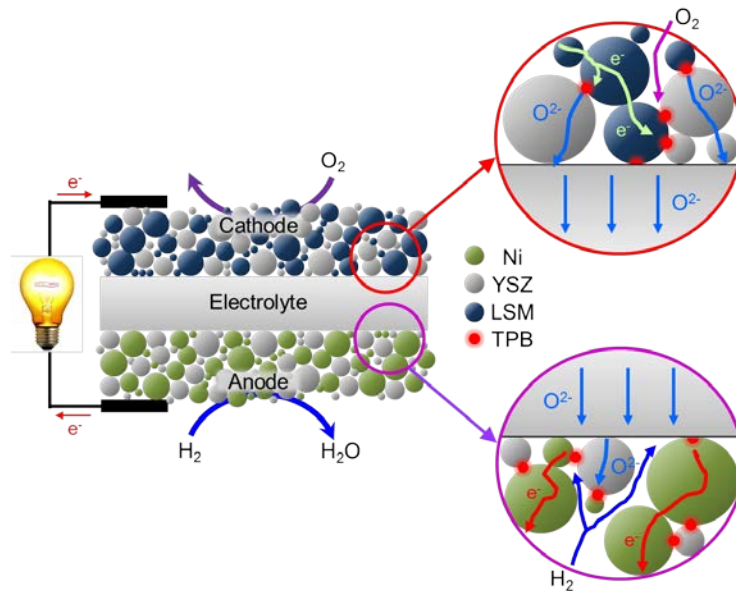


그림 1. SOFC 단전지의 단면 모식도. 확대된 그림은 양극과 음극에서 일어나는 SOFC 반응기구를 간단히 나타냄.

SOFC의 양극은 산소의 전기화학적 환원 (reduction) 반응이 일어나는 전극이다. 이러한 전극 반응이 잘 일어나기 위해 SOFC 양극은 다음과 같은 몇 가지 요구 조건들을 만족해야 한다. 1) 산소의 확산이 잘 일어날 수 있는 적절한 기공도 (약 30~40%); 2) 운전 조건하에서 주위의 다른 구성 요소들 (예를 들어 전해질, 분리판)과의 화학적 정합성; 3) 다른 요소 소재와 유사한 열팽창계수; 4) 제조 및 운전 조건에서 발생하는 산화 분위기하의 화학적/구조적 안정성; 5) 상대적으로 낮은 가

격 및 간단한 제조 공정; 6) 산소 환원 반응에 대한 높은 촉매 활성도; 7) 넓은 삼상계면 (triple phase boundary); 8) 전해질 표면에 대한 좋은 접착성; 9) 높은 전자 및 이온 전도도. 이와 같이 SOFC 양극 소재는 다양한 특징들을 요구하는데 그 중에서 전자 전도도 및 이온 전도도는 전극 반응 기구와 연결되어 가장 중요한 요소이다. 전자 전도도가 낮으면 반응에 필요한 전자의 이동이 용이하지 않아 전기화학 반응의 효율이 떨어지며, 이온 전도도가 낮으면 반응에서 발생한 이온의 이동이 전해질과 전극 사이의 계면까지로 제한되기 때문에 반응이 일어나는 활성점이 충분하지 못하게 된다. 또한 SOFC는 고온 작동형 연료전지이기 때문에 넓은 온도 범위에서 상안정성을 유지하는 것이 중요하고 다른 요소 소재들과의 기계적 정합성과 반응성도 핵심적 포인트이다.

따라서 SOFC 양극의 전극 반응 속도는 운전 온도의 감소에 따라 점차 느려지고, 이는 큰 양극 계면 분극 저항으로 나타난다. 양극 분극 손실은 적절한 양극 물질의 선정과 계면 미세 구조의 최적화로 최소화 해야 한다. 양극 물질의 선택은 대개 전해질 소재를 고려하여 결정된다. 각 요소들의 열팽창 특성을 고려하고, 원하지 않는 계면 화학반응을 최소화하는 기준이 항상 적용되기 때문이다.

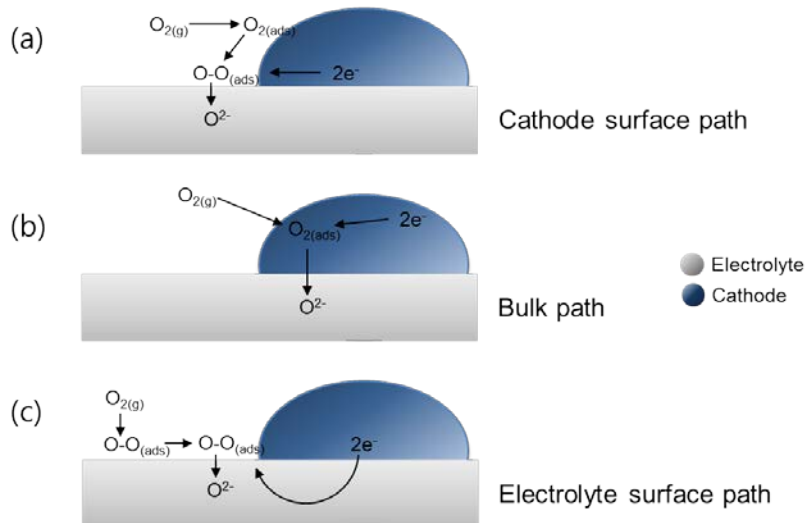


그림 2. SOFC 양극 쪽 삼상계면 에서 일어나는 세가지 다른 산소 환원 경로와 속도 결정단계. (a) 양극 표면 경로, (b) 벌크 경로, 그리고 (c) 전해질 표면 경로 [1].

양극 반응은 $1/2O_2(gas) + 2e^- (cathode) \rightarrow O^{2-} (electrolyte)$ 과 같은 식으로 표현할 수 있다. 일반적으로 양극의 전기화학 반응은 산소 이온 전도체, 전자 전도체 그리고 가스가 만나는 삼상계면에서 일어나는 것으로 널리 이해되고 있다 (그림 1 참조). 그림 2에 나타낸 것처럼 전자 전도성이

있는 페로브스카이트 (perovskite)형 재료의 양극 반응은 소재에 따라 여러 단계와 다른 반응 경로의 조합으로 표현할 수 있다 [1]. 그림 2(a)와 같은 순수 전자 전도성 재료에서는 표면 경로가 가장 주요한 메커니즘으로 인식된다. 이에 반해 벌크 경로는 이온과 전자의 혼합 전도체에서 두드러지는데 이는 그림 2(b)에 나타내었다. 그리고 전해질 표면 경로는 그림 2(c)와 같이 LSM-YSZ 같은 복합재료에서 주로 나타난다 [1].

ABO_3 로 표현되는 페로브스카이트형 산화물은 양극으로 사용되는 일반적인 소재 중 가장 대표적인 것이다. 그림 3은 페로브스카이트 구조에서 전체 +6의 전하량을 가지는 양이온 A와 B의 배치를 잘 보여준다. 양이온 A (예를 들어 La, Sr, Ca, Pb 등)는 낮은 원자가 전자를 가지고 있고, 상대적으로 큰 사이즈의 양이온으로 12개의 산소 음이온들과 조화롭게 배치된다. 양이온 B (예를 들어 Ti, Cr, Ni, Fe, Co, Zr 등)는 훨씬 작은 공간을 차지하며, 6개의 산소 음이온이 주위에 위치한다.

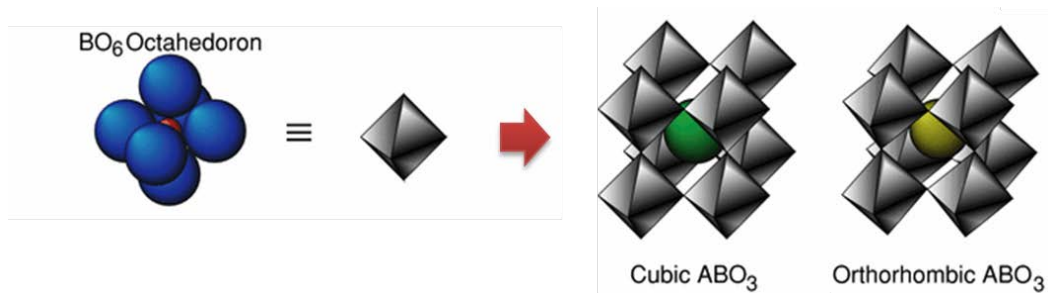


그림 3. 페로브스카이트 ABO_3 구조의 모식도. 이온 A는 8개의 BO_6 팔면체에 둘러싸여 있으며, BO_6 팔면체가 기울어짐에 따라 등축정계 (cubic)에서 사방정계 (orthorhombic), 정방정계 (tetragonal) 또는 능면체 (rhombohedral)로 결정구조가 바뀐다 [2].

란타넘 망간나이트 ($LaMnO_3$)계는 YSZ 전해질과의 뛰어난 화학적 정합성으로 인해 여전히 가장 대중적인 고온 SOFC용 양극 소재로 고려된다. 특히 Sr^{2+} 나 Ca^{2+} 가 A 사이트에 도핑된 구조가 널리 이용되고 있다. Sr이 도핑된 $LaMnO_3$, 즉 LSM ($La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$)에서 망간 이온의 산화 기구가 관찰되었고 [1], 이 반응에 따라서 Sr 도핑은 전자-홀 농도를 증가시키며 전극 재료의 전기 전도도를 크게 향상시킨다. 온도와 산소 분압에 따라서 LSM의 결정 구조는 바뀌는데, 도핑이 안된 $LaMnO_3$ 는 사방정계이지만, LSM은 상온에서 능면체를 이룬다 [3]. LSM은 $1300^\circ C$ 이상에서 YSZ와 반응하고 부반응에 의해 절연성 결정상인 $La_2Zr_2O_7$ 또는 $SrZrO_3$ 을 형성한다 [4]. 표 1은 여러 가지 SOFC용 양극 소재에서 관찰되는 도핑 농도와 열팽창계수 (thermal expansion coefficient), 전기전도도의 상관관계를 보여 준다. 예를 들어 LSM은 열팽창계수가 $12.8 \times 10^{-6} K^{-1}$ 이지만, 도핑이 안된

LaMnO₃의 열팽창계수는 $11.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 이다. La이 보다 작은 원자가 양이온으로 치환된 경우에는 열팽창계수가 줄어드는 것이다. 또한 A-사이트에 도핑 원소의 양을 늘리면 열팽창 계수와 전도도가 커진다.

소재 조성	열팽창계수 ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)	전도도 (S/cm)	참고문헌
La _{0.6} Sr _{0.4} MnO _{3-δ}	13 (at 800°C)	130	[5]
La _{0.7} Sr _{0.3} MnO _{3-δ}	11.7 (at 800°C)	240	[6]
La _{0.8} Sr _{0.2} MnO _{3-δ}	11.8 (at 900°C)	300	[7]
La _{0.6} Sr _{0.4} Mn _{0.2} Co _{0.8} O _{3-δ}	18.1 (at 500°C)	1400	[8]
La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.4} Co _{0.6} O _{3-δ}	255 (at 1000°C)	17.2	[9]
La _{0.8} Sr _{0.2} Mn _{0.6} Co _{0.4} O _{3-δ}	125 (at 1000°C)	16.1	[10]
La _{0.4} Sr _{0.6} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	16.8 (at 600°C)	-	[11]
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	21.4 (at 800°C)	269	[12]
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	15.3 (at 600°C)	330	[11]
La _{0.8} Sr _{0.2} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	14.8 (at 800°C)	87	[13]
La _{0.8} Sr _{0.2} Co _{0.4} Fe _{0.6} O _{3-δ}	435 (at 1000°C)	20	[11]
Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.8} Fe _{0.2} O _{3-δ}	19.7	25.4	[14]
Sm _{0.5} Sr _{0.5} CoO _{3-δ}	20.5	707	[15]
La _{0.6} Sr _{0.4} CoO _{3-δ}	22.3	1584	[16, 17]
Pr _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	18.9 (at 700°C)	200	[18, 19]

표 1. 여러 가지 SOFC용 양극 소재의 열팽창 계수 및 전자 전도도

SOFC의 운전 온도가 낮아질 경우 양극 물질이 전극 활성은 크게 감소하여 전극 분극 손실을 유발한다. 이러한 단점을 극복하기 위한 해결 방안으로서 촉매 특성 및 전도도가 우수한 신형 페롭스카이트계 양극 물질의 활용이 필요하다. 800°C 아래에서 LSM은 산소 환원 반응에 대해 아주 나쁜 촉매 활성을 보여주고, 전도도 또한 크게 감소한다. 그 결과 중저온에서 사용이 가능한 새로운 SOFC용 양극 재료, 전극 표면에 걸쳐 산소 이온과 전자가 반응할 수 있는 혼합전도체, 가 요구된다. 이러한 소재에는 La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃ (LSCF), La_{1-x}Sr_xCoO₃ (LSC), La_{1-x}Sr_xFeO₃ (LSF), Ba_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃ (BSCF) 등이 있다. LSM 기본 양극 소재에서 B-사이트의 Mn을 Co와 Fe로 치환한 LSCF는 유망한 중저온형 SOFC 양극 소재들 중 하나이다. 이 소재는 높은 전자 및 이온 전도도와 훌륭한 산소 환원 촉매활성을 중저온 영역에서 보유하고 있으며, 중저온형 전해질 소재인 세리아 (CeO₂) 기반 전해질들과 유사한 열팽창계수를 가지고 있어 셀의 열기계적 정합성 측면에서도 훌륭하다. 표 1에서 나타낸 것처럼 지금까지의 다양한 연구들은 이러한 우수한 중저온형 양극 소재를 찾기

위해 노력하였다. 그 결과 페롭스카이 구조의 도핑 원소에 따른 소재의 특징적 변화를 알 수 있었다. B-사이트에 적용된 Fe와 Co의 도핑은 향상된 전자 전도도를 얻게 하는 반면, A-사이트의 Sr 농도는 이온 전도도를 개선 시키는 효과를 나타낸다. 또한 전극 성능을 더욱 향상시키기 위해서 다공성 전극 표면에 나노 스케일의 촉매상을 형성하는 기술이 최근 발표되고 있다. $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (SSC)는 매우 좋은 전기 전도도와 산소 환원 촉매 특성을 갖지만 월등히 큰 열팽창계수 (약 $20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)로 인해 사용에 제약을 받아 왔다. 미국 조지아공대의 Liu 교수 그룹에서는 용액 침투법 (solution infiltration method)을 사용하여 SSC 나노 촉매를 기존의 다공성 LSCF 전극내에 형성하여 열팽창 계수 차이에 영향을 받지 않고, 안정하며 매우 높은 성능을 얻는 기술을 개발하였다 [20].

참고 문헌

- [1] C. Sun, R. Hui, and J. Roller, Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review, *J. Solid State Electrochem.* 14, 1125-1144 (2010).
- [2] I.H. Inoue, Electrostatic carrier doping to perovskite transition-metal oxides, *Semicond. Sci. Technol.* 20 S112-S120 (2005).
- [3] J. Fergus, R. Hui, X. Li, D.P. Wilkinson, and J. Zhang, *Solid Oxide Fuel Cells: Materials Properties and Performance*, J. Jeffry (Ed), CRC Press, London, NY (2009).
- [4] M.C. Brant, T. Matencio, L. Dessemond, Electrical degradation of porous and dense LSM/YSZ interface, *Solid State Ionics* 177, 915-921 (2006).
- [5] T. Kenjo and M. Nishiya, LaMnO_3 air cathodes containing ZrO_2 electrolyte for high temperature solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics* 57, 295-302 (1992).
- [6] O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno, and N. Noda, Perovskite-type oxides as oxygen electrodes for high temperature solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics* 22, 241-246 (1987).
- [7] S.P. Jiang, A comparison of O_2 reduction reactions on porous $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ and $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_3$ electrodes, *Solid State Ionics* 146, 1-22 (2002).
- [8] W. Chen, T. Wen, H. Nie, and R. Zheng, Study of $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Gd, Sm, or Nd}$) as the cathode materials for intermediate temperature SOFC, *Mater. Res. Bull.* 38, 1319-1328 (2003).
- [9] D.Z. de Florio, F.C. Fonseca, E.N.S. Muccillo, and R. Muccillo, Ceramic materials for fuel cells, *Ceramica* 50, 275-290 (2004).

- [10] S.P.S. Badwal, Stability of solid oxide fuel cell components, *Solid State Ionics* 143, 39-46 (2001).
- [11] L.-W. Tai, M.M. Nasrallah, H.U. Anderson, D.M. Sparlin, and S.R. Sehlin, Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ part 1. the system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, *Solid State Ionics* 76, 259-271 (1995).
- [12] A. Petric, P. Huang, and F. Tiet, Evaluation of La-Sr-Co-Fe-O perovskites for solid oxide fuel cells and gas separation membranes, *Solid State Ionics* 135, 719-725 (2000).
- [13] H. Ullmann, N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stover, A. Ahmad-Khanlou, Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes, *Solid State Ionics* 138, 79-90 (2000).
- [14] B. Wei, Z. Lu, S.Y. Li, Y.Q. Liu, and W.H. Su, Thermal and electrical properties of new cathode material $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ for solid oxide fuel cells, *Electrochem. Solid State Lett.* 8, A428-A431 (2005).
- [15] H. Lv, Y.J. Wu, B. Huang, B.Y. Zhao, and K.A. Hu, Structure and electrochemical properties of $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ cathodes for solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics* 177, 901-906 (2006).
- [16] D.O. Klenov, W. Donner, B. Foran, and S. Stemmer, Impact of stress on oxygen vacancy ordering in epitaxial $(\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})\text{CoO}_3$ thin films, *Appl. Phys. Lett.* 82, 3427-3429 (2003).
- [17] E. Konyshva and J.T.S. Irvine, Effect of minor additions of CeO_2 on conductivity of perovskites with mixed ionic-electronic conductivity, *ECS Trans.* 13, 115-122 (2008).
- [18] Q. Xu, D.P. Huang, W. Chen, F. Zhang, and B.T. Wang, Structure, electrical conducting and thermal expansion properties of $\text{Ln}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$) perovskite-type complex oxides, *J. Alloys Compd.* 429, 34-39 (2007).
- [19] J.H. Kim, S.-W. Baek, C. Lee, K. Park, and J. Bae, Performance analysis of cobalt-based cathode materials for solid oxide fuel cell, *Solid State Ionics* 179, 1490-1496 (2008).
- [20] X. Lou, S. Wang, Z. Liu, L. Yang, and M. Liu, Improving $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ cathode performance by infiltration of a $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ coating, *Solid State Ionics* 180, 1285-1289 (2009).