

## 1. 연료극

### 가. 연료극의 정의 및 특성

SOFC 연료극의 주요 기능은 연료의 전기화학적 산화 반응이 일어나는 자리를 제공하는 것이다. 연료극 재료는 연료의 환원 분위기에서 안정하여야 하며 운전 온도에서 연료 가스의 반응을 위해 충분한 전자전도도와 촉매 반응성을 가져야 한다. SOFC는 600°C~1000°C의 고온에서 작동하므로 상온과 작동 온도 뿐 아니라 SOFC의 제조 온도인 더 높은 온도에서도 다른 구성 재료와 열적 및 화학적 적합성을 유지하여야 한다. 이러한 SOFC 연료극 재료가 갖추어야 할 주요 특성은 아래와 같다.

#### 1) Stability

연료극 재료는 연료 분위기에서 화학적, 형상적, 치수적으로 안정하여야 하며 연료 투입부에서 뿐 아니라 연료 배출부의 산화성 분위기에서도 안정하여야 한다. 연료극 소재는 상온으로부터 제조 온도의 넓은 온도 구간에서 파괴적인 상변태가 일어나서는 안 된다. 또한 수소 분위기에서 장기간 운전하는 동안 치수와 미세조직이 변하지 않아야 한다. 치수와 형상이 심하게 변하는 경우 전지 성능과 내구성이 저하된다.

#### 2) Thermal expansion

제조 및 운전에 따른 thermal cycling 중 균열 생성 및 박리를 피하기 위해서는 상온에서 작동 온도나 제조 온도에 이르기까지 연료극 재료와 타 부품의 열팽창 계수가 비슷하여야 한다. 특히 전해질과의 열팽창 계수 차가 크지 않도록 제어해야 한다. 또한 연료 분위기에서 작동되는 동안 산소 분압이 변하더라도 연료극의 열팽창 계수의 변화가 작아야 한다.

#### 3) Conductivity

연료극 재료는 환원 분위기가 유지되는 작동 온도에서 전자의 흐름을 유지하기 위해서 충분한 전기전도도를 가져야 한다. 일반적으로 ohmic loss를 최소화시키기 위해 연료극의 전도도를 최대화하는 것이 바람직하다. 연료전지 작동 중 연료 분위기의 산소 분압 변화에 따라 연료극의 전도도가 심하게 변화해서는 안 된다.

열팽창 계수의 관점에서 보면 Ni 함량이 적을수록 좋으나 전기전도도는 Ni 함량이 증가할수록 좋으며, 특히 그림에서 보는 바와 같이 percolation threshold 이상의 Ni을 첨가해야 높은 전기전도도를 유지할 수 있다. 일반적으로 percolation threshold는 30vol% Ni 전후에서 나타나며 Ni과 YSZ의 입도에 따라 조금씩 달라질 수 있다. 최적 Ni 함량은 percolation threshold보다 약간 높은 35~50vol%가 널리 이용된다.

#### 4) Compatibility

연료극 재료는 작동 온도 뿐 아니라 연료 전지가 제조되는 훨씬 높은 온도에서도 다른 부품과 화학적으로 안정하여야 한다. 2차상 형성, 안정성 저하, 열팽창계수 변화, 전해질 재료에 전자전도도 증가 등의 원하지 않는 현상의 발생을 최소화시키기 위해서는 연료극 재료와 인접하는 부품 사이의 화학 반응이나 원자 확산을 방지하여야 한다.

#### 5) Porosity

전자 반응 site로 gas가 이동하기 위해 연료극 재료는 충분한 기공률을 가져야 한다. 기공

물의 하한선은 물질 이동에 따라 결정되며 기공률의 상한선은 기계적 강도에 의해 결정된다.

#### 6) Catalic activity

연료의 전기화학적 산화를 위해 연료극 재료는 충분한 촉매 활성도를 가져서 분극이 적어야 한다. 연료극 재료는 연료 가스 내에 통상적으로 존재하는 불순물에 대해 어느 정도의 허용치를 가져야 한다. 만일 연료극이 hydrocarbon의 내부 개질용 촉매로 사용된다면 연료극 재료는 장기간 작동되는 동안 개질 효율을 유지해야 한다.

이 외에도 SOFC 연료극 소재는 고강도, 고인성, 고성형성 등의 특성을 가져야 한다. 수많은 금속과 세라믹 재료가 상기 조건을 만족시킬 가능성을 갖고 있다. SOFC의 연료는 환원 분위기를 나타내므로 금속은 SOFC의 연료극으로 사용이 가능하다. 그러나 SOFC는 고온에서 작동하므로 사용 가능한 금속은 Ni, Co, 귀금속 등으로 제한된다. 전자전도성 세라믹스와 연료의 환원 분위기에서 안정한 혼합전도성 산화물도 SOFC 연료극 재료로 사용이 가능하다. 가장 널리 사용되는 연료극 소재는 Ni 내에 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-안정화 ZrO<sub>2</sub>가 분산된 cermet 재료이다.

#### 나. 연료극 부품소재별 기술 개발 현황

##### 1) Ni/YSZ계 연료극 재료

Ni/YSZ cermet은 가격이 싸고 고온의 환원 분위기에서 안정하며 열팽창 계수가 YSZ와 비슷하며 Ni/YSZ 계면에서 charge transfer resistance가 낮은 여러 가지 장점으로 인해 가장 널리 연구되고 또한 사용되는 SOFC용 anode 재료이다. Ni는 수소의 전기화학적 산화를 위한 우수한 reforming catalyst 및 electrocatalyst 역할을 하며 우수한 전자전도성을 나타낸다. YSZ는 Ni 입자를 분산시켜 cermet 제조 및 운전 중 Ni 입자 조대화를 억제하는 역할을 하며 anode의 열팽창 계수가 전해질과 비슷한 값을 갖도록 유지하는 역할을 한다. 또한 ionic conductivity를 나타냄으로써 3상 계면의 면적을 증가시키는 역할을 한다. Ni와 YSZ는 넓은 온도 범위에서도 반응하지 않는다. 따라서 NiO+YSZ 복합체를 전통적인 소결 공정으로 제조하고 연료 가스 분위기에서 환원시킴으로써 쉽게 Ni/YSZ 연료극을 제조할 수 있다.

Ni/YSZ cermet의 전기 전도도는 Ni 함량에 따라 크게 달라지며 percolation 이론에 따라 S곡선을 나타낸다. 일반적으로 Ni 함량 30vol%(percolation threshold)를 경계로 전기전도도가 크게 변하는데 Ni 함량이 30vol% 이하가 되면 전기전도도가 급격히 저하하며 30vol% 이상에서는 거의 일정하다. 이러한 현상이 나타나는 이유는 Ni 함량이 30vol% 이상이 되면 Ni 상이 연속상을 이루기 때문이다. Percolation threshold는 기공률, 기공 크기, 입도 분포, 원료 분말 크기, 각 상의 결합성 등 여러 가지 변수에 의해 달라진다. 따라서 Ni/YSZ cermet의 전기적 특성도 이러한 변수에 의해 결정된다. Ni 입자가 크면 threshold가 높아지며 소결 온도가 높아지면 기공률을 감소시킴과 동시에 기공 크기 분포도 좁아져 threshold를 낮춘다. YSZ의 입도 분포가 넓으면 packing efficiency가 높아지므로 전기전도도가 높아

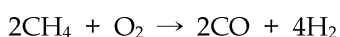
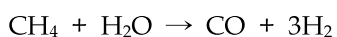
진다. 입도가 큰 YSZ와 작은 YSZ 분말을 NiO와 혼합하여 Ni/YSZ cermet을 제조하면 long-term stability를 향상시킬 수 있다.

Overpotential을 낮추기 위한 anode 미세조직 최적화 연구에서 Ni/YSZ의 overpotential은 Ni 분말 함량, 원료 분말의 특성, 제조 공정 등에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다. Ni 함량이 40~45vol%인 경우 overpotential이 가장 낮게 나타나는데 그 이유는 anode 반응이 일어나는 3상 계면의 면적이 가장 넓은 조성이기 때문이다. 입자 packing의 불균일, 불충분한 기공률, 전도성 입자 및 기공의 연결성 부족 등에 의해 cell performance가 현저히 감소한다.

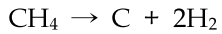
Anode와 전해질의 열팽창계수 차에 의한 균열 및 박리 현상을 억제시키기 위한 연구도 매우 중요한 연구 중의 하나이다. 이를 위해 electrolyte의 파괴 인성 향상, critical processing flaw를 조절, trace constituent 첨가에 의한 anode formulation의 fine-tuning 등의 연구가 수행되고 있다. 또한 Ni : YSZ 함량 비율을 두께 방향으로 서서히 변화시킴으로써 열팽창계수를 완화시키거나 또는 Ni와 YSZ 입자 크기비를 변화시킴으로써 열팽창 계수 차에 의한 열응력을 감소시키는 연구도 수행된 바 있다.

SOFC 운전 시간이 길어짐에 따라 anode cermet의 전기전도도가 저하하는 가장 큰 이유는 Ni 입자의 응집과 입성장이며 anode 성능 저하의 주요 원인은 TPB 감소 및 전기전도도의 감소이다. Ni 입자 응집은 수증기가 함유되면 더욱 촉진된다. Ni 응집이나 입성장을 억제시키기 위해 surface energy가 낮은 MgO, TiO<sub>2</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 산화물을 anode cermet에 첨가하기도 한다. 이들은 Ni 입자의 입성장을 억제시키고, YSZ의 소결을 도와 anode의 기계적 특성을 향상시키며, anode/electrolyte 계면에 anchoring site 역할을 하여 Ni 입자의 wettability를 향상시키는 세 가지 중요한 역할을 한다. 적절한 원료 분말 합성 공정을 선택하여 미세 조직을 조절함으로써 Ni의 입성장을 억제시킬 수 있다. Spray pyrolysis 공정을 이용하여 미세한 YSZ 입자를 Ni 입자 표면에 분포시켜 만든 Ni/YSZ cermet anode는 1000℃에서 1,000시간 운전하여도 성능 저하가 없는 것으로 보고된 바 있다.

Ni/YSZ cermet anode의 또 다른 단점은 C와 S에 대한 낮은 저항성이다 (sulfidation and carburization). Dry 연료 가스에 steam을 첨가하지 않고 충분히 높은 current density 인가 없이 CH<sub>4</sub>와 CO를 직접 산화시키면 탄소 증착에 의해 anode는 급격히 파괴된다. Ni는 수소의 전기화학적 산화에 대해 뛰어난 electrocatalyst이나 천연 가스나 메탄이 직접 연료로 사용되면 탄소 증착에 의해 activity가 손상된다. Ni 입자에 탄소가 증착되면 activation polarization이 매우 높아져서 전지 성능 저하를 초래한다. 따라서 연료로 수소를 사용해야 한다. 만일 메탄가스를 연료로 사용하려면 내부 또는 외부 steam reforming이나 catalytic partial oxidation을 거쳐서 수소로 바꾸어야 한다. Reforming step을 추가하면 efficiency가 감소하고 비용은 증가한다.



연료 가스 내에 수증기 함량이 불충분하면 methane cracking이나 Boudouard reaction에 의해 anode 표면에 탄소가 증착된다.



메탄 개질 반응은 강한 흡열 반응이므로 내부 개질기를 사용할 경우 온도 구배를 형성시켜 성능 저하를 초래한다. 내부 기질을 통해 탄소 증착은 억제시킬 수 있으나 steaming reforming reaction을 위한 high equilibrium conversion을 얻기 위해서는 운전 온도를 800°C 이상으로 해야 한다. 또한 내부 개질기를 사용하면 고온에서 연료극 입자의 cooking과 연료극 소재의 leaching과 delamination이 일어난다.

Ni/YSZ에 Ag나 Mo를 첨가하면 탄소 증착에 대한 저항성과 methane conversion이 증가하고 reforming 온도가 저하하며 steam/methane ratio도 낮아진다. Ni/YSZ의 low sulfur tolerance도 천연 가스를 연료로 사용하는 것을 방해하는 인자이다. H<sub>2</sub>S가 첨가되면 Ni의 active site를 흡수하여 TPB에서 electrochemical reaction 발생률을 감소시킨다. 임계 H<sub>2</sub>S 농도 이상에서는 전지 성능이 현저히 감소하는데 임계 농도는 작동 온도에 따라 달라진다.

장기간 운전 시 Ni(OH)<sub>2</sub>의 휘발로 인한 anode의 성능 저하가 일어나며 methane과 수증기의 혼합체가 공급되는 연료 주입구 부분에서 Ni loss가 심하다. Cromia-forming metallic interconnect를 사용하는 경우 Ni는 LaCrO<sub>3</sub>-based perovskite보다 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 더 쉽게 반응하여 Ni-Cr spinel을 형성시킨다. 이렇게 되면 metallic/Ni-anode interface에서 문제가 발생한다.

## 2) CeO<sub>2</sub>계 연료극 재료

Doped ceria는 CH<sub>4</sub> 산화의 뛰어난 electrocatalyst임이 오래 전부터 확인되어져 왔으며 methane의 직접 전기화학적 산화를 위해 개발되어 왔다. 연료극에서 전기화학 반응은 다음 식으로 표현된다.



여기서 산소 이온은 전해질을 통과하여 TPB로 이동한다. Ceria에 희토류계 산화물(Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)이 doping 되면 ionic conductivity가 현저히 증가한다. Ceria의 가장 큰 단점은 산소 분압이 낮아 Ce<sup>4+</sup>가 Ce<sup>3+</sup>로 전이할 때 격자 상수 팽창으로 인해 기계적 강도가 감소하는 것이다. 결과로 전해질/연료극 계면에서 균열이 발생하거나 음극의 박리 현상이 나타난다. Gd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Y<sup>3+</sup> 등을 doping하면 이런 현상이 억제된다. 40~50% Gd<sup>3+</sup>가 Ce<sup>4+</sup> 자리를 치환한 CG<sub>4</sub>(Ce<sub>0.6</sub>Gd<sub>0.4</sub>O<sub>1.8</sub>)의 경우 전도도와 격자 상수 변화가 잘 조합된다.

CG<sub>4</sub>와 같은 ceria계 연료극은 탄소 증착을 억제하는데 효과적이며 steam-to carbon 비가 작은 methane-rich 연료도 사용 가능한 장점이 있다. CG<sub>4</sub>에 소량의 Ni를 첨가하면 연료극 성능을 현저히 증가시킨다.

YDC와 SDC는 환원 분위기에서 이온전도도와 전자전도도를 나타낸다. YDC는 SDC보다 전자전도도가 우수하고 YSZ와 유사한 이온전도도를 나타낸다. 또한 SDC와 YDC에 소량의 Ru와 같은 noble metal catalyst를 균일하게 분산시키면 성능이 향상된다.

Ni/YSZ cermet anode와 유사하게 Ni/doped-ceria cermet도 중온용 SOFC의 anode로 적용이 시도되고 있다. Ni/CGO cermet은 482K에서도 methane steam reforming에 대한 높은 activity를 나타내며 탄소 증착 현상도 나타나지 않는다. ynth를 연료로 사용할 경우에도 Ni/CGO의 성능이 Ni/YSZ보다 우수하다.

Cu/CeO<sub>2</sub>/YSZ ternary component anode는 다양한 탄화수소 연료의 direct electrochemical oxidation에 대해 우수한 activity를 가지며 탄소 증착에 의한 열화 현상도 나타나지 않는다. 그러나 Cu는 용점이 낮아 운전 중 mass transfer와 morphological change가 심하므로 저온형 SOFC의 연료극으로 적합하다.

### 3) 기타 연료극 재료

Sulfur contamination과 carbon deposition이 없는 새로운 연료극 재료로 perovskite계 산화물이 주목받고 있다. LaCrO<sub>3</sub>는 강도가 낮고 환원 분위기에서 격자 상수 팽창으로 인해 그 자체로는 연료극으로 쓸 수 없으나 열적 화학적 안정성이 우수하여 연료극으로 사용하기 위한 노력이 지속되어 왔다. La 자리를 Sr로, Cr 자리를 Ti로 치환하면 n-type 반도체성을 가지며 환원 분위기에서 격자 상수 변화가 작아진다.

La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.2</sub>Cr<sub>0.8</sub>Ti<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>, doped-SrTiO<sub>3</sub>, LaNi<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>3</sub>(M; Ti, V, Nb, Mo, W) 등은 Ni/YSZ cermet에 비해 연료극 성능이 훨씬 나쁘다. La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.2</sub>Cr<sub>0.97</sub>V<sub>0.03</sub>O<sub>3</sub> (LSCV)-YSZ 복합 연료극의 전기화학 성능은 Ni/YSZ와 유사하였으며 탄소 증착에 대한 저항성이 크다. LSCV-YSZ 복합재에 Ru를 함침하면 methane 개질 특성이 향상된다.

Zr(Y, Sc)O<sub>(2-x)</sub>에 TiO<sub>2</sub>를 첨가한 Zr(Ti, Y, Sc)O<sub>(2-x)</sub> 고용체는 상당히 높은 전자 전도도를 나타낸다. 이 재료를 Ni나 Cu와 혼합하여 cermet 상태로 만들면 methane의 직접 사용이 가능할 수도 있다.

Niobate나 titanate perovskite도 환원 분위기에서 이온전도도와 전자전도도를 나타내므로 Mn을 B site에 doping 하면 연료극으로 사용 가능성도 보이고 있으나 methane steam 개질이나 장시간 사용 가능성은 연구가 더 필요하다.

Tetragonal tungsten bronze 구조를 갖는 (Ba/Sr/Ca/La)<sub>0.6</sub>M<sub>x</sub>Nb<sub>1-x</sub>O<sub>3-δ</sub>(M; Mg, Ni, Mn, Cr, Fe, In, Sn)와 niobate계 tungsten bronze가 상당한 전자전도도와 동시에 이온전도도를 가지므로 새로운 연료극 재료로 검토된 바 있다.

## 다. 연료극 소재 국내외 기술 개발 현황

### 1) 국외 기술개발 현황

#### 가) 미국

Georgia Institute of Technology에서는 hydrocarbon을 연료로 사용할 때 Ni/YSZ 연료극에서 발생하는 sulfination 문제를 해결하기 위해 La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cr<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub>(LSCM)을 연료극 재료를 개발하고 sulfur tolerance를 평가하였다. 연구 결과 LSCM은 공기 중에서는 hexagonal 구조를 가지나 수소 분위기에서는 orthorhombic 구조로 상변태하는 것을 확인하였으며, 이

과정에서 부피 변화는 1% 정도로 작았으므로 높은 안정성을 갖는 것을 확인하였다. 또한 Cr 첨가량이 증가할수록 sulfur tolerance는 향상되는 것을 확인하였다.

Pennsylvania 대학에서는 Ni-YSZ cermet 연료극에서 발생하는 carbon deposition 문제를 방지하기 위해 Ni 대신 Cu를 사용하고 Cu의 hydrocarbon oxidation에 대한 낮은 catalytic activity를 개선하기 위해 ceria를 첨가한 10wt%CeO<sub>2</sub>-20wt%Cu-70wt%YSZ 연료극 소재를 개발하였다. Cu는 용점이 낮아 Ni처럼 YSZ와 공소결을 할 수 없으므로 다공질 YSZ를 먼저 만들고 ceria와 Cu를 함침하여 연료극을 제조하였다. 연구 결과 973K에서 짧은 시간 운전에서는 도전성 carbon film이 형성되어 전지 성능을 오히려 향상시키나 1073K에서나 장시간 운전의 경우 poly-aromatic ring으로 이루어진 치밀한 층이 형성되어 연료가 전기화학 반응이 일어나는 TPB로 공급되는 것을 방해하여 전지 성능이 급격히 저하하였다. 산소나 steam을 공급하면 carbonaceous deposition을 제거할 수 있었다.

수소, CO, syngas를 연료로 사용할 때 10wt%CeO<sub>2</sub>-20wt%Cu-70wt%YSZ와 Ni-YSZ 연료극의 성능을 비교하는 연구를 수행하였다. CO를 연료로 사용하는 경우 Ni-YSZ는 연료극은 운전 시간이 길어짐에 따라 점차 성능이 저하하였으며 10wt%CeO<sub>2</sub>-20wt%Cu-70wt%YSZ에 Co를 첨가하면 전지 성능이 향상되었다.

Cu-CeO<sub>2</sub>-YSZ계 연료극 개발에 있어서 ceria의 합성과 전처리의 영향과 촉매 특성을 향상시키기 위한 귀금속 원소 첨가 효과도 연구하였다. 연구 결과 CH<sub>4</sub>를 연료로 사용하는 경우 Pd, Pt, Rh를 ceria에 첨가함으로써 전지 성능이 현저히 향상되는 것을 확인하였다.

Cu-CeO<sub>2</sub>-SDC, Cu-CeO<sub>2</sub>-LSGM, Cu-CeO<sub>2</sub>-ScSZ 등 중온형 연료전지용 연료극 개발 및 성능 시험 연구를 수행한 바 있는데 탄화수소를 직접 연료로 사용할 경우 이온전도도가 큰 전해질로 구성된 연료극의 성능이 우수하였으나 연료극의 미세 조직을 잘 조절해야 우수한 특성이 얻어졌다.

LSGM 전해질에 적용하기 위해 Cu-CeO<sub>2</sub>-LSGM 연료극을 개발하여 H<sub>2</sub>와 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 연료를 사용하여 성능 시험 연구를 수행하였다. Impedance 분석 결과 연료극의 분극 저항이 전지 분극 저항의 2/3으로 나타나 전지 성능은 연료극 성능이 지배하는 것으로 확인되었다.

YSZ-YST composite 연료극을 개발하였다. YST(Sr<sub>0.88</sub>Y<sub>0.08</sub>TiO<sub>3-δ</sub>)-YSZ composite를 tape casting method로 제조한 결과 1773K에서 calcination해도 YSZ와 YST는 독립상으로 존재하여 연료극과 전해질 사이에 반응성이 없음을 확인하였다. 연료극과 전해질 사이에 CTE가 양호하게 matching 되어 전지 제조 시 crack이 형성되지 않았으며 CH<sub>4</sub> 연료의 사용이 가능하였다. Impedance 분석 결과 YSZ-YST composite의 전도도가 낮아 전지 성능이 우수하지 않았다.

Utah 대학에서는 Ni-YSZ cermet을 anode support와 anode interlayer로 사용할 경우 anode support의 두께와 기공률에 따른 전지 성능을 연구하여 SOFC 가스의 구조를 최적화하였다. 최적화된 SOFC 가스는 800℃에서 1.8W/cm<sup>2</sup>의 최대 power density를 나타내었다.

Oak Ridge National Laboratory에서는 첫 cycle에서 NiO-YSZ가 Ni-YSZ로 환원될 때 물리적 특성이 어떻게 변화하는지 연구하였다. 연구 결과 NiO가 Ni로 환원됨에 따라 기공률

증가에 의해 탄성 계수와 biaxial strength는 낮아졌으나 연성 Ni 금속상의 생성으로 인해 파괴 인성이 오히려 증가하는 것이 확인되었다.

Connecticut 대학에서는 압출 공정을 이용하여 Ni-YSZ를 연료극으로 하는 연료극 지지형 튜브형 SOFC를 개발하고 미세조직 분석연구를 수행하였으며 튜브형 연료극의 강도를 평가하였다.

Georgia Institute of Technology에서는 저온형 연료전지용 Ni-CGO 연료극을 개발하였다. NiO와 GDC 분말의 입도가 미세할수록 연료극의 성능 우수한 것으로 보고하였다. 상용 분말을 사용한 경우 전해질/연료극의 계면 분극 저항  $1.6\Omega\text{cm}^2$ 이었으나 원료 분말의 합성 공정을 조절함으로써 전해질/연료극 분극 저항을  $0.06\Omega\text{cm}^2$ 로 현저히 낮출 수 있었다.

## 나) 일본

Kansai Electric Power Co. Inc.에서는 spray pyrolysis 공정을 이용하여 중온형 연료전지용 NiO-Ce<sub>0.8</sub>Sm<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> composite particle을 합성하였다. 초기 용액의 pH에 따라 합성 분말의 형상과 비표면적이 달라졌으며 이에 따른 전지 성능을 평가하였다. Nitric acid가 많이 함유된 용액을 사용하여 제조된 분말이 우수한 전지 성능을 나타내었다.

AIST에서는 NiO-ScSZ 연료극 지지체에 electrophoretic deposition 공정으로 ScSZ 전해질 박막을 형성시킨 SOFC를 개발하고 특성을 평가하였다. Ni-ScSZ cermet 연료극은 1000℃의 humidified methane에서 장기간 안정성을 나타내는 것을 확인하였다. 1073K에서 n-dodecane를 higher hydrocarbon의 모델 연료로 사용하여 특성 평가한 결과 S/C=0.05~1에서 연료극에 carbon deposition이 즉시 발생하였으나 S/C=2에서는 연속 운전이 가능하였다.

Ni-YSZ cermet를 anode substrate로, Ni-ScSZ cermet를 anode functional layer로 하는 SOFC를 개발하였다. GDC interlayer의 firing 온도가 ScSZ/GDC 계면 특성에 미치는 영향 조사한 결과 전지 성능 향상을 위해서는 공소결 조건 최적화 연구가 더 필요한 것으로 확인되었다.

Ni-YSZ anode에서 Ni는 redox cycle에 따라 부피 변화가 심하며 hydrocarbon을 연료로 사용할 경우 carbon deposition을 촉진하는 단점이 있으며 YSZ 대신 doped ceria를 사용하면 제한된 온도 범위에서 methane을 연료로 사용하는 것이 가능하다. Cu-ceria cermet, Fe, LaCrO<sub>3</sub>-based perovskite oxides를 대체 연료극 소재로 사용을 시도하고 있으나 이들 소재는 carbon deposition은 심하게 일으키지 않는 반면 Ni-YSZ만큼 좋은 electrocatalyst는 아니다. BaCe<sub>0.76</sub>Y<sub>0.20</sub>Pr<sub>0.04</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub>를 전해질로 사용하는 경우 전해질 표면이 환원 분위기에서 환원되면서 자연적으로 연료극이 형성되는 새로운 개념의 SOFC가 AIST에서 개발되었다. 형성된 연료극은 열과 redox cycle에서 안정성이 우수하며 메탄, 에탄, 프로판을 사용하는 경우 800℃에서 carbon deposition에 대한 저항성이 큰 특성을 나타내었다.

Tohoku University에서는 pyrolytic carbon 연료용 Ni-GDC cermet와 Ni-YSZ cermet 연료극을 개발하고 특성을 비교 평가하는 연구를 수행하였다. Pyrolytic carbon 연료는 순수한

dry methane이 열분해 되어 연료극에 공급되며 Ni-GDC가 Ni-YSZ에 비해 8.6배의 power density를 나타내었다.

Toho gas Co.에서는 3% $H_2O-H_2$ 와 3% $H_2O-CH_4$ 를 연료로 사용하는 SOFC의 연료극 재료로 Ni-ScSZ와 Ni-YSZ를 개발하고 성능을 비교 평가하였다. 3% $H_2O-H_2$ 를 연료로 사용한 경우 두 연료극의 성능은 유사하였으며 Ni-ScSZ anode의 표면에 whisker-shaped graphite가 형성되었으나 250h 운전까지 성능저하가 없었다. Ni-YSZ anode의 경우 250h 운전 후 성능이 저하되었으며 표면에 비정질 carbon 형성이 성능 저하의 원인인 것으로 나타났다.

Tokyo Institute of Technology에서 electron-beam evaporation method를 이용하여 양극 지지 SOFC에 multi-layered Ni/YSZ 연료극을 개발하였다. 양극 지지형 SOFC의 경우 YSZ 전해질과 Ni 연료극의 접착성을 좋게 하기 위해서는 1400°C에서 공소결해야 하지만 이 온도에서는 YSZ 전해질과 LSM 양극이 반응하게 된다. 따라서 저온에서 연료극을 소성하는 공정 개발이 필요하였다. 4층, 6층, 10층 연료극을 저온 공정인 electron-beam evaporation method를 이용하여 800°C에서 형성시키고 성능 평가 결과 10층 anode의 성능이 가장 우수하였으며 그 이유는 TPB의 길이가 길고 연료 gas의 diffusivity가 향상되었기 때문이었다. 다층 연료극에서 YSZ 층은 Ni의 확산과 agglomeration을 효과적으로 억제하며 다층 구조는 Ni/YSZ 연료극과 YSZ 전해질 사이의 열팽창계수 차에 의한 열응력을 완화시켜 연료극이 전해질로부터 박리되는 현상을 방지하는 역할을 하였다.

Hosokawa Power Technology에서는 저온형 SOFC용 연료극을 개발하였다. Mechanofusion method를 이용하여 sub-micron NiO(600 nano) 입자 표면에 더 미세한 YSZ 입자(100 nano)가 코팅된 균일한 복합 분말 제조함으로써 수백 nano 이하의 Ni와 YSZ 입자, micron size pore가 균일하게 분포한 Ni-YSZ cermet을 제조하였다. 입자 미세화로 인한 TPB의 증가에 따라(electrochemical area가 넓어) 800°C 이하에서 전기전도도가 우수하였다.

다) 독일

Institute for Materials & Processing in Energy System에서는 연료극 지지형 SOFC 제조에서 pre-firing step이 필요 없는 co-firing 공정을 개발하여 제조 공정을 단순화시켰다. 다공성 NiO/YSZ anode 기판 위에 NiO/YSZ anode functional layer와 YSZ 전해질을 증착시켰다.

Ni-YSZ는 sulphur tolerance가 낮고, hydrocarbon fuel을 사용할 경우 carbon deposition이 발생하며 Ni와 NiO의 volume difference가 커 환원/산화 cycling에 대한 안정성 낮으므로 새로운 anode 소재 개발이 필요하다. 제안되는 새로운 연료극 소재들은 YSZ와 반응성, 불충분한 전도도, 환원 분위기에서 분해, 낮은 열팽창, low catalytic activity 등의 문제점을 가지고 있다. Dresden University에서는  $La_{1-x}Ca_xCr_{1-y}Ti_yO_{3-\delta}$ 를 YSZ electrolyte SOFC의 연료극 재료로 개발하였다.  $La_{1-x}Ca_xCr_{1-y}Ti_yO_{3-\delta}$ 는 환원 분위기에서 충분히 높은 전기전도도를 나타내며 B site에 소량의 catalytic active cations를 doping 함으로써 catalytic activity를 높일 수 있는 가능성이 있으므로 새로운 anode 소재로 적용 가능성이 있다.

BCN(barium calcium niobate)은 proton conducting ceramics로써 새로운 전해질 및 전극



소재로 주목받고 있다. Saaland University에서는 BCN electrolyte 위에 Ni-BCN anode를 flame spraying법으로 코팅하여 SOFC를 제조하였다.

SOFC가 운전되는 동안 anode Ni가 agglomeration되면 TPB가 감소하고 current path의 cutting-off 현상이 발생한다. Munchen 공대에서는 이러한 aging 현상을 방지하기 위해 조대한 YSZ 분말과 미세한 YSZ 분말을 함께 사용하여 Ni/YSZ 연료극을 제조하여 조대한 YSZ 입자들이 미세한 YSZ 입자 network으로 연결시킴으로써 Ni 입자의 agglomeration과 coarsening을 방지하는 공정을 개발하였다.

#### 라) 스페인

Barcelonam 대학에서는 perovskite-type의  $\text{Ln}_{2/3-x}\text{TiO}_{3-3x/2}$  ( $\text{Ln}=\text{La, Pr, Nd}$ ) 연료극 소재를 ceramic method와 modified Pechini sol-gel 공정으로 합성하였다. 제조된 연료극은 환원성 분위기에서 conductivity 증가하여 새로운 음극 재료로 적용 가능성이 있음을 확인하였다. Ni anode는 carbon 형성을 촉진시킨 결과 연료극의 기공을 막게 되어 전지 효율을 감소시킨다. Ni를 Cu로 대체하면 carbon을 덜 형성시키나 용점이 낮아 운전 중 입성장이 일어나 전기전도도 저하를 초래한다. Ni-Cu alloy는 입성장과 carbon 형성을 억제시키나 control이 곤란하며  $\text{CeO}_2$ 는  $\text{ZrO}_2$ 보다 소결이 쉽게 일어나지만 Zr을 첨가한  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  복합 산화물은  $1000^\circ\text{C}$  이상에서 분해 되는 단점이 있다. Instituto de Catalisis y Petroleoquimica에서는 microemulsion 공정으로  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  복합 산화물 연료극 제조에 있어서 Zr 대신 Tb를 첨가한 새로운 연료극을 개발하였다. Tb가 적당히 첨가되면  $1100^\circ\text{C}$ 의 고온에서 하소하여도 입성장이 일어나지 않아 비표면적이 그대로 유지되며 입성장도 억제되는 효과가 있으나 Tb가 너무 많이 첨가되면 입성장이 심하게 일어나는 단점이 있다.

Zaragoza 대학에서는 laser floating zone(LFZ) 공정을 이용하여 NiO-YSZ, CoO-YSZ cermets를 방향성 응고 된 공정 복합재료로부터 제조하여 lamellar 구조를 갖는 결정학적으로 배열된 metal-oxide cermets 연료극을 제조하였다. 제조된 층상 조직은 운전 중 연료극 내에 있는 metal 입자의 입성장을 효과적으로 억제하였다.

Autonoma 대학에서는 Ni-SZY( $\text{Ni-SrZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{2.975}$ ), Ni-CZY( $\text{Ni-CaZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{2.975}$ ), Ni-SCZY( $\text{Ni-SrCe}_{0.475}\text{Zr}_{0.475}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{2.975}$ )를 새로운 연료극 재료로 개발하였다. Ni-CZY와 Ni-SCZY 연료극은 YSZ electrolyte와의 계면에 insulating phase가 형성되나 Ni-SZY에서는 insulating phase가 형성되지 않았다.

#### 마) 영국

CO를 연료로 사용하면 anode 성능이 저하되므로 CO를 연료로 쓰려면 연료극이 좀 더 개방된 구조를 가져야 한다. Imperial College London에서는 wood-derived gasification gas를 연료로 사용하기 위해 60wt%Ni-40wt% $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  연료극을 개발하였다. 10%  $\text{CO}_2$  연료는 전지성능에 영향을 미치지 않았으나 5~10%  $\text{CH}_4$  연료는 carbon deposition을 일으켜 전지 성능 저하를 초래하였다.

Ni/YSZ는 carbon deposition으로 인해 연료극의 성능 저하를 초래하므로 연료 내 steam 함량을 증가시키거나 pre-reforming 공정을 추가하여야 한다. 대체 연료극 개발 연구에서 Fe를 첨가하면 carbon 형성이 억제되며 열팽창계수가 감소하는 효과가 있고 Cu 첨가 연구도 수행되고 있다. CeO<sub>2</sub>는 methane 산화의 activity는 낮으나 carbon deposition 억제 효과는 크므로 Pd, Pt, Rh 등의 귀금속을 CeO<sub>2</sub>에 첨가하여 산화 activity를 높이려는 연구도 수행되고 있다. Methane 연료를 사용하는 경우 Ni를 LSCO에 첨가함으로써 methane cracking에 대한 Ni의 catalytic activity 저하시키는 연구도 수행된 바 있다. University of St. Andrews에서는 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>1-y</sub>Ni<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub>를 대체 연료극 소재로 개발하였다. 최고 catalytic activity는 30mol%Sr-5mol%Ni에서 발생하였으며 최대전도도는 30~40mol%Sr에서 발생하였다.

바) 기타(중국, 이탈리아, 스위스, 캐나다, 그리스, 포르투갈, 덴마크, 인도 등)

중국 University of Science & Technology of China에서는 48NiO-32YSZ-20 graphite(wt%)로 제조된 연료극을 개발하였다. NiO/YSZ 연료극과 YSZ 전해질을 공소결하면 수축률이 서로 달라서 휘어지거나 균열이 발생하지만 연료극 재료의 초기 조성을 48NiO-32YSZ-20 graphite(wt%)로 하면 공소결 중에 결함이 생기지 않았다. 또한 Carbonate co-precipitation 공정으로 NiO/SDC 복합재를 제조하여 중온용 SOFC의 연료극으로 개발하였다. Mechanical mixing 공정으로 제조된 NiO/SDC에 비해 Ni의 분포가 균일하여 전지 성능이 향상되었다. Shanghai Institute of Ceramics에서는 Ni/YSZ 연료극을 atmospheric plasma spraying 공정으로 코팅하여 중온용 SOFC 제조하였다. 중국 Tainjin University에서는 coating precipitation 공정을 이용하여 NiO 분말 표면에 YSZ 입자가 코팅된 NiO/YSZ 복합재를 제조하여 연료극으로 개발하였다. 코팅된 YSZ 입자는 Ni의 소결과 입성장을 효과적으로 억제하였다.

이탈리아 Universita di Roma에서는 modified liquid mixture 공정으로 NiO/YSZ 복합재를 합성하고 특성을 평가하였다. 합성 분말은 NiO 나노 입자가 YSZ 분말 표면에 분포하는 구조를 가지며 소결 후에도 두 상은 균일하게 분포하였다. Dry methane을 연료로 사용할 경우 Ni-cermet 연료극은 carbon 형성의 촉매로 작용하며 redox tolerance도 부족하므로 Pirelli Labs S.p.A.에서는 dry methane을 연료로 하는 SOFC용 La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub>-Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> composite 연료극을 개발하였다. 특성평가 결과 140h 운전하는 동안 시간이 갈수록 성능이 점차 향상되며 carbon deposit도 생기지 않았다.

스위스 Federal Institute of Technology에서는 GDC 전해질용으로 Ni/GDC 연료극을 개발하고 Pt mesh를 공기극과 연료극의 current collector 사용하였다. 소량의 Pd를 연료극에 첨가하면 연료극의 catalytic activity가 향상되었다.

캐나다 University of Waterloo에서는 Ni/YSZ 연료극에서 Ni 분포가 미세조직, 기공률, 소결 수축, 열팽창계수, 전기전도도에 미치는 영향을 연구하였다. 기공 형성제로 graphite를 사용하였으며 테이프 성형 시 Ni와 graphite 입자를 따로 첨가하거나 또는 CVD 공정으로 Ni가 코팅된 graphite를 만들어 첨가하였다. 기공률, 소결 거동, 열팽창계수는 graphite 첨가

방식에 무관하였으나 전기전도도는 Ni가 코팅 된 graphite를 첨가한 경우가 월등히 우수하였다. 이러한 현상은 Ni가 코팅 된 graphite를 첨가한 경우 effective Ni content가 크기 때문이었다.

그리스 University of Patras에서는 Ni-Y<sub>0.25</sub>Zr<sub>0.60</sub>Ti<sub>0.15</sub>O<sub>2-x</sub>(Ni/YZT) cermet 연료극을 개발하였다. Zr 자리의 일부를 Ti가 치환한 상태로써 1000°C/1000h 유지 시 Ni/YSZ에 비해 전기전도도는 우수하나 전기화학적 성능은 불량하였다. 이유는 소결 중 전해질과의 반응 및 낮은 YSZ 이온전도도 때문이었다.

포르투갈 University of Averio에서는 800~1070K 영역에서 운전하는 LSGM 전해질 SOFC용 anode로 Ni-YSZ, Ni-CGO, Ni-TbZrO<sub>4</sub>, Ni-Ce<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>VO<sub>4</sub>, Ni-GCTO, Ni-LSAMF, Cu-YSZ, Cu-CGO, Cu-TbZrO<sub>4</sub>, Cu-Ce<sub>0.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>VO<sub>4</sub>, Cu-GCTO, Cu-LSAMF 등 다양한 소재를 개발하였다. 연료극 성능은 redox stability, cell을 구성하는 소재 사이의 반응성 등에 민감하며 oxide component의 ionic conductivity에는 덜 민감하였다.

덴마크 Riso National Lab에서는 Ni/YSZ 연료극과 YSZ 전해질 계면의 degradation에 대해 연구하였다. 850°C, H<sub>2</sub>+3%H<sub>2</sub>O, 1800h 운전 결과 silicate glass가 연료극/전해질 계면과 Ni-YSZ 입계에 축적되어 미세 조직의 열화를 가져왔다.

인도 Central Glass & Ceramic Research Institute에서는 무전해 도금 공정으로 YSZ 표면에 Ni 입자를 코팅한 연료극 소재를 개발하였다. 일반적으로 percolation이 Ni 함량 20~30vol%에서 일어나지만 여기서는 10~20vol%에서 percolation이 일어났다.

#### 사) 국내 기술개발 현황

국내에는 KIST, KIER, KEPRI, KIMM 등의 연구소와 서울대, 연세대, 고려대 등의 대학에서 SOFC용 연료극 재료 개발 연구를 수행하고 있다. 국내에서 연구되고 있는 연료극 재료는 Ni/YSZ계 cermet이 대부분이며 Ni/YSZ 재료의 미세 구조 최적화 및 제조 공정 개발 연구가 전부라고 해도 과언이 아니다. Hydrocarbon을 SOFC의 연료로 사용할 경우 Ni/YSZ 연료극은 많은 문제점을 갖고 있으므로 연료의 다변화를 위해서는 타 연료극 소재 개발이 필요하다.

KIST에서는 liquid condensation process를 이용하여 균일성이 뛰어난 연료극을 개발하였다. Compaction pressure를 조절하여 기공 구조를 변화시킴으로써 미세조직이 연료극 성능에 미치는 영향 분석하였으며 gas permeability와 전기전도도는 미세 조직(기공 구조)과 밀접한 관계가 있음을 확인하였다.

또한 Ni/YSZ 연료극에서 기공 전구체의 종류가 기판의 기공 구조와 전기전도도에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 기공 전구체의 이방성에 의해 생긴 기공 구조의 이방성과 기공 전구체의 응집으로 인한 조대 기공의 형성은 연료극 기판 자체의 미세 구조적 불균일성을 유발하고 전기전도도와 가스투과도에도 악영향을 미쳤다.

Image analyzing method를 이용하여 Ni-YSZ의 미세조직과 특성의 상관관계 해석 연구도 수행된 바 있다.

연세대와 KIER는 공동으로 평판형 Ni/YSZ 연료극 지지체를 개발하였다. NiO/YSZ 연료극 지지체를 압출 공정으로 제조하였는데 surface roughness와 pore size를 조절하기 위해 연료극 표면을 fine NiO-YSZ로 slurry coating하여 표면 개질처리 하였다.

KIER에서는  $Y_2O_3$ 의 첨가량과 기공전구체로 사용되는 탄소첨가제의 종류 변화에 따른 연료극 지지체의 강도 변화 양상 연구를 통해 NiO/YSZ 연료극 지지체의 강도를 향상시켰다. 10mol% $Y_2O_3$ 를 첨가한 경우 입내 파괴 증진에 의해 강도가 향상되었으며 카본 블랙을 기공전구체로 사용한 경우 구형의 기공이 균일하게 분포하여 강도가 향상되었다.

KIST와 연세대는 공동으로 YSZ 입자 크기가 Ni/YSZ 음극의 미세 구조와 임피던스 특성에 미치는 영향에 대해 연구하였다. NiO 분말과 크기가 비슷한 미세한 YSZ 분말을 사용하였을 때 NiO 입성장 억제 효과가 크고 환원 후 Ni 입자 크기를 미세하게 유지하였다.

고려대에서는 Ni-YSZ를  $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_2$ 로 표면 개질시킨 연료극을 개발하였다. 표면 개질된 Ni-YSZ 연료극은 구조적 안정성이 개선되고 triple phase boundary가 증가하여 전극 성능이 향상되었다.  $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_2$ 로 표면 개질에 의해 Ni의 소결과 carbon deposition이 억제되었다.