Recent Advances in High Temperature Electrolysis Cells using LaGaO₃-based Electrolyte

Seokhee Lee¹, Sang Won Lee¹, Suji Kim¹, Tae Ho Shin^{1†}

¹Energy and Environmental Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology,
Jinju-si, Gyeongsangnam-do 52851, Republic of Korea.

LaGaO₃ 기반의 전해질을 이용한 고온 수전해 기술의 최신 동향

이석희¹, 이상원¹, 김수지¹, 신태호^{1†}

¹한국세라믹기술원

(Received December 3, 2021; Revised December 25, 2021; Accepted December 27, 2021)

Abstracts

High temperature electrolysis is a promising option for carbon-free hydrogen production and huge energy storage with high energy conversion efficiencies from renewable and nuclear resources. Over the past few decades, yttria-stabilized zirconia (YSZ) based ion conductor has been widely used as a solid electrolyte in solid oxide electrolysis cells (SOECs). However, its high operation temperature and lower conductivity in the appropriate temperature range for solid electrochemical devices were major drawbacks. Regarding improving ionic-conducting electrolytes, several groups have contributed significantly to developing and applying LaGaO₃ based perovskite as a superior ionic conductor. La(Sr)Ga(Mg)O₃ (LSGM) electrolyte was successfully validated for intermediate-temperature solid oxide fuel cells (SOFCs) but was rarely conducted on SOECs for its high efficient electrolysis performance.

Their lower mechanical strengths or higher reactivity with electrode compared with the YSZ electrolysis cells, which make it difficult to choose compatible materials, remain major challenges. In this field, SOECs have attracted a great attention in the last few years, as they offer significant power and higher efficiencies compared to conventional YSZ based electrolyzers. Herein, SOECs using LSGM based electrolyte, their applications, high performance, and their issues will be reviewed.

Keywords: lanthanum gallate, solid oxide electrolysis cells, perovskite, high temperature electrolyser

[†]Corresponding Author: ths@kicet.re.kr

1. 서론

수소 에너지는 재생에너지의 확대에 따른 전력생산의 간헐적 에너지 저장 불균형문제와 기존 대용량 에너지 저장장치 (Energy Storage System, ESS)의 용량과 저장 시간의 한계를 극복할 수 있는 미래 청정에너지 통합 시스템의 잠재적인 대안이다. 정부의 수소경제 활성화를 위한 수소에너지 산업은 수소의 생산부터 저장, 운송 및 활용까지의 전후방 관련 산업의 유기적 연결이 필요하며, 이러한 수소에너지 산업은 2050년 탄소중립 배출 제로를 실현하기 위하여 재생에너지와 연계되어 이산화탄소의 배출이 없는 청정 수소의 생산 기술 확보를 필요로 하고 있다. 전 세계는 지구의 이상기온 현상을 막기 위해 지구 온난화의 주원인인 온실가스 배출을 엄격히 제한하고 2050년까지 각국의 탄소중립 목표를 설정하여 화석연료 에너지 시스템에서 청정 수소 에너지 시스템으로 전환을 선언하고 관련 산업 육성에 박차를 가하고 있다.

앞서 언급한 바와 같이 태양광, 풍력 등의 재생에너지는 전력 생산이 자연환경에 영향을 간헐적으로 받기 때문에 전력 생산의 예측이 어렵고 변동폭이 크기 때문에

전력망에 직접 연결하는 것이 어려운 한계가 있다. 이러한 측면에서 재생에너지와 연계되어 청정 수소를 생산하는 수전해 기술은 잉여 전력 에너지를 수소 화학에너지로 변환 저장하여 상대적으로 높은 저장 전력 용량과 장시간 전력 에너지 저장이라는 장점으로 주목을 받고 있다. 따라서, 수소는 미래에 탄소배출 제로의 중립 실현을 위한 필수적인 에너지 변환 매체로 인식되며 고효율 수전해 수소 생산 기술이 현재 크게 각광을 받고 있다. 수전해 기술은 순수한 물을 직류 전력을 공급하여 수소와 산소로 분리하는 전기분해 기술로 크게 알칼라인 수전해(AEM), 고체고분자전해질(PEM), 그리고 고체산화물(세라믹) 전해질을 이용하는 고온 수증기 전해 SOEC (Solid Oxide Electrolysis Cell) 기술로 구분된다(1) (Fig.1). 이온 전도성 세라믹을 전해질로 사용하는 SOEC는 고온 작동으로 인한 빠른 전극 계면 화학반응 때문에 백금 등의 귀금속 촉매 의존도를 낮출 수 있으며 에너지 저장-변환 매체로 수소 외에도 이산화탄소, 암모니아, 메탄 등의 화학 에너지 변환매체의 다양성에 대한 장점을 갖고 있다.

그러나, 현재 SOEC는 기존 고체산화물연료전지(SOFCs; Solid Oxide Fuel Cells) 구성 소재를 동일

Fig. 1. Operation principles of alkaline, PEM and SOEC for water electrolysis reproduced from Sapountzi et al. Proc Prog. Energy Combust. Sci. 2017;58:1–35, with permission of Pergamon Press (1)

하게 활용하여 가역반응 하는 수준의 기초적 단계 연구가 대부분이며, 이에 사용되는 산소이온전도성 기반 고체전해질은 SOFC와 동일하게 Yttria-stabilized Zirconia (YSZ) 세라믹 소재를 널리 이용하고 있어 SOFC와 동일한 소재 이슈의 관점을 공유하고 있다. 지르코니아 기반의 전해질 소재를 사용하는 경우 일반적으로 800°C 이상의 높은 작동 온도가 요구되게 되며 높은 작동 온도로 인해 단위 셀 구성 소재의 열화를 촉진할 뿐만 아니라, 이러한 전기화학적 고온 환경은 스택을 구성하는 금속 기반의 주변 부품의 열화를 촉진하여 장기 내구성을 저하시키는 근본적인 요인이다. 따라서, SOEC는 물론 SOFC 연구분야에서 동일하게 상대적 높은 효율을 유지하는 범위에서 작동 온도를 낮출 수 있는 전해질 소재에 대한 연구가 지속적으로 진행되고 있다. 그중 1994년 Ishihara에 의해 보고된 Sr, Mg이 동시 도핑된 LaGaO₃ 페로프스카이트 (LSGM, La(Sr)Ga(Mg)O₃)에서 산소 이온 전도성이 우수한 것이 보고되었고, 이후 LSGM 전해질을 이용한 고성능 SOFC 및 SOEC의 결과가 보고되고 있다. 하지만, LSGM은 낮은 기계적 강도와 고온 제조공정에서의 전극 물질과의 화학적 반응에 따른 호환성 문제들로 고성능에도 불구하고 상용화에 어려움을 겪고 있다. 본 논문에서는 LSGM을 활용한 SOEC의 일반적인 개요 및 고성능 특성들을 소개하고, 더 나아가 현재 적용되는 LaGaO₃계 전해질의 고이온 전도성 소재의 전망과 응용 확장성 등을 살펴보고자 한다.

2. 세라믹 고온 수전해 연구의 배경

물을 직접분해하여 수소와 산소를 생산하는 수전해 기술은 1800년에 Nicholson과 Carlisle 이 처음으로 개념을 정리하였고, 1820년에 Faraday가 전기화학적 이론으로 정립하여 1934년에 전해(전기분해, 'electrolysis')로 소개되었다. 이후 Nernst에 의해 15% yttria가 도핑된 YSZ 고체전해질을 처음으로 이용하여 수소와 산소를 고온에서 분리하는 실험을 통해 고온 수전해 개념으로 SOEC 연구가 시작되었다. 800°C 이상에서 이온 전

Fig. 2. Scheme of a SOEC cell under electrolysis mode

도 특성이 있는 YSZ와 같은 순수 산소 이온 전도성 세라믹을 전해질로 사용하여 고온에서 수증기(물)를 전기분해하는 SOEC의 기본 개념과 전극 반응은 Fig. 2와 같다.

고온 수전해반응은 비자발적인 산화-환원 반응이고 연료전지 반응의 가역반응으로 전기화학적 산화, 환원의 기준에 따라 SOFC의 Anode와 Cathode의 구분과 SOEC의 Anode와 Cathode의 구분 개념이 상반된 경우이다. 따라서 기존 SOFC 구성 소재를 활용하여 가역반응을 통해 수전해하는 방식에서는 SOFC의 anode 전극이 SOEC의 cathode와 동일한 구성 소재가 된다. 고온 수전해 SOEC의 주요 구성 소재는 치밀한 이온 전도성 전해질과 다공성 전극으로 구성되며 세라믹 전해질과 전극 특성에 따라 고온에서 작동한다. 고온 수전해 SOEC는 고온에서 산소 음이온 전도성 전해질을 사용하는 경우가 대부분이지만, 최근 수소 양이온 (프로톤, 양성자) 전도성 페로프스카이트 전해질을 이용하여 500°C 범위의 중저온 SOEC에 대한 연구도 활발하다. 알카라인이나 고분자 형의 저온형 수전해 시스템은 상용화 수준으로 개발이 되고 있으나 기술적으로 최고의 에너지 효율은 75%로 보고된 바 있다. 반면, 고온 수전해의 가장 큰 장점은 열역학적으로 높은 효율을 얻을 수 있다는 것에 있으며, 추가적인 외부 열원을 활용할 경우 에너지 효율은 극대화될 수 있다.

3. 고온 수전해의 열역학적 고찰

열역학적으로 물 분해 과정은 흡열반응으로 수소생산량이 많은 반응에서는 흡열 보전에 따른 고온에서의 반응 시스템이 유리할 수 있으며, 전기분해 셀에서의 불가피한 줄 히팅 열이 사용될 수 있어 높은 온도에서의 전력 감소는 유리한 측면이 있다. Fig. 3는 물전기분해에 있어서 온도에 따른 요구에너지량을 나타낸 것으로 온도가 높을수록 전기에너지의 양이 감소하고 열에너지는 증가하게 된다. 전체 요구 에너지는 작동 온도와 상관없이 일정하지만, 고온에서는 전극 반응에서의 과전압이 적고 물 분해의 흡열반응에서의 열 손실과 셀 내부에서의 줄 히팅 상쇄 등의 유리한 환경적 조건으로 인해 고온 작동의 장점 등이 있다.

SOEC의 전극과 고체전해질을 통해 연속적 이온의 투과에 따른 구성 소재 내부의 전류 흐름은 아래 식과 같이 줄 히팅(Joule heat)을 발생시키며 이로 인한 thermoneutral voltage의 전압강하는 전해에 필요한 전기에너지 수요를 감소시켜 고온 수전해를 통해 수소 생산 단가의 절감을 기대할 수 있다. 수증기 전해 반응은 흡열반응이며 주변에서 열을 흡수하기 때문에, 이로 인한 전극 계면에서의 냉각 현상은 반응속도를 늦추고 과전압으로 전해 셀의 전압을 증가시키며 식 (5)에서의

전압과 전류의 곱으로 열을 생성하고 생성된 열이 일정 온도를 유지하기 위한 반응에 필요한 열과 일치할 경우 그 전압은 'thermoneutral voltage'라 한다.

$$\Delta G = \Delta H - \Delta ST \quad \text{식 (3)}$$

$$\Delta G = -nFE(\text{cell}) \quad \text{식 (4)}$$

$$V_{th} = -\frac{\Delta H_f}{nF} \quad \text{식 (5)}$$

$E(\text{cell})$ 은 갈바닉 전기화학 소자의 EMF, V_{th} 는 전압, ΔH_f 는 엔탈피, 전해 반응에 필요한 전체 열에너지, n 는 반응에 참여하는 전자 수, 그리고 F 는 패러데이 상수를 나타낸다. 따라서, 열역학적으로 열적평형 상태에서 전해 화학반응으로 계산된 고온에서의 전압은 약 1.29V (900°C 기준)이며, thermoneutral voltage 기준으로 그 이상의 운전은 줄 히팅을 동반하는 발열운전 모드로 전기적 효율은 100% 보다 낮아지게 된다. 만약 전극이나 시스템 내부에서 물의 수증기화 반응을 포함한다면 물의 증발 엔탈피, H_{evp} 는 40.65kJ/mol로 수증기화 반응의 열적 평형에서의 thermoneutral voltage는 식 (3)에 의해 약 0.21V가 되며, 고온에서 물의 전해 관련된 모든 반응 (수증기화 + 물 분해)의 열역학적 열적 평형 전압은 1.5V가 된다(2). 이는 1.5V 전압을 기준으로 SOEC 구동의 흡열-발열 운전 모드에 따라 전력 변환 효율을 100% 내외로 운전 제어가 가능하며, 운전 전압이 열적 평형의 기준 이하인 흡열 운전 환경에서는 수소 생산의 전기적 변환 효율은 100% 이지만 외부 공급 열 환경이 지속적이어야 높은 전체 에너지효율을 주장할 수 있다. 다만, 스택이나 시스템 레벨에서의 정확한 열적 평형 thermoneutral voltage, 기준 전압의 계산은 구성 부품, 시스템 내부에서의 모든 열 교환, 열 손실 반응 등이 고려되어야 한다. 어쨌든 SOEC는 상대적으로 고온 작동으로 전기 변환 고효율의 흡열모드 작동 운전에서 외부 열 환경이 존재하므로 유리하며 외부의 추가적 열 환경을 제공하는 융합 시스템에서 수소 생산은 전체 에너지 측면에서 매우 효율적인 수전해 방식인 것은 분명하다.

Fig. 3. Thermodynamic for water electrolysis at atmospheric pressure reproduced from Sapountzi et al, Proc Prog. Energy Combust. Sci. 2017;58:1–35, with permission of Pergamon Press (1)

4. SOEC 단위 셀 구성

현재까지의 일반적인 SOEC는 SOFC와 동일한 구성 소재와 특징을 공유하고 있으며, SOFC보다 구성요소의 장시간 전기화학적 안정성이 중요하게 요구되고 있다. SOEC 구성 소재 중에서 가장 중요한 전해질은 화학적으로 고온에서 안정해야 하며 낮은 전자 전도도를 갖는 반면 높은 이온전도도, 치밀막의 순수 이온전도성을 가져야 한다. 상용화 개발 단계의 SOEC와 SOFC는 대부분 YSZ 전해질 소재를 채택하고 있으며, 단위 셀의 기계적 지지구조 형태에 따라 Table 1에서와 같이 전해질지지형 (ESC; Electrolyte Supported Cell)과 음극 (SOFC)지지형 (ASC; Anode Supported Cell)으로 구분되어 각각 다른 제조공정과 특징을 가지고 있다. 최근 SOEC의 경우 내구성 확보를 위해 전극 지지형 타입보다는 전해질 지지형 타입의 단위 셀을 채택하는 경우가 많아 고성능 이온 전도성 전해질 소재 또는 초 박판의 고강도 전해질 소재와 제조 공정에 관련된 연구들이 주목을 받고 있다. SOEC의 안정성을 확보하기 위해서는

촉매, 전극과 금속 분리판 등의 주변 소재 부품 기술 확보가 중요하나, 현재까지는 SOFC의 구성 소재 부품 기술과 영역을 공유하고 있으며 수전해 반응에서 장시간 안정성과 내구성을 확보하기 위한 전극 소재에 대한 연구가 활발하게 보고되고 있다.

ZrO₂ 기반의 전해질을 ESC 형태로 제품화하는 경우 내구성은 우수하지만 여전히 상대적으로 낮은 출력성능이나 수소 변환 성능의 단점이 있어 이온 전도성이 우수한 소재 기술이 최근 주목받고 있다. SOEC의 경우 SOFC보다 장시간 기계적, 화학적 안정성이 더 중요하게 요구됨에 따라 우수한 이온 전도 특성과 기계적 강도를 갖춘 ESC 형태의 SOEC 기술 개발은 매우 중요한 기술 이슈가 될 것이다. SOFC의 경우 (미)Bloom Energy 사는 ESC 제품 제조공정의 단순화를 통해 단위 셀의 대량생산이 용이한 점을 강점으로 발전용 연료전지 시장에서 확장성이 우수함을 증명하고 있으며, 또한 ESC 전해질의 안정성으로 동일 SOFC 시스템으로 SOEC 수소 생산 시장까지 진출하고자 준비를 하고 있다.

Table 1. Comparison of cell configuration between ASC and ESC

구분	음극지지형 (ASC: Anode Supported Cell)	YSZ 기반 전해질지지형 (ESC: Electrolyte Supported Cell)
특징	<ul style="list-style-type: none"> - 얇은 전해질로 인한 높은 성능 - 첨단 세라믹 공정기술 적용 필요 - 음극 소재의 제한성으로 낮은 내구성 	<ul style="list-style-type: none"> - 두꺼운 전해질로 인해 낮은 성능 - 새로운 고전도 소재 적용이 필수 - 기계적 고강도로 인한 높은 내구성
생산성	- 초기 첨단 생산설비 투자비용 발생	- 대량 생산 용이, 공정 단순화 가능
국내 상황	- 국내의 연구개발 활발	- 국내 연구개발 전무

ASC : Anode Supported Solid Oxide Fuel Cell

ESC : Electrolyte Supported Solid Oxide Fuel Cell

Fig. 4. Typical commercialization of ASC and ESC

Fig. 5. ESC mass production of Bloom Energy company (www.bloomenergy.com)

5. LaGaO₃계 고 이온 전도성 전해질 소재

SOEC에 사용 가능한 전해질 소재로는 앞서 언급한 YSZ 소재가 있으며, 같은 ZrO₂ 계 전해질로 YSZ보다 이온전도성이 우수한 Sc stabilized zirconia (ScSZ)도 널리 사용되고 있다. (미)Bloom Energy 사의 SOFC/SOEC는 ESC 형태의 단위 셀을 평판형으로 적층한 스택 부품을 채택하고 있으며 ScSZ계열의 고 이온 전도성 전해질을 사용하여 안정적인 SOFC와 SOEC 상업화를 실현하고 있다. ScSZ계 전해질이 우수한 이온전도성이 있지만 상용 시스템 구동 온도 감소에 큰 영향을 미치지 않기 때문에 (독)Sunfire 사 등 유럽의 일부 연구자들은 ScSZ계 전해질의 우수한 성능보다는 전기화학적 안정성 확보를 우선적 연구 관점으로 접근하여 초박판 3YSZ (3mol% Yttria doped zirconia)를 전해질로 활용하는 연구결과들을 종종 보고하고 있다 (3,4,6). 3YSZ은 8mol% 도핑된 8YSZ 소재보다 이온전도성이 매우 낮으나 기계적인 강도가 우수하여 구조 세라믹 소재로 널리 활용되는 소재이지만, 90μm 두께 이하의 박판형 전해질 지지체를 사용할 경우 ESC 형태의 SOEC의 구동이 가능한 것으로 Leon 등이 보고한 바 있다 (4). SOEC 스택이 3YSZ 전해질을 사용한 경우 830°C

에서 1.3V로 4000시간 이상 구동하며 8000회 이상의 on/off 실험과 SOFC-SOEC 양방향 운전 사이클 등의 운전이 가능하였고 종합적으로 열화율 0.8%/kh의 매우 우수한 내구성을 달성하였다 (3, 4). 하지만, ZrO₂ 계 전해질은 ECS 형태의 SOEC에서 여전히 800°C 이상의 고온 작동이 필수적이며 도핑 원소의 튜닝을 통한 이온 전도도 향상이나 전해질 지지체의 두께를 감소시켜야 하는 연구 등이 지속적으로 수행되고 있다.

따라서, SOFC/SOEC의 금속 주변 부품 및 스택의 내구성 확보를 위해 새로운 고 이온 전도성 전해질 소재를 개발하기 위해 세계적으로 90년대 활발한 연구활동이 있었으며, 노벨상 수상자인 John B. Goodenough 교수와 Tatsumi Ishihara 교수가 1994년 발표한 Sr, Mg 도핑 LaGaO₃ 페로프스카이트(LSGM; La(Sr)Ga(Mg)O₃)는 일반적으로 YSZ 보다 5배 이상의 높은 이온전도도 특성을 갖고 있어 800°C 이하 중저온 SOFC 소재로 주목을 받아왔다. 산소 이온 전도 특성을 갖는 페로프스카이트 ABO₃-type의 고체산화물 전해질은 A-site에 3+ 이온 반경이 비교적 큰 La과 B-site에 3+ Ga으로 배치된 결정구조를 가지고 있다. 비교적 이온 반경이 작은 B-site의 경우 산소 이온과 6배위수로 결합되어 팔면체 구조체가 되며 A 원소 주위를 둘러싸게 되고 A-site는 주변

Fig. 6. SOEC stack operation results of Sunfire GmbH using 3YSZ electrolyte reproduced from Lang et al. Fuel cells, 2020;20:690–700, with permission of John Wiley & Sons Ltd. Press, Léon et al. J. Power Sources, 2021;510:230346, with permission of Elsevier BV Press (3, 4)

Fig. 7. LSGM electrolyte conductivity comparing with other oxides adapted from Steele et al. Nature 2001;414:345–352, with permission of Nature Publishing Group Press (7)

산소 이온과 12배위수로 연결되어 있다. 이러한 산소 이온 팔면체 구조와 A-site 12배위수 결합은 결정구조 내에서 전자전도성을 만들 수 있는 전자가 보상이 없는 범위에서 높은 산소 공공이 형성될 경우 산소 이온 내부 이동 경로와 에너지가 낮아져 비교적 높은 산소 이온 전도 특성을 나타내게 된다.(5) LSGM의 전도도의 경우 소

량의 Co를 B-site에 추가적으로 도핑 함으로써 일정 전도도의 향상이 보고되기도 하였으나, 다양한 구성성분의 화학적 안정성 문제로 고온의 단위 셀 제조공정이나 장시간 고온 노출에 따른 Ga의 휘발 손실 등의 가능성으로 원하지 않는 이차 상의 생성으로 전도도의 열화가 생길 수 있는 위험성이 있다. A/B site의 조성의 비율

Fig. 8. Perovskite ion conductor ABO₃ typical structure and the requirements faced in the roadmap adapted from Irvine et al JPhys Energy 2021;3:031502, with permission of IOP Publishing Press (8)

제어를 통한 LaGaO₃에서의 Ga 고온 휘발 특성에 대한 연구가 일부 진행되었으나 다양한 조성비와 첨가 원소에 따른 영향에 대한 연구가 수반될 필요가 있다.

최근에는 이러한 LSGM의 사용의 한계성을 극복하고자 다양한 상용화 기술이 개발 중에 있으며 산업에 적용이 가능한 수준의 이차 상 반응 방지 코팅 기술, 페로프스카이트 조성 안정화 기술, 저가 제조공정 기술 및 기계적 강도 향상 기술 등이 향후 문제점 해결 기술 로드맵 (Fig. 8.)으로 제시되어 SOFC는 물론 SOEC에도 중저온용 전해질로 활용되고 있다 (8).

6. LaGaO₃계 전해질을 적용한 SOEC 최신기술

LSGM을 이용한 고온 수전해에 대한 연구는 2000년대부터 시작되었으며, Ishihara 교수와 Kanno 연구자가 2010년에 Ni-Fe 합금 cathode와 Ba(La)CoO₃ anode를 이용하여 600°C와 800°C에서 운전하여 82%의 전기 효율로 수소 생산을 성공적으로 보고한 바 있다. 보고에 따르면 1.8V 운전전압에서 280 mmol/cm²min (0.9 A/cm²)의 수소 생산 82.3% LHV 전기효율을 기록하였으며 손실 전기효율은 면적당 $\dot{Q}_R=0.89\text{J/cm}^2$ 으로 Joule heating을 분석 보고하였다(9).

이후 많은 연구그룹들은 cathode 전극의 촉매적 기능 강화나 전극 내구성 향상을 위한 새로운 소재 개발과 적용으로 LSGM계 SOEC 성능을 향상시키고 있다. F. Chem 교수는 Sr₂Fe_{1.3}Ni_{0.2}Mo_{0.5}O₆의 층상구조 더블 페로프스카이트 산화물 소재를 기존 보고된 LSGM계 SOEC의 cathode Ni-Fe대신 적용하여 850°C 1.3V 구동에서 수소 변환 생산 1.26 A/cm²의 높은 전류밀도를 기록, 보고하였다 (Fig. 10.). 고온에서 SOEC 구동을 통해 더블 페로프스카이트 결정구조 내부의 Ni을 in-situ 용출법으로 표면에 나노구조를 형성함으로 성능의 향상이 됨을 보고하였다(10). Guntae Kim 교수는 산소 저장능이 있는 PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O₅₊ 더블 페로프스카이트 산화물 전극을 활용하여 매우 우수한 성능의 SOEC/SOFC 양방향 운전을 구현하였으며, SOEC의 경우 Fig. 11.에서와 같이 800°C 1.3V 구동에서 600시간 동안 심각한 열화 현상 없이 수소 변환 생산 1.31 A/cm²의 높은 전류밀도를 기록하였다 (11).

최근에는 LSGM의 장점을 최대한 활용하기 위하여 tubular type의 음극지지체에 LSGM 전해질을 얇은 막으로 코팅하여 600°C 이하 범위의 중저온에서의 고성능의 수전해 특성 향상에 대한 연구들이 진행되고 있다 (12, 13). LSGM 전해질을 활용하여 전기화학적으로 안정적인 고성능 전류밀도를 얻기 위해서는 LSGM 전해질

Fig. 9. (a) Scheme of the SOEC stack using LSGM cell, (b) Photographs of stacks, (c) I-V performance of SOEC using LSGM cell, (d) Comparison of H_2 formation rate on the cell using LSGM with Ni-Fe and Pt electrode adapted from Ishihara et al. ISIJ Int. 2010;50:1291-5, with permission of The Iron and Steel Institute of Japan Press (9)

과 전극 계면 사이의 불순물 반응, 기계적 특성 불일치 등의 문제점들을 제조공정 단계에서 해결해야 하며 이를 위하여 CeO_2 계의 혼합 전도성 물질을 중간 기능층으로 활용하여 계면에서의 기계적, 전기화학적 열화 특성을 제어하는 연구들이 활발히 이루어지고 있다. 하지만, LSGM 전해질 지지형의 SOEC 전기화학적 성능에 비해 여전히 월등히 높지 않으며 이는 고온에서의 전극 소결 공정에서 계면에서의 부반응을 완벽히 억제하지 못했기 때문이며 향후 이러한 LSGM 계면에서의 부반응 문제를 해결하기 위한 연구들이 지속적으로 필요하다.

LSGM은 다양한 페로프스카이트 산화물 전극과의 호환성으로 수소 생산의 고온 수전해 연구뿐만 아니라 이산화탄소(CO_2)를 고온에서 전기화학적으로 분해하는 전해 셀에도 전해질로 적용되고 우수한 성능으로 보고되고 있다. S. Lee, M. Kim 등의 연구자들은 LSGM 전

해질과 호환되는 $\text{La}(\text{Sr})\text{Cr}(\text{Mn})\text{O}_3$ 페로프스카이트 산화물 cathode 전극 표면 위에 CeO_2 계 촉매로 전극 표면에 산소공공을 증강시켜 이산화탄소의 전기화학적 반응을 극대화함으로 850°C 1.5V 구동에서 이산화탄소 변환 생산 $2.64\text{ A}/\text{cm}^2$ 의 높은 전류밀도를 보고하였다(14). 이러한 기능성 페로프스카이트 전극이 적용된 LSGM 전해질 셀은 수소 생산 SOEC 구동에서도 높은 수소 생산 효율을 나타낼 수 있는 단위 셀 구성으로 적용될 것이다.

7. LaGaO_3 계 전해질 부반응 억제 기술 동향

앞서 살펴본 바와 같이 LaGaO_3 계 전해질은 다양한 새로운 전극 소재를 적용하여 중저온에서 우수한 SOFC/SOEC 성능을 보여주고 있다. 하지만, 여전히 LaGaO_3 계 소재의 고온 제조 공정에서의 화학적 안정

Fig. 10. (a) Surface morphology of Ni exsolution, (b) I-V curves under SOEC operation, (c) impedance of SOEC cell adapted from Wang et al. J. Mater. Chem. 2016;4:14163–14169, with permission of Royal Society of Chemistry Press (10)

Fig. 11. (a) Scheme of LSGM SOC(reversible solid oxide cells), (b) Superior (11) electrochemical performance of PBSCF/YSZ/PBSCF adapted from Jun et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2016;55:12512–12515, with permission of John Wiley & Sons Ltd. Press

성을 확보하는 것에 한계가 있으며 이를 극복하기 위하여 전해질 계면에서의 이온 전도 성능저하 없이 부반응을 억제하는 기능층 코팅막에 대한 연구가 필요하다. 새로운 전극 물질을 저온에서 도포하여 제조하여 단위 셀 평가 실험은 가능하지만, 상용화의 수준에서는 대량의 전극 도포 과정을 위해 1000°C 이상의 고온 소결 공정

이 필수이며 이러한 고온 소결 공정에서 전극 물질과 부반응 억제를 위해 많은 연구자와 개발자들은 CeO₂계 기능층을 표면에 도포하여 사용하고 있다. 이온전도성이 우수한 LSGM 표면에 기능층을 코팅하여 이온전도성의 영향없이 범위에서 우수한 전기화학적 성능을 구현하기 위해 최적 막의 두께와 미세구조 제어 연구를 K.

Fig. 12. SEM images of tubular anode supported type LSGM SOEC cell and their I-V performance adapted from Tan et al, J. Mater. Chem, 2021;9:1530–1540, with permission of Royal Society of Chemistry Press (12)

Fig. 13. The effect of La doped Ceria, functional coating buffer layer on protecting secondary phase between LSGM and Ni based anode adapted from Hwang et al, J. Eur. Ceram, Soc 2021;41:2674–2681, with permission of Elsevier BV Press (13)

Fig. 14. The effect of La doped Ceria, functional coating buffer layer on protecting secondary phase between LSGM and Ni based anode adapted from Hwang et al, J. Eur. Ceram. Soc 2021;41:2674–2681, with permission of Elsevier BV Press (13)

Hwang, T. H. Shin 등의 연구자들은 발표하였으며, 스크린 프린팅 기법으로 20 μ m 두께 내에서 최적 전기화학 성능을 보고하였고 보다 얇은 막에서 최적화를 위한 제조공정 기법과 미세구조와 두께에 따른 연구를 지속 수행 중에 있다.

8. 결론

본 논문에서는 수소 생산용 차세대 수전해 기술인 고온 수전해 기술에 대한 배경지식과 더불어 최근 활발하게 연구되고 있는 고 이온 전도 특성의 페로프스카이트 전해질 LaGaO₃계 소재에 대하여 체계적으로 정리하고 페로프스카이트 전해질이 적용된 SOEC의 최신 기술동향에 살펴보았다. LaGaO₃계 전해질 소재는 전해질 지지형으로 고성능 SOFC 출력밀도, SOEC 전류밀도 구현이 가능하여 최근 크게 주목받고 있는 원천 소재 기술이며, 다양한 기능성 페로프스카이트 산화물 전극과의 호환성으로 전극 표면에서의 촉매 활성화, 분자 흡탈착 반응 제

어 등이 가능하여 고온 전기분해 공정으로 고효율의 수소 생산은 물론 이산화탄소 분해 제거까지 가능한 기술이다. 관련하여 많은 응용 연구들이 이루어지고 있지만, LaGaO₃계 소재에 대한 기초적 연구의 확장과 대체적이고 이온 전도성 물질의 개발이 부족하며 LaGaO₃계의 SOFC 적용 연구에 비하여 SOEC 적용 연구는 여전히 부족하다. 또한 LaGaO₃계 적용 SOFC/SOEC의 상업화를 위하여 제조공정에서의 부반응 억제, 장시간 운전에서의 화학적 안정성에 대한 연구도 동시에 수반되어야 하며, 추후에는 이러한 기술개발에 관한 심층적인 연구가 더욱 활발히 진행되길 기대한다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부와 한국산업기술진흥원이 지원하는 국제공동기술개발사업으로 수행된 연구결과(P0004433)이며, 한국에너지기술평가원의 지원을 받아 수행된 연구(20203030030070)입니다.

REFERENCES

1. F. M. Sapountzi, J. M. Gracia, C. J. Weststrate, H. O. A. Fredriksson, J. W. Niemantsverdriet, "Electrocatalysts for the generation of hydrogen, oxygen and synthesis gas," *Progress in Energy and Combustion Science*, **58**, 1-35 (2017).
2. M. A. Laguna-Bercero, "Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review," *Journal of Power Sources*, **203**, 4-16 (2012).
3. M. Lang, S. Raab, M. S. Lemcke, C. Bohn, M. Pysik, "Long-Term Behavior of a Solid Oxide Electrolyzer (SOEC) Stack," *Fuel Cells*, **20**, [6], 690-700 (2020).
4. A. Léon, A. Micero, B. Ludwig, A. Brisse, "Effect of scaling-up on the performance and degradation of long-term operated electrolyte supported solid oxide cell, stack and module in electrolysis mode," *Journal of Power Sources*, **510**, 230346 (2021).
5. J. H. Park, D. Kim, K. J. Kim, K. T. Bae, K. T. Lee, "고성능 고체산화물 연료전지를 위한 이중층 전해질 전략", *Ceramist*, **23**, [2], 184-199 (2020)
6. A. Masini, T. Strohbach, F. Šiška, Z. Chlup, I. Dlouhý, "Electrolyte-Supported Fuel Cell: Co-Sintering Effects of Layer Deposition on Biaxial Strength," *Mater.*, **12**, [2], 306 (2019).
7. B. C. H. Steele, A. Heinzl, "Materials for fuel-cell technologies," *Nature*, **414**, 345-352 (2001).
8. J. Irvine, J. L. M. Rupp, G. Liu, X. Xu, S. Haile, X. Qian, A. Snyder, R. Freer, D. Ekren, S. Skinner, O. Celikbilek, S. Chen, S. Tao, T. H. Shin, R. O'Hayre, J. Huang, C. Duan, M. Papac, S. Li, V. Celorrio, A. Russell, B. Hayden, H. Nolan, X. Huang, G. Wang, I. Metcalfe, D. Neagu and S. G. Martín "Roadmap on inorganic perovskites for energy applications," *Journal of Physics: Energy*, **3**, [3], 031502 (2021).
9. T. Ishihara, T. Kanno, "Steam Electrolysis Using LaGaO₃ Based Perovskite Electrolyte for Recovery of Unused Heat Energy," *ISIJ International*, **50**, [9], 1291-1295 (2010).
10. Y. Wang, T. Liu, M. Li, C. Xia, B. Zhou, F. Chen, "Exsolved Fe-Ni nano-particles from Sr₂Fe_{1.3}Ni_{0.2}Mo_{0.5}O₆ perovskite oxide as a cathode for solid oxide steam electrolysis cells," *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, [37], 14163-14169 (2016).
11. A. Jun, J. Kim, J. Shin, G. Kim, "Achieving High Efficiency and Eliminating Degradation in Solid Oxide Electrochemical Cells Using High Oxygen-Capacity Perovskite," *Angewandte Chemie International Edition*, **55**, [40], 12512-12515 (2016).
12. Z. Tan, J. T. Song, A. Takagaki, T. Ishihara, "Infiltration of cerium into a NiO-YSZ tubular substrate for solid oxide reversible cells using a LSGM electrolyte film," *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, [3], 1530-1540 (2021).
13. K. J. Hwang, M. Jang, M. K. Kim, S. H. Lee, T. H. Shin, "Effective buffer layer thickness of La-doped CeO₂ for high durability and performance on La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} electrolyte supported type solid oxide fuel cells," *Journal of the European Ceramic Society*, **41**, [4], 2674-2681 (2020).
14. S. Lee, M. Kim, K. T. Lee, J. T. S. Irvine, T. H. Shin, "Enhancing Electrochemical CO₂ Reduction using Ce(Mn,Fe)O₂ with La(Sr)Cr(Mn)O₃ Cathode for High-Temperature Solid Oxide Electrolysis Cells," *Advanced Energy Materials*, **11**, [24], 2100339 (2021)

신 태 호

- 2006년 연세대학교 세라믹공학과 석사
- 2012년 Kyushu University 공학박사
- 2006년-2007년 동부기술원 주임연구원
- 2012년-2015년 University of St Andrews, Research Fellow
- 2015년-2020년 한국세라믹기술원 선임연구원
- 2021년-현재 한국세라믹기술원 책임연구원/
EEM센터장

이 석 희

- 2013년 연세대학교 신소재공학과 박사
- 2014년-2016년 Auburn University, Research Fellow
- 2016년-2018년 연세대학교 융합 기술원 연구원
- 2018년-현재 한국세라믹기술원 책임기술원

이 상 원

- 2019년 원광대학교 화학과 이학사
- 2020년-2021년 한국세라믹기술원 연수연구원
- 2021년 원광대학교 화학공학과 석사
- 2021년-현재 연세대학교 화공생명공학과
박사과정

김 수 지

- 2021년 연세대학교 나노과학공학과 공학사
- 2021년-현재 한국세라믹기술원 인턴연구원