

## 평판형 고체산화물 연료전지용 금속 연결재 제조 및 특성

전 광 선, 송 락 현\*, 신동열\*, 조 중 열

아주대학교 전기전자공학부 · \*한국에너지기술연구소 연료전지 연구팀

### Fabrication and Characteristics of an Metallic Interconnector for Planar Type SOFC

Kwang-Sun Jeon, Rak-Hyun Song\*, Dong-Ryul Shin\*, J Jo

School of Electrical Eng., Ajou Univ., \*Korea Institute of Energy Research

Abstract - The metallic interconnector has a superior property than the ceramic interconnector in the point of the cell performance, but has problems to form oxide films on the interconnector surface during cell operation and induce cracking in the cell due to the stress by the thermal expansion coefficient difference with stabilized Zr electrolyte. For solving the problems in the metallic interconnector, new and modified materials have been investigated. In this paper, LaCrO<sub>3</sub> dispersed Cr was evaluated in high temperature oxidized characteristics, sintering density, electrical conductivity and various thermochemical properties. The test results show that LaCrO<sub>3</sub> dispersed Cr has more superior properties than that of conventional alloy interconnector and LaCrO<sub>3</sub> dispersed Cr can be used as an interconnector in SOFC.

#### 1. 서 론

고체 산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell : SOFC)는 1000°C의 고온에서 수소 연료가스와 산소를 전기화학 반응시켜 전기와 열을 발생시키는 저공해, 고효율 발전장치다. 고체 산화물 연료전지의 핵심요소는 전해질, 연료극, 공기극 그리고 연결재(Interconnector)이다.

SOFC에서 연결재는 연료가스와 공기를 분리시키는 역할과 연료전지의 단위전지 사이를 전기적으로 이어주는 두가지 역할을 동시에 수행한다. 그러므로 연결재는 고온의 산화성 및 환원성 분위기에 놓이는 극한 조건에 지배받게 된다. 연결재에 요구되는 조건을 살펴보면 다음과 같다.

(1) 산화성과 환원성 분위기에서 화학적으로 안정하여야 한다. (2) 전자 전도도는 높고 이온 전도도

는 낮아야 한다. (3) 열팽창 계수가 다른 구성요소와 일치해야 한다. (4) 기계적 강도가 우수해야 하고, (5) 가스의 밀봉상태가 양호해야 한다. (6) 다른 구성 요소와 반응성이 적어야 하고 접착력이 양호해야 한다. 이러한 요구조건을 만족하는 재료는 많지않으나 지금까지 주로 LaCrO<sub>3</sub>를 기본으로한 Perovskite형 고용체인 LaCrO<sub>3</sub>계 세라믹을 연결재 재료로 사용하여왔다. LaCrO<sub>3</sub> 계의 Perovskite에는 주로 SrO, CaO 또는 MgO를 dopant로 사용한다. LaCrO<sub>3</sub>계 세라믹 중 La(Ca)CrO<sub>3</sub> 세라믹 연결재는 세라믹 자체의 취약한 성질로 인해 균열이 발생하기 쉬우며, 단위전지 실험후 균열이 형성된다[1]. 이는 연료전지 운전 동안 발생하는 열이 열전도도가 작은 세라믹 연결재로 인하여 빨리 제거되지 않고 열응력을 생성 시켰기 때문이다. 이처럼 세라믹 연결재에서 나타나는 기계적 성질 문제로 인해 금속 연결재의 인식이 높아지고 있으며, 궁극적으로 고체산화물 연료전지의 실용화를 위해서는 스택 내부의 구조재로서 금속의 필요성이 대두되고 있다. 왜냐하면 금속과 세라믹 연결재를 비교해 보면 기계적 강도, 열전도도, 전기 전도도면에서 금속이 우수하기 때문이다.

금속 연결재로서는 Inconel, Ni-cermet과 같은 Ni-Cr 합금과 최근 관심이 되고 있는 Cr계 합금이 연구되어져 왔다. 내열 합금인 Ni-Cr계는 열팽창 계수가 YSZ와 크게 다른점과 고온산화분위기에서 산화 저항성이 급속히 감소하는 것이 문제점이다. Cr계 합금 가운데 산화물 분산 강화 합금인 Cr<sub>5</sub>Fe<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 매우 우수한 성질을 갖고 있는 것으로 알려져 있다[2]. 고체 산화물 연료전지 작동시 cathode 쪽에 사용하는 Cr계 합금인 Cr<sub>5</sub>Fe<sub>1</sub>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 열팽창 계수는 전해질인 YSZ와 비슷하나 산화 분위기에서 금속 연결재의 표면에는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 이루어진 치밀한 산화막이 형성된다. 따라서 연료전지의 작동시 cathode쪽에서 Cr이 증발을 일으켜 전기적 특성이 나빠지는 열화 현상이 발생된다. 이와 같은 열화는 적당한 Coating 및

gettering material을 사용하면 억제시킬 수 있다 (3.4).

이러한 문제점을 해결하기 위하여 본 연구에서는 연료전지의 금속 연결재로서  $\text{LaCrO}_3$ 가 분산된 Cr을 연구하였다.  $\text{LaCrO}_3$ 는 Cr 증발 속도가 적고 전자적인 전도도를 갖기 때문에 Cr에  $\text{LaCrO}_3$ 의 첨가는 현존하는 금속 연결재의 문제를 해결할 수 있을 것으로 생각된다. 본 연구에서는 함량별  $\text{LaCrO}_3$ 가 분산된 Cr을 제조하고 고온에서 산화 거동 및 상대 밀도, 전기 전도도등을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

$\text{LaCrO}_3$ 분말은 그림1과 같이  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 를 PVB( Polyvinyl butyral )와 지르코니아 ball을 혼합하여 지르코니아 용기에 넣고 IPA( Iso - prophyll alcohol )를 매체로 ball mill을 사용하여 혼합후 Hot plate에서 충분히 건조시킨 후  $1100^\circ\text{C}$ 에서 10시간동안 대기분위기에서 열처리시켰다. 제조된  $\text{LaCrO}_3$ 는 XRD ( X - ray Diffractometer, RIGAKU D / MAX - RC, Japan)를 이용하여 결정상 형성을 조사하였다. 제조된  $\text{LaCrO}_3$  분말로  $\text{LaCrO}_3$ 가 분산된 Cr합금을 5, 10, 15, 20, 25vol.%함량별로 제조하였다.  $\text{LaCrO}_3$ 가 분산된 Cr 합금의 제조는 그림2와 같이 실시하였다. 순수 Cr금속을 기준재로 사용하여 각 함량별로  $\text{LaCrO}_3$ 가 분산된 Cr을 IPA와 PVB이 포함된 유기 물질과 함께 48시간 동안 가속 불 밀에서 혼합하여 제조하였다. 제조된 분말은  $\text{LaCrO}_3$ 분말 제조와 같이 Hot plate위에서 충분히 건조후 완전 분쇄한 분말에 대한 결정상의 관찰을 XRD를 사용하여 조사하였다.

$\text{LaCrO}_3$ 가 분산된 Cr을 직경 25mm의 특수강으로 만든 원통형 금형에 넣고 10.335 Mpa의 압력으로 두께 3mm의 원판형 형태로 성형하였다. 은 성형된 원판을 알루미늄 보트에 넣고  $1500^\circ\text{C}$ 에서 1 시간동안 유지시키고 Ar+1% $\text{H}_2$  가스 분위기에서 소결 시켰다.  $\text{LaCrO}_3$ 가 량0에 따른 소결 거동을 XRD와 SEM (Scanning Electron Microscope) / EDAX (Energy Dispersive Spectrometer)를 이용하여 조사하였으며, 각각의 소결된 시편의 밀도를 무게와 부피로부터 계산하였고 이론 밀도를 통해 상대 밀도를 구하였다.

시료의 전기전도도는 4단자법(HP4338A milliohmmeter와 HP 16005C)으로 1kHz 주파수, 상온에서 측정을 하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

그림3는  $\text{LaCrO}_3$  분말 결정 형성을 보여주는 XRD 분석 결과이다.  $\text{LaCrO}_3$ 을 JECPSD card #24-1016과 비교 분석 결과이다. 그림과 같은 결

정 입자의 peak값의 일치성을 보여주는 것으로 보아 단일의  $\text{LaCrO}_3$ 의 결정 형성이 됨을 보여주었다.

$\text{LaCrO}_3$  함량에 따른 소결 시편의 밀도와 이론적 밀도의 비율에 의해 상대적 밀도를 비교한 결과 대략 98%값으로 각  $\text{LaCrO}_3$  함량에 따른 비교값의 일치성을 보여주고 있으며, 연결재 조건인 dense함과 gas tightness 조건을 크게 만족함을 보여준다.

$\text{LaCrO}_3$  함량별 시편의 소결거동을 확인하기 위해 XRD 및 SEM/EDAX분석을 수행한 결과 각각의 시편에서 La, Cr, Fe가 고르게 분산됨이 관찰되었다.

ac 전기전도도는 각각의 vol.%함량의  $\text{LaCrO}_3$ 가 분산된 Cr이 상온에서 측정한 결과 1.622 S/cm, 1.944S/cm, 1.958S/cm,  $0.985 \times 10^4$  S/cm의 전도도를 가지며, 또한 Plansee's DUCROLLOY ( $\text{Cr}_5\text{Fe}_1\text{Y}_2\text{O}_3$ )의 전도도와 비교 평가한 결과, Plansee's DUCROLLOY ( $\text{Cr}_5\text{Fe}_1\text{Y}_2\text{O}_3 : 1.06 \times 10^4$  S/cm)와 비슷한 전기전도도를 나타내었다. 이와같은 전기 전도도의 결과로부터 본실험에 의하여 제조된 연결재는 SOFC 연결재 재료로서 가능성을 보여주고 있다.

## 3. 결 론

1 vol.%  $\text{H}_2$  가스가 함유된 Ar가스 분위기하의 소결 온도 $1500^\circ\text{C}$ 에서 함량별 소결된 시편은 소결 거동 및 전기전도도 특성을 관찰한 결과 함량 증가에 따라 상대밀도는 증가하였다. 25vol.%함량의  $\text{LaCrO}_3$ 가 분산된 Cr 시편의 상대 밀도는 최고 98%이었다. 그리고 전기전도도는 평판형 고체 산화물 연료전지의 요구조건을 만족하였다.

$\text{LaCrO}_3$ 가 분산된 Cr합금의 미세 조직 및 조성 분포를 관찰한 결과  $\text{LaCrO}_3$  함량이 작을수록 합금의 결정입자 크기는 증가하며, La, Cr, Fe가 균일하게 분포되었음을 확인하였다. 현재  $\text{LaCrO}_3$  함량에 따른 Cr합금의 산화특성 및 열팽창 계수등에 관한 조사가 진행중이다.

## 감사의 글

본 연구는 쌍용연구소에서 주관하는 고체 전해질형 연료전지 요소기술 개발 연구 위탁과제인 "고체 전해질형 연료전지용 금속계 분리판 제조기술 개발" 연구의 일환으로 수행하였습니다.

## (참 고 문 헌)

- [1] 송락현, 이병록, 김창수, 신동렬, "평판형 산화물 연료전지 제조 및 특성 연구" 대한전기 학

회 하계학술대회 논문집, p1700, 1996

- [2] W. Köck, H.-P. Martinez, H. Greiner, and M. Janousek, in Proc. of the fourth international symposium on "Solid Oxide Fuel Cells(SOFC IV)". Editors: M Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, and S. C. Singhal, PV 95-1, The Electrochemical Society Proceeding Series, Pennington, NJ, p841, 1995
- [3] J. Urbanek, M. Miller, H. Schmit and K. Hilpert, in Proc. of the 2nd European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Oslo, Norway, Editor: B. Thorstensen, p503, 1996
- [4] D. H. Peck, M. Miller, H. Nickel, D. Das, and K. Hilpert, in Proc. of the four international symposium on "Solid Oxide Fuel Cells (SOFC IV)", Editors : M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, and S. C. Singhal, PV95-1 The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ p858, 1995

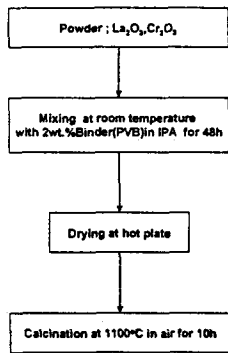


그림 1. LaCrO<sub>3</sub> 분말 제조 공정

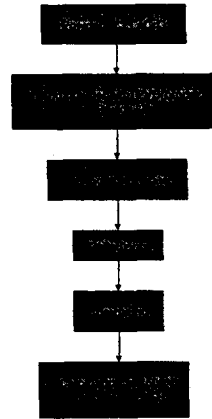


그림 2. LaCrO<sub>3</sub>가 분산된 Cr합금 제조 공정

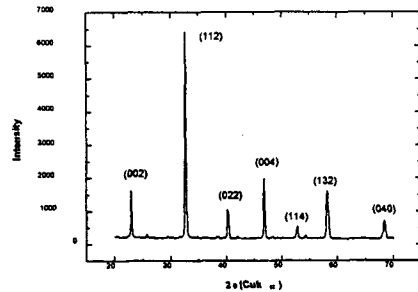


그림3. LaCrO<sub>3</sub> powder의 XRD 분석 결과