

SOFC 구성요소의 기술개발 동향

김 귀 열

(한국전기연구소 전기재료연구부 전지기술연구팀 선임연구원·공박)

1. 서 론

전기에너지는 우리생활에서 대단히 밀접하게 관련을 갖고 있으며, 인구증가와 생활수준의 향상에 수반하여 수요는 급격히 증가하고 있다. 우리나라의 1995년 장기 전력수급계획안에 의하면 향후 15년간 연평균 최대수요 6% 증가로 인해, 2010년에는 전력설비용량이 8천만 kW에 이를 것으로 예상되고 있다.

우리나라 전력중에서 거의 62%는 화력발전에 의존하고 있지만, 그 발전효율은 35~45% 정도이며, 장래적인 에너지 자원의 고갈이나 지구의 대기오염 등 공해문제를 조기에 해결하기 위하여 고효율이면서 깨끗한 발전시스템의 개발이 요망된다.

연료전지의 기본개념 발명은 1839년 영국의 Grove경에 의하여 시작되어, 그 후 미국의 우주선 전원으로서 1960년대에 정력적인 실용화 개발이 진행되었으며, 인류를 우주공간에 생존시키기 위한 고신뢰성 기본기술로서 확립되어, 우주이외에도 군사(해양)용 전원으로서 응용개발 등이 행하여져 현재에 이르고 있다. 한편, 민생용 기술개발이 개시된 것은 1967년부터 TARGET 계획에 이어, GRI 계획이 1977년부터 시작되었다.

연료전지는 천연가스등의 화석연료가 갖는 에너지를 화학반응에 의해 직접 전기에너지로 변환하는 장치이며, 원리적으로 화력 발전방식에 비해 발전효율이 높고 (45~55%) 또, 열전시스템에 의한 배열이용을 행함으로써 총합효율을 더욱 높게 얻을 수가 있다.

또한, 연료전지는 전극반응에 의해 연료를 연소시키기 위해 SOx, NOx의 배열이 적고, 진동이나, 소음이 작기 때문에 환경상의 입지 제약이 적어 도심에 설치도 가능하다. 이와 같은 배경에서, 연료전지는 대규모 발전소로부터 on site의 소형발전소, 혹은 빌딩수준의 자가발전 등 다양한 수준으로 응용이 기대되어 최근 연구개발이 대단히 활발하게 이루어지고 있다.

한편, 연료전지는 전해질의 종류에 따라 인산형 연료전지(PAFC), 용융탄산염형 연료전지(MCFC), 고체전해질형 연료전지(SOFC), 고체고분자형 연료전지(PEFC)로 크게 분류

된다. PAFC를 제 1세대 연료전지, MCFC를 제 2세대 연료전지, SOFC를 제 3세대 연료전지라 부르고 있다. 이 가운데 인산형 연료전지의 개발이 가장 빨리 진행되어 크고 작은 발전시스템을 각각 실증시험할 수 있는 단계에 이르고 있다. 고온형 연료전지인 MCFC와 SOFC는 작동온도가 높기 때문에 인산형보다 높은 성능을 기대할 수 있지만, 기술적인 과제가 많아 활발한 개발이 진행중이다.

고체전해질형 연료전지(SOFC)는 연료극, 고체전해질, 공기극, 연결소자(Interconnect) 등 4가지의 기본재료로 구성되어, 고효율이면서 한층 깨끗한 연료전지 발전시스템으로서 주목되고 있다.

차세대 연료전지인 SOFC는 인산형(PAFC), 용융탄산염형(MCFC)과 달리, 전해질이 고체이기 때문에 다양한 전지구조가 가능하고, 전해질액의 증발이나 전해질액에 의한 구성재료의 부식이 없으며, 용이한 수리 등 잇점이 있다.

또, 작동온도가 1000℃ 정도로 높기 때문에, 폐열을 이용 가능하며, 가스개질기능을 연료전지 자체가 갖는 등 잇점도 있다. 그러나, SOFC는 작동온도가 높고 전해질이 고체이므로, 각 구성재료의 내열성, 고체전해질과 전극사이의 접합 등 다른 형태의 연료전지에 없는 기술과제가 있다.

연료전지의 발전량은 전지 단위면적(cm²)당 수백 mW로 작기 때문에 전지제작 cost의 저감, 대면적화의 추구를 고려한 재료, 제법의 개발이 필요하게 된다. 더욱이, 에너지의 유효이용의 관점에서, 전극활성을 높이는 것에 의한 발전효율의 향상이 바람직스럽다.

따라서 본 보고에서는 고체전해질형 연료전지의 실용화를 위해서 필수적인 구성요소 개발에 관련되는 재료기술을 중심으로 소개하고자 한다.

2. SOFC 구성재료의 필요조건

연료전지 스택의 기본구성은 전해질, 연료극, 산소극 그리고, interconnect 가 있으며, 각 재료는 연료전지 중에서 각각 기능을 다하고 어느 정도의 요구를 만족시켜야 한다. 각각의 구성재료는 산화, 환원 분위기에서 충분한 화학적·형태적 안정성, 기타재료와의 화학적 양립성, 충분한 도전율을 가져야만 한다.

세라믹 연료전지의 구성재료는 더욱 제조시, 혹은 운전시에 이원화되거나 균열이 생기지 않도록, 열팽창 계수가 거의 동일해야만 한다. 한편, 연료극과 산소극은 반응위치에 gas가 수송되도록 다공질이 되어야만 한다.

위의 필요조건에 이어, 실용화의 관점에서 cell 구성재료에 바람직한 성질은 높은 강도와 인성, 성형성, 그리고 낮은 cost이다. 어느 종류의 cell 설계에서는 공정조건을 각 재료 모두에 독립적으로 선택되지 않기 때문에, 세라믹 연료전지의 구성재료 제조조건은 좁은 범위로 한정된다. 앞서 조립한 재료의 미세구조를 파괴하지 않도록 다음재료의 소결온도는 원래 재료의 소결온도보다도 낮게 해야만 한다. 만약 구성재료가 green 상태로 조립되었다면, 모든 재료는 동일한 조건에서 소결해야만 한다. 더욱, 세라믹 연료전지의 구성재료는 작동온도에서 양립성만 보지 않고, 세라믹 구조체가 제조된 고온에서도 양립시켜야 한다.

3. 연료극 재료

연료극에서는 전해질내를 확산한 산소이온과 기상(氣相) 중의 수소가 반응하고 물로 되며, 즉, $2O^{2-}$ (전해질) + $2H_2$ (기상) → $2H_2O$ (기상) + $4e^-$ 의 반응이 일어난다. 연료극 재료에 요구되는 것은 공기극 재료에 대하여 서술한 넓은 전극반응의 장소, 높은 전자전도율, 전해질과의 화학적 안정성 및 열팽창 계수의 일치 이외에 연료의 산화반응에 고활성인 것을 들 수 있다.

입구부근의 강한 환원분위기인 수소 중에서도, 또 출구부근에서는 산화분위기에서도 안정하게 존재 가능하여야 한다. 연료극측의 조건은 일종의 물, 열 조건하에 있으므로 연료전지의 장시간 운전에서 응집, 소결하지 않도록 하는 것이 중요하다.

이들 조건을 만족한 연료극으로서 현재 많이 사용되고 있는 것은 Ni과 ZrO_2 의 cermet이다. ZrO_2 를 혼합하는 한 가지 이유는 Ni 만으로서 전해질인 ZrO_2 와의 열팽창계수의 차이가 크고, 이것을 완화하기 위해서이다. 이 cermet의 열팽창계수는 양자의 혼합비에 따라 거의 직선적으로 변화하는 것으로 알려지고 있다.

그림.1에 Ni-YSZ cermet의 혼합비에 대한 도전율의 의존성을 표시하는데, 도전율은 Ni 함유량 30vol%를 경계로 약 4 order 정도 급격히 증가한다. Ni이 적으면 지배적인 도전 기구가 Ni의 전자전도로부터 YSZ의 이온전도로 변화하기 때문이다.

Ni-YSZ cermet 연료극은 혼합물이기 때문에, 그 특성은 공기극의 경우 이상으로 미세구조에 의해 좌우된다. 바람직한 구조로서는 1) Ni 입자의 연결이 충분하여 전자전도성을 확보할 것, 2) Ni 입자와 YSZ 입자의 접촉이 양호하고, 작동 중에 Ni 입자의 소결, 응집을 억제할 것, 3) cermet 중의 YSZ 입자, 혹은 전해질과 YSZ 입자와의 접촉이 양호하여 유효한 반응위치와 두께를 갖는 층상으로 분포하도록 만들 것, 4) gas의 확산을 방해하지 않는 적절한 다공성을 가질 것 등이 거론되고 있다. 이처럼 전극을 제작하기 위해서는

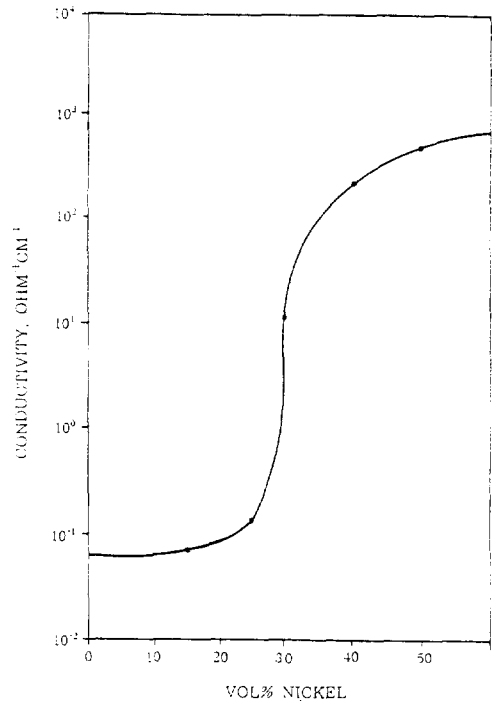


그림. 1 Conductivity of Ni/ZrO₂ cermet as a function of Nickel content (T=1000°C)

원료분말의 전처리 등에 의한 입경의 제어가 필요하다.

SOFC의 연료극 cermet은 일반적으로 YSZ와 NiO 입자로부터 제작되며, 연료극내의 NiO는 연료전지 내에서 연료에 닿게되면 Ni 금속으로 환원된다.

공기 중에서 소결한 NiO/YSZ 박층에서는 1000°C에서 NiO가 환원되기까지는 불과 시간이 얼마 걸리지 않는다. Ni 입자의 소결은 1000°C에서 SOFC의 장기운전에 있어서 큰 문제이다. Ni이 소결되면 활성의 표면적이 줄어들어 연료극의 도전율이 저하하며 나아가서는 cell 성능의 열화로 연결된다.

Ni 입자는 표면적이 크기 때문에 자유에너지를 감소하도록 하는 열역학적 구동력이 항상 존재하고 있다. 일반적으로 연료극의 소결속도는 Ni 입자의 크기분포에 의존하고 있으며, 이 소결속도는 분산의 비율이 우수한 만큼 크게 되고, 또 연료극에서 Ni 함유량이 증가하면 소결속도가 증대된다.

SOFC에서는 높은 작동온도를 이용하여 전지의 내부개질도 가능하고, 이 경우 $C_nH_{2n+2} + nH_2O \rightarrow nCO + (2n+1)H_2$ 의 수증기 개질반응을 전극상에서 행하여, 수소와 일산화탄소로서 공급할 필요가 있다. 그 때문에 연료극재료는 전극반응에 대한 것만 아니고, 수증기 개질반응에 대하여도 고활성인 것이 바람직하다. 최근에는 Ru/ZrO₂ cermet가 SOFC용 연료극재료로서 실험되고 있다. Ru은 소결되기 어렵고, 높은 개질기능이 있는 등 잇점이 있다. 도전성 산화물 등의 재료가 SOFC 연료극 재료로서 가능성이 있는 것으로 제안되고 있다.

4. 전해질 재료

고체산화물 연료전지에 사용되는 고체전해질로서 필요한 성질은 1) 산화물이온 O²⁻ 만 이동하는 이온전도체 일 것, 2) 도전율이 클 것, 3) 성형박막의 한 면은 산화분위기, 다른 한 면은 환원분위기에 노출되므로 이 조건하에서 화학적으로 안정하여야 한다.

그림. 2에 대표적인 고체전해질에서 도전율의 온도의존성을 표시하는데, 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 도전율이 높은 산화물 이온전도체에 안정화 지르코니아가 있다. 이 물질은 협석형 면심입방정의 결정구조를 갖고, ZrO₂ 에 11mol% CaO, 또는 8~10mol%의 Y₂O₃를 고용한 복합산화물이며, 각각 CSZ, YSZ로 약칭된다. CaO 혹은 Y₂O₃의 고용량에 비례한 산소공공이 생기고, 산화물이온은 이 산소공공과 위치를 교환하고 나서 산소의 화학전위가 낮은 방향으로 이동한다.

고체전해질중, 희토류 고체산화물을 doping한 안정화 ZrO₂의 이온도전체의 도전율과 활성화 에너지를 표 1에 표시한다.

YSZ의 도전율은 1000℃에서 10⁻¹Scm⁻¹ 정도이며, 도전율은 반드시 크지 않기 때문에 일반적으로 100μm 정도의 박막으로 한다.

안정화 지르코니아 이외의 전해질 탐색도 진행되고 있으며, CeO₂를 기체로 하여, Sm 등의 희토류 원소를 고용시킨 (Ce, Sm)O₂ 등의 계, 혹은 BaCeO₃, NdGaO₃ 등의 perovskite 형 산화물을 전지재료로서 물성이 조사되고 있다.

SOFC에서는 YSZ가 다결정박막체 혹은 층상체로서 사용되고, 다결정 세라믹의 이온도전율(저항)은 시료의 미세구조, 특히 입계에 의존하는 것은 잘 알려지고 있다. 도전율에 미치는 입계효과는 원료로부터 제조과정에서 혼입한 불순물 또는 2차 성분의 존재에 의하여 주로 일어난다.

일반적으로 안정화 지르코니아의 도전율에 대한 입계의 영향은 작지 않고 중온(<700℃)에서는 크며, 그보다 높은 온도에서는 비교적 영향이 작다. 불순물이나 첨가제의 양이 그다지 많지 않은 분말에서 합성한 시료에서는 특히 그렇다. 그러므로, 1000℃에서 YSZ 전해질을 사용하는 SOFC는 도전율의 노화나 입경효과 등의 입계효과는 무시 가능한 것으로 생각된다.

SOFC용 전해질로서 사용하기 위해서는 YSZ를 완전히 치밀한 층으로 제조해야만 하며, 일반적인 제조방법은 미립자로부터의 접근이다. 이 방법에서는 YSZ 입자를 원하는 형태로 압축성형하고 고온에서 치밀화 한다. 일반적으로 특별한 접근에 의하여 고화(固化) 성형된 재료를 치밀화 하는 것은 입자특성, 입자충진도, 공정조건 등 재료의 성질과 공정상의 요인에 의존하고 있다. 이상적으로는 위치분포가 좁고, 미세한 구입자인 것이 바람직하다. 이는 반응성이 높아져 packing 밀도가 상승하므로 낮은 소결온도에서 보다 치밀하고 균일한 미세구조를 갖는 소결체가 제조 가능하다. 분말합성과 공정에서 최근의 발전에 의하여 그와 같은 특

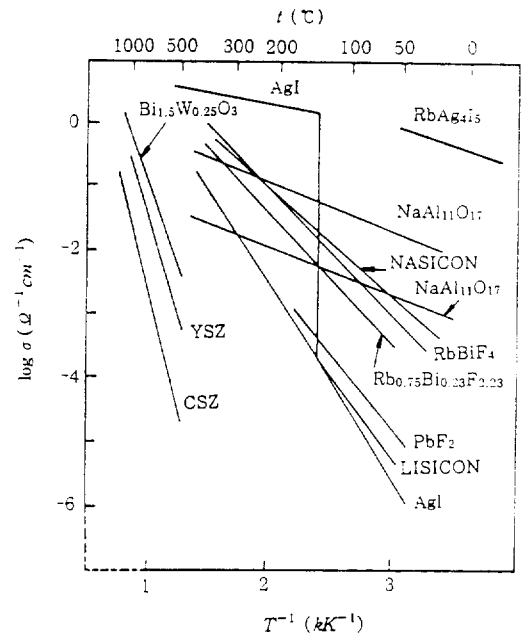


그림. 2 Conductivity of various solid electrolytes

표 1. Conductivity of YSZ which doped by rare earths

Dopant (M ₂ O ₃)	Composition (mol% M ₂ O ₃)	Conductivity (1000℃) (×10 ⁻² ohm ⁻¹ cm ⁻¹)	Activation Energy (kJ/mol)
Y ₂ O ₃	8	10.0	96
Nd ₂ O ₃	15	1.4	104
Sm ₂ O ₃	10	5.8	92
Yb ₂ O ₃	10	11.0	82
Sc ₂ O ₃	10	25.0	62

질을 가진 YSZ 분말을 합성할 수가 있으며, SOFC 제조에 적합한 조건하에서 치밀한 층으로 성형된다.

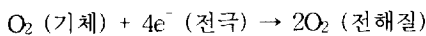
SOFC는 깨어지기 쉽고, 제조, 사용 등 여러 단계에서 생기는 손상에 의하여 발생하는 균열에 영향을 받기 쉽다. 전해질에서 균열이 생기면 산화가스와 연료가 접촉하게되고, cell의 특성과 효율의 저하를 초래한다. 또한 연료와 산화가스의 crosslink가 일어나면 연료전지가 작동불능으로 된다. 따라서, 높은 파괴인성을 갖는 전해질이 바람직하며, 고인성인 전해질은 gas flow가 일어나도 그다지 영향을 받지 않으므로, 제조 및 가동 중에서는 보다 높은 파괴저항을 갖는 연료전지로 된다. YSZ의 기계적 성질을 향상시키기 위하여 몇 가지의 접근이 검토되었으며, 이들 접근은 전해질의 파괴저항을 향상시키는 것이다.

YSZ 전해질은 단사정계 ZrO₂를 도입하는 것으로 강인화되며, 이들을 포함하면 팽창이 직선적으로 일어나며 1030℃에서 단사-정방정계 상전이가 일어나고, 이 결과, YSZ 전해질에 미세균열이 발생한다. 그러나, 단사정계 ZrO₂를 첨

가하면 SOFC용에는 사용할 수 없는 수준까지 YSZ의 도전율이 감소하고, 또한, 부분 안정화 지르코니아(PSZ) 및 알루미나의 미립자도 첨가되고 있다. 이들의 첨가물은 재료의 도전율에 증대한 영향을 미치게 되어 YSZ의 파괴강도를 증대시키고, MoO도 YSZ의 기계적 강도를 개선시키는 것에 사용되었다.

5. 공기극 재료

공기극에서는 기체상태의 산소분자를 전해질로 보내주는 반응, 즉,



이 되는 반응이 일어나며, 이 반응은 대개 다음과 같은 과정으로 구성된다.

- i) 전극의 미세기공내 에서 기체 산소분자의 흡착점으로 확산
- ii) 산소분자의 흡착점으로 흡착
- iii) 흡착산소분자의 해리
- iv) 흡착산소원자의 반응위치로 확산
- v) 전하이동반응
- vi) 반응생성물(산소이온)의 반응위치로부터 벗어남

반응위치로의 확산형태는 대개의 경우 i) ~ iv)처럼 진행하는 것이라 생각되지만, 가령 산화 비스무스계 전해질처럼, 전극반응에서 소비되는 산소종류는 전해질상으로 흡착한 산소원자의 확산에 의해 공급되는 경우도 있다. i) ~ vi)에 의해 공기극재료에 요구되는 특성으로서 적절한 산소흡착능력과 높은 산소해리활성, 높은 전자도전율, 넓은 촉매 반응의 장소가 필요하다.

또한, 고체전해질 연료전지의 경우, 작동온도가 약 1000°C로서 높기 때문에 전극-전해질사이의 열역학적 안정성, 혹은 접합의 문제를 생각하여 전극-전해질의 열팽창 계수가 근접할 필요가 있다. 전극반응으로 전극중의 산소이온 도전성이 기여하는 가능성도 지적되고 있으므로, 높은 산소이온 도전율도 중요하다. 공기극에 있어서 반응기구해석에 대한 흥미로부터 널리 행해지고 있다.

많은 경우, 분극저항의 산소분압 의존성에 의하여 평가되며, 분극도전율 σ_E 가 $\sigma_E \propto PO_2^m$ 되는 의존성을 표시할 때, 그 m 값에 의하여 표 2 처럼 속도단계를 알 수 있다. 연료전지 작동온도인 1000°C 부근에서는 m = 1/2 혹은 m=1로 보고가 많고, 전하이동과정보다는 물질이동 과정의 유지가 공기극재료에 특히 중요하게 요구된다.

공기극 재료로서 가장 유망시되는 것은 희토류와 천이금속으로 된 perovskite형의 복합산화물(ABO₃)이다. B위치의 양이온에 산화물 이온이 6배 위하여 정팔면체를 구성하며, 이 팔

표 2. Rate determining step and m value in $\sigma_E \propto PO_2^m$

m	rate determining step
1	mass transport in gas phase
1/2	surface diffusion of oxygen atom
1/4	charge transfer step of oxygen (Langmuir type adsorption) The coverage of oxygen is very low ($\theta = 0$)
-1/4	charge transfer step of oxygen (Langmuir type adsorption) The coverage of oxygen is very high ($\theta = 1$)

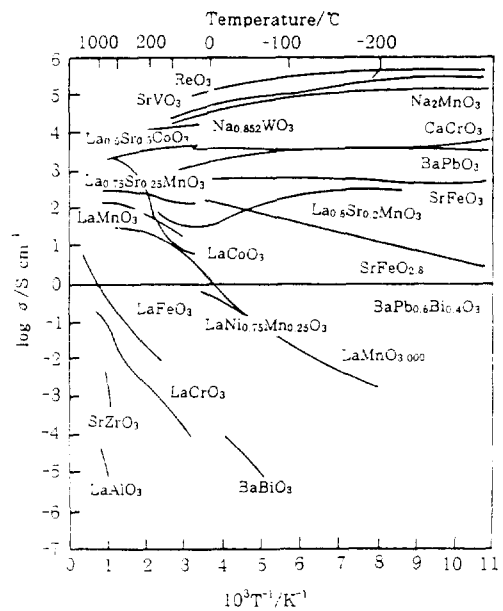


그림 3 Arrhenius plot of perovskite oxides conductivity

면체의 정점을 공유하여 연결된 구조가 골격을 이룬다. 이들 정팔면체의 간격의 1/2배위 위치를 A 위치 이온이 차지하는 구조로 되고 있다.

전기전도도의 관점에서 공기극재료에 적합하다고 생각되는 것은 LaCoO₃, LaMnO₃, LaFeO₃, LaCrO₃ 등이며, 그림. 3 에 이들 산화물의 도전율을 표시한다. 도전율을 올리는 것 과 열팽창계수를 YSZ 와 일치시키기 위하여, 보통 3가의 La 일부를 2가의 Sr이나 Ca으로 치환한 것을 사용한다.

전하보상은 B 위치상의 천이금속상의 형식각수의 변화 및 산화물 이온 기공생성에 의하여도 행하여지므로 perovskite형 산화물전극은 전자전도성과 이온전도성의 양방향을 표시하는 혼합전도체로 된다.

현재, 열팽창율과 전해질과의 양립성이 좋고, 도전율도 높은 알칼리류 금속 도핑 LaMnO₃가 공기극 재료로서 가장 일반적으로 사용되고 있으며, LaMnO₃ 는 p형 반도체의 perovskite 산화물이다. Perovskite 구조인 LaMnO₃는 원자 배열상의 비틀어짐을 일으켜 사방정 (monoclinic), 혹은 률면

체정 (rhombohedral)으로 된다. 도핑되지 않은 LaMnO_3 는 실온에서는 사방정이지만, 약 387°C 에서 사방정-정방정 (tetragonal) 변환을 표시한다.

고온에서는 산소분압에 의하여 산소과잉, 정비, 결손을 표시한다. LaMnO_3 는 산화분위기에서는 산소과잉이며, 과잉산소량은 온도에 의하여 변화하고, 환원분위기에서는 산소부족으로 된다. 매우 환원성이 강한 분위기에서 LaMnO_3 는 La_2O_3 및 MnO 로 분해하며, 따라서 분해는 가역적이다.

LaMnO_3 가 다상으로 분해하는 직전의 최저산소분압은 “임계산소분압”이라 불린다. 임계산소분압은 온도에 의존하고 고온하에서는 높은 값으로 이동한다. 1000°C 에서 도핑되지 않은 LaMnO_3 의 임계산소분압은 약 $10^{-14} \sim 10^{-15}$ atm ($10^{-19} \sim 10^{-10}$ Pa)이며, 산소 부정비(不定比)성에 더불어, LaMnO_3 에서는 La 부족 및 과잉이 있고, La 과잉 LaMnO_3 는 La_2O_3 를 제2상으로 포함한다. 이 La_2O_3 는 물과 섞이어 $\text{La}(\text{OH})_3$ 로 되기 쉽다. 물과 섞이게 되면 소결 LaMnO_3 구조체의 파괴를 일으키므로 SOFC에 바람직스럽지 않다. 정비조성의 물질을 사용하는 것은 대단히 어려우므로 SOFC에서 사용함에는 La 부족한 LaMnO_3 가 장려되고 있다.

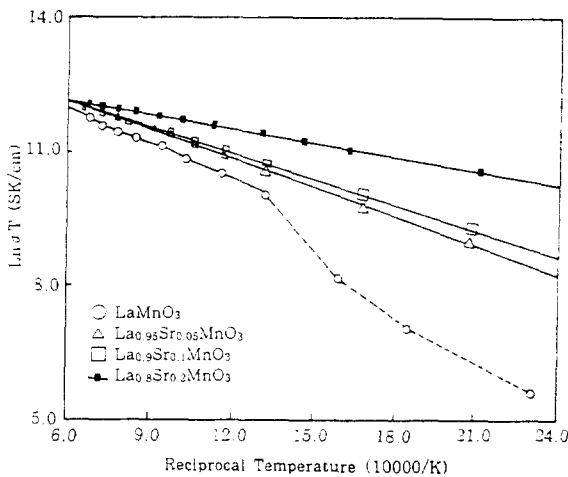


그림. 4 $\text{Ln}\sigma T$ vs. $1/T$ plot of Sr doping and undoping LaMnO_3

LaMnO_3 는 양이온 기공이 생성하므로 진성 p형 반도체를 갖고 있다. 따라서, 이 재료의 전자전도는 A 혹은 B 위치의 어느 쪽인가를 각각 보다 낮은 원자의 이온 치환에 의하여 증대 가능하다. LaMnO_3 에 Sr, Ca, Ba, Ni, Mg와 같은 다양한 저 원자가 이온을 도핑하는 것이 연구되었다. Sr을 도핑한 LaMnO_3 는 산화분위기에서 높은 전자전도를 지니고 있으므로 SOFC용 공기극 재료로서 현재 잘 이용되고 있다.

Sr을 도핑하면 La^{3+} 가 La^{2+} 로 치환되어 $\text{La}^{3+}_{1-x}\text{Sr}^{2+}_x\text{Mn}^{3+}_{1-x}\text{Mn}^{4+}_x\text{O}_3$ 가 생성되고, Mn^{4+} 의 양이 증대하여 LaMnO_3 의 전자전도가 증대한다.

다. 도핑되지 않은 것과 도핑된 LaMnO_3 의 전자전도의 온도의존성을 그림. 4에 표시한다.

1000°C 이하에서 $\text{Ln}\sigma T$ vs. $1/T$ plot(σ :도전율, T:온도)는 식 $\sigma=(A/T)\exp(-E/KT)$ 로 부터 예상하는 것처럼 직선으로 된다(여기서 A:前 지수인자, K:볼츠만 정수, E:전도의 활성화 에너지). Plot의 기울기로부터 계산된 활성화에너지는 5, 10, 20 mol% Sr 도핑된 LaMnO_3 에 대하여 각각 18.3, 15.4, 8.7kJ/mol이다.

$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 의 도전율의 Sr 첨가량과 최대도전율과의 관계는 아직 확실하지는 않다. 아마, 각각의 연구에 의하여 합성방법, 소결조건, 시편의 미세구조, 측정조건 등이 다르기 때문이다. Sr을 50mol% 이하의 양을 도핑한 LaMnO_3 에서는 1000°C 이상에서 도전율은 온도에 대하여 반비례하며, 반도체로부터 금속상으로 변환을 시사하고 있다.

산소활량 및 양이온 기공은 도핑된 LaMnO_3 의 전기적 거동에 중대한 영향을 제공한다. 1000°C 에서, Sr이 도핑된 LaMnO_3 의 도전율의 경우 고산소분압 영역에서는 거의 산소분압에 의존하지 않고, 도핑되지 않은 LaMnO_3 의 열팽창계수는 약 $11.2 \times 10^{-6}(\mu\text{m}/\text{m}/\text{K})$ 이다. LaMnO_3 를 Sr으로 도핑하면 LaMnO_3 는 열팽창계수가 증가하고 Sr 함유량이 증가함에 따라, 이 값도 증가한다. 그러므로, Sr이 도핑된 LaMnO_3 의 열팽창계수는 YSZ 보다 크다. La을 Ca과 같이 보다 작은 이온으로 치환하는 것으로 LaMnO_3 의 열팽창계수를 저하시킬 수 있다.

SOFC의 제조, 운전시에 YSZ 전해질과 LaMnO_3 공기극과의 화학적 양립성에 관한 염려가 있다. 고온하에서 공기극중의 Mn은 전해질상으로 확산해가게 되는데, 이 이동을 억제하기 위해서 제조온도는 1400°C 이하로 한정된다. 그러나, 1000°C 에서 Mn의 이동은 무시가 가능하며, 10,000시간까지의 SOFC 운전에서는 Mn의 중대한 영향은 보고되지 않는다.

또한, 1200°C 이하에서는 LaMnO_3 와 ZrO_2 사이의 현저한 반응은 보고되지 않는다. 1200°C 이상에서는 MnO_3 가 ZrO_2 와 반응하여 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 을 생성하고, SOFC에서 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 의 생성은 cell 성능에 중대한 영향을 미치게 된다. YSZ와의 반응을 최소화하기 위해서는 LaMnO_3 의 La을 부족하게 하는 것이 바람직하다.

도핑된 LaCoO_3 는 LaMnO_3 보다도 높은 전자전도도를 표시하지만, SOFC 공기극재료로서 LaMnO_3 와 LaCoO_3 사이에는 중요한 차이가 있다. 첫째, LaCoO_3 형태는 LaMnO_3 형태에 비교하여 환원에 대하여 그다지 안정하지 않다. 1000°C 에서는 산소분압 10^{-7} atm 이하에서 LaCoO_3 는 기타 형태로 분해한다. 둘째로, LaCoO_3 의 열팽창계수는 LaMnO_3 보다 크다. 즉, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 의 열팽창계수는 $23.7 \times 10^{-6}(\mu\text{m}/\text{m}/\text{K})$ 이지만, $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ 는 $12.8 \times 10^{-6}(\mu\text{m}/\text{m}/\text{K})$ 이다. 셋째, LaCoO_3 는 고온에서 YSZ와 반응하기 쉽다. 현재, 도핑된 LaCoO_3 제조, 운전 모두 900°C 이하의 경우만 사용된다.

6. 연결소자 (Interconnect) 재료

연료전지의 출력전압은 1 cell당 1V 정도지만, 단위 cell

을 접속하는 연결소자가 필요하게된다. 연결소자 양측에 각각 연료 gas와 공기가 흐르므로 이 재료는 gas를 분리하는 separator로서 기능을 갖게 된다.

Interconnect에 요구되는 조건은 다음과 같은데, 즉, i) 전자도전율이 높을 것, ii) Interconnect 내부에서 자기방전에 의한 산소의 투과를 방지하기 위해 산소이온의 도전율이 낮을 것, iii) 작동온도에서 연료 gas로 부터 산화성 gas까지 산소전위 기울기에서 안정할 것, iv) 치밀하게 gas의 link가 없을 것, v) 기타 전기구성재료와 반응하지 않을 것 등을 들 수 있는데, 이와 같은 요구를 만족하는 후보 재료 중의 1가지로서 Ni-Cr계, Co계 등의 내열합금이 거론되지만, 열팽창계수가 YSZ와 크게 다른 점이 문제점이다.

Cell의 구조를 연구하여 gas sealing 부분을 최소화하고, 또는 glass 등의 용체를 이용하여 전해질과 separator가 서로 움직이도록 gas sealing을 하여 열팽창율의 차이를 해소하는 방법이 시도되고 있다.

Separator 재료로서 현재 가장 유력한 후보로 생각되는 것은 LaCrO_3 (용점 : $>2400^\circ\text{C}$)계의 perovskite형 산화물이다. 연료전지에서 사용되는 넓은 산소 potential 구배하에서 안전하게 존재하는 산화물의 1가지이다. 알칼리 금속을 이것에 고용시키면 Sr, Ca은 La 위치에, Mg, Co, Zr, Cu, Ni, Fe, Al, Ti은 Cr의 위치에 치환고용한다.

환원분위기에서는 산소기공의 생성에 수반하여, hole 농도가 감소하여 도전율이 저하하는 등 문제가 생긴다. 그러나, Mg 를 고용한 LaCrO_3 의 도전율은 SOFC의 운전상황에서도 2 Scm^{-1} 으로 충분하다. 또, 이 산화물은 소결성에서 어려움이 있으며, 더욱 CrO_3 의 고증기압 때문에 치밀한 소결체를 얻는 것이 어렵다는 문제점이 있다.

이 LaCrO_3 를 산화분위기 1600°C 이하의 소결온도에서 소결성의 증대를 시도하고 있다. 가령 고반응성 분말의 이용, Cr 부족에 의한 화학 양론수의 변화, 소결성의 향상을 위한 Mg, Al, Co 등 dopant 첨가, 저융점 물질의 소결보조제의 적용, 공정기법의 연구가 생각된다. 이처럼, interconnect는 연료전지 구성재료중에서 가장 연구개발이 늦어지고 있으며, 실용화를 향한 우수한 interconnect 재료의 탐색이 필요하다.

7. 맺 음 말

연료전지의 이용분야는 전기사업용의 대용량발전과 분산 배치형발전, 그리고 현지설치형발전, 자동차 등의 운수용전원에 이르기까지 다양하다. 외국에서는 1997년까지 100KW SOFC 발전시스템개발을 계획하고 있으며, 향후 2000KW 발전시스템을 개발할 예정이다.

고체전해질형 연료전지의 개발단계는 광범위하지만 현재, 전지크기의 대형화와 모듈화 단계에 있다. 따라서 SOFC는 앞에서 서술한 바와 같이 구성재료가 고성능 세라믹이므로 다른 종류의 연료전지와 달리 전지재료를 포함한 기초기술의 개발이 긴급히 요구된다.

1994년 객원연구원(Post Doc.)으로서 SOFC를 연구할 때 협력해주신 일본 구주(Kyushu)대학의 H.ARAI 교수 연구실에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] N.Q.Minh and T.Takahashi, "Science and Technology of Ceramic Fuel Cell", Elsevier, pp.147-161, 1995
- [2] Leo J.M.J.Blomen and Michael N.Mugerwa, "Fuel Cell Systems", Plenum, pp.465-489, 1993
- [3] Dokiya et al, "Solid Oxide Fuel Cells", The Electrochemical Society, pp.639-778, 1995
- [4] M.Warshay, "Fuel Cell Program and Abstracts", Courtesy Associates, 11, pp.33-60, 1994
- [5] S.C.Singhal and H.Iwahara, "Solid Oxide Fuel Cells", The Electrochemical Society, pp.171-300, 1993

저 자 소 개



김귀열(金貴烈)

1959년 4월 20일생. 1982년 조선대 공대 전기공학과 졸업. 1985년 광운대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1989년 동 대학원 전기공학과 졸업(공학박). 1994년 1월 - 12월 일본 동북대학 및 구주대학 Post-Doc. 1989년 3월 - 현재 한국전기연구소 전기재료연구부 전지기술연구팀 선임연구원.