

고체 산화물 연료전지 금속 연결재용 LaCrO₃가 분산된 Cr 합금의 특성 연구

論 文
48C-8-3

Characteristics of LaCrO₃-Dispersed Cr Alloy for Metallic Interconnector of Solid Oxide Fuel Cell

全 光 先* · 宋 珞 鉉** · 申 東 烈***
(Kwang-Sun Jeon · Rak-Hyun Song · Dong Ryul Shin)

Abstract - LaCrO₃-dispersed Cr alloys for metallic interconnector of solid oxide fuel cell have been studied as function of LaCrO₃ content in the range of 5 to 25 vol.% in order to examine the electric conductivity, the oxidation property and the thermal expansion behavior of these alloys. The LaCrO₃-dispersed Cr alloys showed high electrical conductivities of $3\sim 5 \times 10^4$ S/cm at room temperature, and as the LaCrO₃ content increased the conductivity decreased slightly. During the cyclic oxidation test at 1100 °C, the weight change of the Cr alloys decreased with increasing number of oxidation cycle except first cycle, which is attributed to the vaporization of the oxide scale. More addition of the LaCrO₃ content reduced also the weight change of the Cr alloys. These mean that the oxide scale formed at the surface of the Cr alloy becomes stable with increasing number of oxidation cycle and LaCrO₃ content. The measured thermal expansion of the Cr alloy was well fitted to that of 8 mol% Y₂O₃-stabilized ZrO₂ electrolyte. These results demonstrate that LaCrO₃-dispersed Cr alloy is a useful material for metallic interconnector of solid oxide fuel cell.

Key Words : LaCrO₃-Dispersed Cr Alloy, Metallic Interconnector, Solid Oxide Fuel Cell, Conductivity, Oxidation, Thermal Expansion

1. 서 론

고체산화물 연료전지(Solid oxide fuel cell; SOFC)는 1000°C의 고온에서 연료가스의 화학에너지를 전기화학적인 반응에 의해 직접 전기 에너지로 변환시키는 발전방식으로 에너지 변환 효율이 높고, 전력 밀도가 높다[1,2]. SOFC의 단위전지는 공기극, 전해질, 연료극으로 구성되어 있으며, 이러한 단위전지를 적층함으로 대용량의 연료전지 본체가 만들어지게 된다. 연료전지 본체의 제조 시 분리판(separator) 또는 바이폴라판(bipolar plate)이라고도 불리는 연결재(interconnector)는 단위전지들 사이를 전기적으로 연결해주는 역할과 스택내 반응가스인 연료와 공기를 분리시키는 기능을 갖는다. 따라서 연결재의 문제는 연료전지 본체의 개발에 있어서 중요한 부분을 차지하게 된다.

개발된 소재가 SOFC의 연결재로 안전하게 사용되기 위해서는 다음과 같은 요구조건을 만족해야 한다[3,4]. ㉠ 환원 및 산화성 분위기에서 화학적으로 안정해야 하고, ㉡ 높은 전자전도도를 가져야 하고, ㉢ 높은 열전도도를 가져야 하며, ㉣ 구성요소간에 열팽창계수가 비슷해야 하고, 특히 전해질과의 열팽창율의 일치해야 하고 ㉤ 높은 기계적 강도를 가져야 하며, ㉥ 제조성이 좋아야 하고, ㉦

기공율 및 가스 투과율이 낮아야 한다. 즉, SOFC에 사용되는 연결재는 고온에서 화학적으로 안정한 물질이어야 하고, 전기전도도는 높아야 하나 이온전도도는 낮아야 하며, 열팽창계수가 전해질인 이트리아 안정화 지르코니아(8mol.%Y₂O₃-stabilized ZrO₂ : 8YSZ)와 비슷해야 하고 상대밀도가 높아야 한다.

지금까지 SOFC의 연결재로 LaCrO₃계 세라믹이 주로 사용되어 왔다[3,4]. LaCrO₃계 세라믹은 기계적인 강도, 전기전도도 및 소결성을 향상시키기 위해 Mg, Sr 또는 Ca이 도핑된 형태로 제조된다. 그러나 세라믹은 소결성이 좋지 않고 열전도도가 낮으며, 제조성이 좋지 않기 때문에 대면적의 연결재 제조 및 가공이 쉽지 않다는 단점을 갖고 있다. 또한 세라믹은 기계적 강도 및 열충격에 약하기 때문에 연료전지 운전동안에 발생된 열로 인해 쉽게 파괴될 수 있다. 이러한 현상은 소재의 조성에 따라 상대적으로 약간의 차이가 있으나 아직까지 커다란 문제점으로 지적되고 있다.

최근 이러한 문제를 해결하기 위한 노력으로 금속 연결재에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 세라믹 연결재에 비해 금속 연결재는 기계적 성질, 열전도도 및 전자전도도가 우수하고 제조가 용이하며, 제조비용이 저렴하다는 이점을 갖는다. 그러나 금속 연결재는 세라믹에 비해 열팽창계수가 크고 고온에서 내산화성이 약하다는 단점이 있다. 지금까지 주로 연구되어져온 금속 연결재로는 Ni 합금, Fe 합금 등이 있다[5,6]. 이들 합금의 내산화성을 증가시키기 위해 합금 표면에 전자전도도를 갖는 LaCrO₃계 세라믹을 코팅하여 사용하여 왔다. 그러나 합금 표면에 세라믹의 코팅은 일시적으로 내산화성을 개선시킬 수 있으나 연료전지 운전동안에 필히 수반되는 열사이클로 금속 합금과 코팅된 세라믹층간에 열팽창계수 차이를 유발시켜 코팅층이 떨어져나가게 된다. 더욱이 이들 합금은

* 正 會 員 : 亞州大 電子工學科 博士課程

** 正 會 員 : 韓國에너지技術研究所 燃料電池研究팀 · 工博

*** 正 會 員 : 韓國에너지技術研究所 燃料電池研究팀 · 工博

接受日字 : 1999年 5月 27日

最終完了 : 1999年 6月 29日

전해질인 8YSZ에 비해 열팽창계수가 크기 때문에 연료전지 운전 시 전해질판을 파괴시키기도 한다.

이러한 열팽창계수의 문제를 해결하기 위해 금속에 미세한 산화물 입자를 분산시킨 Ni-Al₂O₃, Cr-Y₂O₃와 같은 산화물 분산합금(oxide-dispersed alloy)이 연구되어져 왔다[7,8]. Al₂O₃가 분산된 Ni합금의 경우, 열팽창계수를 줄이기 위해 과도한 양의 산화물을 첨가해야 하고 이로 인해 합금의 기계적 강도가 감소될 뿐만 아니라 합금내부와 표면에 존재하는 비절연체인 Al₂O₃로 인해 전자전도도가 크게 감소하게 되며, 이로 인해 연료전지의 성능 및 수명이 크게 저하하게 된다. 이에 비해 Y₂O₃가 첨가된 Cr 합금의 경우, 금속소재 가운데 열팽창계수가 비교적 작고 내산화성이 우수하다. 그러나 이 Cr 합금은 고온 산화성 분위기에서 노출되면 합금표면에 Cr 산화물층을 형성하고 이것이 휘발하여 전극표면에 증착함으로써 전극의 성능 및 수명이 크게 감소하게 된다고 알려져 있다[9]. 또한 Cr 합금의 표면에 형성된 Cr 산화물층의 전자전도도가 낮고 함유된 Y₂O₃가 비전도성이기 때문에 합금 표면의 전자전도도를 크게 감소시킨다.

본 연구에서는 현재 고체산화물 연료전지의 금속 연결재에 대두되고 있는 문제를 해결하기 위해, 새로운 금속 연결재로 LaCrO₃가 분산된 Cr 합금을 제조하여 그 특성을 조사하였다. 이 합금의 조성을 선택한 이유는, Cr 금속이 개발된 금속소재 가운데 열팽창계수 및 내산화성이 비교적 우수하고 LaCrO₃는 고온에서 안정하고 전자전도도를 가지며, 다른 세라믹에 비해 휘발성이 적기 때문이다. 이를 위하여 5 - 25 vol.% 함량의 LaCrO₃가 분산된 Cr 합금을 제조하여, 전기전도도, 내산화성 특성 및 열팽창 거동을 조사하여 이를 근거로 금속 연결재의 요구조건의 적합성을 분석하고 토의하였다.

2. 실험 방법

그림 1에 LaCrO₃ (그림 4와 5에서는 LC 로 약칭됨) 분말 제조공정과 LaCrO₃ 가 분산된 Cr 합금의 제조공정을 나타내었다. LaCrO₃ 분말은 일반적인 세라믹 분말 제조 방법으로 제조하였으며, 사용된 분말은 La₂O₃ (Yakuri Pure Chemicals Co.)와 Cr₂O₃ (Shinyo Pure Chemicals Co.)이었다. La₂O₃는 대기중의 수분과 반응하여 쉽게 수화물인 La(OH)₃ 를 형성시키기 때문에 제습된 공간에서 La₂O₃와 Cr₂O₃의 무게를 측정하여 밀 용기(mill jar)에 넣고 PVB(polyvinyl butyral)와 IPA(isopropyl alcohol)를 첨가한 후 48시간 밀링을 실시하였다. 이 혼합물을 100 °C에서 건조시키고 대기중 1100°C에서 5시간 하소시켜 LaCrO₃ 분말을 제조하였다.

LaCrO₃가 분산된 Cr 합금 분말의 제조는 상기 방법으로 만든 LaCrO₃ 분말과 Cr 분말(Junsei Chemical Co.)을 밀 용기에 넣고 용매와 소량의 결합제를 첨가한 후 고속 볼밀로 48시간 밀링을 실시한 후, 혼합물을 건조하고 분쇄하여 LaCrO₃가 분산된 Cr합금 분말을 제조하였다. 본 연구에서는 LaCrO₃의 함량이 5, 10, 15, 20, 25 vol.%인 Cr합금을 제조하여 LaCrO₃의 함량에 따른 합금의 특성을 조사하였다. LaCrO₃가 분산된 Cr 합금분말은 성형성을 좋게 하기 위해 다시 미세하게 분쇄한 후 원형몰드를 이용하여 양축가압 성형법으로 100MPa로 가압하여 ϕ 25mm×3mm의 펠렛(pellet)을 제조하였다. 그 다음 전기로에 시편을 넣고 소결시 발생하는

Cr 금속의 산화를 방지하고 소결성을 좋게 하기 위하여 수소가 5 vol.% 함유된 알곤 가스 분위기하에서 1500°C, 10시간 유지하여 소결하였다. 소결시 사용된 장치를 그림2에 나타내었으며, 이 장치는 주입가스 내 포함된 수분을 제거하기 위한 제습기, 제습된 가스를 수소와 알곤 혼합가스로 만들기 위한 가스 혼합기, 관상 전기로 및 온도 제어기, 배출된 가스를 통해 수분이 흡수되는 것을 방지하기 위한 제습기로 구성되어 있다.

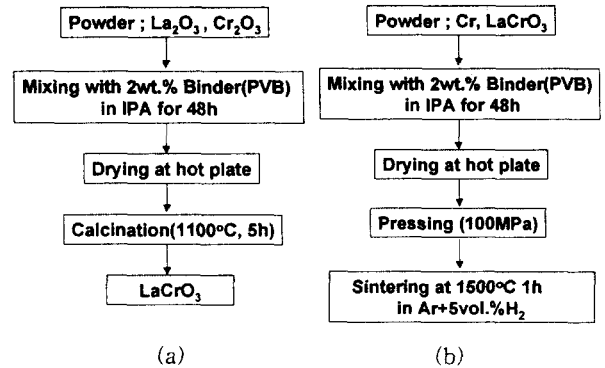


그림 1 LaCrO₃가 분산된 Cr 합금 제조시 사용된 (a)LaCrO₃ 분말 및 (b)Cr 합금의 제조공정도. Fig. 1 Manufacturing process of (a)LaCrO₃ powder and (b)LaCrO₃-dispersed Cr alloy.

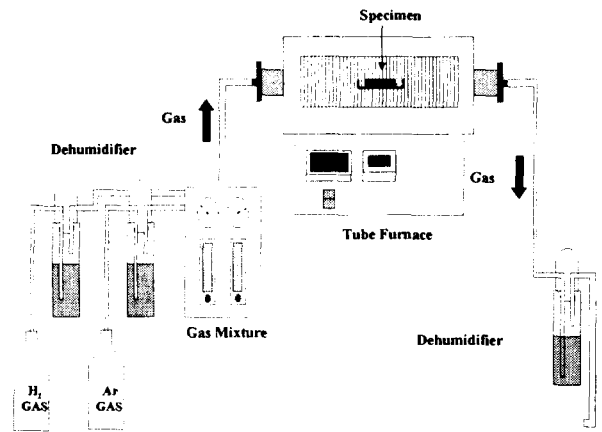


그림 2 LaCrO₃가 분산된 Cr 합금의 소결장치 구성도. Fig. 2 Schematic diagram of experimental sintering apparatus.

소결된 시편을 특성시험에 사용하기 위해 다이아몬드 절단기를 이용하여 직육면체의 크기(15 mm x 3 mm x 3 mm)로 절단하였다. 절단된 시편은 SiC연마지, 알루미늄분말(1 μm, 0.3 μm)과 다이아몬드 페이스트(0.25 μm)를 이용한 미소연마까지 실시한 후 아세톤과 에칠 알콜로 15분간 초음파 세척하고 공기 분위기에서 건조시킨 후 본 연구의 모든 특성조사에 사용하였다. 소결된 시편은 4 단자법(4 probe method)을 이용하여 전기전도도를 측정하였으며, 전기 전도도 측정용 시편

은 소결 시편을 연마하여 사각 기둥 모양을 만들고 시료의 양쪽 끝에 금 코팅된 단자를 부착시킨 후 밀리움미터 (milliohmmeter, HP-4338A)를 사용하여 1 kHz의 주파수로 전기전도도를 측정하였다. 전기전도도는 상온 대기 중에서 측정하였으며, 전기전도도 측정 시 시편과 단자의 압력에 따라 접촉저항이 변하기 때문에 접촉저항을 무시할 정도의 압력을 단자에 가해 주어야 한다. 또한 시편의 크기가 작기 때문에 단자 사이의 거리를 정확히 측정하여서 거리 측정의 오차로 인한 전기전도도 변화를 방지하였다.

Cr 합금의 산화특성을 조사하기 위해 반복 산화시험(cyclic oxidation test)을 실시하였다. 반복 산화시험은 가속시험으로 산화층의 파괴와 생성을 수반한다. 이 시험 방법은 단시간내 소재의 산화 저항성을 판단하는 방법으로 사용된다. 연료전지는 40,000 시간, 즉 5년 이상의 수명을 가져야 하며 연료전지의 구성요소인 연결재도 이 요구조건을 만족해야 한다[4]. 따라서 개발된 Cr 금속 연결재의 산화특성을 빠른 시간 내 효과적으로 검증하기 위해서는 가속시험인 반복 산화시험 조건 외에 높은 산화시험 온도를 선택함으로써 한층 가속한 가속 산화시험 조건을 설정할 필요가 있다.

그래서 본 연구에서는 LaCrO₃가 분산된 Cr 합금의 반복 산화시험을 25°C ~ 1100°C 사이에서 실시하였으며, 산화시험 최고온도를 연료전지 정상 운전온도인 1000°C보다 높은 1100°C로 선택하여서 산화시험의 가속적인 효과를 얻을 수 있도록 하였다. 반복 산화시험은 상온에서 1100°C까지 8시간 동안 승온하여 1100°C 온도에서 20시간 유지한 후 다시 상온으로 8시간 동안 냉각하는 것을 1 사이클(cycle)로 하여 12 사이클동안 산화시험을 실시하였다. 각 사이클별로 무게 감량을 오차범위 0.001 mg인 미소저울로 측정하여 산화 저항성을 평가하였다. 산화시험동안 시료는 백금망으로 이루어진 시편 홀더에 올려져 시료와 반응성이 있는 물체가 직접 접촉하지 않도록 하였으며, 대기조건에서 원통형 전기로를 사용하여 각 시편별로 산화시험을 실시하였다.

고체산화물 연료전지는 기본적으로 전극, 전해질, 연결재로 구성되며, 각 구성물질의 열팽창 특성은 연료전지 운전온도 범위 내에서 서로 비슷하여야 한다. 특히 다공질인 전극에 비해 연료전지 내 반응가스들 사이에 놓인 세라믹 전해질의 파괴는 연료전지 성능을 치명적으로 감소시키기 때문에 열팽창계수의 차이에 의해 전해질이 파괴되지 않기 위해서는 연결재의 열팽창계수는 전해질의 것과 비슷해야 한다. 그러므로 본 실험에서는 온도구간 25~1000°C에서의 열팽창을 Dilatometer(Netzsth 402E)로 측정하여 전해질로 많이 사용되고 있는 8YSZ와 비교하였다. 열팽창 측정은 질소 분위기에서 실시하였고 소결된 시편이 1500°C의 열이력을 지니고 있기 때문에 열팽창 측정온도 범위에서 유효한 실험자료를 얻기 위해 3번의 열사이클을 실시한 후 열팽창 시험을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 LaCrO₃가 분산된 Cr 합금의 전기적 특성

LaCrO₃가 분산된 Cr 합금의 전기전도도를 그림3에 나타내

었다. 본 연구에서 제조된 Cr 합금의 전기전도도는 3~5×10⁴ S/cm의 값을 가졌으며, LaCrO₃ 함량이 증가함에 따라 Cr 합금의 전기전도도는 감소하였다. 지금까지 개발되어져온 세라믹 연결재의 경우 통상적으로 20-60 S/cm의 전기전도도를 나타내며[4], 이 값 이상의 전기전도도를 가지면 연결재의 요구조건을 만족하는 것으로 평가되고 있다. 따라서 본 연구의 경우 LaCrO₃의 함량이 25 vol.% 범위 내에서 모든 Cr 합금은 연결재의 요구조건을 만족시킬 정도로 높은 전기전도도를 소유하고 있음을 알 수 있다.

LaCrO₃가 분산된 Cr 합금과 같이 세라믹이 함유된 금속합금의 경우 조성의 함량에 따른 전기전도도 변화는 Percolation theory[10]와 관계되는 것으로 알려져 있다. Percolation theory에 의하면 세라믹이 분산된 금속합금 소재의 전기 전도도는 미세구조와 금속의 조성에 강하게 의존하며, 각 구성요소의 전기전도도 함수로 나타난다. 이를 적용하면 Cr의 부피비가 낮을 경우 LaCrO₃의 전기 전도도와 부피비에 의해 Cr합금의 전기전도도가 좌우되나, 본 연구의 경우와 같이 LaCrO₃의 부피비보다 Cr 부피비가 높은 경우 Cr의 전기전도도가 Cr 합금의 전기 전도도를 지배한다. LaCrO₃가 분산된 Cr 합금의 미세조직 및 조성 분포를 EDS(energy dispersive spectrometer)를 사용하여 분석한 결과 Cr 합금은 LaCrO₃ 입자와 Cr 금속 입자들로 구성되어 있고 Cr금속 입자들은 서로 연결되어 있음을 확인하였다. 따라서 본 연구에서와 같이 LaCrO₃의 함량이 25 vol.%로 비교적 작은 경우, Cr 입자들은 서로 연결되어 있고, 이때 Cr 합금의 전기전도도는 그림3에 나타난 바와 같이 Cr 금속의 전기전도도와 부피비에 비례적으로 의존하게 된다.

반면에 LaCrO₃의 함량이 매우 증가하게 되면 금속입자들 간의 연결은 끊어지게 되고 이때 합금의 전기전도도는 LaCrO₃의 전기전도도와 부피비에 의존하게 된다. 그러므로 본 연구에 사용된 LaCrO₃가 분산된 Cr 합금과 같이 구성요소간의 전기전도도 차이가 매우 큰 경우 합금의 전기전도도는 그림3의 S자형의 곡선을 취할 것으로 예상되며, 여기서 순수한 LaCrO₃의 전기전도도는 문헌[4]으로부터 얻어졌다. 이 곡선에서 전기전도도 변화가 급속히 일어나는 천이영역은 금속의 함량이 부피비로 약 30% 부근인 것으로 알려져 있으며[10], 이 부피비보다 금속의 양이 감소할 경우 금속입자간에 연속적인 접촉이 끊어져 전기전도도가 급속히 감소하게 되며, 결국에는 그림 3과 같이 LaCrO₃의 전기전도도에 접근하게 된다. 추가적으로 그림3의 실험 결과가 Percolation theory에 의존한다는 사실을 더욱 명확하게 위해서는 낮은 금속함량에서의 전기전도도 실험치가 요구되며, 현재 이것에 관한 연구가 계속해서 진행중이다.

또한 Cr 합금의 조성을 분석한 결과 출발물질(starting materials)에 존재하지 않았던 Fe원소가 모든 Cr 합금에 약 1 wt.%정도 포함되어 있음을 확인하였다. Fe 원소는 알루미늄 나 밀 용기의 사용시 관찰되지 않았던 것으로 보아 Cr 합금을 제조하기 위해 사용된 스테인레스 밀 용기로부터 혼입되었을 것으로 생각된다. 일반적으로 금속 내 다른 합금원소의 첨가는 합금의 전기전도도에 영향을 미친다. 이는 합금원소에 의해 전자이동이 방해되기 때문이다. 그러나 LaCrO₃가 첨가되지 않은 Cr 금속의 경우 Fe가 첨가되어 있음에도 전기전

도도는 순수한 Cr 금속과 비슷한 값을 나타내고 있음을 알 수 있는데, 이것은 Cr 금속에 첨가된 Fe의 양이 미량이어서 Cr 금속의 전기전도도에 미치는 Fe 원소의 전자 산란 효과가 그렇게 크지 않았기 때문으로 여겨진다. 따라서 LaCrO₃가 분산된 Cr의 전기전도도에도 Fe 원소의 영향은 크지 않았을 것으로 사려된다.

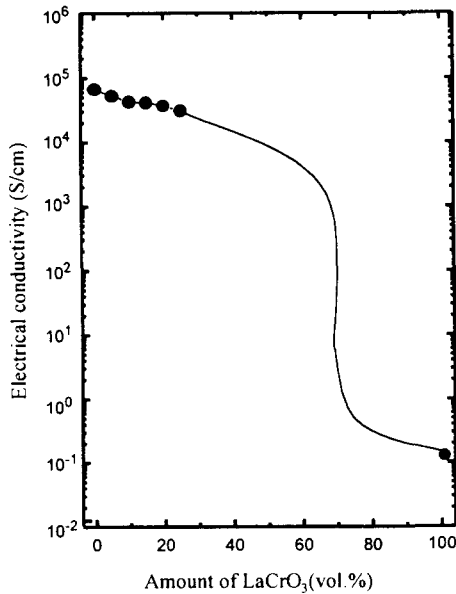


그림 3 LaCrO₃의 부피비에 따른 Cr 합금의 전기 전도도.

(—): Percolation theory[10]로부터 평가된 값.

Fig. 3 Electrical conductivity of LaCrO₃-dispersed Cr alloys as a function of volume fraction of LaCrO₃. (—): estimated from Percolation theory[10].

부가적으로, LaCrO₃가 첨가된 Cr 합금의 전기전도도를 상용 크롬계 합금인 Y₂O₃가 분산된 Cr 합금[11]에 대해 본 실험과 동일한 방법으로 전기전도도를 측정 비교한 결과, 4.38×10^4 S/cm의 전기 전도도를 나타내었으며, 이 값은 본 연구의 10 vol.% LaCrO₃가 첨가된 Cr 합금과 비슷하였다. 그러나 상온에서 측정된 전기전도도의 경우 LaCrO₃가 분산된 Cr 합금과 Y₂O₃ 분산된 Cr 합금 모두, 연결재의 요구조건을 만족하였지만 고온에서는 Y₂O₃가 분산된 Cr합금의 경우 표면산화로 인해 Cr₂O₃ 산화막이 형성되어 전도성이 매우 낮은 산화층으로 인해 전기전도도가 크게 감소하게 되나[12] LaCrO₃가 분산된 Cr 합금의 경우 Cr₂O₃ 산화막 내 전도성 물질인 LaCrO₃가 분산되어 있기 때문에[13] 산화막의 전기전도도의 변화가 크게 나타나지 않을 것으로 생각된다.

3.2 LaCrO₃가 분산된 Cr 합금의 산화거동 특성

그림4는 LaCrO₃ 함량별 Cr 합금의 무게변화를 반복 산화 시험의 사이클 수(number of cycles)에 따라 나타낸 것이다. LaCrO₃가 분산된 모든 Cr 합금의 경우 무게변화는 첫 번째 사이클 직후 크게 증가하였으며, 그 후 사이클수가 증가함에 따라 감소하였다. 산화시험 동안에 발생할 수 있는 LaCrO₃가

분산된 Cr 합금의 산화거동은 산화물층 형성반응, 생성된 산화물층의 박리, 산화물층의 휘발반응으로 구분하여 생각할 수 있다. 주목되는 것은 본 연구에서 제조된 LaCrO₃가 첨가된 모든 Cr 합금은 반복 산화시험 동안에 표면 산화물층의 박리 현상이 전혀 관찰되지 않았기 때문에 산화물층의 박리로 인한 시료의 무게 변화는 나타나지 않은 것으로 판단된다. 이러한 산화 거동을 고려하여 산화시험 시 발생된 Cr 합금의 무게 변화를 토의하였다.

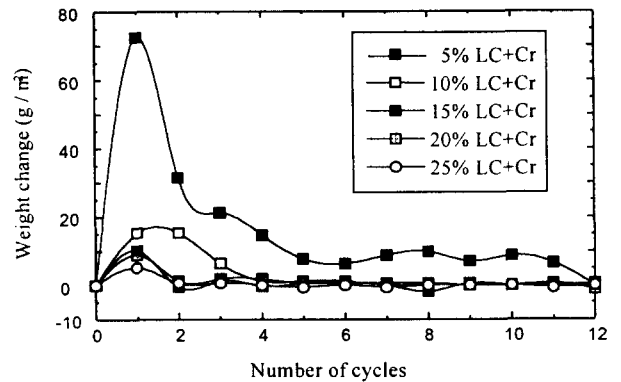


그림 4 LaCrO₃ 함량 및 산화사이클 수에 따른 Cr 합금의 반복 산화 특성.

Fig. 4 Cyclic oxidation behavior of the LaCrO₃-dispersed Cr alloys with various LaCrO₃ contents as a function of number of oxidation cycle.

그림4로부터 첫 번째 사이클후 시료 무게 증가는 LaCrO₃가 분산된 Cr 합금의 표면이 산화반응에 의해 산화층을 형성하기 때문이며, 두 번째 사이클 후로 나타난 시료의 무게 감소는 산화시험 동안 산화물층의 박리 현상이 나타나지 않았기 때문에 이미 형성된 산화층의 휘발에 의한 것으로 여겨진다. 사이클 수가 증가함에 따라 시료의 무게는 감소하지만 산화반응은 계속적으로 일어난다. 왜냐하면, LaCrO₃가 분산된 Cr 합금의 산화반응은 Cr 이온의 빠른 확산과 산소이온의 느린 확산에 의해 일어나고 Cr 산화층의 휘발에 의해 산화층의 두께가 얇게 되면 산화속도는 가속되기 때문에 LaCrO₃가 분산된 Cr 합금의 산화반응은 지속적으로 진행하게 된다.

산화 사이클수가 증가함에 따라 시료의 무게 변화속도는 감소하고 있음을 알 수 있으며, 이것은 반복 산화시험의 초기와 후기에 있어서 산화층의 휘발속도가 다르게 나타났음을 의미한다. 즉, 반복 산화시험의 초기에 형성된 산화층의 구조와 후기에 형성된 산화층의 구조는 다르며, 산화 사이클 초기에는 산화층의 휘발이 용이하고 후기에는 매우 안정한 산화층이 형성되어 휘발 속도가 감소한 것으로 판단된다. 또한 사이클수가 증가함에 따라 산화층의 두께는 두꺼워지지만 그 두께 증가속도는 느리게 되고 휘발반응에 의해 산화층의 두께 감소는 계속해서 진행되기 때문에 산화반응으로 인한 시료의 무게 증가는 휘발 반응에 의한 무게 감소를 보상하려는 경향을 갖게 된다. 이로 인해 결국에는 산화반응에 의한 산화층의 두께 증가 속도가 휘발반응에 의한 산화층의 두께 감

소 속도와 같은 사이클에 도달하게 될 것으로 기대되며, 이 경우에는 산화반응으로 인한 Cr 금속의 제거량이 시료의 무게 감소량과 같게 될 것이다. 이때의 산화속도는 크지 않기 때문에 시료의 무게 변화는 작게 된다.

LaCrO₃의 함량에 따른 시료의 무게 변화를 보면 LaCrO₃ 함량이 많을수록 시료의 무게 변화는 작게 나타난다. 이것은 LaCrO₃ 함량이 높을수록 산화물층에 함유된 안정한 LaCrO₃로 인해 산화반응과 휘발 반응속도가 감소되었기 때문인 것으로 여겨진다. 즉, Cr 합금의 산화반응시 이온들의 이동은 주로 산화물층의 입계(grain boundary)를 통해 일어난다고 알려져 있고[14], Cr 합금에 첨가된 LaCrO₃ 입자들은 주로 입계에 존재하며[13], 입계에 존재하는 안정한 물질인 LaCrO₃의 입자들이 이온의 이동을 방해했기 때문에 LaCrO₃의 함량이 증가함에 따라 Cr 합금의 무게 변화량은 작게 나타난 것으로 판단된다. 또한 LaCrO₃의 첨가량이 증가함에 따라 Cr 합금의 산화물층에 포함된 LaCrO₃의 양이 증가하게 되고 상대적으로 Cr의 산화반응으로 형성된 Cr₂O₃의 양은 감소하며, LaCrO₃의 휘발량은 Cr₂O₃의 것에 비해 매우 적기[9] 때문에 LaCrO₃의 첨가량이 증가할수록 산화물층의 휘발량은 감소하게 된다. 따라서 LaCrO₃의 함량이 증가할수록 산화물층의 형성되는 속도의 감소와 휘발량의 감소로 인해 Cr 합금의 무게 변화량은 감소하게 된 것으로 판단된다.

3.3 LaCrO₃가 분산된 Cr 합금의 열팽창 특성

고체산화물 연료전지내 각 구성 요소의 열팽창계수 차이는 매우 중요하다. 왜냐하면 각 구성요소의 열팽창계수의 차이가 클 경우, 전지 내 커다란 열응력이 생성되어 균열을 발생시켜 연료전지를 파괴시키기 때문이다. 구성요소가운데 특히 다공질인 전극에 비해 전해질판과 연결재의 열팽창계수의 차이를 작게 하는 것이 중요하다. 전해질판과 연결재는 이온이나 전자의 흐름매체 역할을 말할 뿐만 아니라 연료와 산화제를 분리시키는 역할을 하기 때문에 이 소재들의 균열 발생은 반응가스의 혼합(gas crossover)을 야기시켜 전지 성능을 급격히 감소시키기 때문이다. 그래서 본 연구에서 개발된 금속 연결재와 전해질판의 열팽창계수를 조사 분석하였다.

그림5는 LaCrO₃ 분산된 Cr합금 및 8YSZ 전해질판의 측정된 열팽창 거동을 나타내고 있다. 25~1000 °C 범위에서 8YSZ의 평균 열팽창계수(average thermal expansion coefficient)는 10.4×10^{-6} m/m·K 이었으며, Cr 합금의 경우 LaCrO₃의 함량이 증가함에 따라 열팽창계수가 약간 감소하였으나, 본 연구의 대상인 5~25 vol.%범위에서 Cr 합금의 평균 열팽창계수는 약 11.0 m/m·K 이하의 값을 나타내었다. 통상 연결재가 연료전지의 요구조건을 만족키 위해서는 평균 열팽창 계수가 $(10.5 \pm 0.5) \times 10^{-6}$ m/m·K이내의 값을 가져야 하며[4] 모든 LaCrO₃ 함량 범위 내에서 이 요구조건을 충분히 만족시키고 있다.

LaCrO₃ 함량에 따른 Cr 합금의 열팽창거동 특성을 명확하게 알기 위해 LaCrO₃ 함량에 따른 Cr 합금의 열팽창계수를 Turner 식[15]에 의해 이론적으로 계산하여 그림6에 나타내었다. 계산된 Cr합금의 열팽창계수는 평균 열팽창계수가 아니라 1000°C에서의 순간 열팽창계수(instant thermal

expansion coefficient)이다. 이 순간 열팽창계수를 비교함으로써 소재조성을 선정하는 하나의 지표로 활용할 수 있다. Cr 합금의 순간 열팽창계수는 LaCrO₃함량이 증가함에 따라 감소하였으며, LaCrO₃ 함량이 25 vol.% 일 때 1000°C에서 8YSZ의 순간 열팽창계수인 12.5×10^{-6} m/m·K와 일치하였다. 그러나 실험적으로 측정된 Cr 합금의 열팽창계수는 본 연구의 모든 범위 내에서 8YSZ와 거의 일치하고 있는 것으로 나타났다.

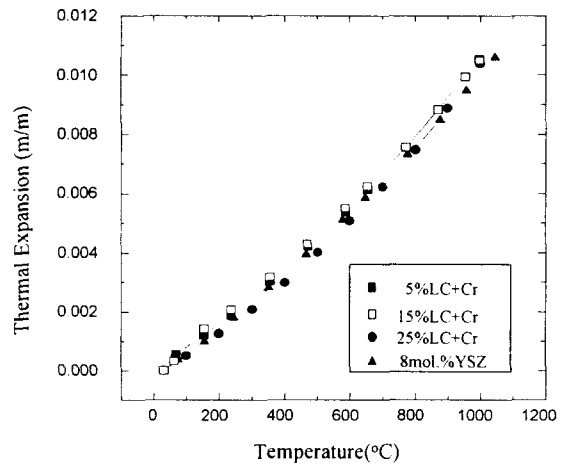


그림 5 8 mol% 이트리아 안정화 지르코니아 전해질판과 5, 15, 25 vol.% LaCrO₃ 가 첨가된 Cr 합금의 열팽창 거동.

Fig. 5 Thermal expansion behaviors of the 8 mol% Y₂O₃-stabilized ZrO₂ electrolyte and the LaCrO₃-dispersed Cr alloys with various LaCrO₃ contents in the range of 25~1000°C.

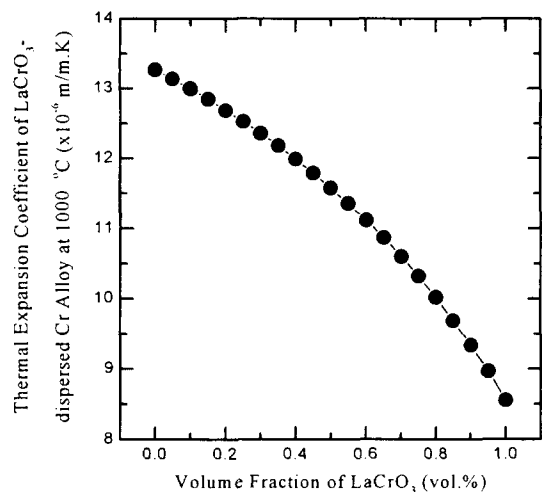


그림 6 Turner 식[15]에 의해 계산된 LaCrO₃ 함량에 따른 1000 °C에서 Cr합금의 순간 열팽창계수.

Fig. 6 Theoretical instant thermal expansion coefficient at 1000 °C of LaCrO₃-dispersed Cr alloys as a function of LaCrO₃ content, which was calculated by Turner equation[15].

특히 주목되고 있는 것은 이론적으로 계산된 LaCrO_3 의 양에 비해 실제 실험적으로는 이보다 더 작은 양에서는 전해질과 비슷한 열팽창 계수의 값을 조절할 수 있음을 알 수 있다. LaCrO_3 함량의 감소는 Cr 합금의 기계적 강도를 증가시키고 고가인 La_2O_3 양을 감소시키기 때문에 매우 중요하다. 이러한 이론치와 실험적인 결과의 차이는 이론적으로 전개된 열팽창식의 모델에서 가정된 항목인 매체 균일성 면에서 실험적인 것과 다르기 때문인 것으로 여겨진다. 실제 전자현미경으로 Cr합금을 관찰한 결과, LaCrO_3 입자는 Cr 입자 내에 균일하게 분포되기보다는 Cr입자사이의 입계 주변에 주로 존재하였으며[13], 입계에 존재하는 LaCrO_3 의 입자들이 열팽창계수가 큰 Cr입자의 팽창에 대한 완충재 역할을 하였기 때문에 LaCrO_3 함량이 비교적 낮은 합금에서도 8YSZ와 비슷한 낮은 열팽창거동을 나타낸 것으로 판단된다.

3. 결론

고체산화물 연료전지에 적용할 수 있는 금속 연결재를 개발하기 위해 LaCrO_3 가 부피비로 5~25% 첨가된 Cr 합금을 제조하여 전기적 특성, 산화 특성 및 열팽창 거동을 조사하였으며, 그 결과 LaCrO_3 가 분산된 Cr 합금이 고체산화물 연료전지의 연결재의 요구조건에 적합한 금속 연결재임을 확인하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. LaCrO_3 의 부피비에 따른 Cr 합금의 전기 전도도를 4 단자 법으로 측정할 결과, LaCrO_3 함량이 25 vol.%이내에서 상온에서의 전기전도도는 $(3\sim 5)\times 10^4$ S/cm으로 매우 우수하였다. LaCrO_3 함량이 증가함에 따라 Cr 합금의 전기전도도는 감소하는 경향을 나타내었으며, 이것은 Cr에 비해 전기전도도가 매우 작은 LaCrO_3 에 기인하는 것으로 percolation theory에 의해 설명되어졌다.

2. LaCrO_3 가 분산된 Cr 합금을 12 사이클 동안 반복산화실험을 실시하였으며, 첫 번째 사이클 후 무게변화량은 크게 증가하였으며, 그후 반복 사이클수가 증가함에 따라 Cr 합금의 무게 변화량은 감소하였고 그것의 무게 변화속도도 감소하였다. 이것은 산화반응이 진행됨에 따라 산화물층이 휘발되고 형성된 산화물층이 안정화되기 때문인 것으로 판단된다. 또한 LaCrO_3 함량이 증가함에 따라 Cr합금의 무게 변화량은 감소하였으며, LaCrO_3 첨가로 치밀한 산화막이 형성되기 때문이며, 내산화성이 증가되었음을 의미한다.

3. Cr 합금의 열팽창계수는 약 11.0×10^{-6} m/m·K의 값을 나타내었으며, Cr 합금의 열팽창 거동은 전해질판인 8YSZ와 거의 일치하였다. Cr 합금의 열팽창거동은 이론적으로 계산된 열팽창계수와 다르게 나타났으며, 이것은 첨가된 LaCrO_3 가 Cr 합금 내 균일하게 분포되지 않고 입계에 편석되기 때문인 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 일본 물질공학공업기술연구소와 한국에너지기술연구소 사이에 수행되고 있는 국제공동연구인 "고체산화물 연료전지 기술개발" 사업의 일환으로 수행되었으며 연구비를 지원해준 과학기술부에 감사드린다. 또한 일본 공동연구자인 H. Yokokawa박사의 사려깊은 토의와 실험적인 지원에 감사드린다.

참고 문헌

- [1] K. Kordes and G. Simader, Fuel Cells and Their Applications, VCH Verlagsgesellschaft mbH, pp. 133-150, 1996.
- [2] L.J.M. Blomen and M.N. Mugerwa, Fuel Cell Systems, Plenum Press, pp. 465-491, 1993.
- [3] M. Dokiya, T. Horita, N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, B. A. van Hassel, and C. S. Montross, "Interconnector chemistry", Proc. 14th Riso Intern. Sym. Mater. Sci.: High temperature Electrochemical Behaviour of Fast Ion and Mixed Conductors, eds. F.W. Poulsen, J.J. Bentzen, T. Jacobsen, E. Skou and M.J.L. Østergård, Risø National Laboratory Denmark, pp. 33-41, September 1993.
- [4] N.Q. Minh and T. Takahashi, Science and Technology of Ceramic Fuel Cells, Elsevier, pp. 165-198, 1995.
- [5] H. Konno, S. Kitazaki, and R. Furuichi, "Effect of LaCrO_3 Coating on the High Temperature Oxidation of Stainless Steels", Boshoku Gijutsu, vol. 39, no. 10, pp. 544-549, October 1990.
- [6] T. Shiomitsu, T. Kadowaki, T. Ogawa, and T. Maruyama, "The Influence of $(\text{LaSr})\text{CoO}_3$ Coatings on the Electrical Resistance of Ni-20Cr Alloys in High Temperature Oxidizing Atmosphere", Proc. 4th Intern. Sym. SOFC, eds. M. Dokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, and S.C. Singhal, The Electrochem. Soc., Inc., pp. 850-857, May 1995.
- [7] H. Seto, T. Miyata, A. Tsunoda, T. Yoshida, and S. Sakurada, "Cermet for interconnection of SOFC", Proc. 3rd Intern. Sym. SOFC, eds. S.C. Singhal and H. Iwahara, The Electrochem. Soc., Inc., pp. 421-427, January 1993.
- [8] E. Ivers-Tiffée, W. Wersing, M. Schießl, and H. Greiner, "Ceramic and Metallic Components for a Planar SOFC", Ber. Bunsenges. Phys. Chem., vol. 94, pp. 978-981, 1990.
- [9] K. Hilpert, D. Das, M. Miller, D.H. Peck, and R. Weiß, "Chromium Vapor Species over Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Materials and Their Potential for

Degradation Process", J. Electrochem. Soc., vol. 143, no. 11, pp. 3642-3647, November 1996.

[10] D. W. Dees, T. D. Claar, T. E. Easler, D. C. Fee and F. C. Mrazek, "Conductivity of Porous Ni/ZrO₂-Y₂O₃ Cermets", J. Electrochem. Soc., vol. 134, no. 9, pp. 2141 -2146, September 1987.

[11] M. Janousek, W. Köck, M. Baumgärtner, H. Greiner, "Development and Processing of Chromium Based Alloys for Structural Parts in SOFCs", Proc. 5th Intern. Sym. Solid Oxide Fuel Cells, eds. U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa, and W. Lehert, The Electrochem. Soc., Inc., pp. 1225-1233, June 1997.

[12] B. Brücker, C. Günther, R. Ruckdäschel, E. Fendler, and H. Schmidt, "Improvement of the Long Term Stability in the High Temperature Solid Oxide Fuel Cell Using Functional Layers", Fuel Cell Seminar 1996, Florida, pp. 155-158, November 1996.

[13] 송락현, 신동열, 전광선, 이병록, 고체전해질형 연료전지용 금속계 분리판 제조 기술 개발, KIER-965326, pp. 31-68, 1996.

[14] Per Kofstad, "High Temperature Oxidation of Chromium and Chromia-Forming Alloys" Proc. 2nd European Solid Oxide Fuel Cell Forum, ed. Bernt Thorstensen, pp.479-490, May 1996.

[15] W. D. Kingery, H. K. Bowen, and D. R. Uhlmann, "Introduction to Ceramics", John Wiley & Sons, pp. 603-610, 1976.

저 자 소 개



전 광 선 (全 光 先)

1967년 6월 8일생. 1990년 수원대 전자재료공학과 졸업. 1995년~1996년 삼화콘덴서(주). 1998년 아주대 대학원 전자공학과 졸업(석사). 1998년~현재 아주대 대학원 전자공학과 박사과정
 Tel : 042)860-3051. Fax : 042-860-3739.
 e-mail : ksjeon@kier.re.kr



송 락 현 (宋 珞 鉉)

1962년 1월 5일생. 1984년 부산대 금속공학과 졸업. 1986년 한국과학기술원 재료공학과 졸업(석사). 1989년 한국과학기술원 재료공학과 졸업(공학). 1990년~현재 한국에너지기술연구소 연료전지연구팀선연구원. 1994년 일본 공업기술원 물질공학 공업기술연구소 객원연구원
 Tel : 042-860-3578. Fax : 042-860-3739.
 e-mail : rhsong@kier.re.kr



신 동 열 (申 東 烈)

1949년 4월생. 1972년 고려대 전기공학과 졸업. 1976년 고려대 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1985년 고려대 대학원 전기공학과 졸업(공학). 1976년~1977 한국과학기술정보센터. 1977년~현재 한국에너지기술연구소 대체에너지연구부 부장. 1980년 12월~1981s년 12월 미국 Argonne National Laboratory 방문연구원. 1988년 5월~1989년 5월 미국 Microelectronics Center of North Caroline, MTS
 Tel : 042-860-8500. Fax : 042-860-3739.
 e-mail : drshin@kier.re.kr