

고체 수소이온 전도체를 이용한 중온형 연료전지 개발

서동호 · 김홍록 · P. Shakkthivel · 설용건*

연세대학교 화학공학과

(2007년 11월 7일 접수 : 2007년 12월 28일 채택)

Development of Intermediate Temperature Fuel Cell Using a Solid Proton Conductor

Dong-Ho Seo, Hong-Rok Kim, P. Shakkthivel, and Yong-Gun Shul*

Department of Chemical Engineering, Yonsei University, 134 Sinchon-dong, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea

(Received November 7, 2007 : Accepted December 28, 2007)

초 록

청정에너지의 중요성이 부각됨에 따라 수소연료를 활용한 고효율, 무공해 전력 공급원인 연료전지에 대한 관심이 증가하고 있다. 연료전지는 전기화학 반응에 의한 화학에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 장치로 자동차, 우주항공, 산업 및 가정용 발전 등에 적용할 수 있는 잠재력이 있다. 최근 재료 및 에너지 변환공정 차원에서 바람직한 200~500°C의 온도범위에서 작동하는 중온형 연료전지에 대한 새로운 인식과 이 온도범위에서 사용 가능한 수소이온 전도성 물질의 개발 필요성이 요구되고 있다. 본 논문은 고체 수소이온 전도체의 특성과 기술 현황을 소개하고, perovskite형 고체 무기 산화물을 이용한 중온형 연료전지 응용에 관한 연구에 대하여 고찰하였다.

Abstract : Because of an emerging importance of clean energy, fuel cells are attract more attention due to their ability to produce high efficient power without any harmful emission. Fuel cells are energy conversion device with directly convert chemical energy into electrical energy by the chemical reactions, which have potential applications in automobile, spacecraft, stationary, industrial and home appliances. Recently there are gaining demand to develop an intermediate temperature fuel cell and available proton conductors at 200~500°C, which promising operating temperatures range for both material science and energy conversion processes. In this paper, we have reviewed electrochemical properties and current technology of solid state proton conductors. In addition, development of intermediate temperature fuel cell using the perovskite-type solid protonic conductor is also discussed.

Keywords : Solid state proton conductors, Intermediate temperature fuel cell, Perovskites.

1. 서 론

연료전지는 전기화학 반응을 통해 화학에너지를 연속적으로 전기 에너지로 직접 변환시키는 고효율 시스템으로 일반적으로 전해질의 종류에 따라 고분자 전해질 연료전지(PEMFC), 알칼리 연료전지(AFC), 인산형 연료전지(PAFC), 용융탄산염 연료전지(MCFC) 및 고체산화물 연료전지(SOFC) 등으로 분류된다.^{1,4)} Table 1에서 연료전지 종류에 따른 작동온도, 연료, 전해질 및 이동이온에 대해 요약하였다.

고분자 전해질 연료전지의 기술적 도약은 1960년대 NASA's Gemini 우주선의 동력원으로 사용되었던 polystyrene sulfonic acid 전해질 막을 1970년대 들어와 Du Pont사가 개발한 perfluoro-sulfonic acid 막(Nafion[®])으로 대체한 것이라 할 수 있다. Table 2에서 정리했듯이 Nafion의 개발로 연료전지의 성능을 높이고 장시간 운전이 가능하게 되어 연료전지의 실용성을 상당

부분 해결해 주었다.⁵⁾

Table 3을 보면 미국 에너지부(Department of Energy)는 2010년까지 PEMFC 전해질 막의 전도도가 120°C에서 0.1 S/cm 이상 나타내는 물질을 개발하는 것을 목표로 하고 있다. PEMFC의 작동온도를 120°C 이상으로 높일 경우 산화극과 환원극의 반응속도를 증가시키고, 백금 촉매의 일산화탄소 피독을 줄일 수 있어 개질 가스를 직접 사용할 수 있는 장점이 있는 반면, 전해질 막으로부터 물을 증발시켜 이온 전도도가 감소하게 된다. 결과적으로 고온에서도 수분을 보유할 수 있는 전해질 재료 또는 낮은 수분 함량에서도 높은 이온 전도도를 갖는 물질을 개발하는 방향으로 연구가 진행되고 있다.^{6,7)}

대부분의 수소이온 전도체는 상대적으로 좁은 영역의 온도범위에서 이온 전도 특성 (10^{-1} ~ 10^{-2} S/cm)을 가지고 있다. Fig. 1에서 200~500°C 온도에서 만족할 만한 수소이온 전도체가 없는 영역이 있음을 알 수 있다. 이 온도 영역은 연료전지의 재료적인 측면과 에너지 변환 공정 차원에서 중요하고 바람직한 운전범위이며, 이 영역 범위(gap)를 줄일 수 있는 수소이온 전

*E-mail: shulyg@yonsei.ac.kr

Table 1. Summary of major the fuel cell types.¹⁾

Type	Temperature (°C)	Fuel	Electrolyte	Mobile ion
PEMFC ^a : polymer electrolyte membrane Fuel cell	20-90	H ₂ , CH ₃ OH	Sulfonated polymers	(H ₂ O) _n H ⁺
AFC: alkali fuel cell	100-250	H ₂	Aqueous KOH	OH ⁻
PAFC: phosphoric acid fuel cell	150-250	H ₂	H ₃ PO ₄	H ⁺
MCFC: molten carbonate fuel cell	500-700	Hydrocarbon, CO	(Na, K) ₂ CO ₃	CO ₃ ²⁻
SOFC: solid oxide fuel cell	700-1000	Hydrocarbon, CO	(Zr, Y)O _{2-δ}	O ²⁻

^a Also known as proton exchange membrane.

Table 2. Quantum jumps in the development of proton conducting membranes.⁵⁾

Time	Membrane	Power density (kW/m ²)	Life time (thousand of hours)
1959-1961	Phenol sulfonic	0.05 -0.1	0.3-1
1962-1965	Polystyrene sulfonic	0.4-0.6	0.3-2
1966-1967	Polytrifluorostyrene sulfonic	0.75-0.8	1-10
1968-1970	Nafion experimental	0.8-1	1-100
1971-1980	Nafion production	6-8	10-100

Table 3. DOE technical targets for membranes.⁶⁾

Characteristic	Units	2005 status	2010 target	2015 target
Operating temperature	°C	≤ 80	≤ 120	≤ 120
Inlet water vapor partial pressure	kPa	50	≤ 1.5	≤ 1.5
Membrane conductivity at inlet water vapor partial pressure				
Operating temperature	S cm ⁻¹	0.10	0.10	0.10
Room temperature	S cm ⁻¹	0.07	0.07	0.07
-20°C	S cm ⁻¹	0.01	0.01	0.01
Oxygen crossover	mA cm ⁻²	5	2	2
Hydrogen crossover	mA cm ⁻²	5	2	2
Area specific resistance	Ω cm ²	0.03	0.02	0.02
Cost	\$ m ⁻²	25	20	20
Durability with cycling				
At operating temperature 80°C	h	~ 2000	5000	5000
At operating temperature > 80°C	h	Not available	2000	5000
Unassisted start from	°C	-20	-40	-40
Thermal cyclability in presence of condensed water		Yes	Yes	Yes

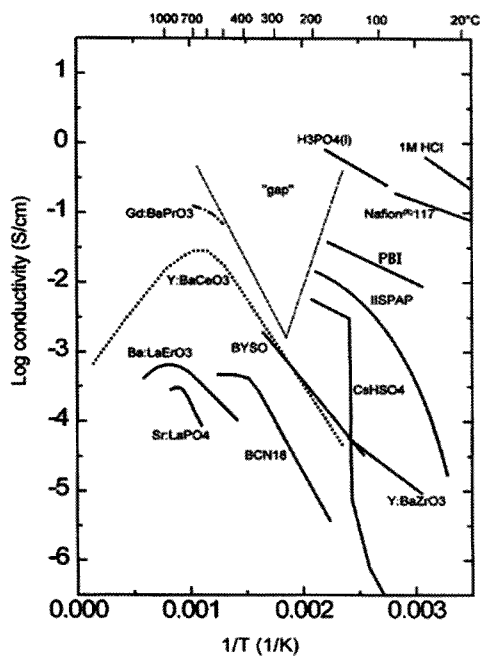


Fig. 1. Proton conductivity as a function of inverse temperature.⁸⁾

도체를 개발하는 것이 중온형 연료전지 실용화를 앞당기는 데 중요하다 할 수 있다.⁸⁻²⁴⁾

ABO₃ perovskite 수소이온 전도체는 A-site와 B-site를 구성하는 이온의 종류가 다양하고 관련 결정구조가 많아 새로운 전해질로서 개발 가능성이 매우 크다. 그러나 아직 연구되지 않은 물질계가 많이 존재하고 수소이온 전도에 관한 기본 메커니즘 이해가 미비하여 수소이온 전도체로서 전해질 개발과 함께 이론에 대한 제반 연구도 함께 수행되어야 한다.²⁵⁻³⁰⁾ 본 논문은 고체 수소이온 전도체를 유기 및 무기물 중심으로 구분하여 개발 현황과 전기화학적 특성을 설명하고, BaZr(Y)O₃ 박막을 이용한 중온형 연료전지 개발 가능성에 대해 고찰 하고자 한다.

2. 고체 수소이온 전도체

2.1 고분자 중심의 고체 수소이온 전도체

2.1.1 불소수지계 고분자막

고분자 중심의 수소이온 전도체는 일반적으로 고분자 골격에 음이온 기가 붙은 구조로 절연체인 반면 우수한 수소이온 전도성을 가지고 있다. 고분자 전해질 막은 다소 단단하며 물의 흡수가 없을 경우 전도도가 낮으나 물 함량이 증가함에 따라 급격하게 전도도가 증가하는 특성을 가지고 있다.³¹⁾

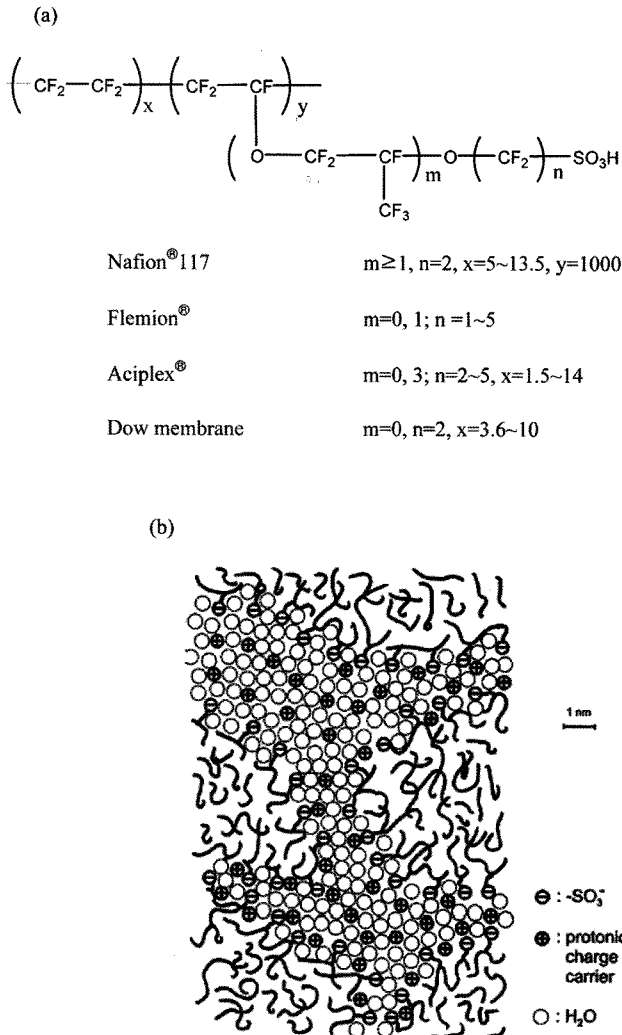


Fig. 2. Chemical structures of perfluorinated polymer electrolyte membranes. (a) Chemical structure; (b) nanoscale phase separated microstructure.^{1,31)}

불소수지계 전해질 막의 화학적 구조는 Fig. 3 (a)에 보듯이 Teflon 형태인 polytetrafluoroethylene 소수성 골격에 황산기(-SO₃H)를 포함한 친수성 중합체가 결합된 구조이다. 소수성 부분은 막의 기계적 강도를 제공하고 물을 포함한 친수성 부분은 수소이온 전도성을 띄게 된다. 불소수지계 고분자막의 미세구조는 Fig. 3(b)에서 보듯이 직경 4 nm의 클러스터와 직경 1 nm의 원주형 경로가 연결되어 있다. 고분자막에 물이 스며들어가면 클러스터와 경로가 팽윤하게 되고 수소이온은 이 사이를 이동하게 된다. 설폰화가 많이 되면 전도도를 향상시킬 수 있으나 막이 물에 용해 되기 때문에 기계적 강도가 약해진다. 고분자막내 수화도 즉, H₂O : SO₃가 15 : 1일 때 약 10⁻¹ S/cm의 최고 전도도를 나타낸다.¹⁾ 대표적인 불소수지계 고분자 전해질 막들의 물리적 전기화학적 특성을 Table 4에 정리하였다.³²⁾

Table 4. Physical and electrochemical properties of perfluorinated polymer electrolyte membranes.³²⁾

Membrane	Equiv. weight (g/mol)	Thickness in dry state (μm)	Water content (%)	Conductivity (S/cm)
Nafion®-115	1100	100	34	0.059
Aciplex®-S	1000	120	43	0.108
Dow	800	125	54	0.114

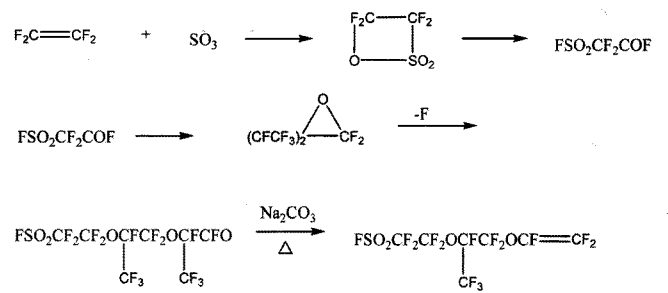


Fig. 3. Synthesis process for Nafion membrane comonomer PSEPVE.⁴⁾

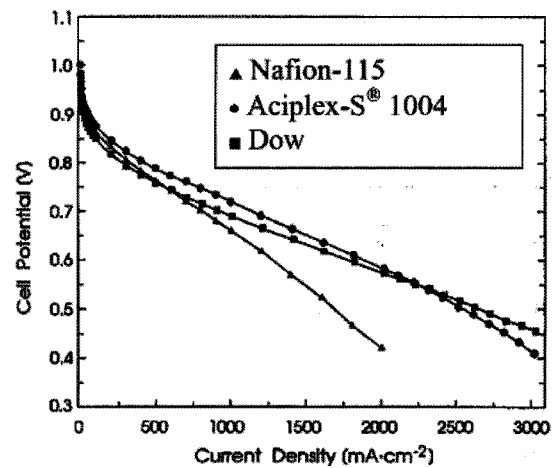


Fig. 4. Effect of different proton conducting membranes on PEMFC performance. H₂/O₂ reactants (E-TEK electrodes 20% Pt/C, 0.4 mg Pt/cm²), 95°C, P = 5 atm.⁵⁾

Fig. 4에서 불소수지계 고분자 막의 주 골격(polytetrafluoroethylene)에 가지 사슬인 perfluorosulfonic acid 단량체의 합성 방법을 도시하였다. 먼저 삼산화황(SO₃)과 TFE(tetrafluoroethylene)를 반응시켜 고리 sultone을 만들고, 고리 sultone은 재결합을 통해 Rearranged sultone(RSU)을 만든다. 이것을 2개의 hexafluoropropylene oxide(HFPO)와 반응하여 sulfonyl fluoride adducts를 생산하고 탄산나트륨을 첨가하여 열처리하면 측쇄 단량체인 perfluoro sulfonyl fluoride ethyl propyl vinyl ether(PSEPVE)가 만들어진다.⁴⁾

Dow Chemical사와 Asahi Chemical사는 Nafion막에 비해 짧은 측쇄와 설폰화도를 높은 막을 제조하여 막의 전도도를 개선하였고, 결과적으로 Fig. 4에서 보듯이 연료전지 성능을 상당 부분 향상시킬 수 있었다.⁵⁾

그러나 Nafion과 같은 불소수지계 전해질 막은 90°C가 넘어 가면 급격히 이온 전도도가 감소하여 고온 적용의 한계점으로 중고온에 사용하는 것에 제한된다.

2.1.2 탄화수소계 고분자막

최근 연료전지의 상용화를 위해 가격이 저렴한 탄화수소계 고

분자 막을 사용하고자 하는 노력이 진행되고 있다. 탄화수소계 고분자막은 100°C 이상에서도 내열성, 내산화성 및 기계적 강도가 우수한 고분자에 황산기, 인산기를 도입하거나 아미노 또는 이미노 등 염기성 그룹을 가진 고분자에 강산 화합물을 도입하여 제조한다. 이들 물질은 불소계 원자를 포함하고 있지 않은 고분자 골격으로 인해 메탄올이나 산소와의 친화성이 낮고 연료가스의 투과현상이 감소될 것으로 예상된다. Fig. 5에서 대표적인 탄화수소계 고분자막의 구조를 정리하여 나타내었고, Fig 6은 Polybenzimidazole의 제조방법을 나타내었다.^{31,33)}

Fig. 7은 탄화수소 고분자 골격에 황산 또는 인산을 결합함으로 불소가 없는 수소이온 전도성 고분자막을 합성하는 예이다. 황산이나 인이 결합된 탄화수소 고분자는 불소수지계 물질들보다 다소 낮은 전도도를 나타내는 경향이 있으나, 개량하기에 용이하고 산기를 고분자 골격에 직접 반응시킬 수 있다.¹⁾

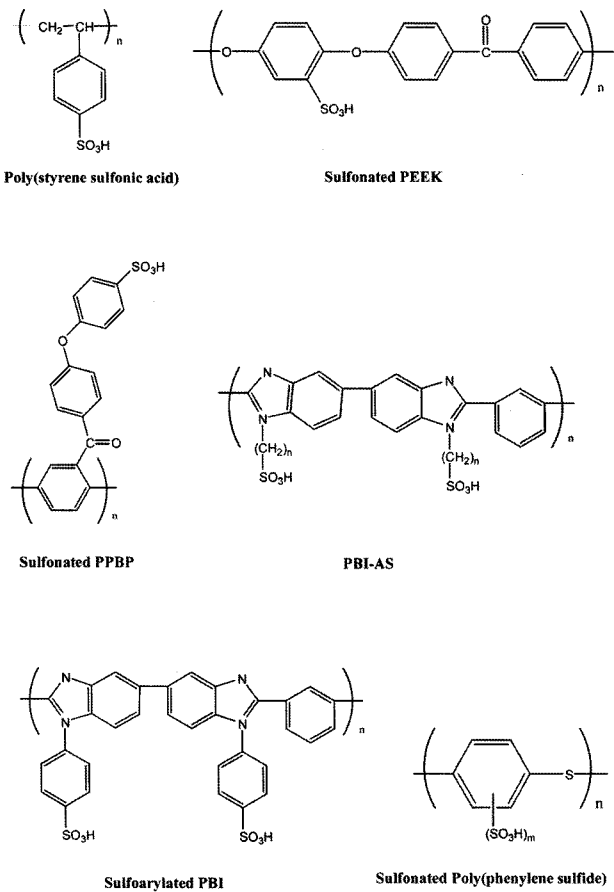


Fig. 5. Chemical structure of sulfonated hydrocarbon membranes.³¹⁾

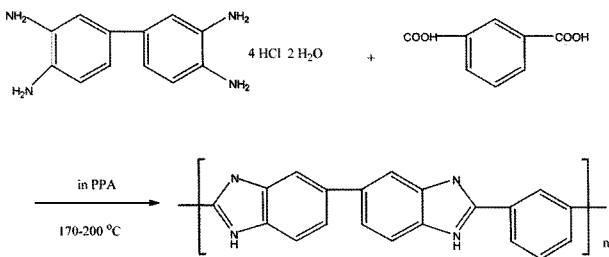


Fig. 6. Synthesis route to PBI membrane.³³⁾

Fig. 8는 PBI의 열적 안정성을 분석한 결과로 200°C까지 상당히 안정성을 갖고 있음을 알 수 있다.³¹⁾ Hoechst Celanese사는 PBI라는 고분자 막을 사용하여 120~200°C에서 운전이 가능한 연료전지 실험을 보고하였다.⁴⁾ 이 막은 고온에서 출력효율을 높이고 백금계 촉매량을 줄일 수 있게 되어 PEMFC의 응용 범위를 확대시켰다. Fig. 9는 인산이 결합된 PBI 전해질막을 사용한 연료전지의 성능을 나타낸 것으로 200°C까지 적용 가능성을 보여주고 있다.³⁴⁾

PBI 막을 포함한 탄화수소계 전해질 막은 도핑된 인산의 수분 존재하 침출의 문제가 해결되지 않아 중고온 운전의 경우 제한이 있다. 따라서 저가습화 또는 건조상태에서의 이온 전도성을 갖는 막의 개발이 바람직하다.

2.1.3 유·무기 복합막

고체 전해질막 내 고르게 분포한 미세한 무기입자들의 존재

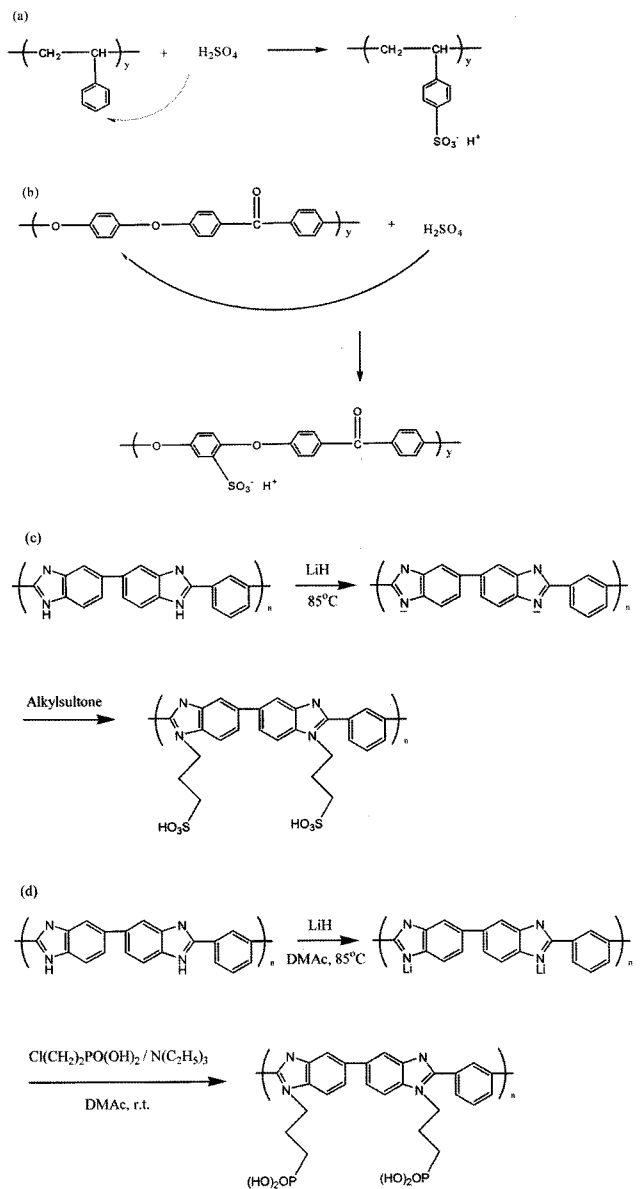


Fig. 7. Synthesis of a) Poly (styrene sulfonic acid) [PSSA]; b) Sulfonated polyether ether ketone [S-PEEK]; c) alkylsulfonated PBI; d) phosphoethylated PBI.^{1,31)}

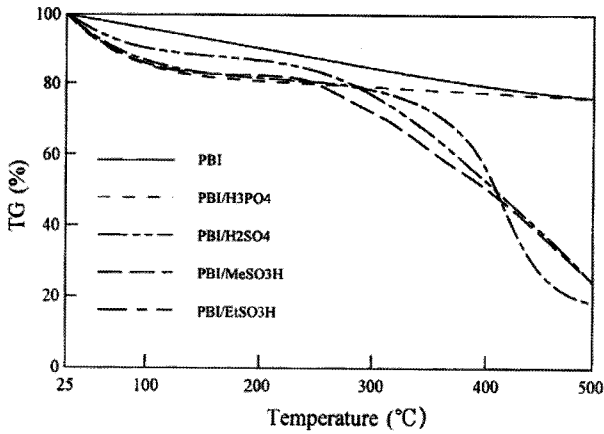


Fig. 8. TGA of PBI and PBI/ strong acid polymer complexes.³¹⁾

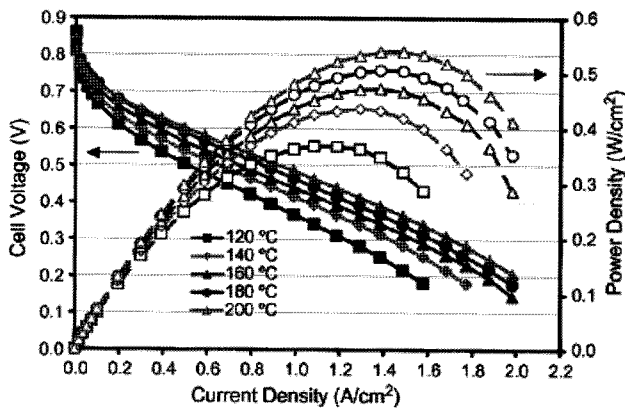


Fig. 9. Fuel cell Performance of PBI-based membrane at 0% RH and different temperatures.³⁴⁾

는 이동경로를 뒤틀리게 하고, 확산된 기체가 무기상 표면에서 반응하고, 분자체 거름(molecular size exclusion) 효과에 의해 반응기체들의 막 투과를 저지한다. DMFC(Direct methanol fuel cell)에서 메탄올의 막투과(cross-over)를 막아주는 효과를 기대할 수 있다.^{4,35-37)}

유무기 복합막에 도입되는 친수성 무기물은 크게 수소이온 전도성을 제공하는 무기산, HPA(Heteropoly acid)나 인산염(Zirconium phosphates) 등과 막의 열적 특성을 좋게 하는 실리카(SiO₂), 지르코니아(ZrO₂), 타이타니아(TiO₂) 등으로 구분할 수 있다. 바람직한 무기재료는 매우 균질하게 분산되고 무기 성분과 유기성분간 계면율을 높여 복합막의 효과를 최대화 할 수 있는 것이다. 일반적으로 고분자 내 무기입자는 비균질적으로 분산되며 여러 입자가 모인 덩어리로 존재하기 쉬워 막 두

께를 조절하는데 주의가 필요하다. 수소이온은 무기물질의 내부가 아닌 표면을 지나가기 때문에 입자를 작게 할수록 수소이온 전도도를 높일 수 있다.^{6-7,9)}

유무기 복합막을 제조하는 데는 2가지 방법이 있다. 첫번째는 Nafion 용액에 무기입자를 혼합한 후 막을 만드는 방법이 있고, 두번째 방법은 tetraethoxysilane, titanium tetraethylate 등 무기 전구체 용액을 막에 침투시킨 후 막에서 직접 졸-겔 반응을 통해 금속산화물을 막과 결합시키는 것이다. Table 5는 불소수지계 고분자막에 무기물질을 합성하여 개량한 유무기 복합막의 연료전지 성능평가 결과를 정리한 자료이다. 불소수지계 막의 친수기 부분에 무기산, SiO₂, TiO₂ 물질을 결합하여 열적 안정성 및 고온에서 물 보유량을 개선할 수 있다. Table 6은 열적 안정성이 우수한 탄화수소계 고분자막을 가지고 만든 유무기 복합막을 요약한 자료이다. 이 복합막들은 불소수지계 막보다 저기습 환경과 고온에서 높은 수소이온 전도도와 연료전지 성능을 나타내고 있다.¹¹⁾

유무기 복합막은 기존 고분자막과 비교하여 열적 안정성이 우수하고 낮은 기습조건에서 사용이 가능하여 중온형 연료전지 응용에 많은 장점을 갖고 있다.

2.2 무기를 중심의 고체 수소이온 전도체

무기물 중심의 수소이온 전도체는 대부분 perovskite 구조의 산화물이 연구되고 있다. 1981년 Iwahara 등이 BaCeO₃계와 SrCeO₃계 산화물이 고온에서 높은 수소이온 전도성을 나타내는 것을 보고하면서 A⁽²⁺⁾B⁽⁴⁺⁾O₃의 perovskite 구조 산화물에 관한 연구가 본격적으로 시작되었다.²²⁾ 고온 수소이온 전도체인 ABO₃ perovskite 구조 산화물 이외에 복합 perovskite 구조 산화물과 층상 perovskite 산화물에 이르기 까지 다양한 조성의 물질에 대한 연구가 진행되고 있다. Fig. 10에서 수소이온 전도체인 BaZrO₃의 perovskite 구조를 보여주고 있다.¹⁾

현재까지 A-site 양이온에는 Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ 등이 B-site 양이온에는 Ce⁴⁺, Zr⁴⁺, Ti⁴⁺ 등 다양한 조성 성분과 함량에 따른 산화물의 수소이온 전도 특성에 대한 연구가 이루어지고 있다.^{24,38)} Fig. 11은 전형적인 무기질 수소이온 전도체들의 수소 분위기에서 전도도를 보여주고 있다. 이 산화물들은 대부분 800°C 이상 고온에서는 산소이온 전도성이 우세하나 800°C 이하에서 수소이온 전도성이 우세한 경향을 나타내는 것으로 보고 되고 있다.²²⁾ 그러나 전도도의 측면에서 가장 우수한 B-site 양이온이 Ce⁴⁺인 cerate계 산화물, 특히 BaCeO₃는 높은 수소이온 전도성에도 불구하고 CO₂ 분위기에서 분해되는 등 화학적 안정성에 문제를 나타내어 응용에 제한이 되고 있다.³⁹⁾



Barium계 perovskite인 BaCeO₃, BaTiO₃, BaPrO₃ 등의 산화

Table 5. Fuel Cell performance of modified Perfluorinated sulfonic acid membranes.¹¹⁾

Membranes	Fuel Cell conditions (T _{anode} / T _{cell} / T _{cathode} /pressure)	Performance
Nafion 115-SiO ₂ (6%)	130/130/130 °C/3 bar, H ₂ , O ₂	0.4V, 1000 mA/cm ²
Nafion -SiO ₂ -PWA	100/110/100 °C/1.4 bar, H ₂ , O ₂	0.4V, 540 mA/cm ²
Nafion-TiO ₂		0.4V, 185 mA/cm ²
Nafion115-ZrP	130/130/130 °C/3 bar, H ₂ , O ₂	0.45V, 1000 mA/cm ²
Nafion-Mordenite	90/130/90 °C/1atm., H ₂ , O ₂	0.6V, 80 mA/cm ²
Nafion-Teflon-Zr(HPO ₄)	87/120/91 °C/ H ₂ , Air	0.6V, 200 mA/cm ²
Nafion-SO ₄ ²⁻ -ZrO ₂ (15%)	110/120/110 °C/3 bar, H ₂ , O ₂	0.6V, 1500 mA/cm ²

Table 6. Summary of inorganic-organic composite membranes.¹¹⁾

Organic component	Inorganic component	commnets
SPEK, SPEEK	ZrP+(SiO ₂ , TiO ₂ , ZrO ₂)	Reduced methanol crossover
SPEEK	SiO ₂ , ZrP, Zr-SPP	0.09 S/cm at 100°C
SPEEK	HPA	10 ⁻¹ S/cm above 100°C
SPEEK	BPO ₄	5×10 ⁻¹ S/cm at 160°C
SPEEK	SiO ₂	3~4×10 ⁻² S/cm at 100°C
SPEEK	PWA	0.15 S/cm at 130°C
SPSF	PAA	0.135 S/cm at 50°C
PBI	ZrP+H ₃ PO ₄	9×10 ⁻² S/cm at 200°C
PBI	PWA/SiW+H ₃ PO ₄	3~4×10 ⁻² S/cm at 200°C
PBI	SiWA+SiO ₂	2.2×10 ⁻³ S/cm at 160°C
PBI	PWA+SiO ₂ +H ₃ PO ₄	1.5×10 ⁻³ S/cm at 150°C
PVDF	SiO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , doping acids	>0.2 S/cm at 25°C
PVDF	CsHSO ₄	10 ⁻² S/cm at >150°C
PEO, PPO, PTMO	PWA	10 ⁻² S/cm at 140°C
PTFE	Zeolite	DMFC test
PTFE	ZrP	4×10 ⁻² S/cm

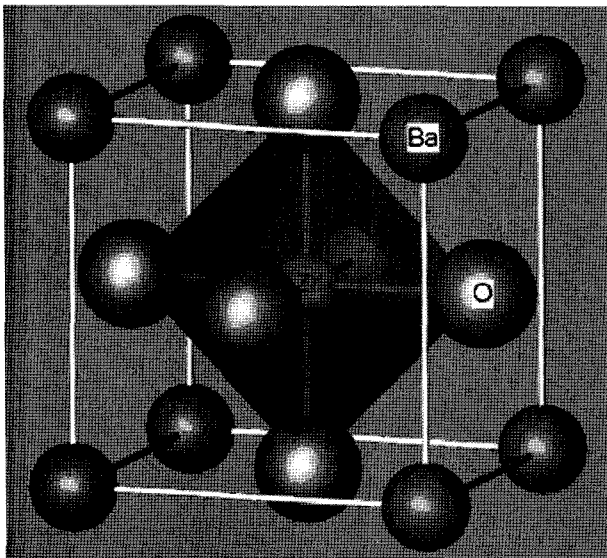


Fig. 10. Perovskite structure of proton conducting BaZr(Y)O₃.¹⁾

물들은 이산화탄소에 의한 분해 반응을 일으키는 것으로 보고 되고 있다.

Perovskite 구조 산화물은 고온에서 증기나 수소가 없는 분위기에서 p-type (hole) 전기 전도 특성을 보이거나, 고온에서 수증기 또는 수소가 공급되면 전기 전도도는 감소하고 10⁻²~10⁻³ S/cm의 수소이온 전도도가 나타난다.²²⁾ Perovskite 산화물내 수소이온 전도에는 2가지 메커니즘이 존재한다. 하나는 Grotthus-mechanism이라 부르는 것으로 수소이온이 인접 산소이온으로 옮겨감으로 전달되는 것이고, 다른 하나는 vehicle-mechanism이라 하여 수산화 이온이 움직이는 방법이다.²²⁾

이들 산화물 내에서의 수소이온 전도는 수소이온의 결합 (protonic defects)이 형성됨으로 가능하게 된다.²³⁾



반응식 (2)를 Kroger-Vink 표기라 부른다. 이 방법에 의해 도입된 수소이온은 일반적으로 다른 특별한 산소이온과 결합되어 있지 않고, 이온 사이를 자유롭게 이동하게 된다. 격자 내에 수

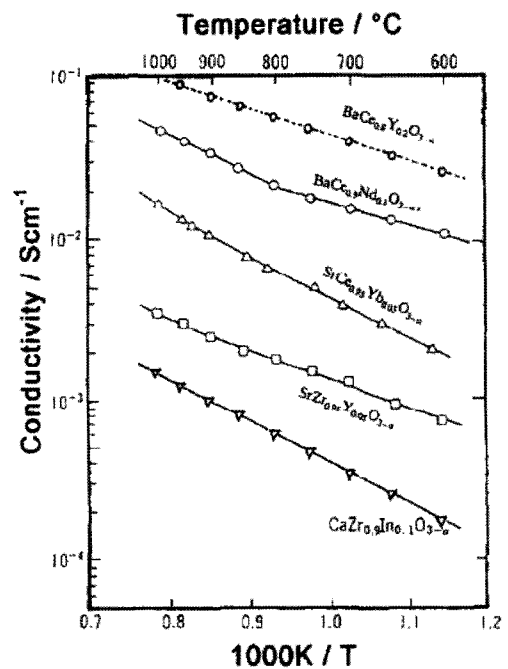


Fig. 11. Conductivities of typical perovskite-type oxide protonic conductors.²²⁾

소이온이 생성하는 것은 반응식(2) 이외에 다음 반응식 (3)과 같은 수소와 hole의 반응에 의해서도 가능하며 이러한 반응에 의해 생성된 수소이온에 의한 전도 현상도 나타난다.



무기질 수소이온 전도체에 있어서의 수소이온 결합 생성은 주로 Kroger-Vink 반응식에 의한 것으로 관찰되고 있다.²⁴⁾

열역학적인 고찰에 의하면 전도도를 위한 산소빈자리 생성과 상 안정성의 문제 해결을 위해 B⁽⁴⁺⁾-site에 +3가의 dopant를 첨가하는 연구가 지금까지도 진행되고 있으며 대표적인 dopant 이온으로 Yb³⁺, Y³⁺, Gd³⁺, Nd³⁺, La³⁺ 등이 고려되고 있다. 그 중에 La³⁺의 경우에는 이온반경이 비교적 커서 B⁽²⁺⁾-site에 일부만 치환되는 문제를 나타내고 있고 상대적으로 이온반경이 작

은 Y^{3+} 또는 Yb^{3+} 물질을 첨가한 구조에서 전도도가 높은 것으로 나타났다.^{18,23,39)} Fig. 12은 perovskite 구조 산화물 내에서 수소이온의 운동 엔탈피를 도식적으로 표시한 것이다.²³⁾ 이것은 높은 수소이온 전도도와 함께 안정한 산화물을 개발하는데 중요한 정보를 제공한다.

일반적으로 수소이온 전도도는 임피던스 분석을 통해 주파수에 따른 복잡한 곡형으로부터 물질의 전해질의 저항 값을 결정한다. Fig. 13는 낮은 온도에서 대표되는 무기 전해질 물질에 대한 Cole-Cole 도식을 나타낸 것으로 전해질 저항은 높은 주파수 영역에서 반응한다.²³⁾ 입계(grain-boundary) 임피던스가 존재하는 전해질 막일 경우 낮은 주파수에서 크게 반응하기 때문에 bulk 영역의 arc는 간과되기 쉽다.

Fig. 14는 $BaCe(Y)O_3$ perovskite 구조 산화물을 사용하여 400°C, 600°C에서 연료전지 성능을 측정된 그래프이다. 이 그래프에서 볼 수 있듯이 무기산화물 수소이온 전도체 연료전지의 성능이 일반적인 PEMFC 성능 보다 높고, SOFC와 견줄만

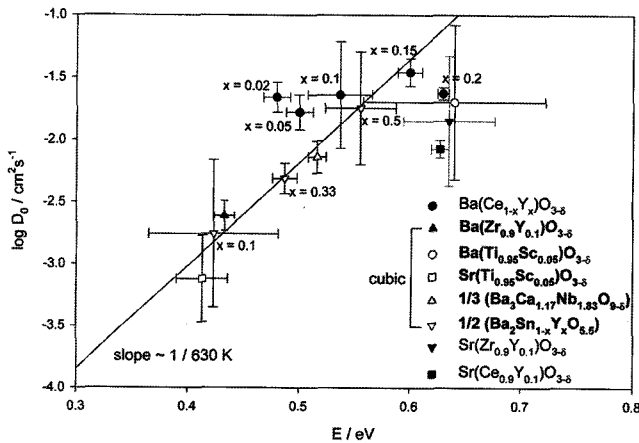


Fig. 12. Pre-exponential factor versus activation enthalpy for the diffusivities of protonic defects among various perovskite-type oxide.²³⁾

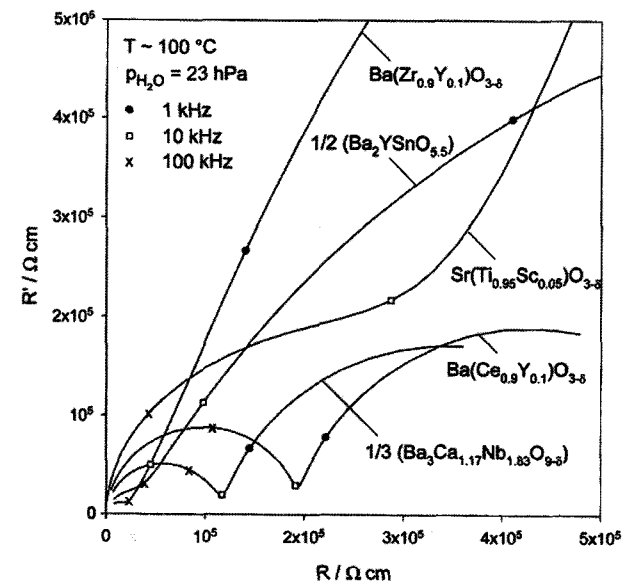


Fig. 13. Impedance spectra for representative perovskite-type oxides.²³⁾

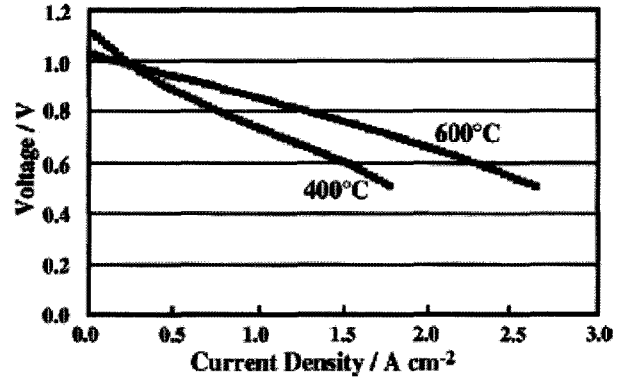


Fig. 14. Performance of fuel cell using $BaCe(Y)O_3$ perovskite electrolyte at various temperatures. Anode gas was moist H_2 and cathode gas was moist air (both 40°C humidified).¹⁴⁾

한 결과를 얻을 수 있음을 볼 수 있다.

$BaZrO_3$ 는 매우 큰 격자 상수를 나타내는 입방정 perovskite 구조 산화물 중 하나이다. 높은 대칭성과 큰 격자 상수는 수소이온 결합 생성에 유리하며 우수한 bulk 전도도를 나타내고, 전도에 대한 활성화에너지를 낮추는 효과를 동시에 나타낼 수 있을 것으로 예상된다.²⁴⁾ 더욱이 Y^{3+} doped $BaZrO_3$ 구조 산화물은 Cesium계 산화물($BaCeO_3$, $SrCeO_3$)과 달리 높은 전도도 함께 이산화탄소에 대한 화학적 안정성이 뛰어나 300°C 이상의 온도에서도 공기 중에 포함된 CO_2 에 의해 분해되지 않고 안정하게 존재할 수 있다. 그러나 이들 화합물 입자간 높은 경계 저항에 의한 반발성 때문에 치밀한 전해질 막을 만드는 것은 쉽지 않다.¹⁾

Perovskite 구조의 '무기 산화물 수소이온 전도체'는 높은 bulk 전도도와 우수한 화학적 열적 안정성을 가지고 있어 중고온용 수소이온 전도성 전해질 재료로 응용이 가능한 물질로 평가되고 있다.

3. 중온형 연료전지 응용

최근 연료전지 자동차의 경향은 고분자 전해질 연료전지와 수소저장기를 탑재한 시스템이다. 그러나 연료전지 시스템과 개질기를 사용할 경우 장기운전과 전체적인 효율을 높일 수 있기에 매우 매력적인 조건이다. 개질기를 연료전지에 장착하여 사용하기 위해서 두가지 조건이 만족되어야 한다. 즉 높은 출력밀도를 얻을 수 있고 개질기 온도에 상응하는 중온에서 운전할 수 있어야 한다. Bernay와 그 동료들은 PEMFC와 SOFC가 충분한 출력밀도를 가지고 있어 연료전지 자동차에 적용될 수 있다고 추천했다.²⁾ PEMFC는 수소저장기를 탑재할 경우 우수한 연료전지나 개질기와 함께 쓰기에는 적합하지 않다. PEMFC와 개질기가 서로 다른 운전 온도를 가지고 있기 때문이다. SOFC는 운전온도가 너무 높아 연료전지를 탑재하기에 적합하지 않다.¹⁴⁾

중온형 연료전지 개발을 위해서 중점이 되는 두가지 연구가 이루어지고 있다. 한가지 접근은 높은 전도도를 갖는 새로운 전해질막 재료를 개발하는 것이고, 다른 접근은 다공성 전극 지지체 위에 전해질막을 얇게 코팅하여 얇은 전해질막을 형성하는 것이다. 박막을 만드는 방법에는 sputtering, pulsed laser deposition, metalloorganic chemical vapor deposition, 그리고 chemical solution deposition(CSD) 등 다양한 기술이 있다. 그

중 CSD법은 쉬운 조성 변화, 적당한 제작비, 쉬운 대면적 막의 제조 가능성 등과 같은 이점이 있고 저온에서도 제작이 가능하다.²⁹⁾

중온에서 사용 가능한 수소이온 전도체 개발은 연료전지 자동차 뿐만 아니라 발전용 등 그 응용 가능성에 대한 많은 관심을 끌 것으로 생각된다. 본 실험은 중온형 연료전지 개발을 위해 다공성 금속 위에 BaZr(Y)O₃ perovskite 수소이온 전도체를 박막화하는 연구를 하였다.

Fig. 15에서 BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_(3-x) perovskite 박막을 다공성 니켈 지지체 위에 만드는 순서를 도시하였다. BaZr(Y)O₃ 용액은 zirconium propoxide (70% in propanol, Fluka), barium acetate (99%, Junsei), yttrium nitrate (99.9%, Aldrich) 시약을 각각 2-methoxyethanol, acetic acid, 2-methoxyethanol 용매로 녹인 후 혼합하여 만들었다. 이 용액을 화학적 침전법으로 다공성 니켈 지지체 위에 코팅 후 열처리(650°C/2 hr) 과정을 반복하여

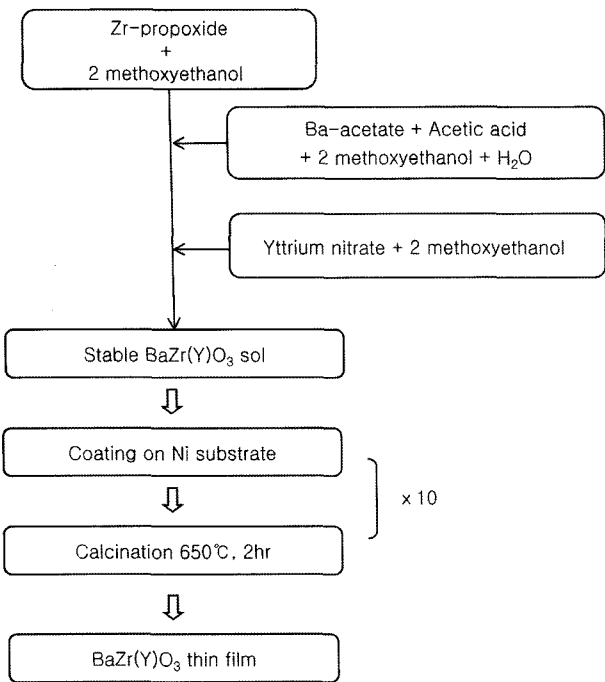


Fig. 15. Schematic diagram of the procedure for preparing BaZr(Y)O₃ thin film.

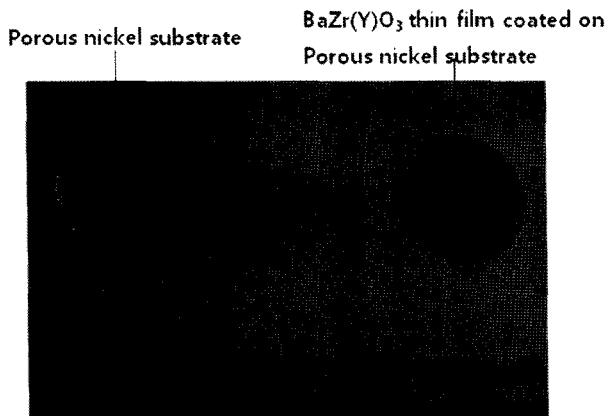


Fig. 16. Photo of prepared BaZr(Y)O₃ thin film coated on porous nickel substrate.

일정 두께의 perovskite 박막을 제조하였다. 제조한 BaZr(Y)O₃ 용액은 6개월 이상 침전현상 없이 투명하고 안정한 용액상태를 유지하였다. Fig. 16은 다공성 니켈 지지체와 최종 열처리 후 형성된 perovskite 박막 사진이다.

제조한 BaZr(Y)O₃ 막의 구조적 특성은 SEM과 XRD(Rigaku Denki D/max-C instrument)로 분석하였다. Fig. 17은 막의 단면과 표면을 SEM으로 관찰한 것이다. 매우 치밀한 구조의 박막 (두께: 20 μm)이 지지체 위에 미세균열이나 핀홀 현상 없이 형성되었음을 확인할 수 있었다. Fig. 18은 XRD 분석 결과로 전형적인 perovskite 결정구조를 가지고 있음을 볼 수 있었다.

제조한 perovskite 전해질 막의 수소이온 전도 특성을 평가하기 위해 Gamry사 EIS300 전기화학분석 장치를 사용하여 임피던스 분석을 하였다. Fig. 19는 측정 주파수를 0.1~300,000 Hz 범위로 하여 동일한 가습조건하 다양한 온도에서 막의 임피던스를 측정된 결과이다. 2-probe법으로 임피던스를 분석한 결과 막의 수소이온 전도도는 100, 150, 250, 300°C에서 각각 1.43 × 10⁻⁵, 5.71 × 10⁻⁵, 1.14 × 10⁻⁵ 및 1.14 × 10⁻⁵ S/cm 로 나왔다.

Fig. 20은 연료전지 성능을 측정하기 위해 전극촉매인 Pt/C slurry를 니켈 스폰지(두께: 0.2 mm) 위에 뿌린 후 80°C로 24시간 건조하여 막 양쪽에 위치시켜 막/전극(MEA) 구성도이다. 구성한 MEA를 티타늄으로 가공한 셀에 장착한 후 기체간 직접

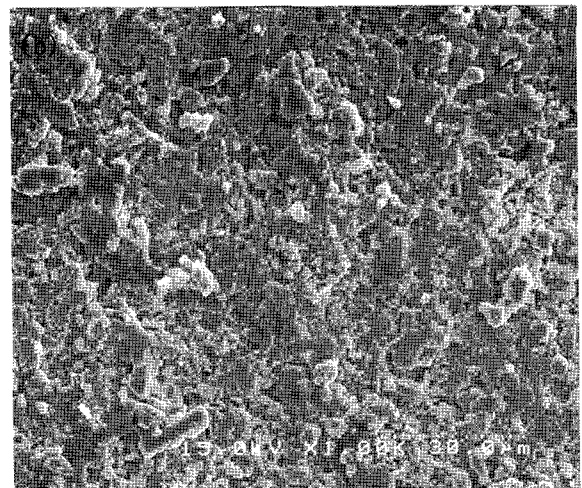
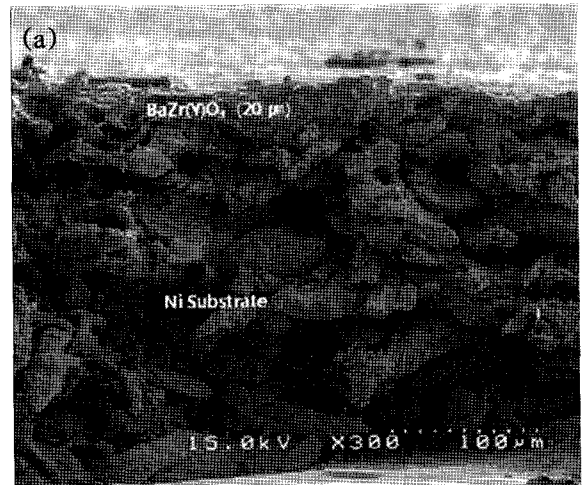


Fig. 17. SEM images of a) cross-section and b) surface of perovskite thin film on Ni substrate.

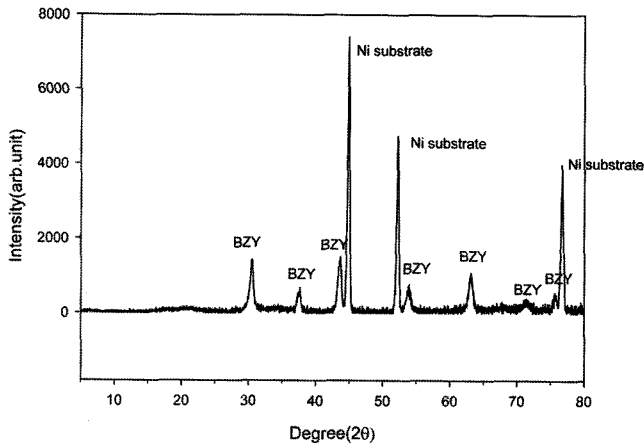


Fig. 18. XRD pattern of BaZr(Y)O₃ membrane coated on nickel porous substrate.

반응을 방지하기 위해 고온형 sealant를 사용하여 밀봉하였다. 가습시킨 수소와 산소를 50 cc/min으로 anode와 cathode에 공급하였고 실온에서부터 280°C까지 다양한 온도에서 성능을 측정하였다. 측정장비는 전원공급장치 (Agilent 6060B)와 멀티미터 (Keithley 2000)를 연결하여 단위전지에서 발생하는 전류를 측정하였다. Fig. 21은 온도별 연료전지의 성능을 측정된 결과를 셀 전압과 전류밀도의 함수로 나타낸 I-V 곡선이다. 전지의 작동온도가 280°C인 경우에 셀 전압이 0~0.3 V의 범위이며 전류밀도는 0.3~0.1 mA/cm²의 범위를 나타내었다.

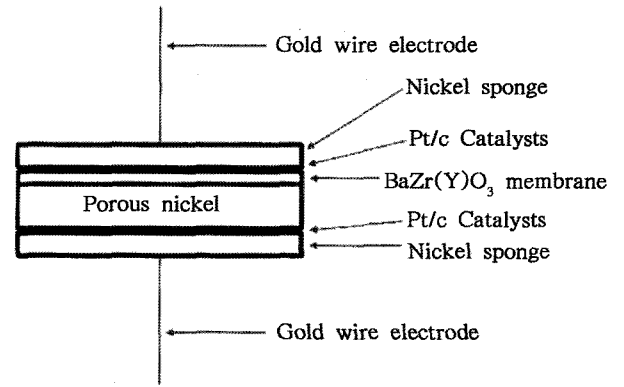


Fig. 20. Schematic diagram of membrane electrode assembly.

4. 결 론

중온 또는 저가습 환경에서 사용 가능한 수소이온 전도체 개발을 위한 다양한 연구가 진행되고 있다. 불소수지계 고분자 막에 무기물을 첨가하여 유기 복합막을 만들거나 열적 안정성이 우수한 탄화수소계 고분자를 활용하여 연료전지의 작동온도를 높이는 기술이 보고되고 있다. 본 논문에서는 치밀한 박막을 쉽게 제조할 수 있는 화학적 침전법을 사용하여 다공성 니켈 지지체 위에 BaZr(Y)O₃ 막을 제조하여 수소이온 전도도와 단위전지 성능을 측정하였다. BaZr(Y)O₃은 수소이온 전도성 무기산화물 중 이온 전도도가 높고 화학적 안정성이 우수하다. 수소이온 전도도는 300°C에서 1.14 × 10⁻⁵ S/cm를 나타내었고, 연료

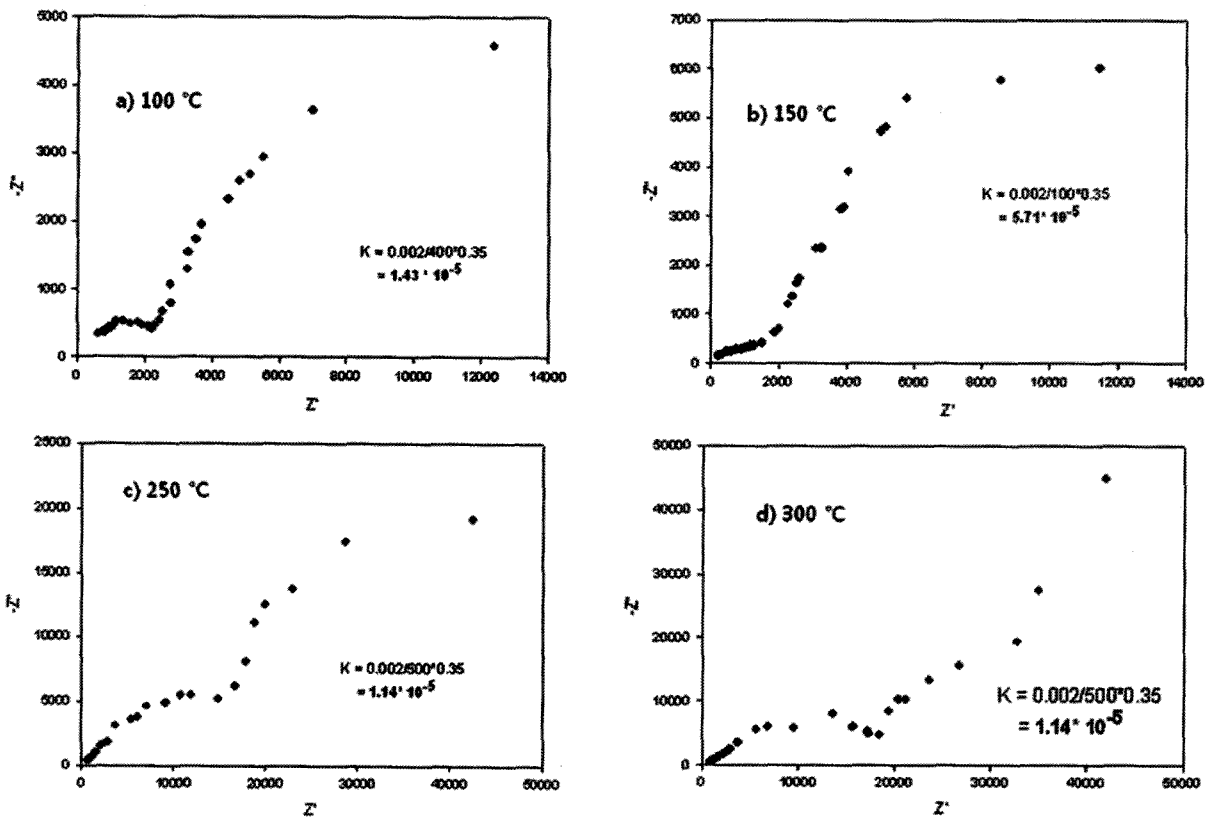


Fig. 19. Impedance of BaZr(Y)O₃ membrane at various temperatures.

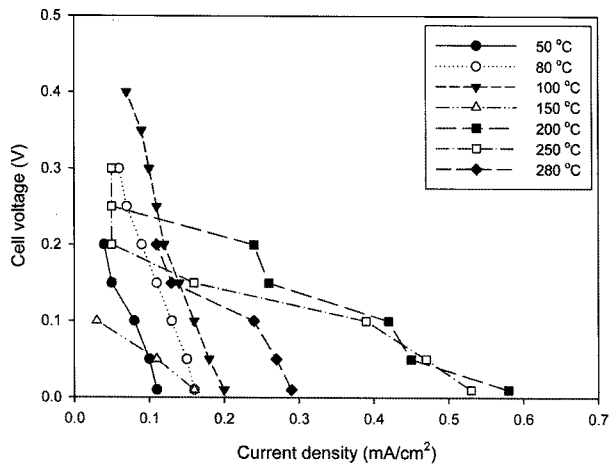


Fig. 21. Performance of hydrogen-oxygen fuel cell using BaZr(Y)O_3 as an electrolyte.

전지 성능은 280°C에서 OCV는 0.3 V, 전류밀도는 0.3~0.1 mA/cm² 범위로 나타났다.

중온형 연료전지 기술은 재료적인 측면과 시스템 적용에 있어 많은 장점을 갖고 있음에도 불구하고 상대적으로 개발 초기 단계이고 많은 연구와 개발을 필요로 한다. 유기 복합체의 이용과 고온형을 겸비한 고체 산화물 구조 세라믹 수소이온 전도체의 개발은 새로운 중온형 연료전지 영역을 개척할 것으로 예상된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부와 교육인적자원부 BK21 과제(2007-8-0019) 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Sossina M. Haile, 'Fuel cell materials and components' *Acta materialia*, **51**, 5981 (2003).
- C. Bernay, M. Marchand, 'Prospects of different fuel cell technologies for vehicle applications' *Journal of Power Source*, **108**, 139 (2002).
- Mark C. William, "Fuel Cell Handbook", 7 ed., EG&G Technical services inc. (2004).
- M. Doyle, G. Rajendran, "Handbook of Fuel Cells Fundamentals Technology and Applications", vol. 3, John Wiley & Sons Ltd (2003).
- Paola Costamagna, Superamianam Srinivasan, 'Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000 part 1. Fundamental scientific aspects' *Journal of Power Source*, **102**, 242 (2001).
- Masayuki Nogami, Ritsuko Nagao, Wang Cong and Yoshihiro Abe, 'The United States Department of Energy's high temperature, low relative humidity membrane program' *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **13**, 933 (1998).
- M. Aparicio, L. C. Klein, 'Approaches and technical challenges to high temperature operation of proton exchange membrane fuel cell' *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **28**, 199 (2003).
- Truls Norby, 'Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects' *Solid State Ionics*, **125**, 1 (1999).
- Giulio Alberti, Mario Casciola, 'Solid state protonic conductors, present main applications and future prospects' *Solid State Ionics*, **145**, 3 (2001).
- K. Sundmacher, L. K. Rihko-Struckmann, V. Galvita, 'Solid electrolyte

membrane reactors: Status and trends' *Catalysis today*, **104**, 185 (2005).

- Jianlu Zhang, 'High temperature PEM fuel cell' *Journal of Power Sources*, **160**, 872 (2006).
- I. Ahmed, S.G.Eriksson, 'Proton conductivity and low temperature structure of In-doped BaZrO_3 ' *Solid State Ionics*, **177**, 2357 (2006).
- G. Alberti, M. Casciola, L. Massineli, B. Bauer, 'Polymeric proton conducting membranes for medium temperature fuel cell(110-160°C)' *Journal of membrane Science*, **185**, 73 (2001).
- Naoki Ito, Masahiko Iijima, Kenji Kimura, Satoshi Iguchi, 'New intermediate temperature fuel cell with ultra-thin proton conductor electrolyte' *Journal of Power Sources*, **152**, 200 (2005).
- K. D. Kreuer, 'On the development of proton conducting materials for technological application' *Solid State Ionics*, **97**, 1 (1997).
- Sossina M. Haile, 'Materials for fuel cell' *Materials Today*, March, 24 (2003).
- K. D. Kreuer, 'On the complexity of proton conduction phenomena' *Solid State Ionics*, **97**, 149 (2000).
- K. D. Kreuer, St. Adams, W. Munch, 'Proton conducting alkaline earth zirconate and titanates for high drain electrochemical applications' *Solid State Ionics*, **145**, 295 (2001).
- W. Munch, K. D. Kreuer, G. Seifert, J. Maier, 'proton diffusion in perovskites: comparison between BaCeO_3 , BaZrO_3 , SrTiO_3 , and CaTiO_3 using quantum molecular dynamics' *Solid State Ionics*, **145**, 183 (2000).
- K. D. Kreuer, A. Fuchs, J. Maier, 'H/D isotope effect of proton conductivity and proton conduction mechanism in oxides' *Solid State Ionics*, **77**, 157 (1995).
- Hiroyasu Iwahara, 'Proton conducting ceramics and their applications' *Solid State Ionics*, **86-88**, 9 (1996).
- Hiroyasu Iwahara, 'Technological challenges in the application of proton conducting ceramics' *Solid State Ionics*, **77**, 289 (1995).
- K. D. Kreuer, 'Aspects of the formation and mobility of protonic charge carriers and the stability of perovskite-type oxides' *Solid State Ionics*, **125**, 285 (1999).
- K. D. Kreuer, 'Proton-Conducting Oxides' *Annual Review of materials research*, **33**, 333 (2003).
- F. Giannici, A. Longo, F. Deganello, A. Balerna, A. S. Arico, A. Martorana, 'Local environment of Barium, Cerium and Yttrium in $\text{BeCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ ceramic protonic conductors' *Solid State Ionics*, **178**, 587 (2007).
- Guilin Ma, Tetsuo Shimura, Hiroyasu Iwahara, 'Simultaneous doping with La^{3+} and Y^{3+} for Ba^{2+} - and Ce^{4+} - sites in BaCeO_3 and the ionic conduction' *Solid State Ionics*, **120**, 51 (1999).
- Koji Katahira, Yoshirou Kohchi, Tetsuo Shimura, Hiroyasu Iwahara, 'Protonic conduction in Zr-substituted BaCeO_3 ' *Solid State Ionics*, **138**, 91 (2000).
- Rinlee Butch Cervera, Yukiko Oyama, Shu Yamaguchi, 'Low temperature synthesis of nanocrystalline proton conducting $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ by sol-gel method' *Solid State Ionics*, **178**, 569 (2007).
- T. Schneller, T. Schober, 'Chemical solution deposition prepared dense proton conducting Y-doped BaZrO_3 thin films for SOFC and sensor device' *Solid State Ionics*, **164**, 131 (2003).
- I. Ahmed, S-G. Eriksson, E. Ahlberg, 'Structural study and proton conductivity in Yb-doped BaZrO_3 ' *Solid State Ionics*, **178**, 515 (2007).
- M. Rikukawa, K. Sanui, 'proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers' *Progress in Polymer Science*, **25**, 1463 (2000).
- Karl kordesch, Gunter Simader, "Fuel Cells and Their Applications", VCH press, 72 (1998).
- Ronghuan He, Qingfeng Li, Gang Xiao, Niels J. Bjerrum, 'proton conductivity of phosphoric acid doped polybenzimidazole and its composites with inorganic proton conductors' *Journal of Membrane Science*, **226**, 169 (2003).
- Jianlu Zhang, Yanghua Tang, Chaojie Song, JiuJun Zhang, 'poly-

- benimidazole membrane- based PEM fuel cell in the temperature range of 120-200°C' *Journal of Power Sources*, **172**, 163 (2007).
35. M. T. Colomer, 'Nanoporous anatase ceramic membranes as fast-proton-conducting materials' *Journal of the European Ceramic Society*, **26**,1231 (2006).
36. A. Sacca, A. Carbone, E. Passalacqua, 'Nafion-TiO₂ hybrid membranes for medium temperature polymer electrolyte fuel cells(PEMFCs)' *Journal of Power Sources*, **152**, 16(2005).
37. Gopinathan M. Anilkumar, Satoshi Nakazawa, Tatsuya Okubo, Takeo Yamaguchi, 'Proton conducting phosphated zirconia-sulfonated polyether sulfone nanohybrid electrolyte for low humidity, wide-temperature PEMFC operation' *Electrochemistry Communications*, **8**, 133 (2006).
38. Ph. Colomban, "Proton conductors", Cambridge Univ. press (1992)
39. T. Norby, Y. Larring, 'Concentration and transport of protons in oxides' *Current Opinion Solid State Materials & Science*, **2**, 593 (1997).
40. W. Grover Coors, 'protonic ceramic fuel cells for high-efficiency operation with methane' *Journal of Power Sources*, **118**, 150 (2003).