

SOFC의 신뢰성과 경제성 확보를 위한 재료공학적인 접근법

이종호 책임연구원 (KIST 에너지재료연구단) | 이해원 연구단장 (KIST 에너지재료연구단)

고체산화물을 전해질로 사용하는 SOFC는 액체 전해질을 사용하는 기존 1세대 연료전지에 비해 시스템안정성이 뛰어나 기존 1세대 연료전지들을 대체할 차세대 연료전지로 각광받고 있다. 특히 800 °C 부근의 고온에서 작동하는 SOFC는 저온에서 작동하는 연료전지 시스템들에 비해 에너지 효율이 월등히 높으며 고가의 외부 개질장치 없이도 LPG, LNG 등의 탄화가스를 직접 연료로 사용할 수 있어 미래의 수소에너지 인프라 도입 이전 기존 화석연료 시스템에도 적용 가능한 유일한 시스템이다. 또한 작동온도가 높은 SOFC는 발전 시 생성되는 폐열 또한 양질이라 다른 가열공정에 사용하거나 열병합발전 등에 적용해 열효율을 더욱 증가시킬 수 있으며 특히 고압운전이 가능해 가스터빈과의 병합발전 또한 가능한 시스템이다. 최근 많은 연구들에서 실험적으로도 SOFC가 연료전지 중에서 가장 높은 전력밀도를 얻을 수 있으며 IGCC, 가스터빈 등 대형발전방식을 위한 Hybrid화에 가장 유리한 특성을 가지고 있음이 입증되고 있어 가장 상용화 가능성이 높은 차세대 에너지원으로 주목 받고 있다.

그러나 800 - 1000 °C의 비교적 고온에서 작동하는 SOFC는 고온에서 운용하는 도중 발생하는 구성요소간의 열적, 기계적 특성의 정합성 (Compatibility) 문제나 구성재료간의 화학적반응 및 열화문제 등 재료 공학적으로는 해결해야 하는 난제가 아직 많이 남아있다. 실제 SOFC의 상용화에 걸림돌이 되고 있는 시스템의 신뢰성문제는 대부분 고온운전에 따른 재료물성의 한계에 기인하고 있으며 현재 이를 극복하기 위한 연구가 전 세계적으로 활발히 진행되고 있다. 특히 가스터빈과의 연계발전 가능성과 함께 점차 구체화되고 있는 고용량스택에 대한 필요성은

용량 증가만큼 스택 크기의 증가가 불가피해 필연적으로 스택내부의 온도와 응력차가 증가할 수밖에 없게 된다. 따라서 스택을 구성하는 대부분의 물질이 취성 세라믹 재료인 점을 감안하면 스택 운전 환경에서 스택 내에 발생하는 온도 및 응력차에 대하여 구성 부품들이 열기계적으로 안정한 구조와 물성을 유지하는 것이 필수적이다.

또한 구성 소재 및 부품의 열기계적 물성이 일정하다면, 구성 부품과 스택의 열기계적 안정성은 그 크기와 형상에 의하여 지배되며, 그 크기가 증가할수록 물성은 저하되는 경향을 보여 구성부품의 크기에 제한이 따르게 된다. 따라서 고용량 스택을 개발하기 위하여 많은 연구자들이 구성 부품과 스택의 크기를 증가시키는 방법을 사용하고 있지만 실제 적용이 가능한 크기는 구성 소재 및 부품의 한계 물성에 의하여 제한될 수밖에 없기 때문에 이들 한계물성을 고려하여 스택의 크기와 형상을 설계하고 구성하는 것이 선결과제라고 할 수 있다.

이러한 배경 하에 현재 재료공학적인 관점에서 가장 큰 관심사는 시스템을 구성하는데 있어 가장 핵심부품인 SOFC 스택 구성요소간의 열기계적 및 화학적 안정성을 확보하기 위한 스택 및 부품설계기술 그리고 각 부품이 원하는 구조와 물성을 가질 수 있게 제조하기 위한 공정기술을 들 수 있다. 또한 이 중 소재 및 부품들이 적층되어 있는 형태인 스택의 장기안정성은 각 구성요소간 열기계적 특성의 정합성과 구성 물질들의 고온 안정성에 의하여 좌우되기 때문에 각 구성요소들의 특성 극대화는 물론 구성 물질간의 화학적 반응을 억제하기 위한 제어기술 등이 요구된다. 이런 의미에서 SOFC는 시스템 구현에 앞서 스택 구성을 위한 소재기술, 부품설계 및 공정

기술에 대한 연구가 선행되어야 하며 본고에서는 SOFC의 상용화에 최대 현안이 되고 있는 SOFC의 신뢰성 및 내구성 향상, 작동성능 및 장기안정성 향상 그리고 SOFC기술의 경제성확보 차원에서 주어진 현안들에 대해 재료 공학적으로 어떠한 접근을 해야 할지에 대해 논의해 보기로 하겠다.

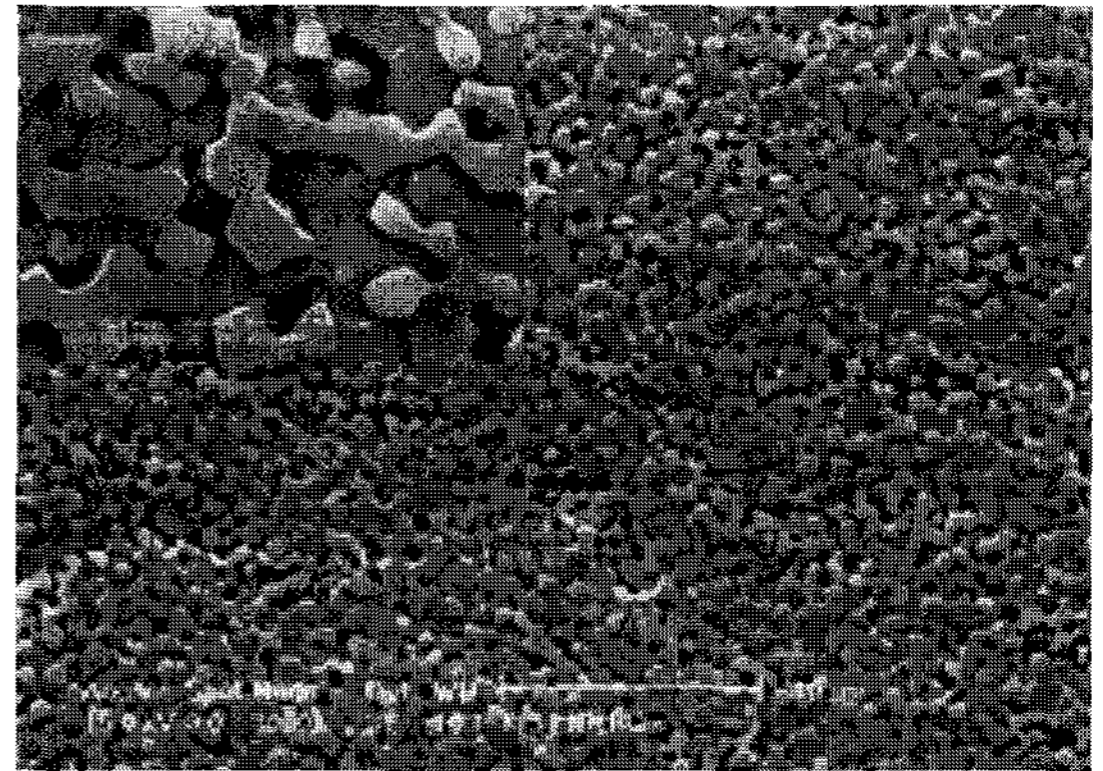
1. 단전지/스택의 신뢰성과 내구성 향상

1.1 복합구조 전극의 내구성 향상

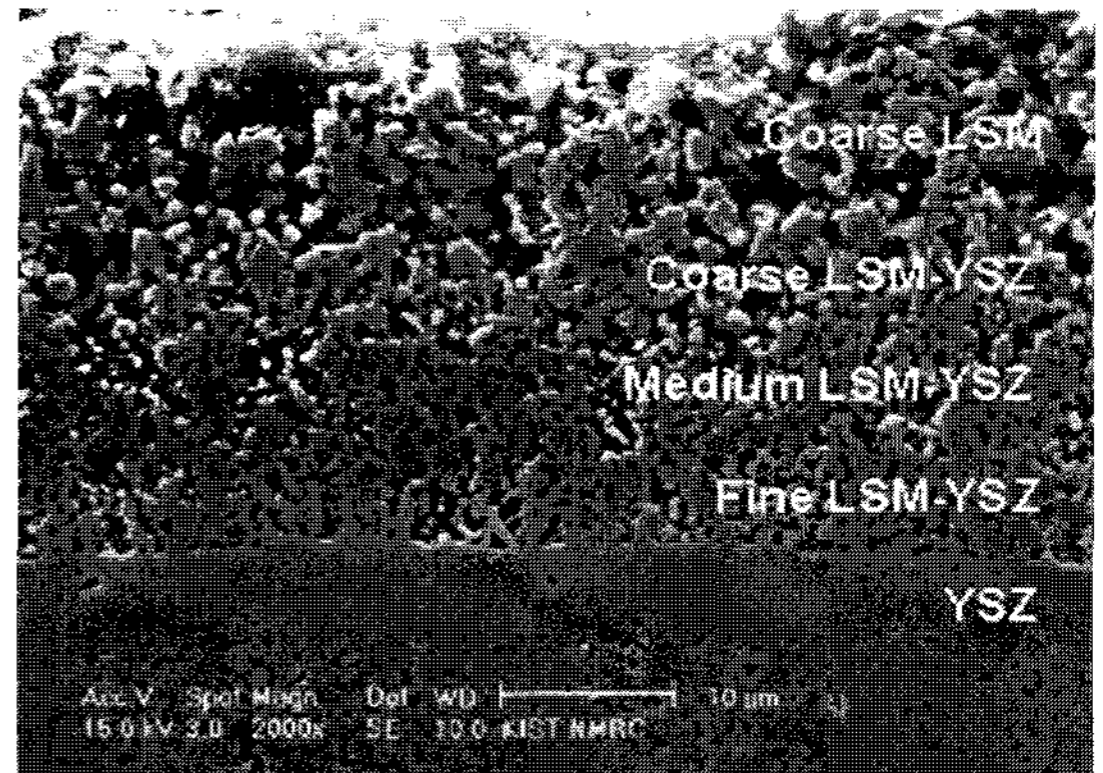
세라믹과 금속의 복합체 형태인 연료극의 열사이클 저항성과 반복 산화/환원 저항성 개선은 SOFC 연구개발의 최대 현안 중의 하나이다. 특히 고온작동조건에서 일어나는 금속 결정립의 조대화는 열사이클에서의 부피변화를 증가시키는 것은 물론 반복 산화/환원에 의한 과도한 부피팽창으로 단전지와 스택의 내구성을 위협하는 주요 인자이다. 현재 가장 널리 활용되고 있는 Ni-YSZ 복합체 연료극의 경우 산화/환원 반응에 따른 부피변화는 Ni의 산화와 NiO의 환원에 의하여 지배되며 실제 부피 변화율은 Ni-YSZ 연료극의 미세구조와 구성상의 크기, 그리고 기공경에 의하여 지대한 영향을 받는다. 따라서 상호침투형 미세구조와 같은 새로운 연료극구조 개발을 통해 열응력에 의한 부피변화를 최소화함은 물론 확산분극저항을 상승시키지 않는 한계 내에서 미세한 기공구조를 구현하여 산화속도를 지연시킬 수 있는 미세구조 제어가 필요하다. 마찬가지로 상호침투형 구조를 공기극에 적용하면 구성상간의 강한 삼차원적 망목구조에 의하여 열 사이클에서 발생하는 응력을 가장 효과적으로 이완시킬 수 있으며 특히 층간의 열기계적 물성을 경사적으로 차별화한 경사구조형 다층 공기극을 적용하면 공기극에 주어지는 열기계적 응력에 대한 저항성을 극대화할 수 있을 것으로 예상된다.

1.2 금속분리판의 내구성 향상.

기존의 고온 운전 SOFC의 경우, 사용 가스의 혼합을 방지하는 금속 분리판은 전기적 물성 및 고온 열 기계적 물성이 우수한 내열성이 높은 금속을 사



(a)



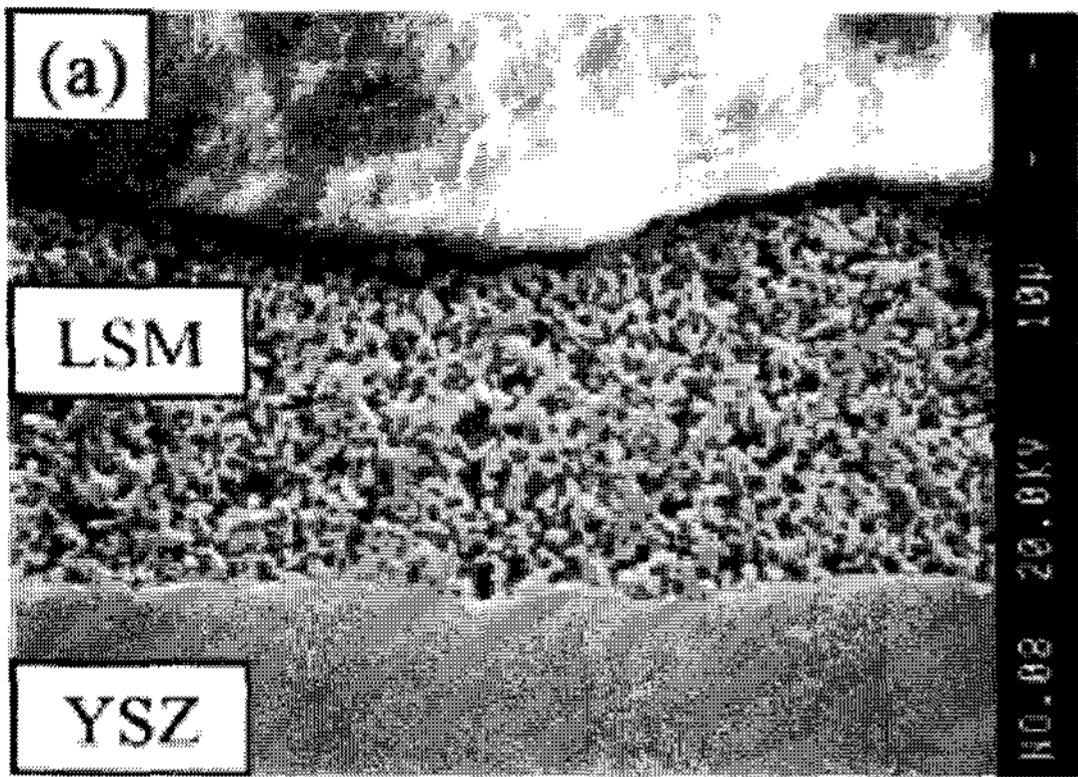
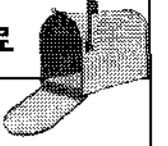
(b)

그림 1. 상호침투형 복합체 연료극 (a) 과 경사구조형 공기극 (b).

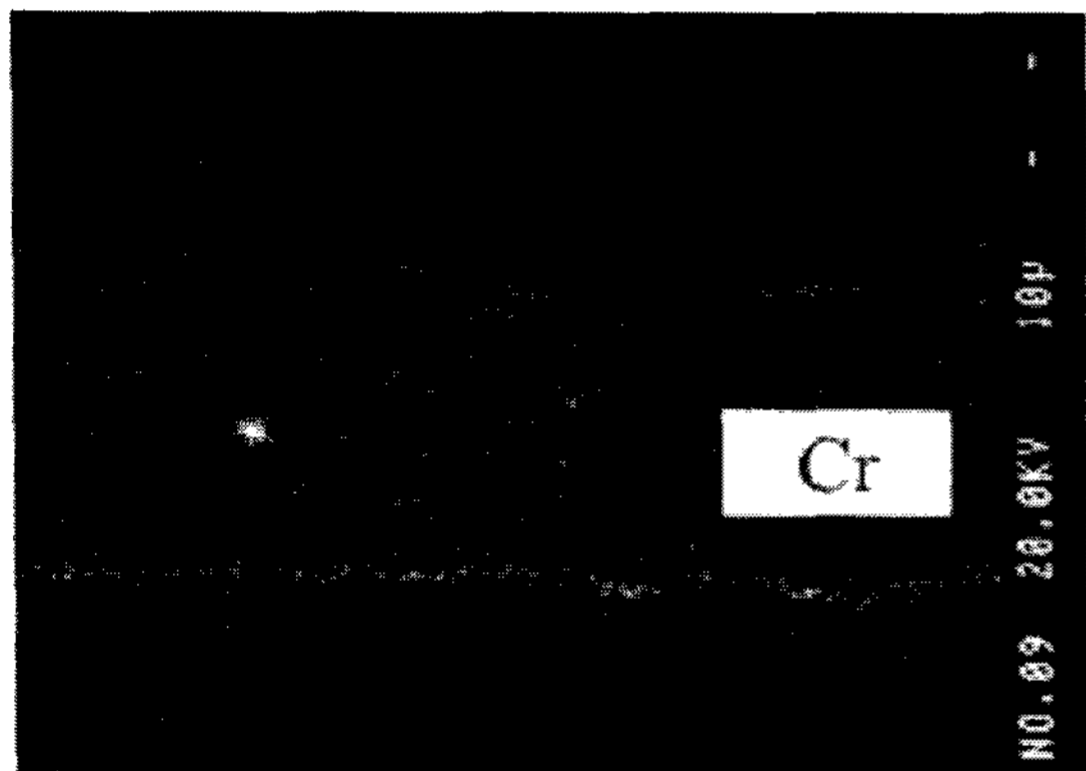
용한다. 이때 내열금속에 포함되어 있는 크롬이 산화하면 전기 전도도가 저하되고 공기 중에서 크롬이 증발하여 공기극의 성능이 저하됨으로써 스택의 장기성능을 저하시키는 주된 요인이 된다. 따라서 산화를 억제할 수 있는 조성개발 또는 산화방지막 형성기술을 개발하면 금속분리판 소재의 선택 폭이 넓어지는 것은 물론, 스택의 장기안정성을 확보할 수 있다.

1.3 복합 밀봉재의 균열 복원능력 극대화.

현재 가장 진보된 형태의 밀봉재 (미국의 SECA Program)인 마이카계 복합 밀봉재는 마이카 결정



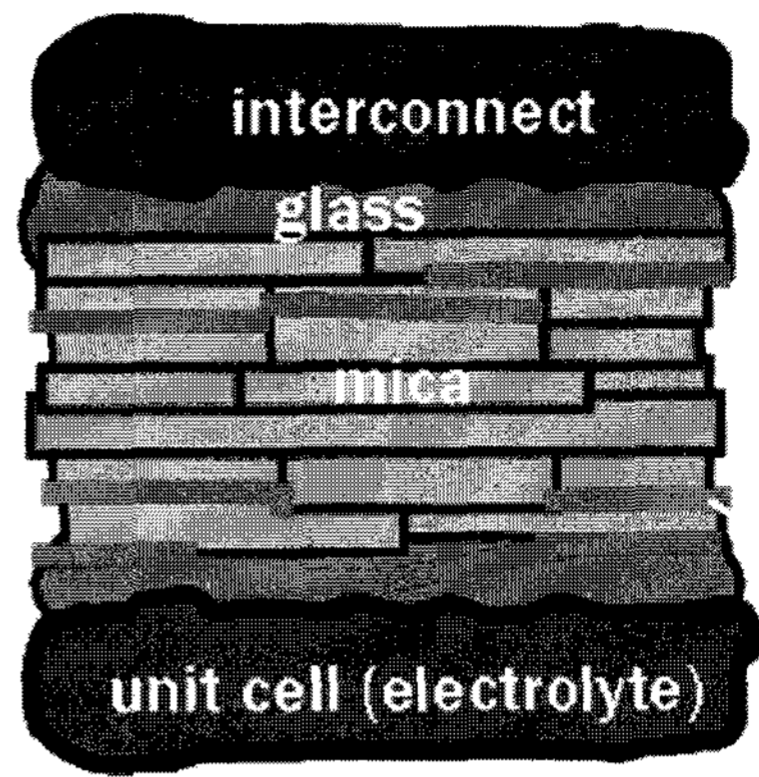
(a)



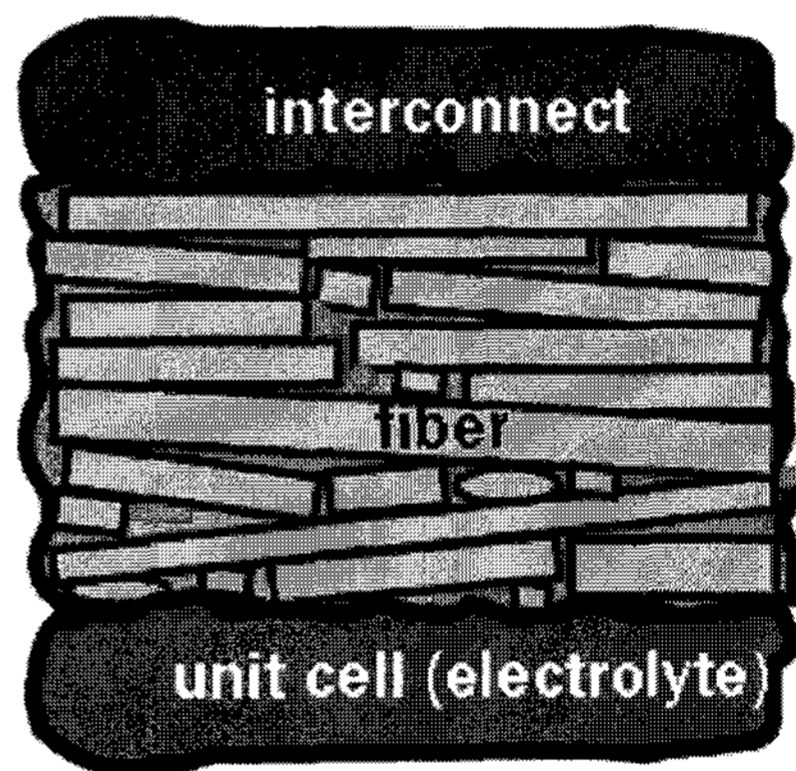
(b)

그림 2. 금속분리판 내 Cr 성분에 의한 공기극의 피독 현상.

자체의 층상 파괴가 파괴에너지를 흡수하는 장점을 가지고 있지만 비정질상이 유리되어 있는 층상 구조로 인하여 비정질상 자체의 변화에 의한 밀봉재의 특성 열화는 방지하기 어려운 단점을 가지고 있다. 또한 층상 파괴에 의한 균열이 대체로 결정 크기에 비례하기 때문에 밀봉재 복원을 위하여 고압의 압력이 필요하므로 다른 구성부품의 손상으로 이어질 가능성이 높다. 따라서 섬유상 입자와 같은 보강재의 수평배향 정도를 제어할 수 있고 유리 기지상의 상 변화 (조성변화 또는 결정화)를 억제하여 열사이클에 의한 미세 균열이 발생하더라도 낮은 압력을 적용하여 밀봉구조를 복원할 수 있는 새로운 개념의



(a)



(b)

그림 3. 미국 SECA 의 압축형 밀봉재 (a)와 KIST의 압축형 밀봉재 (b) 개념도.

복합 밀봉재의 개발이 스택의 내구성을 향상시킬 수 있는 현실적인 방안이다.

1.4 스택 구성부품간 또는 구성소재간 열기계적 정합성 확보.

SOFC 스택은 물질과 미세구조가 다른 이종물질 (분리판/밀봉재/연료극/전해질/공기극)로 구성되어 있으며 운전환경이 고온의 극한 환경이기 때문에 구성 물질과 계면이 높은 열응력과 고온부식 환경에 노출되어 있다. 따라 SOFC의 구성 성분간 또는 스택 구성 부품간 열기계적 응력을 감소시킬 수 있는 스택디자인 개발이 필요하며 동시에 각 구성부품 자신

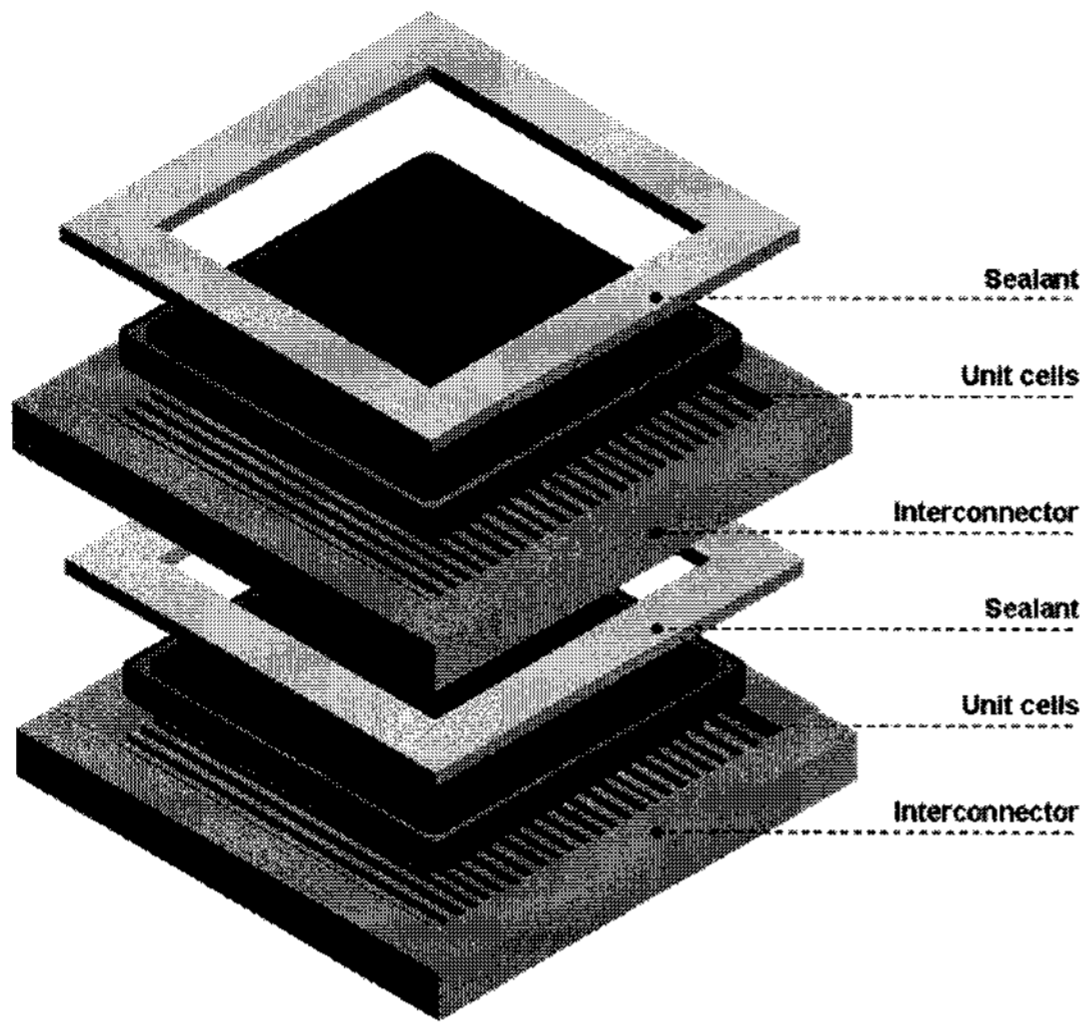


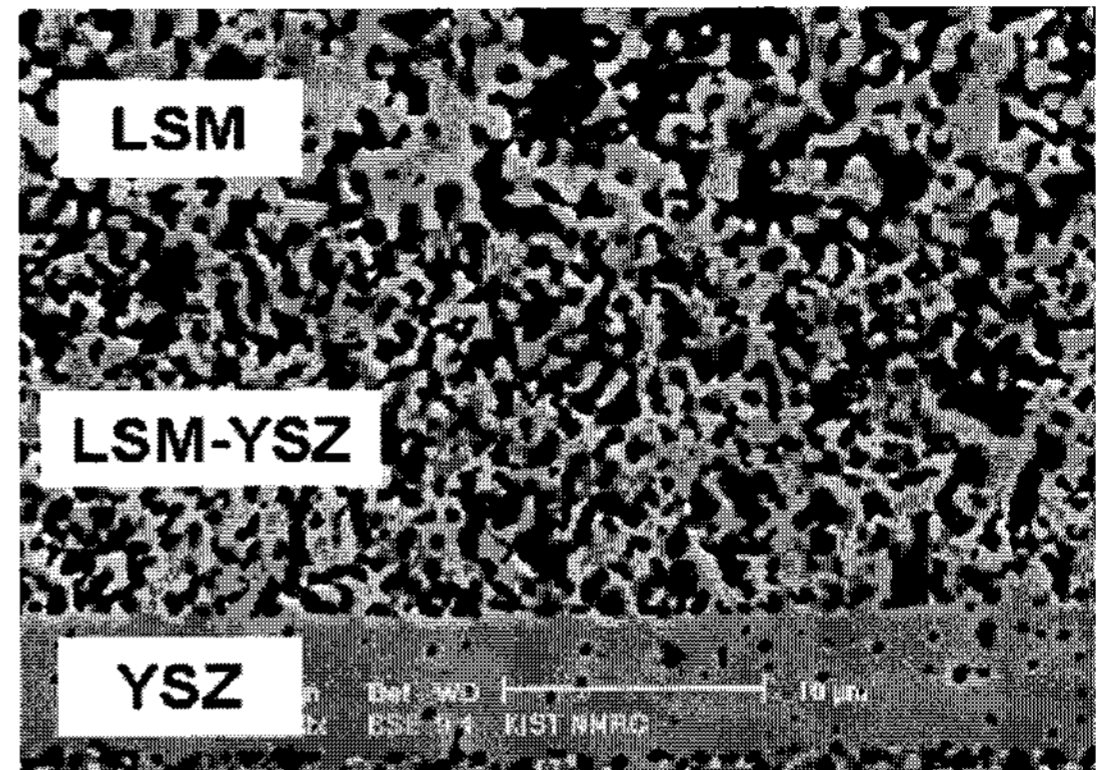
그림 4. 분리판, 단전지, 밀봉재로 이루어진 SOFC 스택구성도.

은 물론 구성 소재 및 부품간의 계면에서 열기계적 정합성이 유지될 수 있도록 소재조성을 설계하고 계면을 제어할 수 있는 기술이 필요하다. 특히, 열기계적 충격에 가장 취약한 밀봉재의 내구성을 확보하기 위해 유리 기지상의 상변화를 억제하고 인성을 증가시킬 수 있는 조성의 개발은 물론 스택의 내구성을 향상시킬 수 있는 밀봉구조 설계기술도 필수적이다.

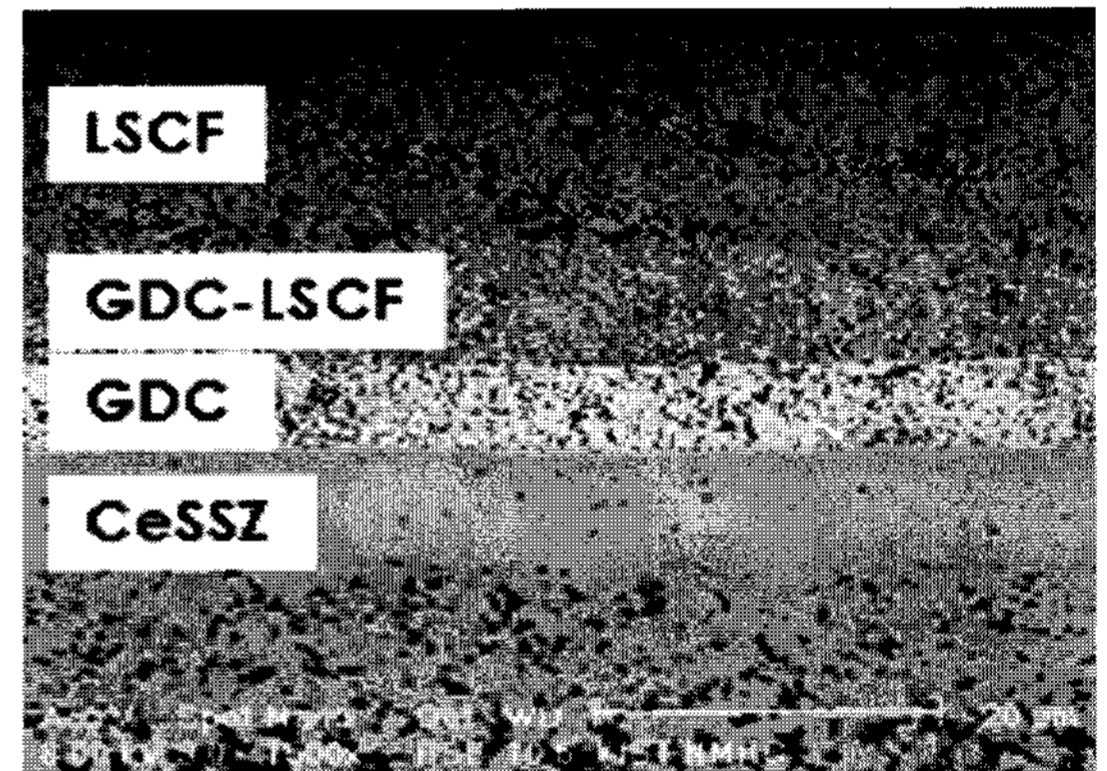
2. 단전지/스택의 작동성능 및 장기성능 향상

2.1 고성능 소재가 적용된 새로운 단전지 개발

단전지의 성능은 스택의 용량을 결정짓는 중요한 변수이다. 단전지의 성능이 높을수록 스택의 부피와 무게를 줄일 수 있으며 시스템의 전기변환 효율 측면에서도 많은 장점을 지니게 된다. 따라 기존 전해질, 전극 소재보다 우수한 성능을 가지면서도 안정성이 확보된 고성능 소재를 발굴하고 이를 이용하여 단전지를 제조할 수 있는 공정개발이 필요하다. 특히 발전시스템용 연료로 쓰일 탄화수소계 연료를 활



(a)



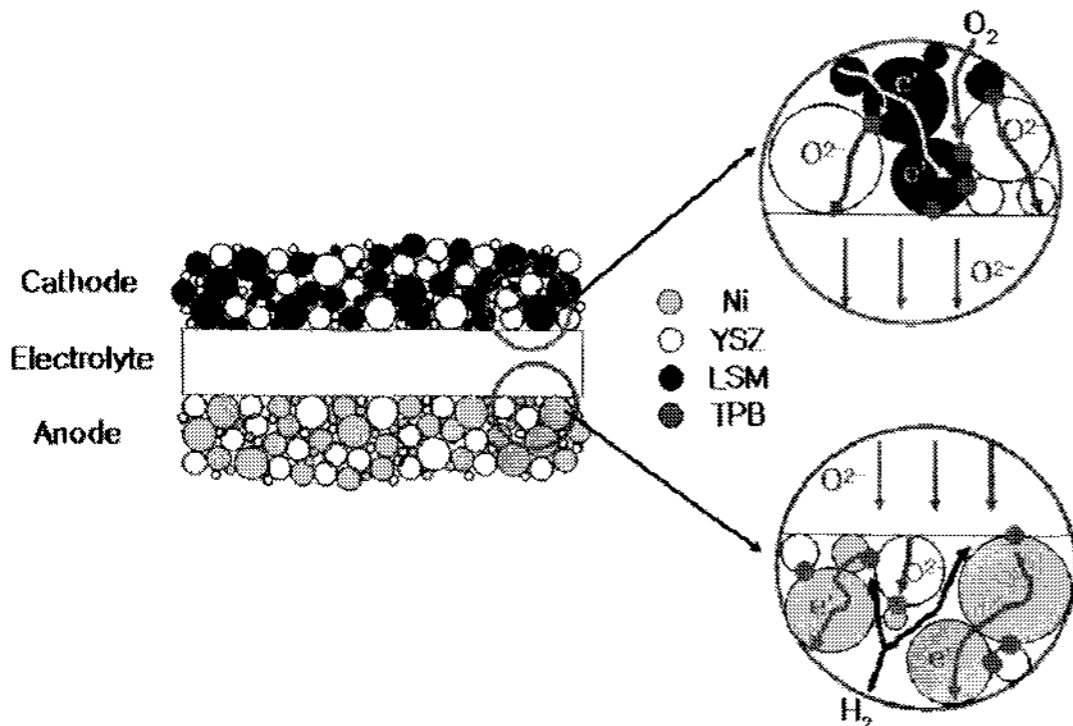
(b)

그림 5. 기존 전해질, 전극물질을 적용한 표준형 단전지 (a)와 고성능 전극, 전해질 소재를 적용한 고성능 단전지 (b)의 단면 미세구조.

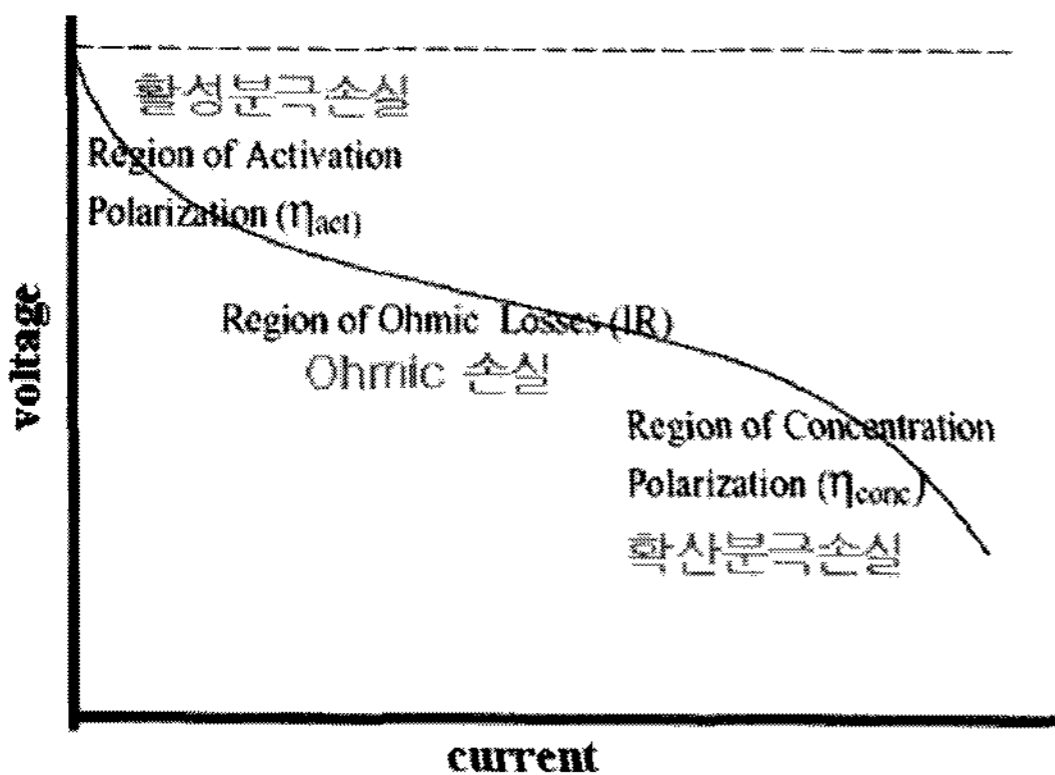
용하는데 필요한 연료극의 효율 및 안정성을 확보하기 위해 기존 연료극에 비해 탄화수소계 연료에 대한 촉매 활성이 월등히 우수하며 탄소 피독에 대한 저항성도 우수한 연료극 개발이 우선적으로 진행되어야 할 것이며 향후 내부개질에 대한 수요에 대해서도 대비하여야 한다. 또한 다양한 운전조건하에서도 열적, 구조적 안정성이 뛰어나 장기적으로 우수한 성능을 유지할 수 있는 공기극 조성의 개발도 반드시 필요하다.

2.2 고성능 전극 및 단전지 구조개발.

SOFC의 성능 손실은 크게 내부저항 손실과 분극 손실로 나뉘어진다. 내부 저항 손실은 이온이나 전자전도를 담당하는 구성상들의 고유 물성 및 각 구성상들의 연결도와 같은 구조적 요인에 의존한다. 특히 삼상 복합재료인 전극의 경우 전도성을 가진 상의 연결도는 자체 물성보다는 전기저항 성분에 더 큰 영향을 미친다. 한편 분극저항 손실은 연료 및 산화제의 기공채널을 통한 확산에 의해 지배되는 확산 분극손실과 연료의 산화반응 또는 산화제의 환원 반응이 일어나는 삼상계면의 유효밀도에 의해 지배되는 활성분극손실로 나눌 수 있다. 따라서 분극저항



(a)



(b)

그림 6. 단전지 및 전극구조 개념도 (a)와 단전지에서 발생하는 성능손실 분석도 (b).

손실은 재료 자체의 고유물성과 함께 기공을 포함하는 구성상들의 미세구조에 대한 의존도가 지배적이다. 가장 이상적인 구조는 삼상이 모두 최대 연결도를 가지는 상호침투 (Interpenetrate) 형태이며 이러한 구조의 전극개발이 고성능 전극개발의 핵심원천 기술이다. 특히 이러한 상호침투형 전극구조를 나노 스케일로 확장할 수 있다면 확산분극손실을 최소화 하는 범위에서 삼상계면의 유효밀도를 증가시킴으로써 활성분극손실을 감소시켜 단전지의 성능을 획기적으로 향상시킬 수 있다.

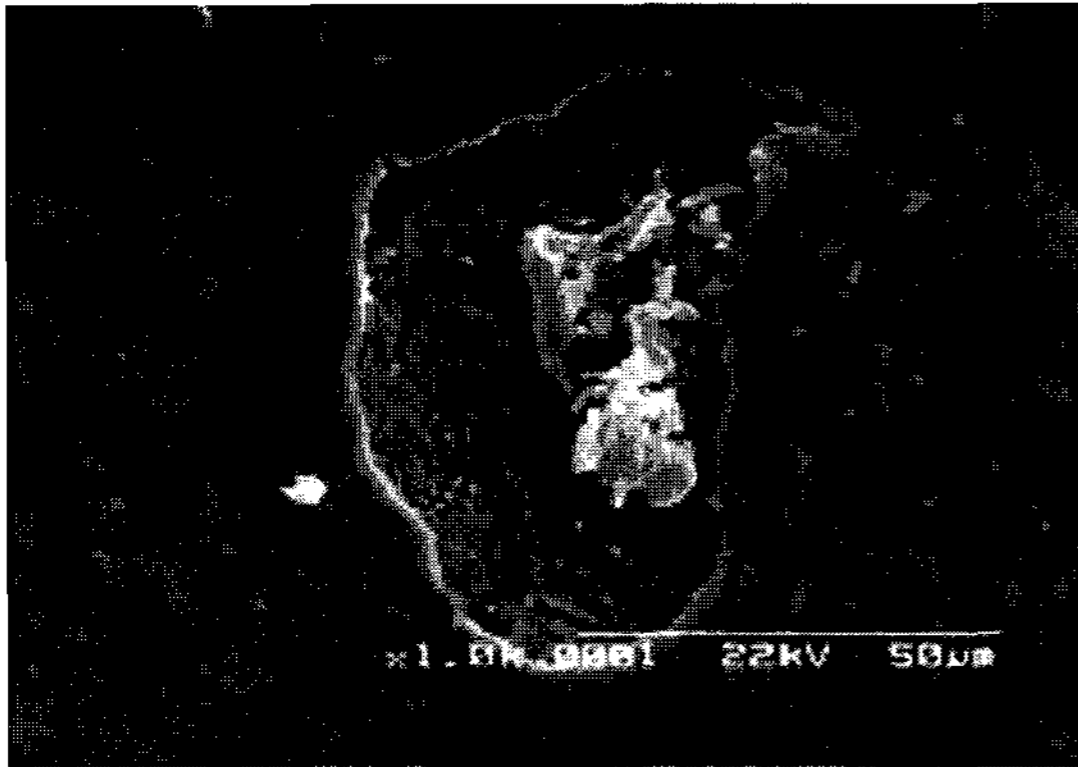
2.3 스택구성 부품간 전기적/구조적 안정성 확보

단전지와 밀봉재, 금속 분리판이 차례로 쌓아 올려진 스택의 구조적인 특성상 부품 치수의 편차에 따라 구성부품들의 손상이 쉽게 일어날 수 있다. 특히 단전지나 밀봉재에 손상이 생기는 경우 스택의 출력성능은 급격하게 감소하기에 스택설계 시 이들 부품들에 주어질 고온에서의 열기계적 변수들에 대한 고려가 꼭 필요하다. 고온에서의 열기계적 응력으로부터 부품을 보호하면서도 전기적인 연결성을 확보할 수 있는 가장 현실적인 대안은 탄성변형능을 가진 집전체를 적용하는 것이다. 따라 연료극에는 Ni 폼 (Foam) 등의 금속 집전체를 구성하며 공기극에는 전기전도도가 우수하면서도 탄성변형능이 적절한 새로운 개념의 집전체를 적용하는 등 고온에서의 스택성능을 장시간 안정되게 유지할 수 있는 기술이 필요하다.

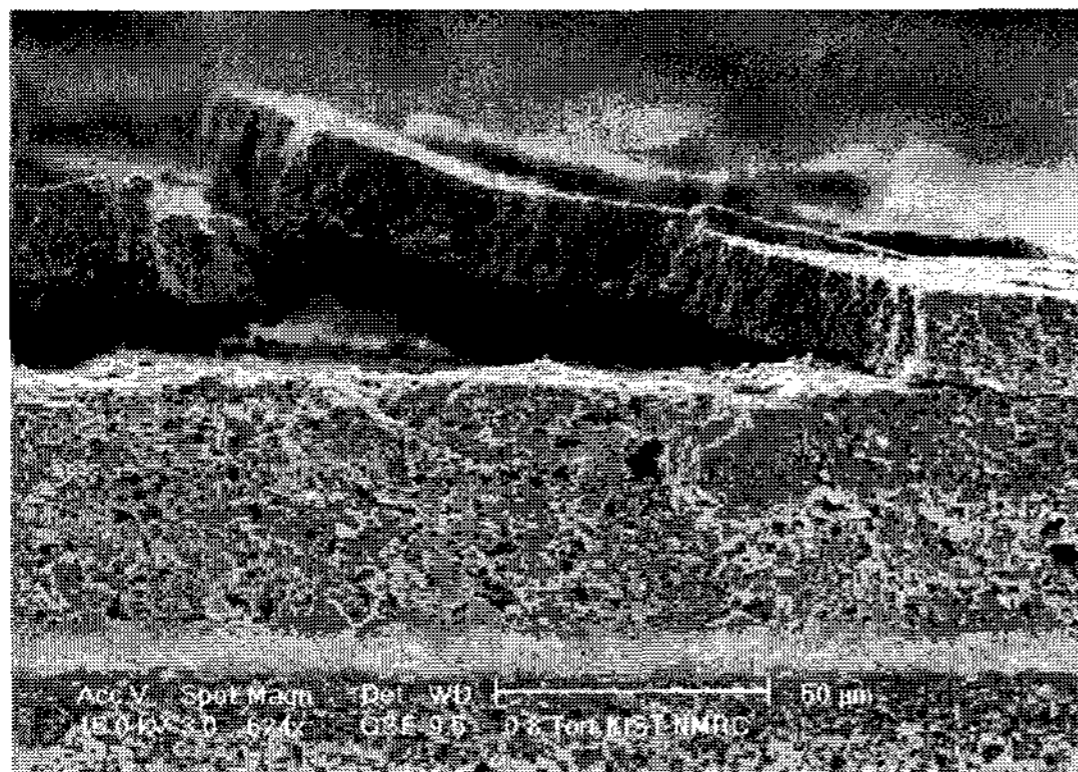
3. 대면적 단전지/스택의 경제성 확보

3.1 결합 제어를 통한 신뢰성 및 공정 재현성 향상

대부분이 세라믹 소재인 SOFC의 단전지 및 스택 내부에 응력(열응력 포함)이 발생하면 공정결함의 크기가 임계 응력을 결정짓는 주요요소로 작용한다. 따라서 구성소재 및 부품 제조공정중의 공정결함을 최소한으로 줄이는 것이 제조공정수율의 확보는 물론 작동과정 중 구성소재 및 부품의 장기안정성을 확립하는 길이기도 해 스택의 경제성을 확보하는데 가장 선결조건이라 하겠다.



(a)

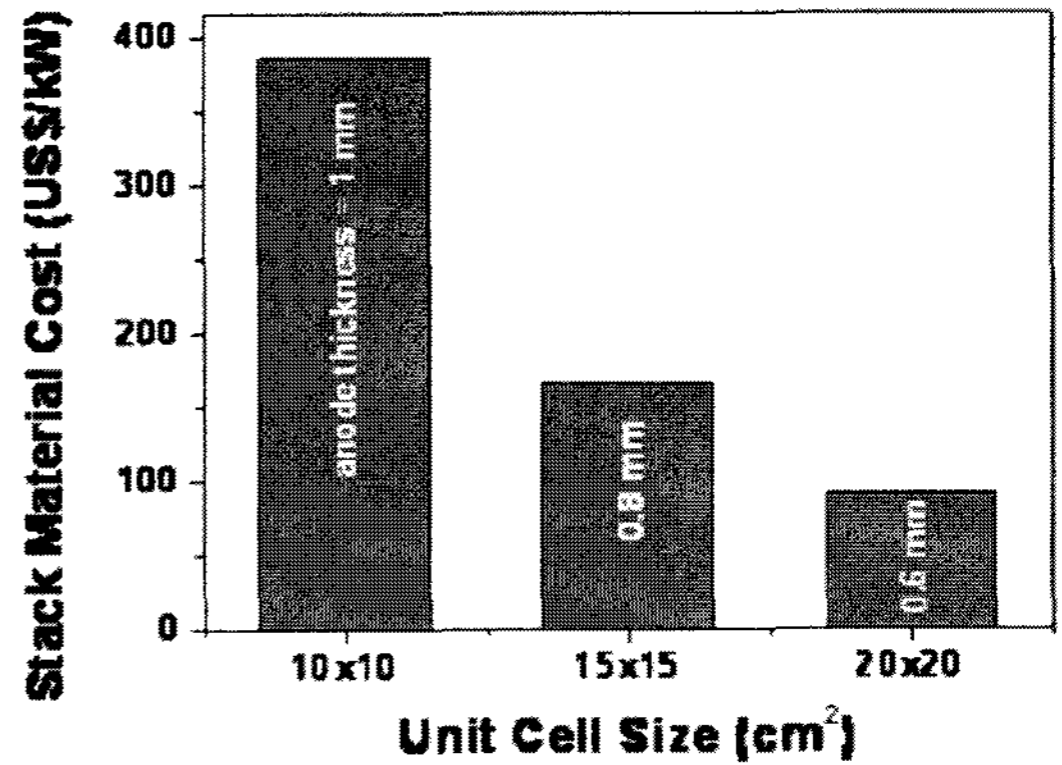


(b)

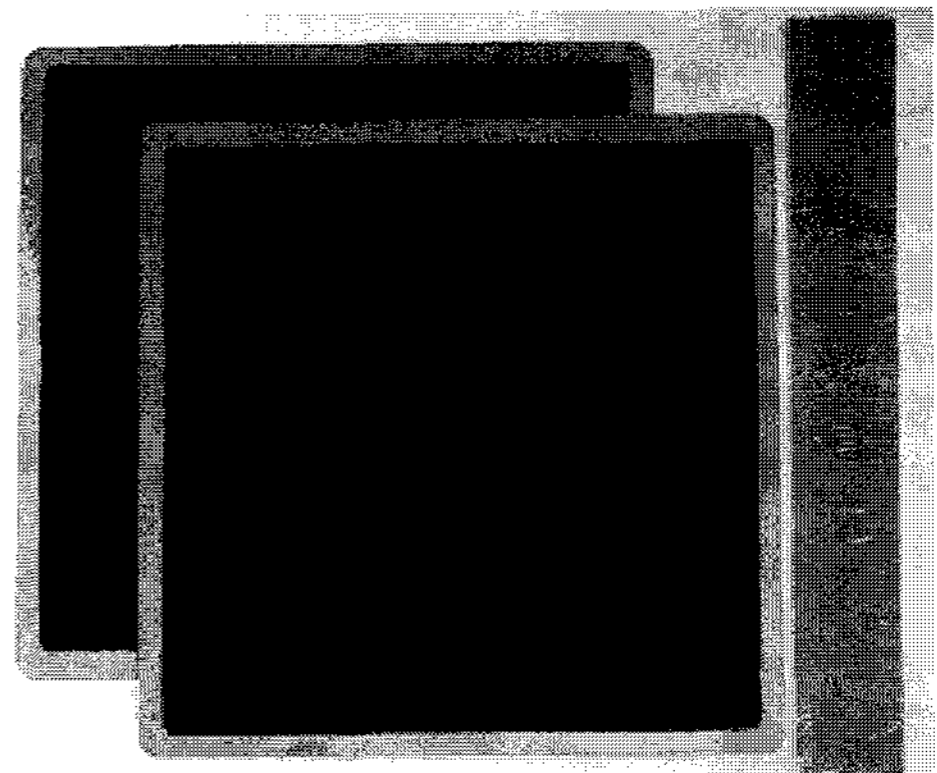
그림 7. 전해질 (a)과 공기극 (b)에서 발생한 공정결함 사진.

3.2 대면적화 및 동시소성 기술

단전지의 대면적화는 SOFC의 경제성 확보를 위하여 매우 중요한 이슈중의 하나이다. 단전지의 면적을 100 cm²에서 400 cm²로 대면적화 할 경우 스택에 사용되는 재료비는 거의 4분의 1 수준으로 저감되는 것으로 추정된다. 그러나 동시소성을 활용한 대면적 단전지의 제조는 원료 및 제조 공정의 정밀 제어를 요구하며 공정결함을 최소화하고 구성소재 간의 정합성 향상을 위하여 기초 원료분말에 대한 물성 조정이 뒤따라야 가능하다. 다만 사용 용도에 따라 단전지 대면적화의 요구가 다르기 때문에 동시



(a)



(b)

그림 8. 단전지 면적에 따른 제조단가 (a)와 KIST에서 개발한 15 x 15 cm² 대면적 단전지 사진.

소성에 의한 대면적 단전지의 제조기술 개발의 경우는 요소기술은 개발하더라도 용도에 따른 세부적인 특성과 규격에 따라 연구의 확대는 유연하게 대처할 필요가 있다.

3.3 경제적인 단전지 양산공정 개발

단전지의 경제성 확보에 가장 큰 장애요인으로 높은 원료단가, 공정재현성 부족, 형상 및 크기의 자유도 부족, 긴 부품개발기간 등을 들 수 있으며 특히 치수공차를 만족하기 위한 과도한 가공비가 걸림들이 되고 있다. 특히 전통적인 분말공정을 거치는 단전지 제조공정은 성형단계가 대부분 습식공정이기

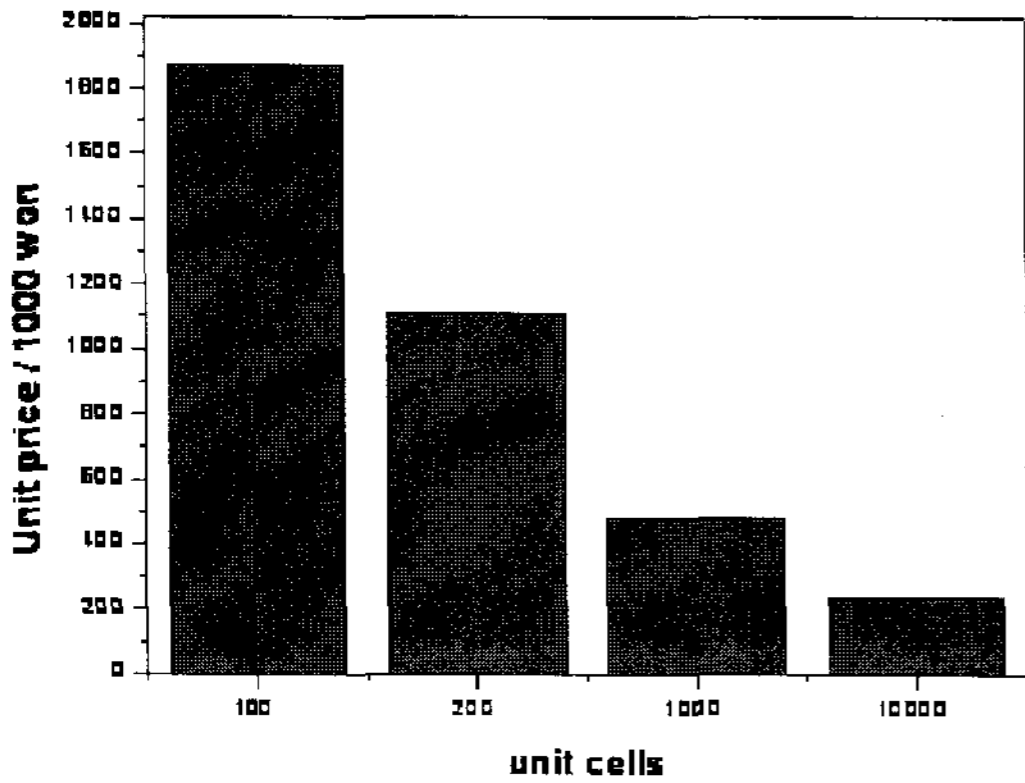
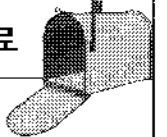


그림 9. 제조수량에 따른 단전지 제조단가.

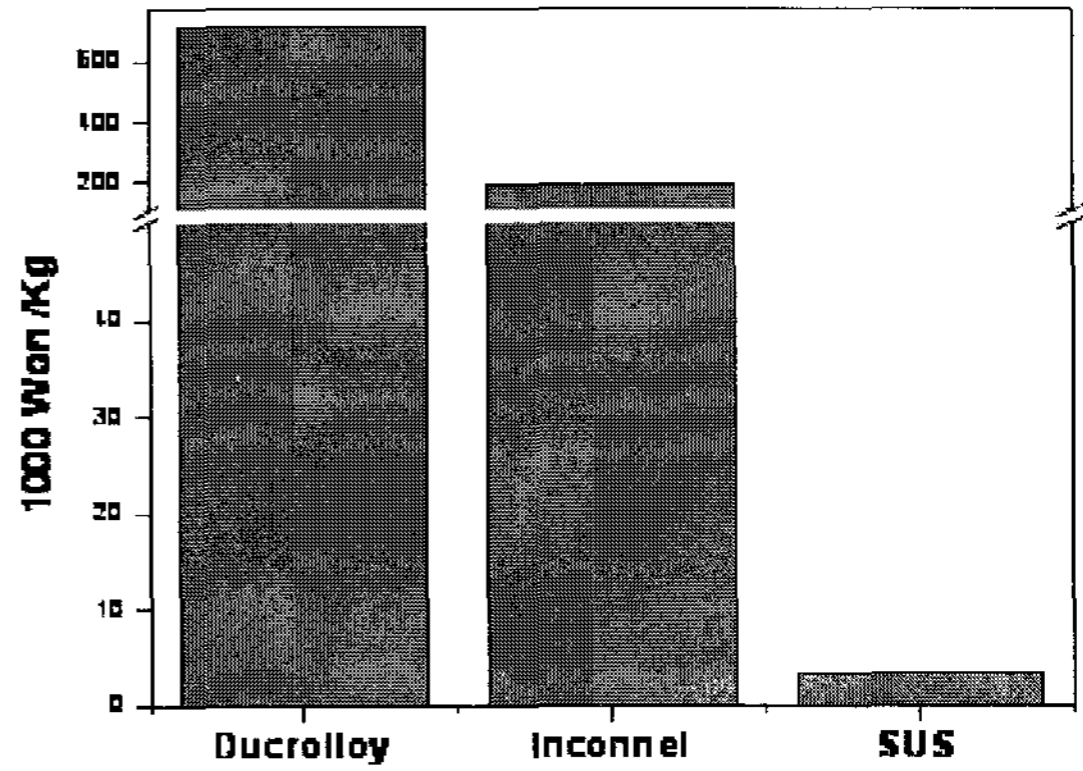


그림 10. 분리판 재질에 따른 소재단가.

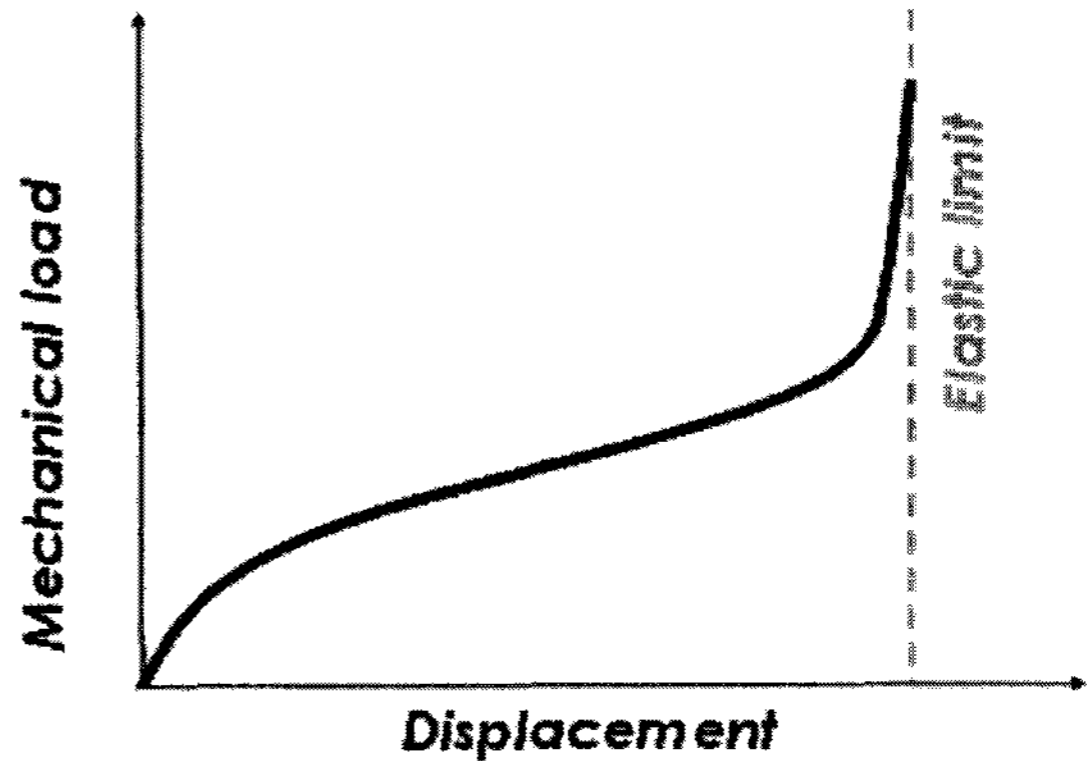
때문에 전해질을 제외한 대부분의 구성 소재가 복합 재료인 전극과 밀봉재 등의 균일성을 저해하는 요인으로 작용해 공정재현성 확보에도 많은 어려움이 있다. 따라서 대량생산공정 단계에서도 소재 및 부품의 균일성을 보장할 수 있도록 원료분말 단계에서의 리엔지니어링, 가공비 저감을 위한 실험상 제조 그리고 공정 결함이 최소화되는 공정기술의 개발 등을 통해 제조공정의 경제성을 확보하는 것이 필요하다.

3.4 저가 금속 분리판 개발

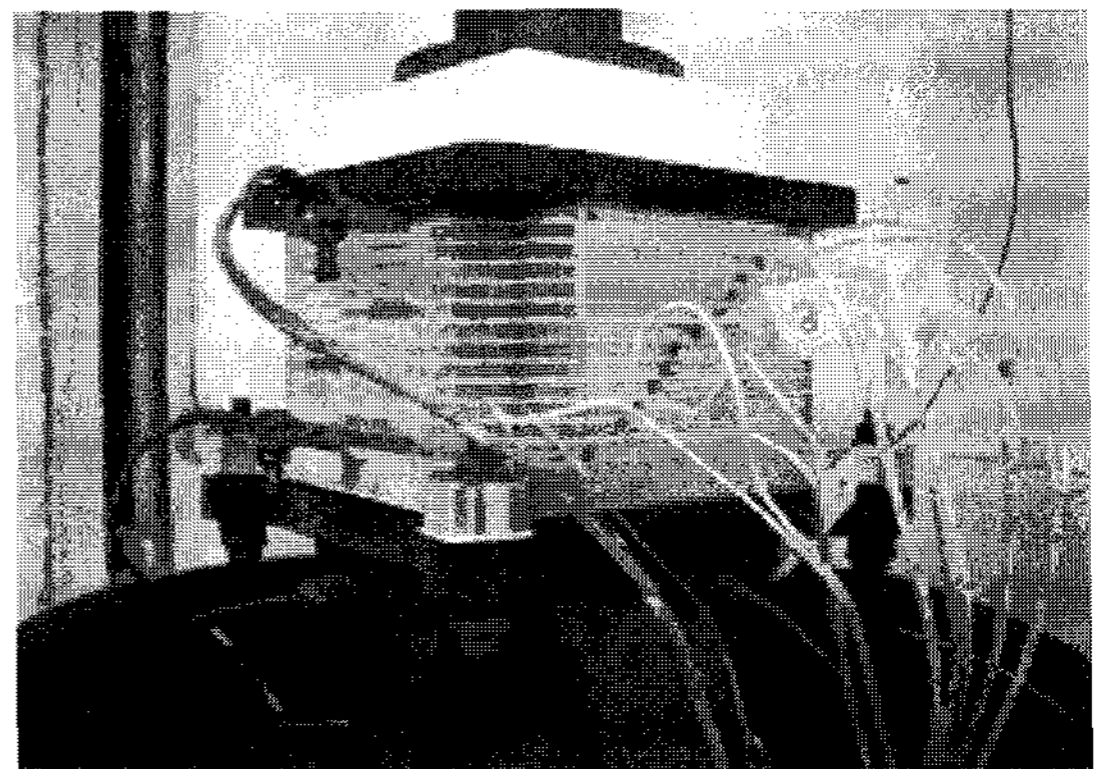
SOFC의 고온 운전은 운전효율 면에서 많은 장점을 가지고 있지만 단전지 사이에 삽입되어 연료와 산화제의 혼합을 방지하고 전기전도성을 유지해야 하는 분리판 재료가 내구성을 저하시키고 스택 제조 단가를 상승시키는 주요인으로 작용하고 있다. 고온형에서 채용되고 있는 분리판은 LaCrO₃계 세라믹 분리판과 Ducrolloy 금속 분리판이 그 주종이며 이들은 스택 단가의 40~80%를 차지하는 것으로 보고되고 있다. 따라서 Ducralloy와 같은 특수합금이나 LaCrO₃계 세라믹 분리판과 같은 고가의 분리판을 사용하지 않는 저가의 금속 분리판 기술을 개발한다면 스택 제조단가를 현저히 낮출 수 있을 것으로 기대된다.

3.5 스택제조수율의 향상

구성소재 및 부품의 개발에는 소재와 부품 자체



(a)



(b)

그림 11. 탄성 제한치를 두어 변형량을 제어한 스택체결 방식 (a) 및 이를 채용한 KIST 스택사진 (b)

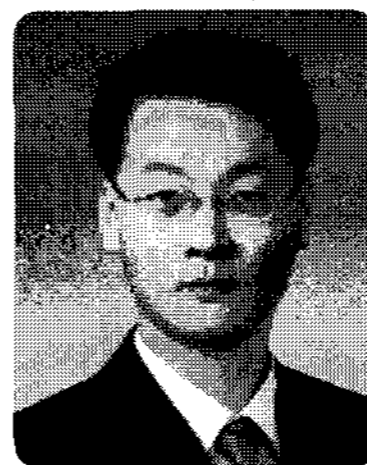
의 독립적인 설계와 함께 스택 구성을 최종적인 목표로 하는 설계변수가 고려되어야 한다. 즉 최종적인 산물인 스택의 성능 보장과 제조수율 향상을 위하여 스택을 구성하는 소재 및 부품들의 치수안정성 확보는 물론 스택 조립에 미치는 각 부품들의 영향을 정량적으로 측정 평가해 두어야 한다. 이를 위해서는 단전지의 치수 공차를 바탕으로 하여 압축 가스켓 복합 밀봉재의 수직 및 수평 변형량과 연료극 및 공기극 집전체의 변형량을 온도와 압력에 따라 평가하여 스택구성의 재현성과 스택성능의 신뢰성을 확보하여 궁극적으로는 스택제조수율을 향상시키는 것이 필요하다.

참고 문헌

[1] Report, Fuel cells for distributed generation, Energy Center of Wisconsin, USA (2000).
 [2] Fuel Cell Handbook, DOE/NETL-2002/1179, EG&G Tech. Service, USA (2002).
 [3] Report, Fuel Cell Market Analysis, Sulzer-Hexis, Swiss (2001).
 [4] N. Q. Minh and T. Takahashi, Science and Technology of ceramic fuel cells, Elsevier (1995).
 [5] [1] N.Q. Minh, Solid State Ionics 174 (2004) 271-277.
 [6] S.C. Singhal, Solid State Ionics 152-153 (2003) 405-410.
 [7] N.Q. Minh, J. Am. Ceram. Soc. 76 (3) (1993) 563-588.
 [8] B.C.H. Steele, A. Heinzl, Nature 414 (6861) (2001) 345-352.
 [9] S.P.S. Badwal, Solid State Ionics 143 (1) (2001) 39-46.
 [10] L.J. Gauckler, D. Beckel, B.E. Buegler, E. Jud, U.P. Muecke, M. Prestat, J.L.M. Rupp, J. Richter, Chimia 58 (12) (2004) 837-850.
 [11] A. Khandkar, S. Elangovan, J. Hartvigsen, Ceram. Trans. 65 (1996) 263-277.
 [12] H. Yokokawa, N. Sakai, T. Horita, K. Yamaji, Fuel Cells 1 (2) (2001) 117-131.
 [13] R.N. Singh, Ceram. Eng. Sci. Proc. 25 (3) (2004) 299-307.
 [14] W.F. Jeffrey, J. Power Sources 147 (2005) 46-57.

[15] SM. Bram, S. Reckers, P. Drinovac, J. Monch, R.W. Steinbrech, H.P. Buchkremer, D. Stover, J. Power Sources 138 (2004) 111-119.
 [16] M. Bram, S. Reckers, P. Drinovac, J. Monch, R.W. Steinbrech, H.P. Buchkremer, D. Stover, Electrochem. Soc. Proc. 8 (2003) 889-897.
 [17] Y.-S. Chou, J.W. Stevenson, J. Mater. Res. 18 (2003) 2243-2250.
 [18] Y.-S. Chou, J.W. Stevenson, L.A. Chick, J. Power Sources 112 (2002) 130-136
 [19] H.Y. Jung, W.-S. Kim, S.-H. Choi, H.-C. Kim, J. Kim, H.-W. Lee and J.-H. Lee, J. Power Sources, 155, 145 (2005).
 [20] H.Y. Jung, S.-H. Choi, H. Kim, J.-W. Son, J. Kim, H.-W. Lee, J.-H. Lee, J. Power Sources 159 (2006) 478-483.

저자약력



성명 : 이종호

◆ 학력

- 1988년 서울대 무기재료공학과 공학사
- 1990년 서울대 대학원 무기재료공학과 공학석사
- 1994년 서울대 대학원 무기재료공학과 공학박사

◆ 경력

- 1994년 - 1995년 서울대 RETCAM, Post Doc.
- 1996년 - 1998년 독일 TU-Darmstadt, 전기화학연구소 연구원
- 1998년 - 현재 KIST 에너지재료연구단, 선임/책임연구원



성명 : 이해원

◆ 학력

- 1980년 서울대 요업공학과 공학사
- 1982년 서울대 대학원 요업공학과 공학석사
- 1990년 U. Florida 재료공학과 공학박사

◆ 경력

- 1990년 - 1992년 美 Keramont Advanced Materials Corp., R&D Manager
- 1992년 - 현재 KIST 에너지재료연구단, 선임/책임연구원
- 2007년 - 현재 KIST 에너지재료연구단 연구단장