

고체산화물 연료전지 셀 소재 및 제조 기술 동향

[요약문]

고체산화물 연료전지(SOFC)는 복합 발전시 70% 가까운 발전효율을 기대할 수 있고 환경 특성이 우수하며 귀금속 촉매를 사용하지 않으므로 저비용화가 가능해 최근 활발한 기술/개발 양상을 보이고 있다. SOFC의 상용화와 범용화를 가속화하기 위해서는 핵심 소재인 셀 구성요소(전해질, 전극, 연결재 등)의 특성 향상이 요구되며 특히 향후 중·저온에서 작동 가능한 SOFC 기술 개발을 위해 저온 작동형 셀 소재에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. 따라서 본 고에서는 SOFC용 셀 소재의 중요성을 고려하여 고체산화물 연료전지의 셀 구성 소재 및 제조 기술을 중심으로 기술하였고 주요 관련 기술들도 소개하였다.

1. 서 론

연료전지(fuel cell)란 연료(수소, 탄화수소, 알콜 등)가 갖는 화학에너지를 전기화학반응에 의해 직접 전기에너지로 변환시키는 전기화학적 에너지 변환 장치이다. 연료전지의 기본 원리는 1838년 독일 과학자인 Christian Friedrich Schönbein에 의해 발견되어 'The Time' 지에 소개되었다. 이에 기초하여 1839년 영국의 William Robert Grove경에 의해 최초로 연료전지가 입증되었는데 수용액인 황산전해질을 사용한 일종의 인산염 연료전지였다¹⁾. 최초의 상업적 연료전지는 1959년 영국인 엔지니어인 Francis Thomas Bacon에 의해 성공적으로 개발되었는데 5kW 급 정지형(stationary) 연료전지였다. 1899년 Wilhelm Nernst 이론의 발견 후 1937년 Baur와 Preis에 의해 최초의 고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell; SOFC)가 개발되었다.

연료전지는 일반적으로 전해질의 종류에 따라 분류되는데 대표적으로 저온에서 작동되는 연료전지로는 고분자형(PEMFC), 인산형(PAFC), 알칼리형(AFC) 등을 들 수 있고, 650°C 이상의 고온에서 작동되는 연료전지로는 용융탄산염 연료전지(MCFC)와 고체산화물 연료전지를 들 수 있다. 고체산화물 연료전지는 전해질로 YSZ(yttria-stabilized zirconia)와 같은 고이온전도성 세라믹소재를 사용하는데 다른 연료전지보다 저가의 재료를 사용할 수 있고, 연료의 불순물에 대한 허용도가 높으며, 내부개질형의 경우 연료를 시스템 외부에서 따로 개질할 필요가 없이 탄화수소계 연료를 사용할 수 있어 연료전지 시스템의 단순화와 가격 저하가 가능하다. 또한 고체산화물 연료전지는 고온에서 운전되므로 자체 발전효율이 다른 연료전지에 비해 높고, 가압 조건에서도 운전이 가능하여 연료전지의 성능이 증가할 뿐만 아니라 가스터빈 등과의 연계를 통해 복합 발전이 가능하여 전체 발전 시스템의 효율을 70% 이상 증가시킬 수 있다.

하지만 고체산화물 연료전지는 보통 750~800°C 이상의 고온에서 작동되기 때문에 재료간의 반응문제 등 재료와 관련된 다양한 문제들이 발생할 수 있다. 따라서 고체산화물 연료전지의 실용화 및 수요 확대를 위해서 장수명, 고성능의 우수한 특성을 갖는 대면적 전해질 및 전극, 단전지 제조, 스택 제조 및 연료전지 발전시스템 기술 등의 다양한 기술 개발이 진행되고 있다. 특히 고체산화물 연료전지의 핵심이 되는 셀 구성 소재는 연료전지의 성능과 내구성을 결정하는데 핵심적인 역할을 하므로 이에 대한 기술개발이 급속히 진행되고 있다.

최근에는 작동 온도 700°C 이하의 중·저온에서 운전할 수 있는 고체산화물 연료전지의 개발이 진행되고 있는데



저온화에 따라 재료 선택의 폭이 넓어져 가격을 낮출 수 있고, 분리판 또한 값이 싼 금속 재료의 선택이 가능하게 된다. 또한 저온화에 따라 시스템의 내열 요구도가 완화되므로 시스템 구성 재료의 신뢰성 및 수명이 증가하여 시스템의 저비용화도 가능하게 된다. 이러한 작동 온도의 저온화와 함께 최근에 값싼 재료 및 공정의 사용이 가능하며 강도가 우수한 금속지지형 고체산화물 연료전지(metal-supported SOFC)에 대한 연구 개발도 진행되고 있다.

지금까지 고체산화물연료전지에 대한 다양한 review 논문^[2-5]들이 나와 있으므로 본 고에서는 SOFC용 셀 소재의 중요성을 고려하여 고체산화물 연료전지의 셀 구성 소재 및 제조 기술을 중심으로 기술하였고 후반부에 주요 관련 기술 몇 가지를 소개하였다. 물론 본 고에서 소개하지 못하는 다양한 재료 및 공정 기술들도 적용 또는 개발 중에 있는 것이 사실이다.

2. 고체산화물 연료전지 개요 및 작동 원리

고체산화물 연료전지의 단위셀은 일반적으로 그림 1에서 보는 바와 같이 중앙에 전해질(electrolyte)이 있고, 양쪽에 연료극(anode)과 공기극(cathode)이 있으며 그 바깥쪽에 연결재(interconnect)가 있다. 셀의 성능 향상을 위해 이종의 전극 구조를 사용하거나 전극과 전해질 사이에 기능층을 사용하기도 한다. 전해질을 사이에 두고 양 전극에 산소와 수소를 공급해 주면 공기극과 연료극측 간에 산소 분압 차이가 형성되어 전해질을 통해 산소가 이동하려는 구동력이 생기게 된다. 공기극에서는 산소가 전자를 받아 산소이온으로 되어 전해질 막을 통과하여 연료극으로 이동하고 연료극에서는 산소이온이 전자를 방출하고 수소가스와 반응하여 수증기로 된다. 이렇게 방출된 전자를 통해 전기에너지가 발생하게 되며 이 전기에너지를 인출하여 전력을 생산하게 된다. 독일 울리히 연구소에서 개발한 전형적인 단위 셀 전극 및 전해질 미세구조를 그림 2에 나타내었다. 그림 2에서 보듯이 전해질은 가스를 직접 투과시키지 않기 위해 치밀한 구조를 가져야 하며 산소이온전도성은 높을수록 좋지만 전자전도성은 매우 낮아야 한다. 연료극과 공기극은 각각 연료가스와 산소가 잘 확산되어 들어갈 수 있도록 그림 2에서 보듯이 다공질이어야 하며 높은 전자전도성을 지녀야 한다.

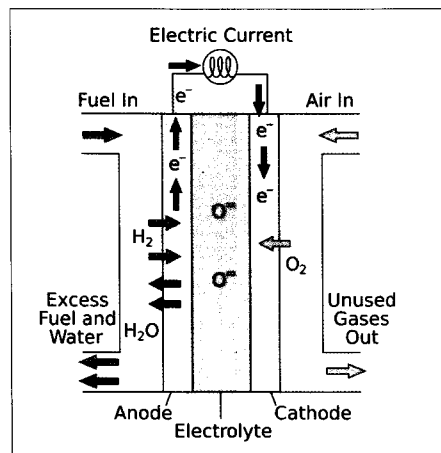


그림 1. 고체산화물 연료전지의 작동원리 및 전기화학 반응^[6]

각각의 셀 구성 요소들은 다른 전기적 특성 및 미세구조를 요구하며, 이를 구현하기 위한 최적의 소재 및 공정 기술이 요구된다. SOFC의 각 구성 재료가 갖춰야 할 주요 요구조건 및 이에 비교적 부합하는 구성 재료들을 표 1에 나

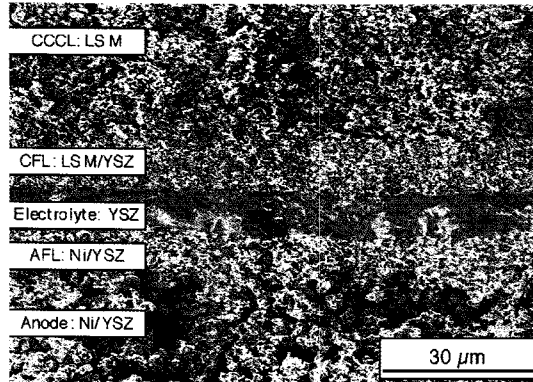


그림 2. 전형적인 고체산화물 연료전지 단위 셀의 전극/전해질 구조^[7](CCCL : cathode current collector layer, CFL : cathode functional layer, AFL : anode functional layer)

타내었다. 이와 같은 구조적 및 전기적 특성 외에도, 열사이클에 대한 안정성 확보를 위해 각각의 구성 요소들이 다른 구성요소와 열팽창계수가 일치해야 하며, 장기 안정성 확보를 위해 구성재료 상호간의 화학반응 및 확산이 없어야 한다. 그러나 현재까지는 이와 같은 요구조건에 완벽하게 부합하는 재료의 개발은 이루어 지지 못하고 있으며, 이와 같은 재료들을 SOFC에 사용하기 위한 성능향상과 새로운 재료 개발이 이루어지고 있다.

표 1. 고체산화물 연료전지 구성요소의 요구조건 및 대표적인 재료

구성 요소	요구조건					후보 재료
	전기전도도	안정성	화학적 반응	열팽창	치밀도 (기공도)	
전해질	높은 이온전도도 낮은 전자전도도	산화 및 환원 분위기에서 안정 (화학적, 형상, 치수, 상안정성 등)	다른 구성 요소와 화학 반응이나 상호확산이 없을 것	인접 구성 요소와 열팽창 계수가 비슷할 것	치밀성	ZrO ₂ 계 CeO ₂ 계 Bi ₂ O ₃ 계 LaGaO ₃ 계
공기극	높은 이온전도도 높은 전자전도도				다공성	LaMnO ₃ 계 LaCoO ₃ 계
연료극	높은 이온전도도 높은 전자전도도				다공성	(Ni,Cu)/YSZ cermet (Ni,Cu)/ceria계 cermet Ni, Co, Ru, Pt pure metal
연결재	낮은 이온전도도 높은 전자전도도				치밀성	LaCrO ₃ 계 Ni-Cr 금속 Ferritic Steel 산화물 분산강화 합금

3. 전해질 (electrolyte)

SOFC는 고체산화물의 산소이온 전도특성에 그 원리를 두고 있다. 산소이온 전도가 일어나는 산화물(고체전해



질)의 한쪽은 공기(산소분압 ~ 0.21기압)와 접촉하며, 다른 한쪽은 연료(수소의 경우 일반적으로 ~ 10^{-19} 기압)와 접촉하게 하면 양단의 산소 분압 차이에 의해 산소이온이 이동하게 되고 양단에 기전력이 발생하여 외부 회로에 전류를 흐르게 하는 것이다. 이러한 산소 이온 전도 특성이 SOFC의 작동 온도 및 성능을 결정하는데 핵심적인 역할을 하므로, 전해질은 SOFC의 핵심 부품인 셀 중에서도 가장 중추적인 역할을 하는 부분이라 할 수 있다. SOFC에서 이상적인 전해질은 공기와 연료가 혼합되지 않도록 치밀해야 하고 산소이온 전도도가 높고 전자전도도가 낮아야 한다. 또한 전해질은 양쪽에 산소 분압차가 아주 크기 때문에 넓은 산소분압 영역에서 위의 물성을 유지해야 한다. 최근의 연구 경향은 소재 원가 절감 및 장기 안정성 향상을 위해 작동 온도를 낮추려 하는 것이 핵심이나, 작동온도가 낮아 질수록 고체전해질의 이온전도 특성이 급격히 저하되므로 이를 해결하기 위한 방법으로 전해질을 박막화 하는 등의 공정기술 및 구조 개선을 통해 전해질의 저항을 낮추어 저온에서의 이온 전도 특성을 확보하려는 연구와, 저온에서도 이온전도가 큰 전해질 재료를 개발하는 방향으로 연구가 진행되고 있다.

가장 많이 사용되는 SOFC용 전해질은 이트리아 안정화 지르코니아(yttria-stabilized zirconia: YSZ) 재료이고 그 외에도 최근에는 저온작동용 SOFC의 개발을 위해 전도성이 우수한 ScSZ(Sc_2O_3 -stabilized ZrO_2), 희토류 원소가 첨가된 CeO_2 (doped CeO_2) 계와 LSGM((La, Sr) $(\text{Ga}, \text{Mg})\text{O}_3$) 계의 대체 전해질 연구도 활발히 이뤄지고 있다. 지금까지 알려진 산화물 고체전해질 재료 중에서 가장 높은 이온전도도를 보이는 것은 Bi_2O_3 계 전해질이나 이 소재는 환원분위기에서 열역학적으로 불안정해지기 때문에 전해질 영역이 매우 좁은 단점을 가지고 있다. 현재까지 연구되어 온 전해질 소재들의 전기전도도를 그림 3에 정리하였으며, 이하의 절에 각각의 전해질 소재의 장·단점 및 최근 연구 동향에 대해 설명하도록 하겠다.

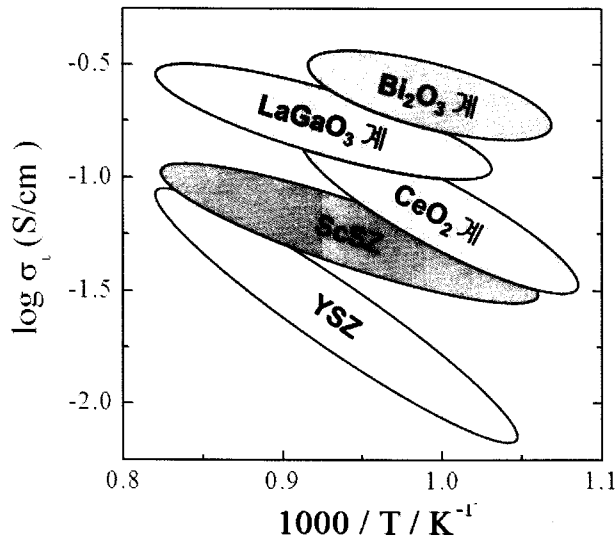


그림 3. 고체전해질 소재들의 작동온도에 따른 이온전도도 변화

3.1 지르코니아계 전해질 재료

지르코니아계 전해질 재료는 그림 3에 나타난 바와 같이 상대적으로 이온전도도가 높지 않음에도 불구하고, 넓은 산소분압하에서의 전해질 특성이 안정하며 화학적으로도 비교적 안정하고, 기계적 특성이 우수하며 가격도 비교적 저렴하여 현재 가장 많이 사용되고 있고 상업화에도 가장 가까운 단계에 있는 것으로 판단된다. 그러나 상대적으로 낮은 이온전도도로 인해 작동 온도가 750°C 이상이 되어야 사용 가능한 것으로 알려져 있으며, 낮은 온도에서의 작

등을 위해 이를 신물질로 대체하기 위한 연구가 최근 활발히 진행중이다. 안정화 지르코니아는 산소센서와 같은 분야에 산소이온 전도체로 가장 많이 이용되어 왔다. 순수한 ZrO_2 는 상온에서 monoclinic 구조이며 1170°C 이상에서 tetragonal 구조, 2370°C 이상에서 cubic 구조를 갖는다. 이때 tetragonal-monoclinic 전이시 약 5%의 부피 변화가 생기게 되며 이를 막기 위해 CaO , MgO , Y_2O_3 , Sc_2O_3 등의 첨가물을 첨가하여 안정화시키게 된다. 이러한 첨가물들은 ZrO_2 를 cubic 구조로 안정화시킬 뿐만 아니라, 산소 빈자리를 생성시키게 된다. 이렇게 증가한 산소 빈자리에 의해 산소 이온의 이동도가 증가하게 되며 산소 이온전도성이 생기게 된다. Y_2O_3 를 첨가한 경우에 대하여 산소 빈자리가 생성되는 반응식을 기술하면 다음과 같다.



안정화 지르코니아는 첨가물의 종류와 양에 따라 전기전도도가 변화하며, 일반적으로 첨가물의 양이 증가함에 따라 전기전도도가 증가하다가 최고점을 보이고 감소하는 경향을 나타낸다. 전기전도도의 증가는 산소 빈자리의 양이 증가하면서 생기는 현상으로 설명할 수 있으며, 첨가량이 계속 증가하면서 생기는 전기전도도의 감소는 defect ordering, vacancy clustering, electrostatic interaction 등으로 설명된다⁸⁾. 지르코니아 전해질의 산소분압, 첨가물의 종류 및 양에 따른 전도도 변화를 그림 4에 도시하였다.

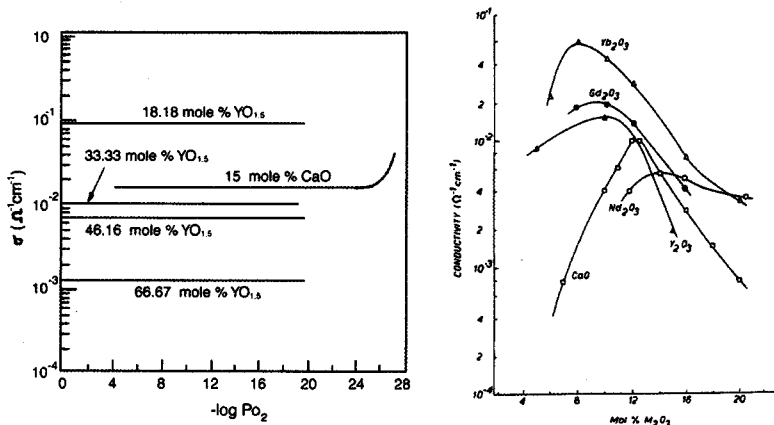


그림 4. ZrO_2 전해질의 첨가물의 종류 및 양에 따른 이온전도도 변화^{9,10)}

안정화 지르코니아의 최대 이온전도도는 큐빅상의 경계면 근처에서 일어나는데 가격과 실용성 등의 문제로 일반적으로 Y_2O_3 가 8mol% 첨가된 지르코니아(8YSZ)가 SOFC용으로 사용되고 있다. 현재까지 개발된 모든 안정화 지르코니아들 중에서 가장 높은 산소이온 전도도를 보이는 물질은 Sc_2O_3 가 고용된 경우이며, 기존 YSZ 재료에 비해 약 2배의 산소이온 전도도를 가지고 장기 내구성도 더 우수하여 5000시간 경과 후에도 열화가 없는 것으로 알려져 있다. 또한 기계적 강도와 열팽창계수 등도 기존 YSZ 재료와 동일하여 기존에 활발히 개발되어온 전극 및 연결재 재료 등을 적용하기 쉽다는 장점이 있어, 이를 이용한 소재와 스택도 미국, 일본, 유럽 그리고 최근에는 중국 등에서 적용 연구를 활발히 진행중이다. 그림 5에 YSZ 및 $ScSZ$ 의 함량에 따른 전기전도도 변화를 도시하였다.

3.2 CeO_2 계 전해질 재료

순수 CeO_2 는 이미 cubic 구조를 가지고 있으므로 구조를 안정화시킬 필요가 없다. 또한 CeO_2 내에서 Ce^{4+} 이온의 반경은 상당히 커서 다양한 종류의 첨가제로서 고용체를 형성할 수 있다. CeO_2 계 산화물은 Gd^{3+} 및 Sm^{3+} 와 같이

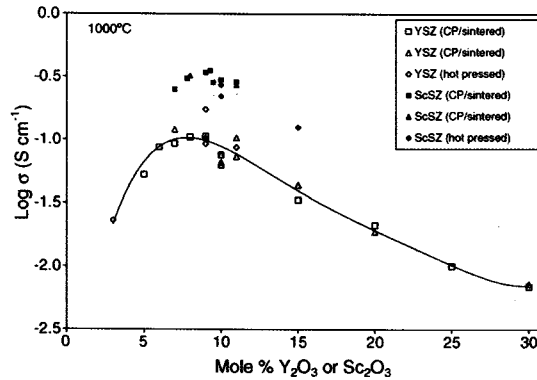


그림 5. Y_2O_3 및 Sc_2O_3 안정화 지르코니아의 첨가물 함량에 따른 이온전도도 변화^[11]

Ce^{4+} 보다 가전자 수가 적은 원소를 첨가함으로써 산소 빈자리를 형성하여 산소이온 전도도를 가지게 된다. 특히 이온전도도가 지르코니아계 산화물보다 높아 $500^\circ C$ 정도의 중온영역에서도 사용할 수 있는 대체 고체전해질로서의 사용 가능성이 연구되어 왔다. 그러나 중온영역에서는 산소 이온의 이동을 가능하게 하는 산소이온 빈자리와 이 산소이온 빈자리를 생겨나게 하는 첨가물 이온 사이의 전기적 인력이 작용하여 defect association 을 형성시켜 산소이온 전도도를 저하시키기 때문에, 가능한 이 인력이 작은 첨가제를 선택하여야 한다^[12]. 이러한 인력은 첨가되는 이온들의 이온반경에 의존하며, Ce^{4+} 와 유사한 이온반경을 가지는 Sm^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} 등의 이온이 주로 첨가물로 사용된다. Doped ceria는 고온과 낮은 산소분압하(SOFC의 연료극인 환원 분위기)에서 CeO_{2-x} ($0 \leq x \leq 0.5$)로 환원되어 전자 전도성을 나타내어 전해질로서의 단점을 가지고 있으며, 최근에는 주로 연료전지의 공기극에서 안정한 산소이온 전도체인 2중 전해질로 사용하려는 연구가 진행되고 있다. CeO_2 계 전해질의 경우 특히 타 전해질보다 화학적 안정성이 상대적으로 우수하여, 이온전도도를 유지함과 함께 전극과의 화학적 반응을 억제하는 기능층으로의 사용을 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 이 시스템은 단독적인 SOFC의 전해질로 사용되기에는 아직까지는 한계를 나타내고 있으며 지속적인 연구가 필요한 실정이다.

3.3 Bi_2O_3 계 전해질 재료

순수한 Bi_2O_3 는 $730^\circ C$ 이상에서 ZrO_2 와 같은 cubic 구조($\delta-Bi_2O_3$)를 가지며, 산소 부격자(sublattice) 자리 중 25%가 비어있다^[13]. 이러한 구조의 $\delta-Bi_2O_3$ 는 현재까지 연구되어온 고체전해질 계열중 가장 높은 산소이온 전도도 ($800^\circ C$ 에서 $2.3S/cm$)를 가지지만, $730^\circ C$ 와 $825^\circ C$ (융점) 사이의 좁은 온도범위에서만 안정하고, $730^\circ C$ 이하에서는 monoclinic상 ($\alpha-Bi_2O_3$)으로 전이하게 된다. 상전이에서는 큰 부피 변화가 일어나고 이로 인해 열 사이클에 의한 기계적 물성이 변한다. Bi 자리에 양이온을 치환하면 저온에서도 δ 상을 안정화 시킬 수 있다. 22~27mol% WO_3 , 25~43mol% Y_2O_3 혹은 35~50mol% Gd_2O_3 를 치환시킴으로써 안정화 영역을 상온까지 낮출 수 있다. 그러나 안정화제를 넣으면 상안정성은 좋아지나, 전기전도도의 감소를 가져오게 되므로 안정화제의 종류에 따라 적절한 양을 첨가하여야 한다. Bi_2O_3 계 전해질은 SOFC의 연료극에서 환원되어 쉽게 분해되므로 SOFC 전해질로 단독적인 사용은 매우 어려우며, 연료극 쪽의 표면을 YSZ나 얇은 SDC로 코팅하여 사용하고자 하는 연구가 진행되어 왔다. 그러나 매우 낮은 기계적 강도 및 타 구성 재료들에 비해 큰 열팽창 계수 등 극복해야 할 여러 문제점을 가지고 있어 단기간 내에 상용화 되기는 어려울 것으로 판단된다.

3.4 $LaGaO_3$ 계 전해질 재료

ABO_3 의 화학식을 가지는 perovskite 구조의 산화물은 A자리 또는 B자리에 여러 가지 양이온을 첨가함으로써 물성을 다양하게 만들 수 있다. 이러한 구조의 전해질로 최근 활발히 연구되고 있는 물질로 $LaGaO_3$ 계 전해질이 있

며, $A^3B^3O_3$ 형태의 $LaGaO_3$ 에 2가의 양이온을 첨가함으로써 산소 빈자리를 형성시킬 수 있다.



A자리에 치환시킬 수 있는 양이온은 Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} 등이 있으며, B자리에는 주로 Mg^{2+} 를 주로 치환한다. 이들 2가의 양이온은 산소 빈자리를 형성시켜 산소이온 전도도를 향상시키지만, 10~20mol%에서 최대값을 가진 후 감소하는 경향을 나타낸다. 일반적으로 사용되는 조성은 LSGM($La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}$)이며 600°C에서 $10^{-2}S/cm$ 정도의 산소이온 전도도를 나타낸다. 또한 LSGM계열의 전해질은 넓은 산소분압에 걸쳐 안정한 산소이온전도 특성을 보여 일반적인 연료극 분위기에서도 사용 가능한 것으로 알려져 있다. LSGM계는 전도도를 높이기 위해 Ga 위치에 Mg 이외에 Co, Fe 등을 치환 고용시키기도 하며(대표적인 예: $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.1}Co_{0.1}O_{2.815}$), 이 경우 전기전도도가 증가하는 것으로 알려져 있다. 그림 6에서 보듯이 Co를 치환할 경우 가장 전기전도도가 높다^[14]. Co가 도핑된 LSGMC의 경우 Co 함량이 증가함에 따라 전자전도성이 나타나기 때문에 8.5mol%가 적합한 것으로 알려져 있으며, LSGM에 비해 낮은 전압 특성을 보이나 전력밀도는 더 큰 것으로 알려져 있다^[15,16].

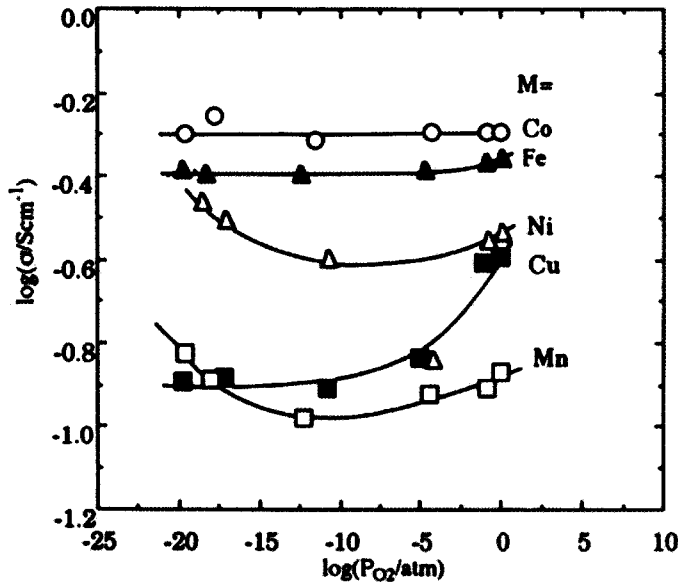


그림 6. LSGM에 고용되는 원소에 따른 전기도도 변화^[14]

LSGM을 SOFC용 산소이온 전도체로 사용하기 위해서는 전기적 특성 뿐만 아니라 전극 재료와의 화학적 친화성도 고려해야 한다. 예를 들면 셀 제조온도에서 니켈이 LSGM과 반응하여 연료극/LSGM 계면에서 산소이온 전도성을 가지지 않는 물질인 $LaNiO_3$ 상이 생성될 수 있다. 또한 기존의 YSZ 전해질과 함께 사용하는 $LaSrMnO_3$ (LSM)과 $LaSrCoO_3$ (LSC)계 공기극 재료는 LSGM 전해질 재료와 상호 반응할 수 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ (SDC) 또는 $La_{0.4}Ce_{0.6}O_{1.8}$ (LDC)를 연료극 위에 박막 형태로 코팅하거나, $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (SCF) 공기극을 사용하는 구조가 알려져 있다. LSGM 재료의 전극과의 반응성 및 높은 소결 온도 등에 의해 현재까지 LSGM계 전해질을 이용한 단전지는 대부분 전해질을 단독으로 소결한 후 전극을 상대적으로 낮은 온도에서 코팅하여 제조하는 전해질 지지형 구조로 제조되고 있다.



4. 공기극 (cathode)

공기극에서는 전극표면에 흡착된 산소가 해리/표면확산을 거쳐 전극/전해질의 삼상계면으로 이동하여 전자를 얻어 산소이온으로 되고 생성된 산소이온은 전해질을 통해 연료극으로 이동하게 된다. 공기극은 높은 이온전도도와 전자전도도(50S/cm 이상)를 갖고, 산화분위기에서 안정하며 다른 구성요소와 화학반응 및 상호확산이 없을 뿐만 아니라 열팽창계수가 유사한 다공성 막이어야 한다. SOFC에서는 높은 가동온도로 인해 귀금속이나 전기전도성을 가지고 있는 산화물만이 공기극 재료로 사용될 수 있다. 백금, 팔라듐, 은과 같은 귀금속은 상당히 고가이기 때문에 실제 응용하기엔 부적합하며 특히, 은의 경우 장기간 사용하게 되면 증발로 인해 불안정하게 된다. 최근까지 불순물이 첨가되거나 혼합된 산화물이 주로 제안되고 연구되어 왔다. 현재 공기극으로 사용되는 재료로는 주로 perovskite 구조의 LaMnO_3 및 LaCoO_3 계에 첨가물이 첨가된 물질들이며, 보다 낮은 작동온도에서의 전극활성 증가를 위해 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 와 같은 이온/전자전도성 혼합 전도체(mixed ionic/electronic conductors, MIEC) 등이 최근 활발히 연구되고 있다.

공기극 재료는 작동 온도, 열팽창계수 및 화학적 반응성 등의 이유로 작동 온도 및 그에 적합한 전해질 조성에 크게 의존하여 결정될 수 밖에 없다. 표 2에 활발히 연구되고 있는 각종 공기극 재료 및 그에 적합한 전해질 물질/사용 온도를 정리하였다.

표 2. 사용온도 및 전해질에 따른 SOFC 공기극 재료 후보

사용 온도	전해질	공기극 재료
저온형 (600°C 이하)	GDC, SDC, LSGMC	$\text{Bi}_{0.2}\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35} + \text{Ag}$ $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ $\text{Sr}_{0.8}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta} + \text{GDC}$
중온형 (600~800°C)	GDC, SDC, LSGM	$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ $\text{Gd}_{0.8}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{O}_{3-\delta} + \text{GDC}$
고온형 (800~1000°C)	YSZ, ScSZ	$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{MnO}_{3-\delta} + \text{YSZ}$ $(\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})\text{MnO}_{3-\delta}$

4.1 금속 재료

금속은 우수한 전자 전도성을 가지나, 고온에서의 안정성이 문제가 되어서 사용할 수 있는 물질이 Pt, Pd, Au, Ag 등의 귀금속으로 한정된다. 또한 산소이온 전도도가 매우 낮아 전극으로 사용할 경우에 활성점인 삼상계면이 전해질과의 계면으로 제한되게 된다.^[17] 또한 고가의 귀금속을 사용함으로써 인해 제조 비용 상승의 원인이 되며, 특히 Au 및 Ag 등은 상대적으로 낮은 용융점으로 인해 작동온도에서의 다공성 미세구조의 변화나 높은 증기압에 의한 전극 물질의 손실 등의 문제가 일어나게 된다.

4.2 LaMnO_3 및 LaCoO_3 계 재료

LaMnO_3 는 perovskite 구조를 갖는 p형 반도체 산화물이다. LaMnO_3 의 perovskite 구조는 orthorhombic 또는 rhombohedral 격자구조로 변형이 일어난다. 순수한 LaMnO_3 는 실온에서 orthorhombic이고, 대략 387°C에서 orthorhombic-rhombohedral 상변화를 보인다. La가 과잉 첨가된 LaMnO_3 는 $\text{La}(\text{OH})_3$ 로 수화되어 구조의 분해를

초래하기 때문에, La가 부족한 LaMnO_3 가 SOFC의 응용에 보다 바람직한 것으로 알려져 있다. LaMnO_3 는 더 낮은 원자가 이온을 A나 B site에 치환시킴으로 재료의 전기전도성을 향상시키는 것이 가능하다. Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Ni^{2+} 또는 Mg^{2+} 와 같이 낮은 원자가 이온이 첨가된 LaMnO_3 가 주로 연구되어 왔으며, 이중 Sr이 첨가된 $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ 이 산화분위기에서의 높은 전기전도성으로 현재 SOFC의 공기극 재료로 선호되고 있다^[18]. $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ 계 전극에서 Mn은 높은 온도에서 이동성이 좋아 제조 과정에서 YSZ 전해질 속으로 쉽게 확산될 수 있고, 전기적 특성 또는 공기극과 전해질 구조를 변화시키는 것으로 알려져 있다. 제조 온도는 원자이동을 최소화하기 위해 1200°C 이하가 바람직하다고 알려져 있으며, 작동온도인 800~1000°C에서의 경우 Mn 원자의 확산으로 야기되는 문제점은 없는 것으로 알려져 있다. 한편 1200°C 이상의 고온에서는 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, SrZrO_3 등의 반응물이 형성되어 전지의 효율을 저하시킬 수 있다.

$(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ 는 Sr의 첨가에 따른 산소 이온 공공 형성으로 Mn^{3+} 가 Mn^{4+} 로 산화되며 electron-hole이 생성되어 전기전도성이 증가하는 성질을 나타낸다. $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ 은 높은 전자전도도, 열팽창 계수의 일치 및 화학적 안정성 등으로 인해 현재 SOFC용 양극 재료로 가장 많이 사용되고 있으나, 이온 전도도가 거의 없어서 반응이 삼상계면에서만 이루어지며 촉매 활성이 낮은 것이 단점이다. 또한 800°C 이하에서는 촉매 활성 및 전기전도성이 감소하게 되어 전극의 분극저항이 크게 증가하는 것으로 알려져 있다^[19]. 이러한 문제를 해결하기 위하여 이온전도도가 우수한 전해질 물질과의 복합화 및 삼상계면의 면적을 증가시키기 위한 미세구조의 제어 등의 방법이 사용되고 있다.

도핑된 lanthanum cobaltite (LaCoO_3)는 SOFC 양극으로 기대되는 또 다른 perovskite 산화물이다. LaMnO_3 와 유사한 p-type 전도도를 가지며, 전도도는 La 위치에 Sr이나 Ca와 같이 낮은 원자가가 치환됨으로써 높일 수 있다. 유사한 환경 속에서 LaCoO_3 는 LaMnO_3 에 비해 높은 전기전도도를 가지나 환원에 대한 상 안정성이 LaMnO_3 에 비해 매우 낮으며, YSZ에 비해 열팽창계수가 크고 반응성이 높은 등의 문제점을 가지고 있다.

4.3 혼합전도체 양극 물질

전자전도도가 높은 금속이나 LSM 등의 양극 물질에 이온전도도가 높은 전해질 물질을 첨가할 경우, 전지 반응이 일어나는 삼상계면의 면적을 양극 내부까지 증가시킬 수 있어 저온에서의 전극 활성이 크게 증가하게 된다. 또 다른 방법으로 전자전도도와 이온전도도가 모두 높은 단일상의 혼합전도체 물질을 찾는 연구가 진행되어 왔다. 이러한 이온/전자전도성 혼합전도체는 전극 전체의 표면에서 산소의 환원 반응을 일으킬 수 있어야 하며, 이를 위해서는 높은 산소 확산계수 및 전하 교환반응 속도계수를 가지고 있어야 한다. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF), $\text{Sm}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_3$, $\text{Gd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_3$, $\text{Nd}_{0.2}\text{Sr}_{0.8}\text{CoO}_3$ 등이 뛰어난 전자전도성과 함께 높은 이온전도성을 가지는 것으로 알려져 있으며, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF)는 매우 높은 이온전도 특성과 함께 낮은 공정온도에서도 소결되는 특성으로 저온 영역에서의 적용이 기대되고 있다. 그러나 이러한 물질들은 아직 전해질 물질과의 반응이나 높은 열팽창계수, 장기 사용시 미세구조 변화에 의한 물성 열화 등의 극복해야 할 문제들을 가지고 있다.

5. 연료극(anode)

SOFC 연료극의 주요 기능은 연료의 전기화학적 산화 반응이 일어나는 자리를 제공하는 것이다. 그러므로 연료극 촉매는 연료 산화촉매 물질이 아주 중요하고 전해질이나 연결재 재료와 화학적으로 안정해야 하며 열팽창 계수도 유사해야 한다. 또한 최근의 연구 동향은 전해질 두께를 최소화하기 위하여 연료극을 지지체로 하는 구조가 주된 추세이며, 이를 위해서는 기계적 물성 및 열 사이클에 대한 안정성도 매우 중요하다. 연료극 재료로 가장 많이 사용되는 물질은 Ni를 포함하는 cermet이며, 주로 Ni-YSZ cermet이나 Ni-GDC cermet이 많이 사용된다. Ni를 포함하는 연료극 재료는 수소 연료하에서는 뛰어난 전기 촉매 특성을 보이나, 수소 대신에 천연 가스와 같은 탄화수소계 연료를 사용하는 경우 카본침적과 황 피독에 의해 활성 저하가 일어나므로 이를 방지하기 위해 $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.15}(\text{CeO}_2)_{0.85}$ (YDC)



다공성 층을 전해질과 연료극 사이에 설치하거나, 탄화수소에 비활성인 Cu, Au, Ag 와 같은 물질을 Ni와 치환 또는 합금하여 사용하는 방식 등이 연구되고 있다. 또한 cermet 외의 혼합전도성 산화물 전극을 사용하려는 연구도 제안되고 있다.

5.1 Ni-YSZ계 연료극 재료

Ni-YSZ cermet은 가격이 싸고 고온의 환원 분위기에서 안정하며 열팽창 계수가 YSZ와 비슷하고 촉매 특성이 우수한 등의 장점으로 가장 널리 사용되는 SOFC용 연료극 재료이다. 전자전도체인 Ni와 이온전도체인 YSZ가 공존하여 전극반응에 필요한 활성점이 증가하며, Ni는 또한 수소의 전기화학적 산화를 위한 촉매 역할을 수행한다. 또한 YSZ는 Ni 입자를 분산시켜 cermet 제조 및 운전 중 Ni 입자 조대화를 억제하는 역할과, 열팽창 계수가 YSZ계 전해질과 비슷한 값을 갖도록 유지하는 역할을 한다. Ni와 YSZ는 넓은 온도 범위에서도 반응하지 않으므로, NiO+YSZ 복합체를 소결 공정으로 제조하고 연료 가스 분위기에서 환원시키는 방법으로 쉽게 Ni/YSZ 연료극을 제조할 수 있다.

Ni-YSZ cermet의 전기 전도도는 Ni 함량에 따라 크게 달라지며 percolation 이론에 따라 S곡선을 나타낸다. 일반적으로 30vol% Ni 함량(percolation threshold)을 경계로 연속상을 이루면서 최고의 전기전도도를 보이고 그 이상의 함량에선 전기전도도가 크게 증가하지 않는다. 전극을 제조하는 방법에 따라 전기화학 반응이 일어나는 삼상계면의 면적 및 Ni의 연속성 등이 크게 달라지게 되므로 미세구조의 제어가 전극 특성에 큰 영향을 주게 된다. 현재 제안되고 있는 최적의 미세구조는 지지체 하부의 경우 기공률, 기공크기 및 비표면적이 높은 다공성 구조를 갖고, 상부의 경우는 기공률 및 비표면적이 높으나 기공크기는 작은 기능층을 가지는 구조이다. 특히 Ni 입자간의 접촉에 의한 삼차원 연속상이 효율적으로 이루어지며, 장기 사용시에 미세구조 변화를 억제할 수 있도록 비교적 큰 YSZ 분말 표면에 Ni 나노 분말을 다공성으로 접합하는 방법 등이 제안되고 있다.

SOFC의 상업화를 위해서는 경제성 확보를 위해 수소 가스로의 외부 개질 과정을 거치지 않고 탄화수소를 바로 연료로 사용하는 것이 중요한데 이때 Ni-YSZ cermet 연료극의 단점은 탄화수소 연료 내에 포함되는 C와 S에 의해 쉽게 피독현상이 나타나는 점이다. Dry 연료 가스에 steam을 첨가하지 않고 충분히 높은 current density 인가 없이 CH₄와 CO를 직접 산화시키면 탄소 증착에 의해 연료극이 급격히 파괴되는 것으로 알려져 있으며, 또한 Ni는 천연 가스나 메탄이 직접 연료로 사용되는 경우 탄소 증착에 의해 전극 활성이 저하될 수 있다. Ni-YSZ에 Ag나 Mo를 첨가하면 탄소 증착에 대한 저항성이 증가하는 것으로 알려져 있다.

5.2 CeO₂계 연료극 재료

CeO₂는 CH₄ 산화촉매 특성이 우수하여 CH₄의 직접 전기화학적 산화가 가능하다. 반면 CeO₂계 재료의 단점으로 낮은 산소분압하에서 Ce⁴⁺가 Ce³⁺로 전이할 때 격자 팽창으로 인해 기계적 강도가 감소하여 전해질/연료극 계면에서 균열이 발생하거나 음극의 박리 현상을 발생시킬 수 있는데 Gd³⁺, Sm³⁺, Y³⁺ 등을 첨가하면 이런 현상이 억제된다. Ni-YSZ cermet과 유사하게 Ni-doped ceria cermet도 중·저온용 SOFC의 연료극으로 적용이 시도되고 있으며, 탄화수소 연료 사용시는 물론 수소 연료 사용시에 Ni-doped ceria cermet의 성능이 Ni-YSZ cermet보다 우수한 것으로 알려져 있다. Cu-CeO₂-YSZ 와 같이 Cu를 촉매로 사용하는 연료극 소재의 경우 탄화수소 연료 사용시에 특히 우수한 전극 활성을 가지게 되나, Cu의 낮은 용점으로 낮은 온도에서만 사용이 가능한 것으로 알려져 있다.

6. 연결재(interconnect)

연결재는 SOFC 스택 제조를 위한 핵심 재료이다. 연결재는 셀에서 연료와 공기를 서로 분리하여 교차되지 않도록 하므로 분리판이라 부르기도 한다. 연결재는 기본적으로 한 셀의 연료극과 이웃하는 셀의 공기극을 전기적으로 연결하는 역할(연결재)과, 공기극에 공급되는 공기와 연료극에 공급되는 연료 가스를 물리적으로 차단하는 역할(분리

판)을 한다. SOFC에 사용되는 연결재는 전기적 연결을 위한 높은 전기전도도(1S/cm 이상), 공기극 및 연료극 분위기 내에서의 화학적 안정성, SOFC 셀 구성요소들과의 열팽창계수 일치, 스택을 지지하기 위한 기계적 강도, 가공 용이성 및 가격 경제성 등이 요구된다. 고온에서의 안정성 문제로 LaCrO₃ 계열의 세라믹 연결재를 쓰는 것이 일반적이었으나, 최근 SOFC의 작동 온도를 낮추려는 노력과 함께, 우수한 전기전도도, 기계적 강도, 가공 용이성 등을 가지는 금속 연결재를 사용하려는 연구가 활발히 이루어지고 있다.

6.1 세라믹 연결재

세라믹 연결재의 가장 대표적인 재료로는 perovskite 구조를 갖는 LaCrO₃계 화합물이다. 이 재료는 연료극과 공기극 환경 모두에서 높은 전기전도도를 나타내며, 셀 구성요소들과의 열팽창계수의 적합성이 우수하며 안정성도 확보되어 고온형 SOFC의 연결재 소재로서 가장 많이 사용되고 있다^[20]. LaCrO₃ 자체는 공기중에서 소결성이 매우 낮기 때문에 Ca나 Sr 등의 알칼리토금속을 첨가하는 방법이 일반적으로 사용되고 있다. 이러한 첨가물은 공기중에서의 소결성을 크게 향상시킬 뿐만 아니라, Cr⁴⁺의 형성에 의해 전기전도도가 증가한다는 장점을 가진다. Ca를 첨가할 경우 환원분위기에서 산소 빈자리의 형성에 의한 부피 변화가 수반되나, Sr 첨가의 경우 미량의 Ti, Zr 등을 첨가하여 이를 완화할 수 있는 것으로 알려져 있다^[21].

세라믹 분리판은 고온에서의 전기적·화학적 안정성은 매우 우수하나 취성이 높고 가공성이 떨어지며, 특히 가격이 매우 비싸(전체 SOFC 스택 기준으로 금속 연결재를 쓸 경우에 비해 2배 이상) 중온형 SOFC의 경우 이를 금속으로 대체하려는 연구가 활발히 진행중에 있다.

6.2 금속 연결재

세라믹 연결재와 비교하여 금속 연결재는 가공성, 경제성 등의 장점 외에도 1) 열전도도가 우수하여 스택 온도분포가 균일해지고 평판형 스택에서 열용력을 낮출 수 있고, 2) 기계적 강도가 우수하고, 3) 가스투과가 없고, 4) 전기전도도가 우수하다는 장점이 있다. 그러나 금속 연결재는 고온에서의 사용에 의해 SOFC의 공기극 분위기에서 표면에 산화물이 형성되어 접촉저항이 급격히 증가하며, 화학적 불안정성에 의해 전극을 오염시켜 특히 공기극 활성을 저하시키는 단점을 가진다. 또한 세라믹으로 이루어진 셀과의 열팽창계수가 유사한 합금을 개발하는 것도 중요하다. 주로 사용하고 있는 합금 재료는 YSZ 전해질과의 열팽창계수가 유사하며 고온에서 안정하고 비교적 전기전도도가 높은 Cr₂O₃를 형성하는 ferritic Fe-Cr계 합금이다. 내산화성이 높은 Cr₂O₃를 안정적으로 형성시키고 열팽창계수를 최적화 하기 위해 Cr 농도를 17~26wt% 에서 조절하는 것이 일반적이며, Y, La, Ce, Zr, Ti 등의 미량 원소를 첨가하여 표면 산화물의 구성, 조직, 밀착성, 성장속도 등의 인자를 제어한다. 현재 개발된 대표적인 합금은 Hitachi Metals의 ZMG232, ThyssenKrupp의 Crofer22APU, Plansee의 Cr-5Fe1Y2O3 등이 있다. 그러나 이러한 금속 연결재는 아직 장기 사용시 산화물 성장에 의한 접촉저항 감소가 크며, 특히 Cr을 포함하는 합금의 경우 SOFC 가동 환경에서 휘발성의 Cr(VI)를 형성하여 공기극/전해질 계면에 Cr₂O₃로 환원 석출되어 공기극에서의 산소 환원 반응을 방해하며, 공기극 물질과의 반응에 의해 전극 활성을 감소시키는 것으로 알려져 있다^[22].

6.3 전도성 세라믹 코팅 기술

금속 연결재의 우수한 열적·기계적 성질, 가공성 및 경제성을 유지하면서 고온에서의 전기적·화학적 안정성을 증가시키기 위한 방법으로, 금속 연결재의 표면에 전도성 세라믹을 코팅하려는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 코팅 물질로는 기존의 공기극 재료인 perovskite 구조의 LSM, LSC, LSCF 등이 많이 사용되어 왔으며, 최근에는 spinel 구조의 (Mn, Co)₃O₄ 계 물질의 개발이 활발히 이루어지고 있다^[23]. 전도성 세라믹 코팅 기술은 금속 연결재를 단독으로 사용하였을 경우에 비해 전기적·화학적 안정성이 크게 증가하나, 비교적 치밀하고 두꺼운 세라믹을 금속 위에 코팅하여야 하므로 코팅 비용에 의한 제조 원가 상승이 큰 문제이며, 코팅층과 금속 연결재 사이의 계면 반응 및 코팅층을 통한 내부 산화 등에 의해 계면에 형성되는 산화물로 인한 저항 증가 등의 문제를 가지고 있다. 주로 사

용되는 코팅 기술은 spray pyrolysis, PVD, plasma spray, slurry coating, EPD 등이 있으며, 최근 상온에서 금속 연결체의 열적 열화 없이 치밀한 세라믹 층을 코팅할 수 있는 aerosol deposition 기술을 이용하려는 연구가 진행중이다^[24-26].

7. 최근 관심 기술

최근 고체산화물 연료전지에 대한 관심이 증대되고 있는 상황에서 소재, 공정, 시스템 등 다양한 부문에서 연구가 활발하게 진행되고 있으며 새로운 소재 및 공정 기술에 대한 시도도 다각도로 진행되고 있다. 본 고에서는 최근 시도되고 있는 SOFC 관련 신기술들중 그 중요성 및 파급효과가 클 수 있는 몇 가지 기술들에 대해 소개하고자 한다.

7.1 금속지지형 고체산화물 연료전지

현재 주로 연구되고 있는 세라믹 지지형의 경우 상대적으로 분극특성 제어가 용이한 연료극을 두껍게 만들어 기계적 강도를 만족시키고 있지만 최근에는 제작비용 절감, 고강도화, 용이한 작업성, 높은 열전도성, 빠른 시동(start-up) 등의 잠재적인 장점을 지닌 금속지지형 고체산화물 연료전지(metal-supported SOFC)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다^[27-33]. 이러한 금속지지형 SOFC는 두께를 현저히 줄일 수 있어 소형화 및 경량화에 유리할 수 있으며 취성이 큰 세라믹에 비해 기계적 강도 및 열 특성이 우수하고 값싼 금속지지체를 사용함에 따라 비용면에서 유리한 점을 지니고 있으며 특히 최근에는 중·저온형 SOFC용으로 관심을 받고 있다. 하지만 셀 제작 또는 운전동안 금속의 산화 및 열팽창계수의 차이에 기인하는 셀 성능의 저하가 일어날 수 있어 이에 대한 연구개발이 진행되고 있다.

금속지지형 SOFC를 연구해 온 대표적인 연구소 및 회사로는 Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), imperial college 및 Ceres Power Ltd (영국), Argonne National Laboratory (ANL), German Aerospace Center 등을 들 수 있으며, 그 중 몇 연구 그룹의 금속지지형 SOFC 연구 내용을 간략히 소개하겠다.

그림 7은 LBNL의 SOFC 그룹에서 제시한 SOFC 개발 진행방향을 나타내고 있는데 SOFC 기술 진화가 전해질 지지형, 연료극 또는 공기극 지지형에서 소재 및 공정비가 저렴한 고강도의 금속지지형으로 진행될 것을 예측하고 있다. 그림 8은 LBNL에서 2007년에 발표한 infiltration에 의한 제조 공정을 보여 주고 있다. LBNL의 기존 제조 방식인 Generation 1 방식에서는 고온(~1300°C)에서 공소결(cofiring)을 하였기 때문에 연료극의 Ni 입자들의 과도한 성장을 가져왔고 또한 금속 기판과 Ni 촉매와의 상호확산 문제가 발생하였다. Generation 1에서 발생한 여러 문제점

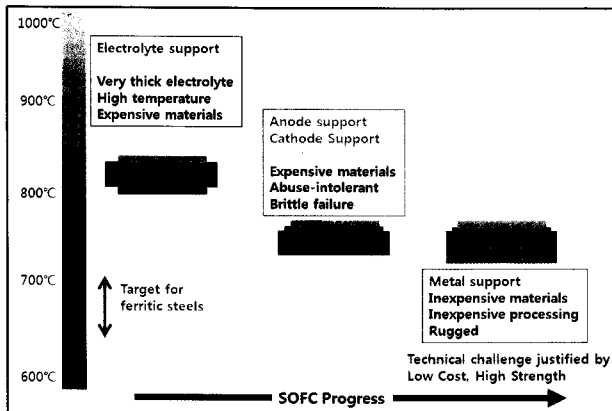


그림 7. SOFC evolution scenario predicated by LBNL^[31]

들을 극복하기 위해 고온에서 공소결 및 brazing에 의한 sealing을 한 후에 Ni와 LSM 촉매를 저온에서 셀에 침투 (infiltration)시키는 새로운 공정(Generation 2)을 개발하였는데, 이 공정으로 제작된 셀의 최대 전력밀도는 공기를 산화제로 사용했을 때 650°C와 700°C에서 각각 233 및 332mW/cm²를 나타내었다^[27].

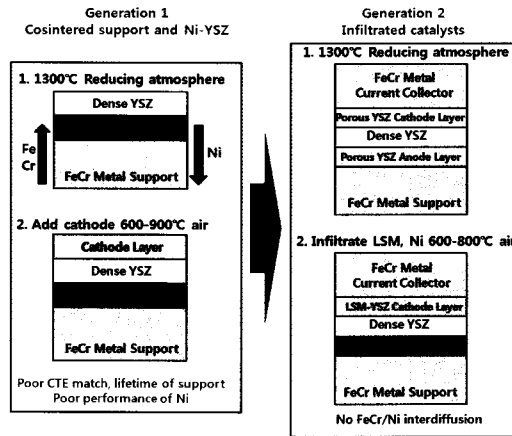


그림 8. Fuel Cell Fabrication Progress of LBNL-supported OSFC^[27, 31]

Ceres Power는 금속지지형 SOFC를 Imperial College와 공동으로 개발하여 현재 기술의 사업화를 진행하고 있다. 그림 9는 2005년 발표된 Ceres Power의 금속지지형 중온용 SOFC 셀의 개략도를 나타내고 있다. Ferritic stainless steel을 레이저 초미세 가공을 통해 가스유로를 만든 후 그 위에 Ni-CGO 연료극을 올렸다. 전해질은 Gd-doped ceria, 공기극은 LSCF-CGO 복합체를 사용하였다^[32].

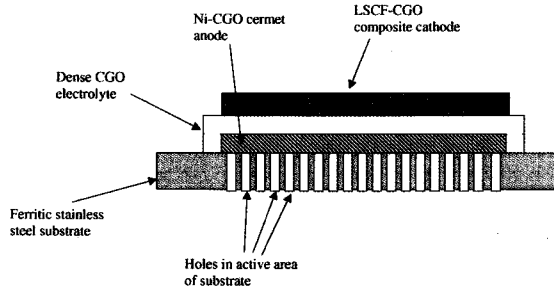


그림 9. Schematic diagram of a Ceres Power metal-supported IT-SOFC cell^[32]

그림 10은 2005년 발표한 ANL의 금속지지형 SOFC인 TuffCell의 셀 구조를 개략적으로 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 안정화된 zirconia 박막 전해질(~10 μ m)이 Ni-YSZ 연료극(~250 μ m) 위에 지지되고, 이것이 434 stainless steel 금속지지체 위에 결합된다.

상기와 같이 금속지지형 SOFC가 세라믹지지형에 비해 저온작동화, 저비용화, 고강도화 등 잠재적인 장점이 많이 있지만 셀출력 향상, 금속지지체의 산화문제 등 아직도 해결해야할 문제들이 있어 지속적인 연구/개발이 요구된다.

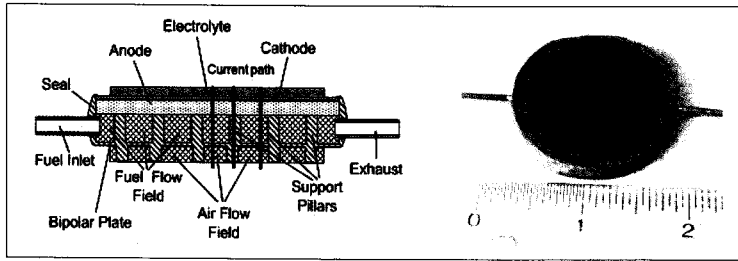


그림 10. Cross-Sectional Sketch and Photograph of a Three-Cell Stack of the Newly Designed TuffCell^[33]

7.2 에어로졸 증착법을 이용한 SOFC 소재 제조 기술

Aerosol deposition (AD) 법은 세라믹 또는 금속 막을 고속으로 제조할 수 있는 획기적인 막 형성 기술로서, 일본 산업기술종합연구소(AIST)에서 개발되어 최근 빠른 속도로 전파되고 있으며, 1 μ m 이하의 박막뿐만 아니라 수백 μ m 이상의 치밀한 후막을 단시간에 얻을 수 있어 최근 많은 관심을 모으고 있는 공정이다.^[34-36] 이 공정은 출발 원료로서 분말을 사용하며, 노즐을 통해 초음속의 빠른 속도(~500m/s)로 분사된 분말 입자가 기판에 충돌함으로써 막이 형성된다. 이와 같은 분말 충돌 원리를 이용한 막 형성방법은 기존에도 thermal spray coating이나 cold-gas spray coating 등과 같은 유사한 공정이 있으나 thermal spray coating은 증착될 물질을 용융점까지 가열해야 하며, cold-gas spray coating의 경우에도 용융점보다는 낮지만 여전히 물질의 연화점까지 온도를 높여야 한다. 반면, AD 공정의 가장 차별화되는 특징은 치밀한 막의 증착이 상온에서 이루어진다는 점이다. 따라서 증착시 기판과 막 사이에 어떠한 계면반응도 일어나지 않으며, 고분자나 금속과 같이 다양한 물질이 기판으로 사용될 수도 있다. 또한 코팅 분말과 증착된 막 사이의 조성 변화가 없으므로 복잡한 조성의 화합물로 구성된 막을 쉽게 제조할 수 있다는 장점도 가지며, 노즐과 기판 사이에 적절하게 고안된 마스크를 삽입함으로써 증착과 동시에 막의 패터닝(patterning)도 가능하다. 그림 11에 대표적인 aerosol deposition 장비의 개략도를 나타내었다.

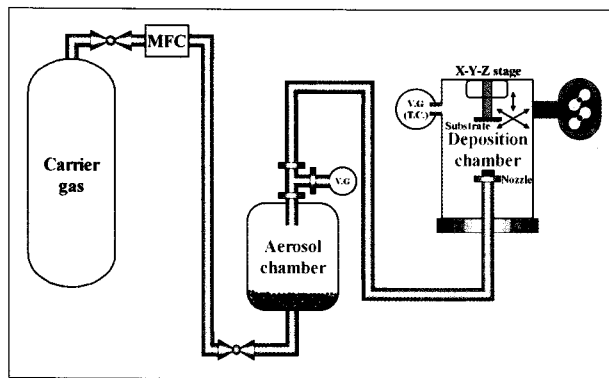


그림 11. Aerosol deposition 장비 개략도^[35]

현재 AD공정을 이용한 후막 제조에 관한 연구는 국내의 재료연구소 연구팀을 비롯하여 AIST의 Akedo 그룹 등 전 세계적으로 소수의 몇 개 기관에서 수행되고 있으며, 특히 국내에서는 재료연구소에서 최초로 AD공정을 도입하였고, 자체 제작한 장비를 사용하여 지능형 후막, 압전 소자 제조, 바이오 코팅, 광촉매 코팅, 연료전지 연결재의 내산화 코팅 기술 개발 연구 등에서 다양한 기능성 막 등을 성공적으로 제조한 바 있다^[24-26, 37-43]. 그림 12-14^[37-43]에 AD 공정을 이용하여 제조된 다양한 박막들을 나타내었다. AD 코팅 공정의 특징들을 정리하면 다음과 같다.

1. 고속코팅 (코팅 속도: 분당 두께 30 μm 코팅 가능)
2. 상온에서 치밀하고 균열이 없는 코팅층 형성
3. 기공형성제의 도입을 통해 다공성 후막 형성 가능
4. 광범위한 두께의 코팅 (sub- μm ~ 수백 μm)
5. 코팅층의 조성 및 화학양론비의 제어 용이
6. 수십 nm 이내의 결정립들을 갖는 투명한 세라믹 코팅층 제작
7. 금속, 세라믹, 경질 고분자 등 다양한 기판 사용
8. 다양한 세라믹스 소재 코팅 가능

AD 공정은 특히 기존의 세라믹 코팅 기술로는 제조하기 어려운 10 μm 내외의 치밀한 후막을 상온에서 손쉽게 제조할 수 있어 치밀하고 균열이 없는 SOFC 박막 전해질을 고온 공정을 거치지 않고 얻을 수 있으며, 또한 다공질 후막의 형성이 가능하다는 점에서 공기극 등의 전극재료로의 응용도 가능하다.

재료연구소에서는 현재 AD 공정기술을 응용한 대면적의 전해질 코팅기술, 중·저온용 SOFC 전해질 및 전극 소재기술 개발에 관한 연구를 수행하고 있으며, 상온 치밀막 코팅 기술의 특징을 이용하여 stainless steel 위에 전도성 세라믹스를 코팅하여 기존 금속 연결재의 내산화 특성 및 Cr 휘발 억제 특성을 비약적으로 향상시킬 수 있는 기술을 개발하고 있다(그림 15^[24-26, 44, 45]).

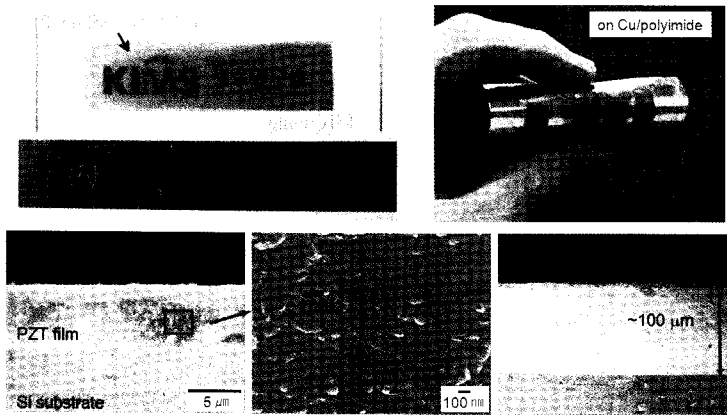


그림 12. 에어로졸 증착법을 이용해 다양한 기판 위에 제조된 압전 필름 및 그 미세구조

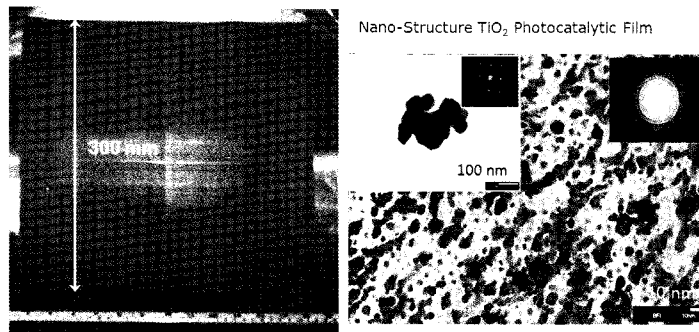


그림 13. 에어로졸 증착법을 이용해 제조된 나노구조 TiO₂ 광촉매 필름 및 그 미세구조



저렴한 ferritic stainless steel(STS 400계열) 위에 다양한 전도성 세라믹($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$, $(\text{Mn}, \text{Co})_3\text{O}_4$, LaNiO_3)를 AD 공정으로 코팅한 후의 산화실험 전후를 조사한 결과, 코팅층에 균열이나 기공 등의 결함이 없으며 기지인 ferrite계 stainless steel과의 계면 접착 상태도 산화실험 전후 모두 양호함을 알 수 있었다. 전기저항 역시 stainless steel은 단시간에 빠르게 증가하였으나 전도성 세라믹을 코팅한 시편은 800°C 에서 1000시간까지 노출하여도 표면 Cr 농도가 1mol% 이하이며, ASR(aera specific resistance)가 $10\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 이하의 매우 낮은 값을 나타내었다^[24-26, 44, 45].

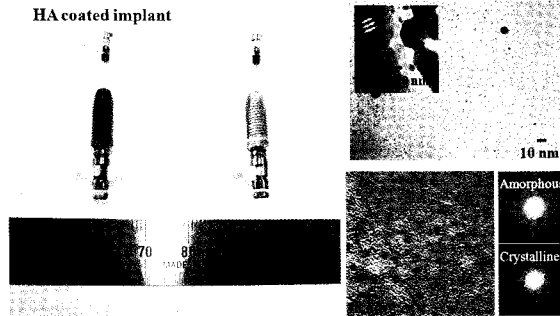


그림 14. 생체친화성 세라믹 코팅 기술이 적용된 임플란트 및 코팅층의 미세구조

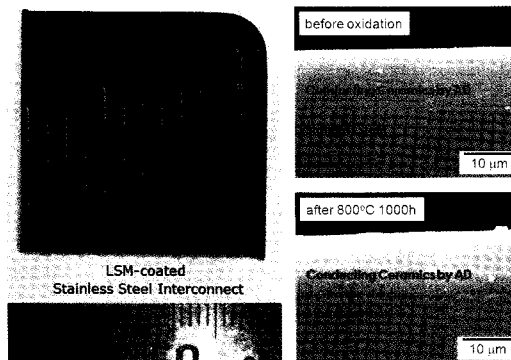


그림 15. SOFC 연결재 위에 코팅된 전도성 세라믹스 및 산화실험 전후의 미세구조

8. 결론 및 요약

고체산화물 연료전지에 대한 연구/개발은 한 때 침체기를 가졌지만 연료전지 가운데 효율이 가장 높고 환경 특성이 우수하며 복합 발전시 약 70% 가까운 발전효율을 기대할 수 있어 최근 다시 활발한 기술 개발이 진행되고 있다. 미국, 일본, 독일 등 선진국들의 경우 고온용 SOFC 기술은 이미 상용화 수준에 이르렀고, 국내에서도 750°C 이상에서 작동하는 고온용 SOFC 시스템 기술 개발이 진행되고 있다. 하지만 향후 지속가능한 에너지원에 대한 수요를 충족시키고 SOFC 시스템의 범용화를 위한 가격 경쟁력 확보를 위해서는 중·저온에서 작동 가능한 SOFC 기술 개발이 필요하고 이를 위해서는 가장 중요한 구성 소재인 전해질/전극 소재 기술 및 공정 기술 개발이 절실히 요구된다. 저온 작동형 셀 소재는 단지 소재만의 개발이 아니라 그 소재를 셀로 구현할 수 있는 공정 기술(예: 저온 코팅 및 소

결 기술)의 개발이 동시에 수반되어야 하며 이를 통해 고효율, 고내구성의 중·저온형 SOFC 개발을 위한 원천기술 확보가 가능하게 된다.

❁ 참고 문헌

- [1] W.R. Grove, *Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. XIV (1839) 127–130.
- [2] W. Winkler ed., *FCTESTNET Fuel Cell Survey by Region* (2006).
- [3] M. Yano et al., *Solid State Ionics*, 177 (2007) 3351–3359.
- [4] 임탁형, 이승복, 송락현, 신동열, *기계와재료* 18(1) (2006) 30–44.
- [5] 배중면, 유영성, *세라미스트* 6(4) (2003) 19–31.
- [6] <http://en.wikipedia.org/wiki/SOFC>
- [7] V.A.C. Haanappel et al., *J. Power Sources*, 141 (2005) 216–226.
- [8] C.B. Choudhary, H.S. Maiti, and E.C. Subbarao, *Solid Electrolytes and Their Applications*, Plenum Press, New York (1980) 1–80.
- [9] E.C. Subbaro, *Zirconia—an overview*, *Advances in Ceramics*, The American Ceramic Society, Columbus, OH (1981) 1–24.
- [10] J.F. Baumard and P. Abelard, *Defect Structure and Transport Properties of ZrO₂-based Solid Electrolytes*, *Advances in Ceramics*, The American Ceramic Society, Columbus (1984) 555–571.
- [11] J.W. Fergus, *J. Power Sources*, 162 (2006) 30–40.
- [12] B.C.H. Steele, *Solid State Ionics*, 129 (2000) 95–110.
- [13] V.G. Gattow and D. Schuetze, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 328 (1964) 44–68.
- [14] T. Ishihara et al., *Solid State Ionics*, 113–115 (1998) 585–591.
- [15] T. Ishigara et al., *Chem. Mater.*, 11 (1999) 2081–2088.
- [16] T. Ishigara et al., *Chem. Commun.* (1998) 2647.
- [17] F.K. Mogham, D.A. Stevenson, *J. Electrochem. Soc.*, 133 (1986) 1329–1331.
- [18] N.Q. Minh and T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Elsevier, Amsterdam (1995) 1–3.
- [19] M. Juhl et al., *J. Power Sources*, 61 (1996) 173–181.
- [20] E.I. Tiffe et al., *Phy. Chem.*, 949 (1990) 978.
- [21] H. Yokokawa et al., *Fuel Cells*, 1 (2001) 117–131.
- [22] H. Tu and U. Stimming, *J. Power Sources*, 127 (2004) 284.
- [23] Z. Yang et al., *Electrochem. Solid ST.*, 11 (2008) B140.
- [24] J.-J. Choi et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 (2007) 1926–1929.
- [25] J.-J. Choi et al., *J. Am. Ceram. Soc.*, 91 (2008) 2601–2606.
- [26] J.-J. Choi et al., *J. Mater. Sci.*, 44 (2009) 843–848.
- [27] M.C. Tucker et al., *J. Power Sources*, 171 (2007) 477–482.
- [28] R.T. Leah, N.P. Brandon, and P. Aguiar, *J. Power Sources*, 145 (2005) 336–352.
- [29] S. Elangovan et al., *J. Mater. Eng. Perform.*, 13 (2004) 265.
- [30] J.D. Carter et al., *2002 Fuel Cell Seminar* (2002).
- [31] M.C. Tucker et al., “Metal Supported SOFCs” presented at Fuel cell seminar, (2007).



- [32] R.T. Leah, N.P. Brandon, and P. Aguiar, J. Power Sources, 145 (2005) 336–352.
- [33] J. David Carter, Deborah Myers, and Romesh Kumar, The 30th International Conference & Exposition on Advanced Ceramics and Composites, Cocoa Beach Florida, January 22–27, 2006.
- [34] J. Akedo and M. Lebedev, US Pat. Pub. No. US2005/0181208 A1 (2005).
- [35] 박동수 외, 기계와재료 18 (2006) 6–20.
- [36] 최종진, 한병동, 박동수, 기계와재료 18 (2006) 21–38.
- [37] J.-J. Choi et al., J. Appl. Phys., 102 (2007) 044101.
- [38] J.-J. Choi et al., J. Am. Ceram. Soc., 90 (2007) 3389–3394.
- [39] J. Ryu et al., Appl. Phys. Lett., 90 (2007) 152901.
- [40] B.-D. Hahn et al., Jpn. J. Appl. Phys. Part I, 47 (2008) 5545–5552.
- [41] B.-D. Hahn et al., J. Am. Ceram. Soc., 92 (2009) 683–687.
- [42] J. Ryu et al., Appl. Catal. B, 83 (2008) 1–7.
- [43] J. Ryu et al., Catal. Commun., 10 (2009) 596–599.
- [44] J.-J. Choi et al., 대한민국 특허 출원번호 10-2008-0121098.
- [45] J.-J. Choi et al., 대한민국 특허 출원번호 10-2009-0027115.



최 준 환

· 재료연구소 기능세라믹연구그룹 책임연구원
· 관심분야 : 기능소재 코팅공정, 저온형 SOFC 셀
소재, 환경 촉매, 다공성 필터
· E-mail : jchoi@kims.re.kr



최 종 진

· 재료연구소 기능세라믹연구그룹 선임연구원
· 관심분야 : 저온형 후막 재료, 박막형 SOFC 전해질
및 양극 제조기술
· E-mail : finaljin@kims.re.kr



박 동 수

· 재료연구소 기능재료연구본부장
· 관심분야 : 신코팅 공정, 기능성 세라믹 코팅소재
· E-mail : pds1590@kims.re.kr