

고체산화물 연료전지용 금속소재/ 부품의 최근 연구동향

문성모, 양철남, 정용수 | 재료연구소

[요약문]

연료전지는 무공해 동력원 또는 무공해 발전설비로서 필수적으로 요구되는 미래형 친환경 장치이다. 현재 발전용 연료전지를 중심으로 빠르게 기술발전이 이루어지고 있고, 발전용 고체산화물 연료전지는 가장 유망한 분야 중 하나로 산업계의 많은 관심을 받고 있다. 고체산화물 연료전지의 상용화에 있어서 해결해야 할 가장 큰 문제는 대용량화 기술 개발 및 제조비용을 낮추는 일이며, 단가 및 대용량화 문제를 해결하기 위해서 필요한 핵심부품 중의 하나가 금속분리판 및 금속전류집전체이다. 본 고에서는 고체산화물 연료전지용 금속소재기술 및 부품제조기술의 연구개발 동향을 소개하고 앞으로 나아가야 할 연구방향에 대해서 논의해 보고자 한다.

1. 서론

고체산화물연료전지(SOFC, Solid Oxide Fuel Cell)는 고온에서 작동하는 고체산화물을 전해질로 사용하는 연료전지로서 고온에서 작동하기 때문에 에너지변환 효율이 높고 다양한 연료의 사용이 용이한 장점이 있다. 따라서 현재 전 세계적으로 가장 활발하게 연구되고 있는 연료전지 분야이다. 현재 고체산화물 연료전지가 직면하고 있는 가장 큰 문제점은 높은 작동온도에서 견딜 수 있는 저렴한 소재가 개발되어 있지 않다는 점이다. 특히 사용되는 소재의 양이 가장 많은 분리판(Separator) 또는 연결재(Interconnect) 소재의 개발은 고체산화물 연료전지의 상용화를 위해서 필수적이다. 초기 고체산화물 연료전지용 분리판 소재로는 고온에서 안정한 세라믹 소재가 주로 사용되었으나 가격이 비싸고 열충격에 약한 단점이 있어 상용화에 어려움이 많았다. 최근에는 전해질 소재의 이온전도성 개선뿐만 아니라 전해질을 치밀하면서 얇게 제조하는 기술적 발전이 이루어져 전해질의 저항을 크게 낮추었다. 따라서 800°C 이하의 온도에서도 다른 연료전지와 비교했을 때 충분한 경쟁력을 가질 만큼 높은 성능을 나타냄으로써 저렴하면서 전기전도도 및 강도가 높은 금속분리판 소재의 이용이 가능하게 되었다. 한편, 금속소재를 분리판으로 이용할 경우 귀금속을 제외한 대부분의 금속소재는 고온의 산화성 분위기에서 빠르게 퇴화되는 단점을 가지고 있다. 금속분리판 소재의 산화는 저항의 증가뿐만 아니라 셀의 오염 등을 야기시킬 수 있어서 연료전지의 신뢰성을 떨어뜨리는 주요인이다. 따라서 저렴하면서도 고온 내산화성을 향상시킬 수 있는 금속소재의 설계, 표면 처리 또는 코팅기술의 개발은 고체산화물 연료전지의 상용화에 있어서 매우 중요하다. 본 고에서는 현재 진행되고 있는 고체산화물 연료전지 분리판용 금속소재의 연구개발 동향 및 연구결과들을 소재의 요구특성 및 면비저항(ASR, Area Specific Resistance) 관점에서 정리하였으며 이를 기초로 앞으로의 고체산화물 연료전지용 금속소재의 개발방향에 대해서 제시해 보고자 한다.



2. 고체산화물 연료전지의 형태에 따른 금속부품의 기능 및 명칭

고체산화물 연료전지는 크게 평판형과 관형으로 나뉜다. 평판형은 고분자연료전지(PEFC, Polymer Electrolyte Fuel Cell)와 유사한 구조로 그림 1과 같이 판상의 전해질과 전극 그리고 셀들을 분리해주는 판상의 분리판 들로 구성된다. 이러한 분리판은 셀 간의 전기적 연결뿐만 아니라 반응가스의 분리, 반응가스의 공급통로 제공 및 셀의 기계적 강도 제공 등의 기능을 수행하게 되며, 연료전지의 작동온도가 낮을 경우 금속 소재들을 분리판으로 사용할 수 있다.

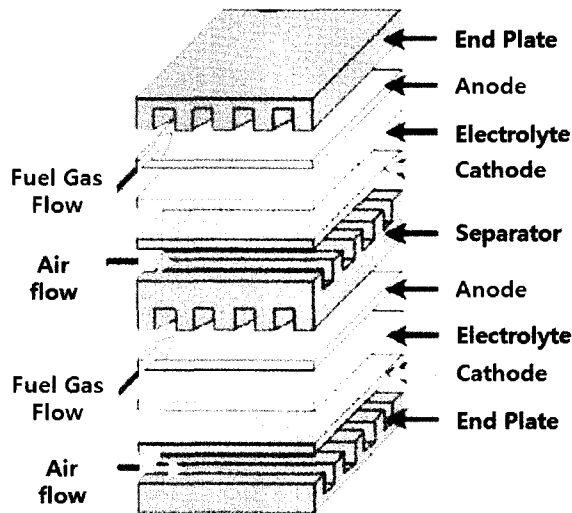


그림 1. 평판형 고체산화물 연료전지 스택의 구성

관형 고체산화물 연료전지는 원통형과 평판형으로 나뉘며, 전극과 전해질이 관형으로 되어 있으며 셀과 셀 사이에는 전기적 연결을 목적으로 하는 “연결재”가 있다. 연결재로는 전자전도성을 가지는 세라믹 또는 금속소재가 사용된다.

그림 2는 전류집전 방식에 따른 원통형 SOFC의 3가지 종류를 보여주는 그림이다. 그림 2(a)는 전류가 관의 원주 방향으로 흘러 연결재에 도달하는 방식이며, 그림 2(b)는 전류가 관의 길이방향으로 흘러 다음 셀에 연결되는 방식이며, 그림 2(c)는 하나의 관 표면에 연료극과 공기극을 시리즈로 연결하는 다전지식 방식이다. 그림 2(a) 원주방향 접류집전 방식 및 그림 2(c)의 다전지식 방식의 경우 셀과 셀을 연결시켜 주는 짧은 금속연결재가 필요하다. 반면에 그림 2(b) 길이방향 집전방식의 경우 셀과 셀을 연결시켜주는 금속연결재가 상대적으로 길며 또한 길이방향의 저항을 줄이기 위해서 원통형 셀의 내부 및 외부에서 전극을 감싸고 있는 금속 전류집전체 (Current collector)가 추가적으로 필요하다. 따라서 단순히 금속 연결재나 금속전류집전체의 저항만을 고려한다면 그림 2(b)의 길이방향 집전방식의 저항손실이 가장 크다. 하지만 전극의 저항을 고려한다면 그림 2(a) 원주방향 접류집전의 경우 매우 좁은 전극의 단면을 따라 전류가 흐르므로 전극에서의 저항손실이 매우 커진다. 따라서 저항에 의한 에너지 손실을 계산할 경우에는 연결재 및 전류집전체의 저항뿐만 아니라 전극을 통한 전류이동에 기인한 저항손실까지 모두 고려해야 한다.

관형에서 사용되는 연결재나 전류집전체는 단순히 전기적 연결 및 전류의 통로 역할만을 하는 반면, 평판형에서의 분리판은 전기적 연결뿐만 아니라 반응가스의 분리·공급통로 제공·기계적 강도유지 등의 역할을 수행한다. 따라서 평판형과 관형에 따라 요구되는 금속소재의 특성이 다를 수 있다. 고체산화물 연료전지에 사용되는 금속 분리판, 연결재 또는 전류집전체의 요구특성에 대해서는 다음 장에서 보다 구체적으로 설명하였다.

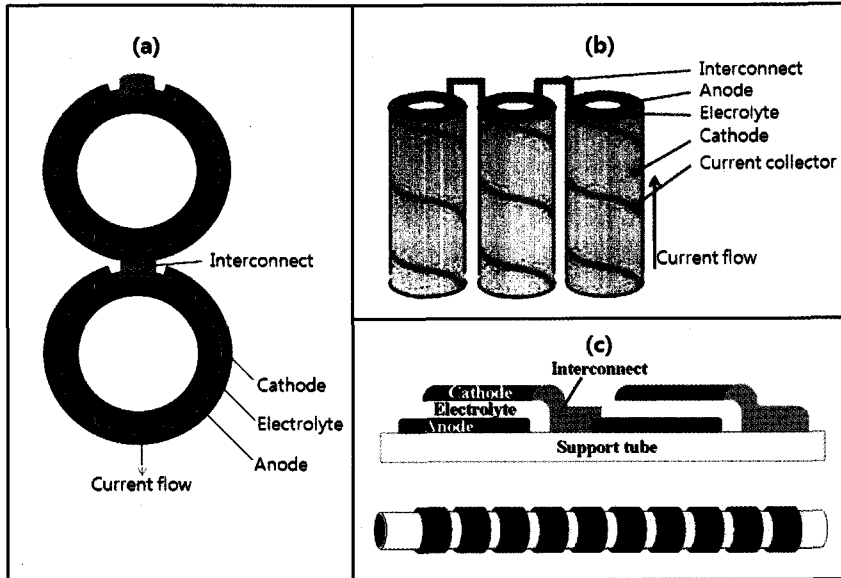


그림 2. 원통형 고체산화물 연료전지의 3가지 집전 방식

3. 고체산화물 연료전지용 금속분리판, 연결재 및 전류집전체의 요구특성

고체산화물 연료전지에 사용되는 금속분리판, 연결재 또는 전류집전체 소재의 요구특성은 연료전지의 성능을 유지하는데 필요한 기능을 만족시켜야 할 뿐 아니라 사용시간에 따른 성능의 저하·셀 오염·셀 파손 등의 문제가 발생하지 않아야 한다. 또한 상업성을 만족시키기 위해서 소재의 가격 및 부품 제조의 용이성 등의 다양한 특성이 요구된다. 고체산화물 연료전지에 사용되는 금속분리판 소재의 요구특성을 다양한 관점에서 분류하여 아래 표 1에 나타내었다.

금속분리판의 경우 요구항목은 크게 반응가스 이동의 최대화·전자전도의 최대화·안정성 유지·상업성 확보 등 4가지로 분류될 수 있으며, 해결해야 할 문제로는 성능확보·신뢰성 확보·가격경쟁력 확보 문제로 나눌 수 있다.

표 1. 고체산화물 연료전지용 분리판의 요구특성

| 요구항목 | 요구특성 | 달성방법 | 미확보시 문제 | 문제의 종류 |
|-----------------------|------------|---------------------------|--------------|--------|
| 빠른 가스 이동 | 넓은 기체확산 공간 | 구조 설계 | 낮은 전극 성능 | 성능 |
| | 짧은 확산거리 | 구조 설계 | | |
| 쉬운 e 이동 (높은 전자전도도) | 낮은 저항 소재 | Cu, Ni, Fe... | 큰 저항열 손실 | |
| | 넓은 집전체 단면적 | 구조 설계 | | |
| | 넓은 접촉저항 | 접촉 페이스트 이용 | | |
| | 짧은 집전체 길이 | 구조 설계 | | |
| 안정성 | 높은 내산화성 | 전자전도성 산화물 코팅, 표면처리, 소재 개발 | 저항 증가 & 셀 오염 | 신뢰성 |
| | 전극과 낮은 반응성 | 전극과 반응성이 없는 소재 선정 | 전극 성분 변화 | |
| | 비 휘발성 | 낮은 휘발성 소재 선정 | 셀 오염 | |



| 요구항목 | 요구특성 | 달성방법 | 미확보 시 문제 | 문제의 종류 |
|------|------------|--------------------|-----------------------|--------|
| 안정성 | 낮은 열 응력 발생 | 낮은 열팽창계수 소재 선정 | 균열생성 및 접촉저항 증가 | 신뢰성 |
| | | 경사 구조 이용 | | |
| | 높은 열전도도 | 금속 집전체 이용 | 불균일한 온도분포 & 기동시간이 길어짐 | |
| | 기계적 강도 | 소재 선정 | 셀 파손 | |
| 상업성 | 저렴한 소재 비용 | 저렴한 소재 및 소재 사용량 저감 | 단가 상승 | 가격 |
| | 높은 가공성 | 용이하며 저렴한 제조 공정 적용 | | |

평판형 고체산화물 연료전지에 필요한 금속분리판의 요구특성을 보다 자세하게 소개하면 다음과 같이 9가지로 분류할 수 있다.

3.1 높은 전기전도도

연료전지에 사용되는 분리판 소재는 기본적으로 높은 전기전도도를 가져야 한다. 이는 연료가스로부터 전기화학 반응을 거쳐서 변환된 전기에너지가 도선을 통하여 이동할 때 도선의 저항에 의해서 열로 손실되기 때문이다. 전자 전도도가 높은 금속으로는 값이 비싼 Ag 나 Au, 그리고 용점이 낮은 Al을 제외하면 Cu·Ni·Fe 등이 있으며, 금속 소재별 전기전도도 및 가격을 보다 자세하게 정리하여 표 2에 나타내었다. 전기전도도 및 가격만을 고려한다면 Cu가 가장 바람직한 분리판 소재이나 내산화성이 약하여 그대로 사용이 불가능하며, 만약 내산화성 소재로 코팅하여 내부의 Cu를 보호해 줄 수 있다면 가격과 성능을 동시에 만족시킬 수 있을 것이다. Cu 소재 다음으로 경쟁력이 있는 소재는 Cr을 함유한 Fe계 소재로서 가격경쟁력이 높고 내산화성도 뛰어나 현재 가장 많은 연구개발이 이루어지고 있는 소재이다. Ti 소재의 경우 전기전도도가 낮을 뿐만 아니라 가격도 비싸며 표면저항도 높아서 금속분리판 소재로서는 적절하지 않은 것으로 판단된다.

표 2. 금속소재의 전기전도도 및 가격 비교

| | Electrical Conductivity (S · cm ⁻¹) | Relative conductivity to Ag | MP [°C] | Price, 2008→2009(\$/kg) | Price for the same conductance with Ag |
|----------|---|-----------------------------|---------|-------------------------|--|
| Ag | 6.31E+05 | 100% | 961 | 580 → 480 | 1.00 |
| Cu | 5.96E+05 | 95% | 1084 | 8 → 5 | 0.01 |
| Au | 4.52E+05 | 72% | 1064 | 32,250 → 35,480 | 103.19 |
| Ni | 1.43E+05 | 23% | 1453 | 20 → 15 | 0.14 |
| Fe (+Cr) | 9.30E+04 | 15% | 1535 | 0.5 → 1.7 | 0.02 |
| Ti | 2.30E+04 | 4% | 1660 | 66 → 44 | 2.51 |

3.2 낮은 접촉저항

셀 내부의 저항은 소재의 저항뿐만 아니라 전극과 접촉하는 표면의 저항과도 밀접한 관계가 있다. 금속분리판 소재의 표면저항은 표면에 형성된 산화물의 존재와 관련되어 있다. 또한 접촉저항은 소재의 표면 저항 뿐만 아니라 스택의 제조기술과 관련된 전극/분리판의 접촉면에 가해진 압력의 균일성 및 접촉면적의 크기 등에도 크게 영향을 받는다.

3.3 높은 내산화성

고온에서 금속분리판 소재의 산화는 연료전지의 성능을 저하시키는 주된 원인 중 하나로서 표면저항을 증가시켜 저항열 손실을 증가시키거나 셀을 오염시켜 전극반응을 약화시키는 문제를 발생시킬 수 있다.

3.4 전극과의 낮은 반응성

금속 분리판은 연료극 및 공기극과 접촉하는 상태로 고온에서 작동한다. 따라서 상호확산 현상이 일어날 경우 중간층의 생성으로 저항손실이 야기되거나 전극 상에 원하지 않은 상이 생겨서 전극의 활성이 떨어질 수 있다. 따라서 기본적으로 전극과의 반응성이 없는 분리판 소재를 선정해야 하며, 만약 반응성이 있는 분리판 소재를 사용할 경우에는 전극과 직접 접촉하지 않도록 상호확산의 장벽역할을 하는 중간층을 형성시켜 주어야 한다.

3.5 비휘발성

현재 가장 널리 사용되고 있는 금속 소재는 전자전도성이 상대적으로 높으면서 보호성이 뛰어난 크롬산화물을 형성하는 페라이트계 스텐리스강이다. 하지만 고온에서 장시간 사용하면 $\text{CrO}_3(\text{g})$ 나 $2\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$ 와 같은 +6가 크롬이 가스 상태로 휘발하여 공기극으로 이동하고 공기극 표면에서 $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$ 환원되어 공기극의 성능을 저하시킨다. 따라서 고온에서 휘발성이 나타나지 않도록 소재의 성분을 제어하거나 또는 크롬 성분이 휘발하지 않도록 표면에 보호성 코팅층이 자연적으로 형성되도록 유도하는 방법들이 개발되고 있다.

3.6 낮은 열응력 발생

고체산화물 연료전지는 고온에서 작동하기 때문에 기동 시에는 상온에서 작동온도까지 매우 큰 온도변화를 감당해야 한다. 특히 셀을 구성하는 전해질/전극/금속분리판 계면의 경우 서로 다른 상들이 접촉하고 있어서 열팽창계수의 차이가 클 경우 열응력의 발생하여 세라믹 소재가 파손되는 문제가 발생한다. 특히 금속분리판 소재의 열팽창계수가 세라믹 전극소재의 열팽창계수보다 크게 되면 세라믹 소재에 인장응력이 작용하여 쉽게 균열이 발생할 수 있기 때문에 주의가 필요하다. 일반적으로 많이 사용되는 전해질 소재 · 전극소재 · 금속분리판 소재들의 열팽창 계수를 보면 전해질 소재인 YSZ의 경우 $10\sim 11 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 연료극 소재인 Ni-YSZ는 $11.5\sim 12.8 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 공기극 소재인 LSM은 $10\sim 11 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ LSCF는 $14\sim 17 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 의 값을 가진다. 현재 가장 널리 연구되고 있는 페라이트계 스텐리스 소재의 경우 $9.9\sim 13.5 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 의 값을 보이며 이는 세라믹 소재의 열팽창계수와 유사하여 열응력 발생을 크게 줄일 수 있다^[1-7].

3.7 높은 열전도도

분리판 소재의 열전도도는 연료전지 내부의 온도를 균일하게 유지하는데 매우 중요하다. 분리판 소재의 열전도도가 낮을 경우 위치에 따른 온도 불균일성이 커져서, 초기 기동시간이 길어지는 문제 · 온도차이에 의한 열응력 발생 문제 · 국부적인 반응에 기인한 수명 단축 등의 다양한 문제들이 발생할 수 있다.

3.8 높은 기계적 강도

평판형 분리판 소재의 경우 셀을 지탱하는 역할을 수행하기 때문에 기계적 강도가 높은 소재가 필요하다. 특히 고온에서 장시간 사용하기 때문에 고온강도, 크리프 저항성 등이 높아야 한다.

3.9 저렴한 소재 가격 및 용이한 가공성

국내의 고체산화물 연료전지 동향을 보면 현재 상업화를 목적으로 발전용 시스템을 개발하고 있는 중이다. 상업화에 있어서 필수적으로 요구되는 것이 저렴한 소재의 사용으로 단가를 낮추는 일이며, 또한 소재의 가공성이 좋아야 스택 제조 공정가격을 낮출 수 있다. 평판형 고체산화물 연료전지에 사용되는 금속분리판의 경우 유로 형성공정이



용이해야 하며, 관형 전류집전체의 경우 메쉬 또는 와이어 형태로 제조하는 공정이 용이해야 하며 또한 전극에 붙이는 공정에서 소성변형이 일어날 경우 파손되지 않아야 한다.

평판형 고체산화물 연료전지에 사용되는 금속분리판의 경우 한 면은 수소분위기에 접하고 다른 한 면은 산소분위 기하에서 사용된다. 따라서 개발된 소재는 수소취성에 강하며 동시에 내산화성도 높아야 한다. 반면에 관형 고체산화물 연료전지의 경우 수소분위기에서만 사용되는 연료극 전류집전체와 산소분위기에서만 사용되는 공기극 전류집전체가 각각 분리되어 존재한다. 따라서 연료극용 전류집전체 소재의 경우 높은 내산화성이 요구되지 않고 수소취성에 견디는 소재가 요구되는 반면, 공기극 전류집전체 소재의 경우는 높은 내산화성이 요구되는 특징이 있다.

4. 고체산화물 연료전지용 금속분리판 소재의 연구개발 동향

고체산화물 연료전지용 금속소재에 대한 연구는 기본적으로 고온의 산소분위기에서 표면비저항이 낮게 유지되는 방향으로 진행되어 왔다. 근래에는 저렴하며 세라믹 소재와 열팽창계수가 유사한 페라이트계 스텐리스 강을 중심으로 많은 연구들이 이루어지고 있다. 페라이트계 스텐리스 강은 고온의 산화분위기에서 안정된 산화물을 형성하여 소재의 고온부식에 강한 특성을 가지고 있어서 가장 바람직한 금속분리판 소재로 받아들여지고 있다.

금속분리판의 물성 중 고체산화물 연료전지의 성능 및 신뢰성을 결정하는 2가지 주요 인자로는 금속분리판의 면비저항(ASR, Area specific resistance)과 금속분리판 소재 내에 포함된 크롬성분의 휘발문제가 있다. 면비저항이 크면 저항손실이 커져 에너지로 변환효율이 낮아지며, 크롬성분이 휘발되면 공기극 표면에서 크롬산화물(Cr_2O_3) 환원되어 공기극의 성능을 저하시키는 문제가 발생한다. 따라서 최근의 연구동향을 보면 금속분리판의 면비저항을 낮게 유지하면서 소재 내에 포함되어 있는 크롬의 휘발을 막아주는 기술의 개발에 집중되고 있다.

4.1 금속분리판 소재의 면비저항의 정의 및 측정방법

고체산화물 연료전지용 금속분리판의 저항손실을 나타내는 지표로 사용되고 있는 면비저항은 금속분리판의 전체 저항 값을 면적으로 나눈 값으로서 아래 식(1)과 같이 정의된다.

$$\begin{aligned} \text{금속분리판의 ASR} &= [\text{소지금속의 면비저항}] + [\text{표면산화물의 면비저항}] \\ &= [\rho_M \times \ell_M] + [\rho_{ox} \times \ell_{ox}] \end{aligned} \quad (1)$$

여기서 ρ_M 은 금속분리판 소재의 비저항, ℓ_M 은 금속분리판 소재의 길이, ρ_{ox} 는 표면산화물의 비저항, 그리고 ℓ_{ox} 는 표면산화물의 길이를 의미한다. 일반적으로 금속분리판 소재의 비저항은 표면산화물의 비저항 값에 비해서 매우 작으므로 ASR은 산화물의 면비저항으로 식 (2)와 같이 표현될 수 있다.

$$\text{금속분리판의 ASR} \cong [\text{표면산화물 면비저항}] = [\rho_{ox} \times \ell_{ox}] \quad (2)$$

만약 금속분리판의 양면에 동일한 표면산화물이 존재한다면 금속분리판의 면비저항 값은 식(2)의 2배가 된다.

금속분리판의 면비저항은 식 (2)에서 보는 것처럼 산화물의 비저항 및 산화물의 두께에 비례한다. 따라서 금속분리판의 저항을 최소화하기 위해서는 높은 전기전도도성 막을 코팅하거나 전기전도도가 높은 산화물이 사용조건에서 형성되도록 소재를 설계해야 한다. 또한 가능하면 얇은 산화물을 코팅하거나 고온의 산화분위기에서 산화물의 성장속도가 매우 낮도록 소재의 성분 또는 코팅층의 성분을 제어해야 한다.

금속분리판의 저항손실을 판단할 때 면비저항을 사용하는 이유는 전체저항값이 금속소재의 두께나 비저항보다는 표면산화물의 비저항이나 두께에 의해서 결정되기 때문이다. 즉 금속소재의 두께가 전체저항에 미치는 영향은 무시

할 수 있을 만큼 작기 때문에 고려될 필요가 없다. 또한 전체저항에 결정적으로 영향을 미치는 산화물의 두께가 시간에 따라 변화되기 때문에 길이보정을 해주기도 어렵다. 한편 면비저항을 사용해야 하는 가장 결정적인 이유는 산화물의 두께보정을 해주지 않는 것이 금속분리판의 저항손실을 판단하는데 더 유용하기 때문이다. 즉 면비저항만을 고려하면 시간에 따른 면비저항으로부터 금속분리판 소재의 저항에 기인한 손실을 쉽게 유추할 수 있기 때문이다.

초기 면비저항값을 알면 금속분리판에 의한 초기저항손실 값을 계산할 수 있으며, 또한 시간에 따른 면비저항값의 변화를 알면 시간에 따른 저항손실 값을 계산할 수 있다. 따라서 금속분리판 시스템이 결정되면 실제 작동조건에서 시간에 따른 면비저항 값의 변화에 대한 데이터를 확보해야 한다. 단순히 면비저항의 초기 값만을 보여주거나 짧은 시간동안 시험 후 얻어진 면비저항 값만으로는 장시간 운전 후 나타나는 저항손실을 예측하기 어렵기 때문이다.

현재 일반적으로 받아들여지고 있는 고체산화물 연료전지용 금속분리판의 ASR 허용 값은 $100\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 이다. 즉 공기 및 수소/수증기 분위기하에서 40,000 시간 작동 중에 금속분리판의 면비저항 값이 $100\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 이하로 유지되어야 한다^[8,9]. 한편 금속분리판 소재의 연구개발에 있어서는 실제로 고체산화물 연료전지의 작동조건하에서 40,000 시간 동안 시험하는 것은 매우 소모적이다. 이러한 경우에는 시간에 따른 ASR 변화거동에 대한 데이터를 확보하여 외삽법을 이용하여 장시간 운전 시 예상되는 ASR 값을 얻을 수 있다.

그림 3과 4는 금속분리판 소재의 면비저항 값을 시간에 따라 보여주는 그림들이다. 그림 3은 공기극으로 사용되는 CrAlYO+MnCoO 및 MnCoO를 Crofer22APU 및 430STS 금속분리판 소재 위에 코팅한 시스템에 대하여 800°C 에서 시간에 따른 면비저항 값의 변화를 선형함수로 보여주고 있다^[10]. 시간에 따른 면비저항의 변화거동을 보면 Crofer22APU 및 430STS 금속분리판 소재는 표면 코팅층이 없을 경우 시간에 따라 면비저항이 증가되는 경향을 나타내며, 또한 CrAlYO + $1\mu\text{m}$ 두께의 MnCoO 코팅층의 경우 시간에 따라 초기에는 급격히 감소하다가 200 ~ 250 시간 이후에는 일정한 값을 보이고 있음을 알 수 있다. 고온에서 작동시간에 따른 면비저항의 값이 크게 변화될 경우에는 그림 4와 같이 log scale로 표현되기도 한다^[6].

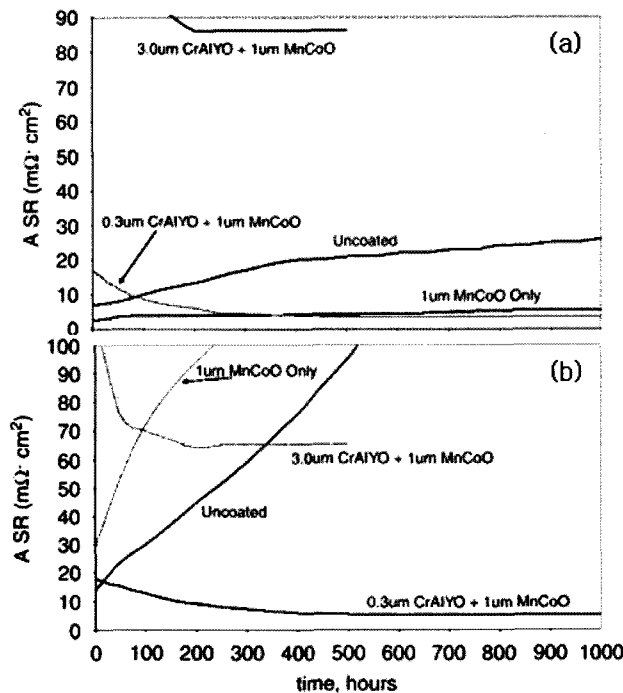


그림 3. 800°C 에서 작동시간에 따른 금속분리판 소재의 면비저항 값의 변화 : (a), Crofer 22APU; (b), 430STS^[10].

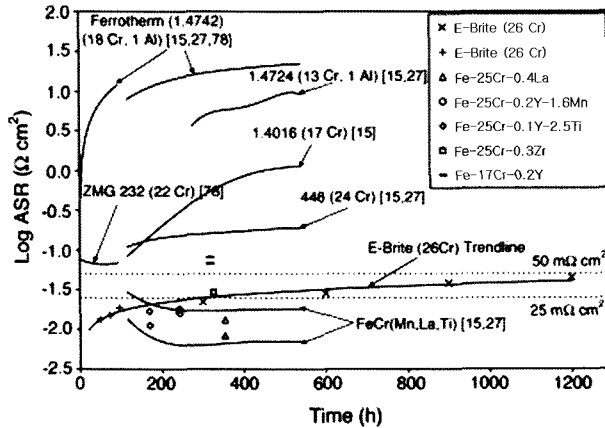


그림 4. 800°C에서 작동시간에 따른 페라이트계 스테인리스강 소재의 면비저항 값의 변화 : (a), Crofer 22APU; (b), 430STS^[6].

일반적으로 금속분리판 면비저항은 1~2mm 두께의 소재 위에 그림 5와 같이 양쪽 면에 Pt mesh를 접촉시키고 Pt paste 를 이용하여 도선을 연결한 후 직류 4단자법으로 측정된다. 전류를 가하는 도선과 분리된 도선을 통하여 측정된 전압을 가해진 전류값으로 나누어주면 $R = V/I$ 식에 따라 저항을 구할 수 있다. 측정된 저항을 면적으로 나누어 주면 면비저항을 계산할 수 있다. 일반적으로 사용되는 1cm^2 면적의 시편을 사용할 경우 측정된 값들이 바로 면비저항이 된다.

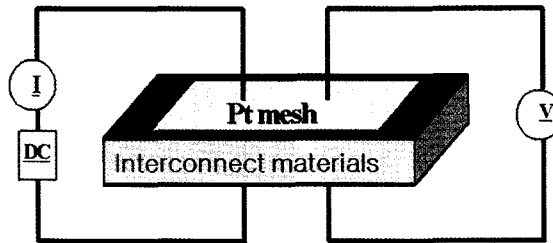


그림 5. 직류 4단자법에 의한 전기저항 측정방법

4.2 소재의 합금성분 제어에 의한 금속분리판 면비저항 제어기술

상업적으로 이용가능한 금속분리판 소재는 고온의 산소분위기에서 사용될 경우 산화피막을 표면에 형성하기 때문에 면비저항이 산화시간에 따라 급격하게 증가한다. 따라서 면비저항을 낮게 유지하기 위해서는 형성되는 산화피막의 전자전도도가 높아야 할 뿐만 아니라 두께의 성장도 최소화 되어야 한다. 또한 산화피막의 파손이나 산화물/금속 계면에서 저항을 증가시키는 기공이나 편석 등의 결함들이 없어야 한다.

새로운 합금소재가 개발되기 전까지 상업적으로 주로 연구되어 온 금속분리판 소재는 페라이트계 스테인리스강으로서 AISI- SAE 400 계열의 합금이었다. 이러한 합금들은 저렴하면서 열팽창 계수가 $11.5\text{--}14 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ 로서 세라믹 소재와 유사하여 열응력의 발생이 매우 낮은 장점이 있는 반면, 고온의 산소분위기에서 장시간 유지 시 산화가 급격하게 일어나 면비저항 값이 빠르게 증가하는 단점을 동시에 나타낸다. 페라이트계 스테인리스강의 고온산화 시 면비저항이 증가하는 원인으로서는 (1) SiO_2 와 같은 부도체 산화물 형성, (2) 산화물의 파손에 의한 전자전도 통로 감소, (3) 산화물/금속 계면의 빈 공간 생성 등이 있을 수 있다. 산화물/금속 계면의 빈 공간은 크롬이 밖으로 빠져나간 자

리에 생길 수 있으며 또한 산화물/금속 계면의 접착강도가 약할 때 발생할 수 있다^[11].

합금 원소들 중 S는 금속/산화물 계면에 축적되어 산화물/금속 계면의 접착력을 현저히 떨어뜨리며, Al 과 같은 원소는 내부에서 산화가 일어나고 산화물이 떨어져 나가는 현상을 조장할 수 있다. 또한 Si는 부도체 산화물을 생성하여 면비저항을 증가시킬 수 있다. 반면에 반응성 원소들인 La, Y, Ce, Hf, Zr 등의 원소는 불순물들이 계면에 편석되는 것을 막아주는 역할을 하며 산화물과 금속의 접착력을 크게 증가시켜 주는 역할을 한다. 따라서 새롭게 개발된 고체산화물 연료전지용 합금들은 Si, Al, S, C, P 와 같은 불순물들을 최소화 시키고 반응성이 강한 La, Zr 등의 원소들을 소량 첨가하여 고온 내산화성 및 전기전도도를 향상시킨 제품들이다. 새롭게 개발된 대표적인 금속분리판 소재로는 Allegheny Ludlum 사에서 개발된 E-Brite, Thyssenkrupp 사에서 개발된 Crofer 22 APU, Hitachi Metals 사에서 만든 ZMG232 · ZMG232L, Sandvik사의 Sandvik Sanergy HT 등이 있다.

E-Brite 소재는 800°C 공기중에서 2000 시간 유지 후 무게증가는 0.4mg/cm² 그리고 800°C 공기중에서 250 시간 유지 후에는 0.015Ωcm²의 면비저항 값을 보였다^[12]. Crofer 22 APU 소재는 800°C 공기중에서 2000 시간 유지 후 무게증가는 1.25mg/cm² 으로 내산화성은 E-Brite에 비해 떨어지나 면비저항은 800°C 공기중에서 600 시간 유지 후에도 0.01Ωcm²을 유지할 만큼 전기전도도는 높게 나타났다. 이러한 결과는 Crofer 22 APU 소재에 포함된 반응성이 강한 원소인 La 이 표면산화피막의 형성에 기여하여 상대적으로 전기전도성이 좋은 산화피막이 형성되었기 때문으로 해석된다. ZMG232는 반응성이 강한 원소인 La 과 Zr 을 소량 첨가한 소재로서 750°C 공기중에서 2000 시간 유지 후 무게증가는 0.5mg/cm²으로 내산화성은 좋으나 면비저항은 800°C 공기중에서 1500 시간 유지 후 0.05Ωcm²으로서 Crofer 22 APU 에 비해 높게 나타났다. Sandvik Sanergy HT 의 경우 750°C 공기중에서 1000 시간 유지 후 측정된 면비저항은 0.014-0.016Ωcm²으로 보고되고 있다. 따라서 현재까지 개발된 고체산화물연료전지용 분리판 소재로는 Crofer 22 APU가 고온의 산화분위기에서 면비저항이 가장 낮게 유지되는 소재라 할 수 있다.

4.3 전자전도성 세라믹 코팅층 형성에 의한 금속분리판 면비저항 제어기술

귀금속을 제외한 모든 금속은 자연계에서 준 안정상으로서 존재하며, 고온의 산화분위기에 놓일 경우 열역학적으로 안정상인 산화물의 형태로 변화될 수밖에 없다. 따라서 고온의 공기중에서 작동하는 금속분리판 소재의 경우 표면에서 산화물이 형성되는 것을 막기 위해서는 산소와의 접촉을 차단해 주는 방법이 유일하다. 산소를 차단하는 방법으로는 고온에서 안정하면서 전자전도성을 가진 세라믹 소재로 금속분리판 소재를 코팅해주는 방법이 현재까지 알려져 있다. 고온에서 전자전도성을 가지면서 안정한 소재로는 Perovskite 구조의 산화물 및 Spinel 구조의 산화물 등이 있다^[13].

Perovskite 구조의 산화물은 ABO₃ 형태를 가지며 고온의 산화분위기에서 P type 전기전도성을 나타낸다. 공기극 소재로 널리 사용되고 있는 LSM 과 LSCF 의 전기전도도는 800°C에서 각각 200S/cm 및 350S/cm 을 나타낸다^[13]. Ni-YSZ 연료극 지지체의 전기전도도가 500~2000S/cm 값을 나타내는 것을 볼 때 LSM(La_{1-x}Sr_xMnO₃) 과 LSCF(La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃)와 같은 Perovskite 구조의 산화물 소재의 전기전도도가 매우 높음을 알 수 있다. 그 외에 전기전도성을 갖는 Perovskite 구조의 산화물들로는 LCr(LaCrO₃), LSCr(La_{1-x}Sr_xCrO₃), LSC(La_{1-x}Sr_xCoO₃), LSF(La_{1-x}Sr_xFeO₃) 등이 있다. Perovskite 구조의 산화물들은 전기전도성 뿐만 아니라 산소이온전도성이 있어서 산소의 공급을 완전히 막아주지 못한다. 따라서 산소의 유입에 의해 산화물이 금속분리판/Perovskite 코팅층 사이에서 형성될 수 있다. 또한 Perovskite 코팅층은 금속분리판 소재 내부에 포함되어 있는 Cr성분이 외부로 확산하는 장벽역할을 하지 못하여 크롬이 휘발하는 문제를 해결해주지 못한다.

Spinel 구조의 산화물들은 AB₂O₄ 형태를 가지며 Cr의 확산을 막아주는 장벽의 역할을 함으로써 크롬의 휘발문제를 획기적으로 줄여줄 수 있는 산화물 소재이다^[13]. Spinel 구조 산화물들의 전기전도도를 보면 Cu_{1.3}Mn_{1.7}O₄가 750°C에서 225S/cm 를 나타내고 MnCo₂O₄가 800°C에서 60S/cm, CuFe₂O₄가 800°C에서 9.1S/cm, MnFe₂O₄가 800°C에서 8.0S/cm, CoCr₂O₄가 800°C에서 7.4S/cm, NiCr₂O₄가 800°C에서 0.73S/cm, CuCr₂O₄가 800°C에서 0.4S/cm, Mn_{1.2}Cr_{1.8}O₄가 800°C에서 0.02S/cm 등의 값을 나타낸다^[13].



Spinel 구조의 산화물들을 보통 세라믹 파우더를 고상반응으로 합성한 다음 바인더와 혼합하여 슬러리를 만든 다음 스크린 프린팅 또는 스프레이 방법으로 금속분리판 상에 코팅층을 형성시킨다. 이러한 슬러리 코팅공정에서 해결해야 할 문제점으로는 (1) 소지와 낮은 밀착성 문제, (2) 입자 균일도 제어 문제, (3) 기공도 제어에 의한 치밀한 코팅층 형성 문제, (4) 복잡한 형상에 적용문제 등이 있다. 슬러리 코팅법의 단점을 보충해 줄 수 있는 방법으로 개발된 Spinel 구조의 산화물 코팅층 형성방법으로는 전기도금/열처리법, 복합 도금법 및 양극산화코팅법 등이 있다[k].

전기도금/열처리법은 먼저 스피넬 구조 AB_2O_4 에서 A와 B에 해당하는 금속을 금속분리판 상에 순차적으로 도금한 후 불활성 분위기에서 열처리하여 합금을 만들고 이를 다시 산화성 분위기에서 열처리하여 Spinel 구조의 산화물로 변환시켜주는 방법이다^[11, 14]. 전기도금/열처리법으로 형성된 Spinel 코팅층은 상화확산반응으로 소지금속과의 밀착성이 뛰어나고 치밀하며 산화물층의 두께 제어가 용이하고 복잡한 형상에도 적용가능하다는 장점이 있다.

전기도금법을 이용한 $MnCo_2O_4$ 와 $Cu_{1.4}Mn_{1.6}O_4$ 의 코팅층은 다음과 같은 공정으로 이루어졌다. 먼저 0.75M $CuSO_4 \cdot 5H_2O + 0.76M H_2SO_4$ 용액에서 Cu를 소지금속 위에 형성시키고, 그 위에 Mn을 도금하였다. 망간 도금은 0.59M $MnSO_4$ and 1M $(NH_4)_2SO_4$ 용액에서 행하여졌으며 용액의 오염을 방지하기 위하여 아노드 극은 격막으로 캐소드 극과 분리되었다. Co 도금층은 0.44M $CoCl_2 \cdot 6H_2O + 1M$ boric acid 용액에서 형성되었으며, Mn 층은 위에서와 동일한 용액에서 얻어졌다. 전기도금/열처리법으로 얻어진 스피넬 코팅층은 매우 안정되며 750°C 공기중에서 1500 시간 유지 후 측정된 면비저항은 $0.003 \Omega cm^2$ 으로 매우 낮게 나타났다[k].

한편 전기도금법을 이용하여 형성된 복합 spinel 코팅층도 금속분리판 소재의 면비저항을 낮게 유지하는데 매우 유용한 것으로 나타났다^[14, 15]. Ni이나 Co를 전기도금할 때 Spinel 구조의 산화물 입자들이 도금층 내부로 함침되도록 하는 방법으로 복합도금법이라 불린다. $LaCrO_3$ 입자를 Ni 도금층 내부에 함침시킨 코팅층의 경우 800°C 공기중에서 400 시간 유지 후 측정된 면비저항은 $0.005 \Omega cm^2$ 으로 나타났고, 산화실험 후 관찰된 코팅층은 안쪽의 크로미아 층과 바깥쪽의 NiO 입자를 둘러싸고 있는 Fe/Ni 스피넬층의 이중구조로 관찰되었다^[11]. 한편 $LaCrO_3$ 입자를 Co 도금층 내부에 함침시킨 코팅층의 경우에는 800°C 공기중에서 900 시간 유지 후 측정된 면비저항은 $0.02 \Omega cm^2$ 으로 나타났고, 코팅층의 구조는 안쪽의 크로미아층과 Co-Fe Spinel 중간층, 그리고 바깥쪽의 Co_3O_4 Spinel 층의 3중 구조로 나타났다.

Spinel 구조의 산화물을 금속분리판 표면에 형성시키는 전기화학적 방법 중 전기도금법 이외에도 양극산화법이 보고되어 있다. 금속염과 황화물을 포함한 용액에서 산화전류를 가하여 금속표면에 산화물층을 형성시키는 방법으로서 온도 및 인가전류밀도를 조절하여 치밀한 $(Co, Mn)_3O_4$ 스피넬 층의 형성이 가능하다. 양극산화법의 단점으로는 부도체인 비정질 층이 형성되기 때문에 형성되는 산화물층의 두께에 제한이 있으며 코팅층의 형성 시 균열이 발생하기 쉽다는 점이 있다. 형성된 산화피막은 열처리를 통하여 결정질 스피넬 구조로 바꾸어 주어야 하는데 열처리 과정에서 균열이 발생할 수 있으며 이는 열처리분위기를 조절하여 방지할 수 있다^[11].

표 3은 다양한 전도성 세라믹 코팅층의 특성을 정리하여 보여주는 표이다. 전기전도도 측면에서는 Perovskites · Spinel · Composite Spinel 들이 모두 만족스러운 특성을 보이나 Cr의 확산 및 휘발을 억제해 주기 위해서는 Spinel과 Composite Spinel 층만이 유용함을 볼 수 있다. 또한 산화속도의 억제측면과 제조공정의 용이함을 고려해볼 때 금속분리판 소재의 저항손실을 최소화하는 방법으로는 복합도금법을 이용한 Composite Spinel 층의 형성이 가장 바람직한 방법으로 판단된다.

표 3. 고체산화물 연료전지 금속분리판용 전도성 세라믹 코팅층의 특성 비교^[11]

| Coating material | Electronic conductivity | Cr migration inhibition | Oxidation rate reduction | Simplicity of deposition |
|-------------------|-------------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| REOs | Fair | Poor | Good | Good |
| Perovskites | Good | Fair | Poor | Fair |
| Spinel | Good | Good | Fair | Good |
| Composite spinels | Good | Good | Good | Good |
| MCrAlYO | Highly depends on composition | Good | Good | Poor |

4.4 표면처리에 의한 금속분리판 면비저항 제어기술

코팅층/소지금속 접착강도가 낮다는 것은 코팅층/소지금속 계면에 불순물이나 결함 등이 존재함을 의미하며 또한 열응력이 발생하였을 때 쉽게 계면의 박리가 일어날 수 있음을 의미한다. 코팅층/소지금속 계면에서 결함이 존재하거나 박리가 일어나면 면비저항이 크게 증가한다. 따라서 금속분리판 소재의 표면처리에 의한 면비저항 감소기술의 개발은 코팅층과 소지금속과의 접착강도를 증가시키는 방향으로 이루어지고 있다^[11]. 전도성 산화물 코팅층/소지금속 계면의 접착강도를 높이는 표면처리방법으로는 샌드 블라스팅, 전해연마, 산에칭, 환원 분위기 열처리에 의한 표면 결함 및 표면거칠기 제어 등이 있다. 향후 표면처리에 의한 금속분리판 소재의 특성 향상기술은 전도성 산화물 코팅층과 소지금속의 접촉면적을 최대화 하면서 접착강도를 향상시키는 방향으로 기술개발이 이루어질 것으로 판단된다.

5. 맺음말

상업적으로 이용가능한 모든 금속들은 특히 고체산화물 연료전지의 공기극과 접하는 금속소재의 경우 고온의 산화분위기에서 사용되기 때문에 열역학적으로 보다 안정한 산화물로 천이하는 현상이 일어난다. 따라서 고온의 산화분위기에서 사용되는 금속소재의 연구개발 방향은 고온에서 안정한 금속을 찾는 것이 아니라 고온에서 형성된 산화피막이 소재를 충분히 보호해 주는 역할을 할 수 있도록 합금의 조성을 설계하는 것이라 할 수 있다.

한편 고온에서 형성된 산화피막이 충분한 보호성을 지니고 있더라도 고체산화물 연료전지용 소재로 사용되기 위해서는 형성된 산화피막의 전기전도도가 충분히 높거나 혹은 접촉저항이 증가하지 않도록 공기극/금속소재 계면에서 산화피막의 성장이 억제되어야 한다. 현재 고체산화물 연료전지용 금속소재의 연구개발 방법으로 가장 널리 사용되고 있는 방법으로는 전자전도도가 큰 보호성 산화피막이 표면에 형성될 수 있도록 합금소재를 설계하는 접근방법과 전자전도도가 높은 산화물로 금속분리판을 코팅하는 방법이 있다. 앞으로 고체산화물 연료전지용 금속소재의 연구개발에 있어서 가장 중요한 기술은 금속소재 표면에 고 전기전도성 산화물들을 치밀하게 코팅하는 기술이 될 것으로 보인다. 특히 산소 및 크롬 성분의 확산을 억제해주면서 전기전도성을 나타내는 코팅층을 저렴하게 형성시킬 수 있는 기술의 개발은 매우 중요하다. 앞으로 이러한 점들을 고려하여 고체산화물 연료전지용 금속분리판 및 금속 전류집전체 소재 및 부품의 개발이 활발하게 이루어져 고체산화물 연료전지의 상용화가 앞당겨지길 기대한다.



❁ 참고 문헌

- [1] Madhumita Mukhopadhyay, Jayanta Mukhopadhyay, Abhijit Das Sharma, Rajendra N. Basu, *Materials Science and Engineering: B*, 163, 120 (2009).
- [2] S.J. Geng, J.H. Zhu, Z.G. Lu, *Solid State Ionics*, 177, 559 (2006).
- [3] Songlin Wang, Bin Lin, Kui Xie, Yingchao Dong, Xingqin Liu, Guangyao Meng, *Journal of Alloys and Compounds*, 468, 499 (2009).
- [4] Zhenguo Yang, Guan-Guang Xia, Jeffrey W. Stevenson, *Journal of Power Sources*, 160, 1104 (2006).
- [5] J.W. Fergus, *Mater. Sci. Eng. A*, 397, 271 (2005).
- [6] 김도형, 전재호, 김승구, 전중환, *세라미스트*, 7, 76 (2004).
- [7] Shujiang Geng, Jiahong Zhu, *Journal of Power Sources*, 160, 1009 (2006).
- [8] W. Z. Zhu, S. C. Deevi, *Materials Research Bulletin*, 38, 957 (2003).
- [9] P. Piccardo, P. Gannon, S. Chevalier, M. Viviani, A. Barbucci, G. Caboche, R. Amendola, S. Fontana, *Surface and Coatings Technology*, 202, 1221 (2007).
- [10] P.E. Gannon, V.I. Gorokhovskiy, M.C. Deibert, R.J. Smith, A. Kayani, P.T. White, S. Sofie, Zhenguo Yang, D. McCready, S. Visco, C. Jacobson, H. Kurokawa, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32, 3672 (2007).
- [11] Nima Shaigana, Wei Qua, Douglas G. Ivey, Weixing Chen, *Journal of Power Sources*, 195, 1529 (2010).
- [12] Z.G. Yang, G.G. Xia, G.D. Maupin, J.W. Stevenson, *Journal of the Electrochemical Society*, 153, A1852 (2006).
- [13] I. Arul Raja*, A.S. Nesaraja, M. Kumara, F. Tietzb, H.P. Buchkremerb and D. Stoeber, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 7, 145 (2004).
- [14] M. Reza Bateni, Ping Wei, Xiaohua Deng, Anthony Petric, *Surface & Coatings Technology*, 201, 4677 (2007).
- [15] N. Shaigan, D.G. Ivey, W.X. Chen, *Journal of the Electrochemical Society*, 155, D278 (2008).



문 성 모

· 재료연구소 융합공정연구본부 전기화학연구그룹
그룹장
· 관심분야 : 양극산화, 에칭 및 전해연마, 부식 및
방식, 수소연료전지
· E-mail : sungmo@kims.re.kr



양 철 남

· 재료연구소 융합공정연구본부 전기화학연구그룹
선임연구원
· 관심분야 : 연료전지 스택 및 제조공정, 연료전지시
스템, 전기자동차용 배터리
· E-mail : ycnam19@kims.re.kr



정 용 수

· 재료연구소 융합공정연구본부 전기화학연구그룹
책임연구원
· 관심분야 : 양극산화, 생체소재표면기술, 연료전지
· E-mail : yeong@kims.re.kr