

고체산화물 연료전지 기술 개발

Development of Solid Oxide Fuel Cell Technology

연구기관

한국에너지기술연구소

과학기술부

제 출 문

과학기술부 장관 귀하

본 보고서를 “고체산화물 연료전지 기술 개발” 과제의 보고서로 제출합니다.

2000. 8. 31

주관연구기관명 : 한국에너지기술연구소

주관연구책임자 : 송 락 현

연 구 원 : 신 동 열

“ : 김 창 수

“ : 전 영 갑

“ : 백 동 현

“ : 박 구 곤

“ : 이 병 록

“ : 김 응 용

공동연구기관명 : 일본 물질공학공업
기술연구소

공동연구책임자 : Harumi Yokokawa

요약문

I. 제 목

고체산화물 연료전지 기술 개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell: SOFC)는 연료기체가 소유하고 있는 화학 에너지를 전기화학반응에 의해 직접 전기에너지로 변환시키는 에너지 변환 장치이며, 연료전지 가운데 가장 효율이 높고 개질기가 필요 없으며, 귀금속 촉매를 사용하지 않는 등 여러가지 장점을 가지고 있다. 제 3세대인 고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell)는 규모면에서 소형에서부터 대형까지 개발되고 있으며, 2000년대 초반기에 상용화될 전망이다. 현재 미국, 일본 등에서 개발 중인 고체산화물 연료전지는 수-수십kW 소형의 경우 가정용 전원 및 이동전원으로 개발되고 있으며, 수백kW-수MW의 대형의 경우 복합발전시스템으로 분산전원 및 대형 발전시스템으로 개발되고 있다. 고체산화물 연료전지는 구성요소의 대부분이 세라믹으로 되어 있어 대면적 제조가 어렵고 고온에서 작동되기 때문에 구성요소간의 반응 등 화학적 안정성이 문제점으로 지적되고 있다. 본 연구에서는 고체산화물 연료전지의 핵심기술을 확보하기 위해 고체산화물 연료전지의 구성요소 기술과 단전지 제조 기술의 개발을 통해 소형 스택 제작의 기반기술을 개발하고자 하였다. 이를 위해 앞선 기술을 보유한 일본 물질공학공업기술연구소와 국제협력을 통해 효과적으로 기술개발을 추진하고자 하였다.

III. 연구개발의 내용 및 범위

본 연구는 1997년부터 3년간의 연구기간으로 수행되었으며, 국내의 열악한 소재 기술을 극복하기 위해서는 국제공동연구의 추진이 절실히 필요하여 수행되었으며, 각국의 업무 분장은 기본적으로 한국 측은 단위전지 제조 및 운전, 연료전지 본체 제조기술 개

발, 구성요소 제조 기술 개발을 중점적으로 수행하였고 일본측은 전극, 전해질 등 구성 요소의 소재 특성 평가 및 그 특성의 분석, 전지설계 및 평가 분석 부분을 중점적으로 수행하였으며, 모든 연구 결과는 상호 교류되어 서로 검증을 통해 개발된 기술을 확립하였다. 본 연구의 연구기간동안에 수행된 주요 연구 내용과 연구 범위는 다음과 같다.

구 분	연구 개발 목표	연구 개발 내용 및 범위
1차 년도 (1997)	○ 전지성능 0.6 V, 200 mA/cm ² 이상인 단위전지 제조기술 개발	○ 공기극(LSM등) 및 연료극(Ni-YSZ 등) 제조 및 특성 연구 ○ 소형 단위전지 제조(25 cm ²) ○ 단위전지 특성 시험(성능 특성, 미세조직, 계면 특성, 전기화학 특성)
2차 년도 (1998)	○ 전지성능 0.7 V, 300 mA/cm ² 이상인 대면적 단위전지 제조기술 개발	○ 전극의 반응 특성 조사 및 성능 개선 ○ 연결재 제조 및 물성 연구 ○ 100 cm ² 단위전지 제작 및 특성 시험 ○ 전지 및 구성요소 내구성 특성 연구 및 분석
3차 년도 (1999)	○ 100 W급 소형 스택 개발	○ 스택사양: 전극면적 100cm ² 이상, 수명은 10%/1000 hr drop 이하. ○ 소형 스택 제작 및 성능 시험

1차년도에는 전지성능 0.6 V, 200 mA/cm² 이상인 25 cm²의 소형 단위전지 제조기술 개발을 위해 공기극 및 연료극제조 및 특성 연구와 소형 단위전지 제조 및 여러 가지 특성시험이 이루어졌다. 2차년도에는 전지성능 0.7 V, 300 mA/cm² 이상인 100 cm²의 대면적 단위전지 제조기술 개발을 목표로 전극의 반응 특성 조사, 성능 개선 및 연결재 제조와 물성 연구를 수행하였다. 최종연도인 3차년도에는 100 W급 소형 스택 개발을 위해 전지의 연속운전 특성 연구, 구성요소 내구성 시험 및 분석, 소형 스택 제작 및 성능 시험을 하였다.

IV. 연구개발결과

본 연구기간 동안에 얻어진 주요 연구결과는 100 W의 소형 스택 개발, 100 cm²의 대면적 단전지 개발 및 0.7 V, 330 mA/cm²의 고성능 단전지 기술이 개발되었으며, 이를 위한 구성요소 기술들이 개발되었으며, 기술 현황 분석을 통해 효과적인 연구가 이루어졌

다. 본 연구를 통해 얻어진 연구결과들을 요약하면 다음과 같다..

- 1) 기술분석 결과, 고체산화물 연료전지 기술은 소형에서 대형까지 다양하게 개발되고 있으며, 각 요소 기술의 문제점과 기술 개발 방향을 결정할 수 있었다.
- 2) 전극 기술을 개발하기 위해 연료극과 공기극의 제조공정 기술을 확보하였으며, 연료극의 성능 향상을 위해 세리아의 효과가 연구되었고, 세리아는 전극의 계면반응보다는 이온의 이동속도에 영향을 미쳐 연료극 성능을 향상시키다는 사실을 알았다. 공기극의 성능 향상을 위해서 공기극과 전해질(YSZ)의 혼합체를 제조하고 임피던스 특성을 조사하였다.
- 3) 전해질 기술을 개발하기 위해 세리아계와 이트리아계 복합전해질의 제조하고 특성을 분석하였으며, 세리아와 이트리아 계면의 전기전도도 감소, 세리아의 환원성 분위기에서의 화학적 불안정성이 여전히 커다란 문제점으로 발견되었다. 또한 대체전해질로 galate의 가능성을 조사하였으며, 이온전도도가 매우 우수하였으나 환원성 분위기에 Ga의 가스 상으로의 휘발이 발생하며, 이러한 문제는 다른 원소의 첨가 등을 통해 해결되어야 할 문제점으로 지적된다.
- 4) 연결재 기술을 개발하기 위해 세라믹 연결재의 경우 양이온의 특성이 조사되었다. 양이온의 이동이 체확산을 통해서는 매우 적게 일어나나 입계확산을 통한 이동이 매우 크며, 이것이 연결재의 화학적 안정성에 영향을 미칠 수 있음을 밝혔다. 새로운 금속 연결재의 기술 개발을 위해, LaCrO_3 가 분산된 Cr 합금을 제조하고 소결거동 및 2500시간 동안 산화 거동 특성을 조사하였으며, 소결특성이 우수하고 내산화성이 매우 좋아 금속 연결재로 사용 가능한 소재임을 확인하였다. 특히 LaCrO_3 가 10-20 % 첨가된 경우가 우수한 특성을 나타내었다.
- 5) 단전지 기술을 개발하기 위해서는 $5 \times 5 \text{ cm}^2$, $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 의 단전지가 순차적으로 개발되었으며, 소형 단전지의 경우 세라믹 매니폴더, 대형 단전지의 경우 금속 매니폴더를 채택한 구조로 설계되었다. 또한 수직형과 수평형 구조의 단전지를 설계 제작하였으며, 이러한 연구를 통해 0.7 V, 330 mA/cm^2 의 성능을 가진 단전지를 개발하였다.
- 6) 소형 스택은 면적 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 인 10개의 셀로 제작되었으며, 금속 분리 판으로 설계 제작하였다. 스택의 성능은 16 A에서 최대 104 W의 성능을 나타내었으며, 약 200 여 시간 운전한 결과 성능 손실은 14%/1000시간으로 나타났다.

본 과제를 수행하면서 얻어진 특허 및 발표논문은 다음과 같다.

- (1) Solid Oxide Fuel Cell Technology, Autumn Meeting of Korean Hydrogen Energy Society, Taejon, November (1997)
- (2) Fabrication and Characteristics of LaCrO_3 -dispersed Cr alloy for an Interconnection Materials of Solid Oxide Fuel Cell, Autumn Meeting of the Materials Research of Korea, October(1997).
- (3) Development of Metallic Interconnect for Solid Oxide Fuel Cell, Proceedings of The 3rd Korea-Italy Joint Symposium on Fuel Cells, October 1997, Taejon, pp.188-193 (1997). (English)
- (3) Fabrication and Characteristics of an Metallic Interconnector for Planar Type SOFC, Proceedings of KIEE Summer Conference, July 1997, Korean Institute of Electric Engineers, pp.1258-1260 (1997). (Korean)
- (4) 고체 전해질 연료전지용 Interconnect 재료에서의 크롬 증발, '97 The Fuel Cell Society of Korea Meeting, Seoul, March, pp.39-42(1997)
- (5) 평판형 고체산화물 연료전지용 금속 연결재 연구, '97 The Fuel Cell Society of Korea Meeting, Seoul, March, pp.113-116(1997)
- (6) 평판형 고체산화물 연료전지의 LaCrO_3 가 분산된 Cr 합금의 연구, '98 The Fuel Cell Society of Korea Meeting, Seoul, February, pp.128-131(1998)
- (7) Status of Solid Oxide Fuel Cell Technology(고체산화물 연료전지 기술현황 분석), Autumn Meeting of The Korean Electrochemical Society, Seoul, October, p.72(1998)
- (8) Fabrication and Characterization of Anode-Supported Tube for Solid Oxide Fuel Cell(고체산화물 연료전지용 연료극 지지체관의 제조 및 특성), Autumn Meeting of The Korean Electrochemical Society, Seoul, October, p.91(1998)
- (9) Development Status of High Temperature Solid Oxide Fuel Cell(고온형 고체산화물 연료전지 개발 현황), Autumn Meeting of The Korea Society of Energy Engineering, Seoul, November, pp.297-300(1998)
- (10) 대형 발전소용 고온형 고체산화물 연료전지 제조기술 기술개발, Technology Development Magazine, '98 가을호(제 36집), 한국전력공사 기술기획처, pp.49-61(1998).

- (11) Structure and Oxidation Behavior of the LaCrO_3 -dispersed Cr Alloys, Proceedings of KIEE Summer Conference, July 1998, Korean Institute of Electric Engineers, pp.1303-1305 (1998). (Korean)
- (12) A Study on Thermal Cycle Characteristics of Solid Oxide Fuel Cell, Proceedings of KIEE Summer Conference, July 1998, Korean Institute of Electric Engineers, pp.1312-1314 (1998). (Korean)
- (13) Preparation and Properties of LaCrO_3 -dispersed Cr Alloy for Metallic Interconnect of Planar SOFC, Proceedings of 3rd European Solid Oxide Fuel Cell Forum: Posters, European Solid Oxide Fuel Cell Forum, June 1998, Nantes in France, pp.229-236(1998). (English)
- (14) Fabrication and Characteristics of Anode-Supported Tubular Solid Oxide Fuel Cell, Proceedings of KIEE Summer Conference, July 1999, Korean Institute of Electric Engineers, pp.1547-1549(1999). (Korean).
- (15) Thermal Cycle Characteristics of Electrolyte and Single Cell in Planar Solid Oxide Fuel Cell, J. New Materials for Electrochemical Systems, 2(2),137-140 (1999). (English)
- (16) Fabrication and Characteristics of Anode-Supported Tube for Solid Oxide Fuel Cell, Proceedings of The 6th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, The Electrochemical Society, November, pp. 845-850(1999). (English).
- (17) Sintering and Oxidation Behaviors of LaCrO_3 -dispersed Cr Alloy for Metallic Interconnector of Solid Oxide Fuel Cell, Proceedings of the 8th Congress of Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering, August 1999, Seoul, pp.607-610(1999) (English)
- (18) Fabrication of Anode-Supported Tubular SOFC by Wet Process(습식법에 의한 연료극 지지체식 원통형 고체산화물 연료전지 제조연구), Spring Meeting of The Korean Electrochemical Society, YongIn, April, p.118(1999).
- (19) Fabrication and Characteristics of Anode-Supported SOFC Tube by Wet Process (습식법에 의한 고체산화물 연료전지용 연료극 지지체관의 제조 및 특성연구), '99 The Fuel Cell Society of Korea Meeting, Seoul, July, (1999).

- (20) Fabrication and Characteristics of Ceramic Fuel Cell with a Large Electrode Area, Proceedings of KIEE Summer Conference, July 1999, Korean Institute of Electric Engineers, pp.1544-1546(1999). (Korean).
- (21) A Study on Thermal Cycle Characteristics of Electrolyte and Single Cell in Ceramic Fuel Cell(세라믹 연료전지의 열사이클 특성에 관한 연구), Autumn Meeting of The Korean Electrochemical Society, Seoul, October, p.70(1999).
- (22) Characteristics of LaCrO_3 -Dispersed Cr Alloy for Metallic Interconnector of Solid Oxide Fuel Cell, The Transactions of the Korean Institute of Electrical Engineers (대한전기학회 논문지), 48C(8), 570-576 (1999). (Korean)
- (23) A study on Electrolyte Coating of Anode-Supported Tubular SOFC(연료극 지지체 식 원통형 고체산화물 연료전지의 전해질 코팅에 관한 연구), Spring meeting of The Korean Electrochemical Society, ChangWon, April, p.96(2000).
- (24) Fabrication and Characteristics of Anode-Supported Tube for Solid Oxide Fuel Cell(습식법에 의한 고체산화물 연료전지용 연료극 지지체관의 제조 및 특성 연구), Journal of Materials Research Society of Korea, 인쇄중(2000)
- (25) Sintering and Oxidation Behaviors of LaCrO_3 -Dispersed Cr Alloy for Metallic Interconnector of Solid Oxide Fuel Cell, accepted for publication in Japanese Journal of Chemical Engineering (2000).
- (26) Tubular Solid Oxide Fuel Cell supported by Fuel Electrode and Method for the same, 미국특허출원 S/N 09,611,990
- (27) 고체산화물 연료전지용 금속 연결재 및 그 제조 방법, 국내 특허출원 제98-31581호
- (28) Metallic Interconnection Material for Solid Oxide Fuel Cell and Method for Preparing the Same, 미국특허출원 09/364,168

<연구목표 대비 달성도>

구 분	연구 목표	연구 결과
1차년도 (1997)	5x5 cm ² (유효전극면적: 4x4 cm ²)크기의 단전지 제조 기술 개발	5x5 cm ² (유효전극면적: 4x4 cm ²)크기의 단전지 제조 기술 개발
	성능 0.6 V, 200 mA/cm ² 이상의 단전지 개발	성능 0.68 V, 200 mA/cm ² 이상의 단전지 개발
	전극 및 전해질 제조공정 개발	전극 및 전해질 제조공정 개발
2차년도 (1998)	100 cm ² 단전지 설계 및 제작	10x10 cm ² (유효전극면적: 9x9cm ²)인 단전지 제작
	성능 0.7 V, 300 mA/cm ² 이상인 고성능 단전지 개발	성능 0.7 V, 330 mA/cm ² 이상인 고성능 단전지 개발
	전극등 대면적화 기술 개발 및 연결재 제조	전극등 대면적화 공정 개선 개발 및 Cr 연결재 제조
3차년도 (1999)	소형 스택 설계 및 제작	10x10 cm ² , 10셀, 금속 분리판으로 이루어진 100 W 스택 설계 및 제작, 스택 출력분포 해석
	100 W 소형 스택 개발	스택 성능: 16A, 6.5V로 최대 104 W, 스택 200 시간 연속운전, 14%/1000 시간 성능 손실 평가로 목표 달성
	연결재 등 전지 요소 내구성 조사	금속연결재, 전극의 화학적 안정성 조사

V. 연구개발결과의 활용계획

본 연구에서 개발한 기술을 고체산화물 연료전지 개발의 핵심 기초기술로 활용할 예정이며, 이 기술을 기반으로 하여 kW급 기술을 개발하고 나아가 대용량의 스택 기술을 개발할 예정이다. 기대되는 효과로는 신에너지기술의 하나의 고체산화물 연료전지 기술의 개발로 고체산화물 연료전지 기술 개발의 활성화에 기여하여 실용화를 촉진시키는 계기로 작용할 것으로 생각된다.

Summary

I. Title

Development of Solid Oxide Fuel Cell Technology

II. Objectives and Necessity

There is a strong need to develop a new and low pollution power generation technology. Fuel cell, and especially the solid oxide fuel cells (SOFCs) provide such an environmental-friendly power generation technology and their commercialization has now an international goal. Among several fuel cell types, the SOFC has several distinct advantages: simplicity, high power density, low production cost, and possibility for commercialization. This fuel cell can be used as small power generator for portable power application, as mid-power generator for residential application, etc with internally direct reformed fuel, as big power generator combined with gas turbine for stationary power. The components of SOFC consists of ceramic materials, which has difficulty in manufacturing large area for big power plant. Also the chemical stability is one problem in SOFC because of its high operation temperature. For SOFC development, the ceramic materials technology and the cell fabrication technology are required. In this work, to develop single cell and small stack technology, we have studied basic technology of key components in SOFC such as electrode, electrolyte, interconnect materials, their fabrication process. This work has been carried out in collaboration with National Institute of Materials and Chemical Research, Japan under an international cooperation program between Korea and Japan controlled by both Governments.

III. Contents and Scope

	Content of the Development	Scope of the Development
1st year (1997)	o Development of single cell fabrication technology with performance of 0.6V, 200 mA/cm ² , and small area	o Study on fabrication technology and characteristics of electrodes o Development of fabrication technology of single cell with 25 cm ² o Investigation of single cell property (microstructure, interface property, electrochemical property)
2nd year (1998)	o Development of single cell fabrication technology with performance of 0.7V, 300 mA/cm ² , and large area	o Improvement of electrode performance o Study on fabrication technology and properties of interconnector o Fabrication and test of single cell with of 100 cm ² area
3rd year (1999)	o Development of small stack with capacity of 100 W	o Test of chemical stability and long durability of electrode and metallic interconnector o Fabrication and performance test of 100 W stack with 100 cm ² and 14%/1000 hr drop.

IV. Results

- 1) From literature survey, the technological problems of SOFC and state of the art SOFC technology were clarified
- 2) For development of electrode, we established fabrication technology of fuel electrode and air electrode by wet process. The ceria effect in fuel electrode was studied and the ceria enhances the electrode performance due to its high ion conductivity. The composite of LSM and YSZ was manufactured and their impedance behavior were examined to improve the cathode performance.
- 3) To develop the electrolyte technology, composite electrolyte of ceria and YSZ was manufactured and characterized. The conductivity of interface between ceria and YSZ

decreased and the ceria in hydrogen atmosphere was unstable chemically. The galate was studied as alternative electrolyte, which appeared high ionic conductivity but Ga element vaporized in reduction atmosphere.

4) In interconnection materials, cation diffusion behavior of the ceramic interconnector was examined. Bulk diffusion of cation is small but grain boundary diffusion is fast, which may give an effect on chemical stability of ceramic interconnector during cell operation. Metallic interconnector of LaCrO_3 -dispersed Cr alloy was developed, which showed a good sintering property and a high oxidation resistance. Especially, Cr alloy with 10-20 vol.% LaCrO_3 is appropriate for metallic interconnector.

5) For development of single cell technology, we fabricated single cell with areas of $5 \times 5 \text{ cm}^2$ and $10 \times 10 \text{ cm}^2$. The single cells with $5 \times 5 \text{ cm}^2$ and $10 \times 10 \text{ cm}^2$ showed performances of 0.68 V, 200 mA/cm^2 and 0.7 V, 330 mA/cm^2 , respectively. The single cell properties were characterized through continuous operation.

6) The small stack was designed and fabricated using metallic inconel interconnector, which consisted of 10 cells with $10 \times 10 \text{ cm}^2$. The stack showed a performance of 104 W at 16 A, and was operated for about 200 hrs with decay rate of 14%/1000.

V. Application Plan

The obtained results through this work is an essential technique in the future SOFC development. The developed technologies in this work will be applied for fabrication of kW class SOFC stack, which is used for small power co-generation system for residential and transportable application.

Contents

Chapter 1. Introduction	1
Session 1. Objectives and necessity of this research work	1
Session 2. Status, contents and scope of this project	3
Chapter 2. Status of solid oxide fuel cell technology	6
Session 1. Introduction	6
Session 2. Characteristics of various solid oxide fuel cell	7
1. Structural characteristics of solid oxide fuel cell	7
2. Components and characteristics of tubular solid oxide fuel cell	8
3. Components and characteristics of planar solid oxide fuel cell	16
4. Components and characteristics of Monolithic solid oxide fuel cell	20
Session 3. Development status of solid oxide fuel cell generation system for various application	21
1. Stationary power system	21
2. Residential small power system	23
3. Potable and transportable power system	26
Session 4. Oversea and domestic status of development for solid oxide fuel cell power system	27
Session 5. Prospect of solid oxide fuel cell power system	29
Session 6. Theoretical background of solid oxide fuel cell	31
1. Background of fuel cell for the discovery	31
2. Principles and characteristics of solid oxide fuel cell	33
Session 7. Self-supported type and electrode-supported type solid oxide fuel cell ..	41
1. Self-supported type	41
2. Electrode-supported type	44

Chapter 3. Development of fabrication technology for components of SOFC	50
Session 1. Development of electrode technology	50
1. Requirement and property of anode	50
2. Effects of ceria on a electrode reaction in anode interface	52
3. Requirements and property of cathode	69
4. Impedance behavior of composite electrode, LSM/YSZ	72
Session 2. Development of electrolyte technology	86
1. Requirement and property	86
2. Characteristics of ceria and composit electrolyte	90
3. Fabrication and characteristics of Galate	103
Session 3. Development of interconnector technology	109
1. Requirement and property	109
2. Cation diffusion behavior in ceramic interconnector	112
Chapter 4. Development of single cell fabrication technology	126
Session 1. Fabrication of the single cell components	126
1. Fabrication of fuel electrode	126
2. Fabrication of air electrode	127
3. Fabrication of electrolyte and gas sealant	132
Session 2. Fabrication and performance test of single cell	133
1. Design and fabrication of single cell	133
2. Performance test of single cell	151
Session 3. Characteristics of single cell	156
1. Characterization of self-supported planar single cell	156
2. Characterization of fuel electrode-supported tubular single cell	162
3. Performance characteristics of single cell	170

Chapter 5. Development of small stack technology	175
Session 1. Fabrication and performance test of stack	175
Session 2. Stress analysis of stack	184
Session 3. Performance characteristics of stack	190
Chapter 6. Achievements and external contribution	195
Chapter 7. Application plan	198
References	199

여 백

목 차

제 1 장 서 론	1
제1절 연구개발의 목적 및 필요성	1
제2절 연구 추진 상황, 연구 내용 및 범위	3
제 2 장 고체산화물 연료전지 기술 개발 현황 분석	6
제1절 서 론	6
제2절 고체산화물 연료전지 종류별 특성	7
1. 고체산화물 연료전지의 구조 특성	7
2. 원통형 고체산화물 연료전지 본체 구성 및 특성	8
가. 단전지식 원통형(Sealless tubular design)	8
나. 다전지식 원통형 구조(Segmented-cell-in-series design)	13
3. 평판형 고체산화물 연료전지(Planar solid oxide fuel cell) 본체 구성 및 특성	16
4. 일체형 고체산화물 연료전지(Monolithic solid oxide fuel cell) 본체 구성 및 특성	20
제3절 적용분야별 고체산화물 연료전지 발전시스템 개발 현황	21
1. 정지형 발전시스템	21
2. 가정용 소형 발전시스템	23
3. 이동용 발전시스템	26
제4절 국내외 고체산화물 연료전지 발전시스템 기술 개발 현황	27
제5절 고체산화물 연료전지 발전시스템 기술의 전망	29
제6절 고체산화물 연료전지의 이론적 배경	31
1. 연료전지 발전 배경	31
2. 고체산화물 연료전지 원리 및 특성	33
가. 작동원리	33
나. 성능 및 특징	36

제7절 자립막식 및 지지체식 고체산화물 연료전지	41
1. 자립막식 구조	41
2. 지지체식 구조	44
가. 다공성 지지튜브	45
나. 지지체구조의 공기극	46
다. 지지체 구조의 연결체	47
라. 지지체구조의 전해질	47
마. 지지체구조의 연료극	48
제 3 장 고체산화물 연료전지 구성 요소 제조 기술 개발	50
제1절 전극 기술 개발	50
1. 연료극의 특성 및 요구조건	50
2. 연료극 계면에서의 전극반응에 미치는 세리아의 효과	52
가. 전해질/전극 제조	54
나. 전기화학적 측정 시험	58
다. 단결정 YSZ와 YDC 코팅된 YSZ의 임피던스 분석	58
라. 정상상태의 분극 특성 특성	64
마. YDC/YSZ 계면의 특성 분석	65
바. YDC코팅 전극의 전극 계면전도도(σ_E) 및 분극곡선 특성 분석	67
3. 공기극의 특성 및 요구조건	69
4. 공기극/전해질 혼합체의 임피던스 특성	72
가. 서 론	72
나. 실험방법	73
다. 결과 및 고찰	77
제2절 전해질 기술 개발	86
1. 전해질의 특성 및 요구조건	86
2. Ceria 계 전해질 제조 및 복합전해질 특성 분석	90
가. 공소결된 다층 복합 전해질의 제조 및 특성 분석	91
나. 복합 전해질의 전도도	99

다. 복합전해질의 특성 분석	100
3. Galate 계 전해질 제조 및 특성 조사	103
가. Galate 전해질 제조 및 특성 시험	103
나. 환원성 분위기에서 galate전해질의 화학적 안정성	104
제3절 연결재 기술 개발	109
1. 세라믹 연결재 특성 및 요구조건	109
2. 세라믹 연결재의 이온 이동 거동	112
가. 세라믹 연결재 제조 및 확산 거동 시험	113
나. 세라믹 연결재의 양이온 확산 특성	114
3. 금속연결재 제조 및 특성 조사	116
가. 서 론	116
나. 실험방법	117
다. 결과 및 고찰	118
라. 요 약	124
제 4 장 고체산화물 연료전지 단전지 제조 기술 개발	126
제1절 단전지 구성 요소 제조	126
1. 연료극 제조	126
2. 공기극 제조	127
3. 전해질 및 가스 밀봉재 제조	132
제2절 단전지 설계제작 및 성능 시험	133
1. 단전지 설계 및 제작	133
가. 자립막식 단전지 설계 및 제작	133
나. 연료극 지지체식 원통형 단전지 제조	145
2. 단전지 성능 시험	151
제3절 단전지 특성 평가	156
1. 자립막식 단전지의 소재 및 열 특성 분석	156
2. 연료극 지지체식 원통형 단전지의 특성	162
가. 연료극 지지체의 특성	163

나. 연료극 지지체판의 특성	166
다. 전해질층을 코팅한 연료극 지지체판의 특성	166
3. 단전지의 성능 특성	170
제 5 장 고체산화물 연료전지 소형 스택 제조	175
제1절 스택 설계제작 및 성능 시험	175
제2절 스택 용력 분포 특성 조사	184
제3절 스택 성능 특성	190
제 6 장 연구 개발 목표 달성도 및 대외 기여도	195
제 7 장 연구 개발 결과의 활용 계획	198
참고문헌	199

표 목 차

<표 2-1> SOFC 본체 종류별 특징.	7
<표 2-2> 단전지식 원통형 고체산화물 연료전지 구성요소의 특성.	10
<표 2-3> 다전지식 원통형 고체산화물 연료전지 구성요소의 특성.	14
<표 2-4> 평판형 고체산화물 연료전지 구성요소의 특성.	18
<표 2-5> 일체형 고체산화물 연료전지 구성재료의 특성.	20
<표 2-6> 가정형 소형 발전시스템 개발 기관.	25
<표 2-7> 이동용 소형 발전시스템 개발 기관.	26
<표 2-8> 자립막식 평판형 구조의 구성 요소 특성.	43
<표 3-1> LaMnO_3 의 기본 물성.	72
<표 3-2> Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 의 기본 물성.	86
<표 4-1> 대면적 단전지의 가스 누수 시험 결과.	161
<표 4-2> 연료극 지지체의 기공.	165

그림 목 차

[그림 2-1] 단전지식 원통형 구조(Sealess tubular design), Westinghouse.	9
[그림 2-2] 단전지식 원통관 구조의 본체 구성, Westinghouse.	12
[그림 2-3] 다전지식(Segmented-cell-in-series design) 원통형 구조의 본체 구성, 미츠비씨사.	14
[그림 2-4] 평판형(Planar) 고체산화물 연료전지 본체 구성.	17
[그림 2-5] 미국 Westinghouse사에서 설계된 원통형 구조의 3 MW 고체산화물 연료전지-가스터빈의 2 단계 복합발전시스템의 구성도.	22
[그림 2-6] Sulzer Hexis사의 1 kW급 가정용 고체산화물 연료전지 발전시스템.	24
[그림 2-7] SOFCo 사가 개발 중인 25 kW급 자동차용 전원.	25
[그림 2-8] Grove 전지의 원리.	32
[그림 2-9] 고체산화물 연료전지의 작동원리 및 전기화학 반응.	34
[그림 2-10] 연료전지의 전형적인 분극 거동.	40
[그림 2-11] 자립막식 전지의 전압-전류 특성 곡선(40셀)(참고문헌).	43
[그림 2-12] Westinghouse사의 전기화학증착법의 원리.	48
[그림 2-13] 공기극 지지체형 구조의 전형적인 미세조직, Westinghouse사.	49
[그림 3-1] 전극반응에 미치는 세리아의 효과를 나타내는 모식도.	53
[그림 3-2] YDC 코팅된 YSZ의 표면 사진.	56
[그림 3-3] 백금 점 전극의 실험전(a)과 후(b)의 SEM 사진.	57
[그림 3-4] 일반적인 복합 임피던스 그림들. (a)YSZ 단결정, (b)YDC-0.2 μm 코팅된 YSZ, 와 (c)YDC-1.0 μm 코팅된 YSZ, [1173 K에서 $p(\text{H}_2\text{O})=3.0 \text{ kPa}$, , (d)YDC-2.5 μm 코팅된 YSZ, O : $p(\text{H}_2)=1 \text{ kPa}$, \square : $p(\text{H}_2)=13 \text{ kPa}$, \triangle : $p(\text{H}_2)=100 \text{ kPa}$]	60
[그림 3-5] 수소분압[$p(\text{H}_2)$](a) 물 증기 압력 [$p(\text{H}_2\text{O})$](b)의 함수 대 계면 전도도(σ_E). (O : 단결정 YSZ의 σ_3 , \square : YDC-0.2 μm 코팅된 YSZ의 σ_3 , \triangle : YDC-1.0 μm 코팅된 YSZ의 σ_3 , ∇ : YDC-2.5 μm 코팅된 YSZ의 σ_3 , \bullet : 단결정 YSZ의 σ_{12} , \blacksquare : YDC-0.2 μm 코팅된 YSZ의 σ_{12} , \blacktriangle : YDC-1.0 μm 코팅된 YSZ의 σ_{12} , \blacktriangledown : YDC-2.5 μm 코팅된 YSZ의 σ_{12}).	61

[그림 3-6] 일정한 물 증기 압력에서 수소분압 $[p(H_2)]$ 의 함수 대 ohmic 저항(R_b).	
[1173 K에서 $p(H_2O)=3.0$ kPa, O : 단결정 YSZ, □ : YDC-0.2 μm 코팅된 YSZ, Δ : YDC-1.0 μm 코팅된 YSZ, ∇ : YDC-2.5 μm 코팅된 YSZ]	62
[그림 3-7] 일정한 물 증기 압력에서 수소분압 $[p(H_2)]$ 의 함수 대 캐패시턴스(C3)의 변화.	
[1173 K에서 $p(H_2O)[p(H_2O)=3.0$ kPa, O : 단결정 YSZ, □ : YDC-0.2 μm 코팅된 YSZ, Δ : YDC-1.0 μm 코팅된 YSZ, ∇ : YDC-2.5 μm 코팅된 YSZ]	63
[그림 3-8] 백금 집 전극에 의한 몇 개의 YDC 코팅된 전해질의 정전류 DC 분극 곡선들.	
$[p(H_2)=100$ kPa, $p(H_2O)=3.0$ kPa, O:단결정 YSZ, □:YDC-0.2 μm 코팅된 YSZ, Δ :YDC-1.0 μm 코팅된 YSZ, ∇ :YDC-2.5 μm 코팅된 YSZ].	64
[그림 3-9] 본 연구에서 이용된 YDC 코팅된 YSZ의 모식도.	66
[그림 3-10] 전극의 제조 방법.	74
[그림 3-11] 각각의 혼합비로 제조된 셀.	75
[그림 3-12] 임피던스 측정에 사용된 샘플의 예와 임피던스 등가회로.	76
[그림 3-13] LSM : YSZ = 9 : 1(중량비) 공기극의 각 온도에 따른 임피던스.	78
[그림 3-14] LSM : YSZ = 7 : 3(중량비) 공기극의 각 온도에 따른 임피던스.	79
[그림 3-15] LSM : YSZ = 5 : 5(중량비) 공기극의 각 온도에 따른 임피던스.	80
[그림 3-16] 800 $^{\circ}C$ 에서 각 중량비에 따른 공기극의 임피던스.	81
[그림 3-17] 850 $^{\circ}C$ 에서 각 중량비에 따른 공기극의 임피던스.	82
[그림 3-18] 900 $^{\circ}C$ 에서 각 중량비에 따른 공기극의 임피던스.	83
[그림 3-19] 950 $^{\circ}C$ 에서 각 중량비에 따른 공기극의 임피던스.	84
[그림 3-20] 1000 $^{\circ}C$ 에서 각 중량비에 따른 공기극의 임피던스.	85
[그림 3-21] 세리아-지르코니아 전해질의 왁스 제거와 소결에 대한 온도 설정.	92
[그림 3-22] GDC와 YSZ 그린 페렛트의 선수축 거동.	95
[그림 3-23] 각 전해질 그린 필름에 대한 부피 수축 거동.	96
[그림 3-24] GDC/YSZ/GDC 3층 복합 전해질 계면의 SEM 사진.	97
[그림 3-25] GDC/YSZ/GDC 3층 복합 전해질의 원소 분포.	98
[그림 3-26] 온도 함수로 나타낸 복합 전해질 필름의 전도도.	101

[그림3-27] 1273 K에서 어닐링한 후 LSGM9128 전해질 표면에 형성된 흰 분말의 XRD 패턴.	106
[그림 3-28] 1273 K에서 어닐링한 후 LSGM9182 표면의 XRD 패턴.	107
[그림 3-29] 1073 K에선 어닐링한 후 LSGM9182 표면의 XRD 패턴.	108
[그림 3-30] Sr이 확산된 $(La_{0.9}Ca_{0.13})CrO_{3-\delta}$ 의 농도 프로파일(각 2차이온의 신호는 스프터링 시간의 함수로써 그려짐).	115
[그림 3-31] 1500 °C에서 소결된 $LaCrO_3$ 분산된 Cr 합금의 상대밀도.	120
[그림 3-32] $LaCrO_3$ 분산된 Cr 합금의 결정구조.	121
[그림 3-33] $LaCrO_3$ 분산된 Cr 합금의 미세조직.	122
[그림 3-34] $LaCrO_3$ 분산된 Cr 합금의 산화 거동.	123
[그림 4-1] 세라믹 공정에 의한 연료극 분말 제조공정도.	128
[그림 4-2] 연료극 슬러리 제조공정도.	129
[그림 4-3] 석출법에 의한 공기극 분말 제조공정도.	130
[그림 4-4] 공기극 슬러리 제조공정도.	131
[그림 4-5] 전극 코팅에 사용된 스크린 인쇄기의 개략도.	135
[그림 4-6] 스크린 프린팅법에 의해 제조된 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 의 PEN, (a) 연료극면, (b) 공기극면	136
[그림 4-7] 스크린 프린팅법에 의해 제조된 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 의 PEN, (a) 연료극면, (b) 공기극 면.	137
[그림 4-8] $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 의 알루미나 단전지 프레임의 설계도.	138
[그림 4-9] 수평형 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 의 인코넬 단전지 프레임의 설계도. 상부: 연료극쪽, 하부: 공기극쪽.	139
[그림 4-10] 수직형 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 의 인코넬 단전지 프레임의 설계도. 상부: 연료극쪽, 하부: 공기극쪽.	140
[그림 4-11] 단전지의 전류, 전압선 부착 모양.	141
[그림 4-12] 단전지 조립도. 상부: 수평형 단전지, 하부 수직형 단전지.	142
[그림 4-13] 단전지 조립된 모습. 상부: $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 단전지, 하부: $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 수직형 단전지.	143
[그림 4-14] 수직형 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 의 단전지의 가스켓 및 전류집전체 설치 모양.	144
[그림 4-15] 연료극 지지체용 펠렛 제조공정도.	147

[그림 4-16] 여러가지 탄소함량별로 제조된 연료극지지체 펠렛(1=20, 2=30, 3=40, 4=50 vol.% carbon).	148
[그림 4-17] 압출용 연료극지지체 페이스트의 제조공정도.	149
[그림 4-18] 디핑 코팅용 슬러리 제조공정도.	150
[그림 4-19] 5×5 cm ² 단위 전지 시험 장치.	152
[그림 4-20] 누름판이 설치된 수직형 10×10 cm ² 단전지(상부 그림)와 성능 시험장치에 장착된 모습(하부사진)의 개략도.	153
[그림 4-21] 수직형 10×10 cm ² 단전지의 성능 시험을 위해 설치된 모습(상부), 단열후 가스배관이 설치된 모습.	154
[그림 4-22] 단전지시험전 절연 시험 결과.	155
[그림 4-23] 1400 °C에서 소결된 연료극(NiO-YSZ) (a) 과 1200 °C에서 소결된 공기극 ((LaSr)MnO ₃) (b)의 X-Ray pattern.	158
[그림 4-24] 열충격 시험후 알루미늄 메니폴드 구조의 단전지.	159
[그림 4-25] 성능 시험후 10×10 cm ² 의 수평형 단전지(a), 수직형 단전지(b).	160
[그림 4-26] 연료극 지지체의 상대 밀도에 미치는 탄소 함량의 영향.	164
[그림 4-27] 20 vol.%(a), 50 vol.%(b) 탄소함량을 가진 연료극 지지체의 미세 구조. ...	164
[그림 4-28] 가소결된 지지체관 및 소결된 지지체관의 기공분포도.	165
[그림 4-29] (a)가소결된 연료극 지지체관, (b)소결된 연료극 지지체관, (c)전해질코팅된 연료극 지지체관의 미세조직. (d)압출법에 의해 제조된 연료극 지지체관. .	168
[그림 4-30] 전해질층이 있는 것과 없는 연료극 지지체관의 가스 투과율.	169
[그림 4-31] 교류 전류 임피던스법에 의해 측정된 단전지 임피던스의 전류 의존성.	171
[그림 4-32] 1차년도에 얻어진 5×5 cm ² 단전지로 부터 측정된 전류-전압 곡선.	172
[그림 4-33] 2차년도에 얻어진 10×10 cm ² 단전지로 부터 측정된 전류-전압 곡선.	173
[그림 4-34] 10×10cm ² 단전지의 연속 운전 특성(SOFC 단전지 연속운전).	174
[그림 5-1] 100 W 스택 제작에 사용되기 위해 제조된 PEN. 그림에 보여준 7개의에 3개를 추가하여 총 10개의 PEN를 제조하였다.	177
[그림 5-2] 100 W 스택의 end plate들의 설계도.	178
[그림 5-3] 100 W 스택의 가운데 삽입되는 plate들의 설계도.	179
[그림 5-4] 100 W 스택의 반응가스 흐름도.	180

[그림 5-5] 100 W 스택의 전체 모습(상), 반응가스 분배기의 상세 모습(하).	181
[그림 5-6] 조립중인 100 W 스택의 모습.	182
[그림 5-7] 조립된 100 W 스택의 모습.	182
[그림 5-8] 운전로에 설치된 100 W 스택의 모습.	183
[그림 5-9] 응력분포 해석에 사용된 스택 분리판의 모양.	184
[그림 5-10] 스택에 가하는 하중 형태. (1) 집중하중, (2) 분포하중	185
[그림 5-11] 100 W 스택의 성능 시험후 모습.	191
[그림 5-12] 100 W 스택의 전압-전류 특성, 950 °C.	192
[그림 5-13] 100 W 스택의 전력-전류 특성, 950 °C.	193
[그림 5-14] 100 W 스택의 연속운전 특성, 950 °C.	194

제 1 장 서 론

제1절 연구개발의 목적 및 필요성

우리나라는 부존 자원의 빈곤으로 국민생활과 국가경제 발전에 기본이 되는 에너지의 대부분을 외국에서 수입하여 사용하고 있다. 특히 선진국 진입을 목표로 하는 2000년대의 급격한 전력수요증가, 지속적으로 건설하여야 하는 대용량 발전소의 막대한 시설투자, 공해가스배출 및 부지여건 등을 고려한다면 에너지이용 효율의 혁신적인 향상이 가능하며 공해문제를 해결할 수 있는 새로운 에너지기술의 개발 및 이용은 필연적이라 할 수 있다.

고효율, 무공해 등의 뚜렷한 장점을 갖고 있는 연료전지기술은 이와 같은 문제를 해결하기 위한 가장 좋은 신에너지기술중의 하나이며, 이들 기술의 연구개발은 국가의 천연가스 이용확대 정책에도 부합될 뿐만 아니라 2000년대의 신에너지기술의 확보를 통해 국가의 비교우위기술확보 정책에도 이바지할 것이다.

연료전지의 기본원리는 탄화수소계열의 연료에 포함된 수소와 공기중의 산소를 전기화학적 방법으로 반응시켜 직접 전기를 생산하는 것으로, 1960년대 미국의 우주선 전력공급용 연료전지 발전기 개발이 기술개발의 동기가 되었으며, 미국, 일본 등의 선진국에서는 1970년대 초기부터 실용화를 위한 연구개발을 본격적으로 시작하였다. 연료전지 기술로는 1세대인 인산(磷酸) 연료전지기술이 실용화에 가장 앞서 있으며, 규모면에서 소형인 50 kW급, 200 kW급의 열병합 발전기가 상용화되어 있다. 그 다음으로 2세대인 용융탄산염 연료전지로서 200 kW, 500 kW, 1 MW급이 개발되고 있으며, 규모면에서 중형이며, 2000년대 이전까지 상용화될 전망이다.

제3세대인 고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell)는 규모면에서 대형으로 2000년대 초반기에 상용화될 전망이며, 수백 MW급을 목표로 일본, 미국, 러시아, 유럽 등에서 적극적인 개발이 이루어지고 있다. 다른 연료전지에 비해 3세대 연료전지는 1000 °C의 고온에서 작동하기 때문에 효율이 높고, 3단계 복합 발전(고체산화물연료전지발전-가스 터빈발전-증기터빈발전)이 가능하여 냉난방 가능 대형 발전소로 주목되고 있다.

특히 고체산화물 연료전지는 2000년대에 주목되는 무공해 고효율의 차세대 신에너지

기술로 각광을 받고 있으며, 현재 이러한 형태의 연료전지는 미국, 일본, 독일 등의 선진국에서도 연구를 시작한 시기가 10여년 정도로 그리 오래되지 않았고 아직까지 기술이 확립되어 있는 상황은 아닌 것으로 판단된다. 그러므로 국제협력과 우리의 적극적인 연구개발 노력 여하에 따라서는 빠른 시간내 선진국 기술 수준에 진입이 가능하고, 경우에 따라서는 고체산화물 연료전지의 독창적인 신기술과 신개념의 고체산화물 연료전지 기술개발이 가능하다고 판단된다. 또한 이러한 신에너지기술의 개발을 통해 2000년대에 예상되는 공해억제 및 고효율 신발전기술의 이용 등의 국가정책에 이바지하고 나아가 거의 전량 수입에 의존하는 국가 에너지를 자립화시키는데 기여할 것으로 판단된다.

한국에너지기술연구소에서는 '87년부터 연료전지기술을 연구하여 왔으며, 1, 2 세대에 대한 기본기술은 확보되어 있는 상황이며, 3세대 고체산화물 연료전지의 연구는 95년부터 2년간 기초기술 확보차원에서 연구한 바 있다. 이를 바탕으로 1997년부터 3년간에 걸쳐 신에너지기술인 3세대 고체산화물 연료전지 기술을 개발하였으며, 이 연구의 일본측 협동연구자로서 일본의 신에너지개발 프로그램인 뉴선샤인 프로그램의 일환으로 10년이상 고체산화물 연료전지를 연구해 온 일본의 통산성 산하 공업기술원 물질공학기술연구소와 공동으로, 고체산화물 연료전지 핵심부품인 전해질 제조기술, 양극및 음극 재료 개발, 분리판 제조기술의 개발을 통해 단위전지 제조 기술을 확보하였다. 이러한 부품 제조기술을 확보한 후 연료전지 설계 및 제조기술을 개발하고, 나아가 실제 소규모 형태로 고체산화물 연료전지 스택(본체)을 개발하고자 하였다.

고체산화물 연료전지는 많은 구성요소가 세라믹으로 이루어져 있고 1000 °C의 고온에서 연료전지 운전동안에(5년이상) 내열성을 요구하는 특수 소재들이 요구된다. 국내에서는 이러한 고온용 소재 기술이 미흡할 뿐만 아니라 선진국과의 기술격차를 빠른 시간내에 줄이기 위해 고체산화물연료전지 기술이 앞서 있고 국제협력이 용이한 일본 국립연구소와의 업무분담을 통한 공동연구로 고체산화물 연료전지의 핵심 기술들을 개발하고자 하였다.

제2절 연구 추진 상황, 연구 내용 및 범위

본 연구는 1997년부터 3년간 연구기간으로 수행되었으며, 국내의 열악한 소재 기술을 극복하기 위해서는 국제공동연구의 추진이 절실히 필요하여 수행되었다. 특히 고체산화물 연료전지는 1000 °C의 고온에서 운전되는 전기화학적인 신에너지기술이기 때문에 전극, 연결재 등의 구성요소 및 전지의 설계 제조와 관련된 여러 가지 기술적인 문제점을 갖고 있다. 고온의 운전으로 인해 대부분의 구성요소들이 세라믹과 고온 금속소재로 구성되어 있으므로 고온 신소재기술과 연료전지의 단위전지 제작 및 스택 설계 기술이 요구된다. 또한 고체산화물 연료전지를 실용화하기 위해 통상 1000 °C에서 5년 이상 동안 연속적으로 운전되어야 함으로, 구성소재, 단위전지 및 스택들은 이러한 극한 환경조건에서 5년 이상의 내구성을 가져야 한다. 이와 관련한 국내의 기술은 뒤떨어져 있으며, 아직까지 고체산화물 연료전지는 기반기술 연구 수준에 머물고 있는 상태이다. 더욱이 한국의 연료전지의 요소 기술, 연료전지의 설계 및 제작 기술은 일본과 비교해 볼 때 약 15년 정도 차이가 나는 것으로 판단되고 있다. 이러한 상황을 근거로 판단하건데 국내 자체 기술로만 고체산화물 연료전지기술을 개발한다면, 연구개발속도가 매우 느릴 것으로 판단되었으며, 선진국과의 기술격차를 좁히기 위해서는 국제협력이 절실히 필요하였다.

이에 한국에너지기술연구소와 협력관계에 있는 일본 공업기술원 물질공학공업기술연구소와 공동 연구 추진하였으며, 일본의 연구는 일본의 신에너지 프로그램인 뉴선사인 프로그램내 고체산화물 연료전지기술 개발 분야의 일환으로 추진하기로 합의하고 소속 연구기관인 한국에너지기술연구소와 일본 물질공학공업기술연구소간에 고체산화물 연료전지관련 기술 공동 연구 협정서를 인준하고 연구를 수행하였다. 일본측 공동연구기관인 물질공학공업기술연구소는 20여년 이상 고체산화물 연료전지를 연구해 왔으며, 연구실적이 매우 우수하고, 고체산화물 연료전지의 핵심 기술인 전해질, 전극, 연결재 등 소재기술 및 전지 설계 기술을 보유하고 있으며, 한국측 연구기관인 한국에너지기술연구소는 10여년간 저온형 연료전지의 제조 및 운전기술을 연구해 왔으며, 고체산화물 연료전지기술의 단위전지 제조 및 운전, 핵심요소기술에 대한 기초기술은 축적되어 있는 상황이었다. 따라서 구성요소의 기술을 보유한 일본측과 전지 제조 및 운전 경험을 보유한 한국측과의 적절한 업무 분장을 통해 공동연구가 진행되었기 때문이 효과적으로 연구 수행이 이루어진 것으로 판단된다.

또한 연구 수행과정에서 연구시설의 측면을 우선적으로 고려하여 일본측의 활용 가능한 장비를 분석하였으며, 일본측이 소유한 구성요소의 제조 장비, 전기화학분석 장치, 소재분석장비(TEM, SIMS, XRD, SEM, EDX 등), 전극 성능 측정장비, 소형단위전지 측정 장비, thermochemical and thermomechanical apparatus설비 등을 충분히 활용하였다. 이에 발맞추어 한국측에서도 전극 및 전해질 제조를 위한 장비, 단위전지 제조 및 성능 시험을 위한 장비, 스택의 성능 측정을 위한 장비, 대면적 전지 제조 등을 마련하여 연구가 원활히 진행되도록 하였다.

연구인력 측면에서 일본측은 3명의 고체산화물 연료전지 전담 연구원이 있으며, 각 연구원이 각각의 핵심요소기술을 분담하여 연구를 진행하였고 한국측에서도 연인원 4명의 고체산화물 연료전지 전담연구원이 이 연구에 참여하였다. 연구 수행방법은 실질적인 공동연구가 이루어지도록 정기적인 meeting을 통해 연구 추진상황 점검하고 실험 시료 및 실험 결과를 교환하고, 연구원 상호 교류 및 장기체류를 통해 고체산화물 연료전지 제조 기술 습득 및 문제점 수시 토의를 통해 연구를 수행하였다.

각국의 업무 분장은 기본적으로 한국측은 단위전지 제조 및 운전, 연료전지 본체 설계, 제조 기술, 구성 요소 기술 개발을 중점적으로 수행하고 일본측은 전극, 전해질 등 구성요소의 소재 특성 평가 및 그 특성의 분석, 전지 설계 부분을 중점적으로 수행하였으며, 모든 연구결과는 상호 교류되어 서로 검증을 통해 개발된 기술을 확립하였다. 연구 업무 분장 내용을 보면 다음과 같다.

- 한국측:

- (가) 양극, 음극 및 전해질의 대면적화를 위한 공정 개발
- (나) 전극 및 대체 전해질 제조 기술 개발
- (다) 단위전지 제조 및 성능 분석
- (라) 연료전지 본체 제조 및 운전 성능 특성 시험
- (마) 연료전지 운전시스템 제작
- (바) 금속연결재 제조 기술 개발

- 일본측:

- (가) 이트리아 안정화 지르코니아, 세리우리 고체 전해질 제조 및 특성 연구
- (나) 음극 및 양극의 전기화학적 반응 기구 특성 조사
- (다) 전극과 전해질의 계면반응의 열역학적 연구
- (라) 세라믹 분리판 제조 및 산소 투과 거동성 조사
- (마) 연료전지 본체 설계를 위한 기본 개념 연구

본 연구 기간동안에 수행된 주용 연구 내용과 연구 범위는 다음과 같다.

구 분	연구 개발 목표	연구 개발 내용 및 범위
1차 년도 (1997)	<ul style="list-style-type: none"> ○ 전지성능 0.6 V, 200 mA/cm² 이상인 단위전지 제조기술 개발 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 공기극(LSM등) 및 연료극(Ni-YSZ등) 제조 및 특성 연구 ○ 소형 단위전지 제조 ○ 단위전지 특성 시험(성능 특성, 미세조직, 계면 특성, 전기화학 특성)
2차 년도 (1998)	<ul style="list-style-type: none"> ○ 전지성능 0.7 V, 300 mA/cm² 이상인 대면적 단위전지 제조기술 개발 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 전극의 반응 특성 조사 및 성능 개선 ○ 연결재 제조 및 물성 연구 ○ 100 cm² 단위전지 제작 및 특성 시험
3차 년도 (1999)	<ul style="list-style-type: none"> ○ 100 W급 소형 스택 개발 	<ul style="list-style-type: none"> ○ 전극의 장수명화 연구 및 특성 시험 및 분석 ○ 스택사양: 전극면적 100 cm² 이상, 수명은 10%/1000 hr drop 이하. ○ 소형 스택 제작 및 성능 시험

제 2 장 고체산화물 연료전지 기술 개발 현황 분석

제1절 서론

고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell: SOFC)는 연료기체가 소유하고 있는 화학에너지를 전기화학반응에 의해 직접 전기에너지로 변환시키는 에너지 변환 장치이다. 고체산화물 연료전지의 특성은 인산형 및 용융탄산염형 연료전지 등 다른 연료전지에 비해 효율이 높고 공해가 적으며, 연료개질기가 필요없고 복합발전이 가능하다는 것이다. 연료전지의 원리는 1839년 영국 Grove 경에 의해 최초로 수용액인 황산전해질에서 보고되었으며[1], 고체산화물의 경우는 1899년 Nernst 이론의 발견후 Baur과 Preis 에 의해 최초로 고체산화물 연료전지의 운전이 보고되고 있다[2]. 이 연료전지는 기하학적인 모양에 따라 원통형, 평판형, 일체형 등으로 나누어진다. 이 가운데 원통형 연료전지의 기술이 가장 많이 개발되어져 있으며, 그 뒤를 이어 평판형이 빠른 속도로 연구개발이 진행되고 있는 실정이다[3]. 현재 기술개발을 보면, 구조별로 적용분야가 달라지고 있으며, 소형 시스템에서부터 대형시스템까지 여러 분야에서 기술 개발이 진행되고 있는 상황이다.

고체산화물 연료전지는 수용액을 전해질로 사용하는 저온형 연료전지인 인산형, 용융탄산염에 존재하는 부식문제, 고가 촉매, 전해질 제어, 개질기 도입 등의 단점은 없으나, 고체산화물 연료전지를 이루는 구성요소의 대부분이 세라믹으로 이루어져 있고 섭씨 1000도의 고온에서 작동되기 때문에 재료간의 반응문제 및 신소재 개발, 전극특성 향상, 스택 제조, 운전시험 평가 등이 주요한 연구과제들로 대두되고 있다. 대부분의 문제들은 재료와 관련되어 있으며, 특히 고체산화물 연료전지를 실용화하기 위해서는 수명이 길고 성능이 우수한 대면적의 전해질 및 전극의 제조, 단전지 제조 기술 개발, 스택 제조 및 발전시스템 기술 등이 개발되어야 한다. 고체산화물 연료전지 발전시스템 기술은 분산전원등 대형발전시스템용, 주거용, 이동용 형태로 기술이 개발되어지고 있으며, 기술의 급속한 발전으로 인해 수년 내에 상용화가 확실시되고 있다.

이러한 관점에서 본 장에서는 고체산화물 연료전지 발전시스템 기술을 중심으로 고체산화물 연료전지의 제조 기술, 국내외 기술 개발 현황, 적용분야별 발전시스템 구성 및 기술 개발 전망 등을 기술하였다.

제2절 고체산화물 연료전지 종류별 특성

1. 고체산화물 연료전지의 구조 특성

전해질 yttria-stabilized zirconia(YSZ)의 전도도는 1000 °C 에서 약 10^{-1} S/cm 이며, 인산형 연료전지와 용융탄산염형 연료전지의 전해질에 비해 낮은 값이다. 그러므로 YSZ는 가능한 10~수100 μ m의 얇은 두께로 제조하여 저항을 최소화시키는 것이 중요하다. 그러나 전극의 두께는 전류의 흐름과 반응기체의 흐름에 영향을 주기 때문에 고체산화물 연료전지의 구조에 따라 다르게 설계되어야 한다. 전류가 전극면과 평행하게 흐르는 원통형 구조에 있어서는 어느 정도 두꺼울 필요가 있다. 반면에 전류가 전극면에 가로질러 흐르는 평판형 구조의 경우는 전극 반응에 영향을 미치지 않는 범위 내에서 가능한 얇은 것이 좋다. 지금까지 개발되고 있는 고체산화물 연료전지 형태는 원통형, 평판형 및 일체형의 3 종류가 있으며, 원통형과 평판형이 주로 많이 연구 개발되어지고 있다. 현재의 기술 개발 수준을 보면, 원통형 시스템이 가장 진보된 기술이며, 그 다음으로 평판형 기술이 개발되어지고 있다. 원통형은 대형 시스템에 주로 적용되고 있으며, 소형 시스템의 경우 평판형도 가능하다. <표 2-1>은 SOFC 본체구조의 특징을 개략적으로 요약해 놓았다[4].

<표 2-1> SOFC 본체 종류별 특징.

특징	종 류			
	Sealless tubular structure	Segmented-cell-in-series structure	Planar structure	Monolithic structure
지지체	공극	있음	없음	없음
내부 저항	높음	높음	중간	낮음
기체 밀봉제	필요 없음	필요함	필요함	필요 없음
전력 밀도	낮음	낮음	중간	높음

2. 원통형 고체산화물 연료전지 본체 구성 및 특성

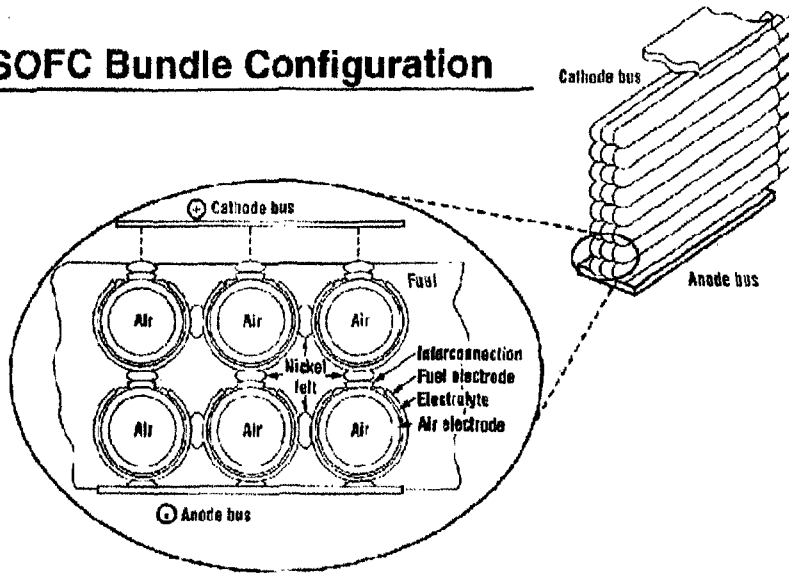
원통형 구조에는 단전지식 원통형 구조(Segmented-cell-in-series design)와 단전지식 원통형구조 (Sealless tubular design)의 2 종류의 기술이 주로 개발되고 있으며, 고효율 운전을 위해 prereformer를 연료전지 본체 내부에 장착하거나 연료주입구 쪽 외부에 설치되는 형태로 시스템을 구성한다.

가. 단전지식 원통형 (Sealless tubular design)

단전지식 원통형 구조는 Westinghouse가 1980년에 개발하였으며, 현재 가장 기술이 앞선 구조이다[5]. 이 구조의 단위전지시험은 7만시간까지 행하여졌으며, 안정하고 우수한 성능을 나타내었다. [그림 2-1]에 단전지식 구조를 나타내었으며, 현재 100 kW, 200 kW 본체가 Westinghouse 의해 개발되어 있으며, MW 복합발전시스템이 개발되고 있다. 이 구조의 구성요소들은 한 끝이 막힌 지지체위에 얇은 층으로 형성되어 있으며, 각 원통관이 하나의 단전지이다. 이 구조의 제조순서는 먼저 다공성 공기극지지체의 원통관을 만들고 이 위에 고밀도의 전해질을 입힌다. 이 때 공기극의 일부는 원통관의 길이 방향으로 띠 형태로 남겨 두며, 이 위에 연결재를 입힌다. 연료극은 전해질 표면 전체에 코팅한다. <표 2-2>은 단전지식 원통형 구조에 사용되는 구성소재의 특성을 나타낸다.

초기에 단전지식 원통형 구조는 두께 2 mm, 길이 20 cm 인 ZrO_2 관을 사용하였으나 단위전지당 성능을 높이기 위해 두께 1.2 mm, 길이 2 m 의 CaO-stabilized ZrO_2 관으로 개선하였으며, 현재는 지지관을 별도로 두지않고 공기극 자체를 지지체로 하는 공기극 지지체식 원통관을 사용하고 있다. 이 구조의 특징은 전지사이의전류 흐름이 환원성 분위기인 연료극쪽을 통해 일어나기 때문에 전지간의 전기적 접촉을 위한 소재로 값싼 금속을 이용할 수 있다는 것이다. 이 구조를 이용하여 높은 전지전압을 얻기 위해서는 연료극과 연결재를 직렬로 연결하고 높은 전류를 얻기 위해서는 연료극과 연료극을 병렬로 연결한다.

SOFC Bundle Configuration



[그림 2-1] 단전지식 원통형 구조(Sealed tubular design), Westinghouse

<표 2-2> 단전지식 원통형 고체산화물 연료전지 구성요소의 특성.

구성요소	두께	기타치수	기공율	재료
지지관	1.2 mm	직경 : 1.5 cm 길이 : ~2 m	35 %	LSM 공기극 또는 CaO-stabilized ZrO ₂
전해질	40 μm		0 %	10mol% Y ₂ O ₃ -stabilized ZrO ₂
공기극	1.4 mm		35 %	10mol% SrO -doped LaMnO ₃
연료극	100 μm		40 %	Ni/Y ₂ O ₃ stabilized ZrO ₂
연결재	40 μm	폭 : 9 mm	0 %	10mol% Mg이 -doped LaCrO ₃

[그림 2-1]에 나타낸 것과 같이 직렬 및 병렬의 배열은 하나의 원통관이 파괴되었을 때 전지본체 전체에 악영향을 방지할 수 있다는 이점도 있다. 직렬 연결에 있어, 연료극과 이웃 전지의 연결재위에 입혀진 Ni 도금층을 연결시키기 위해서 Ni felt를 사용한다. 또한 병렬 연결에 있어서도 연료극과 이웃 연료극을 연결시키기 위해서 Ni felt를 사용하고 있다. Ni felt는 전기적 연결을 제공할 뿐만 아니라 전지의 운전동안 발생하는 응력을 완화시키는 역할도 한다. Ni felt를 접합시키기 위해서는 약 1000 °C의 소결온도가 충분하며, 연결된 Ni felt는 반강체(semirigid) 구조를 갖는다. 지금까지 개발된 단전지식 원통형 구조의 배열형식은 병렬 연결된 3개의 관과 직렬 연결된 6개의 관이 한 묶음으로 되어 있다. 각 묶음은 전지 전압을 증가시키고 모듈을 형성시키기 위해 직렬로 연결된다. 이렇게 만들어진 모듈은 더 큰 규모의 연료전지를 만들기 위해 병렬 또는 직렬로 연결되어진다. 예를 들어 3 kW의 연료전지는 원통관의 길이가 30 cm 인 144개의 전지가 8 개의 묶음으로 직렬로 배열되어 있으며, 200 kW 연료전지는 개념적으로 길이 1 m인 관이 8 개의 직렬 묶음으로 14개의 직렬 연결을 이루고 총 전지수는 2016개가 된다.

[그림 2-2]는 단전지식 원통관 구조의 가스 메니폴더와 스택구조의 개략도를 나타낸다. 산화제는 연료전지의 상부를 통해 공급되며, 보조관을 통해 관 깊숙이 흘러 들어가 다시 연료전지의 상부를 통해 배출된다. 따라서 전극면을 기준으로 보면 산화제의 흐름은 결국 아래쪽에서 위쪽으로 흐르는 모양을 하게 된다. 연료는 전지의 바깥쪽 원통관의 벽면을 따라 아래에서 위쪽으로 흐르게 된다. 전기화학 반응을 끝낸 폐연료는 다공성 세라믹층을 통해 연소방 (combustion chamber)으로 이동하고, 여기서 폐산화제와 반응하여 열을 받

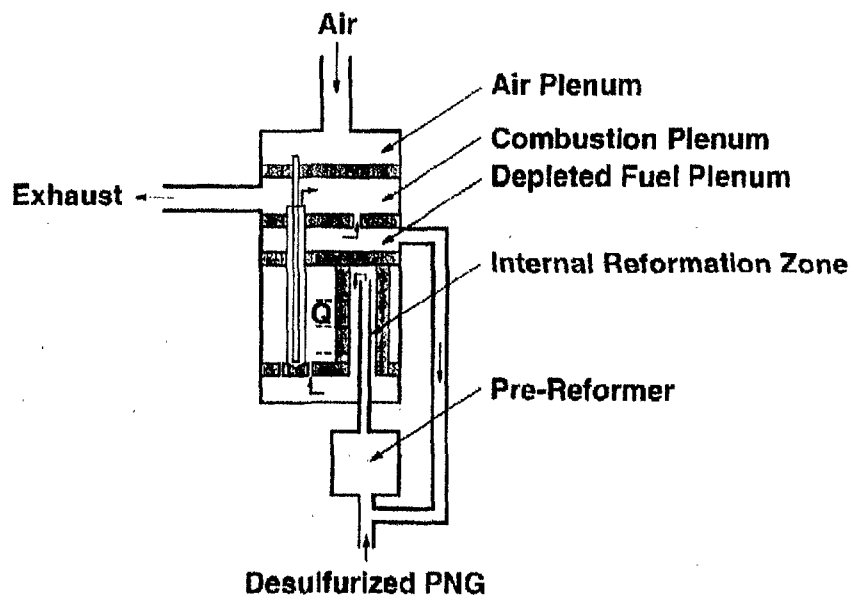
생시킨다. 이 열은 전지에 공급되는 산화제를 예열하기 위해 사용된다. 폐 가스는 약 900 °C 온도에서 연소방으로부터 배출된다. 전지내의 온도분포는 연료전지의 전기화학 반응으로부터 발생된 열과 연소방에서의 폐연료의 연소에 의해 발생된 열에 의해 유지되며, 연소 방에서의 폐연료로 인한 열의 기여는 약 15 % 정도이다. 연료전지를 냉각시키기 위해서는 산화제를 과잉으로 공급하면 된다.

단전지식 원통형 구조의 가장 큰 특징중의 하나는 전지간에 기체 밀봉체가 필요하지 않다는 것이며, 이로 인해 다른 연료전지에서 발생하는 세라믹 밀봉체의 문제점이 발생되지 않는다는 것이다. 이 구조에서 밀봉이 필요한 부분은 단지 두곳이다. 하나는 연료 배출부위에서 산화제와 섞이는 것을 막기 위한 것이며, 이것은 산화제와 섞이게 되는 연소방으로 연료가 이동하는 경로부분에서의 밀봉이기 때문에 전지성능에 치명적인 영향을 미치지 않는다. 여기서의 기체 밀봉은 연료를 산화제로부터 분리시키는 일종의 방패막 역할을 의미하기 때문에 폐 연료는 장애 없이 통과 될 수 있고 산화제는 연소방으로부터 역류되지 않을 정도의 다공성 세라믹이면 족하다. 또 하나의 밀봉은 산화제 공급을 위한 보조관과 연소방사이에 존재해야 하며, 여기서의 밀봉 또한 전지성능에 치명적인 영향을 미치지 않는다.

단전지식 원통형 구조의 다른 특징은 각각의 전지가 견고한 지지체위에 형성되어 있기 때문에 연료전지 자체가 튼튼한 세라믹 구조를 이루고 있다는 점이다. 이러한 구조는 열팽창에 대한 저항력이 우수하며, 열응력에 의해 발생하는 균열생성을 최소화 할 수 있다는 이점이 있다. 그리고 환원성 분위기에서 전지관사이의 접촉이 이루어지므로 전지관 연결이 용이하다. 반면에 단전지식 원통형구조는 전류흐름 경로가 길다는 단점을 갖는다. 전해질과 연결재의 경우 전류는 면과 수직방향으로 흐르기 때문에 전류흐름 경로는 짧다. 그러나 공기극과 연료극에서는 면 방향으로 전류가 흐르기 때문에 전류의 흐름 경로가 길게 된다. 전극에서의 긴 전류경로는 전지내부저항을 증가시켜 전지 성능을 감소시킨다. 게다가 공기극 지지관의 부피와 두께는 평판형의 것에 비해 크기 때문에 단 부피당 전력 밀도를 감소시키며, 두꺼운 지지관은 산소의 이동속도를 제한시킬 수 있다. 또한 EVD(Electrochemical Vapor Deposition)공정으로 제조되는 이러한 구조는 전해질과 연결재의 도핑원소 선택을 제한한다. 단전지식 원통형 구조는 다공성 공기극위에 각층이 연속적으로 형성되기 때문에 각 구성요소의 제조조건을 독립적으로 변화시키기가 어렵다. 전지의 구성은 다공성 공기극 제조로부터 시작되며, 연결재, 전해질, 연료극 순으로 만든다.

주요한 제조공정은 압출(extrusion), 플라즈마코팅, EVD, 슬러리코팅 이다.

SOFC Generator Cross Section



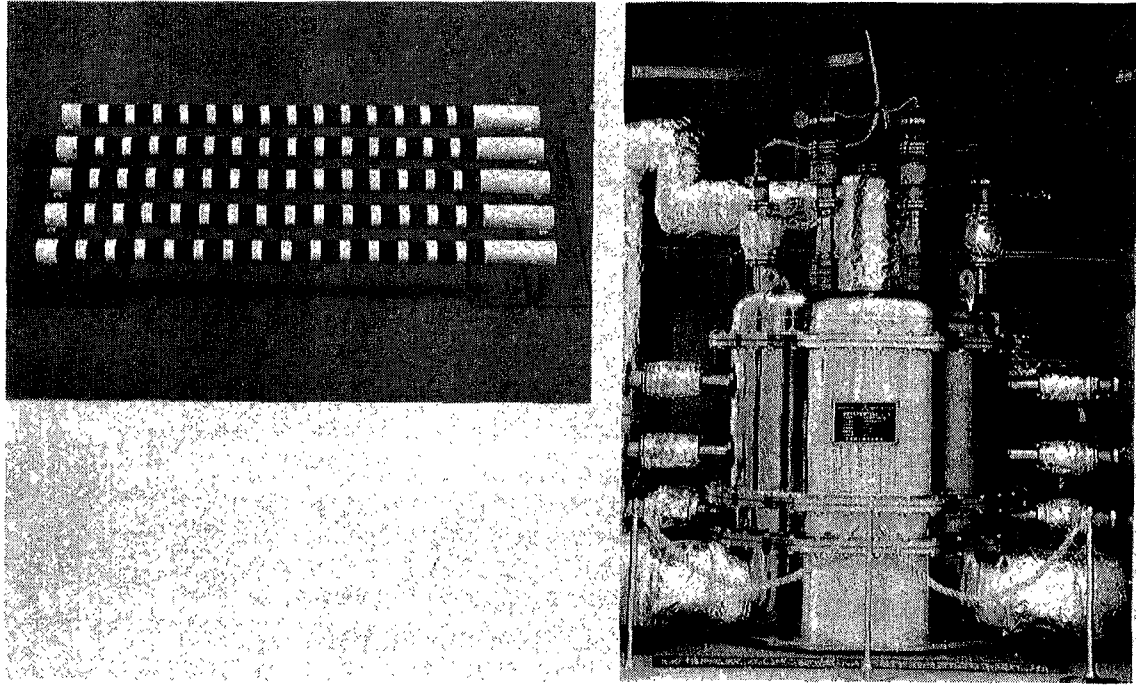
[그림 2-2] 단전지식 원통관 구조의 본체 구성, Westinghouse

EVD는 2개의 단계로 이루어진다. 하나는 CVD에 의한 다공성 기판내 존재하는 기공의 닫힘 과정이며, 이어서 EVD에 의한 산화물 층의 성장이 시작된다. 1 단계에서의 반응은 $\text{MeCl}_y + (y/2)\text{H}_2\text{O} = \text{MeO}_{(y/2)} + y\text{HCl}$ 이며, 기공이 닫힌 후 이 반응은 더 이상 진행되지 않는다. 2단계에서는 산소이온의 이동에 의한 산화물의 성장반응이며, $(y/2)\text{H}_2\text{O} + ye^- = (y/2)\text{H}_2 + (y/2)\text{O}^{2-}$, $\text{MeCl}_y + (y/2)\text{O}^{2-} = \text{MeO}_{(y/2)} + (y/2)\text{Cl}_2 + ye^-$ 의 반응순으로 진행된다. 산소이온의 이동속도가 빠르기 때문에 전해질막의 성장은 염소가스쪽으로 일어나며, 막의 두께가 얇은 경우에 성장속도가 빨라 전체적으로 균일한 두께성장이 일어나게 된다. 염화물의 높은 농도로 인해, CVD 단계에서의 막의 생성과 성장도 염소분위기 쪽에서 일어난다.

현재까지 단전지식원통형 고체산화물연료전지는 길이 20~200 cm 의 다양한 크기로 제조되어왔다. 현재 이 구조의 단전지는 약 7 만시간 동안 성공적으로 운전되었으며, 전지 성능 감소율은 1%/10,000 시간이었고, 전지성능은 450 mA/cm²에서 0.6 V 이었다. 현재 이 구조를 이용하여 연료전지 본체를 제작한 것을 보면, 연료로서 메탄 및 천연가스를 사용할 경우 내부개질기가 연료공급 전단계에 갖추어져 있다. 전단계 개질 반응을 유도하기 위해 폐연료의 일부가 증기를 공급하기 위해 개질기로 회수되며, 폐가스로부터 발생된 열이 개질 반응을 촉진시키기 위해 사용된다. 이 시스템을 이용하여 25 kW, 100 kW의 발전시스템이 개발되었고, 현재 MW 시스템이 개발 중에 있다.

나. 다전지식 원통형 구조 (Segmented-cell-in-series design)

다전지식 원통형 구조는 1960년대 초에 개발되었으며, 하나의 원통관에 단전지가 직렬로 여러개 배열된 구조를 갖는다. [그림 2-3] 에서 알 수 있는 바와 같이 전지는 얇은 띠 형태로 원통관 주위에 연결되며, 연결재가 연료극과 이웃 공기극사이의 전기적 이음선 및 밀봉제 역할을 한다. 이 구조에서 있어서 연료는 원통관의 내부를 통해 이웃전지 사이로 이동하고 공기는 관의 바깥쪽으로 흐른다. <표 2-3>은 2 종류의 원통형호형 구조에 대한 구성요소들의 특성을 나타내고 있다.



[그림 2-3] 다전지식(Segmented-cell-in-series design) 원통형 구조의 본체 구성, 미츠비씨사

<표 2-3> 다전지식 원통형 고체산화물 연료전지 구성요소의 특성.

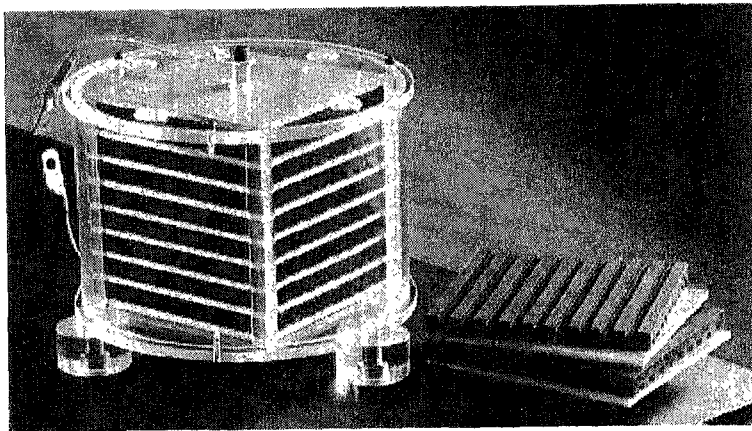
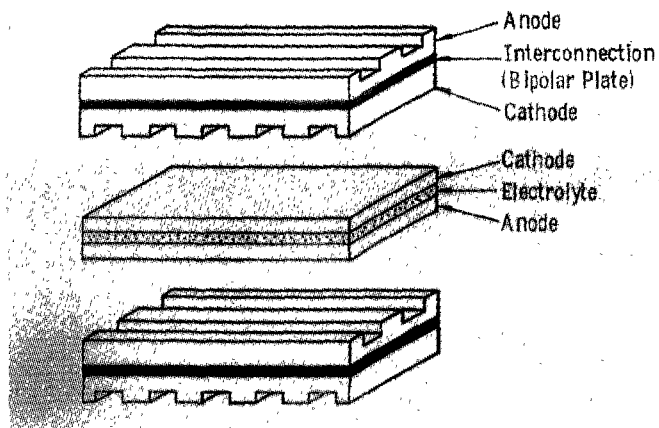
구분	재료	두께
지지관	Al_2O_3	2~3 mm
전해질	Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 (YSZ)	110~150 μm
연료극	Ni/YSZ	80~110 μm
공기극	Doped $LaCoO_3$	150~200 μm
연결재	NiAl	200~250 μm

전류의 흐름을 보면, 연료전지 운전동안 전류는 첫번째 단위전지의 공기극을 통해, 전해질을 가로질러 흐른 후 연료극의 면방향으로 흐른다. 그 다음 연결재의 면에 수직 방향으로 흐른 후 공기극의 방향으로 흘러가게 된다. 따라서 전류의 흐름 경로는 전극의 크기에 의존하게 되며, 전극의 내부저항에 의한 전지성능 손실을 감소시키기 위해 전지의 길이는 가능한 짧아야 한다. 실제 원통관 하나가 여러개의 단위전지로 구성된 스택에 해당되며, 원통관 하나당 전지수는 20개 이하로 구성된다. [그림 2-3]에 나타낸 바와 같이 다전지식 원통형 구조의 모듈은 상층부에 연료 배분실과 연료 배출실의 2개의 방으로 구성되어 있다. 연료는 연료 배분실을 통해 각 스택으로 공급되고 원통관의 전지에서 전극반응을 일으킨 후 연료배출실로 이동한다. 산화제는 모듈이 하부에서 예열된 후 공급되며, 전극반응 후 폐 산화제는 모듈의 중심부에 위치한 관을 통해 배출되며, 폐 산화제가 가지고 있는 열은 산화제를 예열하기 위해 사용된다. 이러한 구조는 일본 미쓰비시사에서 10 kW 규모로 개발되고 성공적으로 실증 시험되었다.

다전지식 원통형 구조는 단전지식 원통형 구조와 마찬가지로, 기계적 강도가 우수하고 열 응력에 대한 저항성이 뛰어나나, 높은 전지 내부저항, 지지관으로 인한 연료 확산의 장애가 문제점으로 대두되고 있다. 단전지식 원통형과는 달리 다전지식 원통형 구조는 원통관의 하부에서 기체 밀봉이 필요하며, 모듈 내에 스택 즉 원통관의 수가 증가할수록 기체 밀봉의 문제성은 더욱 커진다. 다전지식 원통형 구조를 제조하기 위해 여러 공정이 개발되었으며, 1980년대 단전지식 원통형 구조가 개발되기 전까지 EVD법에 의해 전해질과 연결재를 제조하였다. 현재는 이 방법이 사용되지 않고 있으며, 플라즈마 스프레이 방법을 주로 사용하고 있다. 플라즈마 법에 의한 제조공정을 보면, 먼저 알루미늄 지지관 위에 연결재 부분의 기밀을 위해 플라즈마 스프레이 법으로 치밀성 알루미늄막을 입힌다. 플레임 스프레이 법으로 연료극을 코팅하고 전해질막은 플라즈마 스프레이법으로 입힌다. 그 다음 연결재와 공기극을 코팅한다. 이 방법으로 개발된 스택의 최고 규모는 10 kW이며, 단전지의 최고 성능은 합성석탄가스로 0.67 V, 400 mA/cm² 수준이다. 운전동안에 발생하는 전지손실을 1000 시간당 약 2 % 정도이라고 알려져 있다.

3. 평판형 고체산화물 연료전지(Planar solid oxide fuel cell) 본체 구성 및 특성

이 구조는 인산형 연료전지와 용융탄산염형 연료전지의 구조와 동일하며, 최근에 여러 나라에서 연구개발이 활발히 진행되고 있다. 이 구조는 기하학적으로 매우 단순하며, 현재 25 kW급이 미국, 일본, 호주에서 개발되었으며, 독일은 10 kW급을 개발하였고 현재 각 국에서는 연료전지 본체가 100 kW 본체 개발을 추진하고 있는 상황이다. 평판형 구조의 경우는 원통형에 비해 가스 밀봉 등의 문제로 주로 prereformer가 외부에 설치되어 있으며, 평판형의 경우 대면적 제조가 용이하지 않기 때문에 대용량 본체를 제조하기 위해서는 상당히 많은 기술이 개발되어야 할 것으로 판단된다. 평판형 구조는 구성요소들이 얇은 층으로 이루어져 있으며, 사각형 또는 원형 모양을 하고 있다. 일반적으로 평판형 연료전지에서 구조재 역할을 하는 것은 단위전자와 연결재이다. 자립막일 경우 단위전지의 두께는 200 μm 이상이어야 하고, 요소들 가운데 전해질이 가장 두껍다. 전극자체가 지지체 역할을 하기도 하며, 이 경우 전해질의 두께를 매우 얇게 할 수 있다. 연결재는 산화제 및 연료를 분리시키고, 공기극과 연료극을 전기적으로 이어주는 역할을 한다. 또한 연결재는 가스채널을 갖고 있어 연료와 공기를 공급해 주기도 하며, 이 구조의 전형적인 모양을 [그림 2-4]에 나타내었다.



[그림 2-4] 평판형(Planar) 고체산화물 연료전지 본체 구성

<표 2-4>은 평판형 연료전지에 사용되는 구성재료의 특성을 나타내며, 연구자들은 두께가 얇고 면적이 큰 구성소재를 만들기 위해 노력하고 있다.

<표 2-4> 평판형 고체산화물 연료전지 구성요소의 특성.

구 분	재 료	두 겜
전해질	Y ₂ O ₃ - stabilized ZrO ₂	50 ~ 250 μm
연료극	Ni/YSZ	25 ~ 100 μm
공기극	Doped LaMnO ₃	25 ~ 100 μm
연결재	Doped LaCrO ₃ 또는 고온금속재	200 μm ~ 1 mm, 2~6 mm

평판형 연료전지는 각 구성요소들을 적층하여 스택을 만들며, 전류는 공기극, 전해질, 연료극, 연결재 순으로 각 구성요소들의 면에 수직 방향으로 흐른다. 그래서 원통형 구조에 비해 전류의 흐름경로가 짧다. 일반적으로 평판형 구조는 저온형 연료전지와 마찬가지로 반응가스를 공급하고 배출하기 위해 커다란 외부 메니폴더를 필요로 한다. 이러한 구조설계는 엄격한 기체 밀봉을 요구하며, 밀봉체는 전기적으로 절연체이어야 한다. 평판형 구조의 다른 형태는 내부 매니 폴더형이며, 기체의 흐름이 외부 메니폴더의 cross-flow와 달리 counter-flow 이다. 또한 평판형의 기체밀봉 문제 등을 개선하기 위해 가스의 출구와 입구가 각각 연료전지 중앙부와 모서리 부분에 위치한 원형구조의 평판형 연료전지가 개발되고 있다.

평판형 구조의 장점은 원통형 구조에 비해 높은 성능과 전력밀도를 소유한다는 것이다. 전류의 흐름이 구성요소의 면에 수직 방향으로 흐르기 때문에 전지 내부저항은 전지면적 [6, 7]에 의존하지 않으며, 전지 저항은 구성요소의 두께에만 의존하게 된다. 원통형에 비해 평판형 구조는 사각형, 원형, 육각형 등 여러가지 형태로 쉽게 만들 수 있다. 또한 평판형 구조의 전해질과 연결재는 고 밀도로 독립적으로 제조될 수 있어, 원통형에서 발생할 수 있는 공소결의 문제점을 해결할 수 있다. 즉 공소결시 일어나는 구성요소간의 계면 반응, 수축률 차이의 문제점을 제거할 수 있다. 더욱이 평판형의 구성재료는 개개의 제조 공정을 통해 만들어지기 때문에 소재의 특성을 향상시키기가 용이하며, 금속 연결재 등 재료 활용 범위가 증대된다.

평판형 구조의 문제점으로는 대면적 전해질제조가 쉽지 않고, 기체 밀봉제가 반드시 필요하다. 기계적인 압축밀봉, 시멘트밀봉, 유리밀봉, 유리와 세라믹 복합 밀봉기술들이 개발되고 있으나, 여전히 많은 문제점을 갖고 있다. 기계적 압축밀봉의 경우 세라믹 구성요소에 불균일한 응력 분포를 초래하여 균열을 발생시키기도 한다. 시멘트와 유리밀봉은 1000 °C의 온도에서 전지재료와 반응하여 나쁜 영향을 미친다. 또한 평판형 구조에 있어 전기적 접촉이 문제가 되며, 구성요소간의 접촉저항이 매우 높은 편이다. 그리고 제조공정상 대면적 전해질 및 연결재의 제조가 용이하지 않기 때문에 스택의 크기가 제한될 수 있다.

평판형 구조의 제조는 원통형이나 일체형에 비해 매우 간단하다. 가장 일반적으로 알려진 평판형 구조의 제조공정은 테이프캐스팅(tape casting)법이다. 테이프캐스팅 법으로 제조되는 전해질은 1300~1500 °C 범위에서 소결되며, 두께는 50-250 μm 크기로 제조된다. 일반적으로 테이프캐스팅의 제조공정은 잘 공표되지않고 있다. 이것은 제조공정상의 슬러리 제조, 하소, 소결 공정 등이 기술적인 노하우를 포함하고 있기 때문인 것으로 해석된다. 여기에 전해질 제조의 한 예를 들면 다음과 같다. 용매로서는 메탄올 등의 혼합물을 사용하고, 가소제(plasticizer)와 분산제(dispersant) 등을 첨가한다. 이러한 원료들을 결합제(binder)와 섞어, 볼밀링(ball milling) 한다. 그 다음 필터링, 용매제거 등을 통해 적절한 점도와 입자분포를 가진 슬러리를 만든다. 이 슬러리를 테이프캐스팅하고 건조한 후 소성시키고 소결하여 전해질 막을 제조한다.

일반적으로 전극은 소결된 전해질 위에 테이프캐스팅, 슬러리카팅, 스크린 프린팅, 플라즈마 스프레이, 기타 여러가지 방법으로 입혀진다. 소결된 전해질에 영향을 미치지 않기 위해서 전극의 소결온도는 1300 °C 이하로 하는 것이 좋다. 또한 전극은 전해질과 더불어 제조된 후 공소결 할 수도 있다. 연결재는 테이프캐스팅이나 hot pressing 법에 의해 제조되며, 가스채널은 제조공정동안 또는 후에 연결재 위에 형성시킨다. 평판형 스택 제조시 구조요소간의 전기적인 접촉을 좋게 하기 위해 하중 또는 전도성 브레이징재를 사용하기도 한다.

지금까지 여러 가지 크기의 평판형 단위전지와 스택을 제조하여 왔으며, 현재 제조된 평판형 전해질판의 최대 크기는 20×20 cm²이며, 이보다 더 큰 크기로 전해질판을 만드는 데에는 어려움이 많을 뿐만 아니라 제조된 전해질판도 강도가 약해 다루기가 매우 어렵다. 이러한 문제로 평판형 연료전지 스택은 소형 전해질판을 바둑판 무늬로 여러개 나열

하고 적층하는 multi-array 방식을 취하고 있다. 평판형 구조의 면저항은 $0.25 \sim 1.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 값을 가지며, 초기 단계에서는 전지 면적이 증가함에 따라 전지 성능이 감소하는 결과를 얻는 경우가 많았다. 평판형 연료전지의 운전결과를 보면, 전지성능의 퇴화속도가 원통형에 비해 높고, 열사이클의 저항성이 매우 취약하다고 보고되고 있다. 그러나 전지성능면에서는 원통형에 비해 높으며, 현재 많은 수 kW규모의 스택이 성공적으로 운전되었으며, 최고의 스택은 Siemens사에서 개발된 10 kW 스택으로 그 성능을 산소 및 수소가스로 운전시 0.75 V, 750 mA/cm² 이었다.

4. 일체형 고체산화물 연료전지 (Monolithic solid oxide fuel cell) 본체 구성 및 특성

일체형 구조는 가장 최근에 개발된 구조로서 높은 밀도의 전력을 얻을 수 있다. 현재 기술상의 어려움으로 인해 실험실에서 소규모로 연구되고 있는 상황이다. 이 구조에 있어서 전지의 구성요소들은 주름부너구조(Corrugated structure)로 만들어진다. 이 구조의 연료전지는 두 종류의 층들로 구성된다. 하나는 연료극/전해질/공기극으로 이루어진 층이며, 다른 하나는 연료극/연결재/공기극으로 이루어진 층이다. 각층의 두께는 통상 200~300 μm이다. 일체형 구조는 co-flow 형과 cross-flow형 두가지로 나누어지며, 두 형태의 차이는 전력밀도 및 가스 매니폴더에 있다. Cross-flow가 co-flow에 비해 전력 밀도가 낮는데 비해 가스 매니폴더 제조가 용이하다는 특징을 갖는다. 일체형 구조의 각 요소들의 특성을 <표 2-5>에 나타내었다.

<표 2-5> 일체형 고체산화물 연료전지 구성재료의 특성.

구 성 요 소	재 료	두 께
전 해 질	Y ₂ O ₃ -stabilized ZrO ₂	50 ~ 150 μm
연 료 극	Ni/Y ₂ O ₃ -ZrO ₂	50 ~ 150 μm
공 기 극	Doped LaMnO ₃	50 ~ 150 μm
연 결 재	Doped LaCrO ₃	50 ~ 150 μm

일체형 구조의 주요한 특징은 전지의 크기를 작게 할 수 있고, 전력밀도가 매우 높다는 것이다. 전류의 흐름은 전해질과 연결재의 면에 수직으로, 그리고 전극의 면방향으로 매우 짧게 일어나기 때문에 전자흐름 경로가 짧아 전지내부저항이 매우 작다. 일체형 구조는 원통형 및 평판형구조에 비해 전지성능이 매우 높다. 또한 전력밀도는 8 kW/kg 또는 4 kW/L 로 계산되어진다.

일체형구조의 단점으로는 제조가 매우 어렵다는 것이다. 일체형의 줄무늬 구조로 인해 통상 공소결에 의해 제조된다. 그래서 제조 또는 운전중에 공기극, 연료극, 전해질, 연결재간의 열팽창계수 차이, 수축을 차이로 인해 발생하는 균열생성이 매우 심각하다. 이러한 제조공정상의 어려움 및 운전중에 나타나는 문제점을 극복하기 위해 새로운 소재개발 및 공정개발이 매우 중요하다. 이러한 문제점들로 인해 현재 연구의 진전은 거의 없는 단계이며, 이 구조의 연구에 종사하는 연구자들도 단지 기초 및 새로운 아이디어 개발을 위한 노력을 진행하고 있는 정도이다.

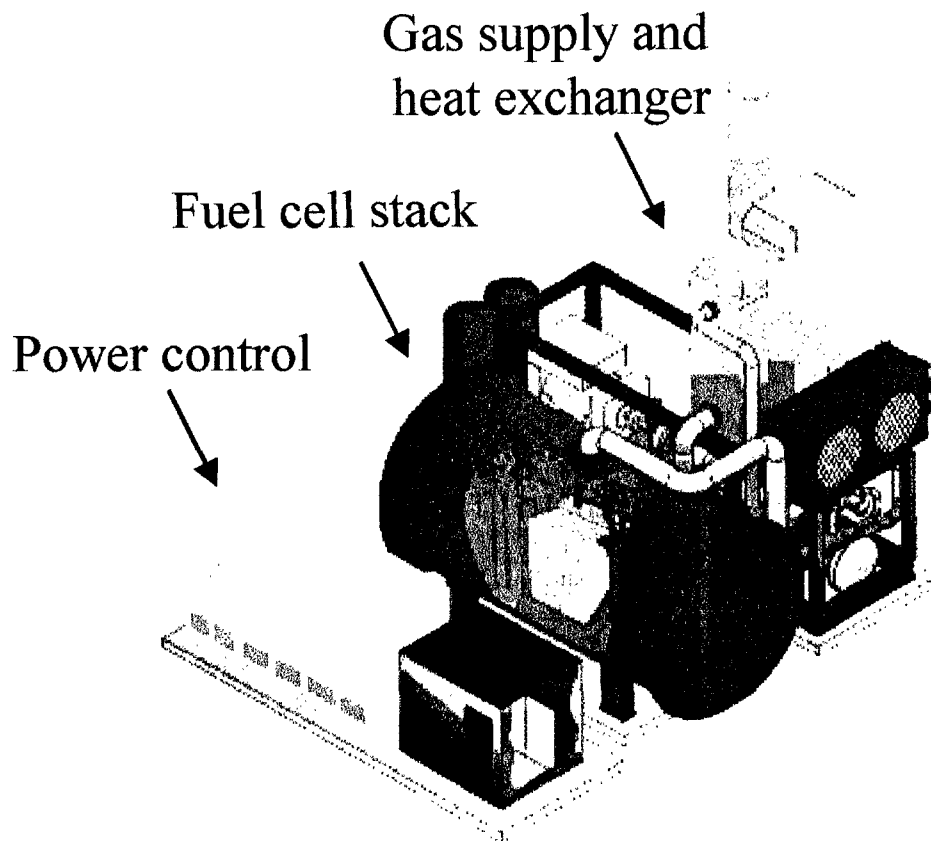
제3절 적용분야별 고체산화물 연료전지 발전시스템 개발 현황

고체산화물 연료전지는 크게 세가지 부류의 적용분야를 가지고 개발되고 있다. 가장 많이 개발하고 있는 것은 정지형(stationary application) 분산전원 및 대형 발전시스템 전원이며, 주로 가스터빈-증기터빈과 연계한 복합 발전시스템으로 개발하고 있다. 그 다음은 가정용(residential application)과 이동형(portable and transportable applications)이며, 이것은 주로 100 kW 이하의 소형 발전시스템이다. 이러한 소형 시스템의 경우 열병합 발전형태로도 많이 개발하고 있는 상황이다.

1. 정지형 발전시스템

대표적인 것은 Siemens-Westinghouse사의 220 kW급(SOFC 200 kW, micro-gas turbine 20 kW) 복합발전시스템이다. 일본의 미츠비씨사, TOTO사, 호주의 CFCL 등이 선두그룹에 속한다. 주로 수백 kW의 중형에서부터 수 MW이상의 대형 시스템을 목표로 개발을 진행하고 있다. 이 시스템의 공통적인 것은 고체산화물 연료전지-가스터빈-증기터빈을 결합한 복합 발전시스템으로 발전시스템 효율을 극대화 시키는 전략을 구사하고

있는 것이다. 이 경우 최대 전기효율은 70 % 이상까지 가능하기 때문에 외국에서는 중공업 회사, 가스회사, 전력회사 등이 주축으로 기술 개발을 추진하고 있는 실정이다.

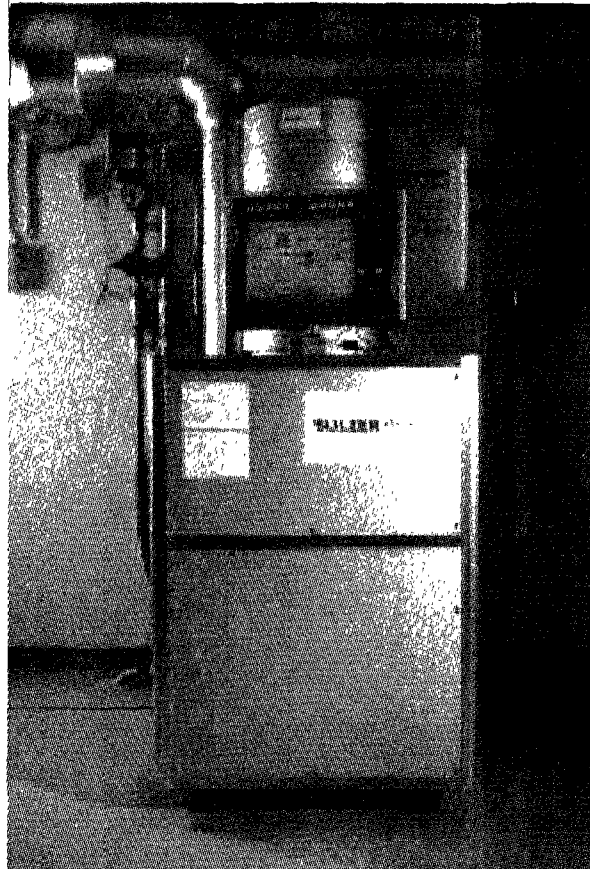


[그림 2-5] 미국 Westinghouse사에서 설계된 원통형 구조의 3 MW 고체산화물 연료전지-가스터빈의 2 단계 복합발전시스템의 구성도.

미국 Siemens-Westinghouse사는 DOE 지원하에 2001년까지 MW급 발전시스템을 개발을 추진하고 있다. [그림 2-5]은 MW급 고온형 고체산화물 발전시스템의 개략적인 구성도를 나타내고 있다. 이 시스템의 출력은 총 3 MW로 고압형 고체산화물 연료전지출력은 1.8 MW이고 가스터빈출력은 1.2 MW이다. 시스템의 전기효율은 63 % 로 높은 값이고, 고체산화물 연료전지와 가스터빈의 압력비는 6 : 1로 설계되었다. 고체산화물 연료전지는 3개의 모듈로 구성되어 있으며, 모듈당 전지수는 2496개이고 전지 지경 및 길이는 각각 2.2, 150 cm이며, 전지당 출력은 6기압에서 250 W이다. 이 발전시스템은 터빈펌프를 이용하여 압축된 공기와 압축 천연가스를 스택으로 공급한다. 압축된 천연가스는 prereformer를 통해 75 % 정도 1차 개질된 후 스택에 공급되며, 반응 후 배출된 고압 가스는 가스터빈에 공급된다. 이 발전시스템의 가격은 kW당 1300 달러 정도로 예측되고 있으며, 이 가격이면 기존 발전시스템과 충분한 경쟁성을 갖게 된다.

2. 가정용 소형 발전시스템

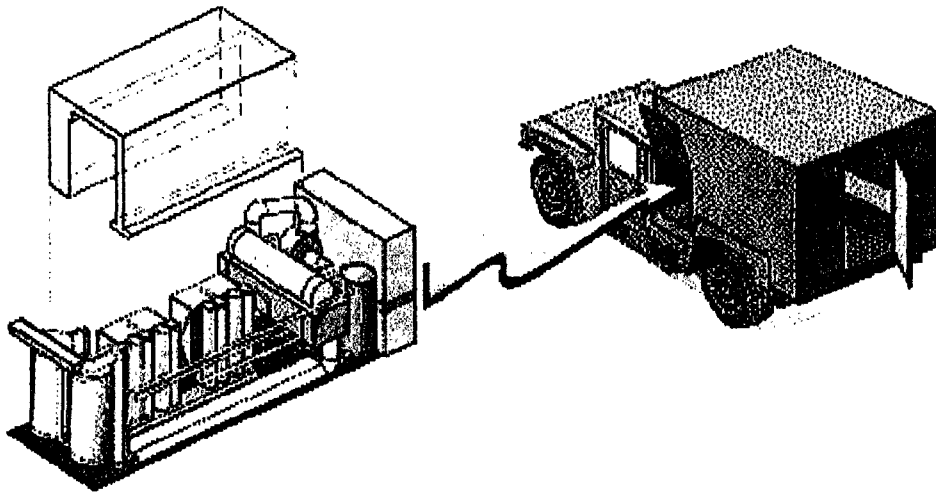
가정용 고체산화물 연료전지 기술의 선두는 스위스 Sulzer Hexis사가 개발한 1 kW급 고체산화물 연료전지 열병합 발전 시스템이다. 이것은 2001년 초에 사용제품을 발매할 예정이다. 현재 약 10기가 성공적으로 운전되었으며, 가정에 가스 보일러 대용으로 난방 겸 전원을 공급하게 된다. 이 회사의 성공에 힘입어 <표 2-6>에 나타낸 바와 같이 많은 회사들이 가정용 소형 고체산화물 연료전지 개발에 심혈을 기울이고 있으며, 경제성과 시스템의 신뢰성, 안정성 확보가 무엇보다 중요하다. [그림 2-6]은 Sulzer Hexis사가 개발한 제품으로 연료는 천연가스이며, prereformer를 통해 공급된 연료는 연료전지 본체에서 전기를 생산하고 배출되며, 배출가스는 연소되어 난방수 가열, prereformer 예열 등으로 사용된다. 현재 가정용으로 개발중인 고체산화물 연료전지의 규모는 주로 1-5 kW용량으로 나라마다 사용되는 각 가정의 전력량에 따라 규모가 달라진다. 이러한 개발 추세로 보면 수년 내에 가정용 고체산화물 연료전지의 실용화는 확실시되고 있는 상황이다.



[그림 2-6] Sulzer Hexis사의 1 kW급 가정용 고체산화물 연료전지 발전시스템

<표 2-6> 가정형 소형 발전시스템 개발 기관.

회사명	상용화 시기	본체 규모	작동온도(°C)
Sulzer Hexis Ltd.	2001.3	1-3 kW	950
Fuel Cell Technologies Corporation	2005	5 kW	1000 (efficiency:45%, total efficiency:80)
Global Thermoelectric McDermott Technology, Inc.	2002	1-25 kW	700-800 (total efficiency:85)
Tokyo Gas		2 kW	
Tokyo Gas		1 kW	950
Pacific Northwest National Laboratory		5 kW	



[그림 2-7] SOFCo 사가 개발 중인 25 kW급 자동차용 전원.

<표 2-7> 이동용 소형 발전시스템 개발 기관.

회사명	국명	본체 규모	용도
SOFCo.	미국	25 kW	군용자동차 전원
Materials and Systems Research, Inc.	미국	5 kW	군용 이동전원
NASA	미국	500 W, 수 kW	군용, 비행기용 전원
Birmingham University	영국	2 kW	휴대용 전원, 자동차용 전원
Toyota,	일본	1 kW	자동차 전원
NEDO	일본	수 kW	자동차 동력원
BMW	영국	수 kW	자동차 전원
Rolls-Royce	영국	수 kW	자동차 동력원
Delphi Automotive	캐나다	수 kW	자동차 전원
Pacific Northwest National Laboratory	미국	5 kW	자동차 전원

3. 이동용 발전시스템

고체산화물 연료전지의 장점은 개질기를 필요로 하지 않는다는 것이다. 현재 자동차용으로 주로 개발되고 있는 저온형 연료전지는 CO의 엄격한 제어를 필요로 하기 때문에 개질기술의 개발이 필수적이다. 이러한 개질기의 문제로 인해 개질기가 필요하지 않는 고체산화물 연료전지의 개발이 자동차용, 이동용, 군사용 등의 목적으로 <표 2-7>에 나타난 바와 같이 여러 회사들에 의해 기술이 개발되고 있다. 고체산화물 연료전지의 경우 개질기는 단지 prereformer를 통과 시켜 주는 정도로 약 70 %정도의 연료만 개질시켜 주는 구조이며, 이것은 단지 연료극의 과도한 개질 반응을 해소시켜 주기 위한 차원에서 수행되는 것이다. 그래서 CO등의 제어는 불필요하며, CO는 오히려 고체산화물 연료전지의 연료로 사용된다. 그래서 특별히 개질장치를 만들 필요가 없기 때문에 발전시스템이 간단해진다. 또한 고체산화물 연료전지는 다른 종류의 연료전지에서 사용하기 곤란한 연료를 사용할 수 있으며, 천연가스, 석탄가스, 가솔린 디젤, 부탄가스 등 다양한 연료를 사용할 수 있기 때문에 자동차용, 이동용 전원으로 매우 적합하다. 현재 이러한 목적으로 개발되어 있는 연료전지 발전시스템은 최고 25 kW급인 것으로 알려져 있으며, [그림 2-7]은

SOFCo 사가 개발 중인 25 kW급 자동차용 전원을 나타내고 있다. 최근에 차량용으로 개발되고 있는 저온형 연료전지의 문제점으로 인해 많은 회사들이 고체산화물 연료전지 개발에 매진하고 있는 상황이다. NASA는 비행기용 전원으로 고체고분자 연료전지와 고체산화물 연료전지의 두 종류를 후보로 개발을 추진하고 있으며, 고체산화물 연료전지 기술을 이동용 전원으로 개발을 추진하고 있다.

제4절 국내외 고체산화물 연료전지 발전시스템 기술 개발 현황

현재 개발중인 고온형 고체산화물 연료전지는 원통형, 평판형 및 일체형 3종류이나 일체형의 경우 제조 공정이 매우 어렵기 때문에 주로 원통형 및 평판형 연료전지가 연구 개발되고 있다. 미국은 에너지성(DOE)와 전력연구소(EPRI)를 중심으로 연구개발 프로그램이 진행되고 있다. DOE의 경우 원통형 고체산화물 연료전지를 집중적으로 지원하고 있으며, DOE는 웨스팅하우스사의 25 kW, 100 kW, 220 kW 의 성공적인 개발에 힘입어 2002년까지 2억달러를 투자하여 고체산화물 연료전지/가스터빈 복합발전시스템인 가압형 250 kW, 1 MW, 2 MW 발전시스템을 개발하는 프로그램을 1997년부터 진행하고 있다. 이 시스템은 명실공히 세계 최대의 연료전지 복합발전시스템이며, 전기효율은 63 %(1 MW), 70 %(2 MW)을 기대하고 있다. 또한 상용화를 위해 100 MW 생산설비를 확충하고 고체산화물 연료전지발전의 경제성 확보를 위해 발전시스템의 가격을 kW(ac)당 1300 달러로 감소시키는 것을 목표로 하고 있다. 원통형의 경우 일본의 세라믹 제조업체와 협력하여 원통관의 제조 및 전국 제조공정을 개선시키는 연구를 진행하고 있다. 미국의 경우 고체산화물 연료전지를 VISION 21프로그램에 포함시켜 실용화에 박차를 가하고 있다. 연료전지가운데 유일하게 고체산화물 연료전지만이 이 프로그램에 포함되어 있으며, 이것은 고체산화물 연료전지가 연료전지 가운데 가장 전망이 밝고 소형에서부터 대형시스템까지 가장 폭넓은 적용분야를 가지기 때문이다.

또한 DOE는 대학과 연구소에 연구비를 지원하여 원통형 구조의 기본기술 개발을 진행시키고 있으며, 이 연구결과로 사각원통형 고체산화물 연료전지가 개발되었다. EPRI는 주로 평판형 연료전지 개발을 지원하고 있으며, Ceramatec, Ztek 및 기업들의 컨소시엄으로 만든 고체산화물 연료전지 전문회사인 SOFCo사 등 기업체와 연구소 등에 연구비를 지원하고 있으며, 수 kW의 스택을 개발하였다. 또한 연료극 지지체 구조의 개발 등 고온

형 연료전지의 신형구조 및 소재개발을 추진하고 있다. 가스연구소(GRI)도 고체산화물 연료전지의 연구개발에 투자하고 있으며, 기업체, 연구소 등에 스택 개발과 실용화를 위한 기반기술 연구 등을 추진하고 있다. 그밖에 DOD, NASA, NIST 등에서도 각자의 목적에 따라서 일정액의 연구개발비를 투자하여 고체산화물 연료전지 기술 개발을 추진하고 있는 상황이다.

일본의 고체산화물 연료전지 연구는 NEDO의 지원 하에 뉴선샤인 프로그램으로 진행되고 있다. 지금까지 주로 평판형 고체산화물 연료전지를 많이 연구 개발하여 왔으나, 기술적인 문제점과 개발 속도 등을 감안하여 원통형 구조도 함께 개발하고 있는 상황이다. 일본은 미국 기술의 도입과 자체기술의 개발을 병행으로 추진하고 있다. 미국의 기술 도입은 주로 25 kW급 원통형 발전시스템의 도입과 실증시험, 원통관 및 구성 소재 개발과 제조공정 개선 연구를 추진하고 있다. 자체기술 개발로는 다전지식 원통형 연료전지를 개발하고 있으며, 현재 미쯔비씨 중공업이 10 kW를 성공적으로 개발하였다. 현재 이 시스템은 제조단가가 비싸기 때문에 공정개선이 큰 문제점으로 대두되고 있다. 또한 원통형 구조 개발의 일환으로 연료극 지지체형 스택과 습식법에 의한 공기극 지지체형 스택 개발을 진행하고 있다. 평판형 연료전지의 연구는 국립연구소, 전력회사, 가스회사, 세라믹 회사 등 많은 기업들이 추진하고 있는 상황이다. 또한 미쯔비씨는 25 kW의 평판형 연료전지 개발을 완료하였으며, 대용량 발전시스템 개발을 계속해서 진행하고 있다.

유럽은 독일을 중심으로 영국, 네덜란드, 덴마크, 스위스 등에서 연구개발이 진행되고 있다. 독일은 현재 10 kW, 20 kW의 평판형 고체산화물 연료전지를 제작하여 운전하였으며, 2000년 초까지 100 kW의 발전시스템 개발을 추진하고 있는 상황이다. 이와 아울러 독일은 연료극 지지체식 평판형 구조 개발을 진행하고 있다. 연료극 지지체구조는 대면적 고강도를 갖는 전해질판 제조를 가능케 하고 고체산화물 연료전지의 작동온도를 감소시킬 수 있다는 이점을 갖는다. 또한 유럽연합의 프로그램으로 고체산화물 연료전지 연구개발이 진행되고 있으며, 각 구성요소의 개발과 신형 구조 개발 등이 여러 나라에서 추진되고 있다. 유럽의 고체산화물 연료전지 연구 개발은 매우 활성화되어 있으며, 고체산화물 연료전지와 관련된 유럽 국제학술회의를 독립적으로 개최할 정도이다. 최근에 호주에서는 정부, 가스회사, 에너지회사, 전력회사 등을 중심으로 고체산화물 연료전지 전문회사인 CFCL을 설립하였으며, 이 회사는 3-5 kW, 25 kW의 스택을 개발하였다고 보고하였고, 100 kW급 개발, 용량증가 및 실용화 기술 개발 연구를 추진하고 있다.

국내에서의 고체산화물 연료전지 기술은 1994년에 대체에너지 기술 개발 프로그램으로 진행되어왔으며, 각 연구소, 대학, 기업 등에서 기초 기술 개발, 요소 기술 개발, 단전지 기술, 스택 기술 개발 연구가 진행되고 있다. 연구 개발은 주로 평판형 기술 개발 연구가 진행되고 있고 개발된 요소기술의 크기는 100 cm²이다. 스택 제조기술은 100 W 미만이나 단전지 제조기술 및 전극 기술 등은 확보되어 있는 상황이다. 또한 국내에서 개발된 단전지의 성능은 0.77 V, 300 mA/cm²로 선진국과 비교해서 손색이 없을 정도로 높은 값이다. 1997년 쌍용중앙연구소가 개발을 중단한 후 국내 고체산화물 연료전지 기술 개발은 어려운 국면에 직면해 있다. 이러한 상황 속에 한국에너지기술연구소 등을 중심으로 고체산화물 연료전지의 기반기술의 개발이 진행되고 있으며, 한국에너지기술연구소에서는 2000년에 100 W의 스택을 개발하였으며, kW급 기반기술을 확보하기 위한 연구를 추진 중에 있다. 이 기술을 바탕으로 2001년까지 kW급 핵심 기술을 개발하고 이어 수십 kW급의 실용화 기술을 개발하는 연구개발 프로그램을 추진 중에 있다.

제5절 고체산화물 연료전지 발전시스템 기술의 전망

고온형 고체산화물 연료전지는 연료전지 가운데 효율이 가장 높고 환경 특성이 우수하며, 저온형 연료전지에서 발생하는 여러 가지 운전상의 문제점을 최소화 시킬 수 있는 발전시스템이다. 현재 고체산화물 연료전지 발전시스템은 주로 분산전원용, 대형 발전소용으로 기술이 개발되어 왔으나 최근에는 가정용 소형 열병합 발전시스템, 자동차용 등 이동전원용으로도 많은 연구 개발이 진행되고 있다. 정지형의 경우 가스터빈, 증기터빈 발전과 연계한 복합발전 시스템을 목표로 하고 있다. 이 시스템의 경우 전기적 효율이 약 70 %에 가까울 것으로 예측되고 있으며, 이것은 기존의 화력발전소에 비해 매우 높은 값이다. 현재의 기술 개발 추이로 보아 원통형 구조의 고체산화물 연료전지가 중형, 대형 발전시스템의 시장에 먼저 진입을 할 것으로 예상되며, 이어서 평판형 구조의 발전시스템이 중소형 발전시스템 분야의 이용을 거친 후 대형시스템에 응용될 것으로 예상된다.

또한 고온형 고체산화물 연료전지는 시스템 성능의 우수성으로 대형 발전용뿐만 아니라 분산전원용 및 기관차 등 이동용 동력원으로도 개발되고 있다. 미국, 일본, 독일 등 선진국들은 고체산화물 연료전지의 시장 진입은 인산형, 용융탄산염형 등 저온형 연료전지의 실용화 규모와는 비교가 되지 않을 정도로 대규모일 것으로 예측하고 있다. 그 이유는

다단계 복합 발전시스템이기 때문에 발전소의 용량이 시장진입 초기에 수 MW에서 점차 수백 MW의 규모가 될 것으로 생각되기 때문이다. 또한 고체산화물 연료전지 발전시스템의 실용화 규모와 석탄가스화 시스템과의 연계 기술 개발 등에 의존하여 기존 화력 발전소, 원자력 발전소 등의 대체가능성도 기대되고 있다.

현재의 기술 개발속도로 보아 2005년 이내에는 MW 급 고체산화물 연료전지 발전시스템이 실용화될 것으로 판단되며, 미국은 자체 기술을 확보하고 있기 때문에 기술적인 우위를 강점으로 내세워 일본, 독일 등으로부터 투자유치를 본격화하고 있다. 또한 미국 Siemens-Westinghouse 사는 전력회사, 가스회사, 에너지관련 회사 등을 중심으로 연간 수백 MW 이상의 고체산화물 연료전지 발전시스템의 생산을 목표로 세계 최대의 고체산화물 연료전지 제조 전문회사의 설립을 추진중에 있으며, 이를 포함하면, 전세계적으로 고체산화물 연료전지 발전시스템 제조를 위한 전문회사는 현재 수십개에 달하고 고체산화물 연료전지의 생산량은 더욱 늘어날 전망이다.

선진국들은 고체산화물 연료전지 발전 기술을 전략적으로 보호하고 있기 때문에 이를 고려하여 국내에서는 고체산화물 연료전지의 시장진입에 따른 대책을 빠른 시일내에 세워야 할 것으로 판단된다. 또한 국내의 열악한 경제상황을 감안하여 국내의 고체산화물 연료전지의 개발, 실증시험 및 보급 계획을 세워야하고 이 계획은 기술을 확보하는 것을 목표로 자체 기술 개발과 선진기술 도입, 시스템 도입, 운전 및 주변 기술 확보 등 세부적인 내용을 포함해야 한다. 또한 기술개발의 초기에는 막강한 투자비를 고려하여 정부가 주체가 되어야 하고 전력회사, 가스회사, 중공업회사 등 관련업체가 설계 및 운전기술의 개발을 담당해야 하고, 연구소가 핵심기술 개발의 주체가 되어야 하며, 대학 등에서는 기초기술 개발과 인력양성에 중점을 두어야 한다.

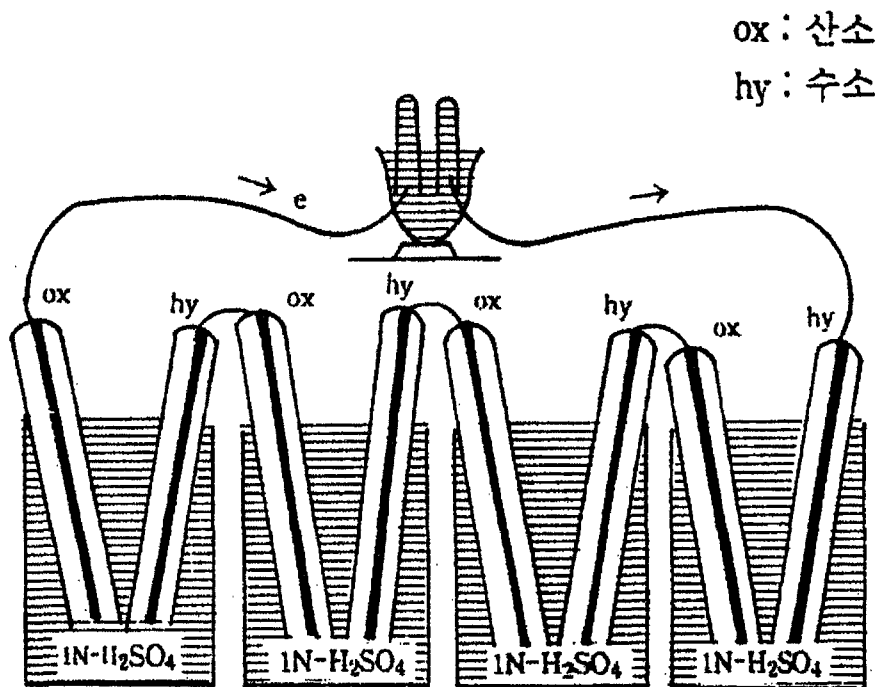
제6절 고체산화물 연료전지의 이론적 배경

1. 연료전지 발견 배경

연료전지는 1839년 영국의 W.R. Grove 에 의해 그 원리가 최초로 발명되었다. 그는 백금흑부백금극을 가지고 [그림 2-8] 에 나타난 것과 같은 전해조와 가스 전극의 조합을 만들어서 모든 전해조에 희류산액을 가득 채우고, 그림에서 ox로 표시된 전극튜브에는 산소가스를 담아두며, hy로 표시된 전극의 튜브에는 수소가스를 담아둔 후, 그림처럼 결선 하여 전해조에서 물이 전기 분해되어 산소와 수소를 얻을 수 있다. 즉, 물의 전기분해로 생성된 산소가스와 수소가스를 각각의 전극에 되돌려 보내서 외부로 전기회로를 만든다면, 물이 생성한 수소의 연소반응이 진행되어 전기에너지가 다시 얻어지는 것을 알게 되었다.

그 이후 세계최초의 수소, 산소 연료전지는 1890년경 영국의 L. Mind들에 의해 개발이 시도되었다. 그들의 연료전지는 에너지 변환효율이 낮은 수증기 발전으로 전극체에, 출력 1KW당 1Kg의 백금이 필요했기 때문에 경제적으로 실용 불가능하다고 판정되어 이 연구는 중지되었다. 그러나 영국, 소련 등에서 계속해서 연료전지의 기초연구가 이루어져 영국 캠브리지 대학의 Bacon 교수는 가압 수소와 산소를 이용해 240 °C 부근에서 작동시키는 5KW급 연료전지(Bacon fuel cell)를 완성하여, 1958년에 이 Bacon 연료전지를 공개 전시해서 연료전지가 실용 가능하다는 것이 널리 알려지게 되었다.

연료전지의 실용 제 1호는 Gemini 5호에 적재된 General Electric 사의 이온 교환막 연료전지라고 할 수 있다. 이는 특수 개발된 폴리술폰 교환막을 전해질로 사용한 저온 작동형 수소, 산소 연료전지로 유니트 출력은 1KW이다. 또한 NASA와의 협약을 통하여 완성시킨 Pratt and Whitney Air Craft 사의 연료전지가 Apollo 사령선에 탑재되었다. 이 연료전지는 Bacon 전지의 개량품으로서 에너지 변환효율이 상당히 높은 것이 특징이다. 그 이후에도 NASA가 중심이 되어 우주선 전원으로서 General Electric사, Pratt and Whitney사, Allis-chalmers사들에 의해 많은 연구가 진행되었다.



[그림 2-8] Grove 전지의 원리

2. 고체산화물 연료전지 원리 및 특성

가. 작동원리

고체산화물 연료전지는 [그림 2-9]에 나타낸 바와 같이 중앙에 전해질이 있고, 양쪽에 전극이 있는 구조로 되어있다. 전해질은 치밀하여 가스를 투과시키지 않아야 하며, 전자전도성은 없으나 산소이온 전도성은 높아야 한다. 반면에, 전극은 가스가 잘 확산되어 들어갈 수 있는 다공질이어야 하며 높은 전자전도성을 가지고 있어야 한다. 이러한 치밀한 전해질을 사이에 두고 연료극에는 수소를, 공기극에는 공기 혹은 산소를 계속 흘려주어 산소 분압의 차이를 유지해 주면, 전해질을 통해 산소가 이동하려는 구동력이 형성된다. 그러나 전해질은 전자전도성이 없고 이온전도성만 가지고 있으므로, 공기극 쪽에서는 산소가 전자를 받아 산소이온으로 되어 전해질 막을 통과하며, 연료극 쪽에서는 산소이온이 전자를 방출하고 수소가스와 반응하여 수증기로 된다. 이러한 반응이 계속 일어나도록 산소와 수소를 계속하여 흘려주면, 전자는 전극을 통하여 외부의 도선으로 흐르게 된다. 이때 전기에너지가 발생하며, 이 전기에너지를 인출하여 사용하는 것이 고체산화물 연료전지의 작동원리이다.

고체산화물 연료전지는 수소와 산소의 전기 화학적 반응에 의해 전기를 발생시키기 때문에 반응가스를 공급할 경우 전체 전지반응에 의해 양쪽전극간의 전기화학 전위차인 Nernst Potential이 생기고, 전기 화학적인 기전력, 즉 개회로 전압(Open Circuit Voltage : OCV)이 형성된다. 전류를 흘리지 않을 때의 고체산화물 연료전지의 기전력은 양쪽의 산소 분압의 차이에 의해 결정되며, 전기 화학적으로 계산된 수소와 산소의 연료전지 기전력, 즉 열역학적인 개회로 전압 E_{ocv} 는 아래와 같은 Nernst equation 으로 나타낼 수 있다.

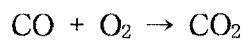
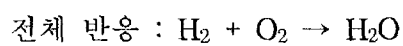
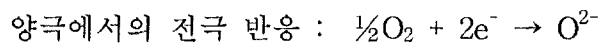
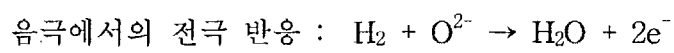
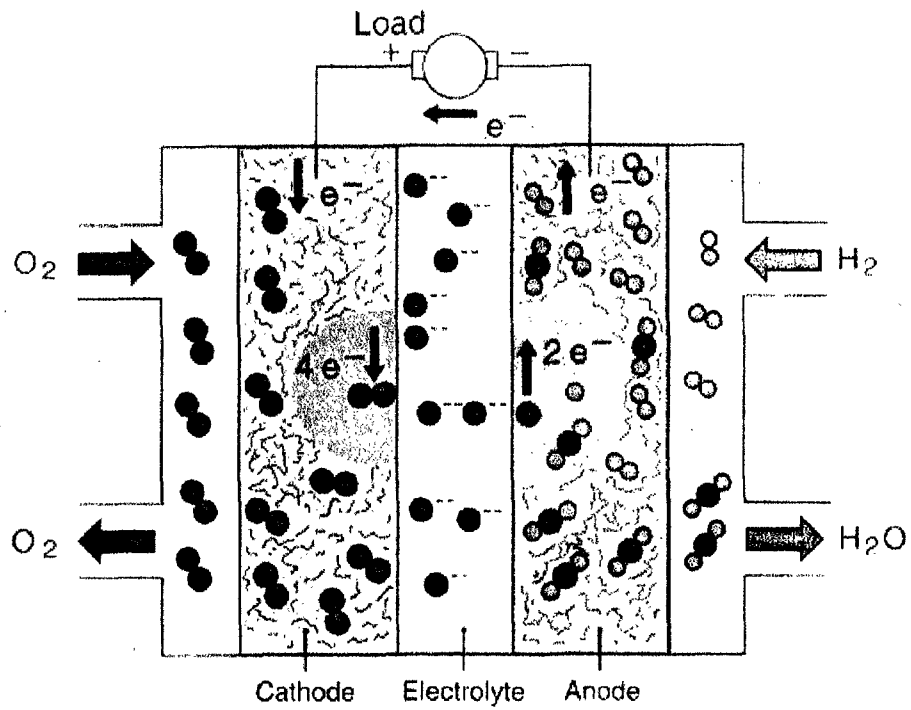
$$E_{ocv} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2(c)}}{P_{O_2(a)}}$$

R (기체상수) : 8.3144 J/mol.K

T (온도)

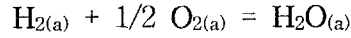
F (페러데이상수) : 96500 C

P_{O2} (각 전극에서의 산소분압)



[그림 2-9] 고체산화물 연료전지의 작동원리 및 전기화학 반응

예를 들어, 연료극에 연료로서 수소가 공급될 경우 연료극에서 일어나는 반응은 아래와 같다.



이 반응에 있어서의 평형상수(K) 값은 다음과 같다.

$$K = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

$$\ln P_{\text{O}_2} = 2 \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2} \cdot K} \right)$$

따라서 이 값을 위의 Nernst 식에 대입하면 아래와 같은 식이 된다.

$$E_{OCV} = \frac{RT}{4F} \left[\ln P_{\text{O}_{2(a)}} - 2 \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}(a)}}{P_{\text{H}_2(a)} \cdot K} \right) \right]$$

$$E_{OCV} = \frac{RT}{4F} \ln P_{\text{O}_{2(a)}} - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}(a)}}{P_{\text{H}_2(a)} \cdot K} \right)$$

$$E_{OCV} = \frac{RT}{4F} \ln P_{\text{O}_{2(a)}} - \left[-\frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2(a)} \cdot K}{P_{\text{H}_2\text{O}(a)}} \right) \right]$$

$$E_{OCV} = \frac{RT}{4F} \ln P_{\text{O}_{2(a)}} - \left[-\frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2(a)}}{P_{\text{H}_2\text{O}(a)}} \right) - \ln K \right]$$

결국 개회로 전압(E_{OCV})은 다음과 같이 나타낼 수 있다

$$E_{OCV} = \frac{RT}{4F} \ln P_{\text{O}_{2(a)}} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2(a)}}{P_{\text{H}_2\text{O}(a)}} \right) + \frac{RT}{2F} \ln K$$

여기서 마지막 항은 표준전극전위인 E_0 값과 같으므로

$$E_o = \frac{RT}{2F} \ln K$$

결국 개회로 전압(E_{ocv})은 다음과 같이 표시된다.

$$E_{ocv} = E_o + \frac{RT}{4F} \ln P_{O_2(a)} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{P_{H_2(a)}}{P_{H_2O(a)}} \right)$$

또한 $\Delta G = -nFE$ 이므로

$$E_o = -\frac{\Delta G_o}{nF} = -\frac{-246000 + 54.8T}{2F} = 1.2746 - 2.84 \times 10^{-4} T$$

결국(E_{ocv}) 값은 다음과 같다.

$$E_{ocv} = 1.2746 - [2.84 \times 10^{-4} - 2.154 \times 10^{-5} \ln P_{O_2(c)} - 4.308 \times 10^{-5} \ln \frac{P_{H_2(a)}}{P_{H_2O(a)}}] T$$

나. 성능 및 특징

고체산화물 연료전지의 열역학적인 기전력을 나타내는 식에 따르면, 연료전극의 산소 분압이 10^{-17} atm 정도라고 가정하고, 공기의 산소 분압이 0.21 atm이고 작동온도가 약 1000 °C인 경우에 약 1.06 V의 개회로 전압을 얻을 수 있다. 그러나 이러한 값은 구성재료, 작동 조건 등 기타 상황이 아주 이상적이라는 가정 하에서 가능하고 실제로는 이보다 작다. 이는 다음 식에 의해서 실제의 작동전압(E_{real})이 결정되기 때문이다.

$$E_{real} = E_{ocv} - (R_c + R_a + R_e)i - \eta_a - \eta_c$$

E_{ocv} : 개회로 전압

R_c, R_a, R_e : 공기극, 연료극 및 전해질의 내부저항

i : 전류밀도

η_a, η_c : 연료극과 공기극의 과전압(Overvoltage)

위 식에서 알 수 있듯이 일정 전류밀도 하에서 높은 작동전압을 얻기 위해서는 연료전지 각 요소들의 내부저항과 과전압이 작아야 한다.

내부저항은 전극과 전해질의 전기저항, 연결재료의 저항, 연결재료와 단전지의 접촉저항 등에 의해 결정된다. 전극의 저항은 재료의 조성, 미세구조, 두께에 의해 결정되며, 전해질 저항은 조성과 두께에 의해 결정된다. 그러나 연결재료와 단전지의 접촉저항은 접촉상태에 따라 크게 변화하는 것으로 보통은 둘 사이에 집전체를 끼워 넣음으로써 접촉저항을 줄인다. 따라서 공기극 및 연료극의 저항 감소를 위해서는 전기 전도도가 큰 재료를 선정해야 하며, 전해질의 경우에도 마찬가지로 이온전도도가 커야 하며, 가능한 공기극과 연료극간의 거리가 작도록 전지의 구조를 설계해야 한다.

과전압은 전하의 적체에 의해 형성되는 역전압에 의한 손실로, 어느 정도까지의 전류에서는 비교적 일정한 값을 보이다가 한계점을 지나면 급격히 증가하는 양상을 보인다. 과전압의 크기는 전극과 전해질, 기체가 동시에 만나는 3상 계면 반응부의 길이와 반비례하는 것으로 3상 계면 반응부의 밀도가 높아서 전하들의 적체현상이 적으면 과전압이 증가하다가, 한계점을 지나면 과전압이 급격히 커진다. 과전압의 특성은 전지의 성능을 결정하는 가장 중요한 요인으로, 주로 전극물질의 조성, 전극의 미세구조, 그리고 전해질과의 접촉상태에 의해 결정된다.

연료전지의 전형적인 전지성능 곡선은 [그림 2-10]과 같다. 전극반응에서의 과전압 현상은 크게 확산 과전압, 저항 과전압, 활성화 과전압으로 구분할 수 있다.

성능 곡선에 미치는 전기 화학적 전압 손실은 낮은 전류 밀도에서는 활성화 과전압, 높은 전류밀도에서는 농도 과전압이 지배하며, 중간 영역에서는 저항 과전압이 좌우하게 된다. 농도 과전압을 줄이기 위해서는 반응이 일어날 수 있는 전극의 표면적을 확장시켜야 하고, 저항 과전압을 줄이는 것은 연료전지 구성재료를 선택하는데 있어서, 작동조건에서 저항이 보다 작은 것을 찾아내야 한다. 활성화 과전압은 가스 반응에서의 활성이 큰 촉매 재료를 활용해야 하는데, 특히 산소의 환원반응은 2개의 전자가 참여하는 반응으로 여러 단계를 거치므로 반응속도가 연료극 반응에 비해 느리다. 따라서 산소전극의 과전압 감소에 대한 것이 많은 연구의 대상이 되어왔다[8]. 연료극에서 수소가스 산화반응으로 일어

나는 과전압은 다음과 같은 Tafel 식을 따른다[9, 10].

$$\eta = \frac{RT}{2F} \ln \frac{i}{i_0}$$

i_0 : exchange current density

η : 과전압(overvoltage)

수소가스의 산화반응은 과전압이 높은 반응으로 알려져 있으나, 수소가스에 수 mol% 정도의 H₂O가 포함되어 있으면 과전압이 현격히 줄어드는 것으로 알려져 있다. H₂O의 영향은 정확히 밝혀지지 않는으나, H₂O가 ZrO₂의 표면에 흡착되어 3상 계면의 전기 전도도를 향상시키는 때문으로 이해되고 있다[11]. 공기극에서 일어나는 산소이온화 반응은 다음과 같은 실험식을 따르는 것으로 보고되어 있다[12, 13].

$$i = i_0 \left(a_0 - \frac{P_{O_2}}{a_0} \right)$$

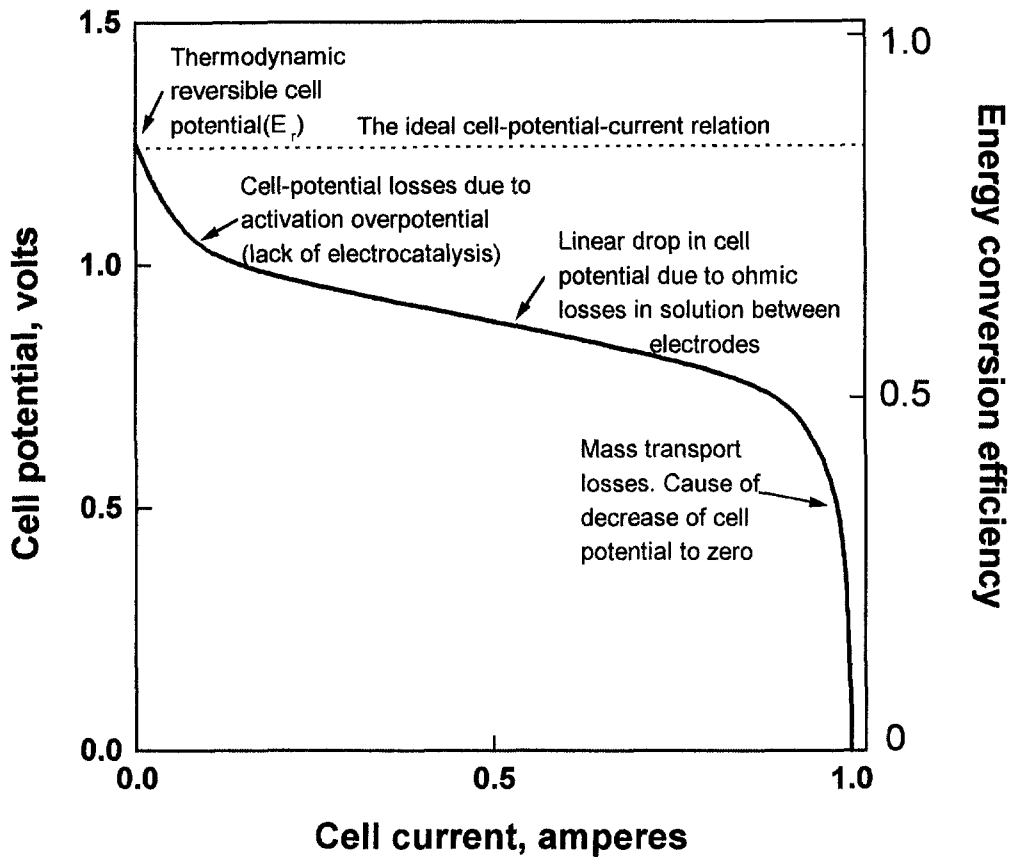
여기서 i_0 는 Exchange Current Density 이고, a_0 는 계면부위 YSZ내의 산소의 활동도이다. 1000 °C에서 i_0 는 약 2.7 mA/cm² 이고, 활성화에너지는 약 178 kJ/mol 로 측정되었으며, 이로부터 전류가 흐를 때 면적이 S 인 공기극의 계면반응 저항 R_E 는 다음과 같이 계산된다.

$$R_E = \frac{RT}{4FiS} \left[\exp\left(\frac{2\eta F}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{2\eta F}{RT}\right) \right]$$

이러한 계면반응들을 평가하는 방법으로 주로 사용되는 것이 AC 임피던스 법이다. 흔히 연료전지의 성능은 전력($i \times V$), 또는 에너지($i^2 \times V$) 밀도로 표현되는데, 큰 전력, 또는 높은 에너지 밀도를 갖기 위해서는 작동 전압(V)이 커야 하지만 전류밀도(i)도 커야한다.

차세대 발전 시스템으로 각광을 받고 있는 고체산화물 연료전지는 장점들을 간단히 요약하면 다음과 같다.

- 1) CO를 포함한 가스로도 발전 가능하며, 석탄가스, 천연가스, 메탄올, 나프타 등 다양한 탄화 수소계 연료를 사용할 수 있다.
- 2) 셀 단위 면적 당 전력 밀도가 높고, 발전부분의 소형화와 비용절감이 가능하다.
- 3) 발전 시스템이 간단하며, 소형화가 가능하다.
- 4) 셀 구성재료가 모두 세라믹이거나 금속 등의 고체이다.
- 5) 배기 가스의 온도가 높기 때문에 이용이 가능하며, 가스터빈이나 증기터빈에 결합하면 60 % 이상의 높은 발전효율이 기대된다.



[그림 2-10] 연료전지의 전형적인 분극 거동.

제7절 자립막식 및 지지체식 고체산화물 연료전지

1. 자립막식 구조

자립막식 고체산화물 연료전지는 셀의 구성요소가 얇고, 편평한 판의 형태로 제조된다. 일반적으로 정사각형 또는 원형의 평판형 고체산화물 연료전지가 단전지로 사용되며, 구조적으로 연결재를 가지게 된다. 독립적인 단전지는 두께가 200 μm 가 약간 넘는 형태로 써 전해질판이 단전지의 구성 요소중 가장 두꺼우며, 셀을 구조적으로 지지하는 역할을 한다. 연결재는 전지스택의 셀과 셀 사이를 연결시켜주며, 셀 내의 공급가스가 서로 혼합되지 않도록 분리시키는 역할을 한다.

일반적인 자립막식 평판형 고체산화물 연료전지의 구성요소들을 <표 2-8>에 나타내었다.

자립막식 평판형 구조의 이점은 원통형구조에 비해 높은 성능과 전력밀도를 소유한다는 것이다. 전류의 흐름이 구성요소의 면에 수직 방향으로 흐르기 때문에 전지 내부저항은 전지면적에 의존하지 않으며, 전지저항은 구성요소의 두께에만 의존하게 된다. 또한 원통형구조에 비해 사각형, 원형, 육각형 등 여러 가지 형태로 쉽게 만들 수 있다. 또한 평판형 구조의 전해질과 연결재는 고밀도로 독립적으로 제조될 수 있어, 원통형구조에서 발생할 수 있는 공소결의 문제점을 해결할 수 있다. 즉 공소결시 일어나는 구성요소간의 계면반응, 수축율차이의 문제점을 제거할 수 있다. 더욱이 평판형의 구성재료는 개개의 제조공정을 통해 만들어지기 때문에 소재의 특성을 향상시키기가 용이하며, 금속연결재등 재료 활용 범위가 증대된다.

자립막식 평판형 구조의 문제점으로는 대면적 전해질의 제조가 쉽지 않고 기체 밀봉체가 반드시 필요하다는 점이다. 기계적인 압축밀봉, 시멘트밀봉, 유리밀봉, 유리와 세라믹 복합 밀봉기술들이 개발되고 있으나, 여전히 많은 문제점을 갖고 있다. 기계적 압축밀봉의 경우 세라믹 구성요소에 불균일한 응력 분포를 초래하여 균열을 발생시키기도 한다. 시멘트와 유리 밀봉은 1000 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 전지 구성재료와 반응하여 나쁜 영향을 미친다. 또한 전기적 접촉이 문제가 되며, 구성요소간의 접촉저항이 매우 높은 편이다. 그리고 제조공정상 대면적 전해질 및 연결재의 제조가 용이하지 않기 때문에 스택의 크기가 제한될 수 있다.

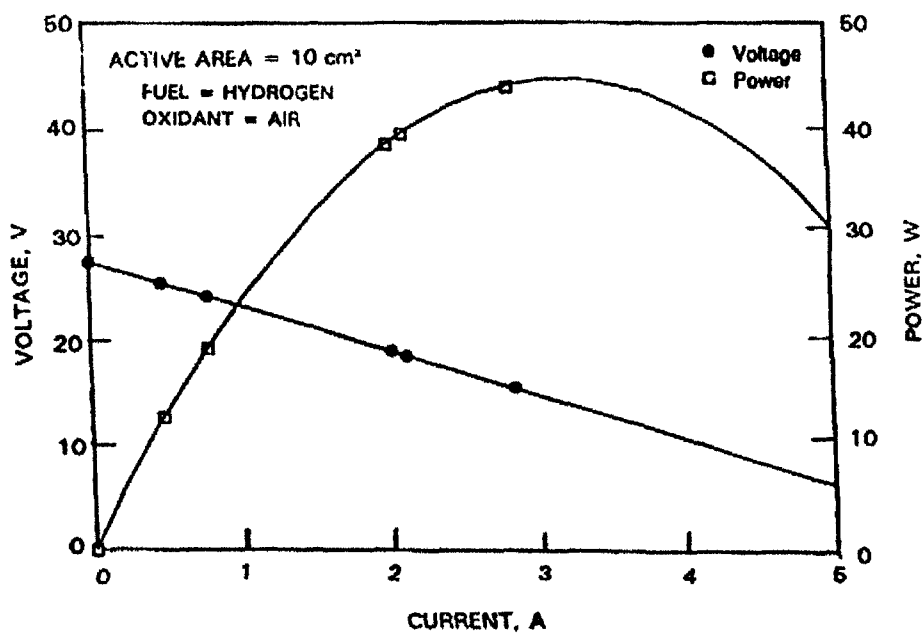
이러한 자립막식 평판형 고체산화물 연료전지의 제조는 비교적 간단하다. 가장 일반적으로 알려진 제조공정은 테이프 캐스팅(tape casting)법이다. 테이프 캐스팅 법으로 제조되는 전해질은 1300~1500 °C 범위에서 소결 되며, 두께는 50-250 μm 크기로 제조된다. 박막 형태의 전해질 제조 시 용매로서는 에탄올 등의 혼합물을 사용하고, 가소제(plasticizer)로는 dibutylphthalate 등을, 분산제(dispersant)로 KDI(ICI) 등을 사용한다. 이러한 원료들을 결합제(binder)와 섞어, 볼밀링(ball milling)을 한다. 그 다음 필터링, 용매제거 등을 통해 적절한 점도와 입자분포를 가진 슬러리를 만든다. 이 슬러리를 테이프캐스팅하고 건조한 후 소결하여 전해질 막을 제조한다.

일반적으로 전극은 소결된 전해질 위에 테이프 캐스팅, 슬러리 코팅, 스크린 프린팅, 플라즈마 스프레이 등 여러 가지 방법으로 입혀진다. 소결된 전해질에 영향을 미치지 않기 위해서 전극의 소결온도는 1300 °C 이하로 하는 것이 좋다. 또한 전극은 전해질과 더불어 제조된 후 공소결 할 수도 있다. 연결재는 테이프 캐스팅이나 핫 프레스링(hot pressing)법에 의해 제조되며, 가스채널은 제조 공정이 진행되는 동안 또는 그 이후에 연결재위에 형성시킨다. 이러한 자립막식 평판형 고체산화물 연료전지의 스택은 바람직한 높이로 구성요소들을 적층하여 만들며, 구성요소간의 전기적인 접촉을 좋게 하기 위해 하중 또는 전도성 브레이징재를 사용하기도 한다. 지금까지 다양한 크기의 평판형 단위전지와 스택을 제조하여 왔다. 자립막식 평판형 구조의 면저항은 0.25~1.0 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 값을 가지며, 초기 단계에서는 전지 면적이 증가함에 따라 전지 성능이 감소하는 결과를 얻는 경우가 많았다. 현재는 제조기술의 발달로 크기 변화에 따른 전지성능 감소의 문제는 해결하였다. 평판형 단위전지의 성능은 125 cm^2 의 면적에서 0.7 V, 300 mA/cm^2 이며, 평판형 전지는 수 천시간 이상 연속 운전되었다. 평판형 연료전지의 성능 퇴화속도는 1000 시간당 0.5 %로 매우 낮다. 전해질의 두께를 더욱 얇게 할 경우 800 °C의 저온에서 0.55 W/cm^2 의 고성능으로 운전이 가능하다.

개발초기에 스택의 면적은 3x3 cm^2 로 매우 작았으나, 최근에는 225 cm^2 , 전지수 200개로 규모가 매우 증가하였다. 225 cm^2 의 40개의 전지로 구성된 스택은 1000 °C 에서 500 W 이상의 성능을 나타내었으며([그림 2-11]), 30 개의 전지에서는 1.3 kw의 최대 성능을 얻었다.

<표 2-8> 자립막식 평판형 구조의 구성 요소 특성.

	Materials	Thickness
Electrolyte	Y ₂ O ₃ -Stabilized ZrO ₂	50 - 250 μm
Anode	Ni/YSZ	25 - 100 μm
Cathode	Doped LaMnO ₃	25 - 100 μm
Interconnector	Doped LaCrO ₃ Metal materials	200 μm - 1 mm 2 - 6 mm



[그림 2-11] 자립막식 전지의 전압-전류 특성 곡선(40셀)(참고문헌).

2. 지지체식 구조

최근에 평판형 구조에 있어서 저가 제조공정과 기계적 강도가 높은 특징을 지니고 있는 지지체식에 대한 관심이 높아지고 있으며[14], 이런 지지체식 평판형 고체산화물 연료전지의 개념은 원통형 구조로 확장될 수 있을 것으로 생각된다. 지지체식 고체산화물 연료전지에서 Ni-YSZ 및 LaSrMnO₃로 구성되는 다공성 전극은 전해질인 YSZ 박막의 증착을 위한 지지체로서의 역할과 전류 집전체로서의 역할을 하게 된다. 연료극 지지체식 고체산화물 연료전지는 강도가 높은 전극 지지체를 제작하므로써 코팅되는 전해질층의 면적을 증가시킬 수 있으므로 기존의 자립막형 평판형 전지에 비해 더 넓은 수백 cm²의 대면적 단위전지 제조가 가능하다.

또한 연료극 지지체식 고체산화물 연료전지는 YSZ 전해질층의 박막화를 통해서, 작동 온도를 감소시킬 수 있고, 따라서 단위전지 내의 전해질과 지지체 사이의 열팽창계수의 차이를 줄일 수 있다는 장점이 있다. 자립막식 고체산화물 연료전지의 전해질에 대해서 YSZ와 열팽창률이 같은 금속 연결재를 찾는 것은 어려운 일이다. 단지 몇몇 재료, 즉 높은 크롬 함량을 갖는 Cr₅Fe₁Y- ODS 합금이 자립형 전해질 전지에 대해 거의 일치율을 보여준다. 이러한 연결재는 크롬함량이 매우 높기 때문에 가공성이 매우 좋지 않다. 그러나 연료극 지지체형 전지는 높은 열 팽창률의 특성을 가지기 때문에 연결재 재료로서 ferrite steel 등의 상용 소재를 사용할 수 있다. 내열합금인 ferrite steel의 산화율은 연료전지 운전온도에서 충분히 낮으며, 내열성 steel X 10 CrAl 18(mat. no. 1.4742, base Fe, 18 % Cr, 1 % Al, KTN, Germany)의 열 팽창률은 연료극 지지체형 전지의 열팽창률과 매우 비슷하다

일반적으로 YSZ 전해질층은 작동온도가 낮음으로써 발생하는 ohmic 손실을 최소화하기 위해 15~20 μm 두께의 박막으로 Plasma spraying 나 slurry coating method에 의해서 두꺼운(1~2 mm) 연료극 지지판 위에 입혀지게 되며, 전해질의 두께가 얇기 때문에 800 °C이하의 온도에서도 높은 전력 밀도를 갖는다. 또한 전극 지지체의 기공률 및 가스 투과율은 소결 온도, 분말의 입자사이즈, 첨가제를 제어함으로써 조절할 수가 있다. 전극 지지체와 YSZ 박막으로 구성되어지는 평판형 전지는 셀 내의 ohmic 손실을 감소시키는데 있어서 매우 효과적이며, 원통형 전지에 있어서 일반적으로 YSZ 박막은 Ni cermet YSZ 지지체판에 slurry dipping법으로 제조된다.

단위전지나 스택의 밀봉재는 글라스 세라믹 재료 기저인 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 계를 사용하며, 이런 글라스 세라믹 재료는 YSZ와 열팽창률이 비슷하고 강한 결합을 가지며, 가스 치밀도가 우수하다. 지지체형 연료극은 기관 표면 양측면의 밀폐가 필요하며, 밀폐 공정, 즉 결정화와 소결은 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 이하의 온도에서 첫 번째 가열하는 동안 이루어진다. 연료극으로 연료의 공급은 spot weld된 Ni-mesh에 의해 이루어지며, 공기극 쪽에는 $LaCoO_3$ 페이스트를 연결재의 채널에 코팅한다. 이러한 지지체식 고체산화물 연료전지에서의 성능 저하율은 그다지 크지 않으며, 이것은 금속 구성요소를 사용한 지지체형 구조설계가 연료전지의 조립을 용이하게 하고 스택의 열 사이클 면에서는 커다란 문제를 발생시키지 않음을 의미한다. 일반적인 원통형 고체산화물 연료전지에서 얇은 박막형태의 셀 구성요소들은 다공성의 지지체 튜브 위에 한층 한층 코팅되어지며, 성공적인 코팅을 위해서는 셀 구성요소들의 열적 또는 화학적 특성들이 비슷해야만 한다.

웨스팅하우스에서 주도하고 있는 공기극 지지체식 구조에서는 다공성의 지지체 튜브 위에 공기극, 연결재, 전해질, 그리고 연료극의 순서로 적층 되어진다. 다공성의 튜브를 제작하고, 그 위에 셀 구성요소들의 코팅을 위해서는 압출법, 슬러리 코팅법, EVD 등의 제조기술들이 필요하게 된다.

가. 다공성 지지튜브

지지튜브의 재료로 사용되기 위해서는 다른 셀 구성요소들과의 열팽창률, 그리고 고온의 분위기에서 화학적인 안정성이 요구되어지며, 현재 일반적으로 CaO-stabilized ZrO_2 가 많이 사용된다. 지지튜브를 제조하기 위해서 저가의 제조비용으로 고효율의 지지관을 만들 수 있는 압출법이 현재 가장 많이 사용되고 있다. 압출법은 높은 점도를 지닌 슬러리가 요구되며, 이 슬러리는 세라믹 분말에 바인더와 각종 첨가제를 혼련기에서 혼합해 혼합체를 만들며, 제조된 슬러리를 단축 스크루를 사용하여 압축하며 전진시켜 특정모양의 다이를 통과시켜, 특정한 단면을 가지는 제품을 연속적으로 성형할 수 있게된다.

압출법으로 지지튜브용 슬러리를 만들 때 세라믹 분말에 첨가되는 바인더 및 첨가제의 종류와 양이 중요한데, 이런 첨가제들이 세라믹 입자들에 코팅됨으로써, 압출되는 동안에 슬러리의 유동성 및 압출 후 성형체가 충분한 강도를 지니게 한다. 일반적으로 압출된 튜브는 $1550\text{ }^\circ\text{C} - 1650\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 4시간 동안 소결되어 지지튜브로서의 역할을 하게 된다. 원통형 고체산화물 연료전지에 있어서, 원통관은 셀 구성요소를 코팅하기 위한 지지체의 역

할과, 또한 산화제가 흐를 수 있는 위한 도관(conduit)의 역할을 한다. 따라서 소결이 완료된 튜브는 충분한 강도를 지니고 있어야 하며, 높은 가스투과성 또한 가져야 한다. 일반적으로 지지튜브의 강도는 기공율과 입계크기를 제어함으로써 조절할 수 있다. 결국 출발 물질들의 특성과 제조법의 조정을 통해서 적절한 기계적 강도를 지니면서, 기공율과 가스확산계수를 지니는 지지튜브를 제작할 수 있다.

압출법에 의해서 제작된 튜브에는 Laminations, Longitudinal faults 또는 Dark spots 같은 일반적인 결함이 발생될 수 있다. Lamination은 압출을 하기에 앞서 제작된 압출용 슬러리의 불완전한 deairing에 의해서 나타날 수 있으며, Longitudinal faults는 압출용 슬러리가 압출기를 통해서 진행한 후에 다이안에서 압출슬러리의 불완전한 압축작용으로 인해 발생할 수 있다. 또한 Dark spots은 큰 기공형성제 입자들이 존재함으로써 발생될 수 있다고 알려져 있다. 그 이외의 결함으로서 압출성형체 표면에 존재하는 균열 등의 현상은 슬러리 제조법을 제어함으로써 결함의 발생가능성을 줄일 수 있다. 일반적으로 원통형 고체산화물 연료전지의 지지튜브가 가져야 할 특성들을 수치로 나타내 보면 다음과 같다. 34-35 %의 기공율, 0.02 Darcy 의 가스투과율, 최저 34.5 MPa의 Hoop strength 그리고 최고 65.5 GPa의 탄성율을 지녀야 한다.

나. 지지체구조의 공기극

제조 공정상 지지튜브 바로 위에 입혀지는 공기극은 슬러리 코팅법에 의해 지지튜브 위에 코팅된다. 초기의 공기극층의 코팅에는 스프레이법이 사용되었다. 공기극의 슬러리 코팅은 Sr이 도핑된 LaMnO_3 의 붉은 수용액 슬러리를 이용해 전극층을 형성한다. 다공성 지지튜브에 공기극 슬러리가 입혀지고, 튜브 안쪽에는 코팅층이 튜브에 제대로 접착이 될 수 있도록 감압을 시켜준다. 공기극 재료는 지지튜브 위에 코팅되며, 물은 튜브 벽을 따라 흘러나오게 된다. 또한 코팅시 Solid Loading, 슬러리 혼합, 압력, 침지 시간의 제어를 통해서 코팅되는 공기극 층의 두께를 조절할 수 있다. 대부분의 다공성튜브가 이런 공정을 통해서 연속적으로 코팅된다.

일반적으로 공기극의 슬러리고팅에 대한 것은 자세히 알려져 있지 않다. 기공형성제로 슬러리에 흑연이 첨가되는 것이 일반적이며, 공기극이 코팅된 튜브는 소결 전에 먼저 건조 과정을 거친다. 현재 건조 동안에 전극층의 균열을 방지하기 위한 연구가 진행중이다. 건조과정을 마친 튜브는 약 1400 °C, 공기 분위기에서 소성시킨다. 일반적으로 소성 후,

공기극층에는 수 wt%의 카본이 잔류하게 된다. 최근에는 ZrO_2 다공성 지지튜브 대신에 공기극 튜브를 직접 압출법으로 제작하여, 그 위에 전해질, 연결재 및 연료극을 코팅하여 단전지를 구성하는 공기극 지지체식 원통형 SOFC에 대한 연구가 Westinghouse를 비롯한 많은 연구기관에서 진행중이다.

다. 지지체 구조의 연결재

연결재는 EVD법으로 제조된다. EVD법은 원통형 고체산화물 연료전지의 연결재를 제조함에 있어서 얇고, 치밀한 막을 얻을 수 있는 가장 신뢰할 수 있는 방법으로 알려져 있다. [그림 2-12]에 EVD법에 대한 그림을 나타내었다. 연결재 코팅 시에는 기화된 Chromium, Lanthanum, Magnesium Chloride가 공기극이 코팅된 바깥쪽에 코팅되어지며, 산소와 스팀이 튜브의 내부로 흐르게 된다. 증착은 약 1300 °C의 진공(53-267 Pa)상태에서 이루어지며, 일반적으로 증착 시간은 1시간 정도이다. 파우더 마스크(Powder masking)공정은 공기극 길이방향의 Strip 바깥으로 연결재가 증착 되는 것을 막기 위해서 필요하며, 마스크 재료는 증착 후, 세척과정에서 쉽게 제거할 수 있는 재료를 사용한다.

연결재의 코팅을 빠르고, 효율적으로 하기 위해서는 압력, 온도, 반응가스조성, 유량과 유량분포를 제어해야 한다. EVD공정을 이용해 연결재 코팅 시 공기극 재료가 Chloride와 반응을 일으킬 수 있으며, 그것은 산소의 활동도를 감소시킴으로서 공기극 재료의 손상을 가져올 수 있다. 또한 공기극 재료의 안정성을 위한 산소분압의 제어는 EVD 공정시 모든 변수들을 제어함으로써 조절할 수 있다. 연결재 코팅조건들이 $LaMnO_3$ 공기극 재료의 일시적인 산소손실을 유발시킬 수 있으나, 이런 산소손실은 이후의 셀 제조과정에서 회복될 수 있다.

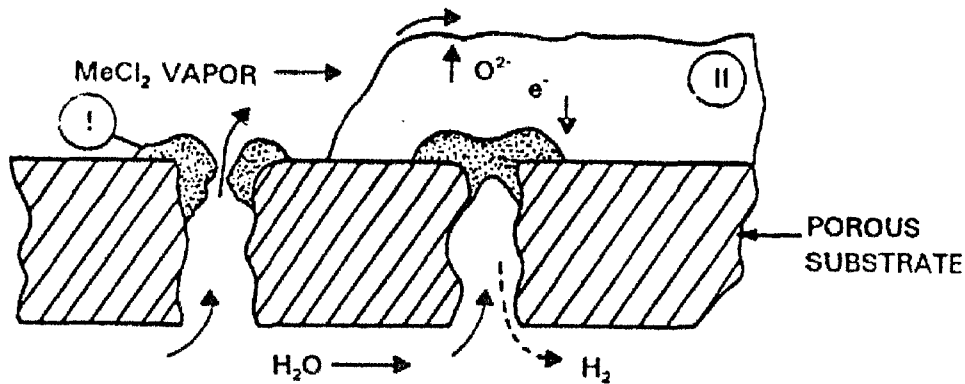
라. 지지체구조의 전해질

Y_2O_3 -stabilized ZrO_2 (YSZ)전해질 역시 EVD법으로 제조된다. 전해질층은 셀의 전체반응면적이 되는 표면 위에 코팅되며, 연결재의 모든 방향으로 약 0.5 mm정도 겹쳐지게 코팅된다. 이렇게 연결재에 겹치게 코팅을 함으로서 셀의 밀봉을 좀더 강화할수 있게 된다. 역시 마스크 재료를 이용해서 전해질 코팅동안에 연결재부분에 전해질층이 코팅되는 것을 방지할 수 있다. 전해질 코팅은 기상의 YCl_3 , $ZrCl_4$, 산소/스팀 혼합체로 약 1200 °C

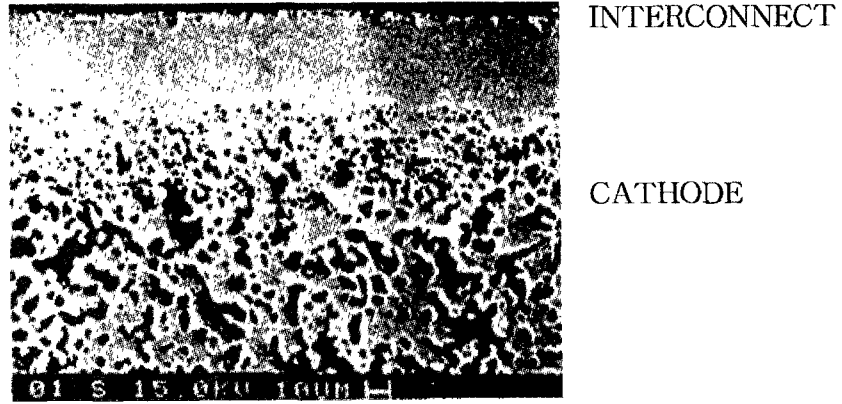
진공상태에서 이루어진다. 전해질의 증착 시간과 기공폐쇄시간은 연결재의 경우와 비슷하다. 연결재 EVD코팅시와 같이 전해질 증착공정의 초기단계에는 할로젠 기상들이 다공성 LaMnO_3 공기극재료와 반응해서 La_2ZrO_7 같은 불필요한 반응생성물을 만들 수 있으며, 이런 반응이 일어나는 것을 막기 위해서 얇은 중간층인 CaO-doped YClO_3 같은 Interfacial layer가 사용된다.

마. 지지체구조의 연료극

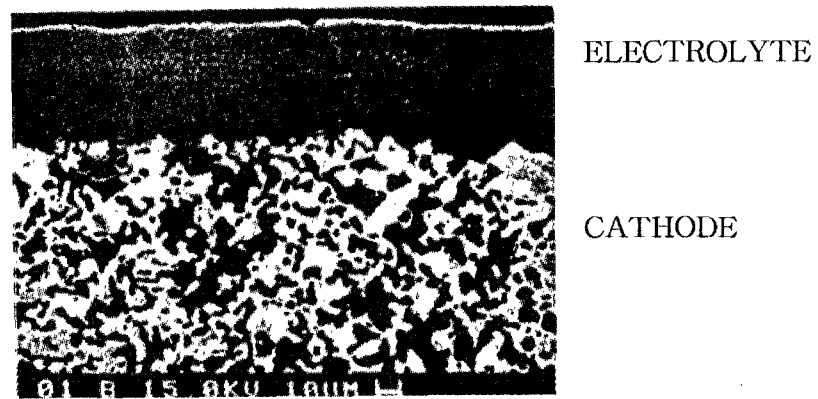
연료극은 두 단계의 공정을 거쳐서 전해질 위에 코팅된다. 첫 단계로 Ni 슬러리를 디핑시킴으로써 전해질 위에 Ni 분말을 입힌다. 연료극은 전해질 표면 전체를 덮도록 코팅해야 하지만, 내부의 셀 shorting을 피하기 위해서, 연결재와 접촉하고 있어서는 안된다. 두 번째로 Ni 매트릭스위에 Y_2O_3 -Stabilized ZrO_2 가 EVD법으로 코팅된다. 이렇게 EVD 코팅된 지르코니아는 장기간의 운전동안에 니켈의 구조를 안정하게 지지하기 위한 충분한 강도를 갖게 된다. [그림 2-13]에 공기극 지지체식 원통형 SOFC에 대한 전형적인 미세구조 사진을 나타내었다.



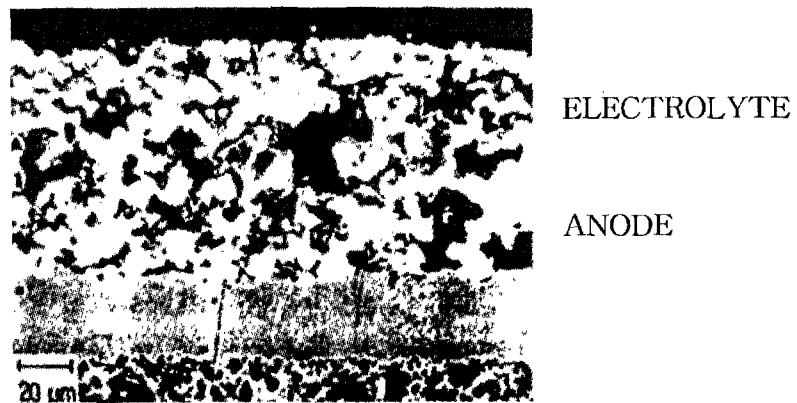
[그림 2-12] Westinghouse사의 전기화학증착법의 원리.



(a) 다공성 공극극상의 EVD 연결재의 미세조직



(b) EVD법에 의해 다공성 지지관상에 코팅된 전해질의 미세조직



(c) 다공성 지지관상의 연료극의 미세조직

[그림 2-13] 공기극 지지체형 구조의 전형적인 미세조직, Westinghouse사

제 3 장 고체산화물 연료전지 구성요소 제조 기술 개발

제1절 전극 기술 개발

1. 연료극의 특성 및 요구조건

고체산화물 연료전지의 구성재료는 대부분 세라믹 소재이나 연료극 쪽은 연료가스의 환원성 분위기로 인해 금속 및 서멧(cermet)이 주로 사용되어져 왔다. 지금까지 연료극 재료로 개발된 것은, Ni, Co, 귀금속 등의 금속류와 Ni-YSZ, Co-YSZ 서멧 등이다. 순수한 금속의 경우 연료전지 운전온도인 1000 °C 에서 소결이 심하게 일어나서 3상계면 면적이 감소하는 등 열화현상이 발생하기 때문에 연료극을 금속자체로만 사용하는 것은 바람직하지 않다. 그래서 소결방지를 목적으로 금속을 YSZ 등에 삽입하여 서멧으로 사용하고 있다. 일반적으로 많이 사용되고 있는 것은 Co, Pt, Pd 등에 비해 값이 싼 Ni 이다. Ni은 YSZ 지지체위에 균일하게 분산시켜 연료극으로 사용하며, YSZ 지지체는 분말이나 섬유상으로 연료극에 첨가된다. YSZ 지지체는 Ni 입자를 지지하는 역할과 연료전지 운전동안 금속입자의 소결로 인한 조대화 방지, 다른 구성요소 특히 전해질과 비슷한 TEC 제공, 연료극과 전해질의 접합력 증대 등의 기능을 갖는다.

Ni/YSZ 서멧의 전기전도도는 Ni 양에 의존하며, 이 서멧의 전기전도도는 2상의 혼합물에서 전기전도도 거동을 설명하는 Percolation 이론에 따라 나타낸 바와 같이 S 자형의 모양을 나타낸다. Ni/YSZ 서멧은 약 30 vol.%Ni를 경계로 급격한 전기전도도의 변화가 나타나며, 낮은 Ni 양에서는 Ni 금속을 통한 전자전도가 주경로가 된다. 대략 30 vol.% Ni 이상에서는 연료극의 금속전도도는 약 30 vol.% 이하일 때에 비해 약 1000배 이상인 100 S/cm 이상의 값을 나타내기 때문에 가능한 이 조성 범위에서 연료극을 제조하는 것이 유리하다. 또한 서멧의 전기전도도는 지지체의 표면적 등 재료의 미세구조에 의존한다. 즉 동일한 Ni 양에 대해 표면적이 더 작은 지지체를 갖는 전극이 Ni 입자사이의 전기적 접촉이 좋게 되어 서멧의 전기전도도는 증가하게 된다.

열팽창계수에 있어서는, YSZ 보다 Ni 이 더 높기 때문에 전해질과 연료극 사이의 열팽창계수의 차이가 문제점으로 대두되고 있다. 연료전지 구성요소들 간에 열팽창계수의

차이가 크면, 계면 부위에 커다란 응력이 발생하게 되어 연료전지 제조과정 또는 운전중에 균열 또는 박리(delamination)이 일어난다. Ni/YSZ 서멧의 열팽창계수는 Ni 양이 증가함에 따라 선형적으로 증가하며, 서멧의 높은 열팽창계수로 인해 발생하는 문제를 해결하는 방법은 다음과 같은 것이 있을 수 있다. 열팽창계수차로 인해 발생하는 응력에 적응하기 위해 전해질의 인성(fracture toughness)을 증가시키거나, 제조공정상에서 전해질내 균열의 생성 및 존재를 제어하는 방법이 있다. 그리고 전해질의 열팽창계수에 근접하도록 Ni-YSZ 서멧에 열팽창계수가 낮은 다른 물질을 첨가시키는 방법이 있다.

일반적으로 SOFC 연료극은 YSZ 와 NiO 분말로 제조되고 NiO은 연료전지운전시 연료와 반응하여 Ni 금속으로 환원된다. 환원된 Ni 금속 전극은 NiO로부터 산소의 손실로 더욱 다공성을 갖게 되며, 약 100 μm 두께를 갖는 NiO/YSZ 전극이 1000 $^{\circ}\text{C}$ 에서 Ni 금속으로 환원되는 데 단지 몇 분 밖에 소요되지 않는다. 환원되는 동안 연료극의 전기 전도도는 매우 빠르게 최대점에 도달된 후 다시 감소하다가 정상상태를 유지하게 된다. 전기 전도도 NiO가 Ni 금속망을 형성하게 되었을 때 최대점에 도달하고, 이어 NiO의 환원이 더욱 진행하게 되면 입자들의 수축에 의해 Ni 금속입자의 접촉면적이 감소하게 되어 전기전도도는 감소하게 된다.

연료극내 Ni 금속에 있어 최대 관심사는 1000 $^{\circ}\text{C}$ 에서 연료전지를 운전하는 동안 발생하는 Ni 입자의 소결이다. Ni의 소결은 전극의 반응면적을 감소시키고 연료극의 전기 전도도를 감소시켜 전지의 성능을 퇴화시킨다. 연료극내 Ni 입자는 표면적이 넓기 때문에 표면적을 작게 하여 자유에너지를 감소시키려는 열역학적 구동력을 항상 갖고 있다. 그래서 Ni/YSZ의 소결거동은 YSZ 상에 Ni 입자의 형성 및 분포에 크게 의존한다. 즉 입자 분포가 넓고 연료극내 Ni 양이 많을수록 소결속도는 증가한다. Ni/YSZ 외 다른 연료극 재료로 연구되고 있는 것은 Co/YSZ 서멧이다. Co는 연료환경에 저항성을 가지며, S의 독성에 Ni 보다 유리하다는 장점을 갖고 있다. 그러나 Ni에 비해 값이 비싸고 Co의 산화 전위(oxidation potential)가 Ni에 비해 높기 때문에 연료의 산화가 불완전하다는 단점을 갖고 있다.

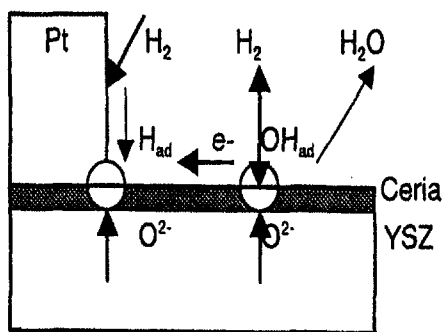
2. 연료극 계면에서의 전극반응에 미치는 세리아의 효과

도핑된 세리아($Ce_{1-x}M_xO_{2-\delta}$)는 비교적 높은 이온과 전자전도성으로 인하여 고체 전해질 연료전지에서 전해질 또는 전극으로 고려되어지고 있다. 도핑된 세리아는 전기화학적 반응을 향상시키고, 단전지로 이용되고 있는 도핑된 세리아 전해질은 전통적인 YSZ 전해질보다 더 나은 성능을 보여준다고 보고되어져 있다[15-17]. 연료극에서도 ceria/nickel cermet 음극은 YSZ(Yttria Stabilized Zirconia)/nickel cermet 음극보다 더 나은 성능을 보여준다.

도핑된 세리아의 혼합 전도성 성질은 3상(가스/전극/전해질 접촉면)계면 뿐만 아니라 2상(가스/혼합전도체)계면에서 산화수소의 확장된 활성영역을 가지고 있다[15, 18]. 그러나 음극으로 첨가되는 세리아의 영향에 대하여 많은 애매한 점들이 있다. 현재 연구의 명백한 목적은 본질적으로 세리아는 음극 반응에서 작용한다는 것이다. [그림 3-1]은 전극 반응에서 세리아의 효과적인 기능을 그린 모식도를 나타낸다. 세리아의 효과적인 기능은 지르코니아보다 더 나은 기체상의 표면 변화 작용을 하는 세리아의 표면 촉매의 성질이나 3상계면 주위에서 전극 반응 작용을 하는 세리아의 대부분 이온 전도성의 둘중 하나에 의해 결정되어진다

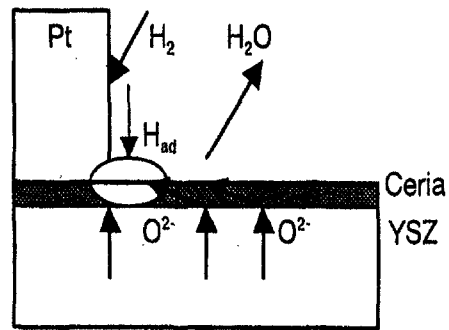
본 연구에서는 H_2-H_2O 분위기에서 전기화학적 반응에 미치는 세리아의 효과를 밝히기 위하여, yttria가 도핑한 세리아(YDC)층을 단결정 YSZ 디스크에 코팅하여 특성조사를 하였다. 시료에서 전기전도성 성질, 전극반응으로 인한 효과로부터 YDC 표면의 가능한 촉매 효과를 알아보기 위해 두께 (0, 0.2, 1.0, 2.5 μm)로 코팅하였으며 연료극 소성과 형태 변화를 배제하기 위해 백금 전극을 사용하였다.

<Case I >
(surface catalytic activity is effective)



- The amount of surface adsorption is high
- Direct electrode reaction on ceria surface

< Case II >
(bulk ionic conduction of ceria is effective)



- Supply of O^{2-} via ceria layer to the reaction site is high
- Reaction area only around three phase boundary is effective

세리아의 기능:

- 1) 표면촉매작용(기상반응)
- 2) 세리아의 산소 이온 전도 촉진

[그림 3-1] 전극반응에 미치는 세리아의 효과를 나타내는 모식도.

가. 전해질/전극 제조

이 연구에서 사용된 전해질 물질은 단결정의 YSZ 디스크(8 mol% Y_2O_3 도핑된 ZrO_2 , 직경 16 mm, 두께 1 mm, (100)면, earth chemical co. Ltd, JAPAN)이다. 디스크의 표면은 ϕ 1/4 μm 정도의 다이아몬드 페이스트로 다듬었다. YSZ 단결정 디스크는 아래의 두 가지 방법에 의해 yttria가 도핑된 세리아($Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{1.9}$, YDC)로 코팅하였다.

① 비교적 얇은 YDC층 (두께 = 0.2 μm)은 진공증착법으로 만들었다. 진공증착법에서 두 개의 산소원(CeO_2 and Y_2O_3)은 전자 방출 총으로 증기화 시켰다.(증기화 속도는 $Ce/Y=8/2$ 의 비로 되게 조절하였다). 이 YDC/YSZ로 합성된 전해질은 5시간 동안 1373 K에서 어닐링 하였다. 제조된 YDC 층은 [그림 3-2a]에서 보여지는 것과 같지 않았다. 그것은 YDC와 YSZ 사이에서 온도 팽창계수의 불일치로 인해 작은 기공을 가졌다(폭이 약 0.2 μm).

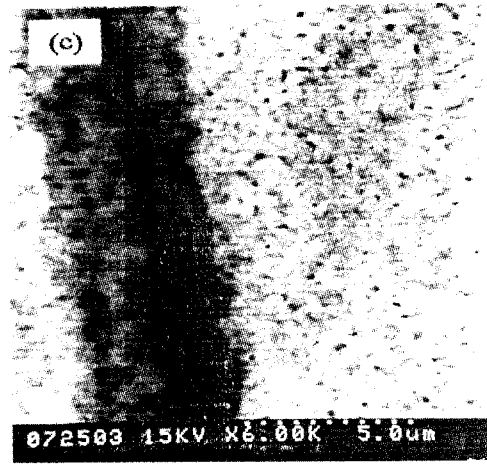
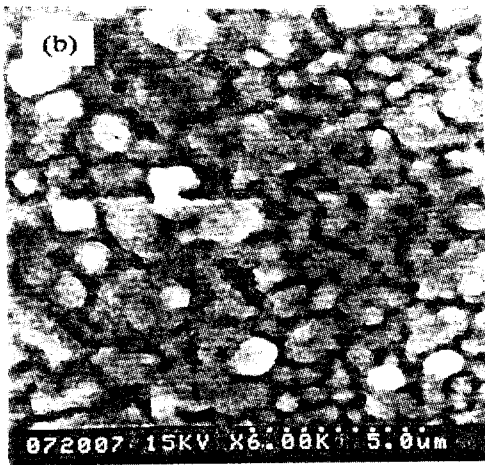
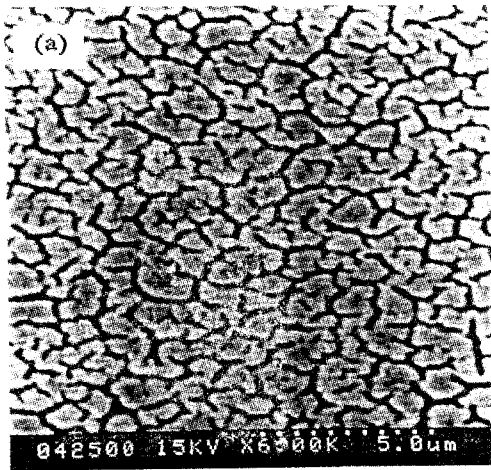
② 비교적 두꺼운 YDC층(두께 = 1.0 μm)은 슬러리 페인팅법으로 만들었다. 슬러리 페인팅법에서 YDC 분말($Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{1.9}$)은 CeO_2 와 Y_2O_3 의 정확한 화학양론 비율로 혼합하여 세라믹법으로 합성하였다. 이 분말은 2-propanol 용액에서 결합재료 polyvinyl butyral과 함께 혼합하였고, 단결정 YSZ 표면에 발라졌다. 383 K에서 건조후에 합성된 펠렛은 공기중에서 5시간동안 1773 K에서 가열하였다. 가열된 YDC/YSZ 합성물은 평면으로 만들기 위해 SiC paper(#1000 grade)를 이용하여 다듬었고, 2-propanol 용액으로 씻어냈다.

③ 대부분 두꺼운 YDC 코팅층은 레이저 용제법으로 (두께 2.5 μm) 만들었다. [그림 3-2]는 실험 후 YSZ 단결정 표면에 YDC로 코팅된 SEM 사진을 보여준 것이다. [그림 3-2a], [3-2b], [3-2c]는 각각 0.2 μm , 1.0 μm , 2.5 μm 의 두께로 표면이 YDC로 코팅 되어진 SEM 사진을 보여준 것이다. [그림 3-2b]는 슬러리 페인팅법으로 만들어진 YSZ에 YDC 코팅된 표면의 미세 구조를 보여준다. 표면은 진공증착법([그림 3-2a])으로 제조된 시료보다 더 매끄럽지 않았다. 제조된 YDC 층은 많은 작은 YDC 입자들(작은 입자 : $\phi < 0.1 \mu m$, 작은 입자들의 덩어리 모양 : $\phi \approx 1 \mu m$)과 작은 기공 ($\phi < 1 \mu m$)으로 이루어졌다. YDC 분말 자체는 1773 K에서 소결할 수 있고, 코팅된 YDC 층은 단결정 YSZ에 촘촘하지 않았다. [그림 3-2c]에서 YDC의 덩어리는 실험 전에는 관찰되어지지 않았는데 실험 후에는 관찰되어졌다. 이러한 덩어리들은 낮은 산소분압과 순환온도 때문에 YDC 층의 격자 팽창에 의해 만들어 질 수 있다. 이 덩어리는 세리아의 환원으로 작은 기공들을 가지고 있다.

백금전극은 ϕ 0.3 mm 백금 철사를 불꽃으로 녹여서 만들어진 작업 전극을 채택했다. 작은 전극은 약 $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ 의 기하학적인 표면적을 가졌다. 점 전극은 전극과 전해질 사이에 거의 완벽하게 접촉하도록 가공하였다. [그림 3-3]은 실험 전후의 점 전극의 SEM 사진을 보여준 것이다. 점 전극의 초기 모양은 불과 같은 구형 모양이었고, 반면에 실험후의 것은 전해질에서 높은 압력으로 인하여 평판같은 모양이었다. 전극과 전해질 사이의 효과적인 접촉각(r)은 Newman의 식에 의해 산출되어졌다. 주어진식:

$$r = 1 / (4 \cdot \sigma \cdot R_b)$$

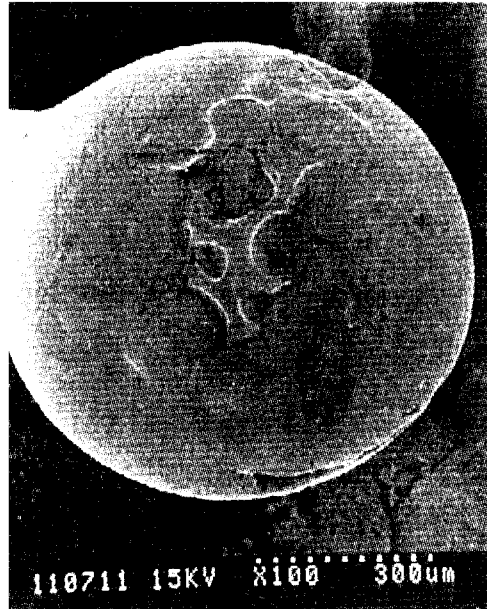
여기서, σ 는 전해질의 비전도도이고, R_b 는 AC 임피던스 그림에 의해 알아낸 ohmic 저항이다.



[그림 3-2] YDC 코팅된 YSZ의 표면 사진.

- (a) 진공증착법에 의해 만들어진 두께(0.2 μm) YDC
- (b) 슬러리 페인팅법에 의해 만들어진 두께(1.0 μm) YDC
- (c) 레이저 용제법에 의해 만들어진 두께(2.5 μm) YDC

(a)



(b)



[그림 3-3] 백금 점 전극의 실험전(a)과 후(b)의 SEM 사진

나. 전기화학적 측정 시험

단결정 YSZ의 YDC 코팅된 면은 H_2-H_2O 분위기에 노출시키고, 전해질은 백금 점전극을 작업전극으로 하여 테스트하였다. 상대전극은 면적 0.30 cm^2 으로 YSZ 디스크의 반대면에 백금 페이스트를 이용하였다. 기준전극은 백금 와이어를 백금 페이스트로 YSZ 디스크에 고정시켰다. 상대전극과 기준전극은 공기분위기($P(O_2) \cong 0.21 \times 10^5\text{ Pa}$)에 노출시켰다. 정류상태 DC 분극 곡선은 Potentiostat(HA-501G, HOKUTO)를 이용해 낮은 전위에서 높은 과전위로 움직이며 전압을 조절하여 얻었다. AC 임피던스(개회로에서 대략)는 $1\text{ mHz} \sim 100\text{ kHz}$ 와 $10 \sim 50\text{ mV}$ 진폭으로 임피던스 분석기(SI 1260, Solatron)을 사용해 측정하였다. 측정된 AC 임피던스 스펙트라는 경향분석 소프트웨어 프로그램("ZView", Scribner Associates, Inc. Charlottesville, Virginia)를 이용해 적합한 등가회로 모델로 맞추었다. 연료공급가스의 산소분압은 $P(H_2O)/P(H_2)/P(Ar)$ 비를 변화시키면서 수소분압과 물 증기 압력에 의해 조절하였다. $P(H_2)/P(Ar)$ 비는 약 100 kPa 의 총압력하에서 1에서 100으로 변화시켰다. $P(H_2O)$ 는 물 포화 온도변화에 의해 0.7 kPa 에서 3.0 kPa 로 조절하였다.

다. 단결정 YSZ와 YDC 코팅된 YSZ의 임피던스 분석

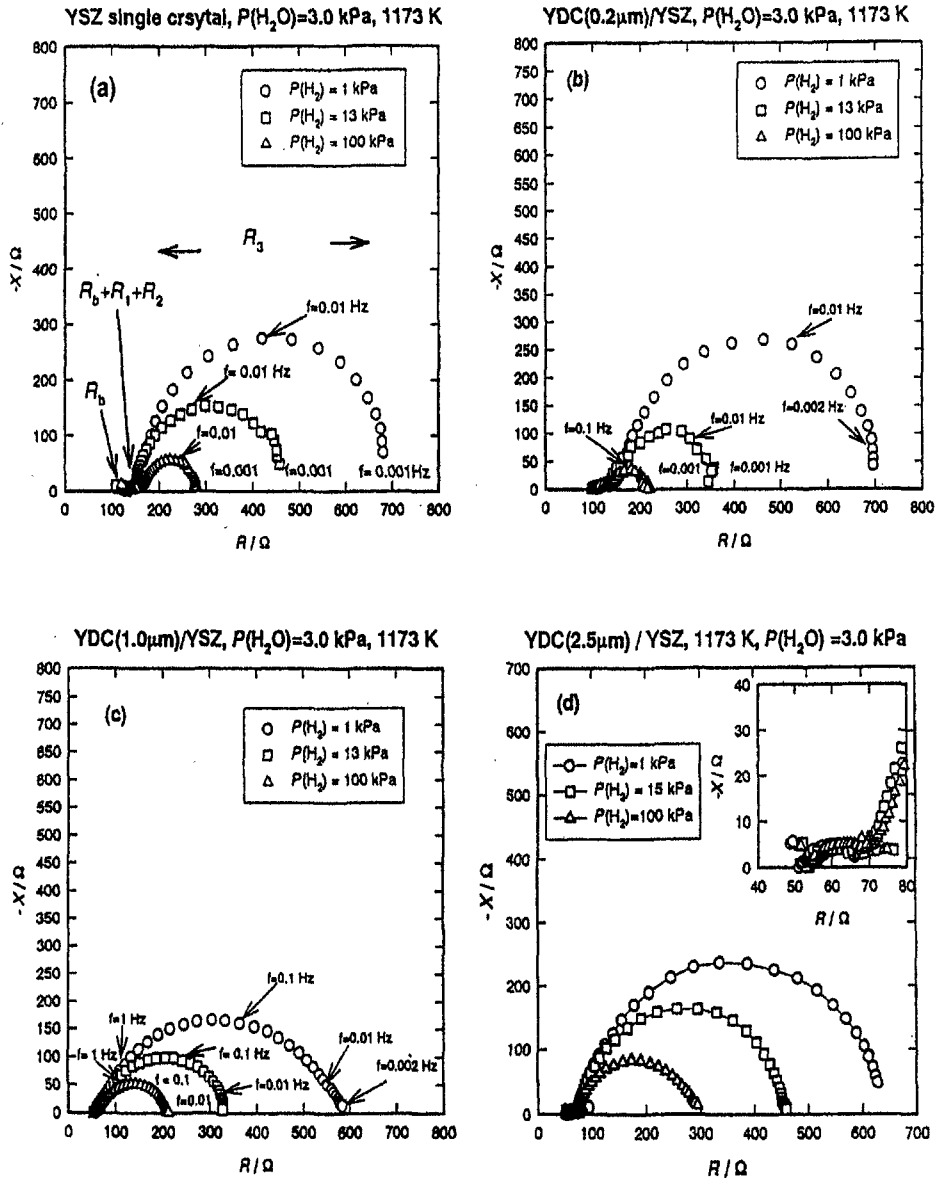
[그림 3-4]는 각각 YSZ 단결정([그림 3-4a])과 YDC로 코팅된 YSZ([그림 3-4b], [그림 3-4c], [그림 3-4d])의 전형적인 임피던스 스펙트라를 보여준 것이다. AC 임피던스 스펙트라는 3개의 반원으로 나눌 수 있다. 고주파에서 저주파로, 각 반원의 실수축의 구분은 ①전해질과 접촉저항(ohmic 저항, R_b)과 ②전극 계면 저항으로 나타낼 수 있다. 주요 임피던스 호 (R_3)는 반원(fractional exponent, $\psi_{zc} \approx 1$), 반면에 작은 호(R_1 와 R_2)는 작아졌다($\psi_{zc} \approx 0.3-0.8$). 각 임피던스 호(계면 저항, R)로부터 전도도는 아래식에 의하여 계산되었다.

$$\sigma_E = l / (R \cdot A)$$

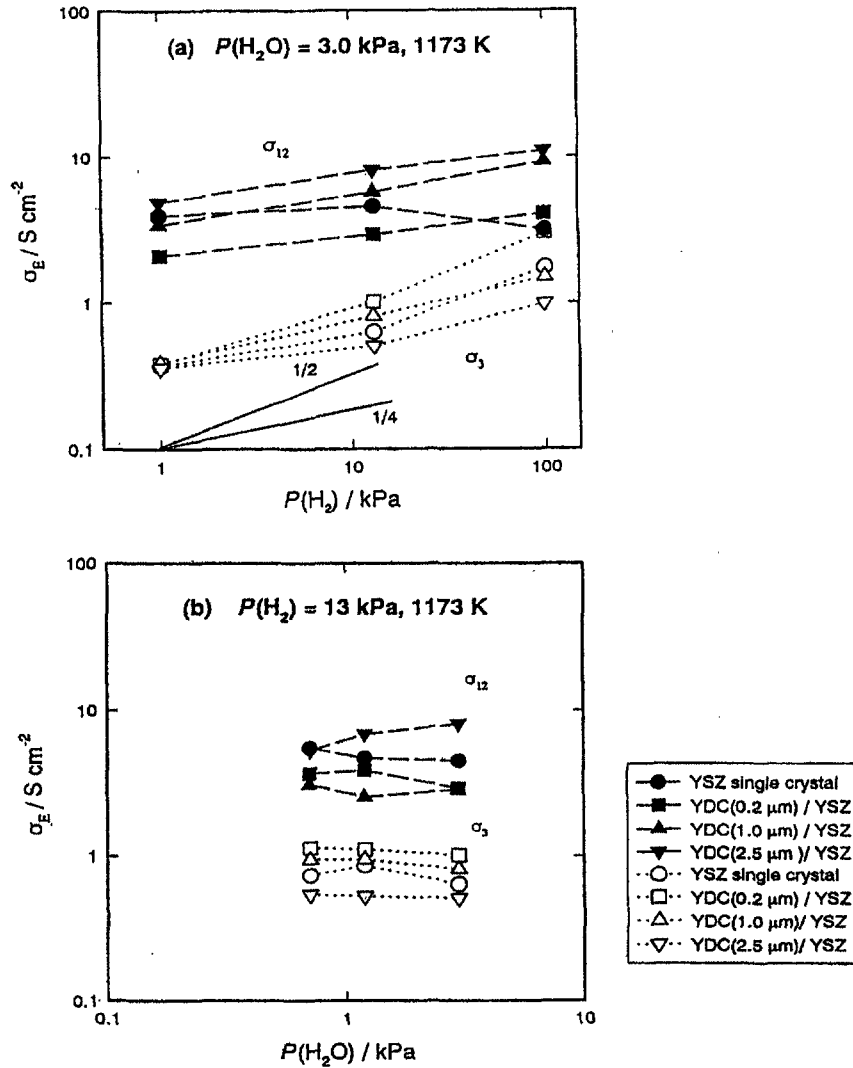
여기서 A 는 이 연구에서 점 전극, $5 \times 10^{-3}\text{ cm}^2$ 의 기하 전극 영역이다. 앞으로, $(R_1+R_2) \cdot A$ 의 역을 나타내는 σ_{12} , 그리고 $R_3 \cdot A$ 의 역을 나타내는 σ_3 로 표시한다. [그림 3-5a]와 [그림 3-5b]는 각각 수소분압($P(H_2)$)과 물 증기 압력($P(H_2O)$)의 함수와 같이 전극 계면

전도도(σ_E)를 보여준 것이다. [그림 3-5a]에서 전극 계면 전도도는 $P(H_2)$ 의 1/4에서 1/2의 압에 비례하는 임피던스 호(σ_3)로부터 계산되었다. σ_3 값은 단결정 YSZ와 YDC 코팅된 YSZ 사이에서 약간 차이를 보여준다. YDC 코팅된 YSZ에서 σ_{12} 의 전도도는 $P(H_2)$ 의 1/4의 압에 비례하고, 반면에 σ_{12} 가 $P(H_2)$ 에 의존하지 않는 것은 단결정 YSZ에서 분명하다. σ_{12} 의 전도도값은 Pt/YDC/YSZ 계면의 성질로 약간의 정보를 포함하고 있어야 한다. 그러나 그것의 작용은 복잡하고, 상세한 분석은 더 나은 작업을 해야만 한다는 것이다. 본질적으로 $P(H_2O)$ 에 의존하지 않는 σ_E 는 [그림 3-5b]에서 보여준다.

YDC에 의한 단결정 YSZ의 표면 변형은 ohmic 저항(R_b)와 캐패시턴스(C_3 , 주 임피던스 호, R_3 로부터 계산된)의 현저한 감소를 주었다. [그림 3-6]은 $P(H_2)$ 의 함수로서 R_b 를 보여준다. 모든 실험된 전해질에서 R_b 는 $P(H_2)$ 에 실질적으로 독립적이다. YSZ 표면에 YDC 코팅된 것에 의해 저항은 코팅되지 않은 YSZ의 절반정도로 감소하였다. [그림 3-7]은 $P(H_2)$ 의 함수로서 단결정 YSZ와 YDC에 코팅된 YSZ의 캐패시턴스(C_3)를 보여준다. YDC 코팅에 의해 캐패시턴스 값은 감소되었고, 반면에 그것들은 모든 전해질에서 $P(H_2)$ 에 작은 의존성을 보여주었다. 이러한 결과는 둘 다 ohmic 저항과 캐패시턴스에 관계가 있고, YDC의 전기 전도성은 환원정도에 영향을 받지 않는다는 것을 나타낸다.

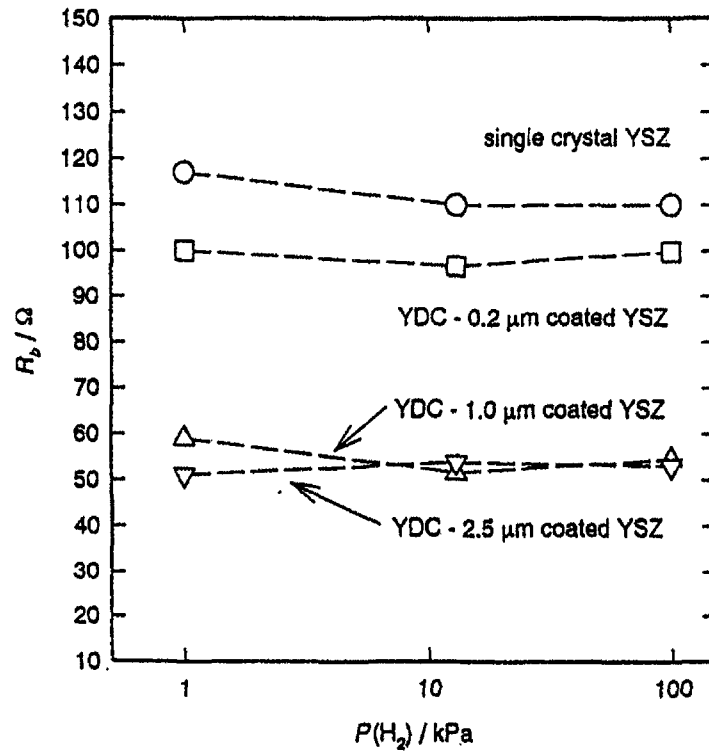


[그림 3-4] 일반적인 복합임피던스 그림. (a)YSZ 단결정, (b)YDC-0.2 μm 코팅된 YSZ, 와 (c)YDC-1.0 μm 코팅된 YSZ (d)YDC-2.5 μm 코팅된 YSZ, [1173 K에서 $p(\text{H}_2\text{O})=3.0 \text{ kPa}$, , O : $p(\text{H}_2)=1 \text{ kPa}$, \square : $p(\text{H}_2)=13 \text{ kPa}$, \triangle : $p(\text{H}_2)=100 \text{ kPa}$]



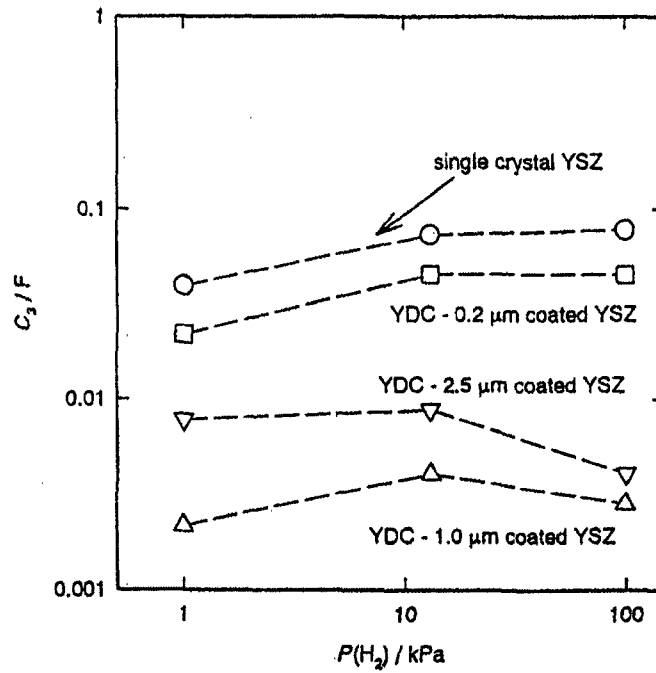
[그림 3-5] (a)수소분압[$p(\text{H}_2)$] (b)물 증기 압력 [$p(\text{H}_2\text{O})$]의 함수 대 계면 전도도(σ_E). (○ : 단결정 YSZ의 σ_3 , □ : YDC-0.2 μm 코팅된 YSZ의 σ_3 , △ : YDC-1.0 μm 코팅된 YSZ의 σ_3 , ▽ : YDC-2.5 μm 코팅된 YSZ의 σ_3 , ● : 단결정 YSZ의 σ_{12} , ■ : YDC-0.2 μm 코팅된 YSZ의 σ_{12} , ▲ : YDC-1.0 μm 코팅된 YSZ의 σ_{12} , ▼ : YDC-2.5 μm 코팅된 YSZ의 σ_{12}).

$P(\text{H}_2\text{O}) = 3.0 \text{ kPa}, 1173 \text{ K}$



[그림 3-6] 일정한 물 증기 압력에서 수소분압 $[p(\text{H}_2)]$ 의 함수 대 ohmic 저항(R_b). [1173 K에서 $p(\text{H}_2\text{O})=3.0 \text{ kPa}$, O : 단결정 YSZ, □ : YDC-0.2 μm 코팅된 YSZ, △ : YDC-1.0 μm 코팅된 YSZ, ▽ : YDC-2.5 μm 코팅된 YSZ]

$P(\text{H}_2\text{O}) = 3.0 \text{ kPa}, 1173 \text{ K}$

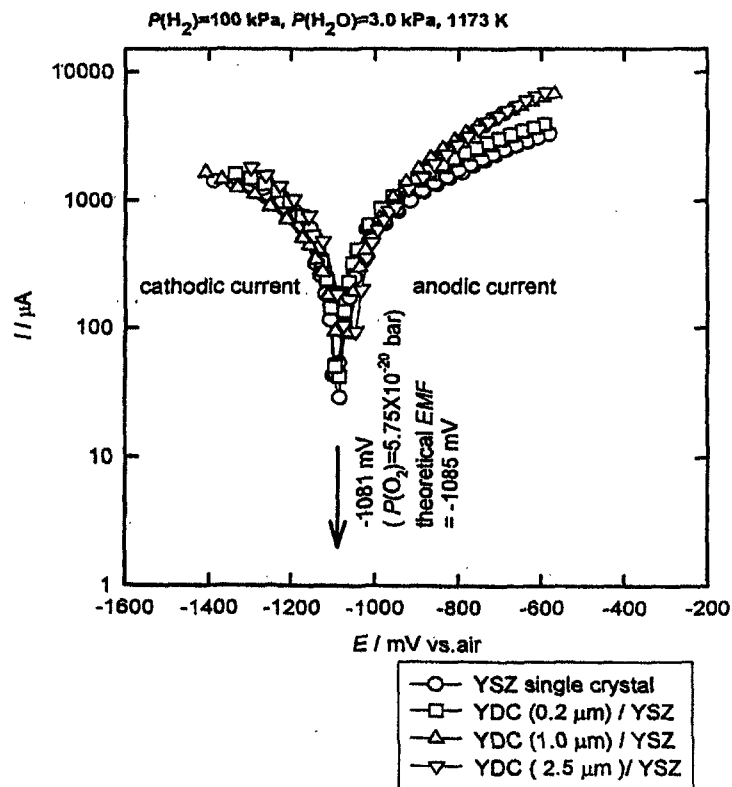


[그림 3-7] 일정한 물 증기 압력에서 수소분압 $[p(\text{H}_2)]$ 의 함수 대 캐패시턴스(C_3)의 변화.

[1173 K에서 $p(\text{H}_2\text{O})=3.0 \text{ kPa}$, O : 단결정 YSZ, \square : YDC-0.2 μm 코팅된 YSZ, \triangle : YDC-1.0 μm 코팅된 YSZ, ∇ : YDC-2.5 μm 코팅된 YSZ]

라. 정류상태의 분극 특성

[그림 3-8]는 단결정 YSZ와 YDC 코팅된 YSZ의 전형적인 전류-전압(IR-free)곡선을 보여준다. 음극과 양극의 전류는 공기 기준전극을 사용하여 그려졌다. 개회로에서 음극 전위(기준전극과 작업전극면 사이에서 산소 작용 차이)는 연료공급 가스 조성 ($P(\text{H}_2\text{O})/P(\text{H}_2)$)으로부터 계산된 것과 잘 일치하였다. 그래서 음극 전위는 가스상과 같은 평형상태로 쉽게 도달할 수 있었다. 음극반응과 관계가 있고, YDC-1.0 μm 와 YDC-2.5 μm 코팅된 YSZ들은 같은 과전위(700 mV보다 이상)에서 단결정 YSZ의 것보다 더 높은 전류를 나타내었고, 반면에 YDC-0.2 μm 코팅된 YSZ는 거의 같은 전류를 나타내었다. 양극 반응과 관계가 있고, 모든 YDC 코팅된 YSZ 전해질은 단결정 YSZ에 비교했을 때 양극 전류하에서 약간의 차이를 나타내었다.



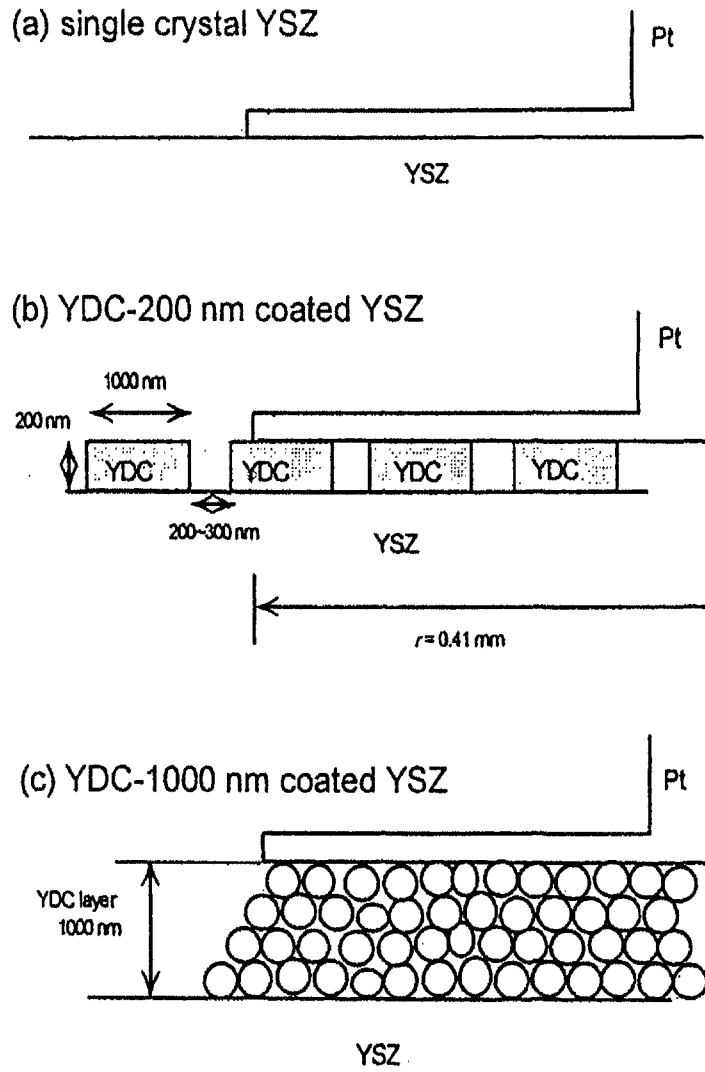
[그림 3-8] 백금 점 전극에 의한 YDC 코팅된 전해질의 정전류 DC 분극 곡선들.
 $[p(\text{H}_2)=100 \text{ kPa}, p(\text{H}_2\text{O})=3.0 \text{ kPa}, \text{O: 단결정 YSZ}, \square: \text{YDC-}0.2 \mu\text{m} \text{ 코팅된 YSZ}, \triangle: \text{YDC-}1.0 \mu\text{m} \text{ 코팅된 YSZ}, \nabla: \text{YDC-}2.5 \mu\text{m} \text{ 코팅된 YSZ}]$.

마. YDC/YSZ 계면의 특성 분석

AC 임피던스 스펙트라로부터 단결정 YSZ와 YDC 코팅된 YSZ 사이에서 계면 전도도의 차이는 없었다. 이것은 YDC 코팅에 의해 증가하지 않는 많은 활성부분이 있다는 것을 의미한다. 그러나 실험 조건하에서 YSZ에 YDC층은 높은 전기전도도 때문에 전극과 같이 작용한다. YDC($P(O_2)=10-20$ bar, 1173 K에서 $\sigma_{el} \cong 1.7 Scm^{-1}$)[22]의 전기전도도는 이온전도도 ($P(O_2)=10-20bar$, 1173K에서 $\sigma_{ion} \cong 6.0 \times 10^{-2} Scm^{-1}$)[22]보다 10배 정도 더 높다. 유효전극 면적을 얻기 위하여 Newman의 식[9]을 사용하였다. 단결정 YSZ는 $r=0.40$ mm(at 1173 K, $P(H_2)=100$ kPa)로 주어진다. YDC-0.2 μm , 1.0 μm , 2.5 μm 코팅된 YSZ는 같은 조건하에서 각각 $r=0.45$ mm, $r=0.84$ mm, 그리고 $r=0.82$ mm로 주어진다. YSZ의 계산된 r값은 전극(약 0.41 mm)의 기하학적 반경에 일치하였다. 만약 이러한 판단이 적당하다면 유효전극 면적은 YDC 코팅에 의해 넓어진다. 일정한 $P(H_2O)$ 에서 전극면적의 증가는 $P(H_2)$ 가 R_b 에 독립적이므로 YDC의 전기전도도에 의한 것은 아닐 것이다. 그러나 Newman의 식에 의한 활성면적 평가는 YDC의 이온전도도를 고려한 실험들이 필요하다. 세리아와 ohmic 저항의 감소는 금속-세리아 서멧 시스템에서 몇몇 그룹들[18, 24]에 의해 보고되었다. 이 저자들은 감소 메커니즘들에 대해서는 상세히 언급하지 않았다.

YDC/YSZ 계면에서 전극 반응 특성을 이해하기 위해서는 YDC의 형태학적인 영향이 고려되어야 한다. [그림 3-9]는 YDC/YSZ 계면의 모식도를 그린 것이다. YDC-0.2 μm 코팅된 YSZ의 표면은 작은 통로 기공들로 인한 백금 점 전극과 전해질표면 사이에서 단결정 YSZ보다 기하학적인 접촉면적이 더 작았다. 만약 YDC층이 전극처럼 작용한다면 R_b 는 YDC와 YSZ 사이에서 접촉점들의 감소로 인하여 증가해야 한다. 또한 YDC-0.2 μm 코팅된 YSZ R_b 도 증가해야 한다. 그러나 실험적인 결과들은 기대에 미치지 못하고 반대였다. 그래서 우리는 시료 표면의 형태를 다시 고려하였다. YDC 코팅된 YSZ에서 σ_E 의 증가하지 않는 것은 YDC 코팅에 의해 반응면적의 증가가 없다는 것을 나타낸다. 그러므로 제조된 치밀한 YDC층은 이러한 복잡한 결과들의 해답을 얻을 수 있는 가능성이 있다.

또한 우리는 높은 온도에서 YDC/YSZ 복합체가 제조 되는동안 YDC-YSZ의 고상반응의 고용체의 형성을 고려해야 한다. 이 실험에서 Ce의 지르코니아로의 확산은 1773 K에서 제조된 YDC/YSZ 복합체의 계면에서 관찰되었다. 확산 길이가 1 μm 이내였음에도 불구하고, 점차적인 조성 변화는 계면에서 관찰되었다. 이 조성 변화는 YDC 코팅된 YSZ의 계면의 특성에 영향을 미칠 것이다. 이전의 보고[25]에 의하면 YDC-YSZ 고용체의 전기전도도는 세리아와 지르코니아의 중간값을 보여주고, 이 값들은 산소분압에 의해서 변화한다.



[그림 3-9] 본 연구에서 이용된 YDC 코팅된 YSZ의 모식도.

(a) : 단결정, (b) : YDC-0.2 μm 코팅된 YSZ, (c) : YDC-1.0 μm 와 2.5 μm 코팅된 YSZ.

바. YDC코팅 전극의 전극 계면전도도(σ_E) 및 분극곡선 특성 분석

전극 계면 전도도의 $P(H_2)$ 와 $P(H_2O)$ 의 의존성은 전극과 전해질, 속도 결정 반응과정에서 우세하게 흡착된 종들에 의해 나타날 것이다. 단결정 YSZ와 YDC 코팅된 YSZ의 전극 계면 전도도(σ_{12} , σ_3)는 $P(H_2)$ 의 1/4 또는 1/2의 압력이 적당하고, $P(H_2O)$ 에는 독립적이다. 비록 YDC 코팅된 YSZ의 표면 형태가 YSZ와 상당히 다르지만, 단결정 YSZ와 YDC가 코팅된 YSZ 사이에서 반응물(H_2 와 H_2O)의 같은 의존성이 H_2 - H_2O 분위기에서 반응 메카니즘이 기본적으로 같다는 것을 나타낸다. YSZ에서 백금 페이스트 전극의 경우에는 백금 표면에 우세하게 흡착된 종들은 수소(H_{ad})이고, YSZ는 OH_{ad} [26]이다. 속도 결정 반응과정은 백금과 YSZ 표면[26] 사이의 3상 계면에서 OH 교환이다. 그러나 현 결과들의 $P(H_2)$ 와 $P(H_2O)$ 의 의존성은 백금 페이스트 전극과는 다르다. 백금 점 전극의 $P(H_2)$ 의존성은 백금 페이스트보다 더 높고, 반면에 $P(H_2O)$ 의 의존성은 더 낮다. 이 차이는 연료 분위기에서 백금과 YSZ의 노출된 면적의 비와 전극의 형태로부터 기인한다.

DC 분극 곡선에서 YDC 코팅 효과는 공기 vs. -800 mV 이상인 부분에서 연료극 분극에서만 나타난다. 이 부분에서 YDC의 전기전도도는 감소하고 이온전도도는 총 전도도에 지배적이다. 그러므로 높은 전류의 발생은 YDC의 전기전도도와는 관계가 없고 이온전도도와 관계가 있는 것처럼 보인다. DC 분극 곡선에서 활성 반응면적은 전해질의 형태에 따라 기본적으로 변하지 않는다. 주요 활성 반응 위치는 YDC의 표면이 아니라, 가스/백금/전해질의 3상계면 부근으로 제한되어질 것이다. 정확한 해석을 위해 앞에서 언급된 것처럼 YDC층의 형태적인 영향이 고려해야 한다.

단결정 YSZ와 YDC-0.2 μm 코팅된 YSZ 사이의 DC 분극 곡선에서 관찰된 작은 차이는 얇은 YDC 층이 전기화학적 반응을 촉진시키지 않는다는 것을 나타낸다 즉, YSZ와 YDC 코팅된 YSZ의 표면에서 반응물의 수에 거의 차이가 없다. 그러므로 YDC의 이온전도는 대개 전극반응을 촉진시키고 반면에 YDC층의 표면촉매작용은 전극반응속도에 거의 영향을 주지 않는다.

H_2 - H_2O 에서 백금 점 전극에 의한 전기화학적 테스트로부터 YDC의 영향은 1 μm 보다 더 두껍게 코팅된 전극반응에서 명확하였다. 계면 반응 전도도의 $P(H_2)$ 와 $P(H_2O)$ 에 대한 유사한 의존성은 YDC 코팅된 YSZ와 코팅되지 않은 YSZ 사이에서 반응 메카니즘이 유사하다는 것을 나타낸다. 반응 위치는 YDC 코팅된 표면에서 가스/백금/전해질의 3상계면 지역으로 제한되어져 있다. 이것은 YDC의 표면촉매작용이 H_2 - H_2O 에서 전극반응에 대해

그렇게 효과적이지 않다는 것을 나타낸다. YDC 표면에서 H_2-H_2O 의 직접 반응의 일부는 상당히 낮다. 그러므로 대량의 산소이온이 반응 위치로 이동하는 YDC의 이온전도도는 전극반응에 대해 효과적이라고 생각되어진다.

또한 우리는 YDC의 양성자 전도에 대하여 고려하여야 한다. YDC에서 H^+ 의 전도도와 표면에서의 H_2 흡착은 전극반응에 영향을 줄 것이다. [그림 3-5]에서 계면 전도도의 차이는 낮은 $P(H_2)$ 와 높은 $P(H_2O)$ 에서 명확하였다. 이것은 YDC에서 H_2 흡착과 H^+ 확산의 진행을 나타낸 것이다. YDC의 양성자 전도는 곧 보고되어질 것이다.

지금까지 결과를 요약하면 다음과 같다.

YDC 코팅의 영향은 H_2-H_2O 대기에서 백금 접 전극에 의한 전기화학적 반응으로 설명되어졌다. YDC 코팅층의 두께는 0, 0.2, 1.0, 2.5 μm 로 다양했다.

① YDC 코팅된 YSZ의 전극 계면 전도도는 YSZ와 약간의 차이를 보였다. 전극 계면 전도도는 YDC 코팅 두께에 의해 증가하였다. YSZ와 YDC 코팅된 YSZ의 전극 계면 전도도는 $P(H_2)$ 의 1/4에서 1/2정도의 압력이 적당하였고, 반면에 $P(H_2O)$ 와는 독립적이었다.

② 전극과 전해질 경계면의 ohmic 저항과 커패시턴스는 YDC 코팅 두께에 의해 감소하였다.

③ 연료극 분극 전류는 단지 1.0 μm 보다 더 두껍게 YDC 코팅된 YSZ가 비교적 높은 과전위에서 증가하였다. 단결정 YSZ와 YDC-0.2 μm 코팅된 YSZ 사이에서 전류의 차이가 작기때문에 YDC의 표면촉매작용은 전극반응에 영향이 거의 없다.

전극반응에서 YDC의 효과적인 작용은 대개 이온전도일 것이다. YDC의 표면촉매작용은 이 실험 범위에서 그리 높지 않았다. 표면 형태학적인 인자는 앞으로의 실험으로 고려되어야 한다.

3. 공기극의 특성 및 요구조건

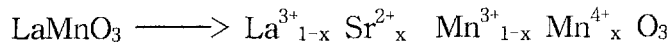
공기극은 고온의 산화분위기에서 화학적으로 안정하고 높은 전자전도성을 갖는 재료이어야 한다. 1000 °C의 고온이기 때문에 귀금속이나 전자전도성을 가진 페로브스카이트형 산화물인 La(Sr)MnO₃, La(Ca)MnO₃, La(Mg)MnO₃, La(Sr)CaO₃, La(Ca)CaO₃ 등이 사용될 수 있다. Pt, Pd, Ag 와같은 귀금속은 값이 비싸고 장기 운전시 금속의 증발, 금속입자의 소결 등으로 인한 불안정성으로 실제적인 면에서 이용가치가 떨어진다. ABO₃의 결정구조를 가지는 페로브스카이트형 산화물에 있어서 A site 원자의 일부를 저원자가인 Sr 등으로 치환할 경우 P형 전도성이 높게 될 뿐만 아니라 열팽창율이 YSZ 의 값에 근접하게 조정 가능하게 된다. 현재 가장 일반적으로 사용되고 있는 공기극 재료는 도핑된 LaMnO₃의 P형 산화물이며, LaMnO₃의 페르브스카이트 구조는 orthorhombic 또는 rhombohedral unit cell 로 격자변화를 낳을 수 있다. 도핑되지않은 LaMnO₃는 상온에서 orthorhombic 구조이나 약 387 °C에서 orthorhombic-rhombohedral 로 결정구조의 천이 일어나며, 고온에서는 그 재료의 화학 양론성은 산소분압에 의존하며 산소과잉, 화학양론적, 또는 산소 부족의 특성을 갖게 된다. 예를 들어 1200°C 에서 LaMnO₃ 의 산소 화학 양론비는 산소분압 1~10^{-11.6} atm 에서 3.079~2.947의 값을 갖는다.

산화분위기에서 LaMnO₃ 는 산소과잉을 겪게 되고 과잉산소의 양은 온도에 의존한다. 극도의 환원적인 분위기에서 LaMnO₃는 La₂O₃ + MnO로 분해도나 그 반응은 가역적이다. LaMnO₃가 분해되는 산소압력은 온도에 의존하고 온도가 높을수록 분해 산소압력은 증가한다. 예를 들면 온도 1100 °C에서 도핑되지 않은 LaMnO₃의 분해 산소압력은 약 10⁻¹⁴ ~ 10⁻¹⁵ atm 이다. LaMnO₃의 분해는 부피 변화를 초래하기 때문에 SOFC에 응용되기 위해서는 제조공정상에서 LaMnO₃ 의 산소 양론성 변화를 최소화해야 한다. 산소의 비화학적 양론성외에 LaMnO₃는 La 과잉 또는 부족 현상을 낳을 수 있다. La가 과잉으로 존재할 경우 La₂O₃가 제2상으로 존재하게 되고 이것은 다시 La(OH)₃로 쉽게 변화된다. 수화물인 La(OH)₃는 소결된 LaMnO₃ 구조를 분해시키기 때문에 바람직하지 않다. 더욱이 화학적 양론성을 가진 재료를 만들기관 쉽지 않기 때문에 La 가 부족한 LaMnO₃가 SOFC 재료로서 권장된다.

LaMnO₃는 양이온 공공의 형성에 의해 자체적으로 P형 전도도를 갖기 때문에 전도도를 향상시키기 위해서는 A 또는 B 원자위치에 저가 이온을 치환해야 한다. Sr, Ca, Ba,

Ni, Mg 등의 저가 이온들이 LaMnO₃에 첨가될 수 있으나, 현재까지는 산화분위기에서 높은 전자전도도를 가진 Sr 도핑 LaMnO₃가 SOFC의 공기극으로서 주로 사용되고 있다. LaSrMnO₃(LSM)의 전기전도도 기구를 보면, Sr 도핑은 다음 반응식과 같이 La³⁺를 Sr²⁺로 치환함으로써 Mn⁴⁺ 양을 증가시켜 LaMnO₃의 전자 전도도를 증가시킨다.

SrO



Sr 도핑 LaMnO₃의 전자 전도도는 polaron 전도기구에 의해 일어난다. 따라서 온도에 따른 LaMnO₃ 전도도는 polaron 전도식 " $\sigma = (A/T) \sigma \times P(-Ea/kT)$ " 에서 예측된 바와 같이 $\ln \sigma T$ 대 $1/T$ 곡선은 직선적인 관계를 유지한다. 이러한 온도 의존성은 반도체 거동을 나타내는 20 mol%Sr 이하에서 나타나며, 온도가 1000 °C 이상이 될 경우 반도체-금속의 천이가 발생하여 polaron 전도기구는 더 이상 유효하지 않게 된다.

또한 20 mol%Sr 이하에서 La_{1-x}Sr_xMnO₃의 전도도는 Sr양이 증가함에 따라 어떤 임계 값까지는 증가하게 된다. 그러나 최대 전도도를 나타내는 Sr 양은 연구자에 따라 15 mol%, 또는 50 mol% 까지 상당히 다르게 나타나고 있다. 이러한 차이는 아마도 원료의 합성조건, 소결조건, 시료의 미세조직, 측정 방법등의 차이에 기인하는 것으로 판단된다. 20-30 mol%Sr 이상에서는 LSM의 전기전도도는 금속전도기구에 의해 일어날 수 있으며, 이 경우 LSM의 전기전도도는 1000 °C 이상에서 음(negative)의 온도 의존성을 나타낸다. 즉 온도가 증가함에 따라 LSM의 전기전도도가 감소한다. 산소의 활동도와 양이온 부족이 도핑된 LaMnO₃의 전기적 거동에 크게 영향을 미친다. <표 3-1>에 LaMnO₃의 기본 물성치를 나타내었다. 1000°C에서 Sr 도핑 LaMnO₃의 전도도는 어떤 임계 산소분압 이상에서는 분압에 거의 의존하지 않는다. 또한 온도가 증가함에 따라 산소분압에 의존하지 않는 전기전도도 영역은 감소하며, 어떤 임계 산소압력이하에서는 산소 분압이 감소함에 따라 전기전도도는 산소분압의 P^{1/4}의 함수로 감소하게 된다. 임계 산소분압 이하에서의 전기전도도의 급격한 감소는 LaMnO₃ 상의 분해에 기인하며, 임계 산소압력은 온도가 높을수록, Sr 상이 많을수록 증가하게 된다.

도핑되지 않은 LaMnO₃의 열팽창계수(Thermal Expansion Coefficient : TEC)는 약 $11.2 \times 10^{-6} \text{ cm}/(\text{cm} \cdot \text{k})$ 이나, Sr로 도핑되면 LaMnO₃의 열팽창계수는 증가하고 Sr 양이

많아지면 더욱 커지게 된다. 그러므로 Sr 도핑된 LaMnO_3 는 YSZ 전해질의 열팽창계수보다 더 높다. 그러나 실제 LSM이 고체산화물 연료전지의 공기극으로 사용될 때 LSM의 큰 열팽창계수는 문제점으로 대두되지 않는다. 그 이유는 연료전극에 사용되는 Ni-cermet에 비해 기계적 강도가 작고 다공성의 구조를 가지며 또한 실제 사용되는 공기극의 두께가 얇아 LSM의 공기극이 열팽창으로 인해 전해질이나 연료극에 주는 영향이 적기 때문인 것으로 생각된다. 첨가적으로 Ca 같은 작은 양이온을 La로 치환할 경우에는 LaMnO_3 의 TEC를 낮출 수 있다.

특히 SOFC의 제조와 작동시 관심사로 대두되고 있는 것은 YSZ와 LSM 사이의 계면 반응이다. Mn은 고온에서 쉽게 이동할 수 있는 원소이기 때문에 전해질로 쉽게 확산되어 공기극과 전해질의 전기적 특성과 구조를 변화시킨다. 일반적으로 Mn의 이동을 최소화하기 위해 LSM의 제조 온도를 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 이하로 제한하고 있다. $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 Mn 이동은 무시할 수 있으나 장시간, 예를 들면 10,000 시간까지의 SOFC 운전시 발생할 수 있는 Mn의 이동에 대한 효과는 아직 연구되지 않고 있다. Yokokawa 등은 La-Mn-Zr-O 시스템의 chemical potential diagram으로 부터 LSM과 YSZ 사이의 반응을 연구하였으며, $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 이하에서 LaMnO_3 는 ZrO_2 와 반응하여 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 을 생성시키고, Sr 도핑량이 많을 경우 ($x=0.3$) 또다른 반응생성물인 SrZrO_3 가 형성된다고 보고하였다. $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 의 전도도는 YSZ보다 2-5배 이하로 적기 때문에 SOFC에 있어 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 의 형성은 전지의 성능을 크게 감소시킨다. YSZ와 LaMnO_3 의 반응을 최소화하기 위해서는 LaMnO_3 내 치환되는 La가 부족한 상태가 바람직하다.

YSZ와의 반응외에 LaMnO_3 는 연결재(interconnect)인 LaCrO_3 와 반응할 수 있으며, LaCrO_3 에 도핑된 Sr와 Ca첨가제는 LaMnO_3 와 LaCrO_3 의 계면으로 이동하여 $(\text{Sr, La})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 과 $(\text{Ca, La})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ 을 형성시킨다. 이러한 문제점들을 해결하고 더 좋은 공기극을 만들기 위해서는 도핑 LaMnO_3 와 다른 산화물과의 혼합물 또는 고용체 제조가 유리할 수 있다. 예를 들면, LaCrO_3 - LaMnO_3 고용체의 경우 환원분위기에 대한 전극의 저항성을 증가시키고 구조적 안정을 더 좋게 한다. LaCoO_3 - LaMnO_3 를 사용할 경우, 공기극의 TEC를 적절하게 조절시킬 수 있으며, YSZ- LaMnO_3 혼합물로 만든 공기극은 소결저항이 우수하다. 더욱이 LaMnO_3 에 귀금속 Pt의 첨가는 공기극의 전기전도도를 증가시키고 공기극과 전류집전체 사이의 접촉저항을 감소시켜 전체적으로 전지의 성능을 증가시킨다.

<표 3-1> LaMnO₃ 의 기본 물성

Melting point(°C)	1880
Density(g/cm ³)	6.57
Thermal conductivity(W/cm · K)	0.04
Thermal expansion coefficient(cm/cm · K) (25°C to 1000°C)	11.2
Standard entalpy of reaction(kJ/mol) (from La ₂ O ₃ , MnO, and O ₂ , 1064 to 1308 K)	-168
Standard entalpy change(J/mol · K) (from La ₂ O ₃ , MnO, and O ₂ , 1064 to 1308 K)	-65
Strength at 25°C (30%porosity)(MPa)	25

4. 공기극/전해질 혼합체의 임피던스 특성

가. 서 론

LaMnO₃는 상온에서는 orthorhombic를 가지고 있으며, 387 °C에서 rhombohedral 결정 구조로 변화하며 전자와 이온을 모두 전하는 혼합 전도체이다. LaMnO₃는 임계산소분압 이하에서는 La₂O₃와 MnO로 분해되는데, 이 반응은 가역적으로 일어난다. 1000 °C에서 임계산소분압은 대략 10⁻¹⁴~10⁻¹⁵ 기압 정도이다. La를 부분적으로 Sr로 치환시킨 조성이 가장 높은 전자전도성을 나타낸다[27, 28]. 페르보스카이트 산화물인 La_{1-x}Sr_xMnO₃계 공기극 재료는 전해질인 YSZ와 열 팽창 계수가 비슷하고, 조성 및 결합구조 제어에 의하여 YSZ전해질과의 계면 반응이나 확산을 억제할 수 있을 뿐 만 아니라, 고온에서는 산소의 환원 반응에 대한 분극 저항도 상당히 낮아서 고온형 SOFC에서는 가장 일반적으로 채택하고 있는 재료이다[29, 30]. 그러나 작동 온도가 800 °C이하인 SOFC에서는 분극 저항이 상당히 커서 사용하기 어렵다. 고체산화물 연료전지의 반응은 전자와 산소가 있어야 할

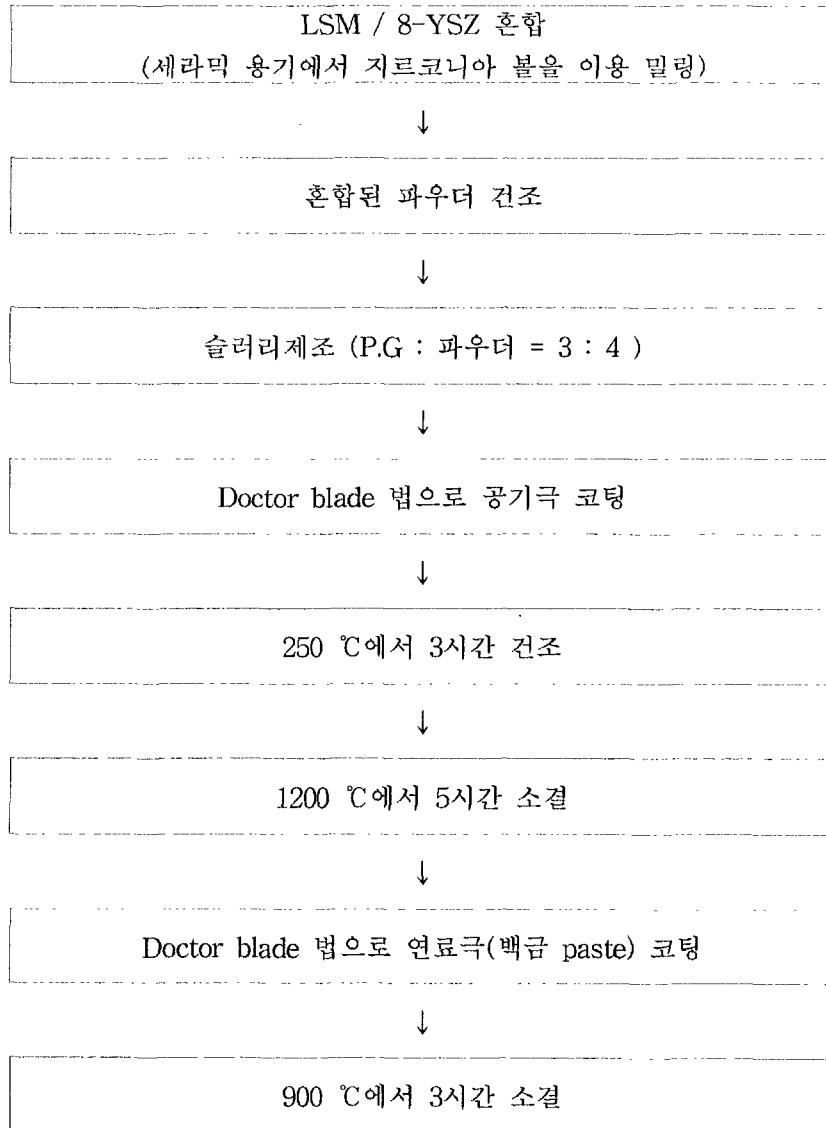
뿐만 아니라, 생성된 산소이온이 반응자리에서 전해질로 이동하는 것이 필요하다. LSM의 이온 전도도가 YSZ의 전기전도도보다 낮기 때문에 이 같은 조건을 만족하는 것은 전극, 전해질, 기상의 삼상 계면이다[31].

LSM보다 성능이 우수하여 800 °C에서 전극으로 사용할 수 있는 재료가 여러 가지 있으나 YSZ와의 계면 반응 등의 이유로 LSM의 계면 반응에 대한 안정성을 유지하면서 전기 화학적 성능을 향상시키기 위하여 LSM과 YSZ를 혼합하여 삼상계면을 크게 증가시킨 LSM과 YSZ의 연결성은 공기극 반응에서 중요한 변수로 작용하여 셀 성능의 향상을 가져올 것이라 생각된다. 본 실험에서는 LSM과 YSZ의 혼합 비율에 따른 공기극의 특성에 미치는 영향을 연구하였다.

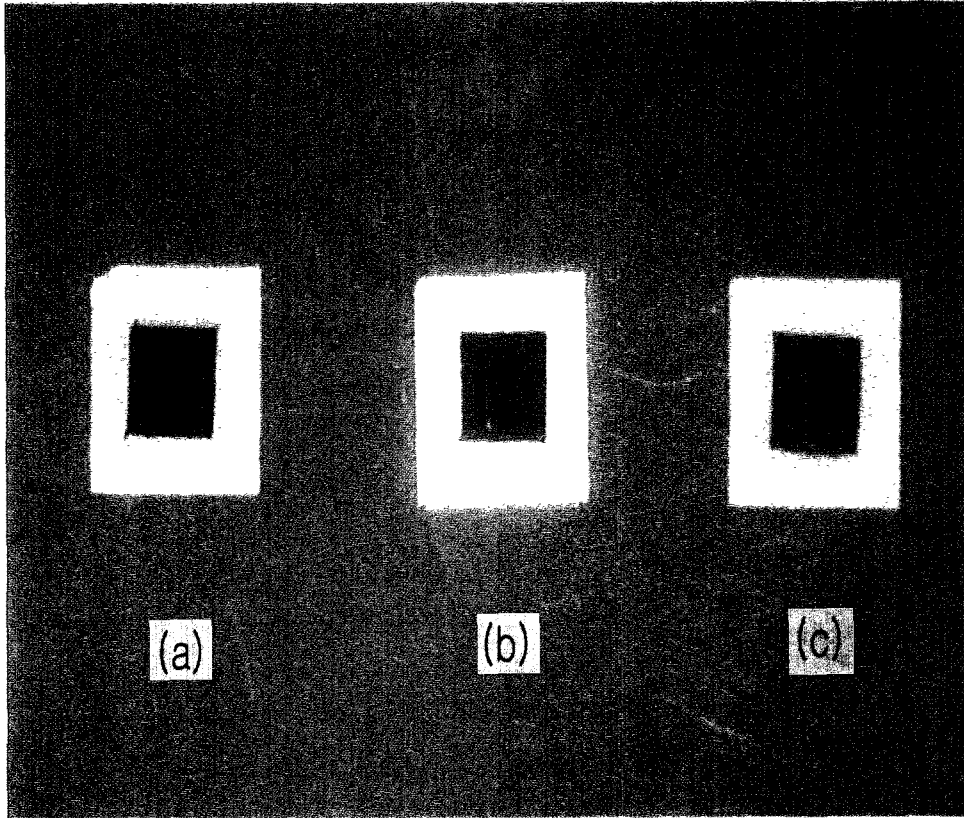
나. 실험방법

(1) 전극의 제조 및 임피던스 측정

전해질로서는 2 cm×2 cm×200 μm인 8-YSZ 평판을 이용하였고, 공기극으로서는 LSM과 8-YSZ 분말을 여러 혼합비로 혼합하여 제조하였다. 세라믹 용기에서 지르코니아 불을 이용하여 48시간 동안 불필을 하면서 혼합하였다. 본 실험에서 이용한 혼합비는 무게비로 LSM : 8-YSZ = 9 : 1, 7 : 3, 5 : 5이다. 본 실험에서 사용한 슬러리는 가소제로서 P.G(Propylene Glycol)를 사용하였고, P.G : LSM/8-YSZ = 3 : 4의 비율로 마그네틱 바를 이용하여 하루동안 교반하였다. 또한 전극 물질의 코팅은 Doctor blade법을 이용하였고, 그 방법은 우선 8-YSZ 평판에 1 cm×1 cm의 투명 테잎을 붙이고 전극 물질을 인쇄할 공간을 도려내었다(1 cm×1 cm). 이후 자를 이용하여 테잎의 두께만큼 전극 물질을 인쇄하였다. 250 °C에서 건조하여 1200 °C에서 5시간동안 열처리하였다. 연료극으로서는 백금 페이스트를 사용하였고, 코팅 방법은 공기극과 같이 하였고, 900 °C에서 3시간동안 열처리하였다. 전극 물질 제조에 관한 방법과 절차는 [그림 3-10]와 같다. 제조된 셀의 모습을 [그림 3-11]에 나타내었다.



[그림 3-10] 전극의 제조 방법

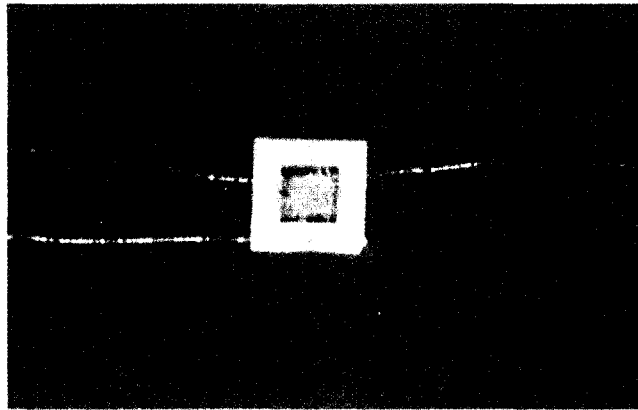


[그림 3-11] 각각의 혼합비로 제조된 셀

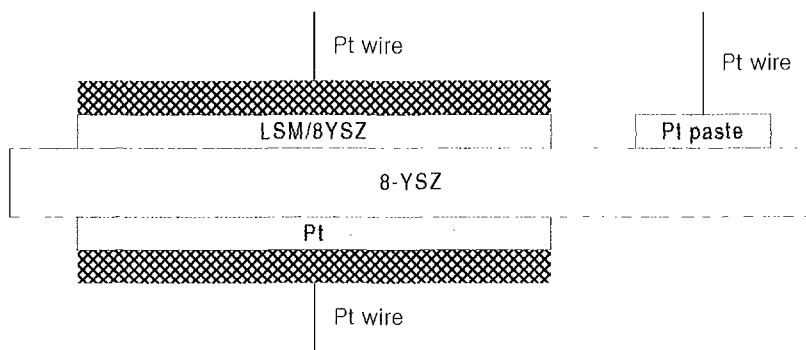
(a) LSM : 8-YSZ = 9 : 1

(b) LSM : 8-YSZ = 7 : 3

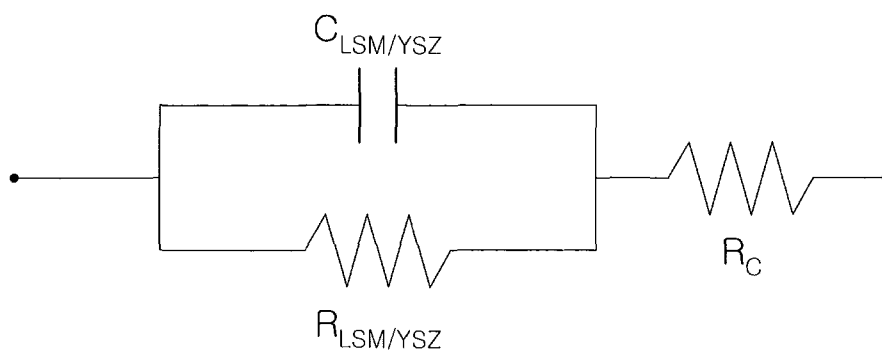
(c) LSM : 8-YSZ = 5 : 5



(a)



(b)



(c)

[그림 3-12] 임피던스 측정에 사용된 샘플의 예와 임피던스 등가회

임피던스 측정을 위하여 위에서 만들어진 셀에 0.2 mm의 지름을 갖는 백금선을 이용하였다. 공기극과 연료극에는 백금 mesh 및 paste를 이용하여 백금선을 붙였고 reference는 8-YSZ에 백금 paste를 이용하여 백금선을 바로 이어 붙였다. 임피던스 측정은 공기 중에서 800 °C부터 1000 °C까지 50 °C 간격으로 각 혼합비의 셀에 대하여 수행하였다. 측정된 주파수는 0.01 Hz~100 kHz의 범위였다. 임피던스 측정을 위한 샘플의 예를 [그림 3-12]에 나타내었다.

다. 결과 및 고찰

백금선에 의한 ohmic 저항의 영향을 일정하게 하기 위해 백금선의 길이는 일정하게 하여 측정을 하였다. 또한 전해질인 8-YSZ의 두께도 200 μm 로 일정한 평판을 사용하였다. [그림 3-13], [그림 3-14], [그림 3-15]은 일정한 혼합비를 갖는 공기극의 온도에 따른 임피던스를 나타낸 것이다. LSM/YSZ 혼합비에 따라 각 온도에 대해서 임피던스를 측정된 결과 모든 혼합비의 조성에서 온도가 상승함에 따라 공기극의 분극 저항이 감소함을 알 수 있었다. 이것은 일반적으로 온도가 상승함에 따라 ohmic 저항이 증가하여 분극저항이 감소하는 것이라고 판단된다.

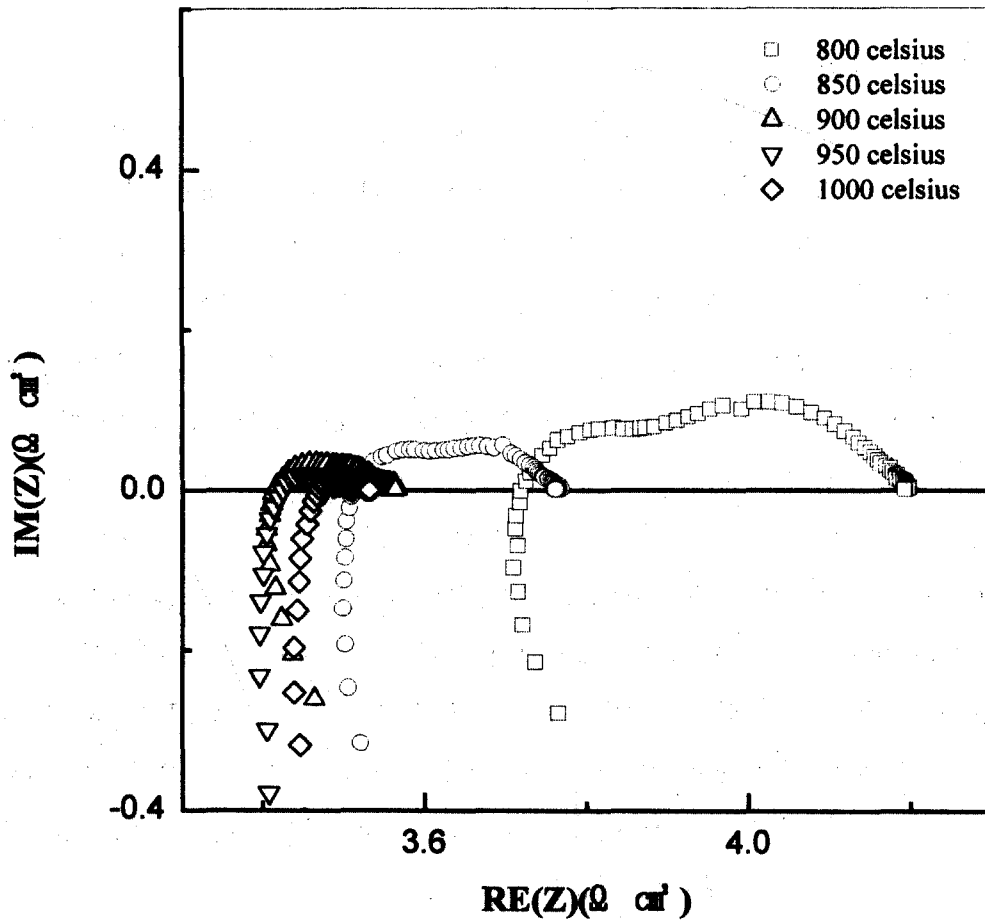
[그림 3-16], [그림 3-17], [그림 3-18], [그림 3-19], [그림 3-20]은 각각 800 °C, 850 °C, 900 °C, 950 °C, 1000 °C에서 LSM/YSZ 혼합비에 따른 임피던스를 나타낸 것이다. 이것은 여러개의 반원을 가지고 있고, 계면에서의 반응, 전해질과 계면에서의 반응, 공기극 내부 저항 등이 복합되어 있는 것으로 판단된다. 800 °C에서는 YSZ 10 wt% 첨가된 공기극보다 30, 50 wt% 첨가된 공기극의 분극 저항이 약간 감소한 것으로 나타났다.

850 °C에서 측정된 결과 50 wt%에서 분극저항이 감소하는 것을 보였고, 900 °C에서는 30 wt%에서 분극 저항이 최소가 되었고, 50 wt%에서 다시 증가하였다. 950 °C에서는 YSZ의 첨가량이 늘어날수록 분극저항이 증가하였고, 1000 °C에서 또한 YSZ의 첨가량이 늘어남에 따라 분극 저항은 증가하였다.

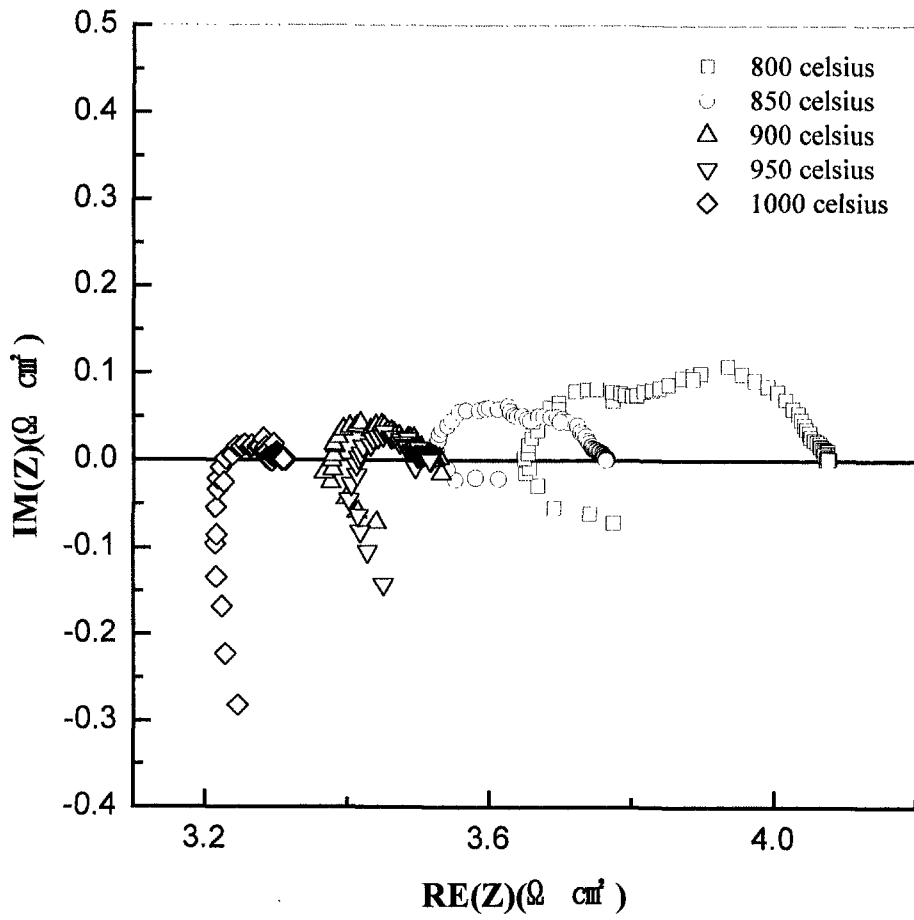
지금까지의 결과를 요약하면 다음과 같다. YSZ와의 계면 반응 등의 이유로 LSM의 계면 반응에 대한 안정성을 유지시키면서 전기 화학적 성능을 향상시키기 위하여 LSM과 YSZ를 혼합하여 삼상계면을 크게 증가 시켜 셀의 성능을 향상시키고자 하였다. 온도별, 혼합비별로 임피던스를 측정하였다.

본 연구에서 모든 혼합비에서 온도 상승에 따른 분극 저항의 감소를 확인할 수 있었다.

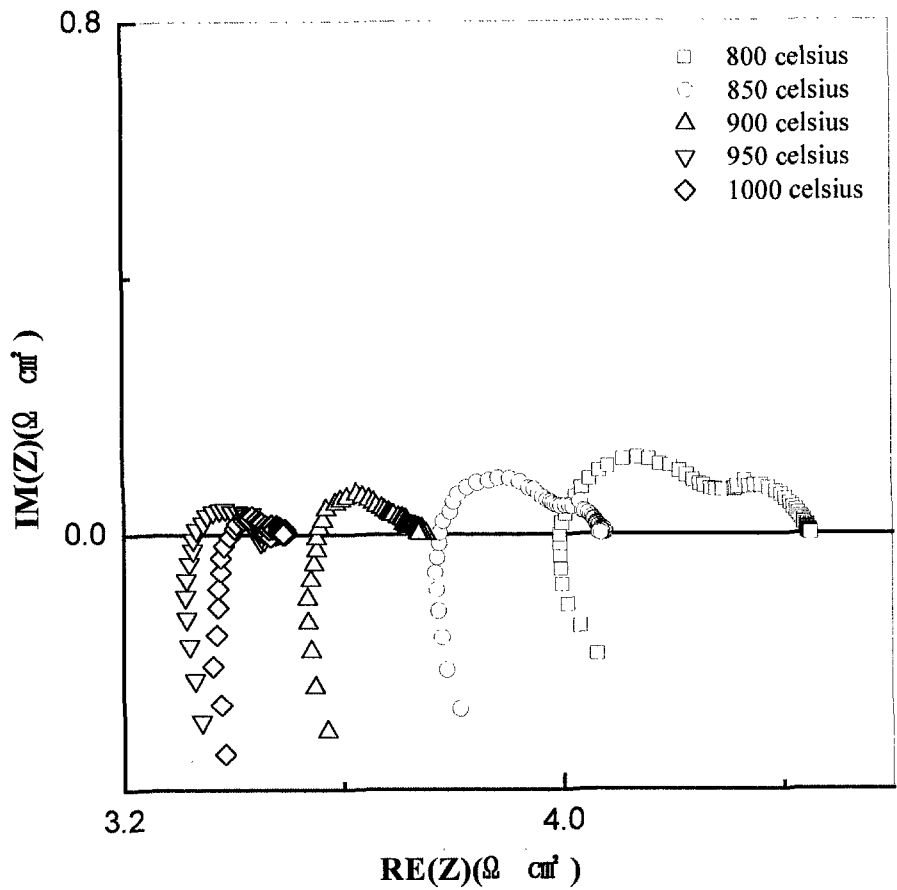
또한 800 °C에서는 LSM : YSZ = 9 : 1 보다는 7 : 3 혹은 5 : 5 공기극의 분극 저항이 약간 감소함을 알 수 있었다. 850 °C에서는 5 : 5에서 분극 저항이 감소하는 것을 보였고, 900 °C에서는 7 : 3에서 최소를 보이고 5 : 5에서 다시 증가하였다. 950, 1000 °C에서는 YSZ의 첨가량이 증가할수록 분극저항이 증가하였다.



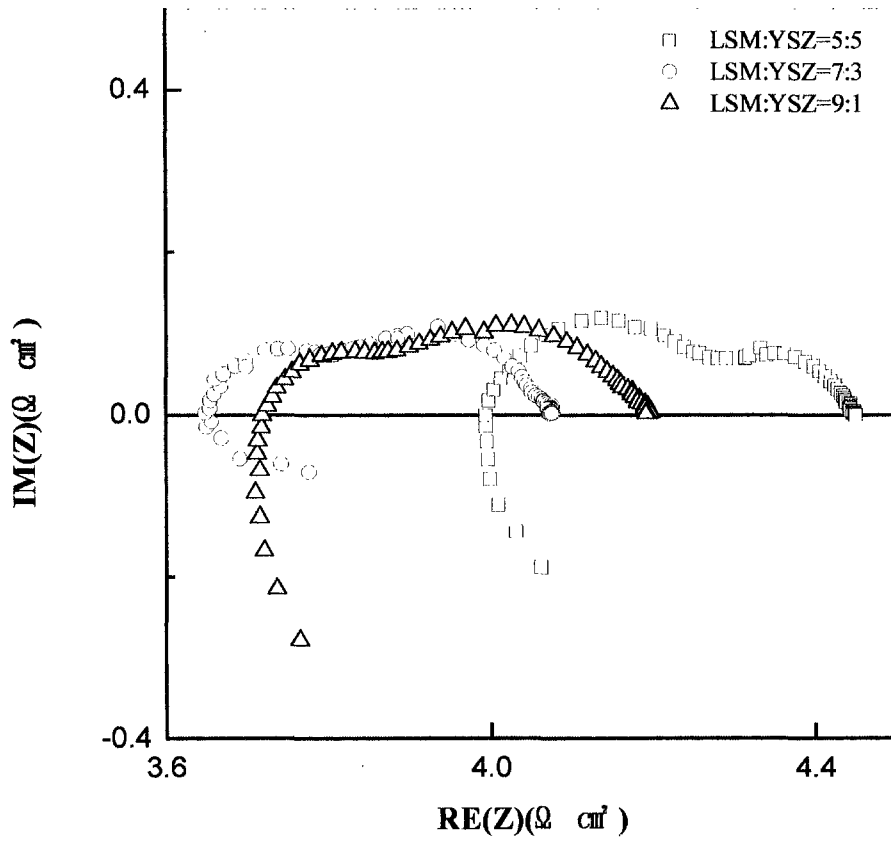
[그림 3-13] LSM : YSZ = 9 : 1(중량비) 공기극의 각 온도에 따른 임피던스.



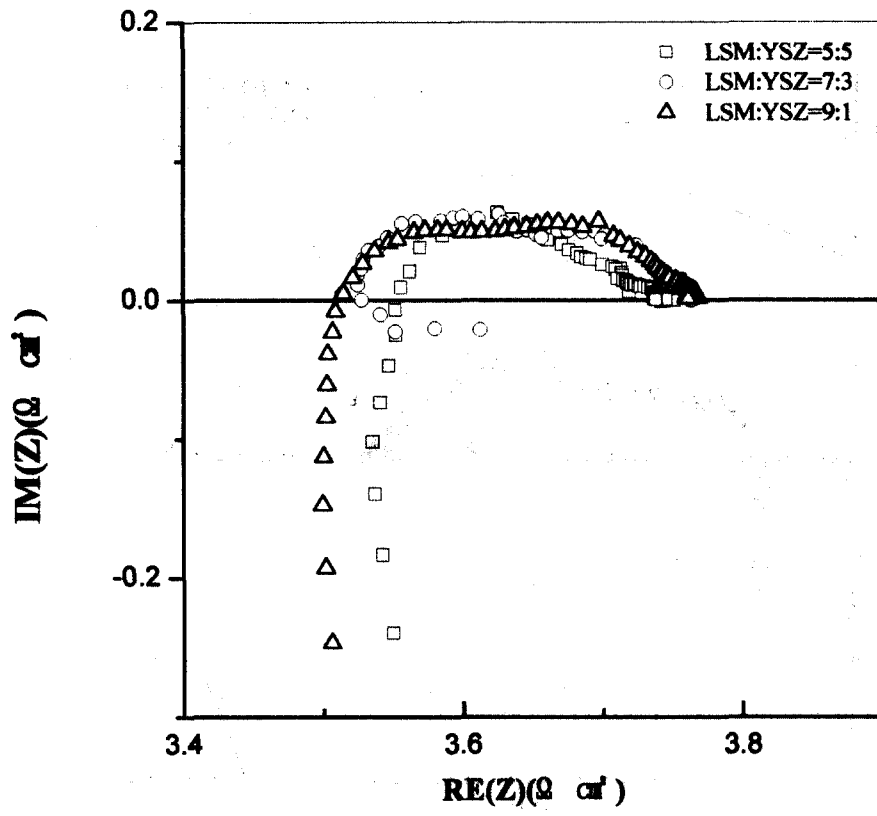
[그림 3-14] LSM : YSZ = 7 : 3(중량비) 공기극의 각 온도에 따른 임피던스



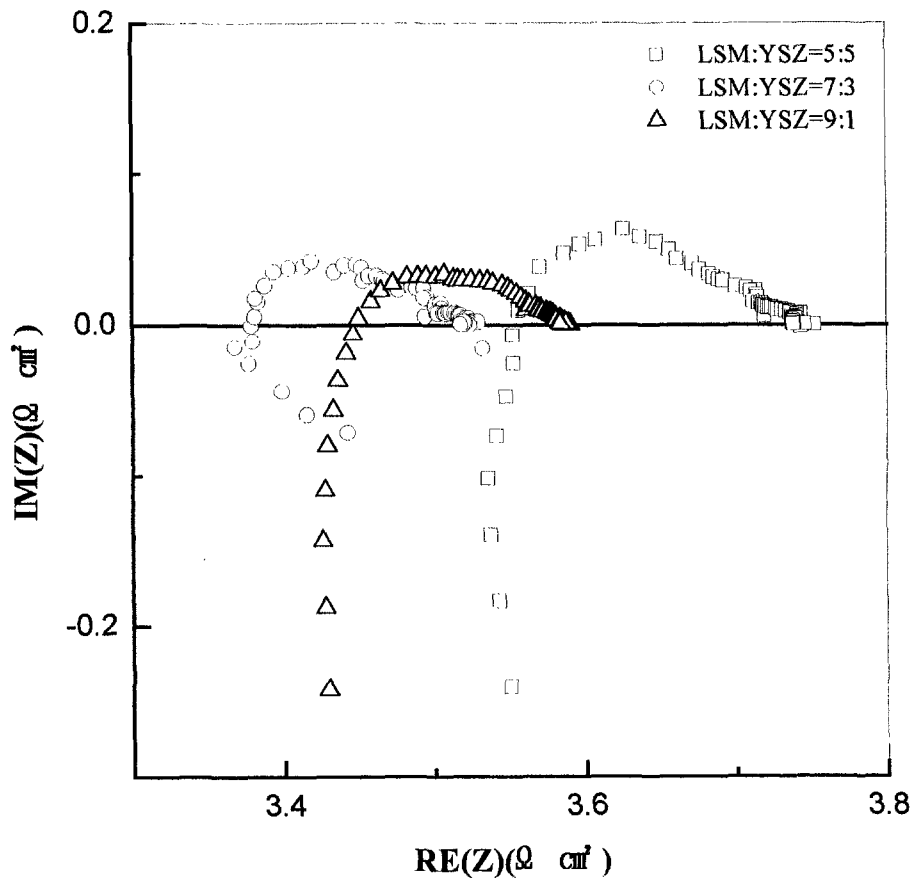
[그림 3-15] LSM : YSZ = 5 : 5(중량비) 공기극의 각 온도에 따른 임피던스



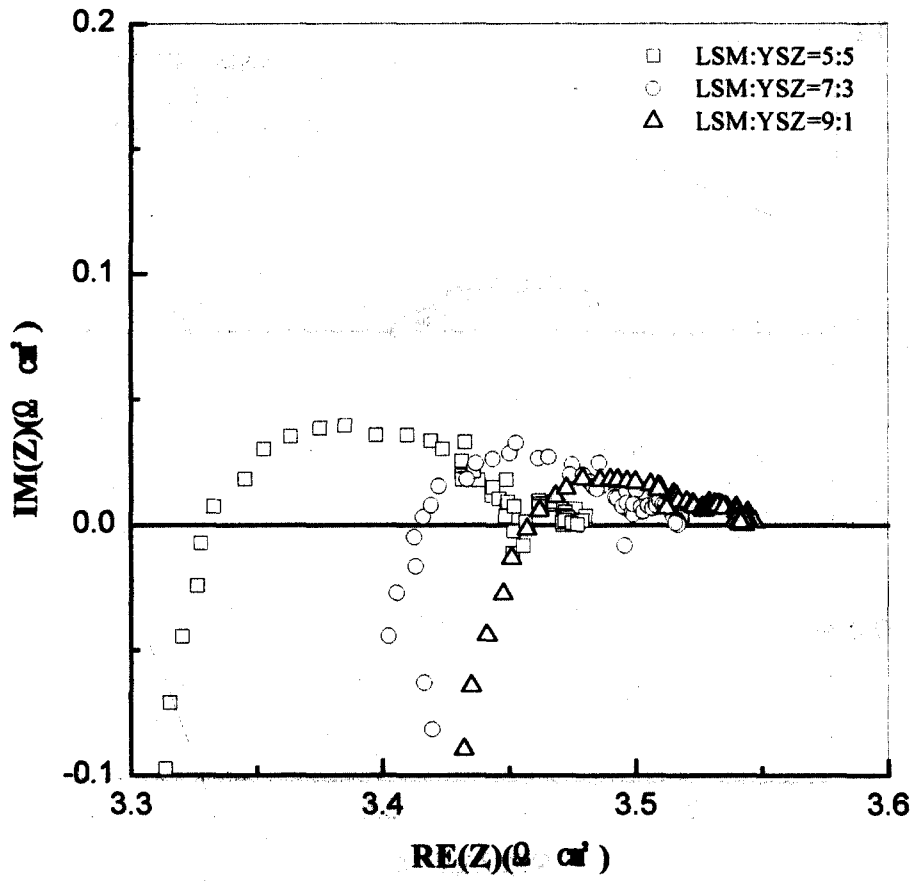
[그림 3-16] 800 °C에서 각 중량비에 따른 공기극의 임피던스.



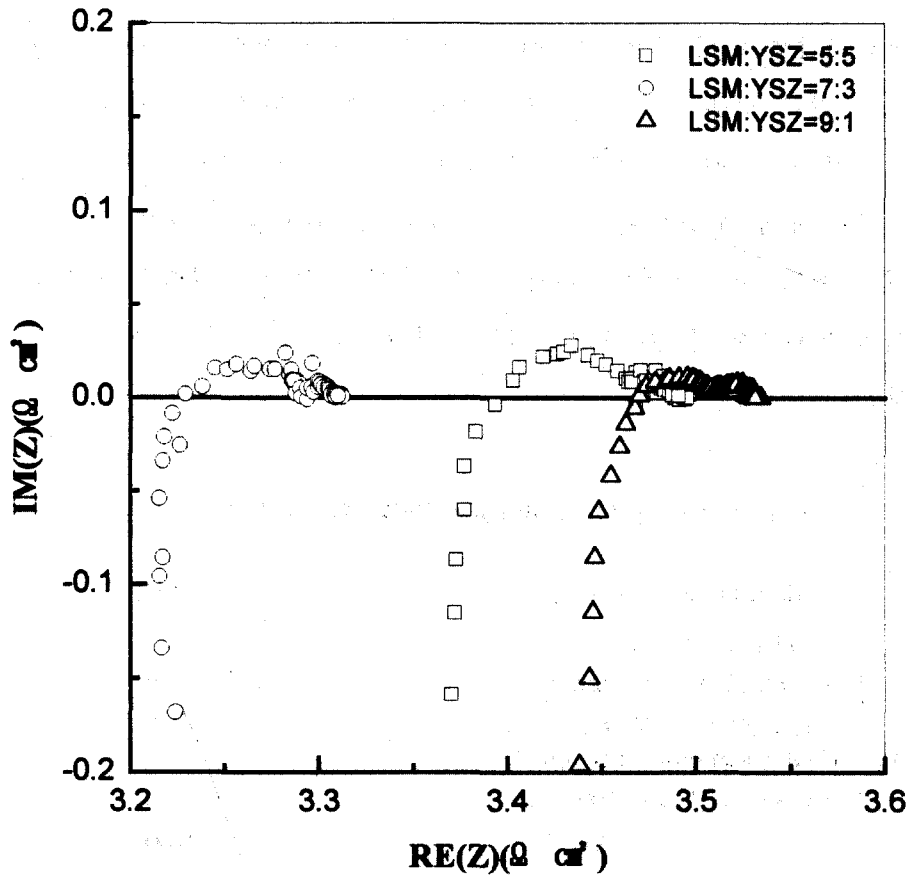
[그림 3-17] 850 °C에서 각 중량비에 따른 공기극의 임피던스.



[그림 3-18] 900 °C에서 각 중량비에 따른 공기극의 임피던스.



[그림 3-19] 950 °C에서 각 중량비에 따른 공기극의 임피던스.



[그림 3-20] 1000 °C에서 각 중량비에 따른 공기극의 임피던스.

제2절 전해질 기술 개발

1. 전해질의 특성 및 요구조건

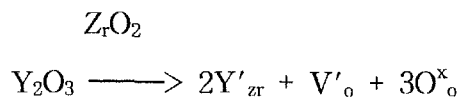
고체산화물 연료전지에 있어 가장 중요한 것 중의 하나가 전해질이다. 고체산화물 연료전지의 전해질로써 많이 사용되고 있는 것은 산소이온이 전도체인 고체산화물이다. 가장 실용성이 높은 재료는 8-10 mol%의 이트리아를 고용시킨 지르코니아(8-10 mol % Ytria-stabilized Zirconia: YSZ) 이다. YSZ는 산화 및 환원성 분위기의 넓은 범위에서 화학적으로 안정한 재료이며, 전극재료와의 계면반응에 있어서도 화학적 안정성이 양호한 편이고 연료전지의 일반적인 운전온도인 1000 °C에서 0.1 S/cm 의 비교적 높은 산소이온 전도도를 갖는다.

<표 3-2> Y₂O₃-stabilized ZrO₂ 의 기본 물성

Melting point(°C)	2680
Density(g/cm ³)	
Undoped ZrO ₂ (monoclinic)	5.56
YSZ(8mol.% Y ₂ O ₃)	5.90
Electrical conductivity($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	
YSZ(9mol.% Y ₂ O ₃) (1000°C)	0.12
YSZ(9mol.% Y ₂ O ₃) (600°C)	0.006
Thermal conductivity(W/cm · K)	0.02
Thermal expansion coefficient(cm/cm · K)	
Undoped ZrO ₂ (20°C to 1180°C)	8.12
YSZ(8mol.% Y ₂ O ₃) (100°C to 1000°C)	10.8
Standard entalpy of formation(25°C)(kJ/mol)	-1097.5
Standard entalpy of formation(25°C)(J/mol · K)	50.4
Bend strength(MPa)	
YSZ(8mol.% Y ₂ O ₃) at 25°C	300
YSZ(8mol.% Y ₂ O ₃) at 1000°C	225
Fracture toughness(MN · m ^{-3/2}) at 25°C(YSZ)	3

<표 3-2> 이트리아 안정화 지르코니아의 기본 물성치를 나타내었다. 순수한 지르코니아는 이온전도도가 너무 낮기 때문에 전해질로써 사용할 수 없으나 이트리아가 첨가될 경우 매우 좋은 성질을 나타내게 된다. 이 재료에 있어서 지르코니아의 안정화는 다음의 의미를 가진다. 지르코니아(ZrO_2)는 1150 °C 부근에서 단사정(monoclinic)으로부터 정방정형(tetragonal)으로 결정구조가 천이되고 이때 약 9 %의 체적변화를 낳는다. 또한 지르코니아는 2370 °C 이상에서는 정방정형에서 입방정의 형식구조(cubic fluorite structure)로 변한다. 정방정-단사정의 변태시 지르코니아의 부피 변화는 가열시 수축이 일어나고 냉각시는 팽창을 수반한다. 입방정 구조는 지르코니아가 용융되는 2680 °C 까지 유지된다. 그런데 어떤 산화물이 첨가될 경우 지르코니아의 입방정의 형식구조는 상온에서 용융점까지 안정화됨과 동시에 산소 공공의 농도는 증가하게 된다. 이러한 거동은 이온전도도를 증가시키고 넓은 산소분압($1 - 10^{-18}$ atm)에 대해 높은 전도도의 유지를 가능케 하여 고체산화물연료전지의 전해질로써 적합한 안정화 지르코니아를 형성하게 한다.

지르코니아의 안정화를 위해 가장 일반적으로 사용되는 첨가제(dopant)는 CaO, MgO, Y_2O_3 , Sc_2O_3 , 희토류 금속산화물이다. 이러한 산화물들은 ZrO_2 에 비교적 높은 용해도를 가지며, 넓은 조성 및 온도범위에서 안정한 형식구조 ZrO_2 (cubic fluorite structure)를 갖는다. ZrO_2 의 안정화는 Zr^{4+} 의 격자 양이온(cation)을 적절한 크기의 2 내지 3가 저가 양이온들 Ca^{2+} , Y^{3+} 가 직접 치환됨으로써 일어난다. 이렇게 치환된 이온들은 입방형식 구조(cubic fluorite structure)를 안정화시킬 뿐만 아니라 전기적 중성조건을 유지하기 위해 아래의 공식에 따라서 재료내 많은 양의 산소 공공을 발생시킨다.



산소공공 농도가 높게 되면, 산소이온의 이동도(mobility)가 증가하게 된다. 안정화 지르코니아에서 산소이온 전도는 공공을 경유하여 산소 이온이 이동하므로써 발생하기 때문에 산소공공 농도의 증가는 지르코니아의 이온 전기전도도의 증가를 의미한다. 폭넓은 온도 범위에서 안정화 지르코니아의 이온전도도가 산소분압에 의존하지 않고 높게 유지되는 것은 산소공공 농도가 전기적 중성조건에 의해 형성되기 때문이다. 이러한 상태에서 재료의 이온 이동 계수는 (ionic transport number)는 거의 1에 해당되며 전자 전도도는

무시된다. 안정화 지르코니아의 전기전도도는 안정화제의 농도에 의존하며 매우 낮은 산소분압영역을 제외하고는 산소분압에는 크게 의존하지 않는다[32]. 안정화 지르코니아의 전기전도도가 최대가 되는 점은 지르코니아를 완전히 안정화 (fully stabilized) 시킬 수 있는 최소 첨가제의 농도에서 나타나며, 첨가제의 농도가 증가하게 되면 전기전도도는 감소하고 이온 전도의 활성화 에너지도 증가하게 된다. 첨가제의 높은 농도에서 전기전도도의 감소는 격자 규칙도(defect ordering) 증가, 공공밀집(vacancy clustering), 정전기적 상호작용(electrostatic interaction) 등에 기인하는 것으로 알려져 있다.

일반적으로 완전히 안정화된(fully stabilized) ZrO_2 가 최대 전도도를 가지기 때문에 SOFC 전해질로써 많이 사용된다. 또한 완전히 안정화된 지르코니아는 연료전지 운전 동안 발생하는 부분 안정화(partially stabilized) 지르코니아의 상변태 문제를 감소시킬 수 있다는 장점이 있다. 완전히 안정화된 지르코니아는 앞의 그림에서 보여준 바와 같이 온도의 함수로서 Arrhenius 형태의 거동을 나타내며, 비록 Y_2O_3 안정화된 지르코니아가 가장 높은 전기 전도도를 나타내지는 않지만 여러가지 잇점과 경제성 때문에 Y_2O_3 안정화 ZrO_2 를 SOFC의 전해질로 주로 사용하고 있다. YSZ 이외의 재료로는 산화 비스무스(Bi_2O_3)계 재료가 있으며, YSZ보다 높은 전기전도도를 가지나 환원성 분위기에 약해 쉽게 금속으로 환원 되어 버린다. 세리아(CeO_2)계 재료는 고온의 환원성 분위기에서 전자 전도도가 나타나기 때문에 자기 방전하여 효율이 저하된다는 단점이 있다. 지금까지는 YSZ보다 우수한 발전특성을 나타내는 재료는 발견되지 않고 있다.

고체산화물 연료전지에서는 YSZ는 다결정 박막형태로 사용되고 있다. 다결정 세라믹의 이온 전도도는 재료의 미세구조, 특히 입자크기에 의존한다. 전도도에 미치는 입계의 효과는 주로 원료(raw material)나 제조공정상에서 도입된 불순물 또는 제2상의 존재에 기인한다. 불순물들은 세라믹 제조와 열처리 과정에서 입계나 외부표면에 편석하게 된다. 일반적으로 안정화 ZrO_2 의 전도도에 대한 입계의 영향은 700 °C 이하의 중저온에서 심각하게 고려되어지나, 고온에서는 그 영향이 감소하게 된다. 그렇기때문에 1000 °C 에서 YSZ를 전해질로 사용하는 SOFC에 있어서는 전도도의 시효현상(conductivity ageing)과 입자크기(grain size)에 기인한 입계효과들은 무시된다.

일반적으로 재료의 소결 밀도는 입자의 반응성, 순도, 형상과 같은 재료자체의 특성과 온도, 시간, 분위기 등의 제조공정 및 입자패킹(green density)에 의존하게 된다. 이상적으로는, 길쭉한 크기 분포를 가지고 표면적이 큰 미세한 구형입자가 YSZ 분말로써 적합

하다. 왜냐하면 이러한 입자들은 반응성이 높고 패킹밀도가 높아 저온에서도 소결 밀도를 크게 할 수 있기 때문이다. 최근에는 마이크로미터 이하의 YSZ 분말이 50 % 소결전밀도 (green density)로 패킹되어지고 공기중, 1125 °C의 저온에서 95 %의 이론밀도로 소결되어진다고 알려져 있다[33].

고체산화물 연료전지의 재료들은 제조공정중 또는 운전시에 균열이 발생될 수 있으며, 이러한 균열로 인해 재료들은 쉽게 파괴 되어진다. 전해질의 파괴는 반응가스의 cross-over를 초래해 전지의 성능을 급속히 감소시킬 수 있다. 그러므로 기계적으로 인성이 큰 전해질을 개발하는 것이 바람직하다. YSZ에 인성을 증가시키는 방안은 m-ZrO₂를 첨가하는 것이다. 그러나 m-ZrO₂가 YSZ에 첨가될 경우 인성은 증가하나 전기전도도가 급격히 저하되기 때문에 첨가제로서의 m-ZrO₂ 가능성은 제외된다. 다른 첨가제로서는 부분안정화 지르코니아(Partially Stabilized Zirconia :PSZ)나 Al₂O₃의 미세한 입자들을 YSZ에 첨가하는 것으로 이들을 첨가할 경우 재료의 전기전도도는 크게 변화되지 않으면서 기계적인 인성은 증가된다. 또한 MgO가 첨가제로서 사용될 수 있으며, 지금까지 YSZ의 인성 증가와 관련 되어 보고된 실험결과는 많지 않다.

전해질의 인성과 강도적인 측면에서 t-ZrO₂가 주목된다. YSZ의 인성이 2~3 MPa m^{1/2} 인데 비해 t-ZrO₂는 약 6.5 MPa · m^{1/2}이다. 또한 500 °C 이하에서는 t-ZrO₂의 입내 전기전도도(bulk conductivity)는 YSZ보다 더 크다. 이것은 t-ZrO₂가 저온 영역에서 SOFC의 전해질로 사용될 수 있음을 의미한다. 그러나 t-ZrO₂는 2 가지 커다란 단점을 소유하고 있다. 즉 t-ZrO₂가 전해질로 사용될 경우 연료전지 운전 시간이 경과함에 따라 준안정상의 정방정상(metastable tetragonal phase)의 성장과 지속적인 변태로 인해 기계적인 퇴화(mechanical degradation)를 겪는다. 또한 t-ZrO₂는 전기전도도의 시효현상(conductivity ageing)을 일으키며, 시효거동은 주로 입계에 불순물이 계속해서 편석되기 때문에 일어난다.

YSZ 이외에 전해질재료로서 안정화 Bi₂O₃가 연구되고 있으며, 약 700 °C에서 YSZ보다 높은 전기 전도도를 갖는다. 그러나 안정화된 Bi₂O₃는 좁아 낮은 산소압력에서는 쉽게 환원되고 10⁻¹³ atm 이하에서 급속으로 환원됨으로 SOFC 전해질로 사용하기가 곤란하다. 여러가지 첨가제로 안정화된 CeO₂의 경우 전기 전도도가 높고 산소분압 10⁻¹⁶ atm 까지 안정화가 가능하나, 전해질로 사용하기 위해서는 연료전지 작동분압 조건인 10⁻¹⁸ atm 까지 CeO₂를 안정화시키는 것이 중요한 과제로 대두되고 있다. 또다른 방법은 수소극쪽에

다른 합금, YSZ와 같은 것을 코팅하는 것으로 이때 고려되어야 할 사항은 YSZ/CeO₂ 계면에서 산소 분압이다.

2. Ceria 계 전해질 제조 및 복합전해질 특성 분석

고체산화물 연료전지 보통 약 1123 - 1323 K에서 운전된다. 최근 연구 목표는 773 - 873 K 혹은 973 - 1073 K까지 높은 운전온도를 줄이는 것이다. 773 - 873 K까지의 작동온도 감소는 메탄올연료를 사용하는 전기자동차의 응용을 가능하게 한다. 973 - 1073 K까지의 감소는 비용의 절감, 빠른 열의 방출 그리고 기계적 강도의 증가 등으로 위해서 합금들을 분리재로써 사용할 수 있기 때문에 앞의 경우보다 더 실용적인 목표이다. 현재의 연구는 후자의 경우로 이루어진다. 이러한 목적을 위해서 YSZ(yttria stabilized zirconia)보다 더 높은 이온 전도도를 갖는 대체 전해질과 YSZ 전해질에 사용되는 전극보다 더 효율적인 전극이 필요하다. 세리아가 도핑된 희토류계 산화물(RDC, R은 보통 Y₂O₃, Gd₂O₃, Sm₂O₃)은 더 뛰어난 이온 전도도로 인해 유용한 전해질로 생각된다.

RDC는 높은 이온 전도도뿐만 아니라 다음의 특성 때문에 더 바람직한 전해질로 생각된다.

① RDC(TEC ~ 12×10^{-6} m/mK)는 YSZ(TEC ~ 10×10^{-6} m/mK)보다 더 높은 열팽창계수를 가지기 때문에 Fe-Cr 합금(TEC > 12×10^{-6} m/mK)과 사용될 때 YSZ보다 더 적합하다.

② RDC는 YSZ보다 더 높은 전극 적합성을 보인다. RDC가 전해질로써 사용된다면 LaMnO₃보다 더 효율적인 La(Fe,Co)O₃가 공기극으로 사용될 수 있고 Ni-YSZ cermet 연료극은 YSZ에서 보다 RDC에서 더 높은 성능을 보일 것으로 기대된다.

그러나 알려진 바와 같이 RDC는 YSZ보다 더 낮은 OCV(open circuit voltage)와 더 높은 전기화학적 산소 투과를 나타내는 높은 전자 전도도를 가진다. 그러므로 dry process, RF ion plating, 혹은 sputtering 등으로 행해지는 공기극의 YSZ 코팅은 전기화학적 산소 투과를 막기위해 고려되어져 왔다. 더 값싼 YSZ 코팅 공정을 위해서는 “wet process”가 실용적 응용 면에서 더 적절하다. 열팽창과 수축 거동의 차이로 인해 wet-process를 이용한 YSZ-GDC 복합 필름의 제조는 어렵다. 그러므로, 샌드위치 구조를 갖는 “RDC-YSZ-RDC” 복합 전해질을 [그림 3-24]과 같이 설계하였다. 이러한 샌드

위치 구조는 다음과 같은 장점이 있다.

- ① 얇은 YSZ 필름은 전자로 인한 전류를 막는다.
- ② YSZ 필름이 충분히 얇다면 더 높은 이온 저항은 RDC 전해질에 비해 무시할 만하다.
- ③ RDC 전해질의 표면은 공기극과 연료극에 대하여 높은 더 전극 활동도를 제공한다.
- ④ YSZ 필름이 충분히 얇다면 RDC의 열팽창 계수와 잘 조화될 것이다.
- ⑤ 샌드위치 대칭 구조는 제작이 용이하고 공소결 공정을 이용하여 비용을 절감할 수 있다.

현 연구의 목적은 세리아-지르코니아-세리아 삼층 복합 전해질의 가능성 조사와 wet co-firing process를 이용한 샌드위치 구조의 전해질의 제조 가능성을 조사하는 것이다.

가. 공소결된 다층 복합 전해질의 제조 및 특성 분석

(1) 복합 전해질 제조 및 특성 조사

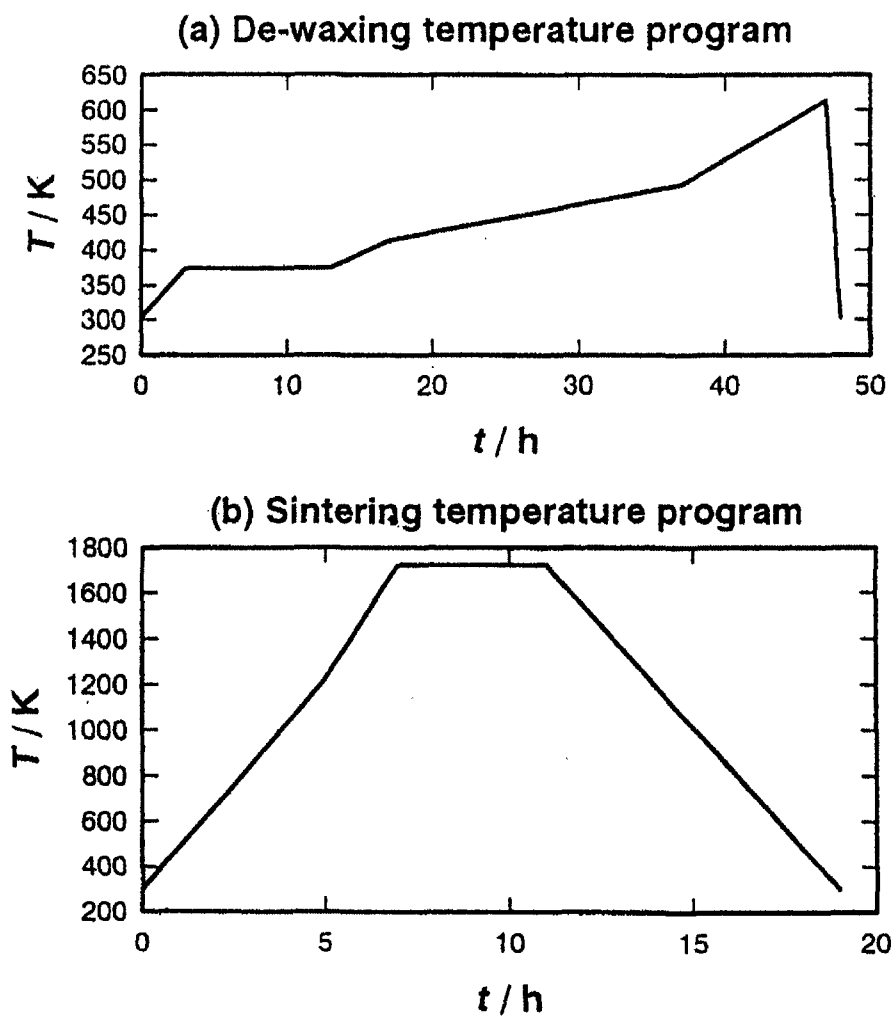
상용적으로 이용되는 GDC(Anan Kasei Co. Ltd., JAPAN)를 하소(1073-1273 K, 1h)하고 불밀링(polyethylene container with YSZ ball, milling over 48 h)하였다. Tosoh-3Y, -8Y, Zircar-4Y 등의 몇몇 YSZ 분말들을 실험하였다. 그러나 이들은 수축율이 잘 맞지 않았고, 그 중 Zicar-4Y가 GDC와 비슷한 수축 거동을 보였다. 그리고 이것을 공소결 공정에 사용하였다.

GDC와 YSZ의 슬러리는 다음과 같이 혼합하여 불밀링을 하였다 : 세라믹 파우더(100 g), 결합제(polyvinylbutyral, 10g), 가소제(di-n-butyl phthalate, 10 cm³), fish oil(2 cm³), triton X(Polyethylene Glycol Mono-p-isooctylphenyl Ether(2 cm³)), 용매(isopropanol 50 cm³, toluen 25 cm³). 박막에서 얻어지는 강도의 증가와 소결동안의 수축 차이를 맞추기 위해 YSZ에 대해서 결합제의 양은 GDC보다 3배정도 많이 첨가하였다. 슬러리의 점도를 조절한 후, doctor blade 공정은 GDC에 500 μm , YSZ에 300 μm 의 blade slit을 사용하였다. 다층 그린 테잎은 doctor blade coating을 겹쳐서 준비하거나 GDC-YSZ-GDC가 요구하는 샌드위치 구조로 GDC와 YSZ 그린 테잎을 직접 고정하였다. 두가지 방법으로 준비된 다층 필름은 차이를 보이지 않았다.

펠렛트(pelletized at 0.2 MPa)에서 4×4×2 mm의 샘플을 채취하여 파우더의 수축 거동을 thermo-mechanical-analyzer(TMA 320, SEIKO Instrument Co., Ltd.)로 조사하였다.

그린 테잎의 수축 거동은 하소와 공소결 공정동안 급냉된 샘플로 조사하였다. 그린 테잎은 [그림 3-21(a)]와 같은 온도 설정으로 왁스를 제거하였고 몇몇 온도 설정으로 하소를 하였다. 최적의 소결 온도 설정은 [그림 3-21(b)]와 같다.

복합 필름의 미시 조직과 원소 분포는 Energy Dispersion X-ray analysis(EDX, Kevex)와 Scanning Electron Microscopy(SEM, Hitachi, S-800)로 분석하였다. 복합 필름의 단면을 평탄한 면으로 만들기 위해 diamond paste($1/4 \mu\text{m}$ 등급까지)로 연마하였다.



[그림 3-21] 세리아-지르코니아 전해질의 왁스 제거와 소결에 대한 온도 설정.

(2) 복합 전해질의 소결 거동 및 미세조직 분석

세리아는 소결이 잘 안되는 재료로 잘 알려져 있다. 그러나 공석출 공정의 농도와 PH의 조절로 낮은 온도(1573 K이하)에서 소결 가능한 RDC 파우더를 만들 수 있다. 1673 K 이하의 온도에서 소결 가능한 파우더를 만들 수 있는 다소 수정된 Pechini process 혹은 carbonate thermal decomposition process와 같은 잘 알려진 다른 공정들이 있다. 두 가지 다른 세라믹 층들을 공소결하기 위해서는 두 성분의 수축 거동이 비슷해야 된다. 몇몇 방법들이 GDC와 YSZ 파우더의 수축 거동을 맞추기 위해서 사용된다. 1073~1273 K에서 하소를 하고 0.5 μm (zirconia ball in polyethylene mill for ~48 h)이하로 밀링을 하면 GDC 파우더의 소결성을 변화시킬 수 있는 것으로 알려져 있다. [그림 3-22]은 TMA로 측정된 GDC와 YSZ 그린 펠렛트의 선수축 거동을 나타낸다. 예비 하소와 밀링은 GDC의 소결 거동을 소결 시작 온도에서 Zircar-4Y와 비슷하게 한다.

그러나 총 수축은 YSZ와 GDC 그린 펠렛트 사이에 차이가 있다. : 총 선수축 길이는 GDC 그린 펠렛트가 약 12 %, YSZ 그린 펠렛트가 약 21 %이다. 이러한 선수축의 차이는 TMA측정 전 그린 펠렛트의 초기 packing 상태에 영향을 미친다. GDC 파우더가 너무 미세해서 YSZ 그린 펠렛트보다 더 높은 밀도를 보인다. 예비 하소와 밀링된 GDC 파우더를 사용하여 다음의 그린 펠렛트의 소결 특성을 비교하였다(GDC, YSZ-4Y, GDC-YSZ-GDC). [그림 3-23]은 YSZ 단층(삼각), GDC 단층(원), GDC-YSZ-GDC 삼층 구조(사각, YSZ단층은 통상의 것보다 세배 더 많은 결합제를 함유)의 부피 변화를 나타낸다. 필름의 초기 크기는 보통 13×13×두께 cm이고, [그림 3-23]에 초기의 크기를 100 %로 표시하였다. de-waxing(~623 K)하면서 GDC와 YSZ 필름사이의 수축에 큰 차이가 있다. 소결(>1223 K)하는 동안에 [그림 3-23]에 보이는 바와 같이 YSZ는 GDC보다 더 높은 온도에서 수축이 시작된다. 이러한 세종류의 총 부피 수축은 약 70-75 %이다. 완전히 matching되지는 않는다. 현재의 연구에서는 예비 하소와 불 밀링의 조절로 de-waxing과 소결중 YSZ와 GDC의 수축 거동이 완전히 일치하지 않는다.

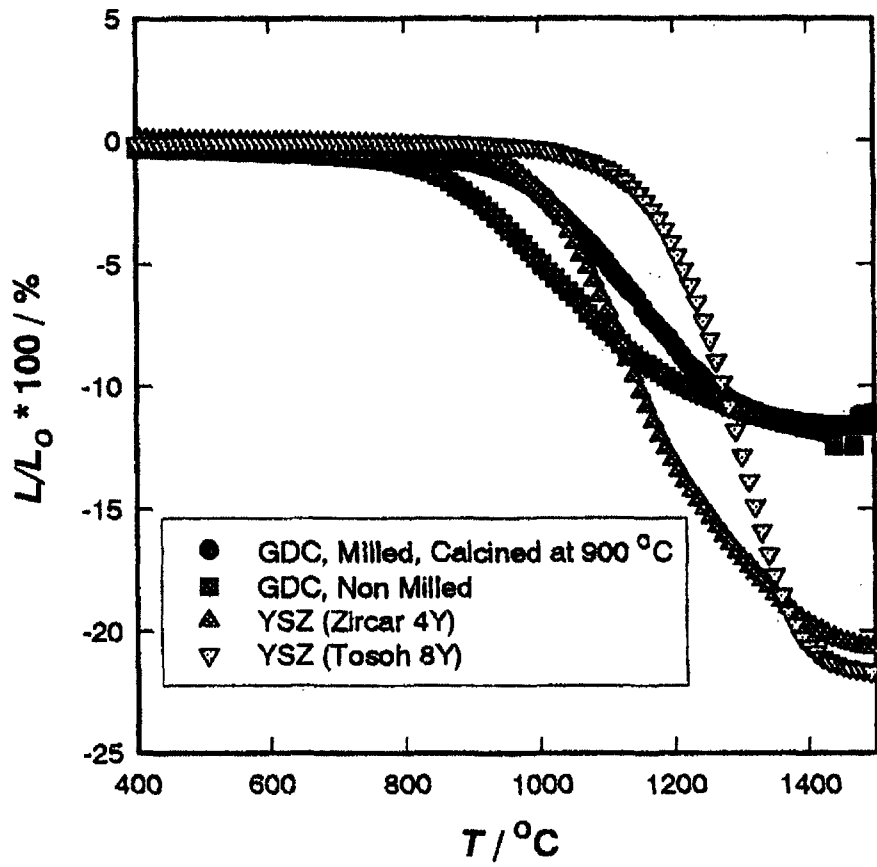
GDC-YSZ-GDC 복합 그린 필름의 예비 공소결 시험에서 de-waxing 중에 균열이나 굴곡이 관찰되지 않았다. 이것은 de-waxing 중에 수축 차이를 광범위하게 허락한다는 의미이다. 공소결하는 중에 복합 전해질 필름에서 균열이 나타난다. 더욱이 GDC-YSZ-GDC 복합 전해질 그린 필름이 소결될 때 박리가 일어난다. 어떤 경우에는 박리된 YSZ 필름에서 균열이 나타나지 않는다.

위의 관찰을 기초로 하여 다음과 같이 공소결동안에 YSZ와 GDC가 독립적으로 거동을 한다고 가정을 하였다. GDC-YSZ-GDC 필름에서 가장 외측의 GDC 필름이 먼저 소결된다. 외측의 GDC가 치밀해졌을 때 내부의 YSZ는 아직 소결되지 않아 기공이 남아있다. 치밀화는 YSZ와 GDC 필름 양쪽 모두 1723 K에서 일어난다. 그러나 YSZ와 GDC 필름은 박리를 보이는 온도에서 급냉 되었기 때문에 접합되지 않았다.

이러한 가능성들을 기초로 하여 표준보다 세배정도 더 많은 결합제를 함유한 binder-rich YSZ 그린 필름을 도입하였다. binder-rich 필름의 수축이 판의 수직인 방향으로 일어난다면 이것은 GDC 테잎의 소결에 심각한 영향을 주지 않고 매우 얇은 필름을 만든다. 또한 온도 설정이 소결 거동에 향상된 영향을 미칠 것이라고 생각된다. 1223 ~ 1723 K사이의 온도 설정으로 실험되었다. 200 ~ 300 K/h의 승온 속도가 가장 좋다. 왜냐하면 1723 K에서 급냉될 때 이 온도에서 YSZ와 GDC 박리판에 균열이 없었기 때문이다. 다음 단계는 YSZ와 GDC 필름의 좋은 접합을 얻는 것이다. 이러한 목적을 위해서 두 필름의 접합과 고용체의 형성을 위해서 1823 K까지의 공소결이 필요하다. 이 단계에서는 더 낮은 승온 속도가 적용되어야 한다. : 1723 ~ 1823 K까지 100 K/4h의 속도로 승온하였다([그림 3-22]).

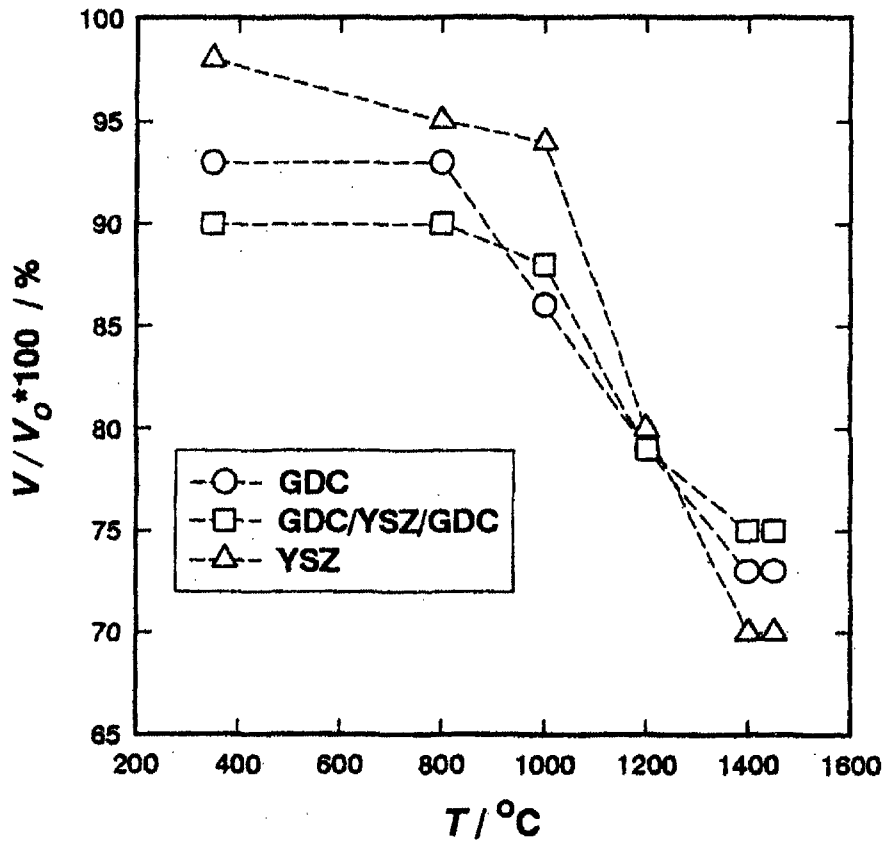
이러한 기술들을 이용해서 wet co-fire process로 복합 전해질 필름을 제작하였다. [그림 3-24]은 공소결 필름의 한 예이다. 치밀하고 얇은 YSZ 필름은 치밀하고 두꺼운 GDC 층들 사이에 삽입되었다. GDC 그린 필름에 500 μm 의 blade slit을, binder-rich YSZ 그린 필름에 300 μm 의 blade slit을 사용하였을 때 70 μm 의 GDC와 7 μm 의 YSZ로 구성된 복합 전해질 필름을 얻을 수 있었다. 만들어진 필름은 보통 굴곡이 있어서 하중과 함께 핫프레싱하여 편평해진다. 평탄한 필름을 얻기 위해서 두 단계의 소결 과정이 적용되었고 효과적이었다. 이러한 공정에 첫 번째 단계는 1773 K까지 소결을 하고 이후 평탄한 알루미늄으로 압력을 가하면서 1823 K에서 재소결된다. 이러한 공소결 방법은 YSZ와 GDC 필름을 분리하여 소결하는 것과 동일하다고 생각된다. 그러나 하중을 가하는 소결에 의해 얇은 YSZ 필름과 두꺼운 GDC 필름을 접합한다는 것은 거의 불가능하나 단지 공소결에 의해서 가능하다.

Linear shrinkage behavior of pellets



[그림 3-22] GDC와 YSZ 그린 페렛트의 선수축 거동

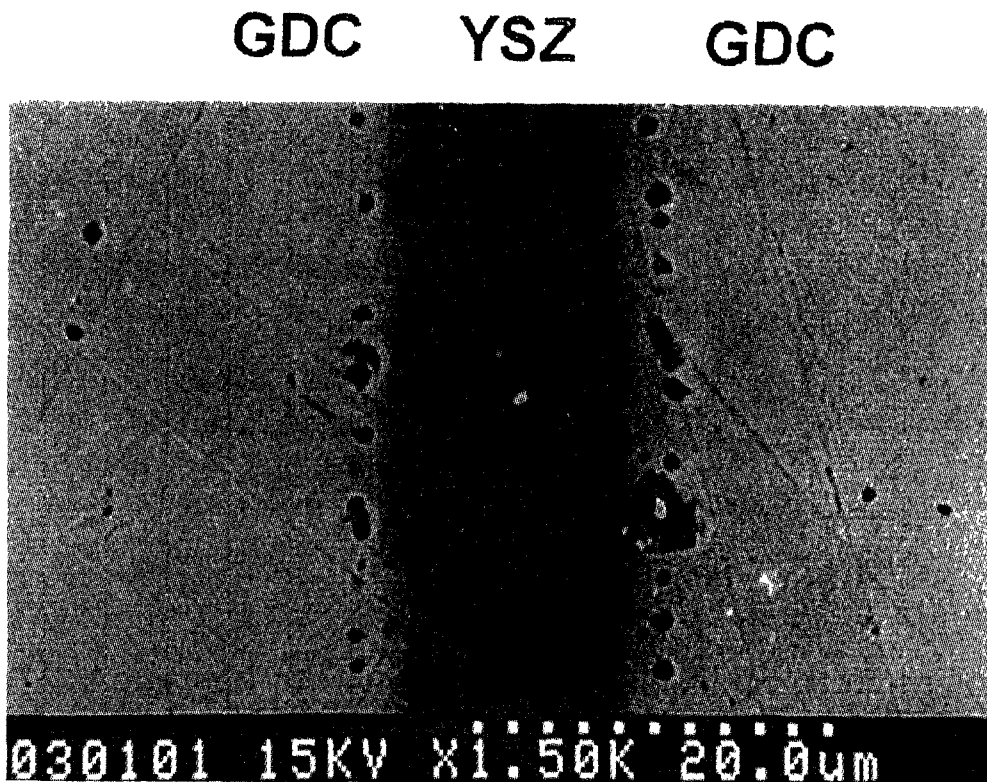
Shrinkage behavior of electrolyte films



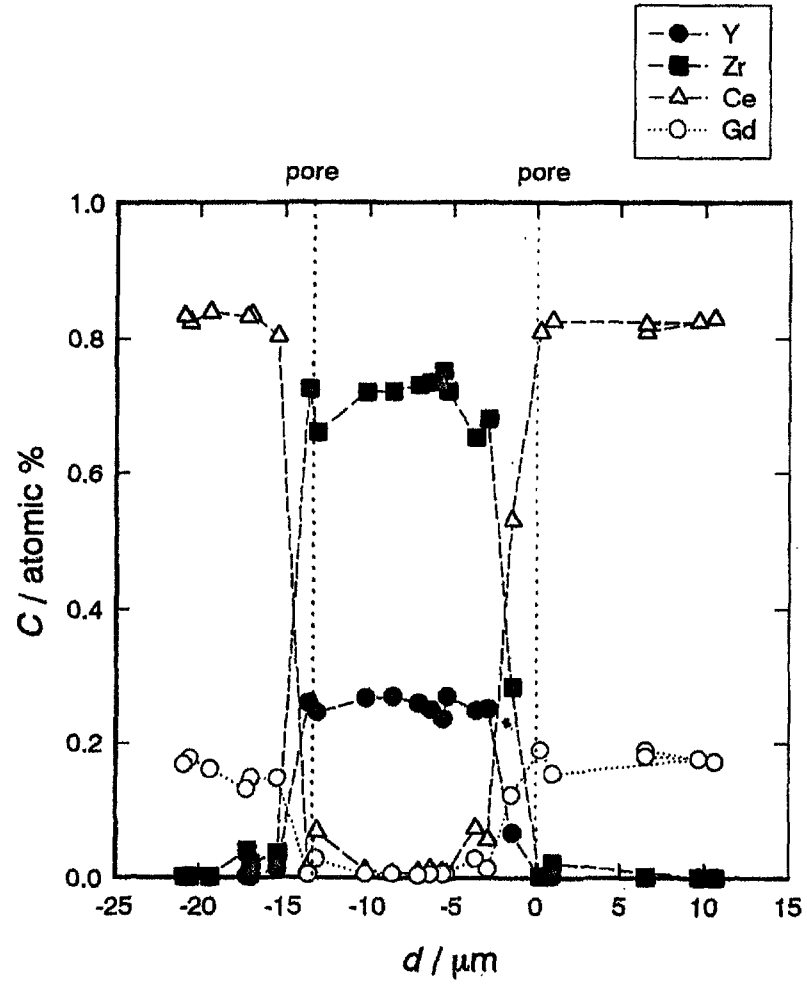
[그림 3-23] 각 전해질 그린 필름에 대한 부피 수축 거동.

초기 부피 : $13 \times 13 \times \text{thickness (about 15) mm}^3$, $V/V_0=100$ %]

[그림 3-24]에 보이는 것과 같이 위에서 설명한 특별한 방법으로 치밀한 GDC와 YSZ 층들을 얻을 수 있었다. 그러나, GDC와 YSZ 층의 계면에 항상 기공(pore)이 존재한다. 이러한 기공들은 치밀화 과정에서 Ce와 Zr의 확산에 의해서 형성된다. [그림 3-25]는 GDC/YSZ/GDC 3층 복합 전해질 필름에서 원소의 분포를 나타낸다(SEM으로 관찰). YSZ와 GDC사이에서 고용체 층이 형성된다고 생각된다. [그림 3-25]에서 기공 배열의 위치를 선으로 보여준다. 이러한 선들은 Ce-rich 지역이다. 이러한 현상은 YSZ에서 Ce^{4+}/Gd^{3+} , GDC에서 Y^{3+}/Zr^{4+} 의 확산도 차이와 관계되는 Kirkendall 효과 때문인 것으로 보인다. 이렇게 비슷한 현상을 Sakka 등이 보고한 바 있으나(1993), 이런 확산 과정을 알기 위해서는 더 정확한 분석이 필요하다.



[그림 3-24] GDC/YSZ/GDC 3층 복합 전해질 계면의 SEM 사진.



[그림 3-25] GDC/YSZ/GDC 3층 복합 전해질의 원소 분포.

(● : distribution of Y, ■ : distribution of Zr,

○ : distribution of Gd, △ : distribution of Ce)

나. 복합 전해질의 전도도

(1) 전기 전도도의 측정

공소결된 필름의 공기 중에서 복합 AC 임피던스 분석은 10 mV로 100 MHz에서 1 MHz까지 임피던스 분석기(SI 1260, Solatron)를 사용하여 측정하였다. 총 저항은 cole-cole plot에서 arc의 실제축의 절편으로부터 얻었다. 전해질 필름의 양쪽면 위에 백금 전극을 4개의 백금 선으로 붙였다. 산소 분압은 100 ml/min의 속도로 공기를 불어서 일정하게 하였다. 전기 전도도는 필름의 면적, 두께, 저항으로부터 계산된다.

(2) 결과 분석

전해질 필름의 전기 전도도는 [그림 3-26]에 온도 역수의 함수로써 요약되었다. GDC 단층 필름은 가장 높은 전도도와 낮은 활성화 에너지(0.612 eV)를 보인다. GDC-YSZ-GDC 필름의 전도도는 "YSZ-8Y"와 거의 비슷하다. 그리고 "YSZ-4Y"보다는 뛰어나다. GDC-YSZ-GDC 필름의 활성화 에너지(0.866 eV)는 GDC보다 더 높고 "YSZ-8Y(0.915 eV)보다는 약간 낮다. GDC-YSZ-GDC 필름의 미세조직([그림 3-24])에서 YSZ의 두께는 7 μm , GDC의 두께는 70 μm 이다. YSZ 필름의 두께로부터 YSZ의 전도도에 대한 영향은 거의 없는 것으로 평가된다 : 우리는 GDC 단층 필름에 대한 것과 마찬가지로 GDC-YSZ-GDC 복합 전해질 필름에 대한 거의 똑같은 이온 전도도를 기대하였다. 그러나 [그림 3-26]에 보이는 바와 같이 GDC-YSZ-GDC 필름은 더 낮은 전도도를 보인다. 이러한 낮은 전도도는 GDC와 YSZ 사이의 열팽창 계수의 mismatch로 인한 부분적인 박리, GDC-YSZ 계면에서의 기공 형성, GDC-YSZ 고용체의 형성이 원인이다.

YSZ-GDC 혼합층의 삼입(GDC-(YSZ/GDC)-YSZ-(YSZ/GDC)-GDC, 5 layered composite films)은 열팽창 계수의 차이로 인하여 기계적 응력을 완화하는 것으로 조사되었다. 이렇게 개선된 구조가 기계적 강도를 향상시킨다. 그러나 이러한 구조는 [그림 3-26]과 같이 낮은 전도도와 높은 활성화 에너지를 나타내어 유용하지 않다. GDC-YSZ-GDC 3층 필름보다 낮은 전도도는 YSZ와 GDC 층사이의 계면과 YSZ-GDC 혼합층에서의 많은 기공에 기인한 것이다.

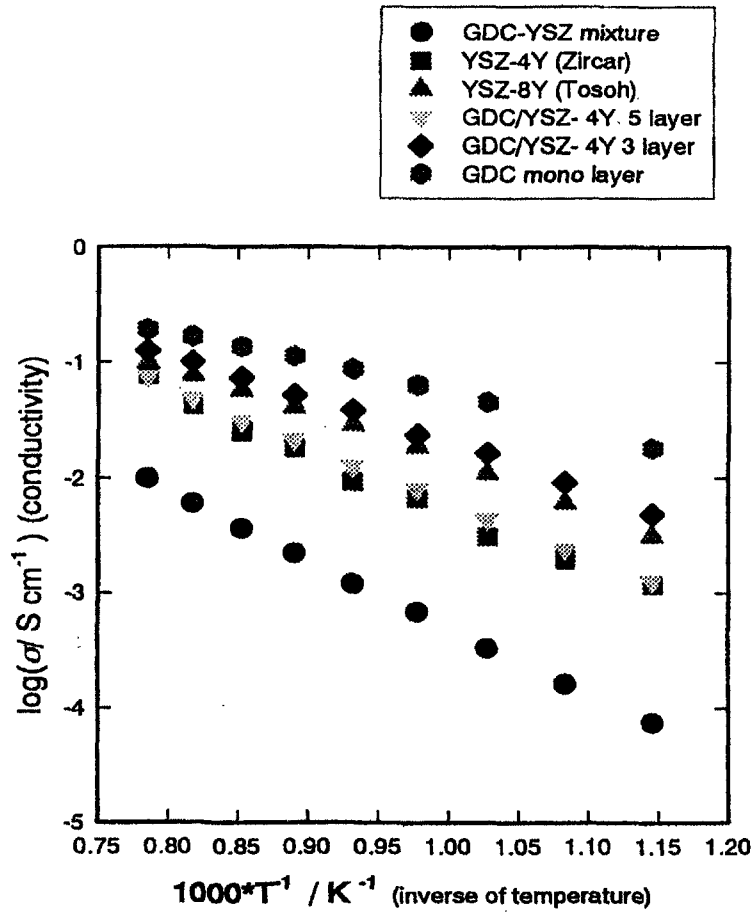
YSZ/GDC 혼합 단층 필름(YSZ : GDC = 50 : 50 mol%)을 조사하였고, 만족스럽지 못한 이온 전도도와 높은 활성화 에너지(1.25 eV)를 나타내었다. YSZ-GDC 혼합물의 미세 구조는 단층 필름에서 매우 다공질이다(20-30 % 기공도). 그러나, GDC와 YSZ 계면에서의 기공 배열은 이온 전도도에 대한 저항을 유발시킨다는 것은 의심의 여지가 없다. 그러

나 이러한 기공들이 낮은 전도도를 유발시키는 원인이라고 결론 짓기는 어렵다. 왜냐하면 기공의 부피비는 충분히 높지 않기 때문이다. 또한 GDC-YSZ 고용체는 GDC-YSZ 복합 전해질 필름의 낮은 전도도에 영향을 미칠 수도 있다.

다. 복합전해질의 특성 분석

고용체 형성은 GDC-YSZ-GDC 복합 전해질의 실현에 대한 중요한 인자임이 확실하다. 공소결 공정에 의한 복합 전해질 필름을 제작하기 위해서 고용체의 형성은 구성 필름의 박리를 막기 위해서 부득이하다. 복합 전해질 필름은 열팽창 계수로 인해 유발되는 응력을 완화하기 위해서 개선된 복합 구조를 갖는 것이 좋다. 개선된 구조를 위해서 고용체 상은 단상 필름 사이에 삽입되어야 한다. 그러나 고용체의 형성은 GDC-YSZ-GDC 복합 전해질의 이온 전도도를 감소시키고 이온 전도에 대한 활성화 에너지를 유발시킨다. Ananthapadmanabhan 등은 YSZ-YDC에서 고용체는 YDC와 YSZ보다 낮은 이온 전도도와 높은 활성화 에너지를 갖는다고 보고하였다. 전도도를 감소시키는 또 다른 요인은 복합 전해질 필름에서 GDC-YSZ 계면의 기공 형성이다. 그러므로 기공의 제거와 매우 얇은 고용체 상의 형성은 미래의 연구에서 수행될 것이다.

환원 분위기에서 GDC의 격자 팽창은 심각한 문제로 대두된다. 측정된 산소 포텐셜 profile([그림 3-26])에 의하면 환원면의 GDC 필름은 팽창할 것이나 산화면의 GDC와 YSZ는 팽창하지 않는다. 이러한 열팽창은 열팽창 차이에 의해 일어나는 것 보다 약 10 배이다. YSZ와 GDC사이의 열팽창 계수 차이가 1273 K에서 약 0.2%인데 반해 격자 팽창으로 인한 차이는 1-2 %라고 보고 되어졌다. GDC의 격자 팽창을 줄이기 위해서 YSZ 층은 더 낮은 산소 분압 면에 접해져야 한다. 공소결 wet process를 적용하기에 어려움에도 불구하고, YSZ/GDC 2층 구조가 제안된다. 대체할 만한 후보는 다음의 구조들이다 : Anode/YSZ thin layer/GDC thick layer/YSZ thin layer/Cathode. 연료극 면의 얇은 YSZ 층은 YSZ-GDC 복합 전해질 필름의 격자 팽창을 줄일 것으로 기대된다. Mehta 등의 보고에 의하면 연료극/전해질의 과전압을 증가시키고 격자 팽창의 차이는 얇은 YSZ 층을 파괴시킨다. 이러한 복합 전해질 필름은 여전히 미래의 과제이고 이러한 복합 전해질의 재현성을 개선시킬 필요가 있다.



[그림 3-26] 온도 함수로 나타낸 복합 전해질 필름의 전도도

(●:GDC-YDZ mixture films, ■:YSZ-4Y(Zircar), △:YSZ-8Y(Tosoh)
 ▼:GDC/YSZ-4Y 5 layered composite, ◆:GDC/YSZ-4Y 3 layered composite
 ★:GDC mono layer).

지금까지의 결과들을 요약하면 다음과 같다.

- ① GDC-YSZ-GDC 샌드위치 구조로 되어있는 복합 필름은 YAZ의 binder-rich 그린 테잎의 사용하고 온도 설정의 조절하여 wet co-fire process로 만들었다.
- ② 복합 필름의 전기 혹은 이온 전도도는 전도성이 나쁜 고용체 상의 존재로 인하여 이론적 전도도만큼 높지는 않았다.
- ③ 고용체의 형성은 박리되지 않는 복합 필름을 제작하는 중요한 인자이나 전기 전도도에 나쁜 영향을 끼친다.
- ④ 세리아 전해질은 나쁜 기계적 강도, 열팽창 계수의 차이 그리고 환원 분위기에서의 격자 팽창으로 인해 실용적인 사용은 어렵다.

현재의 연구에서 열팽창 계수의 차이는 극복할 수 있는 것처럼 보이나 환원 분위기에서 격자 팽창으로 인한 기계적 강도의 개선이 여전히 문제로 남아 있고 앞으로 연구될 필요가 있다.

3. Galate 계 전해질 제조 및 특성 조사

현재 고체산화물 연료전지는 주로 1173-1273 K에서 운전되고 있으나 합금연결재를 사용하기 위해서 운전온도를 낮추기 위한 많은 연구들이 진행되고 있다. SOFC에 있어서 전해질로 사용되는 YSZ는 1073 K 아래의 온도에서는 매우 낮은 이온전도도를 가지고 있기 때문에, YSZ보다 이온전도도에 있어서 몇 배 높은 새로운 전해질 재료를 찾기 위한 연구가 진행되고 있다. 최근 일본 Ishihara 교수 그룹은 YSZ보다 몇 배 큰 이온 전도성을 갖는 $(La,Sr)(Ga,Mg)O_{3-\delta}$ (LSGM)이 SOFC의 새로운 전해질 재료로써 사용될 수 있음을 보고하였다[34]. 전해질로써 쓰이는 이러한 재료의 특성을 정공과 전자 전도도의 크기 관점에서 조사하였으며, 전 범위의 산소분압 하에서 정공과 전자 전도도는 아주 작았으며, 최적의 두께는 전자와 정공의 전도도에 기인한 joule 손실과 short-circuit loss를 최소화하기 위해서 1073K에서 0.5 A/cm²의 전류하에서 약 50 μ m인 것으로 나타났다[35].

또한 SOFC용 전해질로써 이러한 재료들을 사용하기 위해서는 화학적 안정성과 기계적 강도 또한, 훌륭한 전기적인 특성을 얻기 위한 중요한 요구조건이다. LSGM에 대해서 화학적 안정성에 대한 몇 가지 흥미로운 현상들이 보고되었다. 전해질의 2상간의 상호 확산이나 석출로 인해 셀의 성능이 크게 감소될 수 있다. 이러한 확산 이동이 분위기에 매우 의존적이며, 고체산화물 연료전지의 전해질로 사용되기 위해서는 특히 환원성 분위기에서의 화학적 안정성이 매우 중요하게 된다. 본 연구에서는 최근에 각광을 받고 있는 LSGM 전해질의 가능성을 조사하기 위해 환원성 분위기에서 화학적 안정성을 검토하였다.

가. Galate 전해질 제조 및 특성 시험

시편의 조성은 $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}$ (LSGM9182)이었다. La_2O_3 (Wako, 99.99 %), Ga_2O_3 (Wako, 99.99 %), $SrCO_3$ (Rare Metallic, 99.9 %), MgO (Rare Metallic, 99.9 %)를 정량한 후 혼합하고, 에탄올을 첨가하여 지르코니아 볼을 사용하여 24시간동안 밀링을 실시하였으며, 1223 K, 공기분위기에서 10시간동안 하소시켰다. 하소된 분말은 마노유발에서 분쇄하였으며, 일축가압하여 디스크형태로 제작하였다. 제작된 디스크를 1773 K, 공기분위기에서 5시간동안 소결한 후 다결정 LSGM9182은 높은 상대밀도를 지니고 있었다 (99 %이상). 소결된 전해질의 양쪽 표면은 3, 1, 1/4 μ m 입도의 다이아몬드 페이스트를 이용하여 연마하였다. 연마된 LSGM9182 시편들에 Pt 망을 부착시키고, 관상형 전기로에

설치하였다. 시편들은 293K에서 물로 버블링된 가습 수소가스를 50ml/min 흘려주면서 1073 K 와 1273 K에서 100시간동안 어닐링 처리를 하였다. 튜브내의 산소분압(PO_2)은 1073 K에서 2×10^{-22} atm 이었고, 승온 속도는 100 K/h 이었다. 환원성 분위기에서 어닐링을 실시한 후 XRD를 이용하여 LSGM9182 시편의 표면을 분석하고 그 결과로부터 환원성 분위기에서 화학적 안정성을 토의하였다.

나. 환원성 분위기에서 galate 전해질의 화학적 안정성

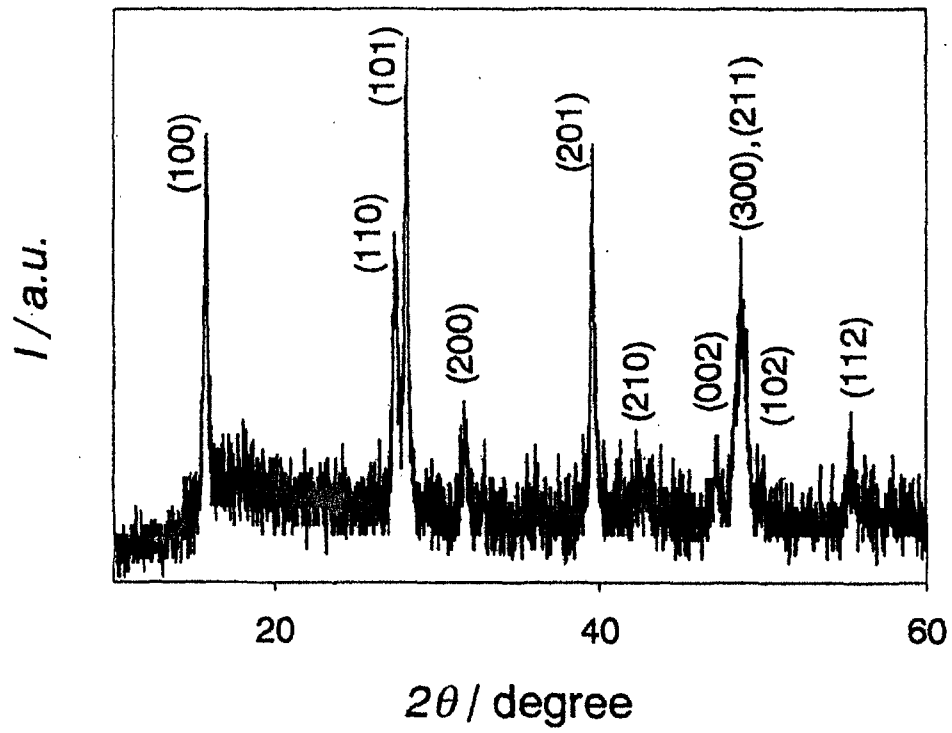
현재의 연구에서 어닐링된 LSGM9182의 앞면과 뒷면의 결과를 구별하였는데 이는 앞면의 경우와 달리 뒷면은 어닐링 동안 직접적으로 Pt와 접촉되어 있어 Pt에 의해서 직접적인 영향을 받기 때문이다. 1273K, 환원분위기에서 100시간동안 어닐링한 후 LSGM9182의 표면은 하얀색의 분말로 덮혀 있었다. 분말은 XRD분석을 통해서 [그림 3-27]에 나타낸 것과 같이 $La(OH)_3$ 인 것으로 판명되었다. $La(OH)_3$ 는 어닐링 온도로 부터 냉각하는 동안에 물과 반응해서 생긴 La_2O_3 로부터 생성된 것으로 판단된다. La_2O_3 가 $La(OH)_3$ 로 수화되는 경우에, 큰 부피 팽창이 시편의 표면을 파괴한다는 사실은 잘 알려진 바이다. [그림 3-28]는 아세톤 초음파 세척으로, $La(OH)_3$ 를 대부분 제거시킨 후에 1273K에서 어닐링한 LSGM9182의 앞면과 뒷면의 XRD 분석결과이다. $LaSrGaO_4$ 는 제 2 상으로 양쪽패턴에 검출되었으며, 앞면에서 La_2O_3 가 추가적으로 검출되었다. [그림 3-29]는 1073K에서 어닐링된 LSGM 표면의 XRD 분석결과이다. 뒷면 쪽에는 $LaSrGaO_4$ 와 La_2O_3 피크가 검출되었지만, 앞면쪽에는 단지 적은양의 La_2O_3 피크가 검출되었다.

또한 조성 분석을 통해 환원성분위기에서 어닐링 시킨 LSGM9182 표면부근에서 Ga 원소가 고갈되는 것을 확인하였다. 최근 실험 결과들은 환원성 분위기에서 Ga 고갈현상은 LSGM9182의 고유성질인 것으로 판단된다. 1073 K가 넘는 고온의 환원성 분위기에서 Ga_2O_3 의 증기압은 시편으로부터 증발될 수 있을 만큼 매우 높았고, 결과적으로 La_2O_3 가 표면부근에 형성되었다. 또한 Sr이 La_2O_3 층으로부터 내부로 이동하였고, LSGM9182 원래상에 Sr이 형성된 층인 $LaSrGaO_4$ 가 형성되었다. Ga 고갈층 지역에 Mg이 약간 과잉으로 나타나지만, XRD 분석 결과 Mg를 함유한 어떠한 화합물도 형성되지 않았으며, 따라서 Mg는 La_2O_3 나 $LaSrGaO_4$ 으로 고용된 것으로 판단된다.

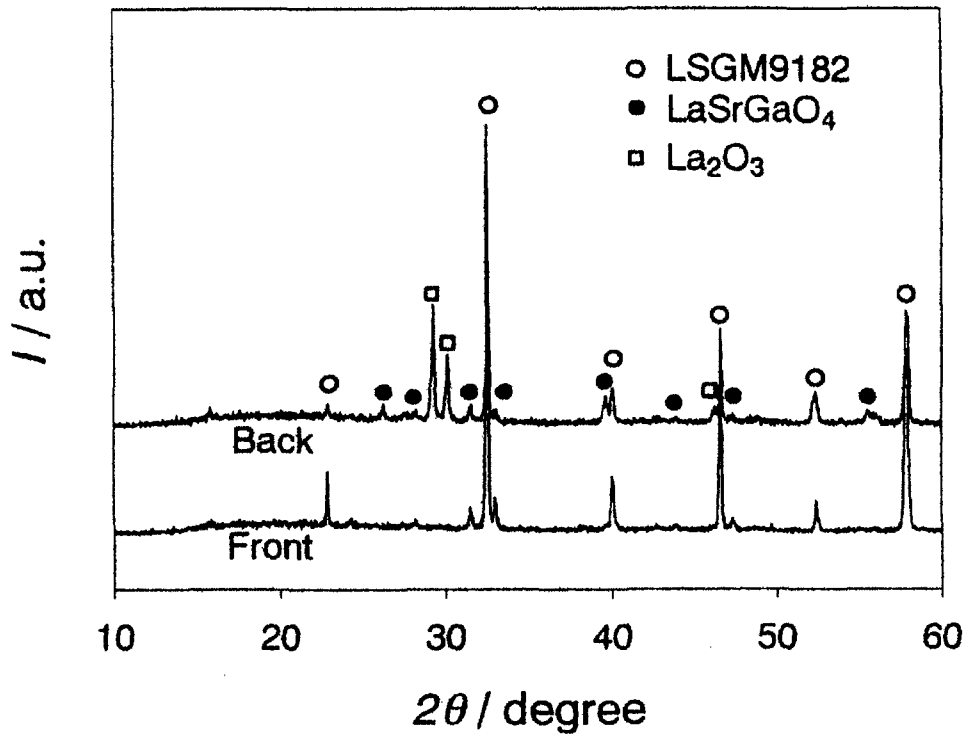
복잡한 산화물에서 하나의 원소들이 표면부근에서 증발하였을 때, 잔류원소들은 치밀하거나 다공질의 층을 형성하였다. 만약 치밀한 층이 형성되었다면 휘발되어진 원소들은 치

밀한 층에서 새로운 표면으로 확산되어야만 한다. 어떤 경우에는 확산과정이 휘발속도에 의해서 결정된다. 반면에 만약 잔류 원소들이 다공성층을 형성한다면 휘발은 시간비율의 감소없이 계속적으로 진행된다. 표면 및 파괴 단면을 조사한 결과 기공의 존재와 작은 균열이 많이 있음을 확인할 수 있다. 결과적으로 Ga 휘발비율은 거의 일정하게 일어나는 것으로 생각된다. 따라서 다공성 층의 두께는 연속적으로 증가할 것이다. 대기 중에서 시편이 어닐링 온도로부터 쿨링될 경우, 표면의 La_2O_3 대부분이 H_2O 와 반응하고, $\text{La}(\text{OH})_3$ 를 형성한다. 따라서 표면은 $\text{La}(\text{OH})_3$ 로 덮혀 있게 된다.

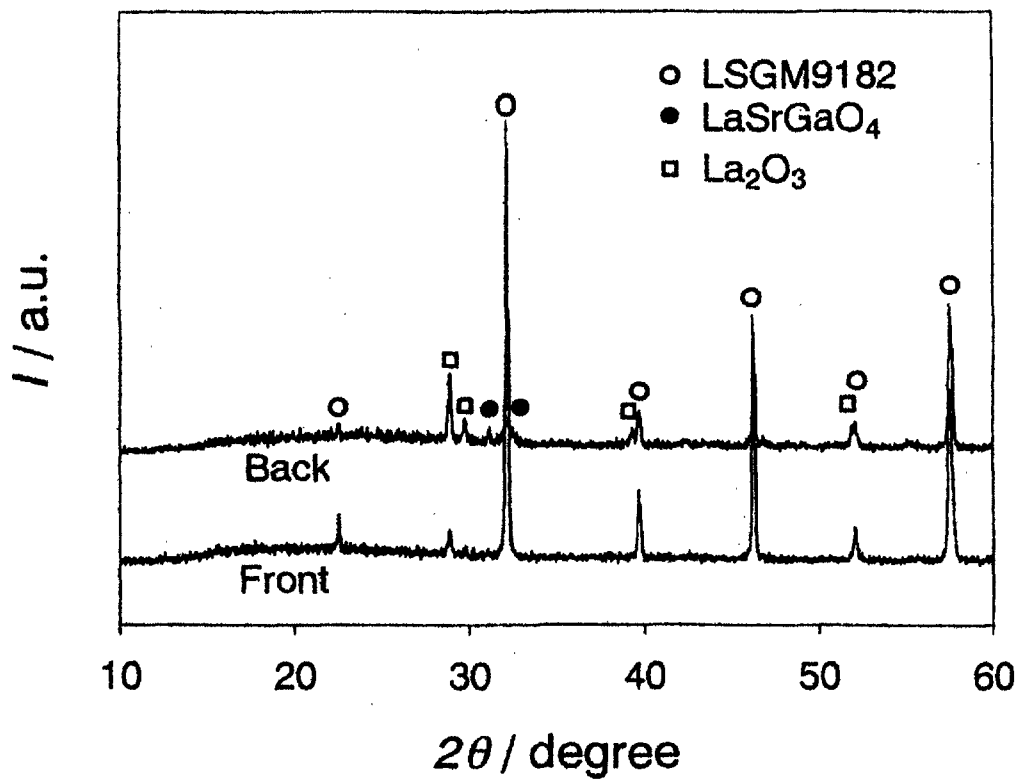
요약하면, 환원성 분위기에서 LSGM 전해질을 유지시키면 표면으로부터 Ga의 고갈현상을 유발시킨다. 이것은 $\text{Ga}_2\text{O}(\text{g})$ 와 $\text{Ga}(\text{g})$ 의 형성속에서 Ga-O 원소의 증발을 야기시킨다. La_2O_3 와 LaSrGaO_4 의 분해된 반응물은 LSGM9182 표면부근에서 형성되었고, 그것들의 형상은 치밀하지 않고 다공성을 지녔다. 따라서 휘발은 시간의 함수로써 계속적으로 진행될 것이다. 이러한 결과를 통해서, LSGM 전해질이 좋은 전기전도도를 가지고 있기는 하지만, LSGM9182 전해질이 SOFC 구성요소로 사용될 경우 심각한 문제를 야기시킬 수 있음을 알 수 있었다. LSGM9182를 사용해 SOFC를 구성하기 위해서는 Ga 원소 증발을 감소시키기 위하여, LSGM내에 다른 원소를 첨가한다든지, SOFC의 작동온도를 낮추어야 하는 등, 더 많은 연구들이 진행되어야 할 것이다.



[그림 3-27] 1273 K에서 어닐링한 후 LSGM9128 전해질 표면에 형성된 흰 분말의 XRD 패턴



[그림 3-28] 1273 K에서 어닐링한 후 LSGM9182 표면의 XRD 패턴



[그림 3-29] 1073 K에선 어닐링한 후 LSGM9182 표면의 XRD 패턴

제3절 연결재 기술 개발

1. 세라믹 연결재 특성 및 요구조건

분리판(separator) 또는 바이폴라판(bipolar plate)라고도 불리는 연결재는 산화 및 환원의 양쪽 분위기에서 화학적으로 안정하고 높은 전자전도도를 가지며, 열팽창율이 전해질과 비슷한 재료이어야 한다. LaCrO_3 계 재료는 산소분압이 $1.0 \sim 10^{-20}$ atm의 넓은 범위에서 안정화 화합물이기 때문에 연결재로서 각광을 받고 있다. 웨스팅하우스사는 EVD(Electrochemical Vapor Deposition)법에 의해 $\text{LaCr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ 를 코팅하여 연결재로 사용하고 있다. 그러나 이 재료는 열팽창율이 YSZ 보다 약간 작다는 것과 Mg가 B 원자 위치의 Cr과 치환되므로 전도율이 크지 않다는 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해 A 원자위치의 La를 Sr이나 Ca로 치환시킨 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$, $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CrO}_3$ 등이 연결재의 재료로 사용 가능하다. 이러한 연결재의 제조상의 문제점으로는 EVD 공정상에서 SrCl_2 와 수증기의 반응 시 열역학적 평형과 Sr 산화물 형성의 어려움이다.

또한 내열금속재료를 연결재로 이용하고자하는 연구가 진행되고 있으며, Ni, Cr, Fe를 주성분으로 하는 Inconel 등 내열성 금속과 그 금속위에 전도성 산화물을 코팅한 재료들이 연구되고 있으며, 최근에는 Plansee에서 개발된 CrFeY_2O_3 합금이 주목되고 있다. 일반적으로 금속은 세라믹 연결재에 비해 전자전도도 및 열전도도가 높으며, 제조가 용이하고 강도가 크다는 장점을 갖고 있다. 그러나 고온에서 합금의 산화는 불가피하기 때문에 전기적으로 전도성을 가지고 화학적으로 안정한 보호피막을 형성시키는 것이 매우 중요하다. 금속합금의 개발 초기 단계에서는 산화피막의 형성에 의한 전자전도도 감소가 커다란 관심사이었으나, 이것은 LaMnO_3 등 전자전도도를 가진 페로브스카이트계 산화물의 코팅에 의해 해결 가능한 것으로 여겨진다. 이러한 금속 코팅 효과는 약 8000시간까지 유효함이 증명되었다. 금속재료에 있어 매우 심각한 문제는 전해질 YSZ와의 열팽창계수의 차이이다. 이러한 관점에서 CrFeY_2O_3 합금이 전망이 밝은 것으로 여겨진다. 또 다른 고려사항은 연결재 및 구성요소간의 gas sealing 문제이며, 전지의 장시간 운전 및 안정성 확보를 위해 매우 중요하다.

요약하면 연결재는 다음과 같은 요구조건을 만족해야 한다.

- ① 연료와 공기에 대한 화학적 안정성

- ② 높은 전자전도도
- ③ 낮은 이온 전도도, 특히 산소이온 전도도가 없어야 한다.
- ④ 높은 열전도도
- ⑤ 전해질 등 다른 구성요소와의 열팽창계수가 비슷해야 한다.
- ⑥ 높은 기계적 강도
- ⑦ 반응기체가 새지 않도록 밀도가 높은 재료이어야 하며, 제조가 용이해야 한다.
- ⑧ 다른 구성재료 특히 전극, 전해질과의 반응성이 없어야 한다.
- ⑨ 기체 밀봉이 용이하고 전기적 접촉이 좋아야 한다.

상기의 요구조건들을 만족하는 세라믹재료로는 현재까지 LaCrO_3 가 가장 적합한 재료로 개발되어져 왔다. LaCrO_3 는 연료 및 산화분위기에서 전자 전도도가 높고 화학적으로 안정하며, 다른 구성요소들과의 반응성도 크지 않은 것으로 평가되고 있다.

LaCrO_3 는 여러가지 제조공정으로 만들 수 있으며, 원통형의 경우 EVD, plasma spraying 방법으로 제조되어져 왔다. 평판형의 경우는 Tape Casting, CVD, plasma spraying, Tape calendering으로 제조되고 있으며, 최근에서 더 얇은 층을 만들기 위해 증착기술들을 개발중에 있다. 상기의 모든 제조 공정을 수행하기에 앞서 연결재 시료들은 분말형태로 먼저 제조되어야 하는데 분말제조 또한 몇가지 제조공정이 있다. 고온에서 고체산화물들을 섞어 고상반응을 통해 분말을 제조할 경우, 순도, 조성균일성 및 반응성 등에 있어 문제가 발생할 수 있다. 그래서 일반적으로 고상 반응법에 비해 용액을 이용하여 LaCrO_3 분말을 제조하는 것이 유리하다. 용액 합성을 통해 LaCrO_3 를 제조하는 방법은 구연산염(citrate)을 이용하는 법과 질산염(Nitrate)을 이용하는 방법이 있다. 이 제조공정에서는 각각의 염들을 적당량 혼합한 후 반응시켜 석출분말을 제조하고 그 다음 이것을 하소(calcination)시켜 미세한 분말입자를 만든다. 이 과정을 통해 25~100 nm 의 미세한 분말을 얻을 수 있다.

LaCrO_3 는 상온에서 orthorhombic 구조를 가진다. 240~290 °C 에서 rhombohedral 구조로 변태하며, 약 1000 °C 에서는 hexagonal 형태로 천이한다. 온도를 더욱 증가시키면 1650 °C 부근에서 cubic 상으로 천이한다. 일반적으로 LaCrO_3 의 unit cell 부피는 온도가 증가함에 따라 선형적으로 증가하고, 열팽창 계수는 orthorhombic 구조에 비해 cubic 일 경우가 더 크다. 또한 LaCrO_3 의 상변태는 열팽창계수 뿐만아니라 전기전도도 및 다른

물리화학적 성질들을 변화시킨다.

LaCrO₃는 산화분위기에서 산소 양론성(stoichiometry)을 지나 환원분위기에서는 산소 이온 부족현상을 겪는다. Orthohombic-rhombohedral 변태가 일어나는 온도는 La 양에 의존하며 La/Cr 비율이 증가할수록 증가한다. LaCrO₃는 La 또는 Cr 원자위치에 다른 양이온들로 치환될 수 있으며, 이 첨가원소들은 La 원자위치에서는 Sr, Ca 등이 Cr 위치에서는 Mg, Co, Zn, Cu, Ni, Al, Fe 등이 주로 사용되고 있다. 낮은 원자가 이온들로 LaCrO₃가 치환될 경우, 상변태, 전기전도도, 산소 양론성, 열팽창계수등이 변화된다. La 원자를 Sr로 치환하게 되면 상변태 온도가 낮아지고 상온에서 rhombohedral 구조가 안정하게 된다. Ni이나 Ca로 치환될 경우 변태온도가 상승하며, Mg로의 치환은 변태온도에 영향을 미치지 않는다.

LaCrO₃는 Cr 이온의 3d에 있는 공공(hole)에 의해 P형 반도체가 되며, 산화분위기에서 La 나 Cr 위치에 낮은 원자가 이온으로 치환이 일어난다. 이 때 Cr³⁺가 Cr⁴⁺로 전하 보상 현상의 나타나 전자전도도가 증가한다. 환원조건에서 전하보상은 산소공공의 형성에 의해 일어나므로 전자전도도의 변화는 없다. 통상적으로 LaCrO₃에 적절한 전자전도도를 주기 위해 2가의 원소들로 치환되며, Sr, Ca, Mg가 치환원소로 이용된다. 도핑된 LaCrO₃의 전자전도도는 분위기에 의존하며, 환원분위기에서 전자전도도는 급속히 감소하여 산화분위기에 비해 10⁻³ 배의 작은 값을 갖는다. 고체산화물 연료전지에 있어 연결재는 산화와 환원의 양극분위기에 놓이게 되므로 전자전도도의 기울기가 존재하나 전체 전자전도도는 여전히 높은 상태에 놓이게 된다. 예를 들어 Mg 도핑 LaCrO₃는 환원성 분위기에서조차 2 S/cm 의 높은 전자전도도를 가지기 때문에 고체산화물 연료전지의 용도로서는 문제가 되지않는다. 상온에서 LaCrO₃의 열 팽창계수는 약 6.7x10⁻⁶ cm/(cm·k) 이다. 240 °C 이상에서는 약 9.2 x 10⁻⁶ cm/(cm·k) 의 값을 갖는다. LaCrO₃의 열팽창계수는 도핑원소에 의해 변하며, Al을 치환할 경우 급속히 증가한다. Mg의 경우는 열팽창계수에 영향을 미치지 않으나, Sr, Ca 의 경우 열팽창계수는 증가한다.

LaCrO₃의 요구조건중의 또 다른 하나는 연료나 공기의 투과를 피하는 것이다. 일반적으로 LaCrO₃는 산화분위기에서 고밀도로 소결하는 것이 매우 힘들다. LaCrO₃는 산화분위기에서 크롬산화물이 증발한다. 이러한 증발과정은 기체상의 크롬 화합물형태로 일어나며, 소결과정이 증발과 응축을 수반하게 된다. 이때 응축은 입자표면 및 불규칙한 접촉면 등 고에너지 표면에서 주로 일어나게 된다. 이로 인해 기공의 제거나 고밀도화는 어렵게

된다. 그래서 재료의 소결 밀도를 좋게 하기 위해서 체내(bulk)를 통한 물질이동 및 그결과 나타나는 neck growth가 소결기구를 지배해야 한다. 고밀도로 LaCrO_3 를 소결하기 위해서는 낮은 산소분압하에서 $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 이상으로 소결온도를 증가시키는 것이 바람직하다. $1600\text{ }^\circ\text{C}$ 이하에서 소결하기 위해서는 고반응성 분말제조, 비화학양론성재료, 도핑원소, 소결보조제, 공정개선 등의 연구가 필요하며, 이러한 관점들을 통해 현재는 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 소결가능한 LaCaCrO_3 소재가 개발되어져 있다.

특히 평판형 연료전지에 필수적으로 사용될 수 있는 금속연결재의 연구가 활발히 진행되고 있다[12-15]. 금속의 잇점을 화학적 안정성, 개선된 기계적 성질, 값싼 비용 등이며, 금속 연결재에 주요 관심사는 앞서 언급한 바와 같이 열팽창계수의 개선, 장기 운전시 안정성 즉, 산화 및 부식 등이다. Cr과 Ni을 기저로 하는 여러개의 합금들이 후보재료로 연구되고 있다. Inconel 600, Inconel 601, Hastelloy X, HA-230 등이 이에 해당된다. 그러나 상용합금들은 열팽창계수가 너무 크다는 단점을 갖고 있으며, 또한 운전조건하에서는 산화가 문제점으로 대두되고 있다. 최근에 산화물을 첨가한 분산 강화 크롬 합금이 열팽창계수 및 산화저항성 면에서 우수하며, Y_2O_3 및 La_2O_3 첨가 크롬 합금이 이에 해당되며 열팽창계수가 YSZ와 매우 비슷하다고 보고되고 있다.

또한 $\text{Cr}_5\text{Fe}_1\text{Y}_2\text{O}_3$ 합금 (5 wt.%Fe, 1 wt.% Y_2O_3)이 개발되었다[37, 38]. 이러한 합금들은 열팽창계수 및 산화저항성은 우수하나, 이 합금에 포함된 Cr이 페로브스카이트의 산소극으로 이동하여 전지성능을 감소시키는 것이 주요한 문제점으로 대두되고 있다. 금속의 경우 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 산화분위기에 노출될 때, 금속표면이 산화되어 전기전도도를 감소시킨다. 이를 방지하기 위해 금속표면을 내산화성인 재료를 코팅하는 것이 효과적일 수 있으며, LaCrO_3 의 코팅이 특히 흥미로우며, 여러가지 방법으로 코팅되어질 수 있다. 다른 코팅재료로는 LaCoO_3 가 있다. 그리고 합금과 Al_2O_3 로 구성된 서멧이 금속연결재로 연구되어져 왔으나 Al_2O_3 의 낮은 전기 전도도가 문제점으로 대두되고 있다.

2. 세라믹 연결재 이온 이동 거동

도핑된 Lanthanum chromite perovskites($\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{CrO}_{3-\delta}$, M은 알카리토금속)는 높은 전기전도성($>10\text{Scm}^{-1}$ at $1300\text{ }^\circ\text{C}$)을 나타내며, 넓은 영역의 산소분압에서 안정하다. 이 특성 때문에 SOFC에서 내부연결재 물질로서 사용되어 왔다. 최근에, 도핑된 Lanthanum

chromites는 과량의 calcium 성분을 도핑하는 것으로서 1573 - 1673 °C의 온도범위 공기 조건에서 성공적으로 확인되었다[36]. 제안된 소결 메카니즘은 결정입계 부근의 녹은 chromate상이 소결동안에 중요한 역할을 하는 liquid-phase-assisted이다[37]. 역시, 두 번째 상의 화합물은 SOFC 작동 후에 결정입계에서 항상 관찰되어진다[38]. 그러므로, 결정입계는 산소이온과 양이온이 이동하는 중요한 mass-transport 경로로 생각되며, 고온에서 다른 원소들과 반응장소로서도 생각된다[39].

비록 도핑된 Lanthanum chromites에서 산소의 확산도에 관한 연구는 잘 알려져 있지만, 양이온 이동의 중요성에도 불구하고 산소 확산도에 관한 연구는 거의 없는 실정이다. 본 연구에서는 세라믹 연결재 상의 양이온 확산에 관한 연구를 수행하였다.

가. 세라믹 연결재 제조 및 확산 거동 시험

Calcium이 도핑된 Lanthanum Chromite($\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.13}\text{CrO}_{3-\delta}$: LCC)분말은 공침법에 의해 제조되었다. A-위치의 금속(La + Ca)은 B위치의 금속(Cr)보다 대기에서 높은 밀도의 시료를 얻기 위해서 조금 많은 양이 첨가되어야 한다. 금속 질산염 용액($\text{La}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$)을 혼합하여 Oxalate염으로 된 Oxalic acid 용액에 공침 시켰다. 공침된 oxalate염을 건조하고 1273 K에서 5시간동안 소성 하였다. 소성된 분말은 1673 K에서 5시간 동안 소결하였다. 얻어진 LCC분말은 X-ray powder diffraction의 확인에서 단일상을 나타내었다. LCC 펠렛은 1축 가압법에 의해서 만들어졌고, 1673 K에서 5시간동안 소결하였고, 상대밀도는 96 %이상이었다. 소결된 LCC 펠렛은 표면에 기공을 가지고 있지 않다. 그것은 높은 밀도를 나타냄을 의미한다. 밀도 측정 후에 펠렛의 표면은 광택하고 부드러운 표면을 얻기 위해서 다이아몬드 페이스트로 연마하였다.

희석된 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 용액(0.05 M)을 연마된 LCC표면에 떨어뜨리고 423 K에서 1시간동안 공기조건에서 건조시킨다. 표면이 건조된 후에 펠렛은 1273 K에서 72시간 동안 공기 중에서 가열된다. 지금의 LCC시료는 Chromium이 부족하기 때문에 제2상으로 CaO를 포함하는데 LCC 페로브스카이트의 Calcium의 화학적 포텐셜이 순수한 CaO의 화학적 포텐셜과 거의 동일한 것으로부터 추측된다. 소결된 펠렛의 표면에서 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 가 높은 온도에서 SrO로 분해되기 때문에 내부 확산은 표면에서 페로브스카이트의 CaO와 적은 양의 SrO 사이에서 일어난다. Sr 확산 열처리 후에 LCC 펠렛의 파괴된 표면은 입계파괴 양상을 나타내었으며, Sr 확산된 시료는 실험 후에 단단해 졌다. 그러나 Sr의 확산에 의한 중

요한 조성변화는 보이지 않았다.

내부 프로파일 모드에서 LCC 펠렛의 형성된 Sr 표면은 O_2^+ 1차 이온광선(12.5 kV의 가속전압, 초기전류 300 - 800 nA 그리고 광선의 지름은 10 - 30 μm)에 의해서 스프터링 된다. 2차 이온(Ca^+ , Cr^+ , Sr^+ , La^+)으로부터의 신호는 250 $\mu\text{m} \times 250 \mu\text{m}$ 주사선 크기와 함께 스프터링의 시간의 함수로서 측정된다.

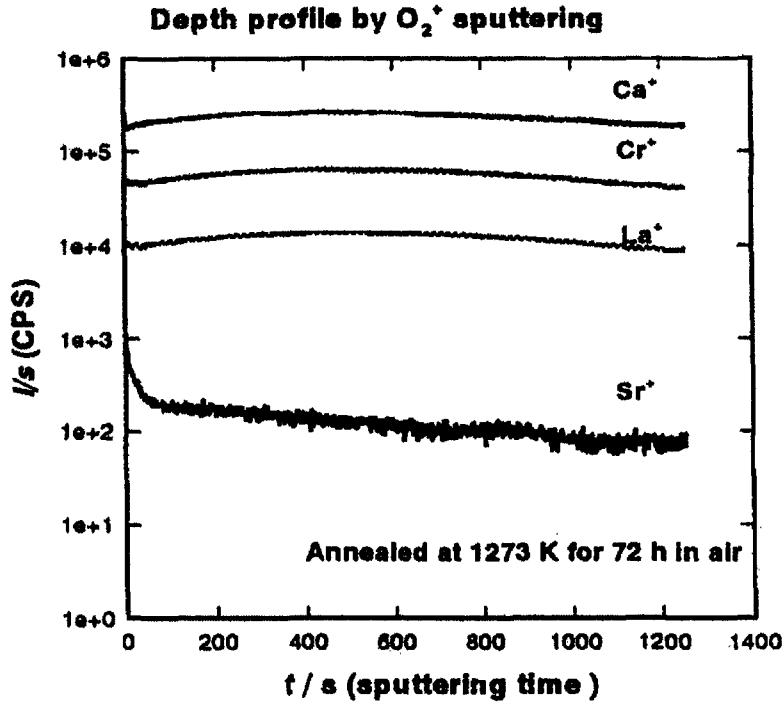
나. 세라믹 연결제의 양이온 확산 특성

[그림 3-30]은 $Sr(NO_3)_2$ 가 적용된 표면에서 O_2^+ 이온의 스프터링에 의해 얻어진 전형적인 내부 프로파일 이다. Sr의 이차 이온의 세기는 표면으로부터 거리가 증가할 때 강도는 감소하는 확산 프로파일을 보여준다. 그러나 각 이차 이온의 신호세기는 실제 금속 조성과 비례하지 않는다. 이차 이온의 세기는 다음의 순서를 따른다 ($I(Ca^+) > I(Cr^+) > I(La^+) > I(Sr^+)$); 이 순서는 각 금속에 이온화 특성의 차이 때문이다. Cr 이온과 La 이온의 이차 이온 신호는 측정범위에서 일정하게 유지되기 때문에 현재의 연구에서는 Sr과 Cr의 이차 이온 신호 세기의 비를 적용하였다. (이온세기 비 : $I(Sr^+)/I(Cr^+)$, strontium 농도가 $C(y)$, y 는 표면으로부터 스프터링 깊이)

[그림 3-30]로 부터 LCC 내의 Sr의 화학적 내부확산계수를 구할 수 있다. 즉 LCC내의 Sr의 확산계수(D)가 농도에 의존하고 층의 두께(h)가 두껍고, Sr의 표면농도가 일정할 경우 도핑된 Sr의 농도는 다음과 같이 표현된다:

$$C(y) = \frac{1}{2} (C_1 - C_0) \left(1 - \operatorname{erf} \frac{y}{2(Dt)^{1/2}} \right) + C_1$$

y 는 시료표면의 표준깊이, t 는 확산시간이고, [그림 3-30]로 부터 $C_0 = 1$ and $C_1 \cong 0.01$ 이다. 확산 프로파일을 fitting 하는 것에 의해서 화학적 확산계수는 $6.5 \times 10^{-20} \text{m}^2\text{s}^{-1}$ 로 계산되었다. 결정입계에서의 확산계수(D_{gb})를 구하기 위해서 최근에 Y-C Chung 등(1996)[5]은 1% 편차를 가지는 결정입계의 확산계수를 구하는 식을 제안하였다.



[그림 3-30] Sr이 확산된 $(La_{0.9}Ca_{0.13})CrO_{3-\delta}$ 의 농도 프로파일(각 2차이온의 신호는 스퍼터링 시간의 함수로써 그려짐)

본 연구에서는 이 식을 이용하여 D_{gb} 값을 구하고자 하였다. 결정입계를 따른 축을 y 라 놓고, 결정입계의 수직 축을 x 라 놓는다. Chung 등은 결정입계의 확산계수(D_{gb})를 얻기 위해서 다음의 파라미터와 식을 이용하였다:

$$\eta = y / \sqrt{D_{bulk}^t}$$

$$\beta = 10^A \left(-\frac{\partial \ln C}{\partial \eta^{6/5}} \right)^B$$

$$dD_{gb} = D_{bulk}^{3/2} t^{1/2} \left[10^A \left(-\frac{\partial \ln C}{\partial \eta^{6/5}} \right)^B \right]$$

A 와 B 는 상수, d 는 결정입계의 넓이, C 는 strontium 평균농도, β 값은 $6\sqrt{D_{bulk}^t} \leq y \leq 10\sqrt{D_{bulk}^t}$ 범위에서 위의 식으로부터 얻어진 데이터로부터 fitting에 의해서

실험적으로 얻어진다. β 값이 구해진 후에 Chung 등이 제안한 자료로부터 상수 A와 B를 구했고 윗 식을 통하여 dD_{gb} 를 구할 수 있다. $\ln[C(y)]$ 와 $y^{5/6}$ 에 대하여 도시할 경우 두 개의 기울기가 나타나며, 낮은 y 에서 나타나는 기울기 하나는 체확산에 해당되고 높은 y 값에서 나타나는 다른 기울기는 결정입계의 확산에 해당된다. 결정입계 확산의 기여는 큰 y 값일 때의 낮은 기울기 영역으로부터 구해진다. $6\sqrt{D_{bulk}^t} \leq y \leq 10\sqrt{D_{bulk}^t}$ ($779 \text{ nm} \leq y \leq 4673$) 영역에서는 이 기울기로 부터 413의 β 값이 계산되었다. 따라서 계산된 dD_{gb} 값은 $1.61 \times 10^{-24} \text{ m}^3\text{s}^{-1}$ 이었다. 이 시료의 결정입계의 두께가 1 nm로 가정한다면 $D_{gb} = 1.61 \times 10^{-15} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ 이고 그것은 D_{bulk} 의 크기의 약 10^5 크기이다.

요약하면, $\text{La}_{0.9}\text{Ca}_{0.13}\text{CrO}_{3-\delta}$ 에서 1273 K 공기조건에서 결정입 체확산계수(bulk, D_{bulk})와 결정입계 확산 계수(D_{gb})는 각각 $D_{bulk} = 6.5 \times 10^{-20} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ 과 $D_{gb} = 1.6 \times 10^{-15} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ 로 구해졌다($d = 1 \text{ nm}$ 로 가정할 때). 내부 프로파일 모드에 의해 구해진 D_{gb} 값은 bulk에 비해서 10^5 배 더 크다. 구해진 D_{bulk} 로부터 구해진 Sr의 확산거리는 1년의 작동동안 1272 K에서 약 $1.8 \mu\text{m}$ 이다. 이 값은 $(\text{La,Ca})\text{CrO}_3$ 를 연결재로 사용하기에는 충분한 조건임을 나타내고 있다. 그러나 결정입계를 통한 확산거리를 나타내는 구해진 D_{gb} 값은 약 1.5 mm로 계산되었다. 따라서 Sr의 결정입계 확산 LCC 연결의 장시간 안정성에 영향을 미칠 수 있다. 그것은 LCC에서 조성 변화를 일으키고 다른 SOFC 구성물과 반응을 일으킬 수 있다는 것을 의미한다.

3. 금속연결재 제조 및 특성 조사

가. 서 론

발전시스템에서 고효율, 고출력밀도를 얻을 수 있는, 평판형 고체산화물 연료전지(SOFC) 개발은 각광받는 분야로 성장해 왔다. 평판형 SOFC에서 연결재는 전기적인 연결과 단전지 스택에서 가스 분리판과 같은 두 가지의 역할을 수행한다. 그래서 SOFC는 1000°C 의 고온에서 작동하고, 연결재는 반드시 (a) 가스밀폐성, (b) 산화 및 환원성 분위기에서 화학적 안정성, (c) 높은 전기 전도도, (d) 높은 열 전도도, (e) 전해질과 비슷한 열팽창 계수, (f) 높은 기계적 강도, (g) 우수한 제조성을 가져야 한다. LaCrO_3 계 재료는 지금까지 주로 평판형 SOFC의 세라믹 연결재로 사용되어져 왔다[40]. 세라믹 재료는 금속과 비교해보면 낮은 기계적 강도, 불충분한 기계적 성질, 그리고 낮은 열 전도도의 단

점을 가지고 있다. 금속 재료는 또한 세라믹보다 전기전도성과 열에 대해 더 나은 소결성과 고용량을 가지고 있다. 그러나 금속은 높은 대기 온도와 표면산화크기로 인해 전도도를 잃음으로 쉽게 산화되고 큰 열팽창을 가진다.

최근에, LaCrO_3 와 Y_2O_3 에 분산된 Cr합금들은 열, 전기 전도도, 우수한 제조성, 그리고 전해질과 비슷한 열팽창에 대해 적당한 연결재 재료라고 보고되어져있다[41, 42]. Cr합금들의 많은 성질들은 소결과 산화 특성에 관련이 있다. 특히, 금속 연결재에서 낮은 소결 밀도는 금속 연결재 부분에 기체의 직접 화학 반응으로 기체의 누출을 낳았고, 이러한 결과는 전지의 성능을 저하시켰다. 전지 운전 동안 금속 표면에 형성된 Cr 산화 크기는 낮은 전기전도도와 양극작용에서 산화 크기의 증기화를 가진다. 소결과 산화성질들은 전지성능에 큰 영향을 준다는 것을 보여준다. 그러므로 산화 분산된 Cr합금의 소결과 산화작용은 더 나은 성질을 향상시키기 위해 명백해져야한다. 그래서 본 연구에서는 LaCrO_3 를 5~25 vol.% 함량에서 SOFC의 금속 연결재로 LaCrO_3 분산된 Cr합금의 소결과 산화특성을 연구하였다. 이때 기존의 실험에서 잔류된 Fe원소의 효과를 배제하기 위해 조심스럽게 Cr과 LaCrO_3 분말을 혼합하여 Cr합금을 제조하였고, 수소가 5 vol.% 함유된 Ar 하에서 소결하였다.

나. 실험방법

LaCrO_3 (그림에서 LC로 기술된) 분말은 세라믹법으로 제조하였다. 출발물질은 La_2O_3 와 Cr_2O_3 분말을 사용하였다. 그것들을 적당한 용매비로 혼합하고, 핫 플레이트에서 건조시킨후, 1100°C 에서 5시간동안 하소시키고, 밀링하여 미세한 분말을 얻었다. 이렇게 제조된 분말을 X-선 회절(XRD)분석법으로 조사하였다. XRD 자료는 실온에서 LaCrO_3 상과 orthorhomic perovskite 구조가 포함된 분말이라는 것을 보여준다. LaCrO_3 분산된 Cr합금은 5~25 vol.% LaCrO_3 함량된 Cr과 LaCrO_3 을 이용하여 분말 야금 공정으로 제조하였다. 분말은 높은 에너지 밀링기계와 밀 jar를 이용하여 48시간동안 IPA에서 혼합하였다. 혼합물은 핫 플레이트에서 건조시키고, 100MPa로 추가압하였다. 만들어진 펠렛은 거의 직경 25 mm, 두께가 3 mm 였다. 펠렛은 기질과의 반응을 막기 위해 백금 판에 올려놓고, 1500°C 에서 1시간동안 수소가 5 vol.% 포함된 질소 분위기 하에서 소결하였다.

소결된 시편은 약 23 %의 수축율을 보인다. 소결과 산화 성질들을 조사하는 동안 소결된 시료는 SiC 연마지를 이용하여 연마한 후에 알루미늄 분말($1\mu\text{m}$)과 다이아몬드 페이스

트($0.25\mu\text{m}$)를 사용하여 경면 연마하고, 아세톤으로 세척하였다. 소결 밀도는 소결된 외형의 중량과 체적으로부터 얻었다. 시료의 상대 밀도는 소결 밀도와 이론 밀도의 백분율로 계산하였다. 미세구조와 원소의 분산정도는 SEM과 EDS로 관찰하였다. Cr합금의 산화성질을 조사하기 위해 등은 산화시험은 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 2500시간동안 실시하였다. 산화시험 동안 시료는 백금망으로 이루어진 시편 홀더에 올려져 시료와 반응성이 있는 물질이 직접 접촉을 하지 않게 하였다. 산화된 시료의 줄량은 500시간대별로 무게 변화를 오차범위 0.001 mg 인 미세저울로 측정하였다.

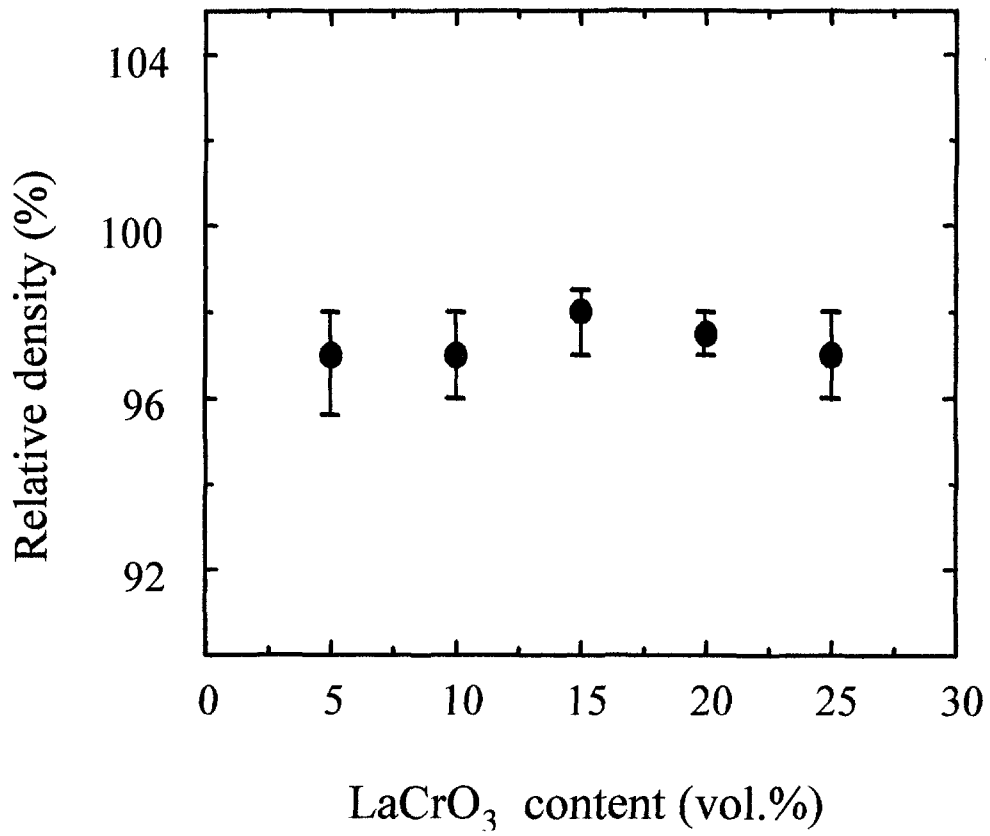
다. 결과 및 고찰

(1) LaCrO_3 분산된 Cr합금의 소결 특성

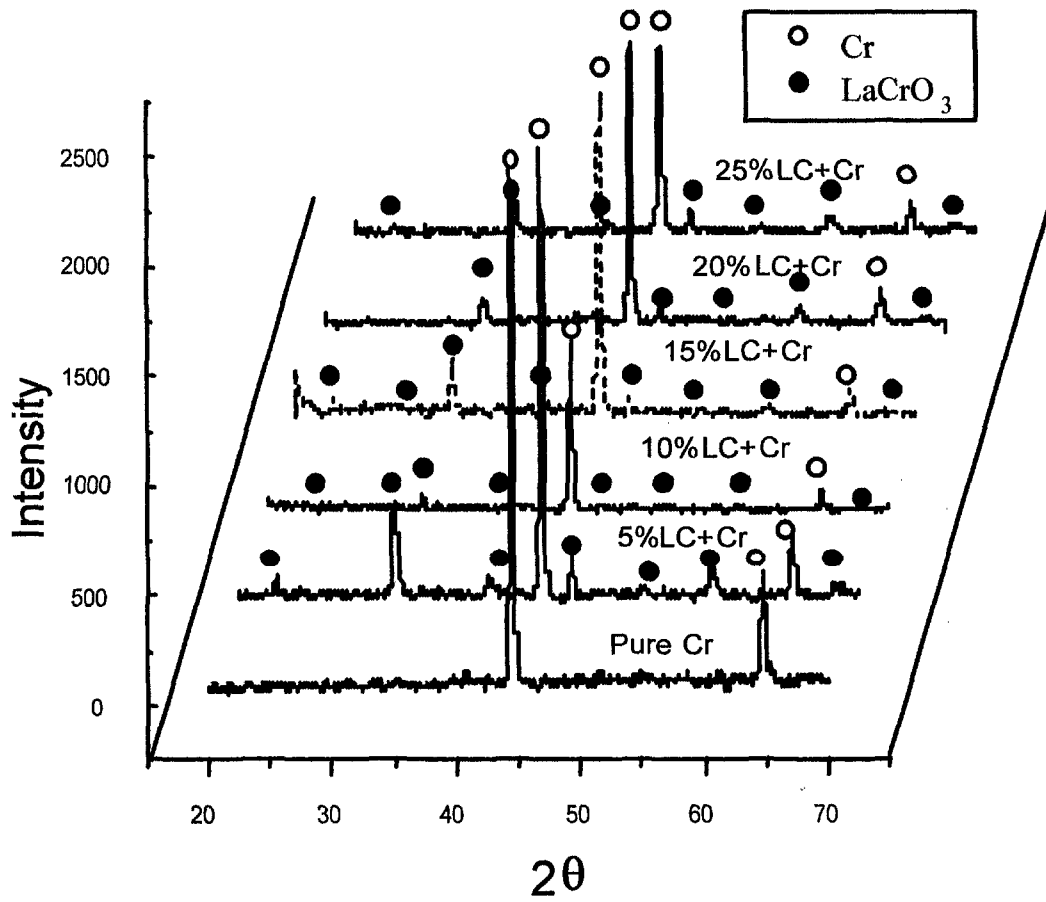
[그림3-31]은 Cr합금과 LaCrO_3 함량에 따른 상대 밀도를 나타낸 것이다. 상대 밀도는 얻어진 실 자료에서 합성에 대해 6개의 다른 시료로부터 계산되어졌다. Cr합금은 95 % 이상의 높은 상대 밀도를 보여준다. LaCrO_3 함량에 크게 의존하지 않고 단지 소결 분위기[Kroll et al., 1950]와 소결 온도[Wuadakkers et al., 1996]에 크게 의존함을 알 수 있다. 그래서 LaCrO_3 분말의 소결 온도는 Cr입자의 소결 공정을 따르는 Cr합금의 소결성에서 Cr분말의 것보다 더 높다. LaCrO_3 가 분산된 Cr은 산화부위에서 크롬산화물의 증발로 인하여 고밀도로 소결하는 것이 매우 힘들다[43]. 이러한 증발은 기체상의 크롬화합물 형태로 일어나며, 소결중에 증발과 응축을 수반하는데 이때 응축은 입자표면 및 입자 접촉면 등 고 에너지 표면에서 주로 일어나게 된다. 결과에서 이러한 크롬화합물의 응축은 낮은 소결 밀도로 이끌리게 된다. 현실적으로 예비실험에서 Cr합금은 공기중에서 소결이 부족하였다. 그러므로, 본 연구에서 Cr합금의 소결은 높은 소결 밀도를 얻기 위해 수소가 포함된 Ar 분위기에서 Cr 분말의 소결 온도에서 거동하였다.

[그림 3-32]는 소결된 Cr합금의 XRD 분석 결과들이다. 소결된 몸체는 Cr과 LaCrO_3 으로 이루어져 있다. 조성 분석으로부터 약 1 wt.%의 Cr, La, 그리고 Fe을 첨가하면 모든 Cr합금에서 발견되어졌다. Fe 연소는 고 에너지 밀 공정에 대해 이용된 밀 jar가 생긴다는 것을 고려했다. Fe는 Cr과 LaCrO_3 에서 어느정도 용해도를 가지므로 소결 동안에 Cr 금속뿐만 아니라 LaCrO_3 입자 내부에도 분포하게 되며, 소량의 Fe는 Cr과 LaCrO_3 내에서 새로운 상을 형성하기보다는 용해된 상태로 존재하게 된다. [그림 3-33]은 LaCrO_3 함유된 Cr합금의 미세구조를 보여준다. 모든 Cr합금은 작고, 큰 입자로 이루어져 있다. 조성

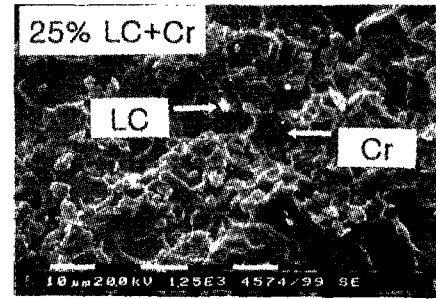
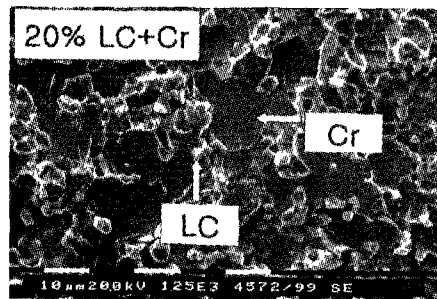
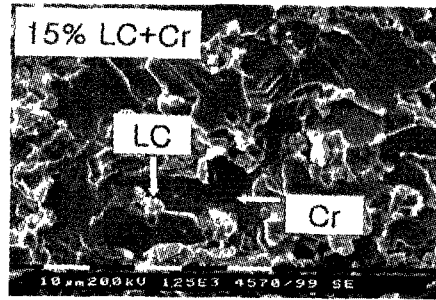
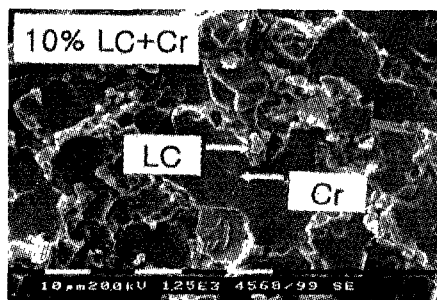
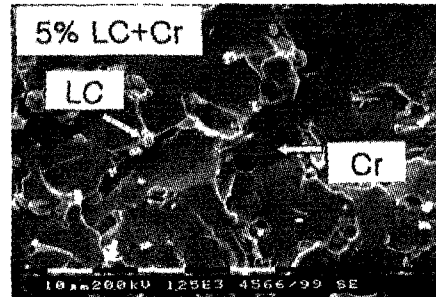
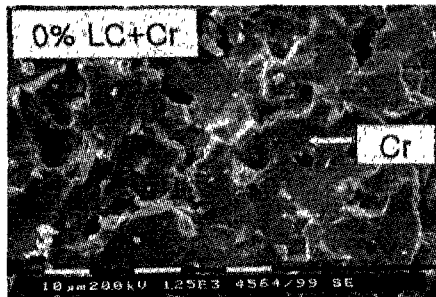
분석으로부터, 큰 입자에서 Cr의 농도가 매우 높게 나타났고, 작은 입자에서는 Cr의 농도가 낮게 나타났다. La 원소는 큰 입자에서 작게 나타났으나, 작은 입자에서 매우 높게 나타났다. 그래서 작고, 큰 입자들은 특히 LaCrO_3 와 Cr 금속을 동일시하였다. La 원소가 Cr 금속 입자에 분포하게 된 것은 Cr 금속 내 La의 용해도에 기인한 것으로 생각되며, 소결동안 La 원소가 Cr 금속내로 확산하였기 때문으로 여겨진다. 또한 Cr 금속 입자가 입계면을 따라 부서져 이 Cr 입계면에 LaCrO_3 의 입자들이 존재하게 된다고 기술하였다. [그림 3-33]에서 LaCrO_3 함량이 증가할수록 Cr 금속의 입자 크기는 감소하였고, LaCrO_3 의 크기는 거의 변하지 않았다. 소결 공정 동안에 Cr 입자의 소결이 일어났으나, LaCrO_3 는 1600 °C 이상의 높은 소결 온도를 가지기 때문에 커지지 않았다. Cr 입자는 고체상태 소결 공정으로 소결되었고, Cr 입계면에서 LaCrO_3 의 방해로 Cr 입자의 성장시 입계이동을 방해한다. 그래서 많은 양의 LaCrO_3 을 만들기 위해 미세한 Cr 입자를 고려했다.



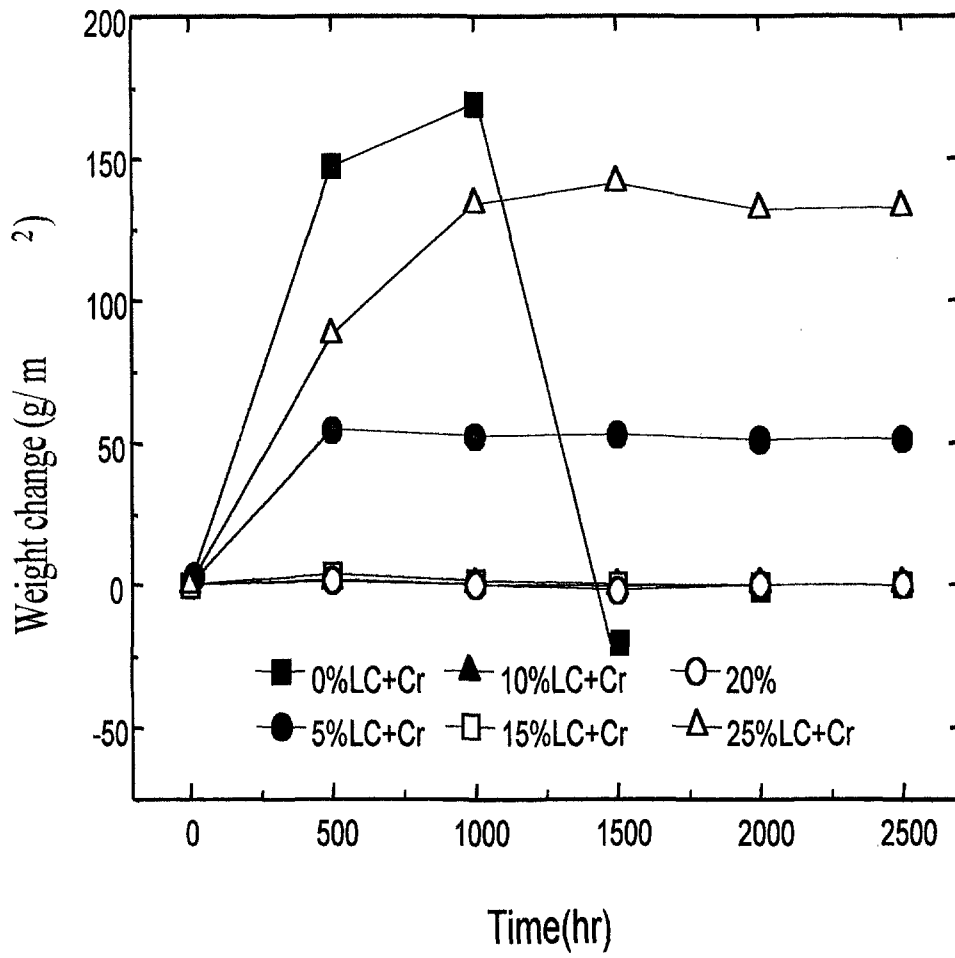
[그림 3-31] 1500 °C에서 소결된 LaCrO₃ 분산된 Cr 합금의 상대밀도



[그림 3-32] LaCrO_3 분산된 Cr 합금의 결정구조.



[그림 3-33] LaCrO_3 분산된 Cr 합금의 미세조직.



[그림 3-34] LaCrO₃ 분산된 Cr 합금의 산화 거동

(2) LaCrO_3 분산된 Cr 합금의 산화 작용

[그림 3-34]는 1000 °C에서 LaCrO_3 분산된 Cr 합금의 등은 산화시험의 결과를 나타낸 것이다. 산화된 Cr 합금의 중량 변화는 시료의 단위 표면적당 산화시험 전후의 중량 차이로부터 얻었다. 순수한 Cr과 비교했을 때 LaCrO_3 분산된 Cr 합금의 중량 변화는 산화시간이 증가할수록 작아졌다. LaCrO_3 분산된 Cr 합금은 산화성에서 높은 저항을 가지고 있다는 것을 의미한다. 순수한 Cr의 경우에는 중량 변화는 산화시간, 1000 시간까지 증가했지만, 산화 크기의 박리로부터 기인되어 급속한 감소를 보였다. 그러나, LaCrO_3 분산된 Cr 합금에서 산화 크기의 박리는 산화시험 동안 발견되지 않았다. Cr 산화는 Cr과 산소이온 대 산화층의 확산에 의해 일어나고, 산화층의 성장은 산소이온의 확산이 느리기 때문에 산화층/기상에서 가까운 곳에 위치한다[44]. 이러한 산화반응은 [그림 3-34]의 포물선 산화 곡선으로부터 확인되었다. 그래서, 압착하는 압력은 산화층과 산화 두께의 증가로 적용되었다. 결과에서 산화층은 구멍과 기공을 야기함에 의해 기본 금속으로부터 구부러지고 박리되었다. 순수한 산화 크기의 박리는 이러한 메커니즘에 의해 설명되었고, LaCrO_3 분산된 Cr 합금에서 작은 중량변화와 박리가 일어나지 않는 것을 믿을만하게 가정하고, 산화 크기는 기본 금속에 촘촘하게 흡착된다. LaCrO_3 분산된 Cr 합금에서 중량 변화는 LaCrO_3 의 함량에 의존한다. LaCrO_3 의 함량의 증가는 작은 중량 변화를 보이나, 25 vol.% LaCrO_3 의 과도한 첨가는 중량 변화를 크게 증가시켰다. 특히, 10-20 vol.% LaCrO_3 의 Cr 합금은 작은 중량 변화를 보였다. 알려져 있는 Y, La, 그리고 Zr과 같은 드문 지구 원소의 첨가는 이온확산과 촘촘한 크기의 감소로 인하여 Cr 금속의 산화 저항성이 향상하였다. 그러나, 이러한 원소들이 과도하게 첨가된다면 산화층의 미세구조는 변하고, 산화 저항성은 줄어들 것이다[45]. 다시 말하면, 과도한 LaCrO_3 는 Cr 금속의 미세 입 크기를 만들어내고, 앞계면에서 LaCrO_3 의 분리가 증가하고, 이것은 앞계면을 통해 쉽게 산소이온의 확산을 만들고, 그래서 Cr의 산화 반응을 촉진하게 된다. 요약하면, Cr 합금의 산화 저항성을 향상시키는 것은 LaCrO_3 의 알맞은 양, 본 연구에서 10, 15, 그리고 20 %vol.을 첨가해야 한다.

라. 요약

SOFC에 적용할 수 있는 금속 연결재를 개발하기 위해 LaCrO_3 분산된 Cr 합금의 소결과 산화 특성은 5~25 vol.%의 LaCrO_3 함량에서 조사하였다. 이러한 결과는 아래와 같은

결론을 나타낸다.

- ① LaCrO_3 분산된 Cr 합금은 5 vol.% 수소가 포함된 질소분위기 하에서 좋은 소결성을 가지고, 95 % 이상의 상대 밀도를 가진다. Cr 합금은 작은 LaCrO_3 와 큰 Cr 입자로 이루어져 있고, LaCrO_3 입자는 Cr 금속의 입계면에 존재하였다. Cr 입자 크기는 LaCrO_3 의 영향의 방해로 인하여 LaCrO_3 함량이 증가할수록 감소하였다.
- ② LaCrO_3 분산된 Cr 합금의 산화 저항성은 LaCrO_3 의 함량에 의존하였다. Cr 합금에서 LaCrO_3 의 양은 10, 15, 20 vol.%이고, 공기에서 높은 산화 저항성을 얻었다. LaCrO_3 에서 5 vol.%의 작은 양과 25 vol.%의 과도한 양을 첨가함으로써 산화 저항성은 작아졌다. 그것은 입계면 구조의 변화와 La 원소의 영향과 관련 있는 것으로 생각된다.

제 4 장 고체산화물 연료전지 단전지 제조 기술 개발

고체산화물 연료전지는 연료극, 공기극, 전해질로 구성되는 PEN(Positive electrode-Electrolyte-Negative electrode)이 가장 기본적인 구성요소이며, 이 구성요소의 기술 개발이 고체산화물의 핵심 기술에 해당된다. 게다가 전지에 가스를 공급하는 요소인 연결체가 또다른 중요한 구성요소이다. 이 구성요소들의 집합이 단전지를 이루며, 단위전지의 기술 개발은 고체산화물 연료전지의 중요한 핵심 기술이다. 지금까지 이러한 단전지는 여러가지 방향으로 연구되어 왔다. 통상적으로 접근이 용이한 것이 전해질 자리막식 평판형 단전지이다. 이것은 다른 연료전지에서 많이 연구되어져온 구조이기 때문에 접근이 용이한 측면이 있기는 하나 구성요소의 대부분인 세라믹인 고체산화물 연료전지의 경우 다른 연료전지에 비해 그들의 제조는 매우 어려운 문제중의 하나로 지적되고 있다. 또 다른 흥미로운 단전지의 구조는 원통형 구조이며, 이것은 기하학적으로 매우 안정된 구조이나 제조공정이 매우 복잡하다는 단점을 갖고 있다.

본 연구에서는 단전지 기술을 개발하기 위해 전해질 자리막식 구조를 선택하여 집중적인 연구를 수행하였으며, 5x5 cm²의 자리막식 단전지 개발, 10x10 cm²의 대면적 단전지 개발 연구를 수행하였으며, 또한 새로운 시도로 연료극 지지체식 원통관 구조에 대한 기반 기술 연구를 수행하였다.

제1절 단전지 구성 요소 제조

1. 연료극 제조

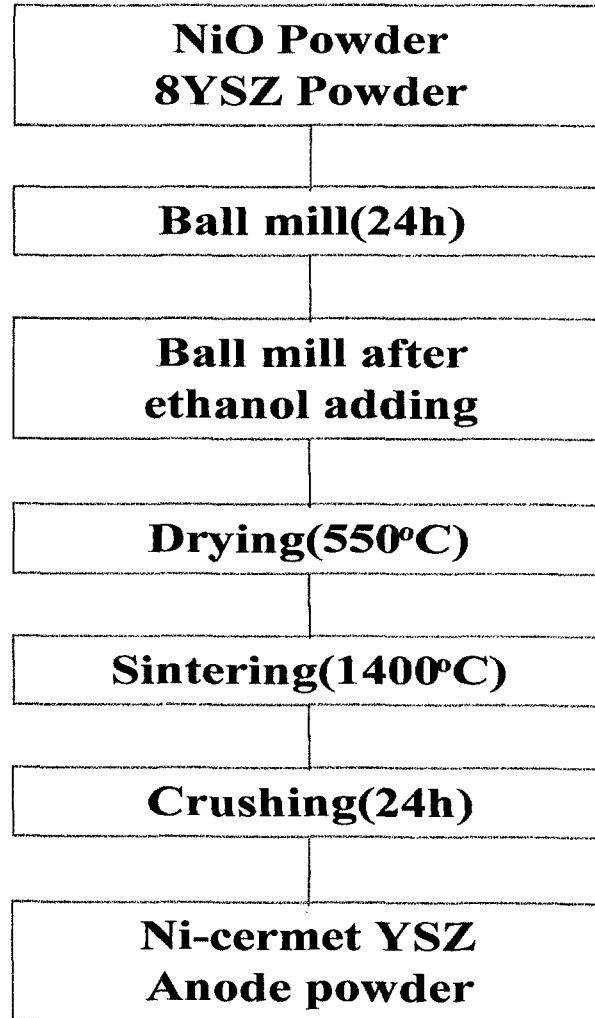
연료극으로 사용한 Ni-YSZ cermet은 NiO와 YSZ의 혼합물로부터 만들었으며 [그림 4-1]에 그 제조방법을 나타내었다. 첫 단계로, 40 vol.% Ni이 첨가된 Ni-YSZ 서멧을 제조하기 위해서 NiO 분말과 Y₂O₃ stabilized ZrO₂(YSZ) 분말을 각각 정량하여 혼합하였다. 혼합된 분말은 ϕ 5 mm~ ϕ 10 mm 지르코니아 볼 및 지르코니아 용기를 이용하여 150 rpm으로 24시간동안 볼밀링(Ball milling)을 하여 YSZ와 NiO가 균일하게 혼합된 것을 확인한 후에 에탄올을 첨가하고 다시 24시간동안 볼밀링을 하여 슬러리로 제조하였다.

이렇게 제조된 슬러리를 핫 플레이트(hot plate)에서 건조시킨 후 분쇄하고 다시 550 °C에서 3시간 건조시켜 1차 분말을 제조하였다. 다음 단계로, 1차로 제조된 분말을 1400 °C에서 5시간동안 열처리 후 지르코니아 볼(ϕ 5 mm)을 이용하여 고속 볼 밀에서 150 rpm으로 분쇄하여 미세 분말로 제조하였다.

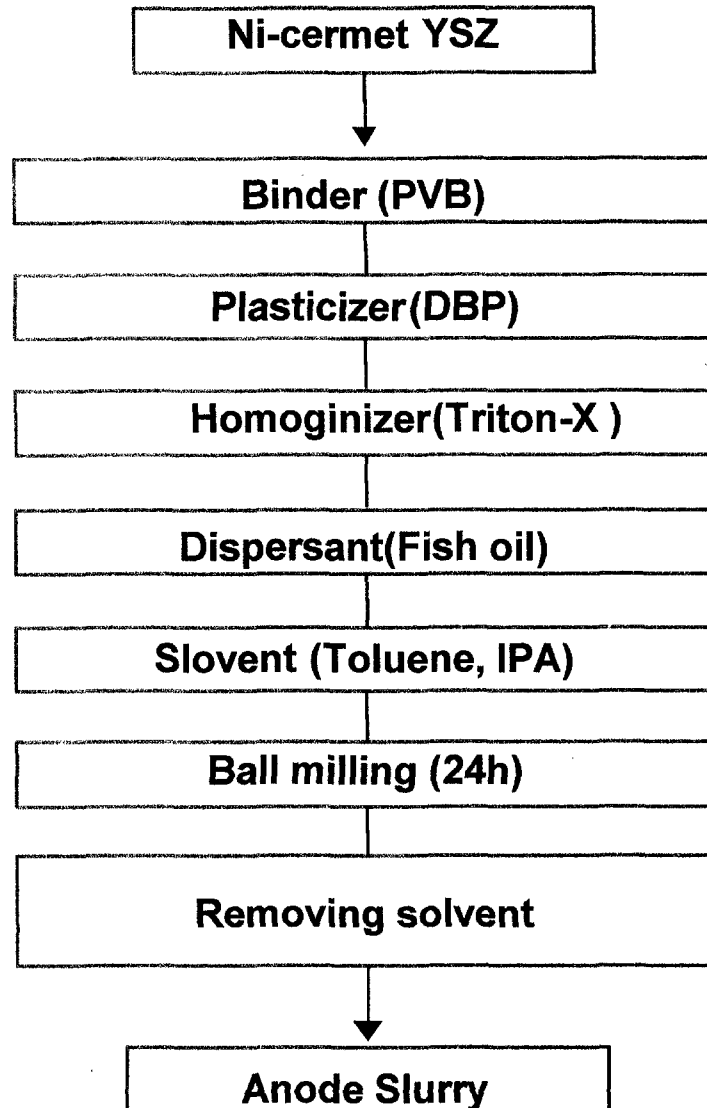
또한 코팅에 사용하기 연료극 슬러리를 만들기 위하여, 제조된 Ni-cermet YSZ 연료극 분말 30 g과 PVB (polyvinyl butyral)인 바인더 0.7 g와 Plasticizer인 Di-n-butylate 0.7 cc와 Homogenizer인 Triton-X(polyethylene glycol mono-p-isotylphenyl ethan) 2 cc, 그리고 dispersant인 Fish oil 2 cc, 그리고 용매인 톨루엔과 2-propanol 각각 25 cc 및 50 cc씩 각각 정량 하여 지르코니아 볼(ϕ 5 mm~ ϕ 10 mm)을 사용한 지르코니아 용기에서 150 rpm으로 24시간 동안 볼 밀링을 하여 슬러리를 제조하였다. [그림 4-2] 는 연료극 슬러리 제조공정도를 나타내었다.

2. 공기극 제조

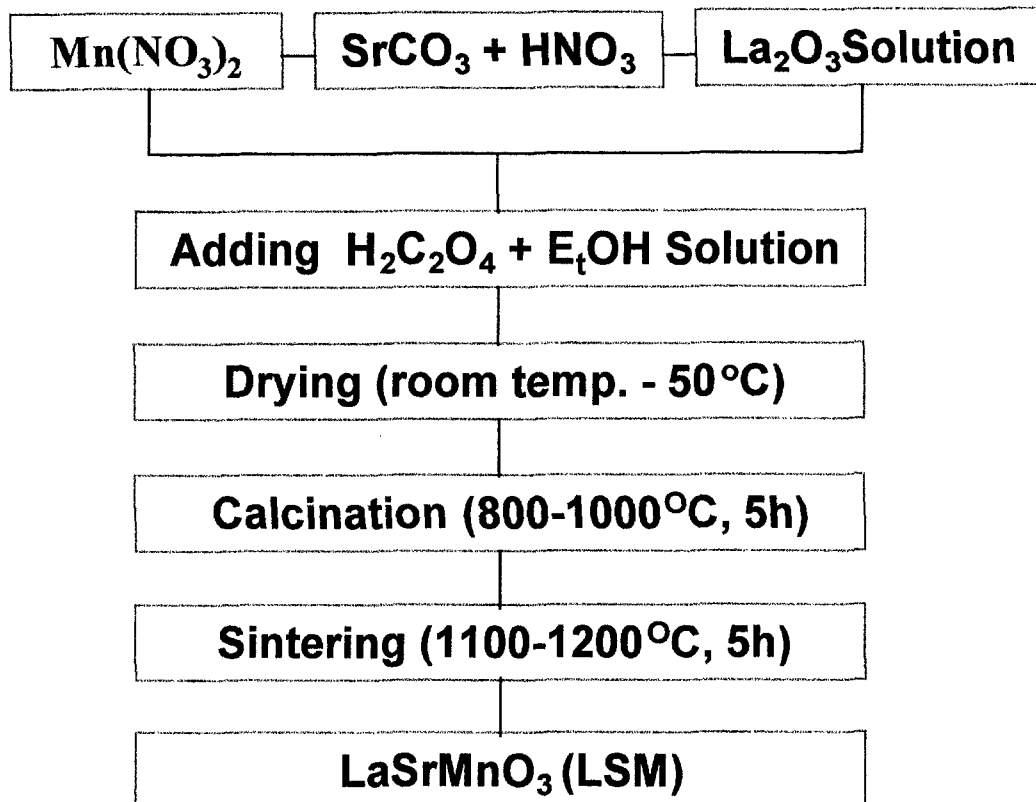
공기극 재료로는 LaSrMnO_3 (LSM)를 사용하였다. 사용한 LSM은 공석출법 (co-precipitation method)을 사용하여 제조하였으며, 원료시약은 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, SrCO_3 + HNO_3 , La_2O_3 를 사용하였다. [그림 4-3]에 분말 제조공정도를 나타내었다. 이 용액들을 혼합한 후 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + EtOH 용액에 부어서 금속원소들을 석출시킨다. 석출된 수산염 (oxalate)들은 25~50 °C 범위에서 건조시키고, 800~1000 °C에서 5 시간동안 하소 (calcination)시켰다. 이러한 방법을 이용하여 화학조성이 $(\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})_{0.9}\text{MnO}_{3-\delta}$ 인 공기극 재료를 제조하였다. 페로브스카이트 구조인 $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ 는 ABO_3 구조식을 가지며, 대개 B 원소는 제 2상이 형성되기 때문에 단일상의 ABO_3 를 얻기 위해서는 B = 1.1 정도로 과잉 첨가해야 한다. 현재의 경우 제 2상으로는 Mn_3O_4 가 생성된다. 또한 LSM 제조 시 MnO_2 (또는 MnCO_3)분말을 사용하지 않고 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 인 질산염을 사용하는 이유는 상용으로 판매되고 있는 MnO_2 의 조성이 매우 넓고 정확치 못하기 때문이다. 이렇게 제조된 LSM은 1100~1200°C 범위의 온도에서 소결 시켰다. 코팅을 위한 공기극 슬러리는 [그림 4-4]와 같이 연료극 슬러리 제조공정과 마찬가지로 여러가지 유기 용매를 사용하여 제조하였다. 이때 첨가되는 유기용매의 양은 연료극과 공기극은 다르게 첨가되었다.



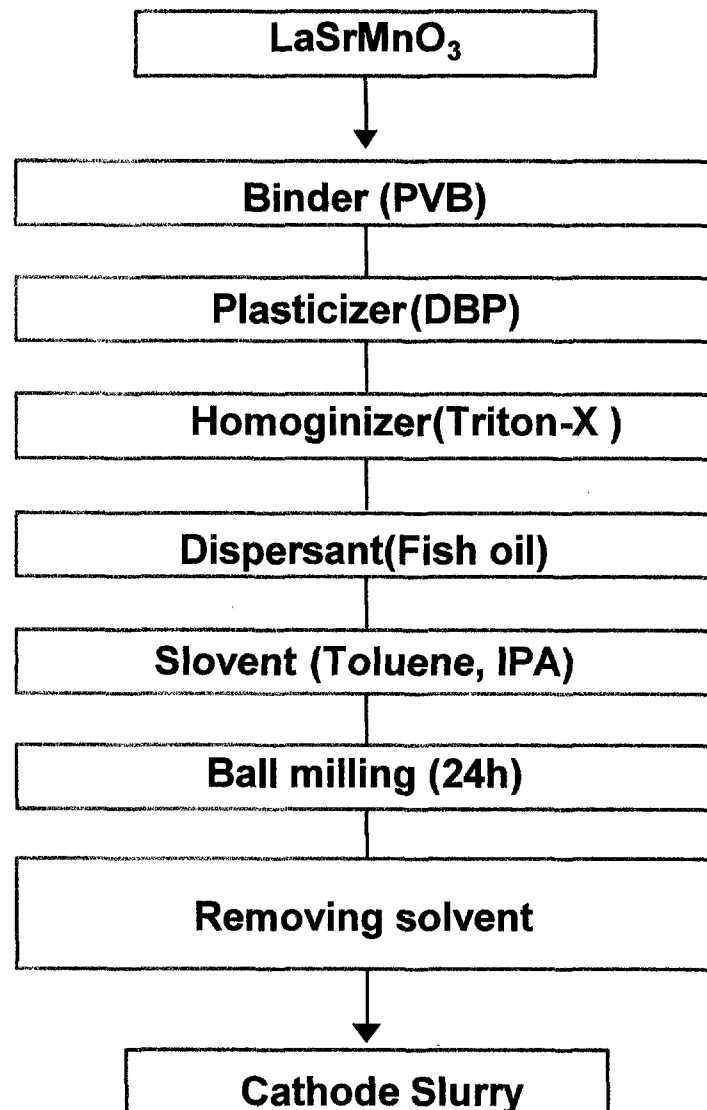
[그림 4-1] 세라믹 공정에 의한 연료극 분말 제조공정도



[그림 4-2] 연료극 슬러리 제조공정도.



[그림 4-3] 석출법에 의한 공기극 분말 제조공정도.



[그림 4-4] 공기극 슬러리 제조공정도.

3. 전해질 및 가스 밀봉재 제조

고체산화물 연료전지에 있어 가장 중요한 구성요소 중의 하나가 전해질이다. 고체산화물 연료전지의 전해질로써 많이 사용되고 있는 것은 산소이온 전도성 고체산화물이다. 산소이온 전도도와 온도의 관계를 고려할 때 상대적으로 높은 산소이온 전도도를 가지고 실용성이 높은 재료는 8-10 mol%의 이트리아(Y_2O_3)를 고용시킨 지르코니아(8-10 mol % Ytria stabilized Zirconia: YSZ) 이다. YSZ는 넓은 범위의 산화 및 환원성 분위기에서 화학적으로 안정한 재료이며, 전극재료와의 계면반응에 있어서도 화학적 안정성이 양호한 편이고 연료전지의 일반적인 운전온도인 1000 °C에서 0.1 S/cm 의 비교적 높은 산소이온 전도도를 갖는다. 본 연구에서는 Tosoh사에서 상용으로 판매되고 있는 8 mol% YSZ 및 MEL사의 8mol% YSZ를 전해질로서 사용하였다. 특별한 경우를 제외하고 단전지 제작에 사용된 전해질 판은 상용 전해질 판을 사용하였으며, 일본축매에서 제조된 두께 200 μm 의 8mol% YSZ 판으로 되어 있다. 이 전해질판인 8 mol% YSZ의 열팽창 계수는 $10.8 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{cm}^2 \cdot \text{K}$ 이었다.

기체 밀봉재로는 세라믹 밀봉재를 제조하였다. 먼저 상용 밀봉재로서 알루미늄나졸 200, 코로이다류시리카와 이 두가지 재료의 혼합물은 제조하였으며, 1000 °C 와 1200 °C 에서 밀봉시험을 수행하였다. 모든 밀봉재는 1000 °C 에서 용융되지 않고 1200 °C 에서 용융되었다. 그러나 1200 °C 에서 용융된 밀봉재는 균열이 다량 존재하였기 때문에 밀봉재로는 적합하지 않는 것으로 생각된다. 그래서 새로운 밀봉재로 SiO_2 , Al_2O_3 , CaO 혼합물을 제조하였으며, 밀봉시험결과 1200 °C에서는 혼합물의 대부분이 휘발하였다. 1000 °C에서 밀봉시험한 결과 용융되지 않았으나 적절하게 소결되었으며, 밀봉재로 사용가능한 것으로 평가되었다.

또 다른 밀봉재로 Pyrex 분말을 제조하였으며, 1000 °C에서 시험한 결과 용융소결되었으며, 기체 밀봉재로 사용 가능한 것으로 평가되었다. 그러나 Pyrex의 경우 B가 함유되어 있으므로 밀봉재의 증기압을 상승시켜 연료전지 운전동안 밀봉재를 휘발시키고 B 는 전극과 반응하여 전지성능을 저하시키는 단점이 있다. SiO_2 , Al_2O_3 , CaO 혼합물로 제조된 밀봉재는 용융온도가 1170 °C로 높기 때문에 용융온도를 낮출 필요가 있다. 이 밀봉재의 용융온도를 낮추기 위해서는 Ca, Na, K, Li 등의 원소를 첨가하는 것이 유리하다. 그러나 아직까지 이러한 원소들과 전극 및 전해질과의 반응성이 검토되어

있지 않고 전지 성능과의 관계가 정립되어 있지 않기 때문에 새로운 원소의 첨가에는 다른 구성요소간의 반응성이 신중하게 검토되어야 한다.

제2절 단전지 설계제작 및 성능 시험

1. 단전지 설계 및 제작

본 연구에 사용된 단전지는 대부분이 전해질 자립막식 구조이었으며, 부가적으로 원통형 구조에 대한 제조 가능성을 조사하였다.

가. 자립막식 단전지 설계 및 제작

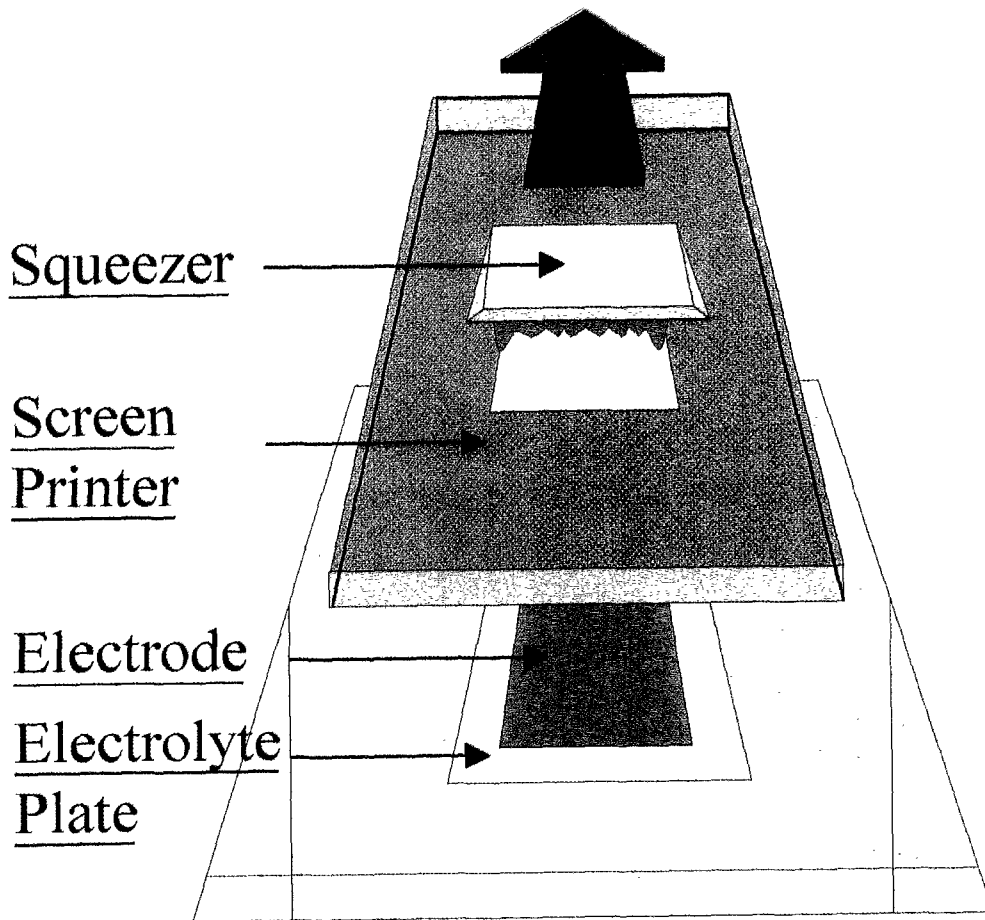
전해질은 상용의 크기가 $5 \times 5 \text{ cm}^2$, $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 이고 두께가 $200 \mu\text{m}$ 인 8YSZ(Nippon Shokubai)를 이용하였으며, 그 위에 연료극과 공기극의 슬러리를 $4 \times 4 \text{ cm}^2$, $9 \times 9 \text{ cm}^2$ 크기의 전극을 코팅하였다. 연료극과 공기극의 코팅은 스크린 프린팅(screen printing)법을 이용하여 제조하였다. 코팅시 바닥재는 평탄한 유리판을 사용하였으며, 두께 조절용 이동식 블레이드(blade)로는 $10 \times 20 \text{ cm}$ 의 스퀴저(squeezer)를 사용하였다. [그림 4-5] 에 스크린 인쇄법을 도식하였다. 스크린프린터(screen printer)는 $40 \times 50 \text{ cm}^2$ 의 알루미늄 외형 틀과 스테인레스 망을 이용한 지지판에 프린팅 면의 크기가 $4 \times 4 \text{ cm}^2$, $9 \times 9 \text{ cm}^2$ 의 200-메시(mesh)의 망으로 형성되어 있다. 스크린프린팅(screen printing)을 위해서는 코팅하려는 슬러리의 점도를 맞추어야 하는데 이를 위해서 진공 펌프를 이용한 에탄올 증발법을 사용하였다. 슬러리의 점도는 코팅 시 전극의 인쇄 형태에 영향을 미치는데, 점도가 낮으면 전극의 형태가 형성되지 않고 에탄올의 영향으로 번짐 현상이 일어나고, 점도가 높을 경우 굳음 현상에 의해 전극 인쇄가 되질 않아 점도의 조절이 매우 중요한 것으로 판단된다. 코팅한 후 전해질 판은 탈지처리를 한 후에 소결처리를 실시하였으며, 탈지 처리는 상온에서 건조시킨 후 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지의 온도에서 실행하였고 소결처리로서 연료극은 $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서, 공기극은 $1150 \sim 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 소결하였다. 소결공정을 마친 단위전지는 전해질, 공기극, 연료극으로 구성된 단위전지가 된다. 소결후에 최종적으로 만들어진 $5 \times 5 \text{ cm}^2$, $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 의 PEN을 [그림 4-6], [그림 4-7] 에 각각 나타내었다.

그림에서 (a)는 NiO 슬러리의 함침으로 인해 초록색을 나타내며, (b)는 LSM 슬러리의

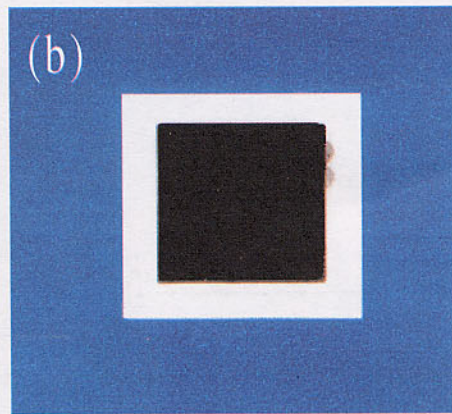
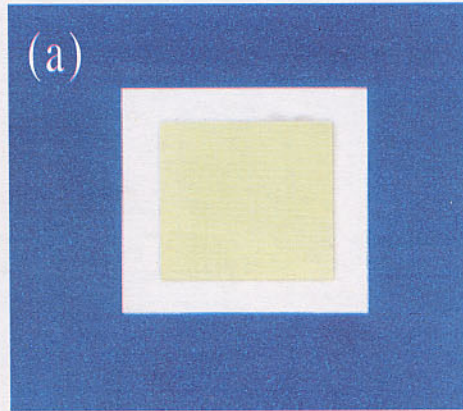
함침으로 인해 검은 색을 나타내고 있다. 단위전지 시스템은 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 의 경우 알루미늄으로 이루어진 프레임을 설계하고 제작하였으며 설계도면을 [그림 4-8]에 나타내었다. 알루미늄 프레임의 경우 전해질과의 열팽창계수의 차이가 크기 때문에 연료전지 성능 시험시 전해질관의 파괴현상이 관찰되었으며, 알루미늄 프레임을 사용할 경우에는 운전온도 상승 속도를 매우 느리게 제어할 필요가 있다. [그림 4-9]와 [그림 4-10]에 수평형 및 수직형 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 의 인코넬 단전지 프레임의 설계도를 나타내었다. 수평형의 경우 가스 흐름은 cross flow 로 만들어졌으며, 수직형의 경우 cross flow의 설계가 어렵기 때문에 counter flow의 흐름 구조로 설계하였다.

단전지 조립을 위해 제조된 PEN에 [그림 4-11]과 같이 전류집전체 및 전류선, 전압선을 부착하였다. 단전지용의 경우 모든 시험에서 단위전지의 전류 집전체로는 Pt 망 및 Pt 선을 사용하였다. 전압단자는 지름이 0.2 mm인 백금선을 사용하였고, 전류단자는 0.5 또는 1 mm의 백금선을 사용하였으며, 전류선의 경우 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 단전지의 경우 1개선을 사용하였고, $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 단전지의 경우 2개의 백금선을 사용하였다. 전류단자의 연결과 집전을 위해서 백금망으로서 전류단자선인 백금선을 고정하였다. 고정을 위해서는 백금 paste를 사용하여 각각의 전극에 전압단자 및 전류단자를 고정하였다. 완벽하게 고정하기 위해서 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 5시간 동안 열처리를 하였다. 특히 연료극은 전류의 집전을 원활하게 하기 위해서 Ni felt를 사용하였다. 또한 양쪽 fold에 백금 paste를 발라서 전류의 집전 상태를 좋게 하였다.

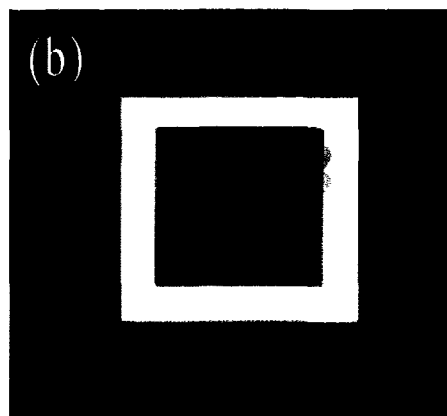
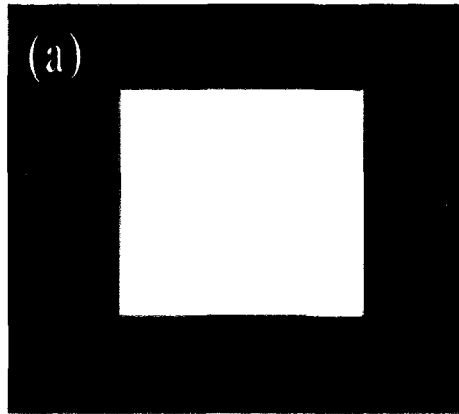
[그림 4-12]에 조립된 단전지의 개략도를 나타내었다. 대면적 단위전지에 가스를 공급하기 위한 가스 매니폴드 및 분리판은 인코넬 합금을 이용하여 설계, 제작하였으며, 단위전지를 고정시켜주고 하중을 가할 수 있는 누름판을 제작하였다. 대면적 단전지의 조립을 위해서는 인코넬로 제작된 프레임을 사용하였으며, 인코넬 프레임을 높고 위에 PEN을 둔 후 동일한 프레임을 덮어서 만들었다. 이때 프레임과 프레임 사이를 밀봉하기 위해서 pyrex와 세라믹 felt를 사용하였다. 단전지가 조립되면 하중장치로서 프레임을 고정시키고 성능실험을 하였다. [그림 4-13]은 성능 시험을 위해 조립된 단전지 모습을 나타내며, 앞서 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 의 단전지는 세라믹 매니폴드로 구성되어 있으며, $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 단전지의 경우 금속 매니폴드로 구성되어 있다. [그림 4-14]는 대면적 단위전지 제작시 전류집전체의 설치 모습을 보여준다.



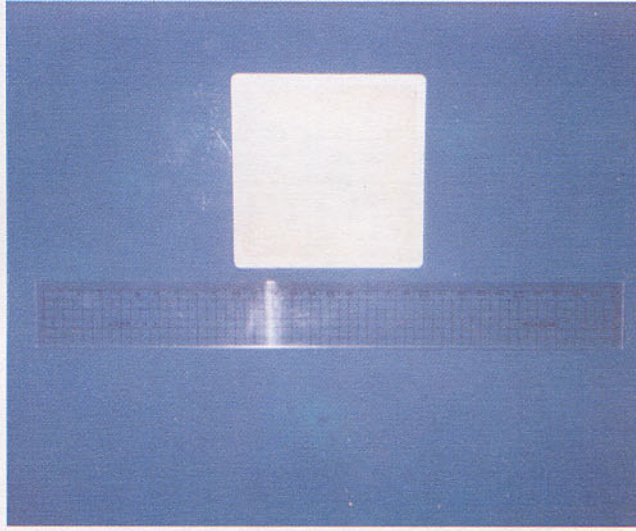
[그림 4-5] 전극 코팅에 사용된 스크린 인쇄기의 개략도.



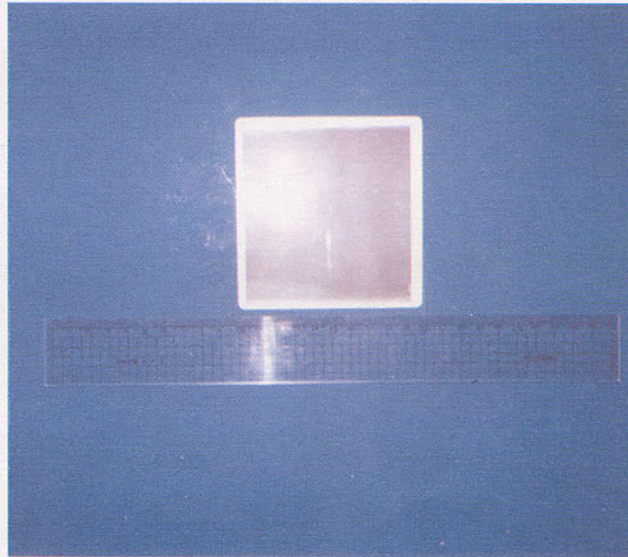
[그림 4-6] 스크린 프린팅법에 의해 제조된 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 의 PEN, (a) 연료극면, (b) 공기극면



[그림 4-6] 스크린 프린팅법에 의해 제조된 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 의 PEN, (a) 연료극면, (b) 공기극면

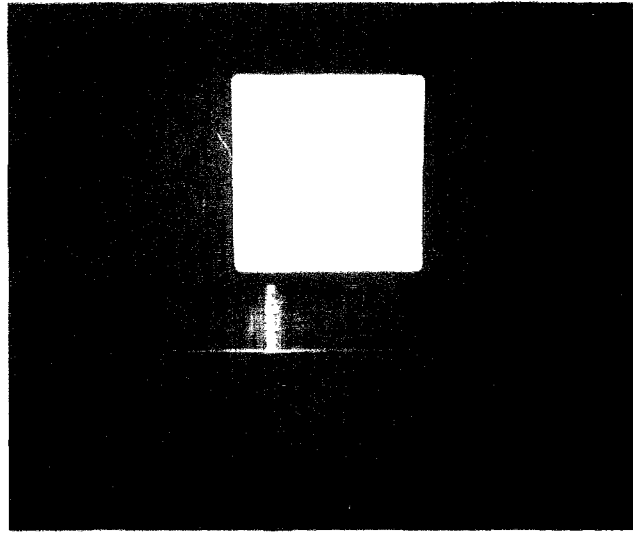


(a)

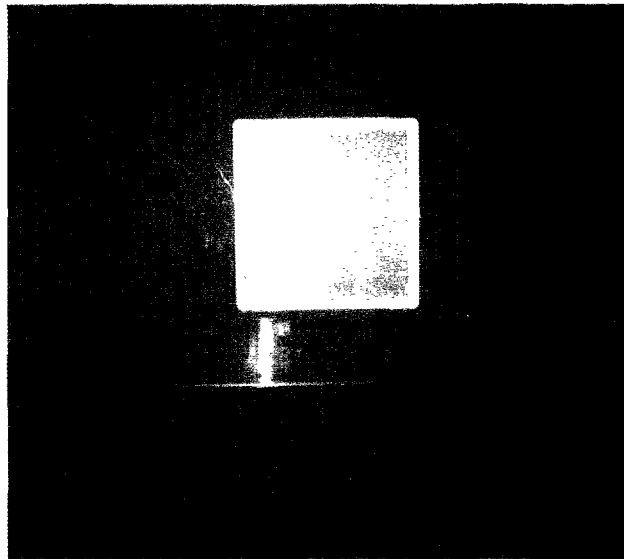


(b)

[그림 4-7] 스크린 프린팅법에 의해 제조된 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 의 PEN,
(a) 연료극면, (b) 공기극면

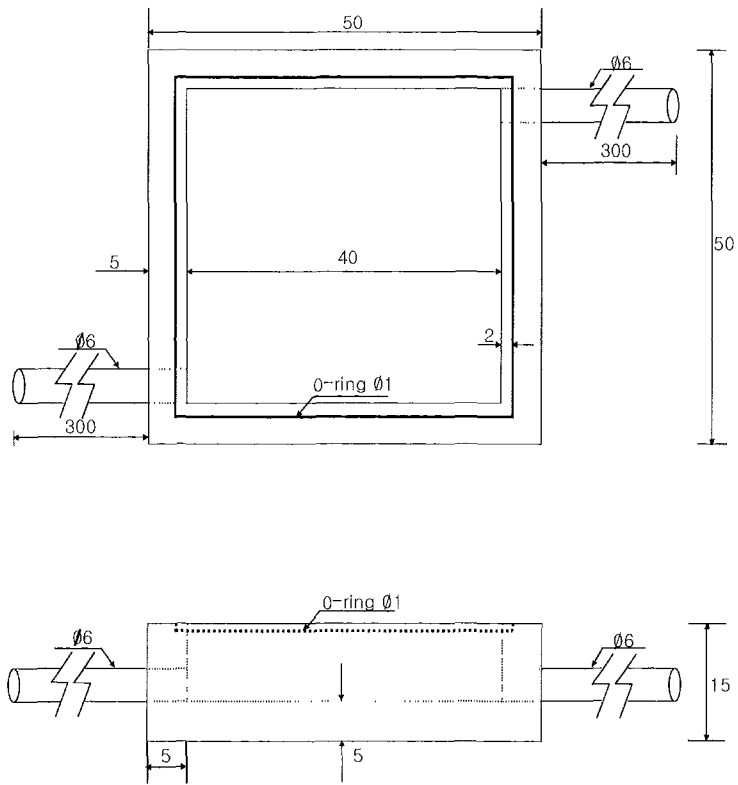


(a)

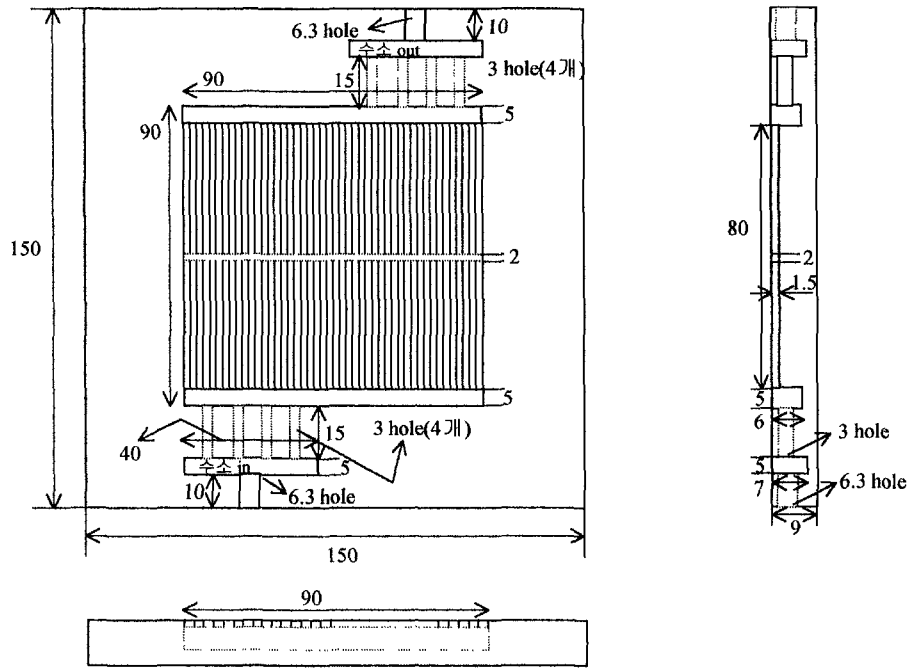


(b)

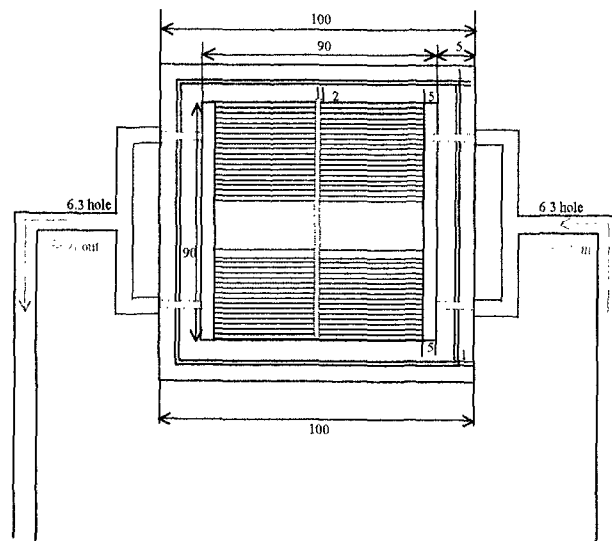
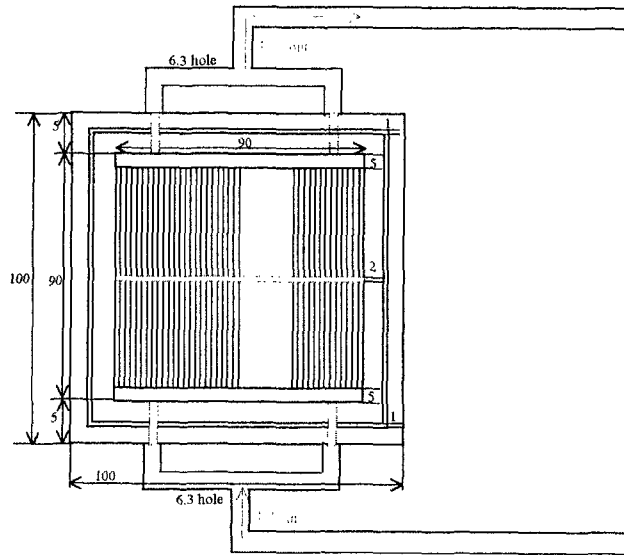
[그림 4-7] 스크린 프린팅법에 의해 제조된 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 의 PEN
(a) 연료극면, (b) 공기극면



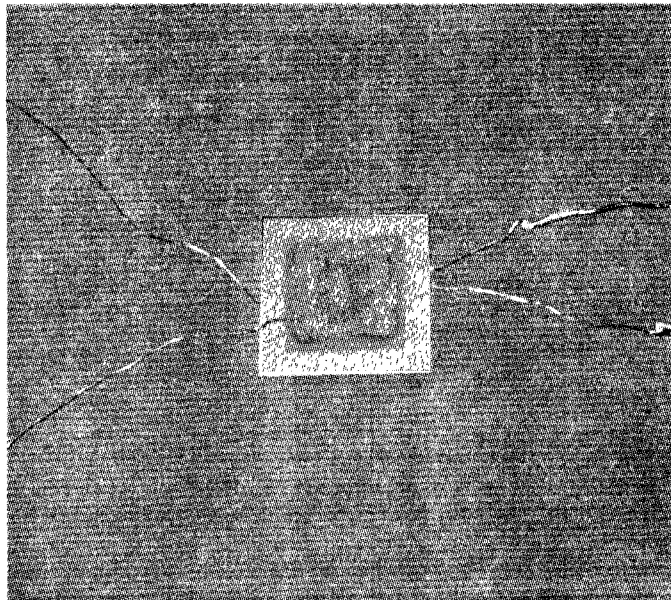
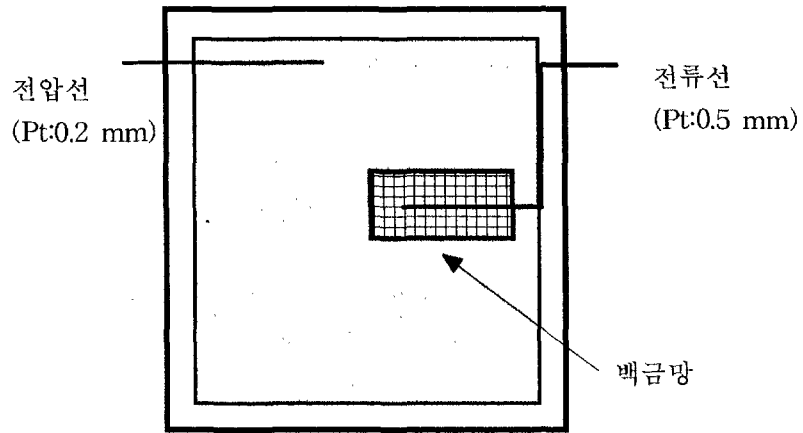
[그림 4-8] 5×5 cm²의 알루미늄나 단전지 프레임의 설계도



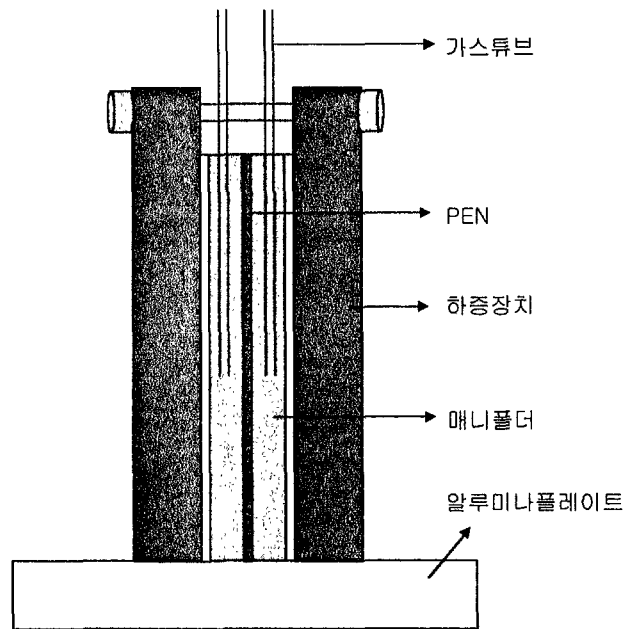
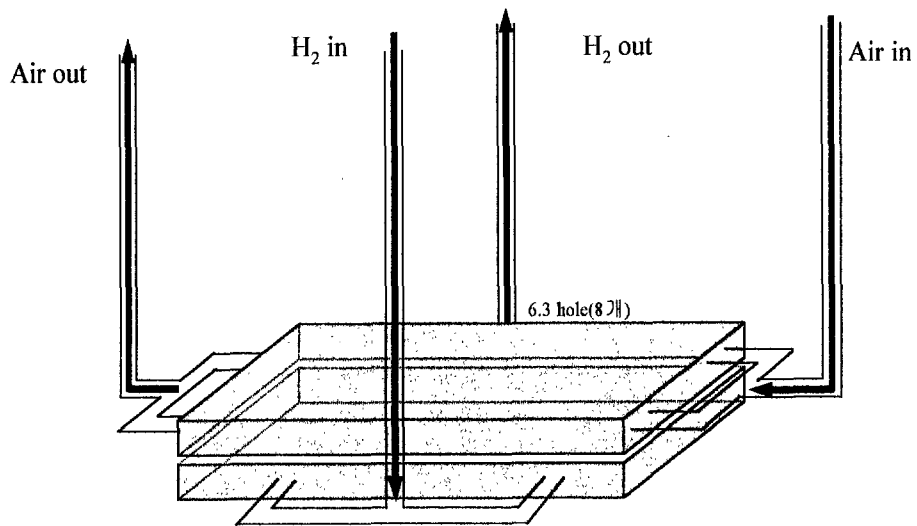
[그림 4-9] 수평형 10×10 cm²의 인코넬 단전지 프레임의 설계도. 상부: 연료극쪽, 하부: 공기극쪽



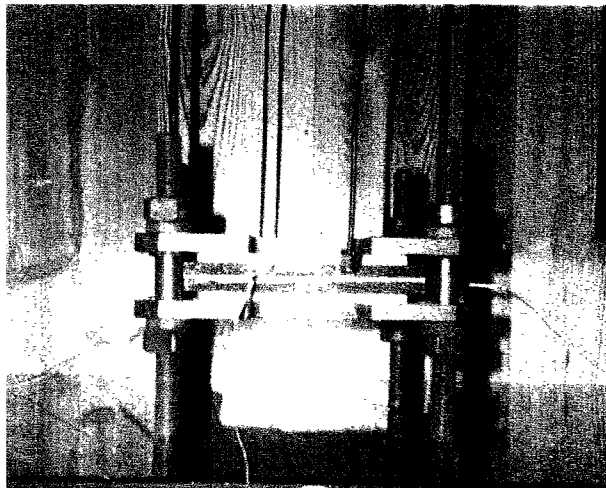
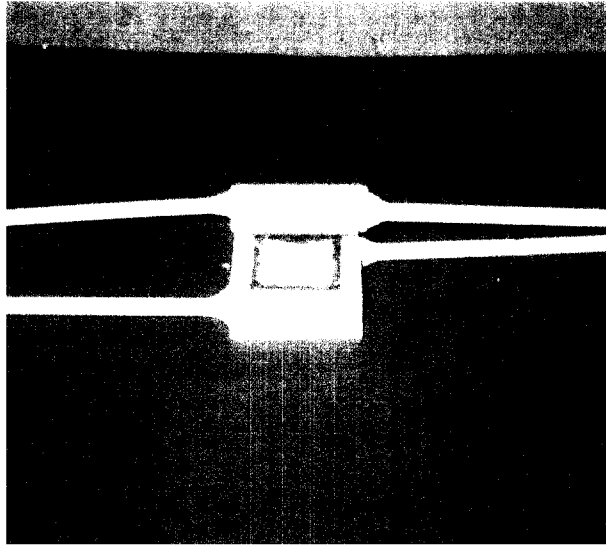
[그림 4-10] 수직형 10×10 cm²의 인코넬 단전자 프레임의 설계도. 상부: 연료극쪽, 하부: 공기극쪽



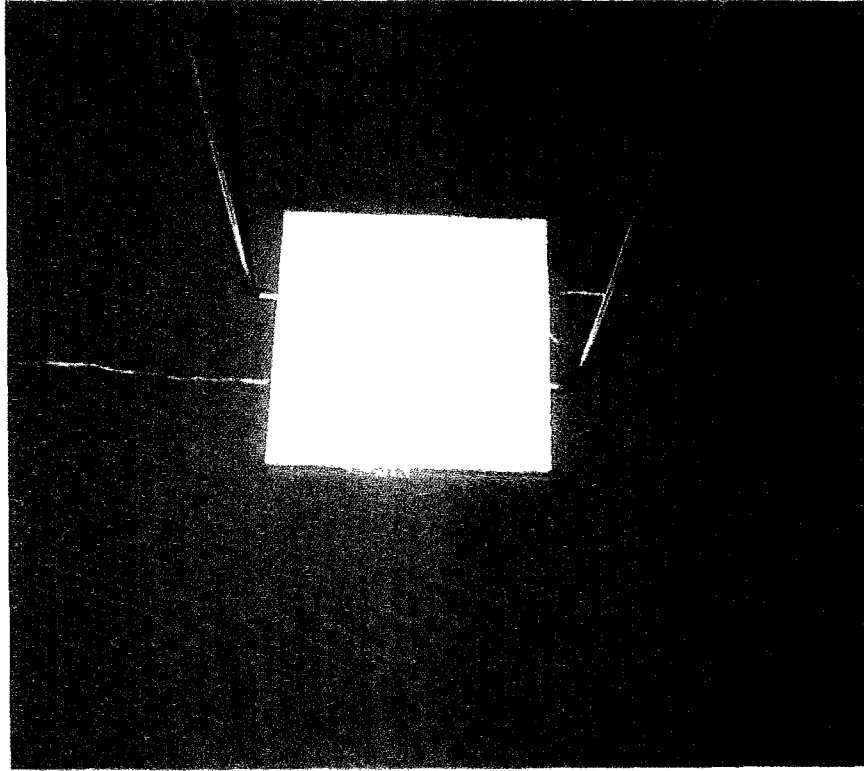
[그림 4-11] 단전지의 전류, 전압선 부착 모양.



[그림 4-12] 단전지 조립도. 상부: 수평형 단전지, 하부 수직형 단전지



[그림 4-13] 단전지 조립된 모습. 상부: $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 단전지, 하부: $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 수직형 단전지



[그림 4-14] 수직형 10×10 cm²의 단전지의 가스켓 및 전류집전체 설치 모양

나. 연료극 지지체식 원통형 단전지 제조

본 연구에서는 원통형 고체산화물 연료전지에서 나타난 문제점을 개선하기 위한 연구로써 습식법(wet processing)에 의한 연료극 지지체식 원통형 고체산화물 연료전지의 가능성을 확인하기 위한 연구를 수행하였다. 연료전지에 있어서 전극재료의 다공성을 향상시키기 위해서, 즉 연료극 지지체관에 적당한 기공율을 주기 위해서 기공형성제인 탄소분말을 첨가하는데, 적당한 기공율을 가지기 위한 최적의 탄소함량을 결정하기 위한 예비실험으로서, 탄소함량을 달리한 연료극 지지체를 제작하여 그 소결 특성을 조사하였다.

(1) 연료극 지지체 제작

기공형성제로 쓰이는 탄소의 최적함량을 조사하기 위해서 20-50 vol.%의 탄소함량을 갖는 NiO-8YSZ 펠렛(pellet)모양의 시편을 일축 가압 성형법으로 제조하였다. 연료극 지지체는 [그림 4-15]에 나타난 바와 같이 연료극 분말에 각각 정량된 탄소분말과 결합제로서 2 wt.%의 polyvinyl-alcohol 수용액(5 wt%)을 첨가한 후 가속볼밀에서 12시간동안 밀링하여 혼합체를 제조 후 건조하여 가압성형용 혼합분말들을 완성하였다. 각각 20-50 vol%의 탄소를 첨가하여 제조한 혼합분말들을 사각몰드에 넣고, 6000 psi로 가압 성형하여 10×20×10 mm 크기의 pellet들을 제조하였다. 이후 첨가한 바인더 및 탄소분말을 제거하기 위해서, 500 °C에서 3시간, 750 °C에서 2시간, 950 °C에서 2시간동안 열처리하였으며, 이렇게 열처리한 후에 최종 소결온도인 1400 °C에서 3시간동안 소결하였다. 소결된 펠렛들의 밀도는 소결체의 무게와 부피를 측정함으로써 조사하였으며, 펠렛들([그림 4-16])의 상대밀도와 기공크기, 기공율 등 소결특성 및 미세구조를 분석하여, 적절한 기공율을 지니기 위한 최적의 탄소함량을 결정하였다.

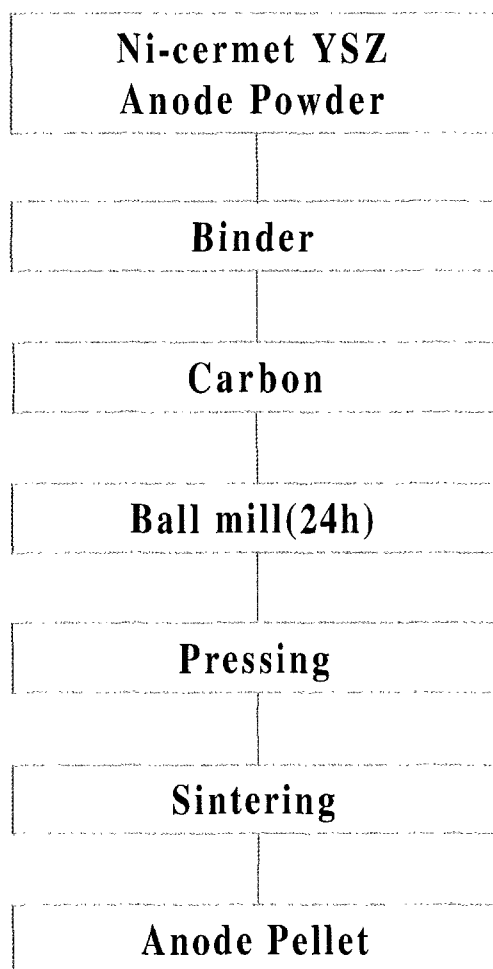
(2) 연료극 지지체식 원통관 제작

YSZ와 다른 셀 구성요소 층을 지지하는 지지체로서의 다공성 전극은 압출법을 사용하여 제작하였다. 압출용 연료극 페이스트(paste)는 연료극 분말, 탄소분말, 바인더와 증류수로 제조하였으며, [그림 4-17]에 그 제조법을 나타내었다. 먼저 연료극과 탄소분말에 에탄올을 첨가 후 14일 동안 볼 밀링 실시한 후, hot plate에서 건조하였다. 압출된 원통관이 충분한 강도를 가지기 위해서는 첨가되는 바인더의 양의 조절이 중요하며, 이러한 목적으로 본 연구에서는 여러 가지 유기물질들을 함유한 혼합바인더를 50 vol.% 첨가하

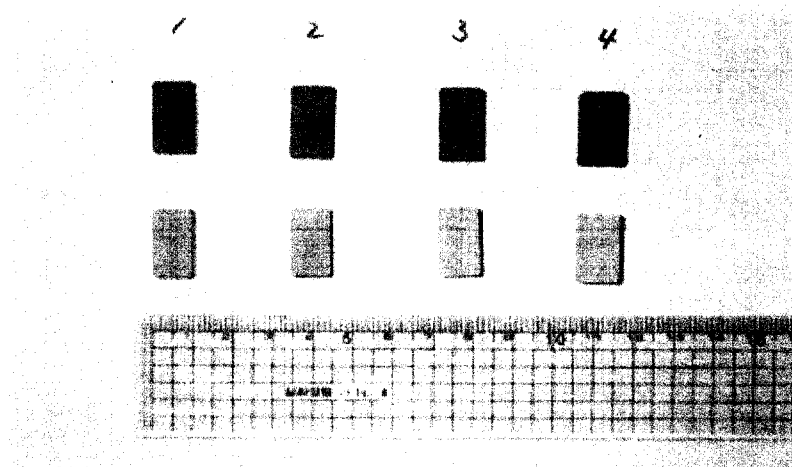
고, 증류수 30 wt.%를 첨가하여 혼련기에서 혼련 후, 상온에서 24시간동안 시효 처리하였다. 완성된 연료극 paste를 압출하여 원통관을 제작하였다. 압출된 관은 200 °C에서 24시간 동안 건조한 후, 1300 °C에서 가소결 과정을 거쳐, 최종 1400 °C에서 소결 시켰으며, 가소결된 원통관과 최종 소결된 원통관의 기공율을 조사하였다.

(3) 전해질 슬러리 코팅

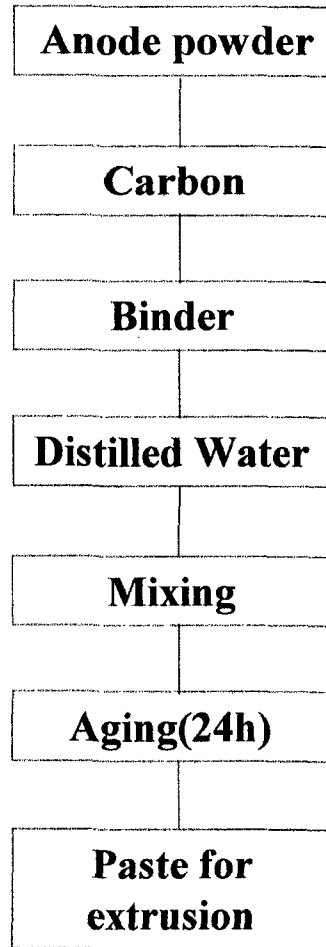
상대전극이 전해질층위에 코팅되기 전에, 전해질층을 지지체관의 바깥쪽에 슬러리 디핑 방법으로 코팅을 실시하였다. 디핑용 전해질 슬러리는 8 mol% YSZ와 첨가제를 혼합시켜 제조하였으며, [그림 4-18]에 그 제조법을 나타내었다. 1300 °C로 예비 소결된 다공성의 연료극 지지체관을 지르코니아 슬러리에 담가 적당한 코팅두께가 형성될 때까지 슬러리 코팅을 실시하였으며, 제조된 원통관을 350 °C에서 탈지처리를 실시하였고, 1400 °C에서 공소결을 실시하여 연료극/전해질 원통관을 제조하였다. 공소결을 마친 연료극 지지체관의 지름과 두께는 각각 16 mm, 1.5 mm 이었으며, 코팅된 지르코니아 막이 가스를 통과하지 않을 정도로 치밀하게 만들어졌는지의 여부를 조사하기 위해 가스투과율 및 미세구조를 측정하였다.



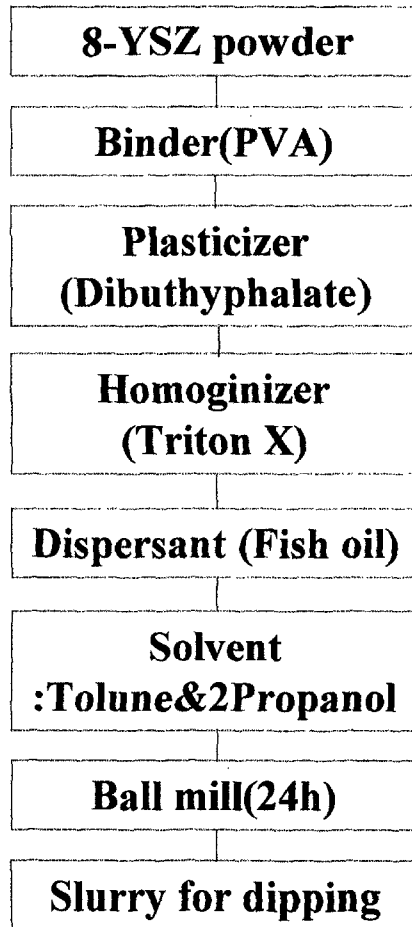
[그림 4-15] 연료극 지지체용 펠렛 제조공정도



[그림 4-16] 여러가지 탄소함량별로 제조된 연료극지지체 펠렛(1=20, 2=30, 3=40, 4=50 vol.% carbon)



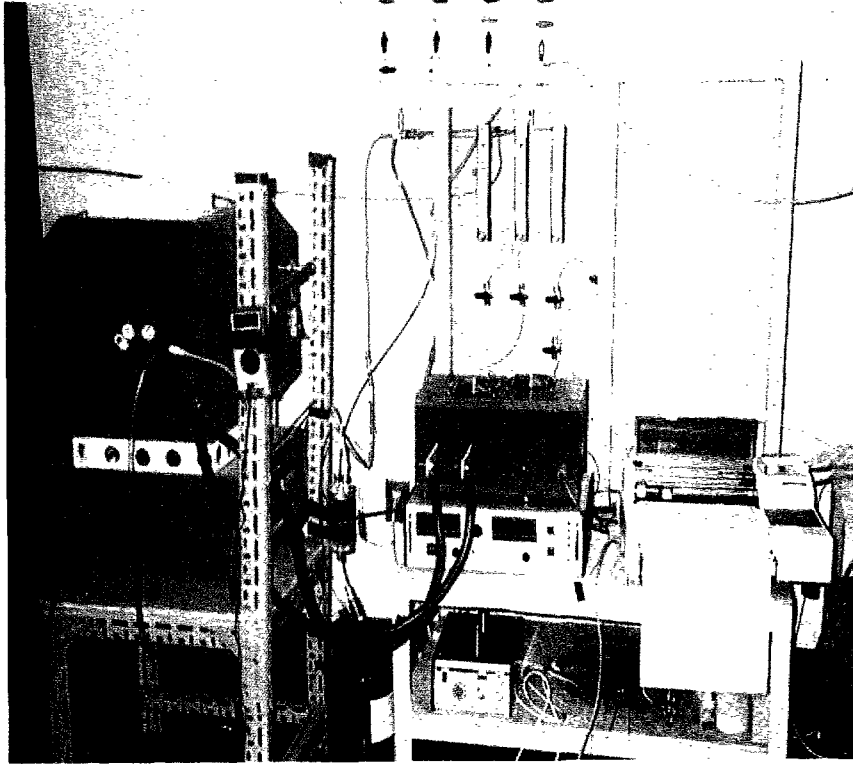
[그림 4-17] 압출용 연료극지지체 페이스트의 제조공정도



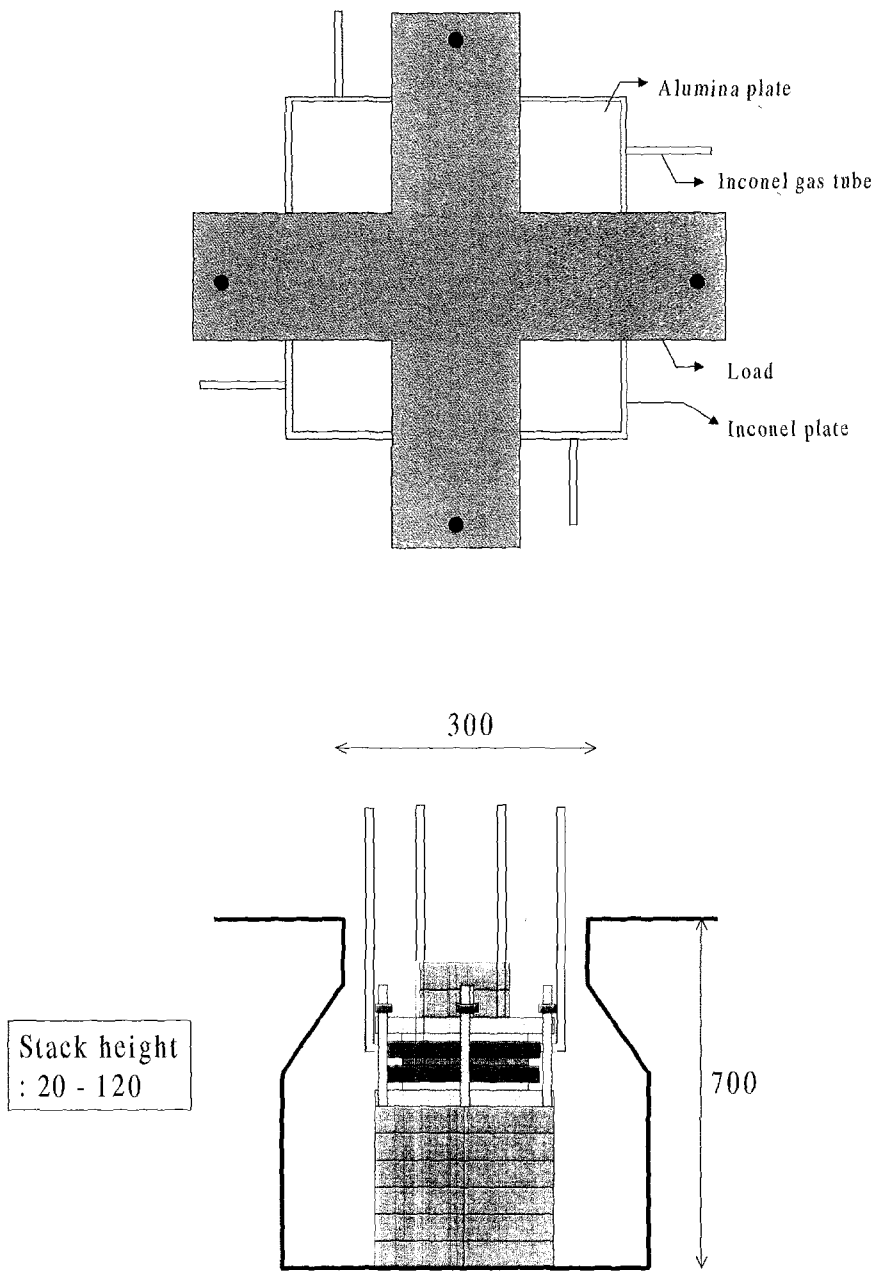
[그림 4-18] 디핑 코팅용 슬러리 제조공정도

2. 단전지 성능 시험

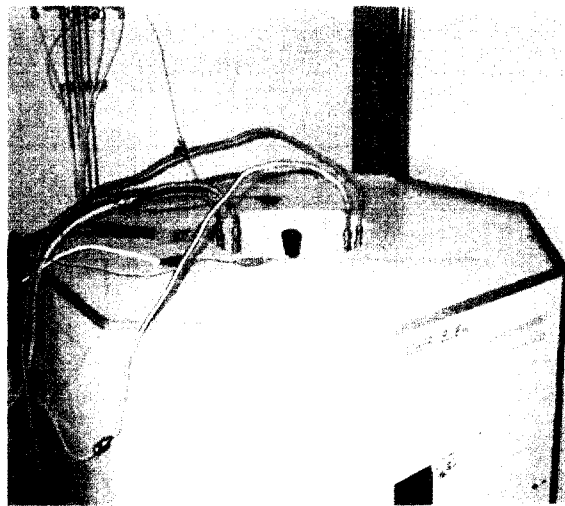
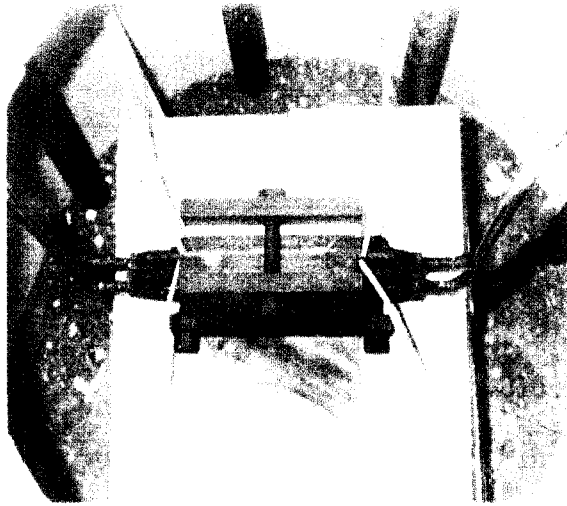
단위전지의 성능시험은 박스형 전기로를 이용하여 성능 측정장치를 제작하였으며 성능 시험시 연료로는 3 %의 수분이 함유된 수소를 사용하였으며, 산화제로는 공기를 사용하였다. 이 시험에 공급된 수소 및 공기의 유량은 각각 50 cc/min 및 500 cc/min이었다. 단위전지의 성능 시험장치에서 단위전지를 운전온도인 1000 °C로 승온시키고 이 온도에 10 시간 이상 유지시켜 단전지의 상태를 안정화 시킨 후 성능 시험을 수행하였다. 반응기체는 실린더 가스를 사용하였고, mass flow controller를 통해 단위전지로 공급하였으며, 배출가스는 대기 중으로 방출시켰다. 전지의 성능 시험은 부하로써 전자부하장치를 사용하였고, 전압계와 전류계를 이용하여 전지성능을 측정하였다. [그림 4-19]에 5×5 cm² 단위전지 시험 장치를 나타내었으며, [그림 4-20]에 누름판이 설치된 조립된 수평형 10×10 cm² 단전지와 성능 시험장치에 장착된 모습의 개략도를 나타내었다. 누름판은 단전지에 일정한 압력을 가하기 위해 설치되었으며, 세라믹으로 구성된 단전지의 파괴를 일으키지 않으면서 누름판의 효과를 나타내기 위해서 스프링 와샤를 설치하였다. 이렇게 제작된 단전지를 전기로에 장착하고 가스관을 연결시킨 후 온도를 상승시켜 전지 성능 시험을 수행하였다. [그림 4-21]은 성능 시험장치에 장착된 수직형 10×10 cm² 단전지의 모습을 나타낸다. 단전지의 온도 상승전 저항적층을 통해 절연여부를 확인하였으며, [그림 4-22]에 단전지의 저항측정값을 각각의 구성요소에 대해 나타내었다. 연료극과 공기극 사이에는 큰 저항값을 가진 것으로 보아 완전히 절연되었음을 확인하였고 같은 바이폴라판에서는 1 Ω 이하의 저항값을 나타낸 것으로 보아 외부의 저항요인이 관찰되지 않음을 확인한 후 온도를 상승시키고 성능 시험을 수행하였다.



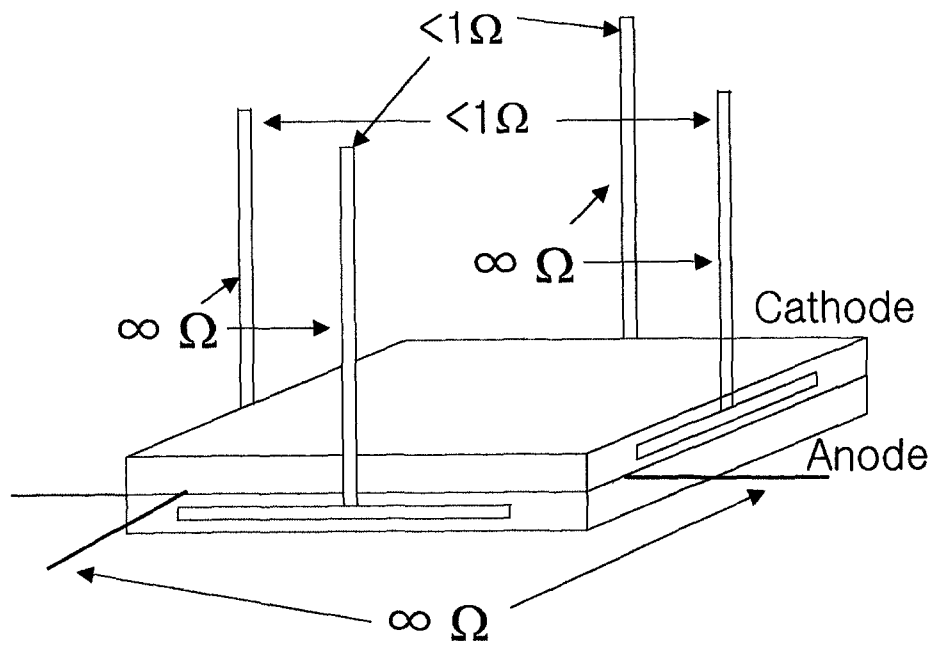
[그림 4-19] 5×5cm² 단위 전지 시험 장치.



[그림 4-20] 누름판이 설치된 수직형 10×10 cm² 단전지(상부 그림)와 성능 시험장치에 장착된 모습(하부사진)의 개략도.



[그림 4-21] 수직형 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 단전지의 성능 시험을 위해 설치된 모습(상부), 단열후 가스배관이 설치된 모습.



[그림 4-22] 단전자시험전 절연 시험 결과.

제3절 단전지 특성 평가

1. 자립막식 단전지의 소재 및 열 특성 분석

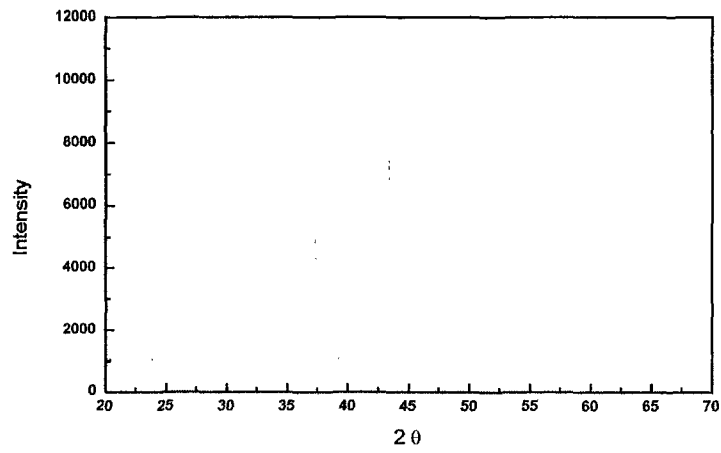
[그림 4-23]은 제작된 단전지의 전극의 결정 구조를 관찰한 것이다. 연료극의 경우 소결 후 완전히 YSZ와 NiO의 혼합체로 구성되어 있음을 알 수 있다. 연료극내 NiO는 연료 전지 운전시 수소로 인해 환원되어 금속 Ni로 되며, 이것이 전극반응의 촉매역할을 한다. 공기극의 경우, 소결 후 $(La_{0.85}Sr_{0.15})MnO_3$ 가 잘 형성되어 있음을 알 수 있다.

연료전지는 발전시스템이기 때문에 정상운전, 보수, 비상 운전시 고체산화물 연료전지의 경우 열충격에 지배를 받기 때문에 구성요소의 대부분이 세라믹 소재로 되어 있는 고체산화물 연료전지의 경우 열저항성을 반드시 고려하여야 한다. 본 연구에서는 소형 단전지를 이용하여 열저항성 시험을 수행하였다. 이전의 연구 결과 알루미늄 메니폴드를 사용할 경우 약 $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 온도를 상승시키고 하강시켰을 때 단전지의 파괴 현상이 관찰되었다. 이것은 가스 밀봉재로 용융으로 인해 전해질판과 알루미늄 메니폴드가 결합되며, 이 결합된 부분이 온도 변화시 열팽창의 차이를 겪기 때문에 전해질판의 파괴 현상이 나타나는 것으로 진단하였다. [그림 4-24]에 열충격 시험 후 알루미늄 메니폴드 구조의 단전지를 나타내었으며, 균열 발생은 가스 밀봉재가 발라져 전해질판과 알루미늄 메니폴드가 결합된 부분의 근처에서 생성되어 결합부를 따라 전파되었음을 알 수 있다. 이러한 연구 결과를 근거로 하여 가스 밀봉재를 바르지 않고 동일한 실험을 수행하였을 때는 파괴 현상은 나타나지 않았으며, 더 빠른 속도인 $4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 에서는 파괴현상은 관찰되지 않았다. 이것은 전해질 판과 알루미늄 메니폴드 사이에 어떤 결합도 존재하지 않기 때문에 운전온도의 상승과 하강시에 열팽창의 차이가 발생할 때는 전해질판이 메니폴드면에 슬라이딩되기 때문인 것으로 생각된다.

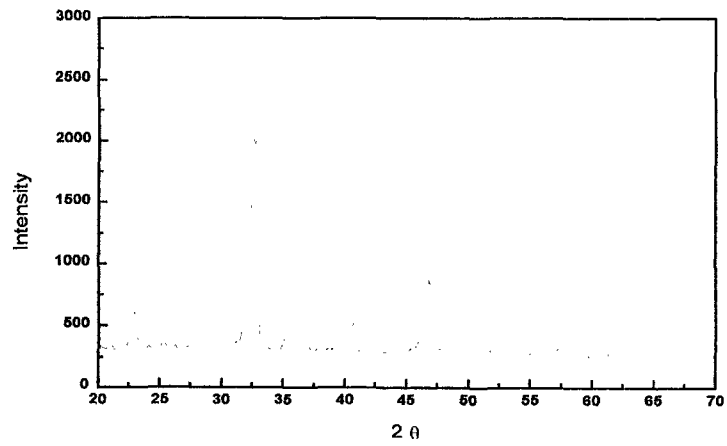
본 연구에서는 $5\times 5\text{ cm}^2$ 의 소면적 단전지의 경우 외에 $10\times 10\text{ cm}^2$ 의 경우 금속메니폴드를 사용하였기 때문에 이러한 열 충격 현상은 더 심각하게 고려되어야 한다. 왜냐하면, 금속의 열팽창 계수는 전해질판의 열팽창계수에 비해 훨씬 크기 때문이다. 그래서 금속의 경우에는 가스 밀봉재로 지르코니아 섬유와 파이렉스 분말을 혼합한 것을 사용하였으며, 전해질판과 메니폴드의 접합을 가능한 지지하기 위해 전해질판이 접하는 부분은 홈을 만들어 가스밀봉재가 홈사이에 들어가 가스 기밀 효과를 유지하도록 하였다. 이렇게

제작된 대면적 단전지를 2-4 °C/min범위로 온도 상승 및 하강 시험할 결과 전해질 파괴 등 커다란 문제점은 발견되지 않았다. 그러나 대면적의 경우 금속메니폴드의 응력으로 인해 파괴되는 현상이 관찰되었으며, 이러한 문제점을 해결하기 위해 수직형과 수평형 단전지를 제작하여 시험하였으며, 수평형의 구조에 비해 수직형 단전지가 파괴현상이 거의 관찰되지 않았으며, 응력 집중으로 인한 문제점이 나타나지 않았다. [그림 4-25]는 성능 시험 후 대면적 단전지의 모습을 나타내었으며, 수평형 단전지의 경우 [그림 4-25]에서 보는 바와 같이 가끔 파괴현상이 관찰되었으나, 수직형의 경우 거의 파괴현상이 나타나지 않았다.

소형 스택의 제조 가능성을 평가하기 위한 목적으로 성능 시험에 앞서 대면적 단위전지의 가스 누수 시험을 실시하였으며, <표 4-1>에 나타내었다. 인코넬 재질로 만든 가스 메니폴드 설계 시 가스 실링(sealing)의 완벽성을 기하기 위해 단위전지자체의 크기보다 큰 15 × 15 cm²의 크기로 설계하였으며, 인코넬 튜브로부터 들어온 가스가 셀에 공급되기 전에, 셀 전체에 고르게 공급되도록 하기 위하여 버퍼(buffer)층을 만들어 주었으며, 가스의 이동을 고려하여 채널을 설계하였다. 또한 파이렉스와 지르코니아 천을 사용하여 가스켓을 제작하여 가스 실링을 하였으며, 연료극쪽의 전류 집전체로써 니켈 펠트(Ni-felt)를, 공기극 쪽에는 백금 페이스트를 사용하였다. 실제 제작된 인코넬 가스 메니폴드에 단위전지를 장착하고, 운전온도인 1000 °C에서 질소 가스를 이용하여 공급되는 가스유량에 따른 가스 누수 테스트를 실시하였으며, 또한 단위전지 성능 시험전후 반응 가스를 공급하면서 OCV의 변화를 관찰하여, 수평형 단위전지의 균열 여부를 조사하였다. <표4-1>에서 보듯이 가스의 공급량이 5 ℓ 이상으로 많아질 경우 가스의 혼합이 발생함을 알 수 있었으며, OCV의 변화와 성능테스트 후 단위전지를 해체하였을 때 셀내에 어떠한 균열도 발견할 수 없었다. 이는 셀내에 어떠한 균열의 발생으로 인한 반응가스의 혼합이 아니라, 단위전지 시스템 구성 시 셀의 두께와 가스켓으로 사용한 파이렉스를 입힌 지르코니아천 사이의 두께차이로 인한 것임을 알 수 있었다. 따라서 셀의 두께와 가스켓의 두께를 정확히 측정하여 단위전지 시스템을 구성할 때 완벽한 실링이 가능함을 알 수 있었다. 대면적 단위전지의 성능테스트 시 OCV는 이론치와 비슷한 값을 나타내었으나, 테스트 후 미세구조를 조사한 결과, 소형 단위전지의 테스트 전, 후에 미세구조와 큰 차이를 확인할 수 없었다. 성능 시험시 중요한 것은 전류집전체의 접촉저항인 것으로 판단된다.

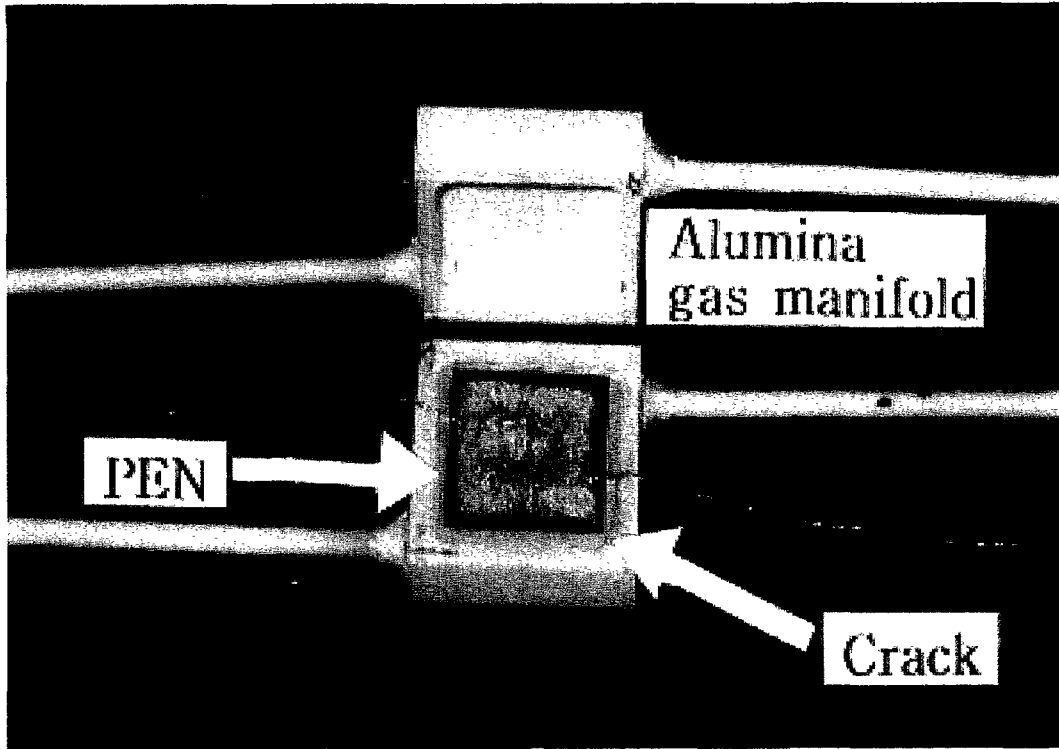


(a)

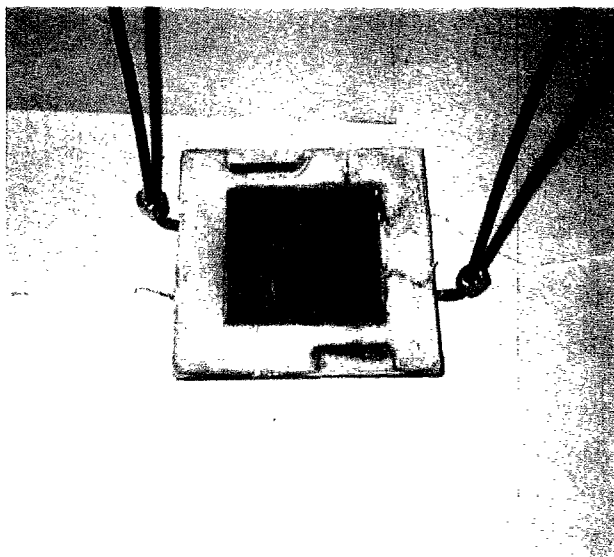


(b)

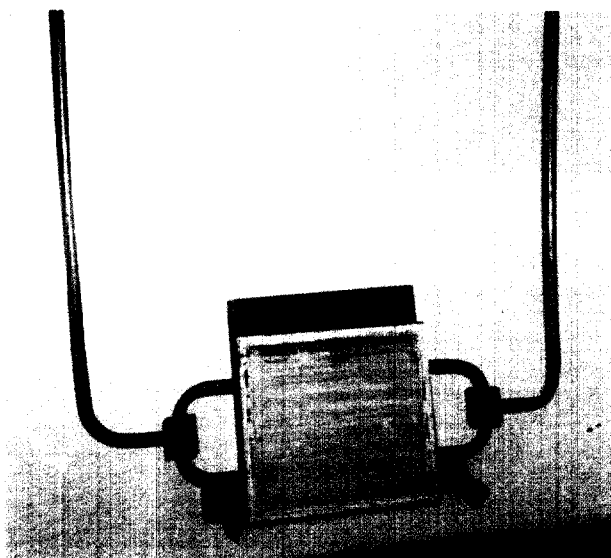
[그림 4-23] (a) 1400 °C에서 소결된 연료극(NiO-YSZ)과 (b) 1200 °C에서 소결된 공기극((LaSr)MnO₃)의 X-Ray pattern.



[그림 4-24] 열충격 시험후 알루미나 매니폴드 구조의 단전지



(a)



(b)

[그림 4-25] 성능 시험후 $10 \times 10 \text{ cm}$ 의 수평형 단전지(a), 수직형 단전지(b)

<표 4-1> 대면적 단전지의 가스 누수 시험 결과.

N ₂	H ₂ open & Air open	H ₂ open (Air close)	Air open (H ₂ close)
2 ℓ	H ₂ side : X	H ₂ side : O	H ₂ side : X
	Air side : O	Air side : X	Air side : O
4 ℓ	H ₂ side : X	H ₂ side : O	H ₂ side : X
	Air side : O	Air side : X	Air side : O
5 ℓ	H ₂ side : O	H ₂ side : O	H ₂ side : X
	Air side : O	Air side : O	Air side : O
6 ℓ	H ₂ side : O	H ₂ side : O	H ₂ side : X
	Air side : O	Air side : O	Air side : O
7 ℓ	H ₂ side : O	H ₂ side : O	H ₂ side : X
	Air side : O	Air side : O	Air side : O
8 ℓ	H ₂ side : O	H ₂ side : O	H ₂ side : X
	Air side : O	Air side : O	Air side : O

2. 연료극 지지체식 원통형 단전지의 특성

원통형 고체산화물 연료전지의 출력은 평판형에 비해 다소 떨어지나, 구조적으로 반응기체 밀봉재가 필요하지 않아 셀 간의 밀봉이 쉽고, 기계적 강도가 높으며, 열 응력에 대한 저항성이 높다는 장점 때문에 원통형구조에 대한 연구 및 기술이 크게 앞서 있고, 조만간에 MW급 원통형 고체산화물 연료전지 발전소가 건설될 예정이다. 고체산화물 연료전지의 실제적인 응용에 있어서 저가 제조공정의 신뢰할 수 있는 셀의 제조는 대단히 중요하다. 원통형 고체산화물 연료전지는 일반적으로 CVD, EVD, 또는 Plasma splay법으로 만들어진다. 그러나 이러한 제조공정들은 전해질, 전극과 연결재 층을 증착하는 동안에 상대적으로 비싼 제조설비와 복잡한 masking 과정들이 필요하게 된다.

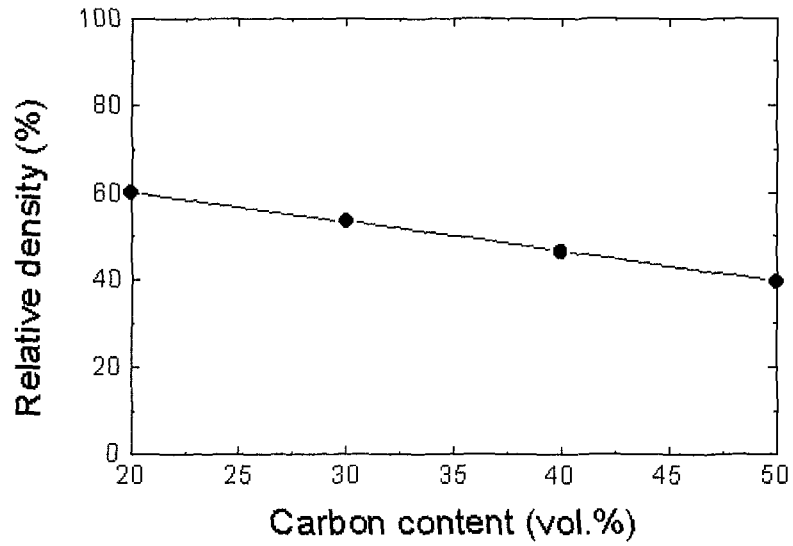
원통형 고체산화물 연료전지에 있어서는 주로 공기극 지지체식 구조가 개발되어지고 있으며, 이 구조는 공기극 재료인 LaSrMnO_3 의 제조가 어렵고, 고가의 원료들을 사용하며, 전해질 및 전극 코팅 등 제조 공정상 경제성이 떨어진다고 할 수 있다. 또한 소결된 공기극 지지체관에 전해질 및 연료극의 공소결이 더욱 높은 온도에서 이루어지므로, 공기극의 활성 감소 등이 문제점으로 제기되고 있다. 특히 최근에는 평판형 구조에 있어서 저가 제조공정과 기계적 강도가 높은 특징을 가지고 있는 연료극 지지체식에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 연료극 지지체식 평판형 연료전지로부터 높은 성능이 얻어졌으며, 이런 연료극 지지체식 평판형 구조의 개념은 원통형구조로 확장될 수 있을 것으로 생각된다.

본 연구에서는 고체산화물 연료전지에서 나타난 문제점을 개선하기 위한 연구의 일환으로 습식법(wet processing)에 의한 연료극 지지체식 원통형 고체산화물 연료전지의 가능성을 확인하기 위해서 연료극 지지체식 원통관에 대한 연구를 수행하였다. 연료전지에 있어서 전극재료의 다공성을 향상시키기 위해서, 즉 연료극 지지체관에 적당한 기공율을 주기 위해서 탄소분말이 첨가하는데, 최적의 탄소함량을 결정하기 위한 예비 실험으로써, 탄소함량에 따른 연료극 지지체를 제작하여 그 소결특성을 조사하였다. YSZ와 다른 셀구성 요소층을 지지하기 위한 지지체로서의 다공성 전극은 압출법을 사용하여 제작하였다. 상대전극이 전해질층 위에 코팅되기 전에, 전해질층을 지지체관의 바깥쪽에 슬러리 디핑법으로 코팅한 후, 탈지 및 소결과정을 거쳐 연료극/전해질 원통관을 완성하였다.

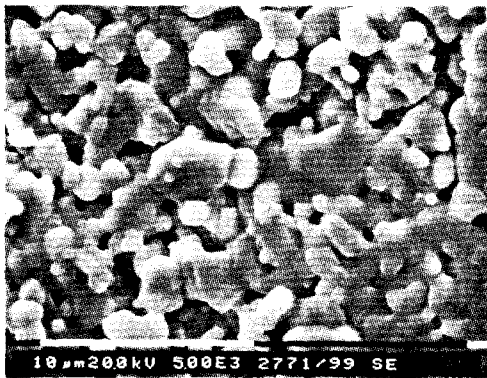
가. 연료극 지지체의 특성

적절한 기공율을 가진 연료극 지지체관을 제작하기 위해서는 기공형성제와 그 첨가량이 결정되어야 한다. 본 연구에서는 소결된 세라믹 성형체에 기공을 주기 위해서 탄소분말을 기공형성제로 선택하였으며[29], 그 첨가량을 결정하기 위해 20-50 vol.%의 탄소함량별로 가압 성형법으로 pellet들을 제조하여 상대밀도를 조사하였다. [그림 4-26]에 소결된 연료극 지지체의 상대밀도에 미치는 탄소함량의 효과를 나타내었다. 상대밀도는 소결밀도와 이론밀도로부터 계산하였으며, 제조된 연료극 지지체의 상대밀도는 탄소함량의 증가와 더불어 60-40 %까지 감소하였다. 비록 낮은 상대밀도가 개기공(open pore)로부터인지 폐기공(closed pore)로부터 발생했는지는 정확히 알 수 없으나, 소결된 연료극 지지체는 충분한 기공율을 갖는 것으로 고려된다.

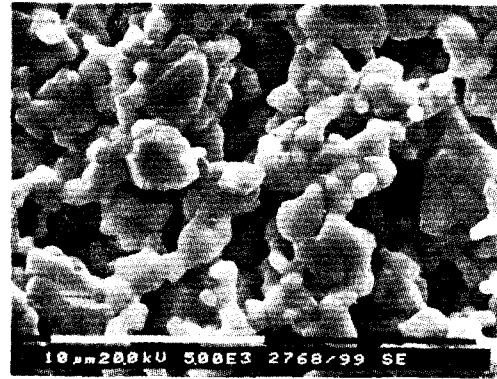
[그림 4-27]에 20 및 50 vol.%의 탄소함량을 가진 연료극 지지체의 미세구조를 나타내었다. 탄소함량이 많을수록 연료극 지지체관의 기공율이 높아진다는 것을 명확하게 알 수 있으며, 알려진 바와 같이 탄소함량은 연료극 지지체의 입자사이즈에 영향을 끼치지 않는다[4]. 연료극 지지체의 기공율을 조사하기 위해서 그들의 기공율이 mercury porosimeter에 의해서 측정되었으며, 그 결과를 <표 4-2> 과 [그림 4-28]에 나타내었다. 가압 성형법으로 만들어진 연료극 지지체의 기공율은 탄소함량이 증가함에 따라 증가하지만, 30 vol.%와 40 vol.% 탄소함량에서의 기공율 차이는 그다지 크지 않았다. 과잉의 탄소가 첨가될 경우 소결된 연료극 지지체를 열처리하는 동안 탄소의 불완전연소에 의해 잔류탄소함량을 증가시키며, NiO와 8YSZ 혼합 분말과 탄소분말이 균일한 혼합을 이루지 못하여 국부적인 조성 불균일을 유발하며, 때로는 이들 과량의 탄소분체들이 큰 크기의 응집체를 형성하여 큰 기공을 유발하면서 기공크기분포를 bimodal 하게 만드는 것으로 알려지고 있다. 또한 탄소를 과량 첨가 시 탄소에 의한 불균일 분포는 국부적으로 소결밀도의 차이를 나타내어 기체투과율 측면에서도 불리한 것으로 판단된다. 따라서 비슷한 기공율 범위 내에서도 가능한 적은 양의 탄소를 첨가하는 것이 유리하다고 판단되며, 압출법을 사용하여 연료극 지지체관을 제작하기 위한 적정 탄소함량을 30 vol.%로 결정하였다.



[그림 4-26] 연료극 지지체의 상대 밀도에 미치는 탄소 함량의 영향.

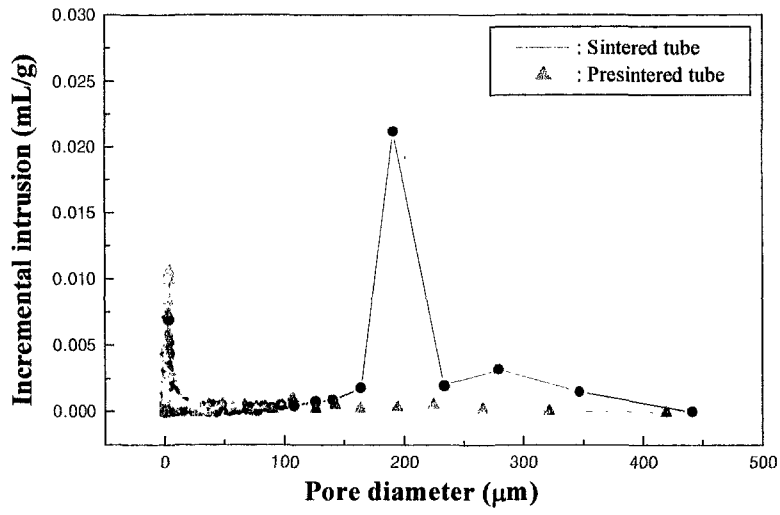


(a)



(b)

[그림 4-27] 20 vol.%(a), 50 vol.%(b) 탄소함량을 가진 연료극 지지체의 미세 구조



[그림 4-28] 가소결된 지지체관 및 소결된 지지체관의 기공분포도

<표 4-2> 연료극 지지체의 기공.

Process	Carbon Content	Porosity
Die Pressing	20 vol.%	25 %
	30 vol.%	29 %
	40 vol.%	31 %
Extrusion	30 vol.%	35(43*)%

나. 연료극 지지체관의 특성

[그림 4-29]는 연료극 지지체관의 미세구조를 나타낸다. 소결된 연료극 지지체관의 수축율은 22.7 % 이었으며, 높은 기계적 강도를 지니고 있었다. 가소결과 소결을 실시한 후 연료극 지지체관의 기공율은 각각 43 %, 35 %이었다. <표 4-2>에서 보는 바와 같이 압출법에 의해서 만들어진 연료극 지지체관의 기공율이 가압 성형법으로 만든 연료극 지지체의 기공율보다 높았으며, 이는 결합제의 함량과 제조법의 차이에 기인한다. 가소결된 연료극 지지체관과 비교할 때, 소결된 연료극 지지체관의 기공크기분포곡선이 기공의 성장으로 인해 더 큰 쪽으로 이동했으며, bimodal 거동을 나타내었다.

다. 전해질층을 코팅한 연료극 지지체관의 특성

압출법으로 제조된 연료극 지지체관에 전해질 슬러리를 이용해 연료극/전해질층을 구성하기 위해서는 가소결 상태의 연료극 지지체관에 전해질층을 코팅한 후 공소결을 실시하는 과정을 거친다. 1000-1250 °C에서 가소결한 원통관의 경우, 취급하는 동안 깨지기 쉽거나 지르코니아 슬러리를 이용하여 시편 표면에 코팅하는 동안 또는 코팅 후 공소결을 실시하는 동안 시편내에 균열이 발생하기 때문에 코팅용 지지체로 사용하기에는 부적합하였다. 슬러리 코팅실험 과정을 견딜 수 있을 정도의 강도를 가지면서 시편내 균열이 발생하지 않을 정도의 수축율을 유지할 수 있는 온도는 1300 °C가 적당하였으며, 이 온도에서 3시간동안 가소결을 실시한 후 지르코니아 슬러리를 코팅해서 연료극/전해질을 완성하였다.

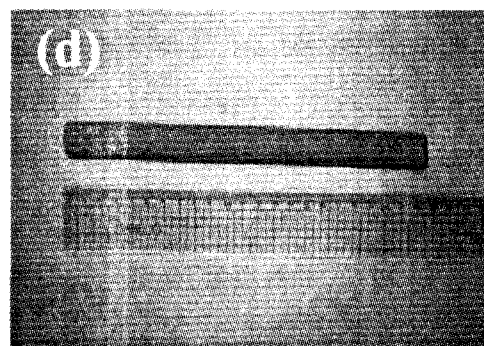
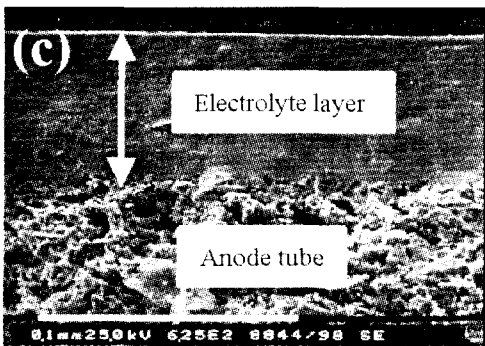
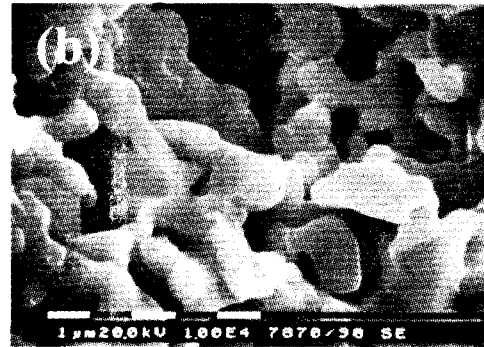
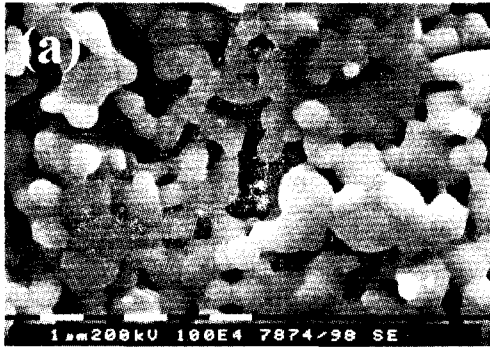
1300 °C에서 가소결된 연료극 지지체 원통관 위에 슬러리 디핑법으로 코팅된 전해질층의 두께는 약 60 μm 로 치밀하였으며, 연료극 지지체관에 잘 접착되어 있었다. 연료극 지지체관에 전해질층을 한번 코팅한 경우, 전해질층은 약 20 μm 의 두께를 나타내었으며, [그림4-29c]는 연료극 지지체관에 전해질 층을 3회 코팅을 실시한 경우이다. 전해질층의 두께는 전해질 슬러리의 점도와 침지 횟수에 의해서 결정되며, 슬러리의 점도가 높고, 침지 횟수가 많을수록 코팅층은 더욱 두꺼워지지만, 이로 인해 연료극 지지체관과 전해질간의 수축율의 차에 기인한 코팅된 전해질층을 가로지르는 균열을 유발시킬 수 있다.

일반적으로 위와 같은 슬러리 코팅 방법의 가장 큰 단점은 건조나 열처리 중에 균열 혹은 박리가 발생하는 것인데, 대개 이러한 균열은 코팅공정 직후의 건조 또는 소결과정 중에 발생한다. 즉 고상 입자들이 분산된 슬러리가 캐스팅 후 코팅 층을 형성하고 나서

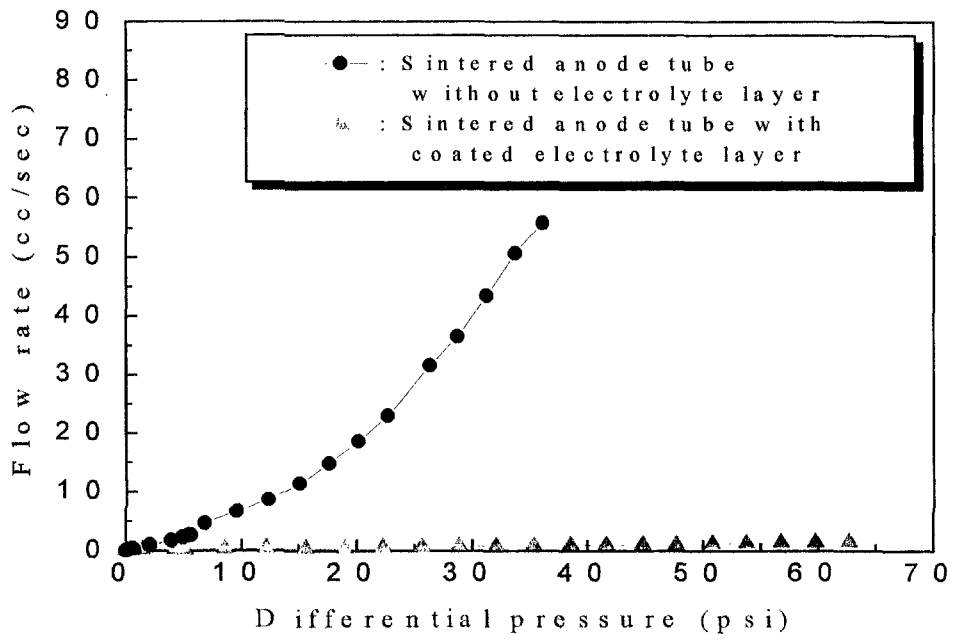
이에 잔류하는 용매가 표면부에서부터 증발하므로, 표면에 가까운 부분과 먼 부분 사이에 커다란 밀도차이가 발생된다. 이로 인하여 건조 및 소결과정 중 수축율에 큰 차이를 발생하고, 코팅 층 표면 쪽으로 휨이 발생하며 정도에 따라서는 균열 내지는 코팅층과 지지체가 서로 박리되기도 한다. 따라서 통상의 슬러리 코팅법으로 수축응력을 최소화하기 위해서 1회의 코팅두께를 낮추기 위해 적당히 묽은 슬러리를 제조하여 여러번 코팅을 실시하여 원하는 두께를 얻는 방법이 유리한 것으로 고려된다.

고체산화물 연료전지에서 연료극 지지체관을 가로지르는 방향으로는 가스의 투과가 충분히 높아야 되나, 전해질층을 가로질러 가스의 투과가 발생한다면 가스들간의 직접적인 화학반응이 발생하게 되어 전지성능을 크게 감소하게 된다. 따라서 전해질에 있어서의 가스투과 여부가 중요하게 고려되어야 한다. 시편의 가스투과율은 Permporometer(PMI사)로 측정하였으며, [그림 4-30]은 전해질층을 코팅하지 않은 연료극 지지체관의 가스투과율과 전해질층을 코팅한 후 공소결한 연료극 지지체관의 가스투과율을 측정한 결과이다.

소결된 연료극 지지체관 자체의 가스투과율은 매우 높은 값을 나타내었으나, 가소결된 연료극 지지체관에 60 μm 의 코팅층을 형성시키고, 1400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 공소결 시킨 경우, 상압에서는 기체 투과가 전혀 일어나지 않았으며, 약 4 atm에서도 매우 낮은 가스투과율을 나타내었다. 이는 1400 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 전해질층 및 연료극 지지체 원통관의 공소결이 진행됨에 따라 8YSZ 코팅층에서 입성장과 치밀화가 일어나면서 개기공을 충분히 채울 수 있을 만큼 치밀한 코팅층이 형성되었음을 의미한다. 결국, 이러한 결과는 연료극 지지체관 자체는 다공성인 반면에, 전해질층이 가스투과를 위한 장벽으로서의 역할을 했기 때문이다. 이것은 코팅된 전해질층이 치밀함을 나타내며, 고체산화물 연료전지의 전해질과 연료극의 조건을 충분히 만족시키는 것으로 판단된다.



[그림 4-29] (a)가소결된 연료극 지지체판, (b)소결된 연료극 지지체판, (c)전해질코팅된 연료극 지지체판, (d)미세조직 및 압출법에 의해 제조된 연료극 지지체판.



[그림 4-30] 전해질층이 있는 것과 없는 연료극 지지체관의 가스 투과율

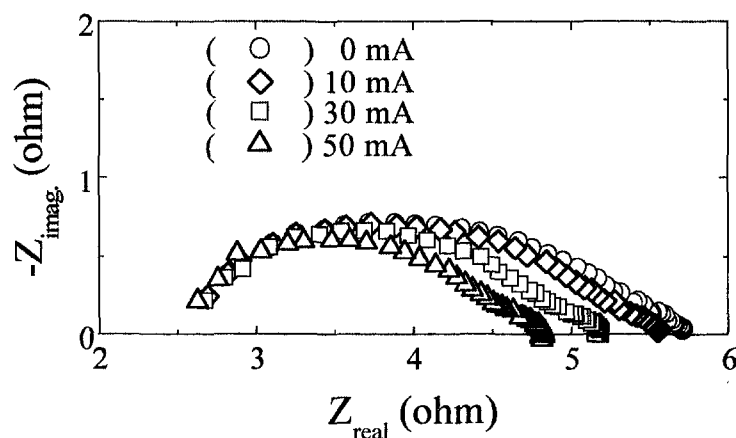
3. 단전지의 성능 특성

[그림 4-31] 은 단전지의 교류 임피던스 특성을 나타낸다. 지지체식 단전지를 이용하여 측정된 것으로 전류가 증가함에 따라 임피던스의 반원의 크기는 감소하고 있으며, 전지 내부저항은 전류에 상관없이 일정한 값을 유지하였다. 고체산화물 연료전지의 경우 기준 전극을 사용하지 않고 두개의 전극측정법에 의해 전지 임피던스를 평가할 경우 전압선의 ir drop에 의해 양쪽 전극에 가해지는 전압을 정확하게 정의하는 것이 어렵다. 이것은 고체산화물 연료전지의 경우 전압 전류선을 측정하기 위해 저항이 큰 백금선을 사용하기 때문이다. 그래서 정전위법의 단점을 해결하기 위해 정전류법에 의해 임피던스를 측정하였으며, 정확한 임피던스 모양을 얻을 수 있었다. 전류가 증가함에 따른 분극저항의 감소로부터 이 전지의 과전압 지배영역이 활성화 과전압인지 농도 과전압인지를 알 수 있다. 즉 Tafel 식으로부터 전류에 따른 임피던스를 평가하고 그것의 전류 의존성을 계산해 보면 전류가 증가함에 따라 분극저항은 감소하는 것으로 나타난다. 반면에 농도 과전압식으로부터 분극저항의 전류의존성을 계산해 보면 전류가 증가함에 따라 분극저항은 활성화 과전압과는 반대로 증가하는 양상을 띠게 된다. 이것으로부터 단전지의 전극반응 영역은 활성화 과전압영역에 놓여 있음을 알 수 있다.

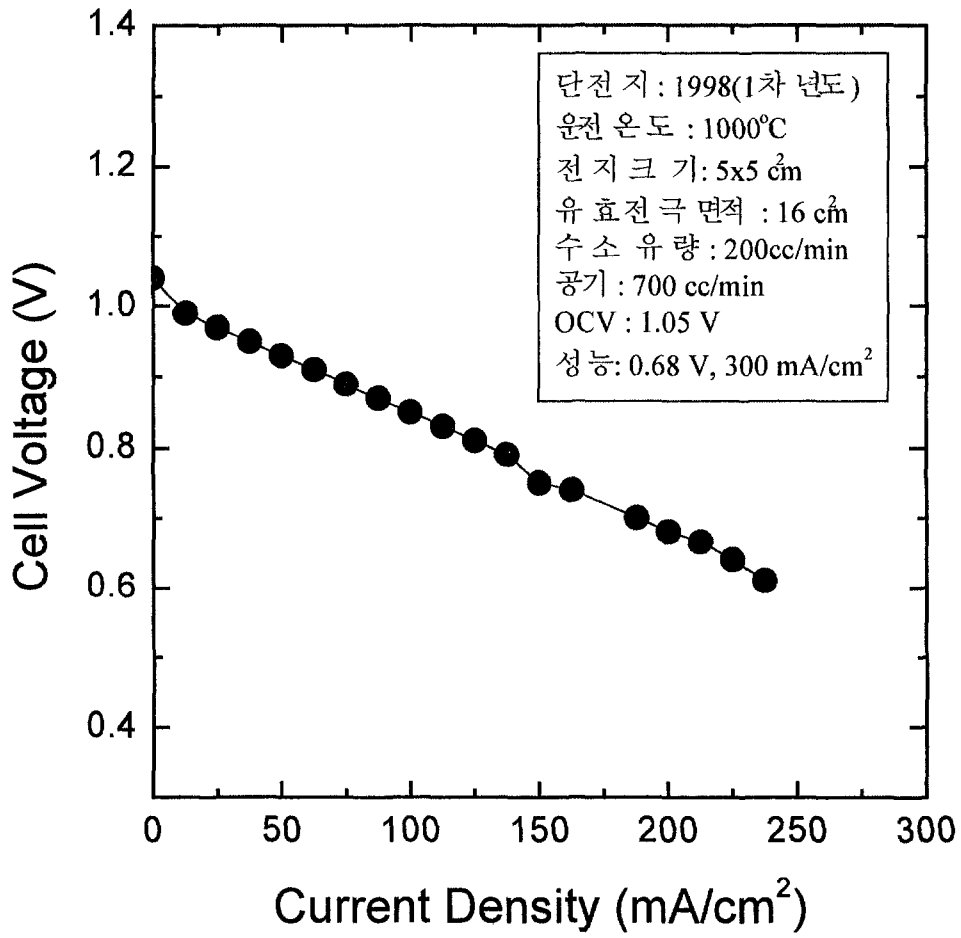
[그림 4-32] 는 1차년도에 얻어진 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 단전지로 부터 측정된 전류-전압 곡선을 나타내고 있다. 3 %의 수분을 함유한 수소와 공기로부터 측정된 단전지 성능시험 결과, 단전지는 0.68 V, 200 mA/cm²의 성능을 나타내었다. 이것은 1차년도의 성능 목표인 소형 단전지의 0.6 V, 200 mA/cm² 개발의 훨씬 상회하는 결과이다. 이러한 결과는 구성요소의 철저한 기본 연구를 통해 얻어진 결과라고 생각된다. 여전히 이 성능은 선진국의 성능에 비해 작은 값이기 때문에 2, 3차년도에 걸쳐 계속해서 성능 개선이 이루어졌다. [그림 2-33]은 2차년도에 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 단전지로 부터 측정된 전류-전압 곡선을 나타내고 있다. 이 단전지는 1차년도에서 제작된 알루미늄 메니폴드를 제거하고 금속 메니폴드를 새로 설계하고 제작한 것을 사용하였다. 단전지의 성능은 1차년도에 비해 훨씬 상승하였으나 많은 단전지 시험 후에 얻어진 결과이며, 시험과정동안에 많은 단전지의 경우에는 저조한 성능을 나타내는 것이 많이 관찰되었다. 이 경우 통상적으로 단전지의 균열 발생이 최대의 요인으로 작용하였다. 또 다른 하나는 개회로 전압이 정상적으로 걸림에도 불구하고 전지성능이 저조한 경우가 관찰되었으며, 이것은 전지의 전류집전체의 문제에 기인

하는 것으로 분석되었다. 즉 이러한 저조한 성능을 가진 단전지의 경우 빠른 속도로 전류 전압 곡선이 감소하게 되는데 이들의 기울기를 보면 대개 커다란 ir drop에 기인함을 알 수 있으며, 이것은 전류집전체와 전극사이의 접촉면의 불량에 기인하는 것으로 판단된다.

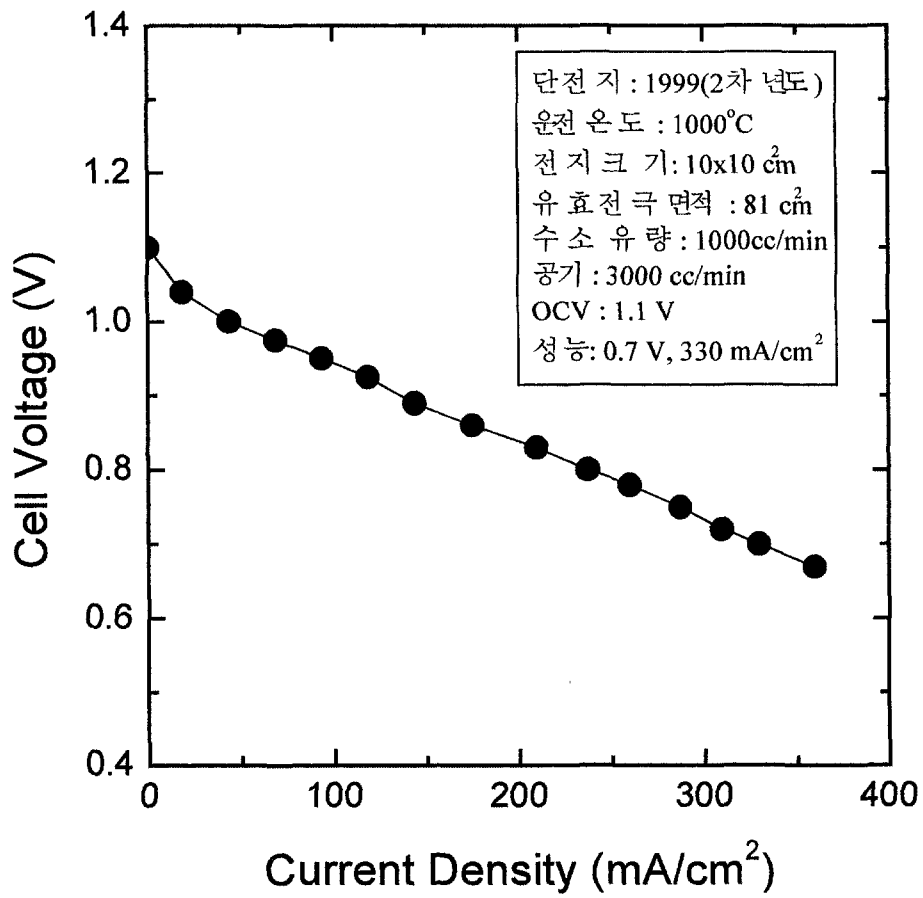
[그림 3-34]는 개발된 단전지의 연속운전 특성을 나타내고 있다. 단전지의 연속운전은 정상 운전 온도인 $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 보다 조금 낮은 $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 이루어졌다. 이것은 단전지의 운전 시 금속 연결재인 인코넬의 산화 저항성이 약하기 때문에 온도를 낮추었으며, 또 한가지 이유는 전류집전체에 설치된 전류 집전체외에 연속 운전동안에 효과적인 전류 흐름을 유도하기 위해 금속 연결재와 전극이 닿는 부분의 금속 연결재 표면에 백금을 도금하였으며, 이 백금의 피복상태가 불안정했기 때문이다. 그럼에도 불구하고 단전지의 연속 운전은 비록 짧은 시간이지만 매우 안전적으로 이루어졌음을 알 수 있다. 이 운전성능을 근거로 1000시간에 대한 전지성능 손실율을 계산해 보면 1000시간당 약 12 %의 전지성능 손실율이 계산되어진다. 이러한 손실율은 비교적 매우 빠른 전지성능 감소이지만 초기 연구 결과로써는 비교적 만족할 만한 결과이다. 전지성능 손실의 주요한 요인은 전류집전체의 접촉저항과 밀접하게 관계되는 것으로 판단되며, 이것은 연결재의 산화반응과도 연관되어 있다. 또한 운전 곡선을 보면 운전초기에 급속한 성능 상승이 관찰되었으며, 이것은 전극의 안정화로 인한, 특히 연료극의 환원반응과 입자의 소결 및 안정화 등과 관계되는 3상계면의 확대와 관계되는 것으로 판단된다.



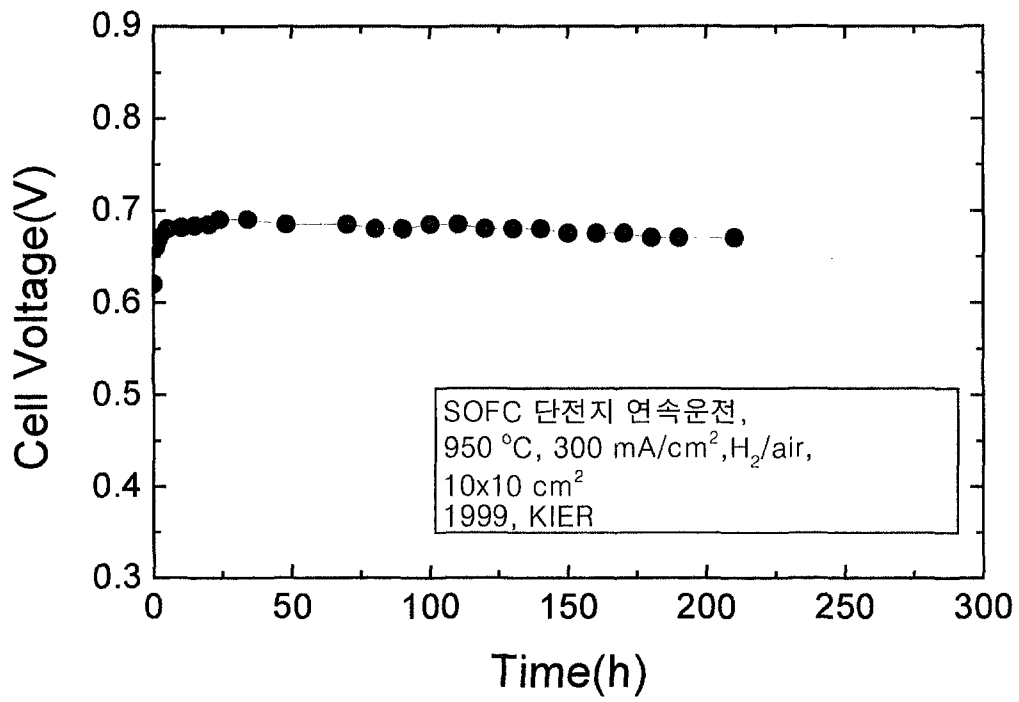
[그림 4-31] 교류 전류 임피던스법에 의해 측정된 단전지 임피던스의 전류 의존성.



[그림 4-32] 1차년도에 얻어진 5×5 cm² 단전지로 부터 측정된 전류-전압 곡선



[그림 4-33] 2차년도에 얻어진 10×10 cm² 단전지로 부터 측정된 전류-전압 곡선



[그림 4-34] 10×10 cm² 단전지의 연속 운전 특성(SOFC 단전지 연속운전)

제 5 장 고체산화물 연료전지 소형 스택 제조 및 기술개발

제1절 스택 설계제작 및 성능 시험

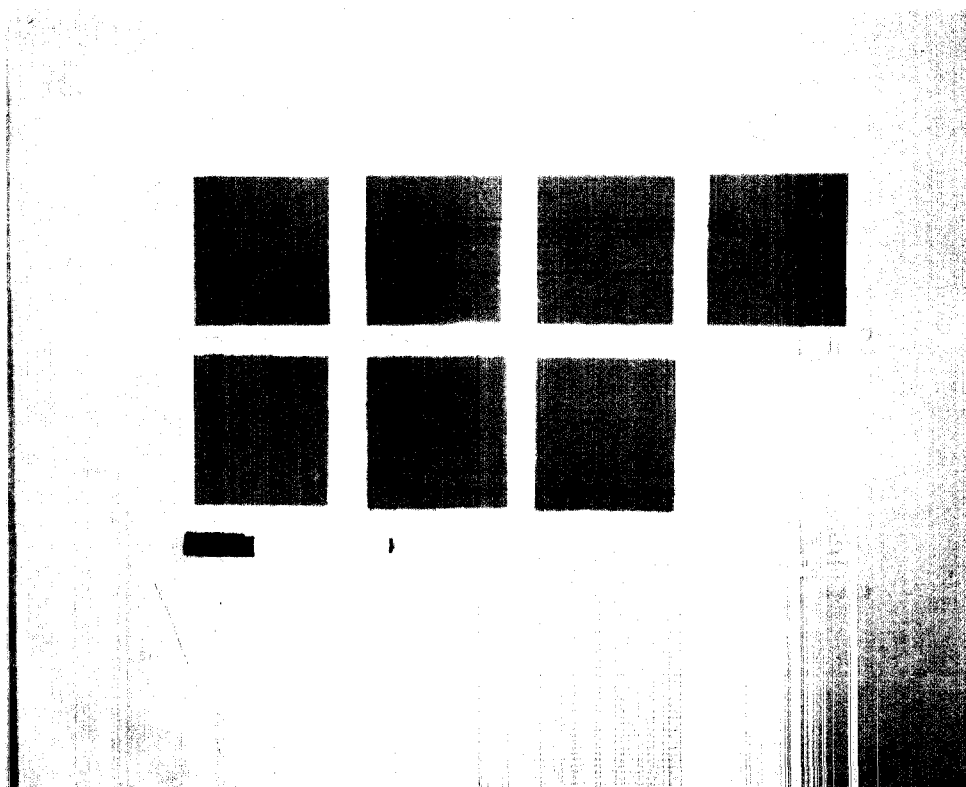
스택은 자립막식 전지를 이용하여 제작하였다. 스택의 구성은 10개의 셀로 이루어지도록 하였다. 전해질판의 크기는 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 이었으며, 유효전극 면적은 $9 \times 9 \text{ cm}^2$ 이었다. 연결재로는 인코넬에 가스 채널이 가공된 금속연결재(분리판)를 사용하였다. [그림 5-1]은 100 W스택 제작에 사용된 PEN을 나타내며, 그림에 보여준 7개외에 3개를 추가하여 총 10개를 제조하였다. [그림 5-2]은 스택의 end plate들의 설계도를 나타낸다. 하나는 수소가 들어가는 곳이며, 다른 하나는 공기가 들어가는 곳이다. end plate는 한면에만 가스 채널이 가공되어 있으며, 가스 채널 모양은 직선이고 가스 흐름은 S자형이다. [그림 5-3]은 가운데 삽입되는 판들의 설계도를 나타내었다. 가스는 분리판의 한면에는 수소, 다른 면은 공기가 흐르도록 설계하였다. 그리고 각 분리판에는 가스관이 연결되어 있도록 설계하였으며, 이 가스관을 통해 각 전지에 반응가스가 공급되도록 설계하였다.

[그림 5-4]은 각 단전지들을 조립하여 스택을 구성하였을 경우 반응가스 흐름도를 나타내었다. 앞서 설명한 바와 같이 스택은 내부메니폴드 구조를 채택하지 않고 스택을 이루는 각각의 단전지에 독립적으로 반응가스가 공급되도록 하였으며, 스택의 형상은 수직형 단전지로 부터 고안되었다. 반응가스는 전체적으로도 S자 모양이 되도록 설계하였으며, 반응가스 흐름은 전체적으로 counter flow 가 되도록 하였다. [그림 5-5]는 100 W스택의 전체 모습을 나타내고 있다. 배관 분리판을 포함하는 모든 소재는 금속으로 만들었으며, 셀간의 절연을 위해 배관의 출입구 쪽은 테프론으로 가스 분배기를 만들어 설치하였다.

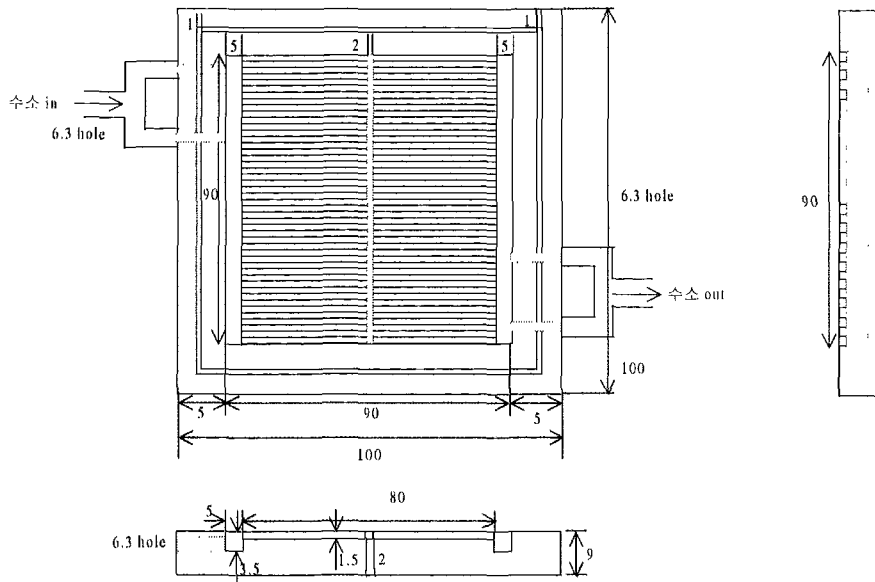
단전지의 조립은 제조된 PEN과 분리판 사이에 전류집전체를 부착시키고 분리판의 산화를 방지하고 산화로 인한 접촉저항을 감소시키기 위해 분리판의 전극접촉부는 백금을 코팅하였다. 이렇게 제조된 분리판과 연료극사이에는 전류집전체로 금속 Ni felt를 삽입하였고 공기극 쪽에는 전류집전을 위해 백금 망을 삽입하였다. [그림 5-6]은 조립중인 스택의 모습을 나타낸다. 분리판을 설치한 후 분리판의 모서리를 따라 가스 밀봉재를 바르

고 전류집전부가 부착된 PEN을 놓고 그 위에 그 다음의 분리판을 놓는다. 이러한 순서를 반복하여 스택의 조립을 완성한다. 조립된 스택은 누름판을 이용하여 조립한 후 운전로에 장착한다. 전류집전을 위해 맨 바깥쪽의 전극은 1 mm 백금선을 연결하여 전류선을 만들었으며, 또한 스택의 전체 전압을 측정할 수 있도록 전압선을 양쪽 끝에 설치하였다. 유사시에는 가스배관선을 통해 전압과 전류가 측정될 수 있도록 하였다. [그림 5-7]은 완전히 조립된 스택의 모습을 나타내며, [그림 5-8]는 운전로에 설치된 모습이다. 스택은 운전로 내부에 들어가 있으며, 단열재로 밀봉되어 있고 반응가스 배관부만 상부로 노출되어 있다.

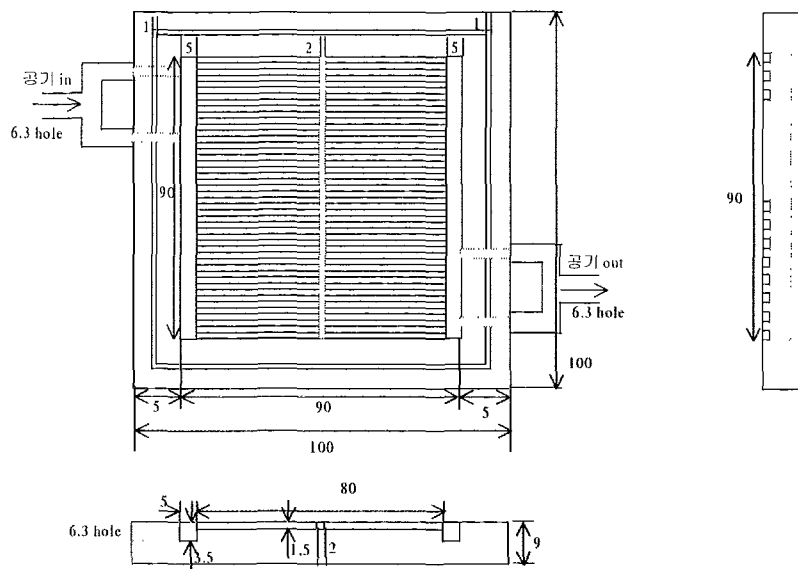
스택의 운전은 전자부하에 스택의 전류선을 연결하고 스택 전압 측정은 recorder로 기록하면서 수행되었다. 스택의 운전시 온도는 1 °C/min으로 매우 천천히 온도를 상승시켰으며, 운전온도는 인코넬 분리판의 안정성을 유지하기 위해 950 °C를 선택하였으며, 이 운전 온도를 유지한 후 반응가스를 공급시켜 5시간 이상 안정화시킨 후 전압 전류 특성을 시험하였다. 반응가스 시험시 유량은 충분히 공급하였으며, 수소의 경우 최대 10 ℓ/min, 공기의 경우 최대 20 ℓ/min까지 공급하면서 성능을 측정하였다.



[그림 5-1] 100 W 스택 제작에 사용되기 위해 제조된 PEN. 그림에 보여준 7개 외에 3개를 추가하여 총 10개의 PEN를 제조하였다.

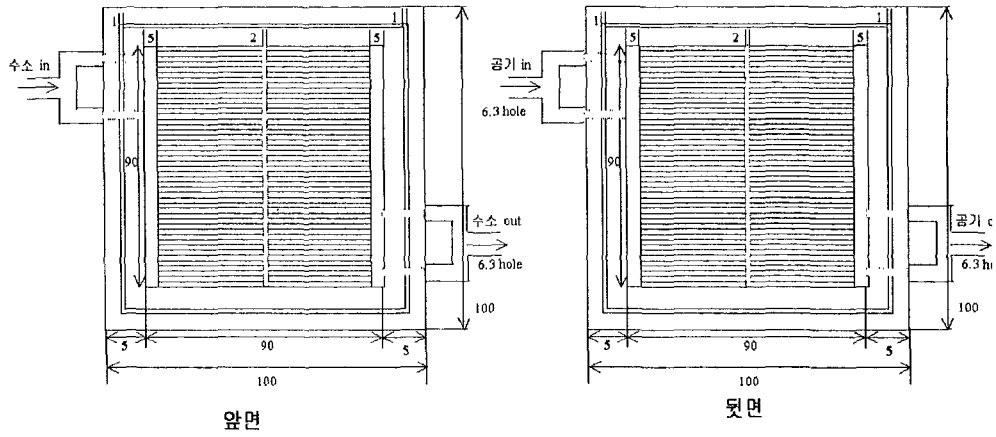


Single Cell 분리판 설계도(1st plate 앞면)

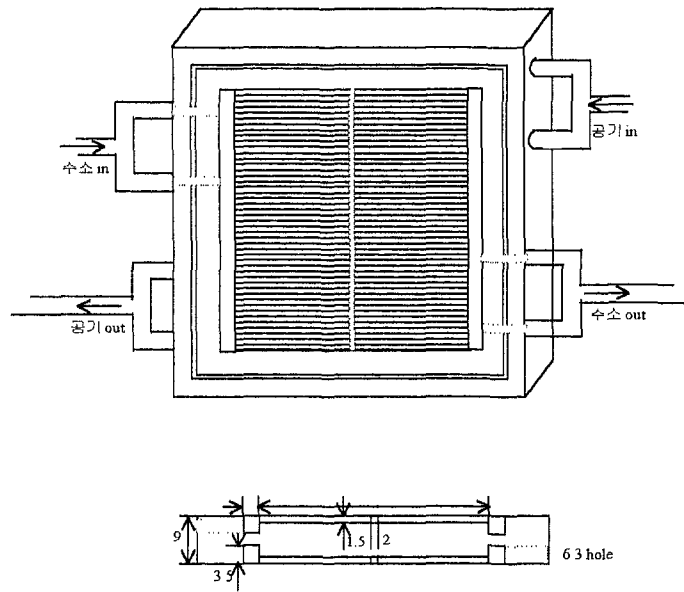


Single Cell 분리판 설계도(11th Plate 뒷면)

[그림 5-2] 100 W 스택의 end plate들의 설계도.

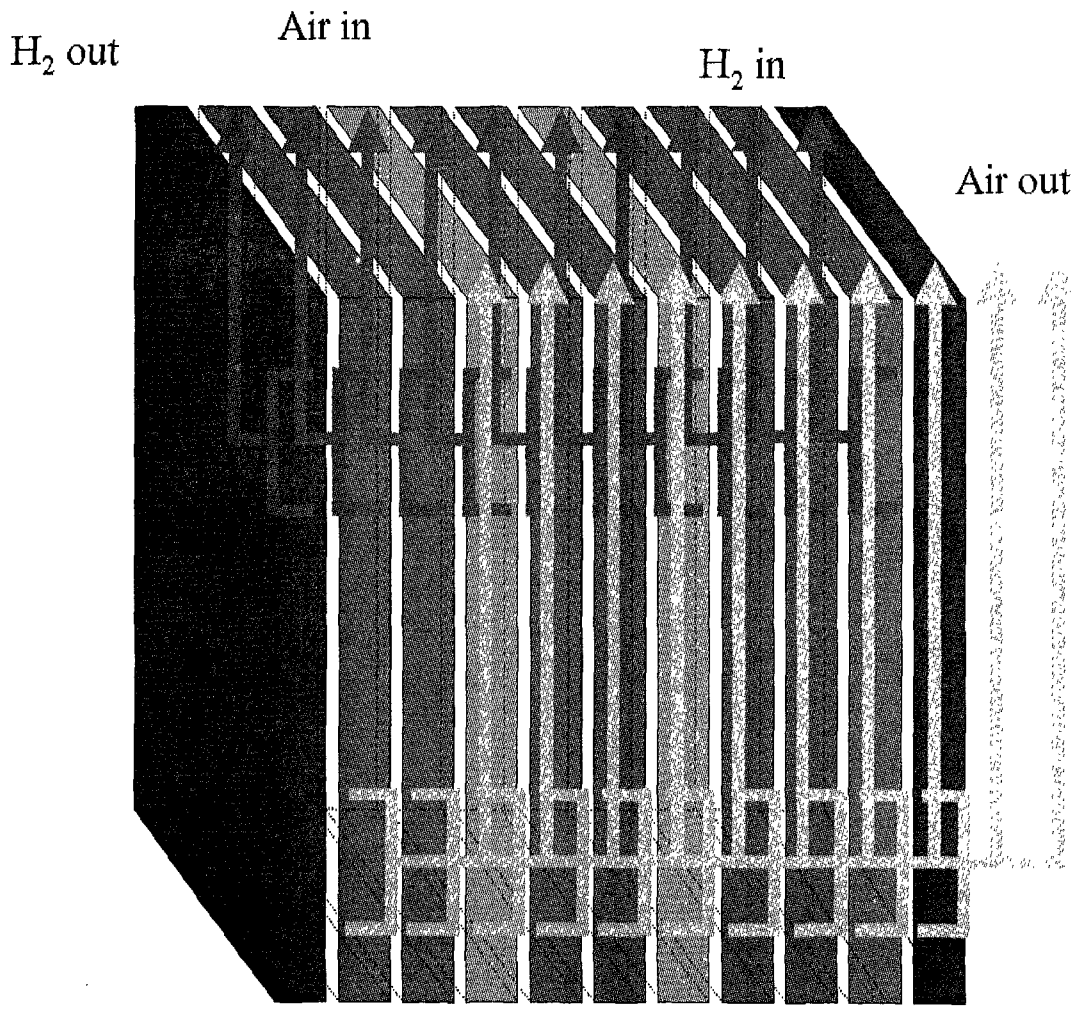


Single Cell 분리판 설계도(2nd ~10th plate)

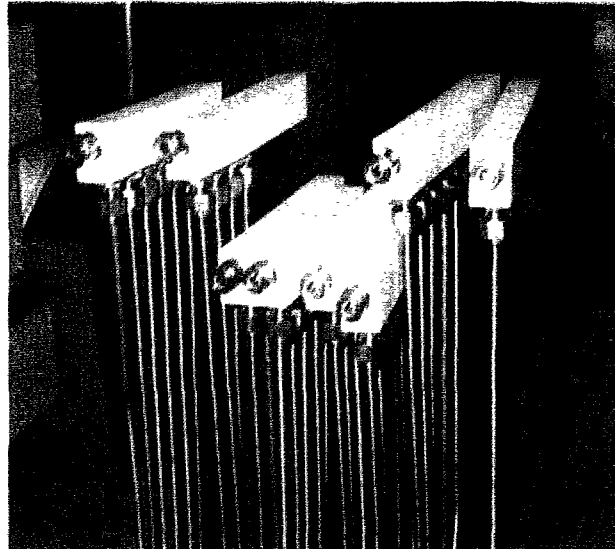
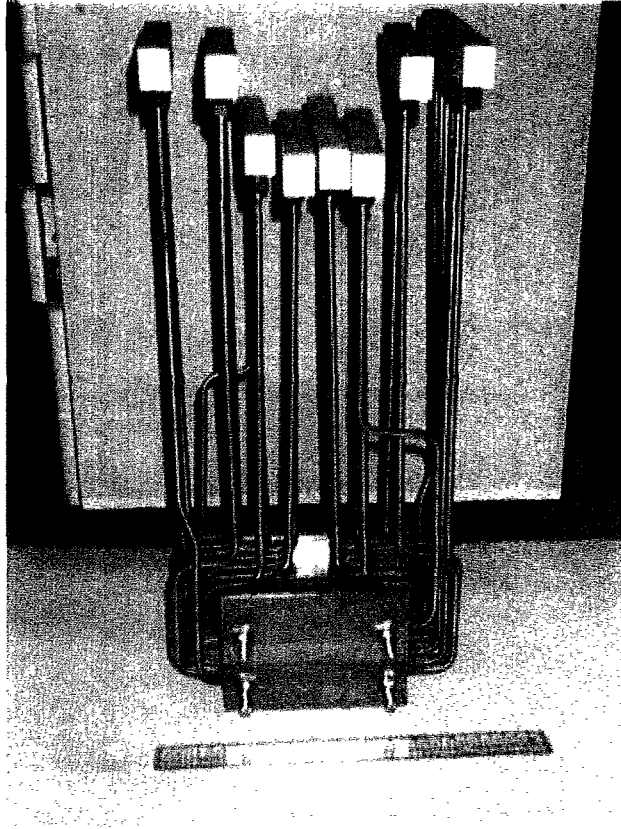


Single Cell 분리판 설계도(2nd ~10th plate)

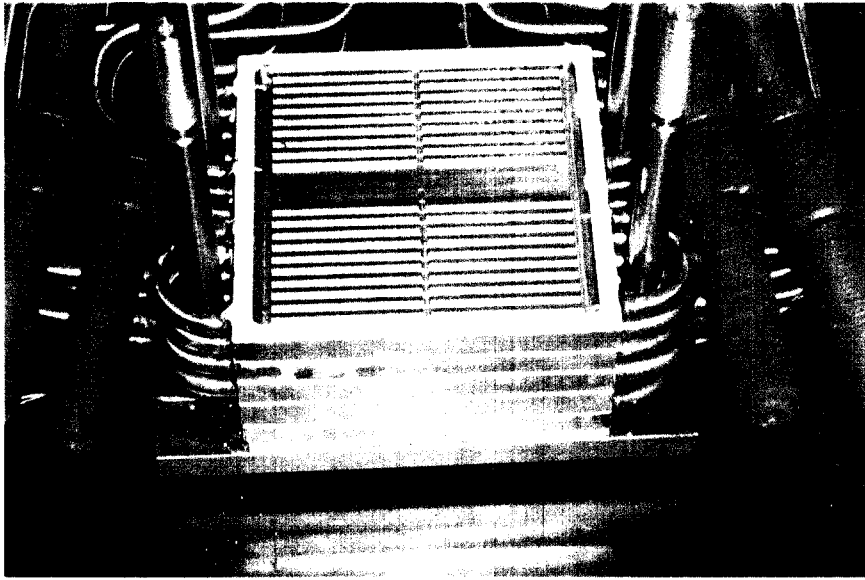
[그림 5-3] 100 W 스택의 가운데 삽입되는 plate들의 설계도.



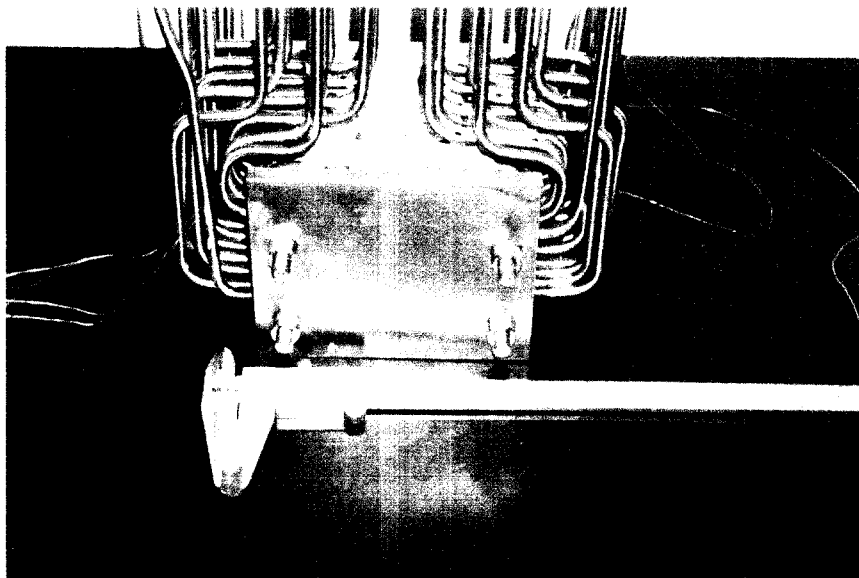
[그림 5-4] 100 W 스택의 반응가스 흐름도.



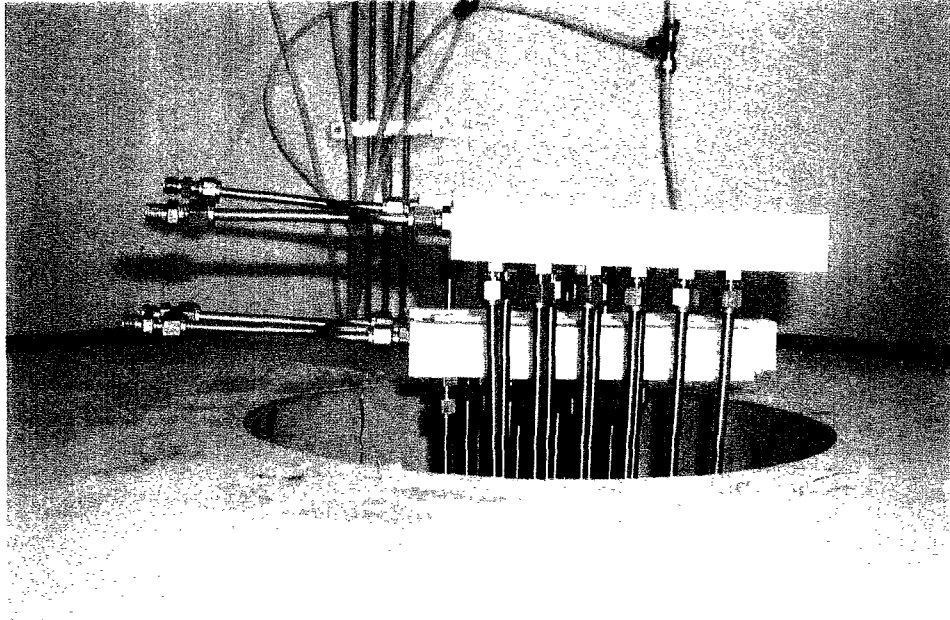
[그림 5-5] 100 W 스택의 전체 모습(상), 반응가스 분배기의 상세 모습(하).



[그림 5-6] 조립중인 100 W 스택의 모습.



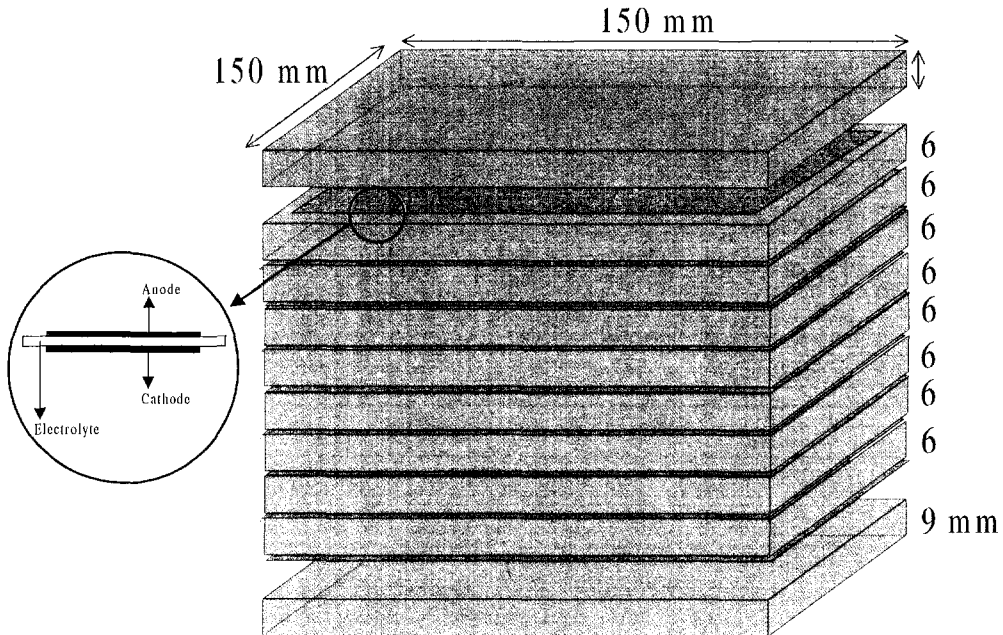
[그림 5-7] 조립된 100 W 스택의 모습.



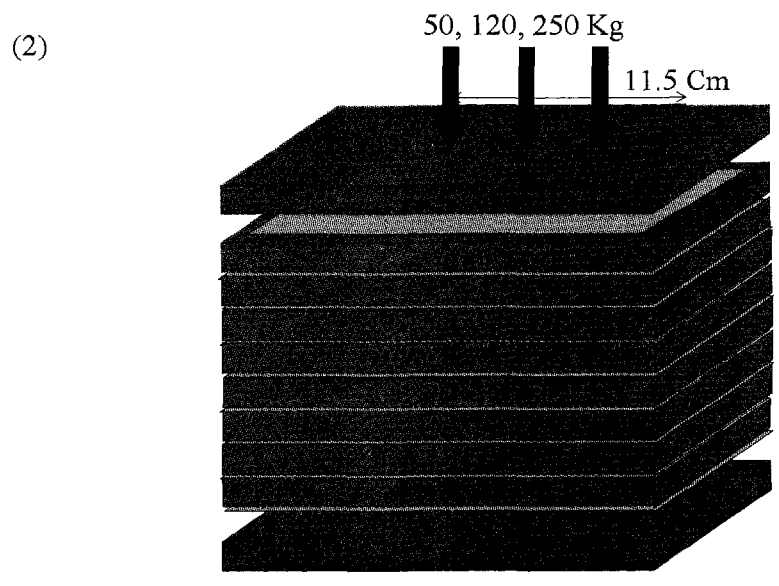
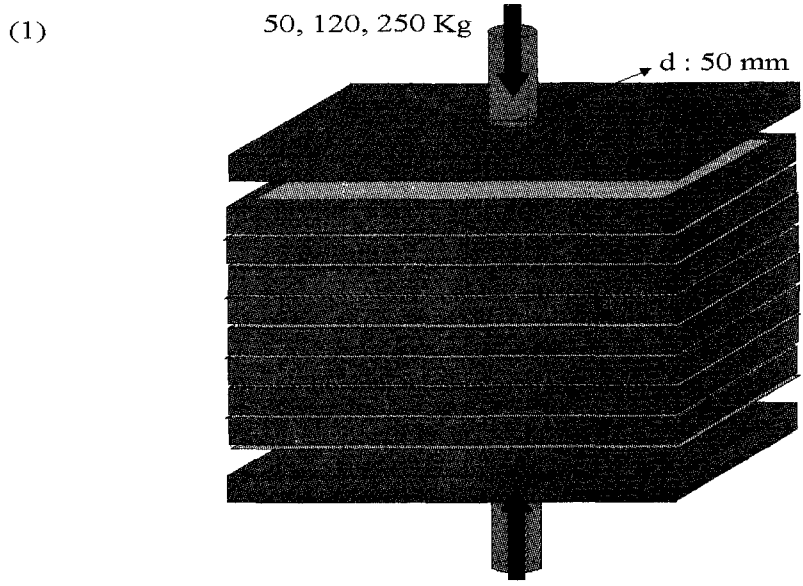
[그림 5-8] 운진로에 설치된 100 W 스택의 모습.

제2절 스택 응력 분포 특성 조사

연료전지 스택 제작 시 셀을 묶어주기 위해서는 누름판을 사용하여 일정한 응력으로 스택을 조립하게 된다. 누름판의 형태에 따라 전지 내부에 걸리는 응력 분포가 달라 전해질판의 파괴, 접촉저항 증가 등의 문제점을 낳는다. 그래서 본 연구에서는 스택을 조립하기에 앞서 누름판의 형태에 따라 스택에 가해지는 응력상태를 파악함으로써 전해질판의 파괴를 방지하기 위해 응력분포의 해석을 시도하였다. [그림 5-9]은 스택의 응력 분포 해석에 사용된 분리판의 모양을 나타낸다. 이 스택의 누름 형태를 두개의 극단적인 경우를 고려하여 해석하였다. 하나는 [그림 5-10]의 (1)과 같은 집중하중의 경우와 (2)와 같은 분포하중의 경우를 고려하였다.



[그림 5-9] 응력분포 해석에 사용된 스택 분리판의 모양



[그림 5-10] 스택에 가하는 하중 형태. (1) 집중하중, (2) 분포하중

다음은 응력 분포의 해석을 위해 사용된 전해질판과 분리판의 물성치를 나타낸다.

전해질판 : 100 mm * 100 mm * 0.2 mm(9 개)
(8-YSZ) Density : 5.9 g/ Cm³
Modulus of Elasticity : 22 * 10⁶ Psi

상,하판 : 150 mm * 150 mm * 9 mm(2 개)
분리판 : 150 mm * 150 mm * 6 mm(8 개)
(Inconel 600) Density : 8.42 g/ Cm³
Modulus of Elasticity : 25 * 10⁶ Psi

(1)과 (2)로 하중을 각각 50, 80, 120 Kg으로 가할 경우
각 셀이 받는 하중

① 연료 전지 모델링 (1/8 모델)

* 전지의 평면 응력 분포를 알아보기 위해 다음의 모델링을 사용하였다.

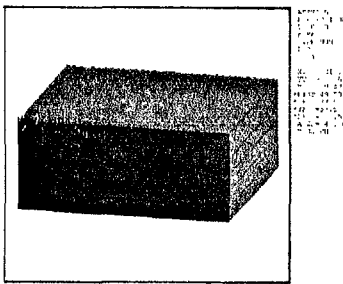


그림 1 집중하중

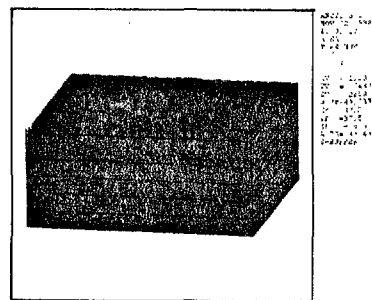
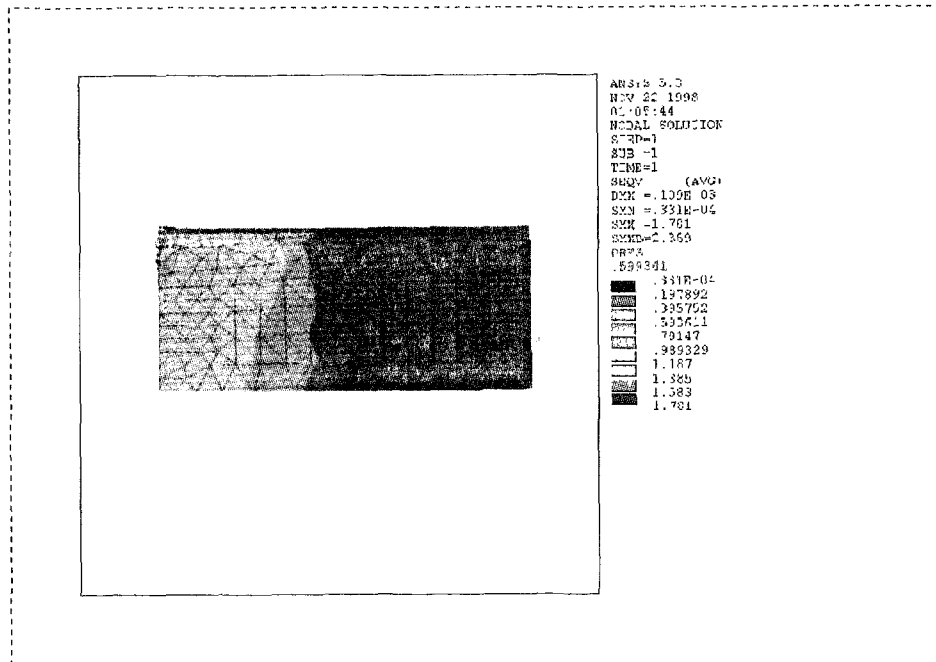


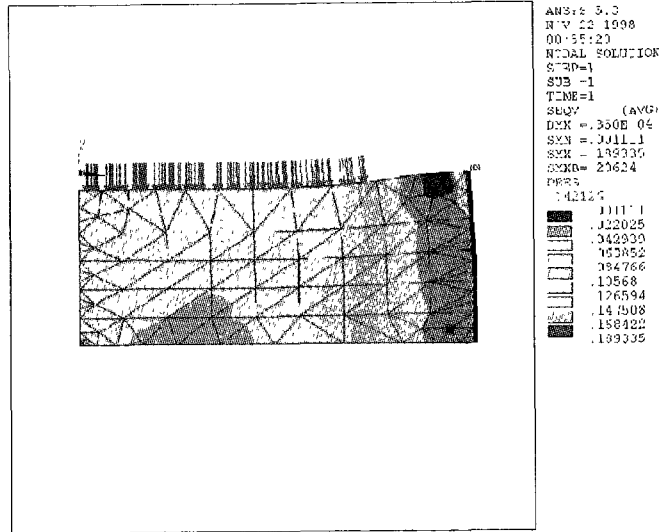
그림 2 분포하중

- (i) 경계조건(boundary condition)을 고려하며 전체 모델의 $\frac{1}{8}$ 만 모델링 하였다.
- (ii) 해석의 어려움으로 상.하판, 분리판 사이의 전해질 판은 무시하였다.
- (iii) 하중은 집중 하중(그림 1)과 분포 하중(그림 2)이 작용한다.
- (iv) 집중 하중은 직경이 50 mm인 면적에 각각 250 Kgf, 120 Kgf, 50 Kgf 의 하중이 집중하는 형태로 한다. 분포 하중은 115mm×150mm 의 면에 각각 250 Kgf, 120 Kgf, 50 Kgf 의 하중이 작용하게 한다.
- (v) 경계조건은 대칭 조건으로 각 대칭면에 수직인 변위를 영으로 한다.
분포하중의 경우(그림 2) Z-방향의 경계 조건은 면 전체에 작용한다.
(∵ 분포 하중이 작용 할 경우 1/8 모델의 우측 부위의 처짐이 발생하기 때문에 4 모서리를 포함한 면 전체의 경계조건이 필요하다.)
- * 유한요소는 10 node Tetrahedron element 를 사용하였다.
- * 집중 하중인 경우의 응력은 분포하중의 경우 보다 20배 정도 크게 나타난다.

② 연료 전지 모델(1/8) 전체의 측면 응력 분포

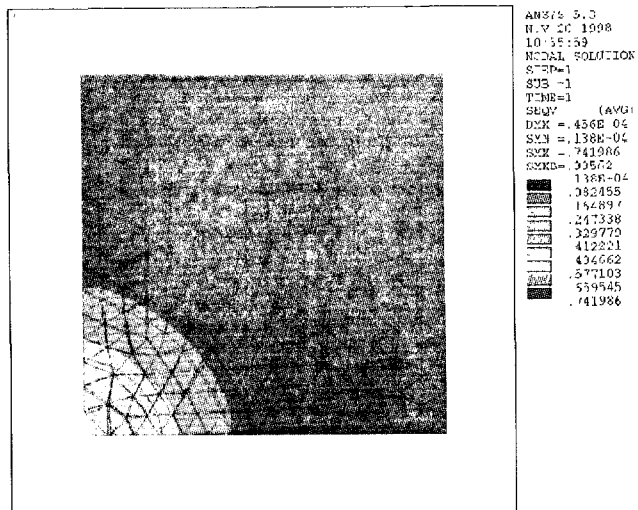
A.집중 하중(50 kgf)



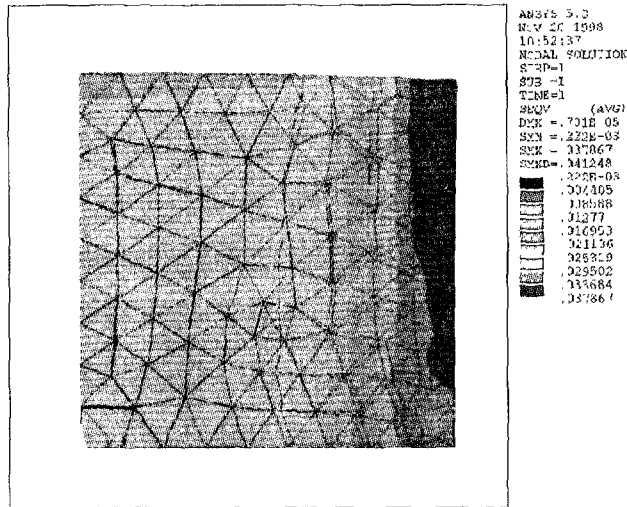


③ 연료 전지 내부의 응력 분포.

A. 집중 하중(50 kgf)



B. 분포 하중(50 kgf)

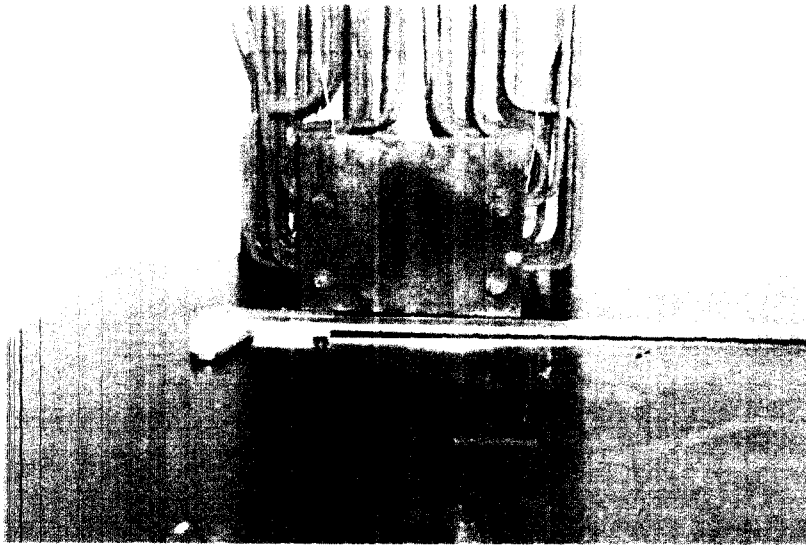
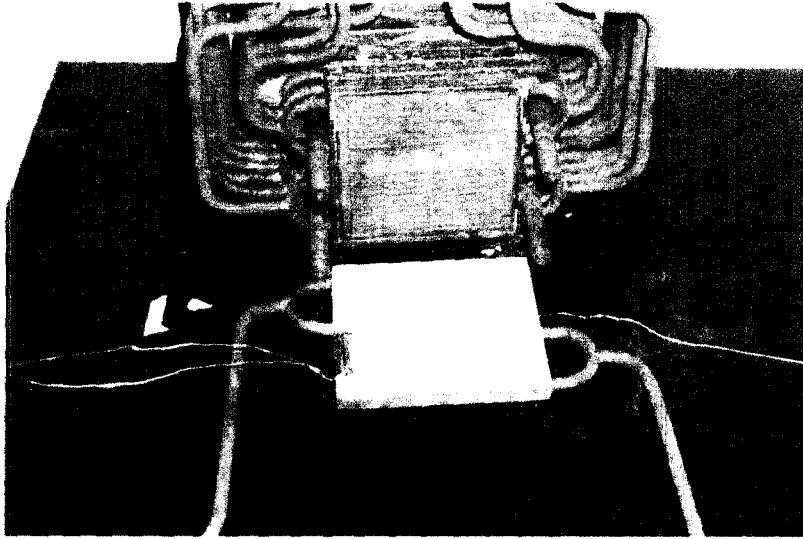


응력분포 해석 결과를 50 kgf에 대해 대표적으로 나타내었으며, 120 kgf, 250 kgf에 대해서도 동일한 거동을 보여 주었다. 스택의 측면 응력과 내부 응력은 집중하중의 경우 응력분포의 기울기가 매우 급하게 나타나며, 응력이 한곳으로 집중되기 때문에 전해질판의 균열 발생 접촉저항 증대 등의 요인으로 작용할 수 있다. 반면에 분포 하중의 경우 응력 분포가 스택 전체에 균일하게 나타나기 때문에 스택 제작시 이러한 형태로 누름판의 응력을 가해 주는 것이 바람직하다.

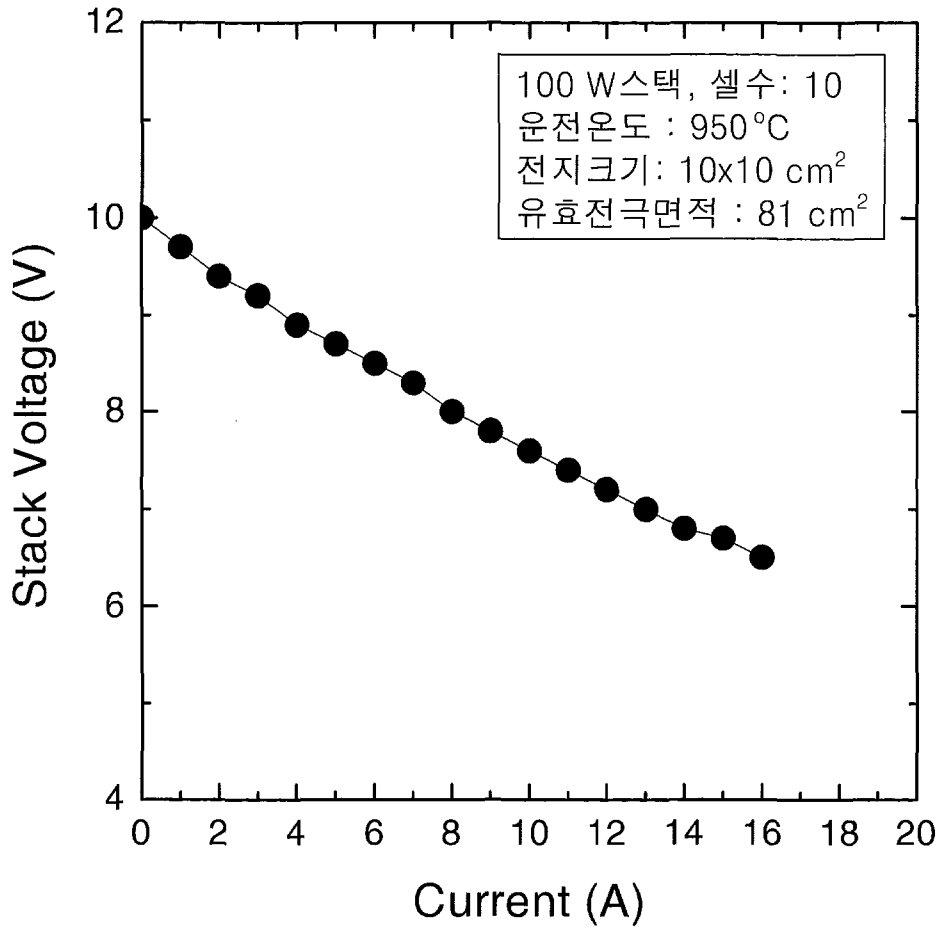
제3절 스택 성능 특성

[그림 5-11]은 운전 시험 후 스택의 모습을 나타낸다. 성능 시험 후 스택의 전해질 판은 균열이 발생되지 않았다. [그림 5-12]은 100 W 스택의 전압-전류 특성을 나타내고 있으며, [그림 5-13]은 전압-전류 곡선으로 부터 구한 100 W스택의 전력 특성을 나타내고 있다. 스택은 최대 16 A, 6.5 V의 성능을 나타내었으며, 단전지로 환산할 경우 0.65 V에서 약 200 mA/cm²이다. 이 값은 단전지만으로 측정된 성능보다 상당히 작은 값이며, 단전지와 스택의 성능 차이는 개회로 전압이 정상적인 것으로 보아 전류집전부 등의 접촉 저항으로 인해 ir 손실이 매우 중요한 원인 것으로 판단된다. 또 한가지 이유는 단전지의 경우 1000 °C에서 성능 시험되었으나 스택의 경우 약간 온도가 낮은 상태에서 측정한 것이기 때문에 이러한 온도 차이가 성능을 감소에 기여한 것이다. [그림 5-13]로부터 구한 스택의 전력은 16 A에서 최대 104 W의 값을 나타내었다. 이것으로 최종 목표인 100 W 스택 개발의 목표를 달성하였다. [그림 5-14]은 100 W스택을 12 A(150 mA/cm²)에서 연속 운전한 결과를 나타낸다. 스택은 약 200여시간 운전되었으며, 운전 시간동안에 스택의 성능 손실은 크지 않았다. 이 운전시간으로부터 1000 시간에 대해 전지 손실율을 계산해보면, 약 14 %의 성능 손실이 나타났다. 이것은 목표치인 1000 시간당 10 %의 성능손실에 비해 약간 큰 값이나 근접하게 목표를 달성한 것으로 판단된다.

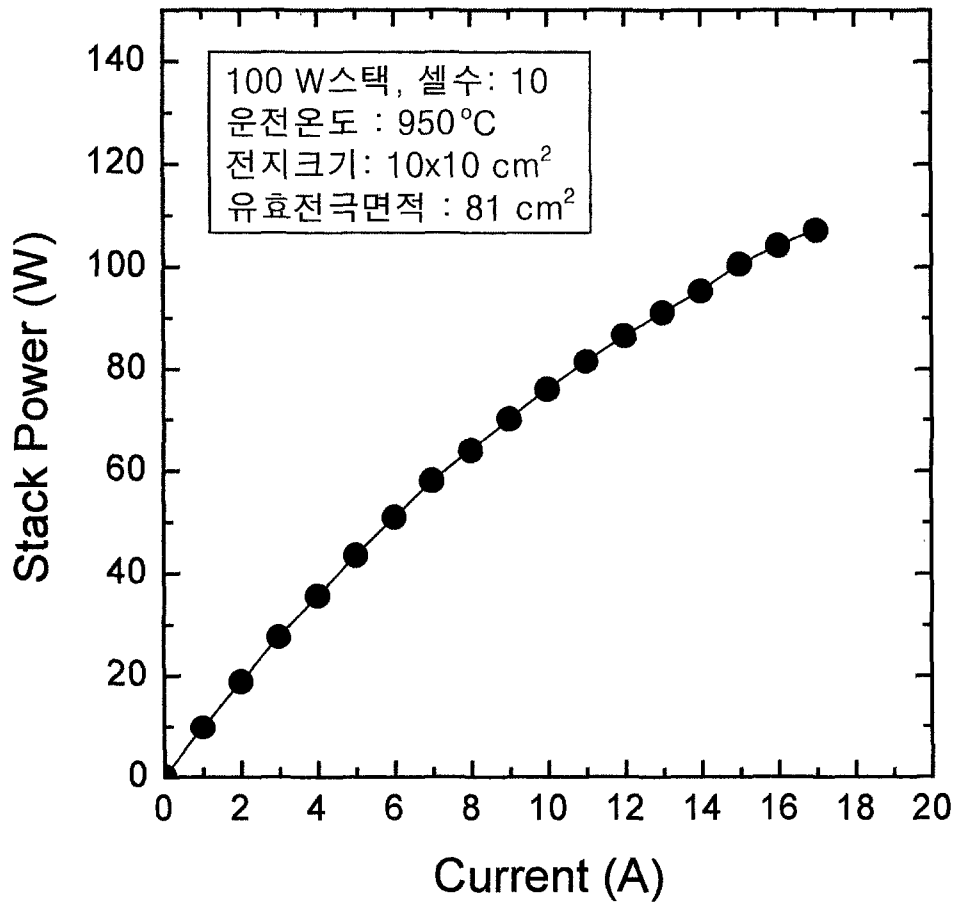
고체산화물 연료전지의 스택 제작 시 나타난 문제점으로는 분리판으로 사용되는 금속 연결재의 내구성이 매우 취약하다는 점이며, 또 다른 하나는 가스밀봉재의 선택과 설계가 매우 중요하다는 점이다. 그리고 전류집전부의 접촉저항은 고성능으로 전지를 운전하기 위해서는 반드시 해결해야 할 과제들이다. 현재의 연구에서는 금속 분리판으로 인코넬을 사용하였으나 장시간 운전을 위해서는 본 연구에서 개발된 Cr 합금 연결재의 대면적 제조 기술에 대한 연구가 추가적으로 이루어져야 한다. 효과적인 전류집전을 위해서는 본 연구에서는 많은 부분이 고가의 백금을 사용하였다. 전류집전부의 계면과 공기극 집전부의 백금망, 전류선으로 백금선 등이다. 실제 고체산화물 연료전지의 실용화를 위해서는 이러한 고가의 부분은 저가 소재로 대체가 되어야 할 것으로 판단된다. 그리고 가스 밀봉부는 스택 구조 설계시 가능한 가스 밀봉부를 최소화 시키는 방안이 마련되어야 할 것으로 판단된다. 기존의 세라믹 가스켓으로 가스 밀봉이 매우 효과적이기 때문에 이러한 개념을 대용량의 경우에도 확장 적용되어야 할 것으로 생각된다.



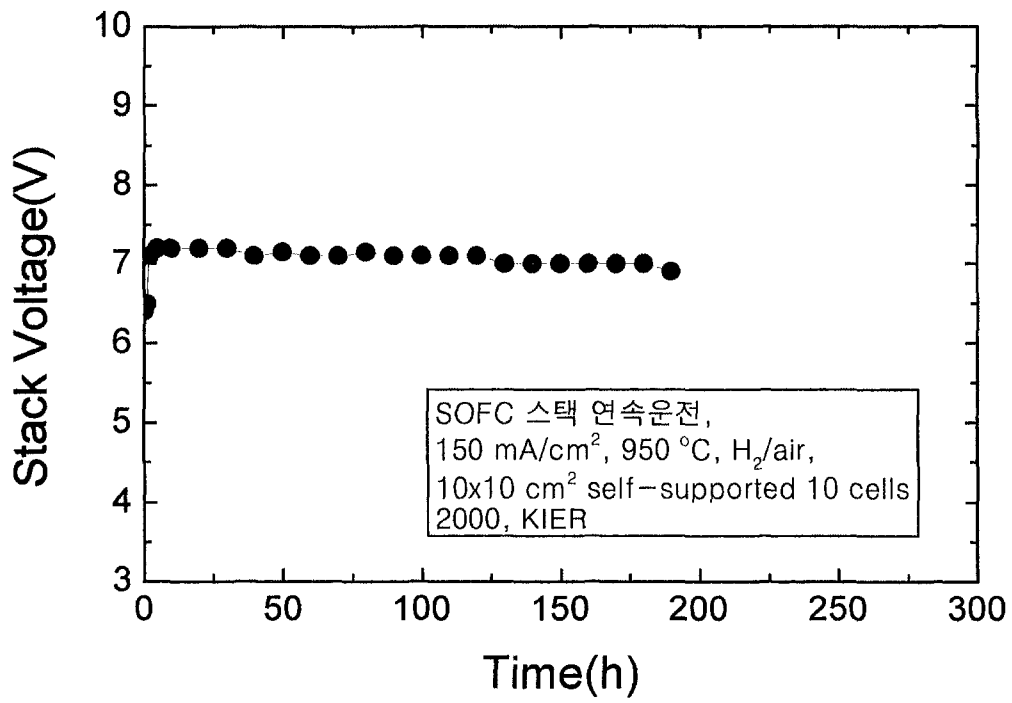
[그림 5-11] 100 W 스택의 성능 시험후 모습



[그림 5-12] 100 W 스택의 전압-전류 특성, 950 °C



[그림 5-13] 100 W 스택의 전력-전류 특성, 950 °C



[그림 5-14] 100 W 스택의 연속운전 특성, 950 °C.

제 6 장 연구 개발 목표 달성도 및 대외 기여도

본 연구는 3년간의 연구기간으로 일본과의 국제공동 연구를 통해 고체산화물 연료전지 기술의 요소기술을 개발하고 이 기술을 활용하여 단전지 제조 기술과 소형 스택 제조기술을 개발하는 것이다. 본 연구 기간동안에 고체산화물 연료전지 요소기술을 개발하기 위해 연료극 및 공기극 제조 기술을 개발하였으며, 특히 연료극의 연구로는 주요 관심사인 반응 계면 연구를 통해 연료극의 성능을 개선시키고자 하였으며, 공기극의 연구로는 3상 계면의 확장을 통한 공기극의 성능 개선을 위해 공기극과 전해질 혼합체의 연구가 이루어졌으며, 연결재 개발을 위해 세라믹 연결재의 문제점인 이온 이동 조사와 최근에 대두되고 있는 금속 연결재의 개발 연구를 수행하여, 새로운 Cr합금의 금속연결재 소재를 개발하였다. 또한 대체전해질로 galate 등의 가능성에 대한 연구가 이루어졌으며, 이러한 연구를 위해 사전에 철저한 선진국의 최신의 고체산화물 연료전지의 기술 개발 현황에 대한 분석 연구가 이루어졌다.

단전지 기술을 개발하기 위해서는 $5 \times 5 \text{ cm}^2$, $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 의 단전지가 순차적으로 개발되었으며, 소형 단전지의 세라믹 메니폴드, 대형 단전지의 경우 금속메니폴드를 채택한 구조로 설계되었다. 또한 수직형과 수평형 구조의 단전지를 설계 제작하였으며, 이러한 연구를 통해 스택 제작에 관한 기반기술을 확보하였다. 단전지의 경우 0.7 V , 330 mA/cm^2 의 성능 결과를 얻었으며, 이것은 연구목표를 상회하는 값이다. 소형 스택은 면적 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 인 10개의 셀로 제작되었으며, 금속 분리판으로 수직형 구조로 설계 제작하였다. 스택의 성능은 16 A에서 최대 104 W의 성능을 나타내었으며, 약 200 여시간 운전한 결과 성능 손실은 14%/1000시간의 성능 손실이 발생하였다.

본 연구의 효율적인 수행을 위해 일본과의 적절한 업무분장을 통해 연구가 진행되었으며, 각국의 업무 분장은 기본적으로 한국측은 단위전지 제조 및 운전, 연료전지 본체 설계 및 제조 기술, 구성 요소 기술 개발을 중점적으로 수행하고 일본측은 전극, 전해질 등 구성요소의 소재 특성 평가 및 그 특성의 분석, 전지 설계 부분을 중점적으로 수행하였으며, 모든 연구결과는 상호 교류되어 서로 검증을 통해 개발된 기술을 확립하였다. 다음에 각 연도별 연구 개발 목표대비 자세한 달성 내용을 표로 기술하였으며, 전반적으로 모든 연구 결과는 목표를 달성한 것으로 판단된다.

<1차년도 연구개발 목표 대비 달성 내용>

세부연구목표	달성내용
5x5 cm ² (유효전극면적: 4x4 cm ²)크기의 단전지 제조 기술 개발	5x5 cm ² (유효전극면적: 4x4 cm ²)크기의 단전지 제조 기술 개발
성능 0.6 V, 200 mA/cm ² 이상의 단전지 개발	단전지 성능 0.68 V, 200 mA/cm ² 도달
PEN 제조를 위한 습식법 전극 코팅 공정 기술 확보	PEN 제조를 위한 스크린 인쇄법, 슬러리 코팅법 확보
연료극(Ni-YSZ cermet), 공기극(LSM) 제조공정 확보	40 vol.% Ni-YSZ cermet 및 LSM 제조 및 공정 확보
전해질 개발 및 물성 조사	세리아계 및 galate 대체전해질 제조, 전해질/전극계면 미세 조직 분석
5x5 cm ² 단전지 시험을 위한 단전지 프레임 설계 및 제조	5x5 cm ² 단전지 시험을 위한 단전지 세라믹 및 금속 연결재 설계 및 제조

<2차년도 연구개발 목표대비 달성 내용>

세부연구목표	달성내용
성능 0.7 V, 300 mA/cm ² 이상인 고성능 단전지 개발	단전지 성능 0.7 V, 330 mA/cm ² 에 도달
100 cm ² 단전지 설계 및 제작	10x10 cm ² (유효전극면적:9x9 cm ²)인 단전지 제작
대면적 단전지 성능 평가 시스템 제작	대면적 단전지 프레임(인코넬) 제작 및 성능 평가 장치 설계 및 제작
대면적 PEN 제조를 위한 전극 코팅 기술 개발	대면적 PEN 제조를 위한 스크린 인쇄법 최적화 기술 확보
연료극 및 공기극 성능의 전기화학적 평가	임피던스법에 의한 전지 과전압 특성 평가 및 분석, 전극의 열사이클 특성 조사
전지성능 개선을 위한 PEN 구조 개선 연구	연료극 지지체 구조의 제작 및 소결거동, 가스 투과 특성 조사.
Galate 대체전해질 제조 공정 개선 및 특성 조사	분말합성법을 이용한 galate 계 전해질 제조공정 확립 및 특성 조사
연결재 제조 및 특성 분석	금속 연결재 제조 및 소결거동 조사

<3차년도 연구개발 목표대비 달성 내용>

세부연구목표	달성내용
소형 스택 설계 및 제작	10x10 cm ² , 10셀, 금속 분리판으로 이루어진 100 W 스택 설계 및 제작, 스택 용력분포 해석
100 W 소형 스택 개발	소형스택 제작 및 성능: 16A, 6.5V로 최대 104 W의 스택 개발
소형 스택 연속 운전 및 운전수명 평가	소형 스택 200 시간 연속운전 14%/1000 시간 성능 손실 평가로 목표 달성
연료극지지체 특성 조사 및 평가	연료극 지지체 전해질 코팅 및 미세조직 조사
금속 연결재 내구성 평가 및 분석	Cr 합금 연결재 2500시간 산화특성 조사 분석
소형 스택 운전 시스템 설계 및 제작	소형 스택 운전 시스템 제작
대면적 단전지 구조 개선 연구	대면적 단전지 구조 개선 및 수직형 구조 설계 제작

대외기여도로써는 고체산화물 연료전지는 고온 세라믹 소재를 기반으로 하고 있기 때문에 본 연구의 결과는 국내의 열악한 고온소재기술의 발전에 기여할 것으로 판단된다. 또한 환경문제과 에너지 문제를 동시에 해결할 수 있는 신에너지기술의 하나인 고체산화물 연료전지 기술의 개발로 이 기술의 국산화를 앞당겨 국내 대체에너지기술의 활성화 및 보급화를 위한 기반을 확보하는데 기여할 수 있을 것으로 판단된다. 아울러 연료전지 기술의 국산화 개발 촉진 및 활성화에 기여함으로써 기업의 연구 개발 참여를 유도하고 새로운 산업의 창출할 수 있는 계기를 마련하여 고체산화물 연료전지의 실용화를 앞당기는데 기여할 것으로 생각된다. 국가에너지 정책에 있어서 2000년대 국가 전력의 약 2 %를 신에너지기술로 대체할 계획이며, 연료전지기술이 신에너지기술 가운데 가장 주목되는 분야이다. 따라서 연료전지기술의 확보는 국가에너지정책의 수행에 적극적인 기여를 할 것으로 판단되며, 경제적으로 2000년대 초에는 약 2000-3000 MW의 수요가 발생할 것으로 기대된다. 이 기본 기술을 발판으로 더욱 기술을 개발하여 상용화시기에 도래할 경우 수입 대체효과가 있을 것으로 판단된다.

제 7 장 연구 개발 결과의 활용 계획

본 연구에서는 고체산화물 연료전지의 기본 기술을 개발하였으며, 특히 전극, 전해질, 연결재의 제조 기술 개발을 수행하였고, 이 결과를 근거로 하여 단전지 제조 기술을 개발하였다. 그리고 단전지기술을 활용하여 소형 스택 기술을 개발하였다. 이 연구 결과는 고체산화물 연료전지 발전기술의 핵심에 해당된다. 현재 선진국에서 개발되고 있는 수백 kW-수 MW급 연료전지의 핵심기술이 본 연구에서 개발한 기술에 포함되어 있다. 그래서 본 연구에서 개발한 기술을 국가의 고체산화물 연료전지 개발의 핵심 기초기술로 활용할 예정이며, 이 기술을 기반으로 하여 kW급 기술을 개발하고 나아가 대용량의 스택 기술을 개발할 예정이다.

타사업에의 활용성으로는 본 연구에서 개발된 기술들이 고온 소재 기술이기 때문에 국내 고온 소재 분야의 활성화를 촉진시킬 뿐만 아니라 국방분야 소재, 가스산업, 화학산업, 증공업분야 등의 내열성 소재로써 활용될 수 있을 것으로 생각된다. 기업화 추진 방안에 대해서는, 현재 개발된 기술이 규모가 너무 작기 때문에 이 기술을 바로 기업화 시키는 어려우며, 이 기술을 기반으로 kW급 기술을 개발한 후 이 kW급 고체산화물 연료전지 스택을 가정용 소형 열병합 발전기술로 개발할 필요가 있다. 현재 선진국에서는 고체산화물 연료전지를 소형 가정용 또는 이동용 전원용으로도 개발하고 있으며, 다른 연료전지에 비해 개질기가 불필요하고 값비싼 귀금속촉매를 사용하지 않기 때문에 저렴한 가격으로 시스템의 생산이 가능하다. 또한 고온의 운전으로 열을 효과적으로 이용가능하기 때문에 난방 겸용 열병합 발전기로 상용화가 가능하다.

그래서 이러한 기업화 전략을 위해서는 추가적으로 kW급 시스템과 관련한 스택 기술 개발, 요소의 대형화 기술 및 대량 생산기술 개발, 고성능화 및 장수명화 기술의 개발이 필요하고 천연가스 등의 연료를 간단히 개질하는 prereformer기술 및 배열 활용기술이 개발되어야 한다. 또한 이 발전시스템의 설계 제작 및 종합 제어 기술이 개발되어야 할 것으로 판단된다. 따라서 국내의 열악한 소재 기술 및 기업의 상황으로 판단하건대 kW급 고체산화물 연료전지 기반기술을 확보할 때까지는 정부주도의 기술개발이 이루어져야 하며, 이 기간동안에 산업체의 참여를 유도하는 것이 바람직할 것으로 판단되며, 적어도 kW급이상의 발전시스템을 개발할 수 있는 기술력을 확보하는 연구의 종료시점에서 산업체의 주도로 실용화 기술을 개발하는 것이 바람직할 것으로 생각된다.

참고문헌

- [1] W. R. Grove. "On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum," *Phil. Mag.* S.3, 14(86), 127(1839).
- [2] E. Baur and H. Preis, "Uber Brennstoff-Ketten Mit Festleitern," *Z. Electrochem.*, **43**, 727(1937).
- [3] S. C. Singhal, "Recent Progress in Tubular Solid Oxide Fuel Cell Technology", in *Solid Oxide Fuel Cells V*, PV 97-40, p.37(1997).
- [4] N. Q. Minh, in *Science and Technology of Zirconia V*, S. P. S. Badwal, M. J. Bannister, and R. H. J. Hannink(eds.) Technomic Publishing Company, Lancaster, PA, 1993, p.652.
- [5] A. O. Isenberg, in *Proceedings of the Symposium on Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage*, edited by J. D. E McIntyre, S. Srinivasan and F. G. Will, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, 1977, p.572.
- [6] M. Hsu, "Zirconia Fuel Cell Power System, "1985 Fuel Cell Seminar Abstracts, 1985 Fuel Cell Seminar, Tucson, AZ, May 19-22, 1986.
- [7] M. Hsu, "Zirconia Fuel Cell Power System Planar Stack Development," Fuel Cell Abstracts, 1986 Fuel Cell Seminar, Tucson, AZ October 26-29, 1986.
- [8] D. Linden, "Handbook of Batteries and Fuel Cells", McGraw-Hill Book Company, Setc. 41(1984).
- [9] V. N. Chebotin, M. V. Glumov, A. D. Neuimin, and S. E. Pal'guev, "Polarization of a Hydrogen Electrode on a Solid Oxide Electrolyte" *Soc. Electrochem.*, **7**, 55-60(1971).
- [10] T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, M. Mori and T. Iwara, "Characteristics of Slurry-Coated Nickel Zirconia Cermet Anodes for Solid Oxide Fuel Cells" *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3042-17(1990)

- [11] J. Guindet, C. Roux and A. Hammou, "Hydrogen Oxidation at the Nickel Zirconia Electrode" pp.55-59 in Proceedings of the Second International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells(1991).
- [12] J. Mizuaski, H. Tagawa, K. Tsuneyoshi and A. Swata, "Reaction Kinetics and Microstructure of the Solid Oxide Fuel Cells Air Electrode $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ " *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1867-73(1991).
- [13] K. Tsuneyshi, K. Mori, A. Sawata, J. Mizusaki and H. Tagawa, "Kinetic Studies on the Reaction at the $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ Interface as an SOFC Air Electrode" *Solid State Ionics*, **35**, 263-68(1989).
- [14] H. P. Buchkremer, U. Diekmann, L. G. J.de Haart, H. Kabs, D. Stover and I. C. Vinke, "Advances in Manufacturing and Operation of Anode Supported SOFC Cells and Stacks" in Third European Fuel Cell Forum" p.143(1998).
- [15] T. Takahashi, H. Iwahara, and I. Ito, *DENKI KAGAKU* **38** No.7 (1970) 509
- [16] M. Mogensen, B. Kindl, and B. Malmgren-Hansen, Program and Abstracts of 1990 Fuel Cell Seminar, 1990, , Phoenix, Arizona, p.195 (Fuel Cell Seminar Organization, 1990).
- [17] E. J. L. Schouler, A. Hammou, and M. Kleitz, *Advances in Ceramics, Science and Technology of Zirconia III*, **24**, 819, The American Ceramic Society, Inc. (1998).
- [18] H. Miyamoto, M. Sumi, I. Koshino, F. Nanjo, M. Funatsu, *proc. 3rd Int. Symp. on SOFC, Hawaii, 1993*, edited by S. C. Singhal and H. Iwahara, p.504 (PV93-4, The Electrochemical Society Inc., 1993)
- [19] J. Crank, *The mathematics of Diffusion*, 2nd ed. (Oxford University Press, Oxford, 1975).
- [20] J. Van herle, T. Horita, T. Kawada, N. Sakai, H. Yokogawa, and M. Kokiya, *J. European Ceramic Society*, **16**, No.9, 961 (1996).

- [21] H. L. Tuller and A. S. Nowick, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, No.2, 255 (1975).
- [22] M. Juhl, M. Mogensen, T. Jacobsen, B. Zachau-Christiansen, N. Thorup, and E. Skou, Proc. 4th Int. Symp. on SOFC, Yokohama, 1995, edited by M. Kokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, and S. C. Singhal, p.554 (PV95-1, The Electrochemical Society Inc., 1995).
- [23] H. Uchida, M. Yoshida, and M. Watanabe, Proc. 4th Int. Symp. on SOFC, Yokohama, 1995, edited by M. Kokiya, O. Yamamoto, H. Tagawa, and S. C. Singhal, p.712 (PV95-1, The Electrochemical Society Inc., 1995).
- [24] B. Cales and J. Baumard, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 2047 (1984).
- [25] J. Mizusaki, H. Tagawa, K. Isobe, M. Tajika, I. Koshiro, H. Maruyama, and K. Hirano, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, No.6, 255 (1994)
- [26] J. H. KUo, H. U. Anderson, and D. M. Sparlin, *J. Solid State Chem.*, **87**, 55-63 (1990)
- [27] M. Kertesz, I. Riess, D. S. Tannhauser, R. Langpape, and F. J. Rohr, *J. Solid State Chem.*, **42**, 123-129 (1982)
- [28] N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(3), 563-588 (1993)
- [29] Brain C. H. Steele, *Solid State Ionics*, **86-88**, 1223-1234 (1996)
- [30] 문지웅, 이홍립, 김구대, 김재홍, 이혜원, *요업학회지* 제 35 권 10호 (1998)
- [31] K. Mehta, S. J. Hong, J-F. Jue, A. V. Virkar, Proc. 3rd Intl. Symp. SOFC, Hawaii, 1993, eds. S. Singhal and H. Iwahara, p.92, PV93-4, The Electrochem. Soc. Inc. (1993).

- [32] S. Choudhury, and J. W. Patterson, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1399 (1971).
- [33] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994) 3081.
- [34] K. Yamaji, T. Horita, M. Ishikawa, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, in: *Proc. of 5th Int. Symp. on SOFC*, PV97-40, Aschen, Germany, 2-5 June 1997, p.1041
- [35] N. Sakai, T. Kawada, Yokokawa, M. Dokiya, and T. iwata, "Sinterability and electrical Conductivity of Calcium-Doped lanthanum Chromites", *J. Mater. Sci.*, **25**, 4531-34(1990).
- [36] N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, M. Dokiya, and I. Kojima, "Liquid-Phase-Assisted Sintering of Calcium-Doped lanthanum Chromites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**[3] 609-616(1993).
- [37]. T. Horita, J-S. Choi, Y-K. Lee, N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, and M. Dokiya, "Reaction between Calcium-Doped lanthanum Chromites and Silica", *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**[7] 1729-36(1995).
- [38]. N. Sakai, T. kawada, H. Yokokawa, and M. Dokiya, "Chemical Stability of perovskite interconnet in solid oxide fuel cell", *Science and Technology of Zirconia V*, edited by S. P. S. Badwal, M. J. Bannister, and R. H. J. Hannink, Technimic publishing Co. Inc., PA, USA(1993) pp. 764.
- [39] Dokiya, M., T. Horita, N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, B. A. Van Hassel and C. S. Montross; "Interconnector Chemistry," 14th RIS Intern. Symp. Materials Science 'High Temperature Electrochemical Behavior of Fast Ion and Mixed Conductors', Denmark, 1-9 (1993)

- [40] Song, R.-H., D. R. Shin and M. Dokiya; "LaCrO₃-dispersed Cr for Metallic Interconnector of Planar SOFC," *Fuel Cell Seminar*, 179-182 (1996)
- [41] Wuadakkers, W. J., H. Greiner, W. Köck, H. P. Buchkremer, K. Hilpert and D. Stöver; "The Chromium Base Metallic Bipolar Plate - Fabrication, Corrosion and Cr Evaporation," Proc. 2nd European SOFC Forum, European Fuel Cell Forum, p. 297-306, Oslo, Norway (1996)
- [42] Kroll, W. J., W. F. Hergert and L. A. Yerkes; "Ductile Chromium," *J. Electrochem. Soc.*, **97**, 258 (1950)
- [43] Kofstad, P.; "High Temperature Oxidation of Chromium and Chromia-Forming Alloys," Proc. 2nd European SOFC Forum, European Fuel Cell Forum, p. 479-490, Oslo, Norway (1996)
- [44] Ohmura, K., M. Yamanaka, M. Fukaya and H. Abo; "Effect of Lanthanoid on Oxidation Behavior of Fe-Cr-Al Foil," Proc. Workshop on High Temp. Corrosion of Advanced Materials and Protective Coatings, Elsevier Science Publishers B.V., p.167-176, Tokyo, Japan (1990)

서 지 정 보 양 식		1. 보고서번호 I-03-086 / KIER-996814
2. 서명 : 부서명 고체 산화물 연료전지 기술 개발		
3. 보고서 종류 최종보고서	4. 수행 부서명 신연료전지연구팀	
5. 연구수행자(연구책임자 맨 앞에 기재) 송락현; 신동열; 김창수; 전영갑; 백동현; 박구곤; 이병록; 김응용; Harumi Yokokawa		
6. 보고서 발행일 2000. 8. 31	7. 페이지(서문, 본문) xxiv, 203	8. 참고사항 도표(12)개/그림(95)개/참고문헌(44)개
9. 위탁기관 과학기술부	10. 공개여부 공개 (○) 비공개 (까지)	
11. 초록 (250단어 내외) <p>본 연구에서는 전해질 자립막식구조의 100 W의 소형 스택 개발, 100 cm²의 대면적 단전지 개발 및 0.7 V, 330 mA/cm²의 고성능 단전지 기술 개발 연구가 수행되었으며, 이를 위한 구성요소 기술들이 개발되었고, 기술 현황 분석을 통해 효과적인 연구가 이루어졌다. 본 연구를 통해 얻어진 연구결과들을 요약하면 다음과 같다. 전극 기술을 개발하기 위해 연료극과 공기극의 제조공정 기술을 확보하였으며, 연료극의 성능 향상을 위해 세리아의 효과가 연구되었고, 세리아는 전극의 계면반응보다는 이온의 이동속도에 영향을 미쳐 연료극 성능을 향상시킨다는 사실을 알았다. 공기극의 성능 향상을 위해서 공기극과 전해질(YSZ)의 혼합체를 제조하고 임피던스 특성을 조사하였다. 전해질 기술을 개발하기 위해 세리아계와 이트리아계 복합전해질의 제조하고 특성을 분석하였으며, 세리아와 이트리아 계면의 전기전도도 감소, 세리아의 환원성 분위기에서의 화학적 불안정성이 여전히 커다란 문제점으로 발견되었다. 또한 대체전해질로 galate의 가능성을 조사하였으며, 이온전도도가 매우 우수하였으나 환원성 분위기에 Ga의 가스상으로의 휘발이 발생하며, 이러한 문제는 다른 원소의 첨가 등을 통해 해결되어야 할 문제점으로 지적된다. 연결재 기술을 개발하기 위해 세라믹 연결재의 경우 양이온의 특성이 조사되었다. 양이온의 이동이 체확산을 통해서 매우 적게 일어나나 입계확산을 통한 이동이 매우 크며, 이것이 연결재의 화학적 안정성에 영향을 미칠 수 있음을 밝혔다. 새로운 금속 연결재의 기술 개발을 위해, LaCrO₃가 분산된 Cr 합금을 제조하고 소결거동 및 2500시간 동안 산화 거동 특성을 조사하였으며, 소결특성이 우수하고 내산화성이 매우 좋아 금속 연결재로 사용 가능한 소재임을 확인하였다. 특히 LaCrO₃가 10-20 % 첨가된 경우가 우수한 특성을 나타내었다. 단전지 기술을 개발하기 위해서는 5×5 cm², 10×10 cm²의 단전지가 순차적으로 개발되었으며, 소형 단전지의 경우 세라믹 매니폴더, 대형 단전지의 경우 금속 매니폴더를 채택한 구조로 설계되었다. 또한 수직형과 수평형 구조의 단전지를 설계 제작하였으며, 이러한 연구를 통해 0.7 V, 330 mA/cm²의 성능을 가진 단전지를 개발하였다. 소형 스택은 면적 10×10 cm²인 10개의 셀로 제작되었으며, 금속 분리 판으로 설계 제작하였다. 스택의 성능은 16 A에서 최대 104 W의 성능을 나타내었으며, 약 200 여 시간 운전한 결과 성능 손실은 14%/1000시간으로 나타났다.</p>		
12. 주제코드 300501; 300502; 300503		
13. 키워드(10개 내외) 고체산화물 연료전지; 자립막식 구조; 단전지; 소형 스택; 전극; 전해질; 연결재		

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET		1. REPORT NO. I-03-086 / KIER-996814
2. TITLE : SUBTITLE Development of Solid Oxide Fuel Cell Technology		
3. TYPE OF REPORT Final Report	4. PERFORMING LAB. Advanced Fuel Cell Research Team	
5. RESEARCHER Rak-Hyun Song; Dong Ryul Shin; Chang-Soo Kim; Young-Gab Jeon; Dong-Hyun Peck; Gu-Gon Park; Byung-Rok Lee; Eung-Young Kim; Harumu Yokokawa		
6. REPORT DATE 2000. 8. 31	7. TOTAL PAGES xxiv, 203	8. REFERENCE Tabs.(12) / Figs.(95) / Refs.(44)
9. SPONSORING ORGANIZATION Ministry of Science & Technology	10. CLASSIFIED OPEN (<input type="radio"/>) NOT OPEN (<input type="checkbox"/>)	
11. ABSTRACT (About 250 words) <p>For development of electrode, we established fabrication technology of fuel electrode and air electrode by wet process. The ceria effect in fuel electrode was studied and the ceria enhances the electrode performance due to its high ion conductivity. The composite of LSM and YSZ was manufactured and their impedance behavior were examined to improve the cathode performance. To develop the electrolyte technology, composite electrolyte of ceria and YSZ was manufactured and characterized. The conductivity of interface between ceria and YSZ decreased and the ceria in hydrogen atmosphere was unstable chemically. The galate was studied as alternative electrolye, which appeared high ionic conductivity but Ga element vaporized in reduction atmosphere. In interconnection materials, cation diffusion behavior of the ceramic interconnector was examined. Bulk diffusion of cation is small but grain boundary diffusion is fast, which may give an effect on chemical stability of ceramic interconnector during cell operation. Metallic interconnector of LaCrO₃-dispersed Cr alloy was developed, which showed a good sintering property and a high oxidation resistance. Especially, Cr alloy with 10-20 vol.% LaCrO₃ is appropriate for metallic interconnector. For development of single cell technology, we fabricated single cell with areas of 5×5cm² and 10×10cm². The single cells with 5×5cm² and 10×10cm² showed performances of 0.68 V, 200mA/cm² and 0.7 V, 330 mA/cm², respectively. The single cell properties were characterized through continuous operation. The small stack was designed and fabricated using metallic inconel interconnector, which consisted of 10 cells with 10×10cm². The stack showed a performance of 104 W at 16 A, and was operated for about 200 hrs with decay rate of 14%/1000.</p>		
12. SUBJECT CATEGORY 300501; 300502; 300503		
13. KEYWORD Solid oxide fuel cell; Self-supported type; Single cell; Small stack; Electrode; Electrolyte; Interconnector		

KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH