특집5

고체산화물 연료전지에서 금속 연결재 적용기술

전재호*, 김승구*, 조남웅*, 김도형*, 전중환*, 이규창**

Application of metallic interconnect for solid oxide fuel cells

J. H. Jun, S. G. Kim, N. W. Joo, D. H. Kim, J. H. Jun and G. C. Lee

ABSTRACT

The application technologies of metallic materials as solid oxide fuel cells (SOFC) interconnects were reviewed. The selection and development of materials for SOFC is driven by the operation temperatures and the cell designs. Especially, lower operating temperatures make possible the application of metallic interconnects, having advantages of low coat and ease to fabrication. However, when metallic interconnects are used for SOFC interconnects, the cell performance could be degraded due to oxidation and Cr-evaporation. Therefore, in this article, the requirements for SOFC interconnects were described from the point of the function of interconnects, and the properties of the current metallic interconnect materials were discussed in order to obtain guidelines in designing proper metallic interconnects for SOFC.

Key words : Solid oxide fuel cells (SOFC), Metallic interconnect

1. 서 론

최근 고체산화물 연료전지(SOFC)의 연결재(Interconnect)재료는 기존의 세라믹재료 대신에 금속재료를 적용할 수 있게 되었다. 이는 전해질의 두께 감소, 구성요소의 특성향상 및 셀 디자인의 개선 등으로 인하여, 낮은 온도에서도 높은 전력 밀도의 전지성능이 가능해졌기 때문이다.[1-3] 따라서 본 논문에서는 SOFC의 가동 환경에서 필요한 연결재로서의 요구특성에 대하여 먼저 알아보고, 지금까지 개발되어 적용되고 있는 여러 가지 금속 연결재의 특성과 연구개발 동향을 살펴보고자 하였다.

SOFC 구성요소의 하나인 연결재는 기본적으로 한 셀의 양극과 이웃하는 셀의 음극을 전기적으로 연결하며, 음극에 공급되는 공기가스와 양극에 공급되는 연료가스를 물리적으로 차단하는 역할을 하여야 한다. 연결재가 자져야할 기능적인 요구특성에 대해서는 본론에서 자세하게 설명하겠지만, 가공성 및 경제성 등의 상업성 측면에서 보면 금속 연결재는 세라믹 연결재에 비하여 우수한 특성을 가진다. 그러나 금속 연결재는 사용에 있어서 몇 가지 단점을 가진다. 우선 금속 연결재는 SOFC 작동환경에서 표면에 산화물을 형성하기 때문에, 접촉저항이 증가하여 전기전도성이 감소하게 된다. 즉 금속연결재의 전기전도성은 표면에 형성되는 산화물의 특성에 의존하게 된다. SOFC용 금속 연결재가 대부분 Cr_2O_3-former를 바탕으로 설계하는 이유가 바로 이것 때문이다.[4,5] 두 번째 큰 문제점은 Cr_2O_3-former형 금속연결재는 SOFC 가동 환경에서 휘발성의 Cr(VI)를 만든다는 것이다. 이들 Cr(VI)는 전지의 정상적인 전기화학 반응을 방해하여 전지의 성능을 감소시키는 요인으로 작용한다.[1,2] 바로 이러한 두 가지의 모순적인 문제점 때문에, 금속 연결재를 개발함에 어려움이 있다. 따라서 SOFC용 금속 연결재 개발은 합금개발 자체와 함께, 표면특성을 제어하기 위한 표면처리 기술이 병행되기도 한다.

본 논문에서는 먼저 SOFC의 원리 및 구조를 간단하

* 부품 · 신소재연구센터 기능소재연구팀
** 부품 · 신소재연구센터 신금속연구팀

게 알아보았고, 형태 및 가동온도에 따라 분류되는 SOFC의 종류에 대하여 살펴보았다. 이어서 SOFC용 연결재의 요구특성에 대하여 자세하게 조사하였다. 그리고 향후 적당한 SOFC 금속 연결재를 디자인할 수 있는 연구방향을 도출하기 위하여, 지금까지 개발되어 적용되고 있는 여러 가지 SOFC용 금속 연결재의 개발 현황 및 연구내용에 대하여 기술하였다.

2. SOFC의 원리 및 구조

Fig. 1은 SOFC의 기본적인 발전 원리를 보여주고 있다. SOFC는 산소 이온 전도성을 갖는 전해질과 그 양면에 위치한 공기극 및 연료극으로 이루어져 있으며, 각 전극에 산소와 수소를 각각 공급하면, 공기극에서 산소의 환원반응을 통해 생성된 산소이온이 전해질을 지나 연료극으로 이동한 다음 연료극에 공급된 수소와 반응하여 물을 형성하게 된다. 이때 연료극에서 생성된 전자가 공기극으로 전달되어 소모되는 과정에서 외부 회로로 전자가 흐르게 되므로 이를 이용하여 전기 에너지를 생산하는 것이다. 따라서 SOFC에서 일어나는 화학반응은 수소와 산소가 만나 물이 되는 반응과 동일하며 식(1)과 같은 Nernst 방정식을 이용하여 물의 표준 생성 전위인 E^o 로부터 SOFC의 평형전위 E 를 구할 수 있다.[6]

$$E = E^O + \frac{RT}{2F} 1n \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O}} \tag{1}$$

그러나 실제적으로 SOFC에서 얻어지는 전압 V 는 비가역적인 손실로 인하여 평형전위 E 보다 낮게 나타난다. 이러한 비가역적인 손실의 원인으로는 각 구성요소의 전자 및 이온전도에 의한 저항분극(η ohmic), 공기극 및 연료극에서 전극의 미세구조 및 전극반응의 활성과 관련된 전극분극(η electrode), 그리고 구성요소와는 관계없이 SOFC 의 구조와 기체의 흐름속도 및 농도와 관련된 Nernst분극(η Nernst) 으로 구분되며 다음과 같은 수식으로 표현 가능하다.[6]

$$V = E - \left(\eta_{ohmic} + \eta_{electrode} + \eta_{Nernst\ loss}\right) \tag{2}$$

Fig. 1에서와 같이 하나의 전해질, 공기극 및 연료극으로 이루어진 연료전지를 단위전지라고 부른다. 그러나 SOFC를 비롯한 연료전지에서 1개의 단위전지가 생산하는 전기에너지의 양은 매우 제한적이기 때문에 연료전지를 발전에 활용하기 위해서는 단위전지를 여러 개 쌓아 놓은 형태인 스택 구조의 형성이 불가피하다. 스택 구조를 이루는 각각의 단위전지를 연결할 때, 연료극과 공기극을 전기적으로 연결하면서 기체의 혼합을 막아주기 위해서 설치되는 물질이 연결재이다. 따라서 스택을 구성하기 위해 반복적으로 설치되는 기본 단위인 연결재, 연료극, 전해질, 공기극을 SOFC 구성요소라고 부른다. 연료전지의 특성은 주로 사용되는 전해질의 성질에 의해서 결정된다.

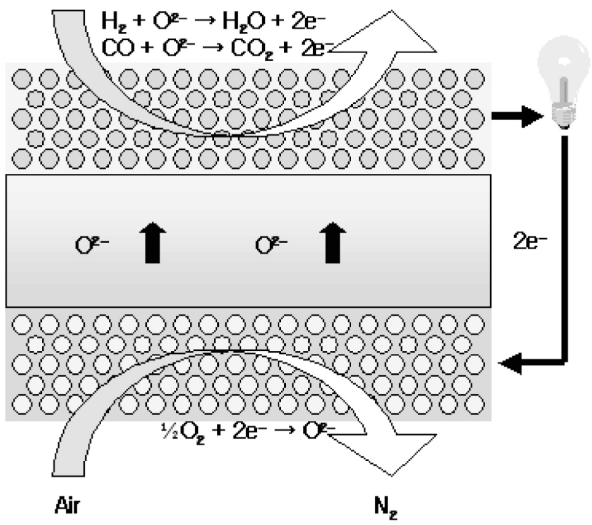

Fig. 1 Operating principles of SOFC

현재 SOFC 분야에서 가장 널리 사용되어지고 있는 전해질 물질은 이트리아 안정화 지르코니아(yttria stabilized zirconia: YSZ)이다. YSZ 는 산화 및 환원분위기에서 모두 만족할만한 물리적, 화학적 안정성을 지니며 특히 고온에서의 기계적 물성이 우수하기 때문에 지금까지 고체산화물 전해질로 널리 사용되어 왔다. 그러나 YSZ의 산소이온 전도도는 상대적으로 낮기 때문에 발전에 적합한 전도도를 얻기 위해서는 1000℃ 이상의 높은 작동온도가 요구된다. 이렇게 높은 온도에서 SOFC를 장시간 작동하려면 고온에서의 기체밀봉이 어려워질 뿐만 아니라 전극과 전해질, 혹은 전극과 연결재의 계면에서 상호 확산이나 화학반응이 활발해져서 전지의 성능이 저하되고 수명이 단축된다. 따라서 현재 SOFC 연구에 있어서 가장 중요한 과제 중 하나는 800℃ 이하의 낮은 온도에서 작동 가능한 저온형 SOFC의 개발이다.[1~3)]

3. SOFC의 종류

3. 1 형태에 따른 SOFC

SOFC는 모든 구성요소가 고체이기 때문에 다양한 디자인의 스택을 제조할 수 있다. SOFC 스택 설계시 고려해야 하는 요소로는 기체 분배 구조의 형태와 밀봉,

구성요소들의 내부 저항, 디자인과의 관계, 스택 하중 및 열응력, 단위전지 및 스택의 기계적 강도, 단위 부피당 출력 밀도, 그리고 생산성 등을 들 수 있다. 지금까지 제작된 SOFC 스택은 형태상 크게 원통형, 일체형 및 평판형의 세 가지로 구분되며, 각각은 다시 23가지 형태로 세분된다. Table 1은 여러 가지 SOFC 연료전지 스택 디자인의 고유 특성 및 장단점을 정리하여 비교한 것이다.[7,8] Table 1에서 알 수 있는 바와 같이, 각각의 디자인은 고유의 장단점을 가지고 있으므로 SOFC 실용화를 위한 스택 대형화, 성능 및 신뢰성 향상, 생산비 절감 등을 위해서는 반드시 디자인에 대한 충분한 고찰이 수반되어야만 한다. SOFC 스택의 형태별 특징 및 개발동향을 자세히 살펴보면 다음과 같다.

3.1.1 원통형 SOFC

원통형 SOFC는 크게 무밀봉식(Sealless tube design), 밴드식(banded design) 및 사발식(bell-and-spigot design)으로 구분할 수 있다. 무밀봉식 원통형 SOFC는 Fig. 2(a)와 같은 구조를 가지며, 1980년대 Westinghouse(현 Siemens-Westinghouse) 에서 개발한 방식이다. 이 방식의 SOFC는 기체 밀봉이 필요 없고 기계적 강도가 우수할 뿐 아니라 많은 시험 항목에서 신뢰성이 검증되었기 때문에, 상용화에 가장 근접한 SOFC 디자인으로 평가받고 있다. 그러나 이 디자인은 전류의 이동 경로가 길기 때문에 내부저항이 높고 출력밀도가 낮아서 저온형으로 전환하기 곤란할 뿐 아니라, 전기화학증착법을 이용하여 전해질막을 제조하기 때문에 생산단가가 높다는 단점이 있다. 지금까지 Siemens-Westinghouse에서는

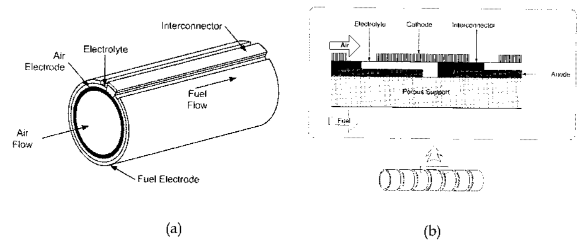

Fig. 2 (a) Sealless tubular design and (b) banded cell design of SOFCs

150cm 길이의 단위전지 1152개로 이루어진 100kW급 스택을 8700시간 동안 운전하였으며,[9] 현재는 200kW급 가압 스택을 2000시간 이상 운전 중이다.[10] 한편 사발식 원통형 SOFC는 구성요소 제작시 정밀성이 요구되기 때문에 독일의 Daimler GmbH 에서 10개의 단위전지로 이루어진 원통을 제작한 이래 별다른 연구 결과가 발표되지 않고 있는 않다. 그러나 Fig. 2(b)에 제시된 밴드식 원통형 SOFC는 제조가 비교적 용이하기 때문에 일본의 電源開發 · 東京電力 · Mitsubishi 중공업 연구팀에 의해서 계속 연구 중에 있으며 현재 22개의 단위전지로 이루어진 72cm 길이의 원통 414개로 구성된 10kW급 스택을 5기압 하에서 8000시간 이상 운전한 바 있다.[11]

3.1.2 일체형 SOFC

일체형 디자인은 원통형에 비해 내부 저항이 낮고 전력 밀도가 높기 때문에 고효율 발전에 적합한 형태로 기대되나, 세라믹스를 주름진 구조로 성형해야 하고 공소결 공정이 요구되기 때문에 생산단가가 높고 생산성이 떨어지며, 기계적 강도가 낮을 뿐 아니라 전해질 박막화가 어렵다는 단점이 있다. 일본의 中部電力 · Mitsubishi 중공업 연구팀은 20×20cm 면적의 교차흐름식(cross-flow design) 일체형 단위전지 10개로 구성된 1kW급 MOLB(Mono Block Layer Built) 모듈 및 단위전지 40개로 구성된 5kW급 모듈을 개발하고 1kW급 모듈로 구성된 4kW급 스택을 2000시간 동안 성공적으로 운전하였으며, 현재는 5kW급 모듈로 구성된 50kW급 스택 운전을 시작한 상태이다.[12]

3.1.3 평판형 SOFC

평판형 SOFC는 크게 측면 가스분배식(side manifold design)과 중앙 가스분배식(center manifold design) SOFC로 구분할 수 있다. 측면 가스분배식 평탄형 SOFC는 Fig. 3(a)에서 알 수 있는 바와 같이, 일체형 디자인의 구조를 단순화한 것으로, 전력밀도 및 생산성이 높고 대규모에 용이하며 전해질 박막화가 가능하다. 이 디자인의 단점은 별도의 밀봉제를 이용한 기체밀봉이 요구된다는 점이다. 그러나 이 디자인은 무엇보다도 구조가 단순하다는 장점 때문에 독일의 Siemens AG, Daimler-Benz · Dornier, 일본의 Murata, Sanyo, Tonen, Tokyo Gas,

Table 1 Various Designs of SOFC and Their Characteristics[7,8]

형태		기체분배	기체밀봉	기계적 강도	전력밀도	생산성
원통형	Sealless-Tube	외부	불필요	높음	낮음	낮음
	Banded Design	외부	필요	높음	낮음	낮음
	Bell-and-spigot	외부	필요	높음	낮음	낮음
일체형	Co-flow Design	외부	불필요	낮다	높다	낮다
	Cross-flow Design	외부	필요	낮다	높다	낮다
평판형	Side Manifold Design	내 · 외부	필요	낮음	높음	높음
	Center Manifold Design	외부	필요 · 불필요	낮음	높음	낮음

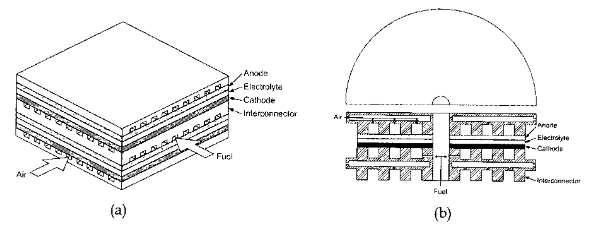

Fig. 3 Planar design SOFCs with (a) side manifold configuration and (b) center manifold configuration

Osaka Gas 등 여러 곳에서 연구개발이 수행되어 되어 왔다. Siemens AG 에서는 5×5cm 단위전지 1280개를 이용하여 20kW 급 스택을 제작, 1400시간 동안 운전하기도 하였으나, 단위전지 제작상의 문제점을 극복하지 못하고 90년대 후반 들어 급격히 위축되었다. 그러나 미국의 Ztek, 호주의 CFCL, 일본의 Mitsui, 독일의 Juelich GmbH 등에서 꾸준히 연구가 지속중이다. 특히 최근 들어 저온형 SOFC 에 대한 관심이 높아지면서 금속 연결재와 함께 전해질을 박막화하여 전극 지지체형으로 제조한 평판형 SOFC 에 대한 연구개발이 관심을 끌고 있다.[1~3,13] 한편 측면 가스분배식 평탄형 SOFC 개발의 장애물인 개체밀봉을 용이하게 하고 온도구배를 완화하기 위해서, 중앙 가스분배식 평탄형 SOFC가 고안되었다. 이 방법은 일본의 Fuji 및 독일의 Sulzer-Hexis 에서 시도하였다. 그런데 Fuji의 경우는 600cm^2 의 면적을 갖은 단위전지 30개로 이루어진 3kW급 스택을 발표한 후, 1998년 이래 연구를 중단한 상태이다. 그러나 Sulzer-Hexis에서는 1999년 Fig. 3(b)의 형태를 가진 지름 12cm 인 단위전지 70개로 이루어진 1kW급 스택을 개발하여 Thyssengas GmbH, Tokyo Gas 등에 600기 이상을 판매하였으며, 최대 7000시간 동안 운전한 바 있다.[14)]

3. 2 가동온도에 따른 SOFC

SOFC는 가동온도에 따라 크게 세 가지로 분류할 수 있다. 즉 가동온도가 500~650℃에서는 LT(low temperature) SOFC, 650~800℃는 IT(intermediate temperature) SOFC, 그리고 800~1000℃에서는 HT(high temperature) SOFC로 구분할 수 있다. 이러한 구분은 온도에 따른 SOFC의 적용분야와 구성요소의 차이를 바탕으로 한다. Fig. 4는 가동온도에 따른 SOFC의 응용분야를 보여주는 그림이며, Table 2는 가동온도에 따른 SOFC의 형태, 연결재 재료 및 전해질의 특성이 비교되어 있다.[15)]

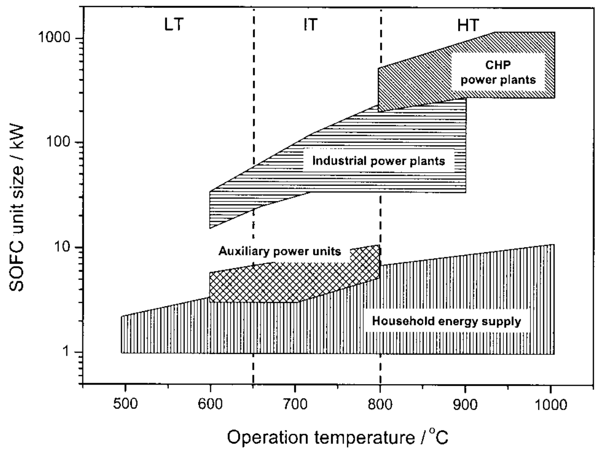

Fig. 4 Classification of SOFCs in terms of operation temperatures.[15)]

먼저 HT-SOFC는 1~10kW급의 가정용 연료전지에 응용될 뿐 아니라, 0.1~1kW급의 대규모 분산전원에 응용된다. 대규모 분산전원용 HT-SOFC의 경우는 보통 가스터빈과의 병합발전이 이루어 지며, 높은 온도의 배기가스를 유용하게 사용하는 열회수 시스템이 연결되어 응용된다. 800℃ 이상에서 가동되는 HT-SOFC의 연결재는 보통 $LaCrO_3$나 Cr계 합금이 사용되고, 전해질은 YSZ가 사용되는데, 두께는 평탄형의 경우 150~250 ㎛의 범위이다. 한편 IT-SOFC는 1~200kW급 규모에 해당되는데, 산업용 발전설비에서부터 자동차 보조전원 및 가정용 연료전지 등 비교적 넓은 분야에서 적용할 수 있는 기술이다. IT-SOFC의 가장 큰 특징은 5~20 ㎛ 두께의 얇은 전해질을 사용한다는 것과, 연결재로서 페라이트계 스테인레스 강판과 같은 금속재료의 사용이 가능하다는 것이다. 왜냐하면 이러한 재료는 850℃이상의 고온에서는 사용하기가 어렵기 때문이다. 마지막으로

Table 2 SOFC technology and current leading SOFC developers[15)]

	Type	Interconnect	Electrolyte	Company & Institute
LT	planar	metal	-	Ceres Power/Imperial College(GB)
IT	planar	metal	thin	BMW/Delphi(US), ECN/InDEC(NL), FZJ(DE), HTceramics(CH), GE(US), Tokyo Gas(JP) Global Thermoelectric(CA), Ris φ /Halor Tops φ e(DK), KEPCO(KR)
HT	planar	metal	thick	Sulzer Hexis(CH), InDec(NL)
		ceramic	thick	MHI+CEPC(JP), SOFCo(US), Ztek(US), CFCL(AT)
	tublar	ceramic	-	SWPC(DE/US), Toto(JP), MHI+EPDC(JP)

LT-SOFC는 작은 규모의 가정용 연료전지에 응용될 수 있으나, 아직까지는 전 세계적으로 많은 연구가 이루어지고 있지는 않다. LT-SOFC는 기본적으로 작동온도가 낮기 때문에, 전해질의 이온전도도가 낮고 음극 과전압이 높기 때문에 전지의 성능이 급격하게 떨어진다. 이러한 문제점을 극복하기 위하여 YSZ 보다 높은 이온전도도를 가지는 물질이 연구되고 있다.

4. Interconnect의 요구특성

연결재(Interconnect)는 기본적으로 한 셀의 양극과 이웃하는 셀의 음극을 전기적으로 잘 연결하여야 한다. 또한 음극에 공급되는 공기가스와 양극에 공급되는 연료가스를 물리적으로 차단하는 역할을 하여야 한다. 셀과 셀을 물리적으로 분리한다는 의미에서 분리판(Separator)이라는 용어를 함께 사용한다. SOFC에 사용되는 연결재의 요구특성에 대하여 자세하게 살펴보면 다음과 같다.

1) Electrical conductivity: 무엇보다도 연결재는 SOFC 가동 환경에서 반드시 높은 전기전도도를 유지하여야 한다. 보고에 의하면 SOFC 연결재로 사용하기 위해서는 적어도 1Scm-1의 값을 가져야 한다고 한다.[16] 이 값은 SOFC 전해질로 널리 사용되는 YSZ가 800℃에서 $2\times10^{-2}Scm^{-1}$인 것을 고려하면, 약 2 order 큰 값이다.

2) Thermal expansion coefficient: 연결재의 열팽창계수는 SOFC를 구성하는 전해질이나 전극과 비슷하여야 하는데, 이는 열충격시 발생되는 열응력을 최소화하기 위해서이다. 보통 연결재의 열팽창계수는 10~12×10^{-6}/℃의 범위를 가져야 한다고 알려져 있다. 참고로 YSZ의 경우 약 10~11, LSM은 10~12, LSCF는 약 14~17×10^{-6}/℃의 값을 가진다.[17] 금속의 경우는 일반적으로 높은 열팽창계수를 가지기 때문에, SOFC용 금속 연결재 합금개발은 열팽창계수를 조절하는 연구가 반드시 필요하게 된다.

3) Oxidation resistance: SOFC 가동환경에서 산소분압은 음극측에서 $10^{-4}10^{-0.7}$atm, 양극측에서 $10^{-18}10^{-8}$atm의 범위를 가진다.[5] 금속 연결재의 경우는 고온에서 표면에 산화물을 형성하기 때문에, 내산화성이 중요하다. 이는 연결재의 전기전도도와 밀접한 관계를 가지기 때문이다. 산화현상 뿐 아니라, 공급되는 가스의 성분에 따라 황화(Sulfidation), 탄화(Carburization)반응도 일어날 수 있기 때문에, 연결재는 우수한 내산화성, 내황화성 및 내탄화성 등의 특성을 가져야 한다.

4) Thermal conductivity: 연결재는 우수한 열전도성을 가져야 하는데, 특히 평탄형 SOFC의 경우는 더욱 중요하다. 보고에 의하면 적어도 열전도성은 $5Wm^{-1}K^{-1}$이상의 값을 가져야 한다고 한다.[18] 높은 열전도성을 가지는 연결재를 사용하면, 음극에서 발생한 열을 흡열반응이 일어나는 음극 쪽으로의 전달이 가능하게 된다. 이를 통해 연료의 개질방식을 외부개질에서 내부개질 방식으로 변경이 용이해 진다. 이런 측면에서 볼 때 금속 연결재는 높은 열전도성을 가지기 때문에 유리하다고 말할 수 있다.

5) Manufacturability & Cost: 경제성 측면에서 연결재 자체의 가격 및 제조비용이 낮아야 하며, 대량생산 상업화를 위해서는 가공이 쉬어야 한다. 세라믹 연결재에 비하여 금속연결재는 가공성이 우수하고 비용이 매우 낮기 때문에 큰 장점을 가진다.

6) Mechanical strength: 연결재는 SOFC 가동온도에서 충분한 고온강도와 크리프 저항성을 가져야 한다. 특히 평탄형 SOFC의 경우, 연결재는 구조 지지체 역할을 하기 때문에, 고온에서 장시간 동안 충분한 기계적 강도를 유지하여야 한다.

8) Chemical compatibility: 연결재는 이웃하는 음극 및 양극재료와 고온에서 장시간 접촉하기 때문에, 화학적으로 반응이 없어야 하고 상호 확산반응이 없어야 한다. 접촉부위에서 원하지 않는 중간층이 형성되면 저항손실을 증가시키고, 분극손실을 유발하기 때문이다.[19]

9) Thermochemical stability: Cr을 함유한 재료에서는 SOFC 작동 환경에서 표면에 휘발성의 Cr(VI)를 발생할 수 있다. 휘발성의 Cr(VI) 가스종들은 음극쪽으로 확산하여 Cr_2O_3(s)로 환원하게 되는데, 석출된 Cr_2O_3(s)는 전지의 전기화학반응을 방해하여, 전지의 성능을 감소시키는 요인으로 작용한다.[1,2] 따라서 휘발성의 Cr(VI) 가스종들의 발생을 막을 수 있는 합금개발이나 표면처리 방법 등이 필요하다.

5. Metallic interconnect

지금까지 SOFC용 연결재로 사용될 재료가 가져야할 요구특성에 대하여 살펴보았다. 금속 연결재는 이러한 여러 가지 요구특성에 비추어 볼 때, 세라믹 연결재에 비하여 가공성, 경제성, 전기전도성, 열전도성 측면에서 우수한 특성을 가진다. 그러나 금속 연결재는 고온에서 가동되는 SOFC 산화분위기에서 표면에 산화물을 형성하기 때문에, 접촉저항이 급격하게 증가한다. 즉 금속연결재의 전기전도성은 금속 자체가 가지는 전기전도성보다는 표면에 형성된 산화물의 전기전도성에 의존하게 된다. 한편 고온에서 금속의 산화반응은 일반적으로 포물선법칙($\Delta m = K_p \cdot t^{1/2}$)를 따른다. 여기서 Δm은 시간 t에서 단위 면적당 무게 증가량이고, K_p는 parabolic rate constant이다. 물론 Δm은 산화 스케일의 두께로 표현될 수 있다. 이 경우 산화물의 ASR(Area specific resistance)저항은 다음과 같은 관계식을 가지는

것으로 알려져 있다.[20)]

$$ASR = 2\frac{\sqrt{K_p t}}{\sigma_o} T \cdot \exp\left(\frac{-0.5E_{ox} + E_{co}}{kT}\right) \quad (3)$$

식 (1)을 살펴보면, 일정온도(T)에서 일정시간(t) 노출한 산화물의 저항은 우선 속도상수인 $K_p^{0.5}$에 비례하고, 두 번째는 산화물 고유의 성질(σ , E_{ox}, E_{co})과 관계가 있음을 알 수 있다. 즉 금속연결재가 높은 전기전도도를 가지려면, 낮은 K_p값을 가져야 하는데, 이는 표면에 형성되는 산화물의 두께가 작고, 조직이 치밀하며 안정적이어야 함을 의미한다. 이를 만족하는 대표적인 산화물이 바로 Cr_2O_3, Al_2O_3, SiO_2 등이다. 그런데 Table 3에서 보여주는 것처럼, Al_2O_3와 SiO_2 산화물은 Cr_2O_3 산화물 보다 전기저항이 매우 높기 때문에,[21)] 대부분의 SOFC용 금속 연결재는 Cr_2O_3-former 합금을 사용한다.

Table 3 Thermal expansion coefficient & Electrical resistivity of various oxides[21)]

Oxide	$TEC_{25\text{-}1000°C}$ ($\times10^{-6}$/°C)	Electrical resistivity (Ωcm)
Cr_2O_3	9.6	1×10^2 @ 800°C
Al_2O_3	8	5×10^8 @ 700°C
NiO	13 ~ 15	5 ~ 7 @ 900°C
SiO_2	0.5	7×10^6 @ 600°C
Fe_2O_3	12	1×10^3 @ 700°C
TiO_2	7 ~ 8	1×10^2 @ 900°C
ZnO	~ 9	60 @ 600°C

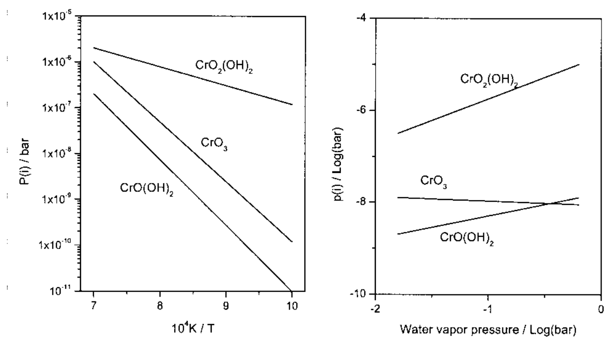

Fig. 5 Vapor pressure of volatile chromium species as functions of temperatures and water vapor pressure[5)]

그러나 Cr_2O_3-former 합금이 가지는 고질적인 문제점이 있다. 바로 SOFC 가동 환경에서 Cr_2O_3는 다음과 같은 반응에 의해 휘발성의 Cr(VI)를 만든다는 것이다.[1,2,22)] 온도와 가스의 분압에 따라 다양한 휘발성의 Cr(VI)가 형성되지만, 대표적인 것은 CrO_3(g)와 $2CrO_2(OH)_2$(g)이다. 참고로 Fig. 5는 H_2O 분압 및 온도에 따른 여러 가지 Cr(VI) 가스종의 분압을 보여주고 있다.[23)]

$$Cr_2O_3(s) + 1.5O_2(g) = 2CrO_3(g) \quad (4)$$

$$Cr_2O_3(s) + 1.5O_2(g) + 2H_2O(g) = 2CrO_2(OH)_2(g) \quad (5)$$

$$Cr_2O_3(s) + 1.5O_2(g) + H_2O(g) = 2CrO_2OH(g) \quad (6)$$

이들 Cr(VI) 가스종들은 음극에서 Cr_2O_3(s)로 환원하면서 음극-전해질 상계면에 석출하게 되는데, 이러한 Cr_2O_3(s)는 SOFC 가동에 필요한 산소의 환원을 가로막는다. 즉 전지의 정상적인 전기화학반응을 방해하여 전지의 성능을 감소시키는 요인으로 작용하는 것이다. 더 나아가서 Cr_2O_3(s)는 LSM같은 음극재료와 반응하여 $(Cr_{1-y}Mn_y)O_{1.5-\delta}$같은 산화물을 형성하여, 음극재료인 perovskite 고유의 전기화학적 특성에 악 영향을 준다.[1)] 따라서 Cr_2O_3-former 합금을 금속연결재로 사용하는 경우, SOFC 가동중에 발생하는 Cr(VI)를 방지하는 연구가 필요하다.

Table 4 Cpmparison of key properties of different alloy groups for SOFC applications[4)]

Alloys	Matrix structure	$TEC_{25\text{-}800°C}$ ($\times10^{-6}$/K)	Mechanical strengths	Manufacturability	Cost
CrBA	BCC	11 ~ 12.5	◎	×	×
FeBSA	FCC	15 ~ 20	◎	△	△~○
NiBSA	FCC	14 ~ 19	◎	△	△
Ferritic STS	BCC	11.5 ~ 14	△	○	◎
Austenitic SRS	FCC	18 ~ 20	○	◎	○

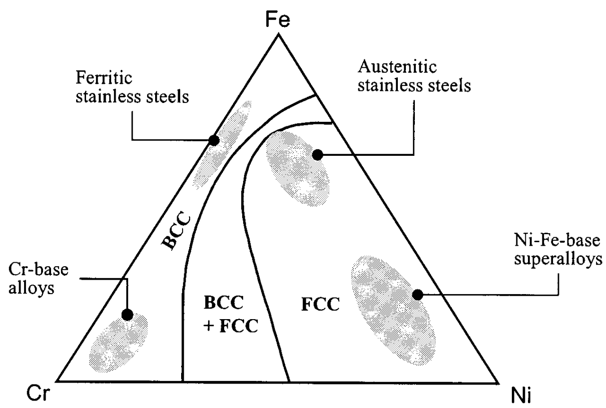

Fig. 6 Metallic materials considered for SOFC interconnects[4)]

Fig. 6과 Table 4는 SOFC용 금속 연결재로 사용될 수 있는 여러 가지 합금에 대한 기본 특성을 비교한 것이다.[4)] Fig. 6을 보면 SOFC용 금속 연결재는 크게 Cr를 기본으로 하는 Cr-base alloy(CrBA), Fe를 기본으로 하는 페라이트계 스테인레스 스틸(Ferritic STS), 오스테나이

트계 스테인레스 스틸(Austenitic STS), Fe-base 초합금(FeBSA)가 있고, 마지막으로 Ni을 기본으로 하는 Ni-base 초합금(NiBSA) 등으로 구분할 수 있다. 이들 합금들은 Table 4에서 보여주듯이 열팽창계수, 기계적 성질, 가공성, 경제성 등의 측면에서 장단점을 가지기 때문에 사용 환경 및 목적에 맞게 적용할 필요가 있다. 따라서 지금부터는 각각에 대하여 좀더 자세하게 살펴보고자 한다.

5. 1 Cr-base alloys

앞서 설명하였듯이 Cr계 합금은 고온에서 안정한 Cr_2O_3 산화물을 형성하기 때문에 SOFC 금속연결재로 개발되어 왔다. 또한 Cr계 합금은, Table 4에서 보여주듯이, 열팽창계수가 SOFC를 구성하는 다른 세라믹 재료와 유사하며, 고온에서의 기계적 성질이 우수한 장점을 가진다. 한편 Cr_2O_3가 다른 산화물에 비하여 높은 전기전도도를 가지지만, Al_2O_3 산화물에 비하여 고온에서 산화물 성장속도가 4 order 정도 빠르다. 그러므로 Cr계 합금개발 연구는 Cr_2O_3 산화물의 밀착성을 증가시키고, 성장속도를 낮출 수 있는 합금을 개발하는 쪽으로 진행되어 왔다. 이러한 목표를 만족시키기 위하여, 대부분의 Cr계 합금에는 Y, La, Ce, Zr 같은 원소를 ODS형태로 첨가하게 된다. 대표적인 Cr계 합금인 Cr-5Fe-1Y_2O_3(Ducroalloy)와 Cr-0.4La_2O_3 등이 이런 배경에서 개발되었다고 볼 수 있다.

Plansee Company의[24] Cr-5Fe-1Y_2O_3는 원래 1000℃ 정도의 고온에서 작동되는 평탄형 SOFC의 세라믹 연결재를 대체하기 위하여 개발하였는데, 장기안정성에 문제가 있어 사용에 한계가 있다. 예를 들어 Cr-5Fe-1Y_2O_3는 900℃에서 1년에 10 μm, 5년에 23 μm 두께의 산화물이 형성되는데,[25] 이는 SOFC용 연결재의 요구조건을 만족시키지 못한다. 따라서 작동온도가 800℃ 이하의 온도에서 적용을 하여야 하지만, Cr-5Fe-1Y_2O_3를 800℃ 이하의 SOFC용 금속연결재로 사용하는 경우는 거의 없다. 왜냐하면 IT SOFC의 온도범위(650~800℃)에서는, 가공성이 나쁘고 가격이 비싼 Cr계 합금 대신에 Fe계나 Ni계 합금을 적용할 수 있기 때문이다.

5. 2 Ni-base alloys

이미 기존에 상업적으로 사용되고 있는 Ni계 합금이 SOFC용 금속연결재로 적용되어 연구되고 있다. Ni계 초합금인 Haynes 230, Inconel 625, Inconel 718 등을 가지고 800℃ 산화분위기에서 노출시간에 따른 ASR 값을 보여주는 실험결과를 살펴보면, Haynes 230이 가장 작은 ASR값을 보여주는 것으로 알려져 있다.[26] 이는 Haynes 230의 산화거동과 관련이 있는데, Haynes 230 합금이 가장 작은 산화성장 속도를 가지기 때문이다. 또한 표면에 형성된 산화물은 스피넬 상인 $Mn_{1+\delta}Cr_{2-\delta}O_{4+\lambda}$과 Cr_2O_3상으로 구성되는데, Cr_2MnO_4의 산화물 형태는 스케일의 전기저항을 크게 낮추는데 기여하는 것으로 알려져 있다.[26] 하지만 Haynes 230합금도 800℃ 공기분위기에서 10,000시간 노출하였을 때, ASR이 1.1 Ωcm^2의 값을 보인다.[27] 이는 4년의 SOFC 요구수명을 충분하게 만족시키지는 못하기 때문에, 사용에 한계가 있음을 보여주는 결과이다.

5. 3 Fe-base alloys

SOFC용 금속연결재로 사용되는 Fe계 합금은, Fe와 Cr을 기본으로 하는 Ferritic Fe-Cr 합금을 의미한다고 말할 수 있다. Ferritic Fe-Cr 합금을 개발하는 측면에서 볼 때, Cr의 농도는 보통 17~26wt.%의 범위 내에 있다. 내산화성이 충분한 Cr_2O_3를 안정적으로 형성시키기 위해서는 Cr농도가 적어도 17wt.%이상이 되어야 하며,[22] 인성과 열팽창계수를 고려하여 Cr농도를 약 26wt.% 이하로 조절하기 때문이다.[4] 지금까지 SOFC용 금속연결재로 사용하기 위한 Fe-Cr계 합금 연구가 많이 진행되어 왔는데, 대표적인 구성이 Fe-Cr-Mn,[28] Fe-Cr-W,[29] Fe-Cr-Mo[30] 등이다. 그러나 이외에 Y, La, Ce, Zr, Ti 등의 미량 원소를 첨가하는 것이 중요한데, 이들 원소들은 표면에 형성되는 Cr_2O_3 산화물의 성장 기구를 제어하게 된다. 즉 내산화성 및 전기전도성을 증가시키기 위하여 산화물의 구성, 조직, 밀착성, 성장속도 등을 조절하는 것이다.

지금까지 개발된 대표적인 Ferritic Fe-Cr 합금에는 Hitachi Metals에서 개발한 ZMG232와3[1)] ThyssenKrupp에서 개발한 Crofer22[32)]이다. ZMG232는 22%의 Cr를 함유하고, 0.04%의 La과 0.22%의 Zr를 첨가한 Ferritic Fe-22Cr 합금이다. ZMG232의 특징을 간단하게 살펴보면, 열팽창계수가 12.8×10^{-6}/℃이며, 700~1000℃의 온도범위에서 기존의 STS430보다 우수한 내산화성과 전기전도성을 보인다고 보고하고 있다.[31] 750℃ 공기분위기에서 1000시간 동안 노출한 후, 무게 증가량를 비교해보면 STS430은 0.5mg/cm^2이고 ZMG는 0.35mg/cm^2로 큰 차이는 없어 보이지만, ASR은 STS430의 0.11 Ωcm^2에 비하여 ZMG232는 0.025 Ωcm^2로 매우 작은 값을 보여준다. 이는 산화분위기에서 표면에 형성되는 산화물의 특성과 관련이 있다고 말하고 있다. 즉 ZMG232 합금의 경우에는 산화물의 조직이 치밀하고 밀착성이 높으며, 전기전도성이 우수한 구조를 가지기 때문이라고 한다.[31]

한편 ThyssenKrupp에서 개발한 Crofer22는 원래 자동차 APU(Auxiliary Power Unit)용으로 개발한 Ferritic Fe-Cr 합금이다. Crofer22의 특징을 살펴보면, Cr의 증발을 최소화하고, 열팽창계수를 낮추기 위하여 0.08%의 La을 미량 포함하는 것이다. 여기에 Mn과 Ti를 첨가하여,

Table 5 Area specific resistance(Ωcm^2) of STS430, ZMG232 and Crofer22[28,29)]

Test conditions	STS430	ZMG232	Crofer22
750℃×1000h in Air	0.11	0.025	-
800℃×2000h in Air	-	0.04	0.01

고온의 산화분위기에서, 산화물 구조를 상층의 $MnCr_2O_4$와 하층의 Cr_2O_3를 형성시킨다. 여기서 스피넬 구조의 비절연성 $MnCr_2O_4$산화물은 Cr의 증발을 방지하는 기능을 가진다. 더 나아가 Crofer22는 ZMG232보다도 특성이 우수하다고 보고하고 있다.[28)] Table 5의 실험결과를 살펴보면,[19,22)] 800℃ 공기분위기에서 2000시간 노출한 후, ZMG232의 무게증가량은 1.1mg/cm^{2}이지만, Crofer22는 0.5mg/mg/cm^{2}로 2배 작으며, 500시간 후의 ASR값을 비교해 보아도 ZMG232가 약 0.04 Ωmg/cm^{2}임에 비하여 Crofer22는 0.01 Ωmg/cm^{2}로 4배 정도 작은 수치를 보여주고 있다. SOFC용 금속연결재로 개발된 ZMG232와 Crofer22의 공통적인 특징은 La을 미량 함유한다는 것과, 표면에 $MnCr_2O_4$같은 비절연성의 산화물을 형성한다는 사실이다.

5. 4 Perovskite coating

SOFC용 금속 연결재의 연구흐름은 합금개발과 함께, 표면특성을 강화하기 위하여 표면에 코팅하는 기술이 소개되고 있다. 코팅물질은 기존 제품의 내산화성 및 전기전도성을 증가시키고 Cr 증발을 방지하기 위하여, LSM, LSC, LSCF 같은 Perovskite 구조의 산화물을 코팅한다. 코팅방법은 Spray pyrosis,[33,34)] PVD,[35)] 용사,[36,37)] Slurry coating,[38~41)] EPD[42)] 등 다양한 기술이 적용되고 있다. 그러나 Perovskite 세라믹 코팅은 고온에서 장시간 노출하였을 때, 기판과 코팅층간의 계면반응 문제, 코팅층을 통한 내부산화 문제 등이 발생하게 된다. 형성된 산화물의 특성이 전기전도도를 저하시키는 절연성 산화물이면 금속 연결재의 저항을 증가시키기 때문에, 전지의 성능이 저하된다.[43)]

지금까지 Perovskite 세라믹 코팅기술과 관련된 연구결과를 요약해보면, 다음과 같다. 무엇보다도 코팅층은 전자전도성이 우수하여야 하고, 열팽창계수가 이웃하는 구성요소와 유사하여야 한다. 그리고 코팅층의 밀착성이 우수하여 박리가 일어나지 않아야 한다. 이는 코팅층의 내열응력성과도 밀접한 관계를 가진다. 두 번째는 고온에서 장시간 노출하였을 때, 코팅층과 기판의 계면에서 스피넬 구조의 $MnCr_2O_4$, $CoCr_2O_3$, $CoFe_2O_4$ 같은 산화물이 형성되는 것이 유리하다는 것이다. 왜냐하면 이들 산화물은 비절연성이기 때문에, 계면에서의 접촉저항을 크게 증가시키지는 않는다. 대신에 절연성의 $SrCrO_4$나 La_2O_3 같은 산화물이 반응물로 형성되면 코팅층의 전기전도성을 크게 저하시키게 된다. 세 번째는 코팅층의 조직이 치밀하여야 한다. 이는 외부로부터 코팅층을 통해 안쪽으로 확산하는 산소의 이동을 방지하고, 기판으로부터 Cr성분의 외부확산을 방지할 수 있기 때문이다. 따라서 코팅층이 같은 Perovskite상을 갖는다 하더라도, 코팅층의 성분, 코팅층의 조직 및 구성에 따라 다른 특성을 가질 수 있다. 특히 코팅층의 조직제어는 코팅공정과 밀접한 관계를 가지기 때문에, 경제성이 있으면서 우수한 물성의 코팅층을 가지는 적절한 코팅방법을 적용할 필요가 있다.

6. 요　약

가동온도가 800℃ 이하인 평탄형 ITSOFC에서는 가공성 및 경제성이 우수한 금속연결재가 적용될 전망이다. 현재 SOFC 연결재의 요구특성에 합당한 합금개발이 활발하게 진행되고 있으며, 표면 Perovskite 코팅기술이 함께 병행되고 있다. 합금개발 측면에서 살펴보면, Cr계 합금이나 Ni계 합금보다는 Ferritic Fe-Cr합금이 우의를 차지할 것으로 보인다. 이러한 전망은 SOFC의 작동온도가 낮아지면 낮아질수록 더욱 확실하다. 그리고 합금개발의 핵심방향은 내산화성 및 전도성을 증가시키고 Cr 증발을 방지하기 위해, Fe-Cr합금 표면에 형성되는 Cr_2O_3 산화물의 성장 기구를 제어하는 것이다. 이러한 목적을 달성할 수 있는 대표적인 미량 첨가원소는 La, Y, Ce, Zr, Hf 같은 희토류 금속이다. 더 나아가 비절연성의 $MnCr_2O_4$같은 산화물을 표면에 형성할 수 있는 합금설계가 필요하다. 한편 Perovskite coating 기술은 코팅물질, 코팅공정 및 코팅층의 조직제어 측면에서 연구가 고려되어야 한다. 무엇보다도 코팅층은 기본적으로 전자전도성, 내열응력성 및 열팽창계수 등의 특성을 만족시켜야 할 뿐 아니라, 고온에서 장시간 동안 내구성을 유지하여야 한다. 이를 위해 코팅층을 통한 산소의 내부확산을 방지할 수 있는 치밀한 조직이 유리하며, 계면 및 코팅층에서 형성되는 산화물도 가능하면 비절연성의 산화물을 유도하는 것이 바람직하다. 또한 상호확산에 의해 기판과 코팅층간의 계면에서 형성되는 반응물을 제어하기 위한 확산 방지막 기술이 이용될 수도 있다.

7. 참고문헌

(1) H.Tu, U.Stimming, J. Power Sources, 127, 284 (2004)
(2) A.Webber, E.I.Tiff?e, J. Power Sources, 127, 273 (2004)
(3) N.P.Brandon, S.Skinner, B.C.H.Steele, Annu. Rev. Mater. Res., 33, 183 (2003)
(4) Z.G.Yang, J.W.Stevenson, P.Singh, Adv. Materials &

Processes, 34 (2003)
(5) W.Z.Zhu, S.C.Deevi, Mater. Sci. & Eng., A348, 227 (2003)
(6) M.C.Willams, Fuel Cell Handbook (DOE/NETL-2002/1179), National Technical Information Service, Springfield, VA (2002)
(7) W.Vielstich,A.Lamm and H.A.Gasteiger, Handbook of Fuel Cells, John Wiley & Sons, New York, NY (2003)
(8) 한종희, 윤성필, 김승구, 공업화학전망, 3[4], 10 (2000)
(9) S.E.Veyo, Proc. 3rd International Fuel Cell Conference, New Energy and Industrial Technology Development Organization and Fuel Cell Development Information Center, p. 327 (1999)
(10) S.E.Veyo, W.L.Lundberg, S.D.Vora, K.P.Litzinger, Am. Soc. Mech. Eng., 2, 649 (2003)
(11) H.Mori, H.Ohata, K.Konishi, H.Omura, N.Hisatome, K.Ikeda, and K.Tomida, p. 337 in Science and Technology of Zirconia, American Ceramic Society, Columbus, OH (1981)
(12) Y.Sakaki, H.Yoshida, A.Nakanisi, Y.Esaki, M.Hattori, F.Nanjo, K.Takenobu, H.Miyamoto, p. 345, ibid (9)
(13) H.Orui, S.Nakano, K.Watanabe, M.Arakawa, and T.Hirai, p. 387, ibid (9)
(14) R.Diethelm, M.Schmidt, K.Honegger and E.Batawi, Proc. 6th International Symp. on SOFC, Electrochemical Society, Pennington, NJ, 60 (1999)
(15) F.Tietz, Materials Sci. Forum, Vol.426-432, 4465 (2003)
(16) N.Q.Minh et al, Proc. 25th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, AICE, New York, Vol.13, 256 (1990)
(17) H.Ullmann, N.Trofimenko, F.Tietz, D.Stover, A.A.Khanlou, Solid State Ionics, 138, 79 (2000)
(18) H.Tsuneizumi, Proc. International Fuel Cell Conference, NEDO, Tokyo, Japan (1992)
(19) S.P.S.Badwal, Solid State Ionics, 143, 39 (2001)
(20) P.Y.Hou, K.Huang, W.T.Bakker, Proc. 6th International Sym. on SOFC, Hawaii, 978 (1999)
(21) G.V.Samsonov, The oxide handbook, IFI/Plenum Data company, New York (1982)
(22) W.Z.Zhu, S.C.Deevi, Mater. Research Bulletin, 38, 957 (2003)
(23) J.Urbanek, M.Miller, H.Schmidit, K.Llipert, 4th European SOFC Forum, Switzerland, vol.2, 503 (2000)
(24) E.I.Tiffee et al, Phy. Chem. 949(4), 978 (1990)
(25) P. Kofstad, Proc. 2nd European SOFC Forum, Oslo, Norway, vol.2, 479 (1996)
(26) B.C.H.Steels, Solid State Ionics, 134, 3 (2000)
(27) A.V.Virkar, J.W.kim, USP 6106967
(28) J.P.Albellan, F.Tietz, V.Shemet, A.Gil, T.Ladwein, L.Singheiser, W.J.Quadakkers, 5th European SOFC Forum, Switzerland, vol.1, 248 (2002)
(29) M.Ueda, H.Taimatsu, 4th European SOFC Forum, Switzerland, vol.2, 837 (2000)
(30) K.Q.Huang, P.Y.Hou, J.B.Goodenough, Solid State Ionics, 129, 237 (2000)
(31) T.Uehara, T.Ohno, A.Toji, 5th European SOFC Forum, Switzerland, vol.1, 281 (2002)
(32) H.Ralf, H.Winfried, Q.W.Josef, ThyssenKrupp Techforum, 20 (2003)
(33) T. Brylewski, M.Nanko, T.Maruyama, K.Przybylski, Solid State Ionics, 143, 131 (2001)
(34) A.Furuaki, H.Konno, R.Furuichi, J.Maters. Sci., 30, 2829 (1995)
(35) N.Oishi, T.Namikawa, Y.Yamazaki, Sur. & Coat. Tech., 132, 58 (2000)
(36) W.J.Quadakkers, H.Greiner, M.Hansel, A.Pattananik, A.S.Khanna, W.Mallener, Solid State Ionics, 91, 55 (1996)
(37) C.Gindorf, K.Hilpert, L.Singheiser, Proc. 7th International Sym. on SOFC(SOFCⅦ), Japan, 793 (2001)
(38) K.Hung, P.Y.Hoy, J.B.Goodenough, Solid State Ionics, 129, 237 (2000)
(39) K.Honegger, A.Plas, R.Diethelm, W.Glatz, Proc. 7th International Sym. on SOFC(SOFCⅦ), Japan, 803 (2001)
(40) T.Brylewski, K.Przybylski, J.Morgiel, Materials Chemistry & Physics, 81, 434 (2003)
(41) Y.Yoo, M.Dauga, Proc. 7th International Sym. on SOFC(SOFCⅦ), Japan, 837 (2001)
(42) S.P.Jiang, J.P.Zhang, X.G.Zheng, J. European Ceramic Soc., 22, 361 (2002)
(43) H.Yokokawa, N.Sakai, T.Horita, K.Yamaji, Fuel cells, Fig. 1 Operating principles of SOFC