

# 금속지지체형 SOFC의 연구 및 개발 동향

배 중 면  
한국과학기술원 기계공학과  
jmbae@kaist.ac.kr

## 1. 서 론

SOFC는 고온 연료전지(작동온도가 약 1000°C 정도)로서 지금까지 전해질로서 doped zirconia(8mole % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilized zirconia, 8YSZ)를 지난 30년 이상 사용해 왔으며, cathode는 perovskite 구조의 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>(LSM), anode에는 Ni-YSZ의 cermet을 주로 사용해 왔다. 작동온도가 높기 때문에 다른 연료전지와는 달리 수소 외의 탄화수소계 가스를 직접 연료(direct electrochemical oxidation)로 사용할 수 있는 장점이 있다. 즉, 연료로는 H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>OH, 나프타 등으로 폭넓게 이용될 수 있다. 이와 같은 장점과 함께 다른 연료전지에 비해 긴 작동수명(단전지일 경우, 60,000시간(약 7년) 정도)을 유지하는 것으로 보고되고 있어 열적 내구성에 있어서 어느 정도 검증된 상태라 할 수 있다.

현재 많이 연구되고 있는 세라믹 지지체 SOFC의 경우, 상대적으로 분극 특성을 제어하기 쉬운 anode를 두 겹께 만들어 기계적 강도 및 열 특성을 만족시키고 있다. 이와 같은 세라믹 지지체 SOFC의 높은 작동온도는 재료의 전기전도도 측면에서 유리한 결과를 가져다 주지만, 금속재료를 사용하기 어렵게 하므로 제작비용 절감, 열 충격에 대한 강인성, 기계적 강도, 소형 및 경량화 등의 상용화 측면에 꼭 필요한 특성의 향상에 많은 제약이 가져다 준다. 최근 이러한 문제를 해결하기 위해 Fig. 1과 같이 저온에서 셀 성능을 만족시킬 수 있는 전극, 전해질, 금속의 일체형 셀 적층 구조 연구가 활발히 진행 중에 있다.<sup>1-5)</sup> 이러한 금속지지체형의 SOFC는 다음과 같은 두 가지 큰 이점을 얻을 수 있다.

① 두께를 현저히 줄일 수 있어 소형화 및 경량화에

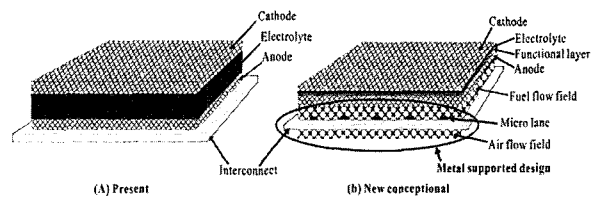


Fig. 1. Present and new conceptual (metal supported) SOFC repeat unit.

유리하다.

② 세라믹(취성이 크고 고비용 재료) 대신 금속(고강도 저비용 재료)으로 지지하므로 기계적 강도 및 열 특성 그리고 비용 면에 유리하다.

금속지지체형 SOFC의 세계적 추세 및 그 장단점을 살펴보는 것은 성능 평가 및 예측에 앞서 기초적 연구로서 그 중요성을 지니므로, 제조법을 중심으로 한 세계적 연구동향을 정리하였다. 그리고 이미 개발한 금속지지체형 SOFC 단전지의<sup>4,5)</sup> 기본적인 성능인 I-V-P 특성 곡선을 살펴보고 성능 해석을 수행하였다.

## 2. Metal-supported SOFC의 제조법

Steve Visco 등의 연구자들이 활발히 연구하고 있는 Lawrence Berkeley National Laboratory(이하 LBNL)의 SOFC 그룹 내에서는 현재까지 800°C에서 1.8 W/cm<sup>2</sup> 정도의 높은 출력밀도를 보고한 바 있으며 최근에 금속지지체형 SOFC의 뛰어난 가능성을 인지하고 4년 전부터 금속지지체형의 SOFC 개발을 서두르고 있다. 아직까지 cathode에서 안정적인 금속 자체를 개발하지는 못하였으나 coating 등의 기술을 심화 발전시켜 cathode에

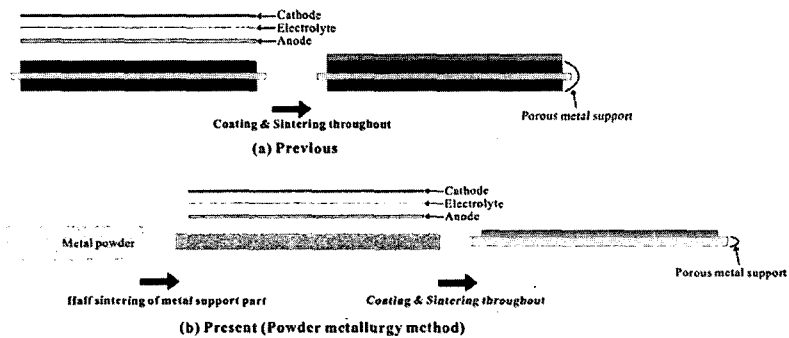


Fig. 2. LBNL fabrication process for metal supported cell.

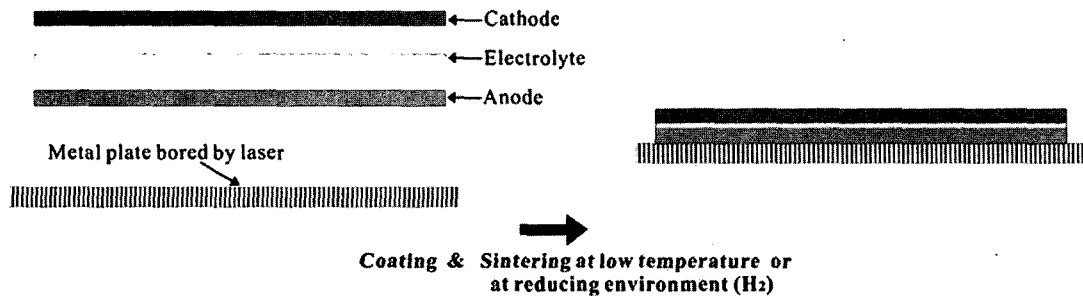


Fig. 3. Ceres Power Ltd. fabrication process for metal supported cell.

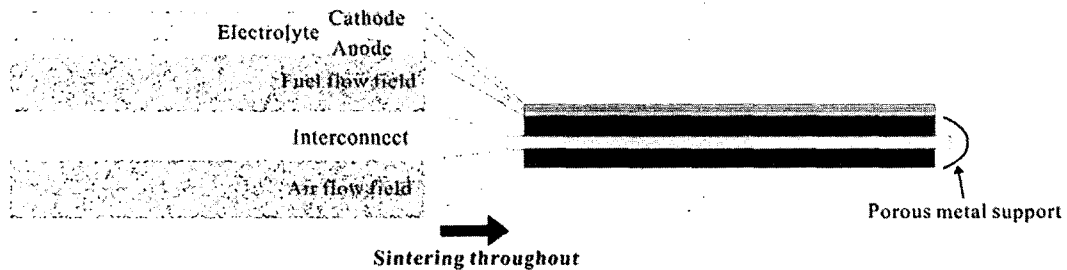


Fig. 4. ANL fabrication process for metal supported cell.

서의 금속의 산화라는 문제점을 피해 가고 있고, 이미 750°C 정도에서 0.2 W/cm<sup>2</sup> 정도의 특성을 보고하고 있다. Fig. 2는 LBNL의 금속지지체형 SOFC의 제조공정을 모식적으로 나타내고 있다. Porous metal support를 사용하여 그 위에 세라믹의 SOFC 셀을 적층시켜 소결시키는 방법(Fig. 2(a))을 사용해 왔으나 지금 현재는 Fig. 2(b)에서 보듯이 금속을 powder metallurgy 공법을 이용하여 제조하여 반소결된 porous metal support 위에 세라믹 SOFC를 제조하는 공법을 사용하고 있다. Electrolyte로는 YSZ(약 10 μm), anode로는 Ni/YSZ(약 10 μm)를 사용하였고, Fe/Cr alloy(~ 100 μm)로 지지하였다.<sup>1)</sup>

Ceres Power Ltd.는 금속지지체형의 SOFC를 Imperial

College와 공동으로 개발하여 550°C에서 0.2 W/cm<sup>2</sup> 이상의 전력밀도를 보고하였고 현재 기술의 사업화를 추진하고 있다. Fig. 3은 Ceres Power의 제조 기술을 모식적으로 보여 주고 있다. 후막형의 ferritic stainless steel을 레이저 초미세 가공을 통해 가스유로를 만든 후 그 위에 세라믹 SOFC 단전지를 제조하는 프로세스를 사용하고 있다. Electrolyte로는 CGO(~20 μm), anode로는 NiO/CGO(20~30 μm), cathode로는 LSCF/CGO(10~30 μm)를 각각 사용하였고, 금속지지체로는 Ti-Nb stabilized Cr alloy(~100 μm)를 사용하였다.<sup>6)</sup>

1980년대에 혁신적인 평판형 monolithic SOFC를 개발 발표하여 주목을 끌었던 Argonne National

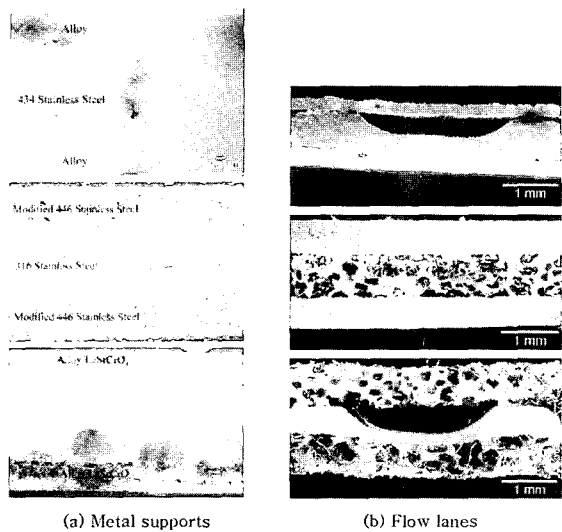


Fig. 5. Basic technology for metal processing.

Laboratory(이하 ANL)는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 금속분리판과 cathode 유로, anode 유로, 그리고 세라믹 단전지 층을 모두 하나로 만들어 일체형으로 소결하는 공법을 채택하였으며 750°C에서 0.25 W/cm<sup>2</sup>의 셀 특성을 보고한 바 있다.<sup>5)</sup>

Fig. 5는 다양한 재료의 접합 및 유로 형성을 powder metallurgy를 이용하여 제작한 샘플이다. 앞서 언급한 주요 연구기관의 금속지지체들은 금속이 지지체로 사용될 뿐만 아니라 interconnect, flow lanes의 역할도 같이 병행되고 있으며, 따라서 Fig. 5와 같이 산화 방지, Cr 피독 방지 등을 만족시킬 수 있는 다목적의 적층구조 개발이 필수적이다.

### 3. Metal-supported SOFC 단전지 성능 평가

#### 3.1. 연료전지 작동 전압

SOFC의 분극 특성을 살펴볼데 있어서 구성요소에 따른 전압 손실을 언급하는 경우가 많다. 즉, 전지의 내부저항에 의한 것, anode의 과전압, cathode의 과전압이 그것이다. 하지만, 이러한 평가는 SOFC 구성요소의 개별적인 분극 특성 향상이 SOFC 단전지 셀의 전체적인 성능 향상을 줄 수 있다는 의미로 해석될 수 있어 그 사용의 범위는 어느 정도 제한되어야 한다. 따라서 비가역적인 원

인에 의한 분극 특성을 살펴보고 그러한 원인을 감소시키기 위한 노력을 해야 할 것이다. 연료전지의 비가역적 전압 손실 원인은 다음과 같이 크게 네 가지로 분류된다.

#### ① Activation Losses

Activation loss는 전극 표면에서 이온을 전달할 수 있는 에너지 장벽에 의해 결정되며 에너지 장벽이 낮을수록 확률적으로 더 많은 이온을 전달할 수 있어 반응 속도를 빠르게 한다. 전극에 functional layer를 주어 반응 촉매 역할을 하게 함으로써 charge transfer coefficient를 높여 activation loss를 줄일 수 있다. 또한 exchange current density가 높은 재료를 사용하거나 삼상계면(triple phase boundary (TPB)) 특성을 개선하여 해결할 수 있다. 보통 이러한 원인에 의한 전압 손실은 Tafel equation에 의해 표현되며 비선형적이다.

#### ② Ohmic Losses

전극, 전해질 및 분리판 등 모든 연료전지 요소에서 전자의 흐름저항에 의해 나타나는 전압손실을 통틀어 ohmic loss라고 한다. 보통 전극 및 분리판은 전기 전도도가 높은 물질로 얇게 제작되므로 전해질에서 대부분의 ohmic loss를 일으키게 된다. 따라서 전해질의 ohmic loss를 줄이기 위해서는 새로운 물질 혹은 신조성 재료 연구와 더불어 최대한 얇게 제작하는데 주력해야 한다. Ohmic loss에 의한 전압손실은 전류에 비례하여 선형적으로 표현된다.

#### ③ Mass Transport or Concentration Losses

필요 전류량에 대해 전극의 재료 및 형상 특성상 공급할 수 있는 연료(수소)량 또는 공기량이 한정되어 있으므로 이에 대해 손실되는 전압을 concentration loss라고 한다. 전류량이 작을 때는 미미한 크기를 가지나, 필요 전류량이 일정 크기 이상일 때에는 concentration loss가 전체 전압 손실에 대해 지배적인 역할을 하게 되고 더 이상 셀 구동을 어렵게 만든다. 질량 전달이 잘 되게 하기 위해서는 전극 전해질 반응면인 삼상계면(triple phase boundary (TPB))을 많이 확보할 필요가 있다. 또한 전극의 porosity를 기계적 안정성을 가지는 범위에서 최대한

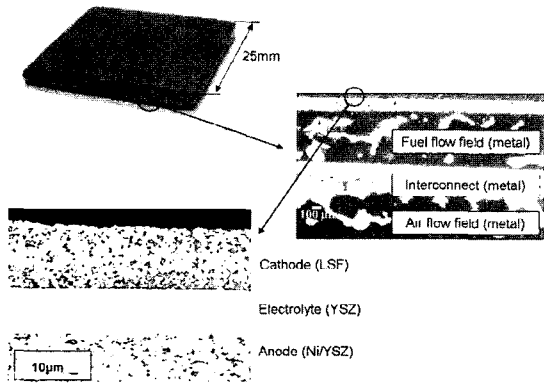


Fig. 6. Cell structure of metal-supported SOFC.

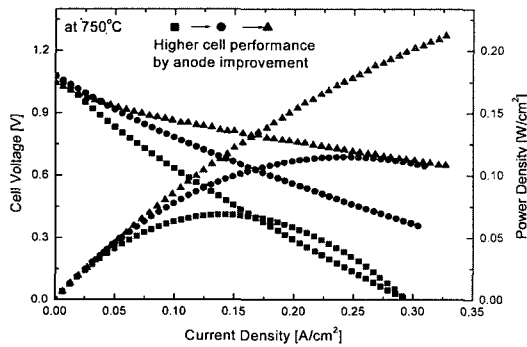


Fig. 7. I-V-P characteristic curves of metal-supported SOFC single cell.<sup>5)</sup>

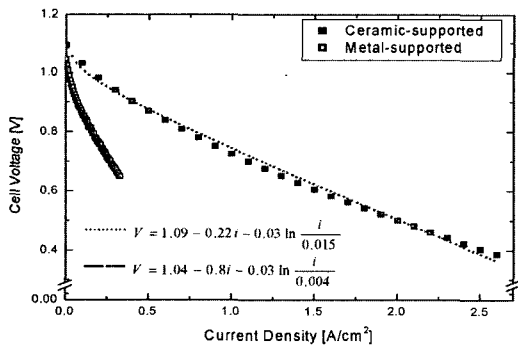


Fig. 8. Presumption of cell voltage losses for ceramic-supported and metal-supported SOFCs (For both cases, LSF cathode, Ni/YSZ anode, and YSZ electrolyte were used).

하는 연구도 같은 맥락이다.

#### ④ Fuel Crossover and Internal Currents

연료가 전극 표면 반응에 모두 사용되지 않고 일부 전해질을 따라 흐르게 되는데 이를 fuel crossover라고 하

고, 생성된 전류가 일부 전해질을 따라 단락되는 현상을 internal current라고 한다. 보통 저온연료전지의 일종인 직접메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell(DMFC))에서 나타나며, 개회로 전압(Open Circuit Voltage(OCV))에 많은 손실을 가져온다.

위와 같은 비가역성을 바탕으로 한 연료전지의 출력전압은 다음과 같이 표현된다.<sup>7)</sup>

$$V = E - \Delta V_{ohm} - \Delta V_{act} - \Delta V_{trans}$$

$$= E - ir - A \ln \left( \frac{i + i_n}{i_0} \right) - m \exp(ni) \quad (1)$$

여기서,  $E[V]$ 는 개회로 전압(OCV),  $r[\Omega \cdot cm^2]$ 은 면적 비저항,  $A[V]$ 는 Tafel equation constant ( $= RT/2\alpha F$ ,  $R$ : universal gas constant,  $T$ : temperature, ( $\alpha$ : charge transfer coefficient,  $F$ : Faraday constant),  $i_n[A/cm^2]$ 은 fuel crossover 와 internal current에 대한 등가 전류밀도,  $i_0[A/cm^2]$ 는 exchange current density,  $m[V]$ 과  $n[cm^2/A]$ 은 mass-transport overvoltage equation constants로<sup>8)</sup> 각각 표현된다.

#### 3.2. Metal-supported SOFC의 I-V-P 특성 곡선

Fig. 6은 금속지지체형의 SOFC 단전지 셀의 구조를 보여준다. 앞서 설명한 것처럼 ANL의 공정으로 제작되었고, 전해질로는 YSZ, 전극은 각각 LSF와 Ni/YSZ를 사용하였다. 두께는 약 4mm, 면적은  $2.5 \times 2.5cm^2$ 로 제작되었다. Fig. 7은 750°C에서 단전지의 I-V-P 특성 곡선으로서 anode의 미세구조화에 따른 성능 향상을 보여주고 있다. 일반적인 세라믹지지체형 SOFC에 비해 성능이 떨어지는 것은 사실이나 금속지지체형을 사용한 단전지로 여러 측면에서 개선의 여지가 많아 앞으로 발전 가능성이 크다. 따라서, 같은 재료로 구성된 세라믹 지지체형SOFC의 전압 손실 특성과 그 원인을 분석함으로써 금속지지체형 SOFC의 개선점을 예측하는 것이 중요하다. 같은 재료로 만들어진 비교 단전지 셀로서 LSF cathode, Ni/YSZ anode, 그리고 YSZ electrolyte로 제작된 세라믹지지체형 SOFC를 사용하였다. Fig. 8에 세라믹지지체형 SOFC와 금속지지체형 SOFC의 I-V 특성 곡선 및 식(1)을 이용한 각각의 curve fit을 나타내었다. 세라믹지지체형 SOFC에 대해 식(1)에서의 각 계수값으로  $r$ 은

0.22Ω · cm<sup>2</sup>, A는 0.03V, *i*<sub>0</sub>는 0.015A/cm<sup>2</sup>, *m*은 0으로 추정되었다. 세라믹지지체형 SOFC 연구들에서 750°C 근처에서 내부저항 *r*이 0.15~0.35 Ω · cm<sup>2</sup>으로 보고되고 있는 것을 생각해볼 때, 어느 정도 타당한 추정을 하고 있음을 알 수 있다. 금속지지체형SOFC 성능 곡선의 계수 추정치를 살펴볼 때 내부저항 *r*이 0.8 Ω · cm<sup>2</sup>, exchange current density *i*<sub>0</sub>가 0.004A/cm<sup>2</sup>로서 작동 전압 특성에 좋지 않은 영향을 주고 있음을 알 수 있다. 금속지지체형SOFC의 전극, 전해질은 같은 물질로 제작되었을 뿐만 아니라 금속을 사용함으로써 두께를 훨씬 줄인 것임에도 불구하고 내부저항과 exchange current density 측면에서 좋지 않은 결과를 가져온 이유는 금속지지체와 전극, 전극과 전해질 사이의 계면 제어가 잘 되지 않았기 때문이다. 이는 금속지지체형 SOFC를 만들기 위한 공법의 제약이 많음을 단적으로 보여준다.

**참고문헌**

1. I. Villarreal, C. Jacobson, A. Leming, Y. Matus, S. Visco, and L. De Jonghe, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **6**[9], A178-9 (2003).
2. S. Elangovan, S. Balagopal, M. Timper, I. Bay, D. Larsen, and J. Hartvigsen, *J. of Materials Engineering and Performance*, **13**[3], 265-273 (2004).
3. N.P. Brandon, D. Corcoran, D. Cummins, A. Duckett,

- K. El-Khoury, D. Haigh, R. Leah, G. Lewis, N. Maynard, and T. McColm, *J. of Materials Engineering and Performance*, **13**[3], 253-6 (2004).
4. J.D. Carter, J-M. Bae, T.A. Cruse, J.M. Ralph, R. Kumar, and M. Krumpelt, *U.S. Patent Application Publication*, Pub. No. 2003/0232230 A1 (2003).
5. J.D. Carter, J-M. Bae, T.A. Cruse, J.M. Ralph, R. Kumar, and M. Krumpelt, *2002 Fuel Cell Seminar* (2002).
6. J.A. Kilner, *Proceedings of the 9<sup>th</sup> Asian Conference on Solid State Ionics (The Science and Technology of Ions in Motion)*, Jeju Island, South Korea (2004).
7. J. Larminie, and A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained 2<sup>nd</sup> Edition*, John Wiley & Sons Ltd. (2003).
8. J. Kim, S-M. Lee, S. Srinivasan, and C.E. Chamberlin, *J. of the Electrochem. Society*, **142**[8], 2670-4 (1995).



**배 증 면**

- 1989년 서울대학교 공과대학 학사
- 1991년 서울대학교 공과대학 석사
- 1996년 런던 Imperial College 박사
- 1996년 일본 전자기술총합연구소
- 1999년 (현재 AIST) NEDO 연구원
- 1999년 미국 Argonne 국립연구소
- 2002년 Staff Scientist
- 2002년 한국과학기술원 기계공학과  
-현재 교수