

II. 고체 산화물 연료전지 최신 연구동향 1

한국과학기술연구원

김형철

앞으로 이어질 2 장부터 4 장까지는 산화물기반 고온 에너지 변환 소재 중에서 고체 산화물 연료전지 (solid oxide fuel cells, SOFC)의 최신 연구동향을 살펴보고자 한다. 특히 이번 장은 SOFC에서 가장 핵심적인 소재 요소라고 할 수 있는 산소 이온 전도성 산화물 전해질에 대해 다뤄볼 예정이다.

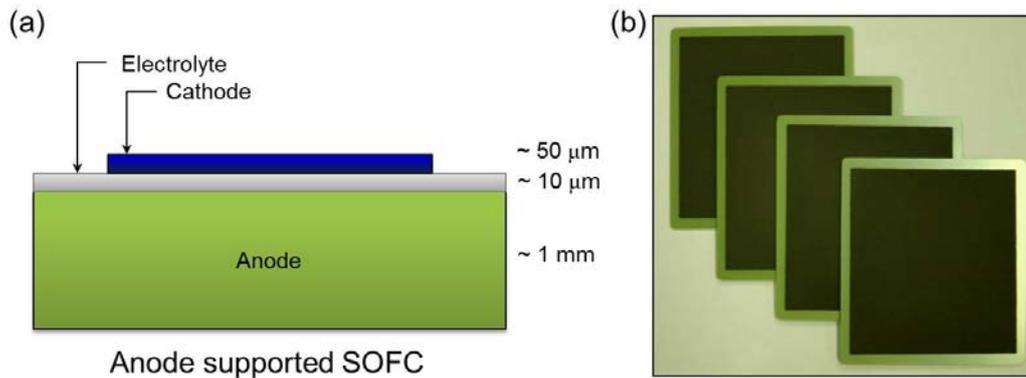


그림 1. SOFC 단전지. (a) 일반적인 음극 지지형 SOFC 단전지의 단면 모식도. 전형적인 셀의 두께 치수를 함께 표기함. (b) 완성된 SOFC용 음극 지지형 10cm×10cm 단전지 이미지.

고체 산화물 전해질을 처음 발견한 사람은 독일의 W. Nernst 이다. 그는 1899년 이트리아 (Y_2O_3)를 넣은 지르코이나 (ZrO_2)가 산소 이온이 전달되는 고체 전해질이 될 수 있다는 것을 발견하였다 [1]. 그 이후로 C.J. Kevane, 일본의 T. Takahashi, 그리고 T. Ishihara 등이 세리아 (CeO_2), 비스무스 산화물 (Bi_2O_3), 란타늄갈레이트 ($LaGaO_3$) 계 같은 다양한 고체 전해질 재료를 개발하였다. 이들의 노력을 통해 SOFC, 센서, 산소 투과막등 다양한 분야에 활용되는 고체 전해질 재료의 초석이 마련되었다고 할 수 있다. 특히 SOFC에서 사용되는 전해질 소재는 산소가 전도되는 치밀한 구조의 세라믹을 요구하고 있다. 그림 1에 나타난 것처럼 (가장 기본적인 형태를 가진) 음극 지지

형 SOFC 단전지의 경우, 전해질은 이온 전도 저항을 최소화 하기 위해 20 μm 내외의 아주 얇은 막으로 구성된다. SOFC용 전해질 소재의 기본적인 요구 조건들은 다음과 같이 요약해 볼 수 있다.

1) 높은 이온 전도도: 전해질의 이온 전도도 (ionic conductivity, σ_i) 에 의해 셀의 가장 중요한 비가역 손실 성분인, 옴 손실 (ohmic loss)이 결정되므로 큰 이온 전도성을 가진 소재를 전해질로 채택하고자 한다. 일반적으로 SOFC의 작동온도 대역에서 $\sigma_i > 0.1 \text{ S/cm}$ 에 해당하는 높은 산소 이온 전도성이 요구된다. 사실 이상적인 고체 전해질이라면 대면적화와 박막화 공정이 가능해야 한다. 하지만 현재 가용한 세라믹 공정의 한계로 인해 실용 가능한 전해질의 전도도는 0.1 S/cm 보다 커야 한다는 것이 중론이다. B.C.H. Steel이 제시한 면저항의 기준에 따르면 약 0.15 $\Omega\text{-cm}^2$ 보다 작아야 한다고 생각할 수 있다 [2].

2) 무시할 만한 전자 나뉠수 (electron transference number, t_e): σ_e 를 전자 전도도라고 할때, $t_e = \sigma_e / (\sigma_e + \sigma_i)$ 로 정의되는 전자 나뉠수는 넓은 온도와 큰 산소 분압 영역에서 10^{-4} 보다 작은 값을 가져야 하고, 이것은 전자 전도성이 제한되어 단전지 내부의 누설 전류 (leakage current) 현상이 거의 나타나지 않는 순수 이온 전도 특성을 의미한다. 결국 한 종류의 이온만 움직이는 전도체이며, 전자에 대해서는 절연체이어야 한다.

3) 뛰어난 화학적 안정성: 극단적인 산소 분압 (oxygen partial pressure, p_{O_2}) 를 가지는 연료가스와 산화가스에 동시에 노출되는 셀 구조의 특성 상 전해질 소재는 넓은 p_{O_2} 구간 (i.e., $10^{-20} \leq p_{\text{O}_2} \leq 1$) 에서 뛰어난 화학적 산화 및 환원 안정성 (redox stability) 을 가져야 한다. 즉 사용조건에서 전해질이 환원되거나 산화되는 반응이 일어나지 않아야 한다.

4) 적절한 열팽창 계수 (thermal expansion coefficient, α) 와 소재 안정성: SOFC용 전극 소재들과 구성되어 적합한 물리 및 화학적 안정성을 보이기 위해 $\alpha \sim 10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 수준의 열팽창 계수와 무시할 만한 화학적 반응 및 확산 특성이 요구된다. 특히 열 사이클에 노출되는 경우가 빈번하므로 이에 대한 셀 구성요소간 계면의 내구력은 이와 같은 열 특성에 좌우된다고 할 수 있다.

5) 충분한 기계적 강도와 가격: 단전지 제조 과정 및 셀 운전 중에 가해지는 체결 압력 및 열충격 (thermal shock)에 견디기 위해 충분한 기계적 강도를 가지는 소재이어야 한다. 가공의 용이성과 저렴의 가격 또한 고려되면 유리하다.

이상과 같이 다양한 SOFC용 고체 전해질의 요구조건을 간단히 살펴 보았다. 그 중에서 SOFC 연구 개발의 가장 큰 걸림돌로 꼽는 것, 또는 고체 산화물이 SOFC의 고체 전해질로 활용되기 위한 가장 중요한 요구 조건으로 많은 연구자들은 높은 산소 이온 전도도의 소재 개발이라고 생각할 것이다. 앞서 언급한 가장 대표적 산소 이온 고체 전해질인이트리아 안정화 지르코니아 (yttria-stabilized zirconia, YSZ)는 1000°C에서 이온 전도도가 약 0.1 S/cm 정도이고, 따라서 SOFC에서 활용

되기 위해서는 1000°C 근처의 운전 온도를 요구한다. 현재 더 높은 신뢰성의 SOFC 시스템을 개발하기 위해서 더 낮은 온도에서 더 높은 이온 전도도를 가지고, 넓은 전해질 영역을 보유하는 전해질 소재를 찾기 위해 많은 연구가 진행되고 있다. 이러한 신조성 고성능 고체 산화물의 개발은 산소 이온 전달 현상에 대한 근원적 연구에서 시작된다. 고체 소재 내부에서 일어나는 신기한 물리학적 현상인 산소 이온 전달 (oxygen ion transport)은 지금 현재까지도 정확하고 통일된 메커니즘이 확정되지 않은 아주 복잡하고 어려운 현상이다. 일반적으로 가장 많이 고려되고 있는 산소 이온 전도 기구는 격자 결함을 통한 이동이다. 고체 산화물에서 이온 전도성이 발현되기 위해서는 산소 이온이 치밀한 격자를 통하여 이동하여야 하는데, 이러한 이온 전도가 가능하기 위해서 전도성 산소 이온이 움직일 수 있는 산소 공공 (oxygen vacancy)가 주위에 있어야 한다. 그리고 이러한 이온이 격자상 위치를 이동할 수 있는 충분한 에너지가 있고, 이동 경로가 시편 전체에 고르고 연속적으로 분포해 있어야 한다. 그림 2(a)는 격자 결함인 산소 공공을 형성하기 위해 지르코니아에 이트리아를 소량 혼합하여 등축정계 형석형 구조 (cubic fluorite structure) YSZ를 만드는 과정을 보여주고 있다. 앞서 설명한 산소 이온 이동에 관한 원리는 그림 2(b)의 모식도에서 YSZ 구조의 산소 공공을 통해 잘 나타내고 있다. 전통적으로 사용되어온 YSZ를 대체하는 전해질로 비스무스 산화물계, 세리아계 그리고 란타늄갈레이트계 소재들이 새로운 SOFC용 산소 이온전도성 전해질 소재로 주로 연구되고 있다. 그림 2(c)는 지금까지 연구되어온 다양한 산화물계 SOFC 고체 전해질중에서 가장 대표적인 몇 가지의 이온 전도도를 온도에 따라 비교하여 나타낸 것이다.

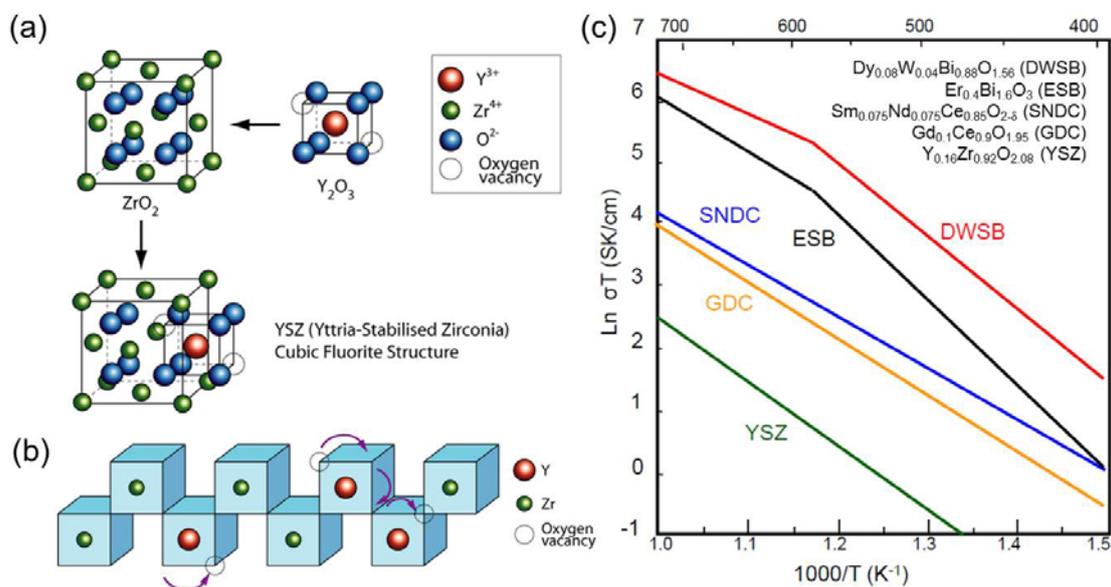


그림 2. (a) 대표적인 고체 전해질인 YSZ의 결정 구조 [3]. (b) YSZ 결정구조 내에서 일어나는 이온전도 메커니즘의 모식도 [3]. (c) 다양한 SOFC용 산소 이온 전도체의 이온 전도도 비교 [4].

그림 2(c)에 나타난 전도도와 같이 비스무스 산화물은 여러 후보 물질중에서 가장 큰 이온 전도도를 가지고 있다. FCC 구조를 가지는 δ -상은 YSZ에 비하여 100배 정도의 전도도를 보이는 것으로 보고되고 있다. 비스무스 산화물이 이렇게 큰 전도도를 가지는 이유는 형석구조의 비어진 산소공공, Bi^{3+} 이온이 유발하는 양이온 네트워크의 큰 분극율, 그리고 Bi^{3+} 이온이 유발하는 산소의 무질서함으로 설명한다. 그러나 이런 δ -상 비스무스 산화물은 1000 ~ 1090 K 정도의 좁은 구간에서만 안정하기 때문에 사용에 매우 제한적이다. 다양한 원소를 활용한 안정화 전략으로 이를 극복하려는 시도는 많지만 열역학적 안정성과 전해질 영역의 한계로 인해 실제 사용에 어려움이 많다. 또 다른 후보 물질로 세리아계와 란타늄갈레이트계 산화물을 생각해 볼 수 있다. 이들도 YSZ 보다 높은 이온전도도를 보임을 그림 2(c)에서 알 수 있다. 가돌리니움 도핑 세리아 (gadolinium doped ceria, GDC)는 세리아에 Gd^{3+} 와 같이 Ce^{4+} 보다 가전자수가 작은 첨가제를 넣어 500°C 근처의 중온 영역에서 높은 전도도를 보유하게 하였다. 란타늄갈레이트계의 경우는 보통 La 자리를 Sr으로 부분 치환하고 Ga 자리에 Mg를 일부 넣어 LSGM이라 불리는 형태로 많이 활용되고 있다. 고온에서는 YSZ 보다 높은 산소 이온 전도도를 보이지만, 중저온 구간에서는 그 장점이 퇴색된다.

고체 전해질	열팽창계수 ($\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)	온도 영역 (K)
YSZ	10.4	300 ~ 1273
Bi_2O_3	20.0	940 ~ 1020
CeO_2	12.1	300 ~ 1273
LSGM	12.2	300 ~ 1273

표 1. 여러가지 산소 이온 전도성 고체 전해질의 열팽창 계수

마지막으로 산화물 고체 전해질의 주요한 열기계적 특성과 상안정성 문제에 대해 살펴보자. 주요한 열기계적 특성 지표중 하나인 열팽창계수는 열응력과 셀 신뢰성 문제와 연결된다. 사실 SOFC에서 열팽창계수에 따른 전극과 고체 전해질 조합의 선택은 매우 중요하다. 표 1에 나타난 것처럼 여러 고체 전해질은 상당히 다른 열팽창계수 값을 가지고 있어 어떤 전극과 조합하느냐에 따라 상이한 기계적 특성과 내구성을 보여준다. YSZ, 세리아계와 란타늄갈레이트계는 아주 유사한 열팽창계수를 보여 준다. 이러한 이유로 GDC는 YSZ 및 LSGM이 주요 원소와 보여주는 반응성 문제를 개선하기위한 중간층 (buffer layer)로 많이 활용되고 있다. 반면 비스무스 산화물은 아주 다른 열팽창계수 값을 가진다. 특히 비스무스 산화물은 앞서 살펴본 것처럼 높은 산소 이온 전도도를 보여주지만 다른 전해질 후보에 비해 거의 두 배에 가까운 매우 큰 열팽창 계수를 가지고 있어, 전극 재료의 선택에 신중을 기해야 할 것이다. 열팽창계수 외에도 전해질은 여러가지 응력에

노출되어 있다. 공정중에 발생하는 잔류 응력, 산소분압 차이에 의한 화학적 응력, 외부 하중에 의한 응력등이 있으며, 이러한 것들은 모두 SOFC의 신뢰성 확보를 측면에서 고체 전해질의 기본적인 요구 조건으로 고려되고 있다.

참고 문헌

- [1] W. Nernst-Gottingen, Uber die elektrolytische leitung fester korper bei sehr hohen tempeaturen (in German), Z. Elektrochem. 6, 41-43 (1899).
- [2] B.C.H. Steel, Ceramic ion conducting membranes, Curr. Opion. Solid State Mater. Sci. 1, 684-691 (1996).
- [3] 웹페이지, <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/printall.php>
- [4] E.D. Wachsman and K.T. Lee, Lowering the temperature of solid oxide fuel cells, Science 334, 935-939 (2011).