

3. 전해질 (Electrolyte)

가. 전해질 부품 소재의 정의 및 특성

1) 고체산화물 연료전지에서 고체전해질의 역할

- 연료와 공기를 구조적으로 차단함
- 산소이온을 공기극에서 연료극 쪽으로 전도함
(현재 개발 동향 및 비중을 고려하여 O^{2-} 이온 전도체)

2) 주요 고체전해질의 분류 및 특징

표. 각종 고체전해질 재료의 산소이온전도도 비교

구분	Composition	특징
Zirconia-based	$ZrO_2+8mol\%Y_2O_3$ (YSZ계)	SOFC R&D에서 범용적으로 선택되고 있는 고체전해질 조성 박막화에 의하여 800℃에서 사용가능
	$8Sc_2O_3$	YSZ보다 이온전도도가 우수함
	$10Sc_2O_3$	Sc이 고가이므로, 가격이 고가임
Ceria-based	$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-d}$	YSZ보다 이온전도도가 높다 연료극 분위기에서 Ce^{4+} 가 Ce^{3+} 로 환원되어 전자전도가 발생함 환원문제로 인하여 700℃~800℃ 영역에서 대면적 셀 제조가 곤란함
	$Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-d}$	
	$Ce_{0.8}Sm_{0.1}O_{2-d}$	
	$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-d}$	
LaGaO ₃ -based	$La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ}$	이온전도도가 뛰어나다
	$La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ}$	Ga이 상대적으로 고가원소 임
	$La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.76}Mg_{0.1925}O_{3-δ}$	강도가 취약함
	$La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.76}Mg_{0.1}Fe_{0.05}O_{3-δ}$	700~800℃의 중온영역에서 사용 가능

3) 고체전해질의 특성

- 이온전도성
- 산화 및 환원 분위기에서 높은 이온전도성
- 낮은 전자전도성(O^{2-} transference number > 0.99)
- 산화 환원 안정성/이상적인 개회로전압
- 산화 및 환원 분위기에서 화학적, 형태적으로 안정
- Gas Tight Structure
- 열적·기계적 안정성
- 타 구성요소와 열팽창 계수가 비슷할 것

구분	Composition	T(K)	$\alpha \times 10^6 (K^{-1})$
Zirconia-based	ZrO ₂ +8mol%Y ₂ O ₃	300-1273	10.0
	ZrO ₂ +9mol%Y ₂ O ₃	1273	9.5
	ZrO ₂ +10mol%Y ₂ O ₃	30-1073	10.6
	ZrO ₂ +8mol%Y ₂ O ₃ / 10mol%Al ₂ O ₃	300-1273	9.7
	8Sc ₂ O ₃	300-1273	10.4
	10Sc ₂ O ₃	300-1273	10.9
Ceria-based	Ce _{0.9} Gd _{0.1} O _{2-d}	773	12.4
	Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{2-d}	773	12.5
LaGaO ₃ -based	La _{0.9} Sr _{0.1} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O _{3-δ}	300-1073	10.4
	La _{0.8} Sr _{0.2} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O _{3-δ}	300-1473	11.9
	La _{0.9} Sr _{0.1} Ga _{0.76} Mg _{0.19} Co _{0.05} O _{3-δ}	300-1473	12.4
	La _{0.9} Sr _{0.1} Ga _{0.76} Mg _{0.1} Fe _{0.05} O _{3-δ}	300-1473	12.7

○ 화학적 안정성

- 공기극 및 연료극과의 계면의 화학 반응 및 확산이 없을 것

4) 고체전해질의 적용형태

고체전해질은 self-supported형의 경우는, 전해질 원료를 성형 후 소성하여 고체전해질 단독으로 부품을 형성하지만, electrode-supported형의 경우는 전극위에 수~수십 마이크로 두께의 막이 형성되어 전해질/전극 구조의 bilayer의 형태로 제조되기 때문에, 전해질 단독부품이 아닌, 복합부품을 형성한다. 이 경우는 공기극/전해질/연료극 형태의 가스를 부품으로 간주해야 할 것이다.

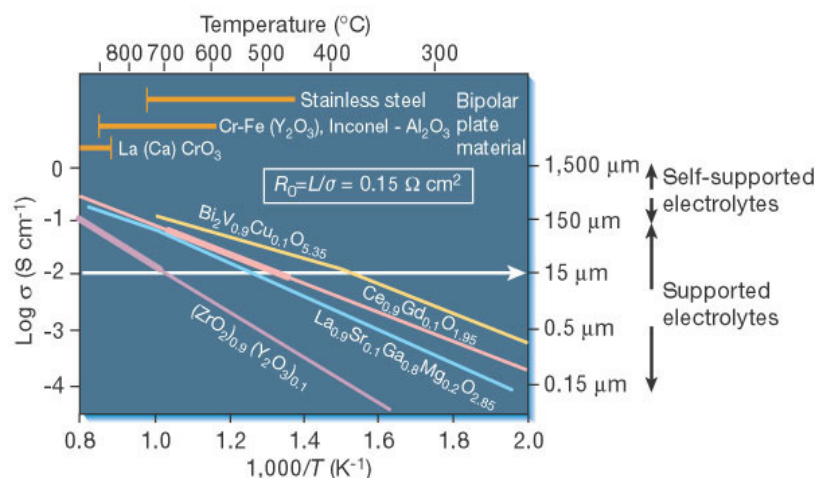
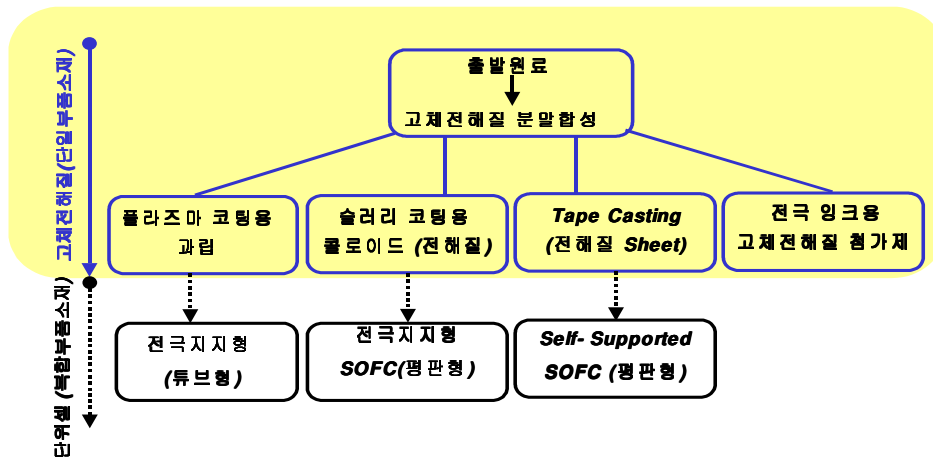


표. 가스 형태에 따른 전해질의 제조방법

형태	가스 구성방식	전해질 형태	전해질 형성 방법	전해질
튜브형	Electrode-supported	Film	Plasma Spray	Granule
			슬러리 코팅	분말
평판형	Self-supported	Sheet	Tape Casting	분말
	Electrode-supported	Film	슬러리 코팅	분말

5) 부품소재 관점에서 고체전해질의 범위

고체전해질은 원료에서 분말을 합성하는 공정과 합성된 원료를 이용하여 전해질을 형성시키는 과정의 2단계를 포함한다. 전극지지형의 경우는 전해질과 전극이 하나의 부품을 형성하기 때문에 “단위 셀” 제조기술에 포함된다고 볼 수 있다.



나. 국내·외 산업현황 분석

1) 국내현황

- 대학 및 연구기관에서 연구 목적 및 자체 R&D 충당용으로 분말합성 능력을 보유하고 있으나, 양산 규모의 생산은 없음

2) 국외현황

표. 고체전해질 분말제조회사

회사명	국적
Tosho Corp.	일본
DAIICHI KIGENSO KAGAKU KOGYO CO., LTD.	일본
Praxair Specialty Ceramics	미국
Rhodia-Anan Kasei	프랑스
MarketTech International	미국
NexTech Materials, Ltd.	미국
Advanced Ceramics Ltd.	영국
Altair Nano Materials	미국
American Materials	미국
Nippon Shokubai Co Ltd.	일본
Tian Jiao International	미국
Wacker Ceramics	독일
MetaMaterials Partener	미국

표. 일본산업계의 SOFC 개발현황

	기관	스택구성	가스	온도	출력	전류 밀도	출력 밀도	운전 시간	운전 연도
				℃	kW	A/cm ²	W/cm ²	hrs	
평판형	三菱重工 中部電力	283cm ² X10단X2	H ₂	1000	2	0.71	0.35		1998
	東京ガス	144cm ² X48단X2	CH ₄ +2H ₂ O	1000	1.679	0.3	0.175		1998
	三井造船	140cm ² X8X3	H ₂	1000	0.5		0.149		1999
	NTT	Tubular Flat Plate	H ₂ /O ₂	1000		1.6	0.83		1999
	村田製作所 大阪ガス	113cm ² X20단X4	H ₂ +H ₂ O+N ₂	1000	1.3	0.22	0.14	500	1997
튜브형	三菱重工 電源開発	2.1cmφ X72cmX414	메탄올개질	900	16.8	0.2	0.147	7,000	1998
	東陶機器 九州電力	450cm ² (2.1cm φX90cm)X1 8	H ₂ +11%H ₂ O	1000	1				1997
	WH 大阪ガス 東京ガス	1.6cmφ X50cmX567	PNG	1000	25			13,194	1997
	WH 東京電力	1.6cmφ X50cmX4	H ₂ +11%H ₂ O	1000		0.335		6,922	1998
				1050		0.335		2,000	
	WH 関西電力	1.6cmφ X50cmX4		1000		0.45		10,708	1997
2.2cmφ X150cm			1000		0.325		3,680		

표. 미국 SOFC 연구현황 : SECA 프로그램

기관	과제명	목표
Cummins-SOFCo	<ul style="list-style-type: none"> ○ Electrolyte supported-planar ○ 825°C ○ Thermally matched aterials ○ Seal-less stack 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Tape casting ○ Screen printing ○ Co-sintering
Delphi-Battelle	<ul style="list-style-type: none"> ○ Anode supported-planar ○ 750°C ○ Ultra compact ○ Rapid transient capability 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Tape casting ○ Screen printing ○ 2 - stage sintering
General Electric Company	<ul style="list-style-type: none"> ○ Anode supported-radial ○ 750°C ○ Hybrid compatible ○ Internal reforming 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Tape calendaring ○ 2 - stage sintering
Siemens Westinghouse Power Corp.	<ul style="list-style-type: none"> ○ Cathode supported-flattened oval ○ 800°C ○ Seal-less stack 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Extrusion ○ Plasma spray
Acumentrics Corporation	<ul style="list-style-type: none"> ○ Anodesupported-microtubular ○ 750°C ○ Thermally atched materials ○ Robust & rapid start-up 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Extrusion ○ Dip processing ○ Spray deposition ○ Co-sintering
Fuel Cell Energy, Inc.	<ul style="list-style-type: none"> ○ Anode supported-planar ○ < 700°C ○ Low cost metals ○ Thermal integration 	<ul style="list-style-type: none"> ○ Tape casting ○ Screen printing ○ Co-sintering ○ Electrostatic deposition

다. 국내 · 외 기술개발현황

1) 국내기술동향

- R&D 현장에서 대부분 수입한 고체전해질 원료를 사용하고 있음.
- 대형 프로젝트에서는 연료극 지지형 박막형 YSZ를 보편적으로 적용.
- 상용 YSZ 분말을 슬러리를 제조하고 전극에 코팅하는 기술은 보편화 되고 있음.
- R&D 분야에서 가장 많이 사용되고 있는 YSZ는 대부분 일본 TOSHO사의 TZ8Y 혹은 TZ8YS 분말을 사용하고 있음.
- 대형 과제에서도 저온작동을 위해 YSZ를 대체물질을 적용하려는 움직임이 시작되고 있음.
- 저온형 전해질 개발의 목표 작동온도는 650°C~700°C 범위이므로 ZrO₂계 중에서 전도도

가 우수한 ScSZ를 사용하는 연구가 늘어나고 있는 추세임.

- 요소기술개발형 과제 및 각 대학에서는 저온형 고체전해질 조성개발, 합성공정개발, 나노입자개발 등이 다양하게 진행됨.
- CeO₂계는 분말합성 및 이온전도성에 대한 연구는 대학을 중심으로 진행되고 있지만, 대형과제에서 스택에 적용되는 예는 없으며, 주로 공기극과 ZrO₂계 전해질 사이의 완충막으로 활용하는 추세임.

2) 국외기술동향

- YSZ의 경우 양산 및 분말의 품질관리가 이루어지고 있음.
- ScSZ의 경우는 일본 DAIICHI KIGENSO KAGAKU KOGYO CO., LTD에서 생산하고 있음.
- 미국의 Nextech Materials, Praxair Specialty Ceramics 등에서는 다양한 Spec의 전해질 분말을 제조하여, R&D에 필요한 소량주문에 대응하고 있음.
- LaGaO₃계는 일본에서는 kW급 스택까지 제작되었음.
- CeO₂계 분말은 대체적으로 Rhodia-Anan Kasei, Praxair Specialty Ceramics, NexTech Materials의 분말이 사용되는데, 완충막, 공기극과 연료극의 조성에 복합화를 위하여 사용됨.
- Nextech Materials의 경우, 수열 합성에 의하여 나노 크기의 고체전해질 분말 및 분산액을 제조하여 공급하고 있음.
- 최근 나노이온 공학에 대한 관심이 높아지고 있음.