

## 대면적 세라믹 연료전지용 단전지 제조 및 특성 연구

송 락현\*, 신 동열  
한국에너지기술연구원

### Fabrication and Characteristics of Ceramic Fuel Cell with a Large Electrode Area

Rak-Hyun Song, Dong-Ryul Shin.  
Korea Institute of Energy Research

**Abstract** - The fabrication process for ceramic fuel cell with a large electrode area was investigated. A cofired cell of two layer, electrolyte/anode, yielded a power of 200 mW/cm<sup>2</sup>. Its performance loss was mainly due to iR drop in the anode side. The performance of the cofired of three layer, cathode/electrolyte/anode, was much lower than that of two layer, which resulted from the large iR drop and overvoltage at the cathode side. Also a flat cell with a large area of 7.7x10.8 cm<sup>2</sup> was fabricated successfully and tested using ceramic and metallic interconnectors. The large cell with metallic interconnector showed a good performance of 0.6 V, 4.5 A.

#### 1. 서 론

세라믹 연료전지는 연료기체가 소유하고 있는 화학에너지를 전기화학반응에 의해 직접 전기에너지로 변환시키는 에너지 변환 장치이다. 세라믹 연료전지는 저온형 연료전지인 인산형 및 용융탄산염형 연료전지에 비해 효율이 높고 공해가 적으며, 고온에서 작동되기 때문에 연료개질기가 필요없고 복합발전이 가능하다는 잇점이 있다. 또한 세라믹 연료전지는 수용액을 전해질로 사용하는 저온형 연료전지인 인산형, 용융탄산염에 존재하는 부식문제, 고가 촉매, 전해질 제어 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 세라믹 연료전지를 실용화하기 위해서는 수명이 길고 성능이 우수한 대면적의 전해질, 전극의 제조 및 단위전지 개발이 매우 중요하다.

본 연구에서는 세라믹 연료전지의 기반기술을 확보하기 위해 대면적 평판형 세라믹 연료전지를 제조하여 단위전지의 성능특성을 분석하였다. 이를 통하여 단위전지를 구성하고 있는 공기극, 연료극, 전해질, 및 연결재의 제조기술을 확보하고 나아가 스택의 기본이 되는 단위전지 제조기술을 개발하고자 하였다.

#### 2. 실험 방법

##### 2.1 단위전지 구성요소 제작

공기극 재료는 산화성분위계에서 안정하고, 1000℃ 운전온도에서 산소기체에 대해 충분한 전자 전도도 및 촉매성을 갖고 있어야 한다. 현재까지 최고의 공기극 재료로는 Sr이 도핑된 LaMnO<sub>3</sub>(LSM)이다. LSM은 공석출침(co-precipitation method)을 사용하여 제조하였으며, 원료시약은 Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, SrCO<sub>3</sub> + HNO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용액을 사용하였다. 이 용액들을 혼합한 후

H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + EtOH 용액에 부어서 금속원소들을 석출시킨다. 석출된 수산염(oxalate)들은 상온~50℃ 범위에서 건조시키고 5시간, 800~1000℃ 에서 하소(calcination)시켰다. 이 결과, 생성된 물질은 (La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>)<sub>0.9</sub>MnO<sub>3-δ</sub> 이다.

연료극은 환원성 분위기에서 안정하고 연료가스에 대한 충분한 촉매성 및 전자전도도를 갖고 있어야 한다. 이러한 요구조건들을 만족하는 재료가 Ni-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilized ZrO<sub>3</sub> (YSZ)의 서멧이다. 본 연구에서는 이 재료를 이용하여 연료극을 제조하였다. Ni 서멧의 제조는 NiO 와 YSZ 또는 NiCO<sub>3</sub> 와 YSZ의 혼합물로부터 만들었다. 먼저 NiO 와 YSZ 분말을 혼합한 후 약 1주일 불밀링을 하였다. YSZ 와 NiO 의 균일한 혼합을 확인한 후 에탄올을 첨가하고 다시 불 밀링을 하였다. 그 다음 대기중에서 건조하고 550℃에서 건조시킨 후 분말을 제조하였다. 이 결과 얻어진 분말은 Ni 금속으로 37% 부피가 포함된 Ni-YSZ 서멧이었다.

연결재로서는 LaCaCrO<sub>3</sub>의 세라믹재와 금속재인 Inconel 600의 두종류를 사용하였다. LaCaCrO<sub>3</sub> 세라믹연결재는 공석출침으로 제조하였다. 각 금속 원소를 함유한 질산염을 화학적 양론비로 혼합한 후, 이 용액을 수산(oxalic acid)과 에탄올 혼합용액에 부어서 금속원소들을 수산염으로 석출시켰다. 그 다음 에탄올은 상온에서 휘발시킨 후 1000℃, 5시간 동안 4번 소성시켰다. 이때 얻어진 상들은 제2상으로 CaCrO<sub>4</sub> 와 La<sub>2</sub>CrO<sub>6</sub> 를 포함하고 있다. 이 분말을 1300℃ 에서 소성하면 상대밀도 95%인 LaCaCrO<sub>3</sub> 단일상이 얻어진다. 최종적으로 제2상은 CaO가 소량 존재하게 된다. 금속 연결재로서는 Inconel 600 이 사용되었다. Inconel 600은 상용시판되는 소재를 사용하여 가스채널을 기계 가공한 후 연결재로서 사용하였으며, 전해질로는 Tosoh 에서 상용으로 판매되고 있는 8 mol% YSZ를 전해질로서 사용하였다.

##### 2.2 단위전지 제조

제조된 전해질, 전극, 연결재를 이용하여 단위전지를 제조하였다. 두 종류의 단위전지를 복합 박막법으로 제조하였으며, 하나는 전해질과 연료극의 2층 공소결로 제조한 것이고 다른 하나는 전해질, 연료극 및 공기극의 3층 공소결로 제조한 것이다. 모든 green film은 닥터 블레이드법(doctor blade method)으로 제조하였다. 2층 공소결 단위전지(co-fired cell of two layers)는 연료극쪽에 다공성의 기체확산지지체를 부착시켰으며, 3층 공소결 단위전지(Co-fired cell of three layers)는 연료극 및 공기극 양쪽에 기체확산 지지체를 부착시켰다. 기체 확산 지지체는 전해질 YSZ와 비슷한 수축율(shrinkage)을 주기 위해 폴리우레탄에 YSZ 슬러리를 함침시켜 제조하였다. Green film으로 제조된 모든 단위전지는 대기중 1380℃에서 3시간 소결하였으며, 소결된 단위전지의 크기는 10.8 x 7.7cm<sup>2</sup> 이고 수축율은 23% 이었다. 소

결된 단위전지는 항상 휘어져 있기 때문에 다시 138 0℃로 가열하여 편평하게 만들었다. 이러한 공정후 3층공소결 단위전지는 전해질, 공기극, 연료극으로 구성된 완전한 단위전지가 된다. 2층 공소결 단위전지는 공기극층이 없는 상태가 된다. 그래서 2층 공소결 단위전지의 경우 공기극을 만들기 위해 LSM 슬러리를 페인팅한 후 대기중 1250℃에서 5시간 소결하였다.

### 2.3 단위전지 시스템 구성

본 연구에서는 면적이 다른 두가지 형태의 단위전지를 시험하였다. 하나는 83cm<sup>2</sup> 면적으로 제조한 단위전지의 일부를 잘라서 1.25cm<sup>2</sup>의 소형 단위전지를 제조한 후 성능시험을 수행하였다. 그림1에 1.25cm<sup>2</sup>의 소형단위전지의 시험장치 개략도를 나타내었다. 다른 하나는 83cm<sup>2</sup>의 단위전지를 그대로 연결재와 기체 메니폴드를 부착시켜 전지성능 시험을 수행하였다. 1.25cm<sup>2</sup>의 소형단위전지의 시험장치 개략도를 그림.1에 나타내었으며, 공소결한 단위전지를 원통형의 알루미늄관에 놓은 후 공기쪽에는 전류 집전체로 Pt를 부착시키고, 연료극에는 Pt와 Ni felt를 부착시켰다. 기준전극은 단위전지의 모서리 부위에 설치하였으며, Pt/공기를 기준전극으로 사용하였다. 소형 단위전지의 경우 연료로는 3% 수분을 함유한 수소를 사용하였으며, 산화제로는 공기를 사용하였다. 이 시험에 공급된 수소 및 공기의 유량은 각각 50 cc/min 및 500 cc/min 이었다. 83cm<sup>2</sup>의 대면적 단위전지는 두 종류의 연결재를 사용하여 시험하였다. 하나는 세라믹 연결재이고 다른 하나는 금속 연결재이다. 모든 시험에서 단위전지의 전류 집전체로는 Pt망을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 평판형 단위전지의 발전 성능 특성

그림2와 그림3은 각각 2층 공소결 단위전지 및 3층 공소결 단위전지의 성능을 나타낸다. 세라믹 연료전지의 경우 반응기체 공급후 바로 전지성능이 정상상태에 도달하는 것이 아니라 정상상태의 성능을 얻기 위해서는 전극촉매입자의 안정화를 위한 유지시간이 필요하다. 그래서 단위전지를 정상운전하기 위해 24시간 예비 운전후 전지성능을 측정하였다. 그림2와 3에서 알수 있는 바와 같이 2층 공소결한 단위전지의 성능은 608 mV, 328 mA/cm<sup>2</sup> 이었으며, 3층공소결 단위전지의 성능은 500 mV, 40 mA/cm<sup>2</sup>에서 20 mW/cm<sup>2</sup> 이었다.

### 3.2 임피던스법에 의한 단위전지 운전성능 분석

단위전지성능이 우수한 2층 공소결 전지를 연속운전하였으며, 연속운전에 따른 단위전지 성능저하 요인을 알아보기 위해 교류 임피던스를 측정하여 결과 전지성능저하는 iR drop과 전극의 과전압 증가에 기인하는 것으로 나타났다. 150시간 연속 운전후 증가된 단위전지의 iR drop과 전극과전압이 반쪽전지(half cell)의 어떤쪽에서 발생한 것인지 알아보기 위해 반쪽전지의 임피던스를 측정하였다. 그림4에 나타내었다.

반쪽전지의 임피던스 거동을 보면, 대부분의 iR drop은 연료극측에서 발생하였다. 연속운전시간 150시간에서는 앞서 설명한 바와 같이 연료극 및 연료극의 기체확산 지지체는 여전히 높은 전기전도도를 가지기 때문에 연료극측의 iR drop은 접촉저항의 증가에 기인한 것으로 판단된다. 연료극측의 접촉저항을 증가시키는 전류집전체와 전지사이의 접촉압력의 감소, 또는 양극측 계면에서의 균열생성에 의해 발생된다. 연료극측에 균열이 존재할 수 있는 곳은 전해질/연료극, 연료극/연료극 기체확산 지지체의 계면이다. 단위전지를 24시간 및 150시간 운전한 후 주사전자현미경을 이용하여 이 계면들을 조사하였으나, 어떠한 미세균열

도 발견하지 못하였다. 따라서 연료극측의 접촉저항 증가는 접촉압력의 감소에 기인한 것으로 고려된다.

150시간 연속운전후 전지의 과전압은 공기극 및 연료극 모두에서 증가하였으나, 연료극의 과전압 증가가 공기극의 것에 비해 더 크게 나타났다. 운전시간에 따른 연료극측의 과전압 증가는 연료극내 Ni입자의 조대화에 기인한 것으로 생각된다. 즉 촉매로서 작용하는 Ni입자의 성장은 반응면적을 감소시키기 때문이다.

### 3.2 대면적 전지의 구성 및 성능 특성

그림5는 대면적 단위전지의 성능을 나타내고 있다. 단위전지의 겉보기 면적은 83cm<sup>2</sup>이었으며, 전극반응의 유효면적은 50 cm<sup>2</sup> 이었다. 연결재로 세라믹소재를 사용한 전지의 성능은 0.5V, 1.7A 이었으며, 연결재로 내열성 금속재를 사용한 경우 전지성능은 0.6V, 4.5A 이었다. 두 경우 모두 2층 공소결 단위전지를 사용하였기 때문에 전지 성능의 차이는 연결재와 반응기체 흐름의 차이에 기인하는 것으로 판단된다. 세라믹 소재를 연결재로 사용한 경우 세라믹 자체의 취약한 성질로 인해 균열이 발생하기 쉬우며, 단위전지 시험후 관찰한 결과 세라믹 연결재에 다량의 균열이 생성되었다. 이것은 연료전지 운전동안 발생한 열이 열전도도가 작은 세라믹 연결재로 통해 빨리 제거되지 않고 연결재내에 열응력을 생성시켰기 때문인 것으로 생각된다. 또한 세라믹 연결재를 사용한 단위전지의 경우 기체흐름이 cross-flow이기 때문에 counter-flow인 금속 연결재의 단위전지에 비해 전극면에서의 반응이 불균일하게 일어날 수 있으며, 이러한 차이에 의해 낮은 성능이 나타날 수 있다.

금속 연결재를 사용한 경우 세라믹 연결재를 사용한 경우에 비해 전지성능이 우수하게 나타났으나, 단위전지 시험 후 금속연결재를 관찰해 본 결과 산화피막이 대량 형성되어 있었다. 장시간 연속운전할 경우 이러한 산화피막으로 인해 전지수명은 급속히 감소할 것으로 판단된다. 따라서 앞으로의 과제로서 내산화성을 갖는 새로운 내열성 금속 연결재의 개발이 요구된다. 또한 현재 사용된 Inconel 600의 금속 연결재는 열팽창계수가 18x10<sup>-6</sup> cm/cm.K 이기 때문에 전해질 YSZ에 비해 매우 높은 편이다. 이러한 열팽창계수의 차이는 단위전지내부에 커다란 응력을 발생시켜 단위전지의 구성요소에 균열을 발생시킨다. 그래서 금속 연결재의 커다란 열팽창계수로 인한 문제를 방지하기 위해서는 열팽창계수가 작은 새로운 금속소재의 개발이 요구된다. 이러한 관점에서 Cr 합금이 매우 유망한 것으로 생각되며, 현재 금속 연결재를 개발하기 위해서 Cr-LaCrO<sub>3</sub>의 서멧에 관한 연구가 진행중에 있다.

## 4. 결론

본 연구에서는 세라믹 연료전지의 기반 기술을 확보하기 위해 대면적 연료전지의 제조 및 성능 특성 연구를 수행하였으며, 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 복합박막법으로 83 cm<sup>2</sup>의 면적을 갖는 2층 공소결 및 3층 공소결의 평판형 세라믹 연료전지를 성공적으로 제조하였다.

2. 전지성능은 83cm<sup>2</sup>의 대면적 단위전지의 일부를 잘라서 1.25cm<sup>2</sup>로 만든 후 측정하였으며, 2층 공소결한 단위전지의 성능은 608 mV, 328 mA/cm<sup>2</sup> 이었고 3층공소결 단위전지의 성능은 500 mV, 40 mA/cm<sup>2</sup> 이었다.

3. 2층 공소결한 단위전지를 사용하여 83 cm<sup>2</sup>의 대면적 단위전지 시스템을 구성하고 성능시험을 수행하였으며, 최고 전지성능은 0.6V, 4.5A 이었다. 세라믹 연결재를 사용한 경우에 비해 금속연결재를 사용했을 때 높은 전지성능을 나타내었다.

**[참고 문헌]**

- [1] W. R. Grove, "On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum," Phil. Mag. S.3, 14(86), p.127(1939).
- [2] Rak\_hyun Song and M. Dokiya et al., "Fabrication of Planar SOFC by Composite Plate Process," J. Electrochem. Soc. in Japan, 64(6), 614-619(1996).
- [3] D.T. Hooie, "Status of SOFC Development in USA," Proc. 3rd Intern. Sym. SOFC, p.3(1993)

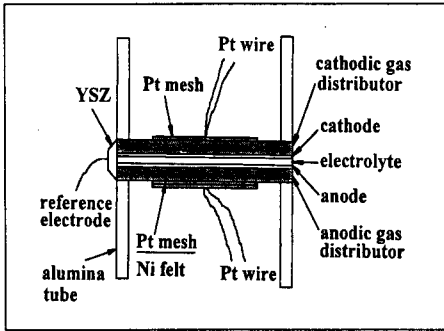


그림1. 단위전지의 시험장치 개략도

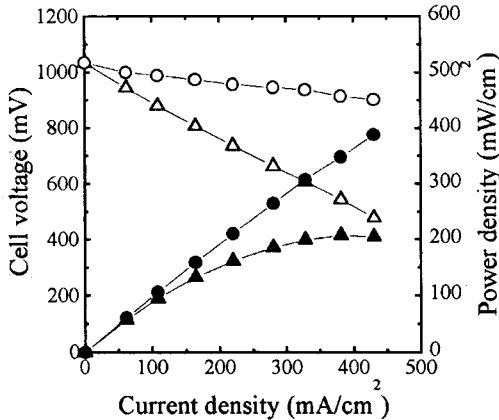


그림2. 24시간 운전후 2층 공소결한 단위전지의 성능특성. (△,▲):iR 포함, (○,●):iR 제외

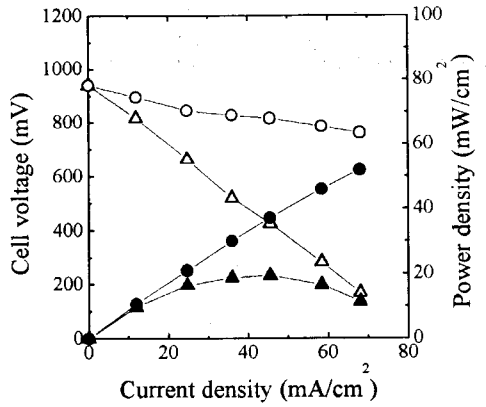


그림3. 24시간 운전후 3층 공소결한 단위전지의 성능 특성. (△,▲):iR 포함, (○,●):iR 제외

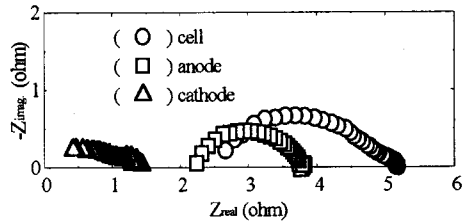


그림4. 150시간 운전후 30mA에서 측정된 2층 공소결 단위전지의 반쪽전지의 임피던스 특성.

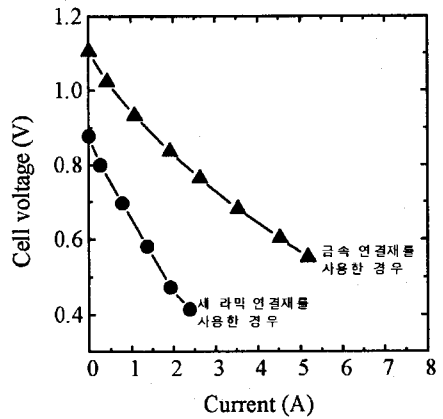


그림5. 83cm<sup>2</sup> 대면적 단위전지의 성능 특성