

원통형 고체산화물 연료전지 기술개발

송락현*

Development of Tubular Solid Oxide Fuel Cell

Rak-Hyun Song*

Key Words : Solid Oxide Fuel Cell(고체산화물 연료전지), Anode-supported Tube(연료극 지지체식 원통관), Cathode Multi-layer (공기극 다층구조), Interconnect(연결재)

ABSTRACT

Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) have received considerable attention because of the advantages of high efficiency, low pollution, cogeneration application and excellent integration with simplified reformer.

In this paper, we reported development of anode-tubular SOFC by wet process. For making tubular cell, Ni-cermet YSZ anode tube was fabricated using extrusion process, and YSZ electrolyte layer and LSM-YSZ composite, LSM, LSCF cathode layer were coated onto the anode supported tube using slurry dipping process and sintered by co-firing process. By using this tubular cell, we fabricated single cell consisted of the various cathode layers and 4 cell stack with an effective area of 75 cm² per single cell, and evaluated their performance characteristics.

1. 서론

고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell: SOFC)는 연료기체가 소유하고 있는 화학에너지를 전기화학반응에 의해 직접 전기에너지로 변환시키는 에너지 변환 장치로 다른 연료전지에 비해 효율이 높고 공해가 적으며, 연료개질 장치가 필요없고 복합발전이 가능하다[1]. 그러나 작동온도가 1000 °C의 고온이므로 연결재 및 구성요소의 제작이 어렵고 고가이며 장기운전 중에 전극입자의 소결[2], 재료의 산화, 계면 확산, 열응력에 의한 문제점이 발생하기 때문에 연료전지의 장기적 안정성을 고려할 때 600 ~ 800 °C에서 작동될 수 있는 중저온형 고체산화물 연료전지의 개발이 필요하다[3]. 고체산화물 연료전지의 작동온도를 낮추면 내부저항 및 전극분극의 증가로 전지성능이 감소한다. 이러한 성능저하를 줄이기 위하여 ZrO₂계 전해질보다 산소이온 전도도가 더 높은 BiO₂계, CeO₂계, LaGaO₃계 등에 대한 연구[4]와 고체산화물 연료전지의 가장 보편화된 전

해질인 YSZ를 사용하되 전해질 두께를 줄여 박막화하는 방법으로 내부 저항을 낮추려는 연구가 진행되고 있다. YSZ의 전도도는 1000 °C에서 약 10⁻¹ S/cm로 작동온도가 낮아질수록 저항이 증가하기 때문에 가능한 30 μm 이하의 두께로 얇고 치밀하게 제조하여야 한다. 특히 면적이 넓고 다공성의 연료극 지지체관 위에 얇고 치밀한 전해질층을 형성하여야 하는 제약 때문에 현재 전해질 박막 제조공정에 대한 많은 연구가 시도 중이다[5-8]. EVD, CVD 등 진공상태의 물리 화학적 증착법은 치밀하고 얇은 막을 제조할 수 있는 장점이 있으나, 설비용적의 대형화, 반응공정의 장시간 소요, 한번에 증착할 수 있는 단전지의 수가 제한되므로 대량생산이 적합하지 못하다는 단점이 있다[6].

전극분극을 낮추기 위해 전기전도도가 높은 연료극 재료로 Ru-YSZ 또는 Ni-SDC 등을, 공기극 재료로 La_{1-x}Sr_xCoO₃ 등에 관한 연구와 LSM-YSZ 복합체로 삼상계면을 확대하여 물질전이와 전하전이를 증가시킬 수 있는 전극물질개발 등이 연구중이다[9-10].

고체산화물 연료전지의 성능은 전해질, 연료극, 공기극의 특성에 의해 결정된다. 특히 연료극 지지체식 구

* 한국에너지기술연구원

조에서 단전지의 성능은 공기극의 특성과 밀접한 관련이 있으므로 공기극 물질의 최적화는 매우 중요하다. 고온형 SOFC에서 가장 일반적으로 채택하고 있는 재료인 $(La_{0.85}Sr_{0.15})_{0.9}MnO_3$ (LSM)는 산소확산계수가 매우 낮아 2차원 평면의 삼상계면(LSM/YSZ/기공)에서만 전기화학 반응이 일어나므로 증저온에서 산소환원 반응에 대한 분극저항의 증가로 전지성능이 감소한다. LSM-YSZ(LY) 복합체는 기존의 LSM을 이용하여 전해질과의 안정성을 유지하고 전해질 계면과의 접촉성 및 2차원 평면에서 3차원 망목구조로 삼상계면의 증가로 인한 전기화학적 성능을 향상시킨다[11]. $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ (LSCF)는 LSM보다 전자전도도 및 산소 이온전도도가 매우 높아서 삼상계면 뿐만 아니라 전극 전체에서 전기화학반응이 일어나는 장점이 있으나 작동온도에서 전해질과의 계면 반응성이 커서, 높은 저항을 갖는 $La_2Zr_2O_7$, $SrZrO_3$ 을 쉽게 형성하여 전지의 성능을 감소시킨다[10].

이러한 요구에 부응하여 최근에 연료극 지지체형 고체산화물 연료전지가 많이 연구되고 있다. 연료극 지지체관은 얇고 치밀한 전해질층 제조가 가능하고 전해질과의 반응성이 낮아 공소결이 가능하며 기계적 강도가 높아 안정한 스택을 구성할 수 있고 충분한 기공률과 연속적인 기공분포를 이루고 있어 연료공급에 제한을 받지 않고 전기전도도가 높아 전류의 흐름도 양호해야 한다[12]. 그러나 현재까지 연료극 지지체식 전지의 연구는 증저온에서 작동되므로 금속연결체의 이용이 가능하여 제조원가를 낮추고 장기 안정성을 향상시킬 수 있는 장점을 가지며 특히 원통형구조는 반응기체의 밀봉이 간단하고 열응력에 대한 저항성이 강하며 기계적 강도가 높아 대면적 제조가 가능한 가장 진보된 기술로 Siemens-Westinghouse에서 집중적으로 연구가 진행되어왔다. 이 구조의 단위전지 시험은 7만 시간까지 행하여졌으며 220 kW급(SOFC 200 kW, micro-gas turbine 20 kW) 복합발전 시스템이 개발되었고 향후 MW 급 발전시스템 기술이 개발중이다. 평판형 연료극 지지체의 경우, 전해질 자립막에 비해 기계적 강도는 우수하나 여전히 대면적 제조가 용이하지 않고, 열사이클에 대한 저항이 낮으며, 가스밀봉 문제가 해결되지 않고 있다.

2. SOFC의 응용성

고체산화물 연료전지는 크게 세가지 부류의 적용분야를 가지고 개발되고 있다. 가장 많이 개발되고 있는 것은 정지형 분산전원 및 대형 발전시스템 전원이며 주로 가스터빈-증기터빈과 연계한 복합발전 시스템으로 개발되고 있다. 가정용 소형 발전

시스템은 가정에 가스 보일러 대응으로 난방겸 전원을 공급할 목적으로 Sulzer Hexis사는 1 kW급 고체산화물 열병합 발전시스템을 개발하여 상용화할 예정이다. 최근에는 전극지지체형 구조뿐만 아니라 ZrO_2 계 전해질보다 이온전도도가 더 높은 대체전해질이 연구 개발되어 500 °C에서도 전기가 발생하며, 고온의 작동온도까지 빠른 시간내(수분내)에 도달 가능하고, 간단한 단열을 통해 운전온도 유지가 가능할 뿐 아니라 연료개질장치 없이 천연가스, 석탄가스, 가솔린, 디젤, 부탄가스 등 다양한 연료를 사용할 수 있으며 발전시스템이 간단하기 때문에 자동차용, 군수용 등 이동전원용으로도 많은 연구 개발이 진행되고 있다. 특히 군수용은 안정성, 부피 및 무게를 최소화하고 MIL-SPEC을 만족하여야 하는데 SOFC는 군사용 이동 통신장비, 전자기기용 독립전원 및 배터리 충전용 전원, 야전용 독립전원, 군수용 자동차 전원 등의 대체에너지원으로써 사용이 가능하다.

3. 실험방법

3.1. 연료극 지지체관 제조

40 vol. % Ni-cermet YSZ의 연료극 분말을 제조하기 위해서 NiO(Junsei Chemical Co.)와 8 mol. % Y2O3-stabilized-ZrO2(TZ-8YS, Tosoh Co.)분말을 각각 정량하여 혼합하였다. 혼합된 분말을 고순도 지르코니아 볼을 이용하여 24시간동안 볼밀링(ball-milling)을 하고, 에탄올 첨가 후 다시 24시간동안 볼밀링을 하여 hot plate에서 건조 후 분쇄하였다. 이후 550°C에서 3시간동안 열처리하고 다시 분쇄하여 연료극 분말을 제조하였다. 기공형성제로 활성탄(YP17, KURARAY CHEMICAL Co.)을 이용하였고 연료극 분말과 35 vol. % 활성탄을 각각 정량하여 2주간 볼밀링을 하여 균일하게 혼합하였다. 제조된 혼합분말에 증류수 25 wt. %와 유기바인더 13 wt. %, 가스제 8 wt. %, 윤활제 3 wt. %를 첨가하여 혼련기에서 혼련하여 압출용 페이스트를 제조하였다. 압출성형법으로 외경 $\phi 21$ mm, 두께 2.25 mm의 원통관을 제조하고 상온에서 24시간동안 롤링(rolling)건조 하였다. 첨가된 증류수, 바인더, 기공형성제를 완전히 제거하기 위해서, 550 °C에서 5시간, 750 °C에서 3시간, 950 °C에서 3시간동안 열처리하였다. 이후 1300 °C에서 3시간동안 가소결하여 전해질을 포함한 다른 구성요소를 지지하기 위한 다공성 연료극 지지체관을 제조하였다[13].

1400 °C에서 최종 소결된 Ni-YSZ cermet 연료극 지지체관은 강도가 높아 안정한 스택을 구성할 수 있으나 두께가 1.7 mm이므로 가스확산층(gas diffusion

layer)의 역할을 하기 위해서는 30 ~ 40 %의 기공률과 연속적인 기공 분포가 요구된다. 특히 연료극의 전기화학적 특성은 각 구성상인 Ni, YSZ, 기공의 크기 및 상대적 분율, 입자간의 연결성에 영향을 받는다. 연료극 지지체판의 특성을 평가하기 위해 소결된 연료극 지지체판을 700 °C 수소분위기에서 환원처리하였다. XRD(RINT 2000, Figaku Co)를 이용하여 NiO가 Ni로 환원되는 것을 확인하였고, Mercury porosimeter (Autopore IV 9500 V1.00, Micromeritics)로 기공률 및 기공의 크기를 측정하였으며, SEM을 이용하여 기공, Zr, Ni의 분포를 확인하였다. 연료극 지지체의 전기전도도는 4 probe 법을 이용하였고 600 ~ 800 °C에서 수소 0.3 l/min의 유량을 공급하면서 측정하였다.

3.2. 전해질 치밀막 제조

8 mol. % YSZ분말에 바인더(PVB), 가소제(Dibutyl phthalate), 균산제(Triton-X 100), 분산제(Fish oil)를 첨가하고 용매로 Toluene, 2-propanol을 각각 정량하고 혼합하여 $\phi 5 \text{ mm} \sim \phi 10 \text{ mm}$ 의 지르코니아 불 및 지르코니아 용기를 이용하여 150rpm으로 24시간동안 불밀링을 하였다. 제조된 20 wt. % YSZ 슬러리를 이용하여 디핑속도를 22 mm/sec로 3회 반복하여 슬러리 코팅 후 350 °C에서 탈지 처리하였고, 1400 °C에서 공소결하였다[14].

3.3. 공기극의 최적화

공기극 물질인 LSM, LSCF, LSM-YSZ (LY)는 고상 반응법으로 합성하였고, 전해질 및 공기극은 슬러리를 제조하여 디핑 코팅하여 단전지를 제조하였다. YSZ 슬러리와 유사한 방법으로 20 wt% LSM 슬러리를 제조하여 전해질층위에 4회 디핑코팅 후 1200°C에서 열처리하여 제조하였다. Fig. 1에 압출성형하여 소결 전·후 연료극 지지체판, 습식법으로 제조된 전해질층과 공기극층을 순차적으로 나타내었다.

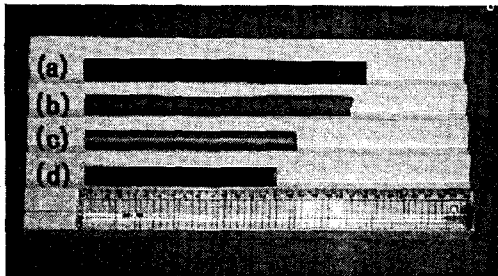


Fig. 1. The photo of the single cell by wet process (a) extruded tube, (b) anode supported tube(AST), (c) electrolyte layer, and (d) cathode layer

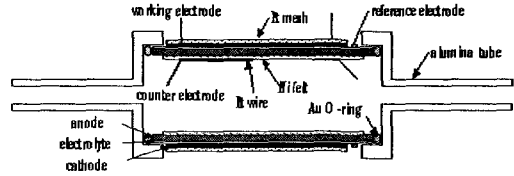


Fig. 2 The schematic diagram of the experimental setup for the electrochemical tests of the single cell

Fig. 2에 나타낸 바와 같이 연료극 및 공기극의 전기화학반응에 대한 전극의 분극저항을 측정하기 위하여 3 탐침법(three electrode system)을 이용하였고 단전지의 분극저항을 측정하기 위하여 2탐침법(two electrode system)을 이용하였다. 길이 5 cm와 직경 1.6 cm인 연료극 지지체판 위에 전해질 층을 전체적으로 코팅하고 공기극층을 길이 4 cm로 코팅하여 유효면적 20 cm²로 제조된 단전지의 전류 집전체로 연료극과 공기극에 각각 Ni-felt와 Pt-mesh를 이용하였다. 공기극 물질을 최적화하기 위해 단전지의 임피던스 및 성능평가를 수행하였다. 교류임피던스는 Solartron 1260 Frequency Response Analyser 및 1287 Electrochemical Interface를 이용하여 측정하였다. 주파수는 10000 Hz에서 0.001 Hz 범위이며 작동전극과 기준전극 사이에 인가하는 교류전압의 크기는 10 mV였다. 개회로 전압(open circuit voltage: OCV)상태로 전압을 일정하게 유지하기 위해서 공급된 반응가스의 유량은 각각 3 % 수분을 함유한 수소와 공기를 이용하였다. 단전지의 성능특성은 DC electric load를 이용하여 단전지에 흐르는 전류밀도를 변화시키면서 전압의 변화를 측정하였다.

3.4. 금속연결재 코팅 및 전기전도도 측정

스택제조를 위한 연결재 재료로써 비교적 저가이며, 연료전지 작동온도에서 내산화성, 전지와와의 열팽창계수가 잘 일치하는 Cr5Fe1Y2O3(Ducrolloy, Plansee)와 Fe-20Cr-5Al (Fecralloy) 합금에 장기 운전시 산화스케일의 형성으로 인한 내부저항을 최소화하기 위하여 전도성 LSM 슬러리를 디핑코팅하고, 1200 °C에서 5 %H₂ + Ar 가스분위기와 대기분위기에서 일정시간 소결하였다. 소결된 재료는 직류 4단자법에 의하여 양면을 Pt mesh를 접촉하여 650 ~ 850 °C온도에서 1hr 유지한 후, 부가된 전류 변화에 따른 전압변화를 측정하여 시편의 저항을 측정하였다. 유지시간과 각 온도에 따른 계면저항은 교류 임피던스를 이용하여 주파수 100000 Hz ~ 0.001 Hz범위로 교류전류의 크기는 10 mA로 인가하면서 4 탐침법으로 측정하였다. 또한 SEM-EDS분석과 XRD분석을 통하여 계면층과 코팅층의 미세조직 및 상을 분석하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1. 연료극 지지체관의 특성평가

Fig. 3은 연료극 분말과 환원 전·후 연료극 지지체관(anode supported tube, AST)의 XRD 패턴을 나타내었다. 연료극 분말은 압출 성형된 연료극 지지체관과 조성차이가 없었고 1400 °C에서 소결된 연료극 지지체관은 700 °C에서 환원처리 후 NiO peak는 사라지고 Ni peak이 나타나고 있음을 볼 수 있었다. 즉, 연료극 지지체관은 0.65 l/min의 유량으로 700 °C에서 3시간 동안 수소를 흘려주었을 때 NiO-YSZ 복합체에서 Ni-cermet YSZ로 완전히 상전이가 일어나므로 연료극 지지체관은 복잡한 환원처리없이 전해질 및 공기극 코팅 후 단전지 성능시험에 이용될 수 있다.

Fig. 4에 환원 전·후 연료극 지지체관 기공의 크기를 나타내었다. 연료극 지지체관의 기공은 활성탄과 첨가제를 제거하는 열처리 및 환원처리 과정에서 형성된다. 이론적으로 Ni-cermet YSZ연료극 지지체관의 Ni 함량이 40 vol.인 경우 NiO가 Ni로 환원될 때 산소가 빠져나가면서 생긴 기공률은 약 15 %이다. 1400 °C에서 최종 소결된 연료극 지지체관의 기공률은 42 %이고 수소분위기에서 환원된 지지체관은 54 %로 12 % 증가하였으며 기공의 크기도 1.1793 μm에서 1.9560 μm로 증가하였다.

Fig. 5는 환원 전·후 연료극 지지체관의 SEM 이미지이다. 환원처리후 구형의 NiO에서 다공성의 각형으로 변화하였는데 기공은 NiO가 Ni로 환원될 때 산소가 빠져나가면서 형성된 것이다. Ni의 입성장은 Ni의 연결성을 끊고 전극 반응 면적을 감소시켜 전기전도성을 유지하지 못하므로 지지체의 기공과 YSZ가 망목구조를 이루어 Ni의 입성장을 제어하는 것은 매우 중요하다. SEM이미지에서 Ni 입자의 크기는 약 2.5 ~ 3 μm로 Ni의 입성장은 일어나지 않았다.

Fig. 6의 SEM 이미지에서 밝은 부분은 기공의 분포를 나타내고 EDAX로 mapping하여 Ni, Zr의 상대적분율, 공간분포, 입자간의 연결성을 확인하였다. 각 상들은 연료극 지지체관에 전체적으로 분포하며 특히 Ni-Ni 입자간의 연결도는 매우 우수하였다.

Fig. 7에서 연료극 지지체관의 전기전도도는 온도에 반비례하는 경향을 보인다. 전기전도도는 Ni-Ni 입자간의 연결성과 밀접한 관련이 있는데 본 실험에서 이용되는 연료극 지지체관은 Ni-Ni 입자간의 연결성이 우수하여 금속전도기에 의한 전기전도특성을 나타내기 때문이다. 연료극 지지체관은 600 ~ 800 °C에서 306 ~ 274 S/cm의 높은 전기전도도를 갖기 때문에 연료의 환원반응에서 생성된 전자의 흐름을 좋게 한다.

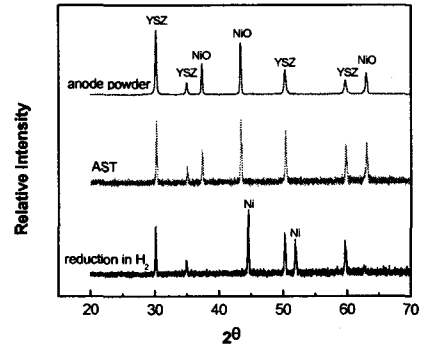


Fig. 3. XRD patterns of anode powder and ASTs before and after reduction in H₂

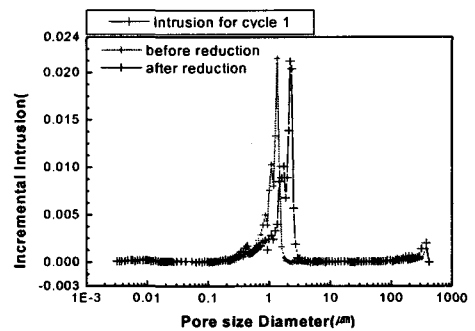


Fig. 4. Pore size distribution ASTs before and after reduction in H₂

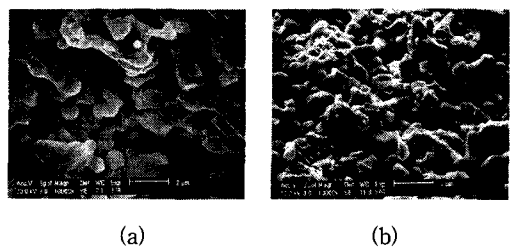


Fig. 5. SEM images of AST (a) before and (b) after reduction in H₂

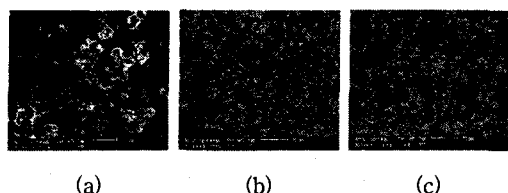


Fig. 6. (a) SEM images and elemental distributions of (b) Ni and (c) Zr

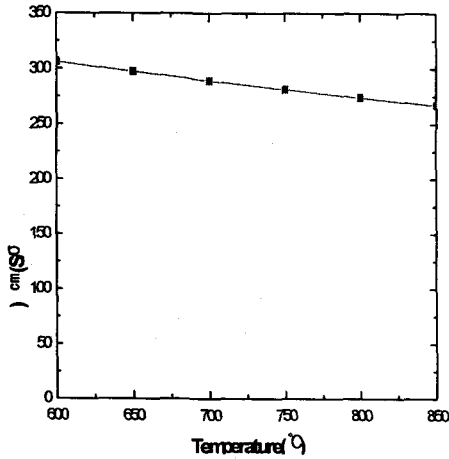


Fig. 7. Electrical conductivity of the AST as a function of temperature

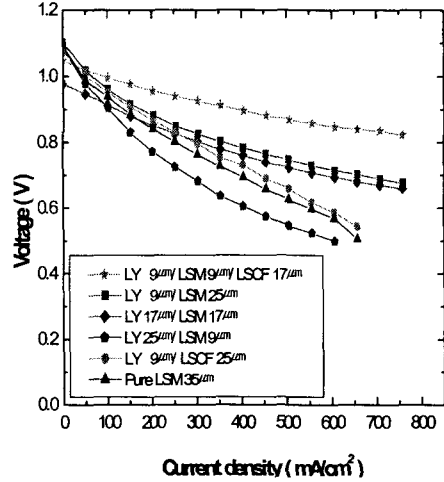


Fig. 8. The Performance curves of the cells with various cathode layers at 800°C

3.2. 단전지 및 스택의 성능평가

Fig. 8에 800 °C에서 측정된 단전지의 성능곡선을 나타내었다. 650 °C 이하에서 활성분극이 매우 커서 낮은 전류밀도에서 전압이 급격히 감소하였다. 공기극으로 LY 9µm/LSM 9µm/LSCF 17µm로 구성된 단전지의 성능이 800 °C에서 590 mW(700 mA × 0.843V)로 가장 우수하였고 LY 9µm/LSM 25µm, LY 17µm/LSM 17µm, LY 9µm/LSCF 25µm, Pure LSM 34 µm, LY 25µm/LSM 9µm 순서로 성능이 감소됨을 확인하였다.

복소평면상에서 공기극의 임피던스 곡선은 약간 찌그러진 두 개의 반원으로 관찰되는데 이 것은 공기극에 적어도 두 개의 전하전달 반응이 나타나기 때문이며 이때의 등가회로는 $R_1(R_2Q_2)(R_3Q_3)$ 로 구성되는데 여기에서 R과 Q는 각각 저항과 CPE(Constant Phase Element)를 나타낸다. R_1 은 Ohmic 저항, R_2 는 저주파에서 측정된 값으로 전해질과의 계면에서 형성된 2차상 또는 전해질과의 접촉저항을 나타내며, R_3 는 고주파에서 측정된 값으로 산소환원반응에 대한 전하전이저항을 나타낸다[15]. Table 1은 LSM 35µm, LY 9µm/LSM 25µm, LY 9µm/LSCF 25µm로 구성된 단전지의 작동온도에 따른 임피던스 성분을 분석한 값이다. LSM 35µm보다 LY 9µm/LSCF 25µm로 구성된 단전지의 R_3 값이

Table 1 Impedance parameters obtained after deconvoluting the observed spectra

Nomination	Temp. (°C)	R_1 ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_2 ($\Omega \text{ cm}^2$)	Q_2 (F)	R_3 ($\Omega \text{ cm}^2$)	Q_3 (F)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)
LSM 35µm	600	5.176	3.868	1.31×10^{-4}	31.899	35.767	35.767
	700	5.472	0.986	2.10×10^{-4}	5.908	6.894	6.894
	800	5.812	0.637	4.55×10^{-4}	1.071	1.708	1.708
LY 9µm/LSCF 25µm	600	7.770	20.154	2.53×10^{-5}	2.198	0.676	22.352
	700	6.697	6.656	4.52×10^{-5}	1.135	2.107	7.791
	800	6.492	0.384	2.56×10^{-4}	0.987	2.670	1.371
LY 9µm/LSM 25µm	600	5.028	1.54	1.13×10^{-5}	11.288	0.090	12.828
	700	4.889	0.539	4.50×10^{-5}	3.1547	0.078	3.6937
	800	5.109	0.804	4.43×10^{-2}	0.602	3.794	1.406

매우 작은데 이는 LSCF의 전자전도도 및 산소이온전도도가 매우 높아서 삼상계면 뿐만 아니라 전극 전체에서 전기화학 반응이 일어나므로 산소 환원반응에 대한 분극저항이 작다는 것을 의미한다. 그러나 작동온도에서 LSCF는 YSZ와의 반응성이 좋아서 매우 큰 저항을 갖는 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, SrZrO_3 을 형성하였기 때문에 R_2 값이 증가한 것으로 추정된다. LSM $35\mu\text{m}$ 및 LY $9\mu\text{m}$ / LSCF $25\mu\text{m}$ 보다 LY $9\mu\text{m}$ / LSM $25\mu\text{m}$ 로 구성된 단전지의 R_2 값은 매우 작았다. 즉 LY 복합체는 삼상계면을 2차원에서 3차원으로 증가시켜 계면저항(R_2)을 감소시키고 LSM은 LSCF보다 YSZ와의 반응성이 좋지않기 때문에 이차상이 형성되지 않은 것을 알 수 있었다.

Fig. 9는 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 LSM $35\mu\text{m}$, LY $9\mu\text{m}$ / LSCF $25\mu\text{m}$, LY $9\mu\text{m}$ / LSCF $25\mu\text{m}$, LY $9\mu\text{m}$ / LSM $9\mu\text{m}$ / LSCF $17\mu\text{m}$ 로 구성된 단전지의 임피던스를 나타낸 것이다. LY $9\mu\text{m}$ / LSM $9\mu\text{m}$ / LSCF $17\mu\text{m}$ 의 다층구조(multi-layer structure)로 구성된 단전지의 임피던스가 가장 작았고 이로써 LY 복합체는 계면저항(R_2)을 감소시키고 LSCF는 산소환원반응에 대한 분극저항(R_3)을 감소시킨다는 것을 확인하였다.

Fig.10에 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 유효면적 35 cm^2 를 갖는 LY $9\mu\text{m}$ / LSM $25\mu\text{m}$ 단전지의 성능곡선을 나타내었다. 25시간 동안의 장기안정성 시험에서 단전지는 0.85 V 에서 300 mA/cm^2 로 일정한 전류밀도를 유지하였다. $750\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 380 mW/cm^2 ($0.85\text{ V} \times 450\text{ mA/cm}^2$)의 높은 전력밀도를 나타내는 유효면적 75 cm^2 를 갖는 LY $9\mu\text{m}$ / LSM $9\mu\text{m}$ / LSCF $17\mu\text{m}$ 의 다층구조로 구성된 단전지를 이용하여 4셀 스택을 제작하여 성능평가를 수행한 결과 94 W 의 높은 전력을 나타내었다. Fig. 11과 Fig. 12에 제작된 스택과 성능곡선을 각각 나타내었다.

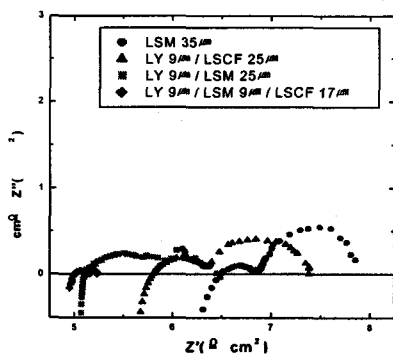


Fig. 9. Impedance spectra of the single cells with various cathode layers at $800\text{ }^\circ\text{C}$

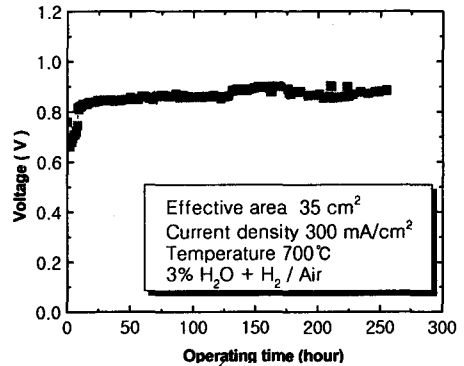


Fig. 10. Long-term performance test of the cell

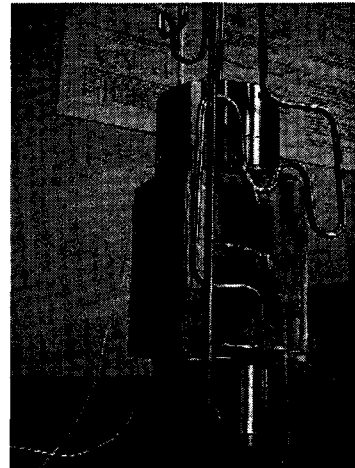


Fig. 11. Photo of the 4-cell stack

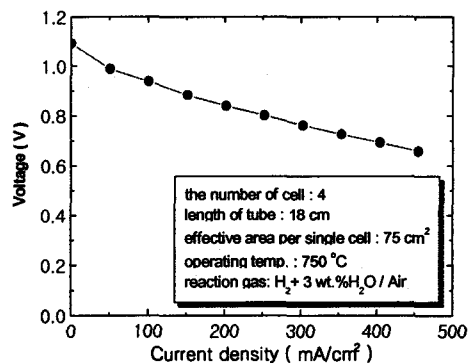


Fig. 12. The performance curves of the 4-cell stack

3.3. 금속 연결재 특성평가

$\text{Cr}_5\text{Fe}_1\text{Y}_2\text{O}_3$ (Ducrolloy)와 Fe-20Cr-5Al (Fecralloy) 합금에 LSM 코팅을 한 결과 각각 $80\mu\text{m}$, $30\mu\text{m}$ 의 LSM 코팅층을 형성시킬 수 있었으며, 계면층의 산화나 열팽창계수의 차이로 인한 코팅층의 박리 현상은 관찰할 수 없었다. Fig. 13은 직류 4단자법에 의하여 측정된 금속/LSM의 전기저항을 나타낸 결과로 온도가 증가함에 따라 저항이 점차로 감소함을 알 수 있었으며 Ducrolloy/LSM이 Fecralloy/LSM보다 전기저항이 낮게 나타남을 알 수 있다. 이는 산화물 코팅후 소결과정에서 진행된 계면층의 산화물이 Ducrolloy /LSM이 EDS와 XRD에서 확인한 결과, Cr_2O_3 산화물인데 반하여 Fecralloy/LSM계면에서는 절연성을 갖는 Al_2O_3 와 $\text{M}_2\text{O}_3 \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ 혼합 산화물이 계면층에 형성됨에 의한 결과이다. 또한 소결분위기에 따라서는 대기중에서 소결된 것보다는 5% H_2 가 포함된 Ar분위기에서 소결이 이루어진 것이 전기저항이 낮게 측정되며 이는 전체 전기저항 요소중 계면에서 차지하는 비중이 높음을 볼 때, 대기분위기 소결시 고온에서의 계면산화가 상대적으로 더 진행된 결과로 보여진다.

Fig. 14는 대기분위기에서 소결된 Fecralloy/LSM의 계면저항을 알아보기 위하여 측정된 임피던스 분석결과이다. 고온에서의 금속기지 저항은 무시할 수 있을 정도로 작으므로 전체저항은 LSM의 코팅층의 저항(R_1)과 Fecralloy/LSM계면저항(R_2)로 구성된 등가회로를 구성할 수 있었다. 곡선상에서 750 °C에서 1 hr, 50 hr 유지하였을 때 측정된 계면저항(R_2)은 상대적으로 증가함을 알 수 있는데 계면에서의 고온 산화스케일의 증가에 의한 결과로 보여진다. 금속 연결재로서의 요구조건은 제조단계 및 장기안정성 확보, 계면에서의 고온스케일에 의한 저항을 감소시키는 것이 중요하다.

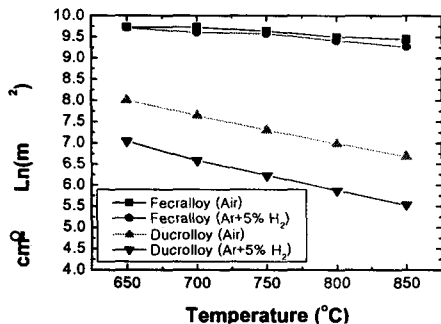


Fig. 13. Total electrical resistance of LSM/metal at each temperature region in air by DC four probe method.

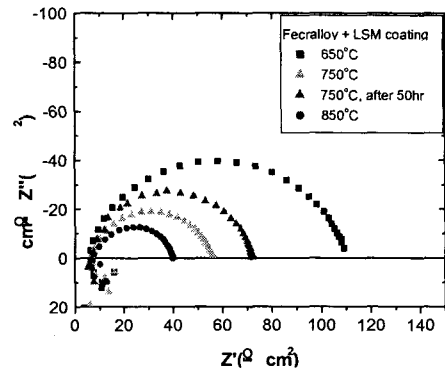


Fig. 14. Impedance diagrams of LSM($30\mu\text{m}$)/Fecralloy at each temperature region in air by DC four probe method. (Sintered at 1200°C in air)

따라서 이러한 개선을 위한 연구가 계속 진행중에 있다.

4. 결론

압출성형된 다공성 연료극 지지체판 위에 전해질과 공기극을 순차적으로 슬러리 디핑 코팅하여 공소결 하였다. 연료극 지지체는 강도가 높아 기계적으로 안정한 스택을 제조할 수 있었고, Ni-Ni 입자간의 연결성이 우수하고 열처리과정에서 YSZ 및 기공에 의해 Ni의 입성장이 일어나지 않았기 때문에 $600 \sim 800^\circ\text{C}$ 에서 $306 \sim 274 \text{ S/cm}$ 의 높은 전기전도도를 나타내었다. 환원 처리된 연료극 지지체판은 NiO에서 Ni로 상전이가 일어나면서 약 12% 증가하여 기공률 54%, 기공크기 $1.9560 \mu\text{m}$ 로 가스확산이 용이하여 전극 및 지지체로의 이용이 적합하였다.

공기극으로 LSM-YSZ, LSM, LSCF를 이용하여 단전지를 구성하여 중저온에서 교류 임피던스 측정 및 성능평가를 수행하였다. LSM-YSZ 복합체는 삼상계면을 증가시켜 계면저항(R_2)을 감소시키고 LSCF는 산소 환원반응에 대한 분극저항(R_3)을 감소시킨다. 공기극으로 LY $9\mu\text{m}$ /LSM $9\mu\text{m}$ /LSCF $17\mu\text{m}$ 로 구성된 단전지의 성능이 800°C 에서 483 mW (700 mA , 0.690 V)로 가장 우수하였다. 단전지는 대면적 제조가 가능하며 장기안정성에 높은 신뢰성을 갖는다. 750°C 에서 유효면적 75 cm^2 를 갖는 단전지를 이용하여 4 셀 스택을 제작하여 성능평가를 수행한 결과 94 W 의 높은 전력을 나타내었다.

Reference

- [1] N. Q. Minh and Takehiko, in *Science and Technology of Ceramic Fuel Cell*, Elsevier Science(1995).
- [2] J. Mizusaki, H. Tagawa, K. Tsuneyoshi, A. Sawata, M. Katou, and K. Hirano, *Denki Kagaku*, **58**, 520-527(1990).
- [3] K. Huang, M. Feng, and J. B. Goodenough, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 357-362(1998).
- [4] T.Tsai and S. A. Barenett, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3084-3087(1995).
- [5] Y. Aihara, S. Ito, S. Kawasaki, *Proceedings of the 4th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, Ed., M. Dokiya O. Yamamoto, H. Tagawa, S. C. Singhal, **95-1**, 180-186(1995).
- [6] H. Sasaki, M. Suzuki, T. Sogi, A. Kajimura, and E. Yagasaki, *Proceedings of the 4th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, Ed., M. Dokiya O. Yamamoto, H. Tagawa, S. C. Singhal, **95-1**, 187-194(1995).
- [7] T. Ishihara, K. Sato, and Y. Takita, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(4), 913-919(1996).
- [8] C. Wang, W. L. Worrell, S. Park, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, *Proceedings of the 6th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, Ed., U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa, **99-19**, 851-860(1999).
- [9] J. W. Stevenson, T. R. Armstrong, R. D. Carneim, N. R. Pederson, and W. J. Weber, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2722-2729(1996).
- [10] C. C. Chen, M. M. Nasrallah and H. U. Anderson, *J. of Electrochem. Soc.*, **142**(2), 491-496(1995)
- [11] M. J. LøSTERGARD, C. CLAUSEN, C. BAGGER and M. MOGENSEN, *Electrochimica Acta*, **40**(12), 1971-1981(1995)
- [12] S. Primdahl, M. J. Jorgensen, C. Bagger and B. Kindl, *Proceedings of the 6th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, Ed., U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa, **99-19**, 793-802(1999).
- [13] R. H. Song, E. Y. Kim, D. R. Shin, H. Yokokawa, *Proceedings of the 6th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, Ed., U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa, **99-19**, 845-850(1999).
- [14] R. H. Song, K. S. Song, Y. E. Ihm, H. Yokokawa, *Proceedings of the 7th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, Ed., H. Yokokawa, S. C. Singhal, **2001-16**, 1073-1079(2001).
- [15] J. H. Choi, J. H. Jang, S. M. Oh, *Electrochimica*