

연료극 지지체형 단전지를 이용한 SOFC 소형 스택의 제조 및 성능특성

유영성, 고준호, 박진우, 임희천
한전 전력연구원 발전연구실

Performance and Fabrication of Short Stacks for Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells

Young-Sung Yoo, Joon-Ho Koh, Jin-Woo Park, Hee Chun Lim
Power Generation Lab., Korea Electric Power Research Institute

1. 서론

일반적으로 연료전지에는 알칼리형(AFC)과 인산형(PAFC), 고분자형 연료전지(PEMFC) 등과 같이 비교적 저온에서 동작되는 연료전지와 고온형으로 650°C에서 동작되는 용융탄산염형 연료전지(MCFC)와 2이상의 온도에서 사용되는 고체산화물 연료전지(혹은 고체 전해질 연료전지, Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)가 있다. 이중에 고체산화물 연료전지는 구성요소가 세라믹스(소결체)로 구성되어 있어 세라믹 연료전지(ceramic fuel cell)로 칭하기도 하는데[1], 타 연료전지에서와 같이 연료gas와 산화제의 전기화학적 반응에 의해 직접 전기를 생산하는 방식으로서 2차적인 에너지 변환과정을 거치지 않으므로 높은 전력전환효율(50-65%)을 갖으며, 더욱이 연소할 때 발생하는 환경오염물질(NO_x , SO_x)의 생성을 억제할 수 있어 저공해, 저소음의 특징이 있는 것으로 알려져 있다. 또한 다른 연료전지에서는 수소 가스(H_2)를 기본연료로 사용하기 때문에 별도의 개질기(reformer) 설비를 갖추어야 하나, SOFC는 이와 달리 천연가스는 물론 CH_4 , C_3H_8 , C_4H_{10} 등의 탄화수소계 연료를 부가적인 스팀개질이나 부분산화 개질반응없이도 전지내에서 직접 전기화학적 산화반응(direct electrochemical oxidation)에 의해 사용할 수 있을 것으로 기대되는 분야이다[2].

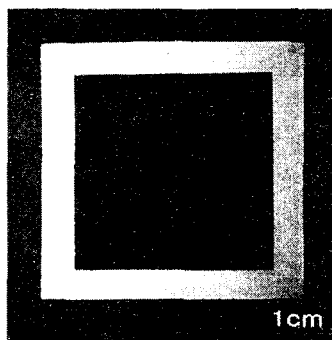
한편 최근에는 800°C 이하에서 운전될 수 있는 소위, 중저온형(intermediate temperature) anode-supported SOFC에 관한 연구가 활발한데, 이는 대개 연료극 지지체에 약 20 μm 이하의 두께로 지르코니아(8YSZ) 전해질 입힌 연료극 지지체형 구조를 일컫는다. 본 연구에서는 이러한 중온 평판형 SOFC를 개발할 목적으로, 먼저 연료극으로써 다공성 NiO-YSZ 지지체를 만들고, 여기에 약 20 μm 의 두께로 치밀한 8YSZ 전해질 후막층과 다공성의 공기극(LaSrMnO_3 -YSZ)을 형성시킨 5 x 5 cm^2 크기의 단전지를 제조하고, 이의 성능을 측정하였다. 이러한 SOFC 단전지의 성능은 중저온인 750°C에서 수소(H_2)를 연료로 이용하는 경우($U_f=0.4$) 최대 360 mW/cm^2 이었으며, 또한 200 mA/cm^2 의 전류밀도로 약 7,500 시간 운전되는 동안 안정된 성능을 보였다. 한편 이들 단전지를 수직으로 적층하여 15단(15-cell) 소형 스택(약 60W급)을 제작하여 750°C에서 3,500여시간 동안 성능 시험하였고, 각각에서의 AC 임피던스 분석 및 I-V 특성으로부터 단전지 또는 스택의 성능을 살펴보았다.

2. 실험 방법

가. 연료극 지지체형 5x5 cm^2 단전지 제조

먼저 단전지 지지체를 제조하기 위해서 먼저 연료극(anode) 재료로 NiO와 8 mol% YSZ(8YSZ, Tosho사 TZ-8YS)분말을 출발물질로 사용하였다. NiO 분말은 미리 유성밀(planetary mill)에서 2시간 분쇄한 다음 oven에서 건조시켰다. 이와 같은 NiO 분말과 앞서의 8YSZ 분말을 50 : 50 wt%로 칭량한 뒤, 24시간 동안 습식 불밀 하였다. 이때 소결체의

개기공율(open porosity)을 증가시킬 목적으로 graphite 분체를 첨가하였다. 혼합된 분말을 각각 성형후 소결하여 두께가 1 mm, 6 x 6 cm²의 직사각형의 연료극 예비소결체를 얻었다. 본 연구에서는 지르코니아(8YSZ)를 용매에 분산시키고 이러한 슬러리를 지지체에 코팅하는 슬러리코팅법을 이용하여 연료극 지지체에 얇고 균일하게 코팅하여 지지체와 같이 1500℃에서 1시간 동시 소결하였다. 그리고 구연산법으로 합성된 (La_{0.7}Sr_{0.2})MnO₃(LSM) 분말과 8YSZ분말을 혼합하고 여기에 α -terpineol을 섞어 공기극 paste 제조하였다. 이를 앞서 제조된 연료극 지지체의 지르코니아 코팅면에 screen printing하고 열처리(1100℃, 1시간)하여 최종적으로 그림 1와 2에서와 같이 얇은(약 20 μ m) 전해질 치밀막으로 이루어진 5×5 cm² 크기를 갖는 연료극 지지체형 SOFC 단전지를 제조하였다.[3,4]



공기극
전해질
연료극

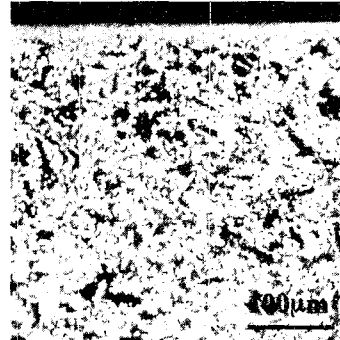


그림 1. 연료극 지지체형 5×5 cm² SOFC 단전지

그림 2. SOFC 단전지 단면 미세구조

나. 성능측정장치 제작

SOFC의 성능을 측정하기 위해서 성능평가장치를 그림 3에서와 같이 제작하였다. 성능평가장치는 가스조절부, 가스습윤부, 가스예열부등의 가스 공급시스템과 furnace 부, data acquisition system으로 구성되어 있다. 가스조절부(그림 3(a))는 수소(H₂), Air(or O₂), 질소(N₂)가스 등을 공급가능하며, 각 가스의 유량을 50~5000 cc/min 으로 조절 가능하도록 MFC(mass flow controller)를 각각 설치하였다. 또한 연료가스쪽에는 가습분위기를 유지하기 위하여 습윤기를 통과하도록 하였으며, 가스 유량이 많은 경우에는 가스예열부를 설치하여 예열온도를 조절할 수 있도록 하였다. 배출되는 가스는 소형 SiC 히터로 완전히 연소시켜 배출하도록 하였다. 또한 Furnace 부는 사용온도(1000℃)에서의 온도 편차를 최소한으로 줄이기 위해서 4면에 heating plate를 설치한 구조로 되어 있으며 온도분포가 양호하고 보수하기 쉽도록 설계, 제작하였다. 열전대(thermocouple)는 로(furnace)의 중앙 및 cell 상,하단에 삽입하여 온도측정이 가능토록 하였다. 또한 그림 3(b)에서와 같이 data acquisition system은 제어용 컴퓨터를 이용하여 furnace의 온도, 가스의 유량 등 제반 운전조건을 조절할 수 있도록 하였으며, 제반 운전조건 및 전지 성능을 매분 단위로 측정, 저장할 수 있도록 이를 위한 제어 프로그램을 작성하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 연료극 지지체형 5×5 cm² 단전지의 I-V 특성 및 장기성능

그림 4(a)는 온도에 따른 단전지의 I-V 특성 곡선이다. 일반적으로 단전지의 성능은 단전지의 내부저항에 따른 전압강하와 전극에서의 분극저항에 따른 손실로 나타나는데 이들 모두가 고상에서의 이온확산에 영향을 받으며, 특히 공기극의 산소환원 반응에는 전극에서의 charge transfer process와 mass transfer process에 관여하는 것으로 알려져 있다.[5,6]

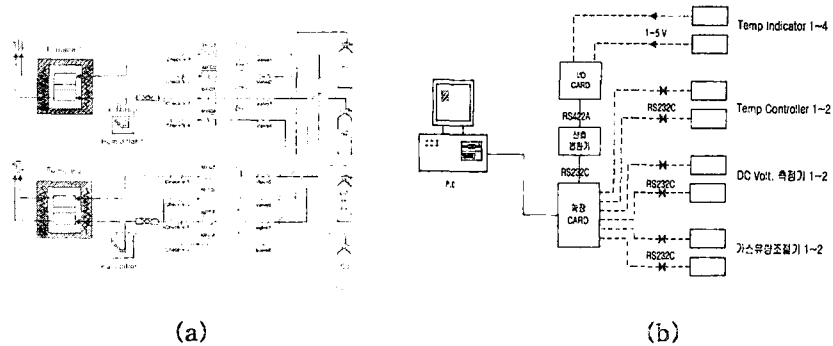
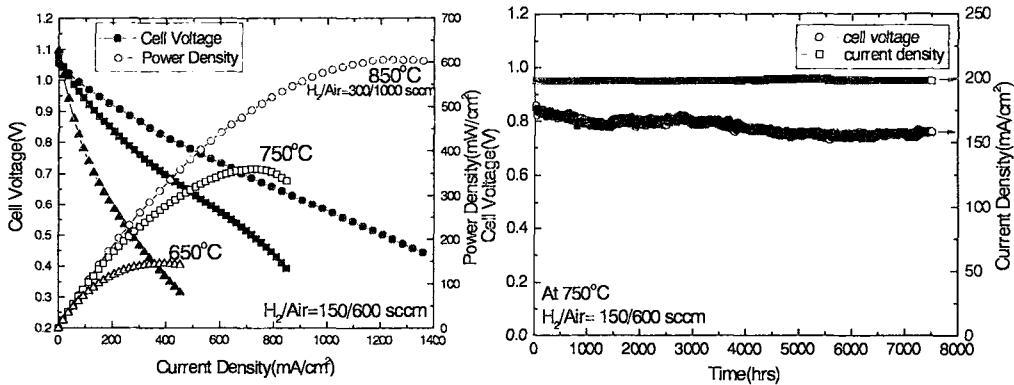


그림 3. SOFC 성능측정장치의 (a) 가스회로도와 (b) data acquisition system 모식도

따라서 그림 4(a)에서와 같이 운전온도가 증가함에 따라 단전지의 성능은 급격히 증가하는 경향을 나타내어 750°C에서는 최대 350 mW/cm²의 성능을 보이며, 850°C에서 600 mW/cm², 650°C에서는 약 120 mW/cm²의 성능을 보였다. 특히 기존의 전해질 지지형 단전지의 운전 온도인 1000°C에서는 약 1.2W/cm²의 매우 우수한 출력성능을 보임을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 본 실험에서 제작된 단전지인 지르코니아 전해질의 두께가 20 μm로 코팅된 소위 연료극 지지체형 SOFC는 750°C 이하의 중저온에서도 발전시스템으로 사용하기에 충분한 성능을 발휘함을 알 수 있다. 한편 이러한 단전지는 그림 4(b)에서의 SOFC 단전지는 약 7,500시간 동안의 운전결과로부터 평균 10 mV/1000h 시간 정도의 결과를 얻을 수 있었다. (국내최고) 특히 SOFC에서의 장기성능저하는 지속적이면서 완만히 진행되며, 또한 이는 향후 공기극 또는 연료극 물질의 성능을 향상 시켜 해결될 수 있기에 전지의 수명은 1~3 만 시간에 이를 것으로 예측된다.



(a) 온도별 단전지의 I-V 특성 곡선 (b) 750°C에서의 단전지 장기 성능

그림 4. 연료극 지지체형 단전지의 성능 특성

나. 중저온 평판형 15단 스택 제작 및 성능특성

앞서 제조된 중저온형 SOFC와 금속분리판(Inconel)을 이용하여 15장의 단전지를 수직으로 적층한 시험용 소형 스택을 제작하고(그림 5(a)) 이를 성능 시험하였다. 본 스택제작에는 통상적으로 공기극에서의 집전체로서 이용하는 귀금속(Pt or Ag) mesh의 사용을 배제하고, 약 350 μm 두께의 인코넬 # 50 mesh와, 연료극에는 250μm 두께의 Ni mesh(# 50)를 사용하였다. 그림 5(a)는 5×5 cm²의 연료극 지지체형 단전지를 수직으로 적층한 15단 스택의 사진으로 연료극이 아래쪽, 공기극은 위쪽으로 향하도록 배치하였다. 승온 초기에 공기극쪽으

로 공기 200 sccm, 연료극쪽으로 질소 200 sccm을 흘려주며 0.5 °C/min 의 승온속도로 75 0°C까지 유지(holding)없이 승온하였다. 뒤이어서 연료극 환원은 질소 450 sccm, 수소 450 sccm을 흘리는 조건에서 약 2 시간 실시하였다. 개회로 전압(OCV)과 스택의 전류-전압 특성을 평가하였으며, 단전지당 약 300 sccm 수소와 450 sccm의 공기를 연료극과 공기극으로 유입한 경우 I-V와 I-P 성능을 측정된 결과 85 W의 최대전력을 나타냈고, 150 sccm의 수소에서는 65 W의 성능을 나타냈다. 그림 5(b)에서는 15 단 스택의 성능을 실제로 보이기 위해서 정격전압 6 V, 전류 1A용 전구를 8 개씩 2 조로 직병렬 연결하여 출력(13V,1.2A)을 시범한 사진이다. 이러한 스택은 중저온인 750°C에서 약 3,500여시간 동안 안정된 출력성능을 나타내었고(그림 5(c)), 현재까지의 장기성능 데이터에서는 초기의 분리판 산화저항증가로 인한 성능감소이후에는 3.45 A로 10.8 V의 안정된 성능을 보였다. 본 연구원에서는 이러한 기술을 바탕으로 향후 kW급 중저온형 SOFC 스택을 개발하고자 한다.

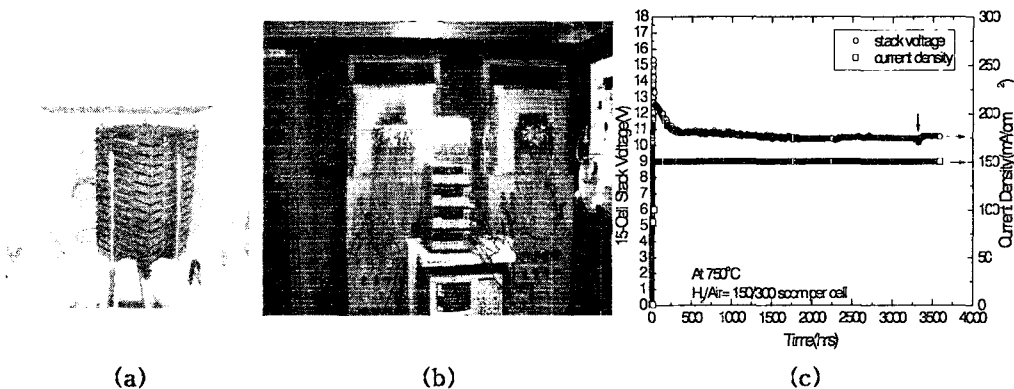


그림 5. (a) $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 단전지를 이용하여 제작된 15단 스택 외형, (b) 전구(6.3V, 1A) 16개를 연결한 성능 출력시범, (c) 15단 스택의 장기성능변화

4. 결론

슬러리 코팅법을 이용하여 두께 약 $20 \mu\text{m}$ 으로 균일하게 전해질이 코팅된 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 연료극 지지체형 SOFC 단전지(유효전극면적 $4 \times 4 \text{ cm}^2$)를 제조하였다. 이러한 단전지는 수소 (H_2)를 연료로 이용하는 경우 750°C에서 수소 150cc/min, 공기 450 cc/min의 조건에서 300 mW/cm^2 의 최대출력밀도를 나타냈다. 또한 200 mA/cm^2 의 전류밀도에서 7,500시간 동안 0.76V 이상의 cell voltage값을 보이며 안정된 성능을 얻을 수 있었으며, 이를 이용한 15단 스택의 경우, 최대 85W(평균 60W)출력과 3.45 A(150 mA/cm^2)의 전류에서 약 10.8 V이상의 스택전압보여 현재까지 약 3,500시간 동안에 안정된 스택성능을 얻었다.

Acknowledgments

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구(R01-1999-00185)지원으로 수행되었음을 밝힙니다.

5. 참고문헌

1. Nguyen Q. Minh, "Ceramic Fuel Cells," *J. Am. Ceram. Soc.*, 76[3], 563-88 (1993).
2. E. P. Murray, T. Tsai, and S. A. Barnett, *Nature*, 400, 649 (12 August, 1999).
3. Y.-S. Yoo, J.-H. Koh, J.-W. Park, H. C. Lim, Y. H. Han, and T. K. Kang, in *Proceeding of 2000 Fuel Cell Seminar*, Potland, Oregon, p. 562, 2000.
4. Y.-S. Yoo, J.-H. Koh, J.-W. Park, and H. C. Lim, in *Proceedings of the Seventh International Symposium on SOFCs (SOFC IIV)*, P119, EPOCHAL Tsukuba, Japan 2001.
5. B.C.H. Steele, *J. Power Source*, 49, 1-14 (1994).
6. M. J. Jorgensen and M. Mogensen, *J. Electrochem. Soc.*, 148[5], A433-42 (2001).