

연료극 지지체식 원통형 고체산화물 연료전지의 제조 및 특성

송근숙^{1,2} · 송락현^{1*} · 임영언²

¹한국에너지기술연구원 신연료전지연구팀

²충남대학교 재료공학과

Fabrication and Characteristics of Anode-supported Tubular Solid Oxide Fuel Cell

Song Keun-Suk^{1,2} · Song Rak-Hyun¹ and Young-Eon Ihm²

¹Advanced Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon, 305-343

²Department of Materials Engineering, Chungnam National University, Daejeon, 305-764

(2002년 7월 4일 받음, 2002년 8월 24일 최종수정본 받음)

Abstract A low temperature anode-supported tubular solid oxide fuel cell was developed. The anode-supported tube was fabricated using extrusion process. Then the electrolyte layer and the cathode layer were coated onto the anode tube by slurry dipping process, subsequently. The anode tube and electrolyte were co-fired at 1400°C, and the cathode was sintered at 1200°C. The thickness and gas permeability of the electrolyte depended on the number of coating and the slurry concentration. Anode-supported tube was satisfied with SOFC requirements, related to electrical conductivity, pore structure, and gas diffusion limitations. At operating temperature of 800°C, open circuit voltage of the cell with gastight and dense electrolyte layer was 1.1 V and the cell showed a good performance of 450 mW/cm².

Key words: anode-supported tube, solid oxide fuel cell, electrolyte, slurry dipping process

1. 서 론

고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell: SOFC)는 연료기체가 소유하고있는 화학에너지를 전기화학반응에 의해 직접 전기에너지로 변환시키는 에너지 변환 장치로 다른 연료전지에 비해 효율이 높고 공해가 적으며, 연료개질 장치가 필요없고 복합발전이 가능하다. 고체산화물 연료전지의 종류는 기하학적인 형상에 따라 원통형, 평판형, 일체형으로 구분된다.¹⁾ 원통형 구조는 평판형에 비해 스택자체의 전력밀도는 다소 떨어지나, 시스템 전체의 전력밀도는 비슷한 것으로 평가되고 있다. 또한 반응기체의 밀봉이 용이하고 열 충격에 대한 저항성이 강하며 기계적 강도가 높아 대면적 조사가 가능한 가장 진보된 기술로써 Siemens-Westinghouse사를 비롯한 여러 기업과 연구기관에서 이에 대한 기술 연구가 진행되고 있다.²⁾ 1000°C의 고온에서 작동하는 연료극 지지체식 또는 전해질 자립막식 고체산화물 연료전지, 연결재 및 구성요소의 제조가 어려울 뿐만 아니라 고가이며 장기운전 중에 전극입자의 소결³⁾, 재료의 사화, 계면 확산, 열응력에 의한 문제점이 발생하기 때문에 연료전지의 장기적 안정성을 고려할 때 중저온(600~800°C)에서 작동할 수 있는 고체산화물 연료전지의 개발이 필요하다.^{4,5)} 연료극 지지체는 얇고 치밀한 전해질 제조가 가능하고 전해질에 대한 반응성이 낮아 공소결이 가능하며 기계적 강도가 높고 안정한 스택을 구성할 수 있으나 가스확산층

(gas diffusion layer)의 역할을 하기 위해서는 30~40% 이상의 기공률과 연속적인 기공 분포가 요구된다. 특히 연료극의 전기화학적 특성은 Ni, YSZ, 기공의 크기 및 상대적 분율, 입자간의 연결성에 영향을 받는다.

본 연구에서는 저가의 고성능 고체산화물 연료전지의 제조공정기술을 확보하기 위해 압출법을 통한 연료극 지지체의 제조 및 특성연구를 수행하였으며, 슬러리 디핑 코팅법으로 전해질과 공기극을 형성하여 연료극 지지체식 원통형 고체산화물 연료전지를 제조하고 성능 평가를 수행하였다. 또한 슬러리 농도와 디핑횟수의 변화에 따른 전해질의 제조 및 특성을 조사하여 토의하였다.

2. 실험 방법

2.1 연료극 지지체관(anode supported tube, AST) 제조

NiO(Junsei Chemical Co.)와 8 mol.% Y₂O₃-stabilized ZrO₂(8YSZ, Tosoh Co.)의 혼합 분말에 에탄올 첨가 후 48시간동안 습식 볼밀링을 하여 건조한 후 분쇄하였다. 이후 550°C에서 3시간동안 열처리하고 다시 분쇄하여 40 vol. % Ni 함유 YSZ 연료극 분말을 제조하였다. 기공형성제로 활성탄을 이용하였고 연료극 분말과 35 vol. % 활성탄을 각각 정량하여 14일 동안 볼밀링을 하여 균일하게 혼합하였다. 제조된 혼합분말에 유기결합제를 첨가하고 증류수로 점도를 조절한 후 혼련하여 압출용 페이스트를 제조하

* E-mail: rlsong@kier.re.kr

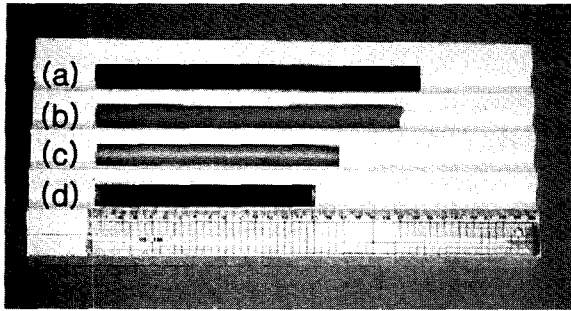


Fig. 1. The photos of the cell components manufactured by wet process (a) extruded anode tube, (b) pre-sintered anode tube, (c) anode tube with electrolyte, and (d) single cell tube

였다.

외경 21 mm, 두께 2.25 mm의 원통관을 압출 성형하고 상온에서 24시간동안 물탕 건조한 후 1300°C에서 3시간동안 가소결하여 전해질을 포함한 다른 구성요소를 지지하기 위한 다공성 연료극 지지체관을 제조하였다.

연료극 지지체관의 특성을 평가하기 위해 1400°C에서 3시간동안 소결한 후 700°C 수소분위기에서 열처리하였다. XRD (RINT 2000, Rigaku Co)를 이용하여 NiO가 Ni로 환원되는 것을 확인하였고, Mercury porosimeter (Autopore IV 9500 V1.00, Micromeritics)로 기공률 및 기공의 크기를 측정하였으며, SEM 및 조성분석을 통해 기공, Zr, Ni의 분포를 확인하였다. 연료극 지지체의 전기전도도는 4단자법을 이용하였고 600~800°C에서 수소 0.3 l/min의 유량을 공급하면서 측정하였다.

2.2 전해질 치밀막 제조

전해질 슬러리는 20 wt.%와 30 wt.%의 YSZ가 포함되도록 8YSZ에 polyvinyl butyral, Dibutyl phthalate, Triton X-100, Fish oil 등을 첨가하고 용매로써 2-propanol과 Toluene을 이용하여 제조하였다.

가소결된 연료극 지지체관의 한 쪽 끝을 막고 22 mm/sec의 속도로 20 wt.%, 30 wt.% YSZ 슬러리에 10초 동안 유지하여 전해질을 코팅하였으며 디핑 횟수를 1, 2, 3, 5회 반복하였다. 전해질 슬러리 코팅 후 350°C에서 건조하고 1400°C에서 공소결하여 전해질의 두께와 표면상태를 관찰하였다. 30µm이하의 두께와 35cm²의 유효면적을 갖는 전해질을 제조하여 4기압이하의 공기분위기에서 기체투과율을 측정하였다.⁶⁾

2.3 전해질 성능 평가

전해질은 공기극과 연료극 사이에서 산소이온을 전도시키는 산화제와 연료를 분리시키는 역할을 하므로 매우 치밀해야 한다. 전해질의 성능 평가는 30 µm의 치밀한 전해질 층과 핀홀 및 개기공 (open pore) 이 형성된 전해질층 위에 공기극을 코팅하여 작동온도에서 단전지의 개회로 전압 (open circuit voltage; OCV) 과 성능 시험을 통해서 수행되었다. 공기극은 출발물질로 La₂O₃ (Yakuri Pure Chemicals Co.), SrO (Aldrich Chemical Company), MnO₂ (Aldrich Chemical Company) 을 이용하여 고상반응법으로

(La_{0.85}Sr_{0.15})_{0.9}MnO₃ (LSM) 분말을 제조하고, YSZ 슬러리와 유사한 방법으로 20 wt% LSM 슬러리를 제조하여 전해질 위에 4회 디핑코팅 후 1200°C에서 3시간동안 열처리하여 연료극 지지체식 원통형 고체산화물 연료전지를 완성하였다. Fig. 1에 압출법으로 제조된 소결 전·후 연료극 지지체관, 슬러리 디핑법으로 제조된 전해질과 공기극을 나타내었다.

연료극과 공기극에 각각 Ni 펠트와 백금망을 부착하여 전류집전체로 이용하였다. 알루미늄으로 제조된 프레임에 금오링을 넣고 연료극과 공기극이 완전히 밀봉되도록 하중을 가해주었다. 제작된 단전지를 고온용 스테인레스 프레임에 넣고 공기가 단전지를 따라 흐를 수 있도록 밀봉하여 650~900°C에서 단전지 성능평가를 수행하였다. 단전지 성능특성은 전자부하를 이용하여 단전지에 흐르는 전류밀도를 변화시키면서 전압의 변화를 측정하였다. 이 때, 연료로는 3% 수분을 함유한 수소를 사용하였으며, 산화제로는 공기를 사용하였다. 이 시험에 공급된 수소 및 공기의 유량은 각각 0.7 l/min 및 2 l/min 이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 연료극 지지체관의 특성평가

Fig. 2는 연료극 분말과 환원 전·후 연료극 지지체관의 XRD 패턴을 나타내었다. 압출성형된 연료극 지지체관의 XRD 패턴은 연료극 분말과 유사하였고 환원처리 후 NiO 피크는 사라지고 Ni 피크가 나타나고 있음을 볼 수 있었다. 즉, 연료극 지지체관은 0.65 l/min의 유량으로 700°C에서 3시간동안 수소를 흘려주었을 때 NiO-YSZ 복합체에서 Ni-YSZ 서멧으로 완전히 상전이가 일어났다.

Fig. 3에 환원 전·후 연료극 지지체관 기공 크기의 분포를 나타내었다. 연료극 지지체관의 기공은 활성탄과 첨가제를 제거하는 열처리 및 환원처리 과정에서 형성된다. 1400°C에서 최종 소결된 연료극 지지체관의 기공률은 42%이고 수소분위기에서 환원된 지지체관은 54%로 약 12% 증가하였으며 기공의 크기도 1.18µm에서 1.96µm로 증가하였다. 소결된 연료극 지지체관을 환원처리에 따라 연료극 지지체에서 NiO가 Ni로 환원되는 반응으로 발생된 이론적인

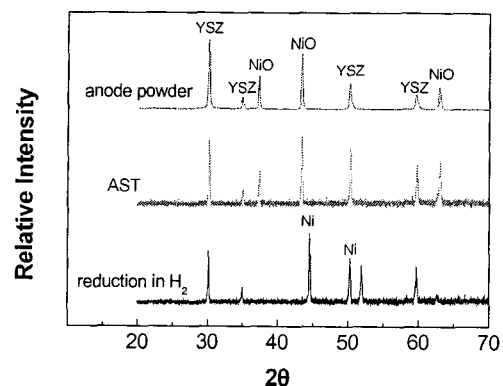


Fig. 2. XRD patterns of anode powder and ASTs before and after reduction in H₂

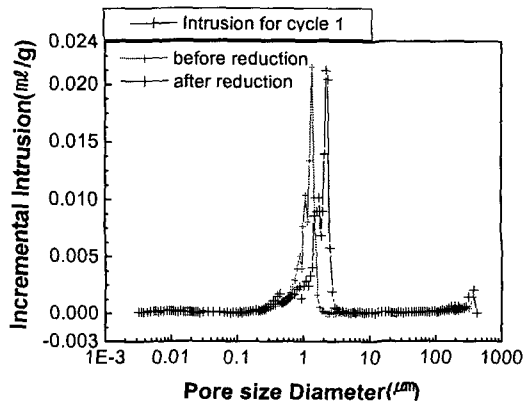


Fig. 3. Pore size distribution of the ASTs before and after reduction in H₂

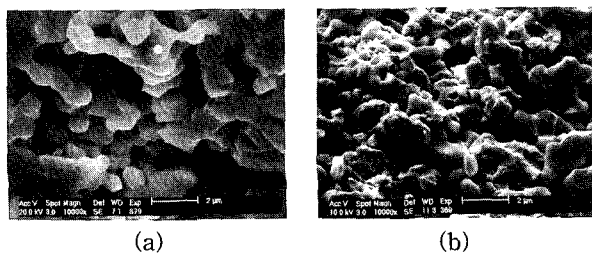


Fig. 4. SEM images of the AST (a) before and (b) after reduction in H₂

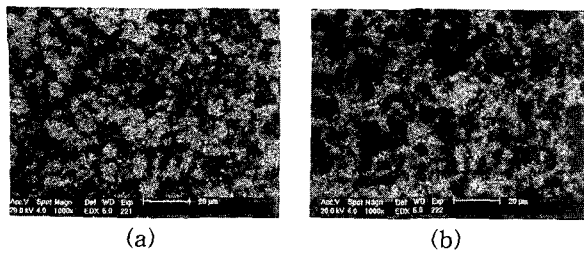


Fig. 5. EDAX analysis of (a) Ni and (b) Zr in anode tube

기공율 증가는 15%이나 실제 기공율은 이것보다 3% 정도 적게 나타났다. 이것은 소결동안에 발생된 금속 Ni의 입자 소결에 따른 밀도 증가와 관계가 있을 것으로 판단된다.

Fig. 4는 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 끊어 상대적으로 기공과 YSZ가 망목구조를 이루게되므로 연료극 지지체관의 전자전도성을 감소시키고, 전극 반응 면적으로 작용하는 Ni의 표면적을 감소시키기 때문에 Ni의 입성장을 제어하는 것은 매우 중요하다. SEM 이미지에서 Ni 입자의 크기는 약 2.5~3 μm로 Ni의 입성장은 일어나지 않았으며, 지지체의 YSZ 입자들이 적절하게 Ni의 입성자를 제어하고 있는 것으로 여겨진다. 연료극 지지체관에 존재하는 Ni 입자와 YSZ 입자의 분포를 명확히 하기 위해 Ni과 Zr을 EDAX로 분석하여 Fig. 5에 나타내었다. Ni과 Zr은 연료극 지지체관에 균일하게 분포하였고 특히 Fig. 5(a)에서 나타낸바와 같이 Ni-Ni 입자간의 연결도는 매우 우수하였다.

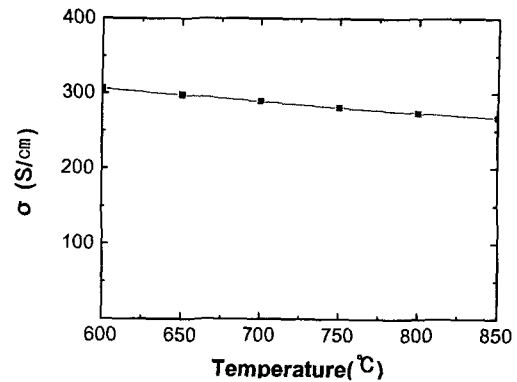


Fig. 6. Electrical conductivity of the AST as a function of temperature

Fig. 6에서 연료극 지지체관의 전기전도도를 나타내었으며, 전기전도도는 온도에 반비례하는 경향을 나타내었다. 전기전도도는 Ni-Ni 입자간의 연결성과 밀접한 관련이 있는데 본 실험에서 이용되는 연료극 지지체관은 Ni-Ni 입자간의 연결성이 우수하므로 금속전도기구에 의한 전기전도 특성을 나타내었으며, 연료극 지지체관은 600~800°C에서 306~274 S/cm의 높은 전기전도도를 갖는다. 이러한 높은 전기전도도로 보아 본 연구에서 제조된 연료극 지지체관은 고체산화물 연료전지의 지지체관으로 사용하기에 적합한 것으로 판단된다.

3.2 전해질층의 두께 변화 및 기체투과율

본 연구에 사용된 20 wt.%와 30 wt.% YSZ 슬러리 밀도는 각각 0.99 g/cm³과 1.15 g/cm³이고 15.3°C, 100 rpm에서 점도는 각각 23.8 cp와 50.8 cp이다. 가소결된 연료극 지지체관을 제조된 슬러리에 22 mm/sec의 속도로 1, 2, 3, 5회 반복하여 디핑 코팅 후 소결된 전해질의 단면 SEM 이미지로부터 두께를 측정하였다.

Fig. 7에 슬러리 농도와 디핑 횟수에 따른 두께변화를 나타내었다. 20 wt.% YSZ 슬러리보다 30 wt.% YSZ 슬러리에 디핑 코팅된 전해질이 더 두껍게 형성되었으며 디핑 횟수가 증가할수록 전해질의 두께도 선형적으로 증가하였다. R. Moreno 등⁷⁾은 YSZ의 슬립캐스팅에서 YSZ 농도, 즉 슬러리내 고상 분말의 농도가 증가함에 따라 슬러리의 점도가 증가하기 때문에 캐스팅 두께는 증가한다고 보고하였고, 이는 다공성 지지체를 사용하고 있는 본 연구의 경우와 유사할 것으로 사료된다. 다공성 지지체의 경우 코팅은 지지체내 기공의 크기에 의해 발생하는 모세관력에 크게 의존하게 되며, 모세관력에 의한 액상의 흡수를 통해 슬러리내 고상은 다공성 지지체에 코팅되어진다. 이때 지지체의 기공으로부터 발생된 모세관력은 일정하기 때문에 슬러리내 액상의 흡수력은 일정하게 되고 슬러리에서 지지체로 코팅되는 고상의 양은 고상농도가 많을 경우 상대적으로 증가하게 된다. 즉, 슬러리내 고상농도의 증가는 코팅막의 두께를 증가시키게 된다. 이러한 본 연구의 결과는 슬립캐스팅의 결과와 잘 일치하고 있으며, 20 wt.% YSZ 슬러리에 3회 디핑 코팅하였을 경우 약 25μm의 얇은 전해질이 균일하

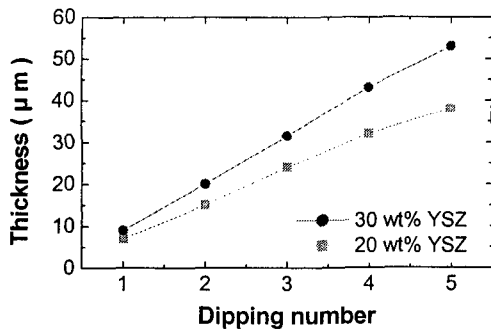


Fig. 7. Thickness of electrolyte layer as a function of the number of coating for two different YSZ slurry concentrations

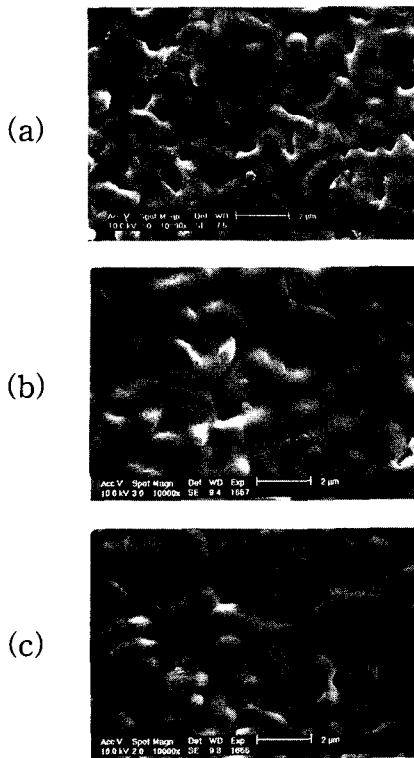


Fig. 8. Surface morphology of the electrolyte layer as a function of the number of coating, (a) 1 time, (b) 3 times, and (c) 5 times in the slurry of 20 wt% YSZ

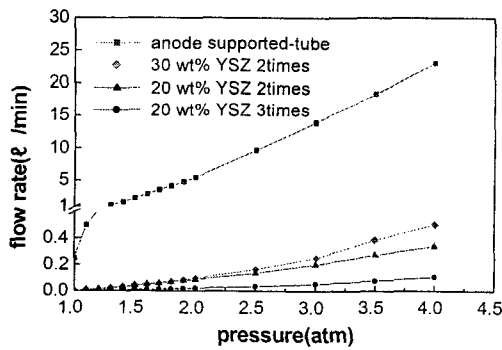


Fig. 9. The gas permeability of AST and various electrolyte layers (effective area 35cm²)

계 형성됨을 알 수 있다.

또한 코팅 회수의 증가에 따른 코팅층의 두께 증가도 동

일한 과정에 의해 설명되어질 수 있다. 본 연구에서는 코팅 후 전해질층을 소성시키지 않고 저온에서 건조하였기 때문에 여전히 코팅층은 다공성 구조를 가지고 있으며, 이러한 다공질상에 계속해서 코팅되고 최종 코팅후 소결되었기 때문에 코팅의 횟수 증가에 따라 선형적으로 두께가 증가된 것으로 판단된다.

Fig. 8에 20 wt.% YSZ 슬러리에 디핑 코팅 후 소결된 전해질의 표면 미세구조를 나타내었다. 1회 디핑 코팅 후 소결된 전해질층에는 기공이 많았으나, 전해질이 적층될수록 연료극 지지체의 개기공을 막아 3회 코팅된 전해질의 표면은 치밀하였으며 코팅 횟수가 증가할수록 표면의 치밀도는 증가하였다.

Fig. 9에 1400 °C에서 최종소결된 연료극 지지체판과 전해질의 기체투과율을 나타내었다. 연료극 지지체판의 기체투과율은 상압에서 0.25 l/min이고 4 atm에서 23 l/min으로 다공성 구조를 이루지만 전해질층은 상압에서 전혀 기체투과가 일어나지 않았고 4 atm에서도 낮은 기체투과율을 나타내었다. 20 wt% YSZ 슬러리에 2회와 3회 코팅한 전해질층의 기체투과율은 각각 0.34 l/min와 0.11 l/min이고, 30 wt% YSZ 슬러리에 2회 코팅한 전해질층의 기체투과율은 0.5 l/min으로 20 wt% YSZ 슬러리로 여러 번 코팅 후 소결할 때 YSZ의 입성장과 치밀화가 일어나면서 개기공을 충분히 채우므로 핀홀 또는 균열이 발생하지 않고 매우 치밀한 전해질이 형성되는 것을 확인하였다.

3.3 전지 성능

고체산화물 연료전지에 반응기체를 공급할 경우 전체 반응에 의해 양쪽 전극간의 전기화학적 전위차인 Nernst 전위가 생기고 전기화학적 기전력이 형성된다. 전류가 흐르지 않을 때 기전력, 즉 열역학적인 개회로전압은 양쪽의 산소분압의 차이에 의해 결정되며 Nernst 식으로 표현된다.

$$E_o = 1.2746 - [2.84 \times 10^{-4} - 2.154 \times 10^{-5} \ln P_{O_2(a)} - 4.308 \times 10^{-5} \ln \frac{P_{H_2(a)}}{P_{H_2O(a)}}] T$$

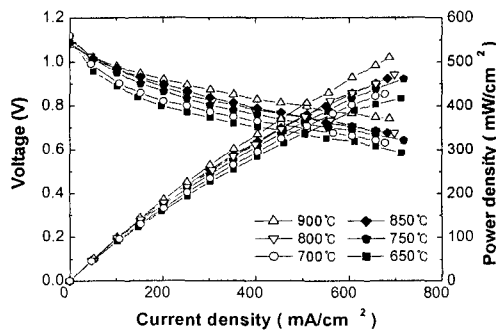
여기에서 P_{O₂}는 공기극의 산소분압을 나타내고 P_{H₂(a)}와 P_{H₂O(a)}는 각각 연료극의 수소와 증기의 분압을 나타낸다. 위 식에서 개회로전압은 온도가 증가함에 따라 감소한다.¹⁾

치밀한 전해질층으로 구성된 단전지와 핀홀이 형성된 전해질층으로 구성된 단전지의 성능곡선을 각각 Fig. 10(a)와 (b)에 나타내었다. (a)에서 개회로전압은 모든 작동 온도에서 1.07 V 이상으로 열역학법칙에 의해 온도가 증가함에 따라 조금씩 감소하였고 단전지의 성능은 400 mW/cm² 이상으로 매우 우수하였다. (b)에서 개회로전압과 단전지의 성능은 (a)보다 감소하였으나 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 핀홀이 형성된 단전지에서 온도의 증가에 따른 개회로전압의 증가는 핀홀을 통한 반응기체의 기체투과와 온도 증가에 따른 전극 활성의 증가와 밀접한 관계가 있을 것으로 사료된다.

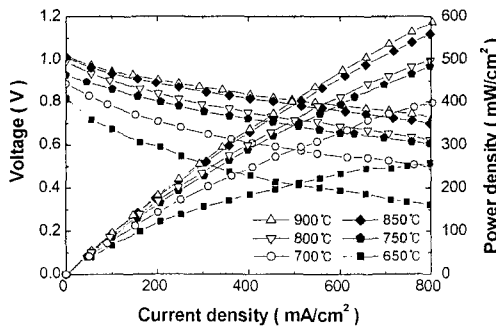
고체전해질의 기체투과율은 일정한 압력에서 온도가 증가할수록 감소한다고 보고되고 있으며⁸⁾, 이는 온도가 증가

Table 1. The OCV and performance₀ of the single cell at 657 mA/cm²

Temperature (°C)	Dense electrolyte		Pinhole-included electrolyte	
	OCV (V)	Power density (mW/cm ²)	OCV (V)	Power density (mW/cm ²)
900	1.0792	492	1.0150	490
850	1.0880	487	1.0097	450
800	1.1089	450	0.9901	443
750	1.1185	438	0.9294	411
700	1.1202	422	0.8860	357
650	1.1097	403	0.8175	245



(a)



(b)

Fig. 10. Performance curves of the single cells with (a) dense electrolyte and (b) pinhole-included electrolyte.

할수록 기체의 밀도는 감소하고 유속은 증가하나 전체적으로 핀홀을 통한 혼합기체의 양이 감소하며 전극의 활성이 증가하기 때문이다. Fig. 10에 나타난 단전지 성능곡선의 작동온도에 따른 개회로전압과 657 mA/cm²의 전류밀도에서의 전력밀도를 Table 1에 요약하였다. 즉, 치밀한 전해질의 경우 열역학 법칙에 의해 온도가 증가함에 따라 개회로전압이 감소하나 핀홀이 형성된 전해질의 경우 온도가 증가함에 따라 개회로전압은 증가하였다. 온도가 증가함에 따라 전지성능에 미치는 전해질층의 핀홀 효과는 감소한 것으로 나타났다.

4. 결 론

연료극 지지체에서 기공과 YSZ, Ni은 망목구조를 이루며 전체적으로 분포하였고 열처리 과정에서 Ni의 입성장은 나타나지 않았다. 환원처리후 지지체관은 NiO에서 Ni로 상전이되며 600~800°C에서 306~274 S/cm의 높은 전기전도도를 나타내었고 기공률 54%, 기공 크기 1.96µm로 전극 및 지지체로의 이용이 적합하였다.

디핑 코팅의 횟수를 증가할수록 다공성 연료극 지지체관의 개기공위에 전해질 슬러리가 적층되어 전해질층은 치밀해지며 두께도 증가하였으나, 슬러리 농도가 클수록 기체투과율이 크고 전해질층의 두께 증가율도 증가하였다. 20 wt.% YSZ 슬러리에 3회 디핑 코팅된 전해질은 25 µm의 두께를 갖고 4 atm에서도 매우 낮은 기체투과율을 나타냈다. 핀홀이 없는 치밀한 전해질로 구성된 단전지는 800°C의 작동온도에서 1.1 V의 개회로 전압과 450 mW/cm²의 높은 전력밀도를 나타내었다.

참 고 문 헌

1. N.Q. Minh and Takehiko, in *Science and Technology of Ceramic Fuel Cell*, Elsevier Science (1995).
2. S.C. Singhal, *Proceedings of the 5th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells*, Ed., U. Stimming, S.C. Singhal, H. Tagawa, the Electrochemical Society 97-40, 37-50 (1997).
3. J. Mizusaki, H. Tagawa, K. Tsuneyoshi, A. Sawata, M. Katou, and K. Hirano, *Denki Kagaku*, 58, 520-527 (1990).
4. K. Huang, M. Feng, and J.B. Goodenough, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 357-362 (1998).
5. B. Zhu, *J. Am. Power Source*, 93, 82-86 (2001).
6. E.Y. Kim, R.H. Song, Y. E Lim, *Korea Journal of Materials Research*, 10, 659-664 (2000).
7. R. MORENO., J. REQUENA, and J.S. MOYA, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71 [12], 1036-40 (1988).
8. S.W. Yu, J.Y. Kim, B.H. Kim, and D.S. Lim, *Journal of the Korean Ceramic Society*, 36 [11], 1205-10 (1999).