

## 공소결법에 의해 제조된 지지체식 평판형 고체산화물 연료전지 성능 특성

송 락 현<sup>†</sup>

한국에너지기술연구원 수소·연료전지연구부

### Fabrication and Characteristics of Supported Type Planar Solid Oxide Fuel Cell By Co-firing Process

Rak-Hyun Song<sup>†</sup>

Hydrogen and Fuel Cells Research Department, Korea Institute of Energy Research, Yuseong-gu, Daejeon, 305-343

(2003년 1월 13일 받음, 2003년 3월 11일 최종수정본 받음)

**Abstract** The co-firing processes for the supported type planar solid oxide fuel cell were investigated. A flat cell of  $7.7 \times 10.8 \text{ cm}^2$  was fabricated successfully by the co-firing process, in which green films were co-sintered in the forms of two layers of anode/electrolyte or of three layers of anode/electrolyte/cathode with gas distributor. A co-fired cell of two layers yielded a power of  $200 \text{ mW/cm}^2$  at  $608 \text{ mV}$ . Its performance loss was mainly due to  $iR$  drop in the anodic gas distributor, which was attributed to poor contact between anodic gas distributor and current collector. The performance in the co-fired cell of three layers was much lower than that of two layers, which resulted from the large  $iR$  drop and activation overvoltage at the cathodic side. In the co-fired cell of two layers, the impedance analysis indicated that the performance decay during cell operation is due to both anode overvoltage and  $iR$  drop at anode side. Also the electrode reaction of the co-fired two layers' cell is considered to be controlled by activation overvoltage within the low current of  $50 \text{ mA}$ .

**Key words** planar solid oxide fuel cell, co-firing process, co-fired cell, gas distributor, cell performance

### 1. 서 론

고체산화물 연료전지는 연료기체가 소유하고 있는 화학에너지를 전기화학 반응에 의해 직접 전기에너지로 변환시키는 에너지 변환 장치이다. 고체산화물 연료전지의 특성은 인산형 및 용융탄산염 연료전지 등 다른 연료전지에 비해 효율이 높고 공해가 적으며, 연료 개질기가 필요없고 복합발전이 가능하다는 것이다. 연료전지의 원리는 1839년 영국 Grove 경에 의해 최초로 수용액인 황산 전해질에서 보고되었으며,<sup>1)</sup> 고체산화물 연료전지의 경우는 1899년 Nernst 이론의 발견 후 Baur와 Preis에 의해 최초로 고체산화물 연료전지의 운전이 보고되고 있다.<sup>2)</sup> 이 연료전지는 기하학적인 모양에 따라 원통형, 평판형, 일체형 등으로 나누어진다. 이 가운데 원통형 연료전지의 기술이 가장 많이 개발되어져 있으며, 그 뒤를 이어 평판형이 빠른 속도로 연구개발이 진행되고 있는 실정이다.<sup>3,4)</sup>

고체산화물 연료전지는 수용액을 전해질로 사용하는 저온형 연료전지인 인산형, 용융탄산염 연료전지에 존재하는 부식문제, 고가 촉매, 전해질 제어, 개질기 도입 등의 단점은 없으나, 고체산화물 연료전지를 이루는 구성 요소의 대부분이 세라믹으로 이루어져 있고  $1000^\circ\text{C}$ 의 고

온에서 작동되기 때문에 재료간의 반응문제 및 신소재 개발, 전극특성 향상, 스택 제조, 운전시험 평가 등이 주요한 연구과제들로 대두되고 있다. 대부분의 문제들은 재료와 관련되어 있으며, 특히 고체산화물 연료전지를 실용화하기 위해서는 수명이 길고 성능이 우수한 대면적의 전해질 및 전극의 제조는 반드시 해결해야 할 과제들이다. 최근 이러한 문제의 해결을 위해 공소결에 의한 고체산화물 연료전지의 제조가 흥미로운 주제로 대두되고 있으며,<sup>5-7)</sup> 공소결에 의해 연료전지를 제조할 경우 소결 온도가 다른 각 구성요소들을 한번의 소결로 제조가 가능하기 때문에 연료전지 제조 비용을 크게 감소시킬 수 있다는 장점이 있다. 반면에 구성요소의 소결 온도가 매우 다르기 때문에 공소결시 최적의 공정을 확보하는 데는 어려움이 있다. 지금까지 공소결은 주로 두꺼운 전해질을 제조하고 전해질 양면에 얇은 전극을 코팅하여 공소결하는 전해질 자립막식을 중심으로 연구가 이루어져 왔다.<sup>6,7)</sup> 이러한 전해질 자립막식의 경우 공소결시 수축률 차이로 인한 소결체의 휘어짐이 매우 커서 균열 또는 파괴가 빈번히 발생한다는 단점을 갖고 있어 대면적 전지의 제조가 매우 어려운 것으로 알려져 있다.<sup>7)</sup>

그래서 본 연구에서는 공소결 동안에 발생하는 과도한 휘어짐을 방지하고 대면적 평판형 고체산화물 연료전지의 제조공정을 확보하기 위해 공소결법에 의한 지지체식 고체산화물 연료전지의 제조공정을 연구하였다. 공소결 공

<sup>†</sup>E-Mail : rhsong@kier.re.kr

정에서는 기체확산층 역할을 하는 다공질 판을 지지체로 하여 연료극/전해질의 두층으로 구성된 전지와 연료극/전해질/공기극의 3층으로 구성된 전지를 공소결법에 의해 제조하고 그들의 전지성능 특성을 비교 분석하여 대면적 평판형 고체산화물 연료전지 제조 기술을 확립하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 전지 구성요소 제조

공기극 재료로는 LaSrMnO<sub>3</sub>(LSM)를 사용하였다. LSM은 공석출법(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°C 범위에서 건조시키고 5시간, 800~1000°C에서 하소(calcination)시켰다. 이 결과 생성된 물질은 주상인 (La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>)<sub>0.9</sub>MnO<sub>3-δ</sub> 와 제2상으로 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 생성된다. 또한 LSM 제조시 MnO<sub>2</sub> (또는 MnCO<sub>3</sub>)분말을 사용하지 않고 Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>의 질산염을 사용하는 이유는 상용으로 판매되고 있는 MnO<sub>2</sub>의 조성이 매우 넓고 정확치 못하기 때문이다. 이렇게 제조된 LSM은 통상 1100~1200°C 범위의 온도에서 소결시키는 것이 바람직하다.

연료극인 Ni 서멧의 제조는 NiO와 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub>(YSZ) 또는 NiCO<sub>3</sub>와 YSZ의 혼합물로부터 만들었다. 먼저 NiO와 YSZ 분말을 혼합한 후 약 1주일 볼밀링을 하였다. YSZ와 NiO의 균일한 혼합을 확인한 후에탄올을 첨가하고 다시 볼 밀링을 하였다. 그 다음 대기 중에서 건조하고 550°C에서 건조시킨 후 분말을 제조하였다. 이 결과 얻어진 분말은 Ni 금속으로 37% 부피가 포함된 Ni-YSZ 서멧이었다. 전해질로는 Tosoh에서 상용으로 판매되고 있는 8 mol% YSZ 분말을 사용하였다.

연결재를 결정하는 주요 변수들은 물리화학적 안정성, 전자전도도, 다른 구성재료와의 반응성, 열팽창계수, 기공율, 기계적성질, 제조성 및 경제성 등이다. 본 연구에서 고려 대상이 된 연결재는 상기의 조건에 적합한 도핑된 LaCrO<sub>3</sub> 및 내열성 금속 이었다. 도핑 LaCrO<sub>3</sub> 재료인 La<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>CrO<sub>3</sub> 연결재는 공석출법으로 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°C, 5시간 동안 4번 소성시켰다. 이 때 얻어진 상들은 제2상으로 CaCrO<sub>4</sub>와 La<sub>2</sub>CrO<sub>6</sub>를 포함하고 있다. 이 분말을 1300°C에서 소성하면 상대밀도 95%인 LaCaCrO<sub>3</sub> 주상과 제2상인 CaO가 소량 존재하게 된다. 입계에 주로 존재하는 제2상은 단지 소결 촉진제 역할을 할 뿐 다른 물성에는 큰 영향을 미치지 않는다. 금속 연결재로서는 Inconel 600이 사용되었으며, Inconel은 상용 판매되는 소재로 가스채널을 기계 가공한 후 연결재로서 사용하였다.

기체 밀봉재로는 세라믹 밀봉재를 제조하였다. 먼저 상용 밀봉제로서 알루미늄나졸 200, 콜이드 실리카와 이 두 가지 재료의 혼합물은 제조하였으며, 1000°C와 1200°C에서 밀봉시험을 수행하였다. 모든 밀봉재는 1000°C에서 용융되지 않고 1200°C에서 용융되었다. 그러나 1200°C에서 용융된 밀봉재는 균열이 다량 존재하였기 때문에 밀봉재로는 적합하지 않는 것으로 생각된다. 그래서 새로운 밀봉재로 SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO 혼합물을 제조하였으며, 밀봉시험 결과 1200°C에서는 혼합물의 대부분이 휘발하였다. 1000°C에서 밀봉 시험한 결과 용융되지 않고 적절하게 소결되었으며, 밀봉재로 사용가능한 것으로 평가되었다.

### 2.2. 단위전지 제조 및 실험

제조된 전해질, 전극, 연결재를 이용하여 단위전지를 제조하였으며, Fig. 1에 나타난 바와 같이 두 종류의 단위

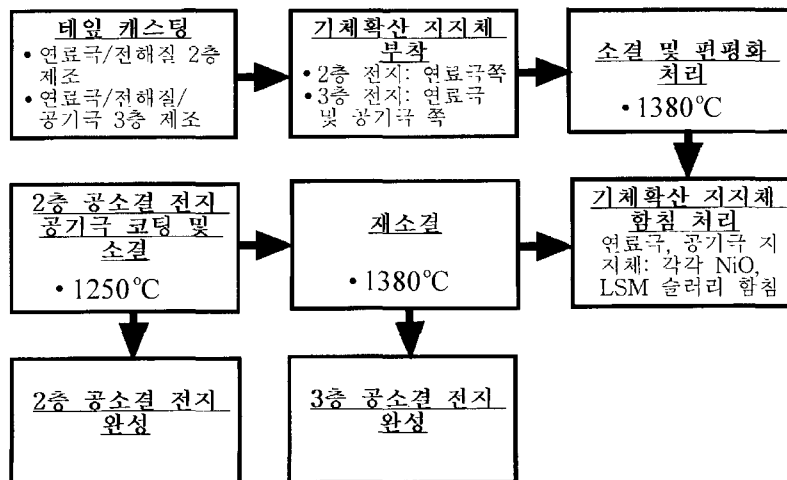


Fig. 1. Manufacturing process of the co-fired cells.

전지를 공소결법에 의해 제조하였다. 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. 전해질 및 전극 슬러리는 분말, Polyvinylbutyral, Triton-X 및 isopropyl alcohol 의 유기물을 첨가하여 24시간동안 볼밀링으로 혼합하여 제조하였다.

2층 공소결 단위전지(co-fired cell of two layers)는 연료극쪽에 다공성의 기체 확산 지지체를 부착시켰으며, 3층 공소결 단위전지(co-fired cell of three layers)는 연료극 및 공기극 양쪽에 기체 확산 지지체를 부착시켰다. 기체 확산 지지체는 전해질 YSZ와 비슷한 수축률을 주기 위해 폴리우레탄에 YSZ 슬러리를 함침시켜 제조하였다.

또한 green film 들은 2층 공소결 단위전지의 경우 전해질과 연료극 순으로 닥터 블레이드하였으며, 3층 공소결의 경우 연료극, 전해질 및 공기극순으로 닥터 블레이드하였다.

Green film으로 제조된 모든 단위전지는 대기중 1380°C에서 3시간 소결하였으며, 소결된 단위전지의 크기는 10.8 × 7.7 cm<sup>2</sup>이고 수축률은 23% 이었다. 소결된 단위전지는 항상 휘어져 있기 때문에 다시 1380°C로 가열하여 편평하게 만들었다. 다공성 지지체에 전자 전도도를 부여하기 위해, 연료극쪽의 기체 확산 지지체는 NiO 슬러리를 함침시키고 공기극쪽의 기체 확산 지지체는 LSM 슬러리를 함침시켰다. 그 다음 1380°C에서 다시 소결하였다.

이러한 공정 후 3층 공소결 단위전지는 전해질, 공기극, 연료극으로 구성된 완전한 단위전지가 되나, 2층 공소결 단위전지는 공기극 층이 없는 상태가 된다. 그래서 2층 공소결 단위전지의 경우 공기극을 만들기 위해 LSM 슬러리를 페인팅한 후 대기중 1250°C에서 5시간 소결하였다.

Fig. 2에 단전지 시험의 개략도를 나타내었으며, 본 연구에서는 면적이 다른 두가지 형태의 단위전지를 시험하

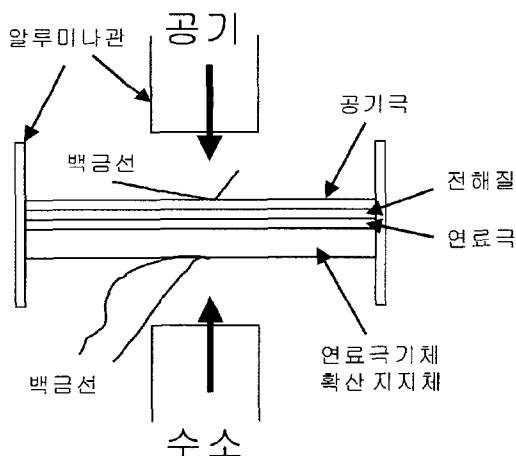


Fig. 2. Schematic diagram of single cell set-up.

였다. 하나는 83 cm<sup>2</sup> 면적으로 제조한 단위전지의 일부를 잘라서 1.25 cm<sup>2</sup>의 소형 단위전지를 제조한 후 성능 시험을 수행하였다. 다른 하나는 83 cm<sup>2</sup>의 대면적 단위전지를 그대로 연결재와 기체 메니폴드를 부착시켜 전지 성능 시험을 수행하였다. 소형 단위전지는 전지 성능 특성 평가를 위해 사용하였으며, 공소결한 소형 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/min이었다. 또한 소형전지의 iR drop 및 전극의 과전압을 평가하기 위해 전류 단락법(current interrupt method)을 이용하였다. 전류 단락법은 펄스 전류를 공급하면서, 전지의 전압 변화를 오실로스코프로 측정하는 것이다.

2층 공소결 전지를 사용하여 대면적 단위전지 시스템을 구성하였으며, 연결재로는 LaCaCrO<sub>3</sub>의 세라믹재와 금속재인 Inconel 600의 두 종류를 사용하였다. 전류집전체로는 Pt mesh를 사용하였으며, 전압 및 전류를 정확히 측정하기 위해 전압단자와 전류단자를 분리하여 설치하였다. 세라믹 연결재의 경우 반응기체는 cross-flow로 흐를 수 있도록 설계하였다. 이 경우 반응기체 채널을 설치하는 대신 연료극쪽은 다공성 Ni felt를, 공기극쪽은 다공성 LSM 판을 삽입하여 반응기체가 균일하게 공급되도록 하였다. 금속 연결재를 사용한 단위전지 시스템의 경우, 반응기체는 counter-flow로 흐를 수 있도록 설계하였으며, 반응기체를 전극내로 균일하게 배분시키기 위해 마디를 가진 선형 모양의 기체공급 채널을 설치하였다. 또한 이 단위전지 시스템은 많은 양의 기체 밀봉재를 필요로 하기 때문에 YSZ 분말과 세라믹 밀봉재를 혼합하여 밀봉재로 사용하였다.

대면적 단위전지 시험순서는 다음과 같다. 먼저 단위전지 시험을 위해 특별히 제작된 가열로에 단위전지를 넣고 온도를 상승시켰다. 기체밀봉재를 용융시키기 위해 온도는 1100°C로 상승시킨 후 1000°C로 온도를 내려서 단위전지 시험을 수행하였다. 온도상승시 단위전지내 온도편차로 인한 열응력의 발생을 억제하기 위해 매우 느린 속도로 온도를 상승하였다. 반응기체로는 소형 단위전지와 동일하게 3% 수분을 함유한 수소와 공기를 사용하였으며, 수소 및 공기의 유량은 각각 500 cc/min, 1500 cc/min이었다. 반응기체들은 모두 실린더 기체를 사용하였으며, 단위전지 시험을 수행하기 전에 질소가스를 사용하여 기체유출 시험을 수행하였다. 가스는 유량계를 통해 단위전지로 공급하였으며, 배가스는 안정하게 대기중으로 방출시켰다. 전지의 성능 시험은 부하로써 전자 부하장치를 사용하였고, 전압계와 전류계를 이용하여 전지 성능을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 공소결에 의한 평판형 단위전지 제조 특성

평판형 고체산화물 연료전지 본체를 만들기 위해서는 먼저 편평한 형태의 평판형 단위전지를 만들어야 한다. 그러나 공소결한 후 단위전지는 항상 어느 정도 휘어져 있었다. 휘어진 단위전지를 펴기 위해서 편평화 처리(flattening treatment)를 수행하였다. 편평화처리는 1380 °C에서 온도 상승속도 및 하중을 변화시키면서 행하였다. 편평화 처리시 하중을 가하기 위해 YSZ와 반응성이 없는 매우 편평한 알루미늄 판을 사용하였다. Fig. 3에 편평화 처리전 단위전지와 편평화 처리후 단위전지를 나타내었으며, 편평화 처리후 휘어져 있던 단위전지가 매우 반듯하게 펴졌다.

Table 1에 편평화 처리 결과를 요약해 놓았다. 가열속도 45°C/h에서 318 Pa로 하중을 가하였을 때 단위전지는 편평하게 되지 않았으며, 하중이 483 Pa일 때 단위전

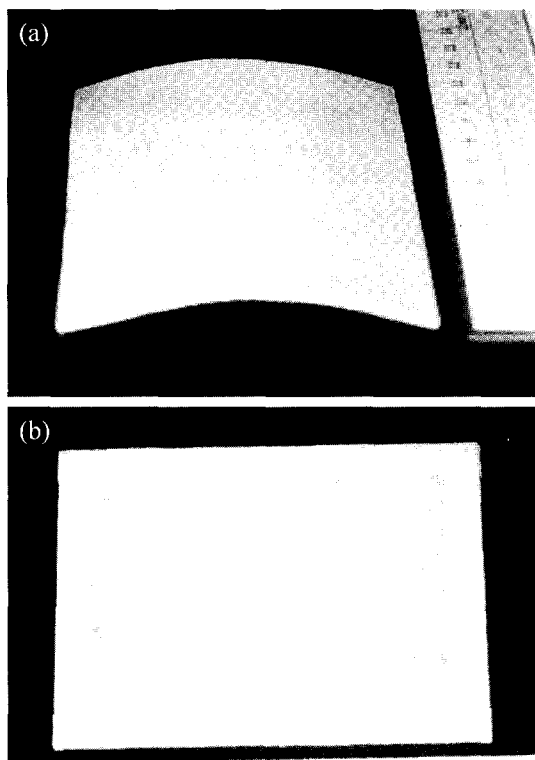


Fig. 3. The co-fired cells (a) before and (b) after flattening treatment.

지는 부분적으로 편평하게 되었다. 하중을 637 Pa 및 802 Pa로 더욱 가하였을 때 매우 편평한 단위전지를 얻을 수 있었다. 그러나 가열속도 45°C/h에서 955 Pa 및 1273 Pa로 하중을 가하였을 때 단위전지내 균열이 형성되거나 단위전지가 파괴되었다. 또한 하중 637 Pa에서 가열속도가 45°C/h이었을 때 단위전지는 편평하게 되었으나, 68°C/h로 가열속도를 상승시켰을 때 단위전지 내 균열이 형성되었다.

이것은 편평화 처리가 가해진 하중 및 온도 상승속도에 의존함을 의미한다. 편평화 처리시 재료 거동을 살펴보면, 전지 세라믹판 내 입자는 재배열이 일어나게 되고, 이러한 재배열로 인해 판은 반듯하게 펴지게 되며, 입자 재배열의 구동력은 가해진 하중과 온도이다. 이 때 가해진 하중이 매우 중요하며, 하중이 충분할 경우 휘어진 판은 편평하게 되나 과도한 하중은 균열 생성 및 전파의 구동력이 되기 때문에 전지판을 파괴시키게 된다. 반면에 가열속도는 시료의 열전달과 상관 관계를 갖고 있으며, 본 연구의 다층으로 구성된 공소결 전지는 충분히 느린 속도로 가열하지 않을 경우 세라믹 소재사이의 열전달의 차이로 인해 온도 편차가 발생하게 되며, 이로 인한 열팽창 거동의 차이로 균열 발생 확률이 증가하게 된다. 즉 가열속도가 빠를 경우 시료내 열전달 차이로 인해 온도 편차가 더 크게 됨을 의미한다. 그래서 이러한 온도 편차를 줄이기 위해서는 시료 내 온도 편차를 최소화 할 수 있고 입자 재배열을 일으키는데 소요되는 충분한 시간, 즉 느린 가열 속도를 주어야 한다.

더욱이 가열속도 45°C/h에서 하중 318 Pa 및 483 Pa 처리 후 여전히 굽어져 있는 단위전지를 가열속도 68°C/h에서 1592 Pa로 다시 처리하였을 때 단위전지는 편평하게 되었다. 이것은 가해진 하중이 충분치 못해 편평화가 되지 않은 전지판을 반듯하게 펴기 위해서는 더 큰 하중을 가해주어야 하며, 이 때 가열 속도는 더 높여도 됨을 의미한다. 즉 한번 편평화 처리된 전지판의 경우 기계적 강도가 더 증가하게 되고 이로 인해 빠른 가열로부터 발생될 수 있는 열응력에 대한 저항성이 더 증가하기 때문이다.

결과적으로 단위전지의 편평화 처리는 가한 하중과 가열속도에 의존하는 것을 알 수 있었으며, 본 연구에서 얻어진 편평화 처리의 최적조건은 가열속도 45°C/h에서 하중 637 및 802 Pa이었다. 그리고 가열속도 45°C/h로 편평화 처리후 여전히 휘어져 있는 단위전지는 가열속도 68°C/h에서 더 높은 하중에서 편평하게 됨을 알 수 있

Table 1. Effect of applied load and heating rate on flattening treatment of the co-fired two layer's cell.

Applied load (Pa)	483	637	637	802	802	955	1273	1592*
Heating rate (°C/h)	45	45	68	45	68	45	45	68
Experimental result	×	O	×	O	×	×	×	O

× = cracked, O = flattened

\*treated under 483 Pa at 45°C/h and then 1592 Pa at 68°C/h

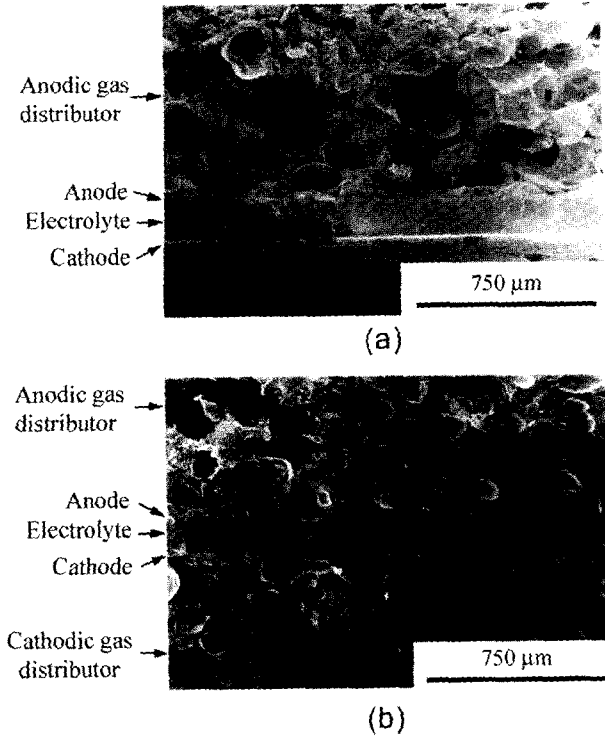


Fig. 4. Cross sections of the co-fired cells. (a) co-fired cell of two layers, (b) co-fired cell of three layers.

었다.

Fig. 4는 2층 및 3층 공소결한 단위전지의 미세조직을 나타내고 있다. 2층 공소결 전지의 경우 연료극(anode) 쪽에 다공질의 기체 확산 지지체가 부착되어 있으며, 3층 공소결 전지의 경우 연료극 및 공기극(cathode) 양쪽에 다공질의 기체 확산 지지체가 잘 부착되어 있음을 확인할 수 있다. 기체 확산 지지체의 두께는 모두 약 700  $\mu\text{m}$ 이었으며, 전지 운전시 전극내로 기체공급을 원활히 이룰 수 있도록 충분한 다공성을 소유하였다. 전해질은 치밀하였으며, 두께는 약 170  $\mu\text{m}$ 이었다. 연료극 및 공기극의 두께는 약 25  $\mu\text{m}$ 이었으며, 다공성을 유지하였고 전해질에 견고하게 부착되어 있었다. 이상의 결과로 보아 외관상으로는 공소결법에 의해 가스 확산 지지체를 이용한 대면적 평판형 단전지가 원활히 제조될 수 있다는 것을 알 수 있다.

3.2. 단위전지 성능 특성

Fig. 5과 Fig. 6은 각각 2층 공소결 단위전지 및 3층 공소결 단위전지의 성능을 나타낸다. 고체산화물 연료전지의 경우 반응기체 공급 후 바로 전지성능이 정상 상태에 도달하는 것이 아니라 정상상태의 성능을 얻기 위해서는 전극촉매입자의 안정화를 위한 유지시간이 필요하다. 그래서 단위전지를 정상운전하기 위해 24시간 예비 운전 후 전지성능을 측정하였다.

Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 2층 공소결한 단위전지의 성능은 608 mV, 328  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 200  $\text{mW}/\text{cm}^2$ 이었으며, 전류 단락법으로 구한  $iR$  drop을 제외할 경우

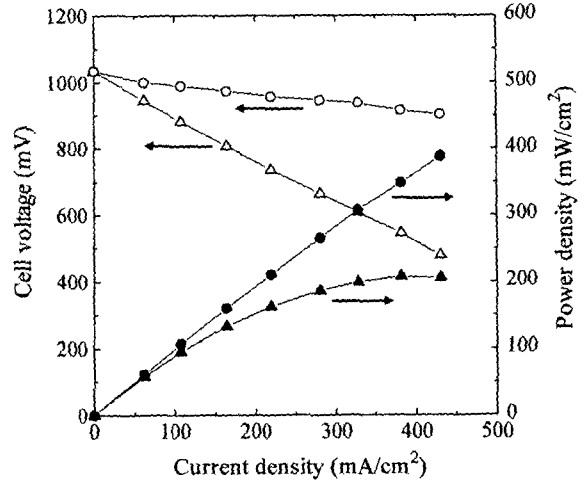


Fig. 5. Performance of the co-fired cell of two layers after operation of 24 h. ( $\Delta, \blacktriangle$ )  $iR$ -included; ( $\circ, \bullet$ )  $iR$ -free

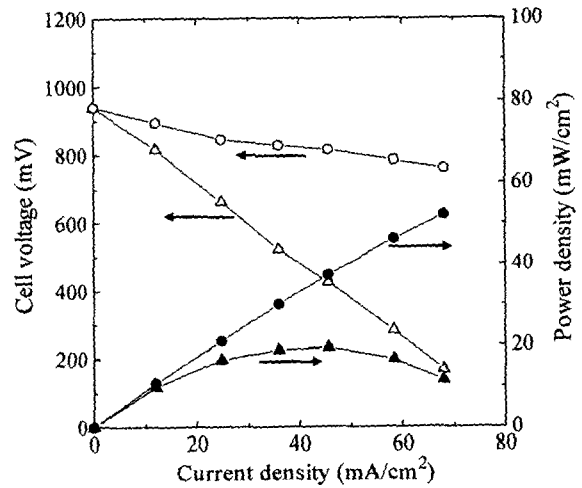


Fig. 6. Performance of the co-fired cell of three layers after operation of 24 h. ( $\Delta, \blacktriangle$ )  $iR$ -included; ( $\circ, \bullet$ )  $iR$ -free

단위전지 성능은 920 mV, 430  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 400  $\text{mW}/\text{cm}^2$ 이었다. 3층공소결 단위전지의 성능은 500 mV, 40  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 20  $\text{mW}/\text{cm}^2$ 이었으며,  $iR$  drop을 제외시킬 경우 성능은 750 mV, 70  $\text{mA}/\text{cm}^2$ 에서 53  $\text{mW}/\text{cm}^2$ 이었다. 전반적으로 단위전지의  $iR$  drop은 매우 큰 편이며, 2층 공소결한 경우 보다 3층 공소결한 단위전지의  $iR$  drop이 더 크게 나타났다. 3층 공소결한 단위전지의  $iR$  drop이 더 큰 이유는 2층 공소결한 단위전지에 비해 3층 공소결 전지는 공기극의 기체확산 지지체가 하나 더 부착되어 있기 때문인 것으로 생각된다. 즉 첨가적으로 형성된 공기극의 기체 확산전극은 전지내부저항을 증가시켜  $iR$  drop을 증가시키기 때문이다.<sup>8)</sup>

3.3. 공소결 전지의 과전압 특성

단위전지 내 각 전극의 분극 특성을 측정하기 위해 기준전극을 사용하였으며, 각 전극의 분극 즉 과전압은 전

류 단락법을 이용하여 평가하였다. Fig. 7과 Fig. 8은 각각 2층 및 3층 공소결한 단위전지의 분극특성을 나타낸다. 2층 공소결한 단위전지의 경우 연료극 및 공기극의 전극 과전압은 비교적 낮게 나타났으나 연료극쪽에 커다란 iR drop이 존재하였다. 연료극쪽의 iR drop은 연료극, 연료극의 기체 확산 지지체, 연료극의 전류 집전체에서의 접촉저항 증가, 구성요소간 계면에서의 균열생성 등에 의해 발생한다. 연료극은 Ni 양이 부피비로 37%이기 때문에 100 S/cm 이상의 높은 전기 전도도를 갖는다. 그러므로 연료극 자체에 의한 iR drop은 매우 작은

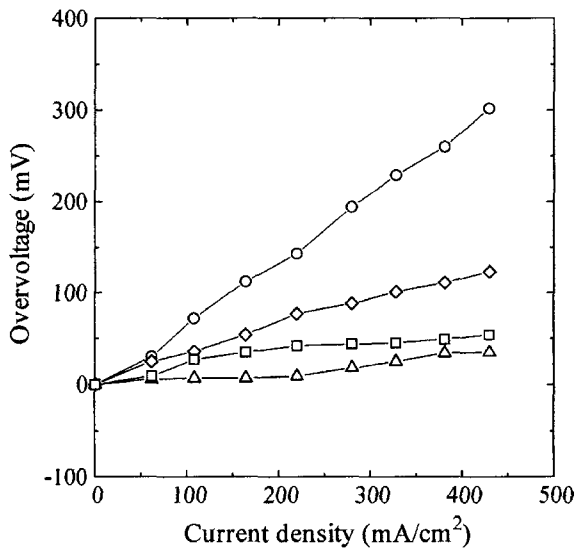


Fig. 7. Polarization characteristics of the co-fired cell of two layers after operation of 24 h. (○) iR drop in anode side; (◇) iR drop in cathode side; (□) cathodic overvoltage; (△) anodic overvoltage.

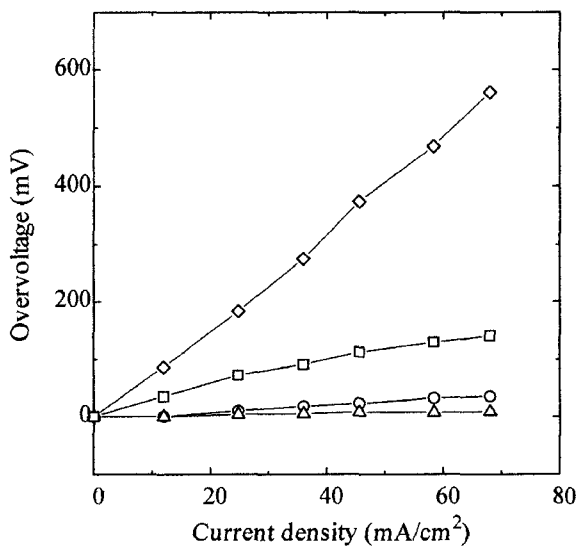


Fig. 8. Polarization characteristics of the co-fired cell of three layers after operation of 24 h. (◇) iR drop in cathode side; (○) iR drop in anode side; (□) cathodic overvoltage; (△) anodic overvoltage.

것으로 평가된다. 연료극쪽 기체확산 지지체의 iR drop 기여도를 알아보기 위해 전기 전도도를 4-probe법으로 측정하여 Fig. 9에 나타내었으며, 연료전지 운전온도인 1000°C에서 연료극쪽 기체확산 지지체의 전기전도도는 약 170 S/cm 이상의 높은 값을 가졌다. 이것은 연료극 기체확산 지지체의 iR drop이 매우 작다는 것을 의미한다. 또한 연료극 쪽의 전해질/연료극 계면과 연료극/기체확산 지지체의 계면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과, 균열은 생성되어있지 않았다.

그러므로 연료극쪽의 커다란 iR drop은 연료극쪽 전류 집전체의 접촉저항에 기인하는 것으로 생각된다. 현재의 단위전지 시스템에서는 연료극의 전류 집전체가 Pt 망과 Ni felt로 구성되어 있기 때문에 전류 집전체 자체의 전기 전도도는 높지만 전류집전체 사이의 접촉저항 및 전류집전체와 단위전지 사이의 접촉저항이 클 수 있다. 단위전지 시험시 전기적 접촉을 좋게 하기 위해 스프링으로 압력을 가해 주었으나, 스프링의 압축응력 완화로 접촉저항이 증가할 수 있다. 또한 접촉저항 증가는 전류 집전체와 전지사이에서 반응물 형성, 용융된 세라믹 밀봉재의 접촉계면으로의 이동 등에 생길 수 있다. 현재의 연구에서는 이러한 세부적인 요인들 가운데 어떤 것이 주된 요인이었는지 명확히 알 수 없으나, 상기 요인들이 복합적으로 작용하여 전류집전에서의 접촉저항을 증가시킨 것으로 판단된다.

2층 공소결한 단위전지와는 대조적으로 3층 공소결한 단위전지의 경우, 공기극쪽에 커다란 iR drop이 존재하였다. 2층 공소결 단위전지와 마찬가지로 3층 공소결 단위전지의 경우도 공기극쪽의 iR drop은 공기극, 공기극쪽 기체확산지지체, 전류 집전체의 접촉저항에 기인한다. 이것의 원인을 명확히 밝히기 위해 각각의 전기 저항을 측정 한 결과, 공기극의 전기전도도는 높고 전류집전체와 전지의 접촉저항은 낮게 나타났다. 그래서 공기극쪽의 높은 iR drop은 공기극의 기체확산 지지체에 기인하는 것

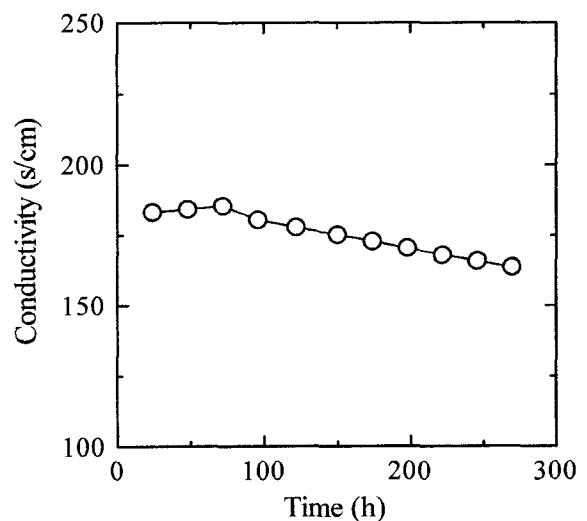


Fig. 9. Electrical conductivity of anodic gas distributor as a function of holding time, measured in H<sub>2</sub> at 1000°C.

으로 판단하였으며, 공기극쪽 기체확산 지지체의 전기전도도를 측정하여 Fig. 10에 나타내었다. 예상했던 바와 같이 1000°C 운전온도에서 공기극쪽의 기체확산 지지체의 전기전도도는 0.02 S/cm 로 매우 낮게 나타났다.

또한 3층 공소결한 단위전지의 공기극 과전압은 2층 공소결한 단위전지의 공기극과 전압에 비해 높게 나타났다. 이것은 2층 공소결 단위전지의 공기극이 1250°C의 낮은 온도에서 소결된 것인데 비해 3층 공소결 단위전지의 경우 공기극이 1380°C의 높은 온도에서 소결되었기 때문이다. 즉 공기극의 소결온도 차이가 과전압 차이를 발생시킨 것으로 생각되며, 소결온도가 높을 경우 공기극의 기공율이 증가하게 되고, 공기극 내 존재하는 Mn의 손실이 증가하게 되며,<sup>9,10)</sup> La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>과 SrZrO<sub>3</sub>와 같은 절연성 물질<sup>10)</sup>이 공기극과 전해질 계면에서 생성되기 때문이다.

3층 공소결한 단위전지의 경우 연료극쪽의 과전압과 iR drop은 2층 공소결한 경우와 동일하게 나타났다. 앞서 설명한 바와 같이 2층 공소결의 경우 전지 성능 손실은 전류집전체의 높은 접촉저항이 주된 요인이었으나, 3층 공소결의 경우는 연료극쪽의 높은 전기적 접촉 저항에 비해 공기극쪽의 기체확산 지지체의 전기 저항이 훨씬 높기 때문에 주된 전지 성능 손실 요인은 공기극의 기체확산 지지체이다. 따라서 3층 공소결 전지의 성능을 향상시키기 위해서는 공기극쪽 기체확산 지지체의 전기전도도를 우선적으로 개선해야 한다.

3.4. 단위전지 연속 운전 특성

단위전지 성능이 우수한 2층 공소결 전지를 연속운전 하였으며, 운전시간에 따른 전지 성능 특성을 Fig. 11에 나타내었다. 전지 성능은 150시간 운전 후 크게 감소하였으며, 연속운전에 따른 단위전지 성능저하 요인을 알아보기 위해 전류 단락법에 의해 각 전극의 iR drop과 과전압을 측정하였다. Fig. 12에 150시간 운전후 각 전극

의 과전압 특성 결과를 나타내었으며, 2층 공소결 전지는 연료극쪽에 iR drop이 매우 크게 나타났으며, 연료극의 전극 과전압도 큰 것으로 조사되었다. 시간에 따른 각 과전압의 변화를 보기 위해 24시간 운전 후 전지와 150시간 운전 후 전지의 과전압을 조사하였으며, 연료전지 작동 전류밀도인 100 mA/cm<sup>2</sup>에서의 값을 Table 2에 나타내었다.

각 전극의 반쪽전지의 과전압 거동을 보면, 대부분의 iR drop은 연료극쪽에서 발생하였다. 연속 운전시간 150 시간에서는 앞서 설명한 바와 같이 연료극 및 연료극의 기체확산 지지체는 여전히 높은 전기전도도를 가지기 때문에 연료극쪽의 iR drop은 접촉저항의 증가에 기인한

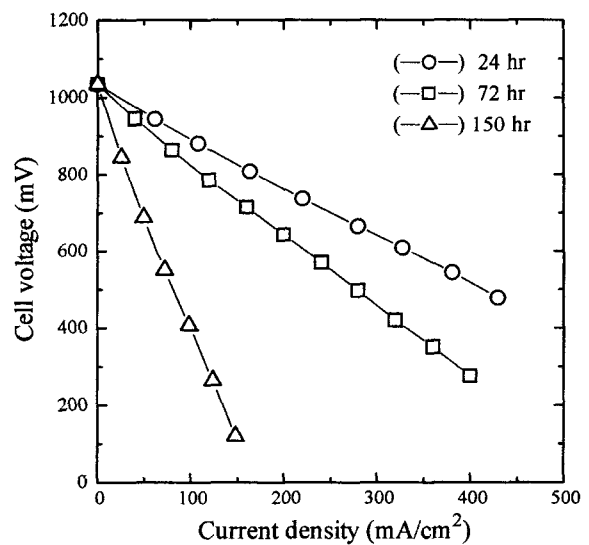


Fig. 11. Performance of the co-fired cell of two layers as a function of operating time.

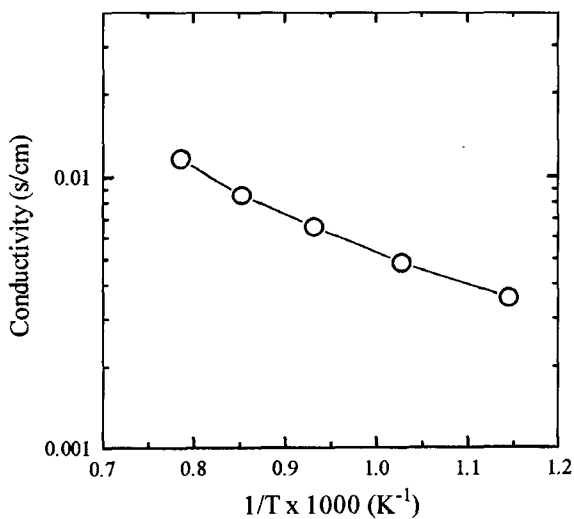


Fig. 10. Electrical conductivity of cathodic gas distributor as a function of temperature, measured in air.

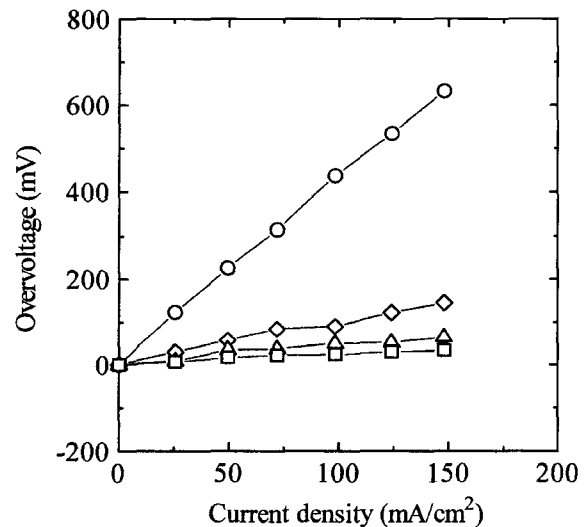


Fig. 12. Polarization characteristics of the co-fired cell of two layers after operation of 150 h. (○) iR drop in anode side; (◇) iR drop in cathode side; (△) anodic overvoltage; (□) cathodic overvoltage.

**Table 2.** Polarization resistance of the co-fired two layers's cell for two different operating times at 100 mA/cm<sup>2</sup>.

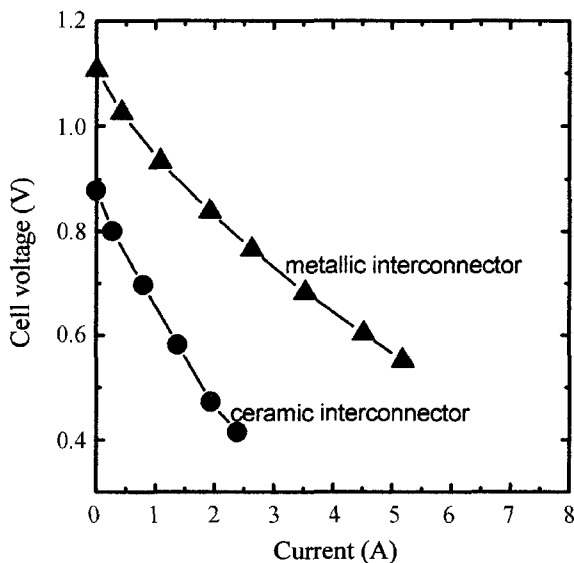
operating time (h)	iR drop (mV)		electrode overvoltage (mV)	
	anodic side	cathodic side	anode	cathode
24	67	33	7	25
150	443	91	50	26

것으로 판단된다. 연료극쪽의 접촉저항의 증가는 전류 집전체와 전지사이의 접촉압력의 감소, 또는 양극쪽 계면에서의 균열생성에 의해 발생된다. 연료극쪽에 균열이 존재할 수 있는 곳은 전해질/연료극, 연료극/연료극쪽 기체 확산 지지체의 계면이다. 단위전지를 24시간 및 150시간 운전한 후 주사전자현미경을 이용하여 이 계면들을 조사하였으나, 어떠한 미세균열도 발견하지 못하였다. 따라서 연료극쪽의 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 연료극쪽의 과전압 증가는 연료극내 Ni입자의 조대화에 기인한 것으로 생각된다. 즉 촉매로서 작용하는 Ni입자의 성장은 반응면적을 감소시킨다고 보고되고 있다.<sup>11,12)</sup>

**3.5. 대면적 단위전지의 성능 특성**

Fig. 13은 대면적 단위전지의 성능을 나타내고 있다. 단위전지의 겉보기 면적은 83 cm<sup>2</sup>이었으며, 전극반응의 유효면적은 50 cm<sup>2</sup>이었다. Ca도핑된 LaCrO<sub>3</sub>의 세라믹 연결재를 사용한 단전지의 경우 전지성능은 0.5 V, 1.7 A이었다. 내열성 인코넬 금속을 연결재로 사용한 단전지의



**Fig. 13.** Performance of the co-fired cell of two layers with an area of 83 cm<sup>2</sup> measured at operation condition of 1000°C in gas condition of H<sub>2</sub>+3 % H<sub>2</sub>O/air. Its effective area was 50 cm<sup>2</sup>.

경우 연결재로 내열성 금속재를 사용하였으며, 전지성능은 0.6 V, 4.5 A이었다. 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 시험 후 관찰한 결과 세라믹 연결재에 다량의 균열이 생성되었다. 이것은 연료전지 운전동안 발생한 열이 열전도도가 작은 세라믹 연결재로 통해 빨리 제거되지 않고 연결재 내에 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 금속 연결재를 관찰해 본 결과 산화피막이 대량 형성되어 있었다. 장시간 연속 운전할 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 18×10<sup>-6</sup> cm/cm·K이기 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 금속 소재의 개발이 요구된다. 이러한 관점에서 Cr 합금이 매우 유망한 것으로 생각되며, 현재 금속 연결재를 개발하기 위해서 Cr-LaCrO<sub>3</sub>의 서밋에 관한 연구가 진행 중에 있다.

**4. 결 론**

본 연구에서는 지지체식 평판형 고체산화물 연료전지의 기반 기술을 확보하기 공소결합에 의한 단위전지의 제조 및 성능 특성 연구를 수행하였으며, 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 공소결합에 의해 지지체식 대면적 평판형 고체산화물 연료전지를 성공적으로 제조할 수 있음을 확인하였다. 단위전지 제조시 발생하는 휨을 제거하기 위한 편평화 조건을 확립하였으며, 편평화 효과는 하중, 가열속도에 크게 의존하였다.
- 2) 전지성능은 2층 공소결한 단위전지의 경우, 0.6 V, 330 mA/cm<sup>2</sup>이었고 3층 공소결 전지의 경우는 0.5 V, 40 mA/cm<sup>2</sup>이었다. 전류 단락법으로 구한 iR drop을 제외할 경우 단위전지 성능은 2층 및 3층 공소결의 경우 각각 400 mW/cm<sup>2</sup>와 53 mW/cm<sup>2</sup>이었다.
- 3) 전류 단락법을 이용하여 단위전지의 분극 거동을 조



사하였으며, 2층 공소결한 단위전지의 경우 연료극 및 공기극의 전극과전압은 비교적 낮게 나타났으나 연료극쪽에 커다란  $iR$  drop이 존재하였다. 연료극쪽의  $iR$  drop은 전류집전체에서의 접촉저항의 증가에 기인하는 것으로 판단된다. 2층 공소결한 단위전지와는 대조적으로 3층 공소결한 단위전지의 경우, 공기극쪽에 커다란  $iR$  drop과 과전압이 존재하였다. 3층 공소결 전지의 경우 공기극쪽의 커다란 과전압은 공기극쪽 기체확산 지지체의 낮은 전기전도도가 주된 요인이었으며, 공기극의 과전압 증가는 공기극의 높은 소결온도와 관련 있는 것으로 생각된다.

4) 2층 공소결한 단위전지를 일정시간 연속 운전후 전지 성능은 크게 감소하였다. 연속운전에 따른 성능저하 요인을 분석하기 위해 단위전지의 임피던스를 측정하였으며, 전지성능 저하는 연료극쪽의  $iR$  drop 증가와 연료극의 과전압 증가에 의한 것으로 평가되었다. 또한 단위전지의 발전전류의 함수로써 교류임피던스를 측정한 결과, 발전전류 50 mA 이내에서는 단위전지의 전극반응은 활성화 과전압에 지배됨을 알 수 있었다.

5) 2층 공소결한 단위전지를 사용하여  $83 \text{ cm}^2$ 의 대면적 단위전지 시스템을 구성하고 성능시험을 수행하였으며, 최고 전지성능은 0.6 V, 4.5 A이었다. 세라믹 연결재를 사용한 경우에 비해 금속 연결재를 사용했을 때 높은 전지성능을 나타내었다.

## 참 고 문 헌

1. W. R. Grove, Phil. Mag. S.3, **14**(86), 127 (1939).
2. E. Baur and H. Preis, Z. Electrochem., **43**, 727 (1937).
3. D. T. Hooie, in Proceedings of 3rd International Symposium on Solid Oxide Fuel Cell (Honolulu, Hawaii, January 1993), eds. S. C. Singhal and H. Iwahara (The Electrochemical Society, Inc., USA, 1993) p.3.
4. 内田 聰, 土器屋正之, 福田 隆三, 燃料電池發電, 日本電氣學會 燃料電池運轉性調査專門委員會編, 74-103 (1994).
5. S. Elvangovan, J. J. Hartvigsen, S. C. Kung, R. W. Goettler and E. A. Barringer, in Proceedings of the 7th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cell (Tsukuba, Japan, February 2001), eds. H. Ypkoawa and S. C. Singhal (The Electrochemical Society, Inc., USA, 2001) p.94.
6. C. H. Hsueh, Robert D. Carneim, P. F. Becher and T. R. Armstrong, *ibid*, p.293.
7. Il-Young Seo *et al.*, Development of the Elementary Technology and the Stack Manufacturing Process of Solid Oxide Fuel Cell, MOCIE Report 971I301923FGI, 1998.
8. Rak-Hyun Song and M. Dokiya *et al.*, DENKI KAGAKU, **64**(6), 614 (1996).
9. T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, Dokiya, and I. Anzai, Solid State Ionics, **50**, 189 (1992).
10. N. Q. Minh and T. Takahashi, Science and Technology of Ceramic Fuel Cells, p.132, Elsevier, Amsterdam, (1995).
11. T. Shirakawa, S. Matsuda and A. Fukushima, in Proceedings of 3rd International Symposium on Solid Oxide Fuel Cell (Honolulu, Hawaii, January 1993), eds. S. C. Singhal and H. Iwahara (The Electrochemical Society, Inc., USA, 1993) p.464.
12. T. Norby, O. J. Velle, H. Leth-Olsen and R. Tunold, *ibid*, p.473.