

## 연료극 지지체식 원통형 고체산화물 연료전지의 성능 특성

송락현<sup>†</sup> · 송근숙

한국에너지기술연구원 수소연료전지연구부

### Performance Characteristics of Anode-Supported Tubular Solid Oxide Fuel Cell

Rak-Hyun Song<sup>†</sup> and Keun-Suk Song

Hydrogen and Fuel Cell Research Department, Korea Institute of Energy Research

(2004년 3월 23일 받음, 2004년 5월 12일 최종수정본 받음)

**Abstract** To improve the conventional cathode-supported tubular solid oxide fuel cell (SOFC) from the viewpoint of low cell power density, expensive fabrication process and high operation temperature, the anode-supported tubular solid oxide fuel cell was investigated. The anode tube of Ni-8mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub> (8YSZ) was manufactured by extrusion process, and, the electrolyte of 8YSZ and the multi-layered cathode of LaSrMnO<sub>3</sub>(LSM)/LSM-YSZ composite/LaSrCoFeO<sub>3</sub> were coated on the surface of the anode tube by slurry dip coating process, subsequently. Their cell performances were examined under gases of humidified hydrogen with 3% water and air. In the thermal cycle condition of heating and cooling rates with 3.33°C/min, the anode-supported tubular cell showed an excellent resistance as compared with the electrolyte-supported planar cell. The optimum hydrogen flow rate was evaluated and the air preheating increased the cell performance due to the increased gas temperature inside the cell. In long-term stability test, the single cell indicated a stable performance of 300 mA/cm<sup>2</sup> at 0.85 V for 255 hr.

**Key words** anode-supported tubular solid oxide fuel cell, preheating effect, thermal cycle, long-term stability

### 1. 서 론

고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)는 저공해, 고효율의 최첨단 발전시스템으로 각각의 구성요소들은 반응에 참여하지 않고 단지 공급되는 반응기체들 사이에서만 전기화학반응이 진행되므로 연속적으로 전기 에너지를 생산할 수 있는 발전 장치이다. 고체산화물 연료전지의 단전지는 중앙에 이온전도도가 높은 치밀한 전해질이 있고, 양쪽에 다공성으로 전기전도도가 높은 연료극과 공기극이 형성되어 있는 구조를 갖는다. 단전지 하나에서 얻어지는 전위차는 약 1 V 정도이기 때문에 발전용으로 사용하기 위해서 열화학적으로 안정한 단전지를 여러 개의 직렬 또는 병렬로 연결한 스택을 중심으로 발전 시스템이 구성된다. 정지형 분산전원 및 대형 발전시스템 전원은 가장 많이 개발되고 있는 분야로 Siemens-Westinghouse사는 가스터빈-증기터빈과 연계한 복합발전 시스템으로 시스템 효율을 극대화하였다.<sup>1,2)</sup> 최근에는 1-5 kW급 가정용 소형 발전시스템에 대한 연구개발도 활발히 진행되어 가스 보일러 대용으로 난방겸 전원을 공급할 목적으로 고체산화물 열병합 발전 시스템을

개발하여 실용화를 추진하고 있는 상황이다.<sup>3,4)</sup> 또한 ZrO<sub>2</sub> 계 전해질보다 이온전도도가 더 높은 CeO<sub>2</sub> 계, LaGaO<sub>3</sub> 계 등이 연구 개발되어 비교적 낮은 온도에서도 작동할 수 있는 소형 이동전원용 시스템 개발의 연구도 활발히 진행되고 있다.<sup>5,6)</sup>

고체산화물 연료전지는 기하학적으로 원통형과 평판형 구조로 나누어지며, 세라믹 소재로 이루어진 고체산화물 연료전지 특성상 원통형의 경우가 열 충격에 대한 저항성이 높고 대면적 셀의 제조가 용이하기 때문에 상용화에 근접한 상황이다. 반면에 평판형 구조는 셀을 판상으로 제조하여 적층하기 때문에 전력밀도가 높다는 장점을 갖고 있으나, 열충격에 대한 저항성이 낮고 대용량 스택의 제조가 어렵다는 단점을 갖고 있다. 그래서 많은 연구자들은 소형 및 중대형 발전 시스템을 목적으로 원통형 구조의 연구개발을 오랜 동안 수행해 왔으며, 현재는 실용화 단계에 근접해 있는 상황이다.<sup>4)</sup> 그러나 기존의 원통형 구조는 공기극 지지체를 바탕으로 제조되며, 공기극 소재로 이루어진 원통관을 압출하고 그 위에 전해질과 연료극을 순서적으로 코팅하여 셀을 구성하게 된다.<sup>1,4)</sup> 고체산화물 연료전지의 공기극으로 사용되는 LaSrMnO<sub>3</sub>은 1200°C의 낮은 온도에서 소결되어지는 반면에 공기극상에 코팅되는 전해질인 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized

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

ZrO<sub>2</sub>(YSZ) 및 연료극인 Ni-YSZ 서멧은 1400°C 이상의 높은 온도에서 소결되기 때문에 공기극 지지체로 구성된 종래의 원통형 구조는 원통관상에 코팅되어지는 전해질 및 연료극의 높은 소결온도로 인해 공기극의 촉매원소인 Mn의 손실을 초래하게 된다.<sup>1,7)</sup> 또한 기존의 공기극 지지체식 원통형 고체산화물 연료전지(cathode-supported tubular solid oxide fuel cell)는 치밀한 전해질을 얻기 위해서 100 μm의 두꺼운 전해질막을 코팅하기 때문에 공기극 지지체 원통형 전지는 성능이 300 mW/cm<sup>2</sup> 이하로 낮아 950°C의 높은 온도에서 작동하게 된다. 이러한 높은 작동온도는 고체산화물 연료전지의 스택을 구성하는 가스공급부 및 가스 매니폴드 등에 소요되는 주변 내열 금속소재의 가격을 상승시켜 고체산화물 연료전지의 수명과 가격을 상승시키는 요인으로 작용하게 된다.

본 연구에서는 기존의 공기극 지지체식원통형 고체산화물 연료전지의 여러 가지 단점을 해결하기 위해서 비교적 낮은 온도에서 작동이 가능하고 고출력을 얻을 수 있으며, 경제적으로 실용화가 가능한 연료극 지지체식 원통형 고체산화물 연료전지 구조(anode-supported tubular solid oxide fuel cell: AST SOFC)를 고안하여<sup>8)</sup> 그것을 제조하고 여러 가지 운전 성능 특성을 조사하고 분석하였다. 연료극 지지체 원통형 전지의 제조는 대량 생산이 용이하고 가격이 저렴한 습식 공정을 채택하여 제조하였으며, 기존의 운전온도에 비해 낮은 750°C 부근의 중저온 범위에서 단전지의 성능특성, 장기 안정성, 열 사이클 저항성 등을 조사하였다. 또한 75 cm<sup>2</sup> 이상의 대면적 단위전지를 제조하여 반응기체의 예열 특성과 전기 화학 반응에 필요한 최소 연료 유량 등을 조사하고 분석하였다.

## 2. 실험 방법

Fig. 1에 연료극 지지체식 원통형 단전지 제조 공정도를 나타내었다. 연료극 지지체관은 NiO (Junsei Chemical Co.)과 8 mol% Ytria-stabilized Zirconia(8YSZ, Tosoh Co.)를 이용하여 연료극 분말을 40 vol.% Ni-8YSZ가 되도록 정량하여 연료극 분말을 제조하였다. 다공성을 형성하기 위한 기공형성제로 활성탄, 그리고 압출성형을 위한 유기바인더 및 가소제, 윤활제를 첨가하여 혼련하고, 압출제의 점도와 균일성형을 위하여 일정량의 증류수를 혼합하여 압출용 페이스트(paste)를 제조하고 상온에서 시효한 후 압출하였으며, 지지체 제조에 관한 자세한 내용은

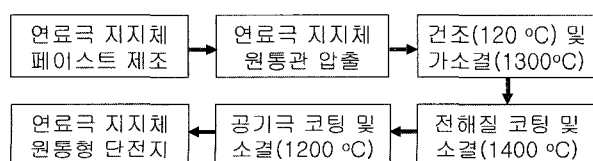


Fig. 1. Manufacturing procedure of anode-supported tubular solid oxide fuel cell.

은 기보고된 문헌상에 자세히 언급되어 있다.<sup>9)</sup> 압출된 성형체는 건조시 용매의 증발에 의한 휨 현상 및 균열을 방지하기 위하여 120°C에서 24시간 건조한 후 1300°C에서 가소결하였다. 이 연료극 지지체에 전해질 및 공기극 슬러리로써 polyvinyl butyral, Di-n-butylate, Triton-X, fish oil과 같은 유기물 첨가제와 Toluene, 2-propanol의 유기용매를 첨가한 슬러리를 제조하였다. 전해질은 8YSZ 슬러리에 반복 코팅 및 탈지(debinding) 후 약 25 μm의 두께로 슬러리 디핑 코팅하고 1400°C에서 공소결하였다. 그 다음 35 μm 두께의 다공성 공기극 층을 제조하였다. 공기극 물질인 LaSrMnO<sub>3</sub>(LSM), LSM-YSZ composite(LY), and LaSrCoFeO<sub>3</sub>(LSCF)는 고상반응법으로 합성하였고, 40 wt.% 8YSZ와 LSM의 복합체, LSM, LSCF 슬러리를 각각 제조하여 순서적으로 코팅하고 1200°C에서 소결하여 단전지를 완성하였다.

Fig. 2에 단위전지의 성능 특성을 조사하기 위한 개략도를 나타내었다. 길이 5 cm와 직경 1.6 cm인 연료극 지지체관 위에 전해질 층을 전체적으로 코팅하고 공기극 층을 길이 4 cm로 코팅하여 유효면적 20 cm<sup>2</sup>로 제조된 단위전지와 전류 집전체로 연료극과 공기극에 각각 Ni-felt와 Pt-mesh를 사용하였다. 단위전지의 성능특성은 DC electric load와 power supply를 이용하여 단위전지에 흐르는 전류밀도를 변화시키면서 전압의 변화를 측정하였다. 연료극 지지체식 원통형 구조와 전해질 자립막형 평판형 구조의 열사이클 특성을 비교 조사하기 위해 평판형은 약 200 μm의 YSZ 전해질 판위에 40 vol.% Ni이 함유된 8YSZ 서멧 연료극과 LSM 공기극을 두께 약 30 μm로 스크린 프린팅하여 운전온도인 1000°C까지 2~8°C/min의 속도로 승온 및 냉각하여 성능을 측정하였고, 같은 물질을 이용하여 연료극 지지체식 원통형 단위전지를 제조한 후 운전온도인 750°C까지 3.33°C/min의 속도로 승온 및 냉각하여 성능 특성을 조사하였다.

고체산화물 연료전지에서 반응기체의 적절한 유량을 결정하는 것은 연료의 효율적인 이용면에서 매우 중요하다. 본 연구에서는 연료전지 운전시 공급되는 적절한 수소유량 범위를 결정하기 위해 70~700 cc/min로 수소유량을 변화시키면서 전지의 성능변화를 조사하였다. 삼상계면을 증가시켜 전극의 활성화와 전류집전을 향상시키기 위하여 LY 9 μm/LSM 9 μm/LSCF 17 μm의 다층으로 공기극을 구성하였고 원통형 연료전지의 전지관 길이

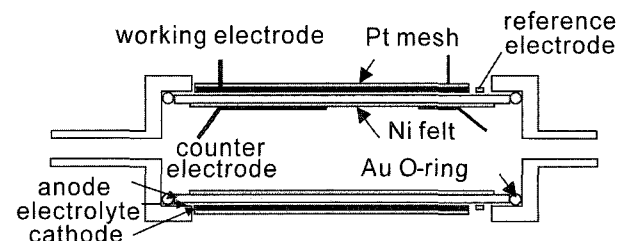


Fig. 2. Schematic diagram for performance test of the single cell.

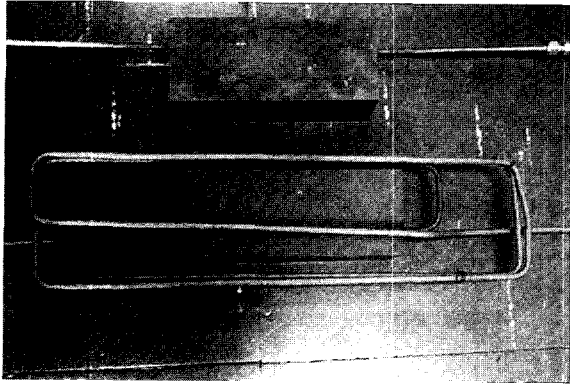


Fig. 3. Photo of the single cell frame with (bottom) and without (top) pre-heating air lines (3.2 m).

16 cm, 유효면적을  $75 \text{ cm}^2$ 로 확대하여 단위전지의 성능 시험을 수행하였고 이 때 이용된 수소와 공기의 유량은 각각  $1 \text{ l/min}$  및  $7.5 \text{ l/min}$ 이다. 공기 주입구에 직경 1/4 인치이고 길이 0.5 m와 3.2 m의 stainless steel 관을 각각 부착하여 상대적으로 유량이 많은 공기를 상온에서 직접 공급할 때와 예열하여 공급할 때 단위전지의 성능변화를 관찰하였다. Fig. 3에 대면적 단위전지 성능시험에 이용된 공기극의 프레임의 프레임을 나타내었다.

### 3. 결과 및 고찰

고체산화물 연료전지는 기동, 정지, 비상 정지시 고온의 운전온도와 상온사이에서 급속한 열이동이 발생하며 열 사이클 동안 연료전지의 각 구성요소는 열팽창의 차이와 열충격 등으로 손상을 받는다. 이러한 열사이클로부터 단위전지를 보호하기 위해서는 발전 시스템의 최적의 운전 조건이 확립되어야 한다. 가열과 냉각이 반복되는 열사이클 동안 전극 및 전해질로 구성된 단위전지 내부의 열응력은 열사이클에 따른 온도변화에 의존하며 이러한 열응력이 구성소재의 파괴 강도를 초과하게 되면 단위전지에 균열과 파괴가 발생하게 된다. 실제적으로 열응력 발생의 요인인 전해질 판 내 온도 분포는 소재의 열전도도, 판의 두께, 가열 및 냉각속도에 의존한다고 알려져 있다.<sup>10)</sup> 전해질의 열팽창 계수는  $10.8 \times 10^{-6} \text{ cm/cm} \cdot \text{K}$ , 공기극은 약  $11.2 \times 10^{-6} \text{ cm/cm} \cdot \text{K}$ , 연료극은  $12.5 \times 10^{-6} \text{ cm/cm} \cdot \text{K}$ 이기 때문에 열 사이클에 따른 각 구성 요소 간의 열팽창 차이에 의해 발생하는 열응력의 문제는 주로 전해질 판과 연료극 사이에서 일어난다. 가열시 구성 요소의 열팽창 차이에 의해 전해질에는 인장 응력이 발생되고 연료극에는 압축 응력이 발생되며 전해질과 공기극 계면에도 마찬가지로 응력이 발생되나 그 값은 전해질/연료극의 계면보다 작다.

Fig. 4는  $2^\circ\text{C/min}$ 의 속도로 1회 열사이클 시험 후 단위전지, 가스공급용 알루미늄 메니폴드, 가스 밀봉재로 구성되어 있는 자립막식 평판형 단위전지 시스템의 성능 변화를 나타낸 것이다. 열 사이클 전 단위전지 시스템의 개

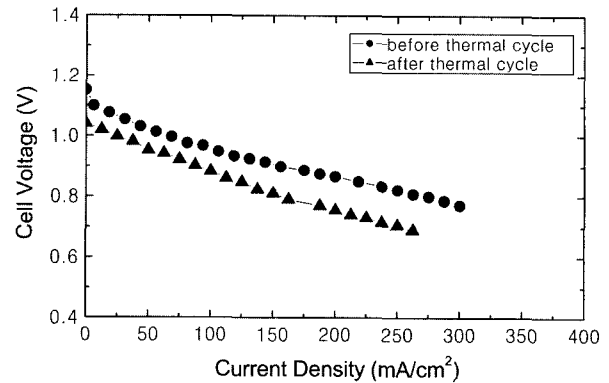


Fig. 4. Performance curves of the planar SOFC after thermal cycle test at heating and cooling rates of  $2^\circ\text{C/min}$  to  $1000^\circ\text{C}$ .

회로 전압은  $1.15 \text{ V}$ 이었으며, 성능은  $0.772 \text{ V}$ ,  $300 \text{ mA/cm}^2$ 이었다. 열 사이클 후 단위전지의 개회로 전압은  $1.04 \text{ V}$ 이었으며, 성능은  $0.7 \text{ V}$ ,  $250 \text{ mA/cm}^2$ 로 감소하였다. 비록  $2^\circ\text{C/min}$ 의 열 사이클 조건에서 단위전지가 파괴되지는 않았지만 상당한 성능 감소를 발생시킨다는 사실을 알 수 있다. 이러한 성능 변화는 앞서 설명한 바와 같이 전해질 판의 균열 발생에 따른 개회로 전압의 감소와, 또한 전극/전해질 계면에서의 열팽창계수의 차이로 인한 3상계면 면적의 감소<sup>7)</sup>와 밀접한 관련이 있는 것으로 생각된다. 또한 평판형 단전지 시스템의 경우, 운전온도인  $1000^\circ\text{C}$ 까지  $2^\circ\text{C/min}$ 의 속도로 승온 및 냉각하였을 때 파괴현상은 관찰되지 않았으나,  $3^\circ\text{C/min}$  이상으로 승온 및 냉각하였을 때 연료극 입구 쪽에서 단위전지의 파괴 현상이 관찰되었다. 본 연구에 사용된 단위전지 시스템은 counter flow이기 때문에 연료극의 입구에서 가장 높은 온도를 나타내었으며, 온도가 높은 영역에서는 다른 부분에 비해 열응력의 분포가 집중된다. 이로 인해 균열생성 및 전파를 유발시키고, 결국 단위전지의 파괴를 초래한 것으로 판단된다. 또한 평판형 단전지 자체만의 열 사이클 특성을 관찰하기 위해 승온 및 냉각 속도를 상승시키면서 시험을 수행하였으며,  $8^\circ\text{C/min}$ 으로 열 사이클 시험했을 때조차 파괴현상은 관찰되지 않았다. 비록 평판형 연료전지의 경우 본 연구의 승온 및 냉각 속도 범위 내에서 단위전지 자체의 열사이클 저항성은 비교적 우수하나, 단위전지 시스템의 열 사이클 저항성은 낮은 것으로 나타났다. 따라서 여러 개의 단전지 시스템으로 구성되어 있는 연료전지 본체의 열 사이클에 대한 운전 조건을 확립하기 위해서는 단전지 자체의 열 사이클 저항성에 비해 단전지 시스템의 열 사이클 저항성이 연료전지의 운전 조건을 결정짓는 주요 인자가 되는 것으로 사료된다.

연료극 지지체식 원통형 고체산화물 연료전지의 경우 평판형과 마찬가지로  $8^\circ\text{C/min}$ 의 열사이클 시험에서도 단위전지 자체는 파괴되지 않았다. 또한 원통형 고체산화물 연료전지의 단전지 시스템의 경우도 평판형의 임계 상승속도 보다 훨씬 높은  $3.33^\circ\text{C/min}$ 에서도 파괴 현상이

관찰되지 않았으며, 이것은 두께 1.9 mm의 연료극 지지체와 두께 각각 30 μm인 얇은 전해질과 공기극으로 이루어져 있는 원통형 구조의 기하학적인 요인과 밀접한 관련이 있는 것으로 생각된다. Fig. 5는 3.33°C/min의 승온 및 냉각속도로 열 사이클 시험동안 원통형 단위전지 성능특성 변화를 나타낸다. 5회의 열 사이클 시험 동안 단위전지의 개회로 전압은 약 1.06 V로 일정한 값을 유지하였으며, 이것은 단전지내 전해질의 파괴가 일어나지 않았음을 의미한다. 즉 전해질의 균열이 발생할 경우 균열사이로 가스의 혼합이 발생하여 전지의 개회로 전압은 크게 감소하게 되나, 균열 발생이 없을 경우 개회로 전압의 변화는 나타나지 않게 되는 것이다. 그러나 전지의 성능은 열 사이클 전에는 0.45 V, 600 mA/cm<sup>2</sup>이었고 열 사이클의 횟수가 증가함에 따라 전지성능은 약 11 mA/cm<sup>2</sup>씩 소량 감소하여, 5회 열 사이클 운전하는 동안 전지성능은 감소하여 약 544 mA/cm<sup>2</sup>의 전력밀도를 나타내었다. 열 사이클 시험 후 단전지의 미세구조를 관찰한 결과, 전지 내에 균열이 발생되지 않은 것이 확인되었다. 따라서 전지 성능의 감소는 앞서 설명한 평판형의 경우와 마찬가지로 전극/전해질 계면과 밀접한 관련성이 있을 것으로 생각된다. 실제 열 사이클 동안에 연료극의 Ni 촉매와 전해질인 YSZ계면사이에 관찰이 곤란한 미세한 균열의 발생 가능성이 보고되고 있으며, 공기극의 경우에도 마찬가지로 가능성이 제시되고 있다.<sup>7)</sup> 열 사이클 동안에 발생하는 계면에서의 열팽창율의 차이는 계면의 결합강도를 저하시켜 균열 발생가능성을 증가시킨다. 이로 인해 촉매, 전해질, 반응기체로 이루어진 3상계면의 면적과 전극내 전기전도도도가 점차 감소하게 되어 전지성능 저하가 발생하게 된다. 그럼에도 불구하고 본 연구의 결과로 미루어 보아, 자립막식 평판형 전지의 경우와 비교했을 때 연료극 지지체 원통형 구조가 열 사이클에 대한 저항성이 더 우수함을 확인할 수 있다.

연료로 공급되는 수소 유량의 변화에 따른 원통형 고체 산화물 연료전지의 단위전지 성능을 700°C에서 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. 단위전지의 성능시험을 위해 공급되는 수소의 유량이 증가됨에 따라 전지의 성능은 증가하다가, 420 cc/min에서는 0.6 V, 700 mA/cm<sup>2</sup>의 높은 성능을 나타내었고, 더 이상 유량을 증가시켜도 전지성능은 거의 일정하게 유지되었다. 이것으로부터 본 연구에서 제조된 원통형 전지의 경우, 전지성능을 최대로 얻기 위해 공급되어야하는 최적 수소유량은 전극면적 20 cm<sup>2</sup>을 고려할 때 21 cc/min · cm<sup>2</sup>임을 알 수 있다. 이러한 최적 수소유량을 초과하여 공급할 경우 연료전지에 과잉의 연료가 공급되어 발전 효율을 감소시키게 되며, 수소 유량이 적게 되면 전지성능이 저하되어 연료전지의 출력이 감소하게 된다. 또한 수소 유량 변화에 따른 전지성능 변화가 전류밀도가 큰 영역에서 더 큰 것으로 보아 전지 성능의 수소 유량 의존성은 농도과전압과 밀접한 관계가 있다는 것을 의미하며, 실제 농도과전압의 극단적인 현상으로 나타나는 전류밀도 증가에 따른 전지전압의

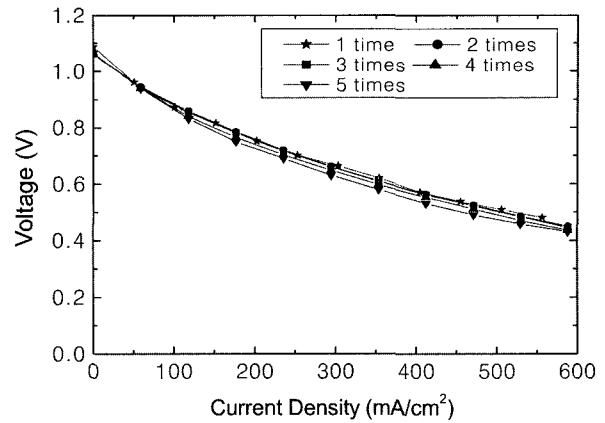


Fig. 5. Performance curves of the tubular SOFC after thermal cycle tests at heating and cooling rates of 3.33°C/min to 750°C.

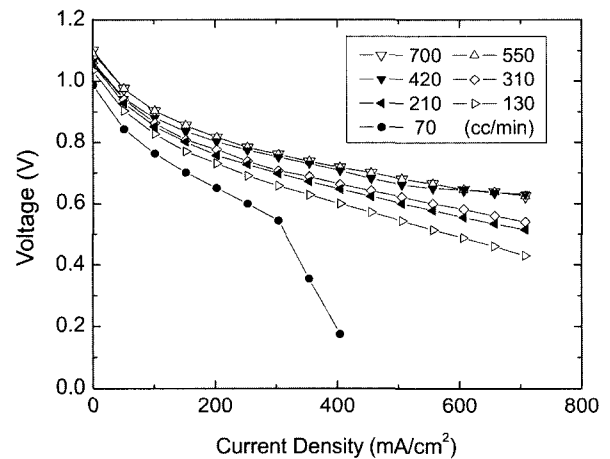


Fig. 6. Performance curves of the tubular single cell at 700°C as a function of hydrogen flow rate.

급속한 감소를 나타내는 전지성능곡선의 한계전류 밀도가 수소 유량 70 cc/min의 낮은 유량에서 관찰되었다.

고체산화물 연료전지의 연료극에서 일어나는 연료기체 (H<sub>2</sub>)의 산화반응, H<sub>2</sub> → 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> 을 고려하여, 연료인 수소 공급량에 따른 수소 이용률(Hydrogen utilization), U<sub>f</sub>는 다음과 같이 계산되어진다.

$$U_f = \frac{H_{2,consumed}}{H_{2,in}} \times 100 = 1.162 \times 10^{-2} I / H_{2,in}$$

여기에서 H<sub>2,in</sub>, H<sub>2,consumed</sub>, I는 각각 공급된 수소량(I/sec), 연료전지 반응에 소모된 수소량(I/sec), 발생된 직류전류(A)을 나타내며, 숫자 1.162 × 10<sup>-2</sup>는 패러데이 법칙으로부터 계산된 값이며, 상온, 상압 조건하에서 전류를 소모된 수소량으로 환산하는 인자이다. 공급되는 수소량을 수소이용률 측면에서 고려하면, 본 연구에서 단위전지의 수소 이용률은 약 25%에 해당된다. 이처럼 수소 이용률이 낮은 이유는 내경이 12 mm인 원통형 전지

의 경우의 경우 전기화학 반응에 참여하지 않고 원통관 내부로 관통되어 배출되는 수소가 많다는 것을 의미하며, 이것은 전기화학반응이 연료극과 전해질이 상존하는 계면인 원통관의 벽면에서만 일어나기 때문이다. 따라서 수소 이용율을 연료전지의 실용화 목표인 80% 정도<sup>4)</sup>로 높이기 위해서는 공급되는 원통관의 직경을 줄여서 반응에 참여하는 수소의 비중을 증가시키거나, 원통관 내부에 반응에 참여하지 않는 불필요한 수소의 흐름을 막기 위한 원통관 내부의 활용 방안에 대한 연구가 더욱 진행되어야 할 것으로 판단된다.

일반적으로 고체산화물 연료전지는 연료전지 반응 기체의 화학 양론비를 맞추기 위해서 공기의 유량을 수소에 비해 약 3배 정도 많이 공급한다. 이러한 많은 공기 유량의 공급으로 인해 공기의 온도가 연료전지의 반응온도에 영향을 미치게 된다. 본 연구에서는 공급시 반응공기의 온도가 연료전지의 성능에 미치는 영향을 조사하기 위해 유효면적  $75 \text{ cm}^2$ 를 갖는 단위전지에 약 3.2 m의 예열관을 부착하여 단위전지에 공급되는 반응 공기의 예열에 따른 단위전지의 성능을 조사하여 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 예열관이 있는 경우 전지의 성능은  $0.853 \text{ V}$ ,  $330 \text{ mA/cm}^2$ 이었으며, 예열관이 없이 상온으로부터 공기를 직접 연료전지에 공급한 경우  $0.68 \text{ V}$ ,  $330 \text{ mA/cm}^2$ 의 성능을 나타내었다. 즉 반응공기를 예열했을 경우 연료전지의 전력 밀도는 약  $60 \text{ mW/cm}^2$ 가 증가하였다. 현재의 연구에서 예열관 내의 예열된 공기의 온도를 직접 측정하기는 어려웠으나, 예열관이 부착되지 않은 전지의 경우 낮은 성능을 나타낸 것으로 보아 전지 성능 시험시 공기 유량계를 거쳐 공기 공급 관을 따라 직접 전지로 공급될 경우 연료전지의 전기화학반응을 일으키는 실제 작동온도는 상당히 낮을 것으로 생각되며, 온도에 따른 전지성능 감소 식,  $\Delta V(\text{mV}) = K(T_1 - T_2)(^\circ\text{C}) \times i(\text{mA/cm}^2)$ 으로 부터,<sup>4)</sup> 예열관 부착에 따른 온도 효과는 50도 이상 발생한 것으로 판단된다. 이때 K는 온도의존적 상수이다. 따라서 고체 산화물 연료전지의 경우 고온의 실제 작동 온도에서 높은 출력을 얻기 위해서는 예열관을 이용하여 연료전지에 공급되는 반응기체를 예열하는 과정이 반드시 수반되어야 할 것으로 판단된다.

제조된 원통형 고체산화물 연료전지의 연속운전 특성을 조사하기 위해  $700^\circ\text{C}$ 에서  $300 \text{ mA/cm}^2$ 의 일정한 전류밀도로 연속운전을 실시하였으며, 255시간 운전한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 이 단위전지의 초기 성능은  $0.65 \text{ V}$ 이었으나, 운전 시간이 경과함에 따라 전지성능은 약 10시간 까지는  $0.83 \text{ V}$ 로 급속히 증가하였으며, 그 후에도 서서히 증가하는 양상을 나타내었으며, 평균  $0.85 \text{ V}$ , 최고  $0.9 \text{ V}$ 의 성능을 보여주었다. 또한 운전 시험 시간 범위에서 비교적 안정한 성능을 유지함을 알 수 있다. 초기 성능의 급속한 증가 원인을 분석하기 위해 연료전지 성능에 미치는 인자인 구성 요소의 미세조직과 조성을 고려하여야 한다. 구성요소가 세라믹인 공기극, 전해질의 경우  $700^\circ\text{C}$ 의 낮은 연료전지 작동온도에서 급속한 미세조

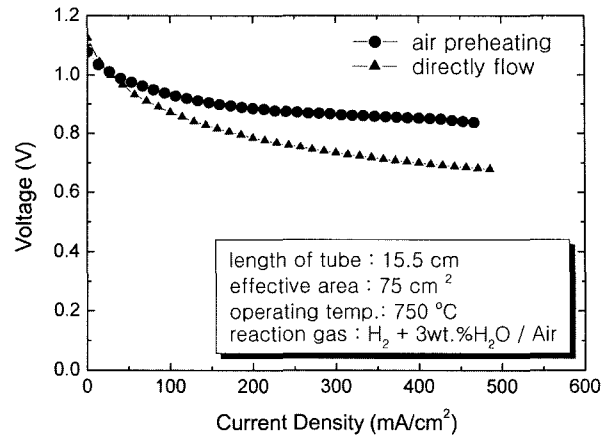


Fig. 7. Performance curves of the tubular single cell before and after air preheating.

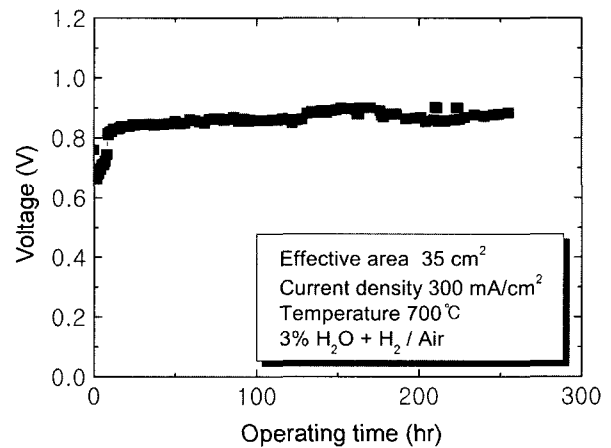


Fig. 8. Long term performance test of the tubular single cell.

직 변화 및 조성의 변화가 일어나지 않기 때문에 현재의 급속한 초기성능 변화한 관련이 없는 것으로 생각된다. 반면에 연료극의 경우, 촉매인 NiO는 연료인 수소가 공급될 경우 금속 Ni로 환원반응이 일어나 촉매 활성도를 증가시키며, 이러한 환원반응은 미세 기공으로부터 대기공까지 여러 가지 기공분포를 갖는 연료극 내에서 이루어지기 때문에 일정한 운전시간 내에서 초기 성능의 급속한 증가가 나타난 것으로 판단된다. 이러한 거동은 다른 연구자들과 일치된 결과<sup>1)</sup>를 나타내고 있다. 따라서 고체산화물 연료전지의 정상적인 운전에 앞서 연료극의 환원반응이 완전히 일어나게 하기 위해서는 일정한 시간이 경과되어야 하며, 이러한 절차 후 연료전지의 정상 출력이 이루어짐을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

연료극 지지체식 원통형 고체산화물 연료전지는 전해질 자립막식 평판형 고체산화물 연료전지의 임계상승 온도보다 빠른  $3.33^\circ\text{C/min}$ 의 승온 및 냉각속도의 열사이클 조건에서도 구성요소의 파괴현상은 관찰되지 않았고,

열 사이클의 횟수에 따른 전지성능 손실은 전해질 자립 막식 평판형 전지에 비해 매우 작게 나타났다. 또한 수소 유량에 따른 전지 성능 변화를 조사한 결과, 전지내경 12 mm인 원통형 연료전지의 전기화학 반응에 필요한 최소의 수소량은  $21 \text{ cc/min} \cdot \text{cm}^2$ 이며 이때 연료전지의 효율은 다소 낮았다. 이러한 낮은 수소 이용율은 원통관 내경을 통해 반응에 참여하지 않은 수소의 관통에 기인하는 것으로 판단된다. 따라서 수소 이용율을 증가시키기 위해서는 원통관의 직경 감소 또는 불필요한 내경 공간을 감소시켜야 할 것으로 사료된다. 원통형 연료전지의 반응공기 예열 효과를 조사한 결과, 반응 공기 예열이 전지성능을 증가시켰으며, 공기의 예열은 전지의 성능 증가에 중요한 인자로 작용하며, 고온 연료전지의 정상적인 출력 발생을 위해서는 예열이 반드시 수반되어야 함을 의미한다. 연료극 지지체 원통형 전지의 연속 운전 특성을 관찰한 결과, 약 10시간 정도 까지 초기성능의 급속한 증가가 관찰되었으며, 그 후 일정한 값을 유지하였다. 이러한 초기성능의 급속한 증가는 연료극의 환원 반응으로 발생하는 연료극의 반응면적의 증가에 기인하는 것으로 판단된다.

## 참 고 문 헌

1. N. Q. Minh and T. Takehiko, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cell*, p.233, Elsevier Science, Amsterdam, (1995).
2. S. C. Singhal, in *Proceedings of the 6th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells* (Honolulu, Hawaii, October 1999), eds. U. Stimming, S. C. Singhal and H. Tagawa (Electrochemical Society, Inc., 1999) p.39.
3. R. Diethelm and M. Schmidt, *IBID*, p.60.
4. *Fuel Cell Handbook*(DOE/NETL-2002/1179), 6th ed., EG&G Technical Services, Inc., Science Application International Cooperation, (2002).
5. G. A. Tompsett, C. Finnerty, K. Kendall, T. Alston and N. M. Sammes, *J. Power Sources*, **86**, 376 (2000).
6. W. Winkler and H. Lorenz, *J. Power Sources*, **105**, 222 (2002).
7. R.-H. Song, T. Horita, N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa and M. Dokiya, *Denki Kagaku*, **64**(1), 614 (1996).
8. R.-H. Song, D.-R. Shin, E.-Y. Kim and H. Yokokawa, U.S. Patent, 6,436,565 B1, Aug. 20 (2002).
9. K.-S. Song, R.-H. Song and Y.-E. Lim, *Kor. J. Mater. Res.*, **12**(9), 691 (2001).
10. R.-H. Song, E.-Y. Kim and D.-R. Shin, *J. New Materials for Electrochemical Systems*, **2**(2), 137 (1999).