

Cell Design for Mixed Gas Fuel Cell

Byung-Tak Park and Sung Pil Yoon[†]

Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received November 1, 2005; Accepted November 21, 2005)

혼합가스 주입형 연료전지를 위한 전지 디자인

박병탁 · 윤성필[†]

한국과학기술연구원 연료전지센터

(2005년 11월 1일 접수; 2005년 11월 21일 승인)

ABSTRACT

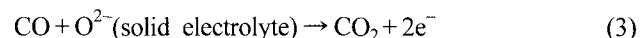
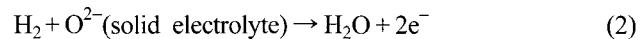
In this study, we fabricated honeycomb type Mixed-Gas Fuel Cell (MGFC) which has advantages of stacking to the axial direction and increasing volume power density. Honeycomb-shaped anode with four channels was prepared by dry pressing method. Two alternative channels were coated with electrolyte and cathode slurry in order to make cathodic reaction sites and the others were filled with partial oxidation (POX) catalyst to increase fuel conversion. Furthermore we employed the sol-gel technique which can increase cell performance and decrease carbon coking.

Key words : Mixed-gas fuel cell, Solid oxide fuel cell, Honeycomb, Partial oxidation

1. 서 론

전통적인 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, 이하 SOFC)시스템은 연료극과 공기극에 공급되는 가스의 혼합을 막기 위해 작동온도구간에서 유리화될 수 있는 글래스 혹은 그 혼합물이나 금이나 실버와 같은 비교적 저온에서 연화되는 금속재를 사용해 가스를 분리시킨다. 이러한 밀봉 재료의 사용은 구조상의 복잡성을 가중시키고 고온에서의 장기운전이나 열주기(thermal cycle) 운전 중에 다른 구성요소와의 반응성 및 안정성 등에 문제가 되어왔다.¹⁻³⁾

최근 들어 많은 연구그룹에 의해 탄화수소와 산소의 혼합가스를 연료로 사용하여 전극으로 사용되는 측매의 선택적 특성을 이용한 혼합가스형(mixed gas) 또는 단실형(single chamber)이라 불리는 SOFC의 가능성이 제시되었다.⁴⁻⁹⁾ 이는 음극으로 사용되는 전극물질이 식(1)에서와 같이 메탄과 공기의 혼합가스를 부분산화(Partial oxidation, POX)반응을 통해 H₂, CO의 환원성 가스를 생성하게 되고, 반응식(2), (3)에서와 같이 음극에 연료를 공급하게 된다.



이와는 반대로 양극으로 사용되는 전극물질은 반응식(1)에 대해 불활성이므로 반응식 (4)에서와 같이 산소를 공급하게 되어 전극 양단에 기전력이 발생된다.



이러한 혼합가스형 연료전지는 탄화수소의 직접 내부 개질의 잇점과 기존의 평판형 SOFC와 비교해 밀봉부분이 필요하지 않은 시스템의 단순함을 장점으로 가지고 있다. 그러나 탄화수소를 연료로 사용하여 작동하는 SOFC는 크게 연료가스로 부터의 탄소침적이 큰 문제가 되며, 이러한 탄소침적을 제거하기 위해 연료에 수증기를 포함시키는 방법을 사용하는데 이는 고체산화물 연료전지의 보조전원이나 휴대용 전원장치로의 응용에 부피와 복잡성을 배가 시키는 단점으로 지적되고 있다. 이러한 점에서 많은 연구자들은 소위 탄소침적이 없이 탄화수소를 직접 연료로 사용하고자 하는 노력을 경주해 왔다. 본 연구에서는 하니컴형 단위전지에 콜-겔 코팅을 통한 전극 표면 개질^{10-12,14)}과 음극 훌에 POX 측매를 채운 새로운 전지 디자인에 대한 성능 평가를 실시하였다. Fig. 1은 하니컴 형태의 MGFC의 개략적인 작동원리를 나타낸 것이다.

[†]Corresponding author : Sung Pil Yoon
E-mail : spyoon@kist.re.kr

Tel : +82-2-958-5276 Fax : +82-2-958-5199

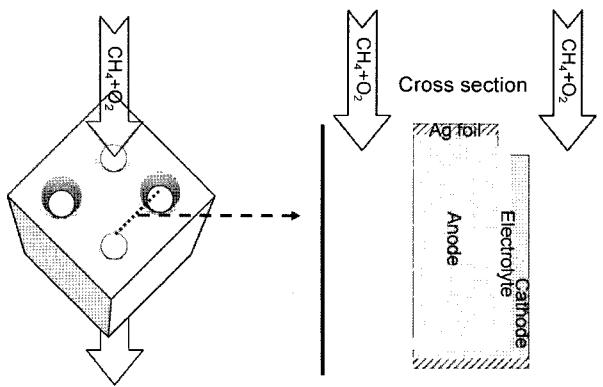


Fig. 1. Schematic illustrations of honeycomb-shape MGFC.

2. 실험 방법

본 실험에서는 두 쌍의 전극이 형성된 총 4개의 홀을 가지고 있는 하니컴 형태의 MGFC(이하, honeycomb)와 줄-겔 코팅과 POX 촉매를 적용한 하니컴형 MGFC(이하, modified honeycomb)가 준비되었다. Fig. 2는 이와 같이 준비된 하니컴형 혼합가스연료전지 제조방법을 간략히 나타낸 것이다.

2.1. 하니컴형 MGFC의 준비

적당한 기공률을 갖는 음극지지체를 준비하기 위해 70NiO/30YSZ와 graphite(1 – 2 μm , Aldrich)분말을 각각 65/35 Vol%의 비율로 습식밀링 한 후 전조하여 음극 물질을 준비하였다. 준비된 음극물질은 적당한 기계적 강도유지와 전해질 코팅을 위해 일축가압 성형 후 1250°C에서 2시간 동안의 가소결을 실시하였다. 이와 같이 준비된 하니컴형태의 음극 지지체는 음극으로 사용될 홀을 선택적으로 마스킹 한 후 8YSZ(8 mol% Yttria Stabilized Zirconia, Tosoh, TZ8Y) 전해질 분말이 잘 분산된 슬러리로 코팅하였

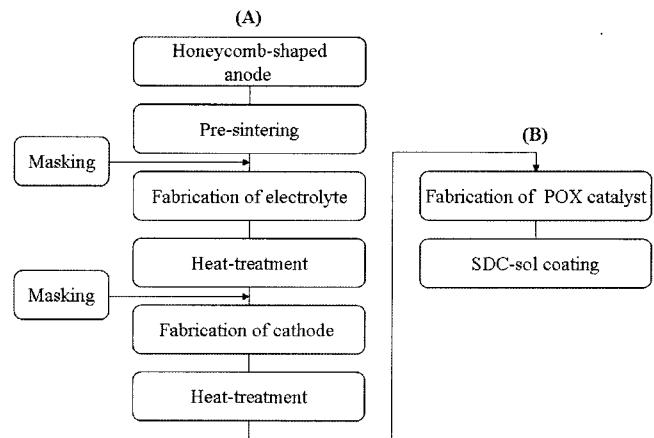


Fig. 2. Schematic flow chart for honeycomb-shape MGFC fabrication; ((A) only: Unmodified, (A)+(B): Modified honeycomb-shape MGFC).

다. 적당한 두께의 전해질 형성을 위해 위의 과정이 반복 실시되었다. 이와 같은 전해질 코팅 과정 이후 1400°C에서 2시간 동안 소결하여 치밀한 구조의 박막 전해질을 음극 지지체 위에 형성시켰다. 치밀하게 형성된 전해질 층 위에 양극물질을 형성하기 위해 동일한 방법으로 음극으로 사용될 홀을 선택적으로 마스킹 한 후 LSM 슬러리를 코팅하고, 1100°C에서 2시간 동안 소결하였다. Fig. 3(A)는 위와 같이 형성된 하니컴형태의 단위전지의 SEM 사진이며 5 μm 두께의 치밀한 전해질 막이 형성되었음을 알 수 있다. Fig. 3(B)는 이와 같이 준비된 음극지지형 단위전지의 음극을 700°C 환원분위기에서 환원시킨 후 측정한 기공크기 분포에 대한 결과이며 환원 후 약 35.8%의 기공율과 0.37 μm 의 평균 기공을 가지고 있는 음극이 준비되었음을 알 수 있었다.

2.2. Modified 하니컴형 MGFC의 준비

Modified 하니컴형 MGFC를 제조하기 위해 2.1절에서

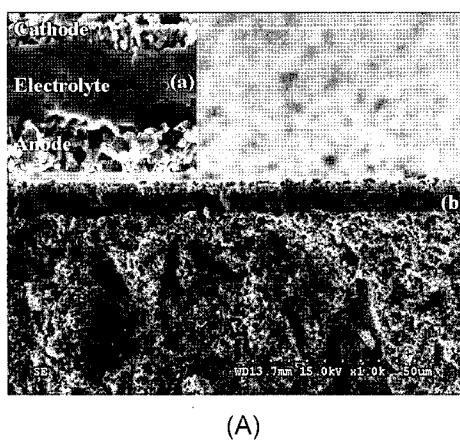
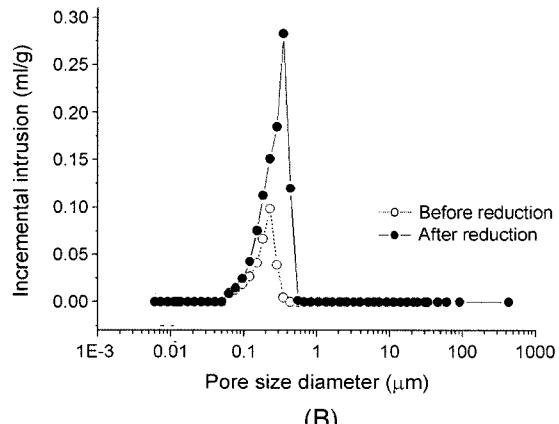


Fig. 3. SEM image of the honeycomb-shaped SOFC single cell (A), NiOYSZ honeycomb-shaped anode sintered at 1400°C for 2 h (in Air) and NiYSZ honeycomb-shaped anode reduced at 700°C for 2 h (in H_2+N_2) (B).



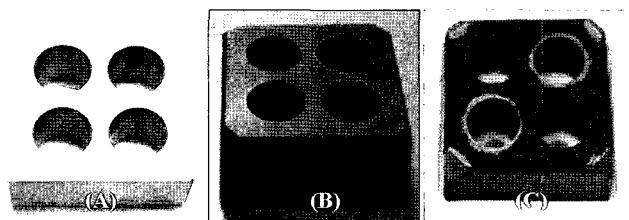


Fig. 4. Honeycomb-shaped SOFC; pre-sintered anode (A), electrolyte coated anode (B), and honeycomb-shaped SOFC coated with cathode (C).

기술한 것과 동일한 과정을 통해 준비된 하니컴형태의 단위전지에 Fig. 2(B) 이하에 해당하는 과정이 추가 실시되었다. 연료전환율을 높이기 위해 체인모양의 입자형태를 갖는 Ni powder(Inc Type 255)를 음극이 형성된 훌에 채우고, SDC 줄을 4회 코팅한 후 700°C에서 2시간 동안 소결하는 과정을 거쳤다. 사용된 SDC 줄은 세리아 콜로이드(CeO₂ colloidal dispersion, 0.01–0.02 μm particles in H₂O, Alfa Aesar)용액에 질산화사마륨(Sm(NO₃)₃ · 6H₂O, 99.9%, Aldrich)을 첨가하여 준비된 20 mol% 사마리움이 첨가된 SDC줄(Sm Doped Cerial sol)로 준비하였다. 최종적으로 1.5 cm² 반응면적을 가지는 하니컴형태의 단위전지가 준비되었으며, Fig. 4는 음극지지형으로 제조된 하니컴형태의 단위전지 사진이다.

2.3. Measurement of Single Cell Performance

단위전지 성능측정에 사용된 음극 물질은 니켈산화물과 YSZ의 혼합물로 단위전지 작동온도인 500°C까지 200 ml/min의 air를 공급하다가 운전온도에 도달 후 실제 운전조건인 메탄과 산소의 혼합비(이하, R_{Mix})가 0.88이 되도록 혼합가스로 바꾸어 주었다. 혼합가스조건에서 unmodified 하니컴형 단위전지와 modified 하니컴형 단위전지의 I-V 특성과 교류임피던스 분석을 실시하였으며, 집전을 위해 양쪽 전극 모두에 은 호일(Ag foil)이 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

Shao는¹³⁾ 그의 혼합가스형 연료전지실험에서 음극과 양극이 마주보게 두 개의 단위전지를 배치하여 스텝을 형성할 경우 음극에서의 부분산화반응을 통해 생성된 “H₂” 및 “CO”와 같은 환원성 가스가 양극의 산소와 반응하게 되어 전지의 개회로 전압이 “0”에 가깝게 된다고 보고하였다. 본 실험에서 준비된 하니컴형태의 MGFC는 연료공급 방향과 형성된 전극이 평행하게 구성되어 있으며 치밀한 전해질 막을 사이에 두고 있는 독립적인 가스 반응 공간을 확보하고 있다.

위와 같이 준비된 하니컴형 단위전지는 모두 5 μm 두께의 YSZ 전해질 층이 형성된 단위전지이며 음극과 양

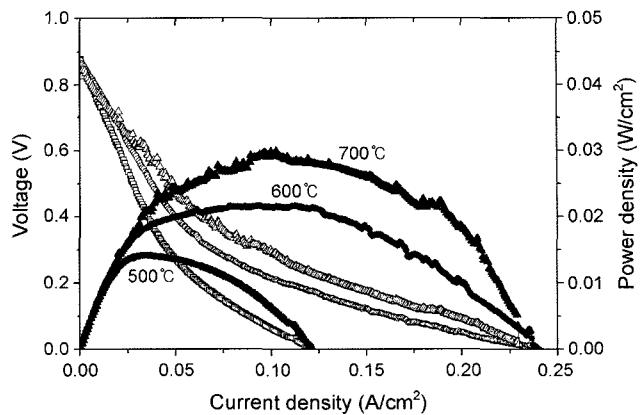


Fig. 5. I-V characteristics of the unmodified honeycomb-shaped MGFC.

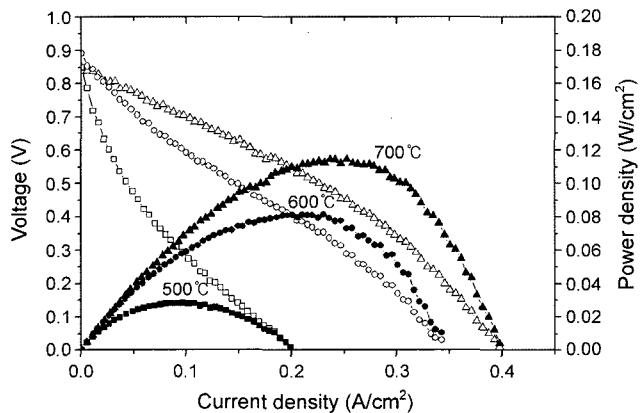


Fig. 6. I-V characteristics of the modified honeycomb-shaped MGFC.

극은 모두 은 호일을 사용하여 집전하였다. 운전조건은 R_{Mix}=0.88, 214 ml/min의 메탄과 산소의 혼합가스를 사용하여 500–700°C 온도구간에서 단위전지 성능을 평가하였다. Fig. 5는 unmodified 하니컴형 단위전지를 메탄과 산소 분위기 하에서 전극 분극과 전류밀도를 측정한 것으로 500°C, 600°C, 그리고 700°C에서 각각 0.89 V, 0.84 V, 그리고 0.84 V의 개회로 전압을 보였다. 이러한 unmodified 하니컴형 단위전지는 700°C에서 30 mW/cm²의 최대 전류밀도를 보였다. 이와는 달리 Fig. 6의 modified 하니컴형 단위전지의 경우 700°C에서 115 mW/cm²의 최대 전류밀도를 보였고, 500°C, 600°C, 그리고 700°C 각각의 운전온도에서 0.87 V, 0.87 V, 그리고 0.82 V의 개회로 전압을 보였다. Fig. 7은 700°C에서 측정한 두 하니컴형 단위전지의 분극곡선과 전류밀도를 비교한 것으로 그림에서와 같이 2.3절에서 기술한 과정을 통해 제조된 modified 하니컴형 MGFC의 경우 약 3.8배의 전지성능이 증가한 것을 알 수 있었다. 이러한 효과는 동일한 실험조건에서 측정한 두 단위전지의 교류 임피던스 실험에서도 관찰되는

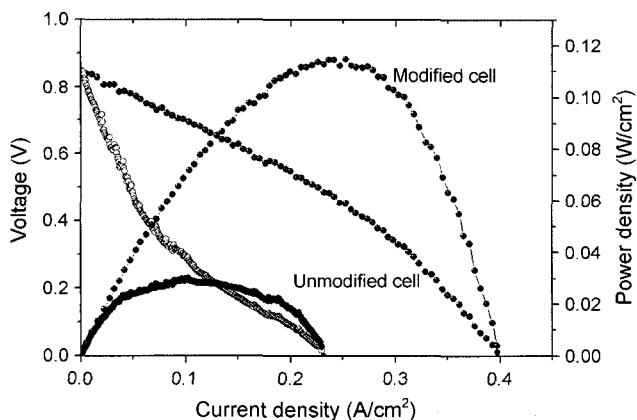


Fig. 7. Comparison of honeycomb-shaped MGFC performance at 700°C.

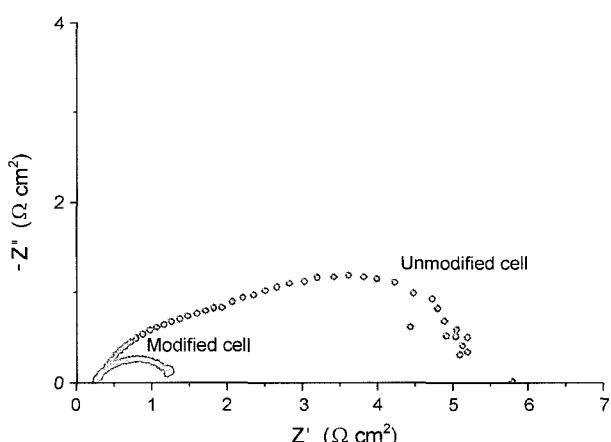


Fig. 8. Comparison of impedance spectra at 700°C.

데 Fig. 8에서와 같이 전해질 저항은 동일한 반면 전극의 분극저항이 5배정도 감소한 것을 알 수 있었다.

우리는 이전 실험¹⁴⁾을 통해 음극의 미세구조에 SDC 콜-겔 코팅을 실시함으로써 탄소의 증착을 방지할 수 있음을 보고한바 있다. 이는 잘 알려진 바와 같이 세리아의 산소저장 능력에 기인한 것으로 탄화수소의 산화반응에도 높은 촉매 활성을 제공하는 것으로 보고 된 바 있다.¹⁵⁻¹⁷⁾ 이전 실험에서 우리는 동일하게 20 mol%의 사마리움이 도핑된 세리아콜을 사용하여 Ni/YSZ 음극에 코팅을 실시하였으며 메탄과 공기의 혼합가스 분위기에서 운전하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

- SDC 콜-겔 코팅을 실시한 단위전지를 700°C의 작동 온도와 개회로전압상태에서 500시간 동안 운전한 후 EPMA(Electron Probe Microscopic Analysis) 분석방법을 통해 카본 맵핑을 실시한 결과 음극과 전해질계면 사이에서 탄소증착이 관찰되지 않았다.
- 기체크로마토그래피 분석을 통해 코팅을 실시한 음극과 코팅을 실시하지 않은 음극의 반응 후 가스함량을

분석한 결과 코팅을 실시한 경우 수소와 일산화탄 소의 함량이 보다 안정적이었다.

위의 결과들을 통해 음극의 미세구조에 SDC 콜을 사용하여 표면개질을 실시할 경우 증가된 삼상계면에 기인한 전극 분극의 감소와 더불어 세리아의 우수한 산소저장능력에 기인한 카본증착 감소의 두 가지 효과가 있음을 기대할 수 있다. 본 실험에서는 아직 장기운전을 실시하지 못한 관계로 탄소 침적에 의한 성능저하는 관찰하지 못하였지만 향후 장기운전 및 스택 운전에서 세리아 코팅 연료극의 탄소 침적 억제에 대한 효과를 확인하도록 하겠다.

4. 결 론

본 실험에서는 일반적인 SOFC 구성요소인 Ni/YSZ|YSZ|LSM을 사용하여 하니컴 형태의 단위전지를 제조하였으며 혼합가스 분위기 하에서 단위전지의 성능을 평가하였다. Modified 하니컴형 연료전지의 경우 SDC 콜 코팅을 통해 늘어난 삼상계면과 음극의 홀에 형성된 POX 촉매의 효과로 인해 700°C에서 115 mW/cm²의 전류밀도를 보여 unmodified 하니컴형 연료전지와 비교해 4배 가까운 성능향상을 확인할 수 있었다. 하니컴형 연료전지는 그 기하학적 특징으로 인해 Z축으로의 스택형성이 용이하고 혼합가스의 전극 촉매 반응 후 생성된 반응가스의 혼합을 최소화 시킬 수 있어 전위손실을 최소화 할 수 있는 한편 음극 홀에 POX개질 촉매를 채움으로써 연료의 전환율을 높일 수 있는 장점이 있을 것으로 기대되며, 향후 추가적인 실험을 통하여 스택운전의 가능성을 확인하도록 하겠다.

REFERENCES

1. A. Khandkar, S. Elangovan, and J. Hartvigsen, "Progress in Planar SOFC Science and Technology," *Ceram. Trans.*, **65** 263-78 (1996).
2. H. Yokokawa, N. Sakai, T. Horita, and K. Yamaji, "Recent Developments in Solid Oxide Fuel Cell Materials," *Fuel Cells*, **1** [2] 117-32 (2001).
3. R. N. Singh, "High Temperature Seals for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **25** [3] 299-308 (2004).
4. T. Hibino, S. Wang, S. Kakimoto, and M. Sano, "Single Chamber Solid Oxide Fuel Cell Constructed from an Yttria-Stabilized Zirconia Electrolyte," *Electrochim. Solid-State Lett.*, **2** 317-19 (1999).
5. T. Hibino, A. Hashimoto, T. Inoue, J. Tokuno, S. Yoshida, and M. Sano, "Single-Chamber Solid Oxide Fuel Cells at Intermediate Temperatures with Various Hydrocarbon-Air Mixtures," *J. Electrochim. Soc.*, **147** 2888-92 (2000).
6. T. Hibino, A. Hashimoto, M. Yano, M. Suzuki, S. Yoshida,

- and M. Sano, "High Performance Anodes for SOFCs Operating in Methane-Air Mixture at Reduced Temperatures," *J. Electrochem. Soc.*, **149** A133-36 (2002).
7. T. Hibino, H. Tsunekawa, S. Tanimoto, and M. Sano, "Improvement of a Single-Chamber Solid-Oxide Fuel Cell and Evaluation of New Cell Designs," *J. Electrochem. Soc.*, **147** 1338-43 (2000).
 8. I. Riess, P. J. vander Put, and J. Schoonman, "Solid Oxide Fuel Cells Operating on Uniform Mixtures of Fuel and Air," *Solid State Ionics*, **82** 1-4 (1995).
 9. T. W. Napporn, X. Jacques-Bedard, F. Morin, and M. Meunier, "Operating Conditions of a Single-Chamber SOFC," *J. Electrochem. Soc.*, **151** A2088-94 (2004).
 10. S. P. Yoon, J. Han, S. W. Nam, T-H. Lim, I-H. Lim, I-H. Oh, S-A. Hong, Y-S. Yoo, and H. C. Lim, "Performance of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cell with $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ Cathode Modified by Sol-Gel Coating Technique," *J. Power Sources*, **106**, 160-66 (2002).
 11. S. P. Yoon, S. W. Nam, S-G. Kim, S-A. Hong, and S-H. Hyun, "Characteristics of Cathodic Polarization at Pt/YSZ Interface without the Effect of Electrode Microstructure," *J. Power Sources*, **115** 27-34 (2003).
 12. S. P. Yoon, J. Han, S. W. Nam, T-H. Lim, S-A. Hong, and S-H. Hyun, "Effect of Electrode Microstructure on Gas-Phase Diffusion in Solid Oxide Fuel Cells," *Solid State Ionics*, **166** 1-11 (2004).
 13. Z. Shao, S. M. Hail, J. Ahn, P. D. Ronney, Z. Zhan, and S. A. Barnett, "A Thermally Self-Sustained Micro Solid-Oxide Fuel-Cell Stack with High Power Density," *Nature*, **435** 795-98 (2005).
 14. S. P. Yoon, J. H. Han, S. W. Nam, T-H. Lim, and S-A. Hong, "Improvement of Anode Performance by Surface Modification for Solid Oxide Fuel Cell Running on Hydrocarbon Fuel," *J. Power Sources*, **136** 30-6 (2004).
 15. J. B. Wang, J-C. Jang, and T-J. Huang, "Study of Ni-Samaria-Doped Ceria Anode for Direct Oxidation of Methane in Solid Oxide Fuel Cells," *J. Power Sources*, **122** 122-31 (2003).
 16. Y. Li, Q. Fu, and M. Flytzani-Stepanopoulos, "Low-Temperature Water-Gas Shift Reaction over Cu- and Ni-Loaded Cerium Oxide Catalysts," *Appl. Catal. B: Environ.*, **27** 179-91 (2000).
 17. Q. Zhang, Y. Qin, and L. Chang, "Promoting Effect of Cerium Oxide in Supported Nickel Catalyst for Hydrocarbon Steam-Reforming," *Appl. Catal.*, **70** 1-8 (1991).