

Fabrication of Solid Oxide Fuel Cells via Physical Vapor Deposition with Electron Beam: II. Unit Cell Performance

Hyounghul Kim, Jong-Ku Park, Hwa Young Jung, Ji-Won Son, Joosun Kim,
Hae-Weon Lee, and Jong-Ho Lee[†]

Nano-Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea
(Received March 20, 2006; Accepted May 18, 2006)

전자빔 물리증착을 이용한 고체 산화물 연료전지의 제조: II. 단전지 성능

김형철 · 박종구 · 정화영 · 손지원 · 김주선 · 이해원 · 이종호[†]

한국과학기술연구원 나노재료연구센터
(2006년 3월 20일 접수; 2006년 5월 18일 승인)

ABSTRACT

In this paper, anode supported SOFC with columnar structured YSZ electrolyte was fabricated via Electron Beam Physical Vapor Deposition (EBPVD) method. Liquid condensation process was employed for the preparation of NiO-YSZ substrate and the high power electron beam deposition method was used for the deposition of YSZ electrolyte film. Double layered cathode with LSM-YSZ and LSM was printed on electrolyte via screen-printing method and fired at 1150°C in air atmosphere for 3 h. The electrochemical performance and the long-term stability of 5 × 5 cm² single cell were investigated with DC current-voltage characteristics and AC-impedance spectroscopy. According to the investigation, 5 × 5 cm² sized unit cell showed the maximum power density of around 0.76 W/cm² at 800°C and maintained the stable performance over 400 h.

Key words: Solid oxide fuel cell, Electron beam physical vapor deposition, YSZ, Unit cell, Electrochemical performance

1. 서 론

고유가 시대의 도래와 에너지활용에 대한 환경기준의 상승으로 인해 최근 들어 다양한 형태의 대체 에너지 시스템에 대한 연구가 폭넓게 진행되고 있다. 특히 연료전지 기술은 여러 대체 에너지 기술들 중에서도 그 파급효과가 전 산업분야에 가장 광범위하게 영향을 미칠 수 있는 기술로서 현재 전세계적으로 가장 활발히 진행되고 있는 연구개발 테마이다. 화학에너지를 전기에너지로 바뀌주는 전기화학적 에너지 변환장치인 연료전지는 수요자의 요구에 따라 다양한 크기와 출력으로 제작이 가능하므로 에너지 효율면에서는 물론 실생활에서의 가용성 측면에서도 아주 유용한 대체 에너지원이라 할 수 있다. 현재 작동온도나 사용하는 전해질의 종류에 따라 많은 유형의 연료전지가 개발되고 있지만 그 중에서도 고체산화물 연료전지(SOFC: Solid Oxide Fuel Cells)는 상대적으로 높은 에너지 효율과 고출력 특성으로 인해 많은 관심을 받고 있다. 하지만 SOFC는 시스템의 경제성 문제와 신뢰

성 문제로 인해 아직도 그 가치에 대해 회의를 품는 사람들이 많다. 현재의 연구는 이러한 문제점을 해결하기 위해 각 스택의 구성요소 부품인 단전지, 밀봉재, 접속자 등의 경제적 양산 기술 확립과 현재의 작동 온도보다 낮은 중저온(600~800°C) 영역을 주 동작 온도로 하기 위한 신소재 개발 및 성능 개선 연구에 집중하고 있다.^{1,4)}

SOFC의 단전지는 음극, 양극, 전해질 등으로 이뤄진 간단한 적층형의 구조이지만 각 구성 요소들에는 다양하고 복잡한 특성이 요구된다. 양극과 음극을 이루는 전극 부분은 가스를 통한 산화 및 환원반응이 쉬운 다공성의 소성 조직이어야 하며 뛰어난 전자 및 이온전도 특성이 요구된다. 이에 반해 전해질은 산화 및 연료가스에 대한 차폐가 뛰어나며, 높은 이온 전도성을 가진 세라믹 치밀 조직이어야 한다.^{1,3)} 또한 이러한 각 구성 요소들에 대한 기본적인 요구조건 외에도 열적, 화학적 정합성도 반드시 고려해야 할 부분이다.

본 연구실에서는 앞서 선행 연구를 통해서 음극지지형 단전지를 제조하기 위한 세라믹 적층기술, 전해질 코팅기술, 양극 코팅기술 그리고 가스켓형 밀봉재를 이용한 밀봉 기술 등의 요소기술들을 확보한 바 있다.⁵⁻⁸⁾ 또한 앞선 연구를 통해 대면적 박막증착에 유리한 새로운 전자빔 물리증착법(EB-PVD: Electron Beam Physical Vapor Deposition)

[†]Corresponding author: Jong-Ho Lee
E-mail: jongho@kist.re.kr
Tel: +82-2-958-5532 Fax: +82-2-958-5529

을 도입하고 막 증착시의 냉각률 제어에 의한 박막 안정화, 투영효과의 최소화, 높은 모재 온도에 의한 활발한 표면 확산 증진 등 여러 증착조건들을 조절함으로써 대면적 고체산화물 연료전지에 활용 가능한 치밀하고 열적 안정성이 뛰어난 전해질막을 형성할 수 있었다.⁹⁾ 본 연구에서는 이러한 새로운 증착기술인 EB-PVD를 사용하여 실제 대면적 단전지를 제조하고 그 작동 특성 및 장기 안정성을 분석하였다. 특히 EB-PVD법으로 증착된 전해질막에서 나타나는 특이한 주상구조가 대면적 단전지의 성능 및 고온 작동조건에서의 장기안정성에 미치는 영향에 대하여 알아보고 이를 통해 대량생산과 비용절감에 유리한 새로운 전해질 증착공정으로서의 가능성을 확인해 보았다.

2. 실험 방법

본 논문에서 사용한 단전지 제조공정 흐름도를 Fig. 1에 나타내었다. 음극 지지체의 제조방법은 이미 선행연구⁵⁻⁸⁾에서 여러 차례 보고한 바 있으므로 자세한 설명은 생략하기로 한다. 음극 재료로는 NiO(J.T. Baker, Nickel Oxide)와 YSZ(Tohso and Unitec, 8 mol% Ytria Stabilized Zirconia) 분말을 원료로 사용하였으며 NiO와 YSZ의 중량비가 56:44가 되도록 혼합한 후 충분한 시간동안 습식 분말링하였다. 혼합 분말은 액상 응결법(LCP: Liquid Condensation Process)으로 과립화한 후 금속몰드에 채우고 열간 가압하여 기판형상으로 성형하였다. 열간 가압성형은 환원 후 음극의 기공율이 40~45% 수준이 될 수 있도록 압력과 유지시간을 조절하였으며 음극 기판의 표면 조도를 개선하기 위해 조대 YSZ 분말을 포함하지 않은 동일 조

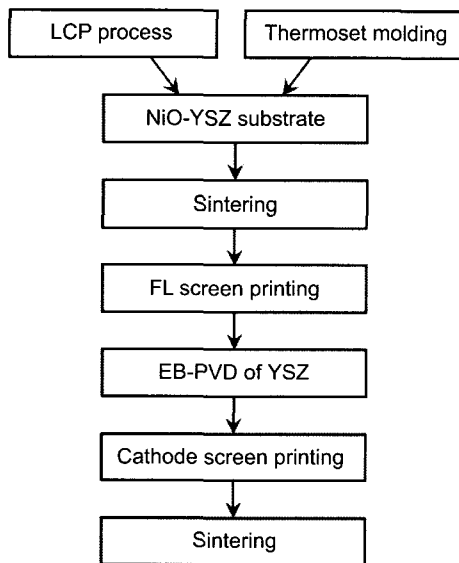


Fig. 1. Flow diagram of the fabrication of the unit cell.

성의 음극 페이스트를 그린 바디 위에 스크린 프린팅(Screen Printing) 하는 공정을 추가하여 기능성 층(FL: Functional Layer)을 형성하였다.

YSZ 박막 전해질은 앞선 연구⁹⁾에서 보고하였듯이 음극 지지체 위에 EB-PVD법을 이용하여 형성하였다. 먼저 기판 고정용 치구를 전자빔 주사를 통해 가열하여 피코팅체인 NiO-YSZ 기판을 전체면적에 걸쳐 균일한 온도로 제어하였다. 음극 기판이 원하는 증착 온도가 되었을 때 YSZ 타겟을 전자총으로 가열, 증발시켜 전해질 박막층을 음극 기판 위에 형성하였다. 본 연구에서 적용한 음극 기판의 온도는 920°C였으며 이를 통해 치밀하고 안정된 전해질 박막을 구성하였다.

단전지의 양극은 La₂O₃(Aldrich Chemicals, 99%), SrCO₃(High Purity Chemicals, 99.9%), MnO₂(Aldrich Chemicals, 99%)를 출발물질로 하여 개선된 자발착화 연소반응법(MGNP: Modified Glycine-Nitrate-Process)으로 합성한 (La,Sr)MnO₃(LSM)을 이용하였다. 먼저 전해질 층 바로 위에는 전극 반응의 유효면적을 향상시키기 위해 YSZ 분말 대비 LSM을 60:40 wt%로 첨가한 복합체 양극을 구성하였고, 그 위에 순수한 LSM 양극층을 구성하였다. 다층 양극의 구성은 LSM-YSZ 복합체와 LSM 페이스트를 스크린 인쇄기로 코팅하고, 1150°C에서 3시간 동안 동시소결하여 완성하였다.

한편 단전지의 각 구성요소들이 고온에서의 충분한 구조적 안정성과 전기화학적 성능을 이끌어 낼 수 있는 미세구조를 확보하였는지의 여부를 판단하기 위해 1150°C에서 3시간 동안(양극 소결 조건에 상당함) 열처리 한 각 구성성분들에 대한 미세구조 분석을 주사전자현미경(SEM: Scanning Electron Microscope)과 X선 회절분석(XRD: X-Ray Diffraction)을 이용하여 수행하였다. 열처리 샘플에 대한 관찰은 특히 고온 소결 공정 전후에 일어날 수 있는 박막 전해질의 결정립 치밀화와 결합생성 여부를 확인하기 위해 중요한 분석이었다.

단전지의 전기화학적 성능을 평가하기 위해 인코넬 재질의 단전지 홀더와 세라믹/글라스 복합 밀봉재를 사용하여 평가용 단전지 셀을 조립하였다. 단전지와 금속 홀더 사이에는 접촉저항을 줄이며 작동시의 전류를 포집하는 역할을 해주는 집전체를 삽입하였는데 양극쪽에는 백금망을 음극쪽에는 니켈망을 사용하였다. 단전지의 출력 특성은 100 W급 연료전지 평가 시스템(Toyo, SAT890-100W)을 이용하여 650~800°C의 온도범위에서 측정하였다. 단전지로 공급되는 연료 및 산화가스는 질량 유량 조절기(Sierra USA, Mass Flow Controller)를 사용하여 제어하였는데, 음극에는 연료 가스인 수소 가스(3% H₂O 포함)를 300 sccm, 양극에는 산화가스인 공기를 800 sccm씩 각각 공급하는 조건에서 단전지 출력 특성을 평가하였다. 임피던스의 분석은 Frequency Response Analyzer(Solartron 1260)

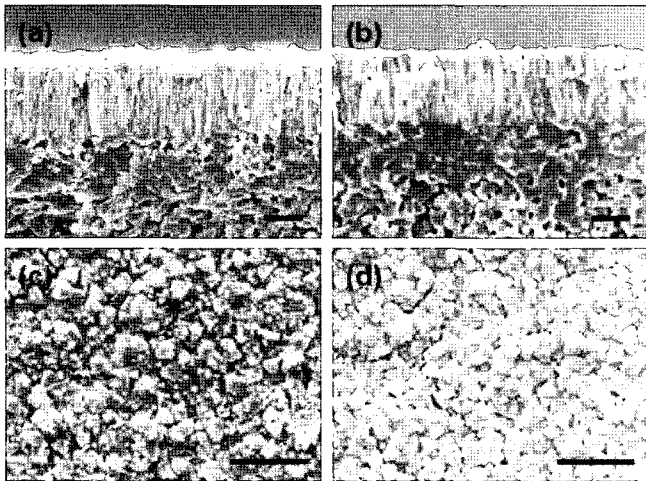


Fig. 2. SEM images of YSZ thin films deposited by EB-PVD. Heat treatment was done for 2 h at 1200°C. All scale bars correspond to 5 μm; (a) cross-sectional image as deposited, (b) cross-sectional image after heat treatment, (c) surface image as deposited, and (d) surface image after heat treatment.

및 Electrochemical Interface(Solartron 1287)을 이용하여 주파수 $0.01 \sim 1 \times 10^6$ Hz 범위에서 100 mV의 교류전압을 인가하고 개회로 전압 상태에서 측정하였으며 이로부터 단전지의 음(ohmic) 저항 성분과 전극분극 성분을 분리해 내었다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 적용한 EB-PVD법에 의한 전해질 박막 증착 공정은 앞선 연구들에서 사용한 담금법(dip coating), 스크린 프린팅법 등의 공정과 다른 특이한 미세구조적인 특징을 가진다. Fig. 2에 NiO-YSZ 음극 지지체 위에 증착한 YSZ 전해질 박막의 미세구조를 나타내었다. Fig. 2의 전해질막은 증착시 기판의 온도를 920°C로 제어한 상태로 YSZ 타겟을 전자빔으로 가열, 증발시켜 막을 형성한 결과로 증착 기판의 온도가 충분히 높아 원자의 표면이송(surface diffusion)이 원활하게 이루어져 치밀하고 두터운 수직 방향의 주상구조(columnar structure)를 가지고 있음을 볼 수 있다. 일반적으로 음극 지지형 단전지에서처럼 전해질막이 얇은 경우 주상구조의 결정립(grain)을 가진 전해질막은 결정입계(grain boundary)에 의한 이온전도 차단효과(blocking effect)를 최소화하여 향상된 전기전도특성을 확보할 것으로 기대되고 있다. 하지만 이러한 주상 구조의 박막 전해질은 1150°C에 이르는 양극 소결 공정이나 900°C 가량의 고온 작동조건에서 주상구조가 벌어지는 등의 결함이 발생해 치밀성에 문제가 생길 위험이 크다. 따라서 고온에서도 충분한 구조적 안정성을 확

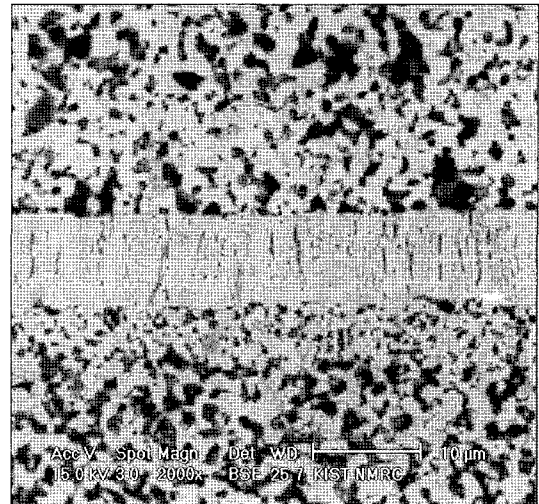


Fig. 3. Cross-sectional view of the unit cell after cathode sintering process.

보할 수 있는지 여부는 EB-PVD 공정에 의한 전해질 박막제조 시 가장 먼저 고려되어야 하는 부분이다. 본 연구실에서는 앞선 연구⁹⁾를 통해 증착기판의 온도를 충분히 높은 영역에서 제어함으로써 주상구조 사이에 발생할 수 있는 나노사이즈의 공극을 줄이고, 막의 잔류 응력을 최소화 할 수 있었다. 또한 기판 표면의 조도를 향상시켜 주상구조의 수직성장을 유지하며 투영 효과에 의한 선택방위 형성을 최소화 함으로써 Fig. 2와 같은 고온에서도 안정되며 치밀한 전해질 막을 얻을 수 있었다. 실제 Fig. 2(b)와 (d)는 1200°C에서 2시간 동안 열처리 테스트를 거친 YSZ 전해질 박막의 SEM 사진으로 고온에서 충분한 시간에 걸쳐 테스트 한 후에도 전해질막의 균열이나 반응층의 생성, 결정립 구조의 변화 등이 발생하지 않았음을 볼 수 있다.

Fig. 3은 이와 같이 제작된 전해질 층위에 스크린 인쇄법으로 양극층을 형성한 후 1150°C에서 열처리하여 완성한 단전지의 단면을 SEM으로 관찰한 결과이다. 사진의 결과에서 보면 열경화 몰딩법으로 제조한 음극 기판의 경우 미세구조가 균일하며 방향성이 없는 균질한 미세구조를 보여주고 있으며 주상구조의 YSZ 박막이 치밀하게 성장할 수 있게끔 기판 표면조도를 낮춰주는 음극의 기능성 층이 전해질과 기판 사이에 존재하고 있음을 볼 수 있다. 전해질층의 경우 양극층 형성 후에도 주상 결정립구조가 치밀한 상태를 유지하고 있음은 물론 음극 또는 양극과의 접합계면도 결함 없이 잘 형성되어 있음을 볼 수 있다. 한편 다층구조를 가지는 양극 층도 충분한 기공을 가지고 전체적으로 매우 균일한 미세구조를 가지고 있음을 확인할 수 있다.

Fig. 4는 새로이 도입한 EB-PVD법으로 제조한 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 크기의 단전지에서의 출력특성을 온도를 변화시키면서 관

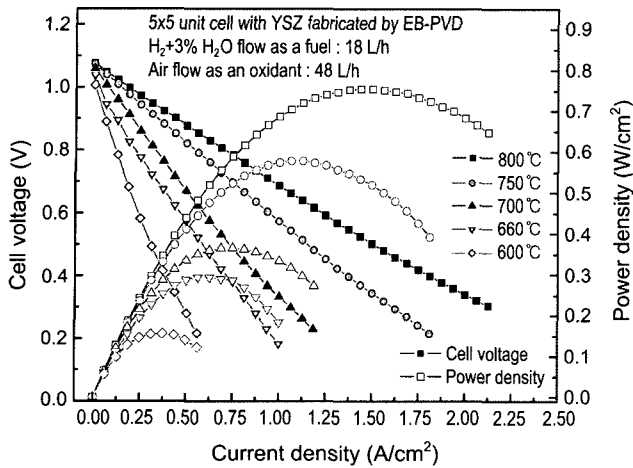


Fig. 4. Power generating characteristics of the unit cells with YSZ thin films at different operating temperatures.

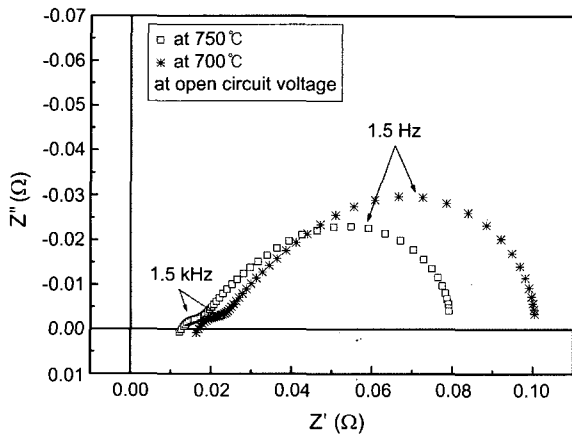


Fig. 5. Comparison of the impedance spectrum of unit cells measured via AC-impedance spectroscopy at 700 and 750°C.

찰한 결과이다. 공기 및 연료의 공급은 각각 800 sccm, 300 sccm을 유지하였으며, 동일한 조건에서 온도를 내려가면서 측정된 결과이다. Fig. 4의 결과에서 보면 단전지는 온도가 증가하며 출력특성이 증가하다가 800°C에서 최대 0.76 W/cm²의 최대 출력 밀도를 가지는 것으로 나타났다. 한편 본 연구에서는 전극반응에서의 분극저항성분을 측정하기 위해 교류임피던스법을 이용하여 단전지에서의 음저항성분과 전극반응에 의한 분극저항성분을 분석하였다. Fig. 5는 단전지의 전기화학적 특성을 규명하기 위하여 측정된 임피던스 스펙트럼의 결과로 서로 다른 온도에 따라 변화하는 저항 성분들의 크기를 보여주고 있다. 그림의 결과에서 보면 측정된 임피던스 스펙트럼은 모두 실수축의 한 지점에서 시작하여 몇 개의 반원이 겹쳐져 있는 형태로 나타나고 있는데 작동온도 750°C, 700°C 모두에서 2개의 성분으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 이때 임피던스 스펙트럼상의 원점에서 실수축 시작점까지의 저

항성분이 단전지의 음저항성분에 해당하며 나머지 실수축 끝점까지의 저항성분이 전극에서의 분극저항성분을 나타낸다. 그림의 결과에서 보면 700°C에서 측정된 단전지의 음성분이 750°C의 그것보다 더 컸고 전극 분극 성분 또한 온도가 낮아질수록 증가함을 볼 수 있다. 그러나 Fig. 4의 전류-전압 곡선과 Fig. 5의 임피던스 결과에서 보듯이 온도가 낮아질수록 단전지 구성성분 자체의 음저항 증가분도 출력 감소에 기여하지만 그것 보다는 저전류 밀도 영역에서 관찰되어지는 활성화 에너지의 급격한 증가분이 출력감소에 더 크게 영향을 줄 수 있었다. 이는 저온 작동조건에서 나타나는 음극 또는 양극에서의 산화환원반응에 대한 활성도의 감소에 의한 것으로 SOFC 단전지에서의 전형적인 전기화학적 반응으로 본 연구에서 사용한 EB-PVD법으로 제작한 단전지의 전해질층은 특별한 이상 없이 정상적으로 작동하고 있음을 말해준다.

한편 연료전지는 대부분 장시간 운용되기 때문에 단전지 전력밀도 못지 않게 중요한 평가기준의 하나로 장기 성능 안정성을 들고 있다. 본 연구에서는 EB-PVD법으로 증착한 YSZ 전해질박막을 사용한 단전지의 장기안정성을 평가하기 위해 작동 온도를 750°C로 유지하고 400시간에 걸친 장시간 동안 단전지를 운전하며 그 출력특성을 관찰하였다. Fig. 6은 본 연구에서 제작한 5×5 cm² 크기의 음극 지지형 단전지를 750°C에서 장시간 운전하며 측정된 출력전압과 전류량에 대한 결과이다. 그림의 결과에서 보면 400시간에 걸친 장기 안정성 시험에서 단전지는 약 0.77 V 조건에서 3.2 A의 일정한 전류량을 꾸준히 유지하였다. 한편 단전지의 개회로 전압은 400시간 동안의 운전시간 동안 특별한 변화없이 초기 개회로 전압값인 약 1.03 V를 꾸준히 유지하고 있었다. 이는 EB-PVD로 성막한 YSZ 전해질 박막이 치밀한 미세구조를 장시간 동안 충분히 유지하고 있음을 의미하며 주상구조의 박막에서 우려되는 가스 차폐 성능에 큰 문제가 없음을 보여준

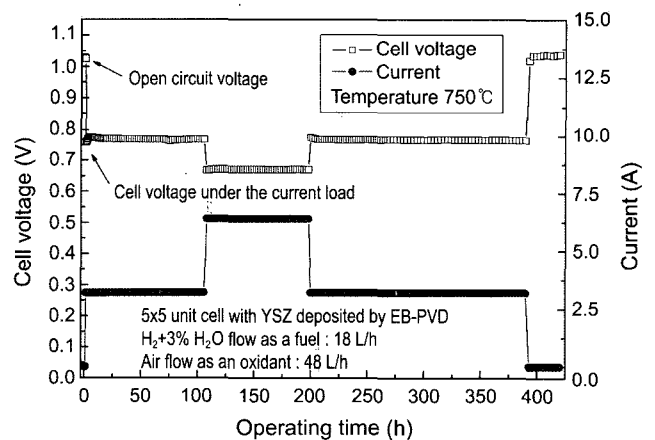


Fig. 6. Long term stability of a 5 × 5 cm² unit cell with respect to cell voltage and current.

다. 또한 400시간 후에도 0.77 V에서 꾸준히 3.2 A의 전류량을 발생하고 있는 것은 전해질층의 구조적인 안정성은 물론 전해질과 전극과의 계면도 안정되게 유지됨을 의미하며 이로부터 EB-PVD법으로 제작한 단전지의 경우 전해질층을 통한 이온전도특성과 전극에서의 전기화학적 특성이 충분한 신뢰성을 확보하고 있음을 말해준다.

4. 결 론

액상 응결법과 열경화 불딩법으로 제조한 다공성 음극 지지체 위에 EB-PVD법을 이용하여 10 μm 이내의 얇은 전해질 막을 형성하였다. 치밀하고 얇은 전해질막을 결합 없이 형성하기 위해 NiO-YSZ 음극 지지체의 표면조도를 개선하기 위한 기능성 층을 형성하였고, 박막증착 시의 기판온도를 900°C 이상으로 유지하는 등 증착조건을 엄밀히 제어함으로써 치밀한 주상 구조를 가진 YSZ 전해질 박막을 형성할 수 있었다. EB-PVD 법으로 제작한 전해질층 위에 LSM-YSZ와 LSM으로 다층구조의 양극을 형성하여 5 × 5 cm² 크기의 단전지를 완성한 후 직류 전압-전류 특성분석과 교류 임피던스 분석을 통해 단전지의 출력성능을 650~800°C 구간에서 측정해 본 결과 800°C에서 최대출력 0.76 W/cm²에 이르는 높은 출력 밀도를 나타냈으며 400시간 동안의 장기운전 동안에도 안정된 출력을 나타내었다. 이로부터 EB-PVD법으로 제작한 단전지의 경우 전해질층의 구조적인 안정성은 물론 전해질과 전극과의 계면도 안정되게 유지됨을 알 수 있었고 이로부터 단전지의 이온전도특성과 전기화학적 특성이 충분한 신뢰성을 확보하고 있음을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. S. C. Singhal and K. Kendall, "High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications," Elsevier Ltd. (2003).
2. N. Q. Minh and T. Takahashi, "Science and Technology of Ceramic Fuel Cells," Elsevier Ltd., Amsterdam, The Netherlands (1995).
3. N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cells," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [3] 563-88 (1993).
4. J. Larminie and A. Dicks, "Fuel Cells Explained 2nd Edition," John Wiley & Sons Inc. (2003).
5. H. Y. Jung, T. W. Roh, J. Kim, H.-W. Lee, H. Ko, K. C. Lee, and J.-H. Lee, "Power Generating Characteristics of Anode-Supported SOFC Fabricated by Uni-Axial Pressing and Screen Printing(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [6] 456-63 (2004).
6. H. Y. Jung, W. S. Kim, S. H. Choi, J. Kim, H.-W. Lee, H. Ko, K. C. Lee, and J.-H. Lee, "Fabrication of Small SOFC Stack Based on Anode-Supported Unit Cells and Its Power Generating Characteristics(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **41** [10] 777-82 (2004).
7. H.-W. Lee, H.-Y. Jung, T.-W. Roh, H. Kim, S. H. Choi, W. S. Kim, J. Kim, and J.-H. Lee, "Recent R&D Activity at KIST to Develop SOFC Stack Using 10 × 10 cm² Anode-Supported Cells"; pp. 54-59 in Proceedings of 6th European Solid Oxide Fuel Cell Forum (Lucerne, Switzerland, 2004). Ed. by M. Mogensen, European Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, Switzerland, (2004).
8. H. Y. Jung, W. S. Kim, S. H. Choi, J. Kim, H.-W. Lee, H. Song, and J.-H. Lee, "Analysis of Structure-Property Correlation of SOFC Electrodes"; pp. 1380-1386 in Proceedings of 6th European Solid Oxide Fuel Cell Forum (Lucerne, Switzerland, 2004). Ed. by M. Mogensen, European Fuel Cell Forum, Oberrohrdorf, Switzerland, (2004).
9. H. Kim, M.-S. Koo, J.-K. Park, H. Y. Jung, J. Kim, H.-W. Lee, and J.-H. Lee, "Fabrication of Solid Oxide Fuel Cells with Electron Beam Physical Vapor Deposition: I. Preparation of Thin Electrolyte Film of YSZ(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **43** [2] 85-91 (2006).