

## 세그먼트 SOFC 관형 세라믹 지지체의 제작 및 특성 평가

윤의진\*, 이종원\*, 이승복\*, 임택형\*, 박석주\*, 송락현\*<sup>†</sup>, 신동렬\*, 한규승\*\*

\*한국에너지기술연구원 연료전지연구단, \*\*충남대학교 바이오 응용화학과

### Evaluation of Properties and Fabrication of Tubular Supports Segmented-in-Series Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

UIJIN YUN\*, JONGWON LEE\*, SEUNGBOK LEE\*, TAKHYOUNG LIM\*, SEOKJOO PARK\*,  
RAKHYUN SONG\*<sup>†</sup>, DONGRYUL SHIN\*, KYOONSEUNG HAN\*\*

\*Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Energy Research, Yuseong, Daejeon, 305-343, Korea

\*\*Department of Fine Chemical Engineering and Applied Chemistry, Chungnam National Univ.,  
Yuseong, Daejeon, 305-764, Korea

#### ABSTRACT

In this study, we fabricated tubular ceramic support for segmented-in-series solid oxide fuel cell (SOFC) by using CSZ(CaO-stabilized ZrO<sub>2</sub>) as main material and activated carbon as pore former. Thermal expansion properties of ceramic support with different amounts of activated carbon were analyzed by using dilatometer to decide a suitable sintering temperature. The tubular ceramic supports with different amounts of activated carbon (5, 10, 15wt.%) were fabricated by the extrusion technique. After sintering at 1100°C and 1400°C for 5h., cross section and surface morphology of tubular ceramic support were analyzed by using SEM image. Also, the porosity, mechanical property, gas permeability of tubular ceramic supports was measured. Based on these results, we established the suitable fabrication technique of tubular ceramic support for segmented-in-series SOFC.

**KEY WORDS** : Segmented in series SOFC(세그먼트 SOFC), Tubular ceramic supports(관형 세라믹 지지체), Porosity(기공도), Gas permeability(기체 투과도), Mechanical property(기계적 강도)

#### 1. 서 론

고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell: SOFC)는 고체상의 세라믹을 전해질로 사용하여 600°C ~ 1000°C의 고온에서 연료와 산화제의 전기화학반응

에 의해 전기를 생산하는 연료전지로서, 현존하는 연료전지 발전 기술 중 발전 효율이 가장 높고 경제성이 우수한 장점이 있다<sup>1-3)</sup>. SOFC의 핵심 기술인 스택(stack)을 구성하는 단위 전지는 형태에 따라 원통형(tubular type)과 평판형(planar type)으로 나뉘어 기술 개발이 진행되어 왔다<sup>4)</sup>. 평판형 SOFC는 높은 전류밀도와 제조비용이 낮은 반면, 별도의

<sup>†</sup>Corresponding author : rhsong@kier.re.kr

[ 접수일 : 2010.5.19 수정일 : 2010.6.18 게재확정일 : 2010.6.25 ]

밀봉이 요구되고, 열 사이클에 대한 저항성이 낮아 신뢰성이 부족하다는 단점이 있다. 원통형 SOFC의 경우는 기체 밀봉이 최소화되었고, 상용화에 가장 근접한 SOFC 디자인으로 평가받고 있지만 전류의 이동 경로가 길기 때문에 내부저항이 높고 출력밀도가 낮다는 단점이 있다<sup>5)</sup>.

기존의 SOFC 셀 형태의 단점을 보완하는 개량 셀 형태 중 세그먼트 관형 SOFC가 대두되고 있다. 이러한 세그먼트 관형 SOFC는 단위 전지들이 직렬로 연결된 모듈이기 때문에 고전압 저전류 출력으로 고효율의 발전이 가능하고, 스택의 부피를 감소시킬 수 있어 시스템을 간략화 할 수 있다<sup>6)</sup>. 또한 대량 생산이 가능한 저가의 습식 코팅 공정을 적용할 수 있다. 또한 원통형 셀의 끝 부분만 밀봉하면 되므로 가스 누수(leak) 문제를 극소화할 수 있고, 관형 지지체 길이의 증대를 통한 대면적화가 용이하다는 장점이 있다<sup>7)</sup>.

이러한 세그먼트 관형 SOFC의 구성요소들 중에서 관형 세라믹 지지체는 연료가스의 유로와 세그먼트 SOFC의 기본이 되는 지지체의 역할을 하기 때문에 중요하고, 기초적으로 연구되어야 한다. 관형 세라믹 지지체의 요구조건은 첫째로 열적, 기계적 안정성을 지닌 비전도성 재료로 제작되어야 한다. 압출을 통해 제작된 관형 세라믹 지지체는 1000~1400°C 열처리 과정을 거치게 되고, 600~800°C에서 성능 평가가 진행되는 등 고온에서 안정해야 한다. 또한 코팅을 위한 마스크 공정과 집전을 위해서는 안정한 기계적 강도가 요구되며, 관형 세라믹 지지체 표면에 코팅된 셀을 통해서만 전류가 흘러야 하기 때문에 관형 세라믹 지지체 자체는 비전도성이어야 한다.

둘째로 관형 세라믹 지지체는 다공성을 이루어야 한다. 세그먼트 관형 SOFC는 관형 세라믹 지지체 표면에 코팅된 셀에서 전기화학 반응을 통한 발전이 이루어진다. 이로 인해 관형 세라믹 지지체를 통해 연료 투과량이 증가할수록 고출력의 발전이 이루어지기 때문에 세라믹 지지체는 기공율이 증가할수록 좋다. 하지만 다공성이 증가할수록 기계적 물성이 약해지는 결과를 초래하기 때문에 기공율과

기계적 강도를 고려하여 기공형성제의 함량을 결정하는 것이 중요하다<sup>8)</sup>.

본 연구에서는 세그먼트 SOFC에서 중요하게 제작되어야 하는 관형 세라믹 지지체의 특성을 고려하여 CSZ(CaO-stabilized ZrO<sub>2</sub>, fine technology, Japan)를 주원료로 한 다공성 세라믹 지지체를 압출법을 통해 제작하였다. 그리고 CSZ의 열적 거동, 관형 세라믹 지지체의 미세구조와 강도 및 기공형성 특성을 분석하여 CSZ의 세그먼트 관형 SOFC 적용 가능성을 확인하였고, 세그먼트 관형 SOFC에 가장 적합한 관형 세라믹 지지체를 제작하였다.

## 2. 실험 방법

관형 세라믹 지지체를 제작하기 위하여 주원료인 CSZ와 기공 형성제로서 활성탄(activated carbon)을 5, 10, 15wt.%로 각각 정량하여 혼합하였다. 혼합된 분말을 고순도 지르코니아 불을 이용하여 24시간이상 동안 고속 볼 밀링(ball-milling) 하고, 에탄올을 첨가한 후 다시 2주일 동안 볼 밀링을 하였다. 그 후 70°C의 온도에서 건조한 후 표준체를 이용하여 스크리닝 후 관형 세라믹 지지체를 압출할 수 있는 분말을 제조하였다. 제조된 분말에 증류수, 유기바인더, 가소제, 윤활제를 첨가하여 혼련한 후, 압출공정을 통해 관형 세라믹 지지체를 제작하였다<sup>9)</sup>. 압출된 관형 세라믹 지지체는 건조시 용매의 증발에 의한 휨 현상 및 균열을 방지하기 위하여 상온에서 톨링 건조하였다. 건조된 관형 세라믹 지지체의 첨가물을 제거하고, 코팅 공정에 필요한 강도를 부여하기 위해 1100°C에서 3시간 동안 가소결(pre-sintering)하였고, 전해질 열처리 온도인 1400°C에서 5시간 동안 소결하였다. 기공형성제로 쓰인 활성탄 함량에 따른 표면 형상을 비교하기 위해 1100°C에서 가소결 한 샘플과 1400°C에서 소결 한 샘플을 SEM(scanning electron microphotometer(Hitachi.Co., Japan))을 이용하여 미세구조를 확인하였다. 또한 CSZ, CSZ-활성탄 5, 10wt.% 세가지 조건의 혼합 파우더로 펠렛(pellet)을 제작하였고, 딜라토미터(dilatometer)를 이용하여 관형 세라믹 지지체관의 열처리 조건

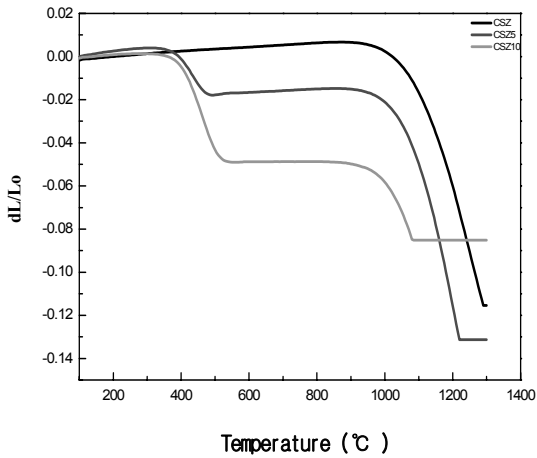


Fig. 1 Thermal expansion behaviors of ceramic supports with different amount of activated carbon.

에 따른 소결 거동을 분석하였다. 관형 세라믹 지지체의 기공률과 기공분포는 수은압입법(mercury penetration method)을 통하여 분석하였으며, Darcy's Law를 이용하여 활성탄 함량에 따른 일반적인 관형 SOFC 연료극 지지체와 세그먼트 SOFC 관형 세라믹 지지체의 가스투과도를 비교 분석하였다<sup>10)</sup>. 관형 세라믹 지지체의 강도는 만능 시험기(Instron, USA) 이용하여 압환강도(radial crushing strength)를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

관형 세라믹 지지체의 달라도미터 측정 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 그래프에서 볼 수 있듯이 350°C와 1000°C 부근에서 변화가 생기는 것을 볼 수 있다. 350°C 부근에서는 활성탄과 첨가제의 연소로 인한 수축이 일어나고, 1000°C 부근에서는 CSZ의 재결정화로 인한 수축임을 알 수 있다<sup>11)</sup>.

Fig. 2는 100°C/h의 조건으로 가소결 했을 경우 (a)와 350와 750°C에서 열처리 유지시간을 두는 승온 조건으로 가소결 했을 경우(b)의 실제 세라믹 관형 지지체의 모습을 나타내었다. Fig. 2의 (a)에서 볼 수 있듯이 중간에 단계별로 유지시간을 두지 않은 관형 세라믹 지지체는 균열(crack)이 발생하는

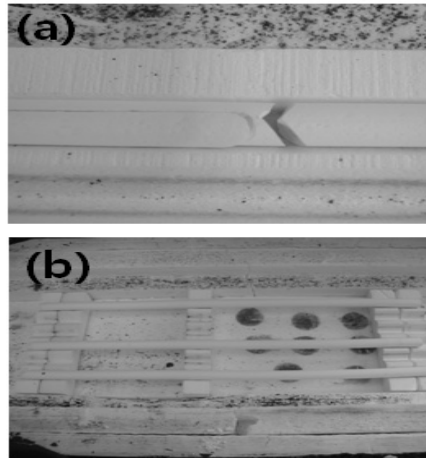


Fig. 2 Pictures of tubular ceramic supports subjected to two different heating conditions (a) continuous heating to 1,400°C with a ramp rate of 100°C/h. (b) unique stepwise heating.

것을 볼 수 있는 반면 Fig. 2의 (b)의 경우 균열이 없는 온전한 관형 세라믹 지지체를 얻을 수 있었다. Fig. 2의 (a)의 경우는 관형 세라믹 지지체 내부에서 활성탄이 연소하면서 발생하는 가스가 균열을 일으킨 결과로 볼 수 있고, Fig. 2의 (b)의 경우는

wt. %	1100°C가소결	1400°C소결
5		
10		
15		

Fig. 3 Surface morphologies of tubular ceramic supports with different amount of activated carbon and heat treatment temperature.

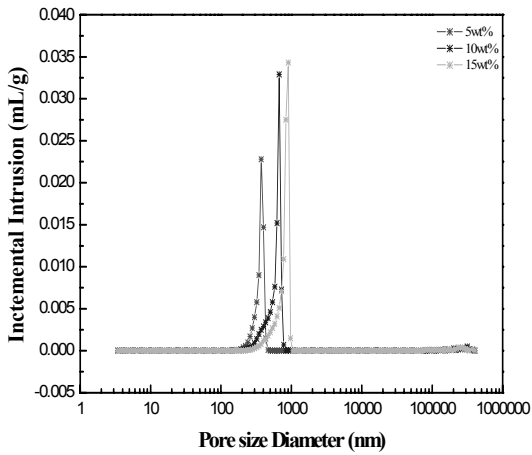


Fig. 4 Pore size distribution of ceramic supports with different amount of activated carbon.

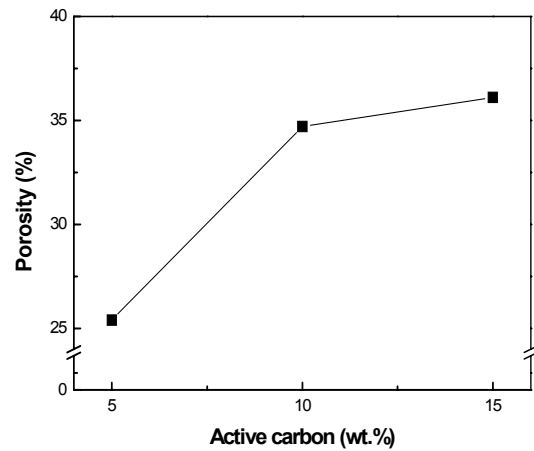


Fig. 5 Effect of activated carbon amount (5,10,15wt.%) on porosity of tubular ceramic support.

350와 750℃에서 열처리유지 시간을 두어서 활성탄 및 첨가제의 연소 특성을 지연시켜서 갑작스런 연소가스로 인한 크랙이 발생하지 않는 것을 알 수 있었다.

Fig. 3은 관형 세라믹 지지체에 활성탄 함량을 달리하고 1100℃ 가소결 및 1400℃에서 소결한 샘플들의 표면 형상을 SEM으로 관찰한 결과이다. 1100℃ 가소결된 샘플에 비하여 1400℃ 소결 된 샘플의 경우, 치밀도 및 입성장이 일어난 것을 확인하였다. 입자 성장에 의한 내부 기공의 감소가 뚜렷하게 관찰되었으며, 활성탄의 함량이 증가할수록 지지체 내부 활성탄이 연소되면서 형성된 기공이 더 많아진다는 것을 확인하였다.

Fig. 4는 관형 세라믹 지지체를 1400℃로 소결했을 때 기공 크기를 porosimeter로 측정된 결과이다. 활성탄 함량이 5, 10, 15wt.%일 때 각각 0.37, 0.67, 0.9 $\mu$ m의 기공 크기가 가장 많이 분포함을 확인하였고, 활성탄 함량이 증가할수록 기공 크기가 점차적으로 커진다는 것을 알 수 있었다. 활성탄 함량이 15wt.%일 때 평균적으로 1 $\mu$ m 이하 크기의 기공들이 분포되어 있고, 5wt.%와 비교하여 기공의 크기가 2배 이상 커지는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 관형 세라믹 지지체의 porosity를 수은 압입법에 의해서 측정된 결과이다. 관형 세라믹 지

지체의 기공 특성은 활성탄과 바인더에 의해서 형성된다. 바인더 함량은 주원료인 CSZ의 양에 따라 결정되므로, 활성탄의 함량에 따른 지지체의 기공 특성을 분석하였다. 활성탄 함량이 5, 10, 15wt.%일 때, 각각 25, 36, 39%로 측정되었고, 활성탄 함량의 증가에 따라 기공도가 점차적으로 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 경향은 Fig. 3의 SEM 결과와 유사하게 첨가된 활성탄이 연소되면서 생기는 기공들이 활성탄 함량이 늘어날수록 많아지기 때문에 기공도가 증가하는 것으로 판단할 수 있다<sup>8)</sup>.

세그먼트 SOFC의 전극 및 전해질 코팅을 위한 마스크링 공정과 서브모듈 집전 공정의 특성상 일반적으로 관형 세라믹 지지체는 높은 강도를 갖아야 한다. 따라서 관형 세라믹 지지체의 강도를 알아보기 위해 연료극 코팅 전 단계인 1100℃에서 가소결한 시료와 전해질 소결 단계인 1400℃에서 소결한 시료의 활성탄 함량을 변화시켜 압환강도를 측정하였다(Fig. 6). 압환강도 측정 결과 가소결했을 때는 활성탄의 함량에 상관없이 10MPa 이하의 낮은 강도를 나타냈다. 이는 1100℃에서 CSZ 입자들의 결정화가 이루어지지 않은 상태에서 활성탄이 연소되어 기공이 형성되었기 때문으로 사료된다<sup>12)</sup>. 1400℃로 소결했을 경우 압환 강도는 활성탄 함량이 5, 10, 15wt.%일 때, 각각 87, 50, 50MPa로 나타났다. 활성

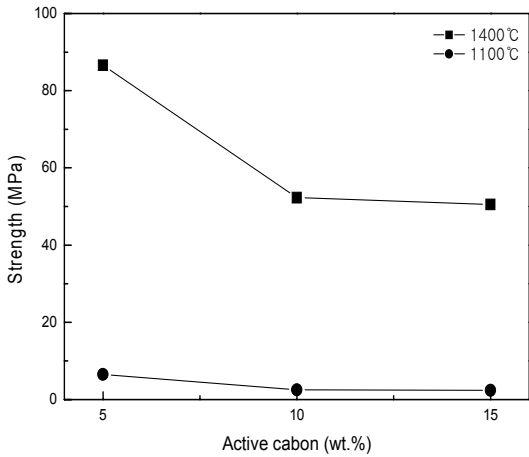


Fig. 6 Effect of activated carbon amount on mechanical strength of tubular ceramic supports with different heating temperature.

탄의 함량이 증가할수록 관형 세라믹 지지체에 더 많은 기공이 형성되기 때문에 강도는 약해지는 것을 확인하였다. 현재 첨가물 및 증류수 함량 조절을 통해 관형 세라믹 지지체의 강도를 향상시키는 연구를 진행하고 있다.

Fig. 7은 Darcy's Law를 이용하여 세그먼트 SOFC 관형 세라믹 지지체와 일반적인 관형 SOFC 연료극 지지체의 활성탄 함량에 따른 기체투과도 값을

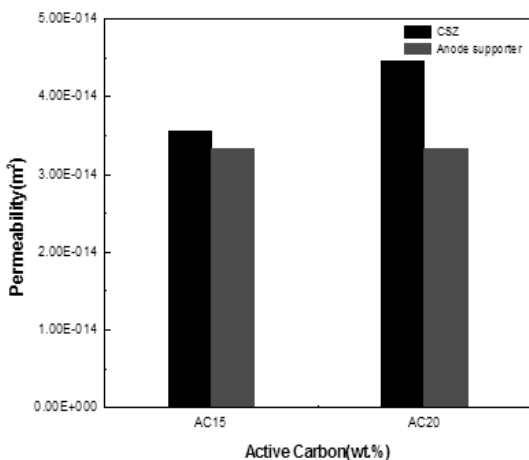


Fig. 7 Effect of activated carbon amount on gas permeability of tubular ceramic supports and anode support.

비교하여 나타내었다. 세그먼트 SOFC는 연료인 가스가 관형 세라믹 지지체를 잘 투과할수록 더 높은 성능을 얻을 수 있다. 이는 일반적인 SOFC도 유사한 경향을 나타내므로 일반적인 관형 SOFC 연료극 지지체를 선택하여 비교 분석하였다. 관형 세라믹 지지체의 활성탄 함량이 늘어남에 따라 기체투과도가 높아지는 것을 확인하였다. 동일한 활성탄 함량에서 관형 SOFC 연료극 지지체보다 유사하거나 높은 기체투과도를 보였다. 이는 관형 세라믹 지지체의 가스투과도가 세그먼트 관형 SOFC에 적용 가능한 값을 갖는 것으로 판단할 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 CSZ로 구성된 세그먼트 SOFC용 관형 세라믹 지지체를 압출방법으로 제조했으며, 이러한 관형 세라믹 지지체의 기계적, 물리적 특성을 평가하였다. 관형 세라믹 지지체의 기공형성제로는 활성탄을 사용했으며, CSZ와 활성탄의 소결거동을 측정하여 가소결 온도 조건을 확립하였다. 기공형성제인 활성탄의 함량이 늘어남에 따라서 기공크기와 기공률이 증가했으며, 그에 따라 압축 강도는 감소하였다. 또한 소결 온도가 높아질수록 수축이 일어나 기공률이 저하되고, 강도는 강화되었다. 이런 결과들을 종합해 봤을 때 기공 형성제인 활성탄이 15wt.% 첨가된 관형 세라믹 지지체가 39%의 기공률과 50MPa 이상의 강도를 나타냈는데, 이로서 세그먼트 SOFC 용 관형 세라믹 지지체의 최적 제조 방법을 확립할 수 있었다.

#### 참고문헌

- 1) G. A. Tompsett, C. Finnerty, K. Kendall, T. Alston, N. M. Sammes, "Novel applications for micro SOFCs", J. Power Sources, Vol. 86, 2000, pp. 376-382.
- 2) S. C. Singhal, "Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications", Solid State Ionics, Vol. 152, 2002, p. 405.

- 3) J. Wang, Z. Lü, X. Huanga, K. Chena, N. Ai, J. Hua, W. su, "YSZ films fabricated by a spin smoothing technique and its application in solid oxide fuel cell", J. Power Sources, Vol. 163, 2007, p. 957.
- 4) N. M. Sammes, Y. Du, R. Bove, "Design and fabrication of a 100W anode supported micro-tubular SOFC stack", J. Power Sources, Vol. 145, 2005, p. 428.
- 5) F. J. Gardner, M. J. Day, N. P. Brandon, M. N. Pashley and M. Cassidy, "SOFC technology development at Rolls-Royce", J. Power Sources, Vol. 86, 2000, pp. 122-129.
- 6) P. Costamagna, A. Selimovic, M. D. Borghi and G. Agnew, "Electrochemical model of the integrated planar solid oxide fuel cell (IP-SOFC)", Chemical Engineering Journal, Vol. 102, 2004, pp. 61-69.
- 7) T. S. Lai, A. Scott and Barnett, "Design considerations for segmented-in-series fuel cells", J. Power Sources, Vol. 147, 2005, pp. 85-94.
- 8) J. H. Eom, D. H. Jang, Y. W. Kim, I. H. Song, H. D. Kim, "Low Temperature Processing of Porous Silicon Carbide Ceramics by Carbothermal Reduction", Journal of the Korean Ceramic Society, Vol. 43, 2006, pp. 552-557.
- 9) D. H. Kim, R. H. Song, K. S. Song, S. H. Hyun, D. R. Shin, H. Yokokawa, "Fabrication and characteristics of anode supported flat tube solid oxide fuel cell", J. Power Sources, Vol. 122, 2003, pp. 138-143.
- 10) D. S. Lee, J. H. Lee, J. Kim, H. W. Lee, H. S. Song, "Tuning of microstructure and electrical properties of SOFC anode via compaction pressure control during forming", Solid State Ionics, Vol. 166, 2004, pp. 13-17.
- 11) T. K. Kang and K. L. Weisskof "Thermal Expansion Behavior of Cordierite-SiC Whisker", Journal of the Korean Ceramic Society, Vol. 24, 1987, pp. 411-416.
- 12) Y. Du, N. M. Sammes, "Fabrication and properties of anode supported tubular solid oxide fuel cells", J. Power Sources, Vol. 136, 2004, pp. 66-71.