

평판형 고체산화물 연료전지용 밀폐제 및 밀폐방법에 관한연구
(A study of the sealing material and sealing method
in planar solid oxide fuel cell)

한양대학교 금속공학과 : 이윤기, 박종완

1. 서론

평판형인 셀 적층을 기존의 세라믹 제조법으로 일단계 공소결(one-step cofiring)하여 평판형 셀 복합체를 만드는 경우, 소결이 진행되는 동안 각 구성요소의 수축율이 거의 같아야 한다. 또한 전해질과 연결재료는 93%이상의 고밀도로 제조되어야 하고 공기극과 연료극은 연료가스와의 반응을 위해 30~50%정도의 기공도를 가지는 다공성으로 제조되어야 한다. 그러나 이러한 일단계 공소결에 의한 셀 제작은 연료전지 구성요소들의 소결온도, 수축률 등의 차이로 인하여 많은 어려움과 문제점을 내포하고 있다.

특히, 평판형 고체산화물 연료전지의 스택제조시 연료전지내의 가스의 누출을 방지하기 위한 연결재료($(La, Ca)CrO_3$)와 전해질($(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$)의 밀폐 및 접합은 단축스런 셀 작동과 고효율특성, 장수명화를 얻기위해 반드시 필요하다.

따라서 본 연구에서는 여러가지 밀폐 및 접합방법 중 가스밀폐에 적절한 확산(diffusion)에 의한 접합방법으로 밀폐제로는 탄타늄 크로마이트 비소결 성형필름(unsintered green film)을, 연결재료와 전해질로는 각각 탄타늄 크로마이트와 이트리아 안정화 지르코니아 소결체를 이용한 다단계 공소결(multi-step cofiring)에 의한 가스밀폐 및 접합을 시도하고자 하였다. 이에 확산쌍시편(diffusion coupling sample)을 제조하여 그 반응의 화학적 성질을 규명하고 밀폐제를 가진 연결재료와 전해질의 화학적 안정성을 XRD 와 SEM/EDX을 이용하여 조사하고자 하였으며 그 결과 가스밀폐 및 접합에 필요한 반응기구와 최적조건을 확립하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험을 위한 시편제조는 다음과 같은 과정으로 제조되었다. 먼저 가장 좋은 전해질 특성을 나타내는 조성인 $(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$ 분말에 바인더(binder)를 첨가하여 일축가압성형에 의한 펠렛을 제조한 후 소결온도 1400°C, 공기중에서 소결하여 $(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$ 전해질의 소결체 제조 및 수산염법(Oxalic salt method)에 의한 $La(NO_3)_3$, $Ca(NO_3)_2$ 와 $Cr(NO_3)_3$ 의 용액에 수산염과 에탄올 용액을 첨가하여 적절히 섞어서 공침시킨 후 건조, 하소의 단계를 거쳐 소결온도 1600°C, 공기중에서 소결하여 $(La, Ca)CrO_3$ 연결재료의 소결체를 제조하였다. 그리고 수산염법에 의해 제조된 분말을 polyvinyl butyral, dibutyl phthalate, fish oil, polyethylene glycol, mono-p-iso-octyl phenyl ether, isopropanol, toluene 등과 적절히 섞어 슬러리상태로 만든 다음 닥터블레이드에 의해 비소결 성형 필름을 제조하였다. 이 후, $(La, Ca)CrO_3$ 소결체/ $(La, Ca)CrO_3$ 성형필름/ $(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$ 소결체의 적층에 의한 확산쌍 시편의 접합 반응을 통해 그 반응의 화학적 성질을 규명하고 밀폐제를 사용한 연결재료와 전해질의 화학적 안정성을 XRD와 SEM/EDX을 이용하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

$(La, Ca)CrO_3$ 소결체/ $(La, Ca)CrO_3$ 성형필름/ $(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$ 소결체의 적층에 의한 확산쌍 시편의 가스밀폐 및 접합반응의 결과 $(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$ 소결체는 $CaZrO_3$ 을 형성하기위해 쉽게 $(La, Ca)CrO_3$ 성형 필름과 반응했고, 가스밀폐 및 접합은 두꺼운 $CaZrO_3$ 의 형성에 의해 이루어졌다. 또한 $(La, Ca)CrO_3$ 소결체는 Ca 확산에 의해 $(La, Ca)CrO_3$ 성형필름과 쉽게 반응하였으며 $(La, Ca)CrO_3$ 소결체/ $(La, Ca)CrO_3$ 성형 필름의 $(La, Ca)CrO_3$ 성형필름 부분이 $(La, Ca)CrO_3$ 성형필름/ $(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$ 소결체의 $(La, Ca)CrO_3$ 성형 필름 부분보다 입자성장 및 소결성의 향상을 보였다.

4. 참고문헌

- 1) S. V. Phillips, A. K. Datta and L. Lakin, Proceedings of the Second International Symposium on SOFCs (Athens, Greece, July 1991), 737
- 2) T. Horita, N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa and M. Dokiya, The Electrochemical Society of Japan, 760 (1993)