

연료극 지지체식 원통형 고체산화물 연료전지의 제조 및 특성연구

김응용^o, 송락현*, 신동열*, 임영언
 충남대학교 재료공학과, 한국에너지기술연구소*

Fabrication and Characteristics of Anode-Supported Tubular Solid Oxide Fuel Cell

Eung-Yong Kim, Rak-Hyun Song, Dong-Ryul Shin, Y-E Lim
 Chung Nam Univ. Korea Institute of Energy Research

Abstract - As a preliminary experiment for the development of anode-supported tubular cell with proper porosity, we have investigated the anode substrate and the electrolyte-coated anode tube. The anode substrate was manufactured as a function of carbon content in the range of 20 to 50 vol.%. As the carbon content increased, the porosity of the anode substrate increased slightly and the carbon content with proper porosity was obtained at 30 vol.%. The anode tube was fabricated by extrusion process and the electrolyte layer was coated on the anode tube by slurry dipping process. The anode-supported tube was fired successfully. Their sintered property and microstructure were examined and the porosity of the anode tube was 35%. From the gas permeation test, the anode tube was found to be porous enough for gas supply. On the other hand, the anode-supported tube with electrolyte layer indicated a very low gas permeation rate. This means that the coated electrolyte was dense. Based upon these experimental results, we will fabricate and test the anode-supported tubular cell.

1. 서 론

고체산화물 연료전지는 연료기체가 소유하고 있는 화학에너지를 전기화학반응에 의해 직접 전기에너지로 변환시키는 에너지 변환 장치이다. 고체산화물 연료전지의 특징은 다른 연료전지에 비해 효율이 높고 공해가 적으며, 연료개질기가 필요없고 복합발전이 가능하다는 것이다. 현재 개발중인 고체산화물 연료전지중에서 원통형 연료전지는 셀간의 밀봉이 쉽고, 열저항성이 높다는 장점 때문에 많은 연구가 진행되고 있다. 원통형 고체산화물 연료전지에 있어서는 주로 공기극 지지체식 구조가 개발되어지고 있다. 최근에 평판형 구조에 있어서 저가 제조공정과 기계적 강도가 높은 특징을 가지고 있는 연료극 지지체식에 대한 관심이 높아지고 있다[1]. 연료극 지지체식 평판형 연료전지로부터 높은 성능이 얻어졌으며, 이런 연료극 지지체식 평판형 구조의 개념은 원통형 구조로 확장될 수 있을 것으로 생각된다[2].

본 연구에서는 연료극 지지체식 원통형 고체산화물 연료전지의 가능성을 확인하기 위해서 연료극 지지체식 원통관에 대한 연구를 수행하였다. 연료극 지지체에 적당한 기공율을 주기 위해서 탄소분말이 첨가되었으며, 탄소함량에 따른 연료극 지지체의 소결특성을 조사하였다. 또한 압출법에 의해 연료극 지지체관이 제작되었으며, 전해질층을 지지체관의 바깥쪽에 슬러리 코팅한 후 연료극 지지체관의 가스투과율과 미세구조를 조사하고 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1 연료극 분말 제조

연료극 분말은 NiO분말과 8 mol%Y₂O₃-stabilized ZrO₂ (YSZ:Tosoh Co.)로부터 제조되었다. NiO와 8 mol%Y₂O₃-stabilized ZrO₂ 분말을 각각 정량하여 혼합하였다. 혼합된 분말을 지르코니아 불 및 지르코니아 용기를 이용하여 24시간동안 밀링을 실시한 후, 에탄올을 첨가하고 다시 24시간동안 밀링을 하여 슬러리를 제조하였다. 이후 제조된 슬러리를 hot plate에서 건조 후 분쇄하여 550℃에서 열처리하여 1차분말을 제조하였다. 다음 단계로, 1차 제조된 분말을 1400℃에서 5시간동안 열처리 한 후 가속 불밀을 실시하여 미세분말로 제조하였다.

2.2 연료극 지지체 제작

기공형성제로 쓰이는 탄소의 최적함량을 조사하기 위해서 20-50vol.%의 탄소함량을 갖는 NiO-8YSZ pellet을 일축가압성형법으로 제조하였다. 연료극 분말과 탄소분말에 결합제로서 2 wt.%의 polyvinyl-alcohol 을 첨가한 후 가속불밀에서 12시간동안 밀링하여 혼합체를 만들었다. 이 혼합분말을 몰드에 넣고, 6000psi로 가압 성형하여 pellet들을 제조한 후 첨가한 탄소분말을 제거하기 위한 열처리로서, 500℃에서 3시간, 750℃에서 2시간, 950℃에서 2시간동안 열처리하고[3], 1400℃에서 소결하였으며, 소결된 pellet들의 밀도는 소결체의 무게와 부피를 측정함으로써 조사되었다.

2.3 연료극 지지체관의 압출 성형

압출용 연료극 paste는 연료극 분말, 탄소분말, 바인더, 증류수로 제조하였다. 먼저 연료극과 탄소분말에 에탄올을 첨가후 14일 동안 불밀링 실시한 후, hot plate에서 건조하였다. 압출된 원통관이 충분한 강도를 가지기 위해서는 첨가되는 바인더의 양의 조절이 중요하며, 이러한 목적으로 본 연구에서는 여러 가지 유기물질들을 함유한 혼합바인더를 50vol.% 첨가하고, 증류수 30wt.%를 첨가하여 혼련기에서 혼련후, 상온에서 24시간동안 시효처리하였다. 완성된 연료극 paste를 압출하여 원통관을 제작하였으며, 압출된 관은 200℃에서 24시간 동안 건조한 후, 1300℃에서 가스소결 과정을 거쳐, 최종 1400℃에서 소결시켰다. 가스소결된 원통관과 최종소결된 원통관의 기공율을 조사하였다.

2.4 전해질 슬러리 코팅

코팅용 전해질 슬러리는 8 mol% YSZ와 첨가제를 혼합시켜 제조하였다. 1300℃로 예비소결된 다공성의 연료극 지지체관을 지르코니아 슬러리에 담가 적당한 코팅두께가 형성될 때까지 슬러리코팅을 실시하였으며, 제조된 원통관을 350℃에서 탈지처리를 실시하였고, 1400℃에서 공소결을 실시하여 연료극/전해질 원통관을 제조하였다. 공소결을 마친 연료극 지지체관의 지름과

두께는 각각 25mm, 2mm 이었으며, 코팅된 지르코니아막이 가스를 통과하지 않을 정도로 치밀하게 만들어졌는지의 여부를 조사하기 위해 가스투과율 및 미세구조를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 연료극 지지체의 소결 특성

적절한 기공율을 가진 연료극 지지체관을 제작하기 위해서는 기공형성제와 그 첨가량이 결정되어야 한다. 본 연구에서는 소결된 세라믹 성형체에 기공을 주기 위해서 탄소분말을 기공형성제로 선택하였으며(4), 그 첨가량을 결정하기 위해 20-50vol.%의 탄소함량별로 가압성형법으로 pellet들을 제조하여 상대밀도를 조사하였다. 그림1에 소결된 연료극 지지체의 상대밀도에 미치는 탄소함량의 효과를 나타내었다. 상대밀도는 소결밀도와 이론적인 밀도로부터 계산하였으며, 제조된 연료극 지지체의 상대밀도는 탄소함량의 증가와 더불어 60-40%까지 감소하였다. 비록 낮은 상대밀도가 open pore로부터인 closed pore로부터 발생했는지는 정확히 알 수 없으나, 소결된 연료극 지지체는 충분한 기공율을 갖는 것으로 고려된다.

그림2에 20-50vol.%의 탄소함량을 가진 연료극 지지체의 미세구조를 나타내었다. 탄소함량이 많을수록 연료극 지지체관의 기공율이 높아진다는 것을 명확하게 알 수 있으며, 알려진 바와 같이 탄소함량은 연료극 지지체의 입자사이로 영향을 끼치지 않는다(4). 연료극 지지체의 기공율을 조사하기 위해서 그들의 기공율이 mercury porosimeter에 의해서 측정되었으며, 그 결과를 표1에 나타내었다. 가압성형법으로 만들어진 연료극 지지체의 기공율은 탄소함량이 증가함에 따라 증가하지만, 30vol.%와 40vol.% 탄소함량에서의 기공율 차이는 그다지 크지 않았다. 과잉의 탄소가 첨가될 경우 소결된 연료극 지지체를 열처리하는 동안 탄소의 불완전 연소에 의해 잔류탄소함량을 증가시키기 때문에 비슷한 기공율 범위 내에서도 가능한 적은 양의 탄소를 첨가하는 것이 유리하다. 따라서 압출법을 사용하여 연료극 지지체관을 제작하기 위한 적정 탄소함량을 30vol.%로 결정하였다.

3.2 연료극 지지체관의 소결 특성

그림3은 연료극 지지체관의 미세구조를 나타낸다. 소결된 연료극 지지체관의 수축율은 22.7% 이었으며, 높은 기계적 강도를 지니고 있었다. 가소결과 소결을 실시한 후 연료극 지지체관의 기공율은 각각 43%, 35%이었다. 표1에서 보는 바와 같이 압출법에 의해서 만들어진 연료극 지지체관의 기공율이 가압성형법으로 만든 연료극 지지체의 기공율보다 높았으며, 이는 바인더의 함량과 제조법의 차이에 기인한다. 가소결된 연료극 지지체관과 비교할 때, 소결된 연료극 지지체관의 기공크기 분포곡선이 기공의 성장으로 인해 더 큰 쪽으로 이동했으며, bimodal 거동을 나타내었다.

3.3 전해질층을 코팅한 연료극 지지체관의 미세구조 및 가스투과율 특성

가소결상태에서 연료극 원통관 위에 코팅된 전해질층의 두께는 약 60 μ m로 치밀하였으며, 연료극 지지체관에 잘 접착되어 있었다. 연료극 지지체관에 전해질층을 한번 코팅한 경우, 전해질층은 약 20 μ m의 두께를 나타내었으며, 그림3의 연료극 지지체관의 전해질층은 3회 코팅을 실시한 후 측정된 결과이다. 전해질층의 두께는 전해질 슬러리의 점도와 침지횟수에 의해서 결정되며, 슬러리의 점도가 높고, 침지횟수가 많을수록 코팅층은 더욱 두께워지지만, 이로 인해 연료극 지지체관과 전해질 간의 수축율의 차에 기인한 코팅된 전해질층을 가로지르는 균열을 유발시킬 수 있다. 따라서 전해질층 코팅시

는 적당히 묽은 슬러리를 이용해서 여러번 코팅을 실시하여 원하는 두께를 얻는 방법이 유리한 것으로 고려된다.

고체산화물 연료전지에서 연료극 지지체관을 가로지르는 방향으로 가스의 투과가 충분히 높아야 되나, 전해질층을 가로질러 가스의 투과가 발생한다면 가스들간의 직접적인 화학반응이 발생하게 되어 전지성능을 크게 감소하게 된다. 따라서 전해질에 있어서의 가스투과 여부가 중요하게 고려되어야 한다. 그림4는 전해질층을 코팅하지 않은 연료극 지지체관의 가스투과율과 전해질층을 코팅한 후 공소결한 연료극 지지체관의 가스투과율을 측정된 결과이다. 연료극 지지체관 자체의 가스투과율은 매우 높은 값을 나타내었으나, 전해질층을 코팅한 경우에는 1atm에서 뿐만 아니라, 4atm에서도 매우 낮은 가스투과율을 나타내었다. 이러한 결과는 연료극 지지체관 자체는 다공성인 반면에, 전해질층이 가스투과를 위한 장벽으로서의 역할을 했기 때문이다. 이것은 코팅된 전해질층이 치밀함을 나타내며, 세라믹 연료전지의 전해질과 연료극의 조건을 충분히 만족시키는 것으로 판단된다.

3. 결 론

탄소의 함량에 따른 연료극인 NiO-8YSZ 지지체를 제조하고 특성을 조사하였으며, 압출법에 의해 연료극 지지체관을 제작하고, 지지체관 위에 전해질층의 슬러리 코팅을 실시하여, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 연료극 지지체의 기공율은 탄소함량에 따라 약간 증가하였으며, 적절한 기공율을 얻기 위해서는 30vol%의 탄소함량이 필요하였다.
2. 연료극 지지체관이 압출법에 의해서 효과적으로 제작되었으며, 슬러리 코팅법으로 지지체관 위에 전해질층을 코팅한 후 연료극/전해질의 공소결을 실시하여 세라믹 연료전지의 원통형 단전지를 성공적으로 제작하였다. 이때 연료극 지지체관의 기공율은 탄소함량 30 vol.%에서 35%를 나타내었다.
3. 연료극 지지체관 자체의 가스투과율은 매우 높았으나, 전해질층을 코팅한 후 공소결된 원통관은 1atm에서 뿐만 아니라, 4atm에소도 매우 낮은 가스투과율을 나타내었다. 이것은 코팅된 전해질층이 치밀하다는 것을 의미한다.

(참 고 문 헌)

- [1] S.C.Singhal, "Recent progress in tubular solid oxide fuel cell technology", in Solid Oxide Fuel Cells V, PV 97-40, p.37,(1997)
- [2] H.P.Buchkremer, U.Diekmann, L.G.J.de Haart, H.Kabs, D.Stover and I.C.Vinke, "Advances in Manufacturing and Operation of Anode Supported SOFC Cells and Stacks" in Third European Fuel Cell Forum" p.143,(1998)
- [3] Korean Standard Testing Method for Ash in Graphite, KSL 3412:1977
- [4] R.Okuyama, E.Nomura, "Studies on Fabrication and Cell Performance Improvement of Tubular SOFC by Multilayer Slurry Casting Process" in Denki Kagaku, 62(4),p.339,(1993)

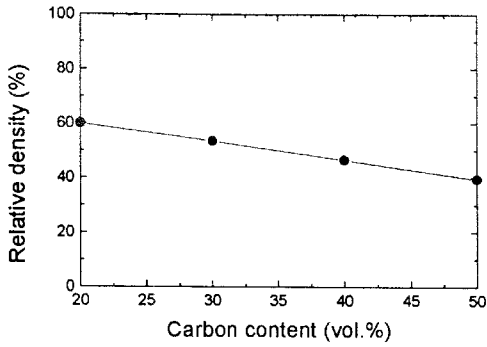


그림1. 소결된 연료극 지지체의 상대밀도에 미치는 탄소함량의 영향.

Process	Carbon Content	Porosity
Die Pressing	20 vol.%	25 %
	30 vol.%	29 %
	40 vol.%	31 %
Extrusion	30 vol.%	35(43*)%

표1. Die pressing법과 Extrusion법에 의해 제조된 연료극 지지체의 탄소함량에 따른 기공율.

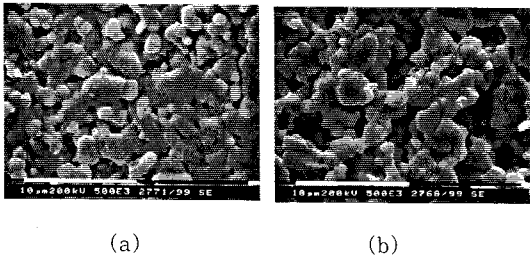


그림2. 탄소함량 20vol.%(a)와 50vol.%(b)로 제조된 연료극 지지체의 미세구조.

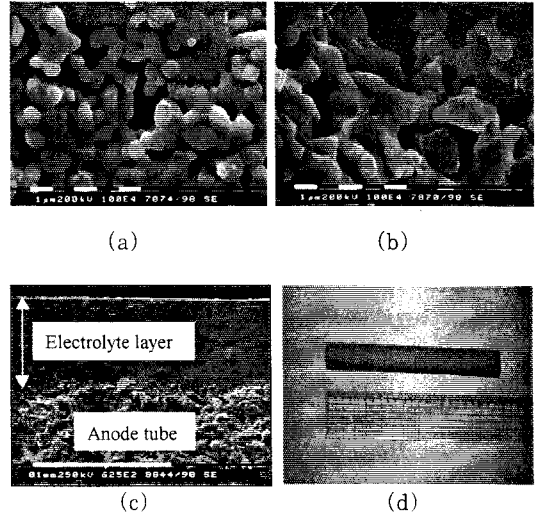


그림3. 가소결한 연료극 지지체판(a), 소결한 연료극 지지체판(b), 전해질층을 코팅한 연료극 지지체판의 미세구조(c)와 압출법에 의해 제조된 연료극 지지체판(d).

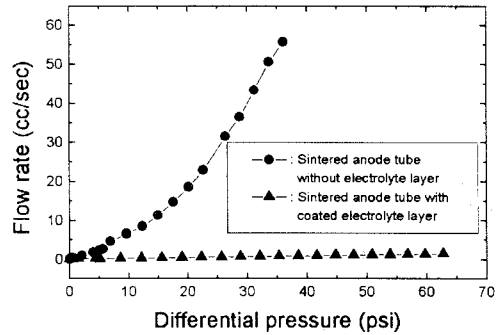


그림4. 소결된 연료극 지지체판과 전해질층을 코팅한 연료극 지지체판의 가스투과율.