

5단 및 15단 중저온형 SOFC스택의 제조 및 성능특성
Performance and Fabrication of 5-Cell and 15-Cell Stacks
for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells

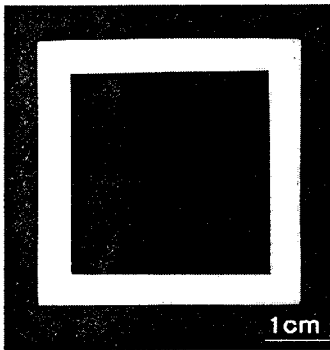
유영성, 고준호, 박진우, 임희천
한전 전력연구원 발전연구실

1. 서론

일반적으로 연료전지에는 알카리형(AFC)과 인산형(PAFC), 고분자형 연료전지(PEMFC) 등과 같이 비교적 저온에서 동작되는 연료전지와 고온형으로 650°C에서 동작되는 용융탄산염형 연료전지(MCFC)와 그이상의 온도에서 사용되는 고체산화물 연료전지(혹은 고체전해질 연료전지, solid oxide fuel cell, SOFC)가 있다. 이중에 고체산화물 연료전지는 구성요소가 세라믹스(소결체)로 구성되어 있어 세라믹 연료전지(ceramic fuel cell)로 칭하기도 하는데, 다른 연료전지가 갖는 장점 외에도 연료면에서 수소이외의 CO, CH₄, CH₃OH 및 탄화수소계 연료를 외부에서의 개질장치 없이 직접 사용할 수 있거나, 별도의 가습장치나 복잡한 구동장치 등이 없이 간편하고 용이하게 제작될 수 있는 잇점이 있다. 현재 가장 널리 이용되고 있는 SOFC 단전지 구성물질로는 열화학적으로 안정한 지르코니아(8mol%Y₂O₃ 안정화 ZrO₂, 8YSZ) 산화물을 전해질로 이용하며 공기극(양극) 재료로는 LaSrMnO₃+8YSZ와 연료극(음극) 재료로는 Ni-8YSZ Cermet이 이용되고 있다. 한편 최근에 박(후)막화 세라믹공정 기술이 발달함에 따라 얇은 두께의 지르코니아 전해질을 갖는 새로운 형태의 단전지(연료극 혹은 공기극 지지체형 SOFC)를 제작하는 연구는 기존의 전극물질이나 이미 개발된 구성요소들을 그대로 이용하면서도 고체산화물 연료전지의 성능을 향상시키거나 혹은 작동온도를 낮출 수 있다. 따라서 최근에는 600°C에서 800°C의 온도영역에서도 충분한 성능을 갖는 소위 중저온형 고체산화물 연료전지의 연구개발이 활발히 진행되고 있다. 특히 지르코니아 전해질을 약 20 μm이하의 두께로 지지체에 코팅하여 단전지로 제작된 지지체구조 내지는 박(후)막형 고체산화물 연료전지에 관한 제조공정 연구 및 기술 개발이 가능성이 있는 것으로 믿어지고 있다. 이에 따라 본 연구에서는 국내에서는 처음으로 습식공정(wet process 혹은 슬러리 코팅법)을 이용하여 5×5 cm² 크기의 연료극 지지체형 단전지를 제작하여 그 성능과 특성을 분석함으로써 새로운 형태 고체산화물 연료전지 개발의 가능성을 파악하였으며 나아가서 이러한 단전지를 이용하여 5단 스택과 15단 스택의 제조 및 성능특성을 실시하였다.

2. 단전지 제조 방법

먼저 단전지 지지체를 제조하기 위해서 연료극(anode) 재료로 NiO와 8 mol% YSZ (8YSZ, Tosho사 TZ-8YS)분말을 출발물질로 사용하였다. NiO 분말과 8YSZ 분말을 50:50 wt%로 칭량한 뒤, 24시간 동안 습식 불밀 하였다. 이때 소결체의 개기공율(open porosity)을 증가시킬 목적으로 graphite 분체를 첨가하였다. 혼합된 분말을 각각 성형후 소결하여 두께가 1 mm, 6×6 cm²의 직사각형 연료극 예비 소결체를 얻었다.



공기극
전해질
연료극

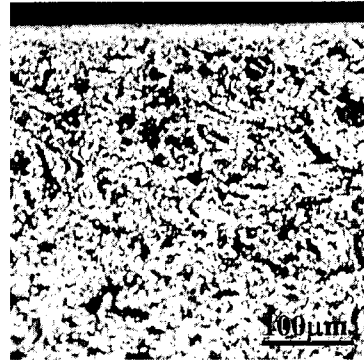


그림 1. 연료극 지지체형 5×5 cm² SOFC 단전지 그림 2. SOFC 단전지 단면 미세구조

본 연구에서는 지르코니아(8YSZ)를 용매에 분산시키고 이러한 슬러리를 지지체에 코팅하는 슬러리코팅법을 이용하여 연료극 지지체에 얇고 균일하게 코팅하였다(wet proces). 이는 이미 개발된 EVD(electrochemical vapor deposition) 방법에 비교하여 훨씬 경제적인 방법으로서, 지지체(기판) 위에 원하는 성분 및 두께의 치밀막을 제조하였다. 그리고 구연산법으로 합성된 (La_{0.7}Sr_{0.2})MnO₃(LSM) 분말과 8YSZ분말을 혼합하고 여기에 α -terpineol을 섞어 공기극 paste를 제조하였다. 이를 앞서 제조된 연료극 지지체의 지르코니아 코팅면에 screen printing하고 열처리하여 최종적으로 그림 1과 2에서와 같이 얇은(약 20 μ m)전해질 치밀막으로 이루어진 5×5 cm² 크기를 갖는 연료극 지지체형 SOFC 단전지를 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 연료극 지지체형 5×5 cm² 단전지의 장기성능 측정

그림 1에서와 같은 연료극 지지체형 5×5 cm² 단전지의 성능특성을 분석하기 위해서 공기극쪽에는 Pt mesh를, 연료극쪽에는 Ni mesh 를 붙여 셀 홀더(Inconel)에 장착하였다. 그림 3은 750℃에서 200 mA/cm²의 전류밀도에서 4,500시간(약 6개월, 국내 최고)을 운전한(계속 실험중임) 단전지의 전압변화를 나타낸 도표이다. 초기의 100시간내외 에서는 단전지의 성능이 약간 상승하나 장기적으로는 성능의 퇴화(degrsdation)가 수반되고 있다. 이는 전해질과 전극에서 내부저항과 전극분극저항이 시간에 따라 증가하기 때문이라 판단되고, 향

후에는 이러한 성능퇴화를 개선하는 연구를 진행할 예정이다. 그림 3에서 SOFC 단전지는 약 4,500시간의 운전결과로부터 평균 10 mV/1000h의 성능 감소를 나타내고 있다. 특히 SOFC의 장기성능저하는 지속적이며 완만히 진행되는데, 이는 공기극이나 연료극의 성능을 해결하면 충분히 개선 시킬 수 있는 문제라고 예상되며, 전지의 수명은 수 만시간에 이를 전망이다. 따라서 연료극 지지체형 단전지에서 우려될 수 있는 장기적인 성능이나 내구성은 큰 문제가 없을 것으로 믿어진다.

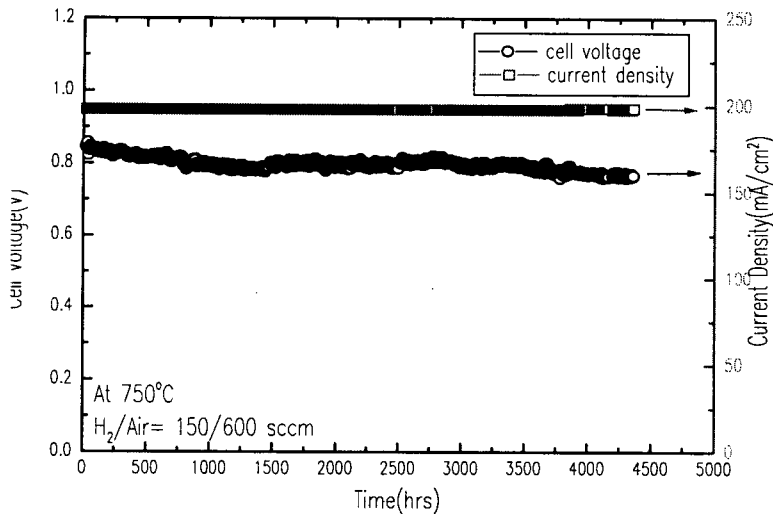


그림 3. 750°C에서의 연료극 지지체형 단전지의 장기성능

나. 5단 스택 및 15단 스택 제작 및 성능특성

본 연구에서 제작된 연료극 지지체형 단전지는 현재까지는 750°C에서 약 360 mW/cm²의 최대성능을 얻을 수 있어 이러한 특성으로부터 본 연구의 최종 목표인 800°C이하 중저온에서 동작할 수 있는 200 W급의 스택(stack)을 개발하기 위해서는 약 40~60장의 단전지가 필요할 것으로 예상된다. 그러나 앞서 논한 바와 같이 스택으로 구성시 스택성능은 실제 단전지 성능뿐만 아니라 분리판의 산화방지, 전기적 접촉, 스택 밀봉 등 많은 문제점에 좌우된다. 따라서 본 연구에서는 제조된 5×5 cm² 크기의 연료극 지지체형 단전지를 이용하여 소형 스택을 제작하고 이를 운전함으로써 스택을 이루는 각 구성요소의 적합성 내지는 안정성을 확인하는 실험을 하고자 한다. 이를 위해서 금속분리판을 이용하여 5장 및 15장의 단전지를 수직으로 적층한 시험용 소형 스택을 제작하고 이를 운전하였다. 공기극에서의 집전체로는 LSCo 외에 50 mesh, 약 350 μm 두께의 인코넬 600 mesh를 사용하였고, 연료극에는 55 mesh, 250μm 두께의 Ni mesh를 사용하였다. 그림 4는 5×5 cm²의 연료극 지지체형 단전지를 수직으로 적층한 5단 스택의 사진으로 연료극이 아래쪽, 공기극은 위쪽으로 향하도록 배치하였다. 승온 초기에 공기극쪽으로 공기 200 sccm, 연료극쪽으로 질소 200 sccm을 흘려주며 0.5 °C/min의 승온속도로 750°C까지 유지(holding)없이 승온하였다. 가스유량을 수시로 체크함으로써 설치 및 승온과정에서의 밀봉상태를 확인하였다. 연료극 환원은 질소

450 sccm, 수소 450 sccm을 흘리는 조건에서 약 2 시간 실시하였다. 그림 5에서는 개회로 전압(OCV)과 스택의 전류-전압 특성을 평가하였다. 그림 6은 마찬가지로 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 의 연료극 지지체형 단전지를 수직으로 적층하여 15단으로 제작된 스택의 모습을 보여주었고, 그림 7에서는 15단 스택의 I-V, I-P의 특성을 나타내었다. 이때는 단전지당 약 300 sccm 수소와 450 sccm의 공기를 연료극과 공기극으로 유입한 경우 I-V와 I-P 성능을 측정한 결과 85 W의 최대전력을 나타냈다. 이 경우에도 15장이 적층된 스택은 연료극의 수소 유량이 전지당 300 sccm인 경우 최대 85 W의 출력을 보였으나 연료인 수소의 유량에 민감하여 150 sccm의 수소에서는 65 W의 성능을 나타냈다.

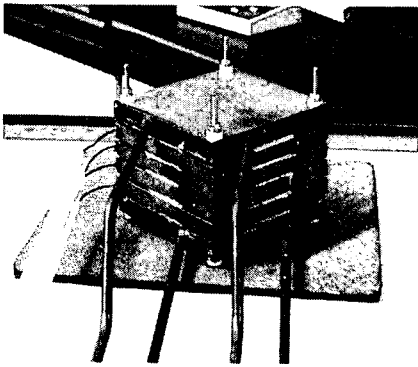


그림 4. $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 단전지 5단 스택

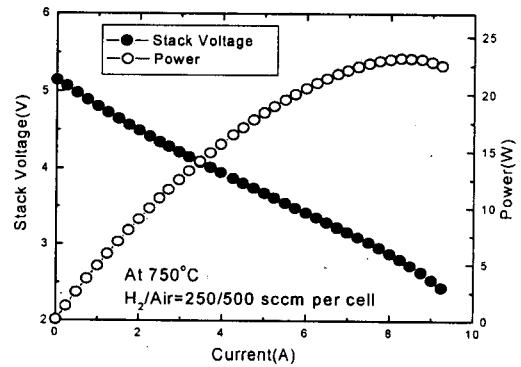


그림 5. 5단 스택의 I-V특성

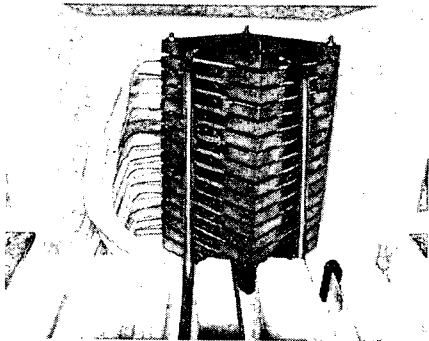


그림 6. $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 단전지 15단 스택

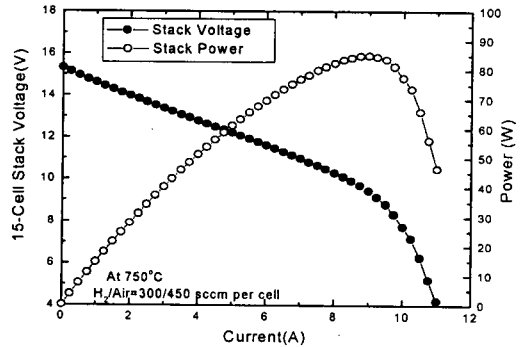


그림 7. 15단 스택의 I-V특성

그림 9는 15단 스택을 단전지당 150 sccm의 수소와 450 sccm의 공기를 흘리면서 150 mA/cm^2 (3.45 A)의 전류밀도에서 시간에 따른 스택의 장기 성능(전압)변화를 나타낸 그림이다. 500 시간(현재운전중)까지의 결과에서 초기 200시간까지는 앞서 5단 스택의 실험에서와 같이 완만하게 스택의 전압(성능) 감소가 있었으나 이후부터는 5단 스택에서와 달리 안정된 값을 보였다. 이는 5단 스택에서와는 달리 15단 스택에서는 공기극쪽의 인코넬 집전망과 분리판에 산화저항층으로 은페시스트(silver paste)를 약 $30 \mu\text{m}$ 정도로 코팅하였기 때문으로 인코넬의 내산화성이 향상되었기 때문으로 판단된다. 실제로 이러한 페이스트막은 750°C 에서 열처리 후에도 많은 기공을 포함하고 있어 산화층의 생성을 근본적으로 억제할 수는 없

졌으나 그림 9에서와 보는바와 같이 스택의 성능의 안정을 이루는데는 충분한 효과가 있는 것으로 여겨진다. 현재까지의 운전결과로는 3.45 A에서 40 W의 출력으로 250시간 이상을 안정되게 작동하고 있다.

4. 결론

고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell)의 연료극 지지체형 단전지를 제조하고 5단 및 15단 스택을 성능을 측정하였을 때 다음과 같은 결과를 얻었다.

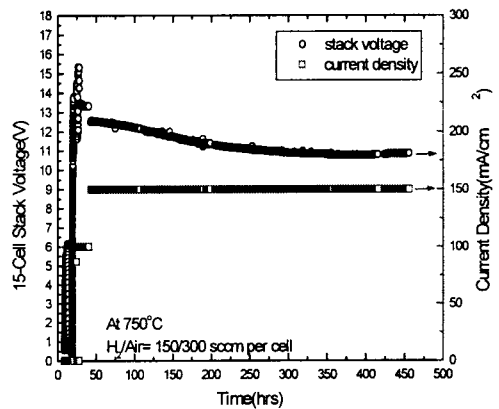
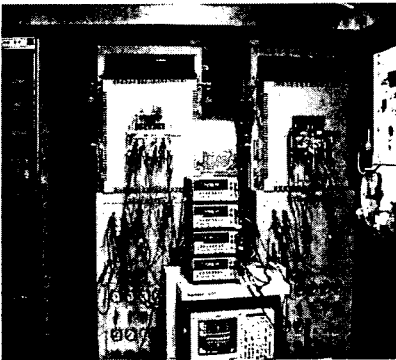


그림 8. 전구(6.3V, 1A-16개)를 이용한 성능출력시험 그림 9. 15단 스택의 장기성능변화

1. 두께 약 $20\mu\text{m}$ 으로 균일하게 전해질이 코팅된 $5\times 5\text{ cm}^2$ 연료극 지지체형 단전지(유효전극면적 $4\times 4\text{ cm}^2$)를 제조하였다.
2. $5\times 5\text{ cm}^2$ 연료극 지지체형 단전지의 성능은 수소(H_2)를 연료로 이용하는 경우 750°C 에서 280 mW/cm^2 , 1000°C 에서는 약 1000 mW/cm^2 의 최대출력밀도를 나타냈다.
3. 연료극 지지체형 단전지를 750°C 에서 4500시간 이상을 연속운전 중에 있으며, 750°C 에서는 200 mA/cm^2 으로 0.78V 의 cell voltage값을 나타내고 있다.
4. $5\times 5\text{ cm}^2$ 의 연료극 지지체형 단전지를 5단 또는 15단으로 적층하여 750°C 의 중저온에서 동작하는 스택을 제작하였다. 15단 스택의 경우 최대 85W (평균 60W)급, 5단 스택의 경우 최대 25 W (평균 18 W)급의 성능을 얻을 수 있었다. 15 단 스택에서는 3.45 A (150 mA/cm^2)의 전류에서 약 10.8 V 의 스택전압을 장시간(현재 500시간, 계속실험중) 유지하는 안정된 스택성능을 얻었다.

Acknowledgments

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구(1999-2-301-001-3)지원으로 수행되었음을 밝힙니다.

참고문헌

1. Nguyen Q. Minh, "Ceramic Fuel Cells," J. Am. Ceram. Soc., 76[3], 563-88 (1993).
2. 강대갑, 유영성, 한영희, 고준호, 강병삼, "고체전해질 연료전지 스택제조 기반기술 개발", 1998, 한전 전력연구원, TR.96TJ47.J1998.37.
3. 유영성, "고체산화물 연료전지의 국내 및 한전 전력연구원의 개발현황", 한국전력공사 "기술개발", 1998 가을호, Vol 36, pp25-35, 9810KE75TJ771.