

연료극 지지체형 고체산화물 연료전지의 단전지와
15단 스택의 장기 성능 특성
Long Term Performance of Single Cell and a 15-Cell Stack
for Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells

유영성, 고준호, 박진우, 임희천
한전 전력연구원 신에너지그룹

1. 서론

일반적으로 연료전지에는 알카리형(AFC)과 인산형(PAFC), 고분자형 연료전지(PEMFC) 등과 같이 비교적 저온에서 동작되는 저온형 연료전지와 500°C 이상의 온도에서 사용되는 고온형 연료전지로 나눌 수 있다.

고온형 연료전지는 작동온도가 높아 보다 고효율의 장점이 있으며 주로 고온에서 사용 가능한 비귀금속계 전극을 이용하므로 비용적인 면에서나 규모면에서 연료전지를 이용한 분산형(대형) 발전시스템으로의 개발이 기대되고 있다.

이중 용융탄산염형 연료전지(MCFC)는 금속(Li/K)계 탄산염을 전해질로 사용하고 Ni계 금속을 전극으로 사용하여 650°C에서 최적의 전기화학반응이 일어나도록 시스템을 유지한다.

그리고 이상의 온도에서 사용되는 고체산화물 연료전지(혹은 고체전해질 연료전지, solid oxide fuel cell, SOFC)가 있는데, 상대적으로 높은 SOFC의 작동온도는 현재까지 알려진 바로 500 ~ 1000°C로 매우 다양하다. 이는 사용될 수 있는 고체전해질이 도핑(doping)된 지르코니아(ZrO_2), 세리아(CeO_2), 페로브스카이트($(LaSr)(GaMg)O_3$) 등 아직까지도 개발의 여지가 많고 또한 전극도 연료극에서는 NiO계 산화물이 주종을 이루지만, 여기에 혼합되는 전해질 분체의 성분 및 조성에 따라 그 특성이 달라진다. 특히 SOFC의 공기극 재료로서 널리 이용되는 페로브스카이트 화합물구조에서 A site와 B site 원소의 구성과 각각의 site에 도핑되는 원소의 종류와 조성에 따라 매우 다른 특성을 갖기에 현재까지도 그 개발의 가능성은 무한하다 할 수 있다.

이와같이 SOFC의 구성요소는 세라믹스(소결체)로 구성되어 있어 세라믹 연료전지(ceramic fuel cell)로 칭하기도 하는데, 이러한 특징 외에도 연료면에서 수소(H_2) 외의 CO, CH_4 , C_4H_{10} , CH_3OH 등 탄화수소계 연료를 외부에서의 개질장치 없이 직접 사용할 수 있거나, 가습시스템이나 기타 주변장치 등이 필요 없거나 혹은 간단하게 제작될 수 있다는 장점이 있다.

이러한 SOFC의 구성물질로 현재 가장 보편적으로 사용되는 예를 들자면, 전해질로는 열화학적으로 안정한 지르코니아(8mol% Y_2O_3 안정화 ZrO_2 , 8YSZ) 산화물이 이용되며 공기극(양극) 재료로는 $LaSrMnO_3+8YSZ$ 와 연료극(음극) 재료로는 Ni-8YSZ Cermet이 이용되고

있다.

한편 최근에 박(후)막화 세라믹공정기술이 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(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 이용한 15단 스택을 제작하여 그 장기 성능특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

먼저 전극 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 볼밀 하였다. 이때 소결체의 개기공율(open porosity)을 증가시킬 목적으로 graphite 분체를 첨가하였다. 혼합된 분말을 각각 성형후 소결하여 두께가 약 2 mm, 약 6×6 cm²의 직사각형 연료극 예비 소결체를 얻었다. 본 연구에서는 8YSZ를 수용액

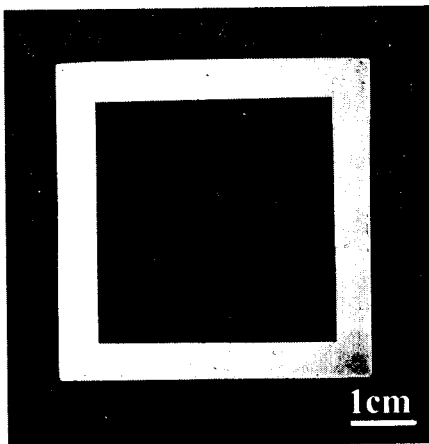


그림 1. 제조된 5×5 cm² SOFC 단전지

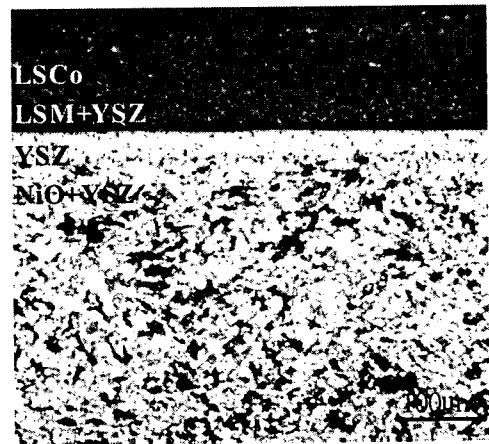


그림 2. 연료극 지지체형 SOFC 단전지 단면 구조

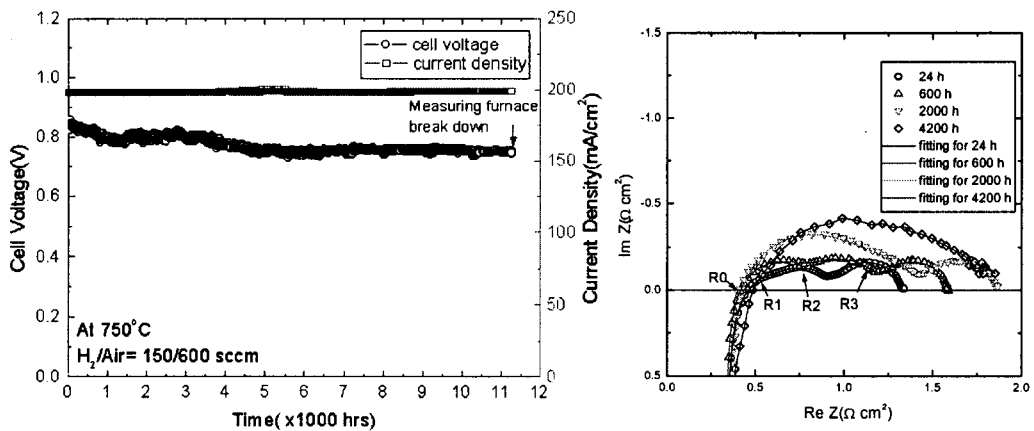
에 분산시키고 이를 앞서 제조한 연료극 지지체에 코팅하는 슬러리코팅법을 이용하여 전해질을 균일하게 코팅하였다 (특허출원). 그리고 다음 단계로서 구연산법으로 합성된 공기극 ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM) 분말과 8YSZ분말을 혼합하고 여기에 α -terpineol을 섞어 공기극 paste를 제조하였다.

이를 앞서 제조된 연료극 지지체의 지르코니아 코팅면에 screen printing하고 열처리하여 최종적으로 그림 1과 2에서와 같이 얇은(약 20 μm) 전해질 치밀막으로 이루어진 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 크기를 갖는 연료극 지지체형 SOFC 단전지를 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 연료극 지지체형 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 단전지의 장기성능 측정

그림 1에서와 같은 연료극 지지체형 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 단전지의 성능특성을 분석하기 위해서 공기극쪽에는 Pt mesh를, 연료극쪽에는 Ni mesh를 붙여 셀 홀더(Inconel)에 장착하였다. 그림 3은 750°C 에서 200 mA/cm^2 의 전류밀도에서 12,000시간(약 16개월, 국내 최고)을 운전한(계속) 단전지의 전압변화를 나타낸 도표이다. 초기의 100시간내외에서는 단전지의 성능이 약간 상승하나 장기적으로는 성능의 퇴화(degradation)가 수반되고 있다. 이는 전해질 또는 전극에의 내부저항과 전극분극저항이 시간에 따라 증가하기 때문이라 판단되는데, 그림 3(a)



(a) 200 mW/cm^2 에서의 장기전압 특성

(b) 각 시간대별 AC 임피던스 특성

그림 3. 750°C 에서의 연료극 지지체형 단전지의 장기성능

에서 SOFC 단전지는 약 12,000시간의 운전결과로부터 평균 7 mV/1000h의 성능 감소를 나타냈다. 특히 초기의 성능변화가 심한 4천여시간까지의 AC 임피던스 분석결과 (그림 3(b)) 전지의 내부저항은 약 $0.32 \Omega\text{cm}^2$ 으로 거의 변화가 없었으나 공기극 분극저항성분(R_2)보다는 연료극의 분극저항성분(R_1)이 급격히 변화됨을 알 수 있어 셀성능의 감소는 주로 연료극에 기인하는 것으로 여겨진다. 이후에 장기성능저하는 지속적이며 매우 완만히 진행되는데, 이는 공기극이나 연료극의 성능을 해결하면 더욱 개선시킬 수 있는 문제라 예상되며, 따라서 이러한 실험조건에서의 전지의 수명은 2내지 3만시간 이상일 것으로 기대된다.

나. 15단 스택 제작 및 성능특성

본 연구에서 제작된 연료극 지지체형 단전지는 현재까지는 750°C 에서 약 360 mW/cm^2 의 최대성능을 얻을 수 있어 이러한 특성으로부터 본 연구의 단기 목표인 800°C 이하 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 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 크기의 연료극 지지체형 단전지를 이용하여 소형 스택을 제작하고 이를 운전함으로써 스택을 이루는 각 구성요소의 적합성 내지는 안정성을 확인하는 실험을 하고자 한다. 이를 위해서 금속분리판(inconel alloy)을 이용하여 15장의 단전지를 수직으로 적층한 시험용 소형 스택을 제작하고 이를 운전하였다. 공기극에서의 집전체로는 LSCo 외에 약 $300 \mu\text{m}$ 두께의 inconel mesh(#50)를 사용하였고, 연료극에는 $250 \mu\text{m}$ 두께의 Ni mesh(#55)를 사용하였다.

그림 4는 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 의 연료극 지지체형 단전지를 수직으로 적층한 15단 스택의 사진으로 연료극이 아래쪽, 공기극은 위쪽으로 향하도록 배치하였다. 승온 초기에 공기극쪽으로 공기 400 sccm, 연료극쪽으로 질소 400 sccm을 흘려주며 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 750°C 까지 승온하였다. 가스유량을 수시로 체크함으로써 설치 및 승온과정에서의 밀봉상태를 확인하였다. 연료극 환원은 질소 450 sccm, 수소 450 sccm와 공기극쪽에는 1,200 sccm의 공기를 흘리는 조건에서 약 2 시간 실시하였다. 이 스택의 경우 운전초기에 단전지당 약 300 sccm 수소와 450 sccm의 공기를 연료극과 공기극으로 유입한 경우 I-V와 I-P 성능을 측정한 결과 85 W의 최대전력을 나타냈으나, 연료 및 공기유량에 매우 민감한 결과를 보여 단전지당 150 sccm의 수소와 450 sccm에서는 65 W의 최대출력을 나타냈다.

그림 5는 15단 스택을 단전지당 150 sccm의 수소와 300 sccm의 공기를 흘리면서 150 mA/cm^2 (3.45 A)의 전류밀도에서 시간에 따른 스택의 장기 성능(전압)변화를 나타낸 그림이다. 500 시간까지의 결과에서 다소 급격한 스택의 전압(성능) 감소가 있었으나 이후부터는 다소 완만한 감소를 보이며 약 6,000 시간까지 안정된 성능 값을 보였다. 특히 이 15단 스택에서는 공기극쪽의 인코넬 금속분리판 표면에 산화를 다소 억제하기 위해서 은페시스트

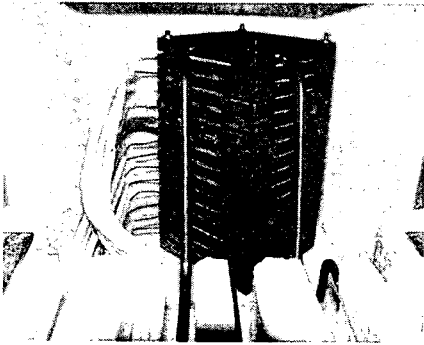


그림 4. $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 단전지 15단 스택

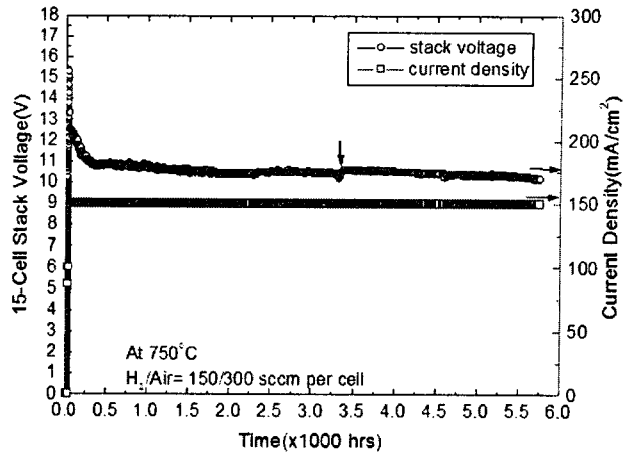


그림 5. 750°C 에서 15단 스택의 장기전압 특성

(silver paste)를 이용하여 약 $30 \mu\text{m}$ 두께의 코팅막을 형성시켰다. 실제로 이러한 은의 소결 체막(paste)의 산화 저항층은 750°C 에서 열처리 후에도 많은 기공을 포함하고 있어 인코넬 분리판의 표면산화를 근본적으로 해결할 수는 없겠으나, 공기중 산소확산을 어느정도 억제하여 분리판의 산화를 지연 또는 억제시키는 효과가 있는 것으로 여겨진다. 따라서 그림 5에서와 보는바와 같이 스택의 성능의 안정을 이루는데 충분한 효과가 있는 것으로 여겨진다. 현재까지의 운전결과로는 3.45 A 에서 40 W 의 출력으로 약 6,000시간을 안정되게 운전되었다.

4. 결론

중저온형 고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell)로서 연료극 지지체형 단전지를 제조하고, 이의 성능과 이를 이용한 15단 스택을 제작, 운전하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- (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 750°C 에서 150 sccm 의 H_2 / 450 sccm 의 Air 유량에서 360 mW/cm^2 (1000°C 에서는 약 1 W/cm^2)의 최대출력밀도를 나타냈다.
- (3) 이러한 단전지를 750°C 에서 200 mA/cm^2 의 전류밀도를 인가하여 1,200시간 이상을 연속운전(중) 하였으며, 초기 0.83 V 에서 감소하여 0.76 V 의 cell voltage값을 나타냈다.
- (4) $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 의 연료극 지지체형 단전지를 15단으로 적층하여 750°C 의 중저온에서 동작하는 스택을 제작하였다. 15단 스택의 경우 운전 초기 최대 85 W (평균 60 W)급 성능을 얻을 수 있었다. 또한 약 6,000시간 동안 150 mA/cm^2 (3.45 A)의 전류밀도 조건에서 약 10.6 V 이상의 스택전압을 보이며 비교적 안정된 성능을 얻을 수 있었다.

Acknowledgments

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구(grant No. R01-1999-00185)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. Y.-S. Yoo, J.-H. Koh, J.-W. Park, H. C. Lim, Y.-H. Han, and T.-K. Kang, *2000 Fuel Cell Seminar*, p. 562, The Fuel Cell Seminar Organizing Committee, (2000)
4. Y.-S. Yoo, J.-H. Koh, J.-W. Park, H. C. Lim, in Proc. of the 7th Intl. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells, (H. Yokokawa, S.C. Singhal, eds.), Tsukuba, The Electrochemical Society, PV2001-16, (2001) p. 590-98