

연료극 지지체식 평관형 고체산화물 연료전지 스택과 그 제조 특성 연구

A study on the Fabrication and Characteristics of Anode supported Flat-Tubular Solid Oxide Fuel Cell Stack

김중희, 류성남, 손희정, 유승호, 이길용, 신동원, 현상훈*,
백동현, 정현, 정두환, 신동열, 송락현

한국에너지기술연구원 수소연료전지연구부 신연료전지연구센터,
*연세대학교 공과대학 세라믹공학과

1. 서론

고체산화물 연료전지는 전기 발전온도가 500°C 이상에서 이루어지며, 적절한 단열을 통해 운전온도 유지가 가능할 뿐 아니라 다양한 연료를 사용할 수 있으며 운전온도 범위가 넓다. 더욱이 가스터빈과 복합발전시 거의 70%에 가까운 고효율의 전기발생효율을 가지고 있기 때문에 미국, 일본 등 선진국에서 기술개발에 박차를 가하고 있다.[1-2]

이러한 연구개발의 일환으로 선진국등지에서는 대형 발전소용, 가정용, 분산전원용, 이동용 전원으로 개발이 이루어지고 있는데 이 중에서 전도성이 우수하고, 제조비용이 저렴하며, 중저온(600~850°C) 작동이 가능한 연료극 지지체식 SOFC 연구와, 대용량의 스택제작이 용이하고, 고온에서의 장기 작동 안정성을 확보하기 위한 독자적인 셀 형태의 개발이 핵심 기술로 연구되고 있다. 스택의 구성요소 개발로써는 전극재료의 성능향상 및 제조비용 감소 기술, 전해질의 박막화 및 저온화 기술, 연결재의 경제성 및 장기 신뢰성을 갖는 제조공정 기술등이 중요한 요소기술이다.

본 연구에서는 원통형 구조가 갖는 높은 내열충격성, 밀봉 용이성, 스택제작 용이성과 평관형 구조가 갖는 높은 전력밀도의 장점을 갖는 평관형 고체산화물 연료전지(Anode supported Flat-Tubular Solid Oxide Fuel Cell)를 설계 제조하였다. 제조된 단위전지의 성능 특성을 살펴보고, 또한 스택연계 기술을 위한 부분산화 개질가스 조성에서의 성능변화를 살펴보았다. 또한 세라믹 연결재 코팅특성과, 금속 바이폴라판으로써 장기안정성 실험을 통한 스택 구성요소의 특성을 살펴보았다. 구성요소의 특성평가를 통하여 2X2 소형 스택과 500W급 스택을 설계 제조한 결과를 발표하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구의 개선된 평관형 연료극 지지체는 NiO-YSZ 다공성 지지체관을 압출법에 의하여 제조하여 가스결하였다. 전해질로써는 8 mol % YSZ를 25 μ m의 두께로 슬러리 디핑법에 의하여 코팅하고, 공기극 물질로써는 LSM((La_{0.85}Sr_{0.15})_{0.9} MnO₃), LSCF ((La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O₃) perovskite 분말을 고상반응법에 의하여 합성하였으며, LSM+40 wt.% YSZ, LSM, LSCF 공기극 슬러리를 코팅 후 소결하여 단전지를 완성하였다. 제조된 단전지 특성은 주입연료의

가습조건 및 공기극측 산화제의 산소분압에 따른 성능특성을 수행하였으며, 부분산화 개질 가스 조성에서의 성능특성 변화를 관찰하였다.

스택 적용을 위한 지지체상의 세라믹 연결재 코팅은 Pechini법으로 $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.27}\text{CrO}_3$ 분말을 합성하여, 분무건조하여 $40\mu\text{m}$ 의 응집체를 대기 플라즈마 용사하여 제조하고, 소결 치밀성 및 전기전도도 및 임피던스 특성을 관찰하여 그 특성을 평가하였다.

각 단위셀간의 전류 접속자로서는 제조단가 및 기계적성질 및 가공성 측면에서 우수한 급속바이폴라판을 스택에 적용하기 위하여 SUS430합금에 LSM을 슬러리 코팅하고, 1200°C 에서 산소분압 7×10^{-6} atm의 조건에서 소결하여 제조하고 시간에 따른 전기전도도 안정성 평가를 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1.은 압출법에 의하여 제조된 평관형(Flat Tube) 연료극 지지체상에 전해질, 공기극 및 세라믹 연결재가 코팅되어 제조된 단전지 형상을 보여주고 있다. 스택을 구성하기 위한 평관형 단전지는 단면·폭·방향·좌우·양단부가 반원형으로 원통형 특성을, 평탄한 중앙부가 평관형의 특성을 갖으며, 중앙부의 브리지는 전류이동거리 및 전류의 흐름을 개선하여 내부저항을 감소하여 전력밀도를 높여주는 역할을 하며 연료극의 내열충격성을 증가하여 스택의 장기안정성을 확보하고자 하였다. 연료가스의 확산을 위한 지지체관의 기공율은 환원 후 51%이었으며, Ni의 연결성이 양호하여 전기전도도가 750°C 에서 300 S/cm 의 값을 얻을 수 있었다. 슬러리 코팅에 의해 제조된 전해질층은 $20\mu\text{m}$ 의 치밀한 전해질 층을 형성하였으며, 공기극의 복합층은 기 보고[3]된 LSM-YSZ복합층, LSM와 전극 자체의 삼상 계면확대 및 전류집전의 향상을 목적으로 LSCF층을 코팅하였다.

그림 2.는 수소와 부분산화 개질 반응후의 조성비(30 % H_2 , 18.2 % CO , N_2 Bal.)를 갖는 연료에 대하여 750°C 와 800°C 의 온도에서의 성능특성을 나타낸 것이다. 작동온도 750°C 에서 개질반응후의 가스조성 이외의 조건에서 0.85 V 에서 400 mA/cm^2 이상의 높은 성능특성을 나타내었으며, 조성비(30 % H_2 , 18.2 % CO , N_2 Bal.)의 연료조건하에서 연료전지 공급전후의 반응가스에 대한 성능의 감소는 반응연료의 확산에 기여하는 농도분극저항 손실에 의한 성능저하로 사료된다. 또한 반응수소의 이용율은 작동온도 800°C , 750°C 에서 80%와 72%이었다.

개발된 연료극 지지 평관형 셀의 전기화학적 특성을 평가하기 위하여 작동온도 750°C , 850°C 에서 연료극과 공기극에 공급되는 가스의 조건을 달리하면서 I-V 성능곡선과 Nyquist plot에 의한 임피던스 분석결과를 공급되는 연료에 수증기가 가습되어질 때 다음과 같은 Nernst 식에 의하여 기전력(Electromotive force)을 평가하여 본 결과 순수 수소 가스를 연료로, 공기극 측에는 공기를 사용하였을 경우의 개회로 전압(OCV, Oopen circuit voltage)은 1.25 V 이었으며, 순수 수소에 3% H_2O 를 가습하였을 경우의 개회로 전압은 1.11 V 로 이론치와 일치하는 값을 보였다. 또한 3 % H_2O 가습된 H_2 연료와 순수 O_2 를 사용하였을 경우 이론치인 1.146 V 의 값과 유사한 1.142 V 의 개회로 전압을 나타내고 있다. 750°C 의 작동온도에서 가습된 연료를 사용하는 경우는 낮은 전류밀도 영역에서

는 순수 수소를 연료로 사용하였을 때 보다 낮은 성능을 나타내지만 전류밀도가 증가할수록 미량의 성능 증가를 관찰 할 수 있다. 이와 같은 현상은 보고[4]된 문헌상의 결과와도 일치하고 있으며, 수소 산화에 대한 보고는 명확히 규명되고 있지 않지만, 적당량의 가습은 YSZ 전해질 표면에 수증기의 흡착으로 인한 전극반응 영역을 확대하여 전극반응 속도를 증가하기 때문이다.

그림 3.은 대기플라즈마 용사에 의하여 세라믹 연결재($\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.27}\text{CrO}_3$)를 연료극 지지체 상에 코팅한 단면 미세조직이다. 지지체상에 약 $70\mu\text{m}$ 의 치밀한 연결재층을 확인 할 수 있었으며, 개발 대상의 스택 작동조건인 운전온도 800°C , 연료(수소)와 대기의 조건에서 $8\text{m}\Omega\text{cm}^2$ 의 면저항값을 나타내어 스택 적용가능성을 확인할 수 있었다.

그림 4.는 최종 스택 제조시 제조된 단위셀과 단위셀의 전류 연결자 소재로써 금속바이폴라판을 상용소재인 페라이트계 SUS430합금에 내산화 저항성을 위한 LSM소재를 습식 코팅하고 소결하여 대기분위기에서 전기전도도를 평가한 결과이다. LSM 코팅후 분위기에서 소결하는 과정에서 부분 상분리 현상은 금속소재 자체의 산화를 억제하면서, 코팅층의 상안정 산소분압조건에서 소결하고, 금속과 세라믹 계면의 접촉강도를 개선하기 위하여 금속표면에 코팅 이전에 Grid Blast(80 mesh)와 마크로 부식을 행하여 표면조도를 조정하였다.

그림 5.는 제조된 각 구성요소를 적층하여 5X5 array의 연료극 지지체식 평판형 고체산화물 연료전지 스택구성을 한 형상을 나타내고 있다. 본 스택은 각 구성요소의 제작이 완료되는 시점에서 실증 시험을 수행할 예정이다.

4. 결론

본 연구에서는 연료극 지지체식 평판형 고체산화물 연료전지의 각 구성요소의 제조와 특성을 평가하고 대용량의 스택제작의 적용가능성을 연구하였다. 스택 작동온도 조건인 800°C 에서 높은 단위전지 성능을 나타내었으며, 낮은 전기면저항과 치밀성을 갖는 세라믹 연결재 코팅기술, 금속바이폴라판의 제조기술을 통하여 스택제작의 적용가능성을 확인할 수 있었다. 최종적으로 구성된 스택은 구성품의 제작이 완료되는 시점에서 실증 시험을 수행할 예정이다.

5. Reference

- [1] N. Q. Minh and Takehiko, Science and Technology of Ceramic Fuel Cell, Elsevier Science(1995).
- [2] K. Huang, M. Feng, and J. B. Goodenough, J. Am. Ceram. Soc., **81**, 357-362(1998).
- [3] R. H. Song, K. S. Song, Y. E. Ihm, H. Yokokawa, Proceedings of the 7th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Ed., H. Yokokawa, S. C. Singhal, **2001-16**, 1073-1079(2001).
- [4] F.Z. Mohamedi-Boulenouar et.al, Proceedings of the Fifth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Ed., S. C. Singhal, p.441, 1997.

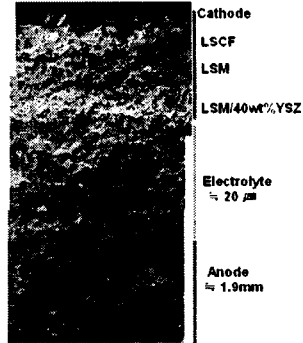
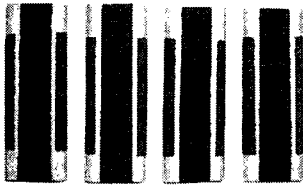


그림 1. 연료극 지지체식 평관형 단전지.

그림 2. 단위셀의 전극, 전해질 미세구조

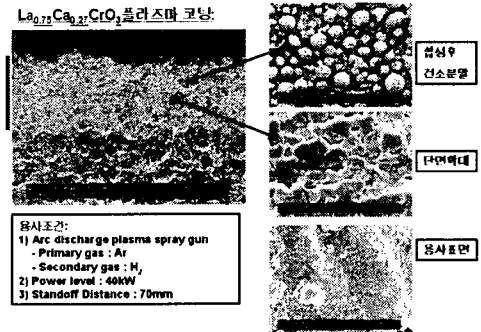
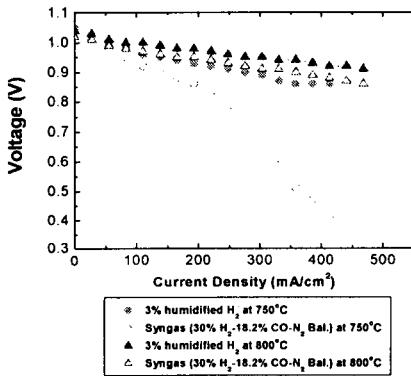


그림 3. 연료 조성에 따른 단전지 I-V 성능특성.

그림 4. 세라믹 연결재 용사후 미세조직.

Fe-16Cr/LSM Metallic Bipolar Plate @ 750°C

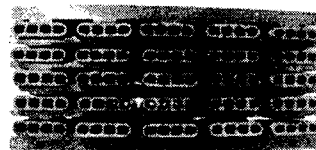
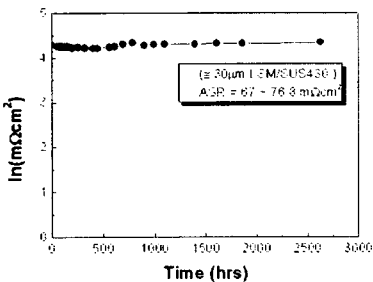


그림 5. SUS430/LSM의 전기저항 특성 평가.

그림 6. 500W급 스택 구성도.