

저온형 고체산화물 연료전지의 개발과 이를 이용한 소형 스택의 성능 시험

유영성, 박진우, 임희천, 이규창*, 조남웅*

한전 전력연구원 신기술센터, 포항산업과학연구원 금속·코팅재료연구팀*

Development of Reduced Temperature Solid Oxide Fuel Cells and Test of a Short Stack

Young-Sung Yoo, Jin-Woo Park, Hee Chun Lim, Gyu Chang Lee*, Nam Woong Cho*

Advanced Technology Center, Korea Electric Power Research Institute

Proc. & Mater. Research Center, Research Institute of Industrial Science and Technology*

1. 서론

일반적으로 연료전지에는 알카리형(AFC)과 인산형(PAFC), 고분자형 연료전지(PEMFC) 등과 같이 비교적 저온에서 동작되는 연료전지와 고온형으로 650°C에서 정온 동작되는 용융탄산염형 연료전지(MCFC)와 운전온도가 약 500~1000°C로 폭넓게 적용될 수 있는 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[1], 타 연료전지에서와 같이 연료가스와 산화제의 전기화학적 반응에 의해 직접 전기를 생산하므로 높은 전력전환효율(50~65%)을 갖으며, 더욱이 연소할 때 발생하는 환경오염물질(NO_x , SO_x)의 생성을 억제할 수 있어 저공해, 고효율의 특징이 있는 것으로 알려져 있다. 특히 SOFC는 세라믹스 신소재로 구성되므로 고난도의 제조공정기술이 필요하지만, 발전시스템으로 개발시 사용가능한 연료의 범위가 넓고, 주변 시스템기술이 타 연료전지에 비해 용이하여 현재의 몇가지 문제점들을 극복할 수 있다면 곧 상용화에 이를 수 있는 기술로 인식되고 있다.

한편 최근에는 800°C 이하에서 운전될 수 있는 소위, 중저온형(intermediate temperature) anode-supported SOFC에 관한 연구가 활발한데, 이는 대개 연료극 지지체위에 약 20 μm 이하의 두께로 고체산화물 전해질(주로 지르코니아(8YSZ))를 입힌 음(연료)극 지지체형 구조를 일컫는다. 이는 종래의 전해질 지지형 구조(electrolyte-supported)와 달리 상대적으로 얇은 두께의 전해질막을 전극(주로 음극(anode)) 지지체에 형성한 구조(anode-supported)로 전해질 지지형에서 보다 200~300°C 낮은 온도에서도 작동이 가능하다. 이럴 경우 SOFC 개발에 있어 해결하기 어려운 문제였던 값싼 금속분리판(STS 등)의 이용이 가능할 뿐만 아니라 반응가스의 밀봉(sealing)이 상대적으로 용이해져 저비용, 고신뢰의 SOFC 발전시스템을 개발할 가능성이 높아진다.

현재로서 SOFC시스템의 실용화를 위해서는 먼저 고온에서 내산화성 고전도 금속분리판(연결재)의 개발과 함께 고성능의 단전지(single cell)의 개발이 우선적으로 수행되어야 한다. 본 연구에서는 먼저 저온형 고성능 단전지를 개발하기 위해서 800°C 이하 온도에서 전극성능이 급격히 저하되는 기존의 LSM((La,Sr)MnO₃)계 공기극(cathode)을 대체하고자(La,Sr)(Co,Fe)O₃계 물질을 개발하고 이를 연료극 지지체형 단전지에 적용하여 특성을 분석하였다. 또한 연료극에 Functional Layer(이하 FL)구조를 갖게 하여 연료극의 미세구조를 조절함으로써 분극특성을 향상시키고자 하였으며, 이를 통하여 Functional Layer가 단전지 성능에 미치는 영향과 그 때의 연료극 특성을 분석하였다. 이러한 FL 구조의 연료극과 대체 공기

극(LSCF계)을 적용하여 $\phi 2.8$ cm의 연료극 지지체형 단전지로 제작하여 측정된 결과, 750°C에서 약 1.2 W/cm², 650°C에서는 약 0.45 W/cm²의 최대출력밀도를 보였다. 또한 5x5 cm² 단전지와 스텐인레스강(STS) 분리판(연결재)으로 소형 스택을 제작하여 650°C에서 운전하며 I-V 및 장기성능을 시험하였다.

2. 실험 방법

먼저 단전지 지지체를 제조하기 위해서 먼저 연료극(anode) 재료로 NiO와 8 mol% YSZ (8YSZ, Tosho사 TZ-8YS)분말을 출발물질로 사용하였다. NiO 분말은 미리 유성밀(planetary mill)에서 2시간 분쇄한 다음 oven에서 건조시켰다. 이와 같은 NiO 분말과 앞서의 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 1 mm, 6 x 6 cm²의 직사각형의 연료극 예비소결체를 얻었다. 본 연구에서는 지르코니아(8YSZ)를 용매에 분산시키고 이러한 슬러리를 지지체에 코팅하는 슬러리코팅법을 이용하여 연료극 지지체에 얇고 균일하게 전해질을 코팅하여 지지체와 같이 1500°C에서 1시간 동시 소결하였다. 그리고 구연산법으로 합성된 (La_{0.7}Sr_{0.2})MnO₃(LSM) 혹은 (La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{1-x}Fe_x)O₃(LSCF)(X = 0, 0.4, 0.6, 0.8, 1)(이하, [(La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O₃]조성은 LSCF6428 등으로 명명하였다.)분말과 전해질분말을 혼합하고 여기에 α -terpineol을 섞어 공기극 paste를 제조하였다. 이를 앞서 제조된 연료극 지지체의 지르코니아 코팅면에 screen printing하고 열처리(1100°C, 1시간)하여 최종적으로 그림 1와 2에서와 같이 얇은(약 20 μ m) 전해질 치밀막으로 이루어진 5x5 cm² 크기를 갖는 연료극 지지체형 SOFC 단전지를 제조하였다.[2,3]

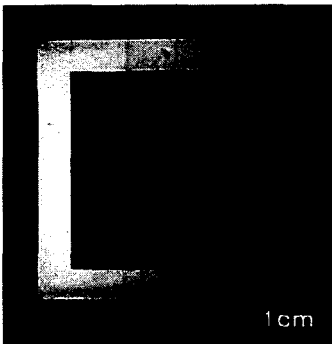


그림 1. 연료극 지지체형 5x5 cm² SOFC 단전지

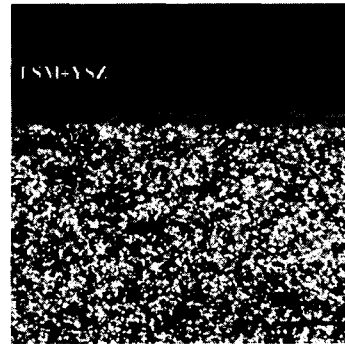


그림 2. 단전지 단면 미세구조

3. 결과 및 고찰

가. 저온형 5x5 cm² SOFC 단전지의 I-V 특성 및 장기성능

일반적으로 전류인가시 고체산화물 연료전지에 출력전압은 다음 식으로 표현된다.

$$E = E_0 - IR_i - \eta_{\text{anode}} - \eta_{\text{cathode}}$$

여기서 E₀는 개회로 전압(Open Circuit Voltage, OCV)이고, I는 외부에서 인가된 전류(A)이며 R_i는 내부저항, η_{anode} 는 연료극에서의 분극, η_{cathode} 는 공기극의 분극으로 알려져 있다 [3]. 따라서 외부에서 측정된 단전지 전압 값은 연료극의 과전압(η_a), 공기극의 과전압(η_c), 그리고 전지 내부저항에 따른 전압강하인 IR_i값의 총합만큼의 손실(loss)을 뺀 나머지이다.

그림 3은 본 실험에서 연료극의 과전압(η_a)을 줄이고자 연료극 지지체에 functional layer

(이하 FL)로 구성된 단전지(그림 3(b))와 FL이 없는 단순 단전지(NL 단전지)를 비교한 성능이다. 그림 3(a)에서와 같이 650°C에서 두께 15 μm의 FL구조를 갖는 단전지의 경우 약 180 mW/cm²의 성능을 나타냈고, FL이 없는 NL 구조를 갖는 단전지는 약 150 mW/cm²의 성능을

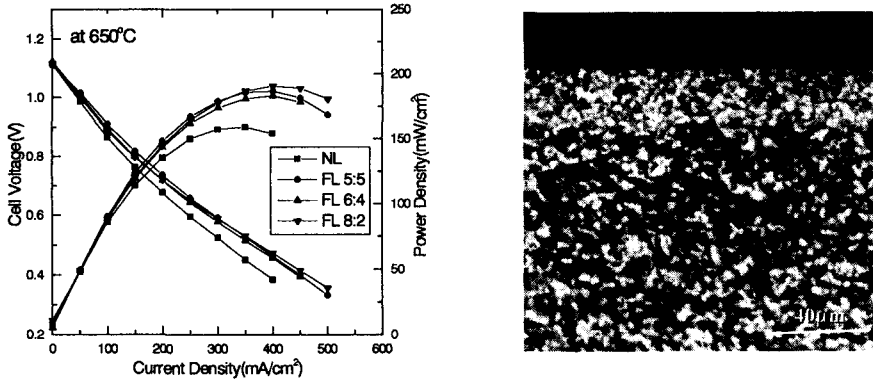


그림 3. (a) 650°C에서 NL과 FL 단전지의 I-V, (b) FL 단전지의 단면 미세구조

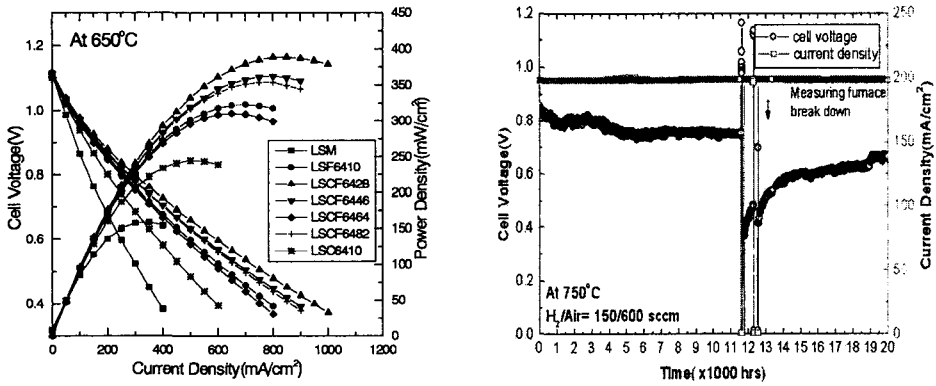


그림 4. (a) LSM과 LSCF계 공기극을 적용한 단전지의 I-V 특성 곡선(650°C)

(b) LSM계 공기극을 적용한 단전지의 장기 성능(750°C)

보였다. 750°C에서는 15 μm의 두께를 갖는 FL 단전지에서 495mW/cm²의 출력을 보였고 NL 구조를 갖는 단전지는 400mW/cm²의 출력을 보였다. 이러한 이유로 FL구조를 갖는 단전지에서 연료극 지지체에서보다 작은 입자 크기의 Ni+YSZ 복합체 층을 형성하여 연료극의 삼상 계면(triple-phase boundary)의 밀도를 증가시켜 전하의 적체를 줄이고 연료극의 분극저항을 감소시킴으로써 전체적으로 단전지의 성능에 향상을 가져온 것으로 여겨진다. 한편 그림 4(a)는 650°C에서 LSM계 공기극과 LSCF계 공기극을 적용하여 동일한 조건의 단전지(NL구조)로 측정된 I-V곡선이다. LSM 공기극의 경우 단전지 성능은 150 mW/cm²의 최대전력밀도(그림 3(a)과 동일)를 나타낸 반면에, 조성에 따라 약간의 차이는 보이지만 LSCF계인 LSCF6428[(La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O₃]의 경우에는 약 390 mW/cm²의 높은 출력을 나타냈고, LSCF6401의 경우는 320 mW/cm²의 성능을 보였다. 특히 750°C에서 LSM의 단전지는 400 mW/cm²의 성능이었지만 LSCF6428은 약 1,200 mW/cm²의 매우 높은 최대전력밀도를 나타내어 LSCF계의 공기극을 이용한 단전지의 분극특성이 LSM에서보다 3~4배로 우수함을 알 수 있다. 이는 AC 임피던스 분석결과로부터 LSM계 공기극에 비하여 공기극 분극저항성분인

R₂영역의 크기가 감소하였고, 또한 단전지 내부분극저항(R₀)도 감소함을 알 수 있었다. 즉 전지의 내부저항(R₀)과 공기극 분극저항(R₂)성분의 감소로 연료극 지지체 단전지의 전체적인 성능을 향상시키며 SOFC 운전온도 감소와 출력효율을 높일 수 있을 것으로 생각된다. 또한 본 연구에서는 그림 4(b)에서와 같이 장기성능으로 먼저 LSM계 단전지에 대해 약 2만1천시간(28개월)이상을 연속 운전시험중인데 평균 1%/1000h이하의 감소율을 보여 장기성능시험에서도 타 연료전지에 비해 우수한 결과를 얻을 수 있었다.

나. 스테인레스강 분리판(연결재)과 저온형 단전지를 이용한 소형 스택 시험

선행 연구에서는 앞서의 LSM계 5 x 5 cm²크기의 단전지를 15장 또는 60장을 수직 또는 격자배열(array)방식으로 인코넬(inconel) 분리판과 적층하여 60 W 및 200 W급 스택을 제작하여 750°C에서 최장 7,500시간을 연속운전 시험을 수행하였다.[3] 하지만 고온내열합금인 인코넬을 사용하였음에도 금속분리판의 표면산화로 스택의 내부저항이 지속적으로 증가하여 장기적인 목표수명인 4만시간에는 미치지 못하였다. 따라서 본 실험에서는 보다 값싼 스테인레스강(STS)의 분리판으로 사용하고, 또한 본 연구에서 개발한 고성능의 SOFC 단전지(크기 5x5 cm²)를 이용하여 그림 5(a)에서와 같이 소위 저온형 SOFC 소형(4단) 스택을 제작하고 650°C에서 I-V 및 장기성능을 평가하였다. 본 스택제작에는 공기극 집전체로 통상적으로 이용되는 귀금속(Pt or Ag) mesh의 사용을 배제하고 대신에 인코넬 mesh(# 50)와, Ni mesh(# 50)를 사용하였다. 그림 5(c)와 같이 스택전압은 (중)저온인 650°C에서 약 1,000여시간 동안 안정된 값을 나타냈고, 단전지당 수소 200 cc/min, 공기 600 cc/min의 조건에서 400 mW/cm²이상의 성능을 보였다. 이러한 기술을 바탕으로 차년도부터 RPG용(Residential Power Generation, 가정용) 1 kW급 (중)저온형 SOFC 시스템을 개발하고자 한다.

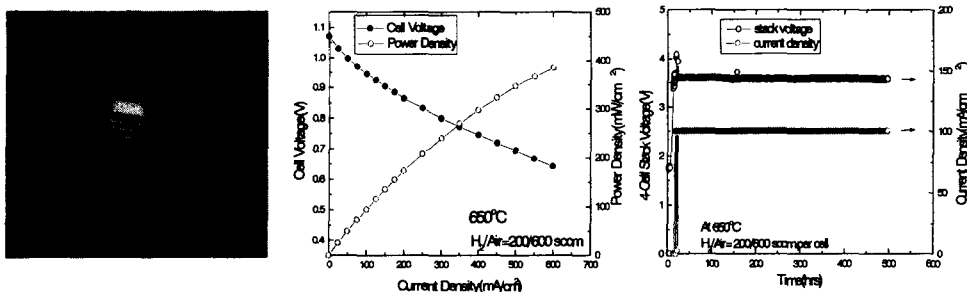


그림 5. (a) 4단 스택 외형, (b) 스택내 단전지 I-V, (c) 4단 스택의 장기성능(650°C)

4. 결론

슬러리 코팅법을 이용하여 두께 약 20 μm으로 균일하게 전해질이 코팅된 5x5 cm² 연료극 지지체형 SOFC 단전지를 제조하였다. 특히 Functional Layer구조 연료극 지지체와 LSCF계 공기극을 적용함으로써 650°C에서 450 mW/cm², 750°C에서는 약 1,200 mW/cm²의 최대전력밀도는 갖는 고성능(저온형) 단전지를 개발할 수 있었다. 이러한 단전지와 스테인레스강 금속분리판(연결재)를 이용하여 제작한 4단 스택에서는 전지당 수소(H₂) 200cc/min, 공기 600 cc/min의 조건으로 650°C에서 약 400 mW/cm²의 최대전력밀도를 나타냈으며, 100 mA/cm²의 전류밀도로 약 1000시간의 부하운전시험에서는 2%/1000h미만의 스택전압 감소율을 보여 향후 가정용(RPG용) 1 kW급 SOFC 열병합 발전시스템의 개발 가능성을 확인할 수 있었다.

Acknowledgments

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구사업(R01-1999-00185)과 한국전력공사(01EE01) 및 POSCO(포항제철, 2002K-086)의 지원으로 수행되었음을 밝힙니다.

5. 참고문헌

1. Nguyen Q. Minh, "Ceramic Fuel Cells," *J. Am. Ceram. Soc.*, 76[3], 563-88 (1993).
2. Y.-S. Yoo, J.-H. Koh, J.-W. Park, and H. C. Lim, in *Proceedings of the Seventh International Symposium on SOFCs (SOFC IIV)*, p590, EPOCHAL Tsukuba, Japan 2001.
3. Y.-S. Yoo, J.-H. Koh, J.-W. Park, and H. C. Lim, in *Proceedings of 5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*,, p191, Lucerne, Switzerland, 2002.