

신구조 금속지지체형 고체산화물 연료전지

이 창보¹⁾, 배 증면²⁾

Study on metal-supported solid oxide fuel cells

Changbo Lee, Joongmyeon Bae

Key words : Metal-supported Solid Oxide Fuel Cell (금속지지체형 고체산화물 연료전지), Cathode (공극), Oxygen Reduction Reaction (산소환원반응), Impedance (임피던스)

Abstract : Advanced structure of metal-supported solid oxide fuel cells was devised to overcome sealing problem and mechanical instability in ceramic-supported solid oxide fuel cells. STS430 whose dimensions were 26mm diameter, 1mm thickness and 0.4mm channel width was used as metal support. Thin ceramic layer composed of anode(Ni/YSZ) and electrolyte(YSZ) was joined with STS430 metal support by using a cermet adhesive. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$ perovskite oxide was used as cathode material. It was noted that oxygen reduction reaction of cathode governed the overall cell performance from oxygen partial pressure dependance.

1. 서론

최근의 평판형 연료극지지체형 고체산화물 연료전지는 출력특성, 장기운전특성, 열사이클특성 등 여러 요구조건에 부합하고 있다. 하지만 현재 까지도 해결하기 어려운 가장 큰 문제점은 밀봉(sealing)과 기계적 강도(mechanical strength)이다. 밀봉이 어려우므로 제작 및 작동효율 향상에 큰 제약을 가져다 주며, 기계적 강도가 약해 열 동적 운전이나 외부 충격에 큰 손상을 입을 수 있다. 이러한 문제점들을 해결하기 위한 방안으로 해외 선진연구기관에서는 금속지지체형 고체산화물 연료전지를 개발하고 있다.¹⁻¹⁰⁾ 금속지지체형 고체산화물 연료전지란 현재의 연료극지지체 연료전지의 연료극을 대신하여 금속을 지지체로 사용함으로써 세라믹 요소의 두께를 줄여 기계적 강도 및 밀봉효율을 높일 수 있는 신개념 고체산화물 연료전지이다. Figure 1에 세라믹지지체형 연료전지와 금속지지체형 연료전지의 모식도를 나타내었다. 세라믹지지체형 연료전지의 분리판 역할을 금속지지체가 담당함으로써 적어도 연료극과 분리판 사이의 밀봉문제를 해결할 수 있다. 또한 금속의 가공공정이 세라믹 가공공정보다 쉽게 접근될 수 있으므로 유로 가공 등을 통해 연료전지 성능을 향상시킬 수 있다. 또한 제작공정이 개발되면 제작비용 또한 현저히 줄어들 것이다.

미국의 Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL)은 S. Visco 등의 고체산화물 연료전지 연구자들을 중심으로 관련연구가 이루어지고 있다.

연료극지지체형 고체산화물 연료전지의 경우 800°C에서 1.8W/cm²의 최대출력밀도를 얻을 정도로 고체산화물 연료전지에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다. 금속지지체형 고체산화물 연료전지의 가능성을 인지하고 수년 전부터 다양한 관련 연구를 시작하였으며, 최근에는 750°C에서 0.2W/cm²의 최대출력밀도를 확보하였다. 공극 면의 금속지지체의 산화문제는 여전히 심각하며 코팅기술을 통해 산화문제를 피해가고 있다. Figure 2는 LBNL의 금속지지체형 고체산화물 연료전지 제작 공정 모식도를 보여준다. 예전에는 다공성 금속지지체 위에 세라믹 요소의 적층공법을 이용하였으나(Figure 2(a)), 최근에는 분말야금공법(powder metallurgy)을 이용하여 금속지지체를 반소결시키고 그 위에 세라믹 요소를 적층시켜 동시소결시키는 공정을 사용하고 있다(Figure 2(b)). 금속지지체로서 100 μm 크기의 Fe/Cr 합금을 이용하고 있으며 Al을 첨가해서 소결수축율(sintering shrinkage)을 맞추고 있다. 전해질은 약 10 μm 의 YSZ를 이용하고, 연료극은 약 10 μm 의 Ni/YSZ를 이용하고 있다.¹⁻³⁾

영국의 Ceres Power Ltd.는 Imperial college와

-
- 1) 한국과학기술원
E-mail : leecb@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-3085 Fax : (042)869-8207
 - 2) 한국과학기술원
E-mail : jmbae@kaist.ac.kr
Tel : (042)869-3045 Fax : (042)869-8207

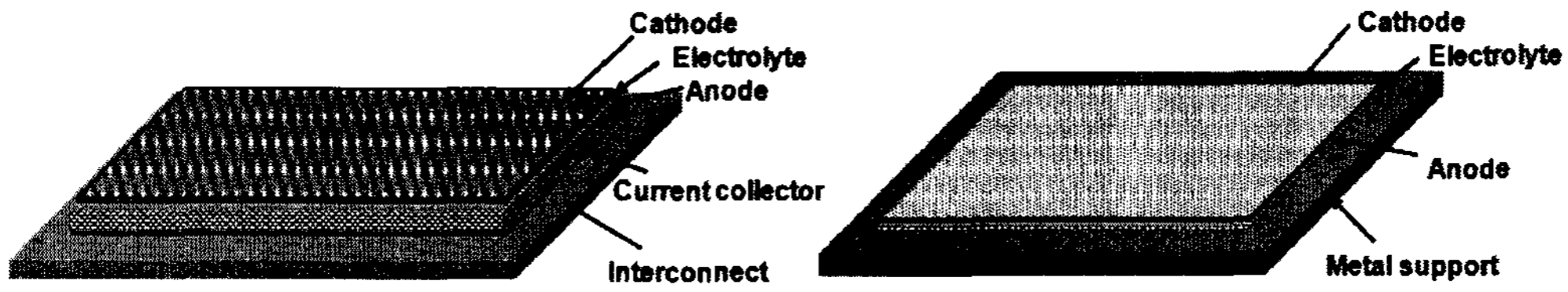


Fig. 1 Repeat units of ceramic-supported SOFC(left) and metal-supported SOFC(right)

합작으로 저온용 금속지지체형 고체산화물 연료 전지를 개발하고 있다. 단전지의 경우 570°C에서 0.4W/cm²의 최대출력밀도를 확보하고 있으며, 100W급의 스택기술도 확보하고 있다. Figure 3은 Ceres Power의 제조공법을 모식적으로 보여준다. 후막의 페라이트계 스테인리스 스틸에 레이저를 이용해 가스유로를 만들고 그 위에 세라믹 요소들을 코팅하는 방법을 이용하고 있다. 전해질로서 약 20 μ m의 CGO를, 연료극으로서 약 20~30 μ m의 Ni/CGO를, 공기극으로서 약 10~30 μ m의 LSCF/CGO 혼합공기극을 사용하고 있다. 금속지지체는 Ti-Nb 안정화 Cr합금으로서 그 두께는 약 100 μ m이다.⁴⁻⁷⁾

1980년대 혁신적인 평판형 단일체 고체산화물 연료전지(monolithic SOFC)를 개발 발표하여 주목을 끌었던 미국의 Argonne National Laboratory(ANL)은 Figure 3에서 보는 바와 같이 금속분리판과 공기극 유로, 연료극 유로, 그리고 세라믹 요소를 모두 하나로 만들어 일체형으로 소결하는 공법을 이용하였다. 세라믹 요소는 분말

YSZ 입자의 입경을 제어함으로써 성능을 향상시켰다. 단전지 성능으로서 750°C에서 0.25W/cm²의 최대출력밀도를 확보한 바 있다. 전해질로서 10 μ m의 YSZ를, 연료극으로서 200 μ m의 Ni/YSZ를, 공기극으로서 20 μ m의 LSF를 각각 사용하였다.⁸⁻¹⁰⁾

이와 같은 선진연구그룹의 금속지지체형 고체산화물 연료전지도 그 공정의 특성상 대면적화 및 가공비용 면에서 해결하기 어려운 면이 있다. 따라서 본 연구에서는 새로운 적층구조의 금속지지체형 고체산화물 연료전지를 개발하고 특성평가하는 것을 목표로 하였다.

2. 실험

전해질 및 연료극의 세라믹 요소들은 테이프 캐스팅 공정(tape-casting process)을 이용하여 적층되었다. 전해질로서는 YSZ(Tosoh TZ-8Y)를 사용하였고, 연료극으로서 NiO(J.T.Baker)와 YSZ(Tosoh TZ-8Y)의 6:4 질량비의 혼합물을 사용하였다. 테이프캐스팅용 슬러리는 각 분말에 대해 15%wt.의 결합제 Butvar B-98, 2%wt.의 분산제 polyvinylpyrrolidone, 10%wt.의 가소제 polyethylene glycol, 100%wt.의 용매 S-NECS를 혼합한 후 48시간 블밀하여 얻었다. 슬러리를 탈포(de-airing)시킨 후 150 μ m 혹은 250 μ m 높이의 테이프캐스터(tape-caster)를 이용하여 세라믹 시트(sheet)를 확보하였다. 용도에 맞게 적층시킨 후 1500°C에서 4시간 소결하여 치밀한 전해질 및 어느 정도 기공이 있는 연료극의 세라믹층을 얻을 수 있었다. 금속지지체로서 28mm의 직경과 1mm의 두께를 가지는 원형 STS430 판을 사용하였다. 금속판에 폭이 0.4mm인 유로가 단면상으로 11개 만들어졌다. 금속판 위에 페라이트계 금속과 NiO/YSZ가 미량 혼합된 서멧접합제(cermet adhesive)를 바르고 그 위에 세라믹 요소층을 올린 후 1400°C에서 10시간 소결하여 금속지지체형 단전지를 확보할 수 있었다. Figure 5는 금속지지체형 고체산화물 연료전지 단전지 사진과 SEM 이미지이다. YSZ 전해질은 약 30 μ m, 연료극은 약 200 μ m, 다공성 금속지지체는 약 400 μ m이다. 공기극은 YSZ 전해질에 대해 낮은 저항특성이 보고된 바 있는 La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.4}Mn_{0.6}O₃(LSCM-8246)을 사용하였다.^{11,12)} 반전지 임피던스는 기존문헌의 방법을 이용하여 대칭형 셀을 만들어 공기 및 산소분압별로 측정하였다.¹²⁾ 연료극지지체형인 경우, 공기극을 보통 1100°C 전후로 소결시켜 접합특성을 향상시킨다. 하지만, 금속지지체형의 경우, 고온의 환원분위기에서 소결되어야 하므로 공기극이 분해되어 그 특성을 잃어버릴 수 있다. 따라서 200°C에서 건조시킨 후, 단전지 측

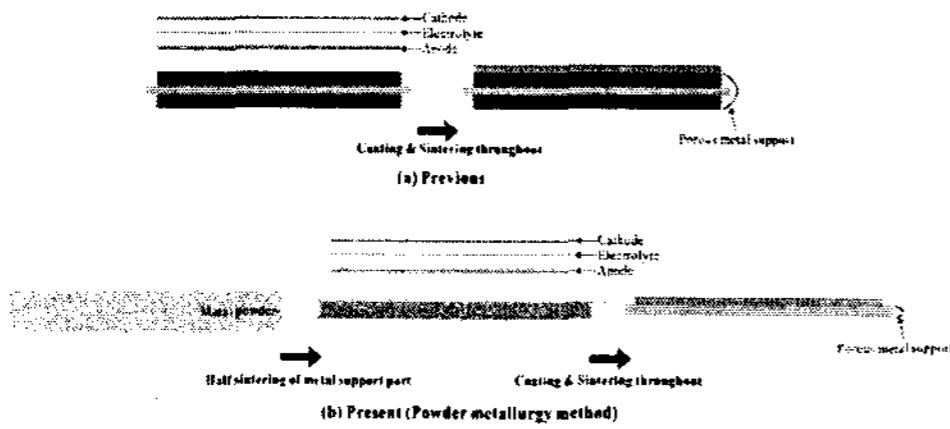


Fig. 2 LBNL fabrication processes for metal-supported SOFC

야금공법을 이용해 만들어져 적층되었다. 연료극의 미세구조로서 Ni의 함량, Ni의 분산, 그리고

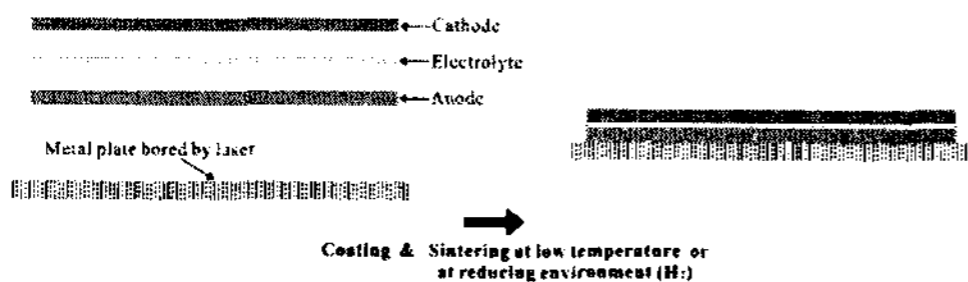


Fig. 3 Ceres Power fabrication process for metal-supported SOFC

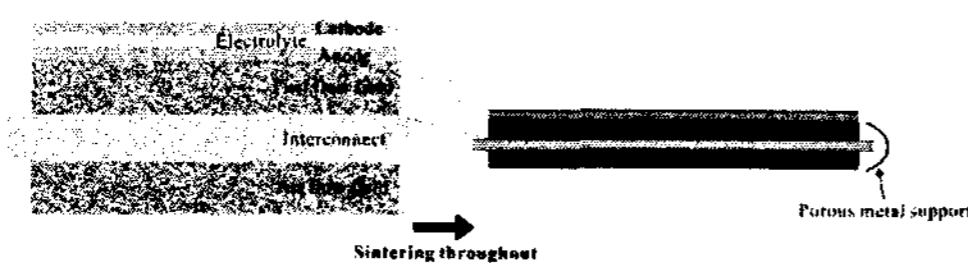


Fig. 4 ANL fabrication process for metal-supported SOFC

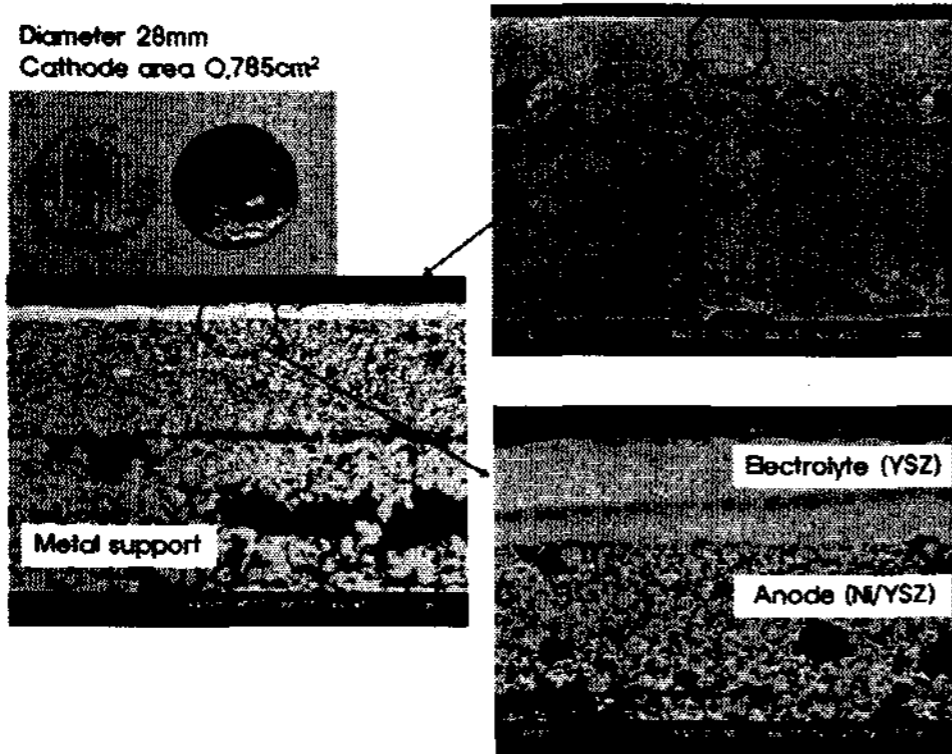


Fig. 5 Cell structure of metal-supported solid oxide fuel cell (photograph: overall single cell shape, SEM images: cross-sectional view)

정장치에서 내부소결시켰다. 단전지 측정은 800°C에서 수행되었으며, 가스확산 및 공기극 특성의 영향을 알아보기 위해 산소분압 실험(0.0002atm, 0.2atm, 1atm)을 수행하였다. 공기극으로는 빌딩에어를 채워서 150sccm 공급하였고, 연료극으로는 탈이온수를 통과시킨 3%mol H₂O의 수소를 150sccm 공급하였다. 단전지 성능은 4단자의 백금선을 이용해 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

현재 금속지지체형 고체산화물 연료전지의 큰 문제점으로는 대면적화가 어렵고 가공비용이 많이 드는 것이다. 본 연구에서 제작된 Figure 5와 같은 금속지지체형 고체산화물 연료전지는 상용 금속판에 접합되어 있는 형식으로서 대면적화 문제도 어느 정도 해결할 수 있을 뿐만 아니라 가공비용도 크게 감소시킬 수 있을 것으로 판단된다. 또한 스택으로의 적용시 가공단계가 적어지므로 여러 가지로 효율적인 면이 있다. Figure 6은 온도별 IVP 곡선을 보여준다. 최대출력밀도로서 900°C에서 0.18W/cm², 800°C에서 0.09W/cm², 700°C에서 0.03W/cm²를 각각 나타내었다. 이와 같은 낮은 출력밀도는 공기극을 측정시 내부에서 동시소결시

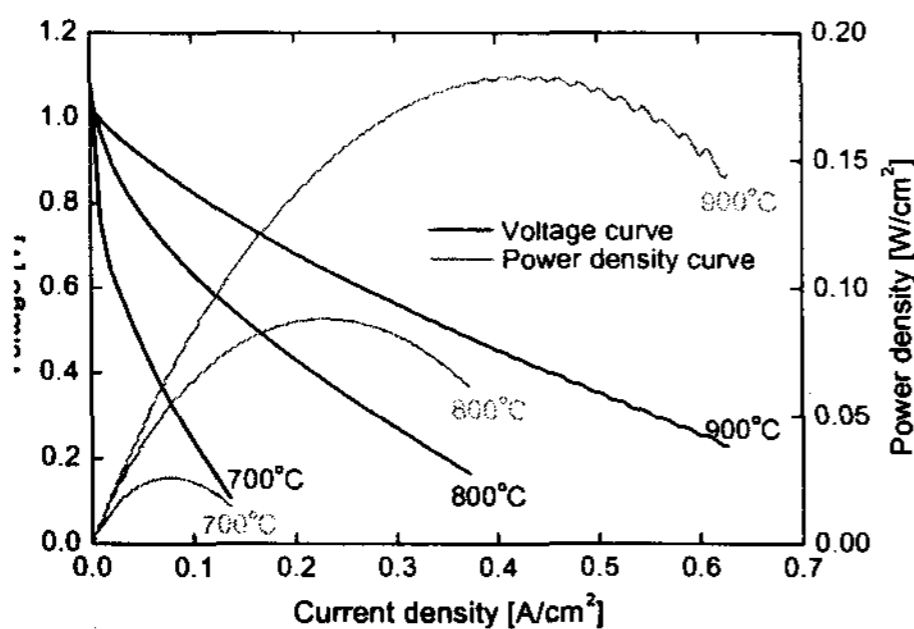


Fig. 6 IVP curve of single cell of metal-supported SOFC at 700°C, 800°C, and 900°C

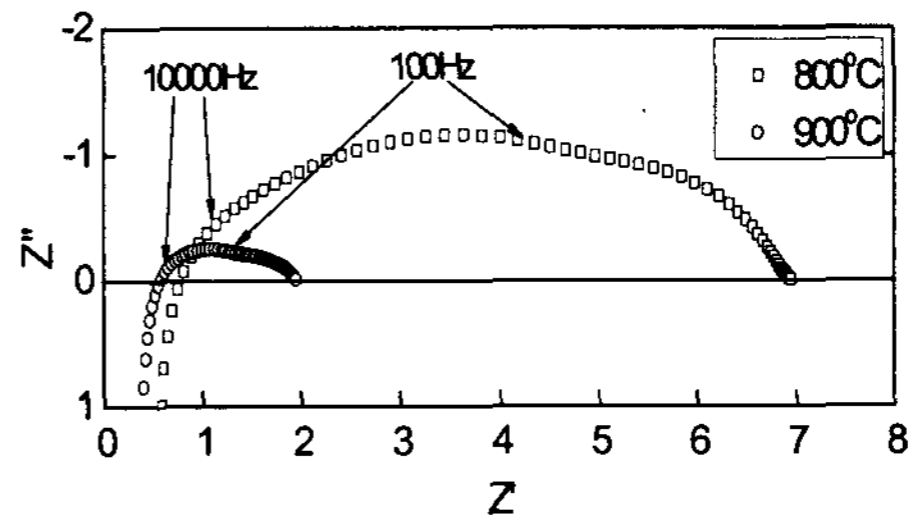


Fig. 7 Impedance spectra of single cell of metal-supported SOFC at 800°C and 900°C

켰기 때문이다. Figure 7은 온도별로 임피던스 측정결과를 나타낸 것이다. 공기극의 접합이 1200°C 근처에서 소결시킨 것보다 약하므로 음분극손실과 활성화분극손실이 크게 작용하여 전체 셀 성능을 저하시킨다. 800°C를 기준으로 살펴보면 음분극저항이 0.75Ωcm²으로서 전해질의 음저항이 0.1Ωcm²(30μm 두께의 YSZ), 금속지지체의 산화층 저항이 0.15Ωcm²임¹³⁾을 감안하면 0.5Ωcm²의 음분극저항이 접촉 및 전극에 의한 것임을 알 수 있다. 또한 1200°C에서 소결한 LSCM-8246 공기극의 경우 800°C에서 0.04Ωcm²임¹²⁾을 감안하면 상당히 큰 임피던스를 가지는 것을 알 수 있다. 따라서 내부소결시에 뛰어난 성능을 가지는 공기극을 찾는 노력이 필요하다.

산소분압에 따른 셀성능을 Figure 8에 나타내었다. 산소분압이 1기압일 경우, 공기에서의 특성보다 전력밀도가 50% 정도 향상되는 것을 볼 수 있다. 이는 공기극의 산소환원반응이 더욱 좋아졌기 때문으로 판단된다. 이를 확인하기 위해 Figure 9와 같이 임피던스를 비교하였다. 임피던스에서 산소분압에 따라 상대적으로 저주파 영역이 달라졌으며, 이 주파수 영역은 산소환원반응에 의한 것으로 알려져 있다.¹²⁾ 또한 그 주파수 영역의 임피던스의 역수가 산소분압의 0.4승에 비례하는 것으로 계산되어졌으며 이는 LSCM-8246의 산소환원반응차수인 3/8¹⁴⁾과 비슷한 결과이다.

4. 결론

본 연구에서는 새로운 적층구조의 금속지지체형 고체산화물 연료전지를 개발하고 특성평가하였다. 서멧접합제를 통해 적층함으로써 앞으로 대

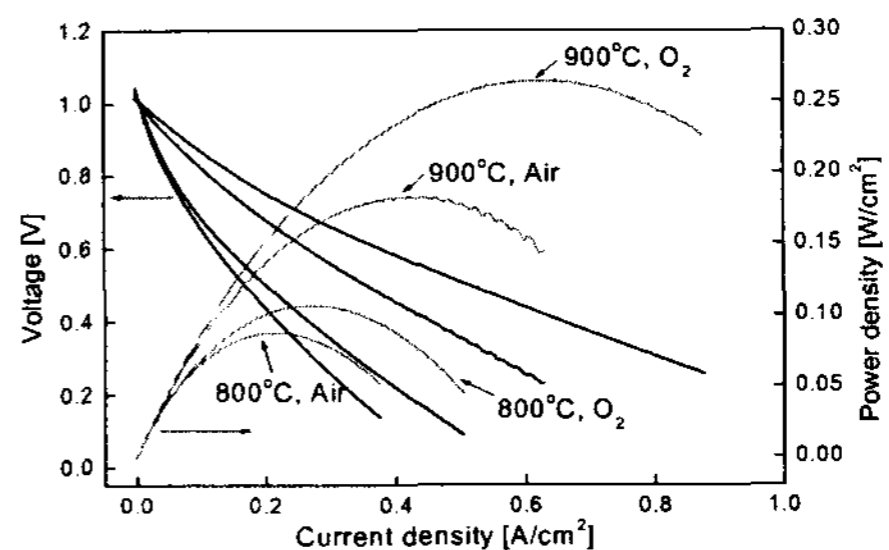


Fig. 8 IVP curve of single cell as functions of temperature and oxygen partial pressure

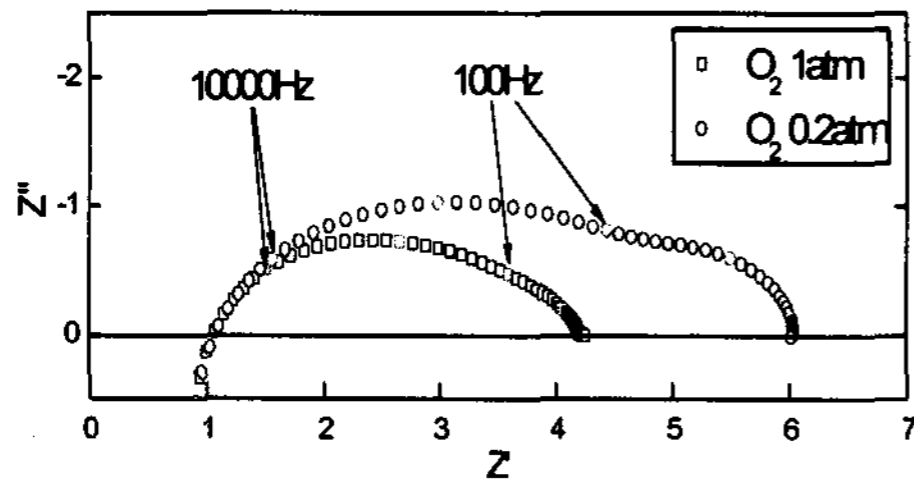


Fig. 9 Impedance spectra of single cell as a function of oxygen partial pressure at 800°C

면적화에 유리한 면이 있을 것으로 기대된다. 또한 유로형태의 금속지지체에 바로 적층하는 공정 이므로 제작효율을 높일 수 있다. 단전지 측정결과 800°C에서 0.09W/cm²의 최대출력밀도를 얻었 으며 이는 내부소결을 한 공기극의 활성화분극손 실이 크기 때문이다. 따라서 금속지지체형 고체산 화물 연료전지 개발시 내부동시소결에도 뛰어난 성능을 가지는 공기극 개발이 필수적이다.

후 기

본 연구는 교육인적자원부의 BK-21 사업 출연 금 일부와 산업자원부의 최우수실험실사업 출연 금으로 수행한 연구결과입니다.

References

- [1] Villarreal, I., Jacobson, C., Leming, A., Matus, Y., Visco, S. and De Jonghe, L., 2003, "Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cells," *Electrochemical and Solid-State Letters*, Vol. 6, No. 9, pp. A178-A179.
- [2] Matus, Y. B., De Jonghe, L. C., Jacobson, C. P. and Visco, S. J., 2005, "Metal-supported Solid Oxide Fuel Cell Membranes for Rapid Thermal Cycling," *Solid State Ionics*, Vol. 176, No. 5-6, pp. 443-449.
- [3] Tucker, M. C., Jacobson, C. P., De Jonghe, L. C. and Visco, S. J., 2006, "A Braze System for Sealing Metal-supported Solid Oxide Fuel Cells," *Journal of Power Sources*, Vol. 160, No. 2, pp. 1049-1057.
- [4] Brandon, N. P., Corcoran, D., Cummins, D., Duckett, A., El-Khoury, K., Haigh, D., Leah, R., Lewis, G., Maynard, N. and McColm, T., 2004, "Development of Metal Supported Solid Oxide Fuel Cells for Operation at 500-600°C," *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 13, No. 3, pp. 253-256.
- [5] Kilner, J. A., 2004, *Proceedings of the 9th Asian Conference on Solid State Ionics*, Jeju, Korea.
- [6] Leah, R. T., Brandon, N. P. and Aguiar, P., 2005, "Modelling of cells, stacks and systems based around metal-supported planar IT-SOFC cells with CGO electrolytes operating at 500-600°C," *Journal of Power*

Sources, Vol. 145, No. 2, pp. 336-352.

- [7] Baker, B., Bance, P., Brandon N. P. and Girvan, B., 2005, "Commercialising Metal Supported Solid Oxide Fuel Cell Technology," *Fuel cell seminar 2005*, pp. 49-52.
- [8] Carter, J. D., Bae, J-M., Cruse, T. A., Ralph, J. M., Kumar, R. and Krumpelt, M., 2002, *Fuel Cell Seminar 2002*.
- [9] Carter, J. D., Bae, J-M., Cruse, T. A., Ralph, J. M., Kumar, R. and Krumpelt, M., 2003, *U.S. Patent Application Publication*, 2003/0232230 A1.
- [10] Bae, J-M., Private communication.
- [11] Lee, C., Baek, S. and Bae, J., 2006, "Properties of La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-x}Mn_xO_{3-δ} Cathode on YSZ Electrolyte of Solid Oxide Fuel Cell," 2006 KSME Annual Fall Conference, Muju, Korea.
- [12] Lee, C. and Bae, J., 2006, "Study on High Performance Cathode on YSZ Electrolyte for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells(IT-SOFC)," 2006 KSNRE Annual Fall Conference, Gwangju, Korea.
- [13] Lee, C. and Bae, J., 2006, "Improvement of Oxidation-resisting Characteristic for SOFC Interconnect Material by Use of Thin Film Coating," *Transactions of the KSME B*, Vol. 30, No. 12, pp. 1211-1217.
- [14] Lee, C., Baek, S. and Bae, J., 2007, "Cathodic Behavior of La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{1-x}Mn_xO₃ (LSCM) Perovskite Oxide on YSZ Electrolyte for Intermediate Temperature- operating Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFC)," *The 16th International Conference on Solid State Ionics*, Shanghai, China.