

## 고체산화물연료전지용 대면적 단위전지 제조특성 및 성능평가

\*신 유철<sup>1)</sup>, 김 영미<sup>1)</sup>, 오 익현<sup>1)</sup>, \*\*김 호성<sup>1)</sup>, 이 무성<sup>2)</sup>, 현 상훈<sup>3)</sup>

### Fabrication Characteristics and Performance Evaluation of a Large Unit Cell for Solid Oxide Fuel Cell

\*Y. C. Shin<sup>1)</sup>, Y. M. Kim<sup>1)</sup>, I. H. Oh<sup>1)</sup>, \*\*H. S. Kim<sup>1)</sup>, M. S. Lee<sup>2)</sup>, S. H. Hyun<sup>3)</sup>

**Key words** : Solid Oxide Fuel Cell(고체산화물연료전지), Anode(연료극), Cathode(공기극), Electrolyte(전해질), Tape-Casting(테이프캐스팅), Co-Firing(동시소성), Unit Cell(단위전지)

**Abstract** : Solid oxide fuel cell(SOFC) is an electrochemical energy conversion system with high efficiency and low-emission of pollution. In order to reduce the operating temperature of SOFC system under 800°C, the thickness reduction of YSZ electrolyte to be as thin as possible, *e.g.*, less than 10 μm are considered with the microstructure control and optimum design of unit cell. Methods for reducing the thickness of YSZ electrolyte have been investigated in coin cell. Moreover, a large unit cell(8cm x 8cm) for SOFC was fabricated using an anode-supported electrolyte assembly with a thinner electrolyte layer, which was prepared by a tape casting method with a co-sintering technique. we studied the design factors such as active layer, electrolyte thickness, cathode composition, etc., by the coin type of unit cell ahead of the fabrication process of a large unit cell and also reviewed about the evaluation technique of a large size unit cell such as interconnect design, sealing materials and current collector and so forth. Electrochemical evaluations of the unit cells, including measurements such as power density and impedance, were performed and analyzed. Maximum power density and polarization impedance of coin cell were 0.34W/cm<sup>2</sup> and 0.45Ωcm<sup>2</sup> at 800°C, respectively. However, Maximum power density of a large unit cell(5cm x 5cm) decreased to 0.21W/cm<sup>2</sup> at 800 °C due to the increase of ohmic resistance. However, It was found that the potential value of a large unit cell loaded by 0.22A/cm<sup>2</sup> showed 0.76V at 100hrs without the degradation of unit cell.

#### Nomenclature

P : power density, W  
A : current density, A  
R : resistane, Ω

#### subscrip

SOFC : solid oxide fuel cell  
YSZ : yttria stabilized zirconia  
LSM : lanthanum strontium manganite

#### 1. 서론

고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell SOFC)는 고효율 및 무공해의 전기화학 에너지변환장치로서, 최근 국내외에서 활발한 연구개발이 수행되고 있다. SOFC 시스템은 비교적 고온에서 운전하기 때문에 백금과 같은 고가의 촉매가 요구되지 않으며, 또한 탄화수소계 연료 사용이 가

- 
- 1) 한국생산기술연구원  
E-mail : hosung42@kitech.re.kr  
Tel : (062)6006-280 Fax : (062)6006-179
  - 2) 전남대학교  
E-mail : moosung@chonnam.ac.kr  
Tel : (062)530-1776 Fax : (062)530-1779
  - 3) 연세대학교  
E-mail : prohsh@yonsei.re.kr  
Tel : (02)2123-2850 Fax : (02)365-5882

능하기 때문에 시스템이 보다 간단하고 발전 효율을 높일 수 있는 장점을 가지고 있다.<sup>(1)</sup> 현재 일반적으로 사용되고 있는 SOFC 단위전지는 전해질 YSZ, 연료극 Ni/YSZ 그리고 공기극 LSM/YSZ로 구성되어 있으며 약 800°C-1000°C 구간의 고온에서 운전된다. 그러나 고온 조건에서 운전 할 경우 연료전지를 구성하는 소재의 내구성 및 재료 선택의 측면에서 많은 제한성을 가지고 있기 때문에 제품 상용화에 걸림돌이 되고 있다. 따라서 최근 고체산화물 연료전지(SOFC)의 조기 상용화를 위해 운전온도를 약 800°C 이하로 낮추고 보다 저가로 단위전지를 생산 할 수 있는 제조공정 개발에 대한 연구를 적극적으로 수행하고 있다.<sup>(2)</sup> 즉, SOFC 작동온도를 낮추기 위해서는 기존의 전해질 지지체에서 연료극 지지체로 단위전지 구조를 변경해야 하며 전해질의 산소 이온전도성을 향상시키기 위해 기존 100 μm 이상의 전해질 두께를 10 μm 이하로 박막화 하는 기술이 요구된다. 또한 단위전지의 저가 제조공정을 실현하기 위해서는 습식법에 의한 연속식 단위전지 제조공정 및 소결공정을 최소화 하는 동시소성 공정 기술이 요구된다.<sup>(3,4)</sup>

본 논문에서는 고체산화물연료전지용 대면적 단위전지의 상용화 제조기술을 확보하기 위해 연료극 지지체 및 전해질 층 접합체를 테이프캐스팅 공정(tape-casting process) 및 동시소성(co-firing)에 의해 제작하였으며<sup>(5,6)</sup>, 최대 단위전지 크기를 8cm x 8cm 로 제작하고, 단위전지의 성능을 평가하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에서는 제작된 표준 단위전지는 연료극 지지층(1.0mm), 연료극 반응층(20 μm), 전해질 두께(10-20 μm), 공기극(LSM/YSZ) 두께(50 μm)로 구성되었다. 여기에서 연료극은 테이프캐스팅법에 의해 제작된 40 μm 두께의 연료극 필름 40장을 적층 하고 그 위에 10 μm 두께의 전해질 필름을 적층하여 만들어진다<sup>(5,6)</sup>. 이와 같이 적층된 필름은 열압착기를 이용하여 80°C에서 30분간 약 200kgf/cm<sup>2</sup>의 힘으로 라미네이션 하였다. 라미네이션된 연료극 지지체형 전해질 접합체는 약 1350°C의 온도에서 2시간 동안 동시소성 하였다.

테이프캐스팅 및 동시소성에 의해 연료극 지지체형 전해질 제작이 완료되면 스크린 프린터를 이용하여 공기극 슬러리를 전해질 위에 도포한다. 스크린 프린터를 사용하는 공기극용 고점도 슬러리는 La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub>(Praxair, USA)와 YSZ(Tosoh, Japan)를 일정한 무게비로 섞고 용매와 바인더를 3-roll mill로 혼합하여 만든다. 이렇게 준비된 공기극 슬러리를 전해질층 위에 일정한 두께로 인쇄한 후 약 1250°C에서 약 2시간 소성 하면 그림 1(a)과 같이 코인형 단위전지 제작이 완료된다.

또한 코인형과 동일한 구조의 대면적 단위전지를 제작하기 위해, 테이프캐스팅에 의해 제작된 필름을 가로 x 세로의 크기를 10cm x 10cm 의 정사각형 형태로 절단하고 재단하여, 각 방향에 따른 내부응력의 최소화를 위해 윗면, 아랫면과 각 방향

을 고려하여 적층을 실시하였다. 이와 같은 방법으로 연료극 지지체 40장, 연료극 반응층 2장, 전해질 층 1장을 차례로 적층하여 연료극 지지형 전해질막을 만들 수 있었다. 제작된 연료극지지형 전해질막은 1100 °C 까지의 탈지공정을 통해 유기물 바인더와 기공전구체를 분해하였고, 1350 °C 에서 동시소성을 실시한 후, 샌드페이퍼를 이용하여 최대 8cm x 8cm 정사각형 모양의 대면적 단위전지를 제작하였다. 그러나 본 논문에서는 대면적 단위전지의 성능을 평가하기 위해 연료극 지지체의 크기를 5cm x 5cm 로 가공하였으며, 제조된 연료극지지체 전해질 접합체(anode-supported electrolyte)의 전해질 상부에 약 4cm x 4cm 크기로 제작된 스크린을 이용하여 LSM-YSZ 공기극을 스크린 프린팅법으로 형성시킨 후, 1150 °C에서 소성하면 그림1(1)과 같은 대면적 단위전지 제작을 완료된다.

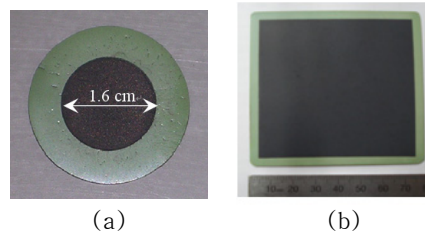


그림 1. 단위전지 시작품  
(a) 코인형, (b) 대면적형(8cm x 8cm)

단위전지의 전기화학적 측정시스템은 그림 2에 나타내었다. 코인형 셀에 있어서 그림과 같이 퍼니스 장치 내부에 단위전지를 장착을 하고 그 위에 실링제로 사용되는 글라스 링을 장착을 한다. 단위전지 장착을 끝낸 후 글라스 링을 녹이기 위해 5°C/min으로 900°C까지 온도를 올린 후, 글라스 링이 잘 녹아 실링이 잘 되었는지를 알아보기 위하여 연료극으로 질소를 흘려주고 연료극으로 들어간 가스가 나오는 배출구를 막고 공기극 배출구에서 질소가스가 나오는지 확인한다. 이때 공기극 배출구로 가스가 흘러나오지 않았을 경우 실링이 성공적으로 이루어진 것이다. 다음 단계로 단위전지는 수소가스에 의한 NiO의 환원 과정을 거치게 되는데 그 이유는 연료극 제조시 사용된 니켈산화물(NiO)이 부도체이기 때문에 Ni상태로 만들기 위하여 연료극으로 H<sub>2</sub>를 8시간동안 100ml/min의 유량으로 흘려주면서 환원을 시켜준다. 이와 같이 단위전지의 특성분석을 하기 위한 사전 준비를 마친 후 I-V 분석을 하기 위해 800°C 까지 온도를 낮추고 연료극에는 3%의 수분을 함유한 H<sub>2</sub>를 200ml/min의 유량으로 흘려주었고 공기극에는 산소를 300ml/min의 유량으로 흘려보내면서 실험을 수행하였다. 이때 약 1.1V에 근접한 개회로 전압이 발생하며, 저항을 가능한 줄이기 위하여 연료극, 공기극에 Pt 메쉬를 전류 집전체로 사용하여 단위전지의 전류밀도에 따른 전압특성(I-V 커브)을 평가 하였다.

임피던스 측정은 I-V 특성을 평가 할 때와 같이

연료극에는 3%의 수분을 함유한  $H_2$ 를 200 ml/min의 유량으로 흘려주고 공기극에는 산소를 300 ml/min의 유량으로 흘려보내 주면서 개회로(OCV) 하에서 5mV의 진폭으로 100kHz-0.02Hz의 주파수 범위내 에서 측정 하였다.

대면적 단전지는 코인형 단전지와는 달리 별도의 유로가 설계된 하우징(인터컨넥터 기능)을 제작하고 밀봉재를 적용하여 그림 2(b)와 같이 퍼니스내에 조립한 후 출력 성능 및 임피던스, 그리고 내구성능 평가를 실시하였다. 즉, 인코넬을 이용하여 제작된 5cm x 5cm 단위전지 측정용 하우징에 연료극 쪽은 Ni sheet, 공기극은 Pt mesh 를 집전체로 하였으며, 밀봉제로는 특수 설계 제작된 알루미나 소재의 sealent가 적용되었다.

대면적 단전지의 성능평가는 상온에서 1℃/min의 승온 과정 후, 850℃ 까지 실시하였으며 단위전지에 대해 약 2MPa의 압력을 가함으로써 단위전지 평가 준비를 완료하였다. 또한 승온 과정 동안 질소 50 cc/min 를 흘려주고, 850℃ 까지 승온 후 약 4시간 동안 400 cc/min 수소 분위기에서 연료극의 환원을 실시하였다. 단전지의 성능은 3%의 수분을 포함하는 수소 400cc/min와 공기 800 cc/min의 유량과 800℃ 조건에서 성능을 평가하였다.

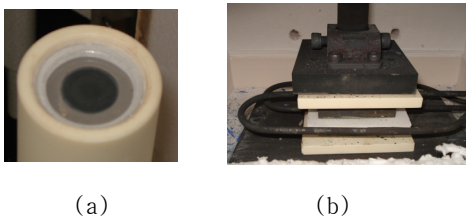


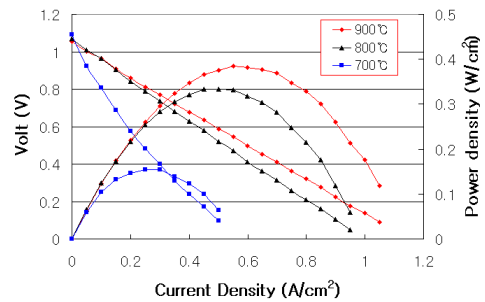
그림 2. 단위전지 성능평가 장치  
(a) 코인형, (b) 대면적형

### 3. 결과 및 고찰

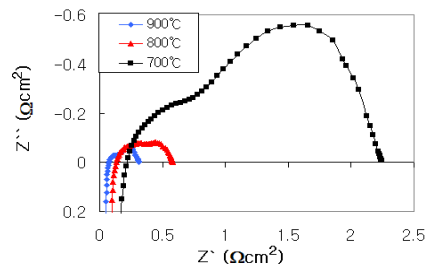
대면적 단위전지 제작에 앞서 코인형 표준 단위전지를 Table 1과 같이 설계하여 단위전지의 성능 변화를 관찰하여 보았다. 그림 3(a),(b)는 코인형에 의한 표준 단위전지의 I-V 특성 및 임피던스 평가결과를 보여준다. 두 샘플의 OCV 값은 약 1.07 V로서 Nernst식을 통한 이론값 계산과 거의 근접한 값이 얻어졌다. 또한 700℃, 800℃, 900℃에서 최대 출력 값은 0.15 W/cm<sup>2</sup>, 0.33 W/cm<sup>2</sup>, 0.38W/cm<sup>2</sup>이 각각 얻어졌고, 옴 저항 값은 각각 0.23 Ωcm<sup>2</sup>, 0.13 Ωcm<sup>2</sup>, 0.08 Ωcm<sup>2</sup>, 분극저항 값은 각각 2.0 Ωcm<sup>2</sup>, 0.45 Ωcm<sup>2</sup>, 0.23 Ωcm<sup>2</sup>인 값을 얻을 수가 있었다. 이는 단위전지 운전온도가 증가함으로써 산소이온(O<sup>2-</sup>)의 전도도가 크게 향상됨으로 옴저항과 분극 저항이 크게 줄어들어 출력특성이 향상되었다고 판단된다. 그러나 700℃에서는 분극 특성이 크게 증가하여 출력 특성도 크게 저하함으로 YSZ계 전해질에 의한 단위전지 운전 온도 800℃ 이상 유지하는 것이 바람직하다.

Table 1. 표준 단위전지 설계

연료극 두께	1.0mm
연료극 반응층	20μm
전해질 두께	10 μm
공기극 (LSM) 조성	Sr=0.3
공기극 두께	t=52 μm
공기극 LSM/YSZ 비율	5:5
Pt Paste 적용	유
ISO-Pressing	유



(a)

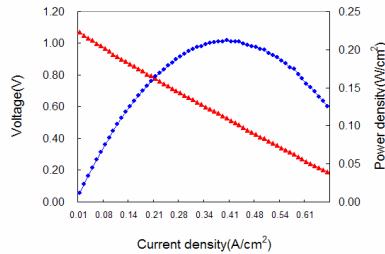


(b)

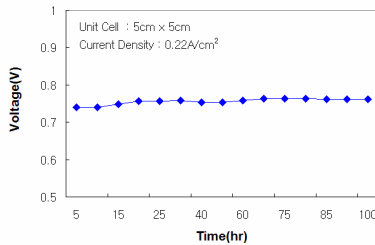
그림 3. 표준 코인형 단위전지  
(a) I-V 특성, (b) 임피던스

또한 그림4는 대면적(5cm x 5cm)의 단위면적에 대한 성능평가 결과를 보여준다. 그림에서와 같이 대면적의 최대 출력은 약 0.21W/cm<sup>2</sup>으로서 코인셀의 약 61% 수준을 보여주고 있다. 이러한 현상은 대면적화에 의해 전지 내부의 ohmic 저항이 코인셀(0.2Ωcm<sup>2</sup>)보다 약 5배(0.9Ωcm<sup>2</sup>)로 증가하였으며 이는 대면적화에 의한 단전지의 평활도 감소 및 집전체와 단위전지의 접촉저항, 리드선의 저항 증가에 기인한 것으로 추정된다. 또한 상기 대면적 단위전지에 대해 800℃에서

0.22A/cm<sup>2</sup> 전류밀도로 연속해서 운전 할 경우, 그림 4(b)와 같이 약 0.76V가 유지되었으며 약 100시간이 경과해도 별 다른 열화 발생 없이 운전이 가능하였다.



(a)



(b)

그림 4. 대면적 단위전지 성능평가  
(a) I-V 특성, (b) 내구성

#### 4. 결론

고체산화물연료전지의 단위전지를 상용화하기 위해서는 단위전지의 제조 및 평가기술이 필수적이다. 본 연구에서는 중저온에서 운전할 수 있는 고체산화물 연료전지용 대면적 단위전지를 제작하기 위해 제조공정을 개발하였다. 즉, 테이프캐스팅법에 의한 연료극 지지체형 전해질층 접합체(anode-supported electrolyte) 및 동시소성하는 제조공정을 개발 하였다. 또한 고체전해질의 산소 이온전도성을 향상시키기 위해 전해질층을 박막화하는데 성공하였다. 그리고 대면적 단위전지를 제작하기 위해, 표준 코인형 단위전지로 단위전지의 두께, 반응층 영향, 전해질 두께 그리고 전도도 및 가스투과도 등 물성평가를 실시하였다. 그리고 이를 바탕으로 대면적 단위전지(8cm x 8cm)를 제작하고 단위전지 평가에 필요한 하우스징(인터컨넥터 유로 설계), 밀봉제 소재 및 제작, 그리고 퍼니스내에서 단위전지 접합체의 조립 등 대면적 단위전지의 제작 및 성능 평가 기술을 확립하였다. 이상과 같이 제작된 대면적 단위전지는 I-V 특성에 의해 성능 평가 결과 약 0.21W/cm<sup>2</sup>의 최대 출력 밀도가 얻어졌으며, 약 100시간 운전에서 열화가 거의 없이 우수한 성능

을 얻을 수 있었다.

#### 후 기

본 연구는 한국생산기술연구원에서 시행한 광주 지역 첨단부품·소재육성 산업의 일환으로 수행되었습니다.

#### References

- [1] Yamamoto, O., 2000, "Solid Oxide Fuel Cells: Fundamental Aspects and Prospects," *Electrochim. Acta*, 45, pp. 2423-2435.
- [2] Lashtabeg, A., and Skinner, S. J., 2006, "Solid Oxide Fuel Cells--A Challenge for Materials Chemists?" *J. Mater. Chem.*, 16, pp. 1361-1370.
- [3] Snijker, F., Wilde, A., de Mullens, S., and Luyten, J., 2004, "Aqueous Tape Casting of Yttria Stabilized Zirconia Using Natural Product Binder, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, pp. 1107-1110.
- [4] Ye, G., Ju, F., Lin, C., Gopalan, S., Pal, U., and Seccombe, D., 2005, "Single Step Co-Firing Technique for SOFC Fabrication," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 264, pp. 33-40.
- [5] Song J.-H., Sammes, N. M., Park, S. I., Boo, S. J., Kim, H. S., Moon, H., and Hyun, S. -H., 2008, "Fabrication and Characterization of Anode-supported Planar Solid Oxide Fuel Cell Manufactured by a Tape Casting Process," *J. Fuel Cell Science*, Vol 5.
- [6] Song, J. -H., Park, S. I., Lee, J. H., Kim, H. -S., 2008, "Fabrication Characteristics of an Anode-supported Thin-film Electrolyte Fabricated by the Tape Casting Method for IT-SOFC" *J. Materials Processing Technology*, pp. 198, 414-418.