

## 플라즈마 용사법을 이용한 원통형 고체산화물 연료전지의 요소피막 제조

주원태, 홍상희

서울대학교 원자핵공학과

## Fabrication of the Functional Coatings of a Tubular Solid Oxide Fuel Cell by Plasma Spray Processes.

W. T. Ju and S. H. Hong

Department of Nuclear Engineering, Seoul National University

### Abstract

Plasma spray processes for functional coatings of tubular SOFC (Solid Oxide Fuel Cell), consisting of air electrode, oxide electrolyte, and fuel electrode, are optimized by fully saturated fractional factorial testing. Material and electric characteristics of each coating are analysed by the implementation of SEM and optical microscope for evaluating microstructure and porosity, X-ray diffraction method for investigating compositional change between raw powder and sprayed coating, and Van der Pauw method for measuring electrical conductivity. LSM ( $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ ) air electrode and Ni-YSZ fuel electrode coatings have porosities of around 23~30% sufficient for effective fuel and oxidant gas supply to electrochemical reaction interfaces and electrical conductivities of around 90 S/cm and 1000 S/cm, respectively, enough for acting as current collecting electrodes. YSZ ( $\text{ZrO}_2$ -8mol% $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) electrolyte film has a high ionic conductivity of 0.05~0.07 S/cm at 1000 °C in air atmosphere, but appears to be somewhat too porous to reduce the thickness for enhancing the cell efficiency. A unit tubular SOFC has been fabricated by the optimized plasma spray processes for each functional coating and the spray forming process for a porous cylindrical supporting tube of the cell. Its electrochemical characteristics are investigated by measuring voltage-current and power density with variation of operating temperature, ratio of fuel to air gas flowrates, and total gas flowrate of reactants.

### 1. 서 론

고체산화물 연료전지(SOFC : Solid Oxide Fuel Cell)는 고효율의 청정에너지원으로 주목받

고 있는 제 3세대 연료전지로 전지 구성소재가 모두 박막의 고체로 구성되어 있어 액체 전해질을 사용하는 타 연료전지에 비해 전극의 부식, 정기적인 전해질농도 조절문제가 없는 장점을 가지고 있

다. 또한 동작온도가 1000 °C로 매우 높아 실제 발전시 천연가스와 같은 탄화수소계열을 연료로 사용하는 경우 전지내부에서 연료개질 반응이 용이하게 일어나므로 부가적인 외부장치를 설치할 필요가 없어 시스템을 단순화시킬 수 있고, 양질의 폐열을 이용해 다양한 열전병합 발전의 가능성이 높아 대용량 발전설비로 가장 적합한 모델로 인지되고 있다<sup>1)</sup>.

현재 널리 연구되고 있는 고체산화물 연료전지는 전지의 구성모양에 따라 평판형<sup>3,4)</sup>, 일체소결형<sup>5)</sup>, 원통형<sup>6-10)</sup>으로 구분되어지며, 각기 전지구성 요소 피막의 제조공정에 있어서도 다양한 기법들이 시도되고 있다. 이중 가장 대표적인 것은 소결법<sup>3-5)</sup>과 EVD(Electrochemical Vapor Deposition)법<sup>6-8)</sup>으로, 일반적인 세라믹 기구의 제작에 널리 사용되어온 소결법은 공정이 단순하고 매우 경제적인 장점을 가지고 있어 주로 평판형의 연구에 이용되는 기법이나 소결시 가성형체의 수축과 뒤틀림 현상의 제어가 어려워 전지의 발전면적 확장에 제약을 받고 있다. EVD법은 박막의 고밀도 고체전해질을 제작할 수 있어 전기 화학적 발전특성이 우수한 연료전지를 제작할 수 있는 기법으로 이미 오랜 전부터 상당한 연구가 진행되어 현재 가장 앞선 기술로 인정되고 있으나, 공정이 복잡하고 전해질의 적층속도가 매우 느리며, 기상반응에 바탕을 두고 있으므로 사용재료에 대한 제약을 극복하기 힘든 단점을 가지고 있다.

기존의 연료전지 제조기법의 단점을 보완하기 위한 다양한 시도가 활발히 진행되고 있는데, 이중 플라즈마 용사법<sup>11,12)</sup>은 피막의 적층 속도가 타 제조법에 비해 월등히 빠르며, 연료전지 요소피막으로 요구되는 피막의 기공도 및 두께의 조절이 용이하고, 피막제조 공정이 비교적 간편하여 연료전지의 대량생산기법으로 주목을 받고 있다. 현재 플라즈마 용사법은, 소결가공된 다공성 지지판 위에 요소피막을 적층한 원통형 고체산화물 연료전지<sup>13,14)</sup>의 제조공정에 활용되고 있으며, 평판형 고

체산화물 연료전지의 소결 제조시 발생하는 문제를 극복하기 위한 자기지지형 및 모재형 연구<sup>13,14)</sup>에 적극적으로 고려되고 있다. 또한 현재 플라즈마 용사법의 단점으로 지적되고 있는 고체전해질 피막의 기공율을 낮추어 고밀도 박막화함으로써 저항손실을 줄이려는 노력<sup>15,16)</sup>들이 다각도로 이루어지는 등 플라즈마 용사법을 이용한 고체산화물 연료전지의 제조공정 개발이 활발히 진행되고 있다.

고체산화물 연료전지는 공기극(air electrode), 고체전해질(electrolyte), 연료극(fuel electrode)으로 구성되어 있는데 각 요소피막에 따라 다양한 소재들이 사용되고 있으며, 전기적 화학적 특성이 우수한 신소재에 대한 연구가 꾸준히 진행되고 있으나, 현재 가장 널리 연구되고 있는 공기극 소재로는 perovskite 계열의 LSM ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ) 중 Sr의 첨가량 "X" 값이 0.1~0.5 사이의 것으로 조성비뿐만 아니라 전극의 제조기법에 따라서 다양한 전기적 성질을 보이는 것으로 보고되고 있다<sup>17-19)</sup>. 고체전해질 소재로는 산소이온전도성이 높고 고온에서 화학적 안정성이 뛰어난 YSZ( $\text{ZrO}_2-8\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ )<sup>20)</sup>가 가장 널리 사용되고 있고, 연료극 소재로는 Ni/YSZ의 복합체가 많이 사용되는데 주로 금속 Ni을 사용하기보다는 NiO와 YSZ를 혼합하여 소결한 후 다시 환원시켜 제조하는 방법이 이용되고 있다.

본 연구에서는 현재 가장 널리 연구되고 있는 고체산화물 연료전지 구성소재를 사용하여 플라즈마 용사법으로 각 요소피막을 제조하고 피막의 물성을 분석하여 용사공정 변수와 요소피막의 특성과의 관계를 규명하고, 원통형의 단위전지를 제작하여 전기 화학적 발전 특성을 조사한다. 공기극과 고체전해질 피막의 용사공정변수는 일차적으로 통계적 공정분석법인 완전임계 부분요인시험법으로 최적화 하였으며<sup>21)</sup>, 연료극은 Ni분말과 YSZ분말을 서로 다른 분말주입구를 통해 주입하여 피막 제작시 혼합되도록 분사혼합방식을 사용하여 제작하였다. 또한 원통형 고체전해질의 지지체로 쓰이

는 다공성 지지판을 용사성형기법으로 제작함으로써, 연료전지 제작의 전체 공정을 플라즈마 용사로 단일화하는 한편 두께가 대략 2mm이상인 기존의 소결성형체 지지판의 단점을 보완하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 원통형 고체산화물 연료전지의 구성

원통형 고체산화물 연료전지는 Fig. 1에서와 같이 산소 음이온만을 선택적으로 투과하는 안정화 지르코니아(YSZ) 막막을 경계로 공기극에서 이온화된 산소가 전해질을 통해 전하를 나르고 연료극의 수소와 반응하여 물로 되면서 여분의 전자를 외부의 폐회로로 흘러주게 되어 연속적으로 발전이 가능한 구조를 가진다<sup>1, 2)</sup>. 플라즈마 용사에 의한 단일공정으로 연료전지를 제조하기 위해서 먼저 용사성형으로 얻은 다공성 지지판 위에 각 요소피막의 열팽창계수 차이에 의한 열응력을 최소화<sup>10)</sup>하면서 공기극, 고체전해질, 연료극의 순서로

용사피막을 적층하여 단위전지를 구성하였다. 내부의 다공성 지지판은 고체전해질의 열팽창계수와 가장 근접한 값을 갖는 CSZ ( $ZrO_2-10wt\%CaO$ )를 사용하여 제작하였다. 공기극 재료로는 현재 가장 널리 연구되고 있는 perovskite 계열의 LSM( $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ )을 사용하였는데, LSM은 Sr의 첨가량에 따라 각기 상이한 전기적 성질을 가지고 있어 그 성분이 결국 전극의 특성에 직접적인 영향을 미치는 것으로 나타나고 있으나, 같은 조성을 갖는 LSM분말의 경우도 전극제조 공정에 따라서도 그 전기적 성질이 현격한 차이를 보이는 것으로 알려져 있어, 본 연구에서는 플라즈마 용사법을 이용한 공기극 제조에 관한 기존의 문헌<sup>17)</sup>을 바탕으로 Sr 첨가량 "X" 값이 0.35인  $La_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$  분말을 일본 Koyrix사에서 주문 제작하여 사용하였다. 고체전해질 재료는 높은 산소이온전도성 및 화학적 안정성을 인정받고 있어 현재 고체산화물 연료전지 연구에 널리 사용되는 YSZ( $ZrO_2-8mol\%Y_2O_3$ )로 일본 Tosho사의 TZ8Y 분말<sup>19, 20, 22)</sup>을 사용하였다. Ni/YSZ의 복합체로 구성되는 연료극의 경우는 일반적인 NiO의 산화물로 제작한 후 환원시키는 방법<sup>22)</sup>대신 플라즈마 용사공정의 이점을 이용한 분사혼합방식을 사용하도록 하였다. 따라서 순도 99.9%의 Ni분말과 고체전해질로 사용한 TZ8Y 분말을 연료극 제조시 용사기에 동시에 주입하여 용융분사되는 도중에 혼합이 이루어지도록 하였다.

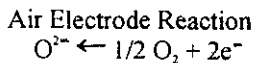
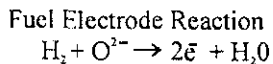
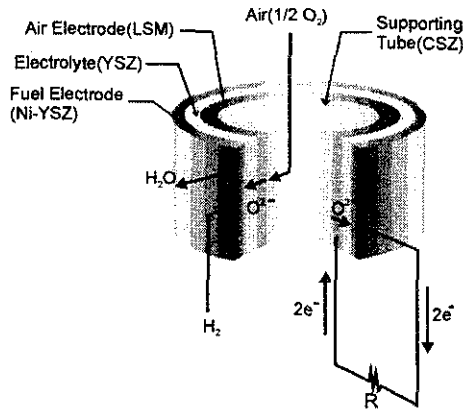


Fig. 1 Conceptual structure and operation principle of a tubular solid oxide fuel cell

### 2.2. 플라즈마 용사피막제조

피막제조에 사용한 플라즈마 용사장치는 우리 연구실이 자체 개발한 상압 플라즈마 용사시스템<sup>23)</sup>을 사용하였으며, 공기극, 고체전해질, 연료극의 피막제조에 있어서 플라즈마 용사기 출력, 1차 아크기체 Ar 유량, 2차 아크기체  $H_2$  유량, 용사거리, 분말공급량, 분말이송기체 유량등의 주요 용사공정 변수에 대하여 완전임계 부분요인 시험법을

적용하여 시료를 제작하고 일차적으로 미세구조 분석을 통해 각 용사변수값을 최적화 하였다. 또한 다공성 지지판의 제작에 세라믹 지지재와 열팽창계수 차이가 현격한 금속관을 예열한 후 그 표면에 성형체를 용사적층하여 가성형하고 냉각시 금속관과 성형체의 수축차이에 의해 분리되도록 하는 용사성형기법을 도입함으로써 원통형 고체산화물 연료전지 제조의 전 공정을 플라즈마 용사법으로 통일하여 단순화시켰다.

### 2. 3. 요소피막의 물성분석

광학현미경과 SEM을 이용하여 제조된 각 요소피막의 미세구조를 분석하였고 화상처리기법을 이용하여 기공율을 계산하였다. 용사 전후에 있어서 피막재와 용사피막의 성분변화는 XRD 분석을 이용하여 조사하였다. 연료전지의 각 요소피막의 가장 중요한 특성인 전기전도도는 용사피막의 특성상 박막의 비저항 측정에 사용되는 Van der Pauw법<sup>24, 25)</sup>을 이용하였다. 이때 측정시료는 사각형의 알루미늄 기판(25×25mm, 2mm)위에 각 요소피막을 적층하여 제작하였으며 인출전극은 직경 0.5mm의 백금선을 백금폴로 고정하여 제작하였다. 공기극과 고체전해질은 공기분위기에서, 연료극은 Ni의 산화를 방지하기 위해 질소분위기에서 온도에 따른 전기전도도 변화를 측정하였다.

### 2. 4. 단위전지 성능평가

단위전지의 다공성 세라믹 지지판 제조에는 SUS304관(길이 80mm, 두께 3mm)을 용사성형체의 분리가 용이하도록 외경을 20~21mm로 경사를 주어 가공한 다음, 공기압 0.5~1.5 bar에서 알루미늄 그릿(100mesh)으로 조면화하여 사용하였다. 다공성 지지판, 공기극을 차례로 적층한 다음 공기극의 인출전극의 접촉부위를 확보하기 위해 일정 부분을 마스크한 후 고체전해질, 연료극을 차례로 도포하여 제작하였다. 이때 다공성 지지판,

공기극, 고체전해질, 연료극 피막을 적층하는 도중에 부분적으로 박리가 일어나 균일하지 못한 모재로의 열전달과 열충격으로 균열을 일으키지 않도록 용사공정시 모재온도를 조절하여 연료전지를 구성하는 4층이 모두 적층될때까지 모재와의 열접촉이 유지될 수 있도록 하였다. 인출전극 확보를 위한 마스크와 용사성형된 단위전지의 개념도는 Fig. 2와 같다.

Fig. 2와 같이 제조된 단위전지를 절단하여 원통 아래부분은 알루미늄 판과 무기접착제로 밀봉하고 인출전극을 고정하기 위한 윗부분에는 직경 20mm의 알루미늄 관을 연결하여 단위전지를 지지하는 한편, 내부의 공기분위기와 외부의 수소분위기로 분리시킬 수 있도록 하고, 0.5mm 백금선을 백금망과 백금폴로 고정시켜 인출전극을 설치하여 시험전지를 제작하고 각 전극을 외부의 측정회로에 연결하였다. 이 단위전지의 성능평가를 위해 1200℃까지 온도를 조절할 수 있는 관형 전기로를 개조하여 임의로 분위기 기체 조절이 가능한 Fig. 3과 같은 단위전지 시험로를 구성하였다.

## 3. 실험결과

### 3. 1. 요소피막의 재료 및 전기적 특성

완전임계 부분요인 시험법을 기초로한 실험계획법에 의해 제작된 시편의 피막단면을 SEM과 광학현미경을 이용하여 평가한 미세구조와 화상처리

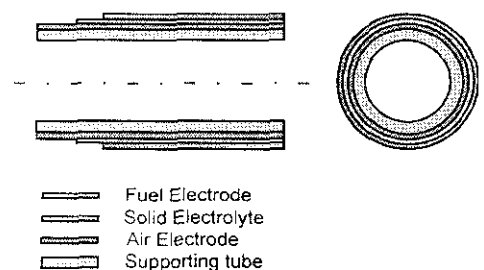


Fig. 2 Cross-sectional view of a tubular-type unit cell for the solid oxide fuel cell

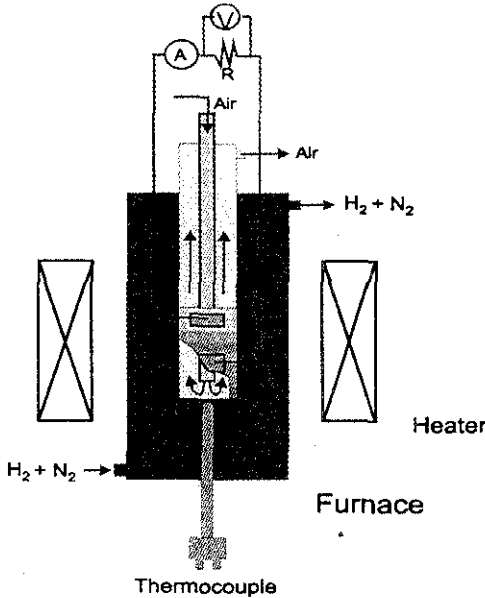


Fig. 3 Test furnace for electric characteristic measurements of the solid oxide fuel cell

기법으로 계산한 기공율을 물성평가 주 대상으로 삼아 각 요소피막에 대한 플라즈마 용사공정변수의 최적값을 결정하였다. 즉 공기극과 연료극은 연료와 산화제 기체의 원활한 흐름을 보장하기 위해 기공율이 가장 높은 방향으로, 고체 전해질의 경우는 고밀도 박막화를 위해 기공율이 적은 방향으로 용사공정변수를 최적화 하였다. 결과적으로 획득한 공기극, 고체 전해질, 연료극, 다공성 지지판 각각의 최적 공정변수값은 Table 1에 정리하여 놓았다. 공정변수의 변화에 따른 각 요소피막의 전기전도도 특성을 조사하기 위해 공기극과 고체 전해질 피막의 경우는 용사기 출력변화에 따른 전기전도도 변화를 살펴보고, 연료극의 경우는 용사시 주입하는 Ni와 YSZ 분말의 혼합비를 달리하여 전기전도도 변화를 살펴보았다.

### 3. 1. 1. 공기극 (Air Electrode)

Fig. 4와 같이 평균 입도가 10 $\mu$ m 내외인 LSM 분말을 사용하여 표 1의 최적 용사공정 변수값을 이용해 제조된 피막의 단면은 Fig. 5와 같이 기공

Table. 1 Optimum values of plasma spray processing parameters to fabricate functional coatings of the solid oxide fuel cell

Coating Layer Processing Parameters	Air Electrode (LSM)	Solid Electrolyte (YSZ)	Fuel Electrode (Ni-YSZ)	Supporting Tube (CSZ)
Plasma Gun Power(kW)	22	45	44	37
Ar Flowrate(lpm)	30	30	30	30
H <sub>2</sub> Flowrate(lpm)	3	10	10	8
Spray Distance(cm)	12	13	14	14
Powder Feed Rate(kg/hr)	1.344	0.834	Ni : 0.441 YSZ : 0.834	4.194
Substrate Revolution Speed(rpm)	180	180	180	180
Carrier Gas Flowrate(lpm)	40	2.8	Ni : 4 YSZ : 2.8	2.8

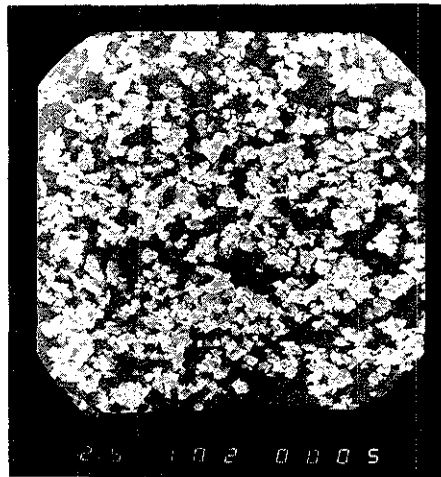


Fig. 4 Morphology of LSM (La<sub>0.65</sub>Sr<sub>0.35</sub>MnO<sub>3</sub>) powder

율이 대략 23~28% 정도로 나타나, 연료전지 구동시 산화제 기체가 고체 전해질에 도달하기에 충분한 기체투과도를 가지고 있다. Fig. 6에서와 같이 LSM 분말과 비교하여 용사코팅 직후에 X-선 회절도 peak의 폭들이 다소 넓어짐을 관찰할 수 있는데 이는 코팅층을 형성할 때 용융된 분말입자들이 급냉되는 과정에서 비정질상이 형성됨<sup>10)</sup>으로써 기인한 것으로 보이며, 1000 $^{\circ}$ C에서의 전기전도도

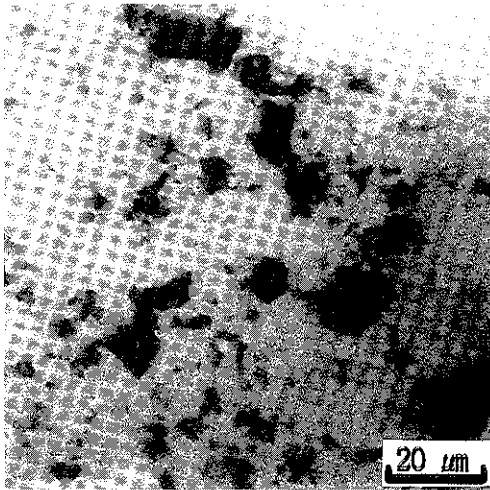


Fig. 5 Microstructure of air electrode (LSM) coating produced by optimized processing parameters

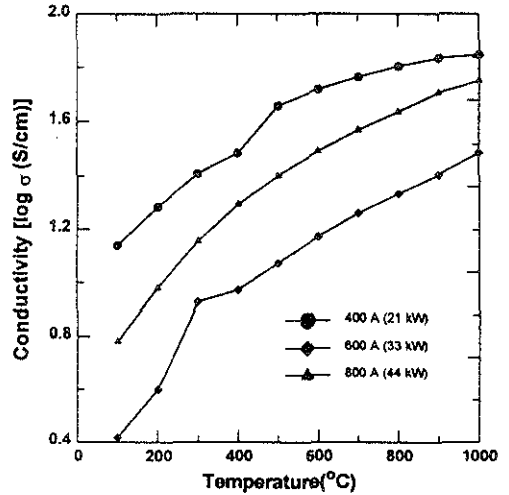


Fig. 7 Temperature dependency of electrical conductivity of air electrode (LSM) coatings fabricated with different plasma gun powers

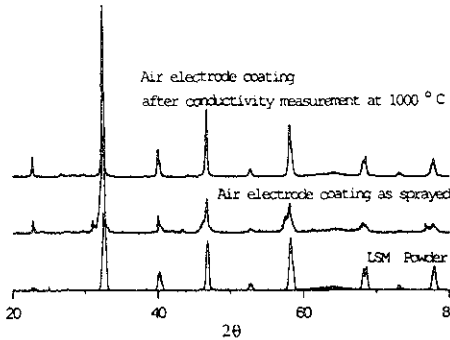


Fig. 6 Comparison of X-ray diffraction patterns of LSM in different forms

측정 실험을 거친 피막의 경우 재결정화가 있거나 peak 들이 선명해짐을 볼 때 용사공정에 의한 피막의 성분변화는 거의 없음을 알 수 있었다. 제조된 LSM 피막의 전기전도도 측정결과는 Fig. 7에서 볼 수 있듯이 온도에 따라 증가하는 경향을 보이며 최적용사조건인 용사기출력이 21 kW의 경우 최대 93 S/cm로 소결체에 비해 낮은 값을 가지나 연료전지의 공기극으로서 기능에 충분한 높은 전기전도도를 갖는 것으로 나타났다. 그러나 용사기 출력만을 30 kW 이상으로 증가시킨 경우는 전체적으로 전기전도도가 감소하는 경향을 보

이고 있는데, 이는 Fig. 8의 X-선 회절도에서 알 수 있듯이 용사기 출력이 높은 경우에는 LSM의 일부 peak가 관찰되지 않는 것으로 보아 용사코팅 작업도중 미세한 피막재가 플라즈마의 고온에 의해 일부 열분해되어 조성이 변질된 것으로 추정되며 이로 인해 전기전도도가 감소한 것으로 보여진다. 따라서 LSM분말의 용사조건으로는 20 kW 이하로 용사기 출력을 낮추거나 보다 입도가 큰

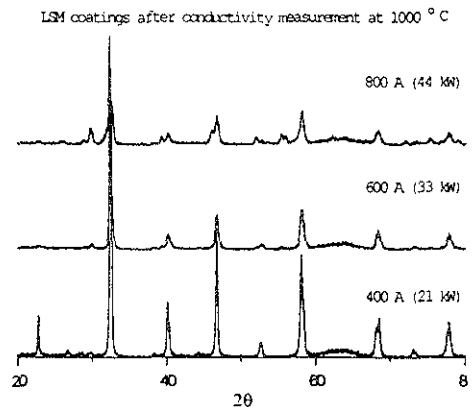


Fig. 8 Comparison of X-ray diffraction patterns of air electrode (LSM) coatings fabricated with different plasma gun powers

분말을 사용하여 피막의 성분변화를 최소화하여야 공기극으로써의 성능저하를 막을 수 있음을 알 수 있었다.

### 3. 1. 2. 고체 전해질 (Electrolyte)

본 연구에서 사용한 YSZ 분말은 Fig. 9와 같이 평균 입도가 30~50 $\mu\text{m}$ 내외이고 유동성이 매우 뛰어난 구형의 형상을 가지고 있으며, Table 1의 최적 공정변수값으로 제조된 YSZ 고체 전해질 피막은 Fig. 10의 단면사진에서 보는 바와 같이 비교적 치밀한 조직을 가지고 있으나 기공율이 12~17% 정도로 다소 높기 때문에 고체 전해질의 저항 손실을 줄이기 위해 박막화 하는 경우 기체의 밀폐성을 유지하기 어려울 것으로 보여 실제 단위전지 제작 시에는 대략 90 $\mu\text{m}$  이내의 두께를 적층하였다

피막재 분말과 용사피막 간의 성분변화는 Fig. 11에서와 같이 거의 나타나지 않았으며 용사전후에 있어 동일한 입방정<sup>20)</sup>을 가지고 있었다. YSZ의 이온나름수는 대략 0.99 이상<sup>26)</sup>으로 거의 순수한 산소이온 전도체로 알려져 있어 전기전도도가 이온전도도와 동일하다고 볼 수 있다. 제조된

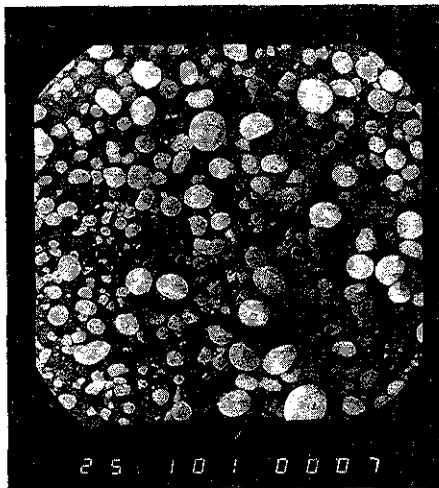


Fig. 9 Morphology of YSZ ( $\text{ZrO}_2\text{-}8\text{mol}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ ) powder

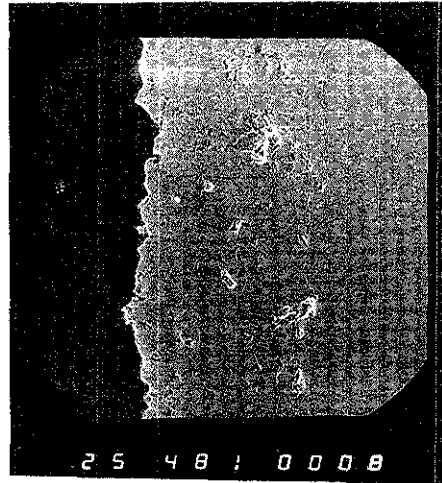


Fig. 10 Microstructure of electrolyte (YSZ) film produced by optimized processing parameters

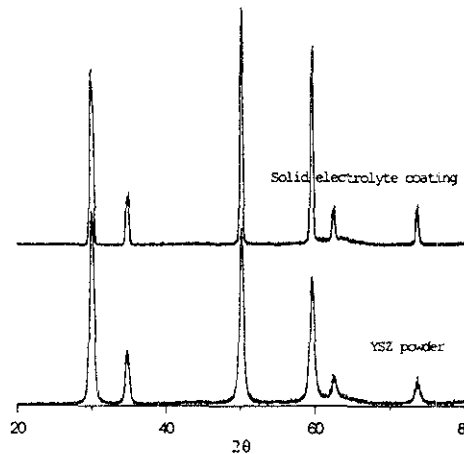


Fig. 11 Comparison of X-ray diffraction patterns between YSZ powder and YSZ electrolyte coating

YSZ 피막의 경우, Fig. 12에서와 같이 온도에 따라 전기전도도가 급격히 증가하는 경향을 보이고 있으며, 1000 $^{\circ}\text{C}$ 에서 최대 0.05~0.07 S/cm로 소결체로 얻은 YSZ의 전기전도도에 근접한 값을 가져 연료전지의 고체 전해질로서의 요구조건을 충족시키고 있음을 알 수 있었다. 따라서 피막재 분말의 크기를 줄이거나 저압용사를 도입한 고밀도 박막

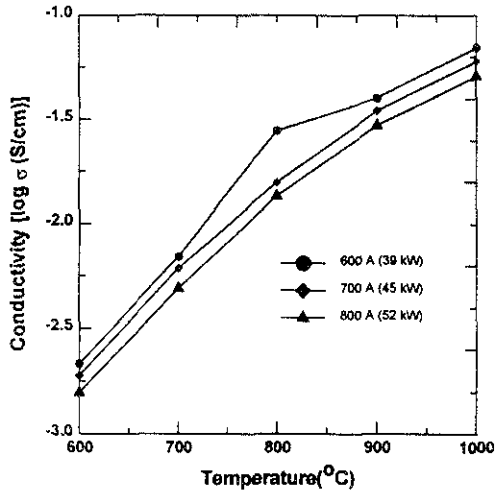


Fig. 12 Temperature dependency of electrical conductivity of solid electrolyte (YSZ) coatings fabricated with different plasma gun powers

화를 통해 보다 높은 이온전도도를 보유한 고체 전해질 피막을 제조할 수 있으리라 생각된다. 그러나 Fig. 12에서 볼 수 있듯이 용사기출력이 증가함에 따라 이때 얻은 YSZ 피막의 전기전도도가 다소 감소하는 것으로 나타나고 있는데, 이는 용사기 출력증가에 따른 피막의 치밀화로 예상되는 전기전도도 증가에 대치되는 결과로 그 원인은 아직 정확히 밝혀지지 않고 있지만, 입방정의 (111) peak를 확대한 Fig. 13의 X-선 분석결과로 보아 용사기출력의 증가에 관계없이 모두 입방정을 유지하고 있으나 상대적인 peak의 강도가 변화하고 있다. 특히 peak들이 결정면간 거리 d가 증가하는 방향, 즉  $2\theta$ 가 감소하는 방향으로 천이한 정도의 차이가 나타나는 것으로 보아, 모재로 사용한 알루미늄이나 피막재의 열팽창계수 차이와 용사공정 시 모재의 온도변화에 의해 피막시료내에 형성되어 잔류하는 인장응력의 변화에 의한 영향으로 추측된다<sup>27, 28)</sup>.

3. 1. 3. 연료극 (Fuel Electrode)

Ni-YSZ의 복합체로 구성되는 연료극은 원활한

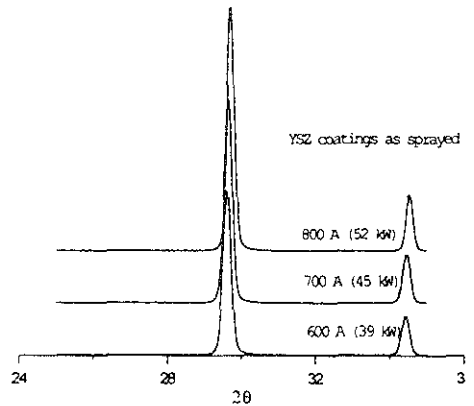


Fig. 13 Comparison of X-ray diffraction patterns of solid electrolyte (YSZ) coatings fabricated with different plasma gun powers

연료기체의 흐름을 보장하기 위해 충분한 기공율을 가지고 있어야 하며, 균일한 조성과 넓은 반응 표면적을 가져야 한다. 본 연구에서는 Ni 분말과 YSZ 분말을 서로 다른 분말주입구를 통해 동시에 플라즈마 불꽃 중으로 주입하여 분사도중 혼합되도록 하는 분사혼합방식으로 피막을 제작하였다. Ni 분말은 Fig. 14와 같이 YSZ 분말에 비해 크기가 1/10 정도로 작은, 대략 3~7 $\mu$ m의 입도 분포를 갖는 분말을 사용하여 넓은 반응표면적을 가질 수

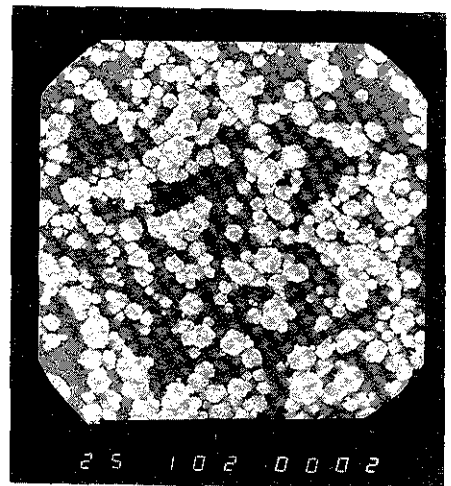


Fig. 14 Morphology of Ni powder used for spraying of the Ni-YSZ cermet fuel electrode



있도록 하였다<sup>22)</sup>. 용사 제조된 Ni-YSZ 복합피막은 Fig. 15에서 볼 수 있듯이 기공율이 28~30 %으로 매우 높으며, Ni 분말과 YSZ 분말이 전체적으로 균일하게 혼합된 것으로 나타났다. 그러나 Fig. 16에 나타난 XRD 분석 결과, 용사피막의 내부에는 Ni 분말이 상압 용사시 플라즈마 불꽃 내를 비행하면서 흡입된 주변공기중의 산소와 반응하여 형성된 NiO가 상당량 포함되어 있어 연료극의 정상동작을 위해선 환원과정을 거쳐야 함을 알 수 있었다. Ni의 산화를 방지하기 위해 질소분위기에

서 측정된 연료극의 전기전도도는 Fig. 17에서와 같이 Ni 분말과 YSZ 분말의 혼합비에 따라 큰 변화를 보이고 있으나 100°C의 낮은 온도에서 대략 1000 S/cm이상의 매우 높은 전기전도도를 나타내고 있다. 그러나 질소 분위기하에서도 온도가 상승함에 따라 전기전도도가 서서히 감소하다가 Ni의 산화온도인 600~700°C 부근에서 현격히 떨어지는 것을 보아 분위기 유지를 위해 주입한 질소의 순도가 낮아 미량의 산소를 불순물로 내포하고 있었기 때문으로 분석된다.

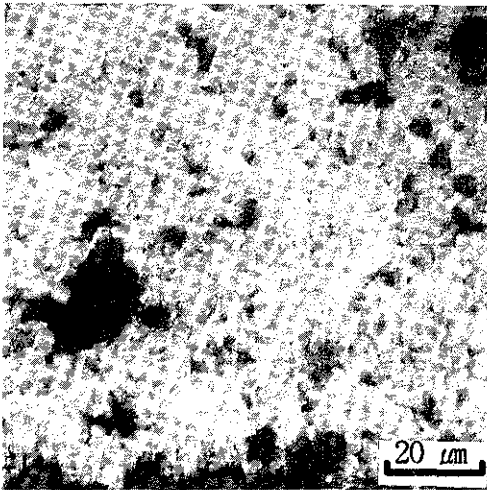


Fig. 15 Microstructure of fuel electrode (Ni-YSZ) coating film produced by optimized processing parameters

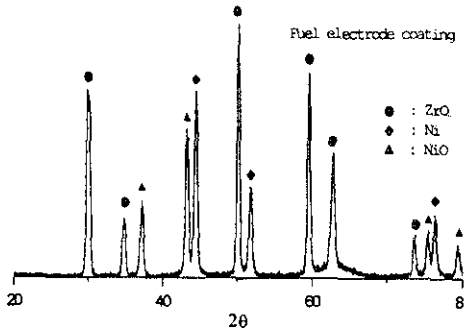


Fig. 16 X-ray diffraction pattern of fuel electrode (Ni-YSZ) coating produced by optimized processing parameters

### 3. 1. 4. 다공성 지지판

용사성형기법으로 제작한 CSZ 지지판은 단면의 미세구조 분석결과 기체의 유로를 확보하기에 충분한 28~32% 정도의 기공율을 가지고 있었고, 대략 지지판의 두께가 1mm정도면 용사성형시 모재가 냉각되면서 CSZ 성형체에 가해지는 압축응력에 충분히 견디며 단위전지에 기계적 강도를 부여하는 구조재로 사용하기 적합한 것으로 판단되었다. 대부분 원통형의 개발연구에서 두께가 2mm 정도로 두꺼운 소결성형체를 지지판으로 사용함으로

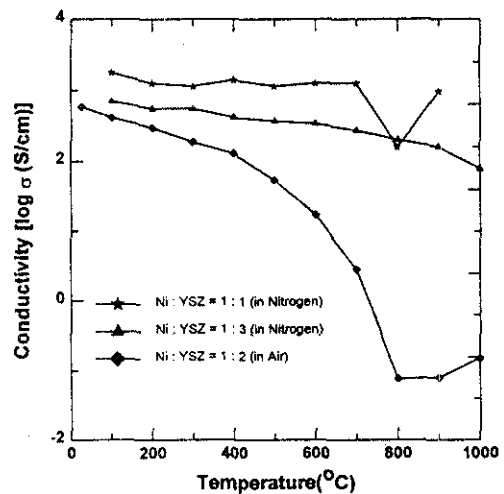


Fig. 17 Temperature dependency of electrical conductivity of fuel electrode (Ni-YSZ) coatings fabricated with different mixing ratios of Ni/YSZ when measured in nitrogen or air atmosphere

써 발생하는 전지의 성능저하를 고려할 때, 본 연구에서 용사성형기법으로 제작하여 단위전지의 지지체로 사용한 CSZ 지지관은 전지의 성능을 향상시키는 요소가 되리라 예상된다.

3. 2. 단위전지의 동작특성

요소피막 제조공정 분석을 통해 얻은 Table 1과 같은 각 요소피막의 최적 공정 변수값으로 다공성 CSZ 지지관 위에 공기극, 고체 전해질, 연료극 피막을 차례로 적층하여 Fig. 18에 나타난 것과 같이 외경 23mm, 길이 22mm이고 전기화학반응 유효면적이 약 10cm<sup>2</sup>인 단위 전지를 제작하였다. 제작된 단위전지 구성피막의 두께와 기공율은 Table 2와 같다.

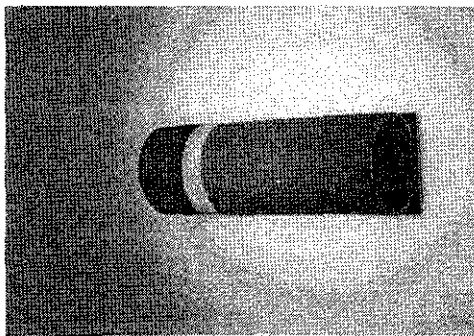
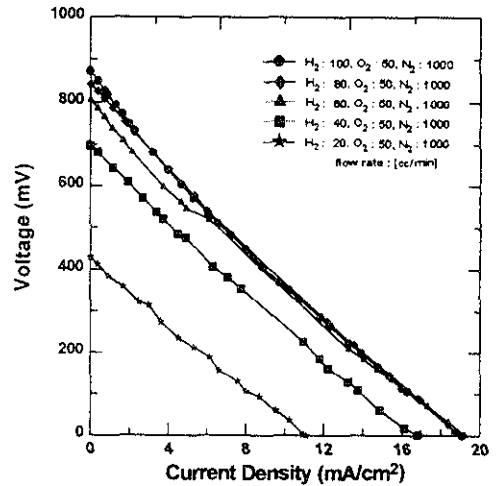


Fig. 18 Photograph of a tubular solid oxide fuel cell produced by optimized plasma spray processes

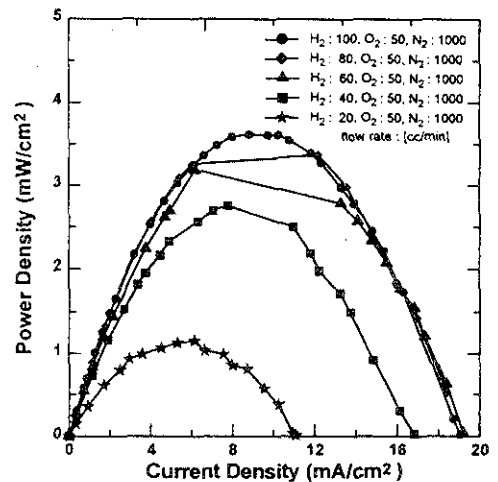
Table.2 Thickness and porosity of each coating layer of a unit tubular solid oxide fuel cell

	Thickness( $\mu\text{m}$ )	Porosity(%)
Supporting Tude	900~1200	28~32
Air Electrode	~90	23~28
Solid Electrolyte	~88	12~17
Fule Electrode	~100	28~30

단위전지의 전기적 동작 특성을 알아보기 위해 질소를 섞어 희석시킨 수소와 산소의 유량변화와 동작온도 변화에 따른 전류-전압을 측정하였다. 600°C에서 측정된 수소와 산소의 혼합비에 따른 전류-전압과 출력밀도 특성은 Fig. 19에서 볼 수 있



(a)



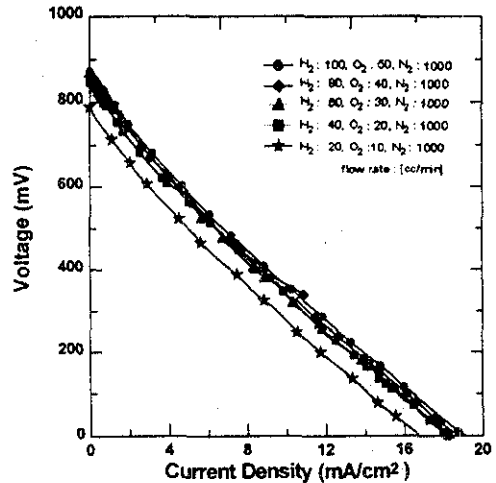
(b)

Fig. 19 Characteristic curves of (a) voltage-current and (b) output power density for a unit solid oxide fuel cell operated with different mixing ratios of hydrogen to oxygen at 600°C

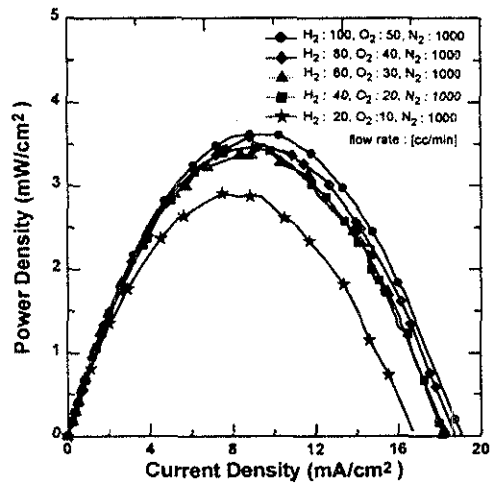
듯이, 50 cc/min으로 고정된 산소 유량에 대해 수소의 유량을 변화시켜 수소/산소의 유량비가 증가함에 따라 전지의 전압과 최대 인출 전류값이 커지고, 전지의 출력밀도가 증가하는 경향을 보이고 있으나, 수소/산소의 유량비가 1.6 이상에서 포화됨을 볼 수 있다. 이는 수소와 산소의 화학반응에서 요구되는 유량비에 비해 다소 낮은 값을 나타내는데, 이는 연료전지 시험로의 내부구조가 Fig. 3에서 알 수 있듯이 산소와 수소 분위기로 각각 유지되는 내부 및 외부 공간의 부피가 달라 실제 전지 표면에서의 수소와 산소 분압이 입력되는 유량에 정비례하지 않기 때문인 것으로 보인다. 수소의 유량이 증가함에 따라 전지의 무부하 전압이 상승한 이유는 연료극의 산소분압이 낮아짐과 동시에 NiO의 환원이 원활이 이루어져 공기극과 연료극의 산소분압 차이가 더욱 증가했기 때문으로 생각된다. Fig. 20은 600 °C에서 수소/산소의 유량비를 2로 유지하면서 전체적인 유량을 변화시킨 경우의 전류-전압과 출력밀도 특성을 보여주고 있는데, 수소 유량이 40cc/min 이상에서는 거의 동일한 전류-전압 특성을 보여주고 있다. 이는 전지 동작온도가 600°C로 고체 전해질의 이온전도도가 매우 낮으며, 공기극 및 연료극에서의 산화·환원반응속도도 느려 전기화학반응율이 제한되고 있기 때문으로 생각된다. 수소와 산소의 유량비가 2:1인 경우, 어느 유량에 있어서나 전지의 무부하 전압이 대략 800mV 정도로 유지되고 있어 공기극과 연료극 간의 기체 밀폐성은 양호함을 알 수 있다. 전지의 동작온도를 800°C로 상승시킨 경우는 Fig. 21에서와 같이 고체 전해질의 이온전도도 향상에 의해 전류가 증가함에 따른 전지의 전압강하는 다소 느려지는 경향을 보이나, 공기극과 연료극 간의 산소분압차에 비례하는 무부하 전압이 600°C보다 100mV 정도 감소하였고, 특히 측정시 무부하 전압의 변동이 심한 현상이 자주 발생한 것으로 보아 시험전지 제작시 사용한 무기점착제가 온도 상승에 의한 결합으로 인해 기체 밀폐성을 충분히 유지하지 못하고 있

음을 알 수 있었다.

본 연구의 결과로 제작된 단위전지를 고체 전해질 연료전지의 동작온도인 1000°C에서 사용할 수 있는 기체 밀봉재의 부재로 성능평가를 수행하지 못하였으나, 앞서 측정된 1000°C에서의 고체 전해질의 이



(a)



(b)

Fig. 20 Characteristic curves of (a) voltage-current and (b) output power density for a unit solid oxide fuel cell operated with different gas flow rates when a mixing ratio of 2:1 is fixed for H<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> at 600°C

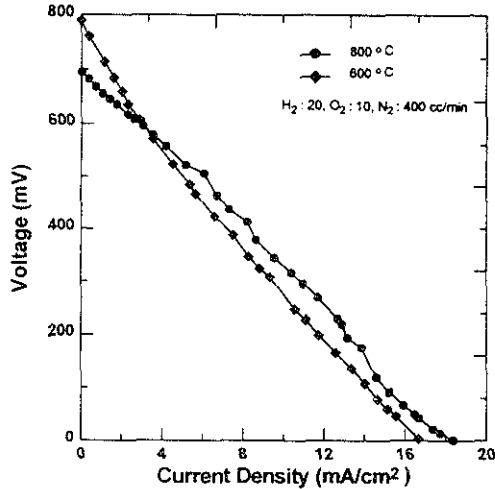


Fig. 21 Comparison of voltage-current characteristics for a unit solid oxide fuel cell operated at different temperatures

온전도도가 600°C에 비해 대략 50배 정도 증가함을 고려해 볼 때 간접적인 제산을 통해 100 mW/cm<sup>2</sup> 이상의 출력밀도를 가질 수 있을 것으로 기대된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 통계적 공정분석법을 이용하여 고체산화물 연료전지를 구성하는 각 요소피막을 제조하기 위한 플라즈마 용사공정변수값을 최적화하고, 연료전지의 구조재로 사용되는 다공성 지지판도 용사성형기법으로 제작하여 사용함으로써 원통형 고체전해질 연료전지 제조를 위한 제반공정을 플라즈마 용사공정으로 단일화하였다.

1) LSM 피막은 23~28%의 기공율과 1000°C에서 93 S/cm의 전기전도도를 가지고 있어 공기극으로서의 요구물성을 충족시킴을 알 수 있었다. 최적공정조건으로 제조된 피막은 다소의 비정질상이외엔 성분의 변화가 나타나지 않았으나, 용사기의 출력이 30 kW이상에서는 성분의 변화와 함께 전기전도도가 감소함을 알 수 있었다.

치에 비해 다소 높은 기공율을 가지고 있어, 원료분말의 크기를 줄이거나 저압 플라즈마 용사공정을 도입한 용사공정의 개선이 필요한 것으로 나타났다. 그러나 1000°C에서의 전기전도도는 0.05 ~ 0.07 S/cm로 양호하였다.

3) Ni-YSZ 피막은 28~30%의 매우 높은 기공율을 가지고 있으며 균일하게 혼합되어 있어 연료극으로 적합한 미세구조를 이루고 있었으며, Ni 분말과 YSZ 분말의 혼합비에 따라 100~1000 S/cm 이상의 높은 전기전도도를 나타내었다.

4) 용사성형기법으로 제작한 CSZ 다공성 지지판은 28~32%로 다른 연료전지 구성피막에 비해 가장 높은 기공율을 가지고 있었으며, 1mm정도의 얇은 두께로도 연료전지의 구조재로 충분한 기계적 강도를 가짐을 알 수 있었다.

5) 제작된 연료전지는 동작온도 600°C에서 수소/산소의 유량비가 증가함에 따라 전지전압과 최대 인출전류가 증가하는 경향을 보이나 수소/산소의 유량비가 1.6이상에서는 거의 변화가 없었으며, 수소/산소의 유량비를 2로 고정하고 전체적인 유량을 증가시킨 경우는 수소유량이 40 cc/min이상에서는 전지전압과 인출전류의 변화를 볼 수 없었다. 본 연구의 결과로 제작된 단위전지를 1000 °C에서 사용할 경우는 대략 100 mW/cm<sup>2</sup> 이상의 높은 출력밀도를 가질 것으로 기대된다.

#### 후 기

이 논문은 1995년도 교육부 학술연구조성비(신소재분야) (Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1995)에 의하여 연구되었으며 이에 감사의 뜻을 표한다.

## 참 고 문 헌

1. A.J. Appleby and F.R. Foulkes : Fuel Cell Handbook, Van Nostrand Reinhold International Co., NY, (1989) 579-611
2. L.J.M.J. Blomen and M.N. Mugerwa(ed.) : Fuel Cell Systems, Plenum Press, NY, (1993) 465-491
3. T. Hikita, M. Hishinuma, T. Kawashima, I. Yasuda, T. Koyama and Y. Matsusaki, Proc. Third Inter. Symp. Solid Oxide Fuel Cells, pp714-723, Pennington, NJ, 16-21 May 1993
4. Y. Akiyama, T. Yasuo, N. Ishida, S. Taniguchi and T. Saito, Proc. Third Inter. Symp. Solid Oxide Fuel Cells, pp724-731, Pennington, NJ, 16-21 May 1993
5. N.Q. Minh, T.R. Armstrong, J.R. Esopa, J. V. Guiheen, C.R. Horne and J.V. Ackeren, Proc. Third Inter. Symp. Solid Oxide Fuel Cells, pp801-808, Pennington, NJ, 16-21 May 1993
6. S.C. Singhal, Proc. Third Inter. Symp. Solid Oxide Fuel Cells, pp665-677, Pennington, NJ, 16-21 May 1993
7. S.E. Veyo, Proc. 31th Intersociety Energy Conversion Engineering Conf., pp1138-1143, Washington, DC, 11-16 August 1996
8. H. Sasaki, S. Otoshi, M. Suzuki, T. Sogi, A. Kajmura, N. Sugiura and M. Ippommatsu, Solid State Ionics, 72 (1994) 253-256
9. A. Notomi and N. Hisatome, Pure & Appl. Chem., 68 (1996) 1101-1106
10. M. Nagata, I. Kaj, S. Yoshida, N. Kobayashi, Y. Seino and T. Nakajima, Proc. Inter. Fuel Cell Conf., pp305-308, Makugari, Japan, 3-6 February 1992
11. D.A. Gerdenman and N.L. Hecht : Arc Plasma Technology in Material Science, Springer-Verlag, (1972)
12. R. Suryanarayanan(ed.) : Plasma Spraying, World Scientific, Singapore, (1993)
13. T. Iwata and H. Shundo, Proc. Inter. Fuel Cell Conf., pp289-291, Makugari, Japan, 3-6 February 1992
14. E.A. Barringer, D.P. Heitzenrater and M. R. Tharp, Proc. Third Inter. Symp. Solid Oxide Fuel Cells, pp771-781, Pennington, NJ, 16-21 May 1993
15. C.L. Curtis, D.T. Gawne and M. Priestnall, J. Mater. Sci., 29 (1994) 3102-3106
16. W. Mallener, K. Wippermann, H. Jansen, Z. Li and D. Stover, Proc. Inter. Thermal Spray Conf. & Expo., pp835-838, Orlando, Florida, 28 May - 5 June 1992
17. Y. Takeda, Y. Sakaki, T. Ichikawa, N. Imanishi, O. Yamanoto, M. Mori, N. Mori and T. Abe, Solid State Ionics, 72 (1994) 257-264
18. K. Kitagawa, K. Yamana, S. Nakamura and K. Kitagawa, J. Ceram. Soc. Jpn, 102 (1994) 508-511
19. Z. Li, W. Mallener, L. Fuerst, D. Stover and F-D. scherberich, Proc. 1993 National Thermal Spray Conf., pp343-346, Anaheim, CA, 7-11 June 1993
20. F.T. Ciacchi, K.M. Crane and S.P.S. Badwal, Solid State Ionics, 73 (1994) 49-61
21. 박성현 : 현대 실험 계획법, 민영사, 서울, (1980)
22. F.P.F. van Berkel, F.H. van Heuveln and J.P.P. Huijsmans, Solid State Ionics, 72 (1994) 240-247

23. 홍상희 외, "고온 플라즈마 세라믹 용사장치의 설계 및 제조기술개발", 상공부 공업기반 기술과제 최종보고서, 서울대 공과대학, 1993
24. L.J. van der Pauw, Philips Res. Repts, 13 (1958) 1-9
25. D.W. Koon, Rev. Sci. Instrum., 60 (1989) 271-276
26. A.H. Heuer and L.W. Hobbs(ed.) : Science and Technology of Zirconia, American Ceramic Society Inc., Ohio, (1981) 9
27. B.D. Cullity : X선회절, 반도출판사, 서울, (1990) 354
28. M. Levit, I. Grimberg and B-Z. Weiss, Materials Science and Engineering, A206 (1996) 30-38