

음극지지형 SOFC 단전지의 출력특성 및 장기 안정성

이종호* · 김구대 · 송운배 · 이해원 · 김상우 · 송휴섭 · 김금호
한국과학기술연구원 세라미공정연구센터
(2000년 4월 3일 접수)

Power Generating Characteristics and Long Term Stability of the Anode Supporting Type SOFC

J.-H. Lee,* G. D. Kim, Y. B. Sohn, H.-W. Lee, S. W. Kim,
H. S. Song and G. H. Kim

Ceramic Processing Research Center, KIST, Seoul, 136-791, Korea
(Received April 3, 2000)

초 록

800°C에서 작동하는 중온형 SOFC(Solid Oxide Fuel Cell) 단전지의 제조공정을 확립하고 그 출력특성을 평가하였다. 중온형 SOFC에서 문제가 되는 전해질 성분에 의한 출력 감소를 최소화하기 위해 음극기관 위에 7-15 μm 두께의 얇은 YSZ막을 입히는 음극지지형 SOFC를 구성하였다. 산화, 환원 반응이 일어나는 전극에서는 전극반응에 필요한 유효면적을 최대화하여 분극 저항을 줄일 수 있도록 음극으로는 Ni-YSZ 복합체를, 양극으로는 LSM-YSZ 복합체를 사용하였다. 출력특성 평가를 위한 단전지 홀더는 Inconel을 가공하여 사용하였으며 800°C에서 최적의 밀봉효과를 나타낼 유리밀봉제를 개발하여 사용하였다. 제조한 단전지의 단면적은 $5 \times 5 \text{ cm}^2$, $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 두 종류였으며 운전 시험결과 5×5 단전지의 경우는 최고 0.2 W/cm^2 , 10×10 단전지의 경우는 0.12 W/cm^2 정도의 출력밀도를 나타내었다. 단전지의 출력 및 장기 안정성은 전극구조의 변화 및 단전지 홀더의 산화에 따른 접촉 저항 변화에 크게 영향을 받는 것으로 나타났으며 운전중의 연료공급 및 작동온도 변화 등에 의한 영향도 큰 것으로 나타났다.

ABSTRACT

Fabrication technology of the anode supporting type SOFC which can be operated at 800°C was established and its power generating property and long term stability were characterized. In order to reduce the ohmic power loss through the electrolyte layer, we constructed thin YSZ film, with thickness of 7-15 μm , on the anode substrate. We used Ni-YSZ and LSM-YSZ composites which shows mixed ionic and electronic conduction to maximize the effective area for the electrochemical reactions at the electrodes. Two types of SOFC unit cells were produced, with the cross sectional area of $5 \times 5 \text{ cm}^2$ and $10 \times 10 \text{ cm}^2$. The maximum power densities of 5×5 and 10×10 cells were about 0.2 W/cm^2 and 0.12 W/cm^2 , respectively. The power generating characteristics and long term stability of the SOFC unit cell were likely to be strongly dependent on the microstructural changes of the electrode and contact-resistance changes at the interface between cell-holder and electrode. Effects of the abrupt changes of the fuel supply and the operating temperature were also investigated during the unit cell operation.

Keywords : Solid oxide fuel cell, SOFC unit cell, Maximum power density, Long term stability

1. 서 론

연료전지는 연료의 산화반응을 전기 화학적으로 일으켜 그 산화반응에 따른 반응의 자유에너지 변화를 전기에너지로 직접 변환시키는 장치이다. 연료전지는 열기관이 아니기 때문에 에너지 변환과정에 있어서 카르노 사이클의 제약을 받지 않는다. 따라서 통상적인 열변환 기관에 비해 매우 높은 에너지 변환효율을 얻는 것이 가능하다.¹⁾ 특히 제 3 세대 연료전지라 불리우며 차세대 전기 발전방식으로 각광을 받고있는 고체산화물 연료전지(SOFC)는 여러 가지 형태의 연료전지 중 가장 높은 에너지 효율을 가지는 것으로 알려

져 있는데, 가스터빈에 의한 기존 발전방식의 에너지 효율이 현재 40% 이하인 반면 SOFC는 자체적으로도 에너지 효율이 60% 이상이며 가스터빈과의 병합이나 폐가스를 이용한 열교환기를 부착하면 90% 이상의 높은 에너지 효율을 가질 수 있다. 또한 SOFC는 높은 운전온도로 인해 고가의 외부개질 장치 없이 다양한 연료를 이용하여 전기를 발생시킬 수 있으며 운전시 공해물질의 함량이 거의 없음을 물론 부수적으로 생기는 물과 열도 실생활에 응용할 수 있다는 장점을 가지고 있다.²⁻⁴⁾ 용량 조절 및 입지 선정 문제에 있어서도 연료전지는 타 발전 시스템들보다 용이해 기존의 대형 발전 시스템을 대체할 수 있음은 물론 도심의 대형건물

등 에너지 소비가 높은 시설물의 발전 및 자동차등 교통수단의 동력원으로 쓰일 수 있는 중소형 발전시스템에도 적용이 가능하다는 여러 장점을 가지고 있다. SOFC가 가지는 이러한 많은 장점 중에서도 현재 상황에서 가장 크게 부각될 수 있는 장점은 공해물질 및 소음이 거의 없는 무공해 청정 발전 시스템으로서 현재 전세계적으로 추진되고 있는 GR(green round)나 각종 까다로운 환경정책에 대처할 수 있는 최적의 발전 시스템이라는 점이다.^{5,6)}

그러나 기존에 개발된 SOFC들은 보통 1000°C 이상의 고온에서 작동하도록 설계돼 있어 다공성 전극의 소결현상, 구성 성분간의 계면반응, 열팽창 차이에 따른 응력발생 등 여러 가지 문제점들을 안고있다. 따라서 최근에는 SOFC의 작동온도를 700-800°C 정도로 낮추려는 연구들이 활발하게 진행되고 있다.^{7,8)} 이 온도영역은 연료개질이 따로 필요 없을만큼 충분한 온도이면서도 기존 작동온도보다는 상대적으로 낮아 사용재료에 대한 선택의 폭이 넓어진다는 장점을 가지고 있다. 그러나 작동온도가 내려가면 고체전해질에서의 저항 손실과 전극에서의 분극저항에 의한 손실이 심각해져 최근에는 이러한 저항손실들을 최소화하면서 전력밀도를 극대화하기 위한 노력들이 다각도로 진행되고 있다.

본 연구에서는 이러한 세계적인 연구추세에 맞추어 800°C에서 작동 가능한 중온형 SOFC를 개발하기 위한 연구를 진행하였다. 이를 위해 음극기판위에 전해질을 후막형태로 구성하고 그 위에 양극후막을 구성하는 Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ 형태의 SOFC PEN의 제조기술을 확립하고 이를 평가하기 위한 측정기술을 확립하였다. 특히 고온에서 작동되는 SOFC의 특성상 연료전지의 특성이 제조공정 및 선택 재료에 따라 많은 영향을 받을 것임을 고려하여 각 SOFC 구성 성분들의 물성들을 평가하여 최적의 조성을 선택하고자 하였고 아울러 세라믹 복합 적층체의 성형 및 소결에 쓰이는 다양한 제조기술들을 활용함으로써 최고 성능을 구현할 연료전지를 제조코자 하였다. 또한 연료전지의 성능을 나타낼 기본 특성들을 파악하고 이들 특성들에 영향을 끼칠 변수들을 파악함으로써 연료전지의 안정적인 운전을 위한 운용정보를 확보코자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 음극 기판 제조

본 연구에서는 예비실험을⁹⁾ 통해 음극층의 기공율 및 미세구조에 따른 전극특성을 확인한 후 최적의 특성을 나타낼 조성을 선택하여 사용하였다. 원료분말로는 일본 Tosho사의 이트리아 안정화 지르코니아 (TZ8YS ; 이하 YSZ)와 Jung Dong사의 NiO를 사용하였다. YSZ와 NiO 분말을 각 조성에 맞춰 칭량한 후 Acetone/IPA(1/1)용액과 혼합해 24시간 동안 습식 밀링을 하고 이를 분무건조 하였다. 분무 건조한 분말은 체질을 통해 150 μm 이상의 거대 입자들을 분리해

낸 후 미세한 분말만을 사용하여 기판을 제조하였다. 한편 복합체의 기공율을 원하는 수준까지 높이기 위해 기공 전구체로 graphite를 사용하였으며 분말과 기공전구체를 혼합하여 8×8 cm², 16×16 cm² 크기의 몰드에 넣고 일축가압법으로 성형하였다. 성형한 시편은 2.5°C/min의 승온속도로 300°C, 600°C 및 1000°C에서 각각 10분씩 유지시켜 탈지를 시켰으며 기공전구체인 graphite는 900°C 공기중에서 열처리하여 제거하였다.

2.2. 전해질층 구성

탈지가 완료된 NiO-YSZ 기판위에 YSZ 전해질 후막을 전착법(electrophoretic deposition)과 담금법(Dip coating)으로 형성하였다. 전착법으로 YSZ 후막을 형성시키기 위해 무수에탄올(CARLO ERBA)에 YSZ(TZ-8Y, Tosho)분말을 2 vol% 되도록 첨가하고 그 고상분말에 대하여 1 wt% 되도록 PEI(polyethylenimine)를 첨가한 현탁액을 제조하였다. 현탁액은 볼밀에서 10시간 분쇄한 후 초음파분쇄기로 10분간 더 처리하고 침강실험을 통해 0.6 μm 이상의 입자를 제거한 후 이를 희석하여 YSZ 0.25 vol%의 슬러리를 제조하였다. 전착법으로 박막을 제조하기 위해 전극은 스테인리스 스틸을 사용하였고 전극간의 간격은 20 mm를 유지하였으며 다공성 기판이 위치한 음극과 양극의 양단에 전원공급장치(Keithley 237)로 전기장을 인가하여 YSZ 막을 형성하였다. 담금법에 사용될 슬러리는 YSZ 분말이 2 vol%, 분산제로 KDI이 1 wt% 첨가되어 제조되었다. 제조된 슬러리는 볼밀링과 초음파 분쇄를 거친후 1200 rpm으로 원심분리시켜 응집체를 제거한 후 사용하였다. 담금법을 사용시에는 농도변화를 줄이기 위해 일정한 속도로 계속 슬러리를 교반하면서 코팅을 하였다. 전착법과 담금법으로 YSZ막을 형성시킨 시편은 상온에서 유기용매를 휘발시키고 건조과정을 거쳐 소결하였다.

2.3. 양극층 구성

소결이 끝난 시편은 절삭 및 연마가공을 통해 원하는 크기(5×5 cm², 10×10 cm²)로 가공한 후 그 위에 양극을 구성하였다. 양극재료로 사용될 LSM은 La₂O₃(Aldrich Chemical, 99.9%), SrCO₃(High Purity Chemical, 99.9%) 및 MnO₂(Aldrich Chemical, 99.9%)을 출발원료로 하여 Modified-GNP법으로 합성하였으며¹⁰⁾ YSZ는 TZ-8Y(Tosho)를 사용하였다. 음극과 마찬가지로 예비실험을 통해 최적의 전극특성을 가지는 조성을 선택하고 그 조건으로 페이스트를 만든 후 스크린 인쇄법으로 LSM-YSZ 후막을 형성하였다. 형성된 양극은 분극저항이 가장 적게 나타나는 1200°C 공기중 조건에서 소결하였다.

2.4. 밀봉재 제조

SOFC 단전지 구성시 전해질 양단의 산소분압차를 유지

시키기 위해 필요한 밀봉재를 개발하였다.¹¹⁾ SOFC용 밀봉재는 단전지를 구성하는 세라믹 재료 및 금속재료 들의 열팽창계수를 모두 고려해야 하며 또한 적절한 강도와 유연성을 확보해야 하는 까다로운 요구조건을 가지고 있다. 본 연구에서는 이 모든 점을 고려하여 일반적으로 쓰이는 결정화 유리대신 강도나 유연성 면에서 우수한 유리/세라믹 복합재료를 사용한 밀봉재를 개발하여 사용하였다. 밀봉재는 alkaline earth silicate유리를 기본으로 접합온도를 낮추기 위해 flux를 첨가하고 유리의 고온강도를 유지하며 기관과의 열팽창계수를 맞추기 위해 지르코니아를 filler로 첨가하였다.

2.5. 단전지 제조 및 특성 분석

본 연구에선 서로 다른 두가지 크기($5 \times 5 \text{ cm}^2$, $10 \times 10 \text{ cm}^2$)의 SOFC PEN(양극/전해질/음극) 을 이용해 다음과 같은 순서로 단전지를 조립하였다. 먼저 소결이 끝난 SOFC PEN에 음극쪽에는 Ni망을 양극에는 백금망을 집전체로 설치하였다. 집전체를 형성시킨 PEN을 전지특성 평가를 위해 Inconel을 가공하여 만든 단전지 홀더안에 위치시킨 후 본 연구에서 개발한 밀봉재를 사용하여 양극과 음극으로의 가스 혼합을 막도록 밀봉하였다. 밀봉재는 양극 주위의 전해질 표면 및 단전지 홀더와의 접촉 부위에 충분히 도포 하였으며 그 위에 단전지 홀더의 상판을 얹어 단전지를 완성하였다. 조립이 완료된 단전지 시스템은 밀봉효과를 증대시키기 위해 무게추로 작용할 Inconel 판들과 함께 전기로 내에 설치하였다. 열처리는 우선 밀봉재에 포함되어 있는 유기성분을 제거하기 위해 200°C 에서 1시간동안 열처리 한 후 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 900°C 까지 승온 하였다. 900°C 에서 20분간 유지시키며 유리 밀봉재가 연화되도록 조치한 후 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 측정 온도인 800°C 까지 서서히 냉각시켰다. 이때 음극물질의 환원을 위해 연료전지 음극 쪽으로는 수소를 흘려주었으며 개회로 전압이 시간에 따라 더 이상 크게 변하지 않고 안정된 것을 확인한 다음 단전지 출력특성을 측정하였다. 단전지의 출력 특성은 5×5 단전지의 경우 10 A 용량의 DC electronic loader(평천 KW320A)를 이용하였고 10×10 단전지의 경우는 60 A 용량의 multi-function electronic loader(Prodigit 3302)를 이용하였다. 단전지의 개회로 전압 및 운전중의 출력 전압은 전압계(HP3456, Keithley 196)를 사용하여 측정하였으며 이로부터 단전지의 전류(I)-전압(V) 출력 곡선을 구하였다. 연료가스로는 100% 수소를 수증기 포화조를 통과시켜 사용하였고 산화가스로는 공기를 사용하였다. 단전지로 공급되는 연료 및 산화가스는 자동유량조절기 (MFC Woosin/CryoVac)를 사용하여 조절하였으며 연료가스 공급량은 5×5 단전지의 경우 150-200 sccm, 10×10 단전지의 경우는 800-1200 sccm, 산화가스인 공기의 공급량은 5×5 단전지의 경우 450-600 sccm, $10 \times 10 \text{ mm}$ 단전지의 경우는 1200-1600 sccm이었다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 단전지 제조

Ni와 YSZ 그리고 기공전구체의 함량을 달리하며 제조한 음극시편에 대해 환원전후의 개기공을 및 고온 전도도를 측정하고 그 결과로부터 본 연구에서 필요로 하는 음극조성을 결정하였다. 또한 미세구조 분석을 통해 Ni-YSZ-기공 삼상 복합체에서의 각상들의 분포 및 연결도, 계면 면적등을 정량화하고 이들 미세구조적인 인자들과 전극특성간의 상관관계를 분석함으로써 연료전지 음극으로 적당한 조성을 찾아내었다.⁹⁾ 이렇게 결정한 음극조성은 환원 후 Ni의 함량이 40 vol%, 기공율이 40% 정도 되는 조성이었으며 전지 작동온도인 800°C 에서 $500 \text{ S}/\text{cm}^2$ 정도의 전기전도도를 가지고 있었다. 또한 이 조성에서는 전극반응이 일어나는 Ni-YSZ-기공 간의 삼상계면이 가장 잘 형성되어있었으며 미세구조도 안정되어있었다.

전착법과 담금법으로 NiO-YSZ 기판위에 치밀하고 균일한 전해질 후막을 형성시키기 위해 코팅용액의 농도 및 시간 등을 변수로 하여 형성된 막의 무게변화, 미세구조 변화, 결합, 표면조도 등을 관찰하고 이로부터 최적의 코팅 조건을 결정하였다.¹²⁻¹⁴⁾ 먼저 전착법의 경우 정전류 조건과 정전압 두가지 조건에 대해 코팅상태를 비교해 보았는데 정전류 조건하에서 전착을 시킨 경우에 표면 거칠기가 적고 막의 홀러내림도 적게 나타났다. 또한 코팅용액으로는 표면장력이 높은 수계 용액보다는 기판과의 젖음성이 좋은 알콜 용액을 사용하는 것이 보다 균일하고 치밀한 막을 형성시키는데 도움이 되는 것으로 나타났다. 이로부터 본 연구에서는 무수에탄올을 이용하여 코팅용액을 만들었으며 정전류 조건에서 전류의 세기 및 전착시간을 조절해가며 7-15 μm 두께의 전해질 막을 형성시켰다. 반면 담금법의 경우는 전착법에 비해 상대적으로 실험상의 간편함은 있었으나 표면 거칠기나 치밀도 면에서 전착법에 의한 경우보다는 좋지 않은 것으로 나타났다. 그러나 용액의 농도나 코팅시간 및 헹수를 조절함으로써 가스누출 등의 원인이 되는 개기공의 형성은 막을 수 있었다. 이로부터 본 연구에서는 전착법과 담금법을 병행하여 전해질 막을 형성시켰다.

전해질 막이 코팅된 음극기판은 반복 실험을 통해 기판의 균열이나 휨현상이 일어나지 않는 것으로 확인된 열처리 조건(50°C 에서 건조 후 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 속도로 1400°C 까지 승온하여 3시간 동안 소결)에서 소결 하였다. 이때 소결된 기판은 기판 양면이 전해질로 코팅된 형태(YSZ/음극기판/YSZ)이며 크기는 $6.3 \times 6.3 \text{ cm}^2$, $12.6 \times 12.6 \text{ cm}^2$ 로 약 21%의 수축이 일어난 상태이다. 소결이 끝난 시편은 본 연구에서 필요로 하는 단전지 형태로 제작하기 위해 $5 \times 5 \text{ cm}^2$, $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 크기로 절단하고 한쪽면을 연마하여 두께 2 mm의 반전지 형태(YSZ/음극기판)로 제작하였다.

가공이 끝난 소결체 위에 LSM-YSZ 복합 양극을 구성하

었다. 음극과 마찬가지로 조성 및 입자 크기 등에 따른 전극 특성을 분석함으로써 가장 전극 특성이 좋게 나타나는 복합체 조성을(LSM과 YSZ가 무게비로 6:4) 선택하였다.¹⁵⁾ 선택된 조성의 분말은 페이스트 형태로 제조된 후 스크린 인쇄법으로 전해질층 위에 도포 되었다. 이때 양극 후막의 두께는 전극에서의 분극저항이 가장 적게 나타나는 30 μm 두께로 잡았으며 마찬가지로 분극저항이 최소가 되는 1200 $^{\circ}\text{C}$ 공기중 조건에서 소결 하였다.

양극 구성이 끝난 SOFC PEN은 음극쪽에 Ni망을 양극에는 백금망을 집전체로 설치한 후 Inconel을 가공하여 만든 단전지 홀더안에 위치시킨다(Fig. 1). 두 전극사이의 가스 섞임을 막기위해 밀봉재로 양극 주위의 전해질 표면 및 단전지 홀더와의 접촉 부위를 밀봉한 후 그 위에 단전지 홀더의 상판을 얻어 단전지를 완성하였다. 조립이 완료된 단전지 시스템을 전기로 내에 설치하고 음극을 환원시키기 위해 음극쪽에 환원 분위기를 유지한채로 열처리하였다. 열처리 는 밀봉재 처리 조건을 따라 800 $^{\circ}\text{C}$ 까지 올린 후 음극쪽에는 환원분위기를 양극쪽에는 공기를 흘려주며 단전지 개회로 전압이 어느정도 안정이 될 때까지 처리하였다. 본 연구에서는 SOFC 단전지 특성을 추적하기 위한 시점으로 열처리 시 단전지 개회로 전압의 시간당 변화율이 10% 이내인 시점을 음극의 환원이 어느정도 마무리되는 시점으로 잡았는데 5 \times 5 단전지의 경우는 약 2시간, 10 \times 10 단전지의 경우는 10시간 정도 소요되었다.

3.2. 단전지 출력 특성

전해질을 전착법으로 형성한 단전지와 담금법으로 형성한

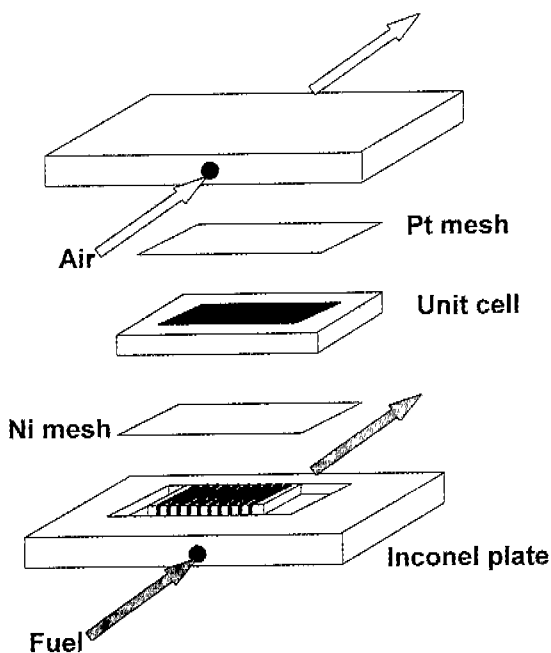


Fig. 1. Configuration of the SOFC unit cell.

단전지의 출력특성을 비교해 보기 위해 5 \times 5 단전지를 800 $^{\circ}\text{C}$ 에서 작동 시험하고 그 결과를 비교해 보았다(Fig. 2). Fig. 2의 결과에서 보면 전류가 흐르지 않는 조건에서의 개회로 전압 크기가 두 단전지에서 서로 다르게 나타났는데 전착법으로 전해질을 코팅한 단전지의 경우 좀더 높은 값을 보이고 있다. 또한 최고 출력밀도의 경우도 전착법으로 코팅한 전지에서 더 높게 나타났다. 이러한 출력특성의 차이는 앞서 언급한 코팅된 전해질 층의 미세구조 특성과 무관하지 않을 것으로 생각된다. 즉 담금법으로 코팅하는 경우 전착법으로 코팅하는 경우에 비해 형성된 전해질층의 치밀도나 표면의 균일도가 떨어지는데 이로 인해 단전지 운전시 미소가스의 누설이나 또는 전극 계면에서의 분극저항이 커져 전지특성이 떨어지게 된다. 실제 단전지 운전 후 담금법으로 제조한 전해질층의 미세구조를 분석해본 결과 전해질층을 관통하는 기공이 형성되었음을 발견할 수 있었다. 이러한 기공은 소결 후 시편에서는 발견되지 않았던 것으로 단전지 운전 중 음극기판이 환원되면서 생긴 것으로 보인다. 즉 전해질층 바로 밑의 NiO가 환원이 되면 산소의 이탈로 인한 부피감소로 음극격자가 일부 소멸되고 이로 인해 전해질 층이 균일하지 못해 특별히 얇게 코팅된 부분에서 기판을 따라 전해질 층의 함몰이 일어나는 것으로 보인다. 따라서 지나치게 얇은 전해질층은 자체 ohmic 저항은 줄일 수 있으나 기계적인 강도나 결합생성 측면에선 문제가 있을 것으로 생각된다.

실제 Fig. 2에서 낮은 특성을 보였던 단전지보다 전해질 두께를 늘려 제작한 단전지의 경우는 Fig. 3에서 보듯이 향상된 특성을 보여주고 있다. Fig. 3은 담금법으로 전해질 구성시 전해질 층의 두께를 각각 7 μm 와 15 μm 로 달리하여 제작한 단전지의 출력특성이다. 그림에서 보면 두꺼운 전해질층을 가진 단전지가 더 높은 출력특성을 보여주고 있는데 이는 앞서 언급하였듯이 전해질 층이 두꺼워지며 전해질층을 통한 가스누설이나 결합생성이 적어졌기 때문으로 생각된다. 실제 두꺼운 전해질 층을 가진 단전지에서는 환원 후

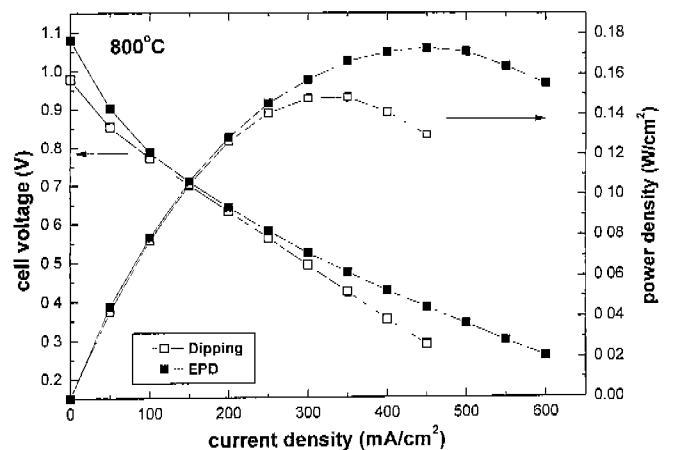


Fig. 2. Effect of coating method on the unit cell performance.

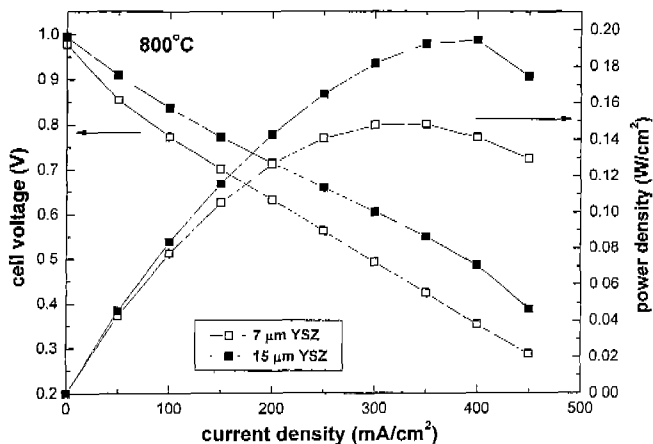


Fig. 3. Effect of YSZ film thickness on the unit cell performance.

에도 개기공의 형성이 관찰되지 않았다. 그러나 Fig. 3에 나타난 전지 특성중 개회로 전압의 크기는 여전히 이론치인 1.1 V 보다 작게 나오는데 이는 전해질 층의 미세구조적 특성에 기인하기보다는 단전지의 밀봉 특성에 의해서 영향을 받은 것으로 보인다. 실제 밀봉제의 양을 늘려 단전지를 제작한 경우 밀봉효과가 증대돼 Fig. 4에서 보듯이 개회로 전압이 올라가는 것으로 관찰되었다.

Fig. 5는 본 연구에서 제작한 5×5 cm² 단전지와 10×10 cm² 단전지의 출력특성들을 서로 비교한 결과이다. 그림에서 보면 두 경우 모두 개회로 전압이 이론치에는 못 미치나 10×10 cm² 단전지에서 좀더 높게 나타나고 있다. 일반적으로 전해질 두께가 동일하게 15 μm인 상황에서 전해질 면적이 큰 경우 전해질 층에 결함이 있을 확률이 더 크다는 점을 고려해 볼 때 10×10 단전지의 개회로 전압이 크게 나온 것은 해당 단위전지의 밀봉상태가 더 좋은 상태였기 때문으로 보인다. 실제 본 연구에서는 10×10 단전지를 제조시 5×5 단전지 보다 상대적으로 많은 양의 밀봉재를 사

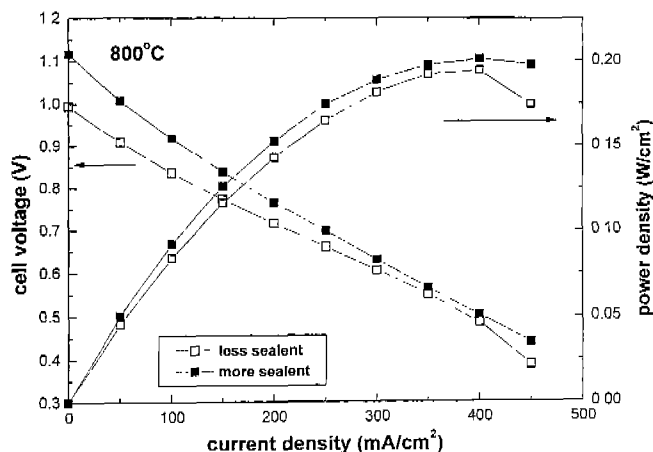


Fig. 4. Effect of the amount of sealant on the unit cell performance.

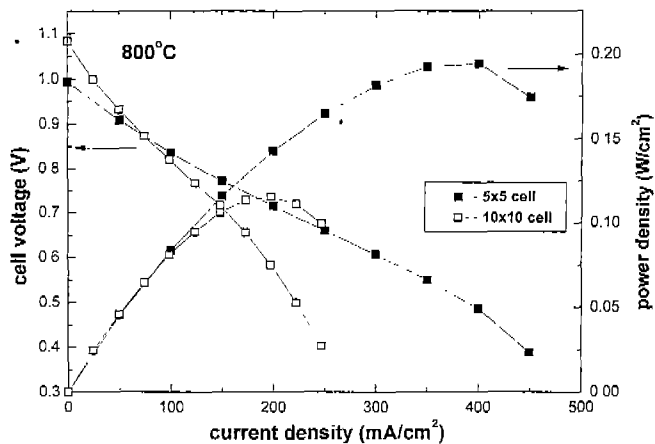


Fig. 5. Comparison of the cell performance between 5 × 5 and 10 × 10 cell.

용하였다. 이로부터 단전지 구성시 최고의 전지 특성을 구현하기 위해서는 단위전지 전체 저항에 크게 영향을 주지 않는 범위 내에서 전해질 층의 두께를 증대시키고 단전지 조립시 밀봉재를 충분히 사용해 전해질 층이나 밀봉부위를 통한 가스누설을 차단하는데 주의를 기울여야 함을 알 수 있었다.

한편 Fig. 5에 나타난 단전지의 최고 전력 밀도를 비교해 보면 10×10 단전지의 경우 0.12 W/cm² 정도로 5×5 단전지의 0.2 W/cm² 보다 훨씬 작게 나타나고 있다. 또한 최고점이 나타나는 전류밀도의 크기도 훨씬 작게 나타나는데 이러한 결과는 전극구조가 최적화되지 않아 낮은 전류밀도에서부터 가스확산 제어에 따른 출력특성 감소가 일어났기 때문으로 보인다. 그러나 일반적으로 대형 단전지의 경우 전극 면적이 늘어남으로써 전극구조에 또는 전극-전해질 계면 사이에 문제가 발생할 확률이 높아져 전지특성이 떨어진다는 점을 고려해 볼 때 단전지의 유효면적이 4배 이상 증가한 10×10 단전지의 경우 출력특성의 감소가 단지 전극문제 때문일지는 추후 구체적인 분석이 뒤따라야 할 것으로 생각된다.

3.3. 장기 안정성

연료전지는 대부분 장시간 운용되기 때문에 단전지의 전력밀도 못지 않게 중요한 평가기준의 하나로 장기성능 안정성을 두고 있다. 본 연구에서는 5×5와 10×10 단전지의 장기 성능 평가를 위해 작동 온도를 800°C로 유지하고 장시간 동안 단전지를 운전하며 그 출력특성을 관찰하였다. Fig. 6과 7은 각각 5×5 전지와 10×10 전지를 800°C에서 운전하며 측정한 출력전압과 전력밀도에 대한 결과이다. 그림에서 보면 두 결과 모두 시간이 지나며 출력특성이 조금씩 좋아지다가 어느 정도 시간 이후부터는 특성이 나빠지는 경향을 보여주고 있다. 이를 좀더 자세히 살펴보기 위해 Fig. 8과 9에는 시간에 따른 단전지의 개회로 전압과 최고

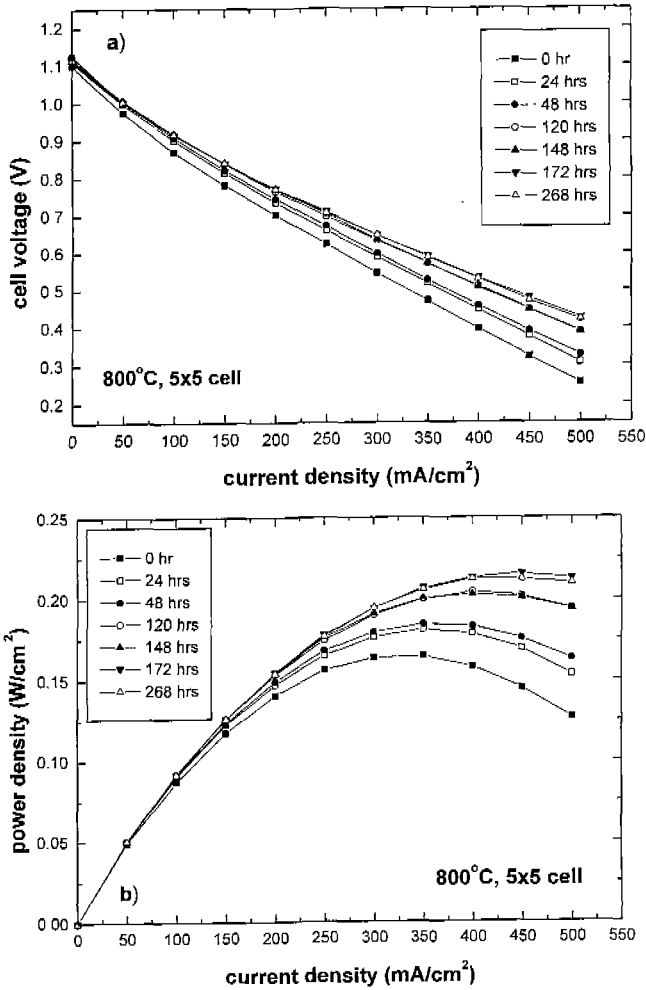


Fig. 6. Performance of a 5 × 5 cell: a) cell voltage, b) power density.

전력밀도 그리고 운전중의 출력전압과 전력밀도의 변화를 나타내었다. 먼저 5×5 전지의 출력특성(Fig. 8)을 살펴보면 개회로 전압의 경우 시간에 따라 큰 변화를 보이고 있지는 않지만 초기에 약간 증가하다가 운전시간이 200 시간이 지나며 서서히 감소한다. 그림에 함께 나타낸 200 mA/cm²에서의 출력전압은 일반적으로 연료전지의 운전을 200 mA/cm² 이하의 조건에서 하고 있기 때문에 참고적으로 함께 나타낸 것인데 이 역시 개회로 전압과 비슷한 경향성을 가지고 변하고 있다. 한편 최고전력 밀도의 크기나 200 mA/cm²에서의 전력밀도도 마찬가지로 초기에는 증가하다가 200 시간이 지나면서부터 감소하기 시작했다. Fig. 9에 나타난 10 × 10 전지의 경우도 앞서 5×5 단전지와 유사하게 개회로 전압이나 출력전압의 경우 초기에 약간 증가하다가 시간이 지나며 감소하고 있고 최고 출력 밀도의 경우도 마찬가지로 100시간까지는 증가하다가 감소하는 경향을 보이고 있다.

Fig. 8과 9에서 이 같이 운전초기에 전력밀도가 향상되는 것은 초기 환원과정에서 환원되지 못하고 부분적으로 남아

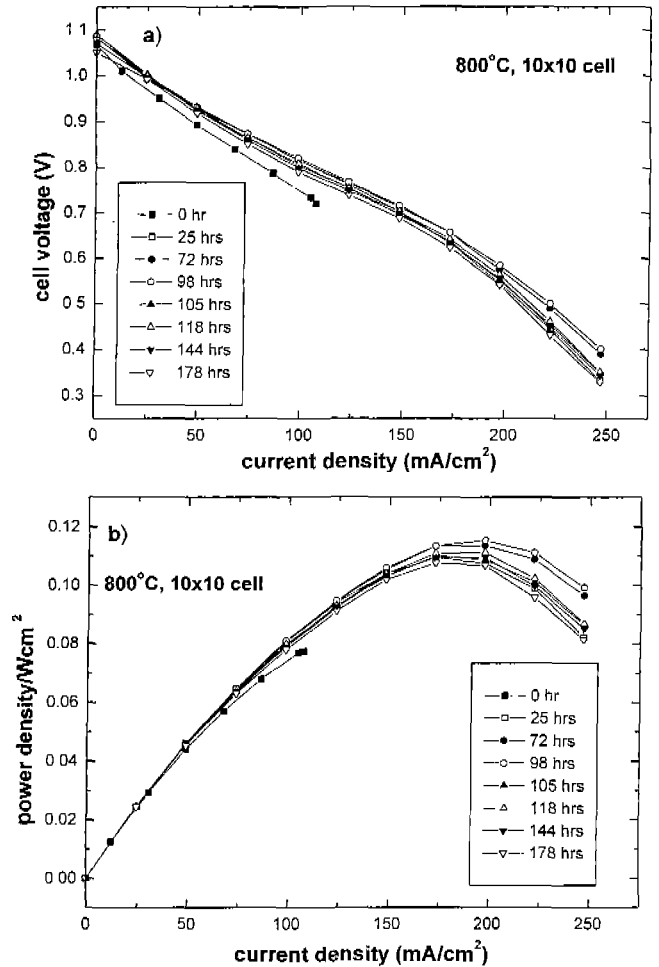


Fig. 7. Performance of a 10 × 10 cell: a) cell voltage, b) power density.

있던 NiO가 운전중에도 계속 환원돼 전극특성이 향상되기 때문에 생각된다. 그러나 계속된 열처리는 전극의 미세구조 특히 금속 Ni를 함유하고 있는 음극의 미세구조를 변화시키기 때문에 어느 정도 시간이 지나면 출력특성이 떨어지는 것으로 보인다. 이러한 결과는 단전지 제조 시 전극의 미세구조 제어 및 안정성 확보가 연료전지의 성능을 결정하는 중요한 요인중의 하나임을 말해준다. 전극의 미세구조 변화와 함께 시간이 지나며 전지성능을 떨어뜨리는 또 다른 중요 원인으로는 Inconel로 만든 단전지 홀더의 산화반응을 들 수 있다. 일반적으로 금속이 산화되며 형성되는 산화층은 금속에 비해 전기전도성이 훨씬 낮아 전지 작동 시 전압 강하의 주 요인이 된다. 실제 본 연구진이 Inconel을 800°C 공기중 조건에서 산화시켜 가며 전기전도도를 측정해본 결과 전지 작동 조건에서의 산화반응이 무시 못할 정도임을 알 수 있었다.¹⁶⁾

3.4. 운전변수에 따른 연료전지 특성

안정된 운전조건이 아닌 실제 연료전지 운용 중에 발생할

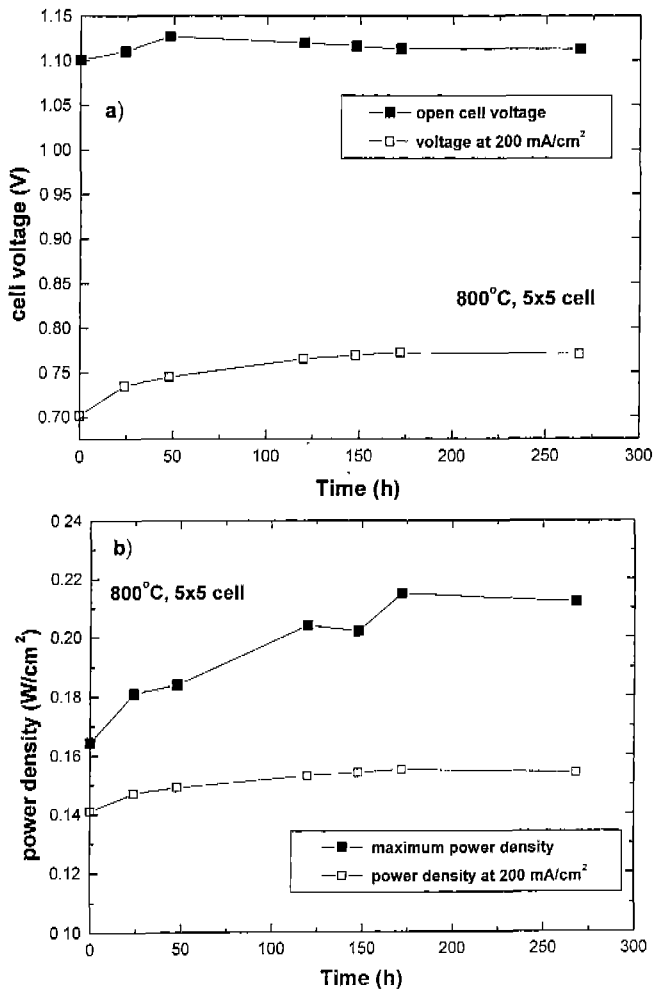


Fig. 8. Long term stability of a 5 × 5 cell: a) cell voltage, b) power density.

수 있는 각종 사고상황을 고려하면 연료전지의 장기성능이 단지 전극특성에만 의존하지 않을 것임을 예상할 수 있는바 본 연구에서는 이와 같은 경우 단전지의 출력특성이 어떻게 변화하는가에 관심을 두고 다음과 같은 연구를 진행하였다. 본 연구에서는 5×5 단전지를 장기간 운전하면서 운전중간에 다음과 같은 세가지 사고 상황을 부여하였다.

먼저 본 연구 수행시 설정한 사고상황을 살펴보면, 단전지를 처음 구동시킨 후 800°C 공기 중 조건에서 정상적인 운전을 수행하다가 75시간이 경과할 무렵 연료공급을 중단하고 일정시간 유지한 후 다시 연료공급을 재개하고 결과를 관찰하였다. 그 후 다시 정상적인 운전을 하다 150 시간 경과 시 이번에는 단전지 운전 중 전원이 꺼져 급격한 냉각이 일어나는 경우를 재현해보기 위해 전기로의 전원을 내리고 400°C까지 노냉 시킨 후 다시 온도를 올려 출력특성의 변화를 살펴보았다. 이때 승온시는 처음 연료전지 구동시와 마찬가지로 900°C까지 올려 밀봉재를 연화시키고 다시 800°C까지 냉각한 후 출력특성을 관찰하였다. 또 한가지 부여한

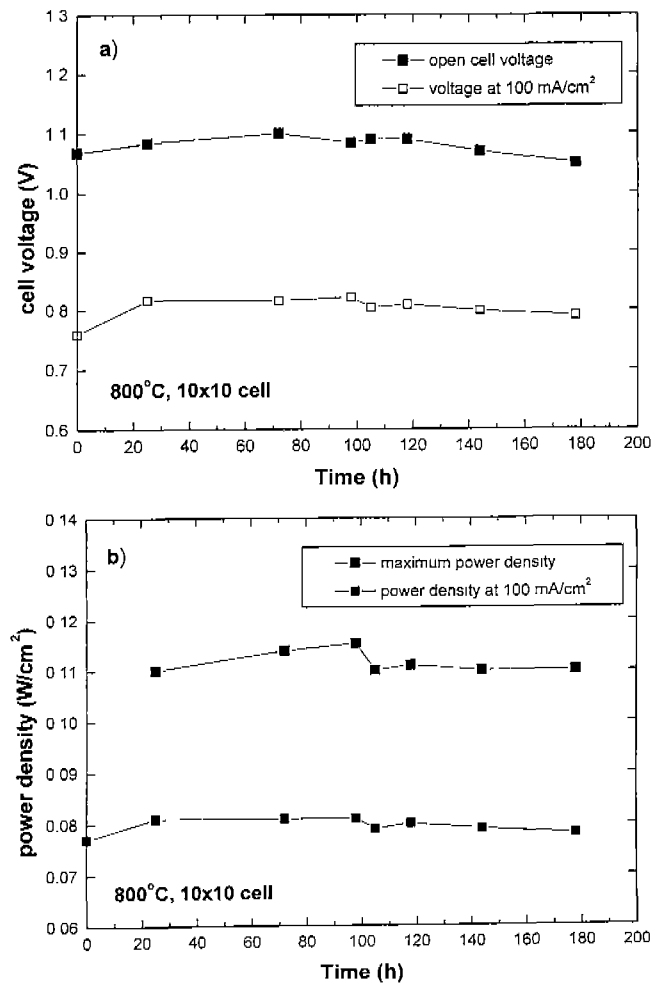


Fig. 9. Long term stability of a 10 × 10 cell: a) cell voltage, b) power density.

상황은 정상적인 운전 중 전기로의 온도가 적정 온도 이상으로 올라갔을 때를 재현해보기 위해 전기로의 온도를 950°C 이상으로 올려 일정시간 유지한 후 다시 800°C로 내려 출력특성의 변화를 살펴보았다.

Fig. 10은 이러한 운전조건 하에서 시간에 따른 출력특성의 변화를 나타낸 결과이다. Fig. 10a의 결과는 시간에 따른 개회로 전압의 변화를 보여주는 결과로 개회로 전압이 초기 일정시간 유지되다가 연료공급이 중단되는 시점을 기준으로 감소하고 있다. 그러나 개회로 전압은 연료공급이 재개된 후 어느 정도 원래값으로 회복되는 것으로 나타났다. 한편 Fig. 10b에 나타난 전력밀도의 변화를 보면 연료공급이 중단된 후 급격한 감소가 일어나는 경향은 Fig. 10a의 결과와 유사하나 전력밀도는 개회로 전압과 달리 연료공급이 재개되어도 회복되지 않는다는 차이를 보였다. 이는 연료공급이 중단된 상태로 운전시 단전지에 과부하가 걸려 회복될 수 없는 손상이 일어났을 발해준다.

한편 150 시간 경과 시 전기로의 전원을 내리고 400°C

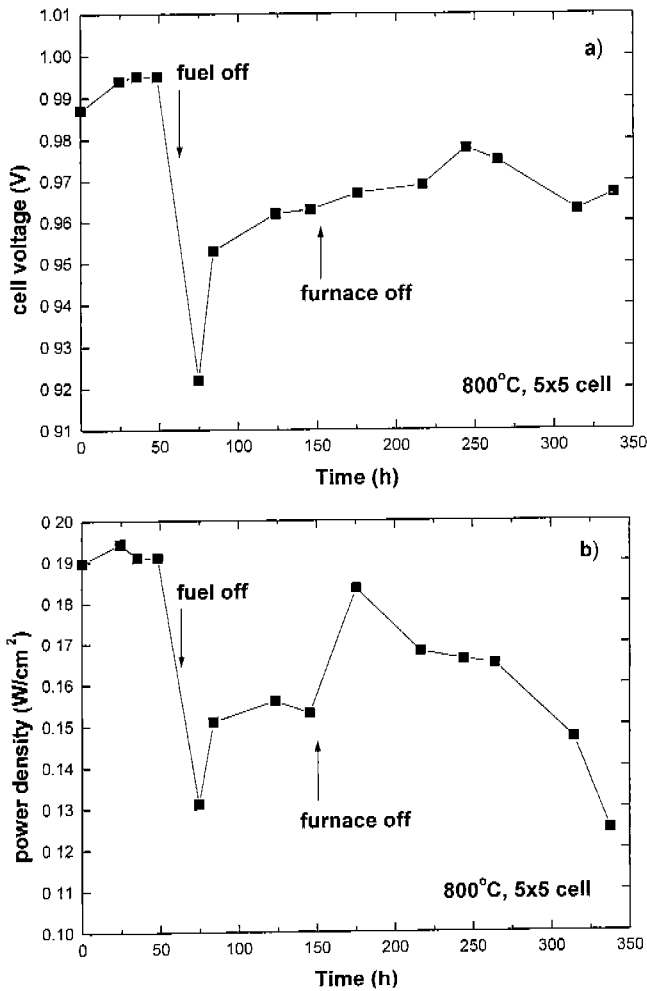


Fig. 10. Effect of extraordinary operation condition on a) cell voltage, b) power density.

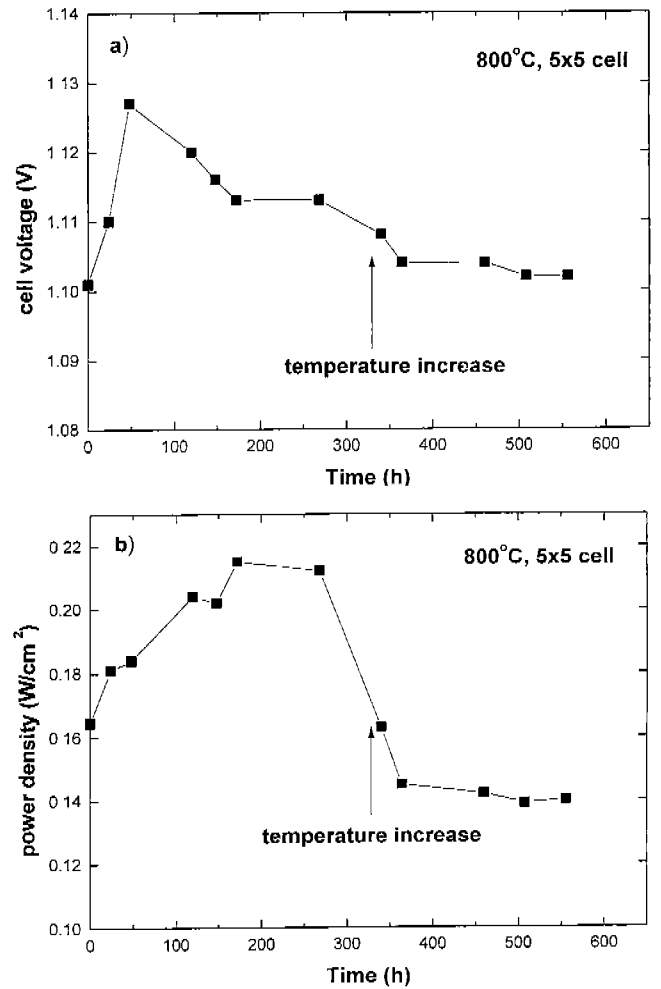


Fig. 11. Effect of extraordinary operation condition on a) cell voltage, b) power density.

까지 노냉 시킨 후 다시 온도를 올려 출력특성을 측정해보면, 개회로 전압의 경우는 큰 변화없이 냉각전과 거의 동일한 값을 보이며 최고 전력 밀도의 경우는 오히려 냉각전보다 조금 향상된 것으로 나타난다. 이러한 결과는 연료전지의 급속한 냉각이 밀봉재의 파손과 열충격에 의한 전해질의 파손을 가져와 전지수명이 다하게 될 것이라는 일반적인 예상과는 다른 것으로 온도를 다시 올릴 때 열처리 조건만 주의해서 조절해주면 전해질의 파손도 일어나지 않으며 밀봉재도 다시 연화되어 전지의 성능이 회복될 수 있음을 말해준다. 그러나 250시간 이후에는 특별한 상황이 부여되지 않았는데도 전력밀도가 급격하게 감소하고 있음을 볼 수 있는데 이러한 출력특성의 악화는 운전 중 발생한 사고상황으로 단전지에 피로가 누적되었고 단전지 자체의 성능도 시간에 따라 떨어지기 때문으로 보인다.

한편 전기로의 온도가 밀봉재가 유효한 온도 이상으로 올랐다가 내려올 경우 전지특성이 어떻게 변화하는가를 살펴보면(Fig. 11), 단전지 개회로 전압의 경우는 온도를 올렸다

내렸어도 큰 변화가 발견되지는 않으나 최고전력 밀도의 경우는 온도의 변화이후 급격히 감소하며 이후 회복되지를 않았다. 이러한 변화는 온도가 높아지면 밀봉재의 점도가 낮아져 일부 밀봉재가 집전체로 사용된 백금망을 타고 양극부위로 침투해 전극특성을 떨어뜨렸기 때문으로 생각된다. 또한 밀봉재의 증발현상도 고온에선 심각해질 것을 예상할 수 있는데 이러한 이유로 밀봉재의 부족으로 인한 밀봉효과와 밀봉재의 전극내 침투로 인한 전극특성의 감소로 전체적인 전지특성이 떨어지게 된다.

한편 Fig. 10과 11의 결과에서 보면 단전지의 개회로 전압은 연료공급이 중단되거나, 전기로의 급격한 온도 변화가 있어도 크게 변화하지 않고 측정시간 내내 거의 일정한 값을 나타내고 있는데 이것은 연료전지 출력특성 중 개회로 전압은 밀봉효과나 전극특성의 변화에 민감하지 않음을 의미한다. 실제 여러 단전지를 테스트해본 결과 밀봉효과가 크게 떨어지지 않는 한 전지 양쪽에 연료가스나 산화가스를 흘리면서 산소 분압차를 유지해 주면 개회로 전압은 어느

정도 유지될 수 있었다. 또한 개회로 전압은 전류가 흐르지 않는 조건에서 측정되는 값이기에 전극특성의 변화에도 크게 영향을 받지 않았다. 반면 전력밀도는 개회로 전압과 달리 전류가 흐르는 상황에서의 특성이기에 밀봉효과의 감소는 전기화학적 구동력의 감소로 전극특성의 변화는 전력손실로 이어져 Fig. 10과 11에서 보듯이 특별상황이 부여되면 민감하게 반응하였다.

4. 결 론

800°C에서 작동하는 중온형 SOFC(Solid Oxide Fuel Cell) 단전지의 제조공정을 확립하고 그 출력특성을 평가하였다. 측정에 사용한 단전지의 단면적은 $5 \times 5 \text{ cm}^2$, $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 두 종류였으며 운전 시험결과 5×5 단전지의 경우는 최고 0.2 W/cm^2 , 10×10 단전지의 경우는 0.12 W/cm^2 정도의 출력밀도를 나타내었다. 단전지의 출력특성은 전해질 층의 미세구조가 치밀하고 균일할수록, 전해질 층의 두께가 허용범위 내에서 최대한 두꺼울수록 좋게 나왔다. 또한 단전지의 밀봉상태가 좋을수록 가스취입등에 의한 전력손실이 적어 출력특성이 좋게 나왔다. 단전지의 장기 안정성은 전극구조의 변화 및 단전지 홀더의 산화에 따른 접촉저항 변화에 크게 영향을 받는 것으로 나타났으며 운전중의 연료공급 및 작동온도 변화 등에 의한 영향도 큰 것으로 나타났다.

REFERENCES

1. L. J. Gauckler *et al.*, "Processing of SOFC Ceramic Components," pp. 545-566 in Proceeding of the 1st European SOFC Forum, Edited by Ulf Bossel (1994).
2. N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cell," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(3), 563-588 (1993).
3. N. Q. Minh and T. Takahashi, Science and Technology of Ceramic Fuel Cell, pp. 1-14, Elsevier Science, Amsterdam (1995).
4. F. Sissine, "Fuel Cells for Electric Power Production: Future Potential, Federal Role and Policy Options," pp. 1-18 in Fuel Cells: Trends in Research and Applications, Ed. by A. J. Appleby, Hemisphere Pub. Co. (1987).
5. L. J. M. J. Blomen and M. N. Mugerwa, Fuel Cell Systems, pp. 1-17, Plenum Press, New York and London (1993).
6. K. Kordesch and G. Simader, Fuel Cells and Their Applications, pp. 1-21, VCH Verlag, Weinheim (1996).
7. P. K. Srivastava *et al.*, "Electrode Supported Solid Oxide Fuel Cells: Electrolyte Films Prepared by DC Magnetron Sputtering," *Solid State Ionics*, **99**, 311-319 (1997).
8. T. Tsai *et al.*, "Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells Utilizing Thin Bilayer Electrolyte." *J. Electrochem. Soc.*, **144**(5), L130-L132 (1997).
9. 문환, 이해원, 이종호, 윤기현, "SOFC 음극용 Ni-YSZ 복합체의 미세구조와 전기적 물성간의 상관관계: I. 미세구조 분석," 한국세라믹학회지, **37**(5), 479-490 (2000).
10. 김재동, 김구대, 문지웅, 김창은, "Glycine-Nitrate Process를 이용하여 산화물 출발물질로부터 (La,Sr)MnO₃ 분말의 제조," 한국요업학회지, **34**(10), 1003-1008 (1997).
11. 손용배, 김상우, 김민호, "고온용 유리 봉합재의 filler 첨가 효과," 한국 마이크로 전자 및 패키징 학회지, **6**(1), 51-58 (1999).
12. 김상우, 이병호, 손용배, 송휴섭, "전착법에 의한 다공성 NiO-YSZ 기판위에 SOFC용 전해질 박막 제조(I)," 한국요업학회지, **36**(5), 521-530 (1999).
13. 김상우, 이병호, 손용배, 송휴섭, "전착법에 의한 음극지지형 SOFC 전해질막 제조," 한국 마이크로 전자 및 패키징 학회지, **6**(1), 23-29 (1999).
14. 김상우, 이병호, 손용배, 송휴섭, "전착법과 담금법에 의한 음극지지형 SOFC 지르코니아 전해질막 제조," 한국요업학회지, **36**(8), 791-798 (1999).
15. 김재동, 김구대, 박지애, "LSM과 YSZ의 분말크기 및 분말 크기비가 SOFC의 양극특성에 미치는 영향," 한국세라믹학회지 제출
16. 김상우 등, "금속접속자의 산화반응," 한국세라믹학회지 제출준비중