

일축가압/스크린인쇄 공정에 의해 제조된 음극지지형 SOFC의 출력특성

정화영 · 노태욱 · 김주선 · 이해원 · 고행진* · 이기춘* · 이종호[†]

한국과학기술연구원 나노재료연구센터
*현대-기아 연구개발본부 연료전지개발팀
(2004년 3월 17일 접수; 2004년 4월 28일 승인)

Power Generating Characteristics of Anode-Supported SOFC Fabricated by Uni-Axial Pressing and Screen Printing

Hwa Young Jung, Tae Wook Roh, Joosun Kim, Hae-Weon Lee, Haengjin Ko,*
Ki Chun Lee,* and Jong-Ho Lee[†]

NMRC, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

*Fuel Cell Vehicle Team, R&D Division for Hyundai-Motor Company & Kia Motors Corporation, Kyunggi-Do 445-850, Korea
(Received March 17, 2004; Accepted April 28, 2004)

초 록

음극지지형 SOFC의 성능을 향상시키기 위해 단전지 제조공정을 개선하고 그 출력특성을 평가하였다. 액상응결 공정(Liquid Condensation Process : LCP)과 일축가압성형공정을 통하여 NiO/YSZ 복합체 음극기판을 제조하고 위에 YSZ 전해질을 스크린 인쇄한 후 1400°C에서 3시간동안 동시소결하여 음극/전해질 기판을 제조하였다. 또한 LSM/YSZ 양극층은 임피던스 분석을 통해 분극저항이 최소가 되는 조성 및 열처리 조건을 선택하여 스크린 인쇄법을 이용해 구성하였고 이러한 적층공정을 거쳐 최종적으로 5×5와 10×10 cm² 크기의 단전지를 제조하였다. 제조된 단전지의 출력특성을 측정된 결과 5×5와 10×10 단전지는 800°C에서 약 0.45 W/cm²와 0.22 W/cm²의 최대출력밀도를 각각 나타내어 선행연구에서 기존 공정으로 제조된 단전지에 비해 2배 이상 향상된 좋은 성능을 나타내었다.

ABSTRACT

To enhance the performance of anode-supported SOFC, single cell fabrication procedure was changed for better and resulting power generating characteristics of single cell were investigated. Liquid condensation process was employed for the granulation of NiO/YSZ powder mixture and the produced powder granules were compacted into anode green substrate by uni-axial pressing. YSZ electrolyte was printed on green substrate via screen-printing method and co-fired at 1400°C for 3 h. LSM/YSZ composite cathode of which the composition and heat treatment condition was adjusted to minimize the polarization resistance with AC-impedance spectroscopy, was screen printed. The final single cell size from this multi-step procedure was 5×5 cm² and 10×10 cm². The maximum power densities of 5×5 and 10×10 single cells were about 0.45 W/cm² and 0.22 W/cm² at 800°C, which are two times superior than those from single cells fabricated by the conventional process in previous our work.

Key words : Anode-supported SOFC, Performance, Screen printing, Uni-axial pressing

1. 서 론

고체산화물 연료전지는 이트리아(Y₂O₃) 안정화 지르코니아(YSZ)와 같은 고체전해질에 연료극(Ni-YSZ Cermet) 및 공기극(LaSrMnO₃)이 부착되어 있는 형태로 구성된다. SOFC 중에서 원통형(튜브형) SOFC는 대용량화 가능성은 높지만, 출력성능이 낮고, 공정이 복잡하며 고가라는 단점 때문에 최근 들어 단위면적당 출력밀도가 높고 대량

생산이 용이한 평판형 SOFC에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{1,2)} 현재 고체산화물 연료전지 분야에서는 상용화에 가장 큰 장애 요인이 되고 있는 시스템의 경제성 문제와 신뢰성 문제를 해결하기 위해 스택의 요소 부품인 단전지, 밀봉재, 접속자 등을 경제적으로 양산할 수 있는 공정개발이 추진되고 있으며 동시에 현재의 작동온도보다 낮은 중저온(600-800°C) 영역에서도 고성능을 낼 수 있도록 전해질과 전극 등 각 구성성분들에 대한 신소재 개발 및 성능개선 연구가 활발히 진행되고 있다.^{3,4)}

본 연구실에서는 앞서 선행 연구를 통하여 음극지지형 단전지를 제조하기 위한 세라믹 적층기술, 박막형 전해질 코팅기술, 양극 코팅기술 그리고 paste형 밀봉재를 이용한

[†]Corresponding author : Jong-Ho Lee
E-mail : jongho@kist.re.kr
Tel : +82-2-958-5532 Fax : +82-2-958-5529

밀봉기술 등의 요소기술들을 확보한 바 있다.⁵⁻⁷⁾ 그러나 선행 공정기술로 제조된 단전지의 경우 출력 밀도가 대체로 낮았고 장기 안정성에서도 문제점이 발견되었으며, 또한 paste형 밀봉재의 경우 유리 밀봉재의 지속적인 점성 유동으로 인하여 밀봉 효과의 안정성이 확보되지 않는 문제가 발견되어 이를 개선하기 위한 연구가 필요하였다.

일반적으로 일축가압 성형법으로 세라믹 성형체를 제조하는 경우 가장 널리 사용되는 과립형성 방법은 분무 건조법 또는 열분무 건조법이다.⁸⁻¹⁰⁾ 분무건조법에서는 액적 표면에서 일어나는 건조현상으로 인해 액적내에 포함된 구성 입자의 크기 또는 밀도 차가 클 경우 미세 입자는 조대한 입자 사이에 형성된 모세관을 따라 액체와 함께 이동하여 표면에 편석되는 현상이 발생한다. 마찬가지로 유기 결합체의 경우에도 모세관 이동 현상으로 분리가 일어나 표면에 집중되는 경향을 나타낸다. 또한 과립의 불균일성은 액적의 건조 수축에도 영향을 미쳐 과립 크기에 따라 과립내 일차입자의 충전밀도와 결과적인 과립강도에도 영향을 미친다.^{8,9)} 이러한 과립자체의 불균일성은 바로 성형체의 결합으로 이어지며 결과적으로 성형체의 소결거동 및 최종적인 물성에도 영향을 주게 된다. 특히 구성입자들간의 밀도 또는 크기 차가 심한 복합분말이나 입도 분포가 매우 넓은 분말을 사용하는 경우 이러한 결합발생 가능성은 더욱 증가하게 되어 과립자체의 균일도를 얻기 위한 여러 가지 방법이 시도되고 있다.^{1,11,12)} 본 연구에서는 선행 연구⁵⁻⁸⁾에서 이용한 분무건조법이나 열분무 건조법이 아닌 보다 균질한 과립을 얻기 위한 새로운 액상응결 공정(Liquid Condensation Process: 이하 LCP)을 도입하였다.

액상응결 공정의 가장 큰 장점은 제조한 슬러리의 조성 및 구조를 그대로 유지한 채로 과립을 제조할 수 있다는 점이다. 특히 액상응결법은 사용 결합체에 대한 용해도가 낮거나 거의 없는 불용성 용매에 슬러리를 적하하여 결합제 고분자를 응축시킴으로서 구성입자를 고정시키는 방법으로 다른 여타 과립 형성법들에 비해 경제적이면서도 균일한 과립을 얻을 수 있는 장점을 가진다. 이러한 액상응결법을 이용하여 SOFC의 다공성 음극을 제조하는 경우 인위적인 기공전구체를 사용하지 않고도 열처리를 통해 유기결합제를 제거함으로써 연료나 산화가스의 이동에 필요한 충분한 기공통로를 확보할 수 있다.

일반적으로 단전지의 성능손실은 전극과 전해질의 계면부위에서 생기는 분극저항이 가장 큰 원인으로 작용한다고 알려져 있는데 최근 이러한 계면의 분극저항을 줄이기 위한 노력으로 집전층 또는 기능층을 삽입하여 삼상계면을 늘리거나 전자와 이온의 혼합전도도를 향상시키기 위해 새로운 소재를 사용하는 연구가 많이 진행되고 있다.^{1,13)} 또한 지지체 역할을 하는 음극의 기공구조 및 전극구조가 최적화되지 못한 경우 ohmic 또는 농도분

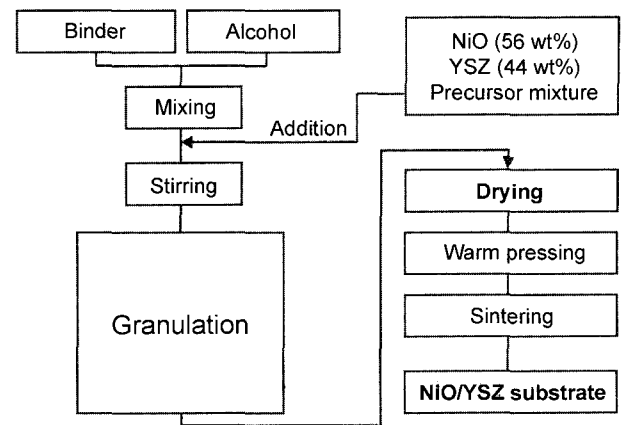


Fig. 1. Flow diagram of the NiO/YSZ-substrate fabrication.

극에 의한 성능손실이 발생하기에 이를 개선하기 위한 연구도 활발히 진행되고 있다.¹⁴⁾ 본 연구에서는 새로운 액상응결법 공정을 활용하여 보다 균질한 음극구조를 가진 단전지의 작동성능을 분석하고 이를 기존의 연구결과들과 비교함으로써 단전지의 성능향상에 기여할 수 있는 개선책을 마련하기 위한 연구를 진행하였다.

2. 실험방법

2.1. 음극지지체의 제조

Fig. 1은 본 연구에서 새로이 개발한 음극제조 공정의 흐름도이다. 본 연구에서는 액상응결 공정에서의 적합성 및 원료의 가용성을 고려한 원료분말에 대한 다양한 탐색작업을 거쳐 NiO(미국 J.T Baker사 Nickle Oxide)와 YSZ(8 mol%, Tohso사 및 Unitec사) 분말을 선택하였다. Tohso사의 YSZ와 Unitec사의 YSZ는 중량비로 1:1로 혼합하였으며 전체 NiO와 YSZ의 중량비는 56:44가 되도록 에탄올에 혼합하였다. 혼합된 슬러리는 응집체 제어와 원료분말의 분산을 위해 충분한 시간동안 습식 볼 밀링 하였으며 볼 밀링시 분말의 solid loading은 에탄올에 대하여 15 vol%가 되도록 하였다. 이때 첨가되는 과립형성을 위한 결합제의 양은 성형체 표면의 roughness가 크게 되거나 표면결합 발생이 생기지 않도록 그 양을 조절하였다. 혼합이 끝난 슬러리는 증류수에 적하하고 결합제와 경화제를 첨가한 후 계속 스테어링을 해주었다. 작업이 끝난 슬러리는 체가름을 통해 액상분을 분리해 내고 걸러진 과립은 열풍을 이용하여 건조하였다. 이러한 액상응결법(LCP)으로 제조된 과립은 건조 후 금속몰드에 채우고 열간가압 성형하였다. 이때의 열간가압조건은 음극기관 환원 후 40~45%의 기공율을 가질 수 있는 조건을 선택하여 제조하였다.

2.2. 전해질막의 형성

음극 성형체 기관위의 전해질 층 형성은 적층체 제조

에 용이하며 추후 양산화공정까지 확장시킬 수 있는 스크린 인쇄법을 적용하였다. 스크린 인쇄를 위한 페이스트는 Tosho사의 TZ-8Y를 원료분말로 사용하였으며 분말과 유기결합제, 용제 등을 섞고 planetary milling과 3-roll milling을 거쳐 페이스트로 제조하였다. 제조된 페이스트는 LCP로 제조한 음극성형기판 위에 스크린 인쇄기를 이용해 인쇄하고, 상온에서 20분 정도의 평탄화(levelling)를 거친 후에 120°C의 온도에서 건조하였다. 건조가 끝난 시편은 1°C/min의 승온속도로 250°C에서 2시간동안 열처리하여 유기물을 휘발시켰고 1400°C까지 승온시킨 후 3시간동안 공기 중에서 소결하였다. 완성된 전해질 박막의 표면과 단면은 SEM을 통해 관찰하였다.

2.3. 양극층 재료 및 후막의 형성

출발물질로 La_2O_3 (Aldrich Chemicals, 99%), SrCO_3 (High Purity Chemicals, 99.9%), MnO_2 (Aldrich Chemicals, 99%)를 사용하여 Modified-GNP 방법으로 LSM 분말을 합성하였다. 합성된 LSM 분말은 900°C에서 열처리하여 잔류 카본을 제거하여 사용하였다. LSM-YSZ 복합체 양극은 YSZ (일본 Tosho) 상용분말과 LSM을 60 : 40 wt% 비로 조합하여 제조하였다. 제조된 양극 분말은 유기 vehicle과 혼합하여 스크린 인쇄에 적절한 점도를 가지는 페이스트로 제조하였고, 치밀한 YSZ 막이 코팅된 음극 기판에 스크린 인쇄기를 사용하여 LSM-YSZ/LSM 순서로 인쇄하고 소결하였다. 한편 선행 연구를 통해 LSM 양극은 기상/전해질/양극이 만나는 삼상계면이 전해질과 2차원 평면에 존재하나, LSM-YSZ 복합체 양극은 삼상계면이 3차원 적으로 존재하여, 산소의 전기화학반응을 촉진시키고 양극의 분극저항을 감소시킨다는 점을 발견한 바 있어,¹⁵⁻¹⁷⁾ 본 연구실에서는 LSM-YSZ 복합체 양극의 소결 조건에 따른 임피던스 분석을 통해 최적의 양극 열처리 조건을 찾아내고 이를 공정에 적용하였다.

2.4. 단전지의 제조 및 특성 분석

새로이 확립된 공정으로 제조된 단전지의 작동성을 분석하고 이를 기존의 연구결과들과 비교함으로써 단전지의 성능향상에 기여할 수 있는 개선책을 마련하기 위한 연구를 진행하였다. 먼저 새로운 제조공정으로 만든 단전지를 평가하기 위해 인코넬로 단전지 홀더를 제작하고 그 성능을 측정하였다. 단전지 홀더의 재료는 홀더자체의 산화에 따른 성능감소 요인을 줄이기 위해 비교적 고온 산화조건에서 사용이 가능한 인코넬 601판재와 인코넬 600튜브를 사용하여 제조하였다. 평가용 단전지 홀더에 단전지를 장착하는 과정을 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 단전지 평가용 홀더 상판 및 하판에 용접된 인코넬 튜브는 연료가스 및 산화가스의 공급통로 뿐만 아니라 단전지에서 전류를 빼내거나 또는 기전력을 측정하는

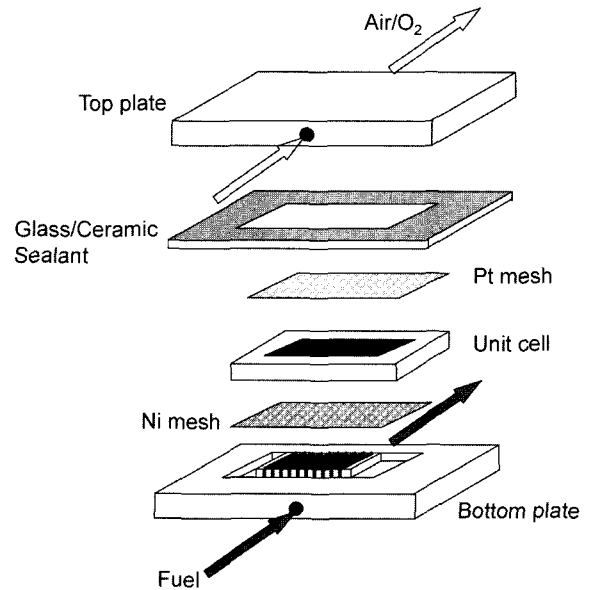
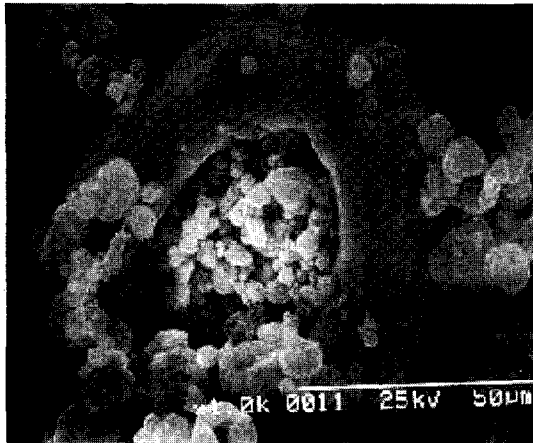


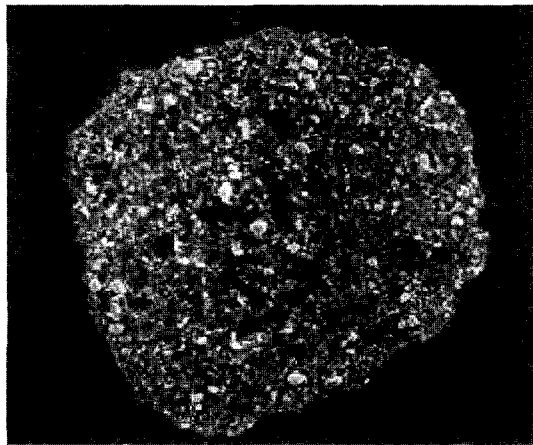
Fig. 2. Assembling of the SOFC components for the unit-cell test.

단자로도 사용된다. 조립공정은 우선 단전지와 금속 홀더 사이에 전류를 포집하는 역할을 해주는 집전체로 양극쪽은 백금망을 음극쪽은 니켈망을 접촉시키고 홀더 하판의 홈에 단전지를 넣고 밀봉재를 적용하여 상판과 하판을 조립하였다. 이 때 가스켓형 밀봉재는 홀더의 형상에 맞춰 가공한 후 상판과 하판사이에 끼워 넣고 조립하였다. 이와 같은 방법으로 조립한 단전지 측정 시스템은 운전 시 밀봉효과를 증대시키기 위해 홀더 상판 접촉자위에 스프링 로딩을 하여 압력을 가해주었다.

열처리는 900°C까지 승온하여 20분간 유지하면서 밀봉재가 연화되도록 조치한 후 2°C/min의 속도로 측정 온도인 800°C까지 서서히 냉각시켰다. 동시에 음극에 수소를 흘려 음극의 환원을 시작하였으며 개회로 전압(Open Circuit Voltage : OCV)의 상승을 관찰하였다. 개회로 전압이 시간에 따라 더 이상 크게 변하지 않고 안정된 것을 확인한 다음 단전지 출력특성을 측정하였다. 단전지의 출력 특성은 20 A 용량의 DC electronic loader(광천 KW320A)와 100 W급 연료전지 평가 시스템(Toyo 890-100W)을 이용하였고 단전지의 개회로 전압 및 운전 중의 출력 전압은 전압계(Keithley 196)를 사용하여 측정하였다. 연료가스는 100% 수소를 수증기 포화조를 통과시켜 사용하였고 산화가스로는 공기와 산소를 사용하였다. 단전지로 공급되는 연료 및 산화가스는 자동유량조절기(MFC, Sierra USA)로 조절하였으며 연료가스 공급량은 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 크기의 단전지 경우 수소를 150 - 200 sccm, 산화가스인 공기의 공급량은 450 - 600 sccm 정도를 유지하였으며 $10 \times 10 \text{ cm}^2$ 크기의 단전지 경우 수소 600 - 800 sccm, 공기 1500 sccm 정도를 공급하였다. 단전지 출력특성은 작동 조건을 다양하게 변화시키면서 평가되었다.



(a)



(b)

Fig. 3. Different granule microstructure of NiO-YSZ powder mixtures from (a) spray drying method and (b) liquid condensation process.

3. 결과 및 고찰

3.1. 단전지의 미세구조

Fig. 3은 액상응결공정과 기존공정인 분무건조법에 의해 형성된 NiO-YSZ 복합체 과립의 형상과 미세구조를 나타낸 것이다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 (a)의 분무건조법으로 제조된 액상의 경우 속이 빈 형태이거나 과립내외부의 분말크기 분포가 다른 불균일한 상태인 반면 (b)의 액상응결법으로 제조한 과립은 과립내 미세구조가 아주 균질한 상태며 과립의 형상 또한 구형에 가까워 과립의 흐름성이 우수하였다. 이러한 특성은 성형 시 die-filling에 의한 미세구조의 불균일성을 줄여줘 제조공정상 많은 이점이 있었다.

또한 기존 플라스틱 성형공정에 응용되던 열경화 몰딩 기법을 이용함으로써 훨씬 낮은 성형압으로도 강도가 높은 성형체 제조가 가능해 기존공정에 비해 훨씬 낮은 압력으로도 두께가 얇은 대면적 기판을 제조할 수 있었다. 실제

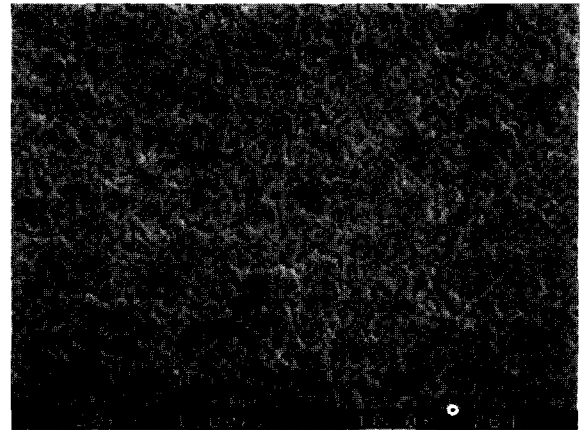


Fig. 4. Cross-sectional view of the NiO-YSZ substrates obtained via liquid condensation process.

기존 공정에선 음극기판 성형에 필요한 압력이 1 ton/cm² 수준이었으나 본 공정을 이용하는 경우 약 1/50-1/100 수준의 압력으로도 기판제조가 가능하였다. Fig. 4는 이러한 액상응결법과 열경화 몰딩법으로 제조한 음극기판의 단면사진으로 기판 내의 미세구조가 균일하며 방향성이 없는 균질한 미세구조를 보여주고 있다. 본 연구에서 사용한 액상응결법은 슬러리 내의 입자간 간격을 그대로 유지하면서 과립을 제조할 수 있어 과립내 입자 충전구조를 용이하게 조절할 수 있을 뿐만 아니라 결합체가 모세관을 통하여 액상매체와 함께 표면으로 이동하는 현상도 최소화할 수 있었다. 또한 액적의 부피를 일정하게 유지하는 가운데 부피 변화 없이 액적내부의 액상매체를 제거함으로써 건조 수축이 거의 없는 상태에서 과립을 제조할 수 있었다.

한편 본 연구에서 적용한 전해질 스크린 인쇄 공정은 앞선 연구에서의 dip 코팅 공정과 달리 전해질 코팅전의 탈지공정이 필요 없어 기판과 전해질 층을 동시소결 하는 것이 가능하였다. Fig. 5는 완성된 전해질 박막의 표면과 단면을 SEM을 통해서 관찰한 결과이다. Fig. 5(a)와 (d)는 제조된 paste를 사용하여 1회 인쇄한 시편의 단면과 표면이고, (b)는 2회, (c)는 3회 인쇄한 시편의 단면으로, 막의 두께는 (a) 3.5µm, (b) 7µm와 (c) 10µm 정도로 인쇄횟수가 증가할수록 거의 일정하게 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 코팅된 전해질은 Fig. 5(a)-(c)에서 보듯이 기공이 거의 없는 치밀한 구조를 가지고 있었으며 표면은 인쇄횟수에 관계없이 Fig. 5(d)와 비슷한 구조를 가지고 있었다.

한편 LSM-YSZ 복합체 양극의 특성은 앞서도 언급하였듯이 소결조건에 따라 전극성능과 관련된 기공-LSM-YSZ 간의 삼상계면의 양이 변화하기 때문에 소결조건에 따른 전극에서의 전기화학반응에 대한 분석이 중요하다. LSM-YSZ 복합체 양극의 전기화학반응에 대하여 Van Heuveln

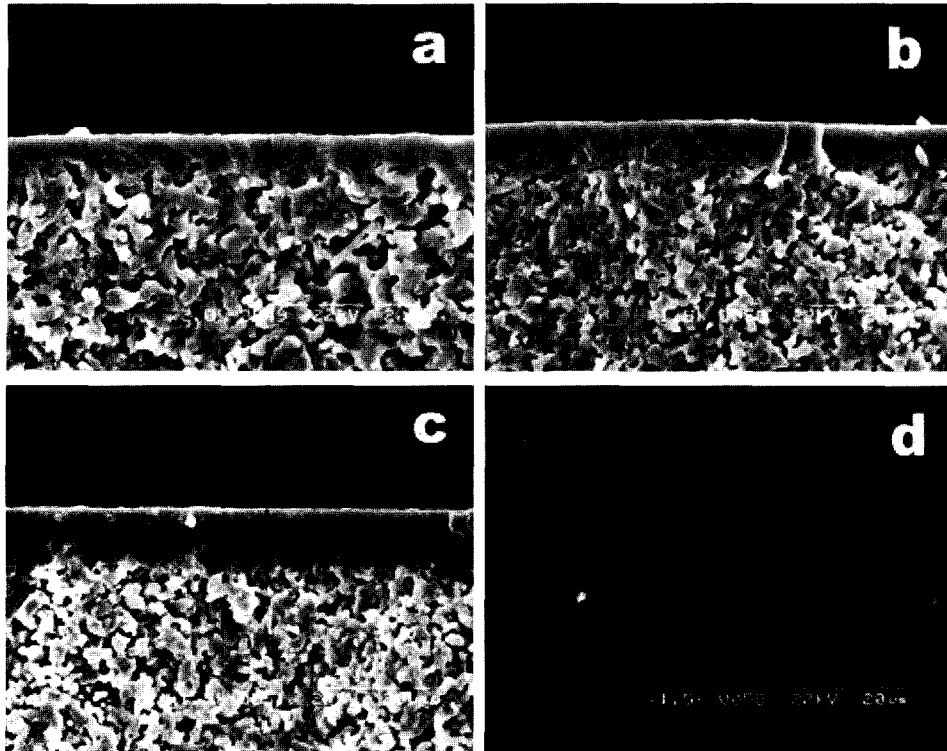


Fig. 5. SEM images of the solid electrolyte layers : cross section of the electrolyte layer after (a) first printing, (b) second printing, (c) third printing, and (d) surface image of electrolyte layer after first printing.

등¹⁸⁾이 AC-임피던스 분석을 한 결과에 따르면 양극에서의 산소 환원반응은 두개의 단계로 이루어지며 그 중 O_2 표면확산은 저주파 영역에서 나타난다고 하였다. 또한 Murray 등¹⁹⁾은 YSZ의 첨가로 인해 양극구조내 YSZ 입계들에 의한 임피던스 성분의 변화로 양극의 분극저항을 사실상 감소시킨다고 제안했다.

Fig. 6은 본 연구에서 소결온도에 따른 복합체 양극에서의 전극 반응을 관찰하기 위해 800°C , 0.2 atm 산소분압 조건으로 측정된 임피던스 분석결과이다. R1은 고주파수에 나타나는 산소이온 전달반응과 관련된 분극저항이고 R2는 중간주파수에서 나타나는 산소이온의 표면확산반응과 관련된 분극저항이다. R3는 산소확산저항의 특성을 분석하기 위해, 산소분압이 낮은 조건에서 분극저항을 측정된 결과로서 저항성분인 R1과 R2는 모두 1200°C 에서 최소가 되는 반면 R3는 1100°C 와 1200°C 시편에서는 거의 유사한 값을 가지나 1300°C 에서 저항이 가장 크게 나타났다. 이는 1300°C 에서 소결한 양극의 경우 Fig. 7에서 보듯이 미세구조가 너무 치밀해 산소확산저항이 증가되었기 때문이라 판단된다.²⁰⁾ 이로부터 삼상계면의 확대를 통해 최적의 양극구조를 구현할 수 있는 LSM-YSZ 층과 LSM 양극층에 대한 열처리 조건을 1200°C 로 정하여 단위전지를 제작하였다. Fig. 8은 이러한 공정을 통해 제조된 단위전지와 그 단면사진을 나타낸 것이다.

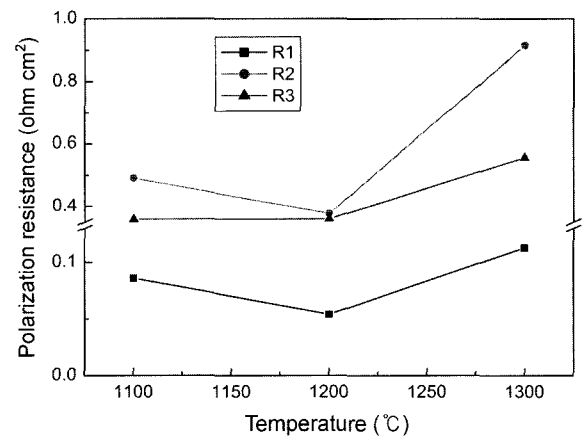


Fig. 6. Polarization behavior of LSM/YSZ composite cathode with different heat-treatment temperatures.

3.2. 단위전지의 출력 특성

선행 연구를 통해 기존의 분무건조법등으로 제조한 단위전지의 경우 $5 \times 5\text{ cm}^2$ 단위전지를 기준으로 출력밀도가 800°C 에서 약 0.2 W/cm^2 의 값을 가지는 수준이었다.¹³⁾ 본 연구에서는 새로이 확립된 공정으로 제조된 단위전지의 작동성능을 분석하고 이를 기존의 연구결과들과 비교함으로써 새로운 공정의 도입으로 인한 성능개선효과에 대하여 분석하였다.

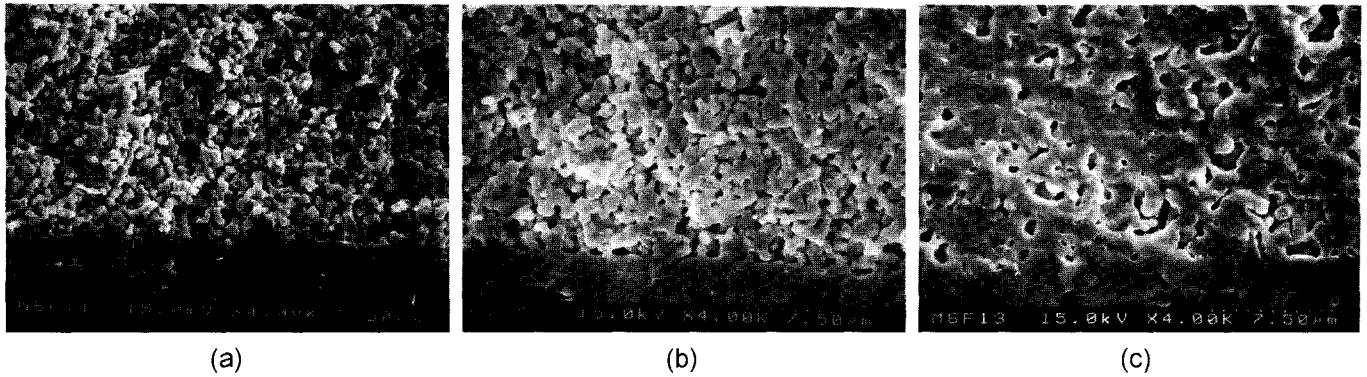


Fig. 7. Microstructure of the LSM/YSZ composite cathodes, sintered at (a) 1100°C, (b) 1200°C, and (c) 1300°C.

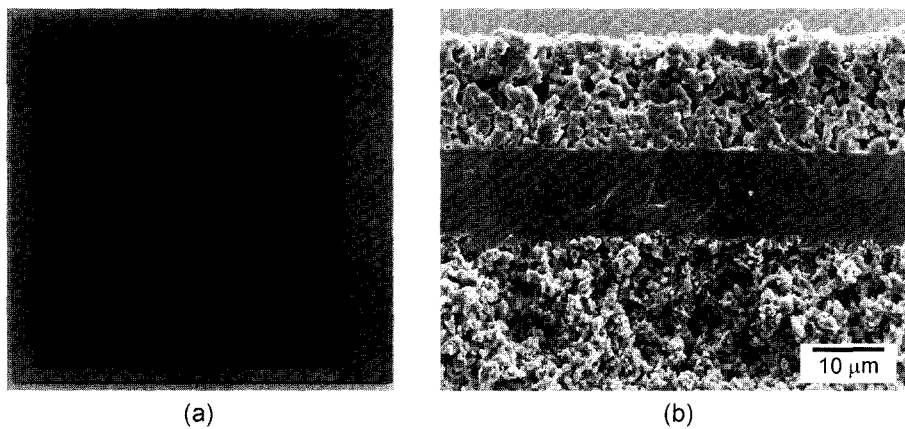


Fig. 8. Photographs of (a) SOFC unit cell (10 × 10 cm²) and (b) its cross sectional view.

본 연구에서는 기존의 페이스트 형 밀봉재가 가지는 밀봉재 적용상의 어려움과 밀봉효과의 불안정성을 극복하기 위해 유리-세라믹 복합밀봉재를 사용하여 단전지 평가 시스템을 구성하였다. 단전지 평가 시스템은 밀봉재가 연화될 수 있는 온도까지 올린 후 음극의 환원을 위해 연료전지 음극 쪽으로는 수소를 흘려주어 하루이상 충분히 환원처리 하였다. 일반적으로 시간이 지나면서 밀봉재가 안정화되며 단전지의 개회로 전압(OCV)이 조금씩 증가하였고 동시에 음극의 환원이 진행되면서 단전지의 성능도 조금씩 변하였다. 따라서 본 연구에서는 개회로 전압(OCV)이 시간에 따라 더 이상 크게 변하지 않고 안정된 것을 확인한 다음 단전지 출력특성을 측정하였다.

Fig. 9는 새로이 도입한 음극제조 공정을 통해 제조된 (a) 5 × 5 cm²와 (b) 10 × 10 cm² 단전지에서의 출력밀도와 기존 공정(분무건조법 등)으로 제조된 단전지의 출력밀도를 서로 비교한 결과이다. 새로운 공정으로 제조된 5 × 5 cm² 단전지의 경우 0.7 V에서 0.68 A/cm²의 전류 밀도를 나타내었고, 10 × 10 cm² 단전지의 경우 0.7 V에서 0.28 A/cm²의 전류 밀도를 나타내어 기존 공정으로 제조된 단전지에서의 출력특성보다 훨씬 향상된 결과를 보였다. 이것은 앞서 3.1에서 언급한 미세구조에서 볼 수 있듯이, 액상용

결법의 과립형상과 미세구조가 균일성, Ni-연결도 및 기체 투과도 등이 분무건조법에 비해 우수하기 때문에 얻어진 효과로 사료된다. 즉, 단전지의 다른 구성성분에 대한 특별한 개선사항 없이 단지 음극구조의 개선으로도 출력특성을 크게 향상시킬 수 있음을 보여주는 결과이다. 한편, Fig. 9에서 5 × 5 cm² 단전지 보다 10 × 10 cm² 단전지의 성능이 감소한 것은 단전지의 면적이 증가할수록 성능 측정시 단전지와 접속자사이의 전기적 접촉 저항이 증가하게 됨에 따라서 나타난 결과로 판단된다.

Fig. 10은 5 × 5 cm² 단전지의 출력특성을 온도를 변화시키면서 관찰한 결과이다. 공기 및 연료의 공급은 약 200 sccm을 유지하였으며, 동일한 조건에서 온도를 내려가면서 측정한 결과이다. Fig. 10에서와 같이 단전지는 800°C에서 최대 0.45 W/cm²의 출력밀도를 보이며 온도에 따라 그 출력특성이 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 Fig. 10의 전류-전압(I-V) 곡선에서 보듯이 단전지 구성성분 자체의 ohmic 저항 증가분도 온도에 따른 출력감소에 기여하지만, 특히 저온으로 갈수록 저전류밀도 영역에서 관찰되어지는 전극반응에 필요한 활성화 에너지의 급격한 증가가 출력감소로 이어짐을 나타내는 것으로 판단된다.

한편 제조된 단전지의 작동성능을 평가하기 위해 부하

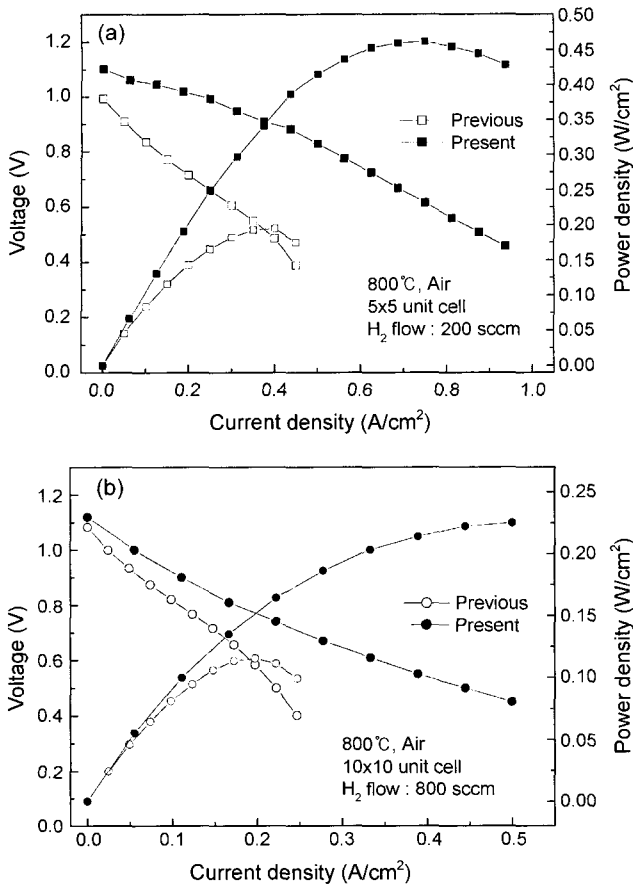


Fig. 9. Improved unit-cell performance after optimization of the anode structure of unit cells; (a) $5 \times 5 \text{ cm}^2$ and (b) $10 \times 10 \text{ cm}^2$ unit cell.

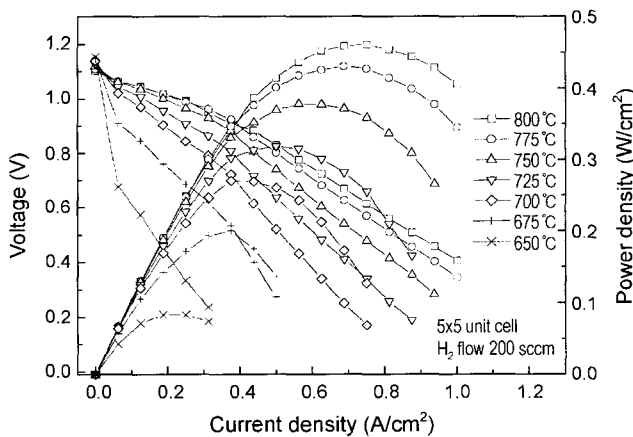


Fig. 10. Power generating characteristics of $5 \times 5 \text{ cm}^2$ unit cell as a function of temperature.

에 따른 출력 테스트를 시행하였다. Fig. 11은 750°C 에서 수행한 5×5 단전지의 부하에 따른 출력 테스트 결과이다. 부하에 따른 출력 테스트는 단전지에 걸린 부하에 따라 단전지가 얼마나 빠르게 출력을 변화시키는지 평가

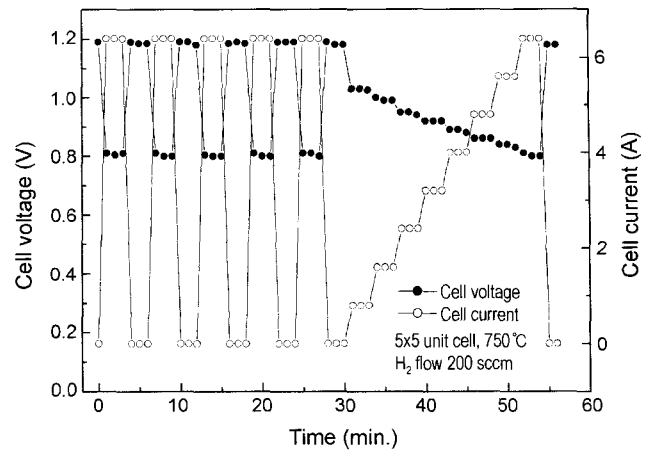


Fig. 11. Dynamic load-test results of $5 \times 5 \text{ cm}^2$ unit cell at 750°C .

하는 것으로 시간에 따른 응답속도로 평가되었다. Fig. 11에 보듯이 단전지에 걸리는 부하를 최대 6 A까지 변화시켰을 때 단전지의 기전력이 0.8 V에서 1.2 V 범위까지 거의 시간차 없이 반응하는 것을 볼 수 있는데 이러한 단전지의 응답성은 제조된 단전지가 실용성면에서도 효과적으로 구성되었음을 말해주는 결과이다.

이로부터 본 연구에서 새로운 공정으로 제조한 단전지는 개선된 음극의 미세구조 및 기공구조에 의해 음극에서의 ohmic 저항 및 농도분극저항 성분이 감소됨으로써 성능이 크게 향상되었으며 전극구조내 활성점의 농도 및 분포도 유효하게 구성되어 응답특성 또한 좋은 것으로 판단된다.

4. 결 론

액상 용결 공정을 통한 새로운 단전지 제조공정을 도입함으로써 $10 \times 10 \text{ cm}$ 크기의 대면적 단전지를 효과적으로 제조할 수 있는 공정을 확립하였다. 새로운 제조공정으로 제조된 단전지의 경우 음극구조내 구성성분들의 분포가 균일해 지고 연결도가 높아지면서 음극에서의 저항성분이 크게 감소하였으며, 이 결과 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 단전지의 경우 800°C 에서 최대출력 밀도가 0.45 W/cm^2 (기존공정의 경우 0.2 W/cm^2), 10×10 단전지는 0.22 W/cm^2 (기존공정의 경우 0.11 W/cm^2)로 기존 공정으로 제조된 단전지보다 출력 성능이 크게 향상되었다. 또한 균질한 음극구조로 인해 전기화학반응에 필요한 활성점의 농도 및 분포도 유효하게 구성되어 단전지의 응답성 향상에도 기여한 것으로 믿어진다.

감사의 글

이 논문은 과학기술부지원으로 수행하는 국가지정연구실 사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cells," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [3] 563-88 (1993).
2. N. Q. Minh and T. Takahashi, "Science and Technology of Ceramic Fuel Cells," pp. 1-14, *Elsevier Science*, Amsterdam (1995).
3. P. K. Srivastava, T. Quach, Y. Y. Duan, R. Donelson, S. P. Jiang, F. T. Ciacchi, and S. P. S. Badwal, "Electrode Supported Solid Oxide Fuel Cells: Electrolyte Films Prepared by DC Magnetron Sputtering," *Solid State Ionics*, **99** 311-19 (1997).
4. T. Tsai, E. Perry, and S. Barnett, "Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cells Utilizing Thin Bilayer Electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, **144** [5] L130-L32 (1997).
5. J.-H. Lee, H. Moon, H. W. Lee, J. Kim, J. D. Kim, and K. H. Yoon, "Quantitative Analysis of Microstructure and its Related Electrical Property of SOFC Anode, Ni-YSZ Cermet," *Solid State Ionics*, **148** 15-26 (2002).
6. J.-H. Lee, G. D. Kim, Y. B. Sohn, H.-W. Lee, S. W. Kim, H. S. Song, and G. H. Kim, "Power Generating Characteristics and Long Term Stability of the Anode Supporting Type SOFC," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [9] 847-55 (2000).
7. H. Moon, H.-W. Lee, J.-H. Lee, and K.-H. Yoon, "Correlation between the Microstructure and the Electrical Conductivity of SOFC Anode, Ni-YSZ: II. Temporal Variation," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [12] 1140-45 (2000).
8. J.-H. Lee, J. W. Heo, D. S. Lee, J. Kim, G. H. Kim, H. W. Lee, H. S. Song, and J. H. Moon, "The Impact of Anode Microstructure on the Power Generating Characteristics of SOFC," *Solid State Ionics*, **158** 225-32 (2003).
9. W. M. Sigmund, N. S. Bell, and L. Bergstrom, "Novel Powder-Processing Methods for Advanced Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [7] 1557-74 (2000).
10. J. A. Lewis, "Colloidal Processing of Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [10] 2341-59 (2000).
11. H. Koide, Y. Someya, T. Yoshida, and T. Maruyama, "Properties of Ni/YSZ Cermet as Anode for SOFC," *Solid State Ionics*, **132** 253-60 (2000).
12. D. Simwonis, A. Naoumidis, F. J. Dias, J. Linke, and A. Morpoulou, "Material Characterization in Support of the Development of an Anode Substrate for Solid Oxide Fuel Cells," *J. Mater. Res.*, **12** 1508-18 (1997).
13. T. Kenjo and M. Nishiya, "LaMnO₃ Air Cathodes Containing ZrO₂ Electrolyte for High Temperature Solid Oxide Fuel Cells," *Solid State Ionics*, **57** 295-302 (1992).
14. N. T. Hart, N. P. Brandon, M. J. Day, and J. E. Shemilt, "Functionally Graded Cathodes for Solid Oxide Fuel Cells," *J. Mater. Sci.*, **36** 1077-85 (2001).
15. J. D. Kim, J. W. Moon, G. D. Kim, and C. E. Kim, "Preparation of (La,Sr)MnO₃ Powder by Glycine-Nitrate Process Using Oxide as Starting Materials," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34** [10] 1003-08 (1997).
16. J. D. Kim, G. D. Kim, and J. A. Park, "The Effect of Particle Size and Ratio of LSM-YSZ Powders on SOFC Cathod Properties," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [3] 227-32 (2000).
17. J. W. Moon, G. D. Kim, K. T. Lee, and H. L. Lee, "Effect of YSZ Particle Size and Sintering Temperature on the Microstructure and Impedance Property of Ni-YSZ Anode for Solid Oxide Fuel Cell," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [5] 466-73 (2001).
18. F. H. van Heuveln and H. J. M. Bouwmeester, "Electrode Properties of Sr-Doped LaMnO₃ on Ytria-Stabilized Zirconia. II. Electrode Kinetics," *J. Electrochem. Soc.*, **144** [1] 134-39 (1997).
19. E. P. Murray, T. Tsai, and S. A. Barnett, "Oxygen Transfer Processes in (La,Sr)MnO₃/Y₂O₃-Stabilized ZrO₂ Cathodes: an Impedance Spectroscopy Study," *Solid State Ionics*, **110** 235-43 (1998).
20. J. D. Kim, G. D. Kim, J. W. Moon, Y. I. Park, H. W. Lee, K. Kobayashi, M. Nagai, and C. E. Kim, "Characterization of LSM-YSZ Composite Electrode by AC Impedance Spectroscopy," *Solid State Ionics*, **143** 379-89 (2001).