

진공 슬러리 담금 코팅 공정에 의한 고체 산화물 연료전지용 박막 전해질막 제조에 관한 연구

손희정*, 임택형*, 이승복*, 신동열*, 송락현[†], 김성현**

*한국에너지기술연구원 신연료전지연구센터, **고려대학교 화공생명공학과

Fabrication Of Thin Electrolyte Layer For Solid Oxide Fuel Cell by Vacuum Slurry Dip-coating Process

Hui-Jeong Son*, Tak-Hyoung Lim*, Seung-Bok Lee*, Dongtyul Shin*, Rak-Hyun Song*[†],
Sung-Hyun Kim**

*Advanced Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Energy Research 71-2 Jang-dong,
Daejeon 305-343, Korea

**Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University, Seoul 136-713, Korea

ABSTRACT

The electrolyte in the solid oxide fuel cell must be dense enough to avoid gas leakage and thin enough to reduce the ohmic resistance. In order to manufacture the thin and dense electrolyte layer, 8 mol% Y₂O₃ stabilized-ZrO₂ (8YSZ) electrolyte layers were coated on the porous tubular substrate by the novel vacuum slurry dip-coating process. The effects of the slurry concentration, presintering temperature, and vacuum pressure on the thickness and the gas permeability of the coated electrolyte layers have been examined in the vacuum slurry coating process. The vacuum-coated electrolyte layers showed very low gas permeabilities and had thin thicknesses. The single cell with the vacuum-coated electrolyte layer indicated a good performance of 495 mW/cm², 0.7 V at 700 °C. The experimental results show that the vacuum dip-coating process is an effective method to fabricate dense thin film on the porous tubular substrate.

KEY WORDS : Solid Oxide Fuel Cell(고체 산화물 연료전지), Electrolyte(전해질), Dip coating (담금코팅법), Dense thin film(치밀막), Yrria-stabilized zirconia(이트리아 안정화 지르코니아)

1. 서 론

고체 산화물 연료전지의 개발에 있어서 중은 연료전지(500~800 °C) 개발은 응용분야의 확대 및 제조단가의 감소로 인하여 보다 빠른 시장진

[†]Corresponding author : rhsong@kier.re.kr

입과 연료전지 발전의 현실화에 중요한 연구과제이다.^{1,2)} 중은 고체 산화물 연료전지의 개발의 몇 가지 문제점 중에서 가장 큰 문제점으로 지적되는 것은 작동온도 감소에 의한 전해질에서의 이온전도도의 감소이며, 현실적인 해결 방안으로 제안되고 있는 해결책으로는 두 가지가 있다. 하나는 저온작동용 세라믹 전해질 물질개발이다. 다른 한 방안은 전해질을 박막화하여 전해질의 음 저항을 감소시켜 저온에서 전해질의 성능을 증가시키는 것이다.^{3,4)}

치밀한 박막의 전해질 막을 제조하기 위한 방법으로는 power spraying법⁵⁾, sol-gel법⁶⁾, screen printing법⁷⁾, EVD(electrochemical vapor deposition)⁸⁾, 플리즈마 코팅법⁹⁾, 담금법에 의한 전해질 코팅 방법¹⁰⁾ 등이 사용되고 있다. 이 중에서 담금법에 의한 코팅 방법이 가장 경제적이며, 간단한 장치로 치밀한 박막의 전해질을 제조가 가능하다는 이점이 있다.^{10,11)} 특히 형상이 다양한 튜브형 구조의 고체산화물 연료전지 셀의 제조에 있어서는 다른 공정에 비해 담금 코팅 공정이 튜브셀 전체면에 균일한 코팅막을 제조할 수 있다는 특징이 있다. 그러나 기존의 담금 코팅법의 경우, 대기압에서 담금 코팅이 진행되기 때문에 코팅층의 치밀도가 감소하여 균열이 쉽게 발생한다. 따라서 치밀한 전해질 코팅막을 얻기 위해서는 여러 번 코팅하여 코팅막의 두께를 증가시켜야 한다는 단점이 있다.

본 연구에서는 기존의 연료극 지지체 튜브셀의 습식 담금 코팅공정을 개선하기 위해 담금 코팅 공정 동안에 진공을 적용하여 치밀하면서 박막의 전해질 코팅층을 얻고자 하였다. 특히 얇은 두께를 갖는 치밀한 8 mol% yttria stabilized zirconia(8YSZ) 전해질막을 제조하기 위해 슬러리내 고상 전해질 분말의 농도, 진공도, 연료극 지지체의 가소결 조건 등 진공 코팅조건의 변화에 따른 전해질 코팅 막의 특성 변화를 조사하였다

2. 실험방법

2.1 연료극 지지체 제조

튜브형 고체 산화물 연료전지를 제조하기 위한 연료극 지지체관은 NiO(J.T. Baker Co.)와 8YSZ (Tosoh Co.)를 이용하여 40 vol% Ni의 함량을 갖도록 하였다. 분말제조 후 압출성형을 위하여 유기물 첨가제와 기공형성을 위한 카본을 혼합하여 압출용 페이스트(paste)를 제조하여 상온에서 압출하였다. 제조된 압출체는 회전 건조 후 전해질 코팅을 위하여 1,300 °C로 가소결하였다. 가소결된 지지체는 음극 기능성막을 지지체와 같은 조성의 보다 치밀한 입자를 가지고 있는 슬러리를 1회 담금 코팅하여 1000 °C에서 소결하여 전해질 코팅을 위한 지지체를 제조하였다

2.2 치밀한 전해질막 제조

전해질의 담금 코팅을 위하여 전해질 슬러리를 제조하였으며, 슬러리 내 8YSZ 분말의 농도를 5 ~ 15 wt.% 변화시켰다. 분말의 분산을 돕기 위해, 분산제, 결합제, 계면활성제를 사용하였고 용매로는 톨루엔과 이소프로필 알콜을 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 슬러리 제조공정에 대한 자세한 사항은 이전 논문에 기술되어 있다.¹⁰⁾

전해질 코팅은 먼저 진공압 조건에서 슬러리 농도에 따른 코팅 특성을 살펴보기 위해 슬러리내 진공압을 110 torr로 고정시킨 후 고상 분말 농도별로 코팅을 실시하였다. 또한 진공압에 따른 코팅 특성을 살펴보기 위하여 슬러리 농도를 5 wt.%로 고정 시킨 후 진공압에 따라 전해질을 코팅하였다. 진공 담금 코팅시 진공압은 튜브셀 내부에 걸어주었으며, 진공을 가한 상태에서 담금 코팅은 1회 실시하였다. 진공압은 110 torr에서 760 torr까지 변화시켰으며, 진공압에 따른 코팅층 형성을 분석하였다. 이렇게 코팅된 전해질은 1400 °C에서 5시간 동안 연료극과 공소결하여 전해질막을 제조하였다. 공소결시 승온속도는 2 °C/min으로 조절하였다. 제조된 전해질막은 He를 이용하여 가스누출 시험을 하였으며, Scanning electron microscopy(SEM)을 통하여 코팅 전·

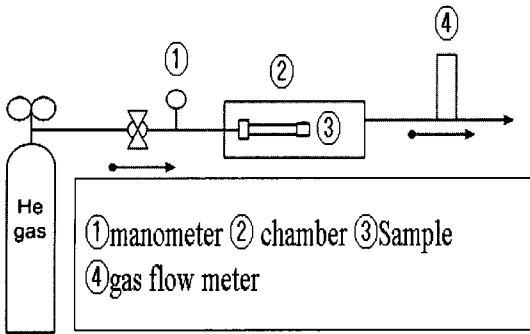


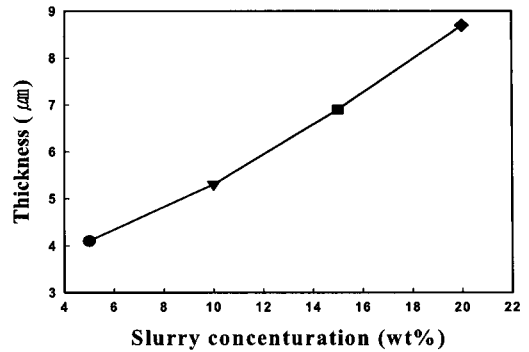
Fig. 1 Schematic diagram of He gas leak test apparatus

후의 코팅층 형상을 분석하였다. Fig. 1에서는 측정에 이용된 가스투과도 측정 장비에 대하여 나타내었다.

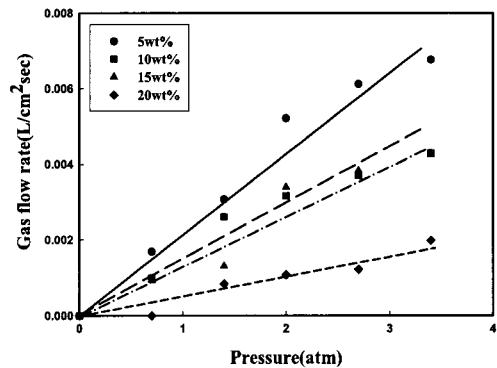
3. 결과 및 고찰

3.1 슬러리 농도에 따른 효과

진공압을 110 torr로 일정하게 유지시킨 후 전해질 슬러리 내 고상 분말 농도에 따른 전해질 코팅층의 두께와 가스투과도를 측정된 것을 Fig. 2에 나타내었다. 이때 전해질 슬러리내 고상농도에 따른 전해질층 코팅은 1300 °C에서 가스결한 튜브형 연료극 지지체를 사용하였다. 전해질 코팅층의 두께는 슬러리 농도가 5 wt.%에서 15 wt.%까지 변화함에 따라 4 μm에서 9 μm까지 코팅층의 두께는 증가하였다. 코팅층의 증가는 전해질 슬러리내 고상농도에 거의 비례관계로 증가하였다. 고상농도에 따른 코팅층의 두께 증가는 슬립캐스팅의 경우와 유사한 것으로 전해질 담금 코팅시 다공질의 튜브 지지체상에 슬러리내 용매들이 모세관 현상에 의해 흡수되면서 고상입자들이 다공체 표면에 달라붙게 된다. 이 때 용매를 흡수하는 모세관력은 다공질 튜브 지지체의 기공에 의존하며, 이 값은 일정하게 유지된다. 모세관력이 일정할 경우 달라붙는 고상입자들의 양은 슬러리내 고상농도에 비례하기 때문에 코팅층의 두께도 슬러리내 고상농도에 비례관계를 나타내었을 것으로 생



(a)



(b)

Fig. 2 (a) The thickness and (b) the gas permeability coated electrolyte layer as a function of solid concentration in the slurry

각된다.

코팅층의 가스투과도는 He 가스의 압력을 변화시키면서 측정하였으며, 가스투과도는 가스 압력에 비례하여 증가하였다. 전해질 슬러리 내 고상농도가 증가함에 따라 코팅층의 He 가스투과도는 감소하였다. 압력차 1기압 하에서 5 wt.%의 고상농도의 슬러리로 코팅된 전해질층의 가스 투과도는 약 0.002 L/sec · atm · cm²의 값을 나타내었다. 이것은 연료전지 작동에서 요구되어지는 가스투과도보다 현저히 높은 값이다. 반면에 슬러리내 고상농도가 15 wt.% 이상으로 증가함에 따라 전해질 코팅층의 가스투과도는 약 0.001 L/sec · atm · cm²의 값으로 연료전지의 요구조건을 만족하

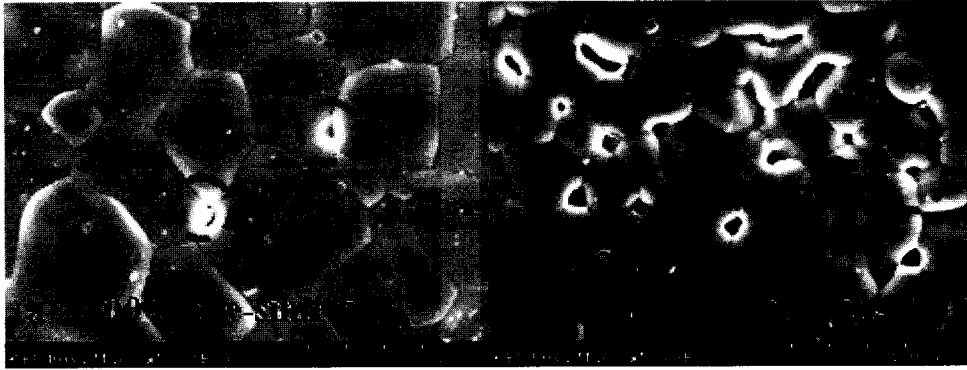


Fig. 3 Surface morphology of the coated 8YSZ electrolyte layer on the anode-supported tube pre-sintered at two different temperatures. The electrolyte-coated tubes were sintered at 1400 °C finally

였다. 이때 전해질 코팅층의 두께는 7 μm 이상으로 비교적 두꺼운 코팅층이 형성되었다. 전지 성능에 미치는 가스투과도와 코팅층의 두께를 살펴보면, 가스투과도와 코팅층의 두께가 감소함에 따라 전지 성능은 증가하게 된다. 본 연구에서는 슬러리의 농도가 증가함에 따라 가스투과도는 감소한 반면에 코팅층의 두께가 증가하기 때문에 코팅층의 두께와 가스투과도를 고려할 경우 코팅층의 두께와 가스투과도가 비교적 낮은 15 wt.%의 슬러리 내 고상농도에서 최적의 코팅조건을 나타내었다.

3.2 지지체 가소결 온도에 따른 효과

연료극 지지체 구조의 고체산화물 연료전지의 경우 연료극 지지체를 먼저 제조한 후 가소결하고 그 다음 전해질 층을 코팅하여 1400 °C에서 공소결을 하게 된다. 공소결전에 연료극 지지체의 가소결 온도는 전해질 층과 연료극 지지체의 공소결 온도에 비해 낮아야 전해질 층과 연료극 지지체 사이의 수축율을 최소화할 수 있다. 달리 말하면, 연료극 지지체 경우, 공소결 온도인 1400 °C에서 5시간 소결 후 소결 수축율은 약 25%로 나타난다. 이러한 소결특성은 전해질과의 공소결에서도 나타나며, 코팅된 전해질 층도 유사한 소결 수축율을 갖게 된다. 따라서 코팅된 전해질 층과 연료극 지지체 사이의 수축율의 차이를 일으키는 연료극 지지체의 가소결 온도가 코팅된 전해질 층

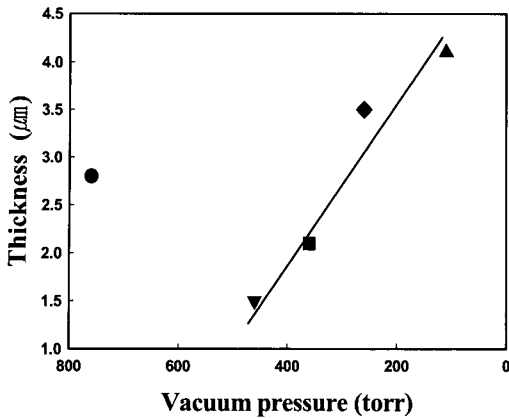
에 어떠한 영향을 미치는지는 매우 중요한 요소이다.

본 연구에서는 연료극 지지체의 가소결 조건에 따른 전해질의 제조특성을 조사하기 위해, 지지체의 가소결 온도를 1200 °C, 1300 °C의 두 조건에서 전해질을 코팅하여 특성을 조사하였다.

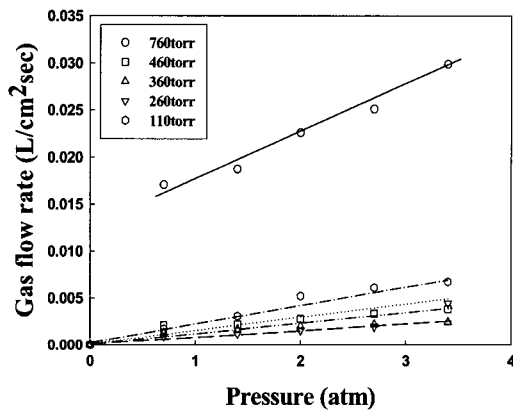
연료극 지지체의 가소결 온도별 전해질 코팅층의 표면 조직을 Fig. 3에 나타내었다. 가소결 온도를 1300 °C에서 1200 °C로 감소시킴에 따라 전해질층의 표면에 존재하는 기공은 감소하였으며, 더욱 치밀해짐을 알 수 있다. 연료극 지지체의 가소결 온도조건만을 변화시켜 8YSZ 전해질을 코팅 후 He의 가스 투과도를 측정한 결과 가스투과도는 1300 °C에 비하여 1200 °C의 경우가 가소결 조건에서는 낮게 나타났다. 이것은 가소결 온도가 감소함에 따라 연료극 지지체와 코팅된 전해질 간에 공소결 온도에서의 수축율 차이가 감소하였기 때문이며, 이러한 수축율 차이의 감소로 인해 코팅층의 치밀도는 더욱 증가하게 된다.

3.3 진공압에 따른 전해질 제조특성

Fig. 4는 슬러리 농도가 5 wt.%인 조건에서 진공압을 760 torr에서 110 torr까지 변화시키면서 1300 °C에서 가소결된 연료극 지지체상에 전해질 층을 코팅하고 1400 °C에서 공소결한 후 측정된 전해질 층의 두께와 가스 투과도를 나타내었다.



(a)



(b)

Fig. 4 Effect of vacuum pressure on (a) the thickness and (b) the gas permeability of the electrolyte-coated anode tube

코팅된 전해질 층의 두께는 상압조건인 760 torr의 경우를 제외하고 진공도를 증가시킴에 따라 거의 진공도에 비례하여 증가하였다. 이것은 연료극 지지체의 튜브 내에 진공도를 증가시킴에 따라 튜브셀의 외주면에 슬러리 덩어리가 달라붙는 슬러리내 전해질의 입자량이 증가함을 의미하는 것이다.

즉 슬러리 덩어리 코팅시 다공질인 연료극 튜브의 표면에 전해질 내 슬러리 입자가 달라붙어 코팅되고 용매는 연료극 지지체 튜브내부로 흡수되어 제거된다. 이 때 튜브 내에 진공도를 증가시킴에 따라 용매의 흡수량이 증가하게 되고 그에 따라

튜브의 외주면에 달라붙어 코팅되는 전해질의 량이 증가하기 때문에 튜브 내 진공도를 증가시킴에 따라 코팅되는 전해질 층의 두께는 증가하게 된다.

본 연구에서 진공도 효과에서 주목할 점은 진공을 가하지 않은 상압조건에서 코팅할 경우에 비해 진공압을 가할 경우 전해질 막의 두께를 박막으로 제조할 수 있음을 확인할 수 있었다는 것이다. 그러나 진공도를 더욱 증가시킴에 따라 코팅된 전해질의 두께가 증가하므로 전해질의 두께가 박막이며, 가스 투과도가 작은 최적인 적절한 조건에서 전해질을 코팅하여야 함을 알 수 있다.

Fig. 4에서 진공도를 증가시킴에 따라 코팅된 전해질 층의 가스 투과도는 감소하였으며, 상압으로 코팅된 전해질 층에 비해 진공 조건에서 코팅된 전해질 층의 가스투과도가 매우 낮은 것으로 나타났다. 이것은 진공 조건에서 코팅된 전해질 층이 상압조건에서 코팅된 전해질 층에 비해 훨씬 치밀하다는 것을 의미한다. 더 자세히 설명하면, 가스 투과도는 코팅 층의 두께에 반비례하기 때문에 동일한 밀도를 갖는 전해질 층의 경우 코팅 층의 두께가 증가함에 따라 가스 투과도는 감소하게 된다. 그런데 상압 코팅 층의 두께는 약 2.7 μm이고 360 torr의 진공도 조건에서 코팅된 전해질은 약 2.1 μm의 두께를 가지나 가스 투과도 면에서는 상압코팅 층이 훨씬 높은 값을 나타내었기 때문에 360 torr에서 코팅된 전해질 층의 밀도가 더 높은 것으로 해석할 수 있는 것이다. 즉 진공 코팅을 함에 따라 코팅 층의 표면 조직에서 보았듯이 기공형성이 점차 감소하게 되어 치밀도도 증가하게 되고, 이로 인해 가스 투과도는 감소하게 된다.

3.4 전해질막에 따른 연료전지의 작동 특성비교

약 5 μm의 두께를 가지는 전해질 층을 코팅한 후 공기극 물질로 LaSrMnO₃(LSM) -8YSZ 복합층을 공기극 기능성 막으로 제조한 후 공기극으로 LSM을 다시 코팅하고, 공기극 집전층으로

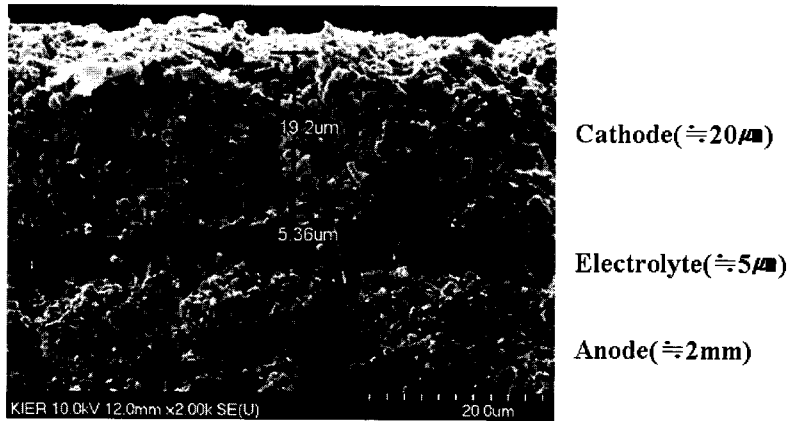


Fig. 5 SEM image of solid oxide fuel cell

LaSrCoFeO₃층을 코팅하여 단전지를 제조하였다. 이러한 공기극 복합층은 삼상계면을 증가시켜 전극의 활성과 전류집전을 향상시키는 것으로 알려져 있다¹¹⁾. 이때 형성된 공기극은 LSM-8YSZ 8 μm/LSM 4 μm/LSCF 8 μm의 두께를 갖는 것으로 조사되었다(Fig. 5). 튜브셀의 전해질 층위에 코팅된 공기극층의 길이는 4 cm이었으며, 전체 전극 유효면적은 6.8 cm²로 단위전지를 제조하였다. 전류집전체로 연료극에는 Ni선을 이용하였으며, 공기극에서는 Pt-mesh와 Au선을 이용하였다. 단위전지의 성능 특성은 직류 전자부하와 직류 전원

공급 장치를 이용하여 단위전지에 흐르는 전류밀도를 변화시키면서 전압의 변화를 측정하였다. 작동온도는 800 °C, 750 °C, 700 °C에서 성능을 측정하였으며, 연료전지 운전시 공급되는 적절한 수소 유량 범위를 결정하기 위해 70~700 ml/min로 수소 유량을 변화시키면서 전지의 성능변화를 조사하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 진공조건하에서 코팅된 전해질 층을 갖는 연료전지의 성능은 700 °C에서 전력밀도 495 mW/cm² (0.7 V, 708 mA/cm²)을 나타내었다. 이는 기존의 상압 조건에서 코팅된 25 μm의 두께를 갖는 단전지에 비해 약 2.5배의 성능 향상을 나타내었다. 또한 개회로 전압을 보면 진공 코팅된 단전지에 비해 상압 코팅된 전해질 층을 갖는 단전지의 개회로 전압이 약 0.04 V정도 높은 값을 나타내었다. 이것은 상압 코팅된 전해질 층의 경우 25 μm의 높은 두께에도 불구하고 여전히 기공의 존재로 전해질을 통한 가스 크로스 오버(gas crossover)가 발생하고 있으며, 이로 인한 Nernst potential의 감소가 전지 성능 감소에 영향을 미치고 있음을 나타내는 것이다. 따라서 진공 코팅의 경우 전지성능의 증가는 전해질 층의 두께 감소에 따른 ohmic loss의 감소와 전해질 층의 치밀도 증가에 따른 개회로 전압의 증가가 상승효과에 기인하는 것으로 판단된다.

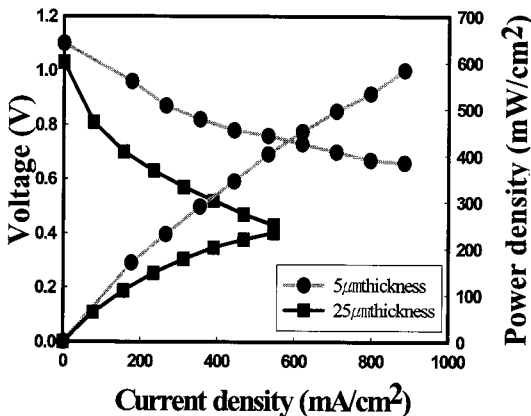


Fig. 6 Performance curves of the single cell at 700 °C under operation condition of humidified hydrogen with 3% H₂O and air

4. 결 론

튜브형 연료극 지지체 내에 진공을 가하면서, 전해질 슬러리 딥코팅을 실시하여 치밀하고 가스 투과도가 매우 적은 박막 전해질 층을 제조할 수 있었다. 진공 코팅시 슬러리 내 고상 농도를 변화 시키면서 코팅할 결과 전해질 슬러리 내 고상 농도가 증가함에 따라 전해질 층의 두께는 비례하여 증가하였고, 가스 투과도는 감소하였다. 연료극 지지체의 가소결 온도의 효과를 조사한 결과, 가소결 온도가 낮은 조건에서 코팅된 전해질 층이 더 치밀한 전해질 막을 형성하였다. 이것은 가소결된 연료극 지지체와 코팅된 전해질 층의 공소결시 수축율의 차이가 감소하였기 때문인 것으로 생각된다.

진공도가 증가함에 따라 전해질 코팅 층의 두께는 비례하여 증가하였으며 상압조건에 비해 얇은 코팅 층을 제조할 수 있었다. 상압 코팅된 전해질 층에 비해 진공 코팅된 전해질 층의 가스 투과도도 훨씬 낮은 값을 나타내었다. 이것은 진공 조건하에서 전해질을 코팅할 경우 치밀하면서도 두께가 박막인 전해질 층을 제조할 수 있다는 것을 의미한다.

진공 코팅된 전해질 층을 갖는 단전지의 경우 상압 코팅된 전해질을 갖는 단전지에 비해 전지 성능이 크게 증가하였다. 이것은 진공 코팅으로 치밀하고 얇은 전해질 막이 형성되어 전지의 ohmic loss가 감소하였을 뿐만 아니라 치밀도의 증가로 인해 gas crossover가 감소하였기 때문인 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

- 1) N. Q. Minh and T. Takahashi, "Science and Technology of Ceramic Fuel Cells", Elsevier Science, Amsterdam, The Netherlands, 1995, p. 69.
- 2) J. P. P. Huijsmans, F. P. F. van Berkel, G. M. Christie, "Intermediate temperature SOFC-a promise for the 21st century", Journal of Power Sources, Vol. 71, 1998, p. 107.
- 3) P. Charpentier, P. Fragnaud, D. M. Schleich, and E. Gehain, "Preparation of thin film SOFCs working at reduced temperature", Solid State Ionics, Vol. 135, No. 1/4, 2000, p. 373.
- 4) N. P. Brandon, S. Skinner, and B. C. H. Steels, "Recent Advances in Materials for Fuel Cells", Annu. Rev. Mater. Res., Vol. 33, 2003, p. 183.
- 5) Edith Schüller, Robert Vaben, and Detlev stöver, "Thin Electrolyte Layers for SOFC via Wet Powder Spraying(WPS)", Advanced engineering materials, Vol. 4, No. 9, 2002, p. 659.
- 6) 손희정, 이해중, 임탁형, 송락현, 백동현, 신동열, 현상훈, John Kilner, "졸-겔법을 이용한 고체산화물연료전지의 전해질 박막 제조 및 가스 투과도", Vol. 42, No. 12, 2005, p. 827.
- 7) R. R. Peng, C. R. Xia, X. Q. Liu, D. K. Peng, G. G. Meng, "Intermediate temperature SOFCs with thin Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{1.9} film prepared by screen-printing", Solid State Ionics, Vol. 152-153, 2002, p. 583.
- 8) J. Will, A. Mitterdorfer, C. Kleilogel, D. Perednis, L. J. Gauckler, "Fabrication of thin electrolytes for second-generation solid oxide fuel cells", Vol. 131, 2000, p. 79.
- 9) G. schiller, R. H. Henne, M. Lang, R. Ruckdäschel, S. Schaper, "Development of vacuum plasma sprayed thin film SOFC for reduced operating temperature", Fuel cells Bull. No. 21.
- 10) J. H. Kim, R. H. Song, K. S. Song, S. H. Hyun, D. R. Shin, H. Yokokawa, "Fabrication and Characteristics of Anode-supported Flat Tubular Solid Oxide Fuel Cell", Journal of Power Sources, Vol. 122, No. 2, 2003, p. 138.
- 11) R. H. Song, "Characteristics of High Performance Cathode for Anode-Supported

진공 슬러리 담금 코팅 공정에 의한 고체 산화물 연료전지용 박막 전해질막 제조에 관한 연구

Solid Oxide Fuel Cell”, Journal of the Korean
Electrochemical Society, Vol. 8, No. 2, 2005,
p. 88.