

다중압출 공정을 이용한 마이크로 채널 다중 원통형 고체산화물 연료전지의 in-situ 제조

변기천 · AHM Esfakur Rahman · 김종희* · 이병택†

순천향대학교 의과대학 의공학교실

*POSCO 기술연구소 스테인리스 연구그룹

In-Situ Fabrication of Micro-channeled Multi Tubular Solid Oxide Fuel Cell using Multi-pass Extrusion Process

Ki-Cheon Byun, AHM Esfakur Rahma, Jong-Hee Kim* and Byong-Taek Lee†

Department of Biomedical Engineering & Materials, School of Medicine, Soonchunhyang University,
366-1, Ssangyong-dong, Cheonan, Chungnam, 330-090. KOREA, *POSCO Research Laboratory,
Stainless Steel Research Group, 1 Goedong-dong, Nam-gu, Pohang, Gyeongbuk, 790-785 KOREA

(2007년 6월 13일 받음, 2007년 6월 19일 최종수정본 받음)

Abstract In-situ micro-channeled multi tubular solid oxide fuel cell(SOFC) was fabricated using multi-pass extrusion process with out side diameter of 2.7 mm and active length of 5 mm that contained 61 individual cells. Cell materials used in this work were NiO-YSZ (50 : 50 vol.%), 8 mol% yttria-stabilized zirconia(8YSZ), $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (LSM) as anode, electrolyte, and cathode, respectively. The arrangement of each electrode and electrolyte layer in green bodies showed uniformity and integrity after extrusion and sintering. The XRD analysis confirmed that no reaction phases appeared and the microstructure of the electrolyte was fairly dense (relative density > 96%) after sintering.

Key words tubular SOFC, micro-channeled structure, extrusion, SOFC.

1. 서 론

최근 에너지 수요의 증가와 화석연료의 연소로 인한 심각한 환경오염 때문에 연료전지와 같은 대체 에너지에 대한 많은 연구가 진행되어지고 있다.¹⁾ 특히 여러 종류의 연료전지 중 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)는 고효율등의 장점을 갖지만 구성요소인 전극 및 전해질이 고체의 세라믹으로 되어 있어, 열충격에 약한 문제점 및 장시간 사용시 구성성분간의 반응성등이 해결 과제로 남아 있다.²⁻⁴⁾

일반적으로 고체산화물 연료전지는 평판형과 원통형의 두 가지 형태로 개발이 이루어지고 있으며, 이중 원통형 고체산화물 연료전지는 평판형보다 효율면에서 다소 부족하지만⁵⁻⁷⁾ 고온에서의 열충격에 강하고, 반복 기동이나 빠른 전기 부하의 응답에 적합하며, 반응기체의 밀봉이 용이하다^{8,9)}는 장점이 있다. 이와 같은 장점으로 인하여 가정용 등의 발전전원용 및 의료용 소형 이동기기의 전원으로의 적용이 가능하다.^{9,10)}

이와 같은 고온에서 작동되는 고체산화물 연료전지 개발은 작동온도를 낮추기 위한 각 전극 및 전해질 구성 재료의 개발 및 미세조직 제어를 통한 전극과 전해질 간 분극 저항을 낮추어 전지 성능을 개선하려는 연구이외에도, 소형화 및 경제성을 고려한 제조공정을 도입하여 스택을 구성하는 시스템화 기술이 주요 핵심기술로 개발되어지고 있다.^{11,12)}

일반적으로 원통형 고체산화물 연료전지의 제조에는 압출법을 이용하여 지지체를 제조하여 왔다.^{13,14)} 이 경우, 우선 원통형태의 음극 혹은 양극을 제조하고 그 위에 슬러리 코팅이나 전기화학증착법(EVD, Electrochemical Vapor Deposition)법을 이용하여 전해질과 전극을 제조하는 공정으로 이루어지고 있다.⁸⁻¹⁰⁾ 이러한 방법으로 제조되는 고체산화물 연료전지는 전극 지지체 제조와 코팅 및 소결공정이 개별적으로 이루어져 복잡한 제조공정이었다.⁹⁾

따라서 본 연구에서는 기존의 공정보다 단순하고, 저비용의 다중압출 일체화 공정을 이용하여, 마이크로 채널구조의 다중 원통형 셀을 제조하고, 이들 제조된 단위 셀의 전극 및 전해질, 연속 마이크로 채널의 미세구조를 SEM 및 XRD를 이용하여 자세히 고찰함으로써 최적의 공정조건을 도출하기 위한 기초자료를 확립하고자 한다.

†Corresponding author
E-Mail : lbt@sch.ac.kr (B. - T. Lee)

2. 실험 방법

Fig. 1은 다중압출 공정을 이용하여 in-situ에 의해 고체 연료 산화물 연료 전지를 제조하기 위한 실험방법의 개략도를 나타낸 것이다. NiO-8YSZ(NiO: 8YSZ = 50 : 50 vol.%), 8YSZ(TZ-8Y, Tosoh Co., 일본) 및 LSM ($\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$, 이하 LSM) 분말을 출발원료로 하여 각각 음극, 전해질 및 양극 재료로써 사용하였다. LSM 분말은 La_2O_3 , SrCO_3 , MnCO_3 를 알코올 분위기에서 습식분말 하여 고체반응법(Solid state reaction method)으로 합성하였으며 NiO 분말 및 8YSZ 원료분말은 상용 제품을 사용하였다.

Ethylene vinyl acetate(EVA, Elvax 210 and 250, Dupont, 미국)와 스테아르산($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, 대정화학, 한국)을 각각 고분자 결합제와 윤활제로써 사용하여 NiO-8YSZ/EVA/스테아르산(50 : 40 : 10), 8YSZ/EVA/스테아르산(50 : 40 : 10), LSM/EVA 스테아르산(50 : 40 : 10)의 부피비로 120°C에서 40분간 전단혼합기를 이용하여 혼합하였다. 이와 같이 혼합한 재료를 압출 다이를 통하여 직경 3 mm의 필라멘트 형상으로 온간 압출한 후 Fig. 1과 같이 가장 바깥쪽에서부터 음극, 전해질, 양극 그리고 채널형성재로 쓰이는 활성탄소 층으로 배열한 후 1차 압출하여 음극/전해질/양극의 층을 갖는 직경 3 mm의 단위 전지를 제조하였다. 제조된 단위전지 61개를 결합하

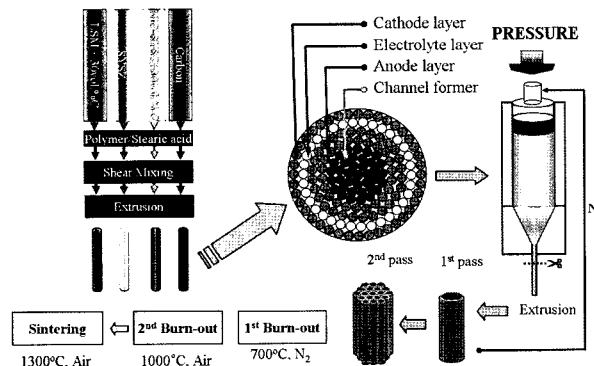


Fig. 1. Schematic diagram of novel extrusion process.

여 동일한 압출과정으로 2차 압출하여 61개의 단위 전지를 가지며 마이크로 크기의 연속된 채널을 갖는 원통형 고체산화물 연료전지 성형체를 제조하였다. 이후 700°C, 질소분위기에서 1차 탈지하고, 1000°C, 공기 중에서 2차 탈지한 후 1300°C, 공기 중에서 2시간동안 소결하여, 외경 2.7 mm 길이 5 mm의 최종적인 소형 원통형 마이크로 SOFC 소결체를 제조하였다. 또한 광학현미경, SEM 및 XRD를 이용하여 제조된 SOFC의 미세구조 및 성분 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 압출공정의 출발원료로 사용된 (a)LSM 분말, (b)NiO 분말의 SEM 조직 및 (c)8YSZ 원료 분말의 TEM 사진이다. 고체반응법으로 제조된 LSM 분말은 0.5 μm 의 평균입도를 보였으며 NiO 및 8YSZ 분말의 평균입도는 각각 3 μm , 50 nm를 보였다.

Fig. 3은 1차 압출로 제조된 SOFC 단위전지의 횡단면, 종단면(a, b)과 2차 압출 후 제조된 마이크로 SOFC 성형체(c, d) 및 소결체(c, f)의 횡단면과 종단면의 사진이다. 1차 압출로 제조된 SOFC 단위전지의 사진에서 하얗게 보이는 부분이 전해질 층(E로 표시)이며 그 바깥쪽에 음극 층(C로 표시)이, 그 안쪽으로 양극 층(A로 표시)이 형성되었다. 2차 압출로 제조된 마이크로 SOFC 성형체의 사진에서는 2차 압출 후에도 하얀 원과 줄로 보이는 단위전지들이 변형 없이 잘 정렬된 것이 확인된다. 이와 같이 1차 압출 후 단위전지에의 음극, 전해질 및 양극의 배열이 2차 압출 과 소결과정 후에도 흐트러짐이 없이 조직제어가 되어 있음을 확인할 수 있다. 1차 압출로 제조된 SOFC 단위전지와 2차 압출로 제조된 마이크로 SOFC 성형체의 직경은 모두 3 mm이었으며 마이크로 SOFC 소결체의 직경 및 61개의 연속 채널의 직경은 각각 약 2.7 mm 와 150 μm 의 크기를 보였다.

Fig. 4는 마이크로 SOFC 소결체의 횡단면(a)과 단면(b)을 SEM으로 관찰한 확대조직으로, 소결 후 음극, 전해질 및 양극 층이 형성된 것을 확인할 수 있다. 또한

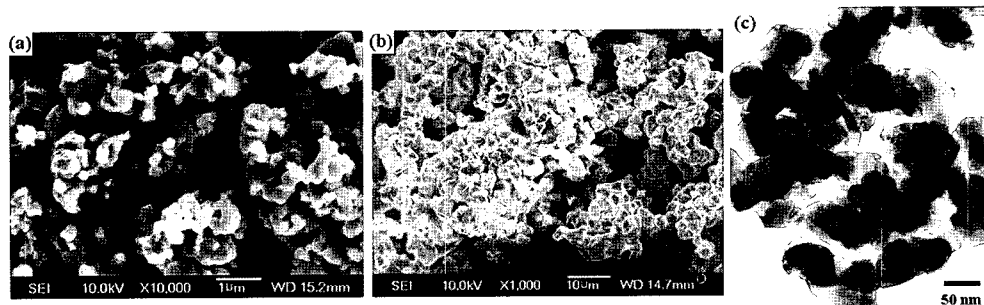


Fig. 2. SEM images of (a) LSM, (b) NiO powders and (c) TEM micrograph of raw 8YSZ powders.

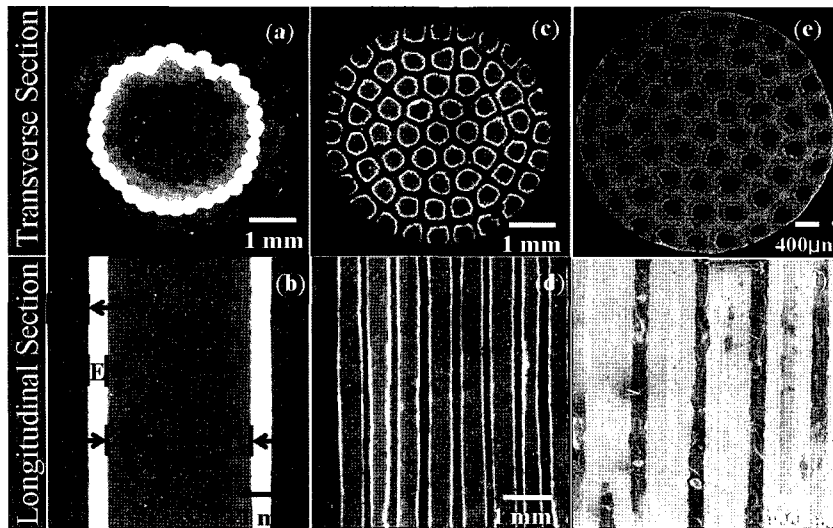


Fig. 3. Optical micrographs of cross section and longitudinal section of (a, b) 1st passed and (c, d) 2nd passed extruded bodies, (e, f) sintered body

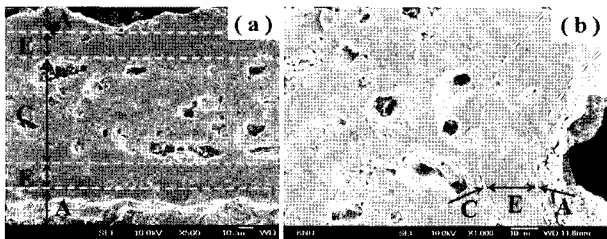


Fig. 4. Enlarged SEM images of sintered body.

음극 층은 다공성 미세구조를 보이는 반면 전해질 층은 치밀한 미세구조를 보이는 것을 알 수 있다.

그러나, 양극층의 미세구조에서는 기공형성제로 탄소를 사용했음에도 불구하고 양극 층의 기공률이 충분히 높지 않은 것을 확인할 수 있었다. 이것은 Fig. 2(a)과 같이 초기 미세한 원료 분말의 비표면적이 높고, 최종 소결단계에서 LSM의 양호한 소결성에 기인한 것으로 판단되며, 향후 다공성 확보를 위한 미세조직 제어에 대한 추가 연구가 필요하다. 또한 초기 예비 성형체의 음극 층의 두께가 350 μm에서 소결 후 8 μm 두께로 감소됨을 확인하였으며 이와 같은 수축률을 고려한 최적의 음극 층 두께제어를 위한 최적화 연구가 요구된다.

Fig. 5는 (a) 1차 탈지, (b) 2차 탈지, 및(c) 소결 후 마이크로 SOFC의 XRD분석 결과를 나타낸 것이다. 1차 탈지 후 탄소, Ni, c-ZrO₂ 및 LSM를 볼 수 있으며 흥미로운 점은 출발재료로써 NiO분말을 사용했음에도 불구하고 Ni 피크가 발견된다. 이는 기공형성 제로 다량의 탄소분말을 사용하여 탈지과정 중에 고온에서 carbo-thermal 반응에 의해 NiO상이 Ni 상으로 환원반응이 일어났기 때문으로 판단된다. 1차 탈지공정은 700°C, 질소가스 분위기에서 행해졌으며 아래와 같은 반응이 일어날

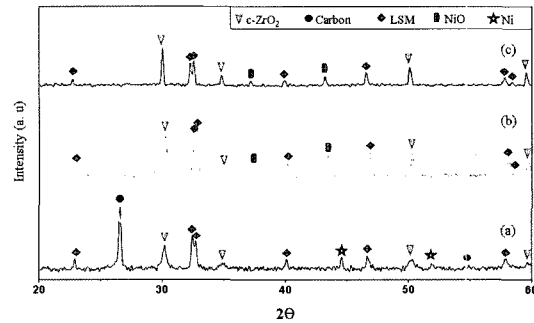
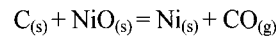
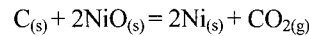


Fig. 5. XRD profiles of micro SOFC; (a) after 1st burn-out, (b) after 2nd burn-out, (c) after sintering.

것으로 추정 된다.



1차 탈지과정 중 종종 LSM이 분열되는 경우가 발생하나 Fig. 5에서는 1차 탈지후 LSM 피크의 분열거동은 발견되지 않은 것으로 보아 본 탈지공정은 LSM의 열처리 공정으로 적합한 것으로 판단된다.

2차 압출 후, 1000°C, 공기 중에서의 2차 탈지 공정으로 인해 Ni이 NiO로 산화되어 Ni 및 탄소의 피크가 사라지고 LSM 및 c-ZrO₂ 피크의 강도가 증가됨을 확인할 수 있다. Fig. 4 (c)의 분석 결과로부터 소결공정 후에도 다른 화합물 반응상의 형성이 없이 예상되었던 고체산화물 소결체의 조성임을 확인할 수 있다.

Fig. 6은 SOFC 단면소결체의 에칭후 SEM조직과 음극, 전해질 및 양극 층에서 각각 EDX분석 결과이다. 이들 결과로부터 다중압출 공정중에 발생하는 각 구성요소의 불균일 확산 혹은 각 구성재료의 혼합은 발견할 수

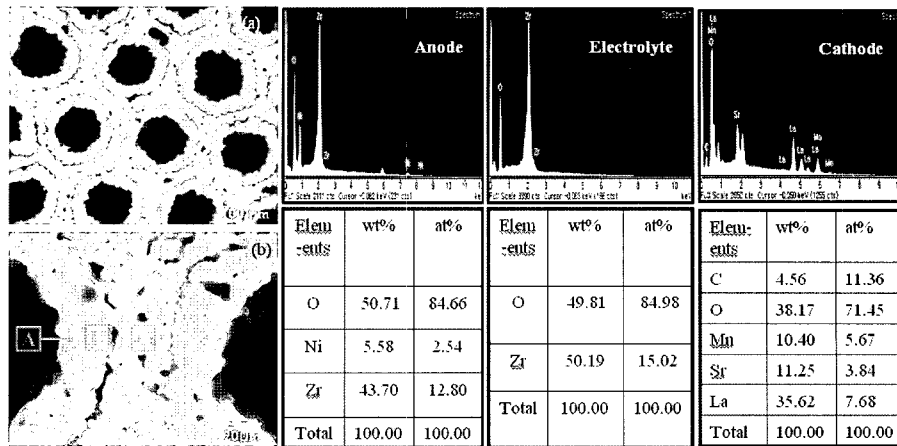


Fig. 6. SEM micrographs of thermal etched co-sintered SOFC body (a, b) and the EDS profiles taken from anode, electrolyte and cathode layers.

없으며, 특히 연료전지 작동시에 반응 연료의 혼합이 발생할 수 있는 전해질의 손상 및 균열등의 현상은 발견할 수 없었다. 양극 층에서의 탄소 피크는 SEM 분석시에 홀더에 샘플을 고정하기 위해 사용된 탄소 테이프에서 기인된 것으로 판단된다.

Suzuki,⁹⁾ Kilbride¹⁵⁾ 등은 각각 직경 0.8 mm, 2.4 mm 크기의 마이크로 원통형 단위 셀의 제조가 보고된 바 있다. 하지만 본 연구에서는 2.7 mm의 SOFC셀 안에 61개의 단위 셀을 집적함으로써 단위부피내에 전극 반응 면적을 증가시킬 수 있으며, 향후 이들 셀의 전지성능평가, 미세구조 제어등을 통하여 전지성능의 개선 및 시스템화 기술개발이 필요하며, 향후 소형 및 이동형등의 고체산화물 연료전지 개발에 유용하게 이용될 수 있을 것으로 판단된다.

3. 결 론

다중압출 공정을 이용하여 2.7 mm의 직경 내에 61개의 마이크로 크기의 단위전지를 갖는 마이크로 채널 원통형 고체산화물 연료전지 multi cell을 성공적으로 제조하였으며 연구결과는 다음과 같이 요약된다.

1. 다중압출 공정을 이용함으로써 마이크로 SOFC multi cell의 음극, 양극 및 전해질 층을 기존의 공정보다 용이한 방법으로 제조할 수 있었다.
2. 다중압출 공정을 이용하여 다수의 연속성 마이크로 크기의 채널을 갖는 SOFC multi cell을 제조할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 NRL 사업 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C. Xia, M. Liu, Novel cathodes for low temperature solid oxide fuel cell, *Adv. Mater.* **14**, 521-523 (2002).
2. S. K. Pratihari, A.D. Sharma, H.S. Maiti, Electrical behavior of nickel coated YSZ cermet prepared by electroless coating technique, *Materials Chemistry and Physics* **96**, 388-395 (2006).
3. B. C. H. Steele, Fuel-cell technology; Running on nature gas, *Nature* **400**, 619-621 (1999).
4. Y. Zhang, S. Zha, M. Liu, Dual-scale porous electrodes for solid oxide fuel cells from polymer foams, *Adv. Mater.* **17**, 187-491 (2005).
5. N.M. Sammes, Y. Du, R. Bove, Design and fabrication of a 100W anode supported tubular SOFC stack, *J. Power Source* **145**, 428-434 (2005).
6. K. Yashiro, N. Yamada, T. Kawada, J. Hong, A. Kaimai, Y. Nigara, J. Mizusaki, Demonstration and stack concept of quick startup/shutdown SOFC(qSOFC), *Electrochemistry* **70(12)**, 958-960 (2002).
7. K. Kendall, M. Palin, A small solid oxide fuel cell demonstration for microelectronic applications, *J. Power Source* **71**, 268-270 (1998).
8. Y. Du, N.M. Sammes, Fabrication and properties of anode supported tubular solid oxide fuel cells, *J. Power Source* **136**, 66-71 (2004).
9. T. Suzuki, T. Yamaguchi, Y. Fujishiro, M. Awano, Fabrication and characterization of micro tubular SOFCs for operation in the intermediate temperature, *J. Power Source* **160**, 73-77 (2006).
10. J.H. Kim, R.H. Song, K.S. Hyun, S.H. Shin, D.R. Kim, H. Yokokawa, Fabrication and characteristics of anode-supported flat-tube solid oxide fuel cell, *J. Power Source* **122**, 138-143 (2003).
11. S.D. Souza, S.Z. Visco, L.C. Da Jonghe, Thin-film solid oxide fuel cell with high performance at low-temperature. *Solid State Ionics* **98**, 57-61 (1997).
12. X. Xin, Z. Lu, X. Huang, X. Sha, Y. Zhang, W. Su,

- Anode-supported solid oxide fuel cell based on dense electrolyte membrane fabricated by filter-coating, *J. Power Source* **159**, 1158-1161 (2006).
13. N.Q. Mihn, Ceramic fuel cells, *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 563 (1993).
 14. N.Q Mihn, T. Takahashi, Science and technology of ceramic fuel cells, Elsevier, N.Y, 1995.
 15. I. P. Kilbride, Preparation and Properties of Small Diameter tubular Solide Oxide Fuel Cell for Rapid Start-Up, *J. Power Source*, **61**(1-2),167-171.(1996).