

적층 평판형 SOFC 모듈에서 소결 시 전해질 층의 휨 현상

오민욱¹, 구신일¹, 신호순^{1,a}, 여동훈¹

¹ 한국세라믹기술원 미래융합세라믹본부

The Warpage Phenomena of Electrolyte Layer During the Sintering Process in the Layered Planar SOFC Module

Min-Wook Oh¹, Sin-Il Gu¹, Hyo-Soon Shin^{1,a}, and Dong-Hun Yeo¹

¹ Fusion Convergence Ceramic Division, KICET, Seoul 153-801, Korea

(Received January 18, 2012; Revised February 11, 2012; Accepted February 24, 2012)

Abstract: A layered planer SOFC module was designed from planar-type SOFC. It was prepared by multi-layered ceramic technology. To form the cathode and the anode in the layered structure, reliable channels should be made on the both side of electrolyte perpendicularly. However, monolithic SOFC using multi-layered ceramic technology hasn't been studied another group, and the warpage of electrolyte in the channel, also, hasn't been studied, when electrode is printed on the electrolyte. In this study, the channels are prepared with electrode printing, and their warpage are evaluated. In the case of YSZ without electrode, the warpages are nothing in the limit of measurement using optical microscope. The warpage of 'YSZ-NiO printed' increases than that of 'NiO printed', and also, the case of 'double electrode printed' is similar to 'YSZ-NiO printed'. It is thought that, in the printed electrolyte, the warpage is related to the difference of the sintering behavior of each material.

Keywords: SOFC, Planar module, Channel, Anode, Warpage

1. 서 론

SOFC (solid oxide fuel cell)는 고온에서 동작하므로 에너지 변환 효율이 높아 차세대 대표적인 에너지원으로 기대되고 있는 연료전지이다 [1]. SOFC는 고온에서 작동이 가능하기 때문에 수소 이외에 LNG와 같은 다양한 연료의 사용이 가능하다는 장점을 가지고 있다. 이와 같은 SOFC는 공기 중 산소가 고온 이온 전도체이자 분리막 역할을 하는 고체산화물 전해질 층을 확산하여 연료와 반응하고 이 과정에서 발생하는 전하의 흐름을 이용하여 전기를 발생시킨다

[2,3].

SOFC의 전해질 층은 이온 전도를 해야 하기 때문에 두께가 얇으면서 공기극과 연료극이 안정적으로 분리되어야 하므로 같은 체적 당 전해질의 면적이 넓을수록 효율이 높다 [4]. 현재까지 주로 연구된 방법은 tubular형과 평판형이 있는데 tubular형은 연료극의 전극 물질을 이용하여 tube 형태로 성형하고 그 표면에 얇은 전해질 층을 코팅한 후 소결하고 공기극을 코팅하여 재 열처리 하는 방법으로 제조하고 있다. 이 구조는 tube의 내부는 연료가 공급되고 외부는 산소가 공급되어 신뢰성이 높다는 장점으로 인해 현재까지 상용화에 가장 근접해 있다 [5,6]. 그러나 이 방법은 단위 체적 당 전해질 면적의 밀도를 높이

a. Corresponding author; hshin@kicet.re.kr

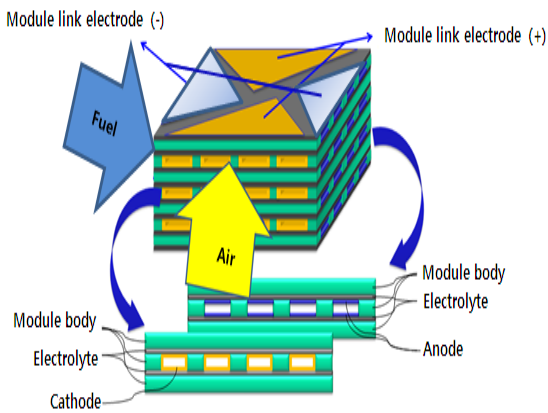


Fig. 1. The structure of layered planer SOFC module.

는데 구조적인 한계를 가지고 있다 [7,8]. 최근 후막 방법을 이용하여 공기극/전해질/연료극 적층 구조의 평판형 단위 cell을 제작하고 이들을 적층하는 방법으로 단위 체적당 에너지 생성 밀도를 높이기 위한 연구가 많이 진행되고 있다. 하지만 단위 cell을 기계적인 방법으로 체결하여 제작된 모듈은 동작온도인 고온에서 신뢰성 확보가 어렵다는 문제점을 가지고 있다 [9].

최근 일본의 AIST [10] 등은 휴대를 위한 소형 SOFC 제작을 위해 tubular 형 모듈을 매우 작게 만들고 이들을 하나의 모듈로 연결하는 연구를 보고한 바 있으나 tube 형태의 구조적 한계로 인하여 에너지 생성 밀도를 높이는 것에 한계를 보이고 있다. 이와 관련하여 본 연구 그룹에서 신효순 [11] 등은 그림 1에서 제시한 그림과 같이 YSZ 시트를 이용하여 공기극과 연료극이 형성될 채널이 수직으로 교대 적층되고 동시에 소결되는 적층 평판형 SOFC 모듈 (YSZ 소재를 이용하여 구조체 전체를 적층하여 일체형으로 소결한 모듈) 구조를 최초로 제안하고 이를 구현하기 위한 많은 연구를 진행해왔다. 이 방법은 YSZ 시트의 제조, 채널의 형성, 적층공정 및 전극과 동시소결 등 어려운 공정기술 문제로 인하여 지금까지 구체적인 보고가 전무한 실정이다. 특히, 전극이 인쇄되고 YSZ와 동시 소결되는 단계에서 발생하는 채널의 휨 현상에 대한 수준 평가 및 기초적인 연구 결과조차 아직 미흡한 수준이다.

본 연구에서는 적층 일체형 SOFC 모듈의 제조 과정에서 필수적인 채널의 형성에서 발생하는 채널 내 전해질의 소결 시 휨 현상을 관찰하고 이를 평가하고

자 하였다. 채널의 폭에 따른 휨 현상을 관찰하기 위하여 채널의 폭을 변화시켰으며 전극 인쇄 후 동시소결의 영향을 확인하기 위하여 전해질에 YSZ-NiO, NiO 및 이들의 이중 인쇄에 따른 휨 현상을 관찰하고 이들의 휨 현상 수준을 평가하고자 하였다.

2. 실험 방법

적층 평판형 SOFC 모듈의 제작 공정은 그림 2에 flow chart로 나타내었다. 먼저, YSZ (NI-8YSZ-NL, Nanolab, Korea) 분말에 toluene (99.5%, Daejung chemical and metal Co. Ltd., Korea)과 ethanol (99.5%, Daejung chemical and metals Co. Ltd., Korea)을 6:4로 섞은 용매와 분산제 (BYK-111, BYK-chemie, Germany)를 넣고 ball mill을 이용하여 6시간 동안 분산하였다. 이렇게 분산된 slurry에 바인더 (polyvinyl butyral, BM-SZ, Sekisui, Japan)와 가소제 (Dibutyl phthalate, Daejung chemical and metals Co. Ltd., Korea)를 첨가하여 24시간 동안 혼합하였다. 얻어진 slurry는 24시간 동안 저속으로 에이징한 후 2.0 m/min의 속도로 테이프캐스팅하여 100 μm 와 30 μm 두께로 sheet를 제작하였다.

제작된 100 μm 시트를 이용하여 폭을 500 μm 에서 2,000 μm 까지 변화하면서 길이 10 mm로 펀칭하여 채널용 시트를 만들고 이들은 각 2장 씩 적층하여 하나의 채널 층을 형성하였다. 30 μm 시트는 electrolyte 층으로 위에서 제작한 채널 층과 교대로 반복 적층하는 방법으로 적층 평판형 SOFC 모듈의 성형체를 만들었다. 이때 공기극과 연료극의 채널을 직각이 되게 교대 적층하였다. 전극의 형성을 위하여 각 electrolyte의 면에는 연료극 채널 방향으로 각각 40 vol%의 기공을 위한 테프론 powder (XPP-535, Solvay Korea Co. Ltd., Korea)가 포함된 YSZ-NiO paste (혼합비 4:6)와 NiO paste를 이용하여 전극을 인쇄하였다. 전극은 약 9 μm 두께로 각각 인쇄되었으며, 각각의 전극 인쇄 채널과 YSZ-NiO 전극 인쇄 후 NiO 전극을 이중으로 인쇄하는 방법으로 각각의 샘플을 만들었다. 각 샘플은 1,400 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소결하여 채널의 warpage를 평가하고자 하였다. 채널의 형상은 길이의 측정이 가능한 공구현미경을 이용하여 관찰하였고 전극의 미세구조는 주사전자현미경 (JSM 6700F, Jeol, Japan)을 이용하여 분석하였다. 소재의 소결 수축 거동은 dilatometer (DIL 402C, Netzsch, Germany)를 이용하

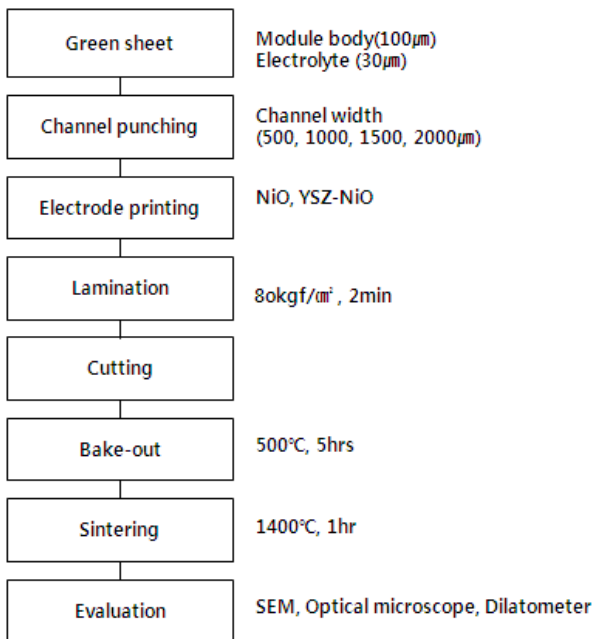


Fig. 2. Flow chart for the layered planer SOFC module.

여 $\phi 5$ pellet형 성형체를 1,400°C까지 승온하면서 길이 변화를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

YSZ 시트를 이용하여 채널 높이를 약 200 μ m로 고정하고 채널의 폭을 500 μ m에서 2,000 μ m까지 변화하면서 채널 성형체를 제작하였다. 제작한 채널 성형체는 소결한 후 채널 단면의 형상을 그림 3에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 YSZ 그린 시트를 이용하여 제작된 채널의 높이는 채널의 폭 변화와 상관없이 휨 없이 균일하게 유지하는 것을 확인할 수 있다. 그러나 시트의 강도와 연신율 등이 충분히 제어되지 않은 경우, 그린 시트를 이용하여 모듈을 제작하게 되면 적층 공정에서 채널에 휨 현상이 발생할 수 있다. 그림 2의 모듈 제작에 사용된 그린 시트는 고분자의 첨가량과 가소제/바인더의 비율 변화를 통해 최적화된 그린 시트를 적용하여 채널의 균일성을 확보하였다.

그림 4는 채널 폭의 변화에 따라 휨의 정도를 측정 한 결과를 정량적으로 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 것처럼 휨의 정도를 나타내는 warpage ((a-b)/bX100)

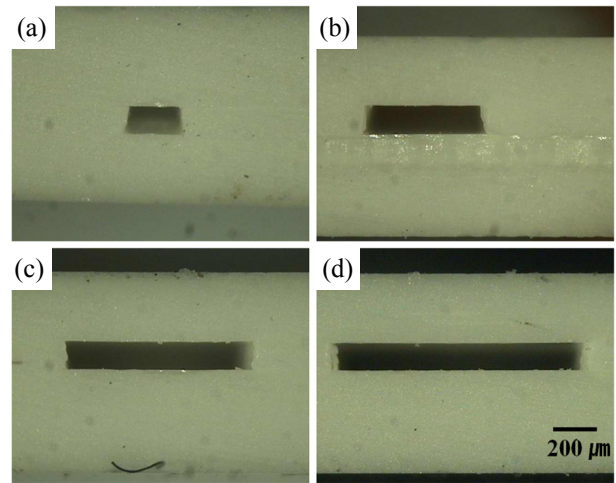


Fig. 3. The channel morphologies of YSZ modules with the variation of channel width (a) 500 μ m, (b) 1,000 μ m, (c) 1,500 μ m, and (d) 2,000 μ m.

는 채널의 끝 부분의 휨이 생성되지 않은 높이 (a)와 휨이 나타난 채널의 중앙 부분 높이 (b)의 비를 백분율로 표시하였다. 채널만을 형성한 그림 3의 경우를 측정 한 결과는 채널 폭에 상관없이 거의 일정한 값을 나타내었다. 이를 통해 채널의 휨이 거의 없는 것을 정량적으로 확인할 수 있다. 그러나 NiO printed의 경우는 1,000 μ m까지는 휨이 거의 발생하지 않지만 1,500 μ m와 2,000 μ m에서 휨이 약 20% 정도까지 발생하고 있다. NiO printed의 경우, 1,500 μ m에서 갑자기 높은 휨의 정도를 보이고 있지만 전체적으로는 YSZ-NiO printed에 비해 전체적으로 낮은 휨을 나타내었다. YSZ-NiO printed의 경우, 채널 폭 변화에 따라 점차적으로 증가하는 현상을 보여주었다. 그리고 YSZ-NiO 전극 인쇄 후 NiO 전극을 추가 인쇄한 double electrode printed 채널의 휨은 채널 폭에 따라 휨이 증가하였으며, YSZ-NiO printed와 매우 유사한 경향을 보여준다. 즉 double electrode printed의 휨 현상은 전체적으로 휨이 크게 나타나는 YSZ-NiO printed의 소결 수축 특성에 의해 좌우되는 것으로 생각할 수 있다.

전극이 인쇄된 상태에서 동시 소성한 채널의 단면을 그림 5에 나타내었다. 그림에서 (a)와 (b)는 NiO printed의 채널 폭 500 μ m와 2,000 μ m 경우로써 2,000 μ m까지도 비교적 채널의 형태가 유지되고 있음을 확인할 수 있다. 그러나 (f)의 경우 double electrode

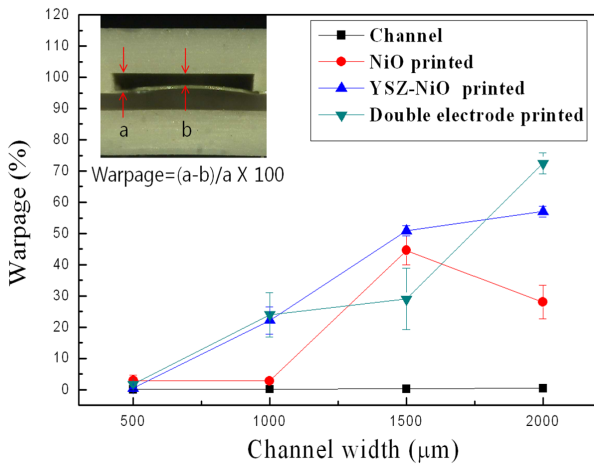


Fig. 4. Warpage of electrolyte layer with channel width and electrode printing.

printed 2,000 μm 는 채널이 거의 사라질 정도로 휨이 크게 발생하고 있음을 확인할 수 있다. 이와 같이 휨이 크게 발생하여 채널이 충분히 확보되지 않으면 적층 평판형 SOFC 제조 시 연료가 자연스럽게 공급될 수 없는 문제가 발생한다. 이 결과를 통해 볼 때 실제 SOFC에 anode 전극에 적용되는 double electrode printed을 이용하여 모듈을 제작하는 경우, 채널 폭이 500 μm 일 때 비교적 채널이 잘 유지되고 있음을 확인할 수 있다.

적층형 모듈은 제작과정 중 그린 시트의 적층 과정에서 압력이나 온도가 최적화되지 않으면 성형체에 휨 현상이 발생 할 수 있다. 따라서 그림 5의 (f)에서 보여지는 휨 현상이 적층 공정에서 이미 발생한 것인지 소결 과정에서 발생한 것인지 확인하여야 한다.

그림 6은 성형체 상태에서 채널의 형상을 확인하기 위하여 채널 폭 1,000 μm 에 double electrode printed 성형 모듈을 액체 질소를 이용하여 저온에서 유지한 후 파쇄하고 단면을 광학 현미경으로 관찰한 것이다. 성형체의 파단면을 관찰한 결과 2종의 전극을 인쇄하고 적층 및 압착하여 제작하였으나, 이 과정에서 채널은 그 형상을 잘 유지하고 있음을 확인할 수 있다. 이것은 그림 5에서 제시한 채널 휨 현상이 소결 과정에서 발생한 것으로 판단하는 근거가 된다.

그림 7은 모듈의 전해질과 전극으로 사용되는 3개의 재료인 YSZ, YSZ-NiO 혼합 소재, NiO 전극 소재를 각각 소결 온도인 1,400 $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온하면서 온도 변화에 따른 소결 수축 거동을 관찰한 그림이다. 그림에

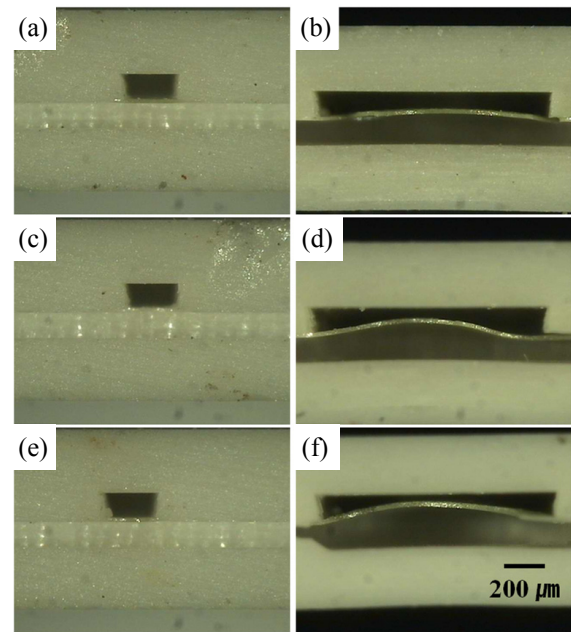


Fig. 5. The channel morphologies of printed electrode modules (a) NiO printed 500 μm , (b) NiO printed 2,000 μm , (c) YSZ-NiO printed 500 μm , (d) YSZ-NiO printed 2,000 μm , (e) double electrode printed 500 μm , and (f) double electrode printed 2,000 μm .

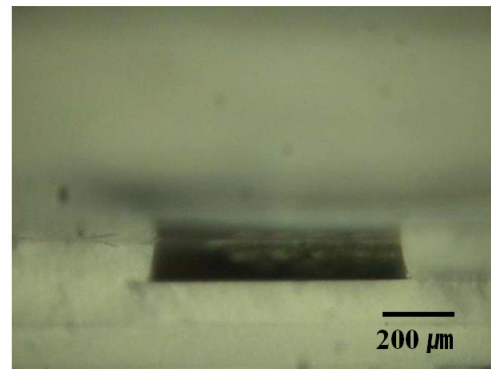


Fig. 6. The fractured morphology of green modules printed double electrode for 1,000 μm of channel width.

서 보는 바와 같이 YSZ는 약 1,200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소결 수축이 시작되어 급격하게 수축이 일어나고 약 16%의 선수축을 나타낸다. 그러나 NiO의 경우 800 $^{\circ}\text{C}$ 부터 소결 수축이 일어나지만 1,400 $^{\circ}\text{C}$ 까지 계속적으로 수축이 진행되고 약 12%의 선수축을 나타내었다. 이 두 소재

는 소결 수축 측면에서 매우 큰 차이를 나타내므로 전극의 신뢰성 확보와 triple junction의 극대화를 위하여 YSZ-NiO 전극을 버려 층으로 사용한다고 알려져 있다 [11]. YSZ-NiO 혼합 소재의 경우 소결의 개시점은 YSZ과 유사하고 수축은 NiO 소재의 영향을 받아 조금 더 느리게 일어나며 전체 선수축 또한 약 12%에 이르는 것을 확인할 수 있다. 이 결과에서 그림 5의 전극 인쇄 후 동시소성에서 발생하는 휨 현상은 이들 수축 거동의 차이에서 생기는 것으로 판단된다. NiO의 소결은 800°C 부터 진행되지만, YSZ 전해질 층은 소결이 진행되지 않기 때문에 오히려 성형 상태에 있는 YSZ 전해질 층이 NiO 전극의 소결과정에서 지지층 역할을 하는 것으로 예상할 수 있다. 그러나 온도가 상승하여 YSZ의 소결이 시작하는 온도 대역에서 YSZ 전해질도 소결되면서 휨이 발생하게 된다. 하지만 NiO층의 경우 YSZ의 소결이 시작되는 온도에서는 이미 상당히 소결이 진행되었기 때문에 휨을 발생할 수 있는 소결 수축력은 그리 크지 않을 것이라 생각된다. 따라서 채널의 폭이 넓은 경우에 warpage가 크게 발생하지만 채널 폭이 좁은 경우는 거의 영향을 미치지 않는다. YSZ-NiO 소결의 경우 소결 개시온도가 YSZ에 비하여 약 50°C 정도 낮아서 YSZ-NiO 전극이 소결 수축이 진행되는 동시에 YSZ 전해질 층 또한 소결이 가능한 온도에 다다른다. 따라서 온도가 증가함에 따라 YSZ-NiO가 먼저 수축하면서 YSZ 전해질 층에 휨을 더 크게 발생하는 것으로 판단된다. 그러나 이러한 휨 현상은 세라믹스의 이종접합에서 많이 발생하는 것이며 porosity의 제어나 승온 속도와 소결 profile을 제어함으로써 다소 개선할 수 있을 것으로 보인다.

그림 8은 전극 층이 1,400°C에서 소결 된 후 모듈의 단면과 표면을 관찰한 전자현미경 사진이다. 그림 (a)의 NiO printed의 경우, 그림 7의 결과에서 확인한 바와 같이 NiO 전극은 소결 온도가 너무 높아 과소결 상태의 단면 사진을 보여준다. 또한, 그림 (b)의 YSZ-NiO printed 전극의 경우, YSZ 분말의 혼합으로 인하여 소결 진행 정도가 (a)에 비하여 느리고 기공이 많이 존재하며 입자의 형상이 뚜렷이 보이는 사진이 관찰된다. 그림 (c)의 double electrode printed의 경우, 두 전극의 층이 확실히 구분되지 않고 있으나 위에 인쇄된 NiO층이 아래 인쇄된 YSZ-NiO printed 층에 비해 소결이 더 진행된 형상을 보여주고 있다. 한편, (d) 그림은 double electrode printed 층의 소결 후 표면 사진이다. 표면은 충분한 porosity가 확보되고

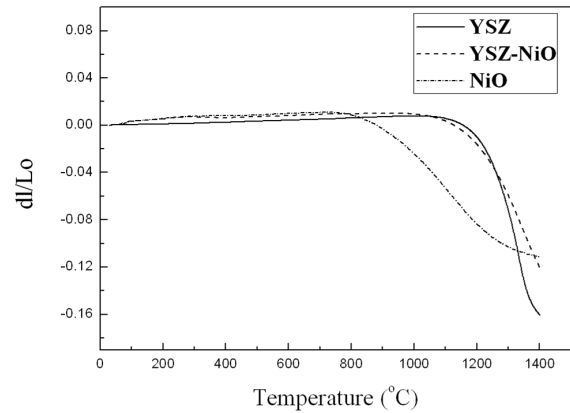


Fig. 7. Shrinkage profiles of electrolyte and electrode materials with the increase of temperature.

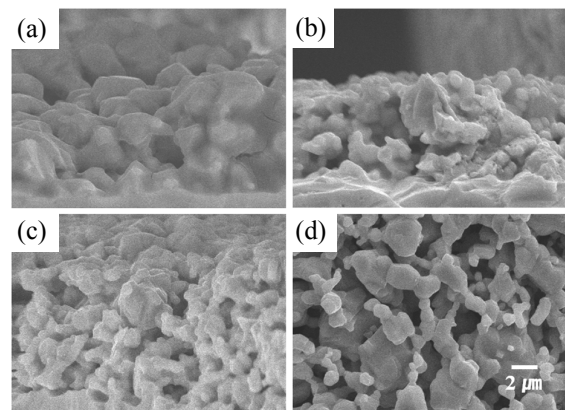


Fig. 8. Microstructures of electrode, (a) NiO printed, (b) YSZ-NiO printed, (c) double electrode printed, and (d) double electrode printed surface.

부분적으로 소결이 충분하여 입자 간 neck의 성장이 충분히 진행된 것을 볼 수 있다.

4. 결론

YSZ 시트를 이용하여 차별화된 구조를 가지는 적층 평판형 SOFC 모듈 제조과정을 진행하였다. 이 과정에서 anode 전극 소재 변화와 채널 폭 변화에 따른 소결체 채널 내의 전해질 휨 현상을 관찰한 결과는 다음과 같다.

1. 전극을 인쇄하지 않고 YSZ 그린 시트만으로 제

작된 모듈의 경우, 물성이 제어된 YSZ 그린 시트를 이용하여 채널 폭이 2,000 μm 인 모듈까지 휨 현상이 없는 채널을 제작할 수 있었다.

2. YSZ 전해질에 NiO, YSZ-NiO 그리고 두 전극을 double 인쇄하여 제작된 모듈을 소결한 결과, YSZ-NiO printed의 경우가 NiO printed 보다 더 많은 warpage가 발생하였다. 그리고 double electrode printed의 경우 YSZ-NiO의 경우와 유사한 휨 현상을 나타내었다.

3. 모듈의 채널에서 발생한 휨 현상은 성형체 제작 공정에서 발생한 것이 아니라 소재의 소결 시 수축 거동의 차이에서 발생하며, SOFC에 사용되는 NiO, NiO-YSZ 전극의 double printed의 경우, 약 1,000 μm 채널에까지 심각한 휨 현상 없이 모듈을 제작할 수 있을 것으로 판단된다.

REFERENCES

- [1] S. M. Haile, *Acta Mater.*, **51**, 5981 (2003).
- [2] Q. A. Huang, R. Hui, B. Wang, and J. Zhang, *Electrochim. Acta.*, **52**, 8144 (2007).
- [3] N. Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 563 (1993).
- [4] H. Moon, S. D. Kim, S. H. Hyun, and H. S. Kim, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33**, 1758 (2008).
- [5] N. M. Sammes, Y. Du, and R. Bove, *J. Power Sources*, **145**, 428 (2005).
- [6] E G & G Technical Services, Inc., *Fuel Cell Handbook, 6th ed.*, (U. S. Department of Energy, West Virginia, 2002) p. 215.
- [7] N. M. Sammes, R. Bove, and Y. Du, *J. Mater. Eng. Perform.*, **15**, 463 (2006).
- [8] R. N. Singh, *J. Mater. Eng. Perform.*, **15**, 463 (2006).
- [9] *Development of a High-efficiency Micro Fuel Cell Module*, <http://www.aist.go.jp> (2009).
- [10] H. S. Shin, D. H. Yeo, Y. W. Hong, J. H. Kim, and S. O. Yoon, *Korea Patent*, 10-2011-0026944 (2011).
- [11] Q. Chang, X. Wang, J. E. Zhou, Y. Wang, and G. Meng, *Adv. Mater. Res.*, **156**, 262 (2011).