

## 마이크로 원통형 SOFC 특성평가: 집전방식에 따른 단위전지의 전기화학적 특성

김 환<sup>1,2</sup> · 이종원<sup>1,2</sup> · 이승복<sup>1,2†</sup> · 임탁형<sup>1</sup> · 박석주<sup>1</sup> · 송락현<sup>1,2</sup> · 신동열<sup>1</sup>

<sup>1</sup>한국에너지기술연구원 수소연료전지연구단, <sup>2</sup>과학기술연합대학원대학교 신에너지기술전공

### Evaluation of Micro-Tubular SOFC: Cell Performance with respect to Current Collecting Method

HWANKIM<sup>1,2</sup>, JONGWON LEE<sup>1,2</sup>, SEUNGBOK LEE<sup>1,2†</sup>, TAKHYOUNG LIM<sup>1</sup>,  
SEOKJOO PARK<sup>1</sup>, RAKHYUN SONG<sup>1,2</sup>, DONGRYUL SHIN<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Hydrogen and Fuel Cell Department, Korea Institute of Energy Research, 102 Gajeong-ro,  
Yuseong-gu, Daejeon, 305-343, South Korea

<sup>2</sup>Department of Advanced Energy Technology, University of Science and Technology, 217 Gajeong-ro,  
Yuseong-gu, Daejeon, 305-350, South Korea

**Abstract** >> This paper presents the characterization of micro-tubular SOFCs using three different anode current collecting methods of inlet current collection (IC), both current collection (BC) and total current collection (TC). The maximum power densities of SOFCs at 750°C using IC, BC and TC were 56 mW/cm<sup>2</sup> (0.43 V, 0.13 A/cm<sup>2</sup>), 236 mW/cm<sup>2</sup> (0.43 V, 0.55 A/cm<sup>2</sup>) and 261 mW/cm<sup>2</sup> (0.43 V, 0.61 A/cm<sup>2</sup>) respectively. It was confirmed by impedance spectroscopy that both the polarization resistance and the ohmic resistance were dramatically increased at SOFC with IC.

**Key words** : Tubular SOFC(원통형 SOFC), Anode-support(연료극 지지체), Current collection(전류 집전)

### 1. 서 론

고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)는 고체상의 세라믹을 전해질로 사용하여 600°C ~ 1000°C의 고온에서 운전함으로써 값비싼 귀금속 촉매를 사용하지 않고도 반응을 가속화시킬 수 있으며, 연료극 측에서의 내부 개질 반응이 가능하여 개질기를 간략화 할 수 있을 뿐만 아니라, 수소 이외에 천연가스 및 석탄가스 등의 다양한 연료를 사용할 수 있

다. 또한, 온도 상승에 따라 이론 효율(등온 변화로 화학에너지에서 전기에너지로 변환할 수 있는 최대 값)은 감소하지만, 반면에 온도 상승에 따라 전기 저항, 전극반응 저항(electrode polarization resistance)은 작아지므로, 온도 상승에 따른 이론 효율의 감소를 보충할 수 있다. 따라서 다른 저온형 연료전지에 비해 높은 효율을 나타낸다.

고체산화물 연료전지는 그 형태에 따라 크게 원통형(tubular type) SOFC와 평판형(planar type) SOFC로 구분되며, 각각 형태에 따른 장단점 특성을 갖게 된다. 그중 원통형 SOFC의 구조는 기체 밀봉이 최소화되고, 내구성이 우수한 SOFC 구조로 평가받고 있

† Corresponding author : sblee@kier.re.kr

[ 접수일 : 2012.1.26 수정일 : 2012.2.15 게재확정일 : 2012.2.24 ]

Copyright © 2012 KHNES

다<sup>4)</sup>. 또한, 최근 활발히 연구되어지는 마이크로 원통형 SOFC는 직경이 감소함에 따라 단위부피당 전력밀도가 높으며, 열응력에 대한 저항성이 매우 우수하다<sup>5)</sup>.

후대성의 장점을 가지고 있는 마이크로 SOFC는 직경이 6mm이하로 제작 된다. 하지만 6mm이하의 직경을 가지는 마이크로 SOFC는 기존 연료극 내부 집전이 용이 하지 않으며, 길이방향으로 저항이 높아져 단위면적당 출력밀도는 저하되기 때문에 집전 특성을 고려하여 최적화하는 것이 필요하다. 이에 집전 방식을 개선하는 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>6-9)</sup>.

본 연구에서는 집전방식이 마이크로 SOFC 성능에 미치는 영향을 평가, 분석하였다. 이를 위해 연료 유입부분 외부 전류 집전(inlet current collection: IC), 연료 유입·배출부분 외부 전류 집전(both current collection: BC), 전체 내부 전류 집전(total current collection: TC) 3가지의 집전 방식으로 단위전지를 제작하였고, 마이크로 원통형 SOFC의 성능 및 전기화학적 임피던스 측정을 통해 비교 분석하였다<sup>10)</sup>.

## 2. 실험방법

### 2.1 단위전지제작

연료극에는 NiO(nickle oxide, 0.8 $\mu$ m, JT.Baker, USA)와 YSZ(8mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped ZrO<sub>2</sub>, 0.3 $\mu$ m, Tosho, Japan) 분말을 이용하여 40vol.% Ni-YSZ가 되도록 정량하였으며, 5wt% activated carbon의 기공형성제를 ethanol 용액에 2주 동안 습식 볼 밀링(ball milling)하여 혼합하였다. 이를 열판에 건조 후 100 $\mu$ m의 체에 체질을 하였다. 체질된 혼합분말을 압출성형을 위해 증류수와 유기바인더, 가소제, 윤활제를 첨가하여 혼련을 통하여 압출용 페이스트를 제조하였다. 혼련된 페이스트를 압출 성형법으로 성형체를 제조하였다. 압출된 원통형 성형체는 표면에 손상을 주지 않기 위하여 70rpm의 속도로 rolling 건조하였다. 혼련과 압출시에 첨가된 용매와 기공형성제를 태워버리기 위해 350 $^{\circ}$ C까지 0.58 $^{\circ}$ C/min.의 승온 속도로 5시간 열처리

하여 남아있는 수분과 첨가물, 바인더를 천천히 연소시키고, 바인더를 완전히 연소시키기 위해 유지시간을 두었다. 750 $^{\circ}$ C까지 1.33 $^{\circ}$ C/min.의 승온 속도로 3시간 열처리하여 기공형성제를 천천히 연소시키고, 기공형성제의 완전 연소를 위해 유지시간을 두었다. 최종적으로 1100 $^{\circ}$ C에서 1.33 $^{\circ}$ C/min.의 승온 속도로 3시간 유지하여 가소결(pre-sintering) 지지체를 제작하였다.

단위전지의 전극을 형성하기 위하여 가소결 공정을 거친 지지체를 Ni의 촉매역할을 향상하기 위해 동일한 조성을 가지는 미세한 연료극 기능성 층을 침지코팅한 후 1.67 $^{\circ}$ C/min.의 승온속도로 1000 $^{\circ}$ C, 3시간동안 열처리하였다. 전해질은 치밀한 막을 얻기 위해 지르코니아계의 가장 높은 이온전도도를 가진 ScSZ(10mol.% scandia-stabilized zirconia)를 진공 슬러리 코팅한 후 1.67 $^{\circ}$ C/min.의 승온속도로 1000 $^{\circ}$ C, 3시간동안 열처리한 후 GDC(Gd<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>, gadolinium doped ceria)를 다시 진공 슬러리 코팅한 후 1.67 $^{\circ}$ C/min.의 승온속도로 1400 $^{\circ}$ C, 5시간동안 공소결(co-firing)하였다. 공기극은 계면에 산화·환원반응이 공기극 전체에 반응하여 분극저항을 줄여주기 위해 전해질과 공기극을 혼합한 LSCF((La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>)/GDC 복합전극을 침지 코팅 2회 한 다음 LSCF를 1회 코팅한 후 1.67 $^{\circ}$ C/min.의 승온속도로 1150 $^{\circ}$ C, 3시간동안 소결하여 두께 1mm, 직경 6mm의 단위전지를 제작하였다.

### 2.2 연료극 집전

접속자 연결재는 전기전도성을 가지는 Ag와 유리를 혼합하여 Ag-Glass 복합페이스트를 제작하였다. 연료극 집전에서의 TC의 집전방법으로는 Ni 펠트(felt)와 Ni 선(wire)을 점용접(spot welding)을 하고 Ni 페이스트를 브러시를 사용하여 Ni 펠트- Ni 선 접합체에 바른 후 내부 집전체로 사용하였다.

IC와 BC의 집전방법으로는 Ag-Glass 복합페이스트와 Ag 페이스트를 브러시 코팅법을 이용하여 코팅한 후 700 $^{\circ}$ C에서 열처리하여 접속자(interconnects)층

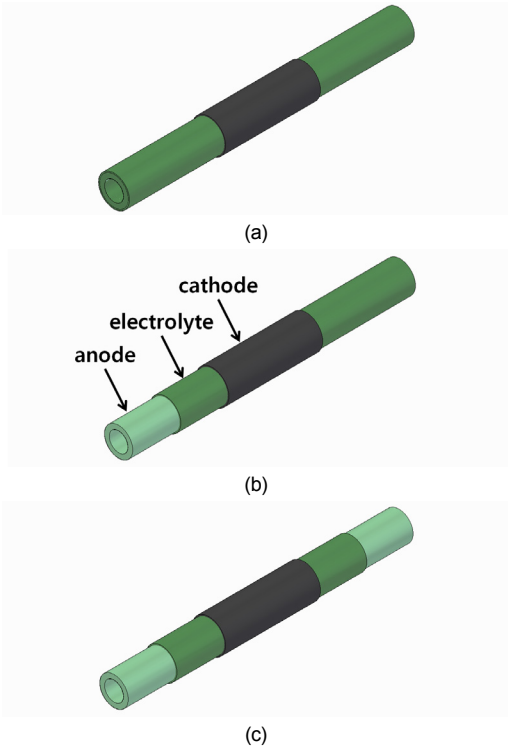


Fig. 1 The schematic diagrams of micro-tubular SOFCs with (a) TC, (b) IC and (c) BC

을 형성하였다. 집전방식에 따른 마이크로 원통형 SOFC를 Fig. 1의 형태로 설계하였으며 Fig. 2의 형태로 제작하였다.

### 2.3 특성평가

마이크로 원통형 SOFC의 지지체의 특성 평가를 위해 미세구조를 관찰하기 위해 소결체를 대상으로 전자주사현미경(scannig electron microscope : SEM)을 이용해 관찰하였고, 마이크로 원통형 SOFC의 단위전지 성능 특성 측정을 위해 전기 로에 단위전지를 설치하고 1.67°C/min 속도로 승온 시킨 후 성능평가를 수행하였다. 이때 연료로는 3%로 가습된 수소와 산화제로는 공기를 주입하였고, DC 전자 부하기(DP-500, Daegil Electronics, Korea)를 이용하여 단위전지에 흐르는 전자부하를 변화시키면서 전류-전압 특

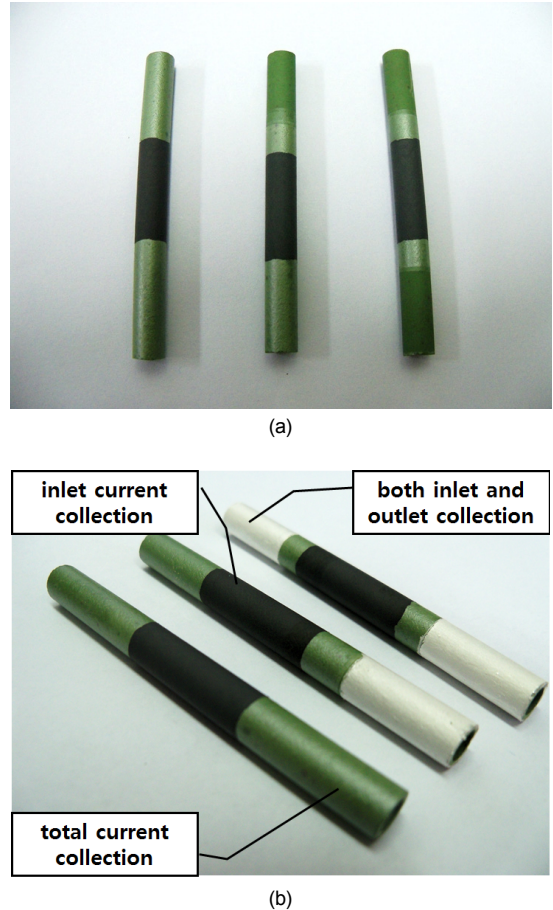


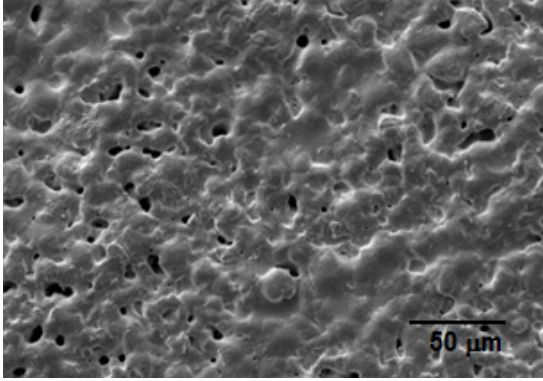
Fig. 2 Micro-tubular SOFCs with different current collecting methods; (a) without interconnect, (b) with interconnect

성을 측정하였다. 또한, 전기화학적 분석을 위하여 교류 임피던스 분석기(1260 Analyzer, Solatron, USA)의 교류 3단자 법을 이용하여 주파수의 변화에 따라 측정된 임피던스 값의 변화를 실수와 허수축 상에 나타내는 Nyquist 플롯을 이용하여 나타내었다.

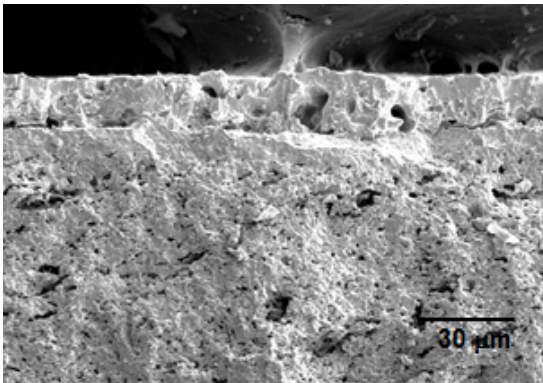
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 미세구조

Fig. 3은 단위전지 접속자의 전자주사현미경 이미지이다. (a)는 접속자 표면 이미지로 미세한 홀이 존재



(a)



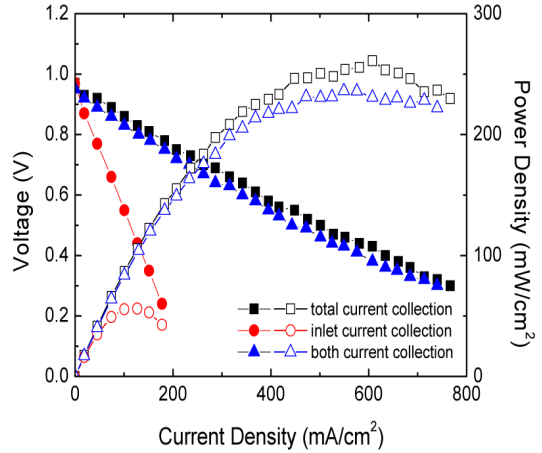
(b)

**Fig. 3** SEM images of micro-tubular SOFC with interconnect; (a) surface, (b) cross-section

하지만, (b)의 접속자 단면 이미지에서 확인하였을 때, Ag의 입자성장이 잘 이루어져 있어 표면의 미세한 홀은 폐기공으로 볼 수 있다. 단면 이미지에서 접속자와 AFL 층과의 입자성장이 이루어져 전기적으로 연결된 것을 볼 수 있었으며, 접속자 층이 치밀하게 이루어져 있는 것을 볼 수 있다. 이는 다공성 연료극 지지체에서 연료의 외부유출을 차단할 수 있다는 것을 의미한다.

### 3.2 i-V 특성평가

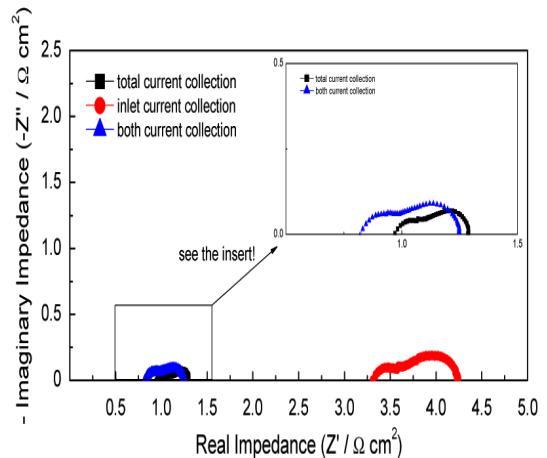
Fig. 4는 전기화학적인 특성을 평가하기 위하여 전극 유효면적  $3.77\text{cm}^2$ 의 서로 다른 연료극 집전방식으로 제조된 단위전지를 작동 온도  $750^\circ\text{C}$ 에서 측정



**Fig. 4** Polarization curves measured on the micro-tubular SOFCs with different current collecting methods

한 성능곡선을 나타낸 것이다. 운전조건으로는 공기극에  $1.5\text{L/min}$ 의 공기를 연료극에는  $\text{H}_2$ 를  $150\text{cc/min}$ 로 흘려주어 측정하였다. IC는  $56\text{mW/cm}^2$  ( $0.43\text{V}$ ,  $0.13\text{A/cm}^2$ ), BC는  $236\text{mW/cm}^2$  ( $0.43\text{V}$ ,  $0.55\text{A/cm}^2$ ), TC는  $261\text{mW/cm}^2$  ( $0.43\text{V}$ ,  $0.61\text{A/cm}^2$ )의 최대출력밀도를 나타내었다.

이 결과 TC는 전류의 집전이 단위전지 전체에서 이루어져 최대 효율성을 보인다. IC는 연료의 흐름 방향에 따라 전류가 입구부분에 많은 사용량을 보이



**Fig. 5** Polarization curves measured on the micro-tubular SOFCs with different current collecting methods

지만 출구부분에서 점차 줄어들게 된다. BC는 연료의 흐름 방향에 따라 전류를 입·출구에서 사용하여 TC와 비슷한 성능을 보인다. 이는 단위전지의 길이 방향으로 저항이 증가되어 성능이 급격히 감소하는 현상을 보였다<sup>9)</sup>. 이를 규명하기 위해 전기화학적 임피던스 분석을 실시하였다.

### 3.3 임피던스분석

Fig. 5은 750°C에서 3가지의 집전방식으로 이용하여 제조된 단위전지의 임피던스 결과를 Nyquist 플롯으로 나타낸 그래프이다.

Nyquist 플롯상 임피던스 반원의 시작점은 단위전지의 ohmic 저항성분을 나타낸다. ohmic 저항은 주로 전해질 저항(ionic conductance), 셀 길이방향의 저항(electronic conductance) 및 도선저항에 의해 결정된다. 본 연구에서는 동일 두께 및 소재의 전해질을 사용하였으며, 도선 또한 동일하게 사용하였기 때문에 ohmic 저항의 차이는 셀 길이방향의 저항성분의 차이 때문에 기인한 것으로 판단할 수 있다.

Fig. 5에서 보이는 것과 같이 BC, TC의 경우에 비해 IC 전류집전의 경우 ohmic 저항 성분이 크게 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 IC 집전의 경우 셀 길이방향의 저항성분이 크게 증가함을 의미한다. 이 결과로 Fig. 4의 I-V 성능 곡선에서도 IC 집전의 경우 가장 낮은 출력밀도를 나타내는 것으로 확인할 수 있다.

또한, BC와 TC에서 분극저항의 크기를 의미하는 임피던스 곡선들의 크기가 비슷하게 나타났다. 반면, IC에서 임피던스 곡선의 크기는 크게 증가하였다. 단위전지에 사용된 전극의 소재 및 전극미세 구조는 동일하기 때문에 분극저항의 크기 차이는 전극의 유효 반응 면적의 차이 때문으로 판단된다. 이는 IC 집전의 경우 셀 길이방향의 저항성분이 크기 때문에 집전체 주변의 전극영역에서 주로 전기화학 반응이 진행되고, 집전체에서 멀어질수록 반응속도(전류밀도)가 떨어진다는 것을 의미한다.

## 4. 결 론

마이크로 원통형 SOFC 연료극 집전방식은 연료극의 지지체가 작아 연료극 집전이 용이 하지 않고, 길이방향으로 저항이 높아 단위면적당 출력밀도는 저하되기 때문에 집전 특성을 고려하여 최적화하는 것이 필요하다.

본 연구에서는 마이크로 원통형 SOFC의 연료극 집전 방식 즉, 유입부분 외부 전류 집전(inlet current collection: IC), 유입·배출부분 외부 전류 집전(both current collection: BC), 전체 내부 전류 집전(total current collection: TC) 3가지의 집전 방식으로 3.77 cm<sup>2</sup>의 단위전지를 제작하였고, 단위전지 성능을 측정하였다. 그 결과 TC와 BC는 IC에 비해 약 5배정도 높은 출력밀도를 보였다. 이는 임피던스 분석법을 통하여 얻어진 3가지의 집전방식의 단위전지의 ohmic 저항과 분극저항 값이 IC의 경우 가장 크게 나타나는 현상으로 설명하였다.

## 후 기

이 논문은 민군겸용기술센터 ‘250W 군용 SOFC 전원개발’ 과제의 지원으로 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

1. G. A. Tompsett, C. Finnerty, K. Kendall, T. Alston, and N. M. Sammes, "Novel applications for micro SOFCs", J. Power Sources, Vol. 86, 2003, p. 376.
2. S. C. Singhal, "Solid oxide fuel cells for stationary, mobile, and military applications", Solid State Ionics, Vol. 152-153, 2002, p. 405.
3. J. Wang, Z. Lü, X. Huang, K. Chena, N. Ai, J. Hua, and W. Su, "YSZ films fabricated by a spin smoothing technique and its application in solid oxide fuel cell", J. Power Sources, Vol. 163, 2007, p. 957.

4. U. J. Yun, J. W. Lee, T. H. Lim, S. B. Lee, S. J. Park, R. H. Song, D. R. Shin and K. S. Han, "Evaluation of Properties and Fabrication of Tubular Supports Segmented-In-Series Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, Vol. 21, No. 3, 2010, p. 214.
5. K. Kendall, "Progress in microtubular solid oxide fuel cells", *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, Vol. 7, No. 1, 2010, p. 1.
6. N. M. Sammes, Y. Du, and R. Bove, "Design and fabrication of a 100W anode supported micro-tubular SOFC stack", *J. Power Sources*, Vol. 145, 2005, p. 428.
7. T. Suzuki, T. Yamaguchi, F. Fujishiro and M. Awano, "Current collecting efficiency of micro tubular SOFCs", *J. Power Sources*, Vol. 163, 2007, p. 737.
8. S. B. Lee, K. S. Yun, T. H. Lim, R. H. Song, S. B. Lee, and D. R. Shin, "Development of anode supported micro-tubular SOFC stack for APU application", *ECS Transactions*, Vol. 7, 2007, p. 187.
9. S. H. Pi, S. B. Lee, R. H. Song, J. W. Lee, T. H. Lim, S. J. Park, D. R. Shin, and C. O. Park, "Effect of glass contents on the electrical and sintering property of  $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$ /glass composite interconnects for solid oxide fuel cells", *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 36, 2011, p. 3735.
10. D. Cui, L. Liu, Y. Dong, and M. Cheng, "Comparison of different current collecting modes of anode supported micro-tubular SOFC through mathematical modeling", *J. Power Sources*, Vol. 174, 2007, p. 246.