

연료극 집전체 최적화를 적용한 원통형 고체산화물 연료전지 단전지 성능 향상

김원제 · 이승복[†] · 송락현 · 박석주 · 임탁형 · 이종원
한국에너지기술연구원 수소연료전지연구단

Development of Tubular Solid Oxide Fuel Cells with Advanced Anode Current Collection

WANJE KIM, SEUNGBOK LEE[†], RAKHYUN SONG, SEOKJOO PARK,
TAKHYOUNG LIM, JONGWON LEE

Hydrogen and Fuel Cell Center, Korea Institute of Energy Research,
102 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 305-343, South Korea

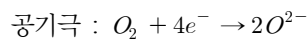
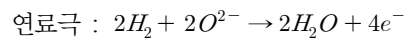
Abstract >> In this study, tubular SOFC unit cell with advanced anode current collector was fabricated to improve the cell performance. First, we prepared two types of single cells having the same manufacture processes such as the same electrolyte, electrode coating condition and sintering processes. And then to compare the developed single cell performance with conventional cells, we changed the anode current collecting methods. From the impedance analysis and I-V curve analysis, the cell performance of advanced cell is much higher than that of conventional cell.

Key words : Solid Oxide Fuel Cell(고체산화물 연료전지), Tubular(원통형), Anode-Support(연료극 지지체), Current Collector(집전체)

1. 서 론

고체산화물 연료전지는 다른 연료전지에 비해 효율이 높고 공해가 적으며, 연료개질기가 필요 없는 장점을 가지고 있으며, 19세기 Nernst에 의해 기본 개념이 정립된 이후 지속적으로 연구개발 되어 지고 있다¹⁻³⁾. 고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell : SOFC)의 기본적인 동작원리를 살펴보면, 고체산화물 연료전지는 기본적으로 수소 및 CO의 산화반응

으로 발전하는 장치이고 연료극 및 공기극에서는 아래와 같은 전극 반응이 진행된다.



즉, 전자는 외부 회로를 거쳐 공기극에 도달하고 공기극에서 발생한 산소이온이 전해질을 통해 연료극으로 전달되어 연료극에서는 수소 또는 CO가 산소이온과 결합하여 전자 및 물 또는 CO₂를 생성한다. 고체산화물 연료전지는 그 형태에 따라 원통형,

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

[접수일 : 2013.10.24 수정일 : 2013.11.20 게재확정일 : 2013.12.31]
Copyright © 2013 KHNES

평판형, 평관형 등으로 나누어진다. 그 중에 원통형 고체산화물 연료전지의 집전 시 단위전지의 연료극 집전 방식에 대한 개선에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다⁴⁾. 종래의 원통형 고체산화물 연료전지의 연료극 집전방식은 니켈 펠트에 니켈 와이어를 용접하여 집전체를 만든 후 접촉저항을 줄이기 위해 전도성 페이스트를 도포하고 단위전지 내부에 말아 넣는 방법으로 집전을 하였다. 그러나 이렇게 집전한 단위전지들을 직렬로 연결하여 스택을 제작한 경우 스택 전체의 저항 값을 계산해보면, 전체 저항 중에서 연료극 집전체의 니켈이 많은 부분을 차지하고 내부저항이 증가하여 스택의 성능을 저하시키는 중요한 요인이 되는 것을 알 수 있다. 그리하여 연료극 집전체와 함께 전도성이 좋은 금속 봉을 삽입하여 단위전지의 연료극을 집전하였고 개선된 연료극 집전체가 없는 단위전지와 비교하여 임피던스와 성능을 측정하였다.

2. 실험 방법

2.1 원통형 연료극 지지체 제작

Ni/YSZ cermet의 연료극 분말을 제조하기 위해서 NiO와 8mol% Y₂O₃-stabilized-ZrO₂ 분말을 정량하여 혼합하였다. 혼합된 분말을 지르코니아(ZrO₂) 불과 에탄올을 첨가하여 볼 밀링(ball-milling)을 하고 건조 후 체분급기를 이용하여 큰 입자를 제거한 후 연료극 분말을 제조하였다. 다공성 연료극 지지체를 얻기 위하여 기공형성제로 carbon black을 사용하였고 제조된 연료극 파우더에 carbon black 5wt.%과 증류수, 바인더, 가소제(DG), 윤활제(cellosol)를 첨가하여 혼련하였다. 혼련된 반죽은 안에 있는 수분들이 고르게 분포되도록 24시간동안 상온에서 숙성하였다. 적당한 점도의 반죽을 얻어야만 압출과 소성과정에서 갈라지고 파괴되는 문제점이 발생하는 것을 방지할 수 있다. 숙성이 끝난 반죽은 압출기를 이용하여 원

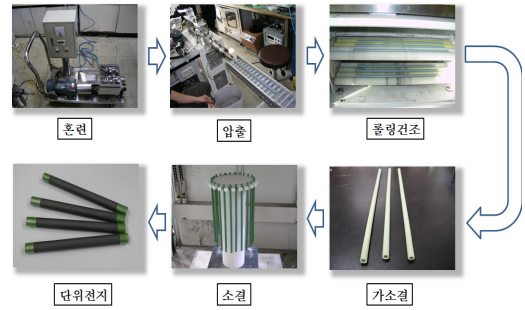


Fig. 1 Fabrication process of tubular SOFCs

통형 지지체를 압출하였다⁵⁾.

압출한 지지체는 균일한 건조를 위해 70rpm의 속도로 rolling 건조하였으며 건조가 완료된 지지체는 1100°C에서 3시간 동안 가소결하여 기공형성제와 첨가물들을 제거하였다.

가소결이 완료된 지지체의 전기적 성능을 향상시키기 위하여 기능성막을 담금 코팅법으로 코팅하였다. 코팅 전에 가소결된 지지체를 다이아몬드 절단기를 사용하여 절단한 후 기능성막의 담금 코팅과 전해질 막의 진공 슬러리 코팅을 위해 연마기를 사용하여 지지체의 양끝 단면을 연마하였다. 연마 후 미리 제조된 기능성막 슬러리를 사용하여 담금 코팅하였다. 기능성막을 코팅함으로써 반응을 할 수 있는 삼상계면이 넓어지기 때문에 전지의 성능을 향상시킬 수 있다. 치밀한 박막의 전해질막을 코팅하기 위해 진공펌프를 이용하여 진공 슬러리 담금 코팅을 하였다. 코팅은 지지체 내부에 진공을 걸어준 상태로 슬러리에 담가 20초 동안 코팅하였다. 공기극 재료인 LSCF(La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ})-GDC(Gadolinium Doped Ceria), LSCF 분말을 각각 유기바인더와 분산제, 용매, 지르코니아(ZrO₂) 불과 함께 볼 밀링 하여 슬러리를 제조하였다. 담금 코팅 장비를 이용하여 LSCF-GDC 2회, LSCF 1회 코팅하였다. 마지막으로 환원과정을 거쳐 원통형 SOFC 단위전지 제조를 완료하였다.

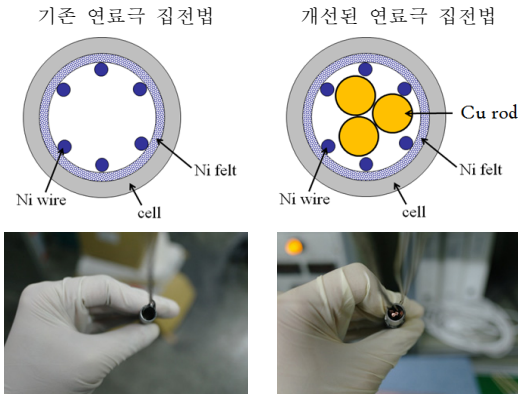


Fig. 2 Fabrication tubular single cell with and without Cu rod

2.2 단위전지 집전

공기극 집전은 실버 메쉬에 실버 선(Φ0.5mm)을 감아서 집전하였다. 셀 외부에 실버 선(Φ0.5mm)을 감은 후에 LSCo (La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃) 페이스트를 도포하여 전기전도도를 높였다. 공기극 쪽에 전류선은 실버 선(Φ1mm)을 사용하여 집전하였다.

연료극 집전은 아래 Fig. 2와 같이 두가지 방법을 사용하였다. 첫 번째 방법은 기존의 연료극 집전법으로 니켈 선과 니켈 펠트를 점용접하여 셀 내부에 말아 넣어 제작 하였으며, 두 번째 방법은 개선된 연료극 집전법으로 먼저 니켈 선과 니켈 펠트를 점용접하여 셀 내부에 말아 넣고, 남은 공간에 전도성이 좋은 구리소재의 봉을 추가로 삽입함으로써 단전지 길이 방향의 ohmic 저항을 낮춰주고자 하였다.

2.3 단위 셀 내부저항 계산

원통형 고체산화물 연료전지를 이용하여 스택을 제작할 경우 스택에 생기는 내부저항의 크기를 계산해 보기로 하였다. 계산결과 길이 20cm, 외경 1cm의 원통형 단전지 16셀을 직렬연결 하여 스택을 제작할 때 Ag 집전체를 사용하는 경우 전체 저항이 0.11Ω 수준인데 반해, 니켈 도선만을 사용하는 경우 내부

저항이 아래 계산과 같이 0.65Ω 수준까지 커지는 것으로 계산되었다.

1) Ag 도선저항 (Ag mesh + Ag wire)

① Ag mesh

$$R_{ohm} = \frac{l}{A\sigma}$$

$$l = 15cm \text{ (유효전극길이)}$$

$$A = 2 \times 0.02 = 0.04cm^2$$

$$\sigma = 1.632 \times 10^7 S/m$$

$$\therefore R = \frac{15}{0.04 \times 1.632 \times 10^5} = 2.298 \times 10^{-3} \Omega$$

$$= 2.298m\Omega$$

② Ag wire

$$R_{ohm} = \frac{l}{A\sigma}$$

$$l = 25cm \text{ (외부 집전선포함)}$$

$$A = \pi r^2 = 3.14 \times 0.05^2 = 0.00785cm^2$$

$$\sigma = 1.632 \times 10^7 S/m$$

$$\therefore R = \frac{25}{0.00785 \times 1.632 \times 10^5} = 1.951 \times 10^{-2} \Omega$$

$$= 19.51m\Omega$$

단전지에 걸리는 저항값은

$$R_{Ag} = 2.298 + (19.51 \div 4) = 7.175m\Omega \text{이다.}$$

그러므로 16셀 스택에서 Ag의 전체저항값은 7.175mΩ × 16 = 114.84mΩ이다.

2) Ni 도선저항 (Ni felt + Ni wire)

① Ni felt

$$R_{ohm} = \frac{l}{A\sigma}$$

$$l = 15\text{cm}$$

$$A = 2 \times 0.03 = 0.06\text{cm}^2$$

$$\sigma = 2.559 \times 10^6 \text{S/m}$$

$$\begin{aligned} \therefore R &= \frac{15}{0.06 \times 2.559 \times 10^4} = 9.769 \times 10^{-3} \Omega \\ &= 9.769\text{m}\Omega \end{aligned}$$

② Ni wire

$$R_{ohm} = \frac{l}{A\sigma}$$

$$l = 25\text{cm}$$

$$A = \pi r^2 = 3.14 \times 0.05^2 = 0.00785\text{cm}^2$$

$$\sigma = 2.559 \times 10^6 \text{S/m}$$

$$\begin{aligned} \therefore R &= \frac{25}{0.00785 \times 2.559 \times 10^4} = 1.244 \times 10^{-1} \Omega \\ &= 124.4\text{m}\Omega \end{aligned}$$

단전지에 걸리는 저항값은

$$R = 9.769 + (124.4 \div 4) = 40.869\text{m}\Omega \text{이다.}$$

그러므로 16셀 스택에서 Ni의 전체저항값은 $40.869\text{m}\Omega \times 16 = 653.904\text{m}\Omega$ 이다.

2.4 성능평가

단위 전지의 성능평가는 전기로에 단위전지를 설치하고 1.7°C/min 속도로 승온시킨 후 성능평가를 실시하였다. 연료는 동일하게 3%가습된 수소를 사용하고 공기극에는 공기를 공급하였다. 그리고 전자부하와 전원 공급장치를 이용하여 전류 밀도를 변화시키면서 전압의 변화를 측정하였다. 측정온도는 700, 750°C에서 하였고 이 때 수소의 유량은 200cc/min 이었고 공기의 유량은 2L/min 이었다.



개선된 연료극 집전체가 들어간 단전지

기본 연료극 집전체가 들어간 단전지

Fig. 3 Performance Evaluation for tubular single cell

2.5 임피던스 측정

위에서 계산한 것처럼 단위전지의 셀 내부저항에 큰 부분을 차지하는 니켈 도선저항이 성능에 미치는 영향을 확인하기 위해 임피던스 분석기(1260 Analyzer, Solatron, USA)를 이용하여 전기화학적 분석을 수행하였다.

측정방법은 두 가지 단위전지 모두 동일하게 3%로 가습된 수소를 사용하고 공기극에 공기를 공급하였다. 측정온도는 700, 750°C로 변화하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 단위전지 온도별 성능평가

Fig. 4는 개선된 연료극 집전체가 들어가지 않은 직경 10mm 원통형 SOFC 단위전지의 온도별(700, 750, 800°C) 성능곡선을 나타낸 그래프이다. 이 때 공기극에는 2L/min의 공기를 공급하고 연료극에는 200cc/min의 수소를 공급해 주었다.

Fig. 5는 개선된 연료극 집전체가 들어간 직경 10mm 원통형 SOFC 단위전지의 온도별(700, 750, 800°C) 성능곡선이다. 마찬가지로 공기극에는 2L/min

의 공기를 공급하고 연료극에는 200cc/min의 수소를 공급해 주었다.

측정결과 개선된 연료극 집전체가 들어간 단위전지의 최대전력밀도가 800°C에서 약 270mW/cm²가 측정되었고 개선된 연료극 집전체가 들어가지 않은 단위전지의 경우 800°C에서 약 230mW/cm²가 측정되었다.

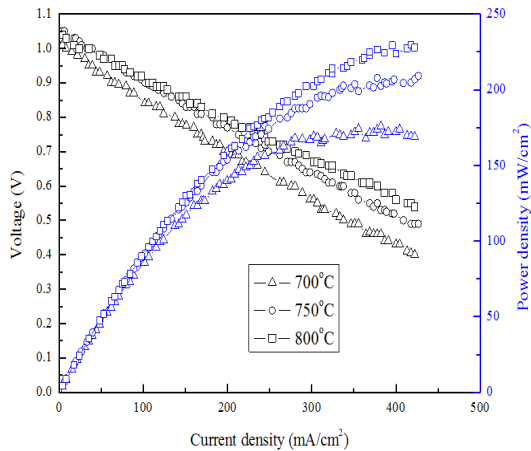


Fig. 4 Cell performance of tubular SOFCs without advanced anode current collector

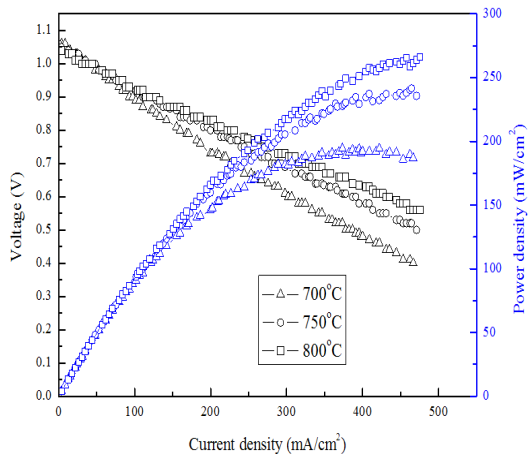


Fig. 5 Cell performance of tubular SOFCs with advanced anode current collector

3.2 단위전지 임피던스 측정

Fig. 6는 OCV(Open Circuit Voltage: 개회로전압) 상태에서 개선된 연료극 집전체가 들어간 원통형 고체산화물 연료전지의 정확한 전기화학적 분석을 위해 임피던스 측정을 한 결과를 Nyquist 플롯으로 나타낸 그래프이다. 복소 평면상에서 2개의 반원을 나타낸 임피던스 곡선은 고주파영역에서 실수부와 교차점인 ohmic 저항성분의 값이며 고주파영역의 반원은 연료극과 공기극의 삼상계면에서의 산화, 환원반

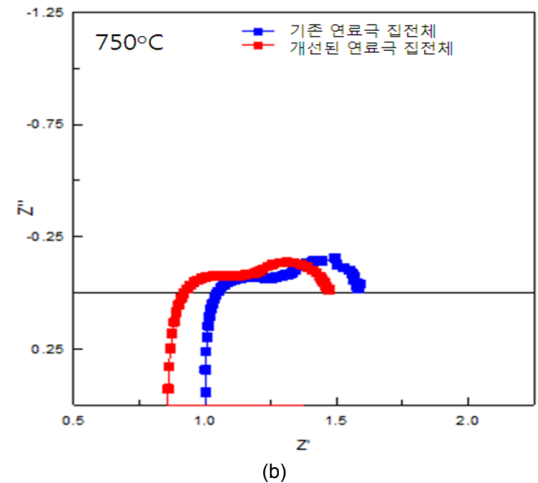
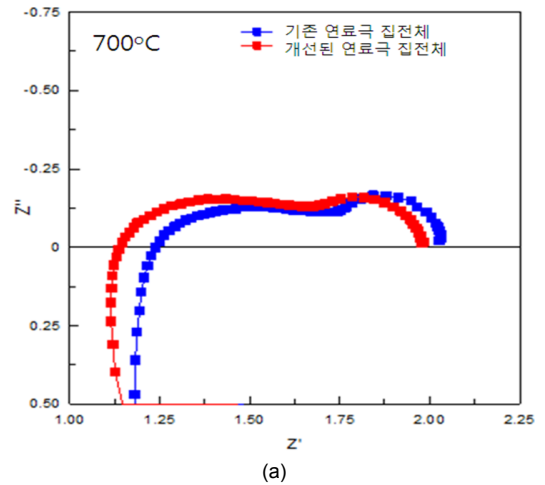


Fig. 6 Impedance spectra for tubular SOFCs with and without advanced anode current collector at different temperatures (a: 700°C, b:750°C)

응과 관계⁶⁻¹⁰⁾되며, 저주파영역의 반원은 지지체의 물질 전달로 인한 농도과전압과 관계된다¹¹⁻¹³⁾.

Fig. 6의 결과에서 알 수 있듯이 동일한 지지체로 제작한 단위전지에 개선된 연료극 집전체 구조를 갖는 단전지의 ohmic 저항이 낮아 지는 것을 확인하였으며, 전체 분극 저항값은 크게 달라지지 않음을 확인할 수 있다. 이는 단전지 길이 방향의 ohm 저항이 내부 집전방법에 따라 달라지고 있음을 의미한다. 하지만 동일한 단전지를 사용했기 때문에 전기화학 반응에 의해 결정되는 분극저항은 변함이 없음을 확인할 수 있다.

이로써 개선된 내부집전체를 사용한 단전지의 I-V 성능이 향상되는 원인이 단전지 내부저항 감소에 기인됨이 확인 되었으며, 이 길이 방향의 내부저항은 단전지 직렬연결 개수에 따라 비례하여 증가하게 되며, 단전지 직렬연결 개수가 증가된 고전압 스택의 경우 개선된 내부 집전체의 성능 개선 효과가 더욱 크게 나타날 것으로 판단한다.

4. 결 론

본 연구에서는 직경 10mm 원통형 고체산화물 연료전지의 성능을 높이기 위해 연료극 집전체를 개선하여 단위전지를 제작하였고 이렇게 제작한 단위전지와 개선된 연료극 집전체를 이용하지 않고 제작한 단위전지의 성능을 비교하였다. 동일한 지지체를 사용하여 동일한 조건으로 단위전지를 제조한 후 개선된 연료극 집전체에 따른 성능을 온도별로 비교한 결과 개선된 연료극 집전체가 들어간 단위전지의 최대출력밀도가 700°C에서 198mW/cm², 750°C에서 248mW/cm², 800°C에서 273mW/cm² 측정되었고 개선된 연료극 집전체가 들어가지 않은 단위전지의 최대출력밀도는 700°C에서 174mW/cm², 750°C에서 219mW/cm², 800°C에서 238mW/cm² 측정되었다. 그리고 연료극 집전체에 따른 반응온도별 전기화학적

임피던스 특성평가를 통해 개선된 연료극 집전체 때문에 셀의 내부저항이 감소하고 그에 따라 셀의 성능이 증가함을 확인하였다.

후 기

본 연구는 민군기술협력진흥센터 ‘250W 군용 SOFC 전원개발’ 과제와 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제(20113020030050)입니다.

References

1. W. Vielstich, H. A. Gasteiger and A. Lamm, "Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications", Vol. 1, John Wiley & Sons, Chichester, (2003).
2. X. Li, "Principles of Fuel Cells", Taylor & Francis Group, USA, (2006).
3. Ryan P. O'Hayre, Suk-won Cha, Whitney Colella, Fritz B. Prinz, "Fuel Cell Fundamentals" pp. 11, Wiley & Sons, New York, (2006).
4. 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, p. 428(2005).
5. W. J. Kim, "Fabrication and Characterization of Anode-Supported Flat-Tube Solid Oxide Fuel Cell with Interconnect Coating Layer", 2011.
6. M.J.L. Østergård and M. Mogensen, "Ac impedance study of the oxygen reduction mechanism on La_{1-x}Sr_xMnO₃ in solid oxide fuel cells", Electrochimica Acta, Vol. 38, p. 2015(1993).
7. N. Wagner, W. Schnurnberger, B. Müller and M. Lang, "Electrochemical impedance spectra of solid-oxide fuel cells and polymer membrane fuel cells", Electrochimica Acta, Vol. 43, p. 3785 (1998).
8. M. Lang, T. Franco, G. Schiller and M. Wagner,

- “Electrochemical characterization of vacuum plasma sprayed thin-film solid oxide fuel cells (SOFCs) for reduced operation temperatures”, *J. Applied Electrochemistry*, Vol. 32, p. 871(2002).
9. M. Cimenti, V.I. Birss and M. Hill, “Distortions in electrochemical impedance spectroscopy measurements using 3-electrode methods in SOFC. II. Effect of electrode activity and relaxation times”, *Fuel Cells*, Vol. 7, p. 377(2007).
 10. B. K. Park, J. W. Lee, S. B. Lee, T. H. Lim, S. J. Park, R. H. Song, W. B. Im, and D. R. Shin, “La-dopedSrTiO₃ interconnect materials for anode-supported flat-tubular solid oxide fuel cells”, *Int. J. Hydrogen Energy*, p. I-9(2012).
 11. H. J. Son, T. H. Lim, S. B. Lee, D. R. Shin, R. H. Song and S. H. Kim, “Effect of anode support thickness on the performance of tubular SOFCs”, *ECS Transactions*, Vol. 7, p. 543(2007).
 12. N. Shikazono, Y. Sakamoto, Y. Yamaguchi and N. Kasagi, “Microstructure and polarization characteristics of anode supported tubular solid oxide fuel cell with co-precipitated and mechanically mixed Ni-YSZ anodes”, *J. Power Sources*, Vol. 193, p. 530(2009).
 13. R. Campana, R.I. Merino, A. Larrea, I. Villarreal and V.M. Orera, “Fabrication, electrochemical characterization and thermal cycling of anode supported microtubular solid oxide fuel cells”, *J. Power Sources*, Vol. 192, p. 120(2009).