

Slurry coating 법에 의한 고체 산화물 연료전지제조와 발전특성 연구
 (A study of generation characteristics and fabrication of SOFC
 by slurry coating method)

충남대학교 금속공학과 조통래, 강길구

1. 서론

본 연구에서는 연료전지에서 고체 전해질형 연료전지를 Slurry coating법으로 박막 YSZ의 고체 전해질형 연료전지를 제조하고 그 발전 특성을 조사함으로써 보다 고효율의 연료전지를 만드는 방법을 연구함을 그 목적으로 한다.

2. 실험방법

2-1 시료제작

2-1-1. NiO-YSZ Support의 제작

NiO분말 20 wt%와 1300°C, 13hr 소결한 YSZ분말 80 wt%을 기계 혼합하고 분산제로서 Methyl cellulose를 혼합하여 140 mesh정도로 입자를 조절한 후 수성의 slurry로 하여 Gypsum mold로 casting하고 건조한 다음 1400°C에서 5hr 소결을 행하여 다공질의 NiO-YSZ Support를 만들었다.

2-1-2. YSZ thin film의 제작

YSZ분말과 6wt%의 ethanol과 분산제로서 첨가제를 넣고 혼합하여 Slurry를 만들어 여기에 NiO-YSZ를 doping을 하는데 이를 10회 반복 후, 1450°C에서 1hr동안 선소결(Pre-sintering)을 하고 다시 이를 5회 반복하여 최종적으로는 1450°C, 10hr 소결하여 YSZ thin film을 제조한다.

2-1-3. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ 의 제작

Perovskite-type의 LSM은 $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 0.6 : 0.4 : 1의 비로 하여 전자천평으로 정확히 측정하여 증발그릇에 넣고 가열 교반하고 충분한 양의 증류수로 녹인다. 그런 후 증류수를 증발시키고 열분해한다. 열분해가 종료 후 알루미늄이나 분체로 분쇄하고 도가니로 옮겨 로에서 850 ~ 900°C에서 3시간 소성(Calcination)한다.

2-2. 실험방법

양극을 Ni-YSZ으로 하고, 음극을 LSM으로 하여 단위전지를 만들고, 전해질을 YSZ으로 하여서 직경 3cm, 길이 5cm의 단위전지에 Pt 선과 Pt mesh, Pt paste로 전극을 연결하여 단위전지의 I-V를 측정하였다. 측정은, 시료에 참조극(Reference)을 시료의 일부분에 부착시키고 참조극에 대한 작용극의 전위를 읽었다. Current-interrupt법은 측정기기로 함수발생기(岩通電子KK제, PG 330), Galvanostat(北斗電工KK제, HA-301), Digital storage oscilloscope(岩通電子KK제, SS5802)를 이용하였다.

교류임피던스법의 장치는 주파수특성분석기(NF회로설계 Block KK, S-5720C)와

Potentiostat를 이용하였다. 주파수 분석장치의 제어와 데이터의 판독, 처리 등은 GP-IB로 On-line화한 Computer를 이용하여 행하였다. 발전시에 있어서 측정은, 단자간 전압이 약 500mV과 인가전압 10mV이하, 주파수영역 1000 KHz ~ 100 μ Hz에서 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Slurry coating 법에 의해 제작한 고체 전해질 연료전지를 발전 특성을 실험한 결과 음극은 air분위기, 양극 분위기는 H₂ 500ml, N₂ 300ml를 흘려 보내고 1000°C에서 실험을 행하였다. 전극 면적 4.7cm²이었다. 개회로 전압은 1.04V정도로 이론 기전력 값과 거의 같은 값을 나타낸다. cole-cole plot를 보면 분극저항은 전압의 감소에 대하여 작게 되는 것에 비해 전해질 저항은 대개 일정한 값을 갖게 되었다. 또 분극저항에 대해서 보면 최초의 고주파측, 저주파측인 2개의 산이 전압의 감소와 함께 저주파측이 보이지 않게 되었다. 이것으로 부터 분극저항은 주파수에 의해 강한 영향을 받고 있다고 생각된다. 또한 수소극에 유입되는 가스의 합은 일정하게 유지하면서 H₂와 N₂유량을 각각 틀리게 하였을 경우 언제 가장 좋은가를 알아보기 위하여 실험을 행하여 본 결과 H₂ 500ml N₂ 300ml일 경우가 가장 좋은 결과를 얻었다. 이를 보면 먼저 수소 유량의 감소와 동시에 개방회로가 감소하게 된다는 것을 알게 되었다. 또 수소 유량이 200ml/min보다도 작게 되지 않게 될 때 이것에 의해 많은 때와는 다른 특성을 갖게 된다고 기대된다.

4. 결론

- (1) YSZ박막은 Slurry coating법에 의해 다공성의 La_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃(LSM)과 Ni-YSZ위에 제조하였다. 이 방법으로 만든 전해질은 1000°C에서 이론기전력(OCV)을 얻을 수 있을 만큼 충분히 치밀하였다.
- (2) Slurry coating한 YSZ 박막의 전지는 전극면적 4.7cm², H₂ 500ml N₂ 300ml에서 개회로전압이 1.04V로 이론기전력(1.1V)에 근접하였다.
- (3) I-V곡선의 기울기는 전지 전체의 저항에 해당한다. 전체 저항은 Current interruption법에 의해 iR-drop과 전극의 과전압으로 분리했다. iR-drop는 전극의 과전압과 비교하여 대부분의 전체 저항의 원인이 되었고 양극의 과전압이 음극의 과전압보다 크다.
- (4) 복수 임피던스를 측정하여 보면 $R_c = 0.043\Omega \cdot \text{cm}^2$, $R_a = 0.036\Omega \cdot \text{cm}^2$ 이고 $R_a < R_c$ 이다.
- (5) H₂와 N₂의 유량을 다르게 할 경우 H₂ 500ml, N₂ 300ml에 가장 높은 값을 나타내었다.