

# 평판형 고체산화물 연료전지 제조 및 특성 연구

송락현<sup>○</sup>, 이병록, 김창수, 신동열  
한국에너지기술연구소

## Fabrication and Characterization of Planar Solid Oxide Fuel Cell

Rak-Hyun Song, Byung-Rok Lee, Chang-Soo Kim,  
and Dong-Ryul Shin  
Korea Institute of Energy Research

### ABSTRACT

Solid oxide fuel cell(SOFC) is an electrochemical energy device which converts the free energy of fuel gas directly to electric energy. SOFC has several distinct advantages over other types of fuel cells: no use of noble metals, no requirement of a reformer, no problem of liquid electrolyte management, and no problem of corrosion by liquid electrolyte. In this study, we have investigated the cell components and the single cell of the planar SOFC fabricated by composite plate process, in which green films of electrolyte, anode and cathode were co-fired. The planar SOFCs were tested and the cell performance characteristics was evaluated by using electrochemical methods.

### 1. 서론

고체산화물 연료전지는 연료기체가 소유하고 있는 화학에너지를 전기화학반응에 의해 직접 전기에너지로 변환시키는 에너지 변환 장치이다. 고체산화물 연료전지의 특성은 인산형 및 용융탄산염형 연료전지 등 다른 연료전지에 비해 효율이 높고 공해가 적으며, 연료개질이 필요없고 복합발전이 가능하다는 것이다. 연료전지의 원리는 1839년 영국 Grove 경에 의해 최초로 수용액인 황산전해질에서 보고되었으며[1], 고체산화물의 경우는 1899년 Nernst 이론의 발견 후 Baur과 Preis 에 의해 최초로 고체산화물 연료전지의 운전이 보고되고 있다[2]. 이 연료전지는 기하학적인 모양에 따라 원통형, 평판형, 일체형 등으로 나누어진다. 이 가운데 원통형 연료전지의 기술이 가장 많이 개발되어져 있으며, 그 뒤를 이어 평판형이 빠른 속도로 연구개발이 진행되고 있는 실정이다[3].

본 연구에서는 고체산화물연료전지의 기반기술을 확보하기 위해 평판형 고체산화물 연료전지를 제조하여 단위전지의 성능특성을 분석하였다. 이를 통하여 단위전지를 구성하고 있는 공기극, 연료극, 전해질, 연결체 및 기체밀봉체

의 제조기술을 확보하고 나아가 스택의 기본이 되는 단위전지 제조기술을 개발하고자 하였다.

### 2. 실험방법

공기극 재료로는 LaSrMnO<sub>3</sub>(LSM)를 사용하였다. LSM은 공석출법(co-precipitation method)을 사용하여 제조하였으며, 원료시약은 Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, SrCO<sub>3</sub> + HNO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용액을 사용하였다. 이 용액들을 혼합한후 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + EtOH 용액에 부어서 금속원소들을 석출시킨다. 석출된 수산염(oxalate)들은 상온~50℃ 범위에서 건조시키고 5시간, 800~1000℃ 에서 하소(calcination)시켰다. 제조된 LSM은 통상 1100~1200℃ 범위의 소결온도에서 소성시키는 것이 바람직하다.

연료극은 연료의 전기화학 반응위치를 제공하는 역할을 한다. 그래서 연료극은 환원성 분위기에서 안정하고 연료가스에 대한 충분한 촉매성 및 전자전도도를 갖고 있어야 한다. 이러한 요구조건들을 만족하는 재료가 Ni-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilized ZrO<sub>3</sub> (YSZ)의 서멧이다. 본 연구에서는 이 재료를 이용하여 연료극을 제조하였다.

Ni 서멧의 제조는 NiO 와 YSZ 또는 NiCO<sub>3</sub> 와 YSZ 의 혼합물로부터 만들었다. 먼저 NiO 와 YSZ 분말을 혼합한 후 약 1주일 불밀링을 하였다. YSZ 와 NiO 의 균일한 혼합을 확인한 후 에탄올을 첨가하고 다시 불 밀링을 하였다. 그 다음 대기중에서 건조하고 550℃에서 건조시킨 후 분말을 제조하였다. 이 결과 얻어진 분말은 Ni 금속으로 37% 부피가 포함된 Ni-YSZ 서멧이었다.

고체산화물 연료전지의 전해질은 공기극과 연료극사이의 이온 도체 역할을 수행한다. 그래서 전해질은 환원성과 산화성 분위기에서 안정해야 한다. 전해질을 결정하는 인자들로써 양쪽 분위기에서 물리화학적 안정성, 이온전도성, 다른 구성재료와의 반응성, 열팽창계수, 기공율, 고강도, 제조성, 경제성 등이 있다. 현재 가장 많이 이용되는 소재는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub> 이다. 본 연구에서는 Tosoh 에서 상용으로 판매되고 있는 8 mol% YSZ를 전해질로서 사용하였다.

연결재를 결정하는 주요 변수들은 물리화학적 안정성, 전자전도도, 다른 구성재료와의 반응성, 열팽창계수, 기공율, 기계적성질, 제조성 및 경제성 등이다. 본 연구에서 고려 대상이 된 연결재는 상기의 조건에 적합한 순수한  $\text{LaCrO}_3$ , 도핑된  $\text{LaCrO}_3$  및 내열성 금속 등이었다.

$\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_3$  연결재는  $\text{LaSrCrO}_3$  와  $\text{LaCrO}_3$  연결재와는 달리 공석출법으로 제조하였다. 각 금속 원소를 함유한 질산염을 화학적 양분비로 혼합한 후, 이 용액을 수산화(oxalic acid)과 에탄올 혼합용액에 부어서 금속원소들을 수산화물로 석출시켰다. 그 다음 에탄올은 상온에서 휘발시킨 후  $1000^\circ\text{C}$ , 5시간 동안 4번 소성시켰다. 이 때 얻어진 상들은 제2상으로  $\text{CaCrO}_4$  와  $\text{La}_2\text{Cr}_2\text{O}_6$  를 포함하고 있다. 이 분말을  $1300^\circ\text{C}$  에서 소성하면 상대밀도 95%인  $\text{LaCaCrO}_3$  단일상이 얻어진다. 최종적으로 제2상은  $\text{CaO}$  가 소량 존재하게 된다.

금속 연결재로서는 Cr 기저금속과 Inconel 600 이 사용되었다. Inconel 600은 상용시판되는 소재를 사용하여 가스채널을 기계 가공한 후 연결재로서 사용하였다. 그러나 금속 Inconel 600 은 Ni 기저합금이기 때문에  $1000^\circ\text{C}$  운전 온도에서 취약한 재료이다. 비록 이 금속이 현재까지 개발된 최고의 내열성 금속소재이기는 하나  $1000^\circ\text{C}$  의 산화성 분위기에서 내산화성이 매우 약하다. 또한 열팽창 계수가 약  $18 \times 10^{-6} \text{ cm/cm} \cdot \text{K}$  로 매우 크기 때문에 다른 구성재료와 열팽창계수의 차이로 인해 전지내부에 균열을 생성시키기도 한다. 전지내부의 균열 생성은 전지 성능을 급격히 감소시키기 때문에 매우 위험한 요소가 된다. 이러한 열팽창 계수 차이 및 내산화성을 극복하기 위해 본 연구에서는 Cr 기저합금이 고려되었으며, Cr 분말에  $\text{LaCrO}_3$  분말을 첨가시켜 연결재를 제조하였다. 이 재료는 XRD 로 각 상들의 균일한 혼합을 확인하였으며, 현재 열팽창계수 측정 및 내산화성 시험중에 있다.

제조된 전해질, 전극, 연결재를 이용하여 단위전지를 제조하였다. 두 종류의 단위전지를 복합 박막법으로 제조하였으며, 하나는 전해질과 연료극의 2층 공소결로 제조한 것이고 다른 하나는 전해질, 연료극 및 공기극의 3층 공소결로 제조한 것이다. 모든 green film은 닥터 블레이드법으로 제조하였다. 전해질 및 전극 슬러리는 분말, PVB, Triton-X, fish oil, toluene 및 isopropyl alcohol 의 유기물을 첨가하여 24시간동안 불필로 혼합하여 제조하였다.

2층 공소결 단위전지(co-fired cell of two layers)는 연료극쪽에 다공성의 기체확산지지체를 부착시켰으며, 3층 공소결 단위전지(Co-fired cell of three layers)는 연료극 및 공기극 양쪽에 기체 확산 지지체를 부착시켰다. 기체 확산 지지체는 전해질 YSZ와 비슷한 수축율(shrinkage)을 주기 위해 폴리우레탄에 YSZ 슬러리를 함침시켜 제조하였다. 또한 green film 들은 2층 공소결 단위전지의 경우 전해질과 연료극 순으로 닥터 블레이드 하였으며, 3층공소결의 경우 연료극, 전해질 및 공기극순으로 닥터 블레이드하였다.

Green film으로 제조된 모든 단위전지는 대기중  $1380^\circ\text{C}$ 에서 3시간 소결하였으며, 소결된 단위전지의 크기는  $10.8 \times 7.7\text{cm}^2$  이고 수축율은 23% 이었다. 다공성지지체에 전자전도도를 주기 위해 첨가적인 처리를 수행하였다. 연료극쪽의 기체확산 지지체는 NiO 슬러리를 함침시키고 공기극쪽의 기체확산지지체는 LSM 슬러리를 함침시켰다. 그 다음  $1380^\circ\text{C}$ 에서 다시 소결하였다. 이러한 공정후 3층 공소결 단위전지는 전해질, 공기극, 연료극으로 구성된 완전한 단위전지가 되나, 2층 공소결 단위전지는 공기극층이 없는 상태가 된다. 그래서 2층 공소결 단위전지의 경우 공기극을 만들기 위해 LSM 슬러리를 패인팅한 후 대기중  $1250^\circ\text{C}$ 에서 5시간 소결하였다.

본 연구에서는 면적이 다른 두가지 형태의 단위전지를 시험하였다. 하나는  $83\text{cm}^2$  면적으로 제조한 단위전지의 일부를 잘라서  $1.25\text{cm}^2$ 의 소형 단위전지를 제조한 후 성능시험을 수행하였다. 다른 하나는  $83\text{cm}^2$ 의 단위전지를 그대로 연결재와 기체 매니폴드를 부착시켜 전지성능 시험을 수행하였다. 소형 단위전지의 경우 연료로는 3% 수분을 함유한 수소를 사용하였으며, 산화제로는 공기를 사용하였다. 이 시험에 공급된 수소 및 공기의 유량은 각각  $50 \text{ cc/min}$  및  $500 \text{ cc/min}$  이었다.  $83\text{cm}^2$ 의 대면적 단위전지는 두 종류의 연결재를 사용하여 시험하였다. 하나는 세라믹 연결재이고 다른 하나는 금속 연결재이다. 단위전지의 성능 시험장치는 단위전지를 운전온도인  $1000^\circ\text{C}$ 로 상승시키고 운전동안 이 온도를 유지시키기 위해 전기로를 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

평판형 고체산화물 연료전지 본체를 만들기 위해서는 먼저 평평한 형태의 평판형 단위전지를 만들어야 한다. 휘어진 단위전지를 펴기 위해서 편평화처리를 수행하였다. 편평화처리는  $1380^\circ\text{C}$ 에서 온도 상승속도 및 하중을 변화시키면서 행하였다. 가열속도  $45^\circ\text{C/h}$ 에서  $318 \text{ Pa}$ 로 하중을 가하였을 때 단위전지는 편평하게 되지 않았으며, 하중이  $483 \text{ Pa}$  일때 단위전지는 부분적으로 편평하게 되었다. 하중을  $637 \text{ Pa}$  및  $802 \text{ Pa}$  로 더욱 가하였을 때 매우 편평한 단위전지를 얻을 수 있었다.

2층 공소결한 단위전지의 성능은  $608 \text{ mV}$ ,  $328 \text{ mA/cm}^2$  이었으며, 전류단락법으로 구한 iR drop을 제외할 경우 단위전지 성능은  $920 \text{ mV}$ ,  $430 \text{ mA/cm}^2$ 에서  $400 \text{ mW/cm}^2$  이었다. 3층공소결 단위전지의 성능은  $500 \text{ mV}$ ,  $40 \text{ mA/cm}^2$ 에서  $20 \text{ mW/cm}^2$  이었으며, iR drop을 제외시킬 경우 성능은  $750 \text{ mV}$ ,  $70 \text{ mA/cm}^2$ 에서  $53 \text{ mW/cm}^2$  이었다. 전반적으로 단위전지의 iR drop 은 매우 큰 편이며, 2층 공소결한 경우 보다 3층 공소결한 단위전지의 iR drop 이 더 크다. 3층 공소결한 단위전지의 iR drop 이 더 큰 이유는 2층 공소결한 단위전지에 비해 3층공소결 전지는 공기극의 기체확산 지지체가 하나 더 부착되어 있기 때문인 것으로 생각된다. 즉 첨가적으로 형성된 공기극의 기체 확산전극은 전지내부저항을 증가시켜 iR drop을 증가시키기 때문이다.

1.25cm<sup>2</sup>의 소형 단위전지를 시험한 결과 3층 공소결 전지에 비해 2층 공소결 전지의 성능이 우수하였다. 그래서 2층 공소결 전지를 사용하여 83cm<sup>2</sup>의 대면적 단위전지시스템을 구성하였으며, 바이폴라판으로는 LaCaCrO<sub>3</sub>의 세라믹재와 금속제인 Inconel 600의 두종류를 사용하였다. 그림 1은 세라믹 및 금속 바이폴라판을 사용한 대면적 단위전지시스템을 각각 나타내었다. 세라믹 연결재의 경우 반응기체는 cross flow로 흐를 수 있도록 설계하였다. 이 경우 반응기체 채널을 설치하는 대신 연료극측은 다공성 Ni felt, 공기극측은 다공성 LSM 판을 삽입하여 반응기체가 균일하게 공급되도록 하였다. 금속 연결재를 사용한 단위전지시스템의 경우, 반응기체는 counter flow로 흐를 수 있도록 설계하였으며, 반응기체를 전국내로 균일하게 배분시키기 위해 마디를 가진 선형 모양의 기체공급 채널을 설치하였다. 또한 이 단위전지 시스템은 많은 양의 기체 밀봉재를 필요로 하기 때문에 YSZ 분말과 세라믹 밀봉재를 혼합하여 밀봉재로 사용하였다.

그림 2는 대면적 단위전지의 성능을 나타내고 있다. 단위전지의 겉보기 면적은 83cm<sup>2</sup>이었으며, 전극반응의 유효 면적은 50 cm<sup>2</sup> 이었다. 1994년 12월에 측정된 단위전지는 연결재로 세라믹소재를 사용하였으며, 전지성능은 0.5V, 1.7A 이었다. 1995년 12월에 측정된 단위전지는 연결재로 내열성 금속재를 사용하였으며, 전지성능은 0.6V, 4.5A 이었다. 두 경우 모두 2층 공소결 단위전지를 사용하였기 때문에 전지 성능의 차이는 연결재와 반응기체 흐름의 차이에 기인하는 것으로 판단된다. 세라믹 소재를 연결재로 사용한 경우 세라믹 자체의 취약한 성질로 인해 균열이 발생하기 쉬우며, 단위전지 시험후 관찰한 결과 세라믹 연결재에 다량의 균열이 생성되었다. 이것은 연료전지 운전동안 발생한 열이 열전도도가 작은 세라믹 연결재로 통해 빨리 제거되지 않고 연결재내에 열응력을 생성시켰기 때문인 것으로 생각된다. 또한 세라믹 연결재를 사용한 단위전지의 경우 기체흐름이 cross-flow이기 때문에 counter-flow인 금속 연결재의 단위전지에 비해 전극면에서의 반응이 불균일하게 일어날 수 있으며, 이러한 차이에 의해 낮은 성능이 나타날 수 있다.

금속 연결재를 사용한 경우 세라믹 연결재를 사용한 경우에 비해 전지성능이 우수하게 나타났으나, 단위전지 시험 후 금속연결재를 관찰해 본 결과 산화피막이 대량 형성되어 있었다. 장시간 연속운전할 경우 이러한 산화피막으로 인해 전지수명은 급속히 감소할 것으로 판단된다. 따라서 앞으로의 과제로서 내산화성을 갖는 새로운 내열성 금속 연결재의 개발이 요구된다. 또한 현재 사용된 Inconel 600의 금속 연결재는 열팽창계수가  $18 \times 10^{-6}$  cm/cm.K 이기 때문에 전해질 YSZ에 비해 매우 높은 편이다. 이러한 열팽창계수의 차이는 단위전지내부에 커다란 응력을 발생시켜 단위전지의 구성요소에 균열을 발생시킨다. 그래서 금속 연결재의 커다란 열팽창계수로 인한 문제를 방지하기 위해서는 열팽창계수가 작은 새로운 금속소재의 개발이 요구된다. 이러한 관점에서 Cr 합금이 매우 유망한 것으로 생각되며, 현재

금속 연결재를 개발하기 위해서 Cr-LaCrO<sub>3</sub>의 서멧에 관한 연구가 진행 중에 있다.

#### 4. 결론

- 1) 83 cm<sup>2</sup>의 면적을 갖는 평판형 고체산화물 연료전지를 성공적으로 제조하였다.
- 2) 2층 공소결한 단위전지의 성능은 608 mV, 328 mA/cm<sup>2</sup> 이었고 3층공소결 단위전지의 성능은 500 mV, 40 mA/cm<sup>2</sup> 이었다. iR drop을 제외할 경우 단위전지 성능은 2 및 3층 공소결의 경우 각각 400 mW/cm<sup>2</sup> 와 53 mW/cm<sup>2</sup> 이었다.
- 3) 2층 공소결한 단위전지를 사용하여 83 cm<sup>2</sup>의 대면적 단위전지 시스템을 구성하고 성능시험을 수행하였으며, 최고 전지성능은 0.6V, 4.5A 이었다. 세라믹 연결재를 사용한 경우에 비해 금속연결재를 사용했을때 높은 전지성능을 나타내었다.

#### 참고문헌

1. W. R. Grove. Phil. Mag. S.3, 1939.
2. E. Baur and H. Preis, Z. Elektrochem., 1937.
3. D. T. Hooie, Proc. 3rd Intern. Sym. SOFC, Eds. S. C. Singhal and H. Iwahara, 1993.

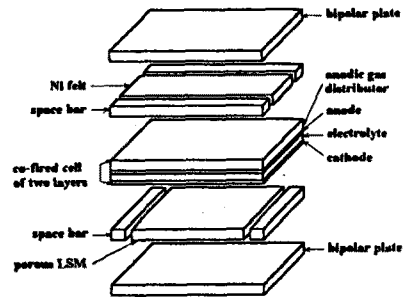


그림 1 세라믹 및 금속 연결재로 구성된 단위전지 시스템.

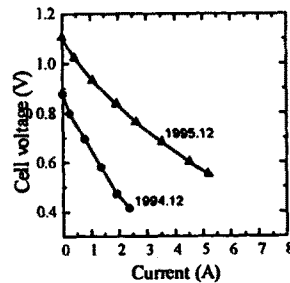


그림 2 세라믹 및 금속 연결재로 구성된 대면적 단위전지 성능 특성.