

## 원통형 고체산화물 연료전지 기술개발

## Development of Tubular SOFC

손락현, 송근숙\*, 김종희\*\*, 유승호, 백동현, 신동열  
 한국에너지기술연구원, \*충남대학교, \*\*연세대학교

## 1. 서론

고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)는 연료기체가 소유하고 있는 화학에너지를 전기화학반응에 의해 직접 전기에너지로 변환시키는 에너지 변환 장치로 무공해, 고효율의 최첨단 발전시스템이다[1]. 1000°C의 고온에서 작동하는 전해질 지지체식 고체산화물 연료전지는 연결재 및 구성요소의 제작이 어렵고, 고가이며, 장기운전 중에 전극입자의 소결, 재료의 산화, 계면 확산, 열응력에 의한 문제점이 발생하기 때문에 연료전지의 장기적 안정성을 고려할 때 중저온(600~800°C)에서 작동될 수 있는 전극 지지체식 고체산화물 연료전지의 개발이 필요하다. 전극 지지체는 높은전기전도도, 연속적인 기공분포, 전해질과의 낮은 반응성, 높은 기계적강도의 요구조건을 만족해야 하며 기공크기, 기공률, 전극의 두께는 전지성능과 밀접한 관계가 있다.

고체산화물 연료전지에서 단위전지 성능은 공기극의 특성과 밀접한 관련이 있으므로 공기극 물질의 최적화는 매우 중요하다. 고온형(1000°C) SOFC에서 가장 일반적으로 채택하고 있는 재료인  $(La_{0.85}Sr_{0.15})_{0.9}MnO_3$ (LSM)는 산소환산계수가 매우 낮아 2차원 평면의 삼상계면(LSM/YSZ/기공)에서만 전기화학반응이 일어나므로 중저온에서 산소환원 반응에 대한 분극저항의 증가로 전지성능이 감소한다. LSM-YSZ(LY) 복합체는 기존의 LSM을 이용하여 전해질과의 안정성을 유지하고 전해질 계면과의 접착성 및 2차원 평면에서 3차원 망목구조로 삼상계면의 증가로 인한 전기화학적 성능을 향상시킨다[2].  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ (LSCF)는 LSM보다 전자전도도 및 산소이온전도도가 매우 높아서 삼상계면 뿐만 아니라 전극 전체에서 전기화학반응이 일어나는 장점이 있으나 작동온도에서 전해질과의 계면 반응성이 커서, 높은 저항을 갖는  $La_2Zr_2O_7$ ,  $SrZrO_3$ 을 쉽게 형성하여 전지의 성능을 감소시킨다[3].

본 연구에서는 공기극으로 LY, LSM, LSCF로 단전지를 제조하여 600~850°C에서 성능평가 수행 및 교류임피던스법으로 공기극의 저항성분을 측정하였고, 실험에 이용된 연료극 지지체의 기공률, 전기전도도, 미세구조 등을 분석하였다.

## 2. 실험방법

연료극으로 NiO-YSZ 다공성 지지체판을 압출성형 하였고, 전해질로 30 $\mu$ m 두께의 치밀한 YSZ 층을 코팅하여 공소결한 후, 공기극으로 35 $\mu$ m 두께의 다공성 층을 제조하여 연료극 지지체식 원통형 단전지를 구성하였다. 공기극 물질인 LSM, LSCF, LY-YSZ는 고상반응법으로 합성하였고, 전해질 및 공기극은 슬러

리를 제조하여 디핑코팅하였다. 슬러리 및 분말합성에 관한 내용은 이전 문헌에 자세히 보고되었다. 그림 1에 나타난 바와 같이 연료극 및 공기극의 전기화학반응에 대한 전극의 분극저항을 측정하기 위하여 3 탐침법(three electrode system)을 이용하였고 단전지의 분극저항을 측정하기 위하여 2탐침법(two electrode system)을 이용하였다. 길이 5cm 와 직경 1.6cm인 연료극 지지체판 위에 전해질층을 전체적으로 코팅하고 공기극층을 길이 4cm로 코팅하여 유효면적 20cm<sup>2</sup>로 제조된 단전지의 전류 집전체로 연료극에 Ni-felt와 Pt wire를 부착시키고 공기극에 Pt-mesh와 Pt wire를 부착시켰다. 기준전극으로 Pt wire를 부착시키고 700°C에서 3시간동안 열처리하였다. 알루미늄으로 제조된 프레임에 Au O-ring을 넣고 연료극과 공기극이 완전히 밀봉되도록 하중을 가해주었다. 알루미늄 프레임과 하중을 가한 단전지를 고온용 stainless steel 재질의 프레임에 넣고 공기가 단전지를 따라 흐를 수 있도록 완전히 밀봉하였다.

공기극 물질을 최적화하기위해 단전지의 임피던스 및 성능평가를 수행하였다. 교류임피던스는 Solartron 1260 Frequency Response Analyser 및 1287 Electrochemical Interface를 이용하여 측정하였다. 주파수는 10000 Hz 에서 0.001 Hz 범위이며 작동전극과 기준전극 사이에 인가하는 교류전압의 크기는 10mV였다. OCV상태로 전압을 일정하게 유지하기 위해서 공급된 반응가스의 유량은 각각 3% 수분을 함유한 수소와 공기를 이용하였다. 단전지의 성능특성은 DC electric load와 power supply를 이용하여 단전지에 흐르는 전류밀도를 변화시키면서 전압의 변화를 측정하였다.

연료극 지지체의 전기전도도는 환원분위기에서 DC electric load와 power supply를 이용하여 측정하였고, 기공률 및 기공의 크기는 mercury porosimeter로 측정하였으며, SEM을 통하여 기공, ZrO<sub>2</sub>, Ni의 분포를 확인하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 임피던스측정

그림 2는 700°C에서 LY층의 두께에 따른 임피던스 곡선을 나타낸 것이다. 복소평면상에서 공기극의 임피던스 곡선은 약간 찌그러진 두 개의 반원으로 관찰되는데 이것은 공기극에 적어도 두 개의 전하전달 반응이 나타나기 때문이며 이때의 등가회로는 R<sub>1</sub> (R<sub>2</sub> Q2)(R<sub>3</sub> Q3)로 구성되는데 여기에서 R과 Q는 각각 저항과 CPE(Constant Phase Element, Q)를 나타낸다. R<sub>1</sub> 은 Ohmic 저항, R<sub>2</sub> 는 저주파에서 측정된 값으로 전해질과의 계면에서 형성된 2차상 또는 전해질과의 접촉저항을 나타내며, R<sub>3</sub> 는 고주파에서 측정된 값으로 산소환원반응에대한 전하전이저항을 나타낸다[4]. 임피던스는 미세구조나 두께의 영향을 받으므로 공기극의 두께를 일정하게 유지하였다. LY층의 두께가 증가할수록 R<sub>1</sub> 값이 증가하는데 이것은 LY 복합체에 이용된 YSZ의 저항이 증가하기 때문이다. 또 LY/LSM을 이용한 전극에서 R<sub>2</sub> 값이 R<sub>3</sub> 값에 비해 매우 작은 것은 삼상계면이 증가하였고, 계면에서 2차상이 형성되지 않았다는 것을 의미한다.

LY/LSCF로 구성된 단전지의 R<sub>3</sub> 값이 R<sub>2</sub> 값에 비해 매우 작은 것은 LSCF는 전자전도도 및 산소이온전도도가 매우 높아서 삼상계면 뿐만 아니라 전극 전체에

서 전기화학반응이 일어나므로 산소환원반응에 대한 분극저항이 작다는 것을 의미한다. 그러나 LSM보다  $R_2$  값이 증가하는 이유는 작동온도에서 YSZ와의 반응성이 커서 높은 저항을 갖는  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{SrZrO}_3$ 을 형성하여 계면저항이 증가한 것으로 추정된다.

### 3.2 성능평가

그림3에 800°C에서 측정된 단전지의 성능곡선을 나타내었다. 650°C 이하에서 활성분극이 매우 커서 낮은 전류밀도에서 전압이 급격히 감소하였다. SOFC의 작동온도를 650°C 이하로 낮추기 위해서는 산소이온전도도가 높은  $\text{LaGaO}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  등과 같은 대체 전해질의 연구가 필요하다. 공기극으로 LY 9 $\mu\text{m}$ /LSM9 $\mu\text{m}$ /LSCF 17 $\mu\text{m}$ 로 구성된 단전지의 성능이 800°C에서 483mW(700mA, 0.690V)로 가장 우수하였고 LY 9 $\mu\text{m}$ /LSM25 $\mu\text{m}$ , LY 17 $\mu\text{m}$ /LSM 17 $\mu\text{m}$ , LY 9 $\mu\text{m}$ /LSCF 25 $\mu\text{m}$ , Pure LSM 34 $\mu\text{m}$ , LY 25 $\mu\text{m}$ /LSM 9 $\mu\text{m}$  순서로 성능이 감소됨을 확인하였다. 그림 4에 700°C에서 유효면적 35cm<sup>2</sup>를 갖는 LY 9 $\mu\text{m}$ /LSM25 $\mu\text{m}$  단전지의 성능곡선을 나타내었다. 255시간동안의 장기안정성 시험에서 단전지는 0.85V에서 300mA/cm<sup>2</sup>로 일정한 전류밀도를 유지하였다.

### 3.3 연료극 지지체의 특성 평가

기공률이 50%일때 공기극 LSM으로 구성된 단전지의 성능이 800°C에서 470mW(700mA, 0.676V)로 더 우수하였지만 지지체의 강도가 낮아 대면적 제조가 쉽지 않았다. 본 실험에 사용된 연료극 지지체의 기공률은 42%이고 기공의 평균 크기는 1.67 $\mu\text{m}$ 로 지지체에 Ni, ZrO<sub>2</sub>와 망목구조를 이루며 일정하게 분포하고 있다. 전기전도도는 600~800°C에서 306~207 S/cm를 나타내었으며 700°C 수소분위기에서 환원처리후 XRD분석으로 NiO는 Ni로 완전히 환원되었음을 확인하였다.

## 4. 결론

공기극으로 LSM-YSZ, LSM, LSCF를 이용하여 단전지를 구성하여 중저온에서 교류 임피던스 측정 및 성능평가를 수행하였다. LSM-YSZ 복합체는 삼상계면을 증가시켜 계면저항( $R_2$ )을 감소시키고 LSCF는 산소환원반응에 대한 분극저항( $R_3$ )을 감소시킨다. 공기극으로 LY 9 $\mu\text{m}$ /LSM9 $\mu\text{m}$ /LSCF 17 $\mu\text{m}$ 로 구성된 단전지의 성능이 800°C에서 483mW(700mA, 0.690V)로 가장 우수하였다. 길이 15cm, 유효면적 75cm<sup>2</sup> 제조된 단전지를 이용하여 4 cell 스택을 그림 5에 나타내었고 향후 유효면적 150 cm<sup>2</sup>이상의 단전지를 개발하여 스택을 제작하고 성능평가를 수행할 것이다.

## 5. Reference

- [1] N. Q. Minh and Takehiko, "Science and Technology of Ceramic Fuel Cell", Elsevier Science
- [2] M. J. L. ØSTERGARD, C. CLAUSEN, C. BAGGER and M. MOGENSEN, "Manganite-

Zirconia Composite Cathodes for SOFC" *Electrochimica Acta*, 40(12), 1971-1981, 1995

[3] C. C. Chen, M. M. Nasrallah and H. U. Anderson, "Impittance Response of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ " *J. of Electrochem. Soc.*, 142(2), 491-496(1995)

[4] Jin H. Choi, Jong H. Jang, Seng M. Oh, "Microstructure and Cathodic Performance of  $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ /yttria-stabilized zirconia composite electrodes" *Electrochimica Acta*, 46(2000), 867-874

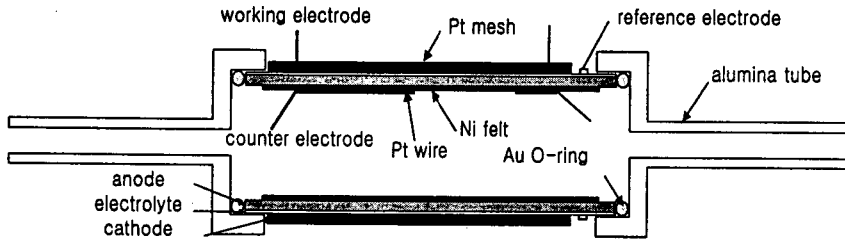


그림 1. 단전지 성능 및 교류임피던스 측정 개략도

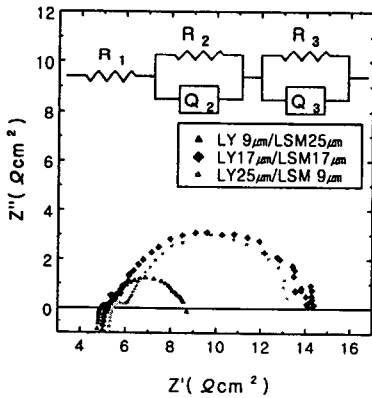


그림 2. LY/LSM의 임피던스 곡선

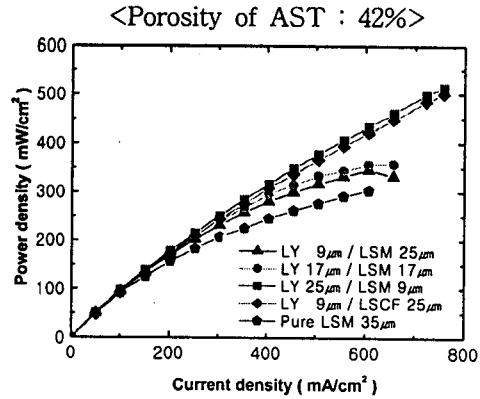


그림 3. 단전지 성능 곡선

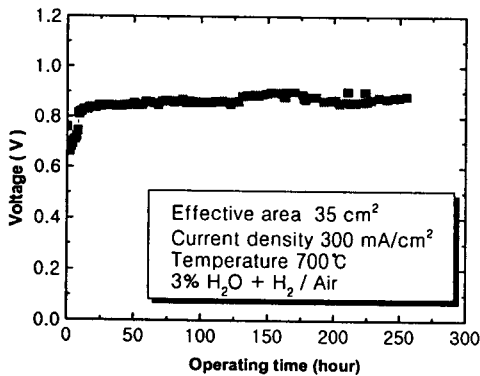


그림 4. 장기운전시험의 성능곡선

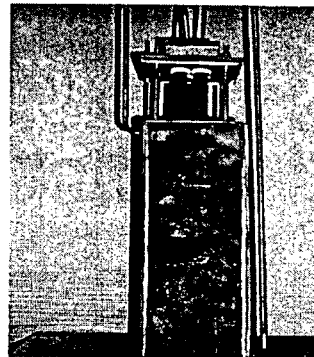


그림 5. 4 cell stack