

## 연료극 지지 Flat-Tube형 고체산화물 연료전지 기술개발

### Development of Anode-supported Flat-Tube Solid Oxide Fuel Cell

김종희\*, 송락현, 송근숙, 유승호, 백동현, 정두환, 현상훈\*, 신동열  
한국에너지기술연구원 신연료전지연구팀, \*연세대학교 세라믹공학과

#### 1. 서론

고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)는 연료기체의 화학에너지를 전기화학 반응에 의해 직접 전기에너지로 변환시키는 에너지 변환장치로 무공해, 고효율의 최첨단 발전시스템이다. 고체산화물 연료전지의 특성은 다른 연료전지에 비하여 효율이 높고 공해가 적으며, 연료개질기가 필요가 없고 복합발전이 가능하다는 것이다. 지금까지 개발되고 있는 고체산화물 연료전지의 형태는 원통형, 평판형, 일체형의 3종류가 개발되어지고 있으며, 원통형과 평판형이 주로 많이 연구 개발되어지고 있다. 이중 원통형 구조는 전력 밀도가 평판형 구조에 비해 다소 떨어지나 반응기체의 밀봉이 쉽고, 기계적 강도가 높으며, 열응력에 대한 저항성이 높아 스택제작이 비교적 용이하며 장기 운전이 가능하다는 장점이 있으며, 평판형 구조의 경우는 전류의 흐름이 구성요소의 면에 수직방향으로 흐르므로 전력밀도가 높은 장점이 있으나 가스의 밀봉이 어렵고, 기계적강도나 열응력에 대한 저항성이 높은 단점을 갖고 있다.[1-4] 본 연구에서는 원통형 구조와 평판형 구조의 상호 장점을 보완하여 기존의 원통형 구조[6-7]를 최적화하여 개선한 연료극 지지 Flat-Tube형 고체산화물 연료전지(Anode supported Flat-Tube Solid Oxide Fuel Cell)의 구조를 개발하였다.

본 연구에서는 연료극 지지 Flat-Tube 고체산화물 연료전지의 단위전지의 성능을 측정하고, 구성요소 특성을 평가하였다. 또한 연료극 지지 Flat-Tube 스택구성을 위한 금속연결재 및 전류 연결자로서 최종 연료극 지지체에 적용하기 위한 세라믹 연결재의 분말을 제조하고 그 특성을 분석하였다.

#### 2. 실험방법

본 연구의 개선된 Flat-Tube형 연료극 지지체는 NiO-YSZ 다공성 지지체관을 압출법에 의하여 제조하여 가소결하였다. 전해질로써는 8 mol % YSZ를 25 $\mu$ m의 두께로 슬러리 디핑법에 의하여 코팅하고, 공기극 물질로써는 LSM, LSCF perovskite 분말을 고상반응법에 의하여 합성하였으며, LSM+YSZ, LSM, LSCF 공기극 슬러리를 코팅 후 소결하여 단전지를 완성하였다. 단전지의 성능특성은 DC electric load와 power supply를 이용하여 단전지에

흐르는 전류밀도를 변화시키면서 전압의 변화를 측정하였다. 기공률 및 기공의 크기는 mercury porosimeter로 측정하였으며, SEM을 통하여 기공,  $ZrO_2$ , Ni의 분포를 확인하였다. 단전지의 분극저항은 Solartron 1260 Frequency Response Analyser 및 1287 Electrochemical Interface를 이용하여 주파수  $10^5 - 10^{-1}$ 범위에서 4탐침법에 의하여 측정하였다.

제조단가 및 기계적성질 및 가공성 측면에서 우수한 금속연결재를 스택에 적용하기 위하여 SUS430합금에 LSM을 슬러리 코팅하고,  $1200^\circ C$ 에서 Ar과 5% $H_2$  혼합분위기에서 소결하여 전기전도도 특성을 DC-4단자법과 교류임피던스를 이용하여 평가를 수행하였으며, SEM, XRD을 이용하여, 코팅층의 미세조직 및 상분석을 실시하였다. 연료극 지지체에 코팅되어질 세라믹 연결재의 분말은 Pechini법으로  $La_{0.75}Ca_{0.27}CrO_3$  분말을 합성하였으며, TG, XRD, SEM으로 하소조건에 따른 분말 및 소결특성을 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 연료극 지지 Flat-Tube 단전지 특성평가

그림 1은 압출법에 의하여 제조된 연료극 지지체를 보여주는 것으로 (a)는 압출후와  $1300^\circ C$ 에서 가소결된 상태, 그림(b)는 가소결후의 단면 형상을 나타내며, 그림 (c)와 그림 (d)는 전해질과 공기극이 코팅, 소결된 Flat-Tube 단전지와 Tubular 형태의 단전지를 나타낸다.  $1300^\circ C$ 에서 가소결시 기공율은 50.18%이었으며,  $1400^\circ C$ 공소결후의 기공율은 42%로 감소하다가 수소분위기에서 환원된 지지체관은 51%로 약 9% 증가하였고 기공의 크기 도  $1.3836\mu m$ 에서  $1.4272\mu m$ 로 증가하였다. 연료극의 산화반응에서 전기전도도의 흐름을 좋게 하는 Ni입자간의 연결성은 우수한 것이 관찰되었다.

그림 2는  $750^\circ C$  작동온도에서 측정된 단전지의 성능평가 결과를 나타낸 것으로써  $242mW/cm^2$  ( $0.46V$ ,  $521.7mA/cm^2$ )의 전지성능을 나타내었다.

#### 3.2 금속연결재

작동온도가 중저온으로 낮아지면 Ferritic steel과 같은 저가의 금속 접속자를 사용할 수 있다. 그러나 Ferritic steel을 사용할 경우에는  $800^\circ C$ 의 사용온도에서 산화에 취약하기 때문에 도전성이 있는 페로브스카이트 산화물의 코팅기술이 필요하다. 본 연구에서는 이들 내산화막 코팅기술을 통한 Flat-Tube스택에 적용하는 기술을 개발하기 위하여 상용 SUS430합금에 전도성 LSM 산화물을 코팅하고 그 특성을 평가하였다. 코팅층은  $30\mu m$ 의 안정한 코팅막을 형성하였으며, 단면과 표면에 대한 관찰결과에서도 치밀한 산화물층을 형성하였다. 그림 3은 슬러리 디핑법으로 전도성 LSM을 코팅한 Fecralloy와 SUS430합금의 전기저항 변화를  $650^\circ C \sim 850^\circ C$ 구간에서 측정한 결과와 LSM 코팅된 SUS430합금을 유지시간의 변화에 따라 측정한 전기저항값을 나타낸 결과이다. LSM이 코팅된 SUS430의

전기저항값이 750℃에서 0.148  $\Omega\text{cm}^2$ 이었으며, 750℃에서 450시간 유지하였을 때 0.148  $\Omega\text{cm}^2$ 의 저항값에서 시간에 따라 0.043 ~ 0.057  $\Omega\text{cm}^2$ 의 저항값으로 일정하게 유지됨을 알 수 있다. 750℃에서 유지한 경우에 시간이 지남에 따라서 저항값이 감소하는 현상은 LSM 코팅후 Ar+5% $\text{H}_2$  분위기에서 소결하는 과정에서 부분 상분리되었던 LSM 상이 유지 시간의 경과에 따라서 이들 상들이 다시 LSM perovskite상으로 회복되어 나타나는 것임을 측정 시편에 대한 XRD와 EDS 정성분석 결과로부터 알 수 있었다. 750℃에서 장시간 유지하여 측정된 시편의 저항값인 0.043 ~ 0.057  $\Omega\text{cm}^2$ 는 Fe-16Cr Ferritic steel에 spray-pyrolysis법으로  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ 을 코팅하여 800℃에서  $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ 분위기에서 측정한 연구결과[5]와 유사한 값을 갖는 것을 알 수 있었다. LSM/Fecralloy 코팅 소재를 사용한 경우에는 14 ~ 15  $\Omega\text{cm}^2$ 로 가장 높은 저항값을 보이고 있는데, 이는 계면층에 형성된 절연성의 알루미늄계 혼합 산화물층의 형성에 의한 것임을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 기존의 원통형 구조를 개선하여 연료극 지지 Flat-Tube 고체산화물 연료 전지를 제조할 수 있었다. 750℃ 작동온도에서 242mW/cm<sup>2</sup> (0.46V, 521.7mA/cm<sup>2</sup>)의 단전지 성능을 나타내었으며, 스택제조 구성요소인 금속접속자로서 전도성 LSM 산화물이 코팅된 SUS430 연결재를 스택에 적용 가능함을 확인 할 수 있었다. 향후 연료극 지지 Flat-Tube 고체산화물 연료전지의 성능향상을 위하여, 전극지지체상의 고온안정성 및 전도성이 우수한 연결재의 코팅기술과 및 스택제작 기술에 대한 연구를 수행할 것이다.

#### 5. Reference

- [1] N. Q. Minh and Takehiko, Science and Technology of Ceramic Fuel Cell, Elsevier Science(1995).
- [2] K. Huang, M. Feng, and J. B. Goodenough, J. Am. Ceram. Soc., **81**, 357-362(1998).
- [3] P. Charpentier, P. Fragnaud, D. M. Schleich, and E. Gehain, Solid State Ionics, 135, 373-380(2000).
- [4] J.Q.Li, P.Xiao, J. of European Ceramic Society, **21**, 659-668(2001).
- [5] Tomasz B., Makoto N., Toshio M., Kazimierz P., Solid State Ionics, **143**, 131-150(2001).
- [6] R. H. Song, E. Y. Kim, D. R. Shin, H. Yokokawa, Proceedings of the 6th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Ed., U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa, **99-19**, 845-850(1999).
- [7] R. H. Song, K. S. Song, Y. E. Ihm, H. Yokokawa, Proceedings of the 7th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, Ed., H. Yokokawa, S. C.

Singhal, 2001-16, 1073-1079(2001).

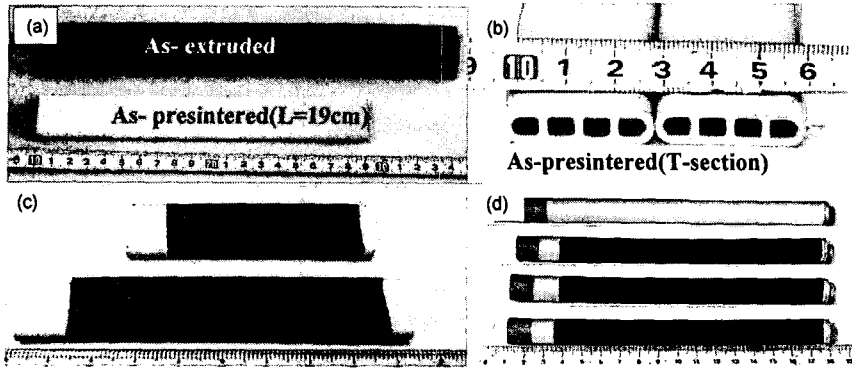


그림 1. 연료극 지지 Flat-Tube 단전지

(a), (b) 압출, 가스결된 Flat-Tube 연료극 지지체, (c) Flat-Tube type 단위셀  
(d) Tubular type 단위셀.

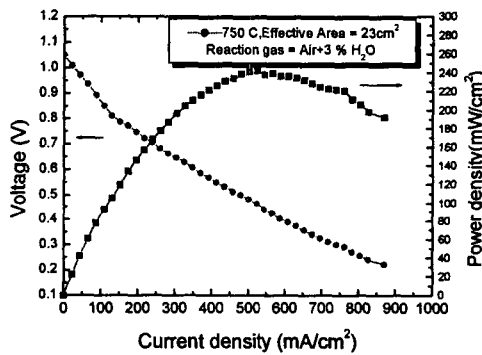


그림 2. 연료극 지지 Flat-Tube 단전지의 성능특성

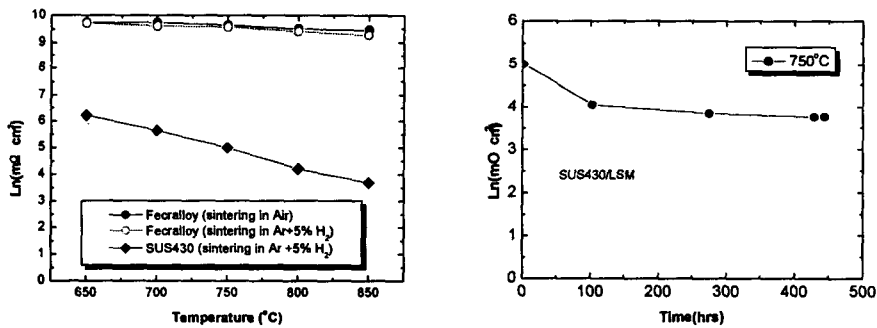


그림 3. SUS430/LSM의 전기저항 특성 평가.