

## 테이프캐스팅을 이용한 대면적(100 cm<sup>2</sup>) 연료극 지지체식 평판형 고체산화물 연료전지의 개발

### Development of anode supported planar SOFC with large area by tape casting

송락현, 유승호, 송근숙, 김종희, 백동현, 정두환, 신동열,  
한국에너지기술연구원

#### 1. 서 론

고체산화물 연료전지(Solid oxide fuel cell : SOFC)는 연료기체가 소유하고 있는 화학에너지를 전기화학반응에 의해 직접 전기에너지로 변화시키는 에너지 변환 장치이다. 고체산화물 연료전지의 특성은 인산형 및 용융탄산염형 연료전지 등 다른 연료전지에 비해 효율이 높고 공해가 적으며, 연료개질기가 필요없고 복합발전이 가능하다[1]. 그러나 작동온도가 고온(1000 ℃)이어서 연결재 및 구성요소가 고가이고 제작등 문제점을 가지고 있다[2,3]. 이런 문제의 해결을 위해 저항이 적은 얇은 전해질 막을 가지는 지지체식 연료전지의 개발이 이루어지고 있고, 얇고 치밀한 전해질 제조를 위한 박막제조공제에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다[4]. 또한 기공률이 높고 전기전도도가 우수한 지지체 제작에도 많이 연구가 이루어지고 있다[5].

본 연구에서는 연료극 지지체식 평판형 고체산화물 연료전지의 연료극 지지체를 테이프캐스팅 법을 이용하여 제작하고, 슬러리 디핑법을 이용한 전해질 및 공기극을 코팅 제조하였으며 그 특성 및 성능평가를 하였다.

#### 2. 실험방법

연료극으로 사용한 Ni-YSZ cermet은 NiO(Jumsei)와 8 mol.% YSZ(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized-ZrO<sub>2</sub>, MEL) powder를 혼합 볼밀링(Ball milling) 후 건조 분쇄하고 550 ℃에서 3시간 열처리 하여 1차 분말을 제조하였다. 기공형성제로 활성탄(Kurary)을 35 vol.%되게 혼합하여 다시 균일하게 혼합한 후 건조 분쇄하였다. 제조된 Ni-cermet YSZ 연료극 분말과 바인더로 PVB(polyvinyl butyral)를 12 wet.% 혼합하고 Plasticizer인 DBP(Dibutyl phthalate)와 Homogenizer인 Triton-X(polyethylene glycol mono-p-isotylphenyl ethan), dispersant인 Fish oil, 그리고 용매인 톨루엔과 2-propanol 각각 정량하여 24시간 동안 볼 밀링을 하여 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리에서 용매를 증발시켜 점도를 조절한 후 Dr. blade를 사용하여 캐스팅하였고, 실온에서 건조시킨 후 건조된 기판을 1300 ℃에서 공소결하여 기판을 제조하였다. 제조된 기판은 건조시 휘어짐 때문에 다시 1300 ℃에서 800 lb/cm<sup>2</sup>의 하중을 주어 편평화 작업을 하여 주었다.

세라믹 전해질로서 YSZ 분말을 사용하여 20 wet. % 의 전해질과 10 wet. %의 제조하여 슬러리 디핑법을 이용하여 코팅 제조하였다. 연료극 지지체에 제조된 전해질 슬러리를 3회 코팅하고 1400 ℃ 소결하여 전해질을 제조하였다. 공기극의 제조는 전해질과 동일한 방법으로 슬러리를 제조하여 LSM-YSZ, LSM(La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>)<sub>0.9</sub>MnO<sub>3</sub>, LSCF(La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>)의 다

층코팅을 하였고, 1200 °C에서 소결하여 제조하였다.

지지체의 미세구조와 온도별 전기전도도, 기공률 및 가스투과률을 측정하였고, 전해질의 미세조직 분석 및 가스투과률을 측정하였다. 또한 제조된 단전지로서 성능평가를 하였다.

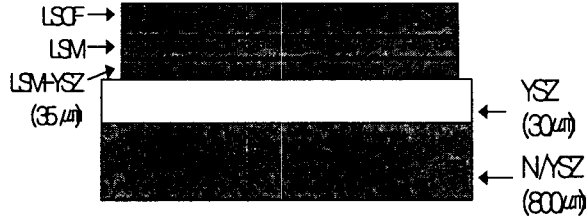


그림 1. 제작된 단전지의 구조

### 3. 실험결과

그림 2는 테이프캐스팅 법에 의해 제작된 SEM(Scanning electron Microscope, Philips)으로 조사된 연료극 지지체의 미세구조다. (a)는 환원전이며 (b)는 환원 후의 그림이다. SEM 사진에서 보는 것과 같이 많은 기공을 가지고 있음을 알 수 있다. 환원처리후 각형의 NiO에서 구형의 Ni 변화였는데 NiO가 Ni로 환원될 때 산소가 빠져나가면서 더 많은 기공이 형성됨을 예상할 수 있다. 그러나 Ni의 입성장은 Ni의 연결성을 끊고 전극 반응 면적을 감소시켜 전기전도성을 유지하지 못하므로 지지체의 Ni과 YSZ가 망목구조를 이루어 Ni의 입성장을 제어하는 것은 매우 중요하다.

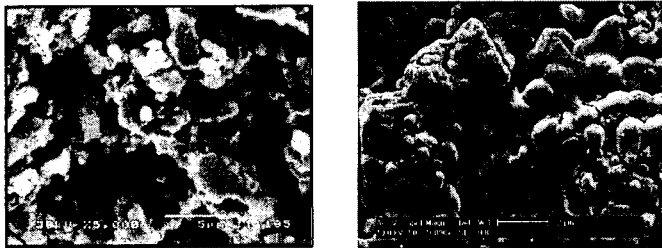


그림 2. 12%로 바인더 첨가된 Ni/YSZ 기판의 환원 전(a)과 후(b)의 미세구조

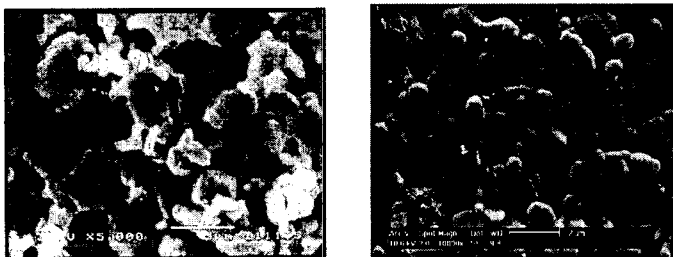


그림 4 13%로 바인더 첨가된 Ni/YSZ 기판의 환원 전(a) 후(b)의 미세구조

전극 성능에 큰 영향을 미치는 기공률을 12 %와 13 % 바인더를 사용하여 제작된 지지체를 환원 전, 후를 각각 측정하여 보았다. 표 1은 Porosimeter(Autopore IV, Micrometics)를 통해 측정된 기공률과 기공의 부피 및 면적 등을 나타내었다. 연료극 지지체관의 기공은 활성탄과 첨가제를 제거하는 열처리 및 환원처리 과정에서 형성된다. 이론적으로 Ni/YSZ cermet 연료극 지지체관의 Ni 함량이 40 vol.%인 경우 NiO가 Ni로 환원될 때 연료극 지지체관의 크기가 변하지 않는다면 산소가 빠져나가면서 연료극 지지체관의 기공률은 약 15% 증가한다. 1400 °C에서 최종 소결된 연료극 지지체관의 기공률은 12% 바인더를 사용한 지지체의 경우 45.8 % 였고 13% 바인더를 사용한 경우의 지지체는 42.5 %의 기공률을 나타내었다. 수소분위기에서 환원된 지지체는 12 %인 경우 53.9 %로 8.1 % 증가하였고 13 %의 경우 48.9 %로 6.4 % 증가하였다. 기공률이 이론적이 값보다 적었으나 환원함에 따라 가가 증가하였다. 따라서 지지체의 제작과정에서의 어려움인 지지체의 건조시 휘어짐같은 문제점에 있어서 12 %를 사용한 지지체가 우수하였고, 또한 기공률에 있어서도 12 % 지지체가 우수함을 알 수 있었다.

표 1. 지지체의 기공 파라미터

		Porosity (%)	Pore Area (m <sup>2</sup> /g)	Intrusion Volume (mL/g)	Average Pore Diameter (μm)
12 %	환원전	45.8	2.617	0.1241	0.1897
	환원후	53.9	1.652	0.1573	0.3807
13 %	환원전	42.5	1.815	0.1156	0.2547
	환원후	48.9	0.801	0.1436	0.7172

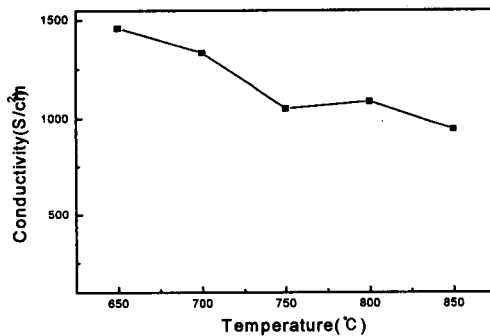


그림 3. 12% 첨가된 바인더 기판의 전기전도도

12% 바인더를 사용하여 제조된 지지체를 직류 4단자법을 사용하여 전기전도도를 측정하였다. 그림 5는 고체산화물 연료전지 작동 조건하인 650 °C에서 850 °C 범위에서 온도에 따른 전기전도도를 측정한 결과이다. 그림 3에 보여지는 것과 같이 650 °C에서 약 1500 S/cm<sup>2</sup> 정

도의 높은 전기전도도를 보였다. 측정온도가 높아질수록 전기전도도는 점차적인 감소 경향을 보였는데 이것은 온도 상승에 따른 연료극의 전자전도 행로로 작용하는 Ni-cermet의 저항 값이 커지는 것에 의한 것이다. 850 °C에서 900 S/cm<sup>2</sup> 정도로 전기전도도 값이 낮아지는 하였지만 역시 높은 값을 보였다.

4 point 방법을 이용한 강도측정에서 지지체의 강도는 29.89 MPa의 값을 나타내었다. 지지체의 강도는 45 % 정도의 기공률에 의해 다공질을 형성하고 있어 다소 약한 결과를 나타낼 것으로 예상된다. 그러나 환원히 지지체의 금속성이 늘어나 연성이 증가하는 경향을 보였다. 0.2mm/min 가압속도로서 측정하였다.

표 2 지지체의 강도비교

	환원전	환원전
지지체 원통관	26.24 MPa (두께 1.17, 폭 : 2.89, )	29.06 MPa (두께 : 1.24, 폭 : 1.80,)
지지체 평판형	18.9 MPa (두께 :1.67 폭 : 2.73)	-

그림 6은 1300 °C에서 가소결된 연료극 지지체 위에 전해질인 20 wet. % YSZ 슬러리를 디핑법으로 코팅한 지지체의 SEM 사진이다. 1회 코팅시의 두께는 약 10 μm 정도로 얇은 전해질층을 형성하였으나, 치밀하지 못하였다. 그러나 3회 코팅시 표면은 1회에 비해 치밀한 전해질층을 형성하였으나 두께는 약 30 μm로 두꺼워 졌다. 1회 코팅시 약 10 μm정도의 전해질이 코팅되어진다.

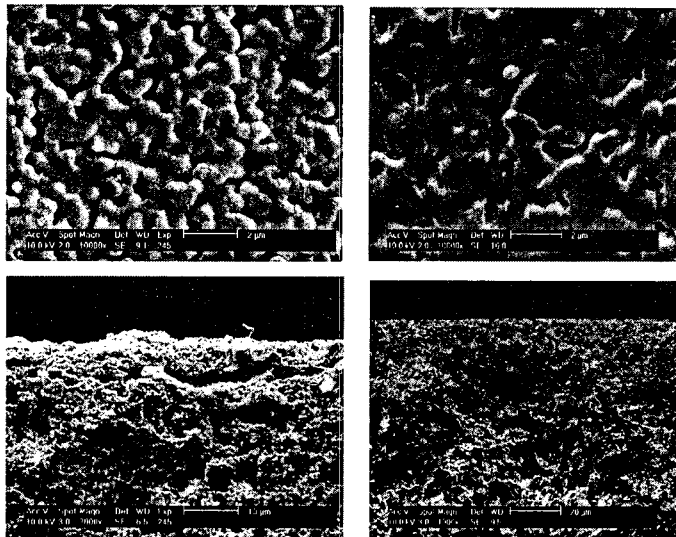


그림 6. 20 wet. % 슬러리가 1회(좌), 3회(우) 코팅된 전해질의 표면(위)과 단면(아래)

그림 7은 10 wet. % 슬러리를 3회 코팅한 전지지체 원통관해질층의 표면과 단면 SEM 사진이다. 3회 코팅된 20 wet. % 슬러리 전해질층보다 더 치밀한 전해질층이 형성되었음을 알 수 있다. 또한 두께도 10  $\mu\text{m}$ 이하의 얇은 전해질층을 이루고 있다.

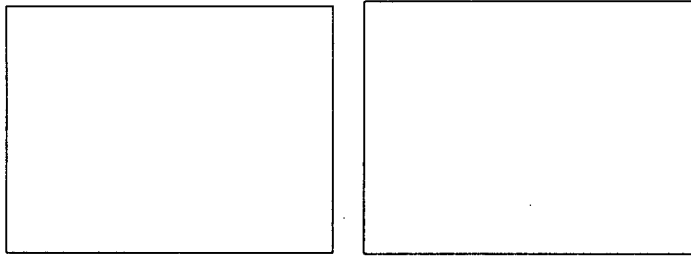


그림 7. 10 wet. % 슬러리가 3회 코팅된 전해질의 표면(좌)과 단면(우)

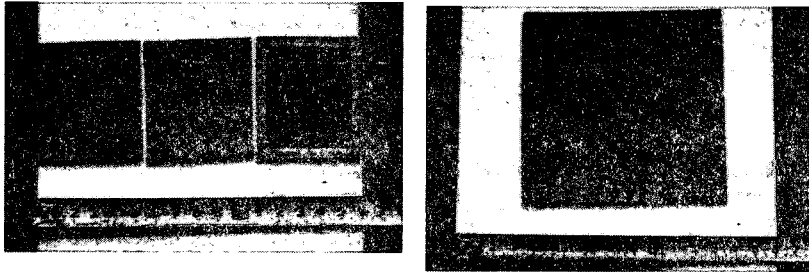


그림 8. 제작된 지지체, 전해질, 공기극 (5x5, 좌) 와 지지체 (10x10, 우)

면적 25  $\text{cm}^2$ 의 연료극 지지체위에 전해질 및 공기극을 형성하여 유효면적 15  $\text{cm}^2$ 를 갖는 단전지를 제작하였다. 단전지의 구성에 있어 단전지 폴더는 인코넬을 사용하였고, 전류의 집전을 위해 전극과 폴더사이에 연료극에는 Ni felt를 공기극에는 백금망을 사용하였고, 접촉상태를 좋게 하기 위해 백금 paste를 사용하였다. 그림 9은 650 - 850  $^{\circ}\text{C}$ 에서 연료극 지지체식 고체산화물 연료전지의 성능특성을 나타내고 있다. 650  $^{\circ}\text{C}$ 에서 단전지의 개회로전압은 1.075 V로 이론개회로 전압인 1.105 V와 근사치를 나타내었고, 850  $^{\circ}\text{C}$ 때 0.5 V에서 650 mA의 전력밀도를 나타내었다. 온도가 감소함에 따라 단전지의 활성화전압이 크게 나타나므로 성능이 감소하는 현상을 볼 수 있었고 이러한 성능저하를 위해서 전해질 및 공기극 등의 단전지 구성요소의 개선이 필수적이다.

성능시험 후 단전지의 파괴현상은 관찰되지 않았으나 반응기체의 밀봉부분에서 국부적인 과열로 인한 공기극의 손상이 발견되었다.

그림 10은 단전지의 임피던스 측정 결과이다. 온도가 증가함에 따라 cell 내부저항이 크게 감소하였고, 850  $^{\circ}\text{C}$ 에서 약 0.1 $\Omega$ 의 낮은 저항값을 나타내었다.

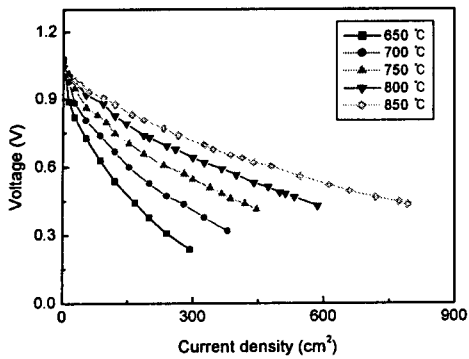


그림 9. 온도에 따른 성능특성

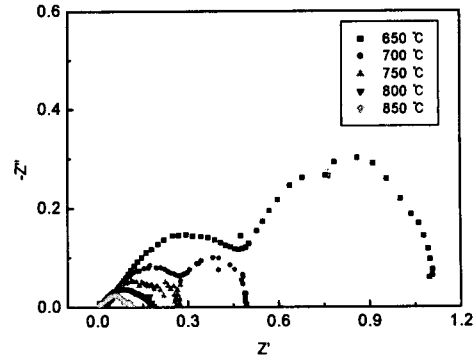


그림 9. 온도별 impedance 곡선

## 5. 결론

본 연구에서 테잎캐스팅법을 이용하여 700 - 1000  $\mu\text{m}$  정도의 평판형 지지체를 제조 하였고, 제조된 지지체는 45.8 %, 53.9 % 환원 전후의 기공률을 가지며, 650 °C와 850 °C에서 약 1500 s/cm와 약 1000 s/cm의 전기전도도를 가졌다. 전해질의 제조에 있어서 슬러리의 농도를 조정하여 10  $\mu\text{m}$ , 30  $\mu\text{m}$ 의 치밀한 전해질을 제조하였다. 제조된 단전지는 850 °C에서 0.5 V 650 mA의 성능을 나타내었다.

## 참고문헌

- [1] N. Q. Minh, and Takehiko, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cell*, Elsevier Science(1995).
- [2] T. Iwata, *J. Electrochem. Soc.* **143**[5], 1521-1525(1996).
- [3] T. C. Hsiao, and J. R. Selman, *Solid State Ionics*, **98**, 38-38(1997).
- [4] C. Wang, W. L. Worrell, S. D. Park, J. M. Vohs, and R. J. Gorte, *J. Electrochem. Soc.* **148**[8] A864-A868(2001)
- [5] D. Simwonis, H. Thülen, F. J. Dias, A. Naoumidis D. stöver, *J. Mater. Process. Tech* **92-93**, 107-111(1999).