

650°C용 SOFC 단전지 개발과 이를 이용한 소형 스택 시험

Development of Single Cells for Solid Oxide Fuel Cell Operating in 650°C and Test of a Short Stack

유영성, 박진우, 임희천, 배중면*, 이규창**, 조남웅**
한전 전력연구원 신기술센터, 한국과학기술원 기계공학과*
포항산업과학연구원 금속·코팅재료연구팀**

1. 서론

최근의 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) 분야에는 중저온형인 anode-supported SOFC에 관한 연구가 활발한데, 이는 연료극 지지체위에 약 20 μm 의 두께로 고체산화물 전해질(주로 지르코니아(8YSZ))를 입힌 음(연료)극 지지체형 구조의 SOFC를 의미한다. 이러한 SOFC는 종래의 전해질 지지형 구조(electrolyte-supported)와 달리 상대적으로 얇은 두께의 전해질막을 연료(음)극 지지체에 코팅한 형태(anode-supported)를 갖기 때문에 전지의 내부저항이 감소되고 따라서 전해질 지지형보다 200~300°C 낮은 온도에서도 동일한 출력을 얻을 수 있다는 장점이 있다.[1,2]

한편 SOFC는 고온(600°C 이상)에서 작동되기 때문에 평판형의 경우, 사용되는 분리판(연결재)과 단전지 사이에서 가스상이 새지 않도록 하는 밀봉(sealing)기술이 중요한 문제로 여겨지고 있다. 또한 이러한 높은 온도는 사용되는 금속분리판의 표면산화를 유발하기 때문에 표면산화가 일어나는 조건 또는 온도에서는 SOFC의 출력성능이 급격히 저하되며 기능이 상실된다. 현재까지 개발된 SOFC 분리판은 고가의 La계 세라믹스이거나 혹은 고온내열금속이어서 SOFC 스택의 제작비용이 상승하는 주요한 원인이 된다. 따라서 평판형 SOFC의 실용화를 위해서는 고온에서 높은 내산화성을 갖고 또한 제작비용면에서도 경제적인 분리판(금속)의 개발이 필요하다.

본 연구에서는 SOFC의 단전지 또는 스택의 성능을 고성능화하여, 작동온도를 낮춤으로써 다른 고온형 연료전지(예, MCFC)에서와 같이 값싼 스테인레스스틸 소재를 SOFC 분리판으로 사용코자 한다. 특히 이를 위해서는 재료의 성분조절이나 표면처리(코팅) 등을 통하여 고전도 내산화성 스테인레스 스틸재의 분리판을 개발함으로써 분리판의 사용가능 온도를 높이거나 또는 현재의 SOFC 단전지의 성능을 더욱 개선하여 일반적인 스테인레스 스틸재 분리판이 사용가능한 온도인 약 650°C에서 높은 출력성능을 갖도록 하는 방법을 동시에 수행중이다.

이중 본 고에서는 먼저 anode-supported 단전지의 성능개선에 관하여 논하고자 한다. 이러한 고성능 SOFC 단전지를 개발하기 위해서 종래의 LSM계 공기극을 LSCF계 공기극으로 대체하였으며 또한 연료극은 다층구조로 제조하고, 그 성능 특성을 분석하였다. 또한 각각의 단전지와 스테인레스스틸재 분리판(STS430)과 적층하여 소형 SOFC 스택을 제작, 시험운전하며 I-V 특성과 장기성능 변화를 분석하였다. 특히 이러한 SOFC 작동온도의 저감기술은 SOFC의 열싸이클 운전시에 밀봉재의 신뢰성을 높일 수 있어 향후 SOFC를 이용한 RPG(Residential Power Generation)나

APU(Auxiliary Power Unit)와 같은 장치의 개발에 응용될 수 있을 것으로 생각된다.

2. 실험 방법

연료극 지지체형 단전지는 대개 연료극 지지체를 가소결 상태로 만든 후 여기에 고체산화물 전해질을 코팅하는 공정단계(슬러리 코팅법)와 이를 공(동시)소결 하여 지르코니아 전해질막을 형성한 소결체에 공기극을 스크린 프린팅(screen printing)하여 건조 및 열처리하는 단계로 나뉘어 제작되었다.

먼저 단전지 지지체를 제조하기 위해서 먼저 연료극(anode) 재료로 NiO와 8 mol% YSZ (8YSZ, Tosho사 TZ-8YS)분말을 출발물질로 사용하였다. NiO 분말은 미리 유성밀(planetary mill)에서 2시간 분쇄한 다음 oven에서 건조시켰다. 이와 같은 NiO 분말과 앞서의 8YSZ 분말을 50 : 50 wt%로 칭량한 뒤, 24시간 동안 습식 볼밀하였다. 이때 소결체의 개기공율(open porosity)을 증가시킬 목적으로 graphite 분체를 첨가하였다. 혼합된 분말을 각각 성형후 소결하여 두께가 1 mm, 6 x 6 cm²의 직사각형의 연료극 예비소결체를 얻었다. 본 연구에서는 지르코니아(8YSZ)를 용매에 분산시키고 이러한 슬러리를 지지체에 코팅하는 슬러리코팅법을 이용하여 연료극 지지체에 얇고 균일하게 전해질을 코팅하여 건조한 후 지지체와 같이 1500℃에서 1시간 소결하였다.

한편 구연산법으로 합성된 (La_{0.7}Sr_{0.2})MnO₃(LSM) 혹은 (La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{1-x}Fe_x) O₃(LSCF)(X = 0, 0.4, 0.6, 0.8, 1)(이하, [(La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O₃]조성은 LSCF6428로 칭함.)분말과 전해질분말을 혼합하고 여기에 α-terpineol을 섞어 공기극 paste를 제조하였다. 이를 앞서 제조된 연료극 지지체의 지르코니아 코팅면에 스크린 프린팅하고 열처리(1100℃, 1시간)하여 최종적으로 그림 1과 2에서와 같이 얇은(약 20 μm)전해질 치밀막으로 이루어진 5x5 cm² 크기를 갖는 연료극 지지체형 SOFC 단전지를 제조하였다.[3]

3. 결과 및 고찰

3-1. 650℃용 SOFC 단전지의 I-V 특성 및 장기성능

일반적으로 전류인가시 고체산화물 연료전지에 출력전압은 다음의 식으로 표현된다.[1,2]

$$E = E_0 - IR_i - \eta_{\text{anode}} - \eta_{\text{cathode}}$$

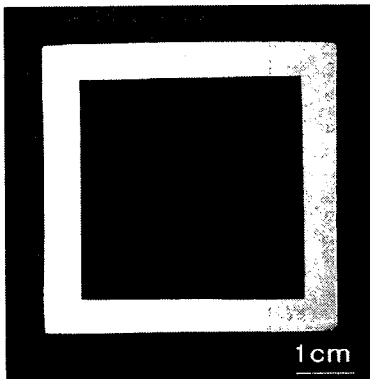


그림 1. anode-supported SOFC 단전지

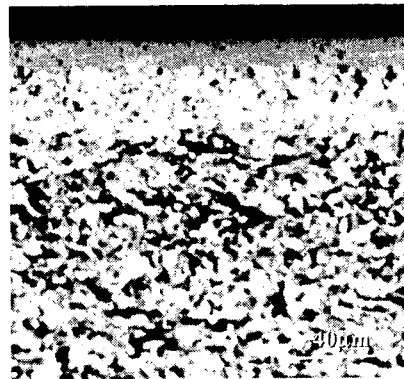


그림 2. 650℃용 단전지의 단면 미세구조

여기서 E_0 는 개회로 전압(Open Circuit Voltage, OCV)이고, I 는 외부에서 인가된 전류(A)이며 R_i 는 내부저항, η_{anode} 는 연료극에서의 분극, $\eta_{cathode}$ 는 공기극의 분극으로 알려져 있다. 따라서 외부에서 측정된 단전지 전압 값은 연료극의 과전압(η_a), 공기극의 과전압(η_c), 그리고 전지 내부저항에 따른 전압강하인 IR_i 값의 총합만큼의 손실(loss)을 뺀 나머지이다.

그림 3(a)의 I-V특성에서와 같이 종래에 anode-supported SOFC에서 사용되었던 LSM((La,Sr)MnO₃)계 공기극(cathode)과 NiO-YSZ계 단순 구조의 연료극 지지체(NL구조 칭함.)를 갖는 단전지는 750°C에서 500 mA/cm², 약 0.6V로 300 mW/cm²내외의 최대출력밀도를 보였다. 이는 주로 전지 내부저항에 따른 전압강하(IR_i 값)보다는 공기극 또는 연료극 분극저항의 급격한 증가에 의한 성능손실로 여겨진다. 또한 그림 3(b)에서와 같이 650°C에서는 이러한 경향은 더욱 뚜렷이 나타남을 보였다.

한편 그림 3(a)에서와 같이 기존의 LSM((La,Sr)MnO₃)계 공기극(cathode)을 대체한 (La,Sr)(Co,Fe)O₃계 공기극(LSCF6428의 조성)의 경우에는 단전지의 공기극의 과전압(η_c) 혹은 분극저항의 감소로 I-V특성이 향상된 것으로 믿어진다. 특히 본 연구에서는 연료극에 Functional Layer(이하 FL)구조를 갖게 하여 연료극의 미세구조를 조절함으로써 분극특성을 향상시키고자 하였다. 그림 2의 단전지 단면 미세구조에서와 같이 일반적인 NiO-YSZ 지지체를 단순구조가 아닌 2개의 층으로 나누어 제작하였다. 이는 특히 전해질(8YSZ)을 코팅하기 전에 작은 입자의 YSZ와 NiO 분말을 페이스트화하여 먼저 가소결된 NiO-YSZ지지체의 표면에 프린팅하여 약 15~70 μ m까지 임의의 두께를 갖게하였으며, 이와 같이 전기화학적 반응점인 삼상계면(three phase boundary)의 밀도를 증진시킨 층을 연료극에 형성하였다.

그림 3(b)에서와 같이 LSM계 공기극을 사용하고, 두께 15 μ m의 FL구조를 갖는 단전지의 경우 650°C에서 약 180 mW/cm²의 성능을 나타냈고, FL이 없는 NL 구조를 갖는 단전지는 약 150 mW/cm²의 성능을 나타냈다. 반면에 750°C에서는 15 μ m의 두께를 갖는 FL 단전지에서 495 mW/cm²의 출력을 보였고 NL 구조를 갖는 단전지는 400mW/cm²의 출력을 보여 FL구조를 갖는 경우 약 25%의 성능 향상을 보였다. 특히 이러한 상승효과는 LSCF계 공기극을 사용한 경우에도 그대로 적용되어 그림 3(b)에서와 같이 650°C에서는 NL구조에서 약 300 mW/cm²에서이었던 FL구조에서는 약 460 mW/cm² 성능을 나타내어 약 50%의 상승효과를 나타냈다.

이러한 이유로 FL구조를 갖는 단전지에서 연료극 지지체에서보다 작은 입자 크기의 Ni+YSZ 복합체 층을 형성하여 연료극의 삼상계면(triple-phase boundary)의 밀도를 증가시켜 전하의 적체를 줄이고 연료극의 분극저항을 감소시킴으로써 전체적으로 단전지의 성능에 향상을 가져온 것으로 여겨진다.

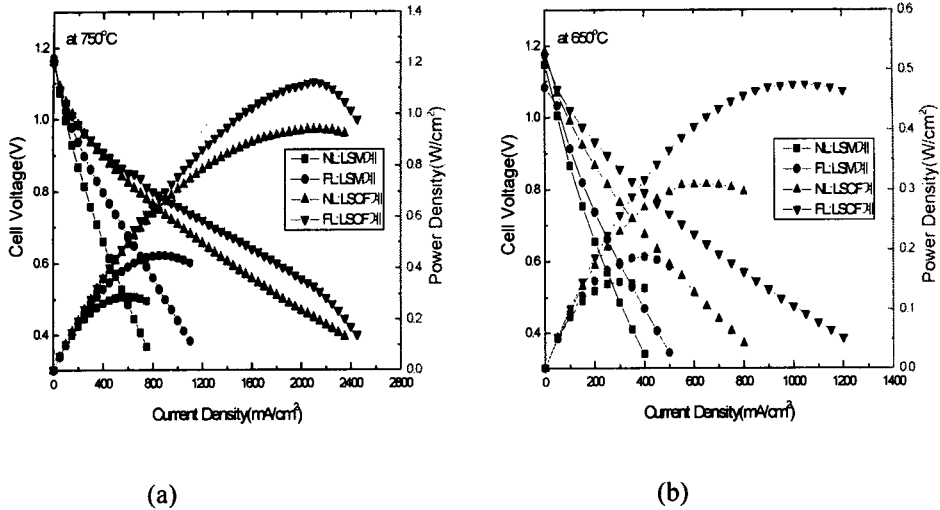
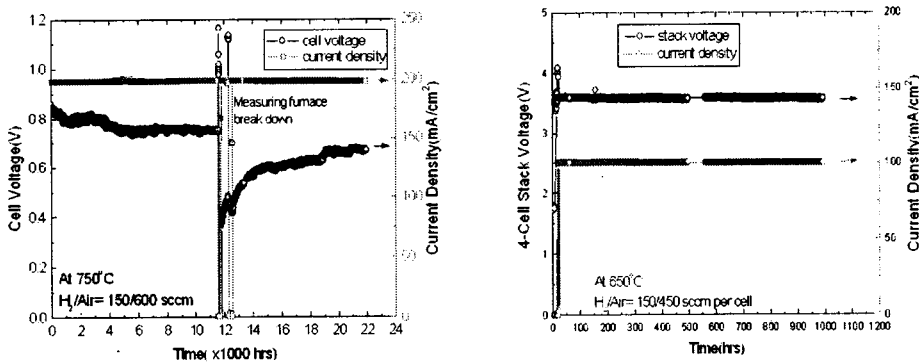
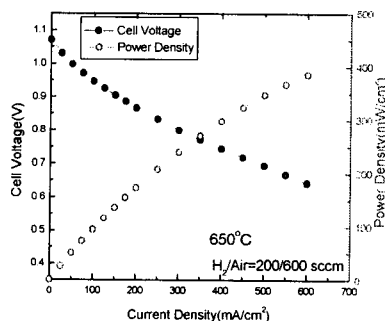
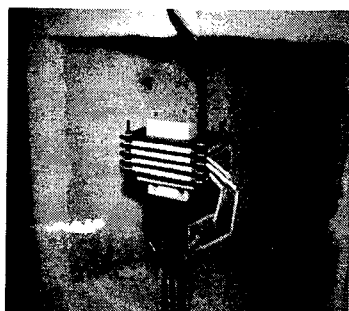


그림 3. $(La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_3$ 계 공기극과 다층연료극(FL구조)을 적용한 단전지의 I-V특성 곡선 (a) 750°C, (b) 650°C

한편 그림 3(a)는 750°C에서 LSM의 단전지는 300 mW/cm²의 성능이었지만 LSCF6428은 약 1,200 mW/cm²의 매우 높은 최대전력밀도를 나타내어 LSCF계의 공기극을 이용한 단전지의 분극특성이 LSM에서보다 3~4배로 우수함을 알 수 있다. 이는 AC 임피던스 분석결과로부터 LSM계 공기극에 비하여 공기극 분극저항성분인 R₂영역의 크기와 또한 단전지 내부저항(R₀)이 감소한 결과임을 알 수 있었다. 따라서 본 실험에서와 같이 LSCF계의 공기극과 다층구조(FL)의 NiO-YSZ 연료극 적용함으로써 단전지의 성능을 향상시켜 SOFC 운전온도를 낮출 수 있을 것으로 생각된다. 또한 본 연구에서는 그림 4(a)에서와 같이 장기성능으로 먼저 LSM계 단전지에 대해 약 2만2천시간(28개월)이상을 연속 운전시험중인데 평균 0.5%/1000h 이하의 감소율을 보여 장기성능시험에서도 타 연료전지에 비해 우수한 결과를 얻을 수 있었으며, 본 실험에서 개발한 소위 650°C용 SOFC의 경우에는 온도저감의 효과로 더욱 안정된 성능을 보일 것으로 예상된다.



(a) (b)
 그림 4. (a) LSM계 공기극 갖는 일반적인 단전지의 장기성능(750℃)과
 (b) 650℃용 4단 스택의 장기성능(650℃)



(a) (b)
 그림 5. (a) 4단 스택 외형, (b) 스택내 단전지 I-V

3-2. 스테인레스스틸 분리판과 650℃용 단전지를 이용한 스택 실험

선행 연구에서는 앞서의 LSM계 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 크기의 단전지를 15장 또는 60장을 수직 또는 격자배열(array) 방식으로 인코넬(inconel) 분리판과 적층하여 60 W 및 200 W급 스택을 제작하여 750℃에서 최장 7,500시간을 연속운전 시험을 수행하였다.[3] 하지만 고온내열합금인 인코넬을 사용하였음에도 금속분리판의 표면산화로 스택의 내부저항이 지속적으로 증가하여 장기적인 목표수명인 4만시간에는 훨씬 미치지 못하였다. 따라서 본 실험에서는 보다 값싼 스테인레스스틸재(STS430)의 분리판으로 사용하고, 또한 개발한 고성능의 650℃용 단전지(크기 $5 \times 5 \text{ cm}^2$)를 이용하여 그림 5(a)에서와 같이 소위 저온형 SOFC 소형(4단) 스택을 제작하고 650℃에서 I-V 및 장기성능(그림 4(b))을 평가하였다. 본 스택제작에는 공기극 집전체로 통상적으로 이용되는 귀금속(Pt or Ag) mesh의 사용을 배제하고 대신에 인코넬 mesh(# 50)와, Ni mesh(# 50)를 사용하였다. 그림 4(b)에서와 같이 스택전압은 (중)저온인 650℃에서 약 1,000여시간 동안 안정된 값을 나타냈고, 단전지당 수소 200 cc/min, 공기 600 cc/min의 조건에서 400 mW/cm^2 이상의 성능을 보였다. 이러한 기술을 바탕으로 차년도부터 정부과제로 추진하는 RPG용(Residential Power Generation, 가정용) 1 kW급 (중)저온형 SOFC 시스템을 개발하고자 한다.

4. 결론

슬러리 코팅법을 이용하여 8YSZ 전해질을 약 $20 \mu\text{m}$ 의 두께로 균일하게 코팅한 $5 \times 5 \text{ cm}^2$ 연료극 지지체형 SOFC 단전지를 제조하였다. 특히 Functional Layer 구조 연료극 지지체와 LSCF계 공기극을 적용함으로써 650℃에서 450 mW/cm^2 , 750℃에서는 약 $1,200 \text{ mW/cm}^2$ 의 최대전력밀도는 갖는, 소위 650℃용 고성능 단전지를 개발할 수 있었다. 이러한 단전지와 스테인레스강 금속분리판(STS430)를 이용하여 소형 스택을 제작하고 이를 시험 운전하였다. 4단 스

택에서는 전지당 수소(H₂) 200cc/min, 공기 600 cc/min의 조건으로 650℃에서 약 400 mW/cm²의 최대전력밀도를 나타냈으며, 100 mA/cm²의 전류밀도로 약 1000시간의 부하운전시험에서는 2%/1000h미만의 스택전압 감소율을 보였다. 이러한 기술은 차년도부터 정부과제로 추진하는 가정용(RPG용) 1 kW급 SOFC 열병합 발전시스템의 개발하는데 있어 중요한 핵심요소기술로 믿어진다.

Acknowledgments

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구사업(R01-1999-00185)과 한국전력공사(01EE01) 및 POSCO(포항제철, 2002K-086)의 지원으로 수행되었음을 밝힙니다.

참고문헌

1. Leo J. M. J. Blomen and Michael N. Mugerwa, *Fuel Cell Systems*, Plenum Press, New York, 1993.
2. Nguyen Q. Minh and T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Elsevier Science B.V., 1995.
3. Y.-S. Yoo, J.-H. Koh, J.-W. Park, and H. C. Lim, in *Proceedings of 5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, p191, Lucerne, Switzerland, 2002.