

## 소형 고체산화물 연료전지 급속발전 시스템

### Development of quick start solid oxide fuel cell system

손희정, 김종희, 류성남, 유승호, 신동원, 이길용

\*김성현, 백동현, 정두환, 신동열, 송락현,

한국에너지기술연구원 신연료전지연구센터, \*고려대학교 화공·생명공학부

#### 1. 서론

고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cells : SOFCs)는 무공해, 고효율의 최첨단 발전시스템으로 각각의 구성요소들은 반응에 참여하지 않고 단지 반응기체들 사이에서만 전기화학반응이 진행되므로 연속적으로 전기에너지를 생산할 수 있다. 단위전지는 중앙에 산소이온전도성이 좋은 세라믹 전해질을 사이에 두고, 양쪽에 다공성으로 전기전도도가 높은 연료극과 공기극이 있는 구조를 갖는다.

고체산화물 연료전지는 고온에서 운전되어지기 때문에 효율이 높고 사용연료에 대하여 개질기가 필요 없고 다양한 연료를 사용할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 그러나 이와 반대로 고온으로 인한 재료 선택의 한계점과 초기 운전 시간이 길다는 단점을 지니고 있다.

본 연구는 고체산화물 연료전지의 시동 시간을 단축하고 고온에서 안정적인 물리적 특성을 나타 낼 수 있는 연료전지를 연구하였다. 고체산화물 연료전지는 연료극 지지체식 관형 고체산화물 연료전지를 기반으로 지지체의 전기적 물리적 특성을 향상 시켜고 전해질 부분에서도 고체산화물 전해질의 성능을 향상시켜 보다 낮은 온도에서의 운전을 가능하게 하였다. 이러한 요소기술의 성능향상을 바탕으로 소형 급속발전 고체산화물 연료전지를 개발하였다.

각 부분의 미세구조는 전자현미경을 통하여 관찰하였고 전기화학적 특성은 4단자법을 사용하여 연료극의 전기전도도를 관찰하였다. 또한 열응력 실험을 통하여 급속 가열에 대한 전극 지지체의 물리적 특성을 관찰하였다.

#### 2. 실험

연료극 지지체의 성능향상을 위하여 Ni vol%별 특성을 살펴 보았다. Ni vol%는 40~55 vol%까지 변화 시켰으며 연료극 지지체는 바인더와 분산제 그리고 기공형성 전구체를 첨가하여 압출하여 제작하였다. 바인더와 분산제는 Ni-YSZ 혼합 분말에 대한 10wt%로 첨가하였으면 기공형성 전구체는 Ni-YSZ 혼합 분말에 대하여 10:1의 비율로 첨가하였다. 제조되어진 혼합분말을 혼련기에서 반죽하여

압출기를 통하여 압출 성형하고 음지에서 자연 건조후 1300℃에서 가스결을 실시하였다. 이렇게 제조되어진 연료극지지체의 전기 전도도 특성을 파악하기 위하여 각 함량별 전기전도도 측정을 실시하였고, 또한 연료극 지지체의 물리적 특성 실험도 실시하였다.

그리고 YSZ 나노 전해질과 LSM-YSZ/LSM/LSCF의 복합층 양극은 슬러리 디핑 코팅법을 사용하여 10 $\mu$ m의 치밀한 전해질 막과 25 $\mu$ m의 다공층의 양극을 얻을 수 있었다.

제조되어진 단전지는 단전지 성능 평가후 급속 발전 고체산화물 연료전지 발전 시스템에 적용하여 발전시스템을 제작하였다.

### 3. 본론

#### 3.1 니켈 함량별 지지체 성능평가

연료극 지지체의 제조에 있어서 연료극의 성능을 변화 시키는 요인으로 크게 두가지를 들 수 있다. 첫 번째가 연료극 지지체의 Ni의 반응 촉매로써의 촉매 활성을 최대한 나타내어야 하며, 두 번째로써 지지체로써의 강한 압축강도를 가져야 한다는 점이다. 이러한 요소를 개선하기 위하여 Ni의 vol%별 연료극 지지체의 성능을 평가하여 최적의 연료극 성능을 탐색하려고 하였다. 먼저 Ni의 촉매 활성을 최대한으로 하기 위하여 제조된 연료극 지지체의 분포가 균일하고 가스 유로가 균일하게 유지되어야 한다. 이것을 살펴보고자 Ni 함량별 기공의 생성 형상과 분포를 살펴보았다. <그림 1>에서 환원후의 각 함량별 Ni 분포에 대한 광학 현미경 사진을 나타내었다. 니켈함량의 증가에 따라 니켈 분포의 증가를 관찰할 수 있었으나 55 vol%에서 니켈 분포의 감소를 관찰 할 수 있었다. 이것은 기공형성제의 첨가량이 Ni 함량에 따라 늘어남에 따라서 기공이 크게 형성되어진 것으로 사료된다.

연료극은 지지체로써 높은 압축 강도를 발현 하여야 하기 때문에 Ni vol%별로 압축강도를 측정하였다. 강도 측정은 세 지점에서 압력을 가하여 강도를 측정하였다. <그림 2>에서 각 Ni 함량별 강도를 나타내었다. 측정되어진 압축강도는 45vol%에서 가장 높은 강도를 나타내었다.

각 함량 별로 제조되어진 연료극 지지체의 전기적 특성을 비교 평가하기 위하여 전기 전도도 측정을 하였다. <그림3>에 Ni의 함량별 전기전도도 측정 결과를 나타내었다. 일반적으로 Ni 함량의 증가는 전기 전도도의 증가를 나타내고 있다. 그러나 본 실험 결과에서는 55vol%에서는 급격한 전기전도도 감소를 관찰 할 수

있었다. 이러한 결과는 광학 현미경을 통한 Ni의 분포 관찰에서도 볼 수 있었던 Ni 입자간 간격이 늘어남에 따른 전기 전도 유로의 감소에 기인한다고 볼 수 있다.

전체 연료극 지지체의 연료가스 공급 유로의 특성을 분석하기 위하여 연료극 지지체의 기공도를 조사 하였다. 연료극 지지체의 기공도 조사는 두가지 방법을 통하여 측정하였는데 하나는 일반적인 수은 압입법을 통한 미세기공의 분포를 살펴 보았고 다른 하나는 비중측정법을 통한 개기공의 분포만을 살펴보았다.

<그림 4>에서 각 기공도 조사 방법에 따른 연료극 지지체의 기공 분포를 나타내었다. 수은 압입법에 의한 기공도 분포 조사에서는 Ni vol%의 증가에 따라 기공도가 점차 증가하는 경향을 나타내고 있다. 특히 55 vol%에서 급격한 기공의 증가를 보여주고 있는데 이것은 Ni 함량별 전기전도도 측정에서 보여준 55 vol%에서 전기전도도 감소의 원인으로 판단되어진다. 반면 비중 측정법에 의한 기공도 분포에서는 45vol%에서 가장 낮은 개기공 분포를 나타내었고, 이것은 개기공 분포가 비교적 적은 45vol%의 지지체가 높은 압축강도를 발현한 원인으로 사료된다.

또한 열응력 실험을 위하여 5분간 단위전지에 열을 가한후 5분 냉각시키는 공정을 5회 반복하여 실시하였다. 실험결과 단위전지에서 표면 균열은 전혀 관찰할 수 없었다<그림5>.

### 3.2 나노전해질 특성 평가

나노분말을 이용하여 박막을 제조할 때 가장 큰 문제는 나노분말의 응집과 수축률에 의한 균열 발생이다. 나노 분말을 이용하여 치밀한 미세구조와 높은 소결밀도를 얻기 위해서는 분산제와 수소이온농도의 조절을 통한 안정한 분산조건을 결정하는 연구가 선행되어야 한다. 나노 입자를 분산시키기 위하여 콜로이달 공정을 슬러리 제조 공정에 도입하였다. 콜로이달 공정의 핵심은 균일하고 높은 소결밀도를 형성하여 소결시 수축률을 감소시켜 크랙 및 박리 현상을 방지 할 수 있는 것이다. 이러한 응집된 나노 분말 입자의 응집을 방지하고 분산 안정한 나노 서스펜션을 제조하기 위해 Homogenizer와 초음파 분쇄기를 이용하여 응집된 나노 분말의 응집을 최대한 방지하였으며, PMMA계 고분자 분산제 및 PVA 수계 바인더를 첨가하여 분산 안정한 나노 서스펜션을 제조하였다. 또한 분산 안정한 나노 YSZ 서스펜션의 분쇄 시간 및 분산제 첨가에 따른 입자 size 변화를 측

정하였다. 이렇게 제조되어진 나노 YSZ 수계 슬러리로 지지체를 디핑코팅방법으로 10sec동안 코팅 후 건조로에서 250℃에서 1시간동안 건조를 실시하였다. 같은 방법으로 3회 반복하여 1400℃에서 소결은 나노 YSZ 전해질막의 특성을 SEM 분석을 통하여 미세구조와 막 두께를 관찰하였다<그림 6>.

### 3.3 고체 산화물 급속 발전 시스템

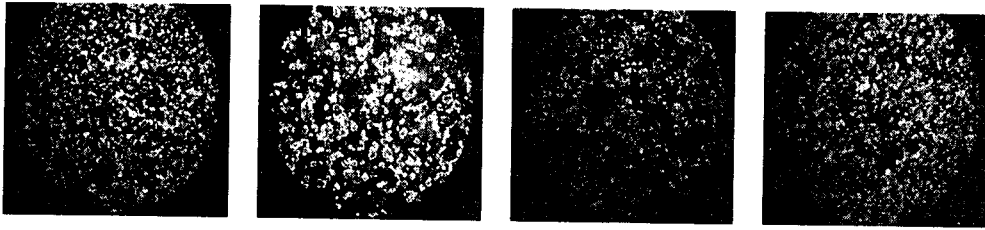
본 연구내용을 토대로 하여 고체 산화물 급속 발전 시스템을 구성하였다. 일반적으로 고체산화물 연료전지의 경우 열응력에 의하여 장시간 운전에 있어서 어려운 점으로 나타나고 있다. 본 연료전지 개발을 통하여 보다 향상된 열응력에 대한 저항성을 갖는 고체산화물 연료전지를 개발 할 수 있었다. 단위전지는 압출 성형을 통하여 압출한 음극지지체 위에 YSZ 전해질을 디핑코팅에 의하여 코팅을 실시하고 양극으로는 LSM-YSZ/LSM/LSCF층을 사용하였다. 전지 유효면적은 12.6cm<sup>2</sup>이다. 급속 발전 시스템은 단전지와 연료공급장치, 가열장치 그리고 모터로 구성되어 있다. 가열을 위한 버너는 일반 가정용 버너를 사용하였고, 부탄과 공기를 각각 유량계를 통하여 각 전극에 공급하였다. 그리고 단위전지는 버너를 이용하여 직접 가열하였고 버너 화염 정 중앙에 위치시켰다. 출력 전원은 백금 선을 이용하여 모터에 전기를 공급하였고, 단위전지 주위에는 단열재를 전혀 사용하지 않았다.

## 4. 결론

연료극 지지체의 특성 평가에 있어서 니켈함량은 45vol%에서 적합한 연료극 성능을 나타내었고, 나노 전해질 또한 낮은 작동온도에서 기존의 성능과 차이를 보이지 않았다. 그리고 수회에 거친 열응력 실험에서 전혀 표면손상을 살펴 볼 수 없었다. 이러한 기본 요소들의 성능향상으로 보다 성능이 진보한 단위 전지를 제조 할 수 있었다. 제조 되어진 단위전지는 급속 발전 고체 산화물 연료전지 발전 시스템에 적용하여 발전 시스템을 제작 하였다.

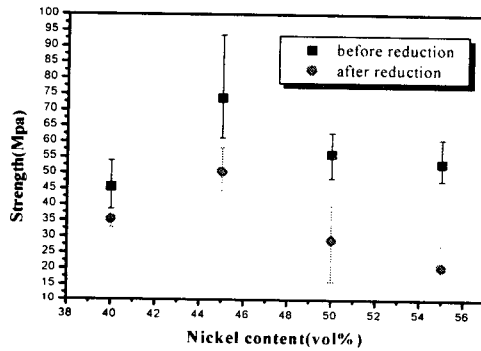
## 5. Reference

- [1] N. Q. Minh and Takehiko, Science and Technology of Ceramic Fuel Cell, Elsevier Science(1995).

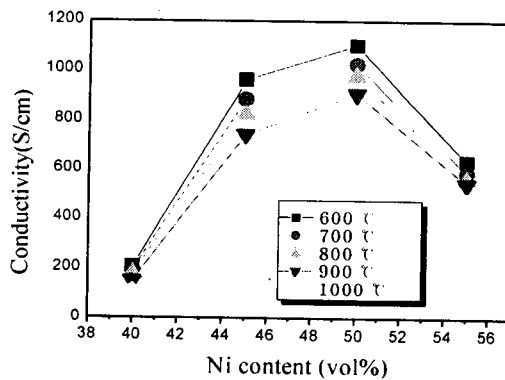


(a) 40vol%                      (b)45vol%                      (c) 50vol%                      (d) 55vol%

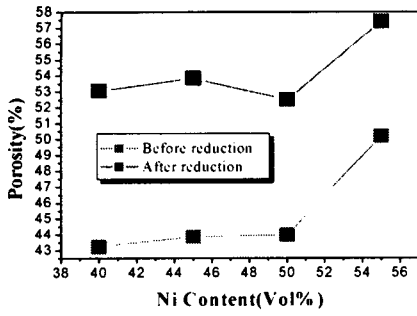
<그림 1> 각 Ni의 vol%별 연료극 지지체의 환원후 광학 현미경 사진



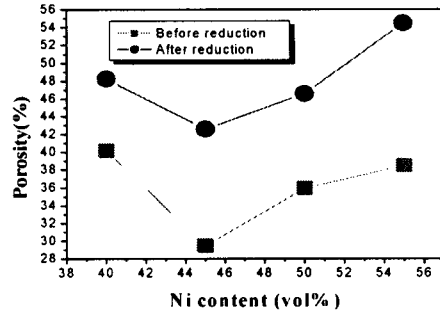
<그림 2> Ni vol%별 환원 전·후의 압축 강도



<그림 3> Ni vol%별 연료극 지지체의 전기 전도도

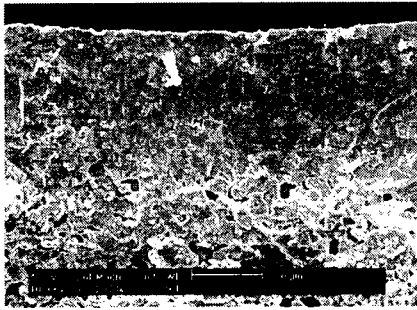


(a) 수은 압입법

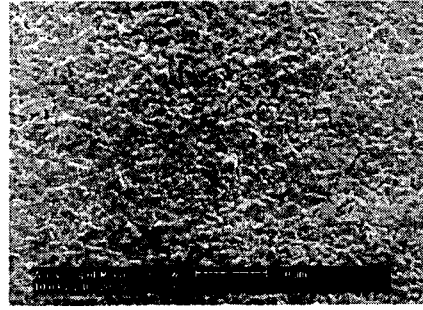


(b) 비중 측정법

<그림 4> Ni vol%별 환원 전·후의 기공도 분포

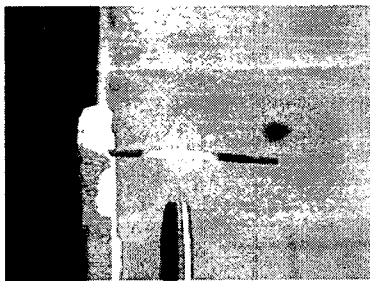


(a)

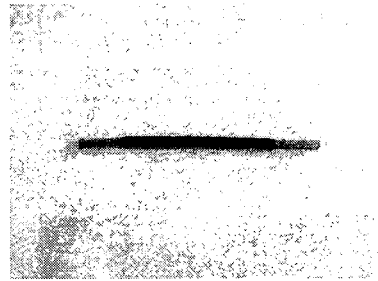


(b)

<그림 5> (a) 전해질 코팅 단면 사진과 (b) 나노 전해질 코팅 표면 사진



(a) 열응력 실험



(b) 5회 실험후

<그림 6> 단위전지 열응력 실험