

연료극 지지 평판형 고체산화물 연료전지 기술개발

Development of Anode-supported Flat Tubular Solid Oxide Fuel Cell

김중희*, 정동유, 이길용, 김정현, 임탁형, 백동현, 신동열, 현상훈*, 송락현
한국에너지기술연구원 신연료전지연구센터, *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 있으며, 경제성과 장기안정성, 고온 열적 안정성등을 확보한 스택 개발에 초점을 맞추어 연구가 진행되고 있다. [1-3] 본 연구에서는 원통형 구조와 평판형 구조의 상호 장점을 보완하여 기존의 원통형 구조 [5-6]를 최적화하여 개선한 연료극 지지 평판형 고체산화물 연료전지(Anode-supported Flat Tubular Solid Oxide Fuel Cell)의 구조를 개발하였다.

본 연구에서는 연료극 지지 평판형 고체산화물 연료전지 스택제작의 요소기술로써 연료극측 가스밀봉과 집전 개선을 위한 브레이징 공정을 개발하여 특성을 평가하고, 공기극측 전류집전 방법에 따른 성능 및 특성을 평가하여 최적화된 스택개발을 위한 연구를 실시하였으며 이에 대한 결과를 발표하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구의 평판형 연료극 지지체는 NiO-YSZ 다공성 지지체관을 압출법에 의하여 제조하여 가스결하였다. 전해질로써는 8 mol % YSZ를 슬러리 디핑법에 의하여 치밀하게 코팅하고, 1400°C에서 5시간 공소결하였다. 공기극 물질로써는 $(La_{0.85}Sr_{0.15})_{0.9}MnO_3$ (LSM), $(La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3)$ LSCF perovskite 분말을 고상반응법에 의하여 합성하였으며, LSM+YSZ, LSM, LSCF 공기극 슬러리를 코팅 후 1200°C에서 소결하여 단위셀을 완성하였다. 단전지의 연료극측 전류 집전은 Ni과 Ni felt를, 공기극측 전류집전은 Ag wire를 이용하였으며 전류집전 향상 및 접촉저항을 개선하기 위하여 Pt, Ag-Pd paste와 perovskite계 $(La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3)$ LSCF, $(La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3)$ LSCo paste를 painting하여 성능을 평가하였다. 단전지의 성능특성은 DC electric load와 power supply를 이용하여 단전지에 흐르는 전류밀도를 변화시키면서 전압의 변화를 작동 온도범위(700°C - 800°C)에 따라 측정하고, 75

0°C에서 장기 성능시험을 관찰하였다. 단전지의 분극저항은 Solartron 1260 Frequency Response Analyser 및 1287 Electrochemical Interface를 이용하여 주파수 $10^5 - 10^{-1}$ 범위에서 4탐침법에 의하여 측정하였다.

브레이징을 이용한 평판형 단전지의 밀봉방법은 Induction 브레이징법을 이용하여 접합특성을 관찰하였다. 브레이징 용가재로는 상용으로 공급되는 Ni계 용가제와, Ag-Cu-Pd, Ag-Cu-Ni을 이용하였고, 브레이징 cap으로는 페라이트계 스테인레스강인 SUS430을 이용하였다. 브레이징 분위기는 Ar+ 4% H_2 분위기에서 실시하였으며, 브레이징 전 부식액(Guter Fetzow)에 세척 후 아세톤으로 초음파 세척하였다. 평판형 단전지와 브레이징 cap의 접합특성은 He가스를 이용한 가스투과도, 계면 미세조직, 단전지의 열싸이클 실험에 의한 특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 연료극 지지 평판형 고체산화물 연료전지 특성평가

그림 1은 연료극 지지체에 전해질과 공기극이 코팅, 소결된 평판형 단전지를 Induction 브레이징에 의해 가스밀봉 및 전류집전이 용이하도록 제조된 개발된 셀과 Induction 브레이징 공정 사진을 보여주고 있다. 전체적인 셀 제조공정은 가스기밀도 및 육안검사, 현미경 조직검사를 통한 셀의 스택 적합유무를 판단하여 단전지를 제조하였다. 그림 2와 3은 연료극지지 평판형 셀의 공기극측 전류집전 방법에 따른 전지 성능을 측정된 결과로써, Pt를 사용하였을 경우 750°C의 작동온도에서 $0.36W/cm^2(0.7V, 0.52A/cm^2)$ 의 전지성능을 나타내었으며, Perovskite계 ($La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$) LSCo paste를 painting하여 전지성능을 측정된 경우, 750°C의 작동온도에서 $0.29W/cm^2(0.7V, 0.42A/cm^2)$ 성능을 나타내었으며 900시간 이후까지의 장기성능시험에서 가장 안정한 성능을 나타냈었다. Ag-Pd, Pt계의 귀금속을 사용하였을 경우 장기시험후에 성능저하는 분극저항의 증가에 의한 성능감소를 확인하였다.

3.2 브레이징 공정을 이용한 연료극지지 단위전지와 ferrite계 SUS의 접합공정 개발

브레이징 공정은 용가제가 모세관압과 중력에 의하여 브레이징 cap과 단위전지 사이에 접합되면서 이루어지는 공정으로써 적절한 용가제의 선택, 분위기, 전처리, 브레이징 cap의 기하학적 형상, 브레이징 방법이 선정되어야 한다. 본 연구에서는 연료극지지 평판형 셀의 제조조건과 공정에 적합한 브레이징 cap형상을 개발하고, Induction브레이징 공정에 의한 셀을 제조하였다. 그림 4는 용가제에 따른 가스투과도 측정결과를 나타낸 결과로써 Ni계 용가제(BNi2)를 이용하여 가스투과도를 측정하였을때, ΔP 3 atm까지 $1 \times 10^{-6} Lcm^{-2}sec^{-1}$ 이하의 양호한 결과를 나타내었다. 장기 안정성이나 열싸이클측면에서도 그림 3의 장기성능 시험에서도 알 수 있듯이, 900시간 이상, 열싸이클 2회에서도 OCV의 변화없이 안정한 특성을 확인할 수 있었다. Ag-Cu계 filler metal의 경우는 고상온도가 비교

적 낮은 측면도 고려하여 연료전지 작동온도를 선정하여야 하는 문제점과 페라이트계 스택레스장에서 젖음성이 Ni계에 비하여 양호하지 않아 가스투과도가 낮지 않음을 계면 조직 관찰을 통하여 확인하였다.

4. 결론

본 연구에서는 연료극 지지 평판형 고체산화물 연료전지를 개발하여 스택제조 요소기술로써 공기극 집전기술 및 연료극측 가스밀봉과 집전효율을 위하여 브레이징공정을 이용한 연구를 수행하였다. 750℃에서 0.29W/cm²(0.7V, 0.42A/cm²)성능을 나타내었으며, 900시간 이후까지 안정한 성능특성을 나타냈다. 브레이징 공정을 통한 최적화된 조건을 선정할 수 있었으며, 현재 short-stack 및 대용량 스택제조의 기술로 이용하여 연구가 진행되어지고 있다.

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] J.Q.Li, P.Xiao, J. of European Ceramic Society, **21**, 659-668(2001).
- [4] Tomasz B., Makoto N., Toshio M., Kazimierz P., Solid State Ionics, **143**, 131-150(2001).
- [5] 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).
- [6] Jong-Hee Kim, Rak-Hyun Song, Keun-Suk Song, Sang-Hoon Hyun, Dong-Ryul Shin, Harumi Yokokawa, "Fabrication and Characteristics of Anode-supported Flat Tube Solid Oxide Fuel Cell", *J. of Power Source*, **122**, 138 (2003)

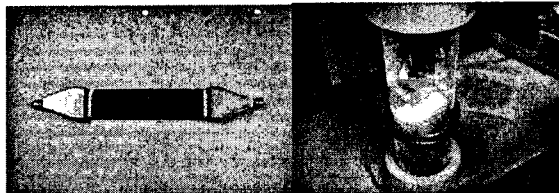


그림 1. 브레이징된 연료극 지지 평판형 셀과 브레이징 공정.

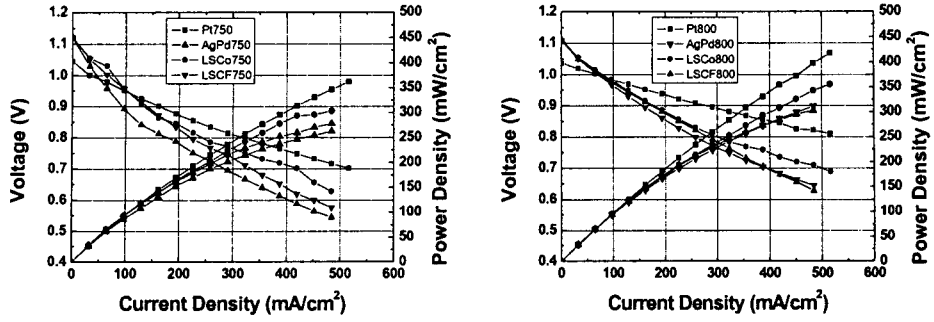


그림 2. 공기극 전류집전에 따른 성능특성(750, 800°C)

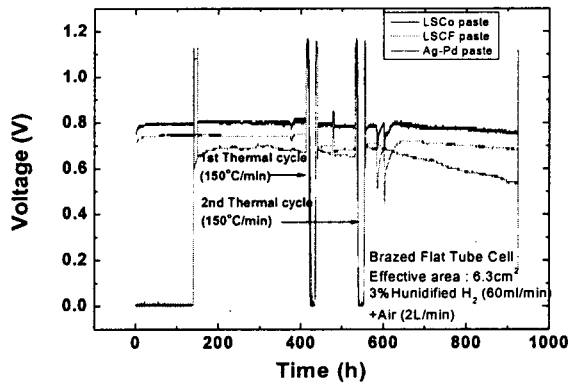


그림 3. 장기성능 특성 평가(@750°C, 300mA/cm²).

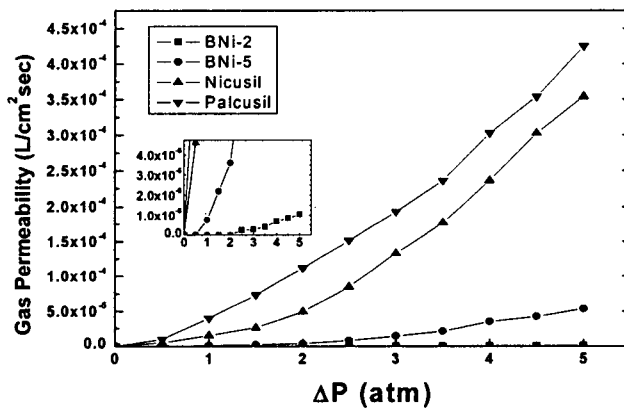


그림 4. 브레이징 Filler metal별 가스투과도 (He gas).