

## 1kW 이하의 평판형 SOFC 스택제작 및 성능평가

조 남웅<sup>1)</sup>, 황 순철<sup>2)</sup>, 한 상무<sup>3)</sup>, 김 영우<sup>4)</sup>, 김 승구<sup>5)</sup>, 전 재호<sup>6)</sup>, 김 도형<sup>7)</sup>, 전 중환<sup>8)</sup>

### Fabrication and Performance Test in Stacks of Planar Solid Oxide Fuel Cell under 1kW

Namung Cho, Sooncheol Hwang, Sangmoo Han, Yeungwoo Kim, Senggoo Kim, Jaeho Jun, Dohyeong Kim, Joonghwan Jun

**Key words** : Solid oxide Fuel Cell(고체산화물 연료전지), metallic interconnects(금속 연결재), planar type stack(평판형 스택)

**Abstract** : Stacks of solid oxide fuel cell under 1kW max power were designed on planar type employing anode supported cell and metallic interconnects. The stacks composed of 3-cells, 8-cells, and 16-cells were fabricated by using single cell purchased from Indec, sealant and interconnect prepared at RIST. In performance test of the final 16-cells stacks, OCV was recorded to be 16.7 V. Peak power and power density were 1 kW, 0.77 W/cm<sup>2</sup> at 820°C, respectively. In addition, the long term degradation rate of the power exhibited 2.25 % in 500 h at 750°C.

### 1. 서 론

평판형 고체산화물 연료전지(planar SOFC)는 튜브형(tubular SOFC)에 비해 출력밀도 특성은 우수하지만, 장기 출력 안정성은 아직 부족한 것으로 알려져 있다.<sup>(1)</sup> 평판형 SOFC의 종류는 음극 지지형, 전해질 지지형, 양극 지지형, 연결재 지지형, 다공성 기판 지지형의 5가지 형태로 구분할 수 있다.

전해질 지지형은 고밀도의 전해질 기판 양쪽에 다공성의 음극과 양극 물질을 코팅하고 소결하므로, 음극 지지형에 비해 전지의 휨(warping)이 작아, 대형전지 제작에 유리하며 전지의 장기 열화 특성도 비교적 우수하다. 그러나 이 경우에는, 전해질이 두꺼워서 전지 내부저항이 크고, 고출력을 얻으려면 음극 지지형 경우보다 고온에서 작동시켜야 하는 문제점을 안고 있다. 일반적으로 전해질 지지형 전지의 전해질의 두께는 80~200 $\mu$ m이며, 작동온도는 850~1000°C 이다. 이러한 작동온도에서는 세라믹 재질의 연결재가 안정적이다. 그러나 세라믹 연결재 경우에는 금속 재질 연결재에 비해 제작이 어렵고, 많은 비용과 긴 공정시간이 요구된다.

음극 지지형 경우에는, 먼저 다공성의 음극 기판을 먼저 제조하고, 그 위에 전해질막을 입히고 고밀도로 소결한 후, 그 전해질 막위에 얇은 다공성의 양극층을 형성시킨다. 음극지지형은 전지 대형화가 어렵고 장기 안정성이 떨어진다는 단점이 있다. 그러나 전기 저항이 큰 전해질이 얇기 때문에 전지 내부 저항이 작아, 저온에서도 고출력을 낼 수 있으며 따

라서 금속분리판을 사용할 수 있어 다른 형태의 전지보다 보다 많은 연구가 진행되고 있다. 일반적으로 음극 지지형 단전지는 500~1000 $\mu$ m 두께의 음극, 5~20 $\mu$ m의 전해질, 30~100 $\mu$ m의 양극으로 구성된다. 그리고 전해질 지지형 경우보다 낮은 650~850°C의 작동온도에서도 그와 유사한 수준의 전기

- 1) 포항산업과학연구원(RIST) 연료전지프로젝트  
E-mail : namung@rist.re.kr  
Tel : (054)279-6496 Fax : (054)279-6919
- 2) 포항산업과학연구원(RIST) 연료전지프로젝트  
E-mail : hschaha@rist.re.kr  
Tel : (054)279-6369 Fax : (054)279-6919
- 3) 포항산업과학연구원(RIST) 연료전지프로젝트  
E-mail : smhan@rist.re.kr  
Tel : (054)279-6569 Fax : (054)279-6919
- 4) 포항산업과학연구원(RIST) 연료전지프로젝트  
E-mail : ywkim@rist.re.kr  
Tel : (054)279-6378 Fax : (054)279-6919
- 5) 포항산업과학연구원(RIST) 연료전지프로젝트  
E-mail : seunggoo@rist.re.kr  
Tel : (054)279-6914 Fax : (054)279-6919
- 6) 포항산업과학연구원(RIST) 연료전지프로젝트  
E-mail : jaeho@rist.re.kr  
Tel : (054)279-6452 Fax : (054)279-6919
- 7) 포항산업과학연구원(RIST) 연료전지프로젝트  
E-mail : dhkim@rist.re.kr  
Tel : (054)279-6365 Fax : (054)279-6919
- 8) 포항산업과학연구원(RIST) 연료전지프로젝트  
E-mail : junjh@rist.re.kr  
Tel : (054)279-6473 Fax : (054)279-6919

적 출력을 나타낸다.

하지만 평판형 경우에는 SWPC(Siemens Westinghouse Power Corporation)와 MHI(Mitsubishi Heavy Industries) / J-power사의 튜브형과 같은 150kW 이상의 대형 발전시스템까지 개발된 것이 없으며, 시험 작동시간도 튜브형에 비하면 짧다고 할 수 있다.

본 연구에서는 평판형 음극 지지형 단전지와 금속 연결재를 사용하여, 운전온도  $800 \pm 50^\circ\text{C}$ 에서 최대출력 1kW이 가능한 스택을 제작하고 운전하였다. 이를 위하여 각각 1매, 3매, 8매, 16매의 단전지와 기타 구성요소가 포함되는 스택들을 설계하고 제작하였고, 초기 최대출력과 장기 출력감쇠율을 측정하여 스택 성능을 평가하였다.

## 2. 실험

### 2.1 스택 설계

먼저 스택을 구성하는 요소에 사양과 그에 따른 형상설계를 실시하였다. 구성요소에는 단전지, 밀봉재, 집전체, 그리고 bipolar plate, 상판 end plate, 하판 end plate가 포함된다.

단전지는 금속연결재를 사용할 수 있는  $800 \pm 50^\circ\text{C}$ 에서 작동이 가능한 평판 음극지지형으로 설정하였다. 또한 연화점이 약  $870^\circ\text{C}$ 이고 유리가 주원료인 밀봉재를 사용하고자 하였으며 그에 따라 분리판의 형상을 설계하였다.

연결재 소재로서 상용 STS 430과, SOFC 용으로 Hitachi 금속에서 개발된 ZMG 232L 및, Inconel 600 등을 사용하는 것으로 설계하였다.

단전지는 시판되는  $10\text{ cm} \times 10\text{ cm} \times 0.6\text{ mm}(t)$ 의 크기 정사각형 제품으로 설정되었으며, 그에 따라 밀봉재 형상은 단전지 외주부를 2cm 정도 둘러싸는 정사각형 구조에 가스 입출구 매니폴드(manifold)가 절취되는 구조로 설계되었다.

연결재인 bipolar plate와 end plate에 대해서는 내부 매니폴드 형태와 cross flow 형태를 기본으로 설정한 후에, 개별 구성요소의 조립과 가스 밀봉이 용이하고 완벽하게 이루어질 수 있도록 설계하였다.

### 2.2 스택 제작

본 연구에 사용된 단전지는 Indec사의 ASC2이다. 한편 자체적으로 밀봉유리 판재를 개발하고 제조하여 밀봉재로 사용하였다. 연결재도 Bulk 금속을 기계 가공하여 제작하였으며, 부식방지를 위하여 표면처리를 실시하였다.

단전지 스택, 3매셀 스택, 8매셀 스택, 16매셀 스택 순서로 스택을 제작하여, 단계적으로 성능을 확인하는 방식으로 연구를 진행하였다.

### 2.3 성능 평가

스택 가열 전기로와 가스유량 제어장치, 일축 압력 인가 장치와 데이터 수집 장치가 포함된 성능평가 장치를 자체적으로 구축하고 이용하였다.

조립된 스택을 전기로 안에 장착하고 일정 하중을 가하면서, 스택을 밀봉재 연화점인  $870^\circ\text{C}$ 까지

승온하고 약 24시간 동안 유지하여 밀봉하였다. 이 과정이 끝나면 스택 입출구의 질소 유량을 측정하여 밀봉 특성평가를 실시하였다. 스택 밀봉이 확인되면, 음극, 즉 연료극의 NiO를 환원하기 위하여  $800^\circ\text{C}$ 에서 음극 측에  $\text{N}_2 + \text{H}_2$ 가스를 약 24시간 이상 통과시켰다. 스택 운전 초기에 OCV(open circuit voltage)를 측정하고, 가스유량과 온도조건을 변화시키며 초기 최대출력을 측정하였다. 그리고 400mA의 전류부하를 가한 상태에서  $750, 800^\circ\text{C}$  온도에서 500시간 이내로 스택의 출력감쇠율을 측정하여 장기성능평가를 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 구성요소 준비 및 제작

#### 3.1.1 단전지

본 연구에서 사용된 Indec사의 ASC2 단전지는 YSZ + NiO 복합체 음극 층, YSZ(yttria stabilized zirconia) 전해질 층, LSCF((La,Sr)(Co,Fe)O<sub>3</sub>) 와 YDC(yttria doped ceria) 양극 층으로 구성되어 있다. 이 전지의 전체 크기는  $10\text{ cm} \times 10\text{ cm} \times 0.6\text{ mm}(t)$ 이지만 실제 반응면적은  $9\text{ cm} \times 9\text{ cm} = 81\text{ cm}^2$ 이다. 전해질의 두께는 약  $5\ \mu\text{m}$ 로서 전해질지지형의  $80\sim 200\ \mu\text{m}$ 에 비하여 매우 얇다. 또한 음극의 미세구조는 전해질 부근과 표면 부근이 다른데, 이는 효과적인 전지반응을 위한 재료설계에 기인한 것으로 보인다. 양극 또한 전도성 및 반응성을 고려해 YDC/LSCF의 이중층으로 만든 것으로 보인다.

#### 3.1.2 밀봉재

스택에서의 가스유출을 막을 밀봉재는 다음과 같이 제작되었다. 먼저 연화점이  $870^\circ\text{C}$  전후인 유리를 유기결합재와 혼합하여 판재를 제작하였다. 그 판재를 분리판 형상에 맞추어 기계가공하여 밀봉재를 완성하였다. 건조 후 단면 조직을 관찰한 결과, 기공의 크기는 균일하지 않았으나, 고온 연화시의 수축 비율 데이터로부터 사용될 밀봉재 두께를 결정할 수 있었다.

#### 3.1.3 연결재

단위 전지를 직렬로 연결하는 연결재는 고온에서도 전기전도성이 지속적으로 유지되어야 한다. 또한 단전지, 밀봉재 등과 같은 구성요소와 유사한 고온 열팽창 특성을 가져야 한다. 연결재에 적합한 상용 소재로는 스테인레스강(STS) 400계열이 알려져 있으며, 새로 개발된 합금으로는 ThyssenKrupp의 Crofer APU 22와 Hitachi 금속의 ZMG 232L등이 대표적이다.<sup>(5-7)</sup>

본 연구에서 사용된 연결재는 동일한 재질의 bipolar plate, 상부 end plate, 하부 end plate 3종으로 구성되었다. 단전지의 반응 면적이  $81\text{ cm}^2$ 임에 주의하며, 가급적 스택 전체의 단면적이 최소화될 수 있도록 연결재 형상을 설계하였다. 스택에서는 공기 및 연료(수소)가스가 하부 end plate에서 유입하여 다시 하부로 배출되고, 단전지 상하에서 서로 cross flow가 되도록 가스 흐름

구조를 설계하였다. 연결재 표면에는 부식방지를 위한 표면처리를 실시하였다.

### 3.2 스택 제작

본 연구에서는 최종적으로 1kW 스택을 제작하기 위하여 1셀, 3셀, 8셀, 그리고 16셀 스택을 제작하고 평가하였다. 단계별로 제작된 스택의 특징을 Table 1에 나타내었다. 이들 스택 모두에는 전술한 Indec ASC2 단전지가 사용되었으며, 밀봉재 또한 전술한 RIST자체 제작품을 사용하였다.

Table 1 Features on stack at RIST

	Interconnect		Preheater of gases
	Material	Manifold shape	
16-cell stack	ZMG 232L	Asymmetrical	Setup
8-cell stack	Inconel 600	Asymmetrical	Setup
3-cell stack	STS 430	Symmetrical	None
1-cell stack	STS 430	Symmetrical	None

단전지와 여타 구성요소가 적층된 단전지 스택 및 3매셀 스택의 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 단전지와 3매셀 스택의 연결재 재질은 STS 430이다. 이 스택들은 작동 시의 공기와 연료가스 유량이 작기 때문에 별도의 가스예열장치 없이, 전기로 안에 설치된 가스공급 파이프가 고온으로 유지되면서 자연스럽게 가스온도가 승온되도록 하였다.

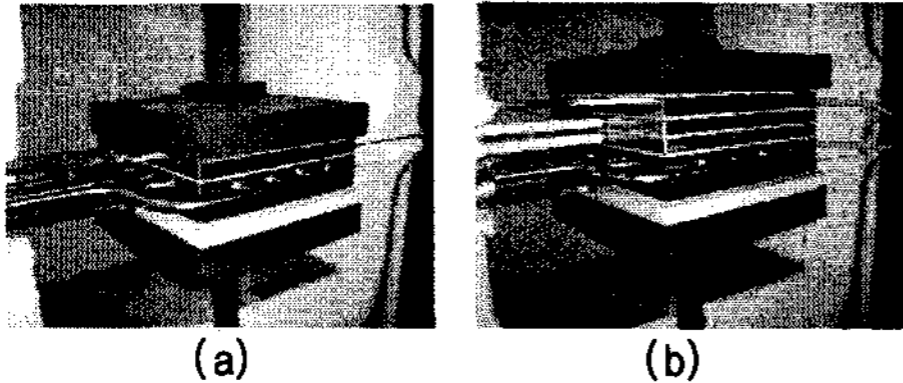


Fig. 1 Stack of (a)1-cell and (b)3-cell

또한 스택내부 bipolar와 end plate의 가스공급 매니폴드는 공기/연료의 입출부 4곳에 대하여 모두 동일한 형상과 대칭성을 가지도록 제작되었다.

Fig. 2는 8매셀 및 16매셀 스택의 사진이다. 8매셀 스택에서는 연결재 소재로서 Inconel 600을, 16매셀 스택 경우에는 Hitachi금속에서 개발된 ZMG232L을 사용하였다. 8매셀 스택과 16매셀 스택에서는 평가장치 내부의 가스예열기와 전기로 내부의 가스배관을 통해 유입가스의 온도를 균일화하였다. 또한 가스 균등 분배를 위해 매니폴드 입구 바로 앞에 배관장치를 부착하였다. 8매셀 스택과 16매셀 스택에 사용된 bipolar와 end plate의 매니폴드에는 공기/연료의 입/출부 4곳 크기가 각각 다른 비대칭 설계가 적용되었다. 8매셀 스택과 16매셀 스택은 단전지-스택이나 3매셀 스택에 비해 가스유량이 크기 때문에, 입구의 출구의 압력차를 고려하여 설계함으로써 가스흐름이 원활하게 이루어지도록 했다. 그리고 스택 내의 가스온도를 측정하기 위하여 스택 내부 및 배관 내부에 열전대를 장착하였다

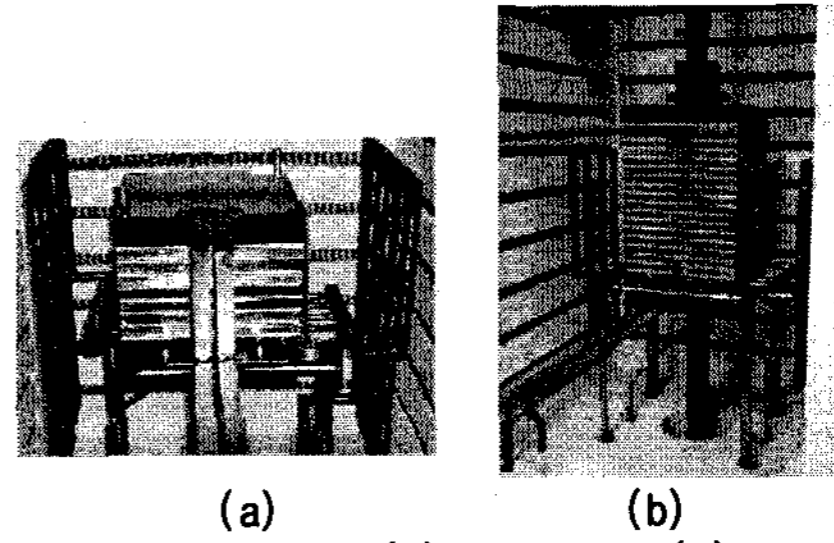


Fig. 2 Stack of (a)8-cell and (b)16-cell

### 3.3 스택 평가

#### 3.3.1 스택별 성능비교

1셀, 3셀 및 8셀 스택들에 대해서는 800℃에서, 최종적인 16셀 스택 경우에는 820℃에서 밀봉특성, OCV, 최대출력 등을 측정하여 초기 성능평가를 실시하였다. 모든 스택이 스택 입구와 출구에서 동일한 가스유량을 나타내었고, OCV 역시 밀봉이 유지되었을 때 예상되는 1.04 V를 보였기 때문에, 가스밀봉은 완벽하게 이루어진 것으로 보인다. Table 2에 각 스택의 전기적 성능평가 결과를 정리하였다.

Table 2 Performance of the stacks at RIST

	Operation Temp. (°C)	OCV(V)	Maz Power (W)	Power Density(W/cm <sup>2</sup> )	Degradation Rate(%)
16-cell	820	16.7	1000	0.77	2.25/500h at 750°C
8-cell	800	8.36	363	0.56	20.7/73h at 800°C
3-cell	800	3.13	149	0.62	19.1/500h at 800°C
1-cell	800	1.08	48	0.60	15.1/500h at 800°C

적층셀수가 1, 3, 8, 16으로 증가함에 따라 OCV는 1.08, 3.13, 8.36, 16.7 V로 증가하였다. 이를 단전지 1매의 평균값으로 나타내면 1.04~1.08V가 된다. 최대출력은 48, 149, 364, 1000W로 증가하였다. 출력밀도는 0.56 ~ 0.77 W/cm<sup>2</sup>이었으며, 최장 1063시간까지 특성측정을 하였으나, 도중에 측정조건을 변화시키며 실험한 부분이 있기 때문에, Table 2에는 동일조건에서의 최장시간 측정값만을 나타내었다.

#### 3.3.2 최종 16셀 스택의 성능평가

##### 1) 초기 성능평가

Fig. 3은 측정온도 820℃, 연료와 공기가스유량이 각각 24와 60 L/min일 때의 초기 전류전압 및 출력 특성이다. 측정기의 한계 때문에 999.99W까지 측정되었으나, 출력 그래프의 형태로부터 강하게 추정할 수 있는 바와 같이 본 연구를 통해 개발된 16셀 스택은 1000W 이상의 출력을 나타낼 수 있었을 것으로 보인다. 16개의 각 셀은 출력 특성이 조금씩 달랐다. 가장 바닥에 있는 셀과 중간 위치의 셀, 최상부의 셀이 비교적 낮은 출력값을 나타내었다. 각 전지 중에서 가장 낮게 나타난 출력의 값은 53.3W, 가장 높은 값은 66.8W이며, 평균값은 62.5 W였다

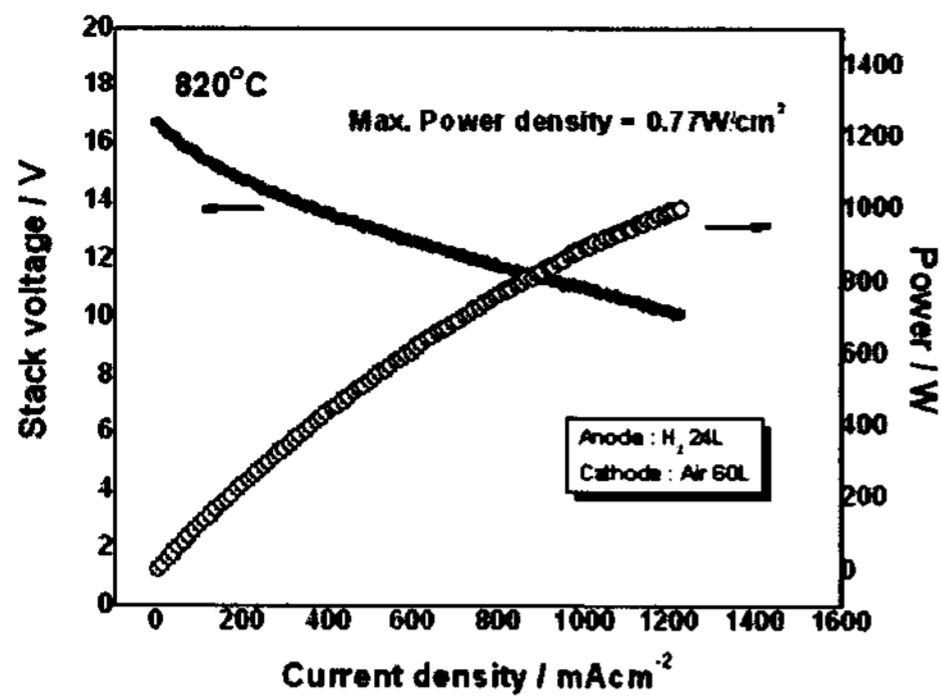


Fig. 3 I-V characteristics of 16-cell stack at initial stage

## 2) 장기 성능평가

전지의 출력감쇠율은 전지의 열화, 연결재의 산화, 셀과 연결재 사이의 계면에서 나타나는 저항의 변화와 같은 전지 자체의 열화와 전지에 걸리는 부하 정도, 운전온도, 가스유량 등과 같은 작동조건 등에 영향을 받는다. 본 연구에서는 장기 성능평가를 위하여 400 mA/cm<sup>2</sup> 부하, 750°C 조건 하에서 출력 감쇠율을 500시간 동안 측정하였다.

Fig. 4는 16셀 스택의 장기출력감쇠율을 나타내고 있다. 400mA/cm<sup>2</sup> 전류부하 시 500시간까지의 출력 감쇠율은 2.25%였다.

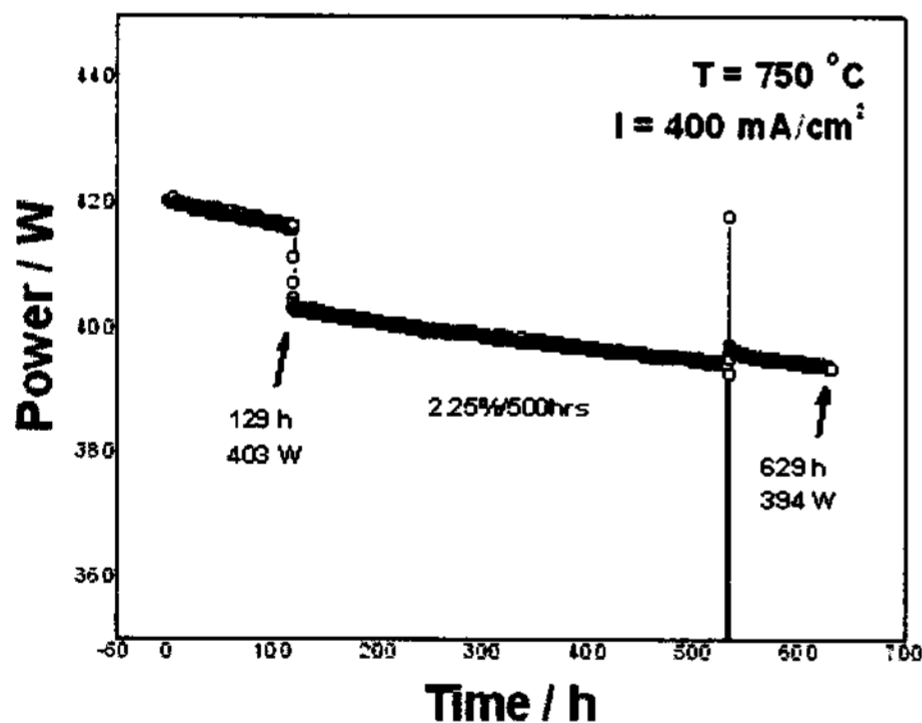


Fig. 4 Long term power degradation of 16-cell stack

## 4. 결론

본 연구에서는 네 종류의 평판 음극 지지형 SOFC 스택을 설계, 제작, 운전하고 평가하였다. 모든 스택은 내부 매니폴드 형식 및 Cross flow 방식으로 설계되었다. Indec ASC2를 단전지로 사용하였으며, 유리질 밀봉재와 금속 연결재는 RIST에서 자체적으로 개발하여 제작하였다. 1매, 3매, 8매, 16매의 단전지와 각종 구성요소를 조립하고 적층하여 각 스택들을 성공적으로 제작하였다. 운전 중에는 가스 유출이 전혀 검출되지 않았다. 최종적으로 제작된 16셀 스택의 초기 출력은 820°C

에서 1000W 이상이었으며, 출력밀도는 0.77W/cm<sup>2</sup> 이었다. 750°C, 500 시간, 400mA 부하 조건에서 출력 감쇠율이 2.25%인 장기성능을 보였다. 결과적으로 16매 셀 스택의 경우 초기와 장기의 전기적 출력 성능면에서 매우 우수한 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

평판형 SOFC가 상업적인 의미를 가지려면 큰 출력과 안정적인 운전 능력, 그리고 무엇보다 제조 비용이 저렴해야 한다는 조건을 만족시켜야 한다. 본 연구에서는 음극 지지형 단전지와 금속 연결재를 사용하여 스택들을 개발하는 연구를 통하여 1kW 이상의 스택 제조기술을 확보함과 동시에, 상업화에 좀더 접근한 스택 제조가 가능함을 보였다.

## References

- [1] M.C. Williams, J.P. Strakey and S.C. Singhal, "U.S. distributed generation fuel cell program", *J. of Power Sources*, 131, No.1-2, pp. 79-85, 2004.
- [2] Z. Cai, T.N. Lan, S. Wang and M. Dokiya, "Supported Zr(Sc)O<sub>2</sub> SOFCs for reduced temperature prepared by slurry coating and co-firing", *Solid State Ionics*, 152-153, pp. 583-590, 2002.
- [3] B.C.H. Steele, "Materials for IT-SOFC stacks: 35 years R&D: the inevitability of gradualness?" *Solid State Ionics*, 134, No. 1-2, pp. 3-20, 2000.
- [4] B. Godfrey, K. Fger, R. Gillespie, R. Bolden and S.P.S. Badwal, "Planar solid oxide fuel cells: the Australian experience and outlook", *J. of Power Sources*, 86, No. 1-2, pp. 68-73, 2000.
- [5] N. Sakai, T. Horita, Y.P. Xiong, K. Yamaji, H. Kishimoto, M.E. Brito, H. Yokokawa, and T. Maruyama, "Structure and transport property of manganesechromiumiron oxide as a main compound in oxide scales of alloy interconnects for SOFCs", *Solid State Ionics*, 176, No. 7-8, pp. 681-686, 2005.
- [6] I. Antepara, I. Villarreal, L.M. Rodriguez-Martinez, N. Lecanda, U. Castro, and A. Laresgoiti, "Evaluation of ferritic steels for use as interconnects and porous metal supports in IT-SOFCs" *J. of Power Sources*, 151, pp. 103-107, 2005.
- [7] M. Stanislawski, E. Wessel, K. Hilpert, T. Markus, and L. Singheiser, "Chromium Vaporization from High-Temperature Alloys: I. Chromia-Forming Steels and the Influence of Outer Oxide Layers", *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 154, No. 4, pp. A295-A306, 2007.