전사지를 이용 적층한 셀 구조 및 연료극 기능층 형성에 따른 출력 특성

안용태*** · 지미정*† · 구자빈* · 최진훈* · 황해진** · 최병현*

*한국세라믹기술원 전자소재팀, **인하대학교 세라믹공학과

Power Densities According to Anode Functional Layers on the Manufactured SOFC Unit Cells Using Decalcomania Method

Yong-Tae An***, Mi-Jung Ji*†, Ja-Bin Gu*, Jin-Hoon Choi*,
Hae-Jin Hwang** and Byung-Hyun Choi*

*Koera Institute of Ceramics Engineering & Technology, Seoul 153-801, Korea

**Department of Ceramic Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(2012년 10월 29일 접수 : 2012년 11월 5일 최종수정 : 2012년 11월 6일 채택)

Abstract The properties of SOFC unit cells manufactured using the decalcomania method were investigated. SOFC unit cell manufacturing using the decalcomania method is a very simple process. In order to minimize the ohmic loss of flattened tube type anode supports of solid oxide fuel cells(SOFC), the cells were fabricated by producing an anode function layer, YSZ electrolyte, LSM electrode, etc., on the supports and laminating them. The influence of these materials on the power output characteristics was studied when laminating the components and laminating the anode function layer between the anode and the electrolyte to improve the output characteristics. Regarding the performance of the SOFC unit cell, the output was 246 mW/cm² at a temperature of 800°C in the case of not laminating the anode function layer; however, this value was improved by a factor of two to 574 mW/cm² due to the decrease of the ohmic resistance and polarization resistance of the cell in the case of laminating the anode function layer. The outputs appeared to be as high as 574 and 246 mW/cm² at a temperature of 800°C in the case of using decalcomania paper when laminating the electrolyte layer using the in dip-coating method; however, the reason for this is that interfacial adhesion was improved due to the dense structure, which leads to a thin thickness of the electrolyte layer.

Key words SOFC, decalcomania paper, power output.

1. 서 론

고체산화물연료전지(Solid Oxide Fuel Cell 이하 SOFC)의 셀은 구성성분으로 연료극, 전해질, 공기극으로 구성되어 있는데, 그 구성성분 중 하나를 지지체로 하여 지지체 위에 나머지 구성성분을 적층하는 형태로 고체상태의 셀 구성성분을 사용하기 때문에 타 연료전지에 비해 안정하고 발전효율이 높은 장점을 가지고 있다.¹⁻⁵⁾

현재 구성소재, 셀, 스택에 대한 많은 연구들이 이루어지고 있고, 그 중에서도 셀은 SOFC의 출력을 결정하는 핵심 부품이다. 셀의 출력은 적층 시 구성소재간 계면에서 일어나는 ohmic loss가 가장 중요한 인자 중의 하나인데, 이를 감소시키려면 구성 소재간 계면 접촉을 치밀하게 하고, 또한 얇고 치밀한 전해질을 형성해야 한다.

그런데 현재 개발되고 있는 원통형, 평판형 및 평판형 셀은 적층하는 방법에서 각각 차이점을 가지고 있다. 원통형의 경우 대부분 연료극을 지지체로 사용하여 전해질과 공기극을 그 위에 dip-coating⁶⁾이나 spray coating⁷⁾ 방법으로 적층하여 사용하며 평판형과 평판형의 경우 다공성 지지체 위에 screen printing⁸⁾법에 의해 적층하는 공정을 사용하고 있다. 이러한 제조 방법의 경우 다공성 지지체 위에 액상의 슬러리를 사용하기 때문에 layer 부분 또는 전체가 지지체 기공속으로 들어가게 되고, 그 결과 균일한 layer 형성이 불가능하고, 소결 시 구성소재 layer에서 crack을 유발하게 된다.

또한, 연료극지지체를 사용할 경우 연료극지지체의 두께는 0.2-2 mm로 두껍기 때문에 gas 확산을 위한 연속 경로 형성 시 문제점을 가지고 있다. 이에 미세한 구조를 갖는 연료극 기능층 적층을 통해 삼상계면을 확장시켜 연료극의 activation polarization을 억제하는 연구가 진행된 바 있다.⁹⁾

†Corresponding author

E-Mail : philipa@kicet.re.kr (M.-J. Ji)

따라서 본 연구에서는 구성성분의 균일한 분포와 적층 시 불균일한 두께로 인해 계면접착성이 떨어지는 단점을 보완코자 전사지를 이용하여 기능층, 전해질 및 공기극 층을 제조한 후 적층하여 셀을 제조하였다. 전사법¹⁰⁾은 제조공정이 간단하고, layer 두께 조절이 용이하고, 코팅된 전극을 분리하여 적층하는 방법으로 굴곡 및 기공이 있는 지지체 위에 구성소재 층의 치밀하게 적층할 수 있다. 또한 연료극과 전해질 사이에 연료극 기능층을 적층하여 계면접착력 및 삼상계면을 증가시켜 출력성능 향상에 대해 연구하였고, 전해질 층을 dip-coating법과 전사지로 적층하였을 때, 미세구조와 출력특성에 미치는 영향에 대해 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 전사지 제조

연료극기능층은 연료극지지체 제작에 사용된 NiO와 8mol% Y₂O₃-92mol% ZrO₂(이하 YSZ)을 60:40의 무게비로 혼합하여 제조하였고, 전해질은 연료극에 사용한 YSZ를 사용하였고, 공기극으로 La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃(Fuel Cell Materials, USA)을 사용하였다. 각각의 구성소재 전사지를 제조하기 위해 일정비율의 구성소재와 전사용 바인더를 혼합한 후, 3-roll mill을 이용 균일한 페이스트를 제조하였다. 준비된 각각의 구성소재 슬러리는 스크린 프린팅 장비를 사용하여 전사종이 위에 인쇄한 후 건조기에서 24시간동안 건조시켜 전사지를 제조하였고, 구성소재 층이 형성된 전사지의 사진을 Fig. 1에 나타내었다.

2.2 평판형 셀 제작

평판형 연료극 지지체를 제작하기 위해 NiO(Smimoto, Japan)와 YSZ(TZ8Y, Tosoh Co., Japan)을 60:40의 무게비로 혼합한 후 기공형성제로 activated carbon을 30 wt.% 첨가하여 지지체를 압출할 수 있는 분말을 준비하였다. 제조된 분말에 증류수, 유기바인더, 가소제 및 윤활제를 첨가하여 혼련한 후 압출기를 이용하여 평판형 연료극 지지체를 제조하였다.

연료극 기능층과 전해질의 경우 Fig. 1에 제조된 전사

지를 사용하여 연료극지지체 위에 적층하고, 1450°C에서 4시간 동안 열처리 한 후, 그 위에 LSM 공기극 전사지를 적층한 후, 1250°C에서 2시간 열처리하여 셀을 제작하였다. 제작된 셀은 유리 밀봉재를 사용하여 금속 치구와 셀을 밀봉하여 출력을 측정 하였다.

2.3 성능평가방법

평판형 SOFC 단전지 셀의 출력 특성은 연료로 3% 가습 수소를 100 sccm, 산화제로 공기를 500 sccm 공급하며 800°C에서 current-voltage를 측정하였다. Cell의 전기화학적 성능의 경우 frequency Respond Analyzer(Solartron, SI 1260)와 Potentiostat/Galvanosta(Solatron, SI 1287)을 사용하여 측정하였고, 이때 측정범위는 0.1 Hz ~ 100 kHz 이고, amplitude는 10 mV였다. 측정 종료 후, scanning electron microscope(SEM)를 사용하여 cell의 미세구조를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

제조한 전사지 내부에 존재하는 유기물의 잔류량을 확인하기 위해 측정된 전사오일의 TG-DSC 분석을 진행하였다. Fig. 2에 나타낸 바와 같이 무게 감소의 경우 2단계에서 일어 났다. 첫 번째 무게 감소의 경우 0-155°C사이의 온도에서 일어나게 된다. 이는 전사지 내부

Fig. 2. TG-DSC analysis of decalcomania oil.

Fig. 1. The shape of the manufacturing decalcomania paper (a) AFL (b) Electrolyte and (c) cathode.

Fig. 3. Performance of the unit cell with formation AFL layer (a) 0-AFL and (b) 1-AFL.

에 포함되어 있는 물 분자의 증발 때문에 일어나게 되는 것이다. 더 온도가 증가하게 되면 250-350°C에서 무게 감소가 일어나게 되는데 이는 전사지에 포함되어 있는 유기물질의 연소와 기공형성제로 첨가한 탄소 원자의 산화가 일어나기 때문이다. 약 400°C에서 전사 오일의 질량이 모두 감소하는 것을 확인하였고, 이는 400°C에서 전사 오일이 모두 burn-out된다는 것을 알 수 있다. 또한, DSC 곡선에서도 152, 324 및 397°C부근에서 흡열 피크가 나타나고, 543.2°C에서 모든 반응이 끝나는 것으로 보아 전사 오일에 함유되어 있는 유기물이 약 550°C에서 모두 burn-out 되는 것을 확인하였다.

Fig. 3에는 전사법을 사용하여 연료극지지체 위에 구성소재를 적층하고, 연료극 기능층 유무에 따른 출력 측정 결과를 나타내었다. 연료극 기능층 형성함에 따라 출력밀도는 246 mW/cm²에서 574 mW/cm²으로 증가하였다. 이는 다공성 연료극지지체 표면에 존재하는 큰 기공 위에 전해질 layer를 적층하게 되면 layer의 부분 또는 전체가 기공이 존재하는 부분에서 두께가 불균일하게 되어, 소결 시 crack이 발생하게 된다. 이러한 결함의 경우 multiple layer 적층을 통해 해결 가능하다고 보고되어 졌다.¹¹⁾ 연료극 기능층 적층은 연료극지지체에 존재하는 큰 기공을 제거하고, gas 누설이 일어나지 않는 치밀한 전해질 layer 형성이 가능하도록 도와준다. 또한, 미세한 미세구조를 갖는 연료극 기능층은 연료극에서 삼상계면의 면적이 넓어지면서 활성영역이 증가하기 때문에 연료극activation polarization을 감소시켜 성능이 향상된 것으로 판단되어 진다.

Fig. 4은 전사지를 이용하여 제조한 단위 셀에서 연료극 기능층 layer형성 유무에 따른 800°C에서 측정한 교류 임피던스 측정 결과이다. 일반적으로 SOFC 단전지의 경우 좌측 반원의 좌측 실수부 시작점을 단위 셀의 ohmic resistance로, 여기에 좌측 반원의 끝지점과 우측 반원의 시작 지점을 ohmic resistance와 polarization resistance

Fig. 4. AC impedance spectra of the unit cell according to formation AFL layer.

의 합에 의한 저항으로, 우측 반원의 끝 지점을 ohmic resistance, polarization resistance, concentration resistance의 합에 의한 저항으로 보고되고 있다. 연료극 기능층을 형성한 셀과 형성하지 않은 셀의 ohmic resistance는 각각 0.84, 6.8 Ω·cm²이며, 전극의 polarization resistance는 각각 0.77, 1.0 Ω·cm²이고 전체 저항의 합은 각각 1.61, 8.7 Ω·cm²을 나타내었다. 이러한 반응은 전극/전해질/기상이 만나는 삼상계면의 양에 따라 달라지는데, 산화·환원반응의 활성점인 삼상계면의 양이 많으면 전극의 분극저항이 감소하고, 삼상계면의 양이 적으면 분극저항이 증가한다고 보고되어 졌다.¹²⁾ 본 연구에서 전사법으로 제조한 SOFC 단위 셀에서 분극저항에 가장 큰 영향을 미치는 것은 삼상계면에 의한 것으로 생각되어 지는데, 연료극 기능층 layer 형성을 통해 전해질과의 계면에서 산화·환원 반응의 활성점인 삼상계면이 증가하였기 때문에 저항이 감소한 것으로 판단되어 진다.

Fig. 5에는 연료극지지체 위에 전사법과 dip-coating법을 사용하여 전해질 layer를 형성하였을 때 출력 특성을

Fig. 5. Performance of the unit cell with different fabricated method.

비교하였다. 전사법과 dip-coating법에 의해 형성된 전해질을 사용하였을 때, 800°C에서 OCV는 모두 0.98 V를 나타내었다. 이론 OCV 보다 낮은 값은 나타난 것은 평판형 단위 셀과 치구 밀봉 부위에서 약간의 누설이 발생했기 때문에 나타난 현상으로 판단되어 진다. 800°C에서 연료로 가습수소를 100 sccm 공급하고 산화제로 산소를 500 sccm 공급했을 경우 각각 575, 254 mW/cm²의 값을 나타내었다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 dip-coating법에 의해 전해질 layer를 형성한 경우 ohmic loss의 증가로 인해 전류가 증가할수록 전압이 급격하게 감소하는 것을 알 수 있고, 전사법을 통해 전해질을 증착한 경우 전해질과 연료극 기능층 계면 사이의 결합력이 우수하고, 전해질을 얇게 적층할 수 있기 때문에 높은 출력을 나타내는 것으로 판단되어 진다.

전해질 layer를 전사법과 dip-coating법으로 형성 시 연료극지지체 위에 형성된 연료극기능층, 전해질 및 공기극 횡단면의 미세구조를 Fig. 6에 나타내었다. 전해질 layer를 dip-coating법으로 제조한 경우 전해질 layer의 두께는 약 20 µm였고, 치밀한 미세구조를 형성하였다. 반면 전사법을 사용해서 전해질 layer를 형성한 경우 두께는 약 5 µm였고, 치밀한 미세구조를 나타내었다. 이는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 전사법을 사용하여 전해질 layer를 형성하였을 때, 얇고 치밀한 전해질 layer를 형성하여 dip-coating법을 사용하였을 때 보다 높은 출력 값을 얻을 수 있었다. 이는 전해질 layer의 두께가 얇아짐에 따라 ohmic 손실이 감소하기 때문이다. 또한, gas가 누설되지 않은 전해질 layer에 관해 보고한 다른 연구에서¹⁰⁾ 전해질 두께가 감소함에 따라 셀 성능이 향상된다고 보고하였으며 본 연구에서도 동일한 결과를 나타내었다. J. Van herle등¹³⁾ 연구에 의하면 스크린 프린팅법을 이용하여 7 µm 두께의 전해질을 코팅한 단위 셀에

(a)

(b)

Fig. 6. SEM image of cross section Cell according to different fabricated method (a) dip-coating method and (b) decalcomania method.

서 411 mW/cm²의 값을 얻었으나 본 연구에서는 전사지를 이용하여 5 µm 두께로 치밀한 구조의 전해질을 형성하여 574 mW/cm²의 출력을 나타내었다.

4. 결 론

전사지를 이용하여 다공성 연료극지지체 표면에 연료극 기능층, 전해질 및 공기극을 적층하여 평판형 SOFC cell을 제조하였다. SOFC 단위전지의 성능은 기능층을 적층하지 않은 경우 출력이 800°C에서 246 mW/cm²이었으나, 기능층을 적층한 경우 셀의 ohmic resistance와 polarization resistance의 감소로 574 mW/cm²로 2배 이상 향상되는 것을 확인하였다. 또한, 전해질 층을 dip-coating법과 전사지로 적층했을 때 출력은 800°C에서 각각 574, 246 mW/cm²로 전사지를 이용했을 경우가 높게 나타났는데, 그 이유는 전사지를 사용하였을 때 약 5 µm 두께의

치밀한 구조의 전해질 층을 형성하였기 때문이다. 이를 통해 새로운 cell 적층 방법인 전사법 적용을 통해 구성 소재간 계면 접합성이 우수하고 균일한 두께를 갖는 cell 제조가 가능함을 확인하였다.

감사의 글

This work was supported by the New & Renewable Energy of the Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning(KETEP) grant funded by the Korea government Ministry of Knowledge Economy. (No. 2010T100100622) This research was also supported by a grant from the Fundamental R&D Program for Core Technology of Materials funded by the Ministry of Knowledge Economy, Republic of Korea. (Grant. No. 10037152)

참 고 문 헌

1. S. T. Park, B. H. Choi, M. J. Ji, Y. T. An and H. J. Choi., J. Kor. Ceram. Soc., **48**, 246 (2011) (in Korean).
2. S. C. Singhal, Solid State Ionics, **152**, 405 (2002).
3. G. A. Tompsett, C. Finnerty, K. Kendall, T. Alston and N. M. Sammes, J. Power Sources, **86**, 376 (2000).
4. T. Fukui, K. Murata, S. Ohara, H. Abe, M. Naito and K. Nogi, J. Power Sources, **125**, 17 (2004).
5. Y. K. Lee and Y. K. Lee, Kor. J. Mater. Res, **22**(9), 470 (2012) (in Korean).
6. S. D. Kim, S. H. Hyun, J. Moon, J. H. Kim and R. H. Song, J. Power Sources, **139**, 67 (2005).
7. T. L. Reitz and H. Xiao, J. Power Sources, **161**, 437 (2006).
8. P. V. Dollen and S. Barnett, J. Am. Ceram. Soc., **88**, 3361 (2005).
9. K. Chen, X. Chen, Z. Lu, N. Ai, X. Huang and W. Su, Electrochim. Acta, **53**, 7825 (2008).
10. M. J. Lee, B. N. Kim, T. Y. Lim, S. K. Kim and B. H. Choi, J. Kor. Ceram. Soc., **48**, 520 (2011) (in Korean).
11. N. Ai, Z. Lu, K. Chen, X. Huang, B. Wei, Y. Zhang, S. Li, X. Xin, X. Sha and W. Su, J. Power Sources, **159**, 637 (2006).
12. N. U. Cho, S. C. Hwang and I. S. Lee, J. Kor. Ceram. Soc., **44**, 720 (2007) (in Korean).
13. J. V. Herle, R. Ihringer, R. V. Cavieres, L. Constantin and O. Bucheli, J. Eur. Ceram. Soc., **21**, 1855 (2001).