전사지를 이용한 다전지식 평판형 고체산화물 연료전지 제작 및 셀 특성

안용태*** · 지미정* · 박선민* · 신상호* · 황해진** · 최병현*†

*한국세라믹기술원 전자소재팀, **인하대학교 세라믹공학과

Fabrication and Cell Properties of Flattened Tube Segmented-in-Series Solid Oxide Fuel Cell-Stack Using Decalcomania Paper

Yong-Tae An***, Mi-jung Ji*, Sun-Min Park*,
Sang-Ho Shin*, Hae-Jin Hwang** and Byung-Hyun Choi*†

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

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

(2012년 12월 27일 접수 : 2013년 2월 25일 최종수정 : 2013년 2월 26일 채택)

Abstract In the segmented-in-series solid-oxide fuel cells (SIS-SOFCs), fabrication techniques which use decalcomania paper have many advantages, i.e., an increased active area of the electrode; better interfacial adhesion property between the anode, electrolyte and cathode; and improved layer thickness uniformity. In this work, a cell-stack was fabricated on porous ceramic flattened tube supports using decalcomania paper, which consists of an anode, electrolyte, and a cathode. The anode layer was 40 μm thick, and was porous. The electrolyte layers exhibited a uniform thickness of about 20 μm with a dense structure. Interfacial adhesion was improved due to the dense structure. The cathode layers was 30 μm thick with porous structure, good adhesion to the electrolyte. The ohmic resistance levels at 800, 750 and 700 $^{\circ}\text{C}$ were measured, showing values of 1.49, 1.58 and 1.65 $\Omega\text{-cm}^2$, respectively. The polarization resistances at 800, 750 and 700 $^{\circ}\text{C}$ were measured to be 1.63, 2.61 and 4.17 cm^2 , respectively. These lower resistance values originated from the excellent interfacial adhesion between the anode, electrolyte and cathode. In a two-cell-stack SOFC, open-circuit voltages(OCVs) of 1.915, 1.942 and 1.957 V and maximum power densities(MPD) of 289.9, 276.1 and 220.4 mW/cm^2 were measured at 800, 750 and 700 $^{\circ}\text{C}$, respectively. The proposed fabrication technique using decalcomania paper was shown to be feasible for the easy fabrication of segmented-in-series flattened tube SOFCs.

Key words SOFC, decalcomania method, segmented-in-series, cell-stack.

1. 서 론

고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell : 이하 SOFC)는 고체상의 세라믹을 전해질로 사용하여 600~1,000 $^{\circ}\text{C}$ 이 고온에서 연료와 공기의 전기화학반응에 의해 전기를 생산하는 연료전지로서, 현존하는 연료전지 발전 기술 중 발전 효율이 가장 높고 경제성이 우수한 장점이 있다.¹⁻⁴⁾ SOFC는 핵심 기술인 스택을 구성하는 단위 전지의 형태에 따라 원통형(tubular type)과 평판형(planar type)으로 구분되어져 기술 개발이 진행되어 왔

다. 평판형 SOFC는 높은 출력 밀도와 대형화, 제조비용이 낮은 반면, 고온에서의 밀봉 공정이 요구되고, 연결자에 의한 크롬 피독과 고온강도가 낮아 안정성이 부족하다는 단점이 있다. 원통형 SOFC의 경우 밀봉 부분이 최소화 되었고, 장기성능이 우수하지만, 전류의 이동 경로가 길어 내부저항이 높고 출력밀도가 낮다는 단점이 있다.⁵⁾

기존의 이러한 SOFC 셀 형태의 단점을 보완하고자 다전지식 평판형 SOFC가 제안되어 졌다.⁶⁾ 다전지식 평판형 SOFC는 단전지 사이 거리가 짧아 내부 연결이 간단

†Corresponding author

E-Mail : bhchoi@kicet.re.kr (B. -H. Choi, KICET)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

하고, 전류 경로가 감소하여 오믹 손실을 최소화 시킬 수 있는 장점을 가지고 있다. 또한 단위 셀이 직렬로 연결된 모듈이기 때문에 고전압 저전류 출력으로 고효율 발전이 가능하고, 단위부피당 출력효율이 높아 compact하게 제조할 수 있다.^{7,8)}

이러한 다전지식 평판형 SOFC는 전도성이 없는 다공성 세라믹 지지체 표면에 여러 개의 셀이 코팅되기 때문에 셀의 증착 공정은 성능을 향상시키는데 중요한 역할을 하게 된다. 현재 SOFC에서 적용되고 있는 코팅방법의 경우 원하는 막 두께를 조절하기 어렵고, 공정시간이 오래 걸리고, 공정이 복잡하다는 단점을 가지고 있다.

이에 본 논문에서는 기존에 적용되지 않았던 전사지를 사용하여 전극, 전해질 등 각각의 구성소재를 전사지로 제조하였다. 전사법⁹⁾은 다양한 패턴을 형성할 수 있으며, 막 두께 조절이 용이하고, 계면 접합에서 층의 형태 유지가 가능하다. 따라서 다공성 세라믹 지지체 위에 구성소재가 적층된 전사지를 사용하여 우수한 계면접합성과 균일한 두께를 갖는 다전지식 평판형 SOFC 셀-스택을 제작하였다. 두 셀로 구성된 다전지식 평판형 SOFC (Segmented-in-series Solid Oxide fuel cell 이하: SIS-SOFC) 셀-스택을 제작한 후, 작동온도에 따른 출력성능을 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1 전사지 제작

출발물질로 NiO(Smitomo, Japan), YSZ(TZ8Y, Tosoh Co., Japan) 및 LSM(Fuel Cell Materials, USA)를 사용하였다. 연료극 NiO와 8YSZ를 60:40의 무게비로 혼합하여 제조하였고, 전해질은 연료극에 사용한 YSZ를 공기극은 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 을 사용하였다. 각각의 구성소재 전사지를 제조하기 위해 일정비율의 원료와 벤젠계 바인더를 1:0.5~0.7의 비율로 혼합하여 페이스트를 제조하였다. 준비된 연료극, 전해질 및 공기극 페이스트를 스크린 인쇄 장비(DSP-380VS, Daesung micron, Korea)를 이용하여 전분이 코팅된 종이 위에 연료극, 전해질을 각각 3회 반복 인쇄하여 제조한 1450 °C용 동시전사지를, 공기극을 3회 반복 인쇄하여 1250 °C용 동시전사지를 제조하였고, 제조된 전사지는 80 °C에서 24시간 건조하였다.

2.2 다전지식 평판형 SOFC 셀-스택 제작

평판형 세라믹 지지체는 저가원료로 합성한 8 mol% Y_2O_3 -92 mol% $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3$, Daejung, Korea/ ZrO_2 , Daejung, Korea)와 기공 형성제로 활성화 탄소를 30 wt.%를 혼합하여 지지체를 압출할 수 있는 분말을 준비하였다. 제조된 분말에 증류수, 유기바인더, 가소제, 윤활제를 첨가하여 혼련한 후 압출기를 이용하여 평판형 세라믹 지지체를 제조하였다. 건조된 평판형 세라믹 지지체의 유기물을 제거하고, 전사 공정에 필요한 강도를 부여하기 위해 가소결 공정을 진행하였다.

가소된 세라믹 지지체 위에 SIS-SOFC 셀-스택을 제조하기 위해 연료극과 전해질의 경우 2.1에서 제조된 전사지를 사용하여 평판형 세라믹 지지체 위에 적층하고, 1450 °C에서 4시간 동안 동시에 열처리를 진행하였다. 그 다음, LSM 공기극 전사지를 적층하고, 1250 °C에서 2시간 동안 열처리를 진행하였다. Fig. 1에는 평판형 세라믹 지지체에 (a) 연료극, (b) 전해질, (c) 공기극을 코팅한 후 열처리 후의 2 셀-스택의 실제 모습을 나타내었다.

2.3 성능평가

다전지식 평판형 SOFC 2 셀-스택의 특성평가를 위해 세라믹 지지체 위에 두 셀을 코팅하였고, 연결재를 이용하여 직렬로 연결하였다. 연결된 셀의 경우 밀봉재 분말과 밀봉시트를 사용하여 금속 치구와 다전지식 평판형 SOFC 2 셀-스택을 밀봉하였고, Ag-glass 연결재를 이용하여 첫 번째 셀의 연료극과 두 번째 셀의 공기극 부분을 집전하였다.

다전지식 평판형 SOFC의 출력 특성은 단위전지와 두 셀로 구성된 다전지식 셀-스택으로 나누어 3 % 가습된 수소 200 sccm, 산화제로 공기 1,000 sccm을 공급하며 각각 800, 750 및 700 °C에서 각각의 온도에서 전류-전압 곡선을 측정하였다.

2-cell stack의 전기화학적 성능의 경우 Frequency Response Analyzer(Solartron, SI1260)와 Potentiostat/Galvanostat(Solartron, SI1287)을 사용하여 two-probe 4-wire법에 의해 측정되었다. 측정 시 주파수 범위는 0.1 Hz-100 kHz 이고, amplitude는 20 mV였다. 측정 종료 후, scanning electron microscope(SEM)를 사용하여 cell의 미세구조를 관찰하였다.

Fig. 1. The picture of (a) anode, (b) anode/electrolyte and (c) anode/electrolyte/cathode coated on the flattened tube ceramic support.

3. 결과 및 고찰

3.1 두 셀로 구성된 평판형 다전지식 SOFC의 성능

Fig. 2는 두 셀로 구성된 평판형 다전지식 SOFC 2 셀-스택의 작동온도에 따른 출력 특성 평가 결과이다. 700, 750, 800 °C의 작동온도에서 다전지식 평판형 SOFC 2 셀-스택의 OCV는 각각 1.915, 1.942 및 1.957 V이고, 최대 전력밀도는 289.9, 276.1, 229.4 mW/cm²이었다. 2 셀-스택의 개방회로전압(open circuit voltage 이하 OCV)은 온도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내고, 이는 Nernst equation으로부터 계산된 결과와 부합한다. M. R. Pillai 등이 다전지식 모듈에서 800 °C에서 셀당 0.9~0.96 V를 이며, 낮은 OCV는 밀봉부분과 Ag-glass 연결재에서 연료가스 누설에 의한 것이라고 보고한 바 있다.⁸⁾ 각각의 cell의 평균 OCV는 0.96 V였고, 이는 M. R. Pillai 등의 연구결과와 부합하는 것을 확인하였다. 또한 작동

온도가 높아질수록 성능이 향상되며 이는 연료전지 작동 시 작동온도가 증가할수록 반응손실이 감소하기 때문이다. 700, 750, 800 °C에서 전압과 전류곡선의 경우 직선으로 나타나는데, 이는 작동 시 활성 분극이 감소하고 접촉 저항이 더 많은 영향을 미치기 때문이다.

700, 750 및 800 °C에서 측정된 2 셀-스택의 전기화학 임피던스를 Fig. 3에 나타내었다. 전체 셀-스택 임피던스에서 고주파 영역에서 실수 축 절편은 셀의 오믹저항을 나타내고, 저주파 영역에서 반원은 각각 연료극과 공기극을 포함한 전극의 활성분극을 나타낸다.¹²⁾ 작동온도가 낮아질수록 활성분극이 오믹저항보다 더 큰 값을 가지는 것을 알 수 있다. 그러므로 낮은 온도에서 셀-스택이 높은 성능을 얻기 위해서는 전극의 활성이 향상이 필요하고, 오믹저항을 줄이기 위해 전해질의 두께가 줄어들어야 할 것으로 판단되어 진다. 또한, 전사지를 사용하게 되면 적층 횟수에 따라 두께조절이 용이하고 균일하게 막 형성이 가능하기 때문에 향후 전해질 두께를 최적화 연구가 필요할 것으로 사료되어 진다.

Fig. 2. Performance of segmented-in-series SOFC 2 cell-stack operated at different temperature.

Fig. 3. The electrochemical impedance spectra of the 2 cell-stack measured from 700 to 800 °C.

3.2 평판형 다전지식 SOFC 단위 전지의 성능

Fig. 4는 두 셀로 구성된 평판형 다전지식 SOFC 셀-스택에서 첫 번째 셀(a)과 두 번째 셀(b)의 성능을 800, 750 및 700 °C에서 측정된 성능 결과이다. 800, 750, 700 °C에서 첫 번째 cell의 OCV는 각각 0.978, 0.987 및 1.003 V였고, 최대 전력밀도는 각각 289.8, 276.1 및 229.4 mW/cm²이었다. 두 번째 셀의 OCV는 각각 0.939, 0.943 및 0.959 V였고, 최대 전력밀도는 각각 270.6, 260.7 및 229.0 mW/cm²이었다. 첫 번째 셀과 두 번째 셀 모두 작동온도가 높아질수록 성능이 향상되었다. 또한 각각의 cell에서의 OCV값의 합은 Fig. 2에 나타난 2 셀-스택에서의 OCV의 합과 유사함을 알 수 있다. 첫 번째 셀과 두 번째 셀-의 OCV를 비교하였을 경우 첫 번째 셀의 OCV가 두 번째 cell의 OCV보다 약간 높은 값을 나타내었다. 이는 Yun et al¹¹⁾의 연구결과에서 언급한 바와 같이 OCV의 경우 밀봉부위에서 수소기체의 누설과 관련이 있는데, 첫 번째 셀과 두 번째 셀 사이에 형성된 Ag-glass 연결재가 치밀하게 형성되지 않았기 때문이라고 판단되어 진다.

Fig. 5의 (a)는 PSZ 평판형 지지체 표면에 코팅된 평판형 다전지식 SOFC 셀의 횡단면을 나타내었다. 연료극, 전해질, 공기극은 각각 30, 20 및 41 μm의 두께로 코팅되었다. 연료극, 공기극 층은 porous하게 형성되었고, 전해질 층은 치밀하게 형성된 것을 확인할 수 있다. Fig. 5(b)에 나타난 바와 같이 YSZ 전해질 층의 표면의 경우 결정립이 균일하게 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 4. Performance of (a) first cell and (b) second cell in segmented-in-series SOFC stack with different operating temperature.

Fig. 5. (a) SEM image of cross section composed with anode/electrolyte/cathode layer and (b) electrolyte surface forming dense structure.

4. 결 론

본 연구에서는 셀 구성소재를 전사지로 제조 한 후, 다공성 세라믹 지지체 표면에 적층하여 다공질 연료극과 공기극, 치밀한 구조를 갖는 전해질 층을 형성하였다. 전사지를 사용하여 제작된 셀-스택은 지지체 전면에 전극 형성이 가능하여 셀-스택의 유효면적이 증가하였다. 800 °C에서 2 셀-스택의 OCV와 출력밀도는 각각 1.915 V, 289.8 mW/cm²의 값을 나타내었고, 작동온도가 증가할수록 출력성능은 향상되고, 오믹저항과 분극저항은 작아지는 것을 확인하였다. 이를 통해 새로운 셀 제조방법인 전사지를 적용하여 구성 소재 간 계면접합성이 우수하고, 균일한 두께를 갖는 셀-스택의 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. 2010T-10010062210011).

참 고 문 헌

1. Y. T. An, M. J. Ji, J. B. Gu, J. H. Choi, H. J. Hwang and B. H. Choi, Kor. J. Mater. Res, **22**, 626(2012) (in Korean).
2. 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).
3. S. C. Singhal, Solid State Ionics, **152**, 405 (2002).
4. G. A. Tompsett, C. Finnerty, K. Kendal, T. Alston and N. M. Sammes, J. Power Sources, **86**, 376 (2000).
5. T. Fukui, K. Murata, S. Ohara, H. Abe, M. Naito and K. Nogi, J. Power Sources, **125**, 17 (2004).
6. N. M. Sammes and Y. D. Bove, J. Power Sources, **145**, 428 (2005).
7. T. S. Lai and S. A. Barnett, J. Power Sources, **147**, 85 (2005).
8. T. S. Lai and S. A. Barnett, J. Power Sources, **164**, 742 (2007).
9. M. R. Pillai, D. Gostovic, I. W. Kim and S. A. Barnett, J. Power Sources, **163**, 960 (2007).

10. M. J. Lee, B. N. Kim, T. Y. Lim, S. K. Kim and B. H. Choi, J. Kor. Ceram. Soc, **48**, 520 (2011).
11. Y. Bai, C. Wang, J. Ding, C. Jin and J. Liu, J. Power Sources, **195**, 3882 (2010).
12. N. U. Cho, S. C. Hwang and I. S. Lee, J. Kor. Ceram. Soc., **44**, 720 (2007).
13. U. I. Yun, J. W. Lee, S. B. Lee, T. H. Lim, S. J. Park, R. H. Song, D. R. Shin and K. S. Han, J. Kor. Chem. Eng. Res., **50**, 562 (2012).