Korean Chem. Eng. Res., Vol. 49, No. 6, December, 2011, pp. 786-789

직접탄소 연료전지용 전해질 제조 및 직접탄소 연료전지 특성 평가

피석훈* · 조민제 · 이종원 · 이승복 · 임탁형† · 박석주 · 송락현 · 신동렬

한국에너지기술연구원 연료전지 연구단
305-343 대전시 유성구 장동 71-2
*한국과학기술원 신소재공학부
305-701 대전시 유성구 구성동 373-1
(2011년 3월 1일 접수, 2011년 3월 30일 채택)

Fabrication of Electrolyte for Direct Carbon Fuel Cell and Evaluation of Properties of Direct Carbon Fuel Cell

Seuk-Hoon Pi*, Min-Je Cho, Jong-Won Lee, Seung-Bok Lee, Tak-Hyoung Lim†, Seok Joo Park, Rak-Hyun Song and Dong-Ryul Shin

Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-Dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
**Department of Material Science and Engineering, KAIST, 373-1 Guseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea*
(Received 1 March 2011; accepted 30 March 2011)

요 약

본 연구에서는 고체산화물연료전지에서 사용되고 있는 전해질의 직접탄소연료전지로의 적용가능성을 평가하기 위해 YSZ 전해질의 특성을 평가하였다. 전해질 층은 진공 슬러리 코팅 법을 사용하여 연료극 지지체위에 형성하였으며, 코팅 후 1,400 ºC에서 5시간 동안 열처리하여 미세조직, 가스투과도 및 이온 전도도 측정을 통해 직접탄소연료전지로의 적용가능성을 확인하였다. YSZ 전해질은 얇고 치밀한 층을 형성하였으며 낮은 가스 투과도 값을 나타내었다. 이와 같은 결과를 바탕으로 직접탄소 연료전지에 YSZ 전해질을 적용하였으며, 단위전지를 제작하여 800 ºC에서 성능평가를 수행하였다.

Abstract – In order to estimate the possibility of applying electrolytes generally used in solid oxide fuel cells(SOFCs) to direct carbon fuel cells(DCFCs), properties of YSZ(yttria stabilized zirconia) electrolyte were evaluated. In this study, vacuum slurry coating method was adapted to coat thin layer on anode support substrate. After sintering the electrolyte at 1400ºC for 5hrs, microstructure was analyzed by using SEM image. Also, gas permeability and ionic conductivity were measured to find out the potential possibility of electrolyte for DCFCs. The YSZ electrolyte represented dense coating layer and low gas permeability value. The ionic conductivity of YSZ electrolyte was high over 800ºC. After measurement of the electrolyte properties, direct carbon fuel cell was fabricated and its performance was measured at 800ºC.

Key words: Direct Carbon Fuel Cell, Electrolyte, Ionic Conductivity, Tubular Cell, Vacuum Slurry Coating

1. 서 론

연료전지는 고효율, 무공해 등의 장점을 갖고 있어 각광 받고 있는 신 에너지기술 중의 하나이며 고분자전해질 연료전지(PEMFC, polymer electrolyte membrane fuel cell), 고체산화물 연료전지(SOFC, solid oxide fuel cell), 직접 메탄올 연료전지(DMFC, direct methanol fuel cell) 등과 같이 다양한 형태로 연구가 진행되고 있다[1-3]. 위의 연료전지는 수소와 공기 중의 산소를 전기 화학적 방법으로 반응시켜 직접 전기를 생산하는 방법이지만, 직접탄소 연료전지(DCFC, direct carbon fuel cell)는 Fig. 1과 같이 탄소 및 석탄을 직접 연료로 사용하는 신개념 연료전지이다. 수소를 연료로 사용하는 연료전지의 에너지 변환효율이 45% 정도인데 비해 직접탄소 연료전지는 에너지 변화효율이 80% 이상으로 효율이 매우 높은 에너지 변환 장치로 최근 연구가 진행되고 있다[4-7].

위와 같은 원리로 작동되는 직접탄소연료전지는 고체산화물 연료전지와 용융탄산염연료전지 등과 같은 기존 연료전지 기술을 바탕으로 기술적 접근이 시도되고 있다[10,11]. 이러한 기술적 접근은 직접탄소 연료전지가 고온에서 작동하며 탄소 및 석탄을 연료로 사용하기 때문이다. 또한, 고체산화물 연료전지 및 용융탄산염 연료전지의 구성요소를 응용하여 연구 개발이 가능하기 때문에 고체전해질 및 액체전해질을 적용한 직접탄소 연료전지에 관한 연구가 진행

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ddak@kier.re.kr
‡이 논문은 충남대학교 유승곤 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

되고 있다[5,6].

본 연구에서는 직접탄소 연료전지에 적용 가능한 전해질에 관한 연구를 진행하였다. 직접탄소 연료전지는 750 ºC 이상의 고온에서 작동하기 때문에 고체산화물 연료전지에서 사용되는 전해질의 응용이 가능하다. YSZ(yttria stabilized zirconia) 전해질은 고체산화물 연료전지에서 가장 널리 사용되고 있는 산소 이온 전도체로서 고온에서 다른 물질과 화학적 반응이 없어 안정하며 고온에서 높은 이온 전도도를 나타내는 특성을 갖고 있다[8]. YSZ 전해질은 진공 슬러리 코팅 방법을 사용하여 연료극 지지체 위에 코팅하였으며, 소결 특성, 가스투과도 및 전해질 이온 전도도 특성을 평가하였다. 또한, 코팅된 전해질의 특성 평가 후, 고체산화물 연료전지 전해질 기술을 적용한 직접탄소연료전지를 제작하여 전기화학적 성능 평가를 실시하였다.

2. 실험 방법

YSZ 전해질 슬러리는 전해질 파우더, 바인더, 솔벤트 및 분산제와 같은 첨가제의 혼합으로 제조하였다. 바인더는 PVB(polyvinyl butyral)를 사용하였으며, 솔벤트는 톨루엔과 프로판올을 사용하여 슬러리가 낮은 점도를 갖게 하였다. 분산제는 전해질 파우더의 분산을 위해 fish oil을 첨가해 주었다. 슬러리 제작은 전해질 파우더, 솔벤트, 바인더, 분산제를 혼합한 뒤 슬러리 내 파우더의 분산을 위해 볼 밀링을 72시간 동안 수행하였다. 전해질 코팅 시 초음파 분산을 통해 슬러리 내의 파우더의 분산을 향상시켜 주었다.

전해질 코팅은 진공 슬러리 코팅 법을 이용하였으며, 진공 슬러리 코팅 법은 Fig. 2와 같이 지지체 내부를 진공 상태로 만들어 준 후, 진공 상태인 지지체를 슬러리에 담가 주었다. 이때, 지지체는 기공도를 갖고 있어야 하며, 기공에 의해 슬러리 내에 존재하는 파우더가 지지체 표면에 얇은 층을 형성하며 코팅되게 된다. 진공 슬러리 코팅을 마친 지지체는 건조기 내에서 건조한 후 소결시켜 주었다.

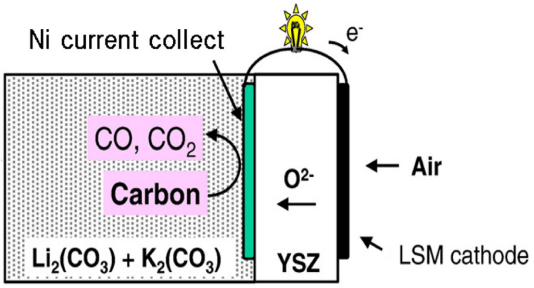


Fig. 1. Schematic illustrating of direct carbon fuel cell (DCFC).

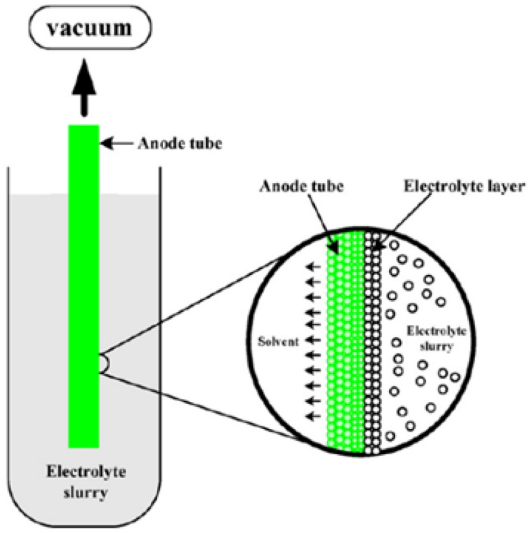


Fig. 2. Schematic illustrating of vacuum slurry coating.

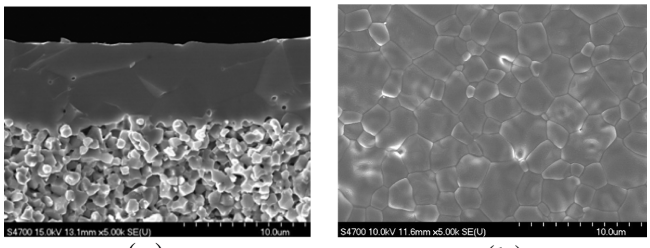
전해질은 진공슬러리 코팅 후 100 ºC에서 3시간 동안 건조해 주었으며, 건조 후 1,400 ºC에서 5시간 동안 소결하였다. 소결 후 전해질의 소결 거동을 살펴보기 위해 SEM(scanning electron microphotometer)을 이용하여 미세구조를 확인하였으며 버블 미터(bubble meter)를 통한 가스투과도 측정으로 치밀한 막의 형성을 확인하였다. 또한, 소결된 전해질의 이온전도도를 측정하여 전기적 특성을 평가하였다.

전해질 코팅 층의 특성 평가 후, 연료극 지지체를 적용하여 직접탄소 연료전지 셀을 제작하여 성능평가를 수행하였다. NiO/YSZ로 형성된 연료극 지지체는 원통형(tube)을 사용하였으며, 연료극 기능성층과 공기극은 전해질을 중심으로 양쪽에 담금 코팅법(dip coating)을 적용하여 코팅하였다. 연료극 지지체 위에 NiO/YSZ로 이루어진 연료극기능성층(AFL, anode functional layer)을 담금 코팅법으로 코팅한 뒤 1,000 ºC에서 4시간 동안 소결하였다. 전해질은 특성평가와 같은 조건으로 진공슬러리 코팅법을 적용하여 코팅하였으며, 공기극은 담금 코팅법을 통해 LSM ($(La_{0.85}Sr_{0.15})_{0.9}MnO_3$)/YSZ, LSM과 LSCF($La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$) 복합 전극으로 코팅하여 1,150 ºC에서 3시간 동안 소결하였다. 성능 평가시 DCFC 셀 내부에 연료를 채우고, 셀 외부에 공기를 주입하여 전기화학적인 성능 평가를 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

고성능의 직접탄소 연료전지를 얻기 위해서 전해질은 연료와 산소가 혼합되는 것을 막아주어야 하며 작동온도에서 높은 이온전도도를 나타내야 한다[4]. 이러한 특성을 위해서 전해질은 치밀한 막을 형성해야 하며 내부 저항을 감소시키기 위해서 얇은 두께의 전해질이 형성되어야 한다[5,6].

Fig. 3는 연료극 지지체 위에 YSZ 전해질을 진공 슬러리 코팅 법으로 코팅한 후 1,400 ºC에서 5시간 동안 열처리한 코팅 층의 미세조직을 나타내고 있다. Fig. 3(a)는 전해질 코팅 층의 단면을 나타내고 있으며, Fig. 3(b)는 표면을 나타내고 있다. 표면과 단면 미세구조로부터 치밀한 전해질 층이 형성되었음을 확인할 수 있었으며, 연료와 산소의 혼합을 정량적으로 확인하기 위해 가스투과도를 측정한 결과 9.16×10^{-6} L/atm·cm^{2}sec의 매우 낮은 가스 투과도 값을 나타냈다. 또한, Fig. 3(b)와 같이 전해질 두께가 약 7 μm로 얇은 층으로 형성되었음을 확인하였다. 이러한 결과로부터 연료와 산소가 혼합되는 것을 효과적으로 막아줄 수 있으며, 얇은 두께의 전해질



(a) (b)

Fig. 3. Microstructure of YSZ electrolyte after sintering at 1,400 for 5 hrs (a) cross section (b) surface.

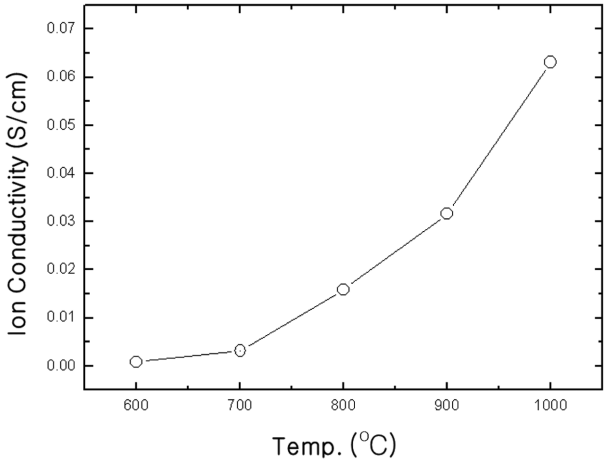


Fig. 4. Ionic conductivity of YSZ electrolyte with different temperature range.

로부터 내부 저항이 감소될 수 있음을 알 수 있다.

이온전도도 측정 결과는 Fig. 4에 나타나 있다. YSZ 전해질은 800 ºC 이상의 고온에서는 0.02 S/cm 이상의 높은 이온 전도도를 나타내었지만, 800 ºC 이하의 온도에서는 낮은 이온 전도도를 나타내었다. 이와 같은 결과는 bulk 상태의 YSZ 전해질 이온 전도도와 일치하는 결과로서, 진공슬러리 코팅으로 이루어진 전해질 층의 소결이 치밀하게 이루어졌음을 이온전도도 측정결과로부터 알 수 있었다[8]. 또한, 800 ºC 이하의 온도에서 YSZ 전해질의 이온전도도가 급격히 감소하지만, 직접탄소연료전지의 작동이 750 ºC 이상의 온도에서 이루어지기 때문에 YSZ 전해질의 직접탄소연료전지로의 적용 가능성을 확인하기 위해 직접탄소연료전지 셀을 제작하여 성능평가를 수행하였다.

Fig. 5는 직접탄소 연료전지 셀 제작 후 미세구조 관찰 결과를 나타내고 있다. 연료극 기능성층은 약 11.7 μm, 전해질은 약 4.5 μm, 공기극은 약 21.8 μm의 두께로 연료극 지지체 위에 코팅되었다. 연료극 기능성 층과 공기극은 다공성 구조를 나타내고 있으며, 전해질은 치밀한 구조를 나타내고 있다. 다공성의 구조를 나타내는 연료극 기능성 층과 공기극은 연료 및 공기가 전기화학 반응이 일어나는 삼중점에 효과적으로 도달할 수 있게 해주며, 치밀한 구조의 전해질은 연료와 공기의 혼합을 막아줄 것으로 예상하고 있다[2,8].

이러한 미세구조를 갖는 직접탄소 연료전지 셀의 성능 평가는 Fig. 6과 같은 구조로 수행하였다. 성능평가 시에 사용된 탄소는 전기전도성 탄소인 super P-Li(Timcal Co.)를 이용하였는데, super P-Li는 전기전도성이 높으며, 미립자 크기가 작기 때문에 본 연구에 적합한 탄소로 선택되었다[9]. 탄소는 셀 내부에 넣어주었으며, 셀

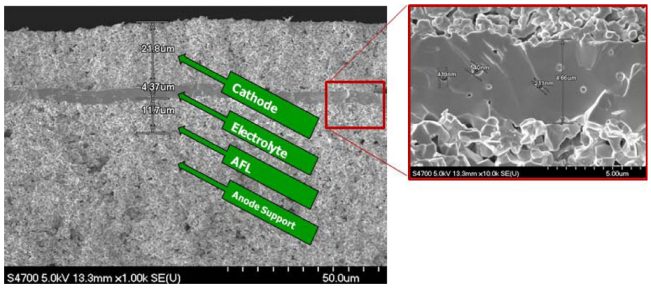


Fig. 5. Cross section image of electrode layer and electrolyte.

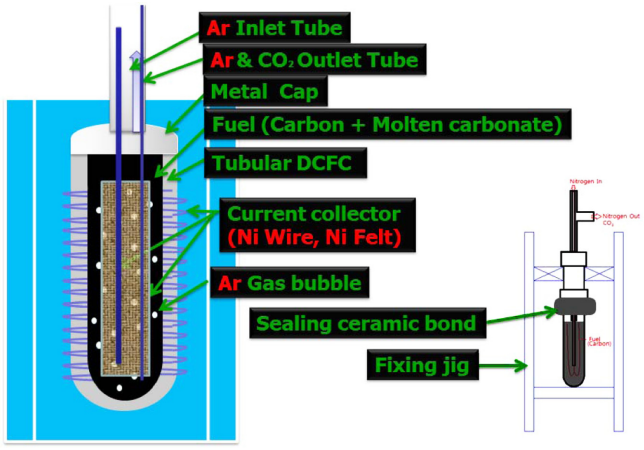


Fig. 6. Schematic picture of DCFC unit cell system.

내부에서 연료의 유동성을 높여 YSZ 전해질과의 접촉을 증가시키기 위해 불활성가스인 아르곤(Ar)가스와 용융 탄산염(molten carbonate)를 주입하였다. 용융탄산염은 포타슘 카보네이트(K_2CO_3, Aldrich Co.)와 리튬 카보네이트(Li_2CO_3, Fluka Co.)를 사용하였는데, 이들의 비율은 용융탄산염연료전지(Molten Carbonate Fuel Cell)에서 사용하는 비율(K_2CO_3 : Li_2CO_3 = 38 : 62 몰 비)을 적용하였다[9]. 탄소 연료 이외에 이러한 용융탄산염 첨가는 운전 온도 증가시 발생하는 탄산염의 용융상태로 인해 탄소 유동성을 증가시켜 YSZ 전해질과의 접촉을 향상시키며, 탄산염 이온의 공급을 야

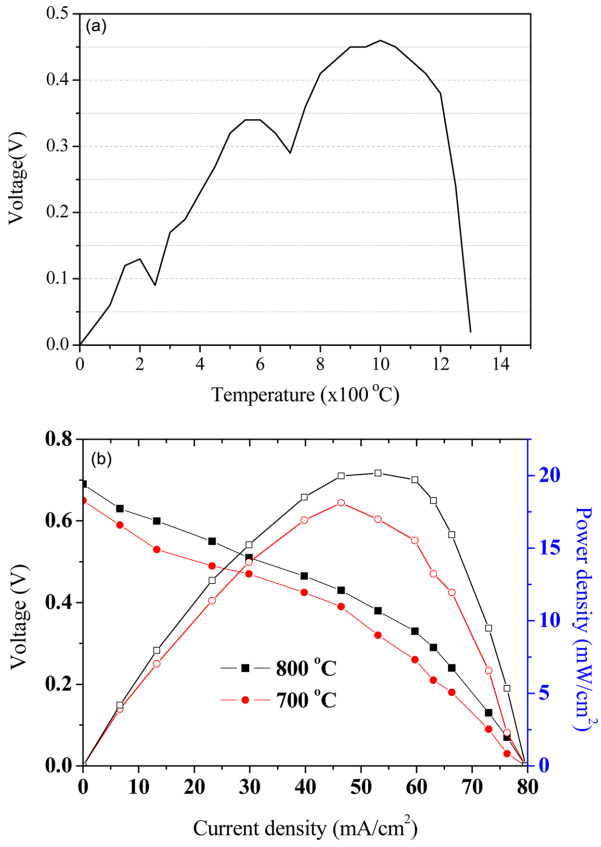


Fig. 7. OCV profile of DCFC (fuel: carbon + molten carbonate) with operating temperature (Fig. 7a) and I-V performance of DCFC (Fig. 7b).

기하는 2차전해질 역할을 할 것으로 예상하고 있다[6,7].

Fig. 7는 직접탄소연료전지의 성능평가 결과를 나타내고 있다. 온도에 따른 OCV의 거동(Fig. 7a)을 통해 셀의 안정화 조건을 확인하였다. 온도 상승 시, 250 ºC와 600 ºC에서 OCV가 감소하는 거동을 나타내었는데 이는 탄소 연료의 거동을 용이하게 하기 위해 주입한 용융 탄산염이 탄소와의 화학적 반응을 일어켜 나타난 결과로 예측된다. 운전 온도에 따른 OCV 측정결과 800 ºC 부근의 온도에서 가장 높은 OCV 를 나타내었으며, 그 이상으로 온도를 증가시킬 경우 OCV 는 급격히 감소하였다. 이러한 현상은 1,000 ºC 이상으로 온도가 증가할 경우 연료극과 공기극 사이의 기체 밀봉 역할을 하는 세라믹 밀봉재에 파괴가 일어나 연료극 내부로의 공기 주입으로 인한 셀 파괴 현상이 발생했을 것으로 예상하고 있다. 그에 따라 운전 후 셀을 확인해보면 셀 깨짐 현상이 발생했는데, 800 ºC 이상의 온도에서 장기간 안정적인 셀 작동을 위해서는 연료극 및 공기극 기체 밀봉을 좀 더 안정적으로 수행하는 방법에 대한 연구가 진행돼야 할 것으로 생각된다.

이러한 안정화 결과를 바탕으로 DCFC 셀의 성능 평가를 700 ºC 및 800 ºC에서 수행하였으며, DCFC 셀 성능이 700 ºC에서 18.1 mW/cm^{2}와 800 ºC에서 약 20.2 mW/cm^{2}가 얻어짐을 확인하였다. 이것은 SOFC 전해질 기술을 DCFC에 적용하여 어느 정도의 DCFC 성능을 확인하였지만, 비교적 다른 연료전지에 비해 낮은 성능이 얻어졌다.

4. 결 론

본 연구에서는 고체산화물 연료전지에서 연구되고 있는 YSZ 전해질의 직접탄소 연료전지로의 적용 가능성을 평가하였다. 이를 위해 진공 슬러리 코팅 방법을 사용하여 연료극 지지체 위에 전해질층을 코팅하여 소결한 뒤 미세 조직 및 이온 전도도 특성 평가를 수행하여 전해질 코팅 층의 특성을 평가하였으며, 이러한 결과를 바탕으로 직접탄소 연료전지 셀을 제작하여 성능평가를 수행하였다.

진공 슬러리 코팅 방법을 사용하여 형성된 YSZ 전해질 층은 미세조직 관찰을 통해 치밀하게 형성되었음을 확인할 수 있었으며, 가스투과 측정결과, 9.16×10^{-6} L/atm·cm^2·sec와 같이 낮은 가스투과도 값을 얻을 수 있었다. 이러한 결과로부터 산소와 연료의 혼합을 막아줄 수 있는 치밀한 층이 형성되었음을 알 수 있었으며, 약 7 μm의 얇은 층으로 전해질 층이 형성되어 내부저항을 줄일 수 있었다. 또한, 코팅된 전해질 층의 이온 전도도는 800 ºC 이상의 온도에서는 0.02 S/cm의 높은 이온 전도도를 나타내었으며, 셀 성능평가에서는 800 ºC에서 20.2 mW/cm^{2}의 성능을 나타내었다.

위와 같은 결과로부터 고체산화물연료전지에서 사용되는 YSZ 전해질의 직접탄소연료전지로의 적용 가능성이 있다는 결론을 얻을 수 있었다. 향후 높은 이온 전도도를 갖는 ScSZ(scandia stabilized zirconia), LSGM(lanthanum strontium gallate magnesite) 등과 같은 고체산화물 연료전지에 사용되고 있는 중저온용 전해질의 적용을 통해 내부저항 감소를 통한 DCFC 성능 향상을 달성하고자 한다. 이를 위해서 각 전해질의 최적 코팅 조건을 확립한 후, 미세 구조 분석 및 DCFC 셀 성능 측정 등을 통해 특성 평가를 진행할 것이다.

참고문헌

1. Starz, K. A., Auer, E., Lehmann, T. and Zuber, R., "Characteristics of Platinum-based Electrocatalysts for Mobile PEMFC," *J. Power Sources*, **84**, 167-172(1999).
2. Singhal, S. C., "Solid Oxide Fuel Cells for Stationary, Mobile and Military Applications," *Solid State Ionics*, **152**, 405(2002).
3. Hobson, L. J., Nakano, Y., Ozu, H. and Hayase, S., "Targeting Improved DMFC Performance," *J. Power Sources*, **104**, 79-84(2002).
4. Hackett, G. A., Zondlo, J. W. and Svensson, R., "Evaluation of Carbon Materials for Use in Direct Carbon Fuel Cell," *J. Power Sources*, **168**, 111-118(2007).
5. Cherepy, N. J., Kruege, R., Fiet, K. J., Jankowskiand, A. F. and Cooper, J. F., "Direct Conversion of Carbonate Fuels in a Molten Carbonate Fuel Cell," *J. Electrochem. Soc.*, **52**, A80-A87(2005).
6. Muthuvel, M., Jin, X. and Botte, G. G., "Fuel Cells-exploratory Fuel Cells/Direct Carbon Fuel Cells," *Encyclopedia Electrochem. Power Sources*, 158-171(2009).
7. Chena, M., Wang, C., Niu, X., Zhao, S., Tang, J. and Zhu, B., "Carbon Anode in Direct Carbon Fuel Cell," *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 2732-2736(2010).
8. Chen, Y.-Y. and Wei, W.-C. J., "Processing and Characterization of Ultra-thin Yttria-stabilized Zirconia (YSZ) Electrolytic Films for SOFC," *Solid State Ionics*, **73**, 351-357(2006).
9. Peelen, W., Olivry, M., Au, S., Fehribach, J. and Hemmes, K., "Electrochemical Oxidation of Carbon in a 62/38 mol% Li/K Carbonate Melt," *J. Appl. Electrochem.*, **30**, 1389-1395(2000).
10. Horita, T., Sakai, N., Kawada, T., Yokokawa, H. and Dokiya, M., "An Investigation of Anodes for Direct-Oxidation of Carbon in Solid Oxide Fuel Cells," *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2621-2624(1995).
11. Cooper, J. F., "Direct Conversion of Coal and Coal-Derived Carbon in Fuel Cells," Second International Conference on Fuel Cell Science, Engineering, and Technology, Rochester, NY, Paper KH-3, 2004.