

세그먼트 관형 SOFC의 제작 및 특성 평가

윤의진*** · 이종원* · 이승복* · 임택형*[†] · 박석주* · 송락현* · 신동렬* · 한규승**

*한국에너지기술연구원 연료전지연구센터

305-343 대전광역시 유성구 가정로 102

**충남대학교 바이오 응용화학과

305-343 대전시 유성구 궁동 220

(2011년 10월 16일 접수, 2011년 12월 4일 채택)

Fabrication and Property Evaluation of Tubular Segmented-in-Series Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)

Ui-Jin Yun***, Jong-Won Lee*, Seung-Bok Lee*, Tak-Hyoung Lim*[†], Seok-Joo Park*, Rak-Hyun Song*, Dong-Ryul Shin* and Kyoo-Seung Han**

*Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Energy Research, 102 Gajung-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea

**Department of Fine chemical Engineering and Applied chemistry, Chungnam National Univ.

220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received 16 October 2011; accepted 4 December 2011)

요 약

본 논문에서는 세그먼트 관형 고체산화물 연료전지(SOFC)의 설계 및 제작과 특성 분석을 다루고 있다. 관형 세라믹 지지체는 압출 공정을 통하여 제작하였으며, NiO-YSZ 연료극과 YSZ 전해질은 담금 코팅법을 통해 세라믹 지지체에 코팅하였다. 코팅된 세라믹 지지체를 1,350 °C에서 5시간 동안 열처리하였으며, 10 µm 미만의 치밀하고, 균열이 없는 YSZ 전해질 층을 얻을 수 있었다. 또한 열처리된 세라믹 지지체에 LSM-YSZ/LSM/LSCF로 구성된 다층 구조 공기극을 담금법으로 코팅하여 1,150 °C에서 열처리하였다. 세라믹 관형 지지체에 코팅된 세그먼트 SOFC 셀은 Ag-glass 연결재를 사용하여 전기적으로 직렬 연결하였으며, 수소연료 유량과 운전 온도에 따른 세그먼트 SOFC의 성능 변화를 측정하였다.

Abstract – A novel design of tubular segmented-in-series(SIS) solid oxide fuel cell (SOFC) sub module was presented in this paper. The tubular ceramic support was fabricated by the extrusion technique. The NiO-YSZ anode and the yttria-stabilized zirconia (YSZ) electrolyte were deposited onto the ceramic support by dip coating method. After sintering at 1350 °C for 5 h, a dense and crack-free YSZ film was successfully fabricated. Also, the multi-layered cathode composed of LSM-YSZ composite, LSM and LSCF were coated onto the sintered ceramic support by dip coating method and sintered at 1150 °C. The performance of the tubular SIS SOFC cell and sub module electrically connected by the Ag-glass interconnect was measured and analysed with different fuel flow and operating temperature.

Key words: Tubular Ceramic Supports, SOFC, Segmented in Series(SIS), Ag-glass Interconnect

1. 서 론

고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)는 고체상의 세라믹을 전해질로 사용하여 600 °C~1,000 °C의 고온에서 연료와 산화제의 전기화학반응에 의해 전기를 생산하는 연료전지로서, 현존하는 연료전지 발전 기술 중 발전 효율이 가장 높고 경제성이 우수한 장점이 있다[1-3]. SOFC의 핵심 기술인 스택(stack)을 구성하는 단위 전지는 형태에 따라 원통형(tubular type)과 평판형(planar

type)으로 나뉘어 기술 개발이 진행되어 왔다[4]. 평판형 SOFC는 높은 전류밀도와 제조비용이 낮은 반면, 별도의 밀봉이 요구되고, 열 사이클에 대한 저항성이 낮아 신뢰성이 부족하다는 단점이 있다. 원통형 SOFC는 기체 밀봉이 최소화되었고, 상용화에 가장 근접한 SOFC 디자인으로 평가받고 있지만, 전류의 이동 경로가 길기 때문에 내부저항이 높고 출력밀도가 낮다는 단점이 있다[5].

기존의 이러한 SOFC 셀 형태의 단점을 보완하는 개량 셀 형태 중 세그먼트 관형 SOFC가 대두되고 있다. 이러한 세그먼트 관형 SOFC는 단위 전지들이 직렬로 연결된 모듈이기 때문에 고전압 저전류 출력으로 고효율의 발전이 가능하고, 스택 부피를 감소시킬 수 있어 시스템을 간략화할 수 있다[6]. 또한 대량 생산이 가능한 저가

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ddak@kier.re.kr

*이 논문은 한국에너지기술연구원 조순행 박사의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

의 습식 코팅 공정을 적용할 수 있으며, 원통형 셀의 끝 부분만 밀봉하면 되므로 가스 누수(leak) 문제를 극소화할 수 있어서 관형 지지체 길이의 증대를 통한 대면적화가 용이하다는 장점이 있다[7].

이러한 세그먼트 관형 SOFC는 전도성이 없는 다공성 세라믹 지지체 표면에 여러 개의 셀이 코팅되기 때문에 셀의 코팅 공정은 세그먼트 관형 SOFC의 성능을 향상시키는데 중요한 역할을 한다. 현재 SOFC에서 적용되고 있는 박막 코팅 공정들로는 담금(dip), 스프레이(spray), 테이프 캐스팅(tape casting), 스크린 프린트(screen print), 진공슬러리(vacuum slurry) 코팅법들이 있는데, 이러한 공정들 중에서 세그먼트 SOFC 특성에 적합한 코팅 공정이 선정되어야 한다.

본 연구에서는 앞서 진행된 세그먼트 SOFC 용 다공성 세라믹 지지체를 제작[8]하였으며, 비전도성 관형 세라믹 지지체 표면에 담금 코팅법을 이용하여 연료극, 전해질, 공기극을 코팅하였다. 또한, 세그먼트 SOFC 단전지와 두 셀로 구성된 세그먼트 SOFC를 제작하였으며, 수소 연료 유량과 운전온도에 따른 세그먼트 SOFC의 전기 화학적 성능을 평가하였다.

2. 실험 방법

2-1. 관형 세라믹 지지체 제작

비전도성 관형 세라믹 지지체를 제작하기 위하여 주원료인 CSZ (Calcia Stabilized Zirconia, CaO-ZrO_2)와 기공 형성제로서 활성탄(activated carbon)을 5, 10, 15 wt.%로 각각 정량하여 혼합하였다. 혼합된 분말의 경우 에탄올을 첨가한 후 고순도 지르코니아 볼을 이용하여 2주일 동안 볼 밀링(ball-milling)을 하였다. 그리고 80 °C의 온도에서 건조한 후 표준체를 이용하여 스크리닝하여 관형 세라믹 지지체를 압출할 수 있는 분말을 제조하였다. 제조된 분말에 증류수, 유기바인더, 가소제, 윤활제를 첨가하여 혼련한 후 압출기(ST 205K, Semtek Co.)를 이용하여 관형 세라믹 지지체를 제작하였다[9]. 압출된 관형 세라믹 지지체는 건조시 용매의 증발에 의한 휨 현상 및 균열을 방지하기 위하여 상온에서 롤링 건조하였으며, 건조된 관형 세라믹 지지체의 첨가물을 제거하고, 코팅 공정에 필요한 강도를 부여하기 위해 1,100 °C에서 3시간 동안 가소결(pre-sintering)하였다.

2-2. 셀 패터닝 설계 및 연료극/전해질/공기극 코팅

연료극 코팅을 위해 NiO-YSZ 분말(Fuelcellmaterials Co.), 바인더, 분산제, 가소제, 용매를 혼합하여, NiO-YSZ 분말이 20 wt.%로 첨가된 슬러리를 제조한 후 가소결된 지지체 표면에 담금 코팅법을 이용하여 연료극을 코팅하였다. 연료극은 1,100 °C까지 시간당 100 °C 조건으로 승온하였고, 3시간 동안 열처리하였다. YSZ 전해질층의 경우 박막의 치밀한 구조로 제작하기 위해 YSZ 분말(Tosoh Co.)이 3 wt.%로 첨가된 슬러리를 제조하여 진공 슬러리 코팅법을 이용하여 코팅했으며, 1,350 °C까지 시간당 100 °C의 조건으로 승온하여 5시간 동안 열처리하였다. LSM-YSZ/LSM/LSCF의 다층 구조 공기극을 코팅하기 위해 LSM-YSZ, LSM, LSCF 분말(Fuelcellmaterials Co.)이 각각 20 wt.%로 첨가된 세 가지 코팅 슬러리를 제조하였다. 제조된 공기극 슬러리를 LSM-YSZ, LSM, LSCF의 순서로 2-1-2회 담금 코팅한 후 1,150 °C까지 시간당 100 °C의 조건으로 승온하였고, 3시간동안 열처리하였다. Fig. 1에는 세라믹 지지체에 연료극, 전해

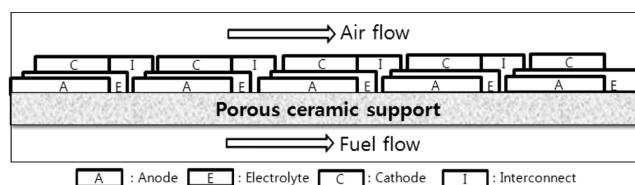


Fig. 1. Schematic diagram of segmented-in-series SOFC sub-module.

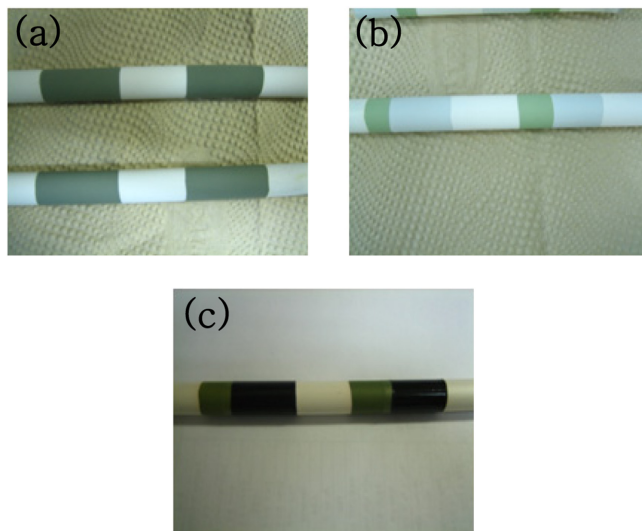


Fig. 2. The picture of (a) anode, (b) anode/electrolyte (c) anode/electrolyte/cathode coated on the tubular ceramic support.

질, 전극, 연결재가 코팅된 관형 세그먼트 SOFC의 단면 개념도를 나타내었다. Fig. 2에는 관형 세라믹 지지체에 (a) 연료극, (b) 전해질, (c) 공기극을 코팅한 직후 열처리 전의 실제 모습을 차례로 나타내었다.

2-2. 전류 집전 및 성능평가

Fig. 3의 (a)는 관형 세라믹 지지체에 코팅된 두 세그먼트 SOFC 셀을 직렬 연결한 형상을 나타내고 있으며, Fig. 3의 (b)는 두 셀로 구성된 세그먼트 관형 SOFC 서브 모듈의 실제 전극 집전모습을 나타내었다. 세그먼트 관형 SOFC 서브 모듈의 성능평가를 위해 관형 세라믹 지지체에 두 셀을 코팅하였고, Ag-glass 연결재를 이용하여 기체 밀봉 및 전기적인 직렬연결을 확립하였다. 또한, Fig. 3의 (b)에서 알 수 있듯이 세라믹 본드를 사용하여 알루미늄 튜브와 세그먼트 SOFC 서브 모듈을 연결하였고, Ag-mesh와 Ag-wire를 이용하

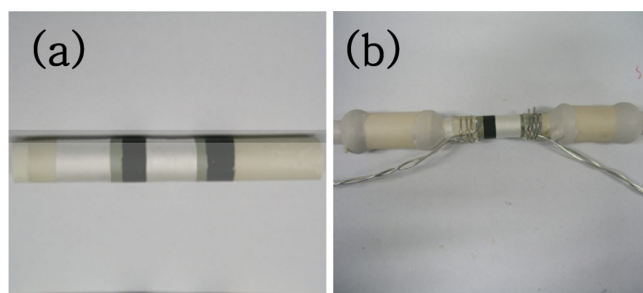


Fig. 3. The picture of segmented-in-series SOFC sub-module (a) electrically connected by Ag-glass interconnect and (b) fully fabricated before the performance evaluation.

여 첫 번째 셀의 공기극과 두 번째 셀의 연료극 부분을 집전하였다.

세그먼트 SOFC의 성능 특성은 단위전지와 두 셀로 구성된 세그먼트 SOFC 서브모듈로 나누어 측정하였으며, 연료로는 3% 기습화된 수소와 산화제로 공기를 주입하였다. 단위 전지의 경우 운전 온도를 700, 750, 800 °C로 증가시켰으며 연료인 수소 유량을 100, 200, 500, 600 cc/min.으로 변화시켜 성능을 측정하였다. 두 셀로 구성된 서브모듈의 성능 측정은 수소유량을 500 cc/min.으로 유지했으며, 운전 온도를 700, 750, 800 °C로 변화시켜 성능을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 다공성 세라믹 지지체에 코팅된 세그먼트 SOFC 셀의 SEM 형상

Fig. 4의 (a)는 세라믹 관형 지지체의 표면에 코팅된 관형 세그먼트 SOFC 셀의 단면 모습이다. 연료극, 전해질, 공기극은 각각 14.5, 7.1, 27.6 μm 의 두께로 코팅되었고, 각각의 코팅층 계면은 박리없이 서로 친밀한 구조를 보이고 있다. 전해질 단면은 소수의 폐기공만 존재하고 개기공은 없었으며, 상당히 치밀한 구조를 갖는 것을 확인하였다. 10 μm 미만으로 코팅된 박막의 전해질은 감소된 음 저항 때문에 세그먼트 SOFC 셀의 고성능화를 이루는데 적합할 것으로 생각된다[10]. Fig. 4의 (b)는 코팅된 YSZ 전해질의 표면 형상이다. 각각 성장한 YSZ 입자들은 기공이 없는 치밀한 구조를 형성하였는데, 이것은 전해질의 역할인 공기극과 연료극 사이의 기체 밀봉을 잘 이루어 세그먼트 SOFC 성능에 중요한 역할을 할 것으로 예상하고 있다.

3-2. 세그먼트 SOFC 단위 전지의 성능 평가

Fig. 5의 (a), (b), (c)는 700, 750, 800 °C의 온도에서 수소 유량을 증가시키면서 측정한 관형 세그먼트 SOFC 단위전지의 성능평가 결과이다. Table 1에 700, 750, 800 °C의 운전 온도에서 각각의 수소 유량별 OCV(Open Circuit Voltage)와 최대전력밀도를 나타내었다. Fig. 5의 (a)와 (b)에서 볼 수 있듯이 700과 750 °C의 운전 온도에서 수소유량이 500 cc/min. 이상일 경우는 셀 성능에 큰 차이가 없는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 500 cc/min. 미만의 경우 연료 유량에 비례하여 SOFC의 전기화학 반응에 참여하는 수소 양이 증가하여 성능이 향상되지만 500 cc/min. 이상일 경우에는 전기화학 반응에 참여하는 수소 양이 한정되어 있어서 연료 유량에 비례하여 셀 성능이 크게 증가하지 않았다[11]. 운전온도가 800 °C인 경우 연료 유량에 따른 셀 성능 차이가 (a)와 (b)처럼 크지 않았으며, 수소 유량이 600 cc/min.의 경우 성능 측정시 700, 750 °C에서는 최대전력 밀도가 증가하는 유사한 결과를 보이나 800 °C에서는 셀 성능이 측

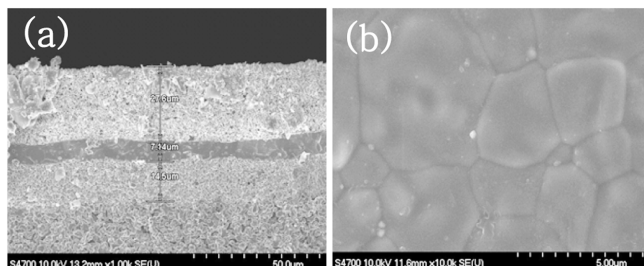


Fig. 4. (a) SEM image of cross section composed with anode/electrolyte/cathode layer and (b) electrolyte surface forming dense structure.

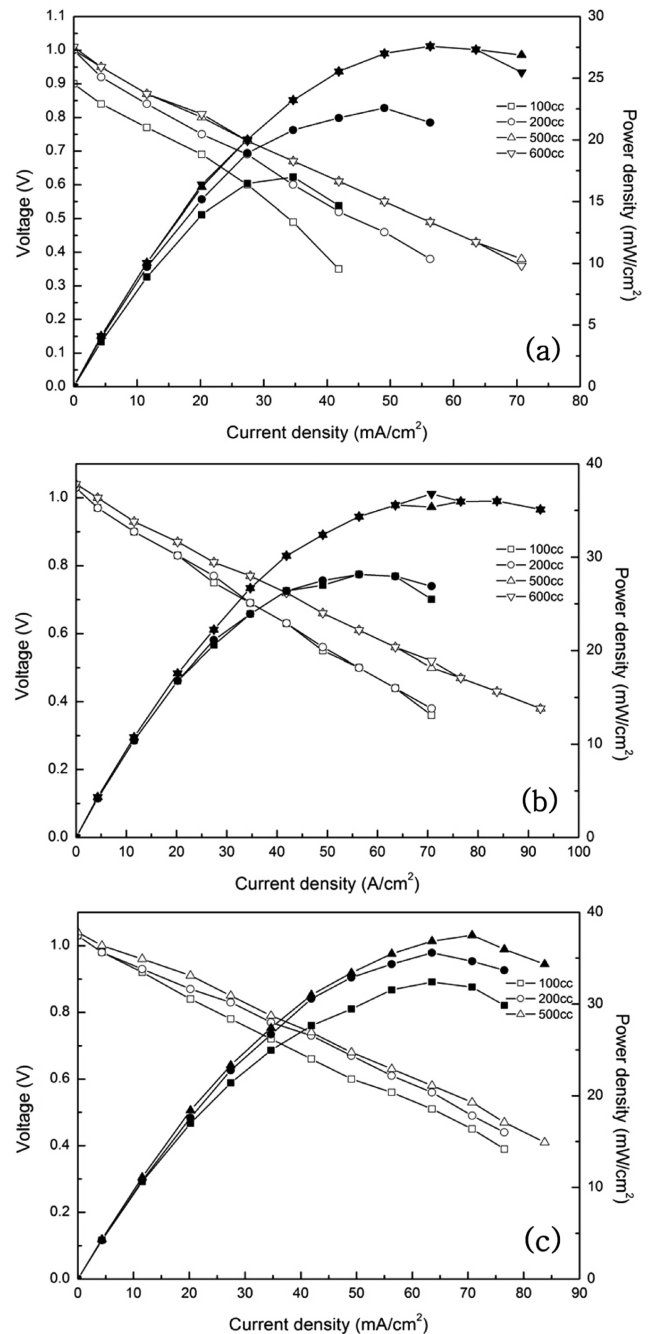


Fig. 5. Performances of segmented in series SOFC single cell at (a) 700 °C, (b) 750 °C, and (c) 800 °C using different flow rates with H_2 .

Table 1. OCV and maximum power density of segmented in series SOFC single cell at (a) 700 °C, (b) 750 °C, and (c) 800 °C using different flow rates of H_2

	Temp(°C)	Fuel flow (cc/min)			
		100	200	500	600
OCV(V)	700	0.9	1.0	1.0	1.01
	750	1.03	1.03	1.04	1.04
	800	1.03	1.03	1.04	—
Max power density (mW/cm ²)	700	16.9	22.5	27.5	27.5
	750	28.2	28.2	36	36.8
	800	32.4	35.5	37.5	—

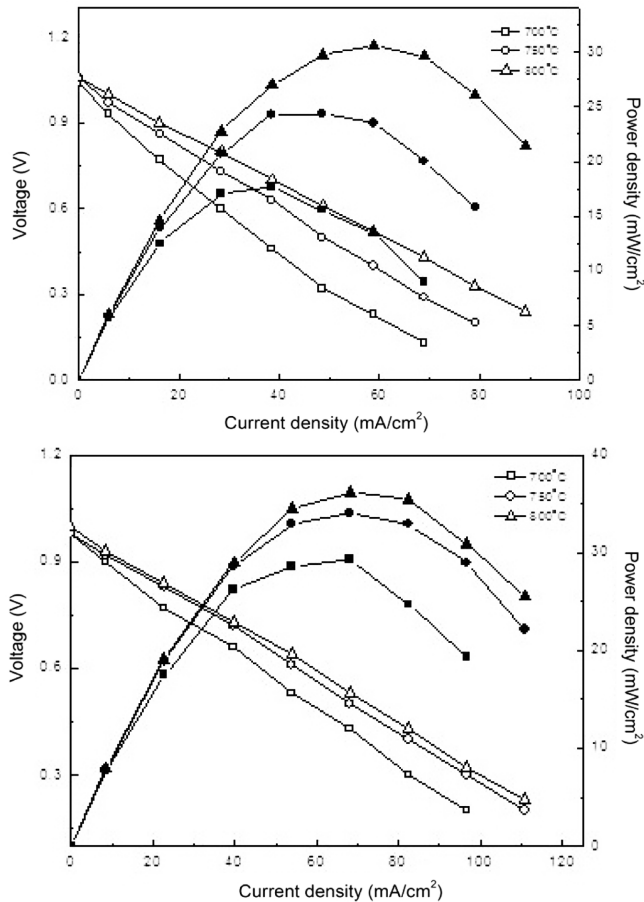


Fig. 6. Performance of (a) first cell and (b) second cell in segmented-in-series SOFC sub-module with different operating temperatures.

정되지 않는 결과를 얻었다. 이러한 이유는 800 °C에서 측정된 셀의 경우 운전온도가 높아서 연결재의 휘발로 인한 반응기체의 누출로 인해 셀 성능 측정이 되지 않은 것으로 생각한다[12]. 이러한 고온 운전시 발생하는 연결재 휘발로 인한 반응기체 누출은 앞으로 연구를 진행하면서 해결해 나가야 할 것으로 사료된다.

3-3. 두 셀로 구성된 관형 세그먼트 SOFC의 성능평가

Fig. 6는 두 셀로 구성된 관형 세그먼트 SOFC 서브모듈에서 첫 번째 셀(a)과 두 번째 셀(b)의 성능을 700, 750, 800 °C의 운전온도에서 측정한 성능 결과이다. 700, 750, 800 °C에서 첫 번째 셀의 OCV는 각각 0.98, 1.00, 0.98 V이고, 최대 전력밀도는 각각 17.7, 24.3, 30.6 mW/cm²이었다. 두 번째 셀의 OCV는 각각 1.04, 1.06, 1.06 V이고, 최대 전력밀도는 29.3, 34.1, 36.1 mW/cm²이었다. 첫 번째 셀과 두 번째 셀 모두 작동온도가 높아질수록 성능이 향상되는 것을 볼 수 있다. 첫 번째 셀과 두 번째 셀의 OCV를 비교하였을 경우 두 번째 셀의 OCV가 처음 셀보다 약간 높은 값을 나타냈으며, 전력 밀도 또한 좀 더 높은 결과를 나타냈다. OCV는 연료기체의 누출과 관련이 있는데 두 번째 셀이 첫 번째 셀보다 연료기체 누출 양이 작고 연결재 밀봉이 좀 더 잘 이루어진 것으로 생각된다. 또한 최대 전력 밀도의 경우 첫 번째 셀의 전극 면적이 4.9 cm²이고 두 번째 셀의 전극 면적이 3.5 cm²인데 세그먼트 SOFC의 active area가 증가함에 따라 전류 집전효율이 감소하기 때문에 두 번째 셀의

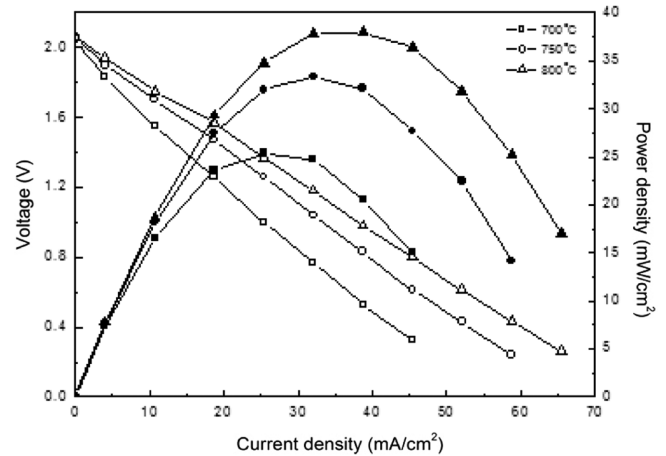


Fig. 7. Performance of segmented-in-series SOFC two cell sub-module operated at different temperatures.

최대 전력밀도가 조금 더 큰 것으로 사료된다.

Fig. 7은 두 개의 셀로 구성된 세그먼트 관형 SOFC 서브모듈의 작동 온도별 성능평가 결과이다. 700, 750, 800 °C의 작동온도에서 세그먼트 관형 SOFC 서브모듈의 OCV는 각각 2.04, 2.06, 2.06 V를 나타내었으며, 이러한 OCV 값은 Fig. 6에 나타난 처음 셀과 두 번째 셀 각각의 OCV의 합과 유사함을 알 수 있다. 이는 하나의 셀당 이론적인 OCV(~1.1 V)에 부합하는 결과이다[12]. 또한 작동 온도가 높아짐에 따라 이온전도도가 증가하기 때문에 800 °C의 작동 온도에서 가장 높은 최대 전력밀도 37.9 mW/cm²의 셀 성능을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 세그먼트 관형 SOFC를 제작하기 위해 연료극, 전해질, 공기극을 담금법을 이용하여 다공성 세라믹 지지체 표면에 코팅했으며, 다공질의 연료극과 공기극, 치밀한 구조를 갖는 전해질 코팅층을 형성하였다. 세그먼트 관형 SOFC 단전지는 수소유량에 따라 성능평가를 수행하여, 수소유량이 증가할수록 전력밀도가 높아지지만 일정유량 이상에서는 성능에 영향이 없음을 확인하였다. 세그먼트 관형 SOFC 서브모듈은 첫 번째 셀과 두 번째 셀 그리고 total 셀의 성능을 온도별로 측정하였고, 첫 번째 셀과 두 번째 셀의 OCV의 합은 total 셀의 OCV와 같음을 알 수 있었다. 온도가 높을수록 셀의 성능이 향상되는 것을 확인하였고, 800 °C에서 total 셀의 OCV와 최대 전력밀도는 각각 2.06 V, 37.9 mW/cm²로 측정되었다.

감 사

본 연구는 지식경제부 신재생에너지 기술개발사업(20093020030040, 세그먼트형 SOFC셀 및 서브모듈 핵심 기술개발)의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Tompsett, G. A., Finnerty, C., Kendall, K., Alston, T. and Sammes, N. M., "Novel Applications for Micro SOFCs," *J. Power Sources*,

- 86**, 376-382(2000).
2. Singhal, S. C., "Solid Oxide Fuel Cells for Stationary, Mobile, and Military Applications," *Solid State Ionics*, **152**, 405(2002).
 3. Wang, J., Lü, Z., Huanga, X., Chena, K., Ai, N., Hua, J. and Su, W., "YSZ Films Fabricated by a Spin Smoothing Technique and Its Application in Solid Oxide Fuel Cell," *J. Power Sources*, **163**, 957(2007).
 4. Sammes, N. M., Du, Y. and Bove, R., "Design and Fabrication of a 100 W Anode Supported Micro-tubular SOFC Stack," *J. Power Sources*, **145**, 428(2005).
 5. Gardner, F. J., Day, M. J., Brandon, N. P., Pashley, M. N. and Cassidy, M., "SOFC Technology Development at Rolls-Royce," *J. Power Sources*, **86**, 122-129(2000).
 6. Costamagna, P., Selimovic, A., Borghi, M. D. and Agnew, G., "Electrochemical Model of the Integrated Planar Solid Oxide Fuel Cell (IP-SOFC)," *Chem. Eng. J.*, **102**, 61-69(2004).
 7. Lai, T. S., Scott, A. and Barnett, "Design Considerations for Segmented-in-series Fuel Cells," *J. Power Sources*, **147**, 85-94 (2005).
 8. Yun, U. J., Lee, J. W., Lee, S. B., Lim, T. H., Park, S. J., Song, R. H. and Han, K. S., "Evaluation of Properties and Fabrication of Tubular Supports Segmented-in-series Solid Oxide Fuel Cell (SOFC)," *Korean Hydrogen and New Energy Society*, **21**, 214-219(2010).
 9. Lee, D. S., Lee, J. H., Kim, J., Lee, H. W. and Song, H. S., "Tuning of Microstructure and Electrical Properties of SOFC Anode Via Compaction Pressure Control During Forming," *Solid State Ionics*, **166**, 13-17(2004).
 10. Wanzenberg, E., Tietz, F., Kek, D., Panjan, P. and Stver, D., "Influence of Electrode Contacts on Conductivity Measurements of Thin YSZ Films and Impact on Solid Oxide Fuel Cells," *Solid State Ionics*, **164**, 121-129(2003).
 11. Serincan, M. F., Pasaogullari, U. and Sammes, N. M., "Effects of Operating Conditions on the Performance of a Micro-tubular Solid Oxide Fuel Cell(SOFC)," *J. Power Source*, **192**, 414-422(2009).
 12. Ding, J. and Liu, J., "A Novel Design and Performance of Cone-shaped Tubular Anode-supported Segmented-in-series Solid Oxide Fuel Cell Stack," *J. Power Source*, **193**, 769-773(2009).