

마이크로 원통형 SOFC 제작 및 특성평가

김 환* · 김완제 · 이종원* · 이승복* · 임택형† · 박석주 · 송락현* · 신동열

한국에너지기술연구원 수소연료전지연구단
305-343 대전시 유성구 가정로 102
*과학기술연합대학원대학교 신에너지기술전공
305-350 대전시 유성구 가정로 217
(2012년 3월 10일 접수, 2012년 4월 20일 채택)

Fabrication and Evaluation Properties of Micro-Tubular Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs)

Hwan Kim*, Wan-Je Kim, Jong-Won Lee*, Seung-Bok Lee*, Tak-Hyoung Lim†, Seok-Joo Park,
Rak-Hyun Song* and Dong-Ryul Shin

Hydrogen and Fuel Cell Center, Korea Institute of Energy Research, 102 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-343, Korea
*Department of Advanced Energy Technology, University of Science and Technology, 217 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 305-350, Korea
(Received 10 March 2012; accepted 20 April 2012)

요 약

본 연구에서는 마이크로 원통형 SOFC 지지체의 특성을 평가하기 위해 직경 3 mm의 연료극 지지체를 제조하여 지지체의 미세구조를 분석하고, 기계적 강도 및 가스투과도를 측정하였다. 다공성 연료극 지지체의 표면과 파단면의 미세구조를 분석하기 위해 SEM (Scanning Electron Microscope)을 이용하였다. 지지체의 가스투과도는 차압계를 이용하여 50, 100, 150 cc/min의 유량에서 측정하였으며, 기계적 강도는 만능 시험기를 이용하여 측정하였다. 마이크로 원통형 연료극 지지체의 기본적인 물성 평가 후 NiO-YSZ, YSZ, YSZ-LSM/LSM/LSCF로 구성된 마이크로 SOFC 단위전지를 제조하였으며, 반응온도와 연료 유량별로 성능평가를 수행하여 800 °C에서 1095 mW/cm²의 출력이 얻어짐을 확인하였다. 또한, 반응 온도에 따른 전기화학적 임피던스 특성평가를 통하여 온도가 높아질수록 전해질 이온전도도가 증가되어 ohmic 저항이 감소되고 그에 따라 마이크로 관형 SOFC 셀 성능이 증가함을 확인할 수 있었다.

Abstract – In present work, anode support for micro-tubular SOFC was fabricated with outer diameter of 3 mm and characterized with microstructure, mechanical properties and gas permeability. The microstructure of surface and cross section of a porous anode support were analyzed by using SEM (Scanning Electron Microscope) image. The gas permeability and the mechanical strength of anode support was measured and analysed by using differential pressure at the flow rates of 50, 100, 150 cc/min. and using universal testing machine respectively. The unit cell composed of NiO-YSZ, YSZ, YSZ-LSM/LSM/LSCF was fabricated and operated with reaction temperature and fuel flow rate and showed maximum power density of 1095 mW/cm² on the condition of 800 °C. The performance of single cell for micro-tubular SOFC increased with the increasing the reaction temperature due to the decrement of ohmic resistance of cell by the increment of the ionic conductivity of electrolyte through the evaluation of electrochemical impedance analysis for single cell with reaction temperature.

Key words: Micro-Tubular SOFC, Anode-Support, Performance

1. 서 론

고체산화물 연료전지(SOFC, solid oxide fuel cell)는 고체 세라믹을 전해질로 사용하여 600~1000 °C의 고온에서 전기화학반응에 의해 전기를 생산하는 장치로서, 현존하는 연료전지 발전 기술 중 발전 효율이 가장 높고 경제성이 우수한 장점이 있다[1-3]. 이러한

SOFC의 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 낮지만, 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 길이방향으로 길어 내부저항이 높고 출력밀도가 낮다는 단점이 있다[5].

원통형 SOFC 구조의 부피대비 낮은 출력밀도는 단위 전지의 크

† To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ddak@kier.re.kr

*이 논문은 KAIST 홍원희 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

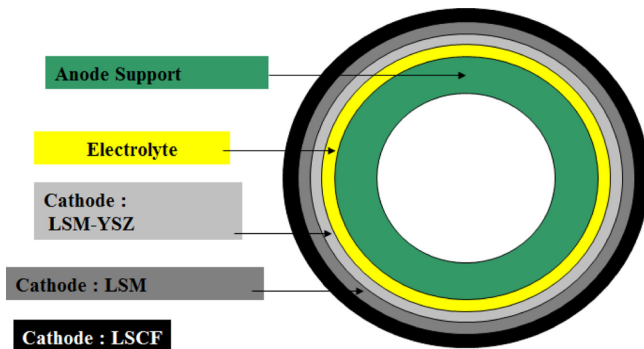


Fig. 1. Schematic diagram of micro-tubular anode supported solid oxide fuel cell.

Table 1. Basic properties of anode, electrolyte and cathode

Anode conductivity (S cm^{-1})	σ_a	1000(@750 °C)
Electrolyte conductivity (S cm^{-1})	σ_e	0.02(@750 °C)
Cathode conductivity (S cm^{-1})	σ_c	LSM-YSZ 50(@750 °C)
		LSCF 150(@750 °C)
Anodic activation energy (kJ mol^{-1})	$E_{act,a}$	120
Cathodic activation energy (kJ mol^{-1})	$E_{act,c}$	120
Porosity (anode)	ε	0.45

기를 작게 하여 반응면적을 늘림으로써 극복할 수 있다. 이는 시스템의 부피를 줄일 수 있을 뿐만 아니라 급속 기동이 가능해지기 때문에 휴대용 전원으로 개발하기에 적합하여, 마이크로 원통형 SOFC 기술이 최근 여러 기관에서 연구되고 있다[6]. 마이크로 원통형 SOFC는 단위부피당 전력 밀도를 극대화시키기 위해 기존에 사용하고 있는 직경 수십 mm의 원통형 단위전지의 직경을 수 mm로 직경을 감소시킨 것을 말한다.

본 연구에서는 주원료인 NiO-YSZ (Nikel Oxide-Yttria stabilized ZrO_2)를 사용하여 직경 3 mm 인 마이크로 원통형 연료극 지지체를 압출법으로 제작하였다. 마이크로 원통형 연료극 지지체의 미세구조와 강도, 가스투과도 특성을 분석하였으며, Fig. 1에 도시된 것처럼 단위전지를 제작하여 온도 및 연료 유량에 따른 마이크로 원통형 SOFC 운전 특성과 온도에 따른 전기화학적 임피던스 분석을 수행하였다.

2. 실험방법

2-1. 지지체 제작

고체산화물 연료전지에 사용되는 연료극 분말을 제조하기 위해 NiO와 8 mol% Y_2O_3 -stabilized- ZrO_2 (8YSZ) 분말을 이용하여 40 vol.% Ni이 되도록 NiO와 YSZ를 정량하였으며 다공성 연료극 시편을 제조하기 위해 기공형성제인 활성탄(activated carbon)을 5 wt.% 혼합하였다. 혼합된 분말을 지르코니아 볼과 함께 에탄올을 첨가하여 2주 동안 볼 밀링(ball-milling)을 하였다. 그 후 hot plate에서 건조 후 시방기(sieving machine)로 스크리닝(screening)하여 연료극 분말을 제조하였다. 제조된 혼합분말에 증류수와 유기바인더(organic binder), 가소제(plasticizer), 윤활제(lubricant) 등을 첨가하여 혼련(kneading)을 한 후 압출 성형(extrusion)하여 직경 4 mm, 두께 0.7 mm의 지지체를 제작하였다.

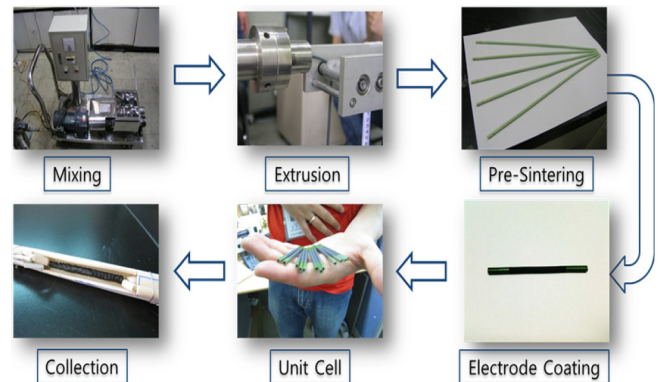


Fig. 2. Fabrication of micro-tubular anode supported solid oxide fuel cell.

압출된 성형체는 균일한 건조를 위하여 70 rpm의 속도로 rolling 건조하였으며, 건조된 지지체는 1100 °C에서 3시간 동안 가소결(pre-sintering)하여 기공형성제와 첨가물을 제거하였다.

2-2. 연료극 집전

Fig. 2는 단위전지 제작 공정을 나타내고 있다. 가소결된 지지체에 연료극 기능성층을 딥 코팅 법(dip slurry coating method)으로 코팅하였으며, 코팅 후 1000 °C에서 3시간 열처리 하였다. 전해질(8YSZ)은 진공 슬러리 코팅법(vacuum slurry coating method)을 이용하여 코팅하였다. 이 후 지지체와 전해질을 1400 °C에서 5시간 공소결 하였다. 공기극은 LSM ($(\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})_{0.9}\text{MnO}_3$)/YSZ, LSM ($(\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})_{0.9}\text{MnO}_3$), LSCF ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$)의 복합 전극으로 코팅하였다. 공기극의 열처리는 소결 온도 1150 °C에서 3시간 소결하여 직경 3 mm, 두께 0.5 mm의 마이크로 원통형 SOFC 단위전지를 제작하였으며, 단위전지의 운전상태 조건과 동일하게 하기 위하여 700 °C에서 14시간 동안 환원하였다.

2-3. 특성평가

마이크로 원통형 지지체의 미세구조를 관찰하기 위해 SEM (Scanning Electron Microscope, S-4700, Hitachi Co. Japan)을 통해 관찰하였고, 기계적 특성을 확인하기 위해 만능시험기(Instron 5544A, Norwood Co., USA)를 이용해 압축강도($\sigma_{compressive}$)를 측정하였다. 또한, 가스투과도를 측정하기 위해 계측기(VAC, Testo 445, Testo AG, Belgium)를 이용하여 가스투과도를 측정하였다.

마이크로 원통형 SOFC의 단위전지 성능 특성 측정을 위해 전기로에 단위전지를 설치하고 1.7 °C/min. 속도로 승온시킨 후 성능평가를 수행하였다. 이때 연료로는 3%로 가습된 수소를 사용하고 공기극에는 공기를 주입하였다. 운전온도를 700, 750, 800 °C로 변화하여, DC 전자 부하기(DP-500, Daegil Electronics, Korea)로 단위전지의 전자부하를 변화시키면서 전류-전압 특성을 측정하였다. 또한, 임피던스 분석기(1260 Analyzer, Solatron, USA)를 이용하여 전기화학적 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 지지체 미세구조 및 기계적 특성

NiO-YSZ의 연료극지지체는 연속적인 기공분포의 미세구조를 통

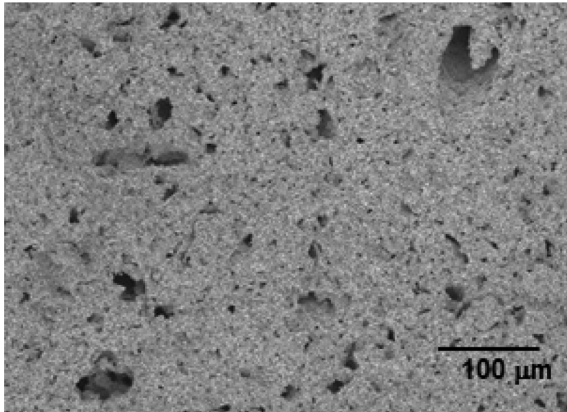


Fig. 3. Microstructure of cross section of micro-tubular anode support.

Table 2. Compressive ring strength of micro-tubular anode supports with redox

Diameter of Anode-Support (mm)	Thickness (mm)	Radial Crushing Strength (MPa)
3	0.5	22.3

한 높은 가스 투과도 특성을 나타내야한다. 이러한 연료극지지체의 미세구조 특성을 확인하기 위해 Fig. 3과 같이 원통형 지지체의 파 단면을 SEM을 통해 확인하였다. 1~10 μm의 크기의 거대기공과 작은 기공들이 존재하는 것을 관찰할 수 있다. 이는 다공성 연료극 지지체에서 연료의 흐름이 용이할 수 있다는 것을 의미한다.

마이크로 원통형 SOFC는 휴대용 전원으로 적용하기 위해서는 높은 강도 특성을 나타내야 한다. Table 2는 원통형 지지체에서 측정된 압축 강도 값을 나타내고 있다. 평균 압축 강도는 22 MPa의 강도를 나타내었다.

또한, 가스 투과도는 실제 연료전지 작동 중 반응 점까지 연료가스의 공급이 원활하게 이루어지게 하기 위해 높은 값을 필요로 한다. 가스투과 특성 평가 결과, Fig. 4와 같은 결과를 나타내었다. 50, 100, 150 cc/min. 으로 유량을 증가시켰을 경우 가스투과도 값은 각각 2.63, 3.28, $3.63 \times 10^{-14} \text{ m}^2$ 으로 측정되었다. 이는 앞서 미세구조 분석에서 언급하였던 것처럼 연료의 흐름이 용이하며, 유량이 증가

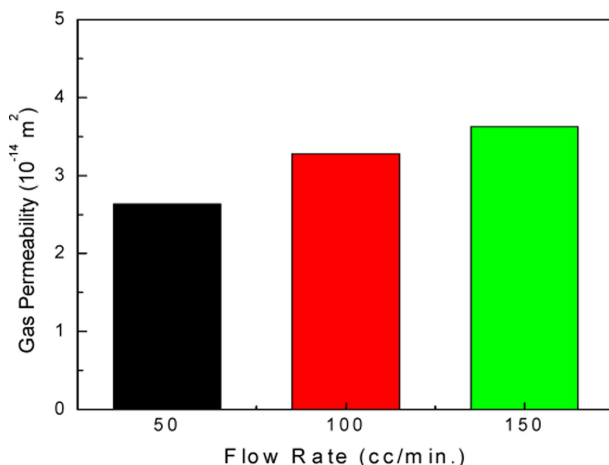


Fig. 4. Gas permeability of micro-tubular anode supports with flow rates.

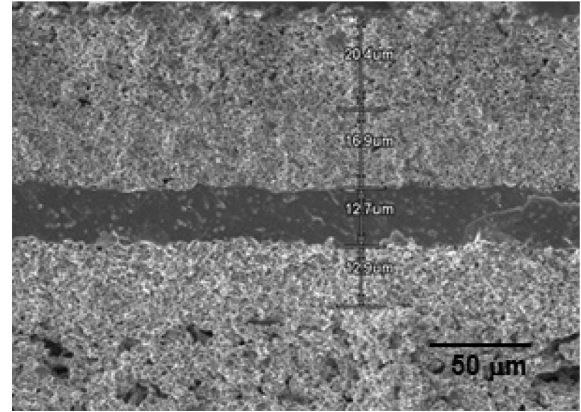


Fig. 5. Microstructure of cross section of of micro-tubular anode supported solid oxide fuel cell.

할수록 더 높은 성능을 기대할 수 있다. 하지만, 많은 유량으로 인하여 반응하지 못한 기체가 생기므로 연료의 유량을 적절히 결정하는 것이 중요할 것으로 사료된다.

3-2. 단위전지 미세구조 및 연료 유량, 온도에 따른 성능평가

Fig. 5는 연료극, 전해질, 공기극으로 구성된 단위전지의 SEM 이미지 확인 결과이다. 기능성층(NiO-YSZ)의 두께는 12.9 μm, 전해질층(YSZ)의 두께는 12.7 μm, 공기극층(LSM/YSZ, LSCF)의 두께는 각각 16.9 μm, 20.4 μm로 측정되었다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 성능곡선상의 개회로 전압 1.11 V가 이론치 1.1 V와 거의 일치하는 것으로 보아 치밀한 전해질 층을 코팅됨을 확인할 수 있다.

Fig. 6은 직경 3 mm 마이크로 원통형 SOFC 단위전지(유효면적 4.0 cm^2)에서 연료 유량별 반응온도에 따른 성능 측정 결과((a) 700 °C, (b) 750 °C, (c) 800 °C)들을 나타내고 있다.

공기극에 1.5 l/min.의 공기를 흘려주었고, 연료극에는 수소의 유량을 50, 100, 150 cc/min으로 변화시켜주어 측정하였다. 700 °C에서 단위전지의 최대 전력 밀도는 각각 121, 166, 210 mW/cm^2 으로 측정되었고, 750 °C에서 단위전지의 최대 전력 밀도는 각각 468, 664, 871 mW/cm^2 으로 측정되었으며, 800 °C에서의 최대 전류 밀도는 각각 863, 1072, 1095 mW/cm^2 으로 측정되었다. 수소유량이 감소할수록 단위전지의 성능이 감소되어지는 것을 알 수 있었다. 이는 수소 유량이 감소할수록 기공유로를 통한 불충분한 물질 전달이 촉매 층 부근에서 수소의 고갈로 연결되어 전극으로부터 영향을 미치기 때문인 것으로 생각된다. 이러한 반응물의 고갈은 연료전지 성능에 손실을 가져오게 된다. 즉, 촉매층에서의 반응물 농도가 유로 농도에 비해 상대적으로 감소하고 생성물의 농도가 유로 농도에 비해 상대적으로 증가하기 때문에 물질 전달의 반응 손실을 가져오게 된다[7]. 또한, 연료극 지지체는 연료극의 역할을 하기 때문에 물질 전달이 감소되면서 수소가 촉매와 전해질사이에 원활히 접촉하지 못하여 단위전지의 과전압을 높게 되어 성능을 감소하게 되는 것으로 사료된다[8,9].

3-3. 임피던스분석

Fig. 7은 OCV의 상태에서 온도에 따른 마이크로 원통형 SOFC의 전기화학적인 특성을 규명하기 위하여 측정한 임피던스 결과를 Nyquist 플롯으로 나타낸 그래프이다. 복소 평면상에서 2개의 반원

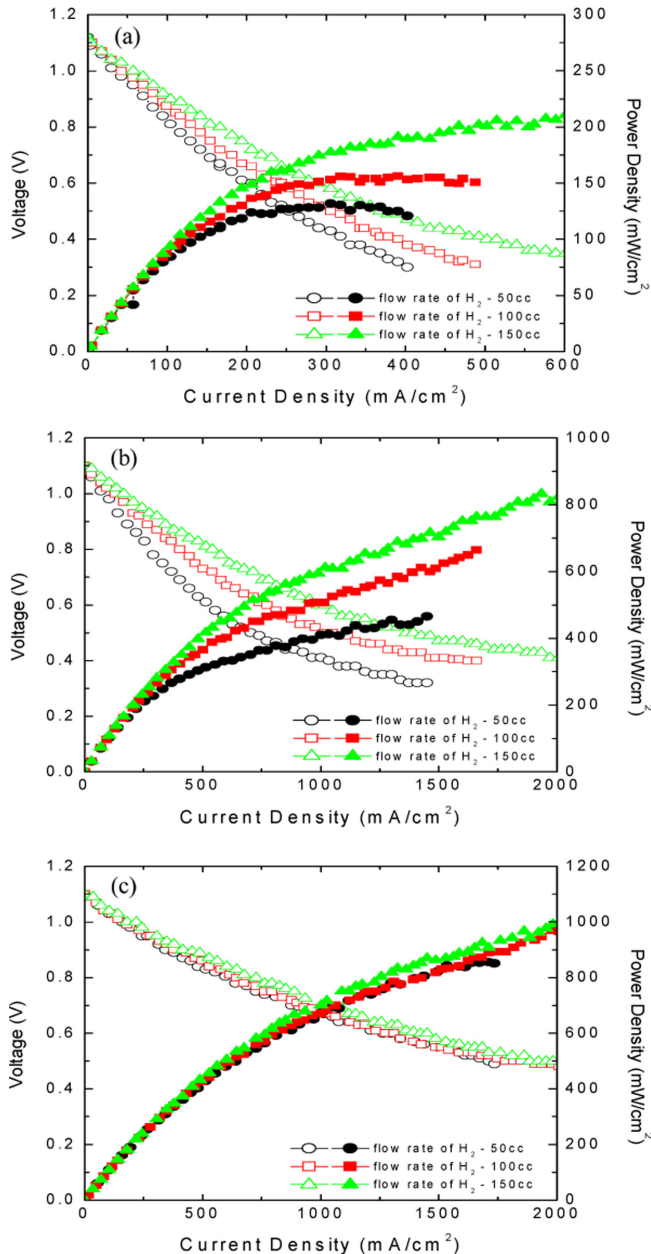


Fig. 6. Cell performance of micro-tubular SOFCs with different temperature (a: 700 °C, b: 750 °C, c: 800 °C).

을 나타낸 임피던스 곡선은 고주파영역에서 실수부와 교차점인 ohmic 저항성분의 값이며 고주파영역의 반원은 연료극과 공기극의 삼상계면과 관계[10-14]되며, 저주파영역의 반원은 지지체의 물질 전달로 인한 농도과전압과 관계된다[15-17]. Fig. 7의 결과에서 알 수 있듯이 온도가 올라갈수록 분극저항이 줄어드는 것을 볼 수 있다. 이는 온도 증가에 따라 전해질 이온 전도도가 증가하여 ohmic 저항이 감소하였기 때문이다. 또한, 연료극과 공기극의 촉매 반응속도가 온도가 높아짐에 따라 증가하여 분극저항이 감소하였다. ohmic 저항과 분극 저항이 모두 줄어들지만 정도의 차이는 ohmic 저항이 더 큰 것을 알 수 있다. 이는 온도가 높아짐에 따라 전해질의 이온전도도 향상으로 인한 저항 감소가 분극저항보다 더 큰 영향을 미친다는 것을 나타낸다.

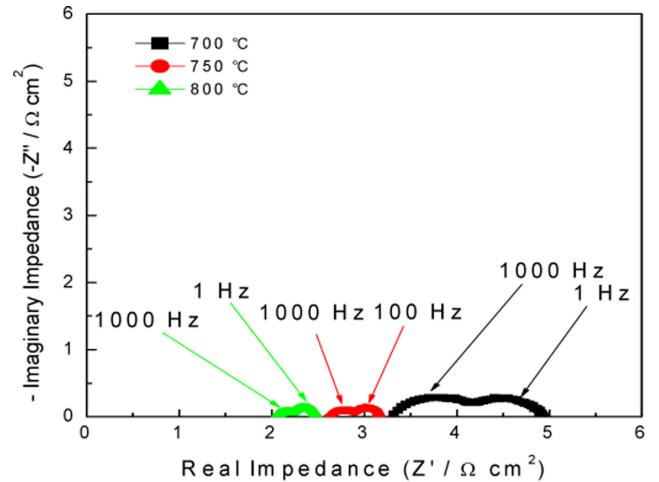


Fig. 7. Impedance spectroscopy of micro-tubular SOFCs with different temperature.

4. 결 론

본 연구에서는 직경 3 mm와 두께 0.5 mm로 제작된 마이크로 원통형 SOFC 용 Ni-YSZ 연료극 지지체를 압출 방법으로 제조했으며 미세구조, 가스투과도, 기계적인 특성 평가를 수행하였다. 미세구조는 다공질 형태를 나타냈으며, 1~10 μm 크기의 기공을 관찰하였다. 연료극 지지체의 압출 강도는 22 MPa였으며, 가스투과도는 50, 100, 150 cc/min의 기체 유량에 따라 $2.63, 3.28, 3.63 \times 10^{-14}/\text{m}^2$ 으로 측정되었다. 이러한 특성을 갖는 연료극 지지체에 NiO-YSZ 연료극 기능성 층, YSZ 전해질, LSM-YSZ/LSM/LSCF 공기극으로 구성된 단위전지를 제작하였으며 전기화학적 성능을 측정하였다. 800 °C에서의 최대 전력 밀도는 연료극 유량이 증가함에 따라 각각 863, 1072, 1095 mW/cm^2 으로 나타냈으며, 반응 온도에 따른 전기화학적 임피던스 특성평가를 통하여 온도가 높아질수록 전해질 이온전도도가 증가되어 ohmic 저항이 감소되고 그에 따라 마이크로 원형 SOFC 셀의 성능이 증가함을 확인하였다.

감 사

본 연구는 민간검용기술센터 ‘250W 군용 SOFC 전원개발’ 과제의 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(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., Huang, 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(2000).
 6. Lawlor, V., Griesser, S., Buchinger, G., Olabi, A. G., Cordiner, S. and Meissner, D., "Review of the Micro-tubular Solid Oxide Fuel Cell Part I. Stack Design Issues and Research Activities," *J. Power Sources*, **193**, 387(2009).
 7. O'Hayre, R., Cha, S. W., Colella, W. and Prinz, F. B., "Fuel Cell Fundamentals," John Wiley & Sons, New York, p. 161-194(2009).
 8. Momma, A., Kaga, Y., Takano, K., Nozaki, K., Negishi, A., Kato, K., Kato, T., Inagaki, T., Yoshida, H., Hosoi, K., Hoshino, K., Akbay, T., Akikusa, J., Yamada, M. and Chitose, N., "AC Impedance Behavior of a Practical-size Single-cell SOFC Under DC Current," *Solid State Ion.*, **174**, 87(2004).
 9. Winkler, W., "The Influence of the Mass Transfer on the Geometric Design of SOFC Stack," *J. Power Sources*, **86**, 449(2000).
 10. Cimenti, M., Birss, V. I. and Hill, M., "Distortions in Electrochemical Impedance Spectroscopy Measurements Using 3-electrode Methods in SOFC. II. Effect of Electrode Activity and Relaxation Times," *Fuel Cells*, **7**, 377(2007).
 11. Wagner, N., Schnurnberger, W., Müller, B. and Lang, M., "Electrochemical Impedance Spectra of Solid-oxide Fuel Cells and Polymer Membrane Fuel Cells," *Electrochim. Acta*, **43**, 3785(1998).
 12. Lang, M., Franco, T., Schiller, G. and Wagner, M., "Electrochemical Characterization of Vacuum Plasma Sprayed Thin-film Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) for Reduced Operation Temperatures," *J. Appl. Electrochem.*, **32**, 871(2002).
 13. Østergård, M. J. L. and Mogensen, M., "Ac Impedance Study of the Oxygen Reduction Mechanism on $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ in Solid Oxide Fuel Cells," *Electrochim. Acta*, **38**, 2015(1993).
 14. Park, B. K., Lee, J. W., Lee, S. B., Lim, T. H., Park, S. J., Song, R. H., Im, W. B. and Shin, D. R., "La-doped SrTiO_3 Interconnect Materials for Anode-supported Flat-tubular Solid Oxide Fuel Cells," *Int. J. Hydrog. Energy*, p. 1-9(2012).
 15. Son, H. J., Lim, T. H., Lee, S. B., Shin, D. R., Song, R. H. and Kim, S. H., "Effect of Anode Support Thickness on the Performance of Tubular SOFCs," *ECS Transactions*, **7**, 543(2007).
 16. Shikazono, N., Sakamoto, Y., Yamaguchi, Y. and Kasagi, N., "Microstructure and Polarization Characteristics of Anode Supported Tubular Solid Oxide Fuel Cell With Co-precipitated and Mechanically Mixed Ni-YSZ Anodes," *J. Power Sources*, **193**, 530(2009).
 17. Campana, R., Merino, R. I., Larrea, A., Villarreal, I. and Orera, V. M., "Fabrication, Electrochemical Characterization and Thermal Cycling of Anode Supported Microtubular Solid Oxide Fuel Cells," *J. Power Sources*, **192**, 120(2009).