

평판형 고체산화물 연료전지(SOFC)

가. 평판형 고체산화물 연료전지 부품 소재의 정의 및 특성

평판형 고체산화물 연료전지의 구조는 일반적으로 타 연료전지의 구조와 동일하다. 이 구조는 기하학적으로 매우 단순한 구조를 가지고 있으며, 높은 전류 밀도와 상대적으로 낮은 제조비용 때문에 현재 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 광범위한 가스밀봉과 대면적 전극 제조가 용이하지 않기 때문에 대용량 본체를 제조하기 위해서는 상당히 많은 기술이 개발되어야 한다. 평판형 구조는 구성요소들이 얇은 층으로 이루어져 있으며, 사각형 또는 원형 모양을 하고 있다. 일반적으로 평판형 연료전지에서 구조재 역할을 하는 것은 단위전지와 연결재이다. 자립막일 경우 단위전지의 두께는 $200\mu\text{m}$ 이상이어야 하고, 요소들 가운데 전해질이 가장 두껍다. 전극자체가 지지체 역할을 하기도 하며, 이 경우 전해질의 두께를 매우 얇게 할 수 있다. 연결재는 산화제 및 연료를 분리시키고, 공기극과 연료극을 전기적으로 이어주는 역할을 한다. 또한 연결재는 가스채널을 갖고 있어 연료와 공기를 공급해 주기도 하며, 이 구조의 전형적인 모양을 [그림. 1.]에 나타내었다.

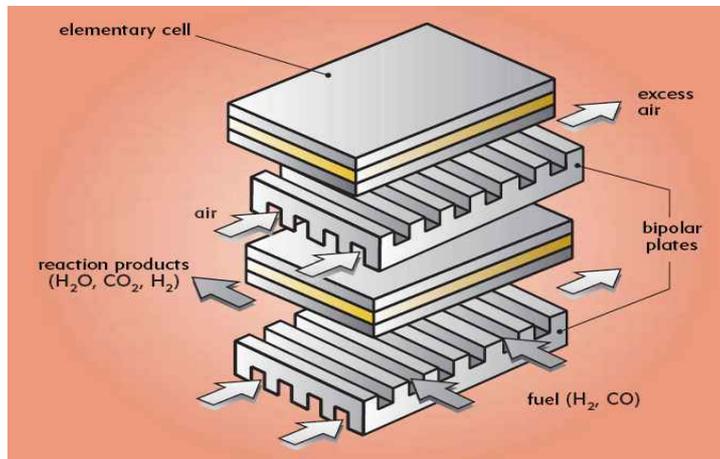


그림. 1. 평판형(Planar) 고체산화물 연료전지 본체 구성

평판형 연료전지는 각 구성요소들을 적층하여 스택을 만들며, 전류는 공기극, 전해질, 연료극, 연결재 순으로 각 구성요소들의 면에 수직 방향으로 흐른다. 일반적으로 평판형 구조는 저온형 연료전지와 마찬가지로 반응가스를 공급하고 배출하기 위해 커다란 외부 매니폴더를 필요로 한다. 이러한 구조설계는 엄격한 기체밀봉을 요구하며, 밀봉재는 전기적으로 절연체이어야 한다. 평판형 구조의 다른 형태는 내부 매니폴더형이며, 기체의 흐름이 외부 매니폴더의 cross-flow와는 달리 counter-flow이다. 또한 평판형의 기체밀봉 문제 등을 개선하기 위해 가스의 출구와 입구가 각각 연료전지 중앙부와 모서리 부분에 위치한 원형구조의 평판형 연료전지가 개발되고 있다.

평판형 구조의 장점은 원통형 구조에 비해 높은 성능과 전력밀도를 소유한다는 것이다. 전류의 흐름이 구성요소의 면에 수직 방향으로 흐르기 때문에 전지 내부저항은 전지면적에 의존하지 않으며, 전지 저항은 구성요소의 두께에만 의존하게 된다. 원통형에 비해 평판형 구조는 사각형, 원형, 육각형 등 여러 가지 형태로 쉽게 만들 수 있다.

평판형 구조의 문제점으로는 대면적 전해질 제조가 쉽지 않고, 기체밀봉제가 반드시 필요하다는 점이다. 기계적인 압축밀봉, 시멘트밀봉, 유리밀봉, 유리와 세라믹 복합 밀봉기술들이 개발되고 있으나, 여전히 많은 문제점을 갖고 있다. 기계적 압축밀봉의 경우 세라믹 구성요소에 불균일한 응력 분포를 초래하여 균열을 발생시키기도 한다. 시멘트와 유리 밀봉은 1000℃의 온도에서 전지재료와 반응하여 나쁜 영향을 미친다. 또한 평판형 구조에 있어 전기적 접촉이 문제가 되며, 구성요소간의 접촉저항이 매우 높은 편이다.

평판형 구조의 제조는 원통형이나 일체형에 비해 매우 간단하다. 가장 일반적으로 알려진 평판형 구조의 제조공정은 테이프캐스팅(tape casting) 법이다. 테이프캐스팅 법으로 제조되는 전해질은 1300~1500℃ 범위에서 소결되며, 두께는 50~250 μm 크기로 제조된다. 일반적으로 테이프캐스팅의 제조공정은 잘 공표되지 않고 있다. 이것은 제조공정상의 슬러리 제조, 하소, 소결 공정 등이 기술적인 노하우를 포함하고 있기 때문인 것으로 해석된다. 여기에 전해질 제조의 한 예를 들면 다음과 같다. 용매로써는 메탄올 등의 혼합물을 사용하고, 가소제(plasticizer)와 분산제(dispersant) 등을 첨가한다. 이러한 원료들을 결합재(binder)와 섞어, 볼 밀링(ball milling)한다. 그 다음 필터링, 용매제거 등을 통해 적절한 점도와 입자분포를 가진 슬러리를 만든다. 이 슬러리를 테이프 캐스팅하고 건조한 후 소성시키고 소결하여 전해질 막을 제조한다. 일반적으로 전극은 소결된 전해질 위에 테이프캐스팅, 슬러리카팅, 스크린 프린팅, 플라즈마 스프레이, 기타 여러 가지 방법으로 입혀진다. 소결된 전해질에 영향을 미치지 않기 위해서 전극의 소결온도는 1300℃ 이하로 하는 것이 좋다. 또한 전극은 전해질과 더불어 제조된 후 공소결 할 수도 있다. 연결재는 테이프캐스팅이나 hot pressing법에 의해 제조되며, 가스채널은 제조공정 동안 또는 후에 연결재 위에 형성시킨다. 평판형 스택 제조 시 구성 요소간의 전기적인 접촉을 좋게 하기 위해 하중 또는 전도성 브레이징재를 사용하기도 한다.

지금까지 여러 가지 크기의 평판형 단위전지와 스택을 제조하여 왔으며, 현재 제조된 평판형 전해질 판의 최대 크기는 20×20 cm^2 이며, 이보다 더 큰 크기로 전해질 판을 만드는 데에는 어려움이 많을 뿐만 아니라 제조된 전해질판도 강도가 약해 다루기가 매우 어렵다. 이러한 문제로 평판형 연료전지 스택은 소형 전해질 판을 바둑판무늬로 여러 개 나열하고 적층하는 multi-array 방식을 취하고 있다. 평판형 구조의 면저항은 0.25~1.0 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 값을 가지며, 초기 단계에서는 전지 면적이 증가함에 따라 전지 성능이 감소하는 결과를 얻는 경우가 많았다. 평판형 연료전지의 운전결과를 보면, 전지성능의 퇴화속도가 원통형에 비해 높고, 열 사이클의 저항성이 매우 취약하다고 보고되고 있다. 그러나 전지성능 면에서는 원통형에 비해 높으며, 현재 많은 수 kW규모의 스택이 성공적으로 운전되었다.

평판형 세라믹 연료전지는 주로 세 가지의 다른 구조를 가지는 전지가 개발되어지고 있다. 하나는 전해질 자립막식 세라믹 연료전지이고 두 번째는 음극지지체식 세라믹 연료전지이며, 마지막으로 다공성 지지체위에 전지구성요소들이 위치하는 다공성지지체 전지이다. 앞의 두 가지 구조에 대한 개략도를 [그림. 2.]에 나타내었다. 연료극 지지체 구조는 전해질 자립막식 구조보다 박막의 전해질을 구성할 수 있기 때문에 전해질의 면저항을 감소시킬 수 있고, 이 때문에 보다 낮은 온도에서 작동할 수 있다는 장점과 두꺼운 전극 층으로 인하여 보다 높은 기계적 강도를 가질 수 있

다는 장점을 가지고 있다.

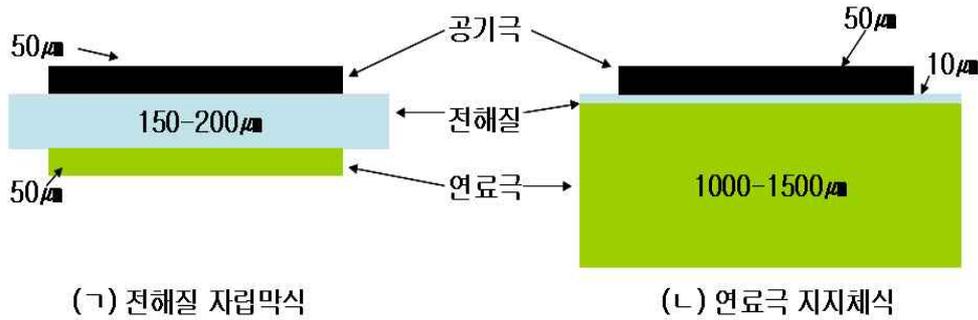


그림. 2. 평판형 세라믹연료전지의 두 가지 구조 개념도

1) 전해질 자립막식 평판형 연료전지

가장 초기에 개발되어진 세라믹 연료전지 구조로써 상대적으로 두꺼운 전해질 층을 가지므로(대략 200µm 두께) 높은 전해질 층의 면저항을 나타내며, 이 때문에 높은 운전 온도를 요구하게 된다. 전해질 자립막식 평판형 연료전지 구조는 가장 많이 연구가 진행되어진 구조이며, 현재도 많은 연구기관에 의하여 연구되어지고 있다. 특히, Sulzer-Hexis사와 Mitsubishi Heavy Industries(MHI)에서 각각 활발히 연구가 진행되고 있으며, 1~15kW급 상업용 스택을 개발하였다. 전해질 자립막식 평판형 연료전지는 연료극 지지체식에 비하여 산화/환원반응에 의한 구조 변화가 없기 때문에 구조적 안정성이 높다고 할 수 있다. 그러나 얇은 지지체의 두께로 인하여 낮은 기계적 강도를 나타낸다. 이로 인하여 전해질 성능은 8YSZ보다 못하지만 상대적으로 기계적 강도가 높은 3YSZ를 전해질로 사용할 때도 있다. 또한 사각형의 전지구조는 제조 시 휨이 발생하고 평판화 작업이 요구된다. 이때 발생하는 응력 불균일에 의하여 전지의 파괴가 발생하게 되는데 이 때문에 대면적의 전지제조가 용이하지 못하다. 이로 인하여 다양한 전지구조가 제안되었으며, 현재로는 원형전해질 지지체 구조가 균일한 구조적 강도를 가지는데 용이한 구조로 보인다. [그림. 3.]는 대면적으로 제조된 전해질 판과 다양한 모양으로 제조된 전해질 자립막식 세라믹 연료전지에 대하여 나타내었다.

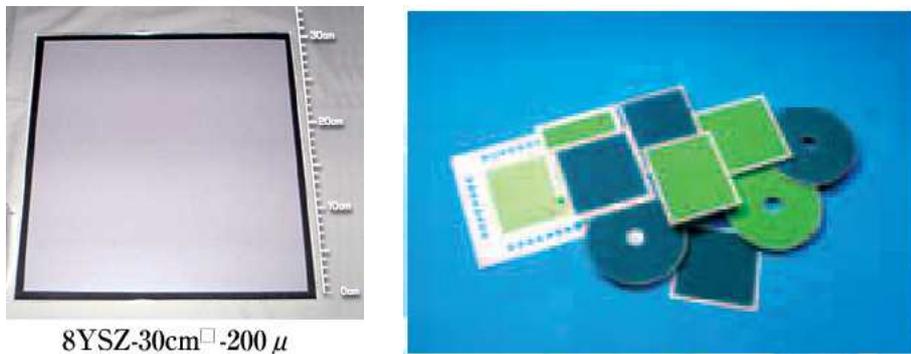


그림. 3. 대면적 전해질 막과 다양한 형상의 전해질 자립막식 세라믹 연료전지

2) 연료극 지지체식 평판형 연료전지

두꺼운 전해질 층으로 인한 전해질 층의 저항 손실을 줄이기 위하여 전해질 층을 박막화하여

전지성능을 증가시킬 수 있다. 이러한 개념을 적용한 세라믹연료전지 개념이 전극지지체형 세라믹 연료전지이다. 전극지지체형 세라믹 연료전지는 두 가지로 구분되어진다. 첫째가 공기극 지지체형으로 지멘스-웨스팅하우스사에서 원통형 구조로 개발되었다. 이 구조의 특징은 지지체의 구조적 안정성이 높은 반면 두꺼운 공기극으로 인하여 집전 시 전기저항이 높아 높은 온도에서만 운전이 가능하다는 특징을 가지고 있다. 두 번째가 연료극 지지체식으로 연료극 지지체의 개념은 독일의 울리히 연구소에 처음으로 제안하였으며, 이 구조의 특징은 지지체와 전해질의 공소결이 가능하기 때문에 저가의 제조공정을 도입할 수 있으며, 넓은 연료극 면적으로 인한 연료극 분극저항을 최소화 할 수 있다. 그러나 연료극의 산화 환원 반응으로 인한 구조적 불안정성이 단점으로 지적되고 있다.

연료극 지지체식 평판형 연료전지에 대하여 자세히 살펴보면, 미국의 DOE에서 추진 중인 SECA 프로그램에서 제시하고 있는 제조비용의 한계를 연료극 지지체식은 달성 할 수 있다는 가능성을 가지고 있다. 연료극 지지체는 저온운전이 가능하며, 저온운전은 기존의 세라믹 연결재를 금속 연결재로 대체함으로 제조비용을 절감할 수 있으며, 부가적으로 전해질 두께를 5~10 μ m로 감소시켜 저온조건에서 높은 성능을 나타낼 수 있다.

대표적인 울리히 연구소의 연료극 지지체식 평판형 연료전지의 제조의 예를 들어보면, 지지체의 제조는 coat-mix 분말을 이용한 warm pressing 공정 후 소결하여 연료극 지지체를 제조한다. coat-mix 분말은 울리히 연구소의 특허기술로써 평판형 연료극 지지체를 warm pressing 공정 중 니켈 분말과 8YSZ 분말의 균일한 분포를 유지 할 수 있는 공정이다. 제조 공정은 [그림. 4]에 나타내었다. 연료극 지지체의 기공형성은 coat-mix 공정에 들어간 결합재에 의하여 형성되어지고 이렇게 형성된 기공도는 35~40%를 유지한다.

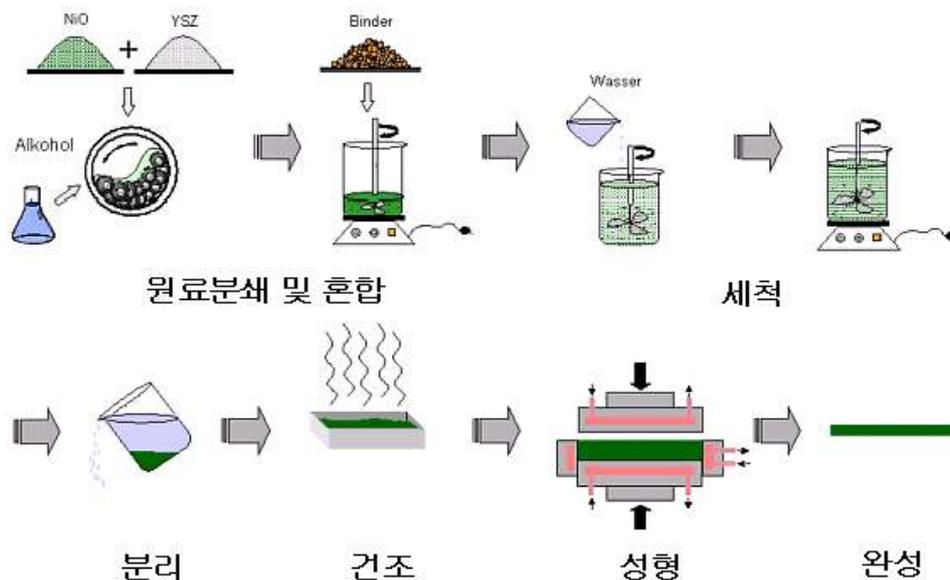


그림. 4. 울리히 연구소 평판형 연료극 지지체 제조공정

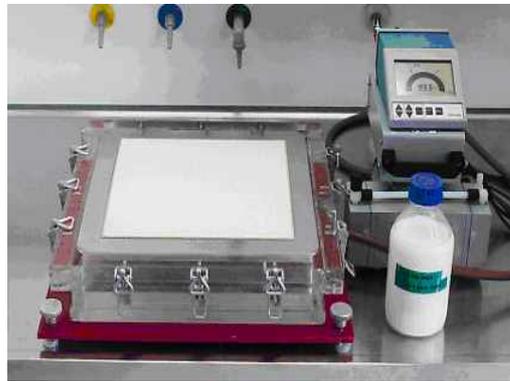
제조된 연료극 지지체에 전극 활성화층(anode functional layer)을 wet powder spraying(WPS) 공

정을 이용하여 연료극 지지체 위에 코팅한다. 이때 코팅되어지는 층은 $5\mu\text{m}$ 이하의 두께를 가진다. 코팅된 전극 활성층 위에 다시 Vacuum slip casting(VSP) 공정을 이용하여 $5\mu\text{m}$ 이하의 전해질 층을 제조한다. 이때 전극 활성층과 전해질 층은 순차적으로 코팅되어지고 공소결하여 각 층을 제조한다. WPS 공정과 VSP 공정은 [그림. 5.]에 나타내었다. 코팅된 층은 연료극 지지체와 함께 1400°C 에서 5시간 동안 공소결이 진행된다. 이렇게 제조된 전해질은 공기극이 코팅되어지기 전에 He 가스누출 시험을 통하여 전해질의 제조 결함을 판명한다.

제조된 전해질 위에는 공기극 활성층(cathode functional layer)과 공기극이 WPS 공정을 이용하여 코팅된다. 이렇게 코팅된 공기극 활성층 두께는 대략 $15\mu\text{m}$ 이하의 두께를 가지고, 공기는 은 $40\mu\text{m}$ 의 두께를 가진다. 공기극은 1100°C 에서 소결하여 최종적인 평판형 연료극 지지체식 세라믹 연료전지를 완성한다. 공기극 활성층은 $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSM)과 8YSZ로 구성되어지며, 공기극 LSM이 전류집전체로 이용하기 위하여 코팅되어진다. 제조된 평판형 세라믹 연료전지의 개략도를 [그림. 6.]에 나타내었다.



(ㄱ) Wet powder spraying



(ㄴ) Vacuum slip casting

그림. 5. 각 전극층 코팅 공정

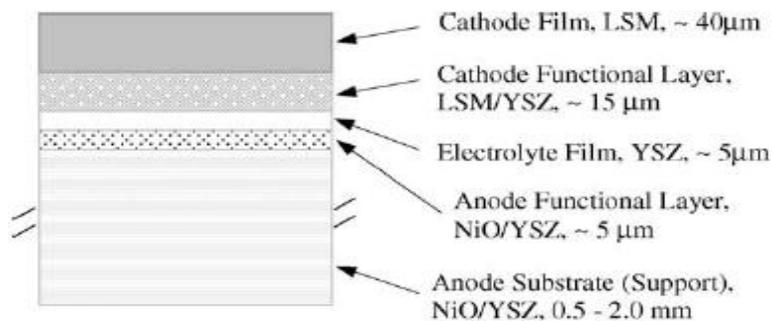


그림. 6. 평판형 연료극 지지체 세라믹 연료전지 개략도

3) 다공성 지지체식 세라믹 연료전지

다공성 지지체식 세라믹 연료전지는 다공성 세라믹이나 금속 물질을 지지체로 이용하여 지지체 위에 각 전극 구성요소를 코팅하여 전지를 구성한다. 이 전지 구조의 특징은 각 전지 구성요소들

이 박막으로 제조되므로 낮은 온도에서 운전이 가능하며, 지지체를 전극물질로 사용하지 않기 때문에 지지체의 물성만을 개선할 수 있는 가능성을 가지고 있다. 하지만, 전극물질 외에 새로운 물질이 추가적으로 사용되어지기 때문에 제조상 보다 복잡하고, 또한 동일한 지지체 위에 전지가 구성되어지기 때문에 전기적 연결이 발생할 수 있는 가능성이 발생 할 수 있다는 단점을 가지고 있다.

이 구조의 대표적인 연구기관으로는 영국의 Rolls-Royce사로서 1992년부터 SOFC 연구개발을 시작하여, IP-SOFC(integrated planar solid oxide fuel cell)로 명명하였다. 현재 [그림. 7.]에 나타낸 구조의 세라믹 연료전지를 개발하여 1kW급 스택을 성공적으로 운전하였으며, 현재 1MW급 상압 스택과 10kW급 가압스택에 대한 연구개발을 진행 중에 있다. 이 구조의 특징은 기존의 양극판을 제거하고, 한 면에 다수의 단위전지를 연결하여 원통형 셀을 적층하는 구조를 가지고 있다. 이 때문에 다른 구조에 비하여 상대적으로 높은 전압의 스택을 구성할 수 있으며, 이러한 높은 전압은 DC/AC 변환에서 장점으로 작용할 수 있다. 이 구조 개발에서 가장 난점 기술은 각 구성요소간의 가스밀봉 문제와 전류 흐름이 전극 구성요소의 면 방향으로 구성됨으로 인한 전극내부저항의 증가를 억제하는 것이다.

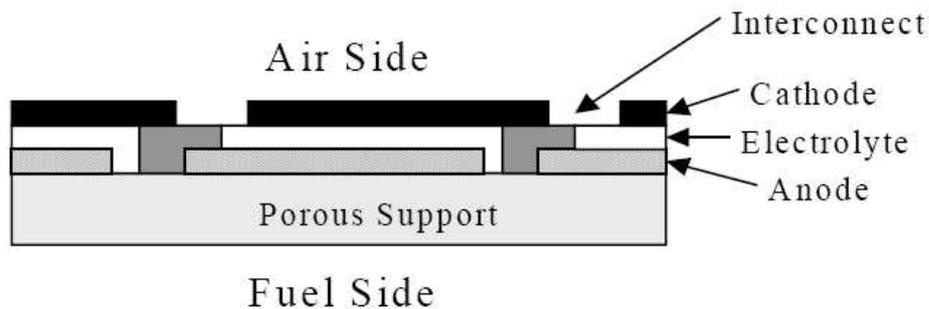


그림. 7. 영국 Rolls-Royce의 다공성 지지체식 평판형 연료전지 개념도

Rolls-Royce사의 IP-SOFC 구조를 살펴보면, 먼저 다공성 지지체 튜브 양면으로 전극 구성요소들이 배치된다. 연료는 다공성 지지체 튜브내부로 공급되어 지지체 튜브위에 위치하고 있는 연료극과 전극반응을 일으킨다. 공기의 공급은 다공성 튜브에 대해서 cross-flow 형태로 공기극에 공급되어진다. 전기 집전은 다공성 튜브의 양끝에서 각각 음극과 양극 집전이 이루어진다. 다공성 세라믹 튜브는 압출공정으로 제조되어지고 각 전극구성요소는 스크린 프린터를 이용하여 제조된다[그림. 8.]. 코팅되어지는 전극구성요소들은 대략 10 μ m의 두께를 가진다. [그림. 9.]에서 압출공정으로 제조된 다공성 세라믹 지지체와 지지체 위에 전극구성 요소를 코팅하여 완성된 세라믹 연료전지 모듈을 나타내었다.



그림. 8. 전극제조용 스크린 프린터 장비

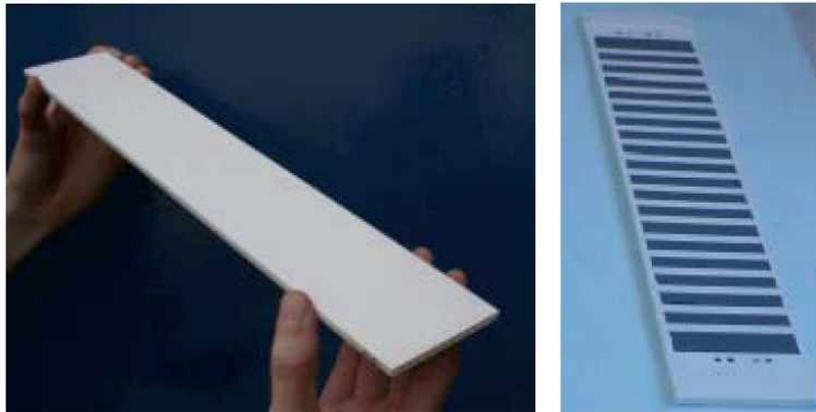


그림. 9. 다공성 세라믹 지지체와 완성된 세라믹 연료전지 모듈

4) Mono Block Layer Built(MOLB)형 세라믹 연료전지

평판형 세라믹 연료전지 중 또 다른 형태로 주름 구조의 단전지를 이용하는 MOLB형[그림. 10.]이 있는데 Argonne National Lab.에서 1984년에 개발되었다. 이 설계는 작은 크기와 넓은 활성 면적에 의해 높은 출력밀도를 가지는 장점을 가지나 실험실 수준에서만 그 가능성이 확인되었고 제조공정의 개발이 어려워 상용화는 어려운 상태이다. 설계의 개선을 통해 Chubu Electric Power Company 와 Mitsubishi Heavy Industry가 시제품을 개발하였으며 Mono Block Layer Built(MOLB)로 명명되었고 현재 5kW급의 MOLB형 SOFC가 제작되어 가동되고 있다.

MOLB 구조의 주요한 특징은 전지의 크기를 작게 할 수 있고, 전력밀도가 매우 높다는 것이다. 전류의 흐름은 전해질과 연결재의 면에 수직으로, 그리고 전극의 면 방향으로 매우 짧게 일어나기 때문에 전자흐름 경로가 짧아 전지 내부저항이 매우 작다. 단전지는 일체형의 줄무늬 구조로 인해 통상 공소결에 의해 제조된다.

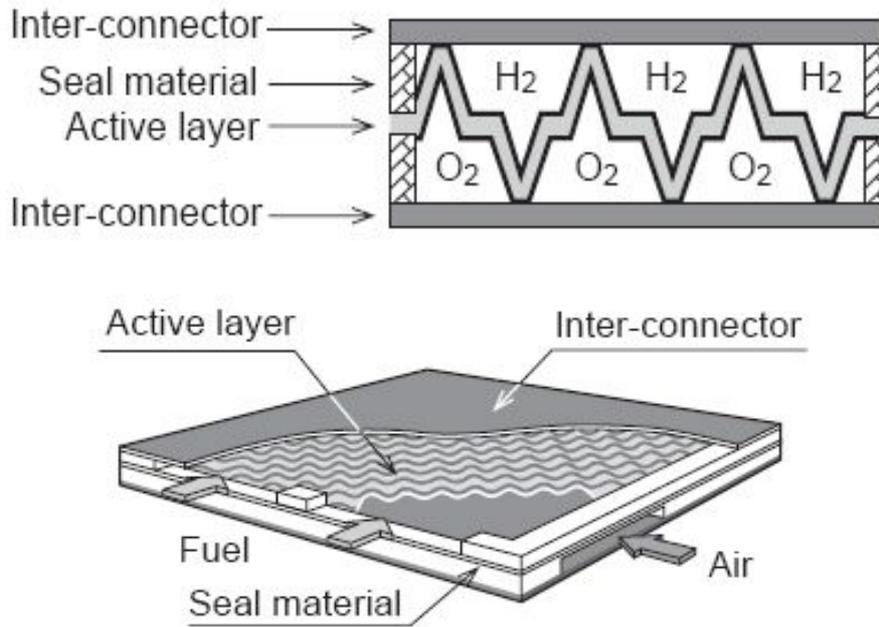


그림. 10. MOLB형 세라믹연료전지 구조

5) Single chamber형 세라믹 연료전지

single chamber형 세라믹연료전지는 최근 연구 개발되어지고 있는 평판형 구조 중에 하나이다. 이 구조의 특징은 연료가스와 산화제가 혼합가스로 동시에 연료극과 공기극에 공급되므로 가스밀봉이 필요 없다는 것이 가장 큰 특징이다. 이 구조에 대해서는 Eyraud가 최초로 상온에서 실험적으로 가능성이 제안되었고 Gool에 의해서 보다 많은 연구가 진행되었다. 현재로는 고체산화물 연료전지에서 메탄과 공기 혼합 가스를 이용하여 연구개발이 진행 되고 있다. 최초의 운전은 950℃에서 전해질을 8YSZ로 이용하고 공기극과 연료극은 각각 금과 니켈 cermet을 이용하여 최대 전력 2.4mW/cm²를 얻을 수 있었다. [그림. 11.]에 single chamber형 세라믹 연료전지의 작동원리와 셀 구성 개략도에 대하여 나타내었다. 셀 제조 시에는 촉매선정에 있어서 매우 세심한 선택이 필요하다. 가스 밀봉이 필요하지 않기 때문에 시스템 구성에서 매우 간단한 구조를 가질 수 있고, 열과 기계적 충격 저항을 증대 시킬 수 있다. 이로 인해서 빠른 기동과 냉각이 가능하다. 현재 낮은 전력밀도를 보이고 있으나 고성능 전극 촉매물질이 개발될 경우 높은 전력밀도도 기대할 수 있다. 이로 인하여 많은 연구 개발이 진행 중에 있다.

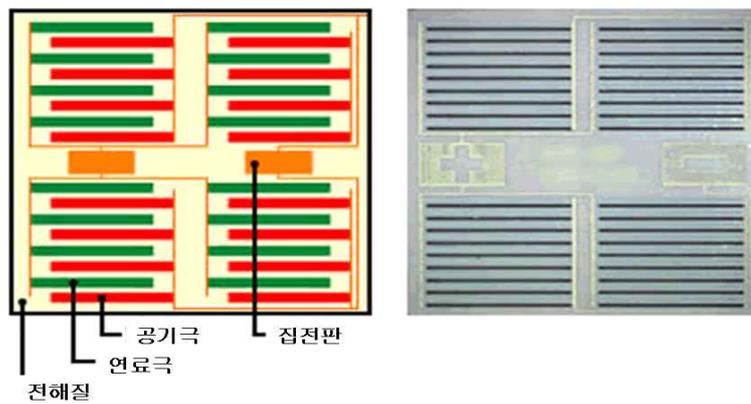
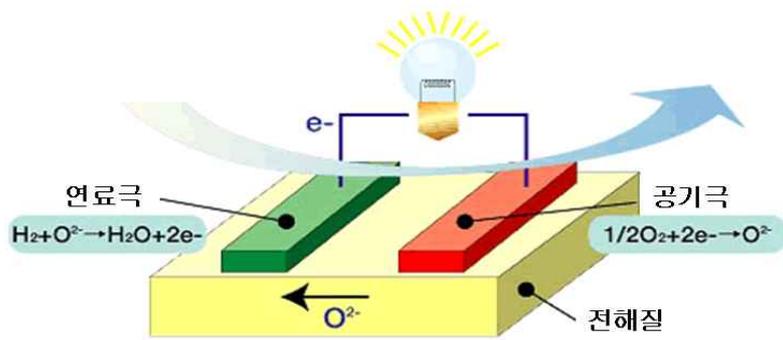


그림. 11. single chamber 형 세라믹연료전지 구조