

금속지지체형 고체산화물 연료전지의 단전지 특성 및 전산해석

이창보[†] · 배중면^{*}

Single cell property and numerical analysis of metal-supported solid oxide fuel cell

Changbo Lee and Joongmyeon Bae

Key Words : Metal-supported solid oxide fuel cell(금속지지체형 고체산화물 연료전지), Cathode(공기극), Exchange current density(교환전류밀도), Impedance(임피던스)

Abstract

Newly structured metal-supported solid oxide fuel cell was fabricated and characterized by impedance analysis and galvanodynamic experiment. Using a cermet adhesive, thin ceramic layer composed of anode(Ni/YSZ) and electrolyte(YSZ) was joined with STS430 metal support of which flow channel was fabricated. $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$ perovskite oxide was used as cathode material. Single cell performance was increased and saturated at operating time to 300hours at 800°C because of cathode sintering effect. The sintering effect was reinvestigated by half cell test and exchange current density was measured as 0.005A/cm². Maximum power density of the cell was 0.09W/cm² at 800°C. Numerical analysis was carried out to classify main factors influencing the single cell performances. Compared to experimental IV curve, simulated curve based on experimental parameters such as exchange current density was in good agreement.

기호설명

C : 몰농도 ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$)
 D : 확산계수 ($\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
 E : 에너지 (eV)
 F : Faraday 상수 ($96485\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$)
 g : Gibbs 자유에너지 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)
 i : 전류밀도 ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
 i_0 : 교환전류밀도 ($\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
 J : 유속 ($\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$)
 k : Boltzmann 상수 ($8.62\times 10^{-5}\text{eV}\cdot\text{K}^{-1}$)
 l : 두께 (cm)
 m : 공기극 율속반응 차수 (-)
 n : 반응에 참가하는 전자수 (2mol^{-1})
 P : 압력 (Pa)
 R : 면적비저항 ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)
 \bar{R} : 일반기체상수 ($8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
 R_0 : 지수앞 상수 ($\Omega\cdot\text{cm}^2\cdot\text{K}^{-1}$)
 T : 온도 (K)
 V : 전압 (V)
 x : 물분율 (-)

β : 전달계수 (-)

η : 분극 손실 (V)

σ : 이온전도도 ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)

σ_0 : 지수앞 상수 ($\text{S}\cdot\text{K}\cdot\text{cm}^{-1}$)

상첨자

0: 표준상태

*: 반응사이트

하첨자

a : 연료극

act : 활성화

c : 공기극

$conc$: 농도

e : 전해질

eff : 유효

H_2 : 수소

H_2O : 수증기

i : 화학종

in : 내부

i_0 : 교환전류밀도

m : 금속판

N_2 : 질소

oc : 개회로

ohm : 옴

O_2 : 산소

[†] 회원, KAIST

E-mail : leecb@kaist.ac.kr

TEL : (042)869-3085 FAX : (042)869-8207

* 정회원, KAIST

1. 서론

평판형 고체산화물 연료전지의 경우, 최근 작동온도의 중저온화로 스테인리스 금속 분리판을 이용해 스택을 제작하고 있다. 평판형 고체산화물 연료전지 스택의 가장 심각한 문제점은 밀봉문제로서 제작 및 작동효율 향상에 큰 걸림돌이 되어왔다. 또한 셀의 세라믹 구조는 열동적 구동이나 외부 충격에 취약점을 가지고 있다. 이러한 문제점들을 해결하기 위한 방안으로 해외 선진연구기관에서는 금속지지체형 고체산화물 연료전지를 개발하고 있으며, 그 중 영국의 Ceres Power Ltd. 같은 경우에는 상용화에 가까운 스택을 제작하고 있다⁽¹⁻³⁾.

금속지지체형 고체산화물 연료전지란 현재의 연료극지지체 연료전지의 연료극을 대신하여 금속을 지지체로 사용함으로써 세라믹 요소의 두께를 줄여 기계적 강도 및 밀봉효율을 높일 수 있는 신개념 고체산화물 연료전지이다. 본 연구에서는 기계 가동된 유로를 지닌 스테인리스 금속판(STS430)에 세라믹 구성요소(연료극, 전해질, 공기극)가 접합된 형태의 금속지지체형 고체산화물 연료전지를 제작하고 특성평가하였다. 또한 단전지 특성을 해석하기 위해 반전지 측정 및 전산해석을 수행하여 그 결과를 비교검토하였다.

2. 실험

2.1 단전지 제작 및 측정

먼저 직경 28mm, 두께 1mm의 STS430 금속판에 0.4mm 폭의 유로를 가공하였다. 또한 테이프캐스팅(tape casting) 공법을 이용하여 YSZ 전해질(30 μ m)과 NiO/YSZ 연료극(200 μ m)을 제작하였다. 페라이트 계열의 금속을 첨가한 cermet 슬러리를 이용하여 금속지지체와 접합 후 1400 $^{\circ}$ C에서 10시간 소결하여 금속지지체형 고체산화물 연료전지 단전지를 확보하였다(Fig. 1). 공기극으로서 YSZ 전해질에 대해 낮은 저항특성이 보고된 바 있는 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_3$ (LSCM-8246)을 사용하였다^(4,5). 연료극지지체형인 경우, 공기극을 보통 1100 $^{\circ}$ C 전후로 소결시켜 접합특성을 향상시킨다. 하지만, 금속지지체형의 경우, 고온의 환원분위기에서 소결되어야 하므로 공기극이 분해되어 그 특성을 잃어버릴 수 있다.

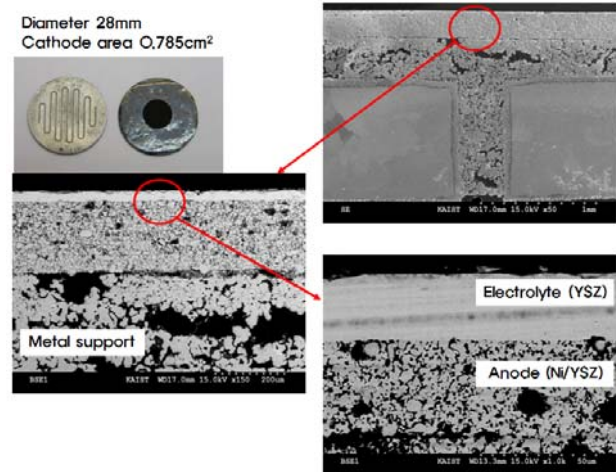


Fig. 1 Cell structure of metal-supported solid oxide fuel cell (photograph: overall single cell shape, SEM images: cross-sectional view)

본 연구에서는 200 $^{\circ}$ C에서 건조시킨 후, 단전지 측정장치에서 내부소결시켰다.

단전지 측정은 800 $^{\circ}$ C에서 수행되었으며, 가스확산 및 공기극 특성의 영향을 알아보기 위해 산소분압 실험(0.2atm, 1atm)을 수행하였다. 공기극으로는 빌딩에어를 제습시켜 150sccm 공급하였고, 연료극으로는 탈이온수를 통과시킨 3%mol H₂O의 수소를 150sccm 공급하였다. 단전지 성능은 4 단자의 백금선을 이용해 측정되었다.

2.2 반전지 제작 및 측정

YSZ 분말(Tosoh TZ-8Y)에서 시작하여 원형 몰드에서 일축 압축한 후 1500 $^{\circ}$ C에서 4시간 소결하여 직경 26mm, 두께 2mm의 치밀한 YSZ 펠릿(pellet)을 얻었다. YSZ 펠릿의 양 표면에 LSCM-8246을 직경 1cm로 스크린 프린팅한 후 200 $^{\circ}$ C에서 건조시켰다. 반전지를 측정장치에 장착한 후 800 $^{\circ}$ C까지 승온시킨 후 시간에 따라 교류 임피던스 측정기를 이용하여 시간에 따라 임피던스를 측정하여 교환전류밀도(exchange current density, $i_{0,c}$)를 확보하였다.

3. 전산해석

연료전지의 개회로전압(open circuit voltage)은 아래 식과 같이 Nernst 방정식으로 구할 수 있다.

$$V_{oc} = -\frac{\Delta g^0}{nF} + \frac{\bar{R}T}{nF} \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O}} \quad (1)$$

연료전지에 전류가 인가되면 크게 3 가지 분극(polarization) 손실이 발생한다. 활성화 분극(activation polarization), 옴 분극(ohmic polarization), 농도차 분극(concentration polarization)이 그것이다. 활성화 분극 계산에 일반적으로 적용되는 Butler-Volmer 방정식은 아래와 같다.

$$i = i_0 \left\{ \exp \left[\beta \frac{nF\eta_{act}}{RT} \right] - \exp \left[-(1-\beta) \frac{nF\eta_{act}}{RT} \right] \right\} \quad (2)$$

일반적으로 연료전지 상황에서는 β 를 0.5 로 가정한다^(6,7). 연료극과 공기극의 활성화 분극 손실을 다시 정리하면 각각 아래와 같다.

$$\eta_{act,a} = \frac{2\bar{R}T}{nF} \sinh^{-1} \left(\frac{i}{2i_{0,a}} \right) \quad (3)$$

$$\eta_{act,c} = \frac{2\bar{R}T}{nF} \sinh^{-1} \left(\frac{i}{2i_{0,c}} \right) \quad (4)$$

옴저항은 주로 전해질 및 금속판 산화층에 크게 작용하므로 아래와 같은 항을 고려할 수 있다.

$$\eta_{ohm} = \left(\frac{l_e}{\sigma_e} + R_m \right) i \quad (5)$$

전해질 YSZ 의 전기전도도 σ_e 와 금속판 산화층의 저항 R_m 은 온도에 대해 아래와 같은 아레니우스(Arrhenius) 관계를 가지고 있다.

$$\sigma_e = \frac{\sigma_0}{T} \exp \left(-\frac{E_{act,e}}{kT} \right) \quad (6)$$

$$R_m = R_0 T \exp \left(\frac{E_{act,m}}{kT} \right) \quad (7)$$

식 (6), (7)의 각 상수들은 반전지 실험을 통해 얻어졌으며 Table. 1 에 정리하였다. 연료전지 작동시 유로 입구의 분압과 전극과 전해질 사이의 실제 반응면의 분압의 차이는 미세구조에 따라 결정된다.

$$\eta_{conc,a} = -\frac{\bar{R}T}{nF} \ln \left(\frac{P_{H_2}^* P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{H_2O}^*} \right) \quad (8)$$

Table 1 Input data for simulation of metal-supported solid oxide fuel cell

Parameter	Value
Temperature, T	800°C
Hydrogen pressure, P_{H_2}	0.97atm
Water vapor pressure, P_{H_2O}	0.03atm
Oxygen pressure, P_{O_2}	0.21atm
Exchange current density of cathode, $i_{0,c}^0$	0.005A/cm ²
Exchange current density of anode, $i_{0,a}^0$	0.022A/cm ² ^(9,10)
Pre-exponent coefficient, σ_0	1.6×10 ⁷ S·K/cm
Pre-exponent coefficient, R_0	9.59×10 ⁻¹⁰ Ω·cm ² /K
Activation energy for YSZ electrolyte, $E_{act,e}$	1.02eV
Activation energy for metal support, $E_{act,m}$	1.02eV
Effective diffusivity of anode, $D_{eff,a}$	8.2×10 ⁻² cm ² /s ^(11,12)
Effective diffusivity of cathode, $D_{eff,c}$	1.1×10 ⁻² cm ² /s ^(11,12)
Anode reaction order, m_a	1/2 ⁽¹³⁾
Cathode reaction order, m_c	3/8 ⁽⁵⁾
Electrolyte thickness, l_e	3×10 ⁻³ cm
Cathode thickness, l_c	5×10 ⁻³ cm
Anode thickness, l_a	6×10 ⁻² cm

$$\eta_{conc,c} = -\frac{\bar{R}T}{2nF} \ln \left(\frac{P_{O_2}^*}{P_{O_2}} \right) \quad (9)$$

식 (8), (9)의 반응면 분압을 구하기 위해 혼합물의 정상상태 확산을 고려하여 아래식과 같이 구할 수 있다.

$$J_{H_2} = -D_{eff,a} \nabla C_{H_2} + x_{H_2} (J_{H_2} + J_{H_2O}) \quad (10)$$

$$J_{H_2O} = -D_{eff,a} \nabla C_{H_2O} + x_{H_2O} (J_{H_2} + J_{H_2O}) \quad (11)$$

$$J_{O_2} = -D_{eff,c} \nabla C_{O_2} + x_{O_2} (J_{O_2} + J_{N_2}) \quad (12)$$

$$J_{H_2} = -J_{H_2O} = 2J_{O_2} = \frac{i}{nF} \quad (13)$$

연료극에서는 수소와 수증기 유속(flux)의 합이 0 이며, 공기극에서는 질소의 유속이 0 이다. 공기극의 교환전류밀도는 산소분압 및 온도의 함수로서 다음과 같은 아레니우스 관계를 고려하였다⁽⁸⁾.

$$i_0 = i_0^0 \left(\frac{P_i}{P_i^0} \right)^m \exp \left[-\frac{E_{act,i_0}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right) \right] \quad (14)$$

또한 내부저항손실 및 밀봉효과를 고려하여 실험치의 개회로전압을 고려하였다. 따라서 작동전압은 다음과 같이 구해진다.

$$V = V_{oc} - \eta_{act,a} - \eta_{act,c} - \eta_{ohm} - \eta_{conc,a} - \eta_{conc,c} - \eta_{in} \quad (15)$$

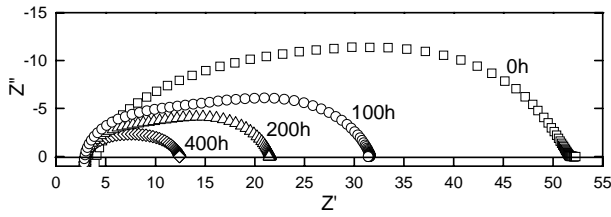


Fig. 2 Impedance spectra with time of non-sintered LSCM-8246 on YSZ electrolyte at 800°C

위와 같은 식들을 기초로 유한차적법을 이용하여 해석하였으며 IV 곡선의 실험값과 비교분석하였다. 사용된 각 상수는 Table 1에 정리되어 있다.

4. 결과 및 고찰

4.1 반전지 특성

Figure 2는 개회로전압 조건에서 LSCM-8246 공기극에 대한 시간에 따른 반전지의 임피던스 분석 결과이다. 시간이 지날수록 임피던스 경향이 줄어드는 것을 볼 수 있다. 이는 공기극이 1100°C 근처의 최적의 소결조건에서 소결되지 않고 측정장치 내부 800°C에서 느린 소결이 진행되고 있음을 말해준다. 이를 뒷받침해 주기 위해 Fig. 3에 1200°C에서 1시간 소결시킨 LSCM-8246 공기극의 임피던스와 800°C에서 400시간 노출시킨 LSCM-8246 공기극의 임피던스를 나타내었다. 1200°C에서 1시간 소결시킨 공기극의 특성은 약 $0.04\Omega\text{cm}^2$ 인데 반해, 소결시키지 않은 시편의 경우 800°C에서 400시간이 지났더라도 약 $9.4\Omega\text{cm}^2$ 의 상당히 큰 면적비저항을 보여주고 있다. 따라서, 금속지지체형인 경우, 내부소결을 통해서도 낮은 저항특성을 낼 수 있는 재료를 찾는 노력이 필요하다.

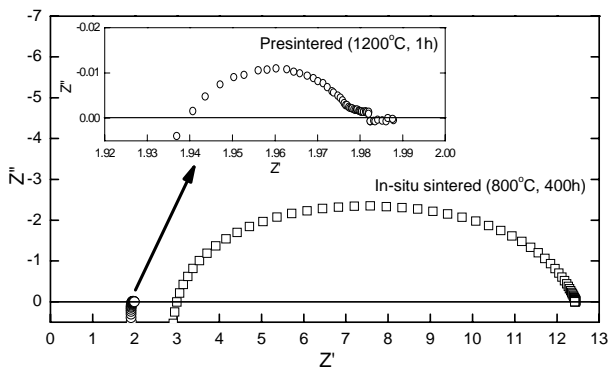


Fig. 3 Impedance spectra for comparison between non-sintered LSCM-8246 and presintered LSCM-8246 on YSZ electrolyte at 800°C

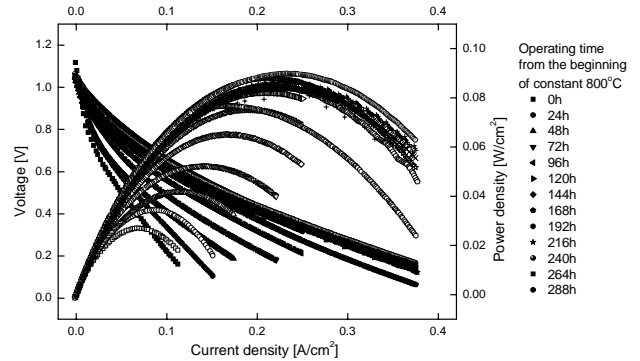
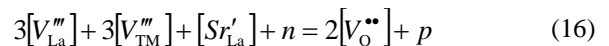


Fig. 4 IVP characteristic of metal-supported solid oxide fuel cell with time at 800°C (IVP: current density-voltage-power density relation)

4.2 단전지 특성

Figure 4는 시간과 전류밀도에 따른 단전지 작동전압 및 출력특성이다. 반전지 실험(Fig. 3)에서 볼 수 있었던 것과 같이 시간이 지나면서 단전지 성능이 향상되는 것을 볼 수 있다. 300시간 가까운 운전시간동안 출력성능은 약 4배 증가하였으며 성능이 수렴하는 것을 볼 수 있었다. 장시간 운전결과 공기극 소결효과를 봄으로써 최대출력밀도로서 $0.09\text{W}/\text{cm}^2$ 을 확보하였다. Figure 5는 공기극의 산소분압에 따른 임피던스 분석결과이다. 산소분압이 각각 1, 0.2, 0.0002atm 조건에서 수행되었다. 1atm의 경우 0.21atm에 대해 옴저항이 변함없으나 0.0002atm의 경우 옴저항이 커진 것을 확인할 수 있다. 이는 LSCM-8246과 같은 페로브스카이트(perovskite) 구조의 대부분의 공기극 재료는 p형 반도체로서 산소분압이 감소할수록 산소공공이 늘어나면서 전하중성조건(electroneutrality condition)에 의해 홀(hall)농도를 감소시키기 때문이다. Kroger-Vink 표시법으로 나타내면 아래와 같다.



여기서 TM은 전이금속(transition metal)을 뜻하며,

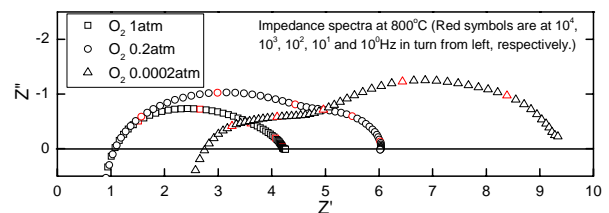


Fig. 5 Impedance spectra of metal-supported solid oxide fuel cell with change of oxygen partial pressure at 800°C

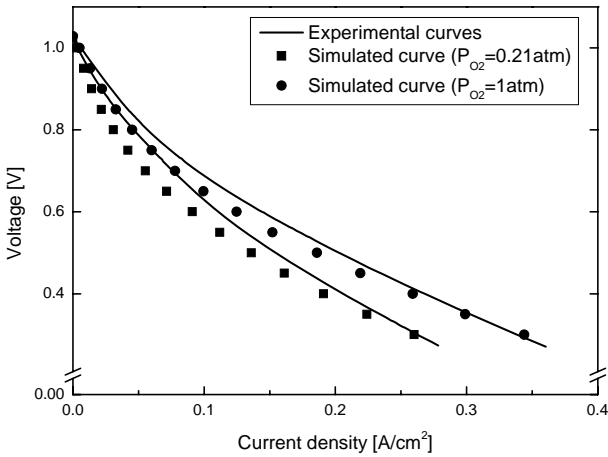


Fig. 6 Comparison between experimental IV curves and simulated IV curves for different oxygen partial pressures at 800°C

n 과 p 는 각각 전자와 홀의 농도를 뜻한다. 1atm 과 0.21atm 의 10~100Hz 영역의 임피던스가 크게 차이가 나는 것으로 미루어보아 전극 특성의 영향으로 추정되며 다음 절의 전산해석 결과와 비교분석하였다.

4.3 단전지 전산해석

Figure 6 은 단전지 실험결과와 전산해석결과의 IV 곡선을 비교한 것을 보여준다. 낮은 전류영역에서는 상대적으로 큰 오차를 보이지만, 전체적인 크기는 비슷한 경향을 보여준다. 이는 활성화분극 손실이 높게 계산된 것을 뜻한다. 산소분압 변경시 변하는 성능특성이 실험치와 전산해석치가 비슷한 크기인 것으로 보아 반응차수가 적당히 모사된 것으로 사료된다. Figure 7 은 작동전압 0.7V 상 황에서의 연료극 수소분압 수증기분압의 분포를 보여준다. 활성화 면적을 중심으로 사용되는 수소량만큼 수증기가 생기는 것을 볼 수 있다. Figure 8 은 작동전압 0.7V 에서 각 산소분압에 대해 분극 손실별 기여비율을 보여주고 있다. 전체적으로는 공기극의 활성화 분극손실이 셀성능에 가장 큰 기

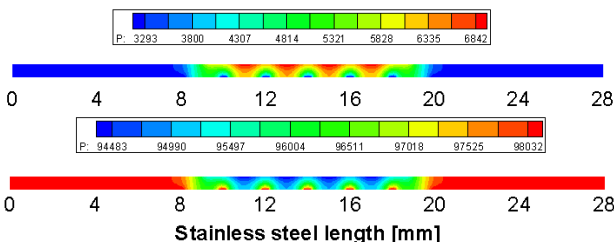


Fig. 7 Pressure gradients of water vapor(the upper figure) and hydrogen(the lower figure) in anode at 0.7V operation at 800°C

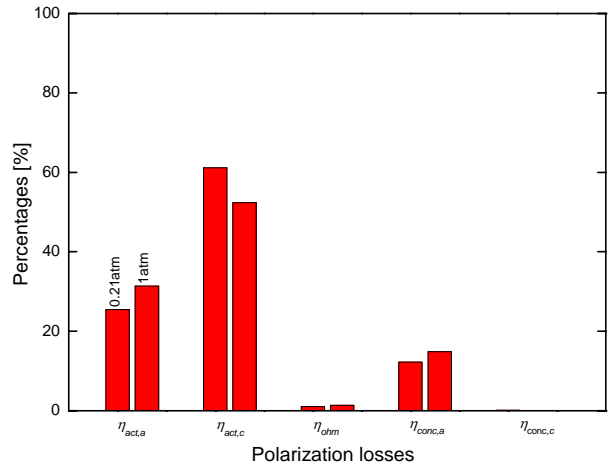


Fig. 8 Comparison of contribution proportion of polarization losses for different oxygen partial pressures at 0.7V operation at 800°C

여를 하고 있으며 공기극의 농도차 분극손실은 거의 없는 것으로 계산되었다. 산소분압을 증가시켰을 때, 공기극의 활성화분극 손실비율이 줄어든 반면 다른 손실비율은 증가하였다. 연료극의 활성화분극 손실비율이 증가한 것은 늘어난 전류량 때문이다. Figure 5 의 임피던스 분석결과와 비교해볼 때, 공기극의 가스유동확산보다는 산소환원반응이 이 단전지의 주요변수임을 알 수 있다.

5. 결론

본 연구에서는 금속지지체형 고체산화물 연료전지의 새로운 디자인을 제안하였고 그 특성을 살펴 보았다. 금속지지체형 연료전지의 특성상 공기극을 내부소결시켜야 하며 그에 따른 공기극 소결효과를 확인하였다. 800°C 의 300 시간의 단전지 측정 결과 성능이 점점 향상되면서 최대출력 0.09W/cm² 를 확보하였다. 반전지 측정을 통해서도 공기극 소결효과를 확인하였다. 실험을 통해 확보한 주요 요소별 데이터(공기극 교환전류밀도, 전해질 전도도, 금속판 산화층 저항)를 이용해 단전지 전산해석을 수행하였으며, 만족할만한 결과를 보였다. 산소분압별 특성을 살펴봄으로써 공기극의 활성화분극이 셀 성능에 가장 큰 기여를 하고 있음을 확인하였다.

후기

본 연구는 교육인적자원부의 BK-21 사업 출연금 일부와 산업자원부의 최우수실험실사업 출연금으로 수행한 연구결과입니다.

참고문헌

- (1) Baker, B., Bance, P., Brandon, N. P. and Girvan, B., 2005, "Commercialising Metal Supported Solid Oxide Fuel Cell Technology," *Fuel cell seminar 2005*, pp. 49~52.
- (2) Brandon, N. P., Corcoran, D., Cummins, D., Duckett, A., El-Khoury, K., Haigh, D., Leah, R., Lewis, G., Maynard, N. and McColm, T., 2004, "Development of Metal Supported Solid Oxide Fuel Cells for Operation at 500-600 °C," *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 13, No. 3, pp. 253~256.
- (3) Leah, R. T., Brandon, N. P. and Aguiar, P., 2005, "Modelling of cells, stacks and systems based around metal-supported planar IT-SOFC cells with CGO electrolytes operating at 500–600 °C," *Journal of Power Sources*, Vol. 145, No. 2, pp. 336~352.
- (4) Lee, C., Baek, S. and Bae, J., 2006, "Properties of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ cathode on YSZ electrolyte of solid oxide fuel cell," *KSME Annual Fall Conference*, Muju, Korea.
- (5) Lee, C. and Bae, J., 2006, "Study on high performance cathode on YSZ electrolyte for intermediate-temperature solid oxide fuel cells(IT-SOFC)," *KSNRE Annual Fall Conference*, Gwangju, Korea.
- (6) Larminie, J. and Dicks, A., 2003, "Fuel cell systems explained, 2nd edition," *John Wiley & Sons Ltd*.
- (7) Chan, S. H., Khor, K. A. and Xia, Z. T., 2001, "A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness," *Journal of Power Sources*, Vol. 93, pp. 130~140.
- (8) Kenney, B. and Karan, K., 2007, "Engineering of microstructure and design of a planar porous composite SOFC cathode: A numerical analysis," *Solid State Ionics*, Vol. 178, pp. 297~306.
- (9) Costamagna, P., Selimovic, A., Del Borghi, M. and Agnew, G., 2004, "Electrochemical model of the integrated planar solid oxide fuel cell (IP-SOFC)," *Chemical Engineering Journal*, Vol. 102, pp. 61~69.
- (10) Campanari, S. and Iora, P., 2005, "Comparison of finite volume SOFC models for the simulation of a planar cell geometry," *Fuel Cells*, Vol. 5, No. 1, pp. 34~51.
- (11) Akkaya, A. V., 2007, "Electrochemical model for performance analysis of a tubular SOFC," *International Journal of Energy Research*, Vol. 31, pp. 79~98.
- (12) Todd, B. and Young, J. B., 2002, "Thermodynamic and transport properties of gases for use in solid oxide fuel cell modelling," *Journal of Power Sources*, Vol. 110, pp. 186~200.
- (13) Hussain, M. M., Li, X. and Dincer, I., 2005, "Multi-component mathematical model of solid oxide fuel cell anode," *International Journal of Energy Research*, Vol. 29, pp. 1083~1101.