

로드 조건에 따른 고체산화물 연료전지 전극 활성화 분석연구[§]

안권성^{*†} · 최 훈^{*} · 차석원^{*}

* 서울대학교 기계항공공학부

Study on Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Subjected to Load Treatments

Kwon Sung Ahn^{*†}, Hoon Choi^{*} and Suk Won Cha^{*}

* School of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul Nat'l Univ.

(Received May 26, 2010 ; Revised July 4, 2010 ; Accepted July 5, 2010)

Key Words : SOFC(고체산화물 연료전지), Electrode(전극), Load(부하), Activation(활성화)

초록: 고체산화물 연료전지의 전극인 LSM 과 Ni-YSZ 의 미세구조와 형태가 환원 및 로드조건에 영향을 받는다. 초기 전극구조는 평판 형 덩어리 모양을 띤다. 로드 조건을 0.1A/cm², 0.2A/cm², 0.3A/cm² 로 각각 3 시간 동안 주고 실험 전, 후로 각각의 셀 성능 및 구조 변화를 관찰했다. 각각의 로드 에 따라 그 셀 구조가 다양하게 변화된다. 이런 변형들로 인해 전극의 구조변화가 생기고 그로 인해 삼상계면의 증가된다. 특히 활성화면적 증가에 따른 전지의 활성화 손실의 감소가 로드조건에 비례해서 두드러지게 나타난다. 이로 인해 전지의 성능이 향상 되며 전지에 대한 최적의 로드조건이 존재함을 확인할 수 있었다.

Abstract: Evidence on the effect of O₂ reduction or current passage on the microstructure and morphology of the LSM and Ni-YSZ electrodes in solid oxide fuel cells. The microstructures of the electrodes were characterized as plate-like agglomerates. Current of 0.1 A/cm², 0.2 A/cm², 0.3 A/cm², at 800°C were passed for 3 h. Then, we observed the cell structure and measured the cell performance before and after the experiment. There are changed with the load condition. The TPB of the cell increased when the cell structure changed. In particular, the decrease in activation loss is apparent as load increased. As a result, cell performance improved, and we confirmed that a optimal load condition existed.

1. 서 론

1.1 연구배경

오늘날 우리들에게 미래지향적 관점에서 에너지와 환경문제는 필수불가결한 생존과 깊게 연관 되었다. 고유가 시대에 맞춰 날로 고립되고 자원이 무기화되는 요즘 새로운 경쟁시대를 맞이하여 각국에서 불고 있는 신 재생에너지에 대한 연구와 개발에 대한 기술 수요를 어떻게 공급해 줄 것인가는 국가 과제가 되고 있다. 화석연료를 대체할수 있는 연료로 수소가 각광받고 있으며 이산화탄소 발생이 거의 없어 지구온난화 문제 등 환경문제에 대해 유연하게 대응 가능하다. 또한

G20 회의 등 국제회의에서 구체화되고 구속력이 강화 될 것으로 예상된다. 이런 문제를 해결하고자 수소를연료로 사용하는 연료전지가 많이 연구되고 있다.

연료전지는 연료인 수소를 산소와 반응시켜서 이에 대한 전기화학 반응을 통해 전기와 물로 변환시키는 장치이다(Fig. 1). 종류로 PEMFC (고분자 전해질 연료전지), SOFC (고체 산화물 연료전지), PAFC (인산형 연료전지) 등이 있다. 연료전지의 구분은 주로 전해질을 어떤 물질로 사용하는 것에 따라 분류된다.

수소와 산소가 반응하기 때문에 다른 에너지 변환장치에 비해 효율이 높을 뿐만 아니라 전기와 물만 생성되기 때문에 유해물질이 없어 환경 친화적이라 할 수 있다. 더구나 다른 산업에 대한 파급효과가 크기 때문에 장기적 관점에서 잠재력이 큰 분야라고 할 수 있다. 또한 새로운 휴대장치의 급속한 발전과 확산으로 장시간 운전, 신속한 충전,

§ 이 논문은 2010년도 대한기계학회 열공학부문 춘계학술대회 (2010. 5. 13.-14., 전북대) 발표논문임.

† Corresponding Author, akaris@snu.ac.kr

© 2011 The Korean Society of Mechanical Engineers

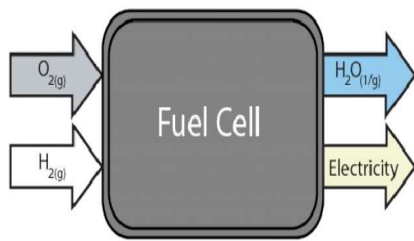


Fig. 1 General concept of hydrogen-oxygen fuel cell

무게 등에 대한 관심이 커지고 있고 기존의 2 차 전지의 충·방전 문제와 사용 시간의 제한 등 여러 한계점을 극복하고자 연료전지에 대한 관심이 증가되고 있다. 더구나 연료전지는 휴대형 전원장치부터 발전용 전원장치에 이르기까지 전력의 용량에 맞춰 크기 및 성능조절이 가능할 뿐만 아니라 일반 배터리에 비해 에너지 밀도가 높다는 장점을 가진다.

1.2 연구 목적

연료전지의 한 종류인 SOFC 는 작동온도가 다른 연료전지에 비해 고온이기 때문에 효율이 높고 물 관리가 용이하다. 또한 고가의 촉매를 사용하지 않아도 되는 장점이 있다. 반면에 고온에서 작동하기 때문에 구성하는 재료의 많은 제약이 있으며 밀봉이 어렵고 열 싸이클에 취약하기 때문에 내구성이 떨어지는 단점이 있다. SOFC 에 사용되는 물질로 연료 극은 니켈 산화물이 첨가된 이트리아 안정화 지르코니아(Nickel Oxide / Yttria-Stabilized Zirconia), 전해질은 8%의 이트리아 안정화 지르코니아(8% Yttria-Stabilized Zirconia), 공기 극은 란탄늄 스트론튬 망간(Lanthanum Strontium Manganite)을 주로 사용한다.

LSM 기반의 전지에서 초기 로드조건에 따른 공기 극의 구조변화를 통해 전지의 활성화 손실을 크게 줄일 수 있다는 연구 결과는 이미 알려져 있다. 또한 환원 과정을 거치면서 연료 극의 구조변화가 일어난다는 사실도 알고 있다.

그래서 이러한 현상에 대해 체계적이고 실용적인 접근을 통해서 각각의 조건을 조절해서 최적의 값을 얻고 실제 전지에 적용한다면 전지의 성능을 향상시키는데 도움이 될 것이다. 최적의 값을 얻기 위해서는 많은 노력과 시간을 투자하여 여러 번의 실험을 거쳐서 거기에서 나온 결과를 통한 접근이 요구된다. 하지만 본 연구에서는 제작된 전지의 최대 전류밀도를 기준으로 크게 세 부분(0.1, 0.2, 0.3 A/cm²)으로 나눠 로드를 정하였다.

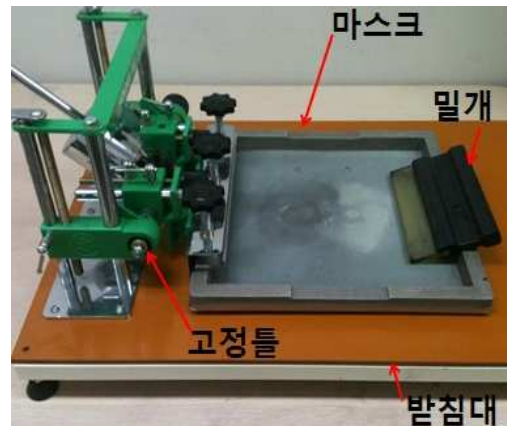


Fig. 2 Screen printing set

본 연구에서는 로드 조건에 따른 활성화 손실의 감소 경향을 알아본다. 또한 전극 구조가 어떻게 변화 되는지를 통해 구조변화가 전지의 손실 영역별로 어떤 영향을 끼치는지도 알아본다. 더 나아가 환원 과정이 전극 구조에 미치는 영향과 장시간의 로드 조건이 전극의 구조변화에 어떤 영향을 미치는지도 알아본다. 이러한 전지 성능변화의 특성을 실제 전지 운전 성능 향상에 적용 시키는지 또한

이 논문에서도 전극물질로 사용된 Ni-YSZ, LSM 에 대한 특성을 분석하고자 하였다. 전극의 환원 환경에 따른 연료 극의 성능 변화와 초기 로드 조건에 따른 공기 극의 성능 변화를 전류-전압 성능 곡선과 임피던스, 개회로 전압을 통해 알아보았다. 또한 전극활성화 메커니즘 규명을 위해 물질구조 분석의 방법인 SEM(Scanning Electron Microscope, 주사 전자 현미경) 사진을 통해서 알아보았다.⁽¹⁾

2. 실험준비 및 방법

2.1 실험 준비

2.1.1 셀 제작

전해질 지지체형 셀로 연료 극은 Ni-YSZ, 전해질은 8% YSZ, 공기 극은 LSM 을 적층하여 제작하였다. 제작방법은 스크린 프린팅 기법을 적용하여 실시하였다(Fig. 2). 소결은 각각 1350 도에서 2 시간, 1150 도에서 2 시간 동안 실시하였다.^(2,3)

셀은 버튼(원) 모양이며 전극의 활성면적은 3 cm² 이다. 전극 두께는 대략 30 μm 이며, 전해질의 두께는 대략 250 μm이다. 전극물질로 사용된 Ni-YSZ 페이스트 와 LSM 페이스트는 ESL 社 제품을 사용하였다. 전해질로 사용된 8% YSZ 도 ESL 社 제품을 사용하였다. 실크 스크린 판을 제작하여 스크린 프린팅을 해서 전극을 제작하였다(Fig. 2).

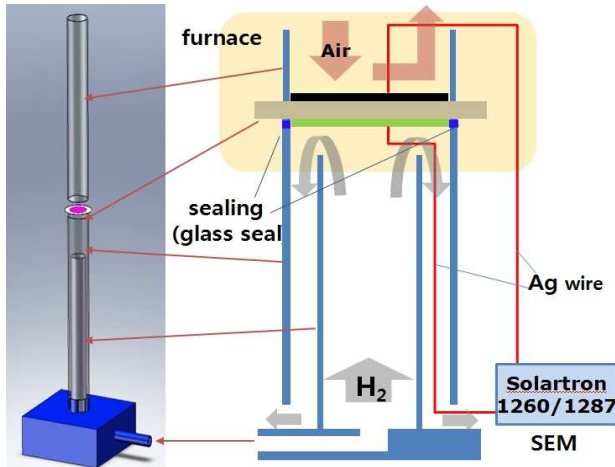


Fig. 3 Schematic of experiment setting

2.1.2 지그(Zig) 제작

집전체로 ELCOAT 社의 은 페이스트와 니라코 社의 은 선을 사용하여 제작하였다. 밀봉재는 ESL 社의 유리 밀봉재를 사용하였다. 셀 지그로는 한진석영 社의 석영관을 사용하였다. A 관은 내경 2 cm, 외경 2.3 cm, 길이 17 cm이고 B 관은 내경 2 cm, 외경 2.3 cm, 길이 25 cm이며 C 관은 내경 1.4 cm, 외경 1.6 cm, 길이 22 cm 이다.

실험을 위한 지그는 석영관 세 개(A, B, C)를 이용하여 설치하였다. 아랫 쪽은 연료 극이고 윗 쪽이 공기 극이다. C 관을 플라스틱 지지체와 실리콘을 이용하여 접합시키고 외부의 B 관을 설치하였다. B 관 위에 유리 밀봉재를 바른 후 그 위에 셀을 올려놓는다. 이 때 주의할 것은 셀에 연결된 은 선과 C 관이 얽히지 않게 하고 밀봉재와 셀이 잘 붙을 수 있도록 고정시킨 다음 A 관을 셀 위에 올려 놓아야 한다(Fig. 3).

2.2 실험 방법

로드의 영향에 따른 셀의 전극 구조 변화에 대한 특성을 관찰하기 위해 로드 조건을 각각 달리 하여 성능을 분석하고 대조 군으로 셀 제작 후에 환원 과정을 거치지 않는 셀과 환원 과정만 거치도록 설정한다.

셀은 총 6 개를 제작한다. 첫 번째 셀은 바로 SEM 시편을 제작하고 두 번째 셀은 환원과정만 거치고 시편을 제작한다. 세 번째 셀은 800 도에서 2 시간 환원을 시킨 후에 800 도에서 0.1A/cm²로 3 시간 동안, 네 번째 셀은 0.2A/cm²로 3 시간 동안, 다섯 번째 셀은 0.3A/cm²로 3 시간 동안 전류를 뽑는다. 마지막 셀은 800 도에서 0.2 A/cm²로 100 시간 동안 전류를 뽑는다.

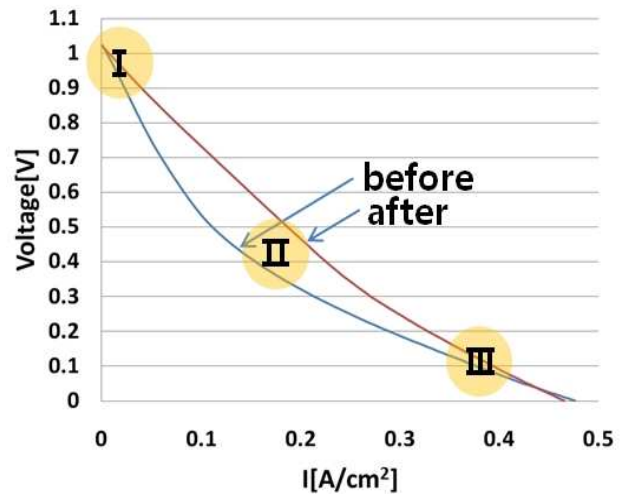


Fig. 4 Result of i-V performance (before and after load 0.1 A/cm² for 3h)

각각의 실험 전과 후로 성능분석을 실시한다. 성능 분석 장비로는 솔라트론 장비를 사용한다. 성능 분석은 i-V 성능곡선, 임피던스, 개회로 전압(5 분) 측정을 통해서 실시한다. 작동온도까지 분당 1 도의 비율로 온도를 상승 시킨다. 온도 상승과 동시에 연료 극엔 수소 10ccm 과 질소 20ccm 을 넣어주고 공기 극엔 공기 20ccm 을 넣어준다. 작동온도 도달시 10 분 동안 단계적으로 수소와 공기의 양을 100ccm 과 50ccm 으로 맞춰준다. 그리고 작동온도에서 각각 1 시간 동안 개회로 전압을 유지하여 셀을 활성화 시킨다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 0.1 A/cm² 로드 전과 후 성능 비교

Fig. 4 는 0.1 A/cm² 로드 실험의 i-V 성능곡선을 나타낸 것이다. 활성화 손실을 나타내는 I 부분에서는 그래프의 기울기가 실험 전 보다 기울기가 더 감소하였다. 이는 활성화 손실이 감소하여 성능이 다소 향상 되었음을 알 수 있다. 저항손실을 나타내는 II 에서는 기울기의 변화가 거의 비슷하기 때문에 저항 손실은 크게 변하지 않음을 알 수 있다.

하지만 그래프에서 전압영역이 크게 향상된 것은 활성화 영역에서의 기울기 변화 때문이다. 온도 손실을 나타내는 III은 기울기가 실험 전 보다 실험 후가 더 감소하였기 때문에 활성화 손실은 감소하였다고 유추 할 수 있다. 하지만 이 경향은 위의 두 부분의 저항 값이 종합된 결과이므로 확정 지어 생각할 수는 없다. 또한 이 실험에서는 전류영역의 큰 향상 없이 비슷하게 측정되었다.

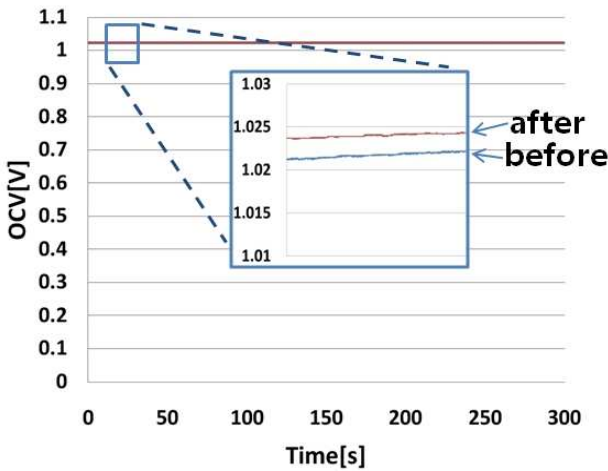


Fig. 5 Result of OCV(before and after load 0.1 A/cm² for 3h)

Fig. 5는 0.1 A/cm² 로드 실험의 OCV 결과를 나타낸 것으로 개회로 전압의 크기는 실험 전보다 실험 후 약 2.4mV 정도 상승하였다. 하지만 작은 값이기 때문에 거의 변화가 없었다고 볼 수 있다.

Fig. 6은 0.1 A/cm² 로드 실험의 나이퀴스트 곡선을 나타낸 것이다. 이 그래프에서는 저항손실 값을 나타내는 I 영역을 보면 0.68에서 0.8 정도로 약 0.12 정도가 증가하였다. 이것은 전해질 자체의 구조적 변화보다는 전극의 구조 변화로 인한 접촉계면의 저항이 증가하여 약간 증가한 것으로 예상된다. Fig. 9는 0.2 A/cm² 로드 실험의 나이퀴스트 곡선을 나타낸 것이다. 하지만 Fig. 9의 저항손실 값과 비교했을 때 감소량이 작은 이유는 구조 변화가 전해질 쪽보다는 유로 쪽에 위치 할 것이라는 추측도 할 수 있다.

참고로 연료전지에서 전하는 전자와 이온이 있다. 이들은 물질을 따라 이동하면서 저항이 생기게 된다. 이것을 저항손실이라고 하는데 흔히 Ohm's law를 따르기 때문에 옴저항이라고 불린다. 이러한 저항손실은 집전체, 전극(Anode, Cathode), 집전체와 전극, 전극과 전해질 사이의 계면에서도 발생한다. 하지만 저항 손실의 대부분은 이온에 의한 손실이 많고 주로 전해질에서 일어나기 때문에 대부분의 연구는 이온의 저항손실에 초점을 맞추고 진행되고 있다.

반면에 활성화 손실은 유로와 전극 사이에서 일어나는 전기화학반응에 대한 저항이기 때문에 전극의 활성화면적, 유량, 온도에 영향을 받는다. 즉 활성화 손실에 관한 연구는 경제적이고 효율적인 촉매를 사용하여 활성화 에너지를 낮추고 전극과 유로의 구조를 최적화 하여 반응면적을 넓혀서 활성화 손실을 줄이는데 초점을 맞춰 진행되고 있다.

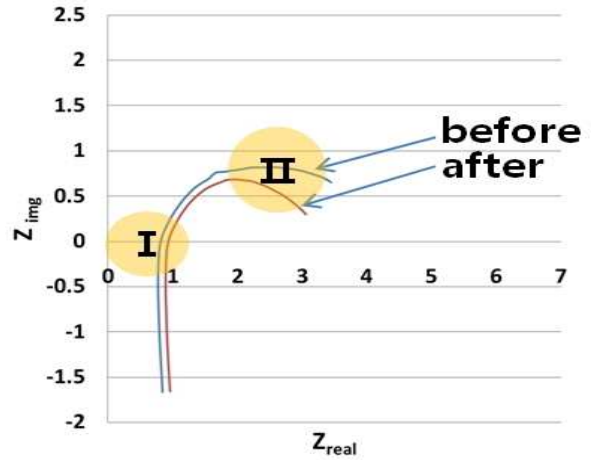


Fig. 6 Result of impedance(before and after load 0.1 A/cm² for 3h)

Fig. 6의 활성화 손실의 크기를 나타내는 II 영역에서는 반원 크기의 감소 폭이 Fig. 9보다 작다는 것을 알 수 있다.^(4,5) 하지만 감소하는 경향을 통해서 전극이 활성화 되어 물질의 반응에 의한 전지의 활성화 손실이 감소 되었다는 것을 알 수 있다. 그에 비해 농도 손실에 의한 저항 값은 주파수가 짧아짐에 따라 임피던스의 응답 신호가 정확하지 않았다. 그래서 정확한 농도손실의 결과를 측정할 수 없기 때문에 여기에서는 그 결과를 첨부하지 않았다. 하지만 Fig. 4의 III의 기울기 변화를 통해 거의 변하지 않았다고 유추할 수 있다.

3.2 0.2 A/cm² 로드 전과 후 성능 비교

실험 전 과 후에 i-V 성능곡선과 임피던스, 개회로 전압(5분)를 측정한다.

Fig. 7은 0.2 A/cm² 로드 실험 후 i-V 성능곡선을 나타낸 것이다. 우리는 셀 성능 곡선을 통해 셀의 전반적인 성능을 알 수 있다. Fig. 4에서와 같이 활성화 손실을 나타내는 I 부분은 실험 전보다 실험 후의 그래프 기울기가 더 감소하였다. 이것을 통해 활성화 손실이 감소했다는 것을 알 수 있다. 저항손실을 나타내는 II에서는 기울기의 변화가 거의 비슷하기 때문에 저항손실은 크게 변하지 않음을 알 수 있다. 저항 손실을 나타내는 III은 기울기가 실험 전 보다 실험 후가 더 감소하였기 때문에 농도 손실은 감소하였다고 유추 할 수 있지만 이 경향은 위의 두 부분의 저항 값이 종합된 결과이므로 판단 할 수는 없다. 하지만 확실한 것은 로드조건의 영향으로 실험 전 보다 실험 후의 셀 성능이 전체적으로 향상되었고 특히 활성화 손실 부분이 감소하였기 때문에 전체적인 셀의 성능이 향상 되었음을 알 수 있다.

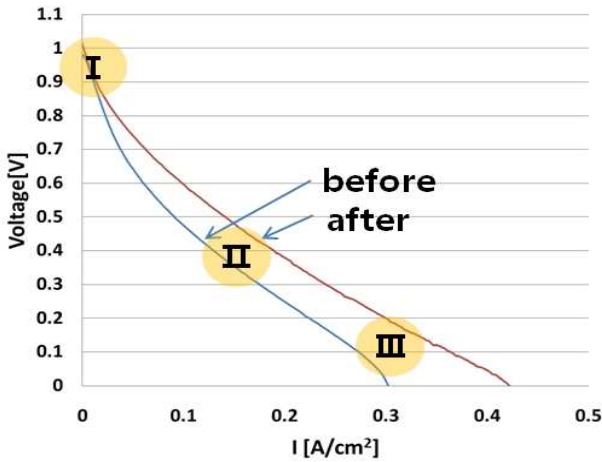


Fig. 7 Result of i-V performance(before and after load 0.2 A/cm² for 3h)

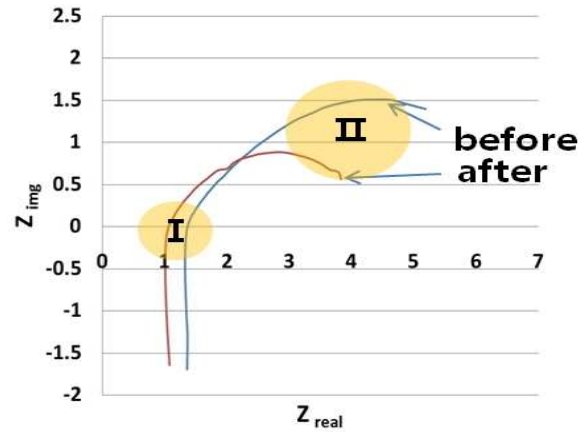


Fig. 9 Result of impedance(before and after load 0.2 A/cm² for 3h)

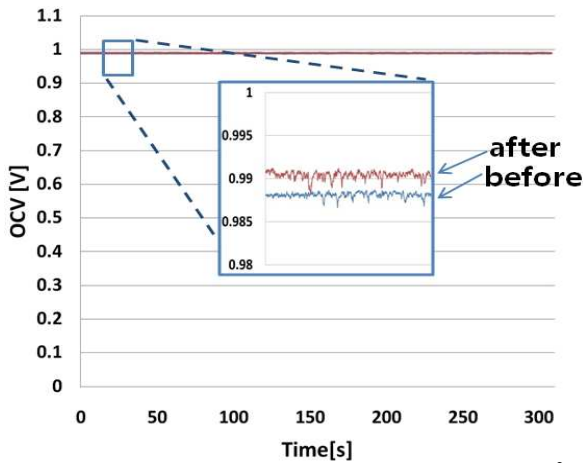


Fig. 8 Result of OCV(before and after load 0.2 A/cm² for 3h)

Fig. 8 은 0.2 A/cm² 로드 실험의 OCV 결과를 나타낸 것으로 개회로 전압의 크기는 실험 전보다 실험 후 약 2mV 정도 상승하였나 거의 변화가 없었다고 볼 수 있다.

임피던스의 나이퀴스트 곡선에서 저항손실 값을 나타내는 I 영역을 보면 1.36 에서 1.05 정도로 약 0.31 정도가 감소하였다(Fig. 9). 이것은 전해질 자체의 구조적 변화보다는 전극의 구조 변화로 인한 접촉계면의 저항이 감소하여 전체적인 오믹저항은 약간 감소한 것으로 예상된다. 활성화 손실의 크기를 나타내는 II 영역에서는 반원의 크기의 감소폭이 상당히 크다는 것을 알 수 있다. 즉, 전극이 활성화 되면서 물질의 전기화학반응이 활발하게 일어나게 되고 결과적으로 활성화 손실이 크게 줄어 들었다는 것을 보여주고 있다.^(4,5) 하지만 농도 손실에 의한 저항 값은 앞의 실험과 동일하게 응답신호의 큰 오차 값으로 인해 첨부하지 않았다. 하지만 Fig. 7 의 III의 기울기 변화를 통해 약간

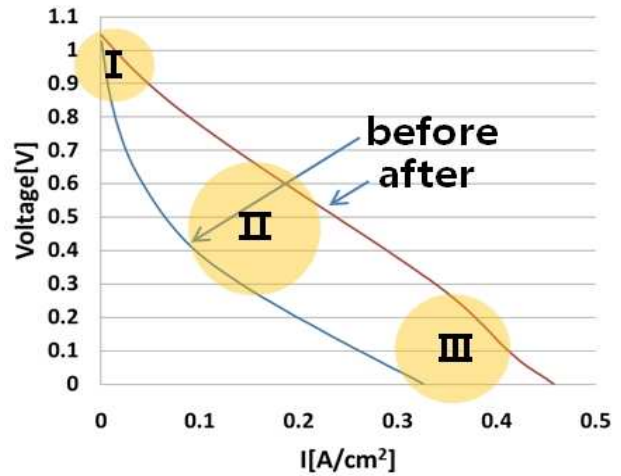


Fig. 10 Result of i-V performance(before and after load 0.3 A/cm² for 3h)

감소했을 것이라고 유추할 수 있다.

3.3 0.3 A/cm² 로드 전과 후 성능 비교

Fig. 10 은 0.3 A/cm² 로드 실험 후 i-V 성능곡선을 나타낸 것이다. 활성화 손실을 나타내는 I 부분에서는 그래프의 기울기가 Fig. 4, 7의 기울기보다 큰 폭으로 감소하였다. 이것을 통해 활성화 손실이 감소했다는 것을 알 수 있으며 그 손실의 감소폭 역시 다른 실험보다 크다는 사실도 알 수 있다. 저항손실을 나타내는 II에서는 기울기의 변화가 거의 비슷하기 때문에 저항손실은 크게 변하지 않았음을 알 수 있다. 하지만 그래프에서 전압영역이 크게 향상된 것은 활성화 영역에서의 성능 향상 때문이다. 그에 비해 농도 손실을 나타내는 III은 그래프의 기울기가 실험 전 보다 실험 후가 더 감소하였기 때문에 활성화 손실은 감소하였다고 유추할 수 있다. 하지만 이런 경향은 활성화 손실 및 저항손실 두 부분의 저항 값이 종합된 결과이므로 확단 하기는 이르다.

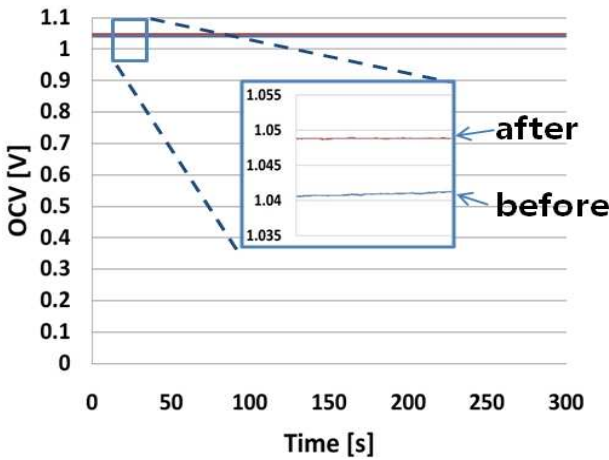


Fig. 11 Result of OCV(before and after load 0.3 A/cm² for 3h)

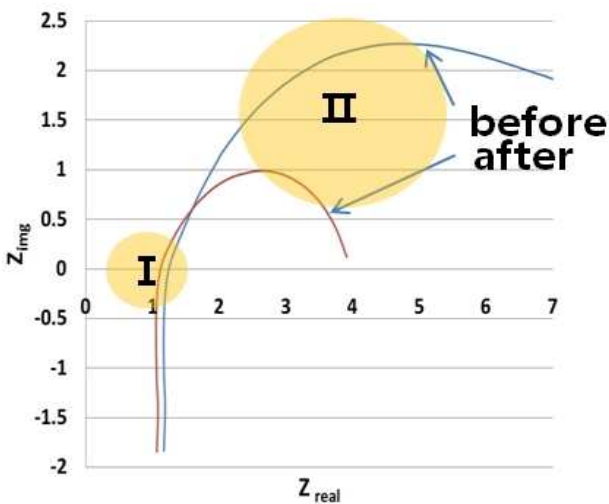


Fig. 12 Result of impedance(before and after load 0.3 A/cm² for 3h)

하지만 확실한 것은 로드 조건의 영향에 의해 실험 전 보다 실험 후의 셀 성능이 전체적으로 향상되었다. 특히 활성화 손실 영역이 감소하여 전체적인 셀의 성능이 향상 되었음을 알 수 있다. 향상되는 정도 역시 셀 마다 실제 성능에 따라 다르다. 또한 실험 후 향상되는 정도를 비교했을 때 초기 로드 조건을 크게 했을 때가 작게 했을 때 보다 크다는 것을 알 수 있다. 이러한 경향성을 실제 셀 운전에 어떻게 하면 효과적으로 적용할 수 있을지는 조금 더 연구가 필요할 것으로 보인다.

Fig. 11 은 0.3 A/cm² 로드 실험의 OCV 결과를 나타낸 것으로 개회로 전압의 크기는 실험 전보다 실험 후 약 10mV 정도 상승하였나 거의 변화가 없었다고 볼 수 있다.

Fig. 12 를 통해서 앞 실험의 결과를 다시 한 번

확인할 수 있었다. 나이퀴스트 곡선에서 저항손실 값을 나타내는 I 영역을 보면 1.2 에서 1.1 정도로 약 0.1 정도가 감소하였다. 이것은 전해질 자체의 구조적 변화보다는 전극의 구조 변화로 인한 접촉 계면의 저항이 감소하여 약간 감소한 것으로 예상된다. 또한 활성화 손실의 크기를 나타내는 II 영역에서는 반원의 크기의 감소 폭이 Fig. 6, 9 의 값 보다 상당히 크다는 것을 알 수 있다. 결국 전극이 활성화 되면서 전기 화학반응에 대한 활성화 손실이 크게 줄어 들었다는 것을 보여주고 있다.^(4,5) 하지만 농도 손실에 의한 저항 값은 정확하게 측정할 수 없어서 본 연구에서는 첨부하지 않았다. 하지만 Fig. 10 의 III의 기울기 변화를 통해 약간 증가했을 것이라고 유추할 수 있다

지금까지 각각의 로드 조건에 따른 셀 성능에 관한 결과를 알아보았다. 이 결과를 통해 알 수 있는 것은 셀에 로드가 가해지면서 활성화 손실이 감소하여 전체적인 성능은 향상 됨을 알 수 있었다.

전극 자체의 구조 변화를 통해 저항손실은 감소되지 않으나 구조 변화로 인한 계면 저항 감소로 저항손실의 변화도 일어나고 반면에 구조변화로 인한 전극표면의 활성화면적의 증가로 인해 전지의 활성화 손실이 감소되는 경향을 확인할 수 있었다. 결국 활성화 손실의 감소로 셀 성능이 향상 되는 것을 알 수 있었다. 또한 로드가 강해질수록 활성화 손실 감소 폭 또한 점점 커진다. 비록 농도 손실 부분에 대한 정확한 측정은 어려웠지만 활성화 손실의 감소는 눈에 띌 정도로 그 경향성이 뚜렷해짐을 확인할 수 있었다. 반면에 전체적인 개회로 전압은 약간 상승하였지만 그 크기는 매우 작았다.

하지만 모든 실험 과정에서 초기의 성능곡선(그래프의 파란색 부분)의 값은 이론적으로 거의 비슷한 값을 나타내야 되는데 본 실험에서는 각각 상이한 값을 나타내고 있다. 이것은 동일한 재료, 동일한 과정을 거쳤지만 셀 제작 과정에서 생기는 여러 오차들, 실험 과정에 생기는 오차들로 인해서 셀마다 각각 다른 값이 나왔던 것으로 예상된다. 차후 오차를 줄이기 위한 방법을 보완하여 보다 정밀한 셀 제작이 필요하다.

그러나 로드 조건 별 활성화 손실의 감소 경향을 확실하게 확인할 수 있었기 때문에 본 실험 결과는 유용하고 이후 이와 관련된 실험 및 논문 작성에 참고자료로 쓰일 수 있을 것이다.

추가적으로 이러한 각 영역별 셀 성능 향상에 대한 구조적 변화를 정확하게 알아보기 위해 로드조건 별 SEM 을 통한 전지의 구조를 분석해 보았다.

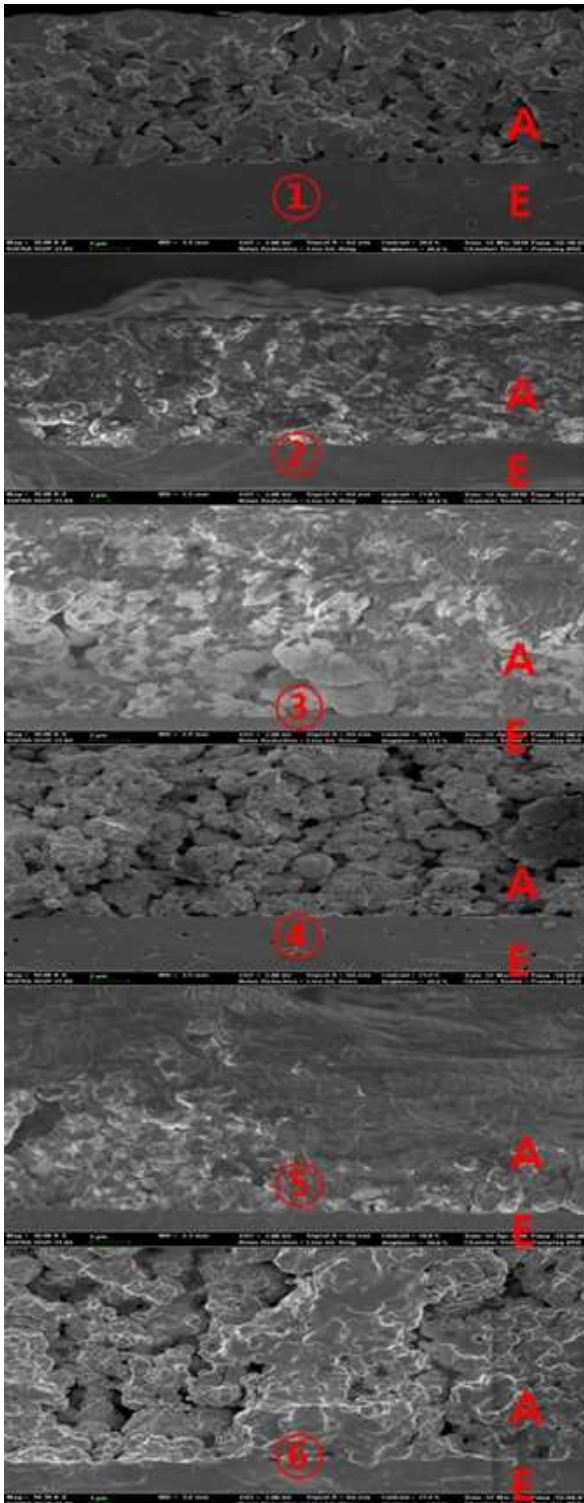


Fig. 13 SEM images of anode(① only sintering, ② sintering+reduction, ③ sintering+reduction+0.1 A/cm² for 3h, ④ sintering+reduction+0.2 A/cm² for 3h, ⑤ sintering+ reduction+0.3 A/cm² for 3h, ⑥ sintering+ reduction+0.2 A/cm² for 100h),A=anode, E =electrolyte

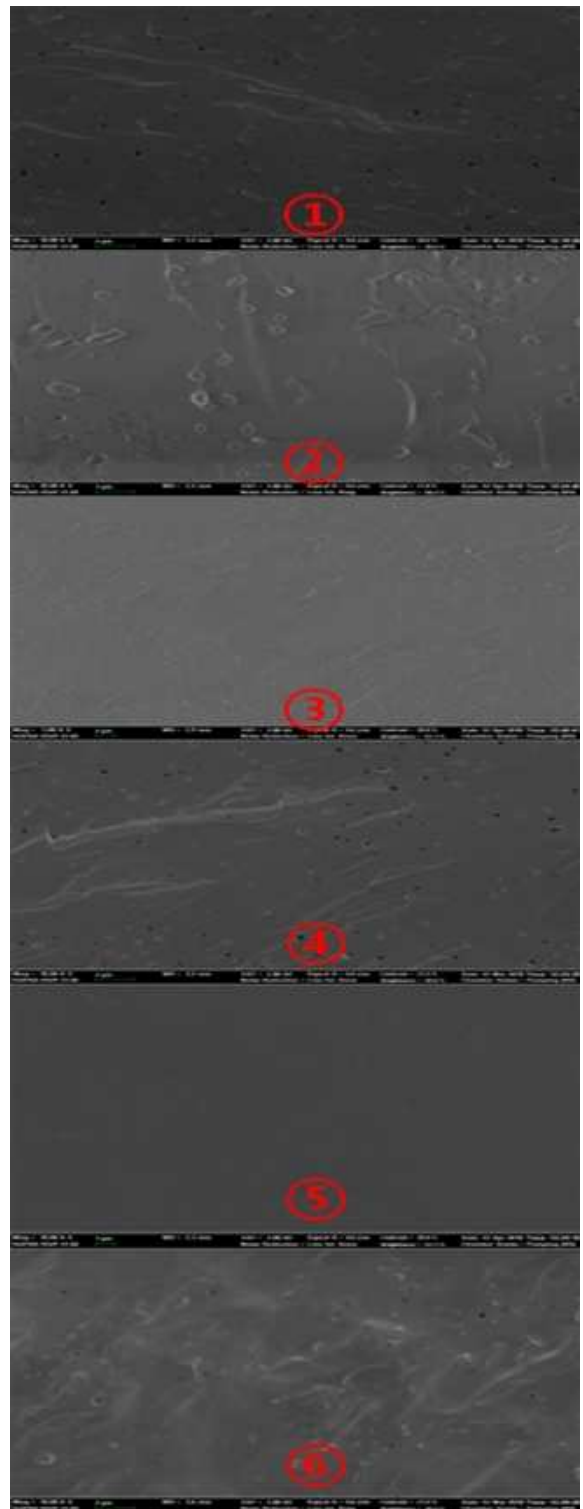


Fig. 14 SEM images of anode(① only sintering, ② sintering+reduction, ③ sintering+reduction+0.1 A/cm² for 3h, ④ sintering+reduction+0.2 A/cm² for 3h, ⑤ sintering+ reduction+0.3 A/cm² for 3h, ⑥ sintering+ reduction+0.2 A/cm² for 100h)

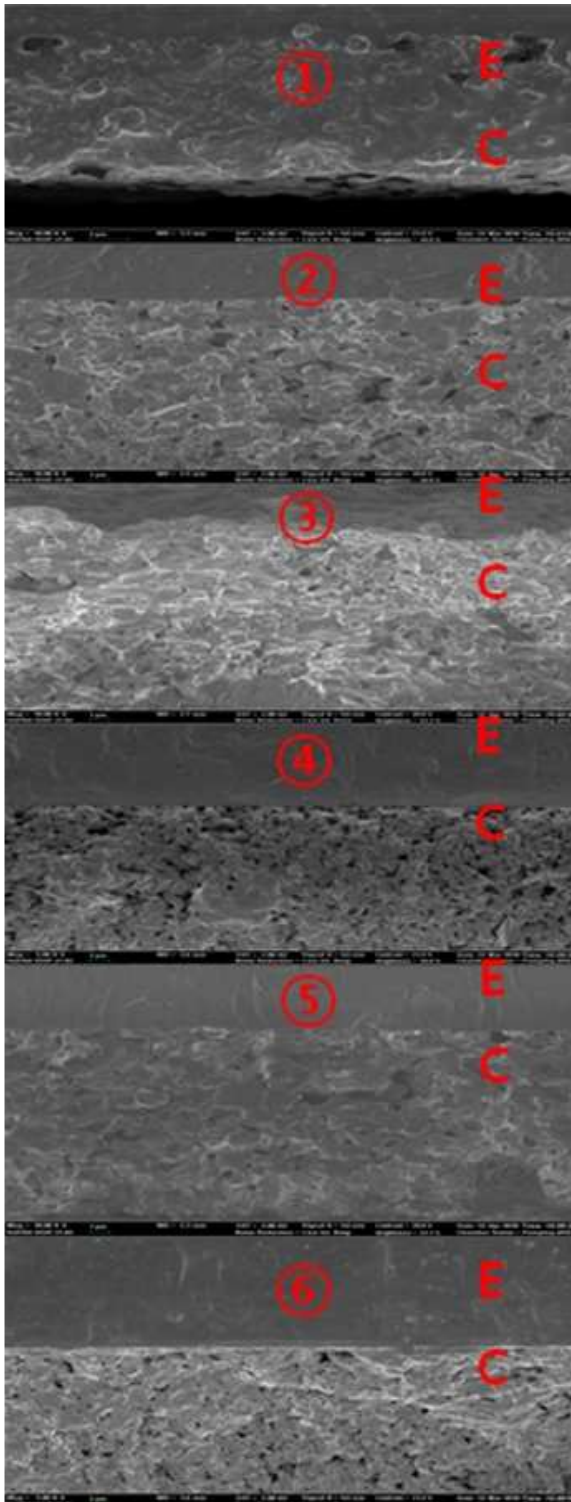


Fig. 15 SEM images of anode(① only sintering, ② sintering+reduction, ③ sintering+reduction+0.1 A/cm² for 3h, ④ sintering+reduction+0.2 A/cm² for 3h, ⑤ sintering+ reduction+0.3 A/cm² for 3h, ⑥ sintering+ reduction+0.2A/cm²for100h), E=electrolyte, C=cathode

3.4 각 실험 별 연료 극(Anode)의 구조 비교

Fig. 13, 14, 15 는 각각의 실험 후 SEM 사진을 정

리해 놓은 것이다. ①은 환원시키지 않고 로드를 걸어주지 않은 순수한 셀의 연료 극 사진이고 ②는 환원과정만 거치고 바로 시편을 제작하여 찍은 셀의 모습이다. ③은 0.1 A/cm²로 3 시간 동안 로드를 뽑은 후의 모습이다. ④는 0.2 A/cm²로, ⑤는 0.3 A/cm²로 3 시간 동안 로드를 뽑은 후의 모습이다. ⑥은 0.2 A/cm²로 100 시간 동안 로드를 뽑은 후의 모습이다.

제작된 셀과 실험 후의 셀 구조를 SEM 사진을 통해서 셀의 구조를 분석하였다. 비율은 2 μm로 확대 촬영을 했다. 각 영역별 중간 부분을 측정하였다.

Fig. 13 은 연료 극의 SEM 사진이다. ①과 ②는 큰 차이를 구분하기 힘들다. 하지만 자세히 보면 ①은 큰 평판형 덩어리 구조와 큰 틈이 보이고 환원 과정만 거친 ②는 그보다 작은 덩어리 구조를 볼 수 있다. 또한 그 빈 공간은 물질들로 가득 차 없어진 것을 관찰 할 수 있다. 환원 과정 후 물질 구조 변화를 확인할 수 있다. ③은 0.1 A/cm² 로드로 3 시간 동안 유지시킨 후의 모습이다. 큰 구형의 덩어리 모습과 작은 알갱이 모습이 보이지만 큰 원형 덩어리가 눈에 띄게 관측 된다. ④에 비해 큰 입자들을 볼 수 있다. ④는 0.2 A/cm² 로드로 3 시간 동안 유지시킨 후의 모습이다. 여기 저기에서 기공 구조를 볼 수 있지만 ③보다는 입자의 굵기가 더 작아지고 그 구조가 더 조밀해진 것을 관측할 수 있다. ⑤는 0.3 A/cm² 로드로 3 시간 동안 유지시킨 후의 모습이다. 셀 자체가 낼 수 있는 전류영역에 비해 매우 과도한 정도의 로드를 걸어준 결과이다. 왼쪽 아랫부분은 미세한 알갱이가 조밀하게 뭉쳐져 있고 오른쪽 윗부분은 마치 용암에 녹은 것처럼 물질들이 덩어리진 모습을 볼 수 있다. 과도한 로드에 의해 구조가 급격히 변해서 물질들이 일정 방향성을 가지면서 뭉쳐진 것으로 판단된다. ⑥은 0.2 A/cm² 로드로 100 시간 동안 유지시킨 후의 모습이다. ④와 비슷하지만 그 알갱이 굵기가 더 굵어지고 서로 뭉쳐 기둥모양의 구조를 형성하였다.

이러한 구조 분석을 통해서 연료 극의 물질들이 각각의 로드의 세기에 따라 구조가 변해서 물질이 반응 할 수는 삼상계면의 증가하게 된다. 삼상계면이 증가하게 되면 활성화 손실이 감소하게 되고 전체적으로 셀의 성능을 향상시키게 된다.⁽⁵⁾

3.5 각 실험 별 전해질(Electrolyte)의 구조 비교

Fig. 14 는 전해질의 모습이다. 각 실험 별 전해질의 모습은 거의 비슷하다. YSZ 는 다른 전극물질

이 비해 기계적 강도가 크고 두께 역시 두껍기 때문에 이러한 로드 영향에 거의 구조 변화가 없었던 것으로 보인다. 부분적으로 보이는 물질 무너나 작은 구멍들은 시편 제작시 생긴 것으로 추정된다. 하지만 정확한 물질 분석을 통해서 구조의 변화 여부를 결정할 수 있을 것으로 보인다.

3.6 각 실험 별 공기 극(cathode)의 구조 비교

Fig. 15 는 공기 극의 SEM 사진이다. ①은 거의 한 덩어리처럼 뭉쳐진 모습을 보이고 ②는 평판형의 덩어리 구조를 보이고 있다. 이것은 환원과정을 통해 물질의 구조가 변화된 것을 확인할 수 있다. 환원과정만 거친 ②는 ①보다 작은 덩어리 구조를 볼 수 있다. 또한 덩어리가 생기면서 기공 구조가 생기게 되었다. ③은 0.1 A/cm² 로드로 3 시간 동안 유지시킨 후의 모습이다. ②보다 더 조밀한 구조의 평판형 덩어리 모습을 볼 수 있다. ④는 0.2 A/cm² 로드로 3 시간 동안 유지시킨 후의 모습이다. 여기저기 기공 구조를 볼 수 있지만 ③보다는 입자의 굵기가 더 작아지고 그 구조가 더 조밀해진 것을 관측할 수 있다. ⑤는 0.3 A/cm² 로드로 3 시간 동안 유지시킨 후의 모습이다. 셀 자체가 낼 수 있는 전류영역에 비해 매우 과도한 정도의 로드를 걸어준 결과이다. 전체적으로 처음의 미세한 알갱이가 조밀하게 뭉쳐져 큰 덩어리 구조를 형성하였다. 과도한 로드 영향에 의해 구조가 급격히 변해서 물질들이 뭉쳐진 것으로 판단된다. ⑥은 0.2 A/cm² 로드로 100 시간 동안 유지시킨 후의 모습이다. ④와 비슷하지만 그 알갱이 굵기가 더 커지고 서로 뭉쳐진 구조를 형성하였다.⁽⁶⁾

이러한 구조 분석을 통해서 공기 극의 물질들이 각각의 로드 세기에 따라 구조가 변해서 물질이 반응할 수는 삼상계면의 증가하게 된다. 삼상계면이 증가하게 되면 활성화 손실이 감소하게 되고 전체적인 셀의 성능을 향상시키게 된다.⁽⁵⁾

구조 변화에 대한 메커니즘 규명은 아직 미흡하다. 물질의 이탈 및 신 물질 생성으로 인해 구조가 변할 수도 있고 작동온도가 높기 때문에 자체가 가지는 열 또는 로드 조건시 발생하는 부하에 의해서 물질의 변형이 변형되고 더 나아가 구조변화를 일으킬 수도 있다.

4. 결론

지금까지 전극 활성화에 의한 셀 성능향상을 분석했다. 셀 성능 및 구조 분석을 통하여 로드 조건에 의한 셀 성능향상의 특성을 분석하였다. 로

드가 강해질수록 셀의 성능향상 정도가 커졌다. 하지만 과도한 로드는 전극구조의 급격한 변형을 초래하기 때문에 장기적 안전성 측면에서 바람직하지 않다. 셀 구조를 통해 이러한 로드 조건이 셀의 전극부분이 가지는 TPB(Three Phase Boundary, 삼상계면)를 증가 시키기 때문에 활성화 반응이 활발해지게 된다. 결국 이러한 영향으로 활성화 손실이 줄고 셀의 전체적인 성능이 향상 되는 것이다. 또한 전극은 기본적인 환원 과정을 통해서 구조가 변한다. 특히 연료 극의 NiO 에서 O 가 환원과정을 통해서 빠져 나가기 때문에 빈 공간이 생기고 이런 기공구조로 인해서 활성화면적이 증가하게 된다. 뿐만 아니라 셀에 로드를 걸어주게 되면 전극 구조의 변형을 일으키고 결과적으로 셀의 활성화면적을 증가시켜 활성화 손실을 감소 시킨다. 특히 공기 극에서는 LSM 에서 망간 이온이 이탈하여 그 공간으로 인해 기공구조가 생긴다고 알고 있다.⁽⁷⁾

하지만 위 실험들은 이러한 현상에 대한 구체적인 메커니즘 규명에 대한 분석까지는 미치지 못했다. 또한 환원 과정이 양 전극 구조에 영향을 미치는 것은 본 실험을 통해서 확인하였지만 여기서 적용한 환원 과정이 충분한 것 인지도 아직 연구가 필요한 부분이다.

이러한 전극 활성화에 대한 연구는 지금까지 가장 많이 이용되고 있는 전극 물질들에 대한 이해를 증가 시키는데 의의가 있다. 또한 이러한 전극 활성화에 대한 메커니즘을 규명하고 전지 제작 및 셀 운전에 이를 적용하여 지금보다 더 개선된 셀을 제작할 것으로 판단된다. 충분한 환원조건을 찾고 셀 운전시 최적의 로드조건을 찾아 그것을 셀에 적용한다며 장기 성능 저하에 대한 개선점을 제공해 줄 수 있을 것으로 판단된다.

지금까지의 연구 결과는 전극 활성화에 관하여 아직 미미한 수준이다. 그러므로 기회가 된다면 차후 셀 성분 분석까지 추가하여 전극활성화에 대한 구체적인 메커니즘을 규명하고 싶다. 또한 셀의 안정성을 보장 받을 수 있는 셀의 최적 로드 조건을 찾아 실제 상용될 셀에 적용하여 더 안정적이고 완벽한 연료전지를 제작하고 싶다.

후 기

본 연구는 현대중공업 과제인 고체산화물 연료전지의 장기운전시 성능저하 특성연구를 진행하면서 얻은 경험을 바탕으로 실시하였다.

참고문헌

- (1) O'Hayre, R., Cha, S.-W., Colella, W. and Prinz, F. B., 2006, *FUEL CELL FUNDAMENTALS*, John Wiley and Sons, New York, pp. 209~224
- (2) Jorgensen, M.J., Primdahl, S., Bagger, C. and Mogensen, M., 2001, "Effect of Sintering Temperature on Microstructure and Performance of LSM-YSZ Composite Cathodes," *Solid State Ionics* 139, pp. 1~11
- (3) Sun, W., Huang, X., Lü, Z., Zhao, L., Wei, B., Li, S., Chen, K., Ai, N. and Su, W., 2009, "NiO+YSZ Anode Substrate for Screen-Printing Fabrication of YSZ Electrolyte Film in Solid Oxide Fuel Cell," *Journal of Physical and Chemistry of Solids* 70, pp. 164~168
- (4) Jiang, S.P. and Love, J.G., 2003, "Observation of Structural Change Induced by Cathodic Polarization on (La,Sr)MnO₃ Electrodes of Solid Oxide Fuel Cells," *Solid State Ionics* 158, pp. 45-53
- (5) Haider, M. A., Vance, A. A. and McIntosh, S., 2009, "Activation of LSM-Based SOFC Cathodes-Dependence of Mechanism on Polarization Time," *Trans. of the ECS*, Vol. 25, No. 2, pp. 2293~2299
- (6) Liu, Y.L., Hagen, A., Barfod, R., Chen, M., Wang, H.J., Poulsen, F.W. and Hendriksen, P.V., 2009, "Microstructural Studies on Degradation of Interface Between LSM-YSZ Cathode and YSZ Electrolyte in SOFCs," *Solid State Ionics* 180, pp. 1298~1304
- (7) Backhaus-Ricoult, M., 2006, "Inteface Chemistry in LSM-YSZ Composite SOFC Cathode," *Solid State Ionics* 177, pp. 2195~2200