

### 고체 산화물 연료전지의 열사이클에 따른 성능 열화 특성 연구

김응용, 송락현, 전광선, 신동열, 김대갑  
충남대학교 대학원 재료공학과, 한국에너지기술연구소 연료전지연구팀, 전력연구원 에너지환경고등연구소

### A Study on Thermal Cycle Characteristics of Solid Oxide Fuel Cell

Eung-Yong Kim, Rak-Hyun Song, Kwang-Sun Jeon, Dong-Ryul Shin, Thae-Khapp Kang  
Chung Nam Univ., Korea Institute of Energy Research.

**Abstract** - SOFC system is often subject to thermal cycle condition during normal start/stop, shutdown, and emergence state. Under the thermal cycle condition of heating and cooling, the SOFC components expand or shrink, which produces thermal stress and thermal shock. The SOFC performance is degraded by the thermal factors. To protect SOFC system from the thermal degradation, the optimum thermal condition must be clarified. In this study, to examine the thermal cycle characteristics, we fabricated single cells of planar SOFC with an area of 5×5cm. The electrolyte and PEN were tested under thermal cycle conditions in the range of 2-8 °C/min. After thermal cycle test, crack creation of the components were examined using ultraviolet apparatus. No crack in the electrolyte and PEN were observed. The single cell system with alumina frame were also tested under thermal cycle conditions of 2, 3, 4 °C/min. The single cell was fractured at the thermal cycle of 3 and 4 °C/min and the optimum condition of the thermal cycle to be found below 2°C/min.

#### 1. 서 론

고체산화물 연료전지는 연료기체가 소유하고 있는 화학에너지를 전기화학반응에 의해 직접 전기에너지로 변환시키는 에너지 변환 장치이다. 고체산화물 연료전지의 특징은 인산형 및 용융 탄산염형 연료전지 등 다른 연료전지에 비해 효율이 높고 공해가 적으며, 연료 개질기가 필요없고 복합발전이 가능하다는 것이다.

고체산화물 연료전지를 이루는 구성요소의 대부분이 세라믹으로 이루어져 있고, 1000°C의 고온에서 작동되기 때문에 재료간의 반응문제 및 신소재 개발, 전극특성 향상, 스택 제조, 운전시험 평가 등이 주요한 연구과제들로 대두되고 있다. 고체산화물 연료전지의 발전 시스템은 가동, 정상정지, 비상정지시 운전온도인 1000°C의 고온에서 저온으로 열 이동이 발생되며, 이로 인하여 열 사이클의 지배하에 놓이게 된다. 열 사이클 동안 발생하는 열팽창의 차이와 열 충격 등으로 고체산화물 연료전지는 손상을 받게 될 수 있다. 이러한 열 사이클로부터 연료전지를 보호하기 위해서는 발전 시스템의 최적의 운전 조건이 확립되어야 한다.

본 연구에서는 열 사이클에 따른 고체산화물 연료전지 및 각 구성요소의 열 사이클 특성을 조사하기 위해 전해질 판 및 PEN(Positive electrode, Electrolyte and Negative electrode) 단위전지를 제조하여 온도변화속도에 따른 열 사이클 시험을 실시하였으며, 열 사이클에 따른 고체산화물 연료전지의 특성변화를 연구하였다.

#### 2. 실험 방법

##### 2.1 단위전지 구성요소 제작

고체산화물 연료전지는 600~1000°C 범위에서 작동되므로, 이러한 온도 범위에서 다른 구성재료와 열화학적으로 안정해야 한다. 이러한 요구조건을 만족하는 연료극 재료는 Ni-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilized ZrO<sub>3</sub>(YSZ)의 서멧이다. 40%부피가 포함된 Ni-YSZ 서멧을 제조하기 위해서 NiCO<sub>3</sub>·2Ni(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O 분말과 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stabilized ZrO<sub>3</sub>(YSZ) 분말을 각각 정량하여 혼합하였다. 혼합된 분말을 지르코니아 불 및 지르코니아 용기를 이용하여 24시간동안 밀링을 한 후, 에탄올을 첨가하고 다시 24시간 밀링을 하여 슬러리를 제조하였다. 이후 제조된 슬러리를 hot plate에서 건조 후 분쇄하여 550°C에서 3시간 건조시켜 분말을 제조하였다. 다음 계로, 1차 제조된 분말을 1400°C에서 5시간 열처리 후 지르코니아 불을 이용하여 가속 불밀해 미세 분말로 제조하였다. 본 연구에서 제조한 연료극 분말의 결정상을 조사하기 위해서 XRD분석을 실시하였다(그림.1-1).

공기극 재료는 산화성 분위기에서 안정하고 1000°C 운전온도에서 산소기체에 대해 충분한 전자 전도도 및 촉매성을 갖고 있어야 한다. 현재까지 최고의 공기극 재료로는 Sr 도핑된 LaMnO<sub>3</sub> (LSM)이다. LSM은 공석출법(co-precipitation method)을 사용하여 제조하였으며, 원료시약은 Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, SrCO<sub>3</sub> + HNO<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용액을 사용하였다. 이 용액들을 혼합한 후 H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + EtOH 용액에 부어서 금속원소들을 석출시켰다. 석출된 수산화물(oxalate)들은 상온~50°C 범위에서 건조시키고, 5시간, 800~1000°C에서 하소(calcination)시켰다. 제조된 LSM은 통상 1100~1200°C 범위의 소결 온도에서 소성시켰다. 본 연구에서 제조한 공기극 분말의 결정상을 조사하기 위해서 XRD 분석을 실시하였다(그림.1-2).

전해질은 상용의 5×5 cm<sup>2</sup>, 200µm 두께의 8YSZ(Nippon Shokubai)를 이용하여 그 위에 연료극과 공기극의 슬러리를 전극의 크기 4×4cm의 크기로 코팅을 실시하였다. 연료극과 공기극은 screen printer 법을 이용하여 제조하였다. 코팅된 PEN은 dewaxing 처리 및 sintering 처리를 실시하였으며, dewaxing 처리는 대기 중에서 350°C까지 실행하였고 sintering처리로써 연료극은 1400°C에서, 공기극은 1150~1200°C에서 소결하였다.

또한 제조된 연료극, 공기극과 전해질판은 미세구조 특성을 알아보기 위해서 SEM 분석을 실시하였다(그림.3)

##### 2.2 단위전지의 열 사이클 시험

제조된 유효전극면적 16cm<sup>2</sup>의 단위전지로 열 사이클 시험 및 전지성능 시험을 수행하였다. 단위전지를 사각형의 알루미늄프레임에 놓은 후 공기쪽에는 전류 집전체로 Pt를 부착시키고, 연료극에는 Pt와 Ni felt를 부착시켰다. 모든 시험에서 단위전지의 전류 집전체로는 Pt 망을 사용하였다.

단위전지의 경우 연료로는 3% 수분을 함유한 수소를 사용하였으며, 산화제로는 공기를 사용하였다. 이 시험에 공급된 수소 및 공기의 유량은 각각 50 cc/min 및 500 cc/min이었다. 단위전지의 성능 시험장치는 단위전지를 운전온도인 1000°C로 상승시키고 운전동안 이 온도를 유지시키기 위해 전기로를 사용하였다. 반응기체는 실린더 가스를 사용하였고, 유량계를 통해 단위전지로 공급하였으며, 폐가스는 안정하게 대기 중으로 배출시켰다.

전지의 성능 시험은 부하로써 전자부하장치를 사용하였고, 전압계와 전류계를 이용하여 전지성능을 측정하였다. 전해질판, PEN, 단위전지의 열 사이클은 상승속도 2°C/min~8°C/min 범위로 상승한 후 1000°C에서 정상운전을 실시하였다. 그 다음 동일한 온도 변환속도로 상온에서부터 고온까지 온도를 순환시키면서 단위전지의 특성을 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 전해질 판 및 PEN의 열 사이클 특성

열 사이클 후 전해질 판은 육안점검과 자외선 조사를 통해 결합 유무를 조사하였다. 열 사이클 시험은 2°C, 3°C, 4°C, 5°C, 6°C, 7°C, 8°C/min의 온도속도로 실시하였으며 열 사이클 후 전해질 판에 어떠한 균열 발생도 관찰되지 않았다. 열 사이클동안 전해질 판이 받을 수 있는 손상은 불균일한 온도 분포에 의한 열 응력의 발생으로 파괴되는 것이다.

본 연구에 사용된 전해질 판의 두께는 약 200 $\mu$ m 이고 크기는 5cm $\times$ 5cm 로 소재의 크기와 열 확산도는 고정되기 때문에 전해질 판의 온도 분포는 냉각 및 가열속도에 의존하게 된다. 열 사이클 동안에 가해지는 온도 변화속도가 증가할수록 전해질 판의 열 응력은 증가하게 된다. 그런데 2°C/min~8°C/min 범위 내에서 열 응력을 증가하여도 전해질 판은 파괴되지 않았다. 이것은 이러한 온도 변화에 의해 전해질 판의 파괴강도를 초과시킬 정도의 열 응력이 발생되지 않음을 의미한다.

전해질 판과 마찬가지로 열 사이클 전후 PEN의 상태를 육안 및 자외선 조사를 통해 분석하였다. 열 사이클 시험은 2°C/min~8°C/min의 속도로 전해질 판과 동일하게 실시하였으며, 열 사이클 후에 PEN 내에 특별한 균열발생 현상은 발견되지 않았다. PEN은 전해질 판 양면에 공기극과 연료극이 코팅되어 있기 때문에 열 사이클 특성이 전해질 판 자체만의 것과 다를 수 있다. 즉 공기극, 연료극, 전해질 판의 3층이 존재할 경우 열 사이클에 따른 PEN의 특성은 각 층의 열팽창 계수, 열전도도, 구성 요소의 성질에 크게 의존하게 된다.

#### 3.2 단위전지 시스템의 열 사이클 특성

단위전지시스템은 PEN, 단위전지 프레임, 밀봉재로 구성되어 있으며, 이것의 열 사이클 거동은 각 구성요소의 열적 특성에 의존하게 된다. 단위전지 시스템은 앞서 언급한 바와 같이 알루미늄으로 이루어진 프레임 위에 밀봉재를 바르고 그 위에 PEN을 둔 후 동일한 프레임을 덮어서 만들었다. 이 단위전지 시스템을 2°C/min, 3°C/min, 4°C/min의 온도변화 속도도 열 사이클 시험을 실시한 결과, 2°C/min의 속도도 열 사이클 시 단위전지는 파괴되지 않았으나 3°C/min 이상의 온도변화에서는 단위전지의 파괴현상이 관찰되었다.

열 사이클 동안에 단위전지시스템의 열적 거동을 살펴보면, 가열의 처음단계에서는 단위전지 프레임과 PEN 사이에는 미끌림이 가능한 분말형태의 밀봉재가 놓여 있어 구속력이 존재하지 않지만 온도가 증가함에 따라 밀봉재는 녹게 되고 냉각시 용융된 밀봉재는 응고되어 단위전지 프레임과 PEN 사이를 구속시킨다.

현재의 연구에 사용된 알루미늄 프레임 및 세라믹 밀봉재는 작은 열팽창 계수를 갖고, PEN은 이들에 비해

상대적으로 큰 열팽창 계수를 갖고 있다. 또한 냉각 시에는 단위전지 시스템의 표면부인 프레임 표면쪽에 비해 중심부인 PEN의 온도가 높기 때문에 열팽창 계수의 차이와 더불어 온도 차이에 의한 열 응력의 발생이 고려되어야 한다. 즉 처음 냉각시 열 팽창면에서 PEN에는 인장 응력이, 단위전지 프레임 및 밀봉재부에서는 압축 응력이 발생한다. 반면에 냉각에 따른 온도 분포면에서는 프레임 부분은 인장 응력이 PEN은 압축 응력 발생의 효과를 부가 받는다. 냉각동안에 PEN내에 결국 커다란 응력이 발생하지만 열 사이클 과정에서 발생하는 응력 상태는 열 사이클의 냉각 속도에 영향을 받게 된다.

냉각된 단위전지를 다시 가열하게 되면 단위전지 시스템의 중심부보다 표면부의 온도가 높게 되어 단위전지 내 온도 분포에 의한 응력 발생 효과는 냉각시의 경우와 반대로 나타난다. 이러한 효과는 열팽창 거동에 의한 발생하는 응력 상태에 상승 효과를 유발한다. 그러나 현재의 연구로부터 열 사이클의 냉각속도 및 가열속도가 이러한 응력 발생에 얼마나 기여하는지를 밝혀 내기는 어렵다. 그러나 2°C/min에서 파괴되지 않던 단위전지가 3°C/min 이상의 온도변화에서 파괴된 것으로 보아 온도의 변화속도는 평판형 단위전지 시스템의 경우 중요한 운전조건으로 고려되어야 할 것으로 생각된다.

#### 3.3 열 사이클에 따른 단위전지의 전기 화학적 거동

3°C/min으로 열 사이클 시 측정된 단위전지의 개회로 전압의 변화를 조사하였다. 온도가 감소함에 따라 개회로 전압은 증가하다가, 약 400°C 부근에서 개회로 전압의 급격한 감소가 관찰되었으며, 온도가 감소함에 따라 개회로 전압은 0에 도달하였다. 이론적인 개회로 전압식의 관계로부터 열 사이클에 따른 개회로 전압의 감소는 수소와 산소 기체의 혼합이 발생하였음을 의미한다.

열 사이클 시험 후 단위전지를 관찰한 결과 전해질 판에 깨져 있음을 발견하였다. 깨어진 부위는 밀봉재가 발라져 있는 부분과 인접한 곳으로 프레임의 사각모서리 부분이었다. 앞서 설명한 바와 같이 밀봉재가 위치한 부분은 열 사이클 냉각시 단위전지 프레임과 전해질 판이 견고하게 결합되기 때문에 알루미늄으로 구성된 프레임과 전해질 판의 열팽창 차이가 이 부분에서 매우 클 것으로 판단된다. 인장 응력이 집중되고 전해질 판에 존재하는 표면 균일, 흠집, 또는 전해질 판 내의 기공들이 균열생성의 위치를 제공하여 전해질 판은 결국 깨어지게 된다.

따라서 단위전지 시스템을 안정적으로 제작하기 위해서는 단위전지 프레임과 전해질 판의 열 팽창계수의 차이가 적어야 하고, 열 팽창계수의 차이가 존재하더라도 이러한 열팽창의 차이에 의해 발생하는 응력을 소화해 낼 수 있는 강도의 소재를 선택하여야 한다.

#### 3.4 열 사이클에 따른 단위전지 구성요소의 미세구조 특성

그림 2-1은 열 사이클 전후의 연료극의 미세구조를 SEM으로 관찰한 결과이다. 열 사이클 전 Anode는 미세한 Ni 입자와 조대한 YSZ 입자들로 구성되어 있다. 그러나 열 사이클 시험 후 Ni 입자들의 크기는 YSZ 보다 크게 증가하였으나, YSZ 입자의 크기는 거의 변화되지 않았다. 열 사이클 전 연료극 내 Ni는 NiO 형태로 존재하며, 열 사이클 시험 동안에는 수소기체가 공급되기 때문에 금속 Ni로 환원된다. 금속 Ni은 열 사이클 시험 동안에 Ni 입자사이의 조대화 반응을 일으킬 것으로 생각된다. 또한 열 사이클 시험시 수소와 산소기체의 혼합으로 인해 발생된 국부적인 과열은 Ni 입자의 조대화를 조장시킬 수 있다. 따라서 열 사이클 후 연료극의 Ni 입자 크기가 증가한 것으로 판단되며, 열 사이클 후 YSZ 입자크기가 변화되지 않은 것으로 보아 열 사이클 동안에 발생한 기체혼합은 YSZ의 조대화를 일으킬 정

도로 온도의 상승을 발생시키지 않은 것으로 판단된다.

그림 2-2는 열 사이클 전후 공기극의 미세구조를 보여준다. 열 사이클 전에 미세한 입자를 가진 공기극은 열 사이클 후 입자의 크기가 크게 증가하였다. 고체산화물 연료전지의 공기극은  $\text{LaSrMnO}_3$  로 되어 있으며, 이 소재의 소결 온도는  $1200^\circ\text{C}$  부근으로 연료전지의 다른 구성요소에 비해 비교적 낮은 편이다. 그래서 열 사이클 동안에 전해질 판이 깨어짐으로 발생한 국부적인 과열은 공기극의 특성에 크게 영향을 미칠수 있다. 과열로 인해 공기극이 받는 효과는 공기극내의 미세구조변화, 공기극/전해질 판 계면의 균열, 공기극내 Mn 원소 손실, 제 2상 형성 등이다. 현재의 연구로부터 공기극내 Mn 손실 및 제 2상의 형성에 대해서는 명확히 알 수 없으나, 공기극의 입자가 조대화 되었다는 사실과 공기극/전해질 계면에 균열이 형성되지 않았음을 알 수 있다.

그림 2-3은 열 사이클 전 후의 전해질 판 미세구조를 나타낸다. 전해질 판은 매우 치밀한 구조를 가지며, 미세한 닫힌 기공 (closed pore) 들이 존재한다. 열 사이클 전 시료의 파괴 양상은 입내파괴(transgranular fracture) 거동이 많이 관찰되었으며, 부분적으로 입계(intergranular fracture)파괴를 나타내었다. 반면에 열 사이클 동안에 파괴된 전해질은 입계 파괴 양상을 나타내었으며, 부분적으로 입내파괴 양상을 보여 주었다. 일반적으로 소재의 파괴양상은 입계와 입내의 강도에 의존하게 된다. 온도가 증가함에 따라 입내강도에 비해 입계 강도가 감소하게 되며, 이로 인해 입내파괴 확율이 증가한다. 그러므로 열 사이클동안에 파괴된 전해질 판이 입내 파괴 거동을 많이 나타낸 것은 온도에 따른 입계 및 입내강도의 변화와 관계되는 것으로 판단된다.

### 3. 결론

1. 전해질 판과 PEN의 열 사이클 특성을 조사하기 위해 최대  $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 열 사이클 속도로 시험한 후 구성요소의 균열발생여부를 자외선 조사방법을 이용하여 검사한 결과, 어떠한 균열도 관찰되지 않았다. 이것은 전해질 판과 PEN이 매우 높은 열 저항성을 갖는다는 것을 의미한다.

2. 단위전지 시스템을  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 열 사이클 시험한 결과,  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 이상의 속도에서는 단위전지의 파괴가 관찰되었다. 이것은 단위전지 프레임과 PEN사이의 열팽창계수의 차이에 기인한다.

3. 열 사이클에 따른 단위전지의 전기 화학적 특성을 조사한 결과 열 사이클 후 단위전지의 개회로 전압은 급속히 감소되었다. 이것도 열 사이클로 인한 전해질판의 파괴에 기인한다.

4. 열 사이클 후 각 구성요소의 미세 조직을 조사하였으며 전해질 판의 파괴는 입계 파괴 양상을 나타내었고 연료극의 Ni 입자 및 공기극의 입자의 크기가 매우 증가하였다.

### (참 고 문 헌)

- [1] D. R. Stull, and G. C. Sinke, Thermodynamic Properties of the Elements, Monograph 18, Advances in Chemistry, Am. Chem. Soc. (1956)
- [2] M. Hishinima, T. Kawashima, "Development of a 1kW-class Planar Type SOFC at TOKYO GAS", in Feirst European SOFC Forum, Ulf Bossel, Editors, PV 2, pp953-960, IEA, LTD, Fuel Cell Advanced Programme, (1994)
- [3] W. R. Grove, "On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum," Phil. Mag. S.3, 14(86), 127(1939)

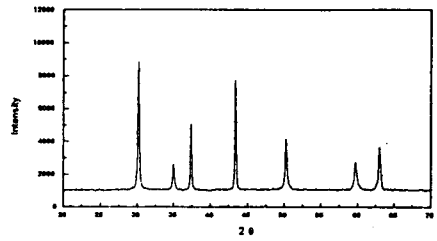
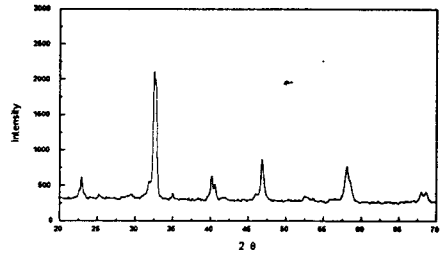


그림 1-1 연료극 재료의 X-ray 회절 패턴



--- 1-2 공기극 재료의 X-ray 회절 패턴



그림 2-1 열처리 전 (a), 후 (b) 연료극의 미세구조

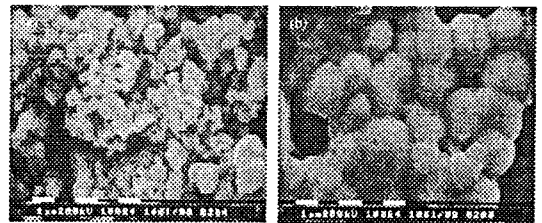


그림 2-1 열처리 전 (a), 후 (b) 공기극의 미세구조

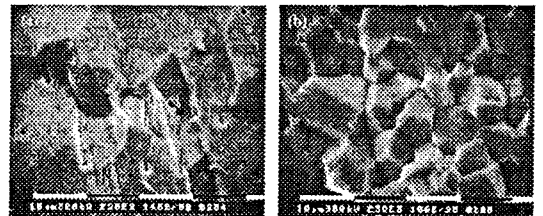


그림 2-1 열처리 전 (a), 후 (b) 전해질판의 미세구조