

임피던스법을 적용한 연료전지 성능규명

Fuel Cell Performance by the Impedance Method

김귀열^{*}, 서장수^{**}, 박용필^{***}, 이준웅^{****}

(Kim Gwi Yeol^{*}, Seo Jang Soo^{**}, Park Yong Pil^{***}, Lee Joon Ung^{****})

Abstract

The molten carbonate fuel cell has conspicuous feature and high potential in being used as an energy converter of various fuel to electricity and heat. However, the MCFC which use strongly corrosive molten carbonate at 650°C have many problem. Systematic investigation on corrosion behavior of Fe/20Cr/Ti alloys has been done in (62+38)mol% (Li+K)CO₃ melt at 923K by using steady state polarization and electrochemical impedance spectroscopy method.

And, The research and development for the solid oxide fuel cell have been promoted rapidly and extensively in recent years, because of their high efficiency and future potential. Therefore this paper describes the manufacturing method and characteristics of anode electrode for SOFC, by the way , Ni-YSZ materials are used as anode of SOFC widely.

So in this experiments, we investigated the optimum content of Ni, by the impedance characteristics, overvoltage. As a result, the performance of Ni-YSZ anode(40vol%) was better excellent than the others.

Key Words : impedance method, fuel cell, performance

1. 서론

교류임피던스(AC)법은 전기화학 impedance spectra(EIS)라고도 불리며, 전극계면에 미소한 정현파 교류전압을 가하여, 단계적으로 주파수를 변화 시켜면서 임피던스의 주파수분산을 측정하므로써, 전하이동과정이나 확산저항, 이종층용량, 흡착과정에 관한 파라메타등을 결정하는 측정법이다. 측정결과를 통상 Cole-Cole plot라 불리는 복소표시의 plot로 표시된다.

한편 연료전지는 연료가 가지고 있는 화학에너지를 직접 전기에너지로 변환시키는 장치로서 발전효

율이 기존의 발전장치보다 10-25% 더 높으며 운전 중 소음이 없고, 저공해발전설비이기 때문에 환경문제를 해결할수 있으며, 다양한 용량으로 제작하여 적용범위가 넓다.

현재 연료전지 개발에서 가장 중요한 과제로서 지적되고 있는 것은 전지본체의 고출력화와 전지본체의 장수명화이다.

가령 MCFC의 경우 전해질로서 사용되는 용융탄산염은 강한 부식성을 갖는다. 이것에 의한 전지구성재료의 부식은 전해질의 소모, 내부저항의 증대, 가스흐름의 불균일등 전지성능 저하를 일으키고 전지수명을 제한한다.

따라서 MCFC의 실용화측면에서 고내성재료의 개발이 필요불가결하지만 용융탄산염에 의한 금속재료의 부식에 대하여는 그부식기구를 기원으로서 불

* : 한국기술교육대학교 정보기술공학부
(충남 천안시 병천리 가천리 307,
E-mail : gwiyeol@kut.ac.kr)

** : 송원대학 전기공학과

*** : 동신대학 전기전자공학부

**** : KIEEME

명확한 점이 많다.

그리고 고체전해질형 연료전지는 작동온도가 1000℃ 정도로 높기 때문에, 폐열을 이용 가능하며, 가스개질기능을 연료전지 자체가 갖는 등 잇점도 있다. 그러나 SOFC는 작동온도가 높고 전해질이 고체이므로 각구성재료의 내열성, 고체전해질과 전극사이의 접합등 다른 형태의 연료전지에 없는 기술과제가 있다. 연료전지의 발전량은 전지 단위면적당 수백mW로 작기 때문에 전지제작 cost의 저감, 대면적화의 추구를 고려한 재료, 제법, 평가법의 기술이 필요하다.

이와 같은 문제를 해결하기 위하여 구성재료, 제법, 설계, 특성평가등에 관한 기초적인 문제점을 명확히 할 필요가 있다. 한편 본 보고에서는 연료전지의 실용화를 위해서 필수적인 특성평가법을 중심으로 특히 임피던스법의 적용을 중심으로 소개하고자 한다.

2. 실 험

MCFC는 용융탄산염중의 다양한 조성의 합금을 임피던스 스펙트라를 통해 분리판재료의 내식성평가를 관점에서 분석했다.

SOFC는 전해질에 대표적인 산소 이온 도전체인 이트리아 안정화 지르코니아를 사용하였고, 그 제작은 간편하며 신뢰성이 높은 doctor blade법에 의하여 제작된 YSZ 막 양쪽에 산소극, 연료극을 각각 도포하여 소형cell을 구성하고, 그 재료는 산소극에 LSM, 연료극에 Ni-YSZ cement를 사용하였다. 특성평가용 소형cell 장착장치는 셀홀다를 별도로 제작하여 사용하였다. 연료가스와 산화가스는 내부 홀다의 안쪽관을 따라 셀에 공급하고, 반응한 후 남은 가스는 홀다사이의 틈으로 흘러 밖으로 배출이 가능하도록 하였다.

그리고 정전류에서 연속운전중에 전압의 변화를 확인하고, 교류임피던스법을 이용하여 저항을 측정하며 특성저하의 원인을 파악하였다. 한편 임피던스(Impedance)의 측정은 IM6 Impedance measurement system(Zahner Elektrik)을 이용하여 0.005[Hz]~2[MHz]의 주파수 범위에서 행하였으며, 측정온도는 작동온도인 1,000[℃]였다.

3. 결과 및 고찰

MCFC에서 분리판 재료의 내식성평가를 위해서, 그림1은 (62+38)mol% (Li+K)CO₃ 용융탄산염중에서 Fe을 기본으로 Ti계 합금의 정상분극 특성을 나타낸다. 그림1의 분극곡선에서 Tafel 외추법에 의해 얻어진 부식전류와 Ti함유량의 관계로부터 Ti함유량의 증가와 더불어 부식전류는 감소하고 특히 1wt%에서 3wt%까지 Ti함유량을 증가시킬수록 현저히 전류치의 감소가 보였다. Ti는 산화물로서 존재하고 있다고 생각되며, 이들이 산화피막에 의해 내식성이 향상된다고 사료된다.

그림2는 CO₂가스분위기에서 Fe/21Cr/Ti 합금계의 교류임피던스법에 의하여 얻어진 Cole-Cole plot를 나타낸다.

고주파측에서 부식층에 의한 저항에 기인하는 반원호가 보였으며, 저주파측에서 급격히 솟아오르는 spectra가 얻어졌다. Ti함유량의 증가와 더불어 임피던스의 절대치가 크게 되고, 부식저항도 증가하여 내식성의 향상도 보여진다.

다음, SOFC 구성요소의 제조조건을 변화시켜 소형셀의 특성평가를 연구하였으며, 이러한 연구를 통하여 소형셀의 성능을 개선시키고 최적의 구성요소 기술을 확립하고자 노력하였다. 그리고 LSM/8YSZ/Ni-YSZ의 조성으로 제작된 셀을 이용하여 운전시간에 따른 과전압의 변화를 살펴보았는데, 공기극의 시간-과전압 곡선에서는 약 수백시간을 운전한 이후에도 초기의 80mV에 비해 약 20mV 밖에 증가하지 않는 특성을 보였다.

또한 연료극측 변화를 보면 초기과전압은 150mV 정도로 비교적 낮은 특성을 보였으나 약300시간의 운전시간이 경과함에 따라 초기성능에 비하여 약 110mV 정도의 과전압이 증가하는 경향을 보였다. 그림3의 임피던스 측정은 5mHz~2MHz의 주파수 범위에서 행하였으며, 측정온도는 작동온도인 1000℃였다. 이 그림은 연료극만의 임피던스를 plot 한 것으로서 가령 연료극의 조성을 변화시켰을 때 임피던스의 결과에서 Ni함량이 40vol%보다 많아질수록 분극저항이 크게 증가하는 경향을 알 수 있고, 특성을 예측할 수 있다.

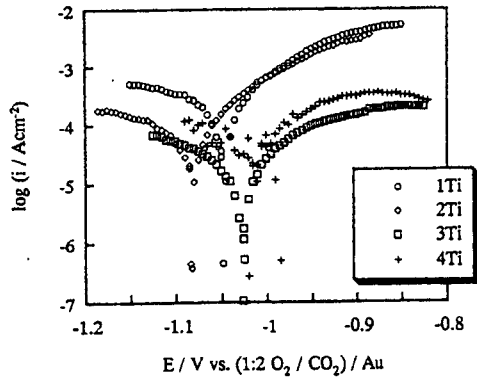


그림1 Fe-Cr/Ti 합금의 분극특성
Fig.1. Polarization curves of Fe-Cr/Ti alloy

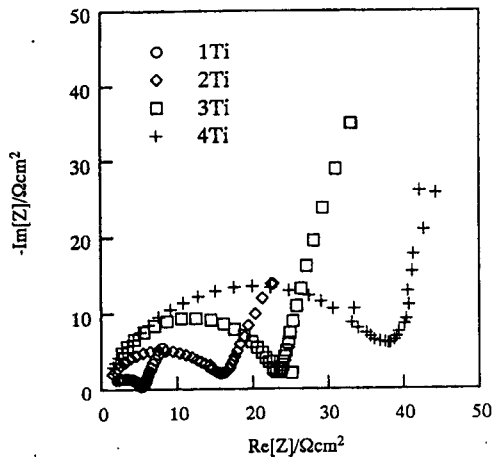


그림2 Fe-Cr/Ti 합금의 임피던스 스펙트라
Fig.2. EIS spectra of Fe-Cr/Ti alloy

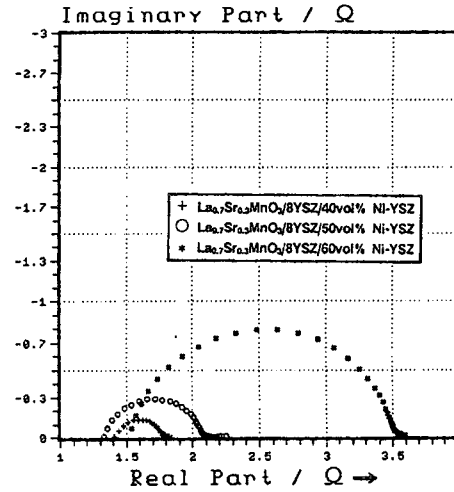


그림3 연료극층의 임피던스 특성
Fig.3. Impedance plot of anode/electrolyte.

4. 결 론

임피던스법을 사용하여 MCFC 분리판 합금의 내식성을 조사한 결과, Ti를 첨가함에 따라 내식성의 향상을 확인하였다.

그리고 SOFC의 연료극 임피던스를 측정된 결과, Ni함량이 40vol %보다 많아질수록 분극저항이 크게 됨을 알 수 있었다.

참고 문헌

- [1] Leo J.M.J.Blomen and Michael N.Mugerwa, "Fuel Cell Systems", Plenum, pp.465-489, 1993
- [2] N.Q.Minh and T.Takahashi, "Science and Technology of Ceramic Fuel Cell", Elsevier, pp.147-161, 1995
- [3] Dokiya et al, "Solid Oxide Fuel Cells", The Electrochemical Society, pp.639-778, 1995
- [4] K.Kordes and G.Simader, "Fuel Cells and Their Applications", VCH, 1996
- [5] G.Y.Kim et al, "Fabrication and Characteristics of Unit Cell for SOFC", Florida, 1996 Fuel Cell Seminar, 11, 1996