

고체산화물 연료전지의 공기극 박리 현상에 관한 연구

박 광진¹⁾, 배 중면²⁾

Study on the cathode delamination of solid oxide fuel cell

Kwangjin Park, Joongmyeon Bae

Abstract : In this study, the performance degradation of SOFC single cell caused by the delamination between a cathode and an electrolyte is investigated. As the delamination rate increases, the voltage sharply decreases due to the decrease of reaction sites and losses increase. The current is concentrated to the intact area so that the current density is increased and the ohmic loss and the activation loss become higher. Most part of loss is due to the ohmic loss of electrolyte.

Key words : Performance degradation (성능 감소), Cathode delamination (공기극 박리), SOFC (고체 산화물 연료전지), Ohmic loss (옴 저항 손실), Activation loss (활성화 전압 손실)

기호 설명

An	: 연료극
Ca	: 공기극
El	: 전해질
F	: Faraday 상수 (96485 C/mol)
i	: 전류 밀도 (A/cm^2)
i_o	: 교환 전류 밀도 (A/cm^2)
j	: 전류 밀도 (A/cm^2)
n	: 이온 개수
P_0	: 전체압력(bar)
P_i	: 분압(bar)
pr	: 생성물
R	: 기체 상수 (8.314 J/mol/K)
R_s	: 저항 ($ohm \cdot cm^2$)
R_i	: 전해질 저항 ($ohm \cdot cm^2$)
R_a	: 연료극 저항 ($ohm \cdot cm^2$)
R_c	: 공기극 저항 ($ohm \cdot cm^2$)
re	: 반응물
r	: 반응 장소
T	: 온도 (K)
V	: 전압 (V)
σ	: 전기전도도(W/m/K)
η_{act}	: 활성화에너지 손실 (V)
η_{ohm}	: 저항 손실 (V)
η_{conc}	: 농도 손실 (V)
ϕ	: 전압 (V)

1. 서론

고체 산화물 연료전지 (SOFC, Solid oxide fuel cell)는 효율적이며 환경 친화적인 열병합 발전 시스템이다. 하지만 900°C 이상의 작동온도로 인하여 장시간 운전 시 많은 문제점이 발생된다. 따라서 온도를 중저온 영역 (600°C~700°C)으로 낮추려는 연구가 많이 진행되고 있다. 중저온으로 온도를 낮출 경우 저온에서도 산소의 산화 환원 반응을 위한 높은 촉매 활성도를 가진 Co계 열의 공기극 물질을 이용해야 한다. 하지만 Co계 열의 물질은 높은 산소 공격자 때문에 높은 열팽창 계수를 가지고 있다. 전해질 물질과 다른 열팽창 계수값을 가진 경우 장시간 운전 시 전극과 전해질의 계면에서 박리 현상이 발생되어 성능이 저감되게 된다. 장기 운전 시 발생하는 박리 현상에 의한 성능 감소에 대한 연구는 천천히 발생하는 현상이기 때문에 많은 연구가 진행되고 있지 않다.

본 연구는 전극과 전해질의 박리 현상에 의한 성능 변화를 전산 해석 모델을 이용하여 예측하였다.

1) 한국과학기술원 기계공학과
E-mail : ydmj79@kaist.ac.kr
Tel : (042)350-3085 Fax : (042)350-8207
2) 한국과학기술원 기계공학과
E-mail : jmbae@kaist.ac.kr
Tel : (042)350-3045 Fax : (042)350-8207

2. 전산 해석 모델

단전지의 성능 예측을 위한 전산해석 모델은 기존 연구에서 많이 사용되는 식을 이용하였다. 본 연구에서는 중저온에서 많이 사용되는 세리아 계열의 전해질에서 발생하는 전기 전도도에 의한 전압 강하를 계산하기 위하여 아래 식 (1)을 이용하였다.

$$J_e = \left(\frac{P(-)}{\exp\left(\frac{-4RT}{F(V_s + j_s R_s)}\right)} \right)^{\frac{1}{4}} \cdot j_i \cdot \frac{\exp\left(\frac{F}{RT}(V_s - j_i(R_i + R_e + R_c)) - 1\right)}{1 - \exp\left(\frac{-F}{RT} j_i R_i\right)} \quad (1)$$

식(1)과 관련된 자세한 내용은 참고 문헌을 통해 확인할 수 있다. 식에서 사용되는 셀의 두께 및 저항 값을 실제 측정된 값을 이용하였다. IV 특성 곡선을 위하여 식(2)를 이용하였다.

$$V = V_{therm} - \eta_{ohm} - \eta_{act} - \eta_{con} \quad (2)$$

식 (1)을 통하여 계산되는 전해질의 전기 전도도에 의한 세는 전류를 각 전압 강하에 적용하였다. 저항 손실은 전자가 전극을 통과하거나 이온이 전해질을 통과할 때 발생하는 전기적 저항에 의한 손실이다. 저항 손실은 전극 및 전해질에서 모두 발생할 수 있지만 전해질을 통과하는 이온으로 인한 저항이 전극을 통과하는 전자로 인한 저항보다 더 크기 때문에 본 논문에서는 이온전도에 의한 전기저항만을 고려하였다. 음 저항에 의한 전압 강하는 식 (3)을 이용하여 계산할 수 있다.

$$\eta_{ohm} = R_s \times (i + i_{leak}) \quad (3)$$

R_s 는 앞선 실험의 임피던스를 이용한 저항 측정값을 이용하였다. 전기화학반응이 일어나기 위해서는 활성화 에너지를 활용하여 에너지 장벽을 넘어야한다. 이 과정에서 발생하는 에너지 손실이 활성화 손실이며 Butler-Volmer 식을 통해 계산할 수 있다. Butler-Volmer 식은 복잡한 계산을 필요하기 때문에 가정을 통해서 Tafel 식과 선형전류전위관계로 나타낼 수 있다. 활성화 손실이 높은 영역(0.28V)에서는 Butler-Volmer 식의 두 번째 항이 첫 번째 항보다 아주 작기 때문에 두 번째 항을 무시할 수 있다. 그러므로 높은

활성화손실 영역에서는 식(4)와 같이 Tafel 식을 사용할 수 있다.

$$\eta_{act} = \frac{2RT}{nF} \sinh^{-1} \left(\frac{i + i_{leak}}{2i_o} \right) \quad (4)$$

i_o 는 반전지를 통해 얻은 값을 사용하였다. 가스가 삼상계면까지 확산되지 못하여 발생하는 전압 강하는 식 (5)를 이용하여 계산하였다.

$$\eta_{con} = -\frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{P_{re}^r \cdot P_{pr}}{P_{re} \cdot P_{pr}^r} \right) \quad (5)$$

P_{re} 와 P_{pr} 는 각각 반응물과 생성물의 분압을 나타낸다. 분압 계산은 Knudsen 확산과 Binary 확산을 모두 고려하여 계산하였다.

그림 1은 전산 해석 모델을 위한 셀 구조를 나타낸다. 셀은 다른 유동 효과나 집전 효과 및 온도 효과를 배제할 수 있는 버튼셀 구조를 택하였다.

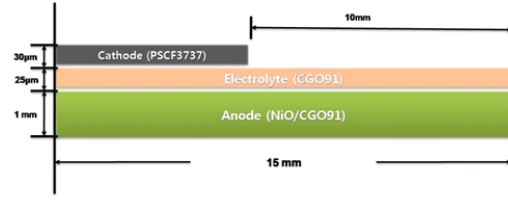


Fig. 1 Schematic description of cell

Table 1 SOFC single cell

Material	Anode	Ni/CGO91
	Electrolyte	CGO91
	Cathode	PSCF
Thickness	Anode	1 mm
	Electrolyte	25 μm
	Cathode	30 μm

Table 2 Calculation based parameters

Temperature (K)	873
Pressure (atm)	1.0
Exchange current density of anode (A/m ²)	
Exchange current density of cathode (A/m ²)	
Porosity (%)	30
Tortuosity	6

표 1은 본 모델 해석을 위해 사용된 SOFC의 구조 및 물질에 대하여 나타내고, 표 2는 계수 값을 나타낸다. 대부분의 계수는 문헌과 앞선 실험을 통하여 얻은 값을 사용하였다.

3. 검증 및 결과

그림 2은 전산 해석을 이용한 모델과 실험에서 얻은 IV 특성 곡선을 나타낸다. 개회로 전압(Open circuit voltage, OCV)가 열역학적 OCV보다 낮다. 이는 누출 전류에 의한 것이다. 외부 인가 전류가 증가할수록 누출 전류가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 전해질 내에 존재하는 공격자들이 전류가 인가됨에 따라 이동되는 산소 이온에 의해 채워지기 때문이다. 이러한 이유 때문에 세리아 계열의 전해질을 이용하여도 OCV가 낮지만 높은 전력 밀도를 얻을 수 있는 것이다. 전산 해석을 통한 모델에서도 이러한 점을 반영하였다. 모델과 실험을 통해 측정된 IV커브가 매우 잘 일치하는 것을 확인할 수 있다.

그림 3는 공기극과 전해질의 박리현상에 따른 셀 내부의 전류 흐름을 나타낸다. 박리현상이 50% 진행되었을 경우 전류가 남아 있는 공기극으로 몰리는 것을 알 수 있다. 공기극 박리가 발생되면 2가지 요인에 의해 전압 강하가 발생된다. 첫째는 산소의 산화환원 반응이 일어나는 반응면적이 감소하게 된다. 따라서 단위 면적에서 반응하는 산소 분자의 개수가 상승하게 되면서 농도에 의한 손실이 증가하게 된다. 둘째는 전류가 집중되면서 활성화 손실 및 옴 저항 손실의 증가에 의한 성능 감소이다. 따라서 전압 강하가 크게 발생된다.

그림 4은 공기극의 박리에 따른 IV 변화를 나타낸다. 저전류 영역에서 고전류 영역으로 갈수록 성능 차이가 커진다. 인가되는 전류가 증가하면서 남아 있는 좁은 영역으로 몰리는 산소이온의 농도가 상승하게 된다. 산소이온 농도의 증가는 전류밀도의 상승을 의미하며 이는 활성화 손실 및 농도에 의한 손실보다 옴 저항에 의한 손실 증가로 더 큰 전압 차이를 보이게 되는 것이

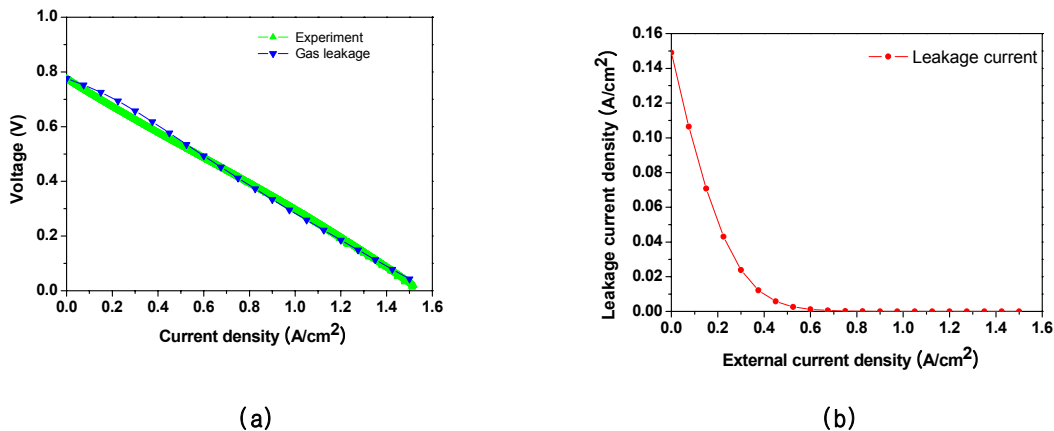


Figure 2. (a) Comparison between experiment I-V curve and simulated I-V curve at 600°C (b) Model-predicted electronic leakage current density through the CGO91 electrolyte as a function of external circuit current density

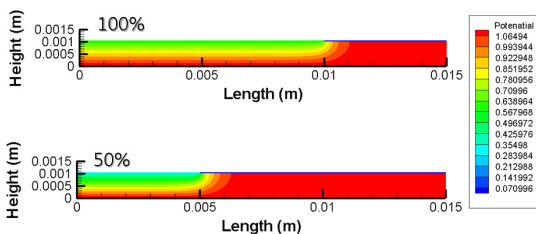


Figure 3. Model-predicted electronic leakage current density

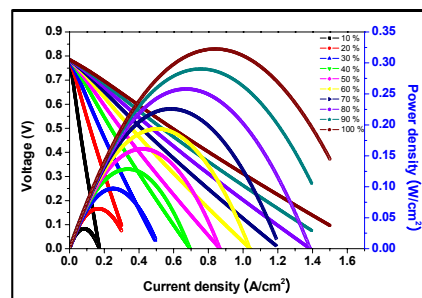


Figure 4. Model-predicted electronic leakage current density

다. 다시 말해 동일한 전류를 SOFC에인가 하더라도 실제 공기극의 접촉 면적에 의한 전류 밀도가 상승하게 되어 성능이 급격하게 감소하게 되는 것이다.

4. 결 론

열팽창 계수의 차이에 의한 공기극의 박리현상이 성능 감소에 미치는 영향에 대하여 연구를 수행하였다. 공기극 박리 현상은 부분적 전류 밀도의 상승을 통하여 활성화 전극 손실, 농도에 의한 전압 강하 및 음 저항에 의한 전압 강하에 의해 성능이 감소하게 된다.

후 기

본 연구는 “원자력수소생산 시스템을 위한 고온 전기분해 전해조 기술개발 및 고온 증기 부식 실험” 과제 지원을 받아 수행된 연구 결과입니다. 이에 감사드립니다.

References

- [1] S. Hashimoto et al., 2005, Solid State Ionics, 176, 1013-1020
- [2] L. Minervini et al., 1999, Solid State Ionics, 116, 339-349
- [3] Y. Hsiao et al., 1997, Solid state ionics, 98, 33-38
- [4] J. Bae, et al., Unite States Patent, Pub No. US 2009/0029218 A1
- [5] B. Todd et al., 2002, Journal of Power Sources, 110, 186-200
- [6] T. Suzuki et al., 2006, Journal of Power Sources, 160, 73-77
- [7] B. Steele, 2000, Solid State Ionics, 129, 95-110
- [8] V. Gil, et al., 2007, Journal of European Ceramic Society, 27, 4205-4209
- [9] J. Kim, et al., 2001, Solid State Ionics, 143, 379-389
- [10] Y. Mizutani, et al., 2006, Journal of Alloys and Compounds, 408-412, 518-524