

Mechanical and Electrical Performance of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells during Thermal Cyclic Operation

Su-Yong Yang, Jae-Keun Park, Taehee Lee, Jung-Dae Yu, Young-Sung Yoo,[†] and Jin-Woo Park*

Strategic Technology Laboratory, Korea Electric Power Research Institute, Daejeon 305-380, Korea

*Daesung Industrial Co., Ltd., Seoul 110-300, Korea

(Received August 6, 2006; Accepted September 15, 2006)

열 사이클에 따른 고체산화물 연료전지의 기계적 및 전기적 특성

양수용 · 박재근 · 이태희 · 유정대 · 유영성[†] · 박진우*

한국전력공사 전력연구원 전략기술연구소

*대성산업(주) 연구개발실

(2006년 8월 6일 접수; 2006년 9월 15일 승인)

ABSTRACT

Mechanical and electrical performance of anode-supported SOFC single cells were analyzed after thermal cyclic operation. The experiments of thermal cyclic cell-operation were carried out four times and performance of each cell was measured at different temperatures of 650, 700, and 750°C, respectively. As increasing the number of thermal cycle test, single cells showed poor I-V characteristics and lower 4-point bending strength. The anode polarization was also measured by AC-impedance analysis. The observation of the microstructure of the anodes in single cells proved that the average particle size of Ni decreased and the porosity of anode increased. It is thought that the thermal cycle caused the degradation of performance of single cells by reducing the density of three-phase boundary region.

Key words : SOFC, Anode-support, Thermal cycle, Degradation, Three-phase boundary

1. 서 론

연료전지는 수소 또는 화석연료로부터 전기화학적인 전지반응을 통하여 직접적으로 전기를 얻는 장치를 일컫는다. 따라서 연료로부터 연소반응 없이 1차 에너지변환과정(전기화학적 전지반응)만으로 전기에너지를 얻을 수 있어 이론적으로는 가장 효율적인 발전장치로 알려져 있다. 이런 연료전지의 종류는 알칼리형(AFC, Alkaline Fuel Cell)과 인산형(PAFC, Phosphoric Acid Fuel Cell), 고분자형 연료전지(PEMFC, Proton Exchange Membrane Fuel Cell) 그리고 직접메탄올 연료전지(DMFC, Direct Methanol Fuel Cell)등과 같이 비교적 저온(약 250°C이하)에서 동작되는 저온형 연료전지와 약 500°C 이상의 온도에서 동작하는 고온형 연료전지로 나눌 수 있다. 고온형 연료전지는 작동온도가 높아 상대적으로 고효율의 특징과 배기가스의 배열을 이용할 수 있는 장점이 있으며, 또한 백금(Pt)전극이 아닌 고온에서 사용가능한 비귀금속계(주로 Ni금속)

전극을 이용하므로 비용적인 면에서나 규모면에서 연료전지를 이용한 분산형(대형) 발전시스템으로의 개발이 기대되고 있는 실정이다.^{1,2)} 이중 제 3세대 연료전지라 불리는 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs)는 셀을 구성하는 기본요소인 전해질 및 전극이 모두 내열성이 우수한 세라믹으로 구성되어 있으며 다른 연료전지에 비해 상대적으로 넓은 온도범위에서 작동하는 장점을 갖고 있다.^{3,4)} 이중 연료극(음극, anode) 지지체형 구조(anode-supported)를 가지는 평판형 SOFC는 매우 얇은 두께(약 20 μm)의 전해질 막을 연료극 지지체에 입힌 형태로서 종전의 전해질 지지체형 구조보다 낮은 온도(700~800°C)에서 작동이 가능할 뿐만 아니라 값싼 금속 연결재(분리판)의 사용이 용이한 것으로 보고되고 있다.^{5,6)} 하지만 스택(stacks)으로 구성 시 성능저하는 단전지 및 스택 구성 요소의 열화거동과 밀접한 관계를 가지며,⁷⁾ 특히 단전지의 관점에서는 운전 중 연료극의 NiO-YSZ 미세구조 변화가 성능에 미치는 영향이 클 것으로 여겨지나 이에 대한 연구는 미미한 실정이다. 또한 SOFC 스택의 성공적인 가동을 위하여서는 단전지 또는 스택의 열 사이클 거동과 이의 성능에 미치는 영향에 관한 연구가 반드시 필요로 하게 된다. 이에 본 연구에서는 기존에 널리 사용되고

[†]Corresponding author : Young-Sung Yoo
E-mail : yungsung@kepri.re.kr
Tel : +82-42-865-7555 Fax : +82-42-865-7804

있는 NiO-YSZ 연료(음)극 소재를 이용하여 소위 연료극 지지체형 SOFC를 제작하고,^{8,9)} 이러한 단전지를 열사이클 운전중에 그 기계적 및 전기적 특성을 분석함으로써 연료극 지지체의 미세구조와 성능 변화를 살펴보았다.

2. 실험 방법

연료극(anode) 재료로 NiO(Alfa사, 99.9%)와 8 mol%이트리아가 첨가된 지르코니아(Tosho사, TZ-8YS)분말을 출발 물질로 사용하였다. NiO와 TZ-8YS분말을 6:4의 비율로 칭량한 뒤 24시간 습식불밀 하였으며 이때 소결체의 개기공율(open porosity)을 증가시킬 목적으로 graphite분체를 24 vol% 첨가하였다. 혼합된 slurry는 건조시켜 일축가압 방법으로 성형한 후 1400°C에서 1시간 동안 열처리하였으며 이러한 가소결된 연료극 지지체 위에 YSZ를 슬러리 코팅방법으로 올린 후 1550°C에서 1시간 동안 최종 소결하였다. 공기극(cathode) 물질인 LSCF(La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})를 YSZ전해질이 코팅된 시편에 스크린 프린트한 후 1100°C에서 1시간 열처리하여 단전지를 제조하였다. 단전지의 성능 평가를 위하여 Fig. 1에 나타난 장치에 단전지를 장착한 후 연료극에는 질소 50 cc/min, 공기극은 100 cc/min의 공기를 흘려주며 650°C까지 승온하였다. 운전온도에 도달 후 연료극쪽에 수소가스를 50 cc/min를 30분정도 흘려준 후 수소가스 100 cc/min와 공기극쪽에 공기를 250 cc/min으로 바꾸어 각각 흘려주며 약 1시간 동안 환원시킨 후 특성을 측정하였다. 열사이클 실험 시 열사이클 횟수는 1, 2 및 4회로 하였으며 650°C, 700°C, 750°C

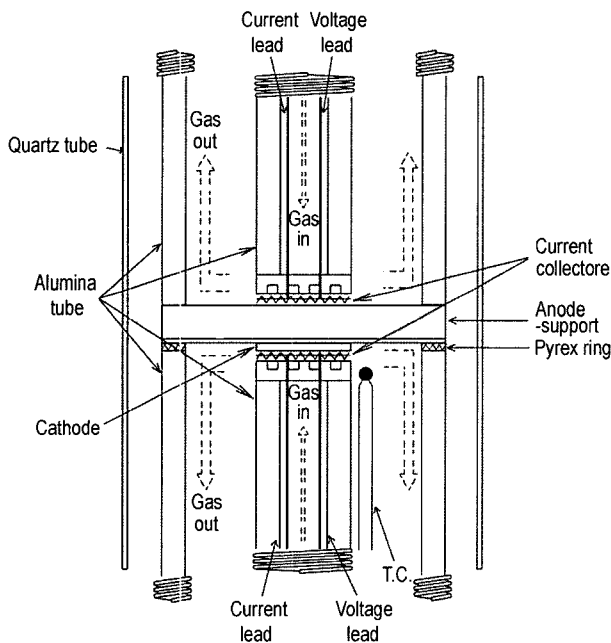


Fig. 1. Schematic drawing of the test cell configuration.

각 온도에 따라 전류-전압특성 및 교류 임피던스분석을 수행하였다. 또한 시편의 기계적 강도측정(4점 곡강도)을 위해서 인스트론(Instron 5567)을 사용하였으며 이에 사용되는 측정 치구는 아래 스패ن(span) 거리 24 mm, 위쪽 스패んの 거리 8 mm로 하였다. 측정 시편의 넓이는 3.0 mm 이하로 두께는 약 1.6 mm 길이는 30 mm로 하여 #4000 샌드페이퍼로 표면 연마 가공하였으며 각각의 시편을 3회 이상 반복 실험하여 평균 강도값을 측정하였다. 또한 전기적 기계적 특성을 평가한 후에는 광학현미경, 주사전자 현미경(SEM) 및 조성분석(EDS)을 이용하여 연료극의 미세구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 1, 2 및 4회 열사이클 한 시편의 온도에 따른 전류-전압(I-V) 특성 결과이다. 여기서 1회라 함은 제조된 SOFC 단전지를 Fig. 1에서와 같은 성능 측정장치에 장착하여 초기 650°C에 도달한 후 연료(음)극 쪽의 가스를 질소에서 수소분위기로 전환하여 연료(음)극 지지체의 NiO 성분을 Ni 금속으로 환원시켜 성능 측정(I-V특성)을 한 경우이다. 또한 Fig. 2에서의 전압 값은 작동온도인 650°C, 700°C 및 750°C로 각각 승온하여 연료극의 수소유량을 100 cc/min로 공기극 쪽의 유량은 250 cc/min로 30분이상 유지하여 안정된 후에 측정한 I-V특성 값이다. 특히 성능 평가 후 각각의 셀은 부하를 제거한 상태 즉, 개회로 전압(OCV, Open Circuit Voltage) 상태로 500°C까지 냉각시킨 후 연료극 쪽의 가스를 질소분위기로 전환하여 상온까지 냉각하였다. 이러한 셀 시편을 절단하여 표면 연마한 후 기계적강도 및 미세구조분석을 수행하였으며, Fig. 3에서 2회 및 4회라 함은 기계 가공 전 앞서 설명한 셀운전 및 I-V특성 분석을 2회까지 또는 4회까지 수행한 경우이다. Fig. 2에서와 같이 본 연구에서 개발한 단전지의 경우, 1회(최초) 운전 시 650°C에서 최대전력밀도(Pmax)는 424 mW/cm²이었고, 700°C에서는 725 mW/cm² 그리고 750°C에서는 1132 mW/cm²의 값을 보였다. 반면에 2회 운전 시에는 650°C에서 최대전력밀도는 351 mW/cm²로 83% 수준으로 떨어졌음을 알 수 있다. 700°C에서는 626 mW/cm²로, 750°C에서는 1031 mW/cm²로 각각 86%, 91%로 상대적으로 줄어드는 경향을 보였다. 또한 4회까지 운전시 최대전력밀도는 650°C에서 325 mW/cm²로 1회 운전 시(650°C)보다 76% 수준으로 떨어졌으며, 700°C에서는 536 mW/cm²로, 그리고 750°C에서는 811 mW/cm²로 1회 운전 시 보다 74%, 71%로 최대전력밀도가 떨어졌음을 알 수 있었다. 이로부터 열사이클의 횟수가 1, 2 및 4회로 증가할수록 최대전력밀도는 감소하여 1회 평균 15% 내외의 비율로 횟수가 증가될수록 직전성능에 비해 점차적으로 감소함을 알 수 있었다.

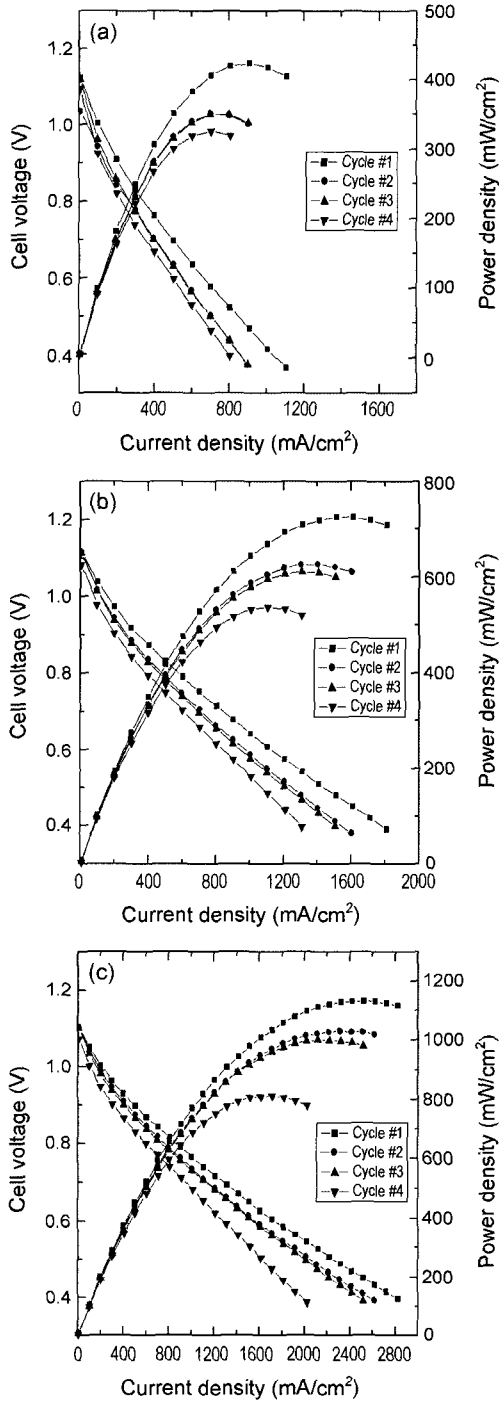


Fig. 2. Performance of thermal cycled cells using hydrogen as a fuel at (a) 650°C, (b) 700°C, and (c) 750°C.

Fig. 2(c)에서와 같이 최대전력밀도 값이 큰 폭으로 감소함을 보이는 750°C의 시편에 대해서 열사이클 횟수에 따른 기계적 특성을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서는 단전지의 전지 성능 측정 전 소결체 시편의 곡강도와 승온 후 수소분위기에서 환원되어 정상 운전(I-V 측정 등)되고난 후 상온까지 냉각하거나 혹은 이의 열사이클 횟수를 4회까

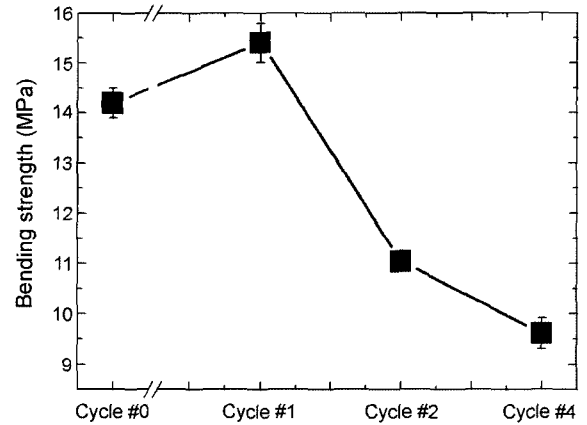


Fig. 3. Four-point bending strength of single cells after each thermal cycle.

지 증가시킨 시편의 곡강도 값에 차이가 있음을 알 수 있다. Fig. 3에서와 같이 소결체 시편(0회)의 평균 강도값은 14.24 MPa±0.2, 1회 열사이클 한 시편은 15.41 MPa±0.3, 2회 열사이클 시편은 11.04 MPa±0.2, 4회 열사이클 시편은 9.98 MPa±0.3로 측정되었다. 특히 소결체 시편보다 1회 열사이클 한 시편의 강도값이 높은 것을 알 수 있는데, 이것은 1차 승온 시 수소분위기에서 in-situ로 NiO산화물이 Ni로 환원되면서 전형적인 금속세라믹 복합체가 되어 상대적으로 세라믹스에서 보다 강도가 증진된 것으로 여겨진다. 반면에 2, 4회로 열 사이클 횟수가 증가할수록 강도는 오히려 감소하는 것으로 측정되었다. 이는 Fig. 2(c)에서 I-V 특성값 혹은 최대전력밀도 값의 감소와 밀접한 관련이 있는 것으로 생각된다.

한편 이러한 전류-전압(I-V) 특성 측정 시 성능 손실과 강도 값의 감소 원인을 살펴보고자 교류(AC) 임피던스 분석법을 이용하여 열사이클 운전에 따른 단전지의 분극 저항 값의 변화를 분석하였다(Fig. 4). Fig. 4에서의 임피던스 arc는 1, 2 및 4회 열사이클 한 시편의 임피던스 분석결과로써 대략적으로 크게 2개의 반구로 나타났으며 고주파 영역의 왼쪽 반구 절편 값은 내부저항(R_0)으로 여겨지며 두개의 반구 반지름 값은 각 전지의 분극저항과 관련이 있다고 알려져 있다.¹⁰⁾ 이러한 분극저항은 주파수에 따라 1000 Hz 주파수 영역을 대변하는 저항성분은 연료극 분극 저항(R_1)에 해당하며 100 Hz 주파수 영역의 저항성분은 공기극 분극 저항(R_2)성분, 그리고 10 Hz이하 영역의 저항성분은 전극을 통한 기체 확산에 의한 저항성분(R_3)으로 보고되고 있다.¹⁰⁾ 따라서 Fig. 4에서는 약 1000 Hz 대와 100 Hz대의 주파수 영역을 가짐으로써 연료극 분극 저항 성분과 공기극 분극저항 성분으로 구분되는 것으로 여겨진다. 또한 각각의 온도에서 열사이클 실험 후의 임피던스 분석결과를 Table 1에 나타내었다. 열사이클 횟수가 증가 할수록 R_0 , R_2 성분의 변화는 미미한 반면 상대

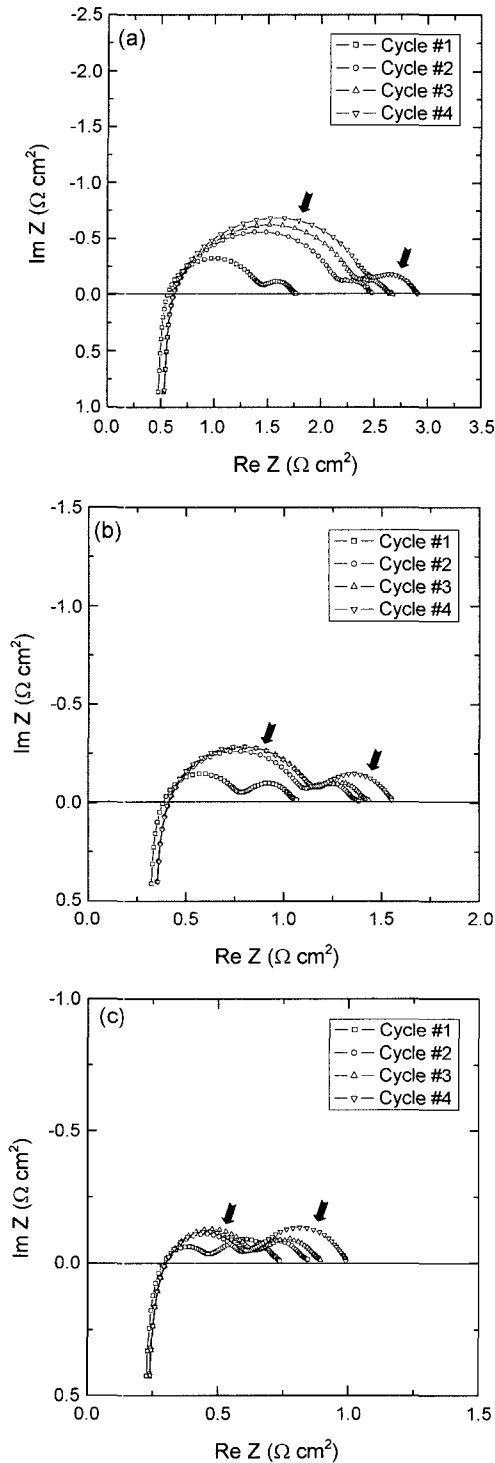


Fig. 4. Comparison of AC-impedance measurements at (a) 650°C, (b) 700°C, and (c) 750°C.

적으로 R_1 성분은 변화의 폭이 큰 것으로 나타났다. 즉 연료극 분극저항(R_1)이 분극저항(R_p)손실에 미치는 영향이 큰 것으로 나타났다.

이러한 열사이클 횟수 증가에 따른 연료극의 분극저항

Table 1. Impedance Characteristics of Single Cells at 650°C, 700°C, and 750°C after Thermal Cycle

	R_0 (Ωcm^2)	R_1 (Ωcm^2)	R_2 (Ωcm^2)	R_p (Ωcm^2)
650°C	1 cycle	0.56	0.90	0.30
	2 cycle	0.62	1.58	0.28
	4 cycle	0.61	1.73	0.33
700°C	1 cycle	0.38	0.41	0.28
	2 cycle	0.41	0.71	0.26
	4 cycle	0.41	0.76	0.26
750°C	1 cycle	0.29	0.18	0.27
	2 cycle	0.29	0.30	0.25
	4 cycle	0.30	0.35	0.25

성분 변화를 미세구조적으로 확인하고자 열사이클 전후의 연료극 미세구조를 광학 현미경으로 관찰하여 Fig. 5에 나타내었다. 소결체 시편 (a)는 Ni와 YSZ입자들의 입계면이 분명치 않아 입자크기를 측정할 수 없었다. 하지만 1회 열사이클 한 시편 (b)는 Linear intercept법에 의해 Ni의 평균 입경은 7.2 μm 이고 YSZ의 평균 입경은 7.9 μm 이었으며, 기공의 평균 크기는 11.0 μm 로 측정되었다. 또한 4회 열사이클 한 시편 (c)에서는 Ni의 평균 입경은 6.7 μm 이고 YSZ의 평균 입경은 9.0 μm 이었으며, 기공의 평균 크기는 11.4 μm 로 측정되었다. 따라서 열사이클 횟수가 증가할수록 Ni 평균 입경의 크기는 작아지는 반면 YSZ 평균 입경의 크기와 기공의 평균 크기는 커지는 것을 확인할 수 있었다. 이때 Ni 입자와 YSZ 입자의 구분은 Fig. 7에 나타난 조성 분석(EDS)의 결과를 통하여 상대적으로 작은 크기의 입자가 Ni이며 큰입자가 YSZ라는 것을 확인할 수 있었다. 한편, Fig. 6은 소결체(a) 및 1회(b), 4회(c) 열사이클 한 시편의 파단면을 주사전자 현미경(SEM)으로 관찰한 결과이다. (a)는 입내파괴(intra-granular fracture)를 보여주는 반면 (b)와 (c)는 입계파괴(inter-granular fracture)의 경향이 증가함을 관찰할 수 있었다. 또한 Fig. 6(b)와 (c)에서 열사이클의 횟수가 증가함에 따라 Ni의 평균 입경의 크기가 감소하는 것을 확인할 수 있었으며 또한 Ni와 YSZ와의 입계면 사이에 균열이 발생되었는데 이로 인해 입내파괴보다는 입계파괴로 절단면이 생성된 것으로 여겨진다.

따라서 Fig. 2 및 3에서와 같이 열사이클 횟수가 증가함에 따른 셀의 I-V 특성 혹은 최대출력밀도 값의 감소는 열사이클 운전시 NiO 입자의 Ni로의 환원과 냉각 시 Ni입자의 산화반응에 의해 표면에서 NiO입자의 생성이 반복되면서 재결정에 의한 Ni의 평균 입경감소에 따른 것으로 보여진다. 이것은 최초 Ni-YSZ복합체에서 Ni와 YSZ의 입자계면에서 생성되었던 반응점 소위 3상계면(TPB,

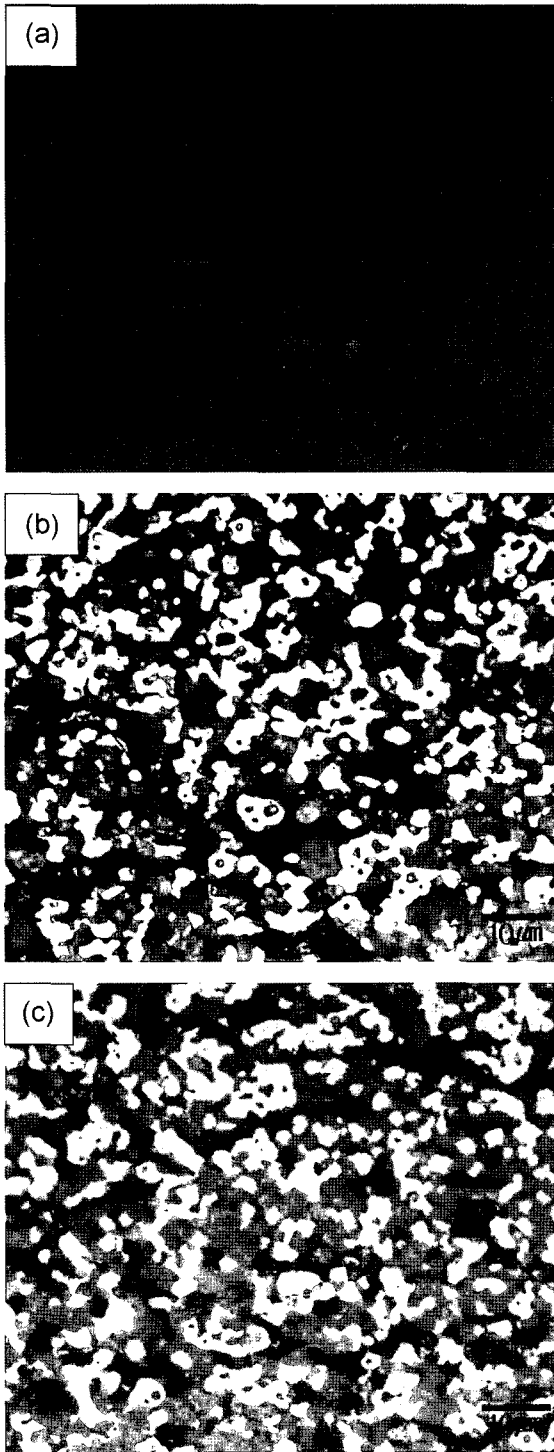


Fig. 5. Optical micrographs of the anode-supports: (a) Cycle#0, (b) Cycle#1, and (c) Cycle#4.

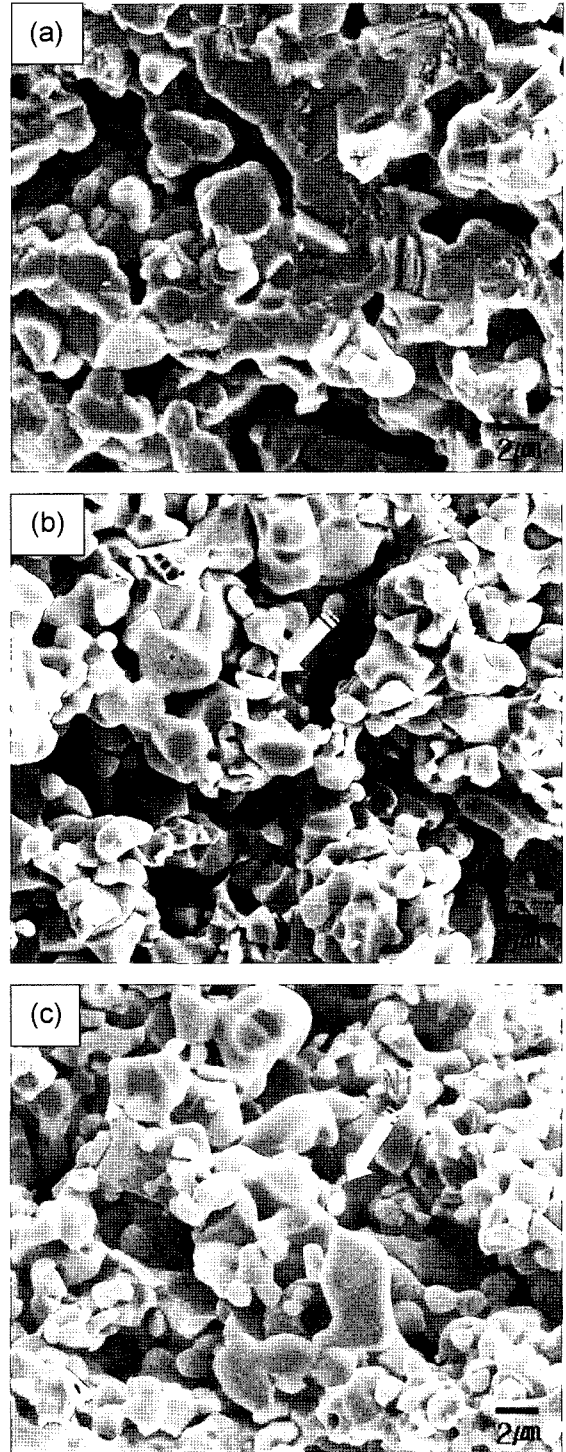


Fig. 6. SEM micrographs of the anode-supports: (a) Cycle#0, (b) Cycle#1, and (c) Cycle#4.

Turple Phase Boundary)¹¹⁾의 감소와 관련된 것으로 판단된다. 이에 따라 Fig. 4에서와 같이 SOFC 단전지의 연료극의 분극저항을 상승시켜 4회까지 열사이클한 시편의 경우 초기 I-V 특성보다 70% 수준으로의 감소를 보인 것으로

판단된다. 따라서 단전지의 열사이클 특성 향상을 위하여서는 Ni-YSZ 복합체에서 Ni 입자의 산화-환원에 따른 미세구조의 열화를 최소화하는 것이 필요할 것으로 여겨진다.

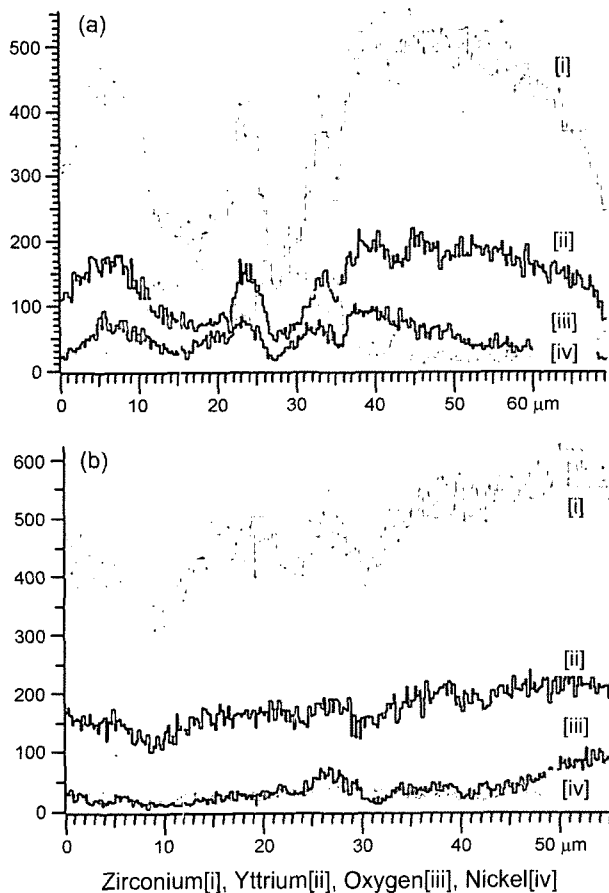
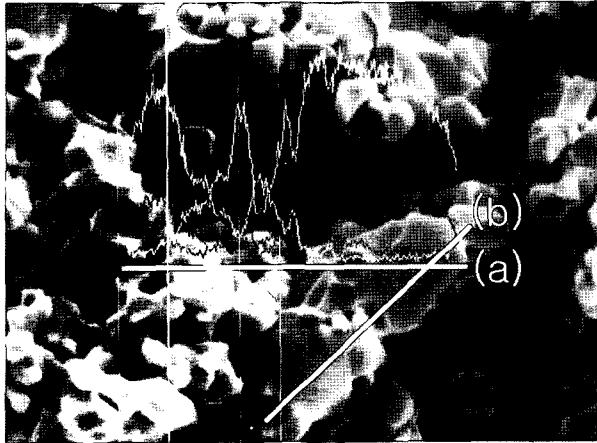


Fig. 7. EDS analysis of the fractured surface of anode support.

4. 결 론

연료극 지지체형 SOFC 단전지의 열사이클 특성 측정 실험을 통하여 단전지의 기계적 및 전기적 특성의 변화를 살펴보았다. 단전지의 전류-전압 특성은 열사이클 횟수가 1, 2, 4회로 증가할수록 최대전력밀도 값이 감소하는 경향을 나타내었으며 4점 곡강도 값도 열사이클 횟수에 따라 점차 낮아지는 경향을 나타내었다. AC 임피던스

분석의 결과는 열사이클 횟수가 증가함에 따라 연료극의 분극저항이 점차 커지는 것으로 나타났으며 이러한 결과는 미세구조 분석의 결과를 토대로 열사이클 횟수의 증가에 따라 연료극에 포함된 Ni의 산화/환원반응에 기인한 것으로 추정되는 Ni의 평균 입경의 감소와 미세균열의 발생 등에 의해 3상계면(TPB, Triple Phase Boundary)의 밀도가 감소되기 때문인 것으로 해석되었다.

Acknowledgment

본 연구는 산업자원부 연료전지 핵심원천기술 개발사업(2004-00486)과 에너지관리공단 신재생에너지 기술개발사업(2003-N-FC02-P-01)의 지원으로 수행되었음을 밝힙니다.

REFERENCES

1. B. C. H. Steele and A. Heinzel, "Materials for Fuel Cell Technology," *Nature*, **414** [15] 345-52 (2001).
2. O. Yamamoto, "Solid Oxide Fuel Cells: Fundamental Aspects and Prospects," *Electrochemical Acta*, **45** 2423-35 (2000).
3. M. Kawano, K. Hashino, H. Yoshida, H. Ijichi, S. Takahashi, S. Suda, and T. Inagaki, "Synthesis and Characterization of Composite Particles for Solid Oxide Fuel Cell Anodes by Spray Pyrolysis and Intermediate Temperature Cell Performance," *J. Power Sources*, **152** 196-99 (2005).
4. Y. K. Lee and J. W. Park, "Mechanical and Electrical Properties of $\text{La}_{0.68}\text{Ca}_{0.32}\text{Cr}_{0.97}\text{O}_3$ for SOFC Applications," *J. Kor. Mater. Res.*, **7** [3] 180-87 (1997).
5. K. S. Lee, D. W. Seo, J. H. Yu, and S. K. Woo, "A Study on the Improvement of Strength in NiO-YSZ Porous Anode Material for Solid Oxide Fuel Cell(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **40** [3] 241-48 (2003).
6. T. Fukui, S. Ohara, M. Naito, and K. Nogi, "Performance and Stability of SOFC Anode Fabricated from NiO/YSZ Composite Particles," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23** 2963-67 (2003).
7. H. Moon, H. W. Lee, J. H. Lee, and K. H. Yoon, "Correlation between the Microstructure and the Electrical Conductivity of SOFC Anode, Ni-YSZ : II. Temporal Variation (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [12] 1140-45 (2000).
8. J. H. Lee, H. Moon, H. W. Lee, J. D. Kim, and K. H. Yoon, "Quantitative Analysis of Microstructure and Its Related Electrical Property of SOFC Anode, Ni-YSZ Cermet," *Solid State Ionics*, **148** 15-26 (2002).
9. H. Tagawa, D. Simwonis, F. Tietz, and D. Stover, "Nickel Coarsening in Annealed Ni/8YSZ Anode Substrates for Solid Oxide Fuel Cells," *Solid State Ionics*, **132** 241-51 (2000).
10. S. P. Yoon, J. H. Han, S. W. Nam, T. H. Lim, S. A. Hong, S. H. Hyun, and Y. S. Yoo, "Electrochemical Characteristics of Anode-supported Solid Oxide Fuel Cells," *J. Kor. Electrochemical. Soc.*, **4** [2] 58-64 (2001).
11. J. D. Kim, G. D. Kim, and J. A. Park, "The Effect of Particle Size Ratio of LSM-YSZ Powders on SOFC Cathode Properties(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [3] 227-32 (2000).