

평판형 SOFC 단전지 전극계면에서 발생하는 응력장에 관한 기초적 연구

박철준 · 권오현* · 강지웅**

부경대학교 대학원 안전공학과 · *부경대학교 안전공학과 · **대구한의대학교 보건학부
(2013. 3. 5. 접수 / 2013. 8. 22. 채택)

A Basic Study on the Stress Field in the Electrode Interface of the Planar SOFC Single Cell

Chul Jun Park · Oh Heon Kwon* · Ji Woong Kang**

Graduate School of Department of Safety Engineering, Pukyong National University

*Department of Safety Engineering, Pukyong National University · **Faculty of Health Science, Daegu Haany University

(Received March 5, 2013 / Accepted August 22, 2013)

Abstract : Recently, eco-friendly sources of energy by fuel cells that use hydrogen as an energy source has emerged as the next generation of energy to solve the problem of environmental issues and exhaustion of energy. A solid oxide fuel cell(SOFC) classified based on the type of ion transfer mediator electrolyte has actively being researched. However, the reliability according to the thermal cycle is low during the operation of the fuel cell, and deformation problem comes from the difference in thermal expansion coefficient between the electrode material, the components made of ceramic material is also brittle, which means disadvantages in terms of the strength. Therefore, in this study, considering the states of the manufacturing and operating of SOFC single cells, the stress analyses in the each of the interfacial layer between the anode , electrolyte and the cathode were performed to get the basic data for reliability assessment of SOFC. The obtained results show that von Mises stress according to the thickness direction on operating state occurred maximum stress value in the electrolyte layer. And also the stresses inside the active area on a distance of 1 μm from the electrode interface were estimated. Furthermore the evaluation was done for the variation of the stress according to the stage of the operation divided into three stages of manufacturing, stack, and operating.

Key Words : solid oxide fuel cell, thermal cycle, electrolyte, anode, cathode, thermal expansion coefficient, von Mises stress

1. 서론

신·재생에너지는 화석에너지가 사용되는 곳에 태양열, 지열, 풍력 그리고 조력 등 재생 가능한 에너지로 대체하는 분야와 기존의 화석연료와는 다른 새로운 에너지원의 개발하는 분야로 나누어 연구되고 있다. 이 중 친환경 에너지 자원으로써 지구표면물질의 약 70% 이상으로 구성된 수소를 에너지원으로 사용하는 연료전지는 환경문제와 에너지 고갈문제를 해결할 수 있는 차세대 에너지로 부각되고 있다.¹⁾ 연료전지에는 이온 전달 매개체인 전해질의 종류에 따라 분류된 고체 산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, 이하 SOFC라 한다)가 활발히 연구되고 있으며 약 60%에 이르는 높은 전기변환 효율을 가지며 다른 연료전지에 비해 복잡한 외부 연료 개질이 필요가 없는 친 환경적인 특성을 나타내고 있다. 또한 백금 등의 귀금속 전극 촉매를 사용하지 않고도 고온에서 작동 가능해 높은 효율과 폐열을 이용하는 열병합 발전형태가 가능하여 약 90%에 이르는 높은 열 병합 효율을 가지고 있다. 하지만 전지의 작동과정 중

열 사이클에 따른 신뢰성이 낮고 전해질과 전극 계면 간에 물리 화학적으로 안정성이 낮다. 또한 전극재료간의 열팽창계수 차이에서 오는 변형문제와 구성요소가 세라믹 재질로 되어있어 취성이 강해 강도측면에서의 문제 등 열적·기계적으로 단점을 가지고 있다. 국내에서는 1980년대 후반부터 SOFC 구성요소의 물성에 대한 기초연구가 이루어졌으며 원통형 및 평판형 SOFC 스택제조를 위한 연료극 지지체 개발에 관한 연구가 진행되고 있다²⁾. 오 등³⁾은 적층 평판형 SOFC 모듈의 제조 과정 중에서 채널 내 전해질의 소결 시 휨 현상을 평가하였지만 휨 현상 후 스택시 전지에 가해지는 기계적 하중과 작동온도에서 전극재료간의 변형은 고려하지 못하였다. 연료극 지지체식 SOFC의 기계적 및 전기적 특성을 평가한 최 등⁴⁾은 연료극에 첨가하는 기공형성제 첨가량의 변화를 통하여 형성된 미세구조를 관찰하고 기공율에 따른 연료전지의 전기적 성능 및 기계적 강도에 대해 분석하였지만 전지 구조적인 계면접착상태를 고려한 응력 집중 상태와 계면박리에 대해서는 연구하지 못하였다. 이상에서 언급한 바와 같이 현재 연료전지 관련

*Corresponding Author: Oh Heon Kwon, Tel: +82-51-629-6469, E-mail: kwon@pknu.ac.kr
Department of Safety Engineering, Pukyong National University, 365, Sinseon-ro, Nam-Gu, Busan 608-739, Korea

기술개발 연구 동향은 발전효율에 가장 큰 비율을 차지하는 전해질 및 스택기술 개발에 관한 연구로 편중되어 있고⁵⁻⁷⁾ SOFC 작동온도를 고려하여 스택성능출력에 크게 영향을 미칠 단전지의 작동 중 재료특성 및 전지 각 계면층에서의 변형상태에 의한 신뢰성 평가에 관한 연구는 거의 수행되고 있지 않는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 평판형 SOFC 단전지의 제조 상태를 고려하여 작동상태에서 연료극(anode), 전해질(electrolyte) 그리고 공기극(cathode)의 전극간 각 계면층에서의 응력해석을 수행하여 신뢰성 평가의 기초 자료를 얻고자 하는데 목적이 있다.

2. 수치해석 모델

2.1. 재료특성 및 해석 모델

해석대상은 일반적인 평판형 SOFC 단전지를 선정하였고 해석에 사용된 전극별 재료는 공기극 LSM/YSZ, 전해질 8 mol%YSZ 그리고 연료극은 Ni/YSZ인 세라믹재질이다. Table 1은 SOFC 재료의 물성치를 나타낸다.

SOFC의 각 전극별로 등방성 균질재이며 선형탄성거동을 하는 것으로 간주하였고 전지 크기는 대칭의 경계조건을 고려하여 1/4 영역을 해석대상으로 하였다. Table 2는 해석에 사용된 모델 크기를 나타내었다. 해석은 유한요소해석

Table 1. Materials of the anode, electrolyte and cathode⁸⁾.

	Anode(Ni-YSZ)	Electrolyte(8 mol%YSZ)	Cathode(LSM)
Young's modulus(GPa)	55	215	35
Poisson' ratio	0.17	0.32	0.25
Density(g/cm ³)	6.87	5.90	6.57
T.E.C(1/K)	12.5 × 10 ⁻⁶	10.8 × 10 ⁻⁶	11.2 × 10 ⁻⁶

Table 2. $\frac{1}{4}$ model size of the anode, electrolyte and cathode in SOFC.

	Anode	Electrolyte	Cathode
Width(mm)	50	45	45
Depth(mm)	50	45	45
Thickness(mm)	0.86	0.015	0.05

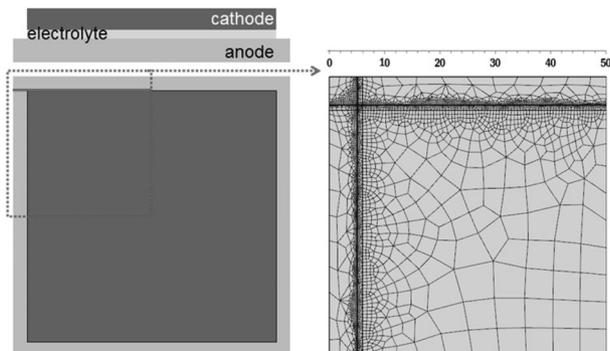


Fig. 1. One fourth FEM model.

사용프로그램인 COMSOL Multiphysics 3.4를 사용하였다.

Fig. 1은 해석에 사용된 요소모델을 나타내었다. 요소는 10절점 브릭 요소를 사용하였고 요소 수는 6068이다.

2.2. 해석영역 및 평가방법

SOFC 제조시의 열 변형 해석은 1300°C의 고온에서 재료가 소결되고 25°C의 상온으로 냉각되는 상태에 대해 해석을 수행한 결과 실제 전지의 최대변위를 측정된 값인 0.911 mm에 근접한 0.907 mm의 최대 변위가 발생하였다. 이후 스택 시 부하되는 하중을 상정하여 열 변형에 의해 발생하는 전극 간 전단응력으로 인한 변위를 0로 되돌리는데 필요한 약 33.345 N의 분포 하중을 상하좌우 대칭의 경계조건을 고려하여 연료극 아래면 전체에 +z방향으로 부가하였다. 이 상태에서 전지를 작동온도인 750°C로 상승시켜 해석을 수행하였다. 적층재의 경우 계면에서 박리나 손상이 발생할 우려가 크고 외력작용 시에 응력이 집중되어 취약부로 작용한다. 따라서 본 연구에서는 해석한 모델에 대해 전지의 두께방향과 계면을 따라서 발생하는 응력분포에 초점을 두었다. Fig. 2는 두께방향으로는 ①~⑦, 평면방향으로는 각도별로 (a)-(h)까지인 관심영역을 도식화하여 나타낸 그림이다.

각 전극에서 발생하는 응력분포를 알아보기 위하여 전지 두께방향에 따른 von Mises 응력값을 구하였다. 전극이 적층된 활성영역(active area) 경계 모서리를 ①로 나타내고 ①의 활성영역 경계선 x방향을 따라 10 mm, 20 mm 떨어진 곳을 ②와 ③으로 나타내었다. ①의 활성영역 경계선 y방향을 따라서는 10 mm, 20 mm 떨어진 곳을 ④와 ⑤로 나타내고 ①의 활성영역 내부 대각선방향으로 10 mm, 20 mm 떨어진 곳을 ⑥과 ⑦으로 나타내었다. 각 계면에서의 활성영역 내부의 위치에 따른 응력분포를 알아보기 위하여 계면

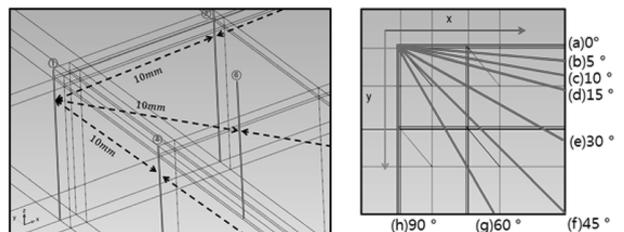
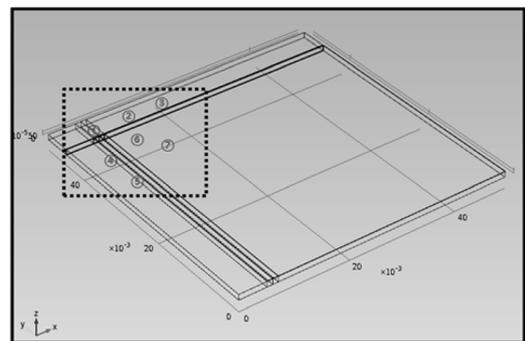


Fig. 2. Analyzed area.

을 2개의 층으로 나누어 총 4개의 층에 대하여 해석을 수행하였다. ①을 기준으로 활성영역 경계선 x방향을 0°로 두고 총 8개의 각도를 선정해 2 mm의 거리를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3(a), (b)는 전지 작동시의 두께 방향에 따른 von Mises 응력을 나타낸다. Fig. 3(a)는 전지 활성영역 경계선 x방향에서의 두께에 따른 응력을 나타낸다. ①, ② 그리고 ③위치에서 모두 유사한 경향을 나타내었고 연료극에서는 약 0.6 MPa, 전해질에서 약 1.59 GPa, 공기극에서는 약 83 MPa의 응력값을 나타내었다. ①은 약 1.59 GPa, ②와 ③는 각각 약 1.58 GPa의 최대응력값이 나타났다.

Fig. 3(b)는 전지 활성영역 내부 대각선방향에서의 두께에 따른 응력을 나타낸다. Fig. 3(a)와 유사한 경향을 보였으며 ⑥과 ⑦는 각각 약 1.59 GPa의 응력값이 나타났다. 제조시의 냉각에 의한 열 변형과는 차이가 나며, 스택과정을 통한 고정에 의한 것으로 판단된다.

Fig. 4(a)-(d)은 전극 계면 각층에서 활성영역 내부에 대한 von Mises 응력을 나타낸다. Fig. 4(a)는 연료극/전해질 계면에서 연료극 방향으로 1 μm 떨어진 위치의 응력분포를 나타낸다. ①위치에서 약 2.2 MPa의 응력을 보였으며

며 0°와 90°방향의 응력은 거리에 따라 감소하며 약 1.2

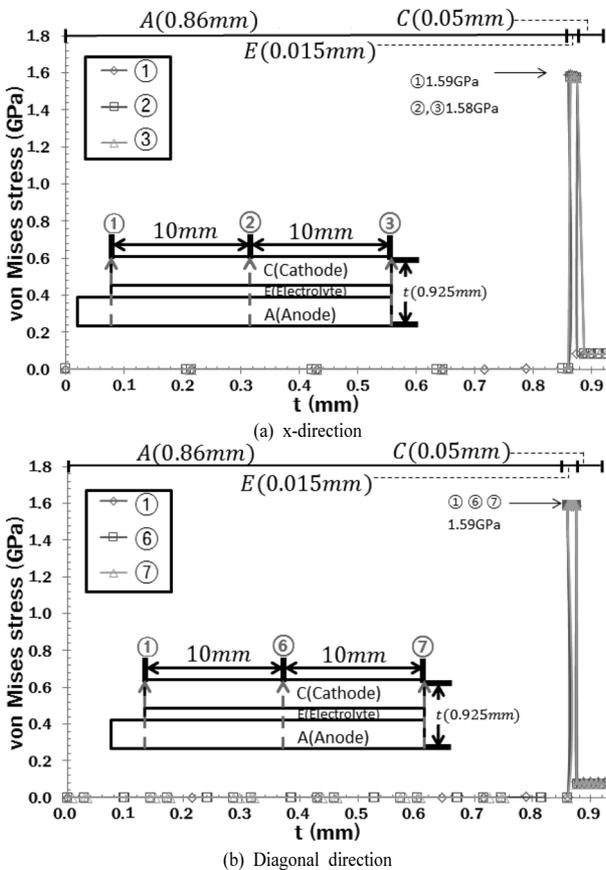


Fig. 3. The variation of von mises stress as along the cell thickness.

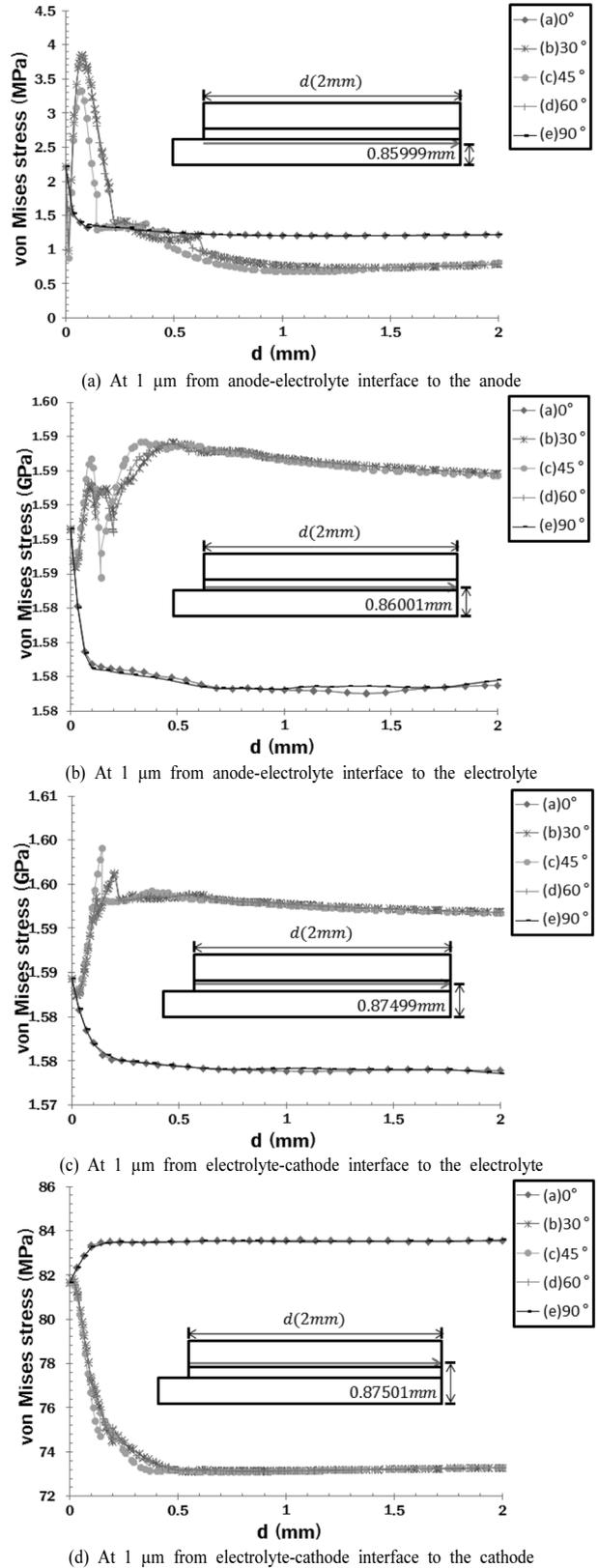


Fig. 4. The variation of von mises stress along the cell interface of SOFC from the corner.

MPa로 일정한 값을 유지하였다.

활성영역 내부각도의 응력은 약 10 μm 위치까지 상승하며 약 0.26 mm 위치 이후로 0°와 90°방향보다 낮은 응력을 나타내었다. 30°와 60°방향에서 약 3.8 MPa의 최대응력이 나타났다. Fig. 4(b)는 연료극/전해질 계면에서 전해질 방향으로 1 μm 떨어진 위치의 응력분포를 나타낸다. ①위치에서 약 1.59 GPa의 응력을 보였으며 0°와 90°방향의 응력은 ①위치에서 약 0.1 mm 떨어진 위치까지 감소하며 이후 거리에서는 약 1.58 GPa로 일정하게 유지되었다. 활성영역 내부각도의 응력값은 ①위치에서 약 0.2 mm 떨어진 위치에서 대폭 감소하며 이후 약 0.5 mm 위치에서 최대응력값이 나타난 후 거리에 따라 서서히 감소하는 경향을 나타내었다. 0°와 90°방향과 활성영역 내부각도에서의 응력의 차이는 약 10 MPa로 나타났다. Fig. 4(c)는 전해질/공기극 계면에서 전해질 방향으로 1 μm 떨어진 위치의 응력분포를 나타낸다. Fig. 4(b)와 유사한 경향으로 나타났으며 활성영역 내부각도와 0°와 90°방향의 응력차이는 약 20 MPa로 나타났다. Fig. 4(d)는 전해질/공기극 계면에서 공기극방향으로 1 μm 떨어진 위치의 응력분포를 나타낸다. ①위치에서 약 81 MPa의 응력값이 나타나며 0°와 90°방향의 응력은 거리가 멀어질수록 상승하여 약 83 MPa의 응력값으로 일정하게 유지되었다. 활성영역 내부각도의 응력은 거리가 멀어질수록 감소하다 약 73 MPa의 응력값으로 일정하게 유지되었다.

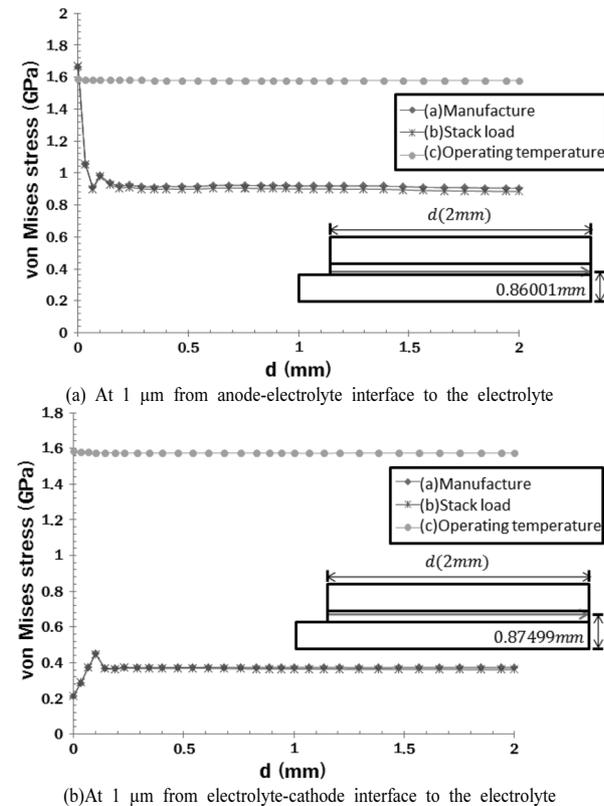


Fig. 5. The variation of von mises stress along the 0° cell interface of SOFC according to the procedure.

Fig. 5는 SOFC를 제조, 스택 그리고 작동시의 단계에 따른 응력의 변화를 평가 하기위하여 세단계로 나누어 전지 전극간의 계면과 활성영역 내부에서의 결과를 나타낸다.

0° 조건하에서 전지 각 계면의 상하 1 μm 떨어진 곳을 평가하였다. Fig. 5(a)는 연료극/전해질 계면에서 전해질 방향으로 1 μm 떨어진 위치의 응력분포를 나타내며 연료극 방향의 결과와 다르게 ①위치의 응력값은 제조시 1.66 GPa, 스택시 1.67 GPa, 작동시 1.59 GPa로 나타났다. 제조와 스택 상태의 응력은 거의 유사한 값으로 활성영역 경계선 전체에 걸쳐 제조상태 보다 스택상태에서 약 15 MPa 낮았으며 ①위치 이후 급격히 감소하며 약 0.9 GPa의 값을 유지하였다. 전지 작동시에는 활성영역 0°방향 경계선 전체에 걸쳐 약 1.58 GPa로 일정한 응력값을 유지하여 제조와 스택상태에 비해 높게 발생하였다. Fig. 5(b)는 전해질/공기극 계면에서 전해질 방향으로 1 μm 떨어진 위치의 응력분포를 나타낸다. ①위치에서 제조시 211 MPa, 스택시 214 MPa, 작동시 1.58 GPa가 나타났다. 제조와 스택상태는 약 10 MPa의 응력차이의 유사한 경향을 나타내었으나 작동시에는 활성영역 경계선 전체에 걸쳐 매우 높은 응력의 약 1.58 GPa로 일정한 값을 유지하였다.

4. 결론

본 연구에서는 친환경 에너지 자원인 수소를 에너지원으로 사용하는 연료전지를 해석 대상으로 하였다. 제안된 해석은 평판형 SOFC 단전지를 모델로 제조, 스택 그리고 작동 과정과 제조시에 미세한 손상이 발생되었을 것을 가정하여 해석을 수행하였다. 해석 방법은 전지 두께 방향과 전극 계면에서 활성영역 내부에 대한 von Mises 응력을 해석 수행하였으며, 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 전지 작동시의 두께 방향에 따른 von Mises 응력은 전해질에서 최대응력값이 발생되었으며 ①은 약 1.59 GPa, ②와 ③는 각각 약 1.58 GPa 가 되었다.
- 2) 전극 계면 각층에서 1 μm 떨어진 위치의 활성영역 내부에 대한 von Mises 응력을 얻었으며, 계면에서 전해질방향으로 1 μm 떨어진 위치의 경우, ①위치에서 약 1.59 GPa의 응력을 시작으로 0°와 90°방향의 응력은 ①위치에서 약 0.1 mm 떨어진 위치까지 감소하며 이후 일정하게 유지되었다. 활성영역 내부각도의 응력값은 ①위치에서 약 0.2 mm 떨어진 위치에서 대폭 감소하였다.
- 3) 평판형 SOFC의 제조와 스택환경을 고려한 작동 시의 응력해석을 수행한 결과, 전지 전극간의 계면에서 급격한 응력의 변화가 발생하였으며, 활성영역의 전 영역에서 1.59 GPa의 높은 응력값으로 전해질에서 발생되었다. 따라서 향후 전지 작동 시의 전해질 환원상태를 고려한 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단되며, 전극간의 계면손상을 고려한 균열거동에 관한 연구를 수행할 경우 전지의 구조적 신뢰성향상에 이바지할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글: 이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의

재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구 사업임(No. 2012R1A1A2007778).

References

- 1) H. G. Kim and S. C. Na, "New Renewable Energy and a Fuel Cell", Academy Information, 2006.
- 2) Korea Industry and Technology, Fuel Cell, KIT, 2004.
- 3) M. W. Oh, S. I. Shin and D. H. Yeo, "Deflection of the Electrolyte Layer on the Sintering in the Module of the Laminated Flat Type SOFC", Journal of Kieeme, Vol. 25, No. 3, pp. 241~246, 2012.
- 4) M. W. Choi, J. H. Choi, T. H. Lee and Y. S. Yoo, "The Effect of Micro Structure of Ni-YSZ for the Mechanical and Electrical Characteristics of the Anode Supported Solid Oxide Fuel Cell", Journal of Korean Hydrogen and New Energy, Vol. 22, No. 5, pp. 592~598, 2011.
- 5) K. P. Recknagle, R. E. Williford, L. A. Chick, D. R. Rectory and M. A. Khaleel, "Three-dimensional Thermo-fluid Electrochemical Modeling of Planar SOFC Stacks", Journal of Power Sources, Vol. 113, pp. 109~114, 2003.
- 6) H. Yakabe, T. Ogiwara, M. Hishinuma and I. Yasuda, "3D Model Calculation for Planar SOFC", Journal of Power Sources, Vol. 102, pp. 114~154, 2001.
- 7) J. G. Hong, K. J. Lee and H. Y. Lee, "Study of the Manufacturing for the Alkali Fuel Cell Electrode", Journal of Korea Hydrogen Energy, Vol. 2, No. 1, 1990.
- 8) S. W. Cha, Introduction of fuel cell, 2005.