

연료극 지지형 고체산화물 연료전지의 전기화학적 특성

윤성필* · 한중희 · 남석우 · 임태훈 · 홍성안 · 현상훈* · 유영성**

한국과학기술연구원 전지 · 연료전지연구센터,

*연세대학교 공과대학 세라믹공학과, **한국전력연구원 발전연구실

(2001년 4월 6일 접수 : 2001년 4월 23일 채택)

Electrochemical Characteristics of Anode-supported Solid Oxide Fuel Cells

Sung Pil Yoon[†], Jonghee Han, Suk Woo Nam, Tae-Hoon Lim, Seong-Ahn Hong,
Sang-Hoon Hyun* and Young-Sung Yoo**

Battery & Fuel Cell Research Center, KIST, Seoul 130-650, Korea

*Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

**Power Generation Laboratory, KEPRI, Taejeon 305-380, Korea

(Received April 6, 2001 : Accepted April 23, 2001)

초 록

기체/전해질/LSM ($\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$) 공기극이 만나는 삼상계면 (triple phase boundary) 주위에 YSZ (8mol% yttria stabilized zirconia) 코팅막 (coating film) 을 형성하여 추가로 삼상계면을 크게 늘린 새로운 전극 미세구조를 갖는 복합 공기극 (composite cathode) 을 개발하였다. 이 복합 공기극을 전해질 두께가 약 $30\text{ }\mu\text{m}$ 인 연료극 (anode) 지지체 위에 형성하여 $700\sim 800^\circ\text{C}$ 의 온도에서 전류-전압 특성 및 교류 임피던스 분석을 실시하였다. 800°C , 공기 및 수소 조건에서 교류 임피던스 분석 결과 1000 Hz 주파수 영역을 대변하는 저항성분 R1은 연료극 분극 저항에 해당하였고 100 Hz 주파수 영역의 저항성분 R2는 공기극 분극 저항 성분, 그리고 10 Hz 이하 영역의 저항성분 R3는 전극을 통한 기체확산 저항성분으로 특히, 작동 조건인 공기 및 수소 분위기에서는 연료극 쪽 반응기체에 의한 기체확산 저항 성분임을 알 수 있었다. 전지성능 측정 결과 이 복합 공기극을 장착한 전지는 800°C , 공기 및 산소 조건에서 각각 $0.55\text{ W}/\text{cm}^2$ 와 $1\text{ W}/\text{cm}^2$ 의 높은 전지성능을 나타내었다. 전류-전압 곡선은 기울기가 다른 두 구간으로 구분되었으며, 낮은 전류밀도 하에서 보이는 급격한 전압감소 구간은 공기극 분극저항이 주된 성능 저하의 원인인 반면, 높은 전류밀도 하에서 나타나는 완만한 전압 감소 구간은 전해질에 관련된 분극저항이 주된 성능 저하의 원인이었다.

Abstract : YSZ (8 mol% yttria-stabilized zirconia)-modified LSM ($\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$) composite cathodes were fabricated by formation of YSZ film on triple phase boundary (TPB) of LSM/YSZ/gas. The YSZ coating film greatly enlarged electrochemical reaction sites from the increase of additional TPB. The composite cathode was formed on thin YSZ electrolyte (about $30\text{ }\mu\text{m}$ thickness) supported on an anode and then I-V characterization and AC impedance analyses were performed at temperature between 700°C and 800°C . As results of the impedance analysis on the cell at 800°C with humidified hydrogen as the fuel and air as the oxidant, R1 around the frequency of 1000 Hz represents the anode polarization, R2 around the frequency of 100 Hz indicates the cathode polarization, and R3 below the frequency of 10 Hz is the resistance of gas phase diffusion through the anode. The cell with the composite cathode produced power density of $0.55\text{ W}/\text{cm}^2$ and $1\text{ W}/\text{cm}^2$ at air and oxygen atmosphere, respectively. The I-V curve could be divided into two parts showing distinctive behavior. At low current density region (part I) the performance decreased steeply and at high current density region (part II) the performance decreased gradually. At the part I the performance decrease was especially resulted from the large cathode polarization, while at the part II the performance decrease related to the electrolyte polarization.

Key words : High performance cathode, YSZ Sol-gel coating, Anode-supported SOFC, Impedance analysis

1. 서 론

연료전지는 전기화학반응을 이용한 발전 장치로서 기존 장치에 비하여 발전 효율이 높고, 환경 보전성이 우수하여, 미래의 전원으로 현재 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 고체산화물 연

[†]E-mail: spyoon@kist.re.kr

료전지 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) 는 현재 상용 발전 시스템으로 개발이 진행되고 있는 인산 연료전지 (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC) 및 용융탄산염 연료전지 (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC) 보다 뒤늦게 개발이 시작되었으나, 최근 급속한 세라믹 기술의 발달로 PAFC 및 MCFC에 이어 실용화에 이를 전망이다.¹⁾ 그러나 이와 같은 실용화를 위해서는 다음과 같은 몇 가지 문제점들을 극복하여야만 한다. 현재 대용량으로 개발되고 있는 SOFC는 전지 작동 온도가 1000°C 부근으로 고온이기 때문에 분리판 (separator) 재료로 가공이 쉽고 값싼 금속 재료를 사용할 수 없으며 또한 전지를 장시간 작동하는 중에 전극 입자들의 소결로 인하여 반응 면적이 감소함으로써 전지 성능이 감소되는 단점을 나타낸다.²⁻⁴⁾ 따라서 전지의 작동 온도를 낮추는 것이 바람직하며 이를 위하여 현재 많은 연구자들이 600~800°C에서 작동하는 저온형 SOFC의 개발을 위하여 많은 노력을 기울이고 있다.^{5,6)} 그러나 전지 작동 온도를 낮추면 성능 감소, 즉 내부 저항 (internal resistance, IR) 과 전극 분극 (electrode polarization, η) 의 증가는 필연적으로 수반된다.

이러한 성능 저하를 줄이기 위하여 현재 전해질 재료로 산소 이온 전도도가 높은 대체 전해질, 예를 들어 CeO_2 또는 LaGaO_3 등에 대한 연구^{7,8)}와 기존의 YSZ를 사용하되 전해질 두께를 줄여 박막화하는 방법으로 내부 저항을 낮추는 연구^{5,6)}가 진행되고 있으며, 전극 분극을 낮추려는 노력으로는 혼합 전도체 (mixed ionic and electronic conductor), 예를 들어 LSCF ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$) 또는 LSC ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$) 등을 사용하여 특히 문제가 되는 공기극 분극 (cathode polarization) 을 낮추려는 연구가 시도되고 있다.^{9,10)} 그러나 이러한 대체 전해질들의 경우 SOFC의 정상 작동 온도와 연료극 쪽 낮은 산소 분압 하에서 구조적 및 화학적 안정성에 문제¹¹⁾가 있고, LSCF 또는 LSC와 같은 대체 공기극 재료는 구성요소와의 접합을 위해 고온으로 소성할 때 공기극/YSZ 전해질 계면에서 저항 물질인 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 또는 SrZrO_3 등이 형성되어 내부 저항을 증가시키고 전극 반응에 대한 활성을 감소시켜 공기극 분극을 증가시키는 것이 문제점으로 지적되고 있다.¹²⁾ 따라서 본 연구에서는 구조적 및 화학적 안정성이 어느 정도 검증된 공기극 LSM ($\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$)/전해질 YSZ(8 mol% yttria-stabilized zirconia)/연료극 Ni-YSZ cermet 을 구성요소로 선택하였고 이들의 미세 구조를 제어함으로써 700~800°C에서 작동 가능한 SOFC를 연구하였다. 또한 공기극 및 연료극 각각에 대한 대칭전지 (symmetric cell) 의 교류 임피던스 분석 결과와 연료극 지지형 전지의 임피던스 결과를 비교 분석함으로써 연료극 지지형 전지의 전류-전압 특성을 해석하였다.

2. 실험

2.1. 연료극 지지체 및 박막 전해질 제조

NiO 분말과 YSZ (Tohso, TZ-8Y, 일본) 분말을 무게비로 50:50으로 혼합하여 볼밀한 후, 이 혼합 분말에 대하여 다시 무게비로 24%의 흑연 (graphite) 분말을 기공형성제로 첨가하여 볼밀하였다. 이 혼합 분말을 일축 가압 성형하고 1400°C에서 1 시간 소결하여 기공율 40%를 갖는 연료극 지지체를 제조하였다. 이후 YSZ 슬러리를 연료극 지지체에 코팅하여 1500°C에서 2시간 소결함으로써 Fig. 1과 같이 두께 약 30 μm 의 전해질을 연료극 지지체 위에 형성하였다. 최종 연료극 지지체의 크기는 직경 약 2.5 cm 그리고 두께가 약 1 mm가 되도록 제조하였으며, 연료극 지지체 제조에 관한 자세한 내용은 이전 문헌상^{13,14)}에 언급되어 있다.

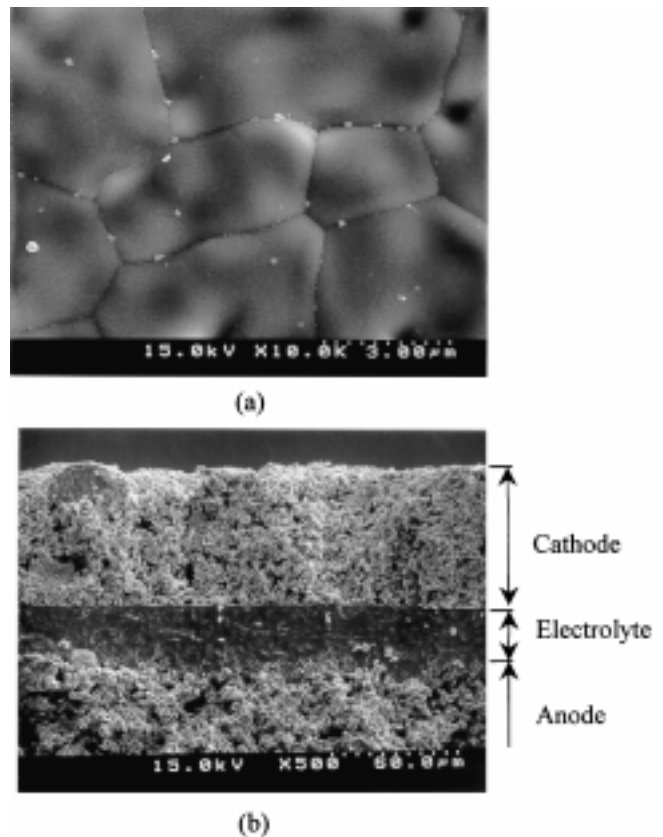


Fig. 1. SEM images of the anode-supported cell sintered at 1500°C for 2 h : (a) surface and (b) cross section.

2.2. 다공성 YSZ 막이 코팅된 LSM 공기극의 제조

$\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{MnO}_3$ 분말 (Praxair 사, 미국)과 증류수 그리고 결합제로 메틸 셀룰로오스를 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 위에서 제조한 연료극 지지체의 박막-YSZ 전해질 위에 테이프 캐스팅 (tape-casting) 법을 이용하여 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 면적의 약 60 μm ~70 μm 두께로 코팅하였으며 1100°C에서 2시간 소결하여 LSM 공기극을 제조하였다.

이러한 방법으로 제조된 LSM 공기극의 삼상계면 주위에 YSZ막을 형성하기 위하여 YSZ 졸을 침지 코팅 (dip-coating)하였으며, YSZ 졸을 코팅한 후 반복 코팅을 위한 하소 온도는 600°C, 2시간으로 고정하였다. YSZ 졸은 Zr-n-butoxide (Alfa 사, 미국)를 부분 가수 분해시킴으로써 제조하였으며, 이때 초산과 질산을 각각 chelating agent와 촉매로 사용하였다. 알콕사이드:이소프로필 알콜 : 초산 : 질산의 몰비가 1 : 30 : 2.2 : 1.2일 때 투명하고 안정한 지르코니아 졸을 제조할 수 있었으며 yttrium nitrate를 용해시킨 이소프로필 알콜 용액을 지르코니아 졸에 첨가하여 최종 조성이 $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ 이 되도록 조절하였다. YSZ 졸의 제조에 대한 내용은 이전 문헌상¹⁶⁾에 자세히 소개되어 있다.

2.3. 전기화학 측정

Fig. 2에 전기화학 측정 장치를 나타내었다. SOFC 성능 측정 장치는 석영관 안에 장착되어 있어 외부 분위기와 차단되어 있으며 연료극 측 기체는 상부 알루미늄관 및 석영관을 흐르도록 설계되어 있고, 공기극 측 기체는 Pyrex 링으로 밀봉되어 하부 측 공기극 쪽 알루미늄관 안으로만 흐르도록 제작되었다. 집전

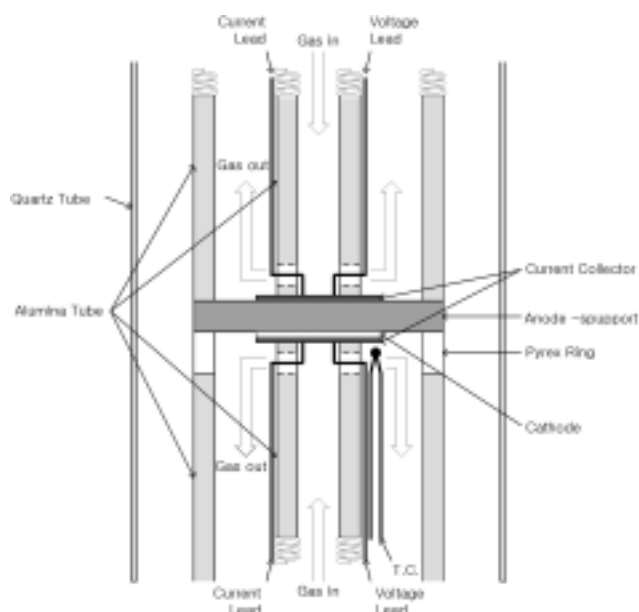


Fig. 2. Configuration of a test cell.

체 (current collector)로는 Alfa사로부터 구입한 백금망 (Pt gauze, 52 mesh, 0.1 mm wire)을 사용하여 스프링 방식으로 전지에 밀착되도록 장치를 제조하였고, 전극의 온도를 보다 정확하게 측정하기 위하여 Pt + 13%Rh 열전대를 전극 주위에 따로 장착하여 전극 온도를 보정하였다. 모든 반응 기체는 MFC (mass flow controller, Unit, 미국)를 사용하여 공급하였으며, 필요에 따라 공기극 측 기체로 산소, 질소, 공기, 헬륨 가스를 혼합 공급하였고, 연료극 측 기체로는 수소, 질소, 헬륨 가스를 혼합 공급하였다. 또한 기체 유량은 전지 온도가 변하지 않도록 400~600 cm³/min의 유속으로 공급하여 낮은 수소, 산소 이용율을 유지하게함으로써 물질전달 (mass-transfer) 저항을 최대한 배제하였으며, 연료 기체는 20°C의 포화조에서 버블링시킴으로써 약 2.3% H₂O가 첨가되도록 하였다.

대칭전지 (symmetric cell)는 약 1 mm 두께의 YSZ 전해질 양쪽에 같은 크기의 공기극 또는 연료극을 각각 코팅하여 공기 또는 연료기체 분위기 하에서 측정하였으며, 연료극 지지형 단전지 (full cell)의 성능 측정에서는 위에서 설명한 바와 같이 Fig. 2의 장치에서와 같이 Pyrex 링을 설치함으로써 연료극과 공기극의 반응기체가 혼합되는 것을 방지하였다.

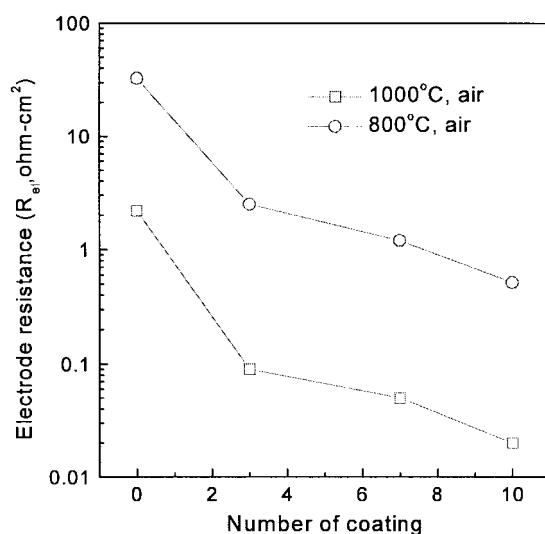
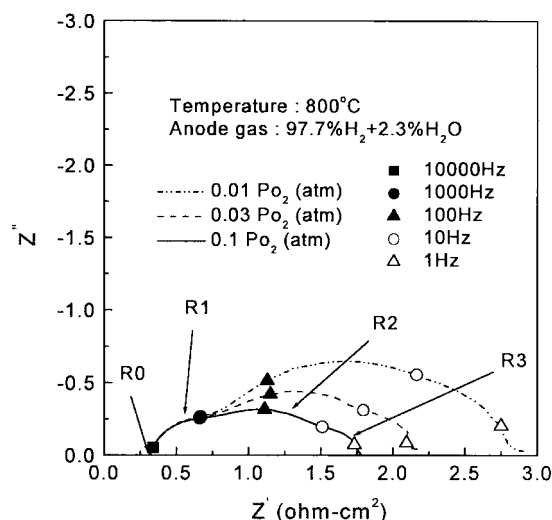
모든 전지의 성능 측정은 각 측정 온도에서 임피던스 곡선이 평형 상태에 도달되었을 때 700~800°C 사이로 온도를 변화시키면서 측정하였다. 교류 임피던스 및 전류-전압 측정은 Solartron 1260 (frequency analyzer)와 1287 (electrochemical interface) 장치를 사용하였으며, 교류 임피던스의 경우 1 mHz에서 1000 kHz 범위에서 측정을 실시하였고, 비선형 응답을 피하기 위하여 AC 진폭은 10 mV로 고정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 임피던스 분석

3.1.1. 대칭전지 실험

Fig. 3은 LSM 대칭전지에 YSZ 졸을 침지코팅하였을 때 코팅 횟수에 따른 전극저항 (electrode resistance, R_{el}) 값의 변화를 공기분위기 하에서 교류 임피던스 법으로 분석한 결과이다.

Fig. 3. Evolution of electrode resistance (R_{el}) with the number of YSZ coating.Fig. 4. Impedance spectra of the anode-supported cell with 10 times YSZ-coated cathode at different P_{O_2} of the cathode with maintaining the constant P_{H_2} of the anode.

YSZ 코팅 횟수가 증가함에 따라 전극저항이 감소하였으며, 800°C, 공기 분위기에서는 LSM 공기극의 전극저항 값이 약 32.5 Ωcm^2 인 반면 YSZ 졸을 10번 코팅한 전극의 경우 0.57 Ωcm^2 로 약 57배 감소된 전극저항 값을 나타내었다. 이러한 커다란 전극 성능의 증가는 낮은 전극/전해질 접합 온도에 기인한 저항물질 ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$)의 생성 억제와 다공성 YSZ 코팅막을 통한 삼상계면의 확대가 원인임을 이전 논문에서 보고^{16,17)} 한 바 있다.

3.1.2. 단전지 실험

YSZ가 코팅된 LSM 공기극을 장착한 연료극 지지형 전지의 교류 임피던스를 연료극 측 수소분압은 고정시킨 채 공기극 측 산소분압을 변화시키면서 측정하였고 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 연료극 지지형 전지의 임피던스 곡선은 1000 Hz 이상 (R_1), 100 Hz 부근 (R_2), 그리고 10 Hz (R_3) 이하의 세가지 곡선으로 구성되어 있었다. 여기서 고주파 측의 실수축 (Z') 접

점을 나타내는 R0는 공기극 측 산소분압의 영향을 받지않고 일정한 값을 나타내었다. 산소분압에 독립적인 고주파 측 실수축점점 R0는 전해질 저항에 대한 성분으로 문헌상에 보고¹⁸⁾되어 있을 뿐만 아니라, 본 실험실에서의 이전 논문^{16,17)}을 통하여 R0가 전해질 저항에 해당함을 보고한 바 있으므로 Fig. 4의 R0는 YSZ 전해질 저항에 대한 성분으로 해석하였다. 또한 1000 Hz 이상의 고주파 영역에서 나타난 반원의 저항성분 R1의 경우 역시 산소분압에 대하여 영향을 받지 않는 성분이므로 연료극 지지체에 첨가된 YSZ 입자 및 LSM 공기극 삼상계면 주위에 형성된 YSZ 막을 통한 이온전도 저항 성분으로 해석할 수 있으며, 다른 한편 R1을 공기극 분극 저항과 관계 없는 연료극 분극 저항 성분으로도 해석할 수 있다. 반면에 100 Hz 부근과 10 Hz 부근에서 나타나는 반원의 저항성분 R2와 R3는 산소분압이 낮아질수록 커지는 것을 볼 수 있다. 이중 10 Hz 영역의 R3의 경우 공기극 대칭전지에 대한 임피던스 결과에서는 산소의 LSM/YSZ 막 계면으로의 기체확산 저항 성분임을 확인하였으나,¹⁶⁾ 산소분압이 0.1 atm 이상에서는 $0.01 \Omega \text{cm}^2$ 이하의 매우 작은 값을 나타내었으므로 Fig. 4의 단전지 임피던스 곡선에서 볼 수 있는 R3의 경우 산소분압 0.1 atm 이상에서는 공기극 측 기체확산 저항성분 이외의 다른 저항성분이 포함되어 있는 것으로 판단된다. 그러므로 R1, R2, 그리고 R3가 갖는 전기화학적 의미를 정확히 분석하기 위해서 공기극 쪽 분압 뿐만 아니라 연료극 분압 그리고 측정 온도등에 따른 결과를 종합적으로 분석하여야 한다.

R1, R2, 그리고 R3에 대한 수소분압 의존성을 알아보기 위하여 공기극 측 기체를 공기로 고정시킨 상태에서 수소분압을 변화시키며 임피던스를 측정하였다. 연료극 측 수소분압의 변화는 전체 기체유량을 고정시키고 질소 기체를 혼합함으로써 수소분압을 조절하였고, 이 때 포화조의 온도는 고정하였으므로 첨가된 수증기 분압은 일정하도록 유지하였다. 실험결과를 Fig. 5에 나타내었듯이, 수소분압이 낮아질 때 R2는 거의 변화되지 않고 R1은 약간 감소하며 R3는 증가하는 것을 확인하였다. 또한 19.5% H_2 조건에서 질소 대신 같은 유량의 헬륨을 첨가한 결과 R1은 질소 첨가 때와 같은 정도의 감소를 나타내었고 R2는 거의 변화되지 않았으며 R3가 감소하는 현상을 관찰하였다. 따라서 R3는 물질전달 반응 중 기체 확산에 의한 저항성분으로

공기극 측의 높은 산소분압 상태 (0.1 atm 이상) 에서 나타난 R3의 경우 연료극 쪽 기공을 통한 H_2 및 H_2O 의 확산 또는 불충분한 purge에 의한 H_2 및 H_2O 의 확산에 의한 저항성분으로 판단된다. Geyer 등¹⁹⁾도 연료극 대칭셀을 임피던스 분석할 때 R3와 같은 주파수 영역에서 불충분한 purge에 의한 반응기체의 확산 저항성분을 관찰하였다. 본 실험에서는 연료극 측 기체유량의 변화를 실험하지 못하여 R3가 연료극 기공을 통한 반응기체 확산 저항성분인지 혹은 실험 장치 구조 및 기체유량에 의존하는 불충분한 purge에 의한 반응기체의 확산 저항성분인가는 확인하지 못하였다.

R2는 공기극 측 산소분압에만 영향 받고 연료극 측 수소분압 위기에는 영향 받지 않는 것으로 보아 공기극 분극 저항성분으로 판단된다. Fig. 5에서 특이한 점은 R1 저항성분이 수소분압을 낮춘 상태에서 오히려 감소하였다는 점이다. 만약 R1이 연료극 및 공기극에 포함된 YSZ 입자를 통한 산소이온 전도 저항성분을 나타낸다면 본 실험조건에서 YSZ의 산소이온 빈자리 농도 및 이동도는 변화되지 않는 온도 및 산소분압 범위²⁰⁾에 있기 때문에 산소 및 수소분압의 영향을 받지 않아야만 한다. Jiang 등²¹⁾은 Ni 연료극에 대한 임피던스 분석 결과 연료극의 분극저항은 연료극 반응기체에 포함된 H_2O 의 함량 뿐만 아니라 $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ 의 비 즉, 연료극 측의 산소분압에 의존한다고 보고하였다. 연료극 측의 산소분압이 H_2O 의 첨가 또는 $P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2\text{O}}$ 비의 감소로 증가함으로써 Ni 표면에 보다 많은 흡착 산소가 존재하여 수소원자가 Ni-O 표면에서 주된 전기화학 반응자리인 삼상계면 또는 YSZ 전해질 표면으로 spillover하는 연료극 반응 메커니즘을 제시하였다. 본 연구에서도 800°C 측정온도에서 연료극 측 산소분압이 $6.7 \times 10^{-22} \text{atm}$ (97.7% H_2 + 2.3% H_2O)에서 $1.7 \times 10^{-20} \text{atm}$ (19.5% H_2 + 78.2% N_2 (or He) + 2.3% H_2O)으로 증가하는 조건에서 Jiang 등이 보고한 바와 같이 연료극 측 분극저항이 감소하는 현상을 관찰하였으며, 또한 Fig. 4와 Fig. 5의 공기극 및 연료극 각각의 반응 기체에 대한 산소분압과 수소분압 의존성을 종합하여 볼 때 R1은 연료극 분극저항에 해당하는 것으로 판단된다.

Fig. 4와 Fig. 5에서의 각 저항성분 값들을 분리하여 온도별 의존성을 알아보기 위하여 등가회로(equivalent circuit)를 구성한 후

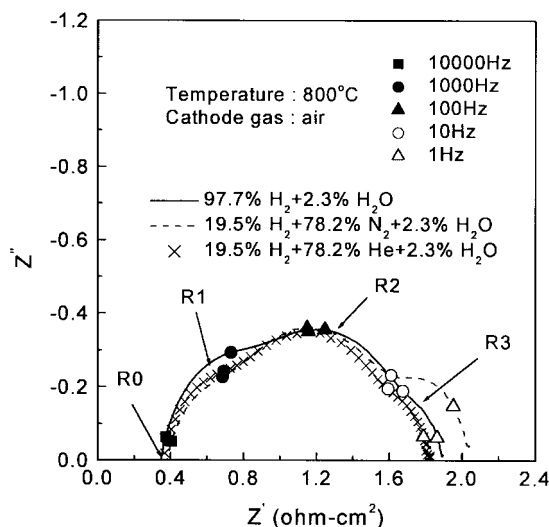


Fig. 5. Impedance spectra of the anode-supported cell with 10 times YSZ-coated cathode at different P_{H_2} of the anode with maintaining the constant P_{O_2} of the cathode.

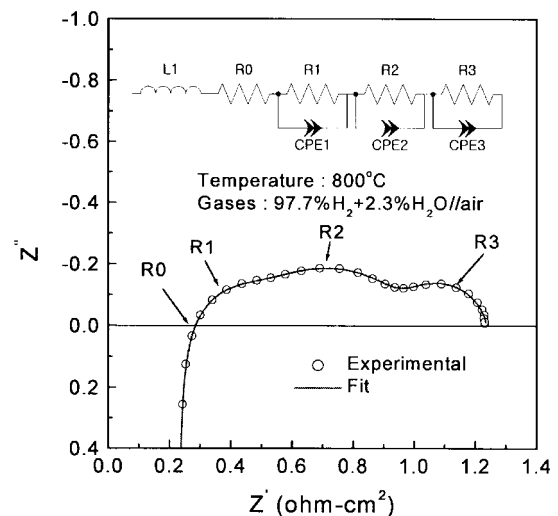


Fig. 6. Impedance spectrum obtained at 800°C on the anode-supported cell with 10 times YSZ-coated cathode. Circles : experimental points. Full line : deconvolution results including setup inductance.

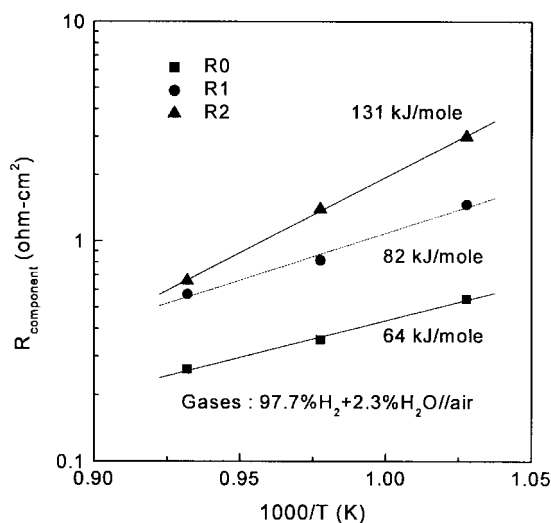


Fig. 7. Arrhenius plots of $R_{\text{component}}$ of the anode-supported cell with 10 times YSZ-coated cathode.

Table 1. Summary of Activation Energy Values

Samples	Electrodes	R0	R1	R2
Symmetric Cell	Cathode	70 ± 5 kJ/mole	-	140 kJ/mole
	Anode	-	94 kJ/mole	-
Full Cell	-	64 kJ/mole	82 kJ/mole	131 kJ/mole

각 임피던스 곡선에 대하여 complex non-linear least square (CNLS) fitting program²²⁾을 이용하여 deconvolution 하였으며, 대표적인 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 7은 Fig. 6에서와 같은 방법으로 분석한 각 R0, R1, 그리고 R2에 대한 값들을 온도의 역수에 대하여 도시한 Arrhenius 곡선이다. R3의 경우 800°C 이하의 온도에서는 R2 저항성분에 가려 임피던스 곡선 상에서 따로 분리할 수 없었다. Fig. 7로부터 계산한 각 저항성분의 활성화에너지 값을 공기극 및 연료극 대칭전지로부터 얻은 전해질 저항성분, 공기극 저항성분, 그리고 연료극 저항성분 각각의 활성화에너지 값과 비교한 결과를 Table 1에 요약하였다. 대칭전지로부터 측정된 활성화에너지 값들이 단전지에서 측정된 값들보다 약간 큰 값을 나타내었으나 R0는 전해질 저항, R1은 연료극 분극저항, R2는 공기극 분극저항에 대한 활성화에너지 값과 거의 같은 값을 나타내었다. 따라서 앞에서 언급한 바와 같이 R0는 전해질 저항, R1은 연료극 분극저항, R2는 공기극 분극저항 성분임을 확인할 수 있었다.

Fig. 8은 200시간 운전 후 단전지 임피던스 곡선의 변화를 나타내는 그림으로, 연료극 쪽의 기체 확산에 관계되는 R3를 제외하고 모든 저항성분이 전지운전 시간이 증가함에 따라 증가함을 알 수 있다. 즉, 등가회로로부터 계산한 값에 따르면 전해질 저항 (R0)은 약 16 mΩcm², 연료극 분극저항 (R1)은 약 125 mΩcm², 그리고 공기극 분극저항 (R2)는 약 39 mΩcm² 증가한 것으로 나타났다. 따라서 고 전류밀도 (1A/cm² 이상)를 가하거나 혹은 장시간 운전하는 경우에는 공기극 분극 (R2) 뿐만 아니라 연료극 (R1) 분극도 증가하여 전지 성능을 감소시켰다. 특히 본 실험에서 사용한 연료극 지지형 전지의 경우 운전 초기 연료극 분극은 공기극 분극에 비하여 작지만 고 전류밀도 운전 또는 장시간 운전 시 연료극 분극 증가가 전지 성능 감소의 중요한 원인이 됨을 알 수 있었고, 이는 연료극의 금속 상에 Ni가 소결됨에 따라 나타나는 현상으로 판단된다.

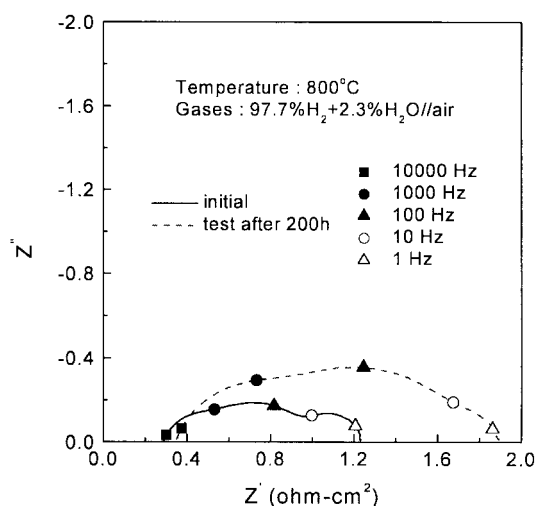


Fig. 8. Impedance spectrum change of the anode-supported cell with 10 times YSZ-coated cathode during the cell operation.

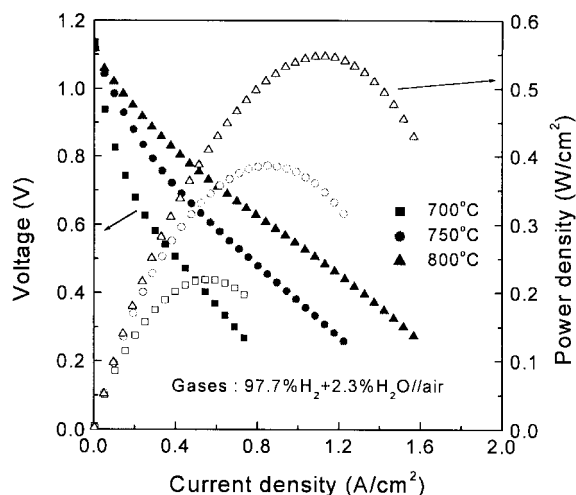


Fig. 9. Performance of the anode-supported cell with 10 times YSZ-coated cathode at various temperatures.

3.2. 전류-전압 특성

YSZ 줄이 코팅된 LSM 공기극을 실제 전지에 장착하여 온도 별로 전류-전압-전력 특성을 관찰하여 Fig. 9에 나타내었다. 공기와 수소를 사용할 때 700°C에서는 약 0.22 W/cm², 750°C에서는 약 0.39 W/cm², 그리고 800°C에서는 약 0.55 W/cm²의 성능을 나타내었다. 이는 LSM 전극만을 장착하였을 때 (800°C, 공기 및 수소 조건에서 0.04 W/cm²) 보다 약 10배 이상 높은 전력밀도를 나타내는 값이었다. 앞의 공기극 대칭전지 실험에서 알 수 있듯이 공기극 분극저항 감소가 전지성능 증가의 주요 원인임을 알 수 있다. Fig. 10은 LSM 공기극과 YSZ 줄이 코팅된 LSM 공기극을 장착한 전지에 대한 800°C, 공기와 산소 조건에서의 전류-전압 특성 곡선이다. Fig. 10(a)의 LSM 만을 공기극으로 형성한 전지에 대한 주된 성능 감소의 원인은 앞의 대칭전지 실험 (Fig. 3)에서 알 수 있었던 바와 같이 커다란 공기극 분극이었다. 특히 전류-전압 곡선에서 낮은 전류밀도 (part I) 하에서의 성능감소가 높은 전류밀도 (part II) 하에서의 성능감소보다 크게 나타나는 뚜렷한 두 구간으로 나뉘었다. YSZ 줄

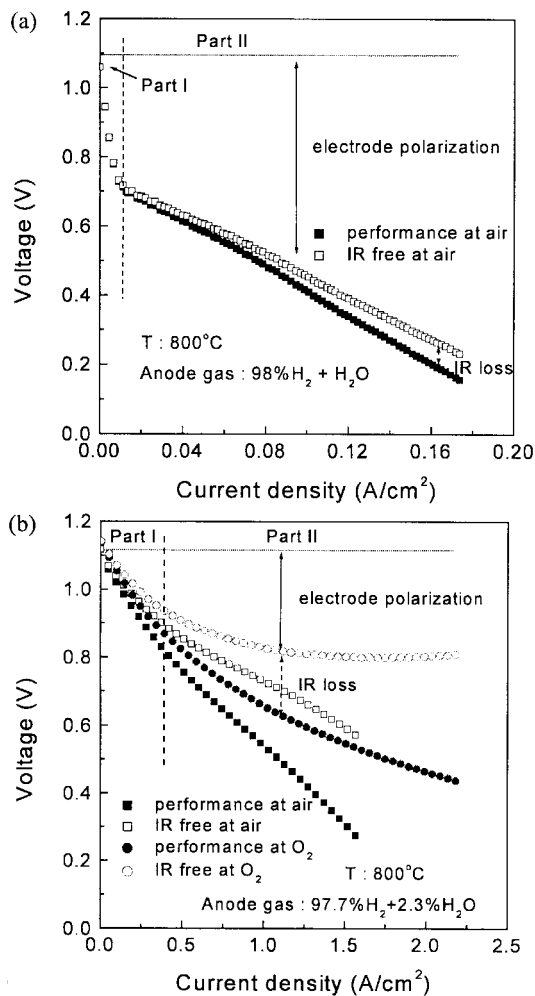


Fig.10. I-V characteristics of the anode-supported cells at 800°C: (a) with non-modified LSM cathode and (b) with 10 times YSZ-coated cathode.

이 코팅된 고성능 공기극을 장착한 전지의 경우에는 800°C, 산소 조건에서는 약 1 W/cm²의 높은 전력밀도를 나타내는 반면 공기 조건에서는 약 0.55 W/cm²의 전력밀도를 나타내었으며, LSM 공기극만을 장착한 전지의 경우와 마찬가지로 급격한 성능저하 구간 (part I) 과 완만한 성능저하 구간 (part II) 으로 나뉘는 것을 알 수 있다. 공기극 산소분압에 따른 성능변화를 보다 자세히 관찰하기 위하여 Fig. 10(b)에 800°C, 산소 또는 공기 조건에서의 IR free 곡선을 함께 도시하였다. 앞에서 언급한 바와 같이 임피던스 분석에서 측정된 고주파 축의 실수축 (Z') 접점 R0를 전지의 IR 특히 전해질 저항으로 규정하여 IR free 곡선을 계산하였다. Fig. 10(b)의 고 전류밀도 (part II) 하에서는 공기 및 산소 조건 모두 완만한 성능저하를 나타내었으며, 특히 산소 조건에서는 1 A/cm² 이상의 전류밀도 하에서 전지의 성능 감소가 전해질 저항 (R0) 에만 의존하였다. 이는 문헌상에 자주 보고되는 현상^{23,24)}으로 고 전류밀도 혹은 높은 분극 상태에서 YSZ 전해질이 부분 환원됨으로써 전극으로부터 떨어진 전해질 표면에서도 전극 반응이 일어나게 되고^{25,26)} 또한 과분극 상태에서 LSM 공기극의 분극저항이 감소되는 효과²⁷⁾ 등으로 단위면적 당 전극 분극이 크게 줄게 됨으로써 발생한다. 따라서 구간 II의 영역에서는 공기극에서 연료극 쪽으로 전해질을 통하여 이동하는 산소이온 전도가 결국 전지반응의 율

속단계 (rate determining step)가 되는 것으로 판단된다. 예를 들어 Fig. 10(b)의 800°C, 산소 조건에 대한 전류-전압 곡선의 구간 I로부터 측정된 낮은 전류밀도 구간 (0.2 A/cm² 이하)에서의 저항값은 약 0.78 Ωcm² 로 교류 임피던스 법으로 측정된 저항값 0.69 Ωcm² (연료극 기체확산 저항값 0.31 Ωcm² 제외)와 거의 유사한 값을 나타내었다. 교류 임피던스 곡선을 분석한 결과 전해질 저항값은 약 0.22 Ωcm², 연료극 분극 저항값은 약 0.12 Ωcm², 그리고 공기극 분극 저항값은 약 0.35 Ωcm²로 측정되었으므로 낮은 전류밀도 (part I) 하에서는 전지성능이 전극의 활성분극 특히 공기극 분극에 영향 받는 것을 알 수 있다. 또한 1 A/cm² 이상의 고 전류밀도 하의 구간 II에서는 임피던스 측정으로부터 얻은 R0값 (0.22 Ωcm²) 과 전류-전압 곡선 기울기로부터 얻은 저항 값 (0.21 Ωcm²) 이 거의 같은 값을 나타내므로 전지성능이 전해질 저항에 영향을 받는 것을 알 수 있었다. 그러나 Fig. 10(b)의 공기 조건에서 볼 수 있듯이 구간 II에서의 저동이 공기극 측 산소분압에 의존하는 현상을 보임으로써 단순히 전해질 저항 (R0)만을 고 전류밀도 상태에서의 전지성능 저하 원인으로 해석할 수 없다. 이에 대한 설명으로 구간 II에서 일어나는 공기극 측 산소 환원 반응에서 전해질이 부분 환원되어 전기화학 반응이 삼상계면에 국한되지 않고 전해질 표면으로 확산되며 이때 부분환원된 전해질 표면의 전기화학 반응자리는 산소빈자리인 동시에 산소에 대한 흡착자리로 제공된다고 가정할 수 있다. 실제로 Meas 등은²⁸⁾ 648~973 K 온도와 2.6 × 10⁻⁷ ~ 2.6 × 10⁻³ atm 범위의 산소분압 조건에서 YSZ에 대한 산소 흡착을 측정된 결과 산소의 흡착량이 YSZ의 산소이온 빈자리 농도와 거의 비슷함을 보고한 바 있다. 그러므로 전해질 표면의 산소이온 빈자리가 전기화학 반응자리인 동시에 산소에 대한 흡착 자리를 제공한다고 가정한다면, Fig. 10(b)의 구간 II에서의 산소분압 의존성을 설명할 수 있다. Fig. 10(a)와 (b)에서 볼 수 있듯이 같은 실험조건에서 공기극의 미세구조에 따라 구간 II의 저항값이 달리 나타나는데 이는 단위면적 당 공기극의 삼상계면 길이 차에 의한 것이다. 즉, 과분극에 의해 전해질 표면으로 전기화학 반응자리가 확대되더라도 그 범위는 궁극적으로 전극/전해질/기체가 만나는 삼상계면 주위로 국한되기 때문에 단위면적 당 삼상계면의 길이가 구간 II의 기울기 즉, 저항값을 좌우하게 되는 것으로 판단된다.

전해질의 부분 환원은 전류밀도, 측정 온도, 수소 및 산소 분압 등에 영향을 받는 것으로 보고^{21,25-27)} 되어 있어 이에 대한 추가적인 실험이 필요하며, 위와 같은 현상 때문에 박막형 전해질을 사용하는 연료극 지지형 고체산화물 연료전지의 경우 공기극 대 전해질 면적비,²⁹⁾ 공기극 분극저항, 그리고 전해질 두께에 따라 최대 전력밀도가 큰 차이를 보이는 것으로 생각된다. 따라서 높은 분극 상태에서의 전해질 및 전극에 대한 장기 안정성은 아직 보고된 바 없지만 이러한 실험조건이 전지성능 저하를 가속시킨다면 연료극 지지형 연료전지의 경우 전해질 저항에 크게 영향 받지 않는 구간의 부하상태에서의 전지성능을 비교하는 것이 바람직하다고 판단된다.

4. 결 론

LSM 공기극의 삼상계면 주위에 다공성 YSZ 막을 형성하여 전기화학 반응자리를 넓힘으로써 공기극 성능을 크게 향상시켰다. YSZ 전해질 두께가 약 30 μm인 연료극 (anode) 지지체 위에 이 복합 공기극을 형성하여 단전지를 제조함으로써 700~800°C의 온도에서 전류-전압 특성 및 교류 임피던스 분석을 실시한 결과 다음과 같은 결론들을 얻었다.

1. YSZ막이 코팅된 공기극을 장착한 연료극 지지형 전지에 대한 전지성능은 800°C, 공기 및 산소 조건에서 각각 0.55 W/cm²와 1 W/cm²의 높은 전지성능을 나타내었다.

2. 800°C, 공기 및 수소 조건에서 연료극 지지형 전지의 임피던스 곡선을 분석한 결과 1000 Hz 주파수 영역을 대변하는 저항성분 R1은 연료극 분극 저항에 해당하였고, 100 Hz 주파수 영역의 저항성분 R2는 공기극 분극 저항 성분, 그리고 10 Hz 이하 영역의 저항성분 R3는 연료극 측 반응기체에 의한 기체확산 저항성분임을 알 수 있었다.

3. 연료극 지지형 전지의 전류-전압 곡선은 두 구간으로 구분되었으며, 낮은 전류밀도 하에서는 공기극 분극저항이 주된 성능 저하의 원인인 반면, 높은 전류밀도 하에서는 전해질에 관련된 분극저항이 주된 성능 저하의 원인이었다.

4. 고 전류밀도 혹은 과분극 상태에서 전극반응은 삼상계면 주위 전해질 표면으로 확대되며, 이 조건의 전류-전압 곡선 영역에서의 산소분압 의존성은 산소이온 반자리가 전기화학 반응 자리인 동시에 산소에 대한 흡착자리로 제공되기 때문이다.

감사의 글

본 논문은 한·일 국제공동연구과제 (2U02460) 및 한국과학재단 특정기초연구(1999-2-301-001-3)의 지원으로 수행되었으며, 특히 연료극 지지체 제조에 관한 실험은 전력연구원(KEPRI)의 도움을 받아 수행되었습니다.

참고문헌

1. J. H. Hirschenhofer, D. B. Stauffer, and R. R. Engleman, "Fuel Cell a Hand Book", **5-1**, U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy Technology Center, Morgantown, WV (1994).
2. T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, M. Mori, and T. Iwata, *Solid State Ionics*, **40/41**, 402 (1990).
3. H. Mitsuyasu, K. Eguchi, and H. Arai, *Solid State Ionics*, **100**, 11 (1997).
4. T. Kawada, N. Sakai, H. Yokokawa, M. Dokiya, M. Mori, and T. Iwata, *Solid State Ionics*, **40/41**, 402 (1990).
5. T. Tsai and S. A. Barnett, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3084 (1995).
6. S. de Souza, S. J. Visco, and L. C. De Jonghe, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L35 (1997).
7. K. Huang, M. Feng, and J. B. Goodenough, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 357 (1998).
8. T. Ishihara, M. Honda, H. Nishiguchi, and Y. Takita, *Proceedings of the fifth International Symposium on SOFC*, U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa, and W. Lehnert, Editors, **PV 97-40**, 301, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (1997).
9. S. B. Adler, J. A. Land, and B. C. H. Steele, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3554 (1996).
10. T. Inoue, T. Hoashi, K. Eguchi, and H. Arai, *J. Mater. Sci.*, **28**, 1532 (1993).
11. K. Mehta, R. Xu and V. Virkar, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **11**, 203 (1998).
12. L. Kindermann, D. Das, H. Nickel, and K. Hilpert, *Solid State Ionics*, **89**, 215 (1996).
13. Y. S. Yoo, J. H. Koh, J. W. Park, H. C. Lim, Y. H. Han, and T. K. Kang, in *2000 Fuel Cell Seminar*, 562, Portland, Oregon (2000).
14. 유영성, 고준호, *Ceramist : The Korean Ceramic Society*, **4**, 82 (2001).
15. 현상훈, 김승구, 장운석, *Journal of the Korean Ceramic Society*, **36**, 391 (1999).
16. S. P. Yoon, S. W. Nam, T.-H. Lim, I.-H. Oh, H. Y. Ha, S.-A. Hong, in *2000 Fuel Cell Seminar*, 611, Portland, Oregon (2000).
17. 윤성필, 현상훈, 김승구, 남석우, 홍성안, *Journal of the Korean Ceramic Society*, **36**, 982 (1999).
18. J. E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 2657 (1969).
19. J. Geyer, H. Kohlmueller, H. Landes, and R. Stubner, *Proceedings of the fifth International Symposium on SOFC*, U. Stimming, S. C. Singhal, H. Tagawa, and W. Lehnert, Editors, **PV 97-40**, 585, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (1997).
20. N. Q. Minh and T. Takahashi, "Science and Technology of Ceramic Fuel Cells", 69, Elsevier, Amsterdam, 1995.
21. S. P. Jiang and S. P. S. Badwal, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3777 (1997).
22. ZView version 2.1b, Scribner Associates, Inc.
23. S. J. Visco, C. P. Jacobson, and L. D. Jonghe, *Proceedings of the sixth International Symposium on SOFC*, S. C. Singhal and M. Dokiya, Editors, **PV 99-19**, 861, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (1999).
24. J.-W. Kim, A. V. Virkar, K.-Z. Fung, K. Mehta, and S. C. Singhal, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 68 (1999).
25. T. H. Etsell and S. N. Flengas, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1890 (1971).
26. T. M. Gur, I. D. Raistrick, and R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2620 (1980).
27. A. Hammouche, E. Siebert, A. Hammou, and M. Kleitz, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1212 (1991).
28. Y. Meas, J. Fouletier, D. Passelaigne, and M. Kleitz, *J. Chim. Phys.*, **75**, 826 (1978).
29. A. Q. Pham, B. Chung, J. Haslam, J. DiCarlo, and R. S. Glass, *2000 Fuel Cell Seminar*, 787, Portland, Oregon (2000).