

고체산화물 연료전지의 연료극 미세구조 변화 전산모사 SOFC anode microstructure evolution modeling

*박준호¹, #차석원¹, 최훈¹, 최종우¹

*J. H. Park¹, #S. W. Cha(swcha@snu.ac.kr)¹, H. Choi¹, J. W. Choi¹

¹서울대학교 기계항공공학부

Key words : SOFC, anode degradation, phase-field

1. 서론

고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell, SOFC)는 YSZ (yttria-stabilized zirconia)로 대표되는 고체 세라믹 물질을 전해질로 사용하는 연료전지로서, 고분자 전해질 막 연료전지(polymer electrolyte membrane fuel cell, PEMFC) 등 다른 종류의 연료전지들에 비해 비교적 고온에서 작동함에 따라 효율이 높고 탄화수소 계열의 연료를 사용할 수 있다는 점과 고가의 촉매를 사용하지 않아도 된다는 점 등 여러 가지 장점들을 가지고 있다[1].

반면, SOFC 기술의 상용화를 위해서는 아직 해결해야 할 과제들이 남아있는데, 그 중 장기 운전시 안정성을 확보하는 것은 매우 중요한 문제이다. 의도적으로 가혹한 운전 조건을 만들지 않는다면 SOFC의 장기 운전시 공기극(cathode) 보다는 연료극(anode)의 미세 구조 변화가 SOFC 성능 저하의 주요 원인이 된다[2].

SOFC의 연료극은 주로 Ni-YSZ 물질로 이루어져 있으며 고온에서 장시간 운전시 Ni 입자 성장(coarsening) 현상에 의해 연료극의 미세 구조가 변화하게 된다. 이는 입자의 화학적 에너지가 입자의 표면 곡률에 비례한다는 Gibbs-Thomson 효과에 의해 일어나는 현상이다. 즉, 보다 큰 입자를 형성함으로써 화학적으로 안정해지려는 성질 때문에 Ni 입자가 성장하는 현상이 발생하게 되고 이에 따라 삼상계면(triple phase boundary, TPB)가 감소함에 따라 전기화학적인 성능 저하가 일어난다.

본 연구에서는 phase-field 이론을 이용하여 SOFC의 연료극에서 일어나는 미세 구조

변화를 모사하고 삼상계면의 변화를 통해 SOFC의 장기 성능 변화를 예측하고자 하였다.

2. 이론

기존의 미세 구조 변화를 전산모사 하는 방식은 각 영역을 sharp interface 로 나누어 수학적으로 처리하는 방식이었다. 이 방식은 각 영역의 경계에서 경계 조건을 명시적으로 부여해야 할 필요가 있기 때문에 경계의 위치를 확인해야 하고, 이 과정에서 다상(multi-phase) 문제에 접근할 때 복잡하고 많은 수식을 다루어야 하는 문제점을 가지고 있다. 이에 비해 phase-field 이론은 경계에서 매끄러운 diffusion interface 를 가정하기 때문에 경계 조건이 불필요하고, 경계의 위치를 확인할 필요도 없기 때문에 다상 문제를 다룰 때에도 복잡하고 많은 수식들 대신 하나의 식으로 표현이 가능하므로 미세 구조의 변화를 표현하는 매우 강력한 방법이라고 할 수 있다[3].

미세 구조의 변화는 화학적 자유 에너지를 낮추어 안정해지려는 현상이기 때문에 다음과 같은 지배방정식을 통해 수학적으로 표현할 수 있다[4].

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial t} = \nabla \cdot \{ M \nabla [4 \Delta f (-\eta_i + \eta_i^3) + \sum_{j=1}^n (\beta_i + \beta_j) \eta_j^2 \eta_i - \alpha_i \nabla^2 \eta_i] \}$$

여기서 η_i ($i=1,2,3$)는 phase-field 변수로서, 각 지점에서의 Ni 와 pore, YSZ 의 부피율(volume fraction)을 나타낸다.

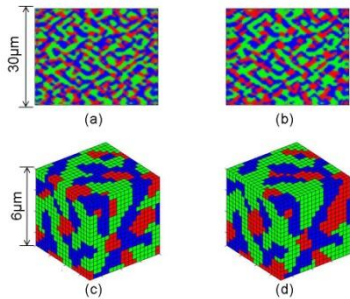


Fig. 1 Evolution of the microstructure of the Ni/YSZ : 2D view of (a) initial and (b) coarsened microstructure after 4000h, 3D view of (c) initial and (d) coarsened microstructure after 4000h

3. 결과

1000°C에서 SOFC 를 동작시켰을 때 연료극에서 발생하게 되는 미세 구조의 변화를 Fig. 1 에 도시하였다. (a)와 (c)는 처음 상태의 미세 구조를 각각 2 차원 및 3 차원 형태로 나타낸 것이고, (b)와 (d)는 4000 시간 후 연료극의 미세 구조를 나타낸 것이다. 그림의 빨간색 부분이 Ni, 초록색 부분이 pore, 파란색 부분이 YSZ 를 나타낸다. 위 그림에서 볼 수 있듯이, 고온에서 장시간이 지나감에 따라 Ni 입자들이 성장하는 것을 확인할 수 있다.

이러한 Ni/YSZ 연료극의 미세 구조 변화로 인해 일어나는 삼상계면의 변화를 살펴보기 위해 Ni 입자의 성장 현상이 나타나기 전 초기 상태의 삼상계면에 대해 시간이 지나면서 Ni 입자가 성장함에 따라 감소하는 삼상계면의 비를 Fig. 2 에 나타내었다. Fig. 2 에서 볼 수 있듯이 시간이 지남에 따라 삼상계면이 급격히 감소하다가 더 이상 감소하지 않는데, 이와 관련하여 기존의 문헌에서 Ni 입자의 성장률이 시간이 지나면서 감소하는 현상을 기술하고 있다[4].

4. 결론

본 연구에서는 phase-field 방법을 바탕으로 SOFC 의 장기 운전시 연료극에서 발생하는 Ni 입자의 성장(Ni coarsening) 현상을 모사하고

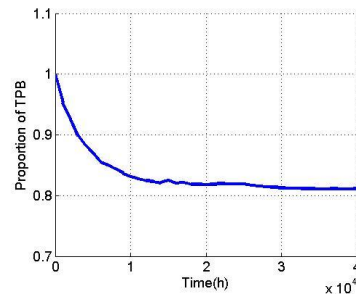


Fig. 2 Evolution of triple phase boundaries during SOFC operation at 1000°C

그에 따른 삼상계면의 변화를 산출하였다.

1000°C에서 SOFC 를 작동시켰을 때 시간이 지남에 따라 Ni 입자가 성장하는 것을 시각적으로 확인할 수 있었고, 그에 따라 삼상계면이 줄어드는 현상을 정량적으로 살펴보았다. 이러한 삼상계면의 감소는 SOFC 의 전기화학적 성능을 감소시킴으로써 결과적으로는 SOFC 의 수명을 단축시키게 된다.

또한 미세한 규모(micro-scale)에서 Ni 입자의 성장을 3D 로 규명함으로써 이를 토대로 보다 거시적인 규모(macro-scale)에서 SOFC 단전지의 성능 감소를 예측하는 복합적 규모(multi-scale)에서의 SOFC 내구성 해석이 가능함을 제시할 수 있었다.

참고문헌

1. R. O'Hayre, S. W. Cha, W. Colella, F. B. Prinz, Fuel Cell Fundamentals, Wiley, 2006.
2. H. Yokokawa, H. Tu, B. Iwanschitz, A. Mai, "Fundamental mechanisms limiting solid oxide fuel cell durability," J Power Sources 182 (2008) 400-412.
3. D. Raabe et al, Continuum scale simulation of engineering materials, Wiley, 2004.
4. J. H. Kim, W. K. Liu, C. Lee, "Multi-scale solid oxide fuel cell materials modeling," Comput Mech 44 (2009) 683-703.