

고체산화물 연료전지의 다공성 금속 지지체 기반 연료극 기능층 미세구조에 따른 성능 분석

Performance Analysis according to Microstructure of Anode Function Layer based on Porous Metal Substrate for Solid Oxide Fuel Cells

윤지성¹, 김영범^{1,*}
Jisung Yoon¹ and Young-Beom Kim^{1,*}

¹ 한양대학교 융합기계공학과 (Department of Mechanical Convergence Engineering, Hanyang University)
Corresponding Author / E-mail: ybkim@hanyang.ac.kr, TEL: +82-2-2220-4544
ORCID: 0000-0002-0307-0595

KEYWORDS: Metal supported solid oxide fuel cell (금속지지체기반 고체산화물연료전지), Gradient structure anode functional layer (다층 구조 연료극 기능층), Screen printing method (스크린 프린팅 기법), Particle size distribution (입도 크기 구배), Mass transport loss (질량전달손실)

In this study, to improve the performance of a solid oxide fuel cell based on a porous metal support, a fuel cell using a multi-layered anode functional layer was fabricated and electrochemical performance analysis was performed. Surface and cross-sectional microstructures according to particle size control were confirmed through FE-SEM. The pore size of the multi-layer anode functional layer was gradually reduced compared to that of a single-structure anode functional layer. As a result, it was confirmed that the surface roughness was lower than that of the single structure. This led to a reduction in polarization resistance through smooth transmission of gas generated from the electrode. As a result, it was confirmed that electrochemical performance was improved by more than 1.25 times in fuel cells using a multi-layered anode functional layer compared to that with a single structure.

Manuscript received: January 9, 2024 / Revised: August 6, 2024 / Accepted: August 21, 2024
This paper was presented at KSPE Autumn Conference in 2023

1. 서론

연료전지는 연료의 화학적 에너지를 전기 에너지로 변환시키는 에너지 전환 장치이다. 기본적으로 연료극, 전해질, 공기극의 구조로 구성되어 있고, 연료극에서 연료가 산화되면서 연료전지의 공기극에서 전기가 생성된다. 이온화된 산화제는 전해질을 통해 공기극으로 이동하여 물을 생성하는 것이 기본적인 원리이다. 연료전지의 종류는 전해질의 종류에 따라 구분할 수 있는데, 그중에서도 고체산화물 연료전지는 산화물 전해질을 사용하는 연료전지이다. 고체산화물 연료전지는 높은 성능과 더불어 다양한 연료 활용이 가능하다는 장점이 있어 많은 연구가 진행되고 있다[1,2]. 고체산화물 연료전지는 산소 이온을 전하 운반체로 사용하기 때문에 전해질의 이온전도도를 높이기 위해 고온의 작동 온도(800-1,000°C)를 필요로 한다. 하지만, 고온 구동 시

연료전지 구성요소의 열화가 쉽게 발생하여 내구성 저하로 인한 전지의 수명 단축을 초래한다[2]. 이로 인해 작동 온도를 낮춰 안정성을 확보하면서 고성능을 유지할 수 있는 연구가 활발히 진행되고 있다[3]. 하지만 저온 환경에서 고체산화물 연료전지를 구동하게 되면 산소 이온전도도가 급격히 감소하여 성능이 저하된다[4]. 이를 방지하기 위해서는 산소 이온전도도가 높은 전해질 물질을 개발하거나 두께를 감소시키는 등의 방법들이 제안되어 왔다[5]. 이 중 전해질의 두께를 감소시킨 박막 전해질 연구가 활발히 진행되고 있는데, 전자의 이동은 제한하고 산소 이온만 전도하기 위해 치밀한 구조가 요구된다. 이를 위해 박막 증착에 적합한 진공 스퍼터링 공정을 이용하여 고체 산화물 전해질 박막을 제작하고자 한다. 그러나, 박막 증착 공정의 경우 기판의 기공 크기, 기판 표면 조도에 영향을 많이 받기 때문에 조밀하고 평탄한 표면이 요구된다[6,7]. 다공성 지지체의

경우 기공 크기가 크고 표면이 거칠기에 따라 연료극 기능층의 미세구조 제어를 통해 막질을 개선할 수 있다[8-10].

본 연구에서는 스크린 프린팅(Screen Printing) 기법을 이용하여 다층 구조(Gradient Structure) Ni-YSZ 연료극 기능층(AFL)과 단일 구조(Single Structure) AFL을 다공성 금속 지지체에 증착한 후, 미세구조의 변화에 의한 표면 평탄도를 비교하였다. 또한 연료극 기능층의 미세구조 변화가 연료전지 성능에 미치는 영향을 분석 및 평가하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 전극 및 전해질 제작 방법

본 연구에서는 $1 \times 1 \times 0.25 \text{ cm}^3$ 크기의 Tape-casting을 적용한 다공성 스테인레스 스틸 430 금속지지체(Korea Institute of Ceramic Eng. and Tech.)를 사용하였다. 입도가 큰(Coarse) Ni-YSZ AFL은 상용 분말을 사용하여 제작하였다. 입도가 큰(Coarse) 전극 페이스트는 α -terpineol, KD-6(Croda), BH-3, Dibutyl Phthalate (DBP) 및 Ni-YSZ 분말을 첨가한 후 Planetary Mill 하여 제작하였다. 입도가 작은(Fine) Ni-YSZ AFL은 상용 페이스트(Kccerell)를 사용하였다. 다층 구조 연료극 기능층은 Coarse AFL 선 적용 후 Fine AFL을 순차적으로 적층하였으며, 단일 구조 연료극 기능층은 Fine AFL만 적용하였다. 연료극 기능층은 다공성 금속지지체 위에 총 5회에 걸쳐 진행하였으며, 단일 구조는 Fine 층 5회, 다층 구조는 Coarse 3회, Fine 2회 스크린 프린팅하였다. 매 적층 시마다 오븐에서 80°C 건조를 진행하였고, 소결은 환원분위기에서 $1,200^\circ\text{C}$ 에서 2시간동안 진행하였다. $1,000^\circ\text{C}$ 이상의 고온 분위기는 금속의 산화를 극대화하기 때문에 이를 방지하고자 환원분위기에서 소결해 금속 기판 산화를 억제하였다. 하지만 고온 환경에 장시간 노출 시 Fe, Cr, Ni의 내부산화이 발생할 수 있으며 이는 금속의 상을 변화시켜 TEC Mismatch를 유발하거나 Oxide Phase를 생성할 수 있다. 이는 장기 내구성 평가 시 연료전지 열화의 원인으로 작용하고 있으며 이를 방지하고자 종래에는 확산방지층을 추가로 도입하여 물질 확산을 막는 연구가 진행되고 있다. 그 후 Flattening Process를 거쳐 평평한 셀을 완성하였다. YSZ 전해질은 물리적 기상 증착법(Physical Vapor Deposition, PVD) 중 하나인 스퍼터링(Sputtering)을 이용하여 증착하였다. 5 mTorr의 압력 내에서 DC 140 W의 파워를 인가하여 반응성 스퍼터링(Reactive Sputtering)을 진행하였다. 5 μm 의 두께를 제작하였고, 앞선 입도가 큰(Coarse) Ni-YSZ 연료극 기능층 페이스트 제작 방법과 동일하게 제작된 LSC Paste (Kccerell LSC powder)을 스크린 프린팅하여 750°C In-situ Sintering하였다.

2.2 연료극 기능층 구조에 따른 분석 방법

스크린 프린팅된 연료극 기능층과 스퍼터 전해질의 표면 및 단면 형상을 확인하기 위해 Field Emission Scanning Electron

Microscopy (FE-SEM, Nova Nano SEM 450, FEI)를 사용하였다. 미세구조에 따른 표면 거칠기를 비교하기 위해 Surface Profilometer (Alpha-step, BRUKER, Dektak XT)을 이용하여 Surface Roughness를 확인하였다. 총 3회 측정하였고, Ra, Rq 값을 계산 후 평균값을 도출하였다. Ra와 Rq 값은 표면의 평균 조도를 판단하는 파라미터로, Ra는 산술 평균값을, Rq는 제곱 평균 제곱근 거칠기 값을 의미한다. Ra, Rq 값은 대체적으로 비례하는 관계를 가지며 표면의 시각적 변화와 공간적 차이에 대한 정보를 확인할 수 있다. 스크린 프린팅 기법으로 제작한 연료극 기능층의 전기화학적 특성을 평가하기 위해 자체 제작한 Cell Test Station을 사용하였다. 셀은 상온에서 7 SCCM의 수소와 공기를 공급하였으며, 750°C 작동온도 도달 후 1분 간격으로 2 SCCM씩 증가시켰으며 최종적으로 연료극 측엔 수소를, 공기극 측엔 공기를 각 75 SCCM으로 맞춰 MFC (Mass Flow Controller)로 공급하였다. 선형 스위프 전압전류법은 작동 온도에서 OCV부터 0.2 V까지 측정하였다. 그리고 EnergyLab XM Potentiostat Galvanostat (Solartron Analytical)을 사용하여 1 MHz에서 0.1 Hz 사이의 주파수 범위에서 전기화학적 임피던스 분광법(EIS)을 시행했다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세구조 분석

FE-SEM을 이용하여 금속지지체와 연료극 기능층의 표면 미세구조를 관찰하였다. Figs. 1(a)와 1(b)는 금속 지지체의 표면 구조이며, 저배율에서 수십 μm 수준의 큰 기공 사이지를 가짐을 알 수 있다. Figs. 1(c)와 1(d)는 Coarse AFL, Figs. 1(e)와

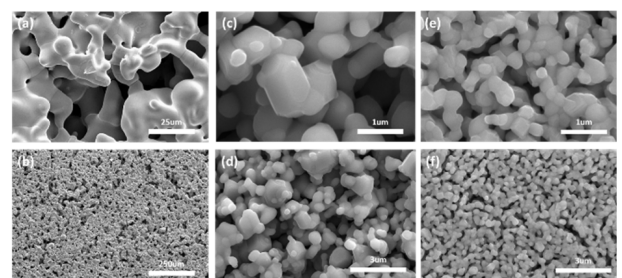


Fig. 1 FE-SEM images of metal substrate (a, b), coarse Ni-YSZ (c, d) and fine Ni-YSZ (e, f)

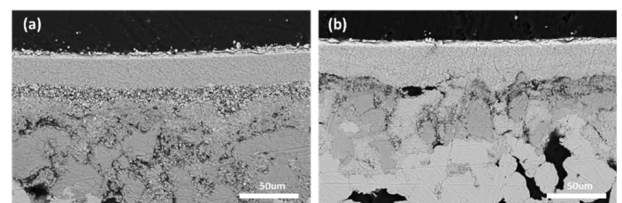
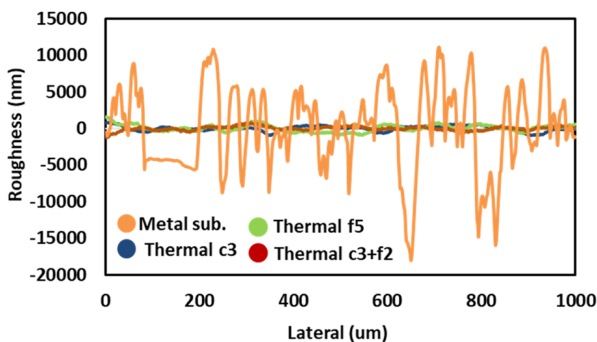


Fig. 2 Cross-sectional FE-SEM BSE mode images of gradient AFL structure (a) and single AFL structure (b)

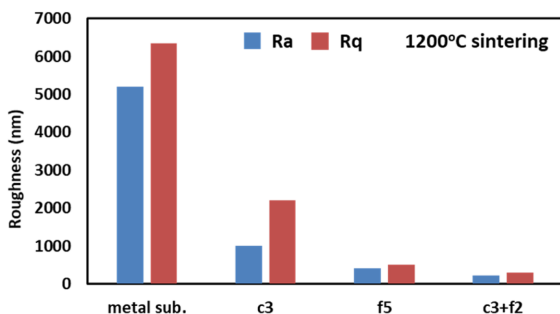
1(f)는 Fine AFL의 표면이다. 이를 통하여 Coarse Layer는 $d_{50} = 1 \mu\text{m}$ 입도로 구성되어 기공 사이즈가 마이크로 사이즈임을 알 수 있고, Fine Layer는 $d_{50} = 300 \text{ nm}$ 입도 사이즈를 갖고 있으며 수십 나노미터 사이즈의 기공을 확인할 수 있다. 이는 Fig. 2 Cross-sectional Image를 통해서도 확인할 수 있다. Fig. 2(a)는 기공사이즈가 하단의 금속 기판부터 상단의 AFL까지 점진적으로 줄어드는 것을 확인할 수 있지만 Fig. 2(b)에서는 기공사이즈가 급변하는 것을 알 수 있다. 이를 통해 점진적인 입도 사이즈 조절에 따라 기공사이즈를 점진적으로 감소시킬 수 있었고, 이는 연료 가스를 원활하게 공급해 줄 수 있는 환경으로 보인다.

3.2 표면 조도 분석

Fig. 3은 금속지지체에 단일 구조 연료극 기능층과 다층 구조 연료극 기능층을 증착 후 표면 거칠기를 측정된 결과이다. Fig. 3(a)는 표면 조도 프로파일을 분석한 결과로 금속지지체에서 막을 증착함에 따라 표면 거칠기가 작아지는 것을 정량적으로 확인할 수 있다. 이를 정량적으로 분석하고자 Table 1에서 Ra 값과 Rq 값을 계산하였고 이를 Fig. 3(b)에서 비교하였다.



(a) Surface profile of metal substrate and AFL



(b) Comparison of measured roughness data

Fig. 3 Surface roughness analysis of metal substrate and Ni-YSZ

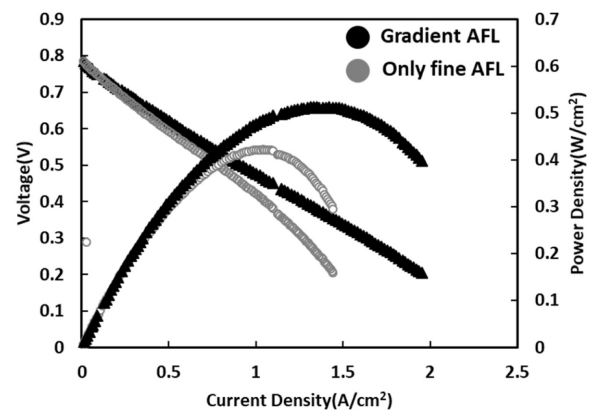
Table 1 Ra and Rq value of metal substrate and AFL

	Metal sub.	1,200°C Thermal sintering		
		c3	f5	c3+f2
Average Ra	5205.09	1004.44	420.23	233.10
Average Rq	6348.30	2214.76	521.79	310.93

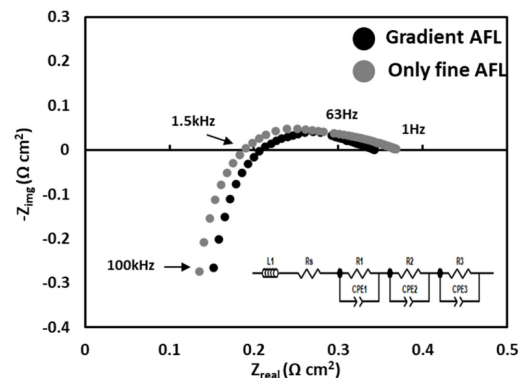
금속지지체는 $60 \mu\text{m}$ 이상의 높은 Rq 값이 확인되었고, Coarse Layer 3회(c3) 증착 시 $20 \mu\text{m}$ 수준으로 약 66% 감소함을 확인했다. 최종적으로 fine layer 2회를 추가 증착하여 c3+f2 다층 구조를 완성하였고, 이는 초기 금속지지체보다 95% 이상의 거칠기를 감소시켰다. Fine Layer 5회(f5) 단일 구조 적용 시에도 초기 금속 지지체 대비 91% 수준의 거칠기가 감소되었다. 이를 통해 다층 구조 AFL 적용 시 거칠기 값을 최대로 감소시킬 수 있으며 이는 박막 증착에 유리할 것으로 예상된다[6].

3.3 연료전지 전기화학적 성능 분석

Fig. 4는 연료극 기능층의 미세구조에 따른 단위 셀의 성능 평가 결과이다. LSC 전극 물질의 경우 900°C 이상의 고온 열처리 적용 시 스트론튬(Strontium, Sr)과 YSZ 전해질에 존재하는 지르코늄이 반응하여 계면에서 SrZrO_3 (SZO) 이차상 층이 발생할 수 있다. 본 연구 과정에서는 그보다 낮은 750°C 작동온도에서 In-situ Sintering 진행 후 평가를 진행했다. 초기 평가를 완료한 셀의 Cross Sectional SEM-EDX 분석 시 LSC 공기극과 YSZ 전해질 계면에서 이차상이 명확하게 검출되지 않음을 확인하였고, 전기화학적 성능 분석 과정에서 이차상에 의한 영향은 배제할 수 있을 것으로 보인다. 단일 구조적용 셀과 다층구조 적용 셀 모두 0.8 V 수준의 OCV가 확보된 것을 확인할 수



(a) I-V-P curve of AFL microstructure comparison for SOFC at 750°C



(b) EIS spectra for AFL microstructure comparison for SOFC at 0.6 V

Fig. 4 Electrochemical analysis of AFL microstructure comparison for SOFC

있는데 이는 스퍼터 전해질 증착 시 발생한 압축 응력이 고온의 작동환경에 노출되면서 인장응력으로 변하는 과정과 Ni-YSZ AFL이 환원되면서 부피 감소에 의한 영향으로 박막 전해질에 표면 크랙과 같은 결함으로 인한 것으로 사료된다. 1 V 이상의 OCV 확보를 위해서는 스퍼터 증착 변수 제어를 통한 전해질의 밀도확보가 필요할 것으로 판단된다. 또한 전압-전류밀도-전력 밀도를 나타낸 I-V-P Curve를 통해 알 수 있듯이 다층 구조 연료극 기능층을 적용한 연료전지의 성능이 단일 구조 연료극 기능층보다 높다는 것을 확인할 수 있다. 단일 구조 연료전지의 Peak Power Density 값이 421 mW/cm^2 인 반면 다층 구조 미세 구조를 접목한 연료전지의 경우 512 mW/cm^2 으로 약 1.25배 증가하였다. 높은 전류밀도 영역으로 갈수록 전압-전류밀도 Curve 기울기가 커지는 것은 반응물과 생성물의 이동에 의한 손실이 크게 작용하는 것으로 알려져 있으며, 단일 구조 AFL보다 다층 구조 AFL에서 낮은 기울기가 확인된다. 이는 다층 구조 AFL에서 Concentration Overpotential이 적게 걸림을 나타낸다. EIS Spectra에서도 동일한 경향을 확인할 수 있다. 단일 구조 AFL과 다층 구조 AFL의 옴저항은 각각 $0.19, 0.20 \Omega\text{cm}^2$ 이며, 분극 저항은 각각 $0.18, 0.14 \Omega\text{cm}^2$ 이다. 옴 저항에서의 작은 차이는 동일한 전해질을 증착하였기 때문에 전해질의 두께에 의한 영향보다는 공기극/전해질 계면에서의 접합에 의한 접촉 저항이 크게 발생한 것으로 보인다. 분극 저항의 경우 고주파수 영역과 저주파수 영역 모두에서 임피던스 Arc가 감소한 것을 볼 수 있다. 비교대상 전극의 소재와 두께는 동일하므로 미세구조 차이에 의한 것으로 판단된다. 분말 입도를 점진적으로 변화시켜 기공률을 조절함에 따라 효과적인 가스 확산 경로가 생성되고 이에 따라 연료극 HOR 반응을 위한 전기화학적 반응 면적이 증가했기 때문이다[10]. 이는 앞서 분석한 FE-SEM 결과에서도 확인했듯이 기공사이즈의 점진적인 감소가 반응물의 공급을 원활하게 일어나게 했고, 이것이 성능을 향상시킨 것으로 판단할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 다공성 금속지지체 기반의 고체산화물 연료전지의 성능향상을 위해 다층구조 연료극 기능층을 적용한 연료전지를 제작하고 전기화학적 성능 분석을 진행하였다. FE-SEM을 통해 입도 조절에 따른 표면과 단면 미세구조를 확인하였다. 다층 구조 연료극 기능층은 단일 구조 연료극 기능층에 비해 점진적으로 Pore Size를 감소시켰고, 이에 따라 표면 조도에서도 단일구조보다 더 낮은 조도를 갖는 것을 확인했다. 이는 전극에서 발생하는 기체 전달이 원활히 이루어지고 전기화학적 반응 면적 또한 충분히 확보되었음을 분극 저항의 감소로 이끌어낼 수 있었다. 결과적으로 다층 구조 연료극 기능층을 적용한 연료전지에서 단일 구조보다 1.25배 이상의 전기화학적 성능 향상을 확인할 수 있었다.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by Korea Institute of Energy Technology Evaluation and Planning (KETEP) grant funded by the Korea government (MOTIE)(20212020800090, Development and Demonstration of Energy-Efficiency Enhanced Technology for Temperature-Controlled Transportation and Logistics Center).

REFERENCES

1. Prakash, B. S., Kumar, S. S., Aruna, S. T., (2014), Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: A review, *Renewable and Sustainable Energy Review*, 36, 149-179.
2. Golkhatmi, S. Z., Asghar, M. I., Lund, P. D., (2022), A review on solid oxide fuel cell durability: Latest progress, mechanisms, and study tools, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 161, 112339.
3. Evans, A., Bieberle-Hütter, A., Rupp, J. L., Gauckler, L. J., (2009), Review on microfabricated micro-solid oxide fuel cell membranes, *Journal of Power Sources*, 194(1), 119-129.
4. Kim, Y. B., Park, J. S., Gür, T. M., Prinz, F. B., (2011), Oxygen activation over engineered surface grains on YDC/YSZ interlayered composite electrolyte for LT-SOFC, *Journal of Power Sources*, 196(24), 10550-10555.
5. Yang, Y., Zhang, Y., Yan, M., (2022), A review on the preparation of thin-film YSZ electrolyte of SOFCs by magnetron sputtering technology, *Separation and Purification Technology*, 298, 121627.
6. Shin, S. S., Kim, J. H., Bae, K. T., Lee, K.-T., Kim, S. M., Son, J.-W., Choi, M., Kim, H., (2020), Multiscale structured lowtemperature solid oxide fuel cells with 13 W power at 500°C, *Energy & Environmental Science*, 13(10), 3459-3468.
7. An, C. M., Song, J.-H., Kang, I., Sammes, N., (2010), The effect of porosity gradient in a nickel/yttria stabilized zirconia anode for an anode-supported planar solid oxide fuel cell, *Journal of Power Sources*, 195(3), 821-824.
8. Jin, C., Mao, Y., Zhang, N., Sun, K., (2015), Fabrication and characterization of Ni-SSZ gradient anodes/SSZ electrolyte for anode-supported SOFCs by tape casting and co-sintering technique, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(26), 8433-8441.
9. Haydn, M., Ortner, K., Franco, T., Uhlenbruck, S., Menzler, N. H., Stöver, D., Bräuer, G., Venskutonis, A., Sigl, L. S., Buchkremer, H.-P., Vaßen, R., (2014), Multi-layer thin-film electrolytes for metal supported solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 256, 52-60.
10. Jono, K., Suda, S., Hattori, M., (2007), Effect of graded porous structure on ni-ysz anode performance, *ECS Transactions*, 7(1), 1541.

**Jisung Yoon**

Ph.D. candidate in the Department of Mechanical Convergence Engineering, Hanyang University. Her research interests support/electrode/electrolyte fabrication and characterization of metal supported solid oxide fuel cells.

E-mail: jisung97@hanyang.ac.kr

**Young-Beom Kim**

Professor in the Department of Mechanical Convergence Engineering, Hanyang University. His research interests include development of various solid-state energy conversion devices including solid oxide fuel cells, all-solid-state batteries etc.

E-mail: ybkim@hanyang.ac.kr