

# 연료극 지지체식 고체산화물 연료전지의 기계적 및 전기적 특성에 미치는 Ni-YSZ의 미세구조의 영향

최미화<sup>†</sup>, 최진혁\*, 이태희\*, 유영성\*

\*한국전력공사 전력연구원 녹색성장연구소

## Effect of Microstructure on Mechanical and Electrical Properties in Ni-YSZ of Anode Supported SOFC

MIHWA CHOI<sup>†</sup>, JINHYEOK CHOI\*, TAEHEE LEE\*, YOUNGSUNG YOO\*

\*KEPCO Research Institute 65 Munji-Ro, Yuseong-Gu, Daejeon-City, 305-760, Korea

### ABSTRACT

Electrode of solid oxide fuel cell must have sufficient porosity to allow gas transport to the interface with electrolyte effectively but high porosity has a negative impact on structural stability in electrode support. Thus, the upper limit of porosity is based on consideration of mechanical strength of electrode. In this study, the effect of microstructure of Ni-YSZ anode supported SOFC on the mechanical and electrical property was investigated. LSCF composite cathode and 8YSZ electrolyte were used. The porosity of the anode was modified by the amount of graphite powder and added graphite contents were 24, 18, 12 vol%, respectively. The higher the porosity, the better the electrical performance,  $P_{max}$ . While the flexural strength decreased with increasing the amount of graphite. But the rate of increase in electrical performance and the rate of decrease in mechanical strength were not directly proportional to amount of graphite. The optimum graphite content incorporating both electrical and mechanical performance was 18 vol%.

**KEY WORDS** : Solid oxide fuel cell(고체산화물 연료전지), Ni-YSZ(니켈-이트리아안정화 지르코니아), porosity(기공율), Microstructure(미세구조), Mechanical strength(기계적 강도), Power density(전력밀도)

### Nomenclature

SOFC : solid oxide fuel cell

P : power, W

$P_{max}$  : maximum power density,  $W/cm^2$

DC : direct current, V

I : current, A

### 1. 서 론

고체산화물 연료전지(SOFC, solid oxide fuel cell)는 다른 연료전지에 비하여 넓은 온도범위(600

<sup>†</sup>Corresponding author : mhchoi@kepri.re.kr

[ 접수일 : 2011.9.8 수정일 : 2011.10.12 게재확정일 : 2011.10.21 ]

- 1000°C)에서 작동하는 고온 발전형 연료전지이며, 셀을 구성하는 기본요소인 전해질 및 전극이 모두 내열성이 우수한 세라믹으로 구성되어 있다<sup>1,2)</sup>. 고체산화물 연료전지는 전기적 효율이 50~60%로 다른 종류의 연료전지보다 높으며, 폐열을 이용하는 열병합 형태가 가능하여 열병합 효율이 90%에 이르고 연료의 융통성을 갖는 장점이 있다<sup>2)</sup>.

고체산화물 연료전지의 단전지(single cell)는 산소이온 전도성을 갖는 전해질과 그 양면의 연료극(anode)과 공기극(cathode)으로 구성된다. 연료극에 연료를 공급해주면 연료가 산화되어 전자가 외부회로를 통하여 방출되고, 공기극에 산소를 공급해주면 외부회로로부터 전자를 받아서 산소이온으로 환원된다. 환원된 산소이온은 전해질을 통해 연료극으로 이동하여 산화된 연료(H<sup>+</sup>)와 반응하여 물을 생성한다. 이때 연료극에서 공기극으로의 전자 흐름으로 직류(DC) 전기를 생산하게 된다<sup>3)</sup>.

최근 활발히 개발되고 있는 고온전기분해 수소생산<sup>4)</sup>의 원리는 기본적으로 고체산화물 연료전지의 역방향 반응공정<sup>5-7)</sup>이므로 장치 및 운영방법 등 많은 부분에서 고체산화물 연료전지와 기술공유가 가능하다. 즉, 고온전기분해를 이용한 수소생산을 통해서 잉여전력을 수소에너지형태로 저장할 수 있다. 전력이 필요할 경우 고체산화물 연료전지를 이용하여 수소를 소비하여 전력생산이 가능하므로 전력설비의 활용을 극대화할 수 있다.

고체산화물 연료전지는 기계적 강도를 유지하는 지지체 역할을 담당하는 구성요소에 따라 연료극 지지체식, 전해질 지지체식, 금속 지지체식으로 구분된다. 이중 연료극 지지체식 구조를 가지는 평판형 고체산화물 연료전지는 매우 얇은 두께(10~30 μm)의 전해질 막을 연료극 지지체위에 입힌 형태이다. 전해질 지지체식 구조보다 낮은 온도(700~800°C)에서 작동이 가능할 뿐만 아니라 값싼 금속 연결재(분리판)의 사용이 가능하다는 장점이 있다<sup>8)</sup>.

고체산화물 연료전지는 전극, 전해질과 기공으로 이루어지는 삼상계면(triple phase boundary, TPB)에서 전극 반응이 일어나며, 삼상계면은 원료물질과 전극 제조시 형성되는 미세구조에 의하여 결정

된다. 고체산화물 연료전지의 성능은 삼상계면의 미세구조 최적화와 밀접한 관계가 있다.

Ni과 이트리아 안정화 지르코니아(yttria stabilized zirconia, YSZ)의 도성합금(cermet)이 고체산화물 연료전지의 연료극으로 많이 사용된다. YSZ는 산소이온 전도성이 우수하여 고체산화물 연료전지의 전해질 물질로 널리 사용된다. 연료극에서는 장기 운전시 발생하는 Ni의 입성장을 억제하고, 산소이온이 움직일 수 있는 경로를 제공함으로써 TPB 영역을 확장하는 역할을 한다<sup>9,10)</sup>. TPB에서의 전기 화학적 반응이 활발히 일어나기 위해서는 최적의 미세구조 확보는 물론 공급가스와 증기가 원활하게 공급되고 미반응된 물이 쉽게 배출되도록 적절한 기공율을 확보하는 것이 중요하다<sup>9,11)</sup>.

일반적으로 기공도는 기공형성제의 함량에 의하여 조절이 가능하며, 기공형성제의 양이 증가할수록 기공도는 커진다<sup>9)</sup>. 그런데 고체산화물 연료전지는 셀을 구성하는 기본요소인 전해질 및 전극이 모두 세라믹으로 구성되어 있다. 이로 인해 기계적 강도가 약한 단점이 있어 연료극에서 통로 역할을 하는 기공이 많아지면 일정수준까지는 전기적 성능을 향상시키나, 기계적 강도를 감소시키게 된다. 따라서 여러 개의 단전지를 적층하여 스택으로 제작할 때에는 일정 수준이상의 강도를 확보해야만 연료전지 스택의 장기성능을 보장할 수 있다.

본 연구에서는 연료극 지지체식 고체산화물 연료전지의 연료극에 첨가하는 기공형성제 첨가량의 변화를 통하여, 형성된 미세구조를 관찰하고 기공율에 따른 연료극 지지체형 고체산화물 연료전지의 전기적 성능 및 기계적 강도에 미치는 영향을 고찰함으로써 고체산화물 연료전지 스택의 장기운전을 위한 연료극 조성을 최적화하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 SOFC 단전지의 전기적 성능

#### 2.1.1 단전지 제작

전기적 성능 측정을 위한 연료극 지지체식 단전

지는 YSZ 전해질과 Ni-YSZ cermet 연료극과 LSCF/SDC(lanthanum strontium cobaltite ferrite /Sm doped ceria) 공기극으로 구성되었다.

NiO 분말(Alfa사, 99.9%)은 미리 유성밀(planetary mill)에서 2시간 볼밀하여 분쇄한 후 오븐에서 건조하였다. 건조한 NiO 분말은 8 mol% YSZ(Tosoh사 TZ-8YSZ) 분말과 50:50 wt%의 비율로 혼합하여 24시간 동안 습식 볼밀하였다. 성형성을 높이기 위해 0.5 wt%의 유기결합제(Polyvinyl butyral, PVB) 용액을 첨가하였다. 최종 소결체의 개기공율(open porosity)을 증가시키기 위한 기공형성제로서 Graphite를 첨가하였는데, 이때 Graphite는 평균 입자크기가 44 $\mu$ m 인 상용분말을 사용하여 첨가량을 각각 24, 18, 12 vol%로 변화하여 첨가하였다.

각각의 혼합된 slurry를 건조기에서 건조시킨 후, 건조된 분말을 다시 마노유발에서 곱게 분쇄한 후 sieve shaker를 사용하여 100mesh로 체가름하여 고운 분말을 사용하였다. 이 분말을 30kN의 압력으로 두께가 2mm, 직경이 36mm인 disc 형태로 지지체를 성형하고, 1400 $^{\circ}$ C에서 1시간동안 열처리하여 연료극 지지체를 제조하였다.

가소결된 지지체 위에 YSZ를 디핑(dipping)에 의한 슬러리코팅 방법으로 20 $\mu$ m 두께로 형성시킨 후 1550 $^{\circ}$ C에서 2시간동안 열처리하였으며, 공기극 물질인 LSCF/SDC( $La_{0.6}Sr_{0.4}$ )( $Co_{0.2}Fe_{0.8}$ ) $O_3$ /Sm $_2$ Ce $_{0.8}$ O $_2$ ) composite를 YSZ 전해질 위에 스크린 프린팅 한 후 1100 $^{\circ}$ C에서 1시간동안 열처리하여 단전지를 완성하였다.

### 2.1.2 단전지의 전기적 성능 측정

제조된 단전지를 Fig. 1과 같은 평가장치에 장착 후 연료극에 질소 50cc/min, 공기극에 공기 100cc/min을 흘려주면서 750 $^{\circ}$ C까지 승온하였다. 운전온도에 도달 후 연료극에 수소가스 50cc/min을 30분 정도 흘려주면서 환원시킨 후, 수소가스 100cc/min, 공기 250cc/min로 유량을 증가시켜 약 1시간 30분 동안 안정화시켰다. 그 후, 전자부하(electric loader)를 통하여 단전지에 전류를 흘리고, 외부로 인출된

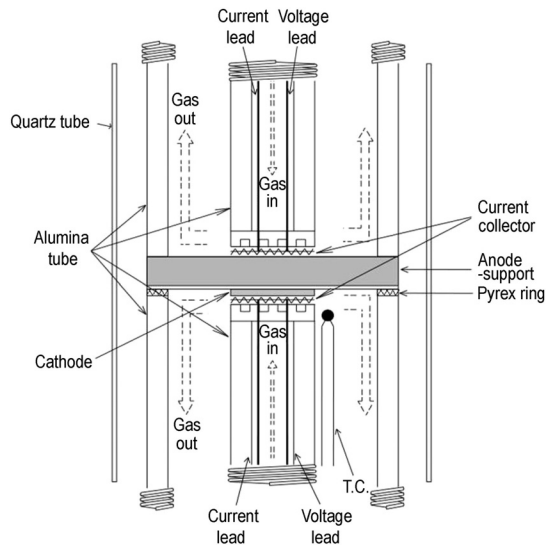


Fig. 1 Schematic drawing of the electrochemical test apparatus

백금선을 이용하여 750 $^{\circ}$ C에서의 전류-전압(I-V) 특성 분석을 수행하였다.

## 2.2 미세구조 관찰 및 기공률 측정

연료극 지지체의 미세구조는 단면과 파단면을 광학현미경(Olympus AX70)과 전자현미경(SEM, Jeol JSM-6360)으로 각각 관찰하였다. 이미지 분석은 상용 프로그램(Olysia)을 이용하여 각 상(Ni, YSZ, 기공)을 명암차에 의해 구분하고, 각각의 면적을 linear intercept method로 구하였다. 이때 기공의 면적비로부터 기공율을 산출하였다.

## 2.3 기계적 강도

### 2.3.1 강도측정용 시편 제작

고체산화물 연료전지 연료극 지지체의 기계적 강도 측정 시편은 전기적 성능 특성 시험용 시편과 별도로 제작하였다. 연료극 지지체만으로 이루어진 강도 측정용 시편은 전기적 성능 특성 시험에 사용하는 버튼셀의 연료극에서와 같은 방법으로 제조하여 연료극 지지체의 최종 두께가 3.3mm가 되도록 105mm  $\times$  105mm 크기의 직육면체로 제작하였다.

제작된 직육면체의 시편은 강도측정을 위하여 가로 4mm, 세로 33mm가 되도록 시편을 가공하였고, 측정조건을 균일하게 하기 위하여 표면을 사포 4000번까지 단계적으로 연마(polishing)하여 표면조건을 고르게 처리하였다.

시편은 실제 연료전지의 환경과 유사한 조건으로 만들기 위하여 400sccm의 유량으로 수소를 주입하면서 750°C의 환원로에서 24시간동안 환원처리 하였다.

### 2.3.2 강도 측정

시편의 기계적 강도는 강도측정기(Instron 5583)를 사용하여 상온에서 4점 굽힘강도(flexural strength)를 측정하였으며, 이때 사용되는 지지구의 스패น(span) 거리는 하부 22mm, 상부 11mm이다. 강도측정기는 1kN의 crosshead로 0.2mm/min의 일정한 속도로 측정하였다.

Graphite 함량을 변화하여 제작한 각각의 시편은 환원 전과 환원 후를 구분하여 각각 7회와 30회 이상 반복 측정하여 평균 강도값을 얻었을 수 있었다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 미세구조 관찰

Fig. 2는 Graphite 함량변화에 따른 연료극 지지체의 미세구조를 전자현미경으로 관찰한 모습이다. Graphite의 함량이 24%인 시편의 미세구조는 입자들의 크기가 조대하고 기공 또한 큰 것을 알 수 있으며, Graphite 함량이 18%와 12%로 감소할수록 입자들과 기공의 크기가 작아지며, 기공과 입자의 분포가 균일하게 분포되어 있었다.

이미지 분석기(Olysia)를 이용하여 각 시편들의 기공률을 측정한 결과, Graphite의 함량이 24, 18, 12%로 변화함에 따라 28.4, 22.2, 14.7%로 각각 변화하였으며, 예상한 바와 같이 Graphite 함량이 감소할수록 기공률 또한 감소함을 확인할 수 있었다.

### 3.2 기계적 강도 측정

Table 1은 연료극 지지체의 기공율에 따른 강도

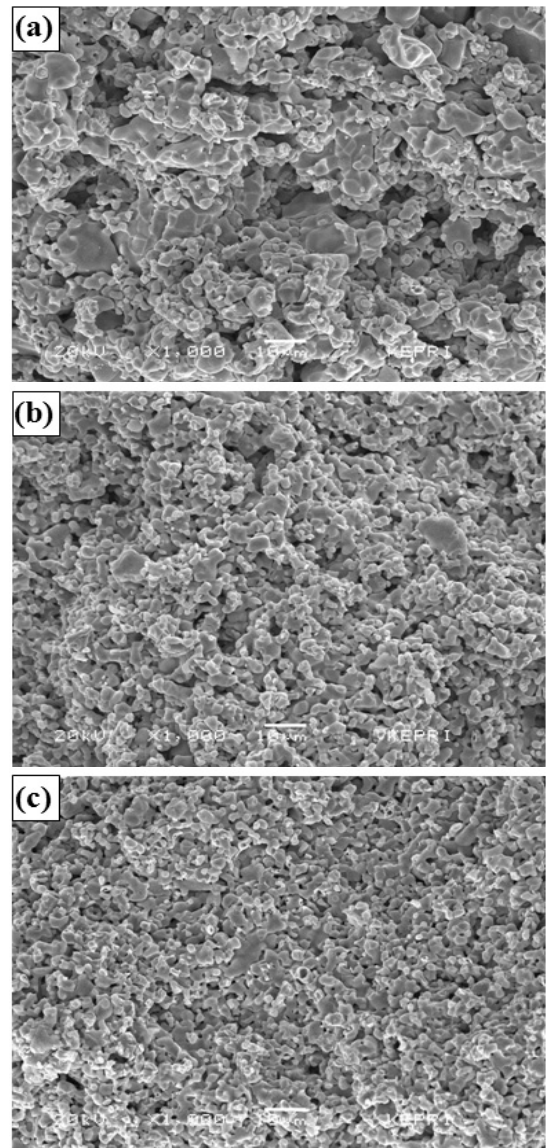


Fig. 2 Microstructure of NiO-YSZ anode prepared with Graphite content of (a) 24 vol%, (b) 18 vol%, (c) 12 vol%

변화를 측정하기 위하여 Graphite 함량변화에 따른 강도측정 결과이며, Fig. 3은 Graphite 함량 변화에 따른 기공율과 강도의 변화를 그래프로 나타낸 것이다.

Table 1에서 보는 바와 같이 Graphite 함량변화에 대한 강도측정결과, 시편의 환원처리 후에는 환

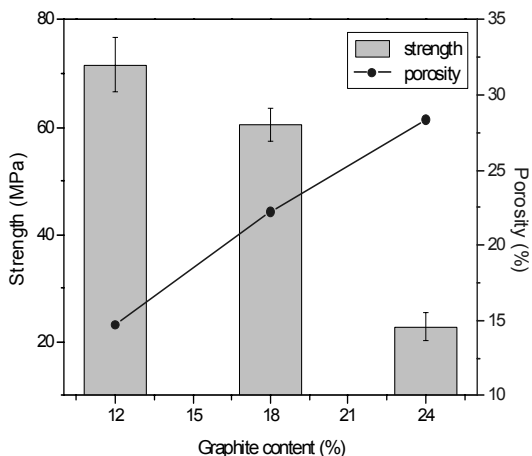


Fig. 3 Porosity and flexural strength of Ni-YSZ anode according to the Graphite content

원치러 전보다 강도가 크게 감소하는 것으로 나타났다. 이 결과로부터 연료전지 조건에서는 연료전지의 기계적 강도가 크게 감소한다는 것을 확인할 수 있었다.

연료전지 운전조건인 환원 후의 결과를 비교하였을 때, Graphite 함량이 24%에서 18%와 12%로 각각 변화하였을 때 기공율은 일정한 비율로 감소한다. 그러나 연료극 지지체의 강도는 Graphite의 함량을 24%에서 18%로 감소시켰을 때 22.8 MPa에서 60.6 MPa로 크게 증가(2.7배)하였다. 18%에서 12%로 감소시켰을 때에는 71.7MPa로 강도는 가장 크게 나타났으나, 그 증가율은 1.2배 증가하였다. 따라서 Graphite 함량변화에 따른 강도의 증가 효과는 Graphite 함량을 24%에서 18%로 감소시켰을 때 가장 큰 것으로 확인되었다.

Table 1 Porosity and flexural strength of Ni-YSZ anode according to the Graphite content

Graphite content (wt%)		24	18	12
Porosity (%)		28.4	22.2	14.7
Flexural strength (MPa)	Before reduction	50.9±3.4	95.6±2.4	159.8±5.5
	After reduction	22.8±2.5	60.6±3.0	71.7±5.1

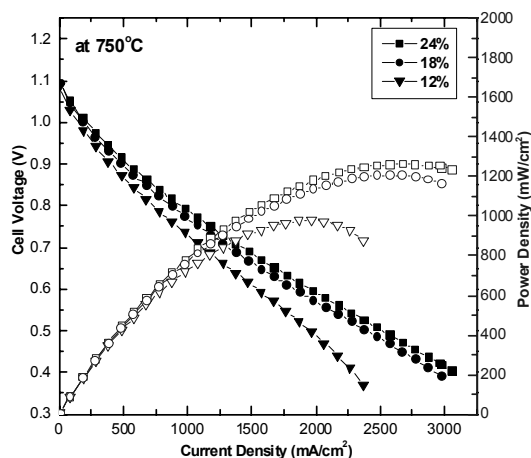


Fig. 4 I-V and power density curves by means of Graphite content variation for Ni-YSZ anode

### 3.3 전기적 성능 측정

Fig. 4는 운전온도 750 °C에서 기공형성제 함량에 따른 고체산화물 연료전지의 15시간 경과 후 I-V와 I-P 특성을 나타냈다. Table 2는 Graphite 함량 변화에 따른 15시간 및 200시간 경과 후의 최대 전력밀도( $P_{max}$ )를 나타냈다.

Fig. 4와 Table 2에 나타낸 바와 같이 각각의 조성에서 15시간 경과 후 Graphite 함량이 24, 18, 12%인 단전지의 최대 전력밀도( $P_{max}$ )는 각각 1.26, 1.21, 0.98W/cm<sup>2</sup>로 변화하였다.

예상한 바와 같이, Graphite 함량이 24%일 때 전기적 성능은 1.26W/cm<sup>2</sup>로 가장 우수하였다. Graphite 함량이 18%일 때 전기적 성능은 1.21W/cm<sup>2</sup>로 24%일 때와 비교하여 약 4% 감소한 반면, Graphite 함량이 12%일 때의 전기적 성능은 0.98W/cm<sup>2</sup>로 24%일 때와 비교하여 감소율이 약 22%로 크게 감소하였다.

Table 2 Power densities by means of Graphite content variation for Ni-YSZ anode at 15 and 200 h of operation

Contents of graphite (wt%)		24	18	12
$P_{max}$ (W/cm <sup>2</sup> )	15 h	1.26	1.21	0.98
	200 h	1.10	-	0.96

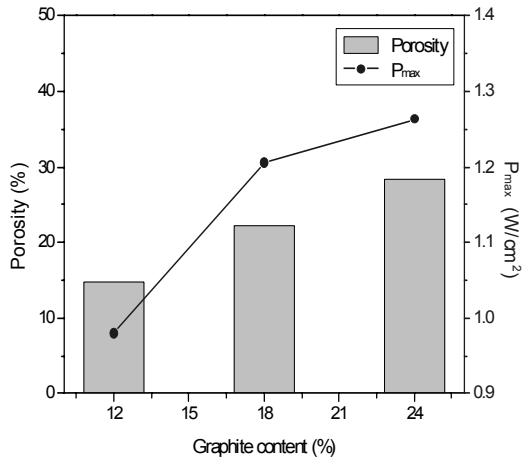


Fig. 5 Power density and flexural strength of Ni-YSZ anode by means of Graphite content variation

한편, 시간이 경과함에 따라 최대 전력밀도는 감소하는 경향을 나타내었는데, Graphite 함량이 가장 큰 24%일 때 15시간 경과 후 최대 전력밀도가 1.26W/cm<sup>2</sup>이었다. 200시간 경과 후에는 1.10W/cm<sup>2</sup>로 0.16 W/cm<sup>2</sup>가 감소하여 가장 크게 감소하였다(감소율 : 약 13%).

반면, Graphite 함량이 가장 작은 12% 일 때는, 15시간 경과 후 최대 전력밀도가 0.98W/cm<sup>2</sup>이었으나 200시간 경과 후에는 0.96W/cm<sup>2</sup>로 0.02W/cm<sup>2</sup>가 감소하여 거의 변화가 없었다(감소율 : 약 2%).

이와 같이, 기공도가 큰 시편에서는 물질전달 저항이 작아서 전극의 분극저항이 감소하여 전력밀도가 크게 나타난다. 반면에, 기공율이 크기 때문에 시간이 경과하면서 전극 입자간의 치밀화 및 입성장이 진행되면서 오히려 이들 간의 연결도가 나빠지기 때문에 전력밀도가 크게 감소하는 것으로 생각된다. 즉, 기공율이 작은 연료극에서보다 기공율이 큰 연료극에서는 입성장 또는 치밀화가 진행됨에 따라 Ni 입자의 연결이나 YSZ 입자의 연결이 쉽게 끊어져 분극 저항값이 커지기 때문으로 여겨진다. 결과적으로 어느 정도 이상으로 기공율이 큰 연료극에서는 초기 성능이 우수하지만 시간에 따른 성능저하가 오히려 크게 나타날 수 있음을 의미한다.

Fig. 5는 Graphite 함량변화에 따른 기공도와 전

기적 성능(P<sub>max</sub>)의 변화를 그래프로 나타낸 것이다. Graphite 함량이 24%에서 18% 그리고 12%로 감소함에 따라 기공도는 일정하게 감소한 반면, 전기적 성능은 1.26W/cm<sup>2</sup>에서 1.21W/cm<sup>2</sup> 그리고 0.98W/cm<sup>2</sup>로 graphite 함량이 24%에서 18%로 감소하였을 때 보다 18%에서 12%로 감소할 때 성능저하가 더 크게 나타났다.

이 결과로부터 기공도는 강도뿐만 아니라 전기적 성능에도 많은 영향을 미치는 것을 확인하였다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 연료극 지지체식 고체산화물 연료전지의 연료극에 첨가하는 Graphite 첨가량의 변화를 통하여, 형성된 미세구조를 관찰하고 기공율에 따른 연료극 지지체형 고체산화물 연료전지의 전기적 성능 및 기계적 강도에 미치는 영향을 살펴 보았다.

기공형성체의 함량이 감소함에 따라 강도는 크게 증가하는 것으로 나타났다.

전기적 성능의 경우, 기공형성체의 함량이 감소함에 따라 감소하는 것으로 나타났다. 또한 15시간에서 200시간으로 시간이 경과함에 따라 최대 전력 밀도는 감소하는 경향을 보였다. 이것은 어느 정도 이상으로 기공율이 큰 연료극에서는 초기의 성능이 우수하지만 시간에 따른 성능저하가 크게 나타날 수 있음을 의미한다.

Graphite 함량변화에 따른 기계적 강도와 전기적 성능(P<sub>max</sub>)의 변화를 고려하였을 때 Graphite 함량이 24%일 때 전기적 성능은 가장 우수한 반면 강도는 가장 약하며, 12%일 때는 전기적 성능은 크게 감소한 반면 강도는 가장 우수하였다. 한편, Graphite 함량이 18%일 때 전기적 성능은 거의 변화가 없는 반면, 강도는 크게 증가였다.

따라서 연료극 지지체형 단전지의 최적 기공형성체 첨가량은 Graphite 함량이 18%일 때 전해셀의 전기적 성능이 많이 감소하지 않으면서, 강도가 크게 증가하는 효과가 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

## 후 기

본 연구는 지식경제부의 “5kW급 열병합 고체산화물 연료전지 발전시스템 개발(2006-N-FC12-P-04)” 과제 일환으로 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

- 1) 이태희, “2 모듈 스택을 이용한 SOFC 시스템 운전결과”, 한국수소 및 신에너지학회 논문집, Vol. 21, No. 5, 2010, pp. 405-411.
- 2) Ryan P. O'hayre, Suk-Won Cha, Whitney Colella, Fritz B. Prinz, “Fuel Cell Fundamentals”, John Wiley & Sons, New York, 2006.
- 3) Nguyen Quang Minh, Takehiko Takahashi, “Science and Technology of Ceramic Fuel Cells”, Elsevier, 1995.
- 4) Sune Dalgaard Ebbesen, Jens Høgh, Karsten Agersted Nielsen, Jens Ulrik Nielsen, Mogens Mogensen, “Durable SOC stacks for production of hydrogen and synthesis gas by high temperature electrolysis”, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 36, 2011, pp. 7363-7373.
- 5) Mingde Liang, Bo Yu, Mingfen Wen, Jing Chen, Jingming Xu, Yuchun Zhai, “Preparation of NiO-YSZ composite powder by a combustion method and its application for cathode of SOEC”, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 35, 2010, pp. 2852-2857.
- 6) Chao Jin, Chenghao Yang, Fei Zhao, Daan Cui, Fanglin Chen, “La<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>Cr<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>3</sub> as hydrogen electrode for solid oxide electrolysis cells”, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 36, 2011, pp. 3340-3346.
- 7) Pattaraporn Kim-Lohsoontorn, Navadol Laosiripojana, Joonmyeon Bae, “Performance of solid oxide electrolysis and carbon dioxide electrolysis”, Current Applied Physics, Vol. 11, 2011, pp. S223-S228.
- 8) Su-Young Yang, Jae-Keun Park, Taehee Lee, Jung-Dae Yu, Young-Sung Yoo, Jin-Woo Park, “Mechanical and Electrical Performance of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells during Thermal Cyclic Operation”, Journal of the Korean Ceramic Society, Vol. 43, No. 12, 2006, pp. 775-780.
- 9) Jae-Keun Park, Su-Young Yang, Taehee Lee, Je-Myung Oh, Young-Sung Yoo, Jin-Woo Park, “Microstructure and Electrical Properties of Single Cells Based on a Ni-YSZ Cermet Anode for IT-SOFCs”, Journal of Korean Ceramic Society, Vol. 43, No. 12, 2006, pp. 823-828.
- 10) N. Q. Minh, “Ceramic Fuel Cell”, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 76, No. 3, 1993 pp. 563-88.
- 11) H. Koide, Y. Someya, T. Yoshida, T. Maruyama, “Properties of Ni/YSZ Cermet as Anode for SOFC”, Solid State Ionics, Vol. 39, No. 4, 2002, pp. 86-91.