

과립형성 방법에 따른 SOFC 음극의 미세구조 Effect of Granulation Method on the Microstructure of SOFC Anode

허장원, 이동석, 이종호, 김주선, 김상우, 이해원, 문주호*
한국과학기술연구원 나노재료연구센터, *연세대학교 세라믹공학과,

1. 서 론

음극지지체형 SOFC 음극의 기본 기능은 연료가 전기화학적으로 산화되도록 반응장소를 제공함과 동시에 생성된 전자를 다른 구성요소로 전달하는 전도체로서의 역할은 물론 전해질과 양극의 지지체로서의 역할도 겸하고 있다. 따라서 그 미세구조는 연료가스의 투과가 용이하도록 균일하고 충분한 기공을 갖고 있어야 하며 각 전극반응의 활성점으로 작용하는 전해질과 전극, 그리고 기공의 삼상계면(TPB, Triple Phase Boundary)이 효과적으로 구성되어야 한다. 실제 연료전지 작동중의 성능손실요인은 전기전도도와 관련되어지는 ohmic 저항과 연료의 산화반응과 관련된 전극반응의 활성과 관련된 것으로 촉매작용을 하는 성분의 활성도와 전기화학반응이 일어나는 유효 활성점의 밀도에 큰 영향을 받는다. 본 연구에서는 기공전구체를 첨가하여 분무건조법으로 과립을 제조하는 방법과 액상응결법으로 과립을 제조하는 방법을 사용하여 음극기판을 제조하고 그 미세구조를 화상분석을 통해 분석하였다. 또한 전극구조에 따른 전기전도도 및 가스투과도 차이를 비교 분석하였다.

2. 실험방법

먼저 원료 분말인 Nickel Oxide와 YSZ를 56:44 무게비율로 에탄올에 혼합한 후에 기공전구체(Graphite, 5 μ m)를 첨가하여 슬러리를 제조한 뒤 이를 분무건조하는 방법과 원료분말과 결합제를 에탄올에 혼합한 후 그 슬러리를 액상에 적하하여 응집체를 제조하는 두가지 방법을 사용하여 과립을 제조하였다. 제조된 두가지 과립은 각각 냉간가압성형법과 열간가압성형법을 통해 기판형태로 성형하였으며 탈지과정을 거친후 1400 $^{\circ}$ C에서 소결하였다. 소결된 기판의 미세구조는 SEM으로 관찰하였으며 환원 후 광학현미경을 사용하여 Ni상의 분포를 관찰하였다. 기공이나 Ni상의 분포에 대한 분석에는 Image Pro (Image Pro Plus 3.0, Media Cybernetics, USA)라는 화상분석 프로그램을 이용하였으며 전기전도도는 DC 4-probe법으로 실제 연료전지의 작동온도 범위인 1000 $^{\circ}$ C부터 600 $^{\circ}$ C까지 측정하였다. 한편 가스투과도는 Perm porometer를 이용하여 측정하

였으며 기판의 기공을 및 기공 분포도는 mercury porosimetry (Micromeritics, USA)를 이용하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1는 기공전구체로 graphite를 사용하여 제조한 음극 소결체 시편의 가압 방향에 따른 미세구조 사진이다. 그림에서 (A)방향은 일축가압 방향, 즉 판상형 기판의 면 방향을 나타내며 (B)방향은 이에 수직인 판상시편의 단면에 해당하는 미세구조를 나타낸다. 기공의 형상이 각 방향에 따라서 전혀 다른 모습을 보이고 있는 것을 확인할 수 있는데 이유는 기공전구체의 형상이 얇고 긴 판상 형태를 나타내기 때문에 성형시 압력방향에 수직으로 재배열되기 때문이다. 한편 액상용결법(Fig. 2)의 경우는 결합체만을 사용하기 때문에 결합체의 분포가 전체적으로 균일하며 성형시 압력방향에 대해서도 이방성을 가지지 않아 그림에서 보듯이 방향에 따른 이방성은 없는 것으로 나타났다. 이러한 기공의 분포는 실제 단전지의 운전중 반응장소를 제공하는 삼상계면의 분포에 영향을 미치게 되므로 출력특성에서도 큰 영향을 미칠 것으로 예상되어진다.

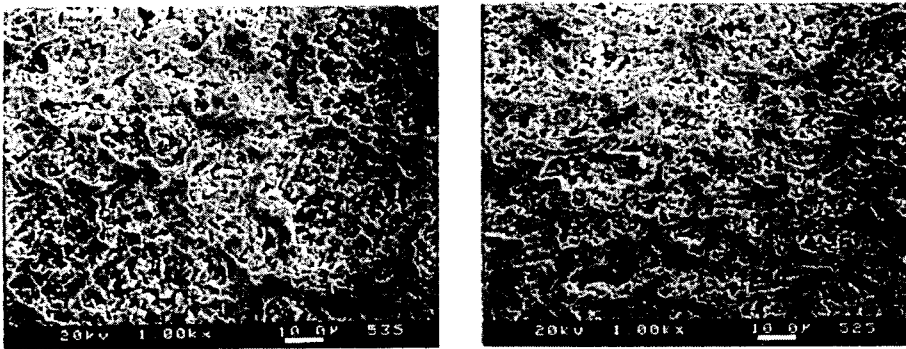


Fig. 1. SEM micrographs of NiO-YSZ composite with artificial pore former ($5\ \mu\text{m}$ graphite) from SDM: (a) direction A, (b) direction B.

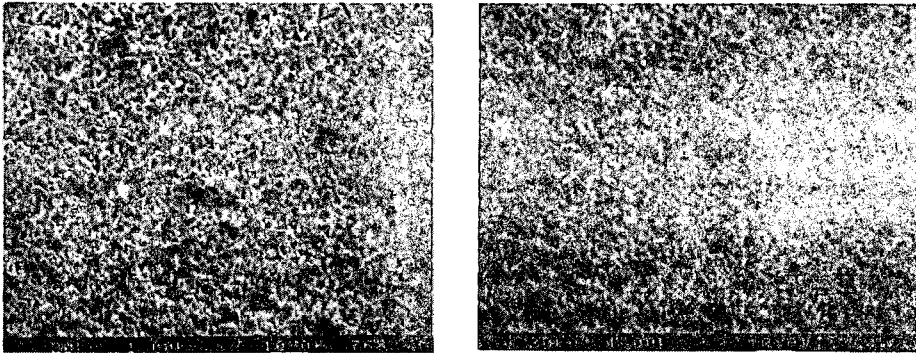


Fig. 2. SEM micrograph of NiO-YSZ composite without artificial pore from LCP : (a) direction A, (b) direction B.

Table. 1은 porosimeter로 측정한 각 음극의 기공율 및 effective pore 분율과 크기를 나타내었다. 기공전구체를 사용한 경우보다 액상응결법의 경우 기공율은 조금 낮은 값을 나타내었으며 기공크기 또한 더 작게 측정되었다. 그러나 실제 연료가스의 투과에 유효한 effective pore의 분율은 액상응결법의 경우 더 높게 나타났다.

Table 1. Pore size and distribution data from mercury porosimetry

	Spray dryng	Liquid condensaton
Pore diameter(μm)	0.72	0.59
Porosity (%) after sintering	38.1	28.8
Eff. porosity (%)	9.15(24%)	15.8(55%)
Porosity (%) after reduction	49.1	41.2

한편 가스투과도에 대한 분석결과 분무건조법의 경우 기공의 크기가 더 크고 기공율이 높음에도 가스투과도는 더 낮은 값을 나타냄을 알 수 있다. (Fig. 3) 이는 미세구조 결과에서도 보듯이 조대 기공의 존재 및 기공의 이방성에 의해 가스투과에 유효한 기공의 연결도가 떨어졌기 때문으로 보인다.

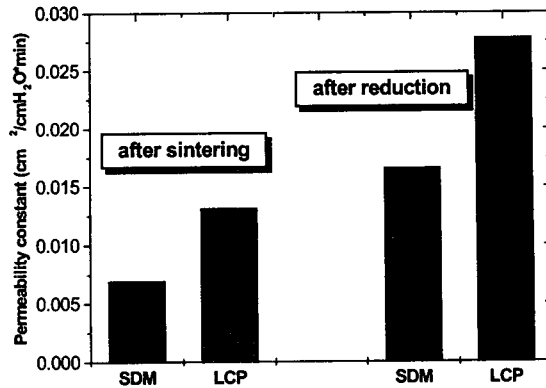


Fig. 3. Comparison of the gas permeability constants of sintered and reduced anode substrates from SDM and LCP.

한편 전도성상인 Ni상의 분포를 관찰하기 위해 환원후의 기판을 광학현미경으로 관찰한 이미지를 Fig. 4에 나타내었다. (a)는 액상응결법으로 제조한 음극이며 (b)와 (c)는 기공전구체를 사용한 음극의 경우이다. 그림의 결과에서 보면 기판 제조시 같은 양의 NiO를 첨가했음에도 불구하고 Ni의 밀도 및 분포형태가 기판에 따라 많이 다르며 특히 기공전구체를 사용하는 경우 Ni상의 분포가 매우 불균일하게 분포하고 있음을 알 수 있다. 이는 기공전구체의 이방성 및 기공전구체 응집에 따른 조대기공의 형성에 의해 Ni의 균일도가 떨어졌기 때문으로 생각된다.

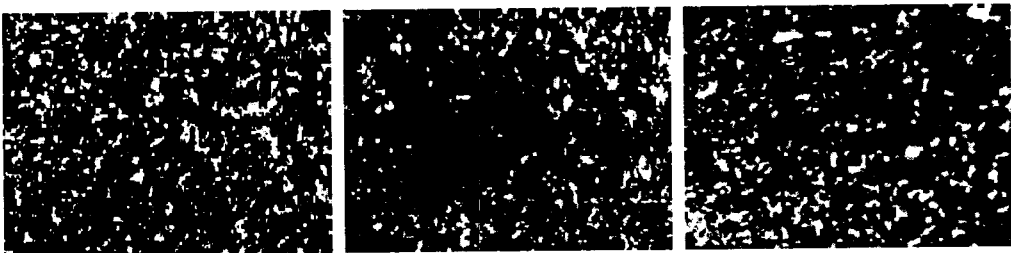


Fig. 4 Typical Ni-distribution (bright phase) micrographs of Ni-YSZ from (a) LCP (b) A direction of SDM (c) B direction of SDM

한편 Fig. 5에 제조방법에 따른 기판의 전기전도도를 1000℃에서 600℃ 구간에서 나타내었다. 그림에서 보면 기공전구체를 사용한 경우 기판의 미세구조에서 나타났던 이방성이 전기전도도에도 그대로 반영되어 나타났으며 특히 전도성상인 Ni상의 분포가 균일하지 못해서 발생한 국부적인 Ni상의 단락으로 액상응결법으로 제조한 기판에 비해 매우 낮은 전기전도도값을 나타내었다.

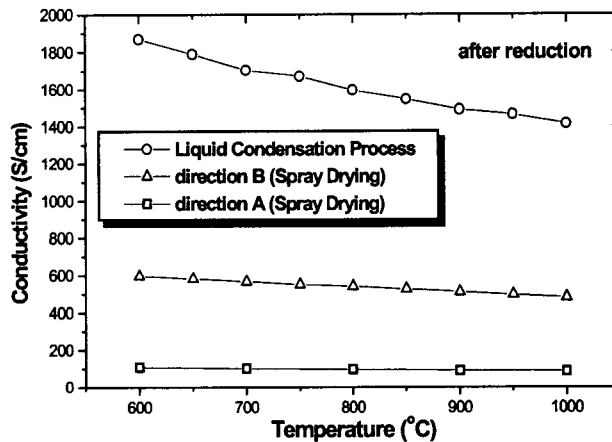


Fig.5 Comparison of the electrical conductivity of anode substrate with- and without pore former ($5\mu\text{m}$ graphite).

4. 결 론

서로다른 두가지 과립형성법으로 Ni-YSZ 복합체를 제조하고 그 미세구조 및 관련 특성을 비교하였다. 액상응결법에 의해 제조된 음극은 분무건조법에 의해 제조된 음극에 비해 미세구조적인 면에서 각 상들의 분포가 매우 균일하고 기공의 연결도가 매우 좋은 것을 확인할 수 있었다. 이러한 미세구조적인 특징은 전기전도도와 가스투과도에 영향을 줌으로써 단전지의 출력특성에도 큰 영향을 주게됨을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. J.-W. Heo, D.-S. Lee, J.-H. Lee, J.-D. Kim, J. Kim, H.-W. Lee and J.-H. Moon, *J. Kor. Ceram. Soc.* **39(1)** 86-91 (2002).
2. J.-H. Lee, G. D. Kim, Y. B. Sohn, H-W. Lee, S. W. Kim, H. S. Song, G. H. Kim, "Power Generating Characteristics and Long Term Stability of the Anode Supporting Type SOFC." *J. Kor. Ceram. Soc.* **37(9)** 847-855 (2000).
3. H. Moon, H-W. Lee, J-H. lee, K-H. Yoon, "Correlation between the Microstructure and the Electrical Conductivity of SOFC Anode, Ni-YSZ: I. Microstructure Analysis." *J. Kor. Ceram. Soc.* **37(5)** 479-490 (2000).
4. H. Moon, H-W. lee, J-H. Lee, K-H. Yoon, "Correlation between the Microstructure and the Electrical Conductivity of SOFC Anode, Ni-YSZ: II. Temporal Variation." *J. Kor. Ceram. Soc.* **37(12)** 1140-1145 (2000).