SOFC용 Ni-YSZ 음극 복합체의 미세구조에 따른 전기적 특성

Microstructural Effects on the Electrical Properties of Ni-YSZ Anode Material for SOFCs

박건우*, 유지행, 이시우, 서두원, 우상국, 백경호*
*충남대학교 응용소재공학과, 한국에너지기술연구원 에너지재료연구센터

1. 서론

고체산화물 연료전지(SOFC)의 고체전해질로서 가장 일반적인 이트리아 안정화 지르코니아(YSZ)를 사용할 경우에, 산화분위기로 유지되는 공기극으로는 LSM, LSC 또는 LSCF 등의 페롭스카이트계 산화물을, 환원분위기인 연료극에는 전자전도체인 Ni과 이온전도성 산화물인 YSZ를 복합화한 혼합 전도성 cermet을 주로 이용하고 있다. 특히 단전지의 내부저항을 낮추기 위해 전해질을 후막화하고 음극을 지지체로 이용하는 경우에, 연료극은 충분한 전기전도성과 연료기체의 투과에 필요한 충분한 기공율을 가지면서도 지지체로서 사용되기에 적합한 기계적 특성을 갖추어야 한다.

Ni-YSZ 음극 복합체의 전기전도성 향상을 위해서는 상(phase)간의 연결도를 고려해야 하는데, 이것은 전극반응에 필요한 산소이온의 이동이나 전극반응에서 생성된 전자의 원활한 이동경로를 제공함에 있어 중요한 역할을 하기 때문이다. 또한 전극반응의 촉매역할을 하는 Ni이 연료기체와 접촉하는 면적이 극대화되어야 하므로 Ni과 기공의 접촉면적의 분율과 분포가 음극 미세구조의 중요한 요소가 된다[1]. 다만 Ni의 연결도 향상을 위해 분율을 계속 증가시키게 되면 고온에서의 장기 유지로 인한 입성장 현상이 미세구조의 현저한 변화를 유발하므로 전극 구조의 불안정 및 파괴강도와 열충격 저항 특성의 저하가 발생할 수 있다. 따라서 높은 전도특성을 유지하면서도 안정한 구조를 갖는 음극 지지체를 제조하기 위해서는 Ni의 연결도를 제어하면서 입성장을 조절할 수 있는 기술이 확보되어야 한다[2]. 본 연구에서는 입도가 상이한 상용 NiO 원료분말을 이용하여 Ni-YSZ 음극 복합체를 제조하였으며 미세구조적 특징과 전기적, 기계적 특성과의 관계를 고찰하였다.

2. 실험방법

음극 복합체의 제조를 위한 NiO 출발물질로서 제조사별 4종의 분말(Junsei, Aldrich, J.T.Baker 및 高純度化學)을 이용하였으며, 8 mol% Y_2O_3 안정화 ZrO_2 출발물질로서 입도가

상이한 2종의 분말(Millenium, PY800C (10㎛) 및 PY1005 (0.8㎛))을 이용하였다. Ni과 YSZ의 부피분율이 40 : 60이 되도록 칭량한 후, 혼합분말의 40 vol%에 해당하는 기공형성제(카본블랙, LG카본)를 첨가하였다. 에탄올에 분산시켜 24시간 습식 ball milling한 후, 필터링, 건조 및 체가름을 행하였다. 혼합분말은 디스크 또는 블록형태의 몰드를 이용하여 500 kg/㎠의 압력으로 일축가압하여 성형하였으며 대기중 1400℃에서 3시간동안 소결하였다. Archimedes법으로 소결체의 밀도와 기공율을 측정하였으며, FE-SEM과 EDS를 이용하여 미세구조를 관찰하고 조성분석을 수행하였다. 음극 소결체는 4%H_2-Ar 혼합기체를 이용하여 환원시킨 후 4-probe법으로 전기전도도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

NiO 출발원료의 입자 크기가 음극 복합체의 미세구조에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 평균 입경이 상이한 4종의 NiO 분말(원료 A(평균입경: 7.135㎛), 원료 B(7.228㎛), 원료 C(0.88㎛) 및 원료 D(0.84㎛))을 평균 입경 0.8 ㎛의 YSZ와 혼합하여 음극 지지체를 제조하였다. 출발원료의 입자 크기가 작은 경우에는 상대적으로 높은 밀도와 20% 내외의 기공율을 얻을 수 있었다. 그림 1은 음극 소결체의 미세구조 및 원소별 분포를 분석한 결과(light gray: YSZ, dark gray: Ni)로서, 입자가 미세한 원료(원료 D)를 이용하여 제조한 소결체(시편 D)의 경우에 Ni과 YSZ의 입도가 작고 분포가 균일하며 기공구조도 미세하고 균일한 형상을 가짐을 알 수 있다. 각 음극 소결체의 온도에 따른 전기전도도 변화를 그림 2에 나타내었다. 미세한 입도를 갖는 원료(원료 C 및 원료 D)를 사용하여 제조된 음극 복합체(시편 C 및 시편 D)의 전기전도도가 조대한 원료(원료 A 및 원료 B)로 얻어진 음극 복합체(시편 A 및 시편 B)의 그것에 비하여 상대적으로 높은 값을 나타냄을 알 수 있다. 또한, 흥미롭게도, 출발원료의 입도에 따른 특성의 변화 경향은 기계적 강도의 경우에도 유사하였다.

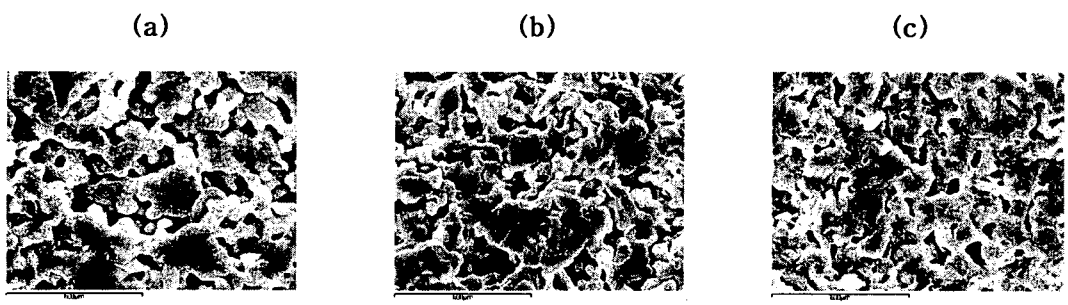

그림 1. 환원된 음극 복합체의 미세구조: (a) 시편 A, (b) 시편 B 및 (c) 시편 D.

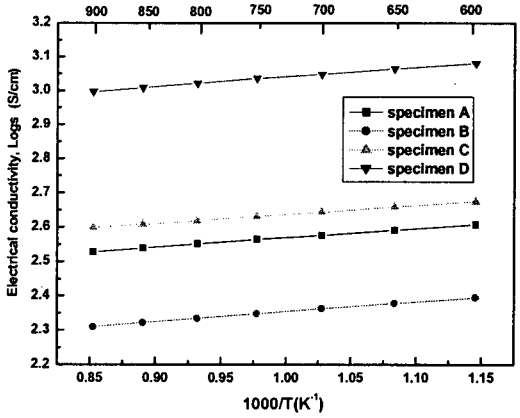

그림 2. Ni-YSZ 음극 복합체의 온도에 따른 전기전도도 변화

(a) (b)

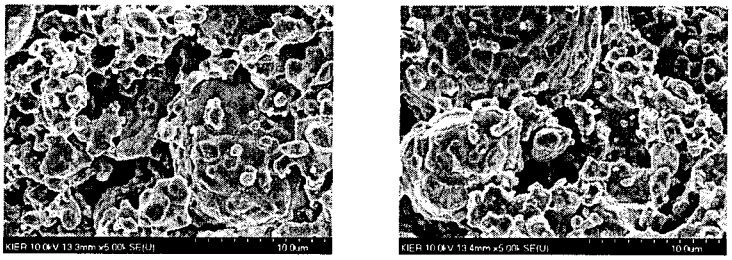

그림 3. 조대한 YSZ 분말을 이용하여 제조된 음극 복합체의 미세구조
(a) 시편 C″, (b) 시편 D″

한편, YSZ 출발원료의 입자 크기가 음극 복합체의 미세구조에 미치는 영향을 평가하기 위하여 평균 입경이 상대적으로 조대한 YSZ 분말을 각각 NiO 원료 C 및 원료 D와 혼합하여 음극 복합체를 제조하였으며, 얻어진 소결체의 미세구조를 그림 3에 나타내었다. 조대한 YSZ 입자 주위에 NiO 입자가 균일하게 분포하고 있지 않으며, 부분적으로 NiO의 연결도가 양호하지 않음을 관찰할 수 있다. 특히 미립의 YSZ 분말을 이용하여 제조된 음극 복합체(그림 1)와 비교해 보면, NiO 출발원료와 제조공정은 동일하지만 첨가된 YSZ 분말의 크기에 따라 소결 후의 NiO의 분포가 상이함을 알 수 있다. 즉, NiO 출발분말이 미세한 경우에는 그 크기가 유사한 미립의 YSZ를 혼합할 경우에 상대적으로 NiO의 분포가 균일하게 되

며 복합체의 구조가 미세화되었다('coupled grain growth' 효과[3]). 입자가 큰 YSZ 분말을 이용하여 음극 복합체를 제조할 경우에는 소결성이 저하되고 NiO와의 접촉이 불량하여 충분한 효과를 얻을 수 없는 것으로 판단된다.

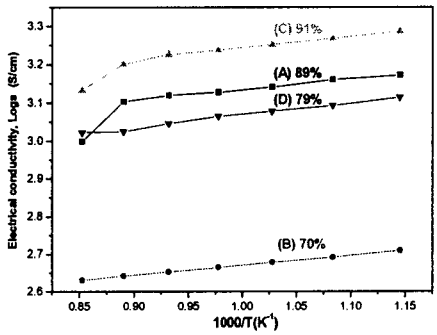

그림 4. 음극 복합체의 온도에 따른 전기전도도 및 상대밀도
(A) 시편 C (B) 시편 C″ (C) 시편 D (D) 시편 D″.

그림 4는 입자 크기가 다른 YSZ 분말과 미립의 NiO 분말(원료 C 및 원료 D)을 각각 혼합하여 제조된 음극 복합체의 온도에 따른 전기전도도 변화로서, 소결체의 상대밀도를 병기하여 나타내었다. 미립의 YSZ를 첨가하여 제조된 음극(시편 C 및 시편 D)의 경우, 조대한 YSZ를 첨가하여 제조된 시편(시편 C″ 및 시편 D″)에 비하여 상대적으로 높은 전기전도도를 나타냄을 알 수 있다. 다만 소결체의 전기전도도가 미세구조적 특징에 의존적이면서 동시에 상대밀도의 함수가 되므로, 전기전도도 차이의 원인을 단정할 수는 없으나 적어도 미립의 NiO와 YSZ를 이용할 경우에 전기적, 기계적 특성이 향상될 것으로 기대된다.

4. 참고문헌

[1] 이기성, 서두원, 유지행, 우상국, "SOFC용 다공성 NiO-YSZ 음극소재의 강도향상에 관한 연구", 한국세라믹학회지, 40권 03호, 241~248, 2003

[2] 문지웅, 김구대, 이기태, 이홍림, "고체산화물연료전지용 Ni-YSZ 음극의 미세구조와 임피던스특성에 미치는 YSZ 입자크기 및 소결온도의 영향", 한국세라믹학회지, 38권 5호, 466~473, 2001

[3] F. Tietz, F.J. Dias, D. Simwonis, D. Stover, "Evaluation of commerial nickel oxide powders for componets in solid oxide fuel cells,"