

## 방전플라즈마 소결공법에 의해 제작된 SOFC용 Ni-YSZ Anode의 특성평가

장세훈 · 최정철 · 최세원 · 김호성 · 오익현\*  
한국생산기술연구원

### Evaluation of Ni-YSZ Anode fabricated by Spark Plasma Sintering for SOFC Application

Se-Hun Chang, Jung-Chul Choi, Se-Weon Choi, Ho-Sung Kim and Ik-Hyun Oh\*  
Korea Institute of Industrial Technology (KITECH), Gwangju, 500-480, Korea  
(Received September 8, 2008; Accepted October 14, 2008)

**Abstract** SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) Ni-YSZ anode was fabricated by the spark plasma sintering (SPS) process and its microstructure and electrical properties were investigated in this study. The spark plasma sintering process was carried out at 800~1000°C for holding time of 5 min under 40 MPa. To fabricate Ni-YSZ anode, the SPS processed specimens were reduced at 800°C under H<sub>2</sub> atmosphere. The reduced specimens showed relative density of 48.4~64.8% according to sintering temperature. And also, the electrical conductivity of reduced specimens after sintering at 900 and 1000°C showed 480~600 (S/cm) values at the measuring range of 600~900°C.

**Keywords** : Ni-YSZ, Anode, Spark plasma sintering, Microstructure, Electrical conductivity

### 1. 서 론

고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)는 600~900°C의 고온에서 작동되므로 기존의 연료전지 중 가장 전력 변환효율(50~60%)이 가장 높고 산업전원 및 분산형 전원 외에 소규모 전원 및 소규모 Co-Gen 시스템으로서 실용화 가능성이 매우 높아 기대가 모아지고 있고, 세계적으로 연구개발이 활발하게 진행되고 있다[1-3].

SOFC는 산소 이온 전도성 전해질(YSZ)과 그 양면에 위치한 공기극(LSM)과 연료극(Ni-YSZ)으로 구성되어 있다. 그중 연료극의 Ni은 연료가스에 대한 촉매특성이 우수하고 Co, Pt, Ru, Pd에 비해 가격이 낮아 고체산화물 연료전지의 일반적인 연료극 재료로 채택되고 있으며, 연료극의 열팽창계수를 전해질 재료인 Ytria Stabilized Zirconia(YSZ)와 비슷하게 유지하고 전해질과 연료극의 접합강도를 증가시키기

위하여, 일반적으로 전해질 재료인 YSZ를 첨가한 다공성 구조의 Ni-YSZ가 사용된다[4, 5]. 또한 연료극으로서 요구되어지는 기본 특성으로서는 높은 기공도, 기계적 강도, 열충격 저항, 가스투과도 및 전기전도도 등을 들 수 있다[6-9].

최근, SOFC는 가정용/산업용의 분산발전용으로의 상용화를 위해 1~10KW급의 대면적(100 cm<sup>2</sup>)의 스택(모듈)이 요구되어지고 있으며 따라서, 각 SOFC의 대표적 구성물인 전해질, 공기극, 연료극 등의 대면적화가 필수적이다. 이 중 연료극인 Ni-YSZ anode의 제조 공정으로는 현재 테이프 캐스팅 및 스크린 프린팅 공정 등등을 들 수 있으나 이와 같은 공정은 고가의 다단계 소성공정이 요구 되고 대면적 단위전지를 소결 할 경우, 휨 현상 등의 문제점이 자주 야기되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 현재의 고체연료전지용 연료극 제조 공정에 비해 짧은 공정으로 인해 제조원

\*Corresponding Author : [Tel : +82-62-600-6180; E-mail : ihoh@kitech.re.kr]

가를 획기적으로 절감시킬 수 있을 뿐 아니라 테이프 캐스팅 공정에서 대면적 단위전지 소결시 발생하는 휨 현상의 문제점을 해결하기 위해 방전플라즈마 소결공법을 이용하여 Ni-YSZ 연료극을 제조 후 미세조직 및 전기 전도도 특성 등을 평가 분석하였다.

## 2. 실험방법

일반적인 Ni-YSZ anode의 제조는 소결성 향상을 위해 1400°C이상의 소결온도가 요구되어, Ni 대신 산화물의 NiO가 사용되어지며 소결 후 제조된 NiO-YSZ 소결체는 환원 공정을 통해 Ni-YSZ anode로 최종 제조하게 된다. 본 연구에서 출발원료는 평균입경이 3  $\mu\text{m}$ 인 NiO(J.T. Baker, 99%) 분말과 평균입경이 각각 0.3  $\mu\text{m}$ 와 2  $\mu\text{m}$ 인 TZ8Y(Tosho, YSZ 99.9%)와 FYT13(Unitec, YSZ 99.9%) 분말을 사용하였다. NiO-YSZ의 조성은 NiO74 wt%와 YSZ26 wt%(TZ8Y 13 wt%, FTY13 wt%)의 혼합분말을 사용하였다. 이들 분말의 균일한 혼합을 위하여 직경 10

mm의 지르코니아 볼을 사용하였으며 분말과 볼을 1:2의 무게비로 폴리에틸렌 병에 장입하여 12시간동안 200RPM으로 볼밀(Ball mill)공정을 수행하였다. 연료극 소결체 제조를 위하여 방전플라즈마소결(Spark Plasma Sintering:SPS)공법을 이용하였으며, 직경 15 mm의 흑연몰드에 분말을 장입하여 800~1000°C의 소결온도에서 40 MPa의 압력과 고진공분위기에서 수행 하였다. 이때 승온속도는 100°C/min이며, 유지시간은 5분으로 하였다. 제조된 소결체는 수소분위기에서 10°C/min의 속도로 승온하여 800°C에서 2시간 환원 처리하였다. 각 시편의 밀도는 겉보기밀도에 의해 측정 하였으며, 소결 및 환원공정을 거친 시편은 주사전 자현미경(SEM)과 에너지 분산형 X선 분광기(EDX)를 이용하여 소결체의 조직을 관찰하였고, X선회절(XRD)를 사용하여 상 분석을 수행하였다. 전기전도도는 환원후의 시편을 1.9(w) $\times$ 2.4(d) $\times$ 6.8(h) mm로 가공하여 고체연료전기가 사용되어지는 600~900°C의 온도구간에서 100 cc/min 조건으로 수소를 흘려주었으며 수소 분위기에서 Galvanostatic법으로 측정하였다.

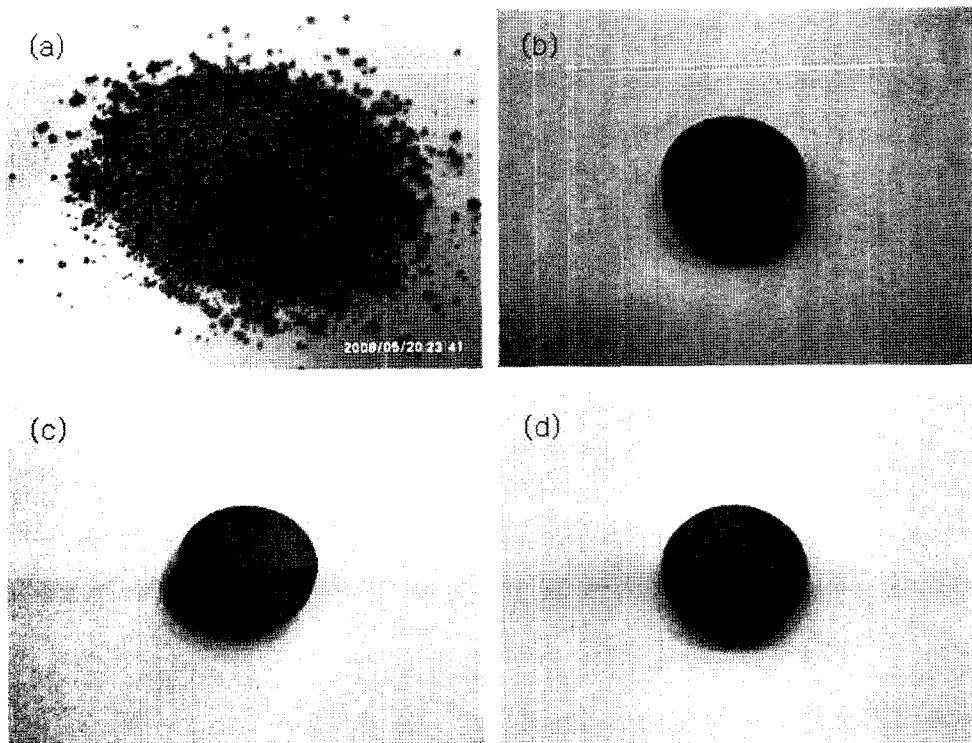


Fig. 1. Photographs of (a)mixed NiO-YSZ powder and specimens sintered at (b) 800°C, (c) 900°C and (d) 1000°C under 40 MPa pressure.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 (a)혼합된 NiO-YSZ분말과(b-d)800~1000°C에서 40 MPa의 압력하에서 제조된 직경 15 mm, 높이 2~3 mm 소결체의 형상이다. 800°C와 900°C소결체의 경우 시작분말과 동일한 초록색을 띠었으나, 1000°C의 경우는 표면이 일부 은색으로 변한 부분들이 관찰되었으며 이는 소결온도에 따라 소결체의 조성변화가 발생한것에 기인한 결과로 사료되어진다.

그림 2는 혼합된 NiO-YSZ 분말과 800~1000°C의 소결온도에 따른 XRD pattern을 나타낸다. 800°C와 900°C의 소결체는 시작분말과 같은 NiO와 YSZ 피크만이 검출되었으나, 1000°C소결체의 경우 NiO, YSZ 피크와 함께 Ni의 피크가 동시에 검출됨을 알 수 있다. 이와 같은 새로운 Ni성분의 출현은 그림 1(d)의 1000°C 소결체의 표면 색의 변화와 직접적으로 관련이 있다고 할 수 있다.

그림 3은 (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C에서 소결한 NiO-YSZ소결체의 표면 SEM 사진을 나타낸

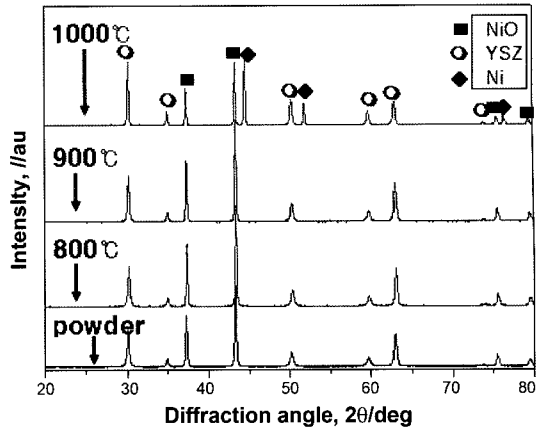


Fig. 2. XRD patterns of mixed NiO-YSZ powder and SPSed specimens.

다. 800, 900°C 소결체는 NiO와 YSZ가 분말 형태로 관찰되어 소결이 거의 진행되지 않았음을 알 수 있었으나, 1000°C 소결체의 경우 800, 900°C 소결체와 비교하여 치밀화된 조직을 관찰할 수 있다. 또한, 약 30 μm크기의 기공이 불규칙적으로 군데군데 관찰되었으며, 약 0.5 μm이하의 미세기공이 비교적

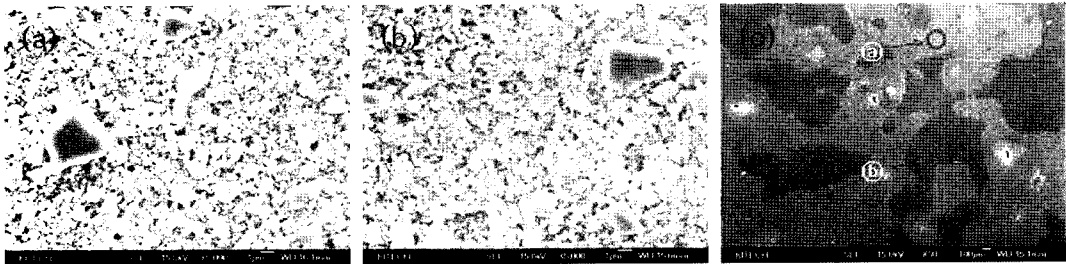


Fig. 3. SEM surface images of specimens sintered at (a) 800°C, (b) 900°C and (c) 1000°C under 40 MPa pressure.

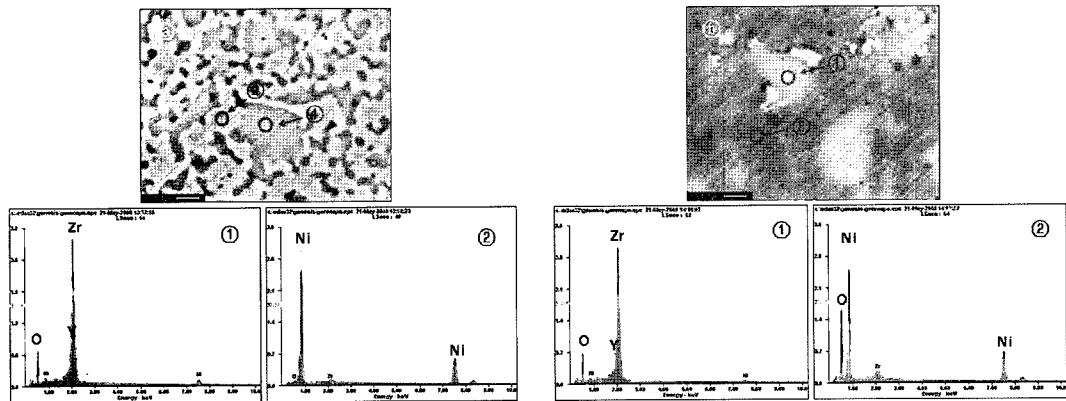


Fig. 4. Enlarged SEM image and EDX spectra of specimens SPSed at 1000°C under 40 MPa pressure. (a) : bright contrast part and (b) : dark contrast part in Fig. 3(c)

균일하게 분포되어 있음이 관찰 되었다. 그림 1(d)에서와 마찬가지로 SEM사진을 통해서도 contrast가 밝은 부분(㉠)과 어두운 부분(㉡)들이 각각 관찰되었다.

그림 4는 그림 3(c)의 1000°C 소결체에서 관찰된 contrast가 밝은 부분(㉠)과 어두운 부분(㉡)을 고배율 SEM과 EDX를 통해 관찰된 결과를 나타내었다. 밝은 contrast부분은 Ni-YSZ로 구성되어 있으며, YSZ의 계면에 전체적으로 Ni이 잘 분산되어 있는 것을 관찰할 수 있었으며, 어두운 contrast 부분은 NiO-YSZ로 구성되어 있음을 알 수 있었다. XRD pattern과 EDX spectra결과에서 확인된 Ni의 생성은 식(1)과 같이 anode 소결시 흑연몰드사용에 따른 환원반응에 의해 부분적으로 NiO→Ni의 조성변화에 기인한 결과이다.

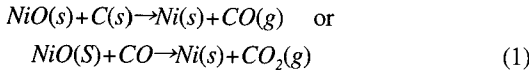


그림 5는 800~1000°C에서 소결 후 환원 처리된 NiO-YSZ 소결체의 형상을 나타낸다. (a) 800°C 소결체는 검은색, (b) 900°C는 검은색부분과 함께 은색을 띄고 있으며, (c) 1000°C 소결체는 대부분 은색을 띄었다. 환원 후의 소결체의 상대밀도는 48.4%~64.8%의 범위를 나타내어, 소결온도증가에 비례하여 밀도는 증가하는 경향을 나타내었다. 연료극의 일반적 제조

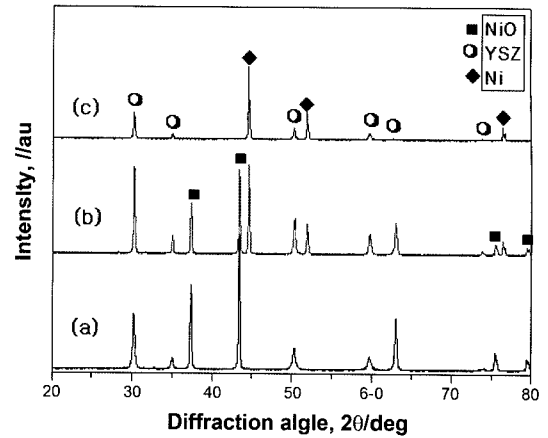


Fig. 6. XRD patterns of specimens of before (a, b) and after (c) reduction treatment. (a) SPSed specimen of sintered at 800°C, 900°C (b) SPSed specimen of sintered at 1000°C and (c) reduced specimen

공정인 테이프캐스팅의 경우 성형체의 기공률 제어를 위해 공정시 바인더로서 카본블랙을 일정량 첨가하여 대기중에서 산화열처리 후 기공율을 형성하게 되는데, 본 연구에서는 어떤 바인더의 첨가 없이 소결온도 및 압력의 제어에 의해 연료극의 기공률 제어가 가능함을 확인할 수 있었다.

그림 6은 환원 전 (a) 800°C와 900°C소결체, (b) 1000°C소결체 및 (c)각 소결체의 환원 후 XRD

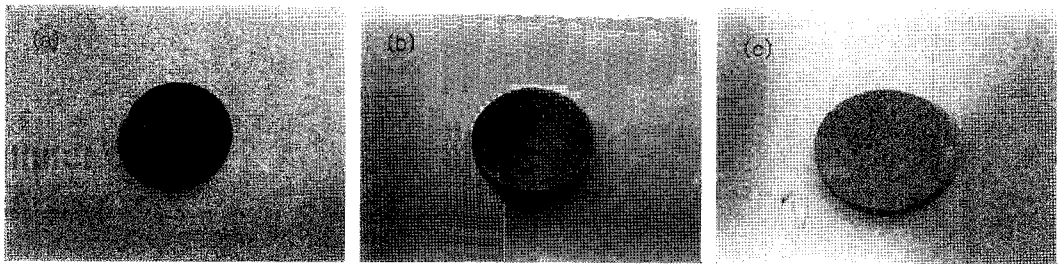


Fig. 5. Photograph of reduced specimens after sintering at (a) 800°C, (b) 900°C and (c) 1000°C.

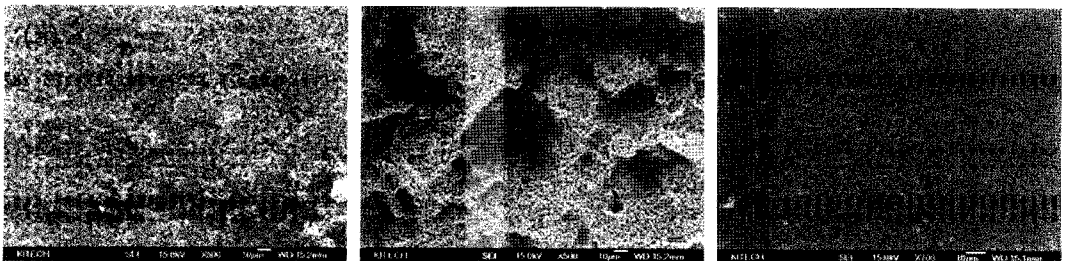


Fig. 7. SEM surface images of reduced specimens after sintering at (a) 800°C, (b) 900°C and (c) 1000°C.

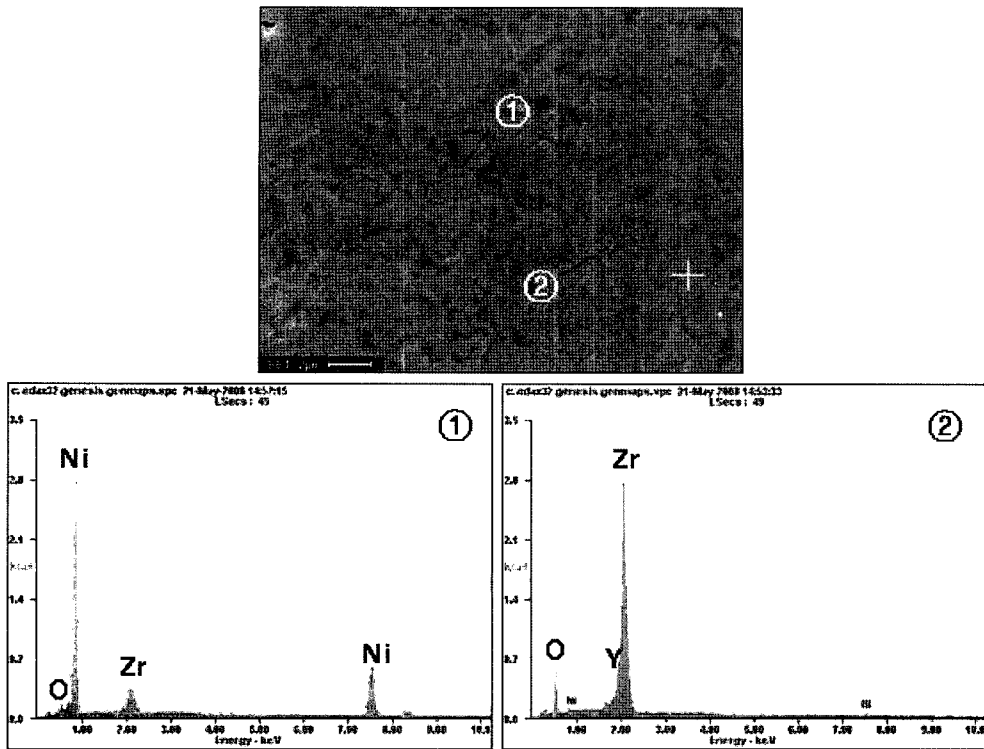


Fig. 8. Enlarged SEM image and EDX spectra of reduced specimens after sintering at 1000°C.

pattern을 각각 나타낸다. 환원 전 모든 SPS소결체에서 존재하고 있던 NiO상이 800°C, 2시간동안의 수소 환원공정을 통해 Ni상으로 환원되어 anode로서 사용 가능한 Ni-YSZ 연료극 제조가 가능함을 알 수 있었다.

그림 7은 환원 처리된 (a) 800°C, (b) 900°C, (c) 1000°C 소결체의 표면 SEM사진을 나타낸다. 800°C 소결체는 그림 3(a)에서와 마찬가지로 분말형태가 관찰되었으며, 900°C소결체의 경우 치밀해진 부분과 분말형태의 부분들이 각각 관찰되었다. 1000°C 소결체의 경우 비교적 치밀하였으며, 약 3 μm크기의 기공과 0.5 μm이하의 미세 기공들이 관찰되었다.

그림 8은 환원 처리된 1000°C 소결체의 고배율 SEM사진과 EDX spectra를 나타낸다. 그림 4(a)와 같은 조직형태를 가지고 있었으며, YSZ입자 사이로 Ni이 서로 잘 분산되어 있는 것을 관찰 할 수 있었다.

그림 9는 소결온도에 따른 Ni-YSZ 소결체의 전기전도도를 나타낸다. 800°C소결체는 600~900°C의 측정온도 범위 구간에서 97~123(S/cm)의 전기전도도를 나타내어 비교적 낮은 전기전도도를 나타내었으나

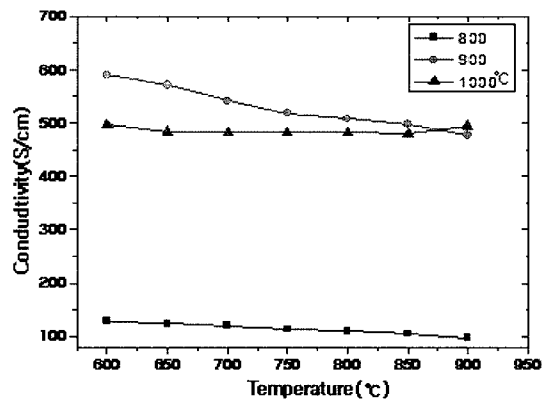


Fig. 9. Electrical conductivity after reduction treatment for SPSed specimens.

900, 1000°C 소결체의 경우 480~600(S/cm)의 값을 나타내어 타 공정에 의해 제조된 Ni-YSZ Anode와 비교하여 양호한 전기전도도를 나타내었다[10-12]. 이 중 900°C 소결체는 600°C의 측정온도구간에서 측정 시료 중 가장 높은 600(S/cm)의 전기전도도를 나타내었으나 온도가 증가함에 따라 전기전도도가 감소

하는 경향을 나타내었다. 1000°C의 소결체의 경우는 측정온도 구간에서 비교적 균일한 전기전도도를 유지함을 알 수 있었다. 이는 분말형태의 조직과 불균일한 조직을 가지고 있는 800, 900°C 소결체는 전기전도도에 영향을 미치는 Ni간의 접촉면이 적어 낮은 값을 나타내거나 불안정한 전기전도도 특성을 나타낸 것으로 사료된다. 반면 1000°C 소결체는 그림 8에서와 같이 YSZ입자 사이로 Ni이 서로 잘 연결되어 있으며, 비교적 균일한 조직을 가지고 있어 안정된 전기적 특성을 나타낸 것으로 사료된다.

본 연구를 통해 SPS공정을 이용한 Ni-YSZ anode의 제조가능성을 확인할 수 있었으며, 향후 직경 100 mm이상의 휨 변형 없는 대면적 anode를 제조하기 위한 연구가 진행되고 있다.

#### 4. 결 론

방전플라즈마소결공정을 통해 제작된 Ni-YSZ anode의 미세조직 및 전기전도도 분석결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

XRD 및 EDX 분석결과 800, 900°C소결체는 원료분말과 비교해서 조성변화가 관찰되지 않았으나, 1000°C소결체의 경우 Ni-YSZ와 NiO-YSZ조성이 각각 관찰되었다. 이것은 소결 중 본 연구에서 사용한 흑연 몰드의 탄소와 NiO의 산소가 반응하여 부분적으로 환원반응이 발생하였기 때문으로 사료된다.

수소분위기에서 800°C, 2시간의 환원공정에 의해 NiO-YSZ으로부터 고체연료전지의 anode로서 사용가능한 Ni-YSZ로 환원된 것을 XRD와 EDX 결과를 통해 관찰할 수 있었으며, 환원된 성형체의 기공율은 35.2~51.6%의 범위를 나타내어 SPS공정의 경우 어떤 바인더(카본블랙)의 첨가 없이 소결온도 및 압력

의 제어에 의해 연료극의 기공율 제어가 가능함을 확인할 수 있었다. 또한 환원 후의 900, 1000°C소결체의 전기전도도는 480~600(S/cm)의 양호한 값을 나타내어 SOFC용 Anode소재로서 적용 가능성을 확인할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 광주지역 첨단부품·소재산업육성인 '신성형공법에 의한 고체산화물 연료전지용 대면적 단위전지 제조공정 개발'과제의 일환으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

- [1] Z. Zeng and K. Natesan: Solid State Ion., **167** (2004) 9.
- [2] S. P. S. Badwal: Solid State Ion., **143** (2001) 39.
- [3] Z. Yang, G. Xia, P. Singh, J.W. Stevenson: J. Power Sources, **155** (2006) 246.
- [4] M. Cassidy, G. Lindsay and K. Kendall: J. Power Sources, **61** (1996) 189.
- [5] D. Simwonis, A. Naoumidis, F. J. Dias, J. Linke and A. Moropoulou: J. Mater. Res., **12** (1997) 1508.
- [6] Y. S. Yoo, H. C. Lim: J. Power Sources, **4678** (2002) 1.
- [7] S. T. Aruna, M. Muthuraman and K. C. Patil: Solid State Ion., **111** (1998) 45.
- [8] U. A. Tamburini, G. Chiodelli, M. Arimondi, F. Maglia, G. Spinolo, G. A. Munir: Solid State Ion., **110** (1998) 35.
- [9] D. Skarmoutsos, A. Tsoga, A. Naoumidis and P. Nikolopoulos: Solid State Ion., **135** (2000) 439.
- [10] L. Grahl-madsen, P. H. Larsen, N. Bonanos, J. Engell, S. Linderth: J. Mater. Sci., **41** (2006) 1097.
- [11] K. S. Lee, S. W. Lee, J. H. Yu, D. W. Seo, S. K. Woo: J. Solid State Electrochem., **11** (2007) 1295.
- [12] J. H. Yu, G. W. Park, S. W. Lee, S. K. Woo: J. power Sources, **163** (2007) 926.