

Ni-YSZ SOFC 연료극의 Ni 함량에 따른 전극특성

°엄승욱*, 김귀열*, 문성인*, 윤문수*
임희천**, 이창우**
한국전기연구소 전지기술연구팀
** 한국전력공사 기술연구원

Characteristics of Ni-YSZ anode according to Ni content

°S. W. Eom*, G. Y. Kim*, S. I. Moon*, M. S. Yun*
H. C. Lim**, C. W. Lee**
* Korea Electrotechnology Research Institute
** KEPCO Research Center

Abstract

We studied on Solide Oxide Fuel cells, have some advantages of higher power density and less cost for power-supply. Recently, Ni-YSZ materials are used as anode of SOFC. If its contents of Ni is higher then its electronic conductivity is higher. And if it has inverse tendency then its ionic conductivity become higher. So in this experiments, we investigated the optimum content of Ni, by testing expansion coefficient, impedance characteristics, overvoltage.

먼저, NiO powder 와 YSZ (Yttria stabilized Zirconia) powder 를 일정비로 Ball mill 혼합하여 NiO-YSZ 혼합용액을 만든 후, 건조과정을 거쳐, 1400°C 에서 5시간동안 하소하여 NiO-YSZ powder 를 만들었다. 이때, NiO-YSZ powder 를 하소하는 이유는 NiO 가 추후 환원되었을때, Ni-YSZ 간의 접촉성을 좋게하여 이온과 전자의 path 를 만들어 주기 위함이다. 다음 Fig. 1 은 연료극 분말을 제조하기위한 제조공정도를 나타낸다.

I. 서론

연료전지는 연료가 갖는 화학에너지를 바로 전기에너지로 바꾸어 쓸 수 있는 발전장치 이기때문에 기존의 발전장치에 비하여 발전효율이 높고, 공해를 거의 유발하지 않으며, 수요지 부근에 설치 할 수 있기때문에 송전설비를 줄일 수 있다는 다양한 장점을 가지고 있다.

본 연구실에서는 현재 여러가지 형태의 연료전지중 1000°C 에서 작동하며, ceramic 의 고체전해질을 사용하는 고체전해질 연료전지 (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC) 를 개발하고 있다. 이 중 anode 재료로서는 NiO-YSZ 계의 재료가 세계적으로 가장 많이 연구되고 있는데 NiO 의 함량이 30vol% 를 초과하면 이온전도성이 우수하고, 그 이하의 함량이면 전자전도성이 우수한 특성을 가지고 있다. 따라서 30vol% 내외의 NiO 를 포함하는 NiO-YSZ 를 전극으로 주로 이용하는데, 본 연구의 목적은 NiO 함량을 변화시키며 이에따른 열팽창특성, 전도도, 전극특성등을 살펴 봄으로서 NiO-YSZ 계 anode 재료의 최적 NiO 조성을 밝히는데 있다.

II. 전극 및 전지 제조

1. 연료극 제조

1.1 연료극 powder 제조

본 실험에서는 Ni-YSZ cermet 중 Ni 의 함량을 30, 40, 50, 60, 70vol% 로 조정하였다. Ni 의 초기 물질은 NiO powder 를 사용하였으며 작동온도인 1000°C에서 연료를 공급하였을때 Ni로 환원되도록 하였다.

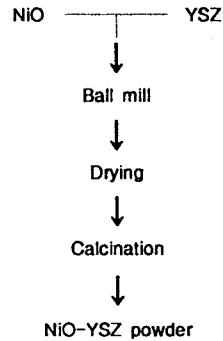


Fig. 1 Manufacturing process of anode powder

1.2 연료극 제조

하소가 끝난 분말은 약간의 분쇄과정을 거친후 Turpentine oil 과 혼합하여, slurry 를 만든 후, screen printing 법으로 전해질인 8mol% YSZ disk 위에 coating 하였다.

이후, 1400°C 에서 2시간동안 소결하여 전극과 전해질을 접착 시켰다.

2. 단위전지 제작

단위전지 제작을 위해 사용된 공기극 재료는 가장 범용으로 많이 사용되는 La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ 의 perovskite 물질을 anode 의 coating 방법과 마찬가지로 turpentine oil 과 혼합하여 slurry 를 만든후 전해질에 screen printing 법으로 coating 하여 소결제작

하였다. 이렇게 만들어진 단위전지는
 $30\sim 70\text{vol}\% \text{Ni-YSZ}/8\text{YSZ}/\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 였다.

III. 연료극의 특성 측정

1. 열팽창 특성

고체전해질형 연료전지는 1000°C 의 고온에서 작동하기 때문에 고온에서 전극의 열팽창 특성 때문에 제작중이나, 작동중에 전해질로부터 분리되는 현상이 자주 발견된다. 따라서 본 실험에 사용된 연료극 재료의 열팽창 특성을 알아보았다.

다음 Fig. 2 에 나타난 결과와 같이 $70\text{vol}\%$ 의 Ni-YSZ 전극을 제외하고는 성질이 비슷하며, 전해질의 열팽창계수인 $11\mu\text{m}/\text{m}^\circ\text{C}$ 와도 비슷한 값을 갖는 것으로 보아 전극으로 사용하기에 큰 무리가 없는 것으로 판단되었다.

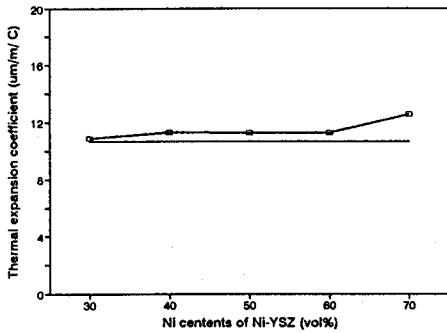


Fig. 2 Thermal expansion characteristics of anode in dependent on Ni content

2. Impedance 측정 결과

2.1 등가회로 모델

본 실험에 사용된 전지의 등가회로는 다음과 같으며, 이는 공기극을 상대극으로 사용한 반쪽 전지의 등가회로를 나타내고 있다.

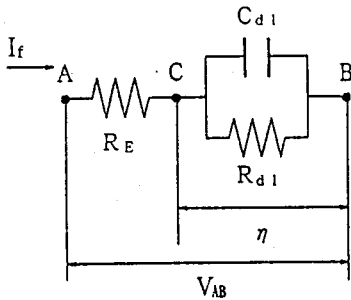


Fig. 3 Equivalent circuit of anode/electrolyte half cell

2.2 측정결과

작동온도인 1000°C , 주파수 범위 $1\text{Hz}\sim 100\text{kHz}$ 에서 측정된 $50\text{vol}\%$ Ni-YSZ 전극의 impedance 특성을 다음 Fig. 4 에 나타내었다. 그림에서 알수 있듯이 전해질의 저항은 약 10Ω 으로, 전극의 분극저항은 약 60Ω 정도로 측정되었다. 전해질의 저항 값이 크게나타난 이유는 집전체로 사용한 Pt mesh/anode 간의 접촉저항과 전극/전해질간의 접촉저항 때문인것으로 판단되며, 전극의 분극저항은 주로 전극내 전기적 저항성분 때문인 것으로 판단된다.

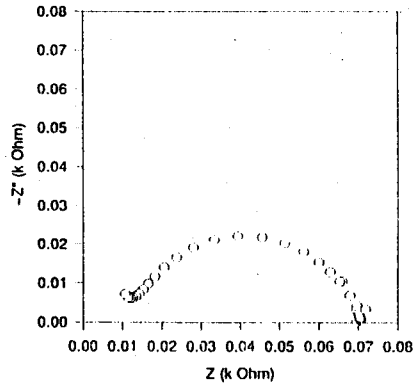


Fig. 4 Impedance plot of anode/electrolyte (1Hz-100kHz, 1000°C)

3. 전류-전압 특성

다음 Fig. 5 는 공기극/전해질/연료극의 단위전지 시스템을 이용하여 측정된 전류-전압 곡선이다.

이때 사용된 연료극의 조성은 $50\text{vol}\%$ Ni-YSZ 이었으며, 결과에서 알수 있듯이 공기극보다는 연료극의 분극치가 매우 크게 나타났다. 이는 SOFC 전극의 경우 공기극보다는 연료극의 분극저항이 크다는 것을 의미하며, 차후 이에 대한 연구가 더욱 필요할 것이다.

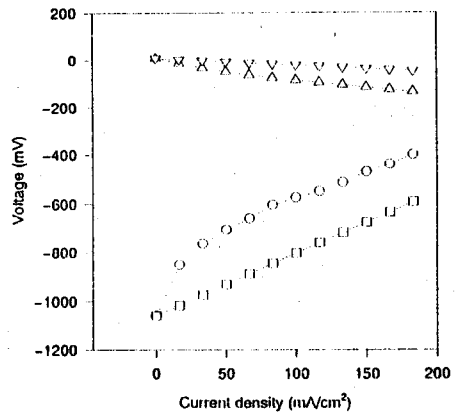


Fig. 5 I-V characteristics of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}/8\text{YSZ}/50\text{vol}\% \text{Ni-YSZ}$

IV. 결론

1. 열팽창 특성의 경우 70vol% Ni-YSZ 전극을 제외하고는 전해질의 열팽창성질과 거의 비슷한 경향을 보였다.
2. 전극과 전해질간의 접촉저항 성분이 매우 크게 나타났으며, 좀더 좋은 성능을 얻기 위해서는 이의 개선이 시급하다.
3. 공기극에 비하여 상대적으로 연료극의 분극전압이 매우 큰점으로 미루어 보아서 연료극에대한 더 많은 연구가 필요한 것을 알 수 있었다.

참고문헌

1. 김귀열외, "고체전해질형 연료전지의 단위전지 제조와 성능평가", 한국전기전자재료학회 학술대회, 5, 1995
2. T. Kawada.... , "Characteristics of slurry-coated Nickel Zirconia cermet anode for SOFC", J. Electrochem. Soc., Vol. 137, 1990
3. Kiyoshi Okumura...., "Microstructure and Overvoltage characteristics of the anode for SOFC", Solid Oxide Fuel Cells, 1993
5. 일본전기학회, "연료전지 발전", 74, 1993