

SOFC용 복합체 음극의 미세구조와 전극특성간의 상관관계 Correlation between Microstructure and Electrode Properties of Composite Anode for SOFC

이종호, 문환*, 이해원, 김주선, 김재동, 윤기현*
KIST 세라믹공정연구센터, *연세대학교 세라믹공학과

초록

SOFC(Solid Oxide Fuel Cell)의 음극으로 쓰이고 있는 Ni-YSZ 복합체의 미세구조를 Ni의 함량에 따라 정량적으로 분석하고 이로부터 미세구조적인 특성과 전극특성간의 상관관계를 규명하였다. 미세구조적인 특성의 정량화를 위해 quantitative microscopy 이론을 응용해 화상분석 하였고 그로부터 복합체내 각 상들의 크기 및 분포, 각 상간의 연결도 및 계면 면적 등의 정보를 얻어내었다. 미세구조 분석결과 복합체 전극의 특성은 입자성장 등에 의한 미세구조 변화, 특히 Ni 상의 입자성장 정도에 크게 의존하였으며 이렇게 정량화된 미세구조적 인자들은 복합체가 나타내는 복잡한 전기적 물성들을 예측하는데 아주 유용하게 활용되었다.

1. 서론

연료전지 음극의 기본 기능은 연료가 전기화학적으로 산화되도록 반응장소를 제공함과 동시에 생성된 전하나르개를 다른 구성요소로 전달하는 전도체로서의 역할에 있다. 따라서 연료전지의 전극으로 사용되는 물질은 일반적으로 전자 전도도와 이온 전도도가 모두 좋아야 함은 물론 구조적으로는 전극반응의 활성점으로 작용하는 전해질과 전극 그리고 기상간의 삼상계면 (TPB: Triple Phase Boundary)이 효과적으로 구성되어 있어야 한다. 일반적으로 요구되는 음극의 조건¹⁾들을 정리해보면 다음과 같다.

(1) Stability

음극은 연료분위기에서 화학적으로나 형태(morphological), 형상(dimensional)학적으로 안정되어야 한다. 즉 산소분압 차나 온도차 그리고 그들 열역학적 변수들의 변화에 대하여 안정해야 된다. 그러기 위해서는 주어지는 조건에서의 상변화나 기계적인 물성의 변화 등이 없어야 하며 주어진 환경에서 오랜 시간동안 물리-화학적으로 안정해야 한다.

(2) Conductivity

작동중인 환원 분위기에서 충분한 전자 전도성을 가져야 하며 작동중의 산소분압

변화에 대한 전기전도도의 변화가 심하지 말아야 한다. 특히 최근에는 전기화학적인 활성을 높이기 위해 음극에도 어느 정도의 이온전도특성이 요구되고 있다.

(3) Compatibility

작동온도나 음극제조시 주어지는 고온조건에서 다른 전지 구성성분들과의 화학적인 반응성이 작아야 한다. 즉 고온에서의 이차상 생성이나 상안정성이나 물성의 변화 등 전지 성능을 감소시킬만한 반응이 없어야 한다.

(4) Thermal expansion

연료전지 제조나 작동시 전지의 파손이 일어나는 것을 막기 위해 다른 전지 성분과의 열팽창계수가 비슷해야 하며 산소분압 변화에도 크게 변하지 말아야 한다.

(5) Porosity

전기화학 반응을 원활하게 하기 위해 반응장소까지의 연료공급이 원활하게 이루어질 수 있도록 충분한 기공도가 유지되어야만 한다. 기공도의 하한은 가스 이동 조건을 고려해야만 하며 상한은 음극의 기계적 강도를 고려해야만 한다.

(6) Catalytic activity

분극에 의한 손실을 최소화하기 위해 충분한 촉매 활성을 가져야 하며 장시간 사용중에도 오염등에 의한 활성감소가 일어나지 말아야 한다.

이와 같은 관점에서 볼 때 특히 전지의 지지체 역할과 동시에 전극으로서의 역할도 병행해야하는 음극지지형 SOFC의 경우 금속/고체전해질의 복합체를 음극으로 사용하는 것이 단순히 금속전극을 사용하는 경우에 비해 많은 장점을 가지게 된다. 금속/고체전해질 복합체가 가지는 상대적인 장점을 열거해보면, 먼저 금속/고체전해질 복합체는 전자 전도를 주로 하는 금속과 이온 전도를 담당하는 고체전해질이 공존하고 있어 연료전지의 전극으로 적합한 혼합전도성을 가지며 전극 반응에 필요한 활성점을 충분히 보유하고 있다. 또한 금속/고체전해질 복합체는 주로 금속산화물/고체전해질 복합체를 환원시켜 제조하기 때문에 연료가스의 반응에 필요한 충분한 기공을 보유하게 된다. 또한 고온에서 비교적 안정한 고체전해질 상이 골격을 이루고 있어 다공성 전극임에도 불구하고 기계적 강도 또한 우수하며 전극위에 코팅되는 고체전해질과의 열팽창계수도 유사하다는 장점이 있다.

현재 음극지지형 SOFC의 음극으로 가장 널리 쓰이는 금속/고체전해질 복합체는 Ni/YSZ 이며 여타 다른 음극재료에 비해 가격대비 성능면에서 가장 우수하다고 알려져 있다. 이러한 Ni/YSZ 복합체의 전극 특성은 음극 제조에 사용되는 원료물질의 조성 및 제조 방법에 따라 크게 달라지는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 Ni/YSZ 복합체의 전기적 물성은 각 구성상의 자체적인 전기 전도 특성뿐만 아니라 복합체의 미세 구조적 인자, 즉 구성상인 Ni, YSZ, 기공의 크기 및 상대적 분율, 공간적

분포, 연결도에 의하여 많은 영향을 받게 된다. 따라서 최적의 전극 특성을 지닌 전극을 제조하기 위해서는 복합체의 미세구조적 인자들과 전기적 특성간의 상관관계를 정량적으로 파악하는 것이 필수적이다. 특히 SOFC의 실제 운전과정 중 성능저하의 가장 큰 원인으로 지적되고 있는 전극구조 및 특성의 안정성 문제와 관련해서도 이와 같은 연구가 꼭 필요하다.

본 연구에서는 복합체내 각 상(Ni, YSZ, 기공)들의 크기 및 분포, 연결도와 계면 면적 등의 정보를 quantitative microscopy 이론을 적용하여 정량화 하였으며 이러한 미세구조의 정량적 데이터로부터 미세구조와 전극특성간의 상관관계를 살펴보았다. 이러한 연구는 SOFC의 실제 운전과정 중 성능저하의 가장 큰 원인으로 지적되고 있는 전극구조 및 특성의 안정성 문제와 관련해 그 원인과 적절한 해결방안을 제시할 수 있을 것으로 기대하고 있다.

2. 실험방법

본 연구에선 NiO의 양을 20~80 vol% 범위 내에서 조절해 7가지 조성의 분말을 준비하였다. 제조된 분말은 직경 18 mm의 몰드를 사용해 0.5 ton으로 일축 가압성형을 한 후 25000 psi의 압력으로 다시 정수압성형(CIP ; Cold Isostatic Press) 하였다. 성형이 끝난 시편은 1400, 3시간 공기중 조건에서 소결 처리하였으며 아르키메데스 방법으로 각 시편들의 소결 후 밀도와 기공율을 측정하였다. 소결이 끝난 NiO-YSZ 복합체는 다시 1000°C, 수소분위기에서 열처리하여 Ni-YSZ 복합체로 환원시켰다.

미세구조의 확인과 quantitative microscopy 법으로 분석하기 위한 화상자료를 얻고자 광학현미경(Buehler)과 SEM(Jeol, Jax8680)을 이용하여 미세구조 사진을 얻었다. 환원된 시편을 고정시켜 연마한 후 1000배의 배율로 광학현미경 사진을 얻었으며 염산으로 습식 에칭을 한 후 SEM을 통해 미세구조 사진을 얻었다. 미세구조 사진은 Image Pro(Image-Pro Plus version 3.0, Media Cybernetics, USA)라는 화상 분석 프로그램을 사용하여 분석하였고 이로부터 각 상들의 연결도, 계면 면적 그리고 각 결정립들의 크기 및 분율 등을 구해내었다.

3. 결과 및 고찰

Ni-YSZ 복합체에서는 미세구조를 관찰하는데 있어 Ni와 YSZ 입자의 크기가 비슷해 일반적인 SEM을 이용해 상들의 분포 및 크기를 분리해내기가 어려웠다. 또한 Ni와 YSZ의 backscattered coefficient도 서로 비슷하기 때문에 backscattered electron image 분석으로도 구분이 어려웠으며 EPMA로 특정 성분에 대한 mapping을 하여도 dot mapping이기 때문에 정확한 입계를 구분해 낼 수는 없었다. 그래서

본 연구에서는 각 구성상들의 크기 및 분포를 효과적으로 분리해내기 위해 다음과 같은 분석방법^{2,3)}을 도입하였다.

본 연구에서는 먼저 광학현미경하에서 굴절률 차이 때문에 금속이 세라믹이나 기공에 비해 훨씬 밝게 나타난다는 특성을 이용하여 일차로 Ni 상을 다른 상들로부터 분리해 내었다. 이때 YSZ와 기공은 명암이 비슷해 서로 구분해낼 수 없다. 한편 SEM을 통해서서는 Ni와 YSZ상의 구분은 불가능했지만 기공과 다른 고상성분과의 구분은 가능하였기에 기공의 크기 및 분포에 대한 정보를 얻어낼 수 있었다. 마지막으로 Ni이 염산에 녹는 성질을 이용하여 복합체를 완전 에칭한 후 남아있는 YSZ의 정보를 SEM을 이용하여 얻어내었다. 본 연구에서는 이러한 세가지 방법을 병행함으로써 복합체내의 세 성분인 Ni, YSZ, 기공의 크기 및 분포를 분리해 낼 수 있었다. 이와 같은 방법으로 각각의 상들에 대한 정보를 담은 미세구조 사진을 Image Pro라는 프로그램을 이용해 line intercept 방법으로 화상분석하였다. 이렇게 구한 2차원적인 미세구조에 대한 정보는 quantitative microscopy 이론⁴⁾을 응용하여 3차원 구조의 정보로 변환시킬 수 있었다.

화상분석 방법을 이용하여 조성에 따른 Ni 입자 크기를 측정된 결과 Ni 양이 많은 조성일수록 Ni의 입자 크기가 커졌다. 이는 Ni 양이 적은 조성에서는 Ni와 접촉한 다른 상들이 Ni상의 입성장이나 미세구조 변화를 제어하는 반면 Ni가 많은 조성에선 Ni간의 접촉이 많아 Ni의 입성장이 쉽게 일어났기 때문이다. 같은 방법으로 YSZ의 입자 크기를 측정된 결과도 Ni의 경우와 유사하게 YSZ 양이 많은 조성에서 YSZ의 입성장이 크게 나타났다. 한편 기공의 크기 및 형상을 대변하는 기공 둘레길이(pore perimeter)의 변화에 대한 결과를 보면 Ni의 양이 증가하면서 기공 둘레길이 증가하는 양상을 보여주는데 이 또한 Ni의 입 성장에 의해 미세구조의 치밀화가 일어나고 이로 인해 기공의 합체 등에 의한 기공구조 변화가 심하게 일어났음을 말해주고 있다.

한편 같은 상들간 연결도는 예상대로 각 상의 양에 의하여 좌우됨을 알 수 있었는데 Ni의 양이 많은 조성에서는 Ni 상간의 연결도가 크게되며 YSZ의 양이 많은 조성에서는 YSZ 상간의 연결도가 크게된다. 반면 서로 다른 상간의 연결도는 상대적인 양에 의해서 뿐만이 아니라 각 입자의 성장에 의한 미세구조 변화에도 큰 영향을 받는 것을 알 수 있었는데 Ni-YSZ 간의 연결도는 서로 비슷한 양이 공존하는 영역에서 최고 연결도를 나타내었다. 그러나 연결도의 최고점은 Ni 함량이 50%가 되는 지점에서가 아니라 더 낮은 조성에서 관찰되었다. 한편 YSZ-기공의 연결도는 YSZ가 많아질수록 연결도가 증가하고 있으나 Ni양이 많은 조성에서 YSZ의 양이 많은 조성에서보다 더 급격한 연결도 감소 현상이 발견되었다. 반면 Ni-기공간의 연결도는 YSZ-기공간의 연결도 결과와 다르게 Ni양이 증가하면서 연결도가 증가하

다가 다시 감소하는 현상을 나타내었다. 이렇듯 서로 다른 상간의 연결도 변화양상은 단순히 각 상들의 양적인 분포로만은 설명하기 힘들었는데 본 연구에서는 열처리 중 Ni상의 입자성장에 의한 미세구조 변화가 그것에 대한 주원인이라 추론하고 있다. 즉 입자성장에 의한 치밀화 현상이 발생되면 부가적으로 서로 다른 상간의 연결도를 떨어뜨리게 되므로 Ni 양이 많은 조성에서 서로 다른 상간의 연결도가 부가적으로 더 감소된다. 이러한 이유로 YSZ-기공간 연결도의 경우 Ni양이 많은 조성에서 더 급격한 연결도 감소 현상을, Ni-YSZ간 연결도의 경우는 최고점이 낮은 Ni 조성 쪽으로 이동하는 현상을 보이게 되며 Ni-기공간 연결도의 경우는 두 상의 양이 모두 증가함에도 불구하고 Ni가 많은 조성에서 연결도가 감소하는 현상이 나타나게 된다.

한편 같은 상간의 계면 면적은 앞서 살펴본 연결도의 결과에서와 마찬가지로 각 상의 함량이 증가하면서 계면 면적이 증가하고있으며 서로 다른 상간의 계면 면적은 연결도의 경우에서와 달리 모든 계면에서 면적이 최고인 점이 나타났다. 특히 같은 상간의 계면 면적 변화는 임의 조성 경계점을 기준으로 3개의 영역으로 나누어지고 있었는데 이러한 경계점이 Ni-기공간 계면 면적과 Ni-YSZ간 계면 면적이 최대값을 갖는 조성에서 나타나고 있었다. 본 연구에서는 이러한 계면 면적의 변화 양상도 결국에는 Ni의 입성장에 의해 결정되는 것으로 추측하고 있다. 즉 Ni의 입성장은 일반적인 복합체의 소결반응에서와 같이 다른 구성요소, 즉 기공과 YSZ의 영향을 받아 입성장의 크기 및 방향이 제어 받게 되고 이러한 방향성 있는 입성장으로 인해 다른 구성요소들간의 계면 면적 값이 영향받게 되는 것으로 생각된다. 이때문에 계면 면적 변화양상은 다음과 같은 3개의 영역으로 구분될 수가 있다. 먼저 첫 번째 영역은 Ni-기공 계면 면적이 최대값에 도달할 때까지의 영역으로 YSZ의 골격구조가 강하게 형성되어 있고 YSZ 연결도가 높은 지점이다. 그렇기 때문에 Ni은 YSZ 골격 쪽으로 성장하지 못하고 보다 쉬운 방향, 즉 기공 쪽으로 주로 성장하게 된다. 이 때문에 Ni-기공간의 계면 면적이 다른 계면들에 비해 크게 나타나며 전체적인 Ni의 입성장 과정을 좌우하게 된다. 두 번째 영역은 첫 번째 영역에 비해 YSZ의 함량이 적어져 YSZ의 골격구조가 비교적 느슨해지는 영역으로 Ni이 기공 쪽으로도 성장할 수도 있지만 YSZ 골격 구조 내로도 성장할 수 있는 영역이다. 따라서 Ni-YSZ의 계면 면적이 증가해 Ni-기공 면적과 비슷한 값을 갖게 되는데 이로 인해 이 영역에선 기공과 YSZ가 함께 Ni의 입성장을 제어하는 것으로 추론할 수 있다. 세 번째 영역은 Ni의 함량이 높아 YSZ와 기공이 Ni의 입성장을 더 이상 제어하지 못하는 영역으로 Ni의 입성장이 자유롭게 일어나 상대적으로 다른 모든 계면 면적들이 감소하는 영역이다. 이상의 결과로 보았을 때 YSZ와 기공은 Ni의 입성장과 밀접한 관계가 있으며 그 성장과정을 제어할 수 있는 주요 변수로 작용할 수 있

음을 알 수 있었다.

이상의 결과로부터 금속/고체전해질 복합체 음극이 최적의 특성을 가지도록 하기 위해서는 연료전지 작동 중 전극물질의 ohmic 저항성분에 의한 전력손실을 줄이기 위해 높은 전기 전도도를 가지도록 금속성분의 연결도를 최대화하며 동시에 가스 이동의 제한이나 전극 반응 속도의 저하에 의한 전극분극이 최소화 될 수 있도록 삼상계면이 최대화 되도록 전극구조를 형성해야 됨을 알 수 있었다. 이들 두 요구조건은 어느 하나만 만족되어서는 효과적인 전극구성이 이루어지지 못하며 최적의 전극특성을 구현하기 위해서는 이들 두 조건이 모두 만족되어야만 한다. 예를 들어 Ni/YSZ의 경우 전극물질의 전기 전도도를 높이려면 단순히 전도성이 좋은 금속 성분의 양을 늘리면 된다. 그러나 단순히 금속 성분의 함량을 늘리게 되면 전도성은 좋아질지라도 앞서의 미세구조 분석에서 보았듯이 전극구조의 안정성은 떨어지며 또한 전해질 지지체로서의 역할도 원활치 못하게 된다. 반면 가스 이동에 의한 농도 분극을 막으려면 복합체의 기공도를 높이면 되고 전극 반응에 의한 분극을 막으려면 분극저항 성분이 최소가 될 때까지 전해질 성분을 늘리는 것이 좋다. 그러나 기공도를 높이는 경우 지지체로서의 기계적 강도에 문제가 생기며 전해질 성분이 늘어나는 경우에도 전극자체의 ohmic 저항성분이 커진다는 문제가 생기게 된다. 이렇듯 금속과 고체전해질을 복합체로 구성해 전극으로 사용하는 경우 최적의 전극조건을 유지하기 위해서는 앞선 두 가지 상충되는 문제점이 해결돼될 수 있도록 전극조성 및 미세구조에 대한 세밀한 조절이 필요하며 이를 구현할 수 있는 제조공정이 확립되어야만 한다.

4. 결론

SOFC(Solid Oxide Fuel Cell)의 음극으로 쓰이고 있는 Ni/YSZ 복합체의 미세구조를 최적의 전극 특성을 나타내도록 제조하기 위해서는 조성을 결정하기 전 미세구조적인 특성과 전기적 물성 간의 상관관계를 규명하는 것이 선행되어야만 한다. 즉 구성상의 미세구조 변화, 특히 Ni의 입성장을 효과적으로 제어하며 전기 전도도를 높이고 아울러 전극에서의 분극 현상을 최소화 할 수 있는 미세구조가 형성될 수 있도록 조성의 선택 및 제조 공정이 확립되어야만 한다.

REFERENCES

1. N. Q. Minh, J. Am. Ceram. Soc., **76**(3), 563-588 (1993).
2. 문환, 이해원, 이종호, 윤기현, 한국세라믹학회지, **37**(5), 479-490 (2000).
3. 문환, 이해원, 이종호, 윤기현, 한국세라믹학회지, **37**(12), 1140-45 (2000).
4. J. Gurland, Trans. Met. Soc. AIME, **236**, 642-646 (1966).