

고체산화물 연료전지용 Ni-YSZ 음극소재의 강도특성 연구

A Study on the Strength Property of Ni-YSZ Anode for Solid Oxide Fuel Cell

이기성, 서두원, 이시우, 우상국
한국에너지기술연구원 에너지재료연구센터

1. 서론

고체산화물형 연료전지(SOFC)의 연료극(음극)은 환원분위기이며 수소의 산화반응이 일어나게 되어 전자가 방출된다. 현재까지 고체산화물형 연료전지의 음극소재로써 가장 범용적으로 사용되는 소재는 Ni-YSZ로 알려져 있다. 이는 전해질과의 열팽창계수 차이를 최적으로 제어할 수 있는 장점이 있고, Ni의 전자전도성과 YSZ의 이온전도성을 동시에 부여하여 전극소재로써 요구되는 혼합전도의 특성을 충족시켜줄 수 있기 때문이다. 이러한 음극소재를 제조하기 위해서는 고온환원분위기에서 Ni상을 따라 높은 전자전도성이 일어나도록 부피비로 30%이상의 조성비를 갖도록 Ni을 첨가하는 것이 일반적이며, 또한 연료극 기체의 원활한 공급을 위하여 기공율이 최소 30% 이상의 기공을 갖도록 제조된다[1-2].

최근 들어 중, 저온형 고체산화물 연료전지의 개발 필요성이 현실화됨에 따라 기존의 전해질 지지체형 연료전지에서 연료극 지지체형 연료전지로 개발방향이 바뀌어가고 있다. 이는 이온전도도가 낮은 YSZ 전해질이 800℃ 이하의 중, 저온에서도 충분한 이온전도도를 나타낼 수 있도록 전해질의 두께를 얇게 가져갈 필요가 있고, 따라서 연료극 지지체형 셀을 제조하여 SOFC의 작동온도를 낮출 수 있으며, 이로 인해 금속 등의 부재의 사용이 가능하여 실용화를 앞당길 수 있을 것으로 보기 때문이다. 이러한 다공성 음극지지체형 연료전지를 제조할 경우 기공이 30%이상 포함된 소재를 지지체로 사용하여야 하므로, 상대적으로 강도 등 기계적 특성의 향상이 요구된다. 또한 고온의 열 충격 하에서 강도가 크게 저하되지 않는 음극지지체의 개발이 요구된다[1, 3-4].

따라서 본 연구에서는 고체산화물형 연료전지의 음극소재로써 가장 범용적으로 사용되고 있는 Ni-YSZ에 있어서, 고온열충격이나 고온환원분위기에서 장시간 안정한 음극소재를 개발하고자 하는 것이 목표이며, 이를 위해 Y₂O₃ 첨가제의 양과 기공전구체로 첨가되는 탄소분말의 종류를 변화시켜 동일한 기공율을 유지하면서도 강도특성이 우수한 소재를 개발하고자 하였다. 고체산화물형 연료전지의 음극소재로써 가압성형에 의한 평판형과 압출성형에 의한 튜브 형을 모두 제조하여 강도, 기공율, 전기전도도 등을 평가하였으며, 자체 제작한 열 충격 로에서 장시간 노출시킨 후 강도특성의 저하여부를 평가하였다.

2. 실험방법

NiO(Junsei Chemical Co., Japan)가 40vol%, YSZ가 60vol%가 되도록 출발분말을 칭량한 후,

이 혼합물에 10wt%의 기공전구체를 첨가하였다. 이 때 YSZ은 8mol%의 Y_2O_3 로 안정화된 ZrO_2 분말(TZ-8YS, Tosoh, Japan)과 10mol%의 Y_2O_3 로 안정화된 ZrO_2 분말(MPC-ZY10, Millenium Chemical Co., Australia)의 두 종류를 사용하였다. 기공전구체로써 첨가되는 탄소첨가제의 종류를 활성탄(AC, activated carbon, YP17, Kuraray Chemical Co., Japan)과 카본블랙(CB, carbon black, L30, LG, LG카본, 한국)의 두 종류로 변화시켰으며, 이 때 기공전구체의 첨가량은 동일한 양을 첨가하였다. Y_2O_3 첨가제 및 기공전구체에 따라 8Y-AC, 10Y-AC, 10Y-CB 세 종류의 혼합분말을 제조하였다. 출발분말을 고순도 지르코니아 볼, 메탄올과 함께 48시간 동안 ball milling하여 혼합하였으며, 혼합된 분말은 상온에서 12시간 이상, 고온 건조기에서 24시간 이상 충분히 건조시킨 후 유발에서 분쇄 및 체가름 하였다.

얻어진 분말을 40mm × 40mm의 성형몰드 혹은 직경 20mm의 성형몰드를 이용하여 일축 가압성형 혹은 압출성형 하여 성형체를 얻었다. 얻어진 성형체는 충분히 건조시킨 후 MgO stabilized ZrO_2 setter에 놓은 후 대기 중에서 1300~1650°C의 온도범위에서 소결 하였다.

소결체로부터 약 8 × 5 × 40mm 크기의 강도시편을 제조한 후 모서리 chamfering을 하여 주었다. 소결체는 하부 span이 1 inch인 3점 곡강도 지그에 올려놓은 후 3mm/min의 속도로 파괴시켜 강도를 계산하였다. 강도 측정 후에는 각 시편의 파단면을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하여 미세구조를 분석하였다.

소결체의 일부는 수중에서 3~4시간을 끓인 후 포수무게, 현수무게를 측정하였고 이를 고온건조기에서 충분히 건조시킨 후 건조무게를 측정하여 Archimedes법에 의하여 소결밀도와 기공율을 측정하였다. 한편 기공크기와 기공분포는 수은 porosimeter를 이용하여 분석하였다.

얻어진 소결체의 전기전도도를 측정하기 위하여 4-probe d.c. 법을 이용하였다. 균일한 간격을 유지한 채 백금 전극을 바른 후 900°C에서 30min 동안 열처리 하였다. Ar으로 희석된 4vol%의 H_2 혼합기체를 충분히 흘려주어 환원분위기를 유지한 후 온도를 700°C부터 100°C 간격으로 1000°C 까지 변화시켰고, 외부전극에 -0.5~0.5A의 정전류를 가한 후 내부전극사이의 전압을 측정, 전류-전압 곡선의 기울기로부터 전기전도도를 계산하였다.

압출성형된 8Y-AC와 10Y-CB에 대하여 고온 열 충격실험을 수행하였다. 압출된 곡강도시편을 1000°C 및 Ar/ H_2 고온환원분위기에서 48시간동안 노출시킨 후, 이를 고온 열충격로에서 800°C의 온도까지 상승시켰다가 공기 중으로 급냉시켜 열 충격을 가하였고 1분 동안 냉각 fan을 이용하여 냉각시킨 후 다시 급열시켜 800°C에서 2분 동안 유지하는 열싸이클을 반복하였으며, 이 때 열 충격 싸이클 수를 3000회까지 증가시켰다. 열 충격 후의 시편에 대한 강도를 측정하여 그 변화를 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 제조한 NiO-YSZ 음극소재의 주사전자현미경(SEM)사진을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1의 (a)와 (b)는 동일한 활성탄을 10wt% 첨가한 후 Y_2O_3 의 첨가량을 각각 8mol%와 10mol% 첨가하여 1500°C에서 소결된 판형 음극소재의 파단면을 관찰한 사진을 나타내며, Fig. 1의 (c)와 (d)는 Y_2O_3 을 동일하게 10mol% 첨가한 후 기공전구체로써 활성탄과 카본블랙

을 각각 첨가하여 1400℃에서 소결한 음극소재의 파단면을 관찰한 사진을 나타낸다. 사진에서와 같이 Y_2O_3 의 첨가량이 8mol% 첨가한 경우에 비해 10mol% 첨가한 경우 입내파괴의 분율이 보다 증가하였음을 알 수 있다. Fig.1의 (d) 사진에서는 카본블랙을 첨가한 경우 기공의 크기가 상대적으로 작고 균일한 분포를 가지며 구형에 가까운 기공들로 이루어졌음을 확인할 수 있다.

Y_2O_3 의 첨가량을 각각 8mol%와 10mol%로 변화시키고, 기공전구체의 종류를 활성탄(AC, activated carbon)과 카본블랙(CB, carbon black)으로 변화시켜 제조한 NiO-YSZ 음극소재의 상온강도 값을 기공율의 함수로써 Fig. 2에 나타내었다. 기공전구체로써 동일한 활성탄을 첨가한 8Y-AC, 10Y-AC의 두 그래프의 비교에서 Y_2O_3 의 첨가량이 증가함에 따라 동일한 기공율에서 상대적으로 강도가 향상된 결과를 나타내었다. 또, Y_2O_3 의 첨가량을 동일하게 10mol% 첨가한 10Y-AC, 10Y-CB의 두 그래프의 비교에서 카본블랙이 첨가된 음극소재가 활성탄이 첨가된 음극소재에 비하여 상대적으로 높은 강도 값을 보였다. 일반적으로 SOFC의 음극지지체는 동일한 기공율에서 상대적으로 우수한 강도 값을 나타낼수록 바람직하므로, 같은 기공율에서 상대적으로 우수한 강도를 나타낸 카본블랙이 첨가된 NiO-10mol%YSZ 소재가 기공율과 강도측면에서 음극소재로써 바람직하다고 말할 수 있다.

한편 SOFC의 음극소재로 사용되기 위해서는 강도, 기공율뿐 아니라 전기전도도가 높아야 한다. 700℃~1000℃의 작동온도 및 Ar/H₂의 환원분위기 하에서 Y_2O_3 의 첨가량과 기공전구체의 종류를 다르게 첨가한 NiO-YSZ 음극소재들의 전기전도도 값을 온도의 함수로 Fig. 3에 나타내었다. 각 시편은 온도가 중, 저온 영역으로 감소해도 전기전도도가 거의 일정한 값을 보였고, 소결밀도가 높을수록 전하가 이동할 수 있는 유효 전극면적이 증가하여 높은 전기전도도를 나타내었다. 특히 본 연구에서 카본블랙을 첨가한 경우가 활성탄을 첨가한 경우에 비해 상대적으로 높은 전도도 값을 나타내었다.

NiO-YSZ 음극소재를 고온환원분위기하에 장시간 노출시킬 경우, NiO는 Ni로 환원된다. 이 때 환원이 일어나면서 기공율이 증가하게 될 것이므로 환원분위기에 노출될 경우 기공율의 증가에 의한 강도의 감소는 필연적이다. 그러나 본 연구에서 Y_2O_3 의 첨가량을 10mol%가 첨가되고 기공전구체로써 카본블랙을 첨가한 음극소재의 경우, Fig. 4의 (a)에서와 같이 NiO의 환원에 기인한 강도 값의 감소는 일어나지만 환원 후에도 8mol%의 Y_2O_3 및 활성탄이 첨가된 음극소재에 비하여 상대적으로 높은 값의 강도를 유지하고 있음을 알 수 있다.

Y_2O_3 의 첨가량이 10mol%이고 카본블랙이 첨가된 음극소재는 Fig. 4의 (b)에서와 같이 800℃와 상온사이의 반복적인 열 충격 받을 때도 초기 강도 값에 비하여 현저한 감소는 일어나지 않음을 알 수 있고 상대적으로 높은 값의 강도 값을 유지하고 있는 것으로 평가되었다.

4. 결론

본 연구에서는 SOFC의 음극소재인 NiO-YSZ에 있어서 강도를 향상시키기 위하여 Y_2O_3 의 첨가제를 기존의 8mol%에서 10mol%로 증가시키고 기공전구체로써 카본블랙을 첨가하였다. 그 결과 동일한 기공율에서 강도의 향상을 가져왔고, 높은 강도 값은 고온환원이나 열 충격

하에서도 큰 저하 없이 기존에 비하여 상대적으로 높은 값을 유지하였다. 또한 카본블랙의 사용에 의해 10mol%의 Y_2O_3 를 첨가한 경우에도 기존과 유사한 전기전도도 값을 얻을 수 있었다.

참고문헌

1. O. Yamamoto, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 2423-2435.
2. E. I. Tiffée, A. Weber and D. Herbstritt, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21 (2001) 1805-1811.
3. K. Choy, W. Bai, S. Charojrochkul and B. C. H. Steele, *J. Power Sources*, 71 (1998) 361-369.
4. C. Milliken, S. Guruswamy, and A. Khandkar, *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 872-882.

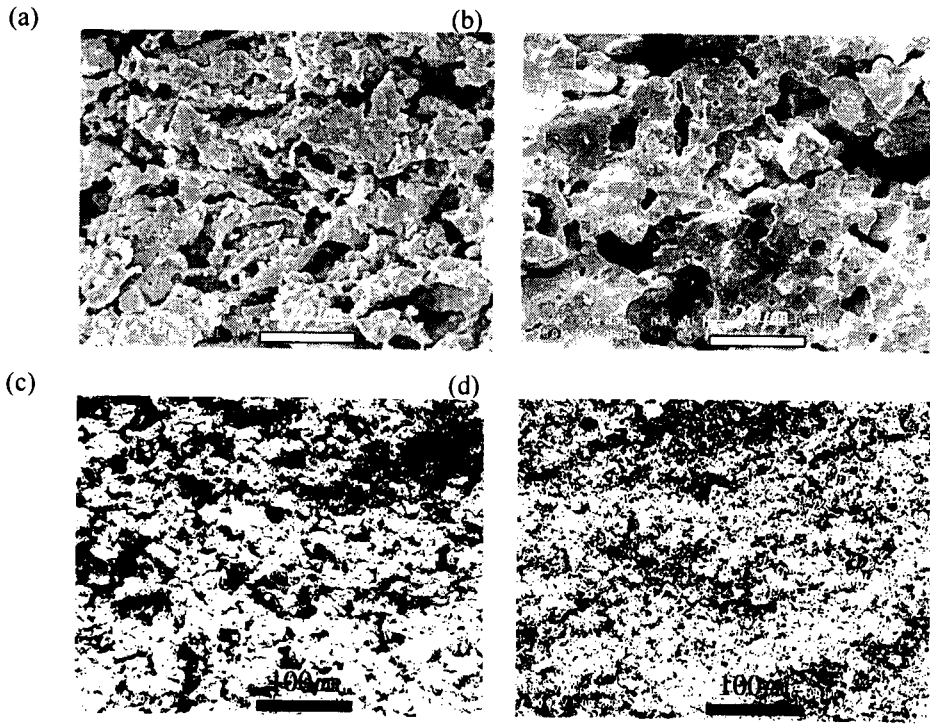


Fig. 1. SEM micrographs of flat anode materials ; (a) 8Y-AC sintered at 1500°C, (b) 10Y-AC sintered at 1500°C, (c) 10Y-AC sintered at 1400°C, and (d) 10Y-CB sintered at 1400°C.

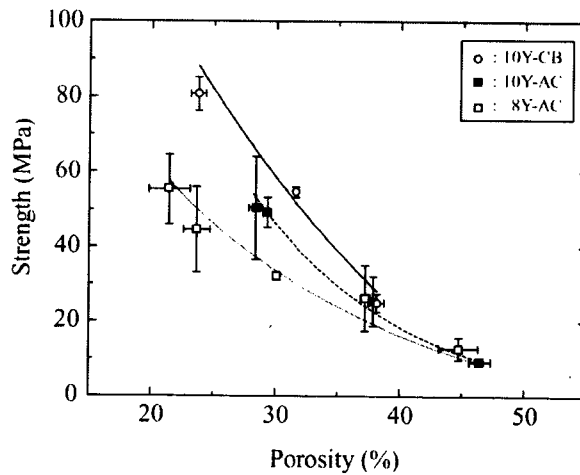


Fig. 2. Flexural Strength as a function of porosity in NiO-YSZ flat anode materials.

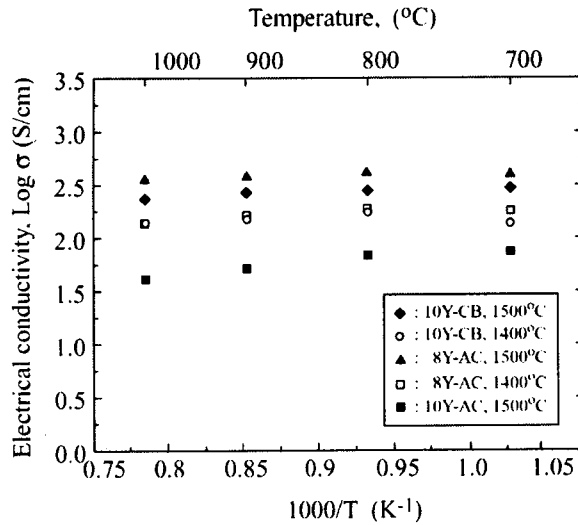


Fig. 3. Electrical conductivity as a function of operation temperature in NiO-YSZ flat anode materials.

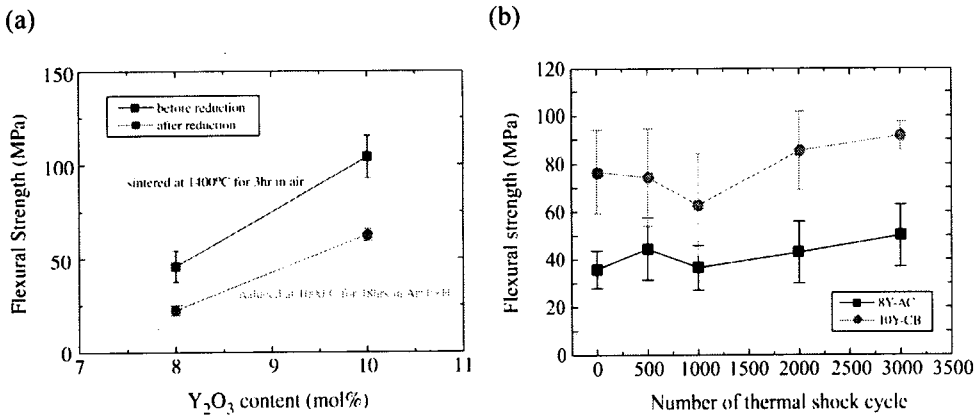


Fig. 4. Flexural strength change after (a) reduction at 1000°C for 48 hrs in Ar/H₂ atmosphere and (b) repetitive thermal shock cycle between room temperature and 800°C in air on the NiO-YSZ tubular anode materials.