

압출성형에 의한 SOFC 음극용 원통관 지지체 제조 연구 Fabrication of Tubular Support for SOFC Anode by Extrusion

서두원, 이기성, 한인섭, 홍기석, 우상국
한국에너지기술연구원 에너지재료연구센터

1. 서 론

고체산화물형 연료전지의 개발 초기에는 YSZ 전해질을 지지체로 하여 전해질의 양면에 양극(일반적으로 La산화물)과 음극(일반적으로 Ni-YSZ)을 코팅하여 셀(cell)을 제조하였으나, 최근 들어 중, 저온형 고체산화물 연료전지의 개발 필요성이 현실화됨에 따라 기존의 전해질 지지체형 연료전지에서 연료극 지지체형 연료전지로 개발방향이 바뀌어가고 있다[1,2]. 이는 중, 저온에서도 전해질의 이온전도도를 기존과 동등한 수준을 유지시켜주기 위하여 전해질의 두께를 감소시키기 위한 것으로, 따라서 고강도, 고성능의 전극지지체 개발이 필요하다. 보다 최근에는 Ni-YSZ 뿐만 아니라 Ni-CeO₂계 등 다양한 음극소재가 중, 저온형 연료전지개발을 위해 필요한 핵심소재로 검토되고 있다[3].

따라서 본 연구에서는 고체산화물형 연료전지의 음극소재로서 가장 많이 사용되고 있는 Ni-YSZ 및 새로운 음극소재로 검토되고 있는 Ni-CeO₂의 원통관을 압출공정에 의해 제조하는 것을 목표로 하였다. 이를 위해 세라믹 분말과 바인더, 가소제 등 압출성형용 보조제의 조성과 첨가량을 제어하였으며, 원통관의 직진도를 유지하기 위한 성형기술, 건조기술, 소결기술을 확보하였다.

2. 실험 방법

NiO-YSZ 및 NiO-SDC(Sm₂O₃ doped CeO₂) 음극 원통관 지지체를 제조하기 위하여 먼저 NiO-YSZ-탄소분말 및 NiO-SDC-탄소분말을 습식 혼합하였다. NiO-YSZ 음극소재는 NiO가 40vol%, YSZ가 60vol%가 되도록 24시간 동안 먼저 혼합하였고 여기에 탄소분말을 10wt%를 첨가한 후 추가로 24시간동안 재혼합하였다. 이 때 YSZ에 첨가되는 Y₂O₃의 양을 8mol%와 10mol%로 변화시켰고, 탄소분말은 활성탄과 카본블랙 중에서 첨가하였다. NiO-SDC 소재는 NiO가 70vol%, SDC가 30vol%가 되도록 혼합한 후 카본블랙분말을 0~10wt%첨가하여 ball milling 하였다. 이 때 Sm₂O₃와 CeO₂는 몰 비로 2:8의 조성비가 되도록 하였다. 제조된 혼합분말을 건조 및 체가름 하였고 여기에 압출성형용 메틸셀룰로오즈계 결합제, 글리세롤계 가소제, 기타 성형보조제 및 증류수와 함께 혼련 하였다. 혼합된 시료는 상온에서 24시간동안 숙성(aging)시켰으며, 그 후 원통관 단면형상의 몰드를 부착한 후 압출성형하였다. 성형된 원통관은 상온 또는 건조기 내에서 직진도를 유지해주도록 건조조건을 제어하였고, 공기 중에서 1400℃에서 3시간 열처리하여 원통관을 제조하였으며 이 때 소결 후의 원통관 직진도를 유지해주도록 적재방법을 달리하여 실험하였다. 제조된 원통관의 최종 소결체 치수는 외경 약 16mm, 내경 12mm, 길이 200mm가 되도록 제어하였다. 소결체의 일부는 Ar/H₂ 분위기 및 1000℃의 온도에서 48시간 유지시켜 환원 처리하였다. 환원전 후의 소결체 일부를 파쇄 및

절단하여 기공율, 기계적 곡강도, 미세구조를 분석 및 평가하였다. 기공율은 Archimedes'방법에 의한 무게측정과 Porosimeter를 이용한 측정을 통해 얻었고, 강도 값은 하부 span 1 inch 인 3점 곡강도 jig에서 3mm/min의 속도로 시편을 파괴하여 측정하였다. 미세구조고찰은 소결체 파단면을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다. 원통관 소결체의 직진도는 외경치수를 전수 검수하여 측정 및 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 제조한 혼합분말을 이용하여 원통관의 형상으로 압출성형되는 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 혼합원료는 압출기 스크루 상부에 공급되도록 하였고 공급된 원료는 상부 스크루에 의해 하부로 이송하게 되며, 그림에서와 같이 성형기 앞부분에 장착된 원통형 볼드롤 통해 원통관 형상을 이루며 압출된다.

NiO-YSZ 및 NiO-SDC 음극 원통관 지지체의 기공율 및 강도범위를 Table 1에 요약하여 나타내었다. 환원전에는 첨가된 탄소분말 및 성형보조제, 상대적으로 낮은 소결온도에 기인하여 NiO-YSZ이 NiO-SDC보다 높은 기공율을 나타내었으나, NiO가 Ni로 환원되면서 기공율이 증가하여 환원 후에는 상호 비슷한 범위의 기공율을 나타내어 수소기체 등 연료극 가스의 투과에 문제가 없을 것으로 판단되었다. 강도특성 비교결과 8mol%의 Y_2O_3 및 활성탄이 첨가된 NiO-YSZ 음극소재의 환원 전후 강도 값이 20~45 MPa 인 반면, 10mol%의 Y_2O_3 및 카본블랙이 첨가된 NiO-YSZ 음극소재의 환원 전후 강도 값이 75~120MPa로 상대적으로 높은 강도 값을 나타내었다. 또 NiO-SDC의 경우 Ni, SDC, 기공 상의 상호연결에 의해 환원 후에도 높은 강도 값을 유지하고 있음을 알 수 있다.

NiO-YSZ(10mol% Y_2O_3 첨가시편) 및 NiO-SDC의 대표적인 미세구조 사진을 Fig. 2에 나타내었다. NiO-YSZ의 경우 첨가된 Y_2O_3 의 함량 증가로 인하여 입자간 물질 확산을 통한 결합(partial sintering)이 촉진되어 입내파괴분율이 증가한 것을 알 수 있고, 이로부터 강도의 증가가 일어난 것으로 생각된다. 한편 NiO-SDC 소재의 경우 기공 상등이 균일하게 분포되어 있음으로 미루어 균일한 상들의 분포에 기인하여 환원 후에도 높은 강도를 나타낸 것으로 추정된다.

4. 결 론

본 연구에서는 SOFC의 음극인 NiO-YSZ 및 NiO-SDC 소재에 대하여 원통관 지지체를 제조하기 위하여 압출기술을 확보하는 연구를 수행하였다. 다공성 지지체의 강도를 향상시키고 일정분율 이상의 기공율을 형성시키기 위하여 NiO, YSZ, SDC, 기타 성형보조제의 조성 및 탄소분말의 종류를 변화시켰으며 원통관 직진도를 유지하기 위한 압출공정별 요소기술을 확보하였다. 그 결과 기공율 30% 이상, 기계적 강도 100MPa 이상이며 직진도 편차가 $16\pm 0.06\%$ 인 SOFC 음극용 원통관 지지체를 제조하였다.

참고문헌

1. E. I. Tiffée, A. Weber and D. Herbristrit, J. Eur. Ceram. Soc., 21 (2001) 1805-1811.

2. K. Choy, W. Bai, S. Charojrochkul and B. C. H. Steele, J. Power Sources, 71 (1998) 361-369.
3. S. Ohara, R. Maric, X. Zhang, K. Mukai, T. Fukui, H. Yoshida, T. Inagaki and K. Miura, J. Power Sources, 86 (2000) 455-458.

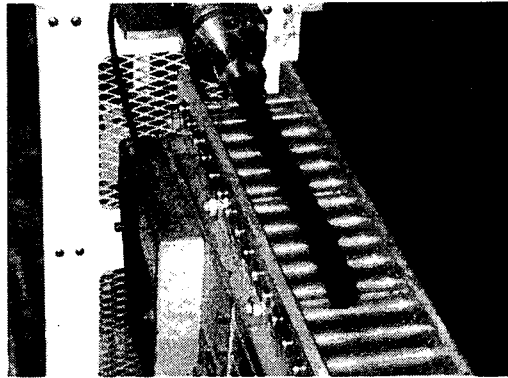


Fig. 1. A photograph showing fabrication of tubular support by extrusion forming machine.

Table 1 Characteristics of NiO-YSZ and NiO-SDC tubular support for SOFC anode.

특성	환원여부*	NiO-YSZ	NiO-SDC
기공율 (%)	환원전	25~40	0~20
	환원후	35~55	25~50
곡강도 (MPa)	환원전	45~120	100~200
	환원후	20~75	60~200

* 환원조건 : 1000℃, 48 hr, Ar/4%H₂ 분위기

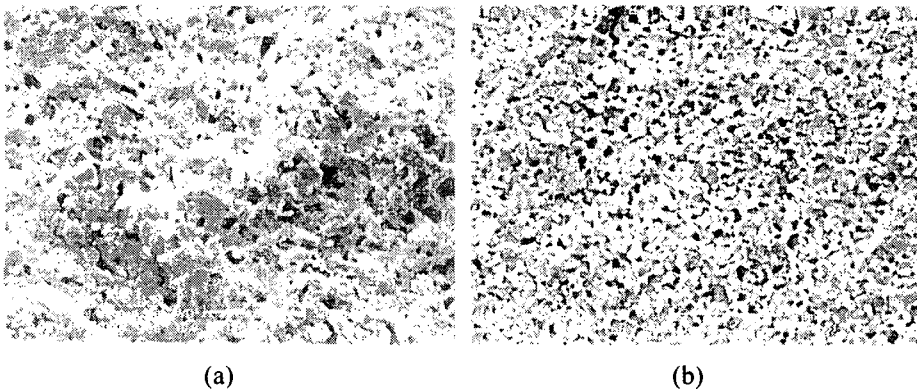


Fig. 2. The representative microstructures of (a) NiO-YSZ and (b) NiO-SDC tubular supports for SOFC anode.