

Sintering process and properties of anode support for SOFC

이대진^{*,}, 지미정^{*}, 이미재^{*}, 조남희^{**}, 박성태^{*}, 최병현^{*}
 한국세라믹기술원^{*}, 인하대학교^{**}

Abstract : Anode 지지형 SOFC의 Anode 지지층 제조에 있어 Ni의 입성장이 일어나면 전극의 반응면적이 줄어들어 전기전도도가 감소되므로 소결체의 제조공정이 매우 중요하다. 기공형성체의 함량이 증가할수록 기공율도 증가하였고 기공체의 함량이 20%를 넘어가면서 기공율은 오히려 줄고 밀도도 감소하였다. Anode 지지체는 1200℃ 이상에서 열처리하여야 입자간 소결이 이루어지며 승온 속도를 2.5℃ 유지하여 20% 수준의 기공률을 형성하였다. 소결한 음극지지체를 환원하였을 때 35%수준의 개기공을 형성하였고 전해질과의 접착성도 우수하였다.

Key Words : SOFC, Anode, Sintering

1. 서론

제 3세대 연료전지인 SOFC는 미래 에너지의 경제와 모든 응용분야의 에너지원으로 사용될 주 분야로 기대되고 있다. 연료전지는 열엔진에 비해 효율적이며, 친환경적이고 배터리와 비교해 높은 에너지 밀도를 갖고 신속하고 쉽게 충전이 가능하다. 대부분 SOFC의 음극은 Ni/YSZ cermet으로 가스가 전해질 계면의 TPB(Three Phase Boundary) 사이트까지 확산되기 위해 다공성과 전자전도가 보장되어야 한다. Ni cermet은 Ni입자끼리의 연결이 충분하여야만 충분한 전도성을 가질 수 있으며, 작동온도에서 Ni의 입성장이 일어나면 Ni의 연결이 끊어져 전도성을 유지하지 못하게 되므로 함께 혼합한 YSZ 입자가 Ni의 입성장을 제어할 수 있어야 한다. Ni의 소결은 전극의 반응 면적을 감소시키고 연료극에 전기전도도를 감소시켜 전지의 성능을 퇴화시킨다. 연료극 내 Ni 입자는 넓은 표면적을 적게 하여 자유에너지를 감소시키려는 열역학적 구동력이 작용하기 때문에 Ni cermet의 소결거동이 중요하다. Ni의 소결에 따른 입자의 조대화를 막고 다공성을 유지하면서 미세구조를 오래 유지토록 하는 것이 매우 어렵기 때문에 아직도 이에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 본 연구에서는 일정량의 Ni cermet의 소결공정에 따라 Ni의 입성장을 제어하고 다공성을 유지하면서 TPB를 갖도록 하는 소결 공정 및 특성에 대하여 조사하였다.

2. 실험

음극 구성물은 NiO(High Purity, 99.8%), YSZ(Tosoh, TZ8Y)를 각각 52vol.%, 48vol.%로 혼합하였고 기공형성체로 activaed carbon을 사용하였다. 용매로 에탄올을 사용하여 입도를 조정하였고 일축 성형하여 온도, 승온 속도, 유지시간에 따라 소결하였다.

3. 결과 및 검토

그림 1은 기공의 첨가량에 따른 밀도와 기공율의 변화를 나타내었다. 탄소의 양이 증가할수록 밀도가 감소하였고 기공체의 양이 증가함에 따라 기공율이 증가하다가 20%를 넘어가면서 감소하는 경향을 보였다.

승온속도와 최종 온도에 따른 미세구조는 그림 2에 나타내었다. Ni-YSZ cermet의 승온 속도가 빠를수록 소결이 이루어져 다공성을 갖지 못했다. 혼합분말간의 확산 율속 반응에 대한 Beretka의 제안 모델에 따르면 일시적 액상소결이

이루어질 때 승온 속도가 빠르면 액상이 많이 형성되며 소결도 빠르게 진행되고 수축도 더 많이 진행되어 기공 형성을 방해한다.^[1] 그림 2의 a와 b는 각각 1150, 1300℃의 온도에서 소결한 결과로 a 샘플은 소결이 일어나지 않았으며 b는 과소결 되었다. 반면 1300℃에서 승온속도를 다르게 한 결과 b와 c는 약 6.1, 3.10%내외의 개기공률을 보이는 반면 d의 경우 19.2%의 개기공율을 보였다.

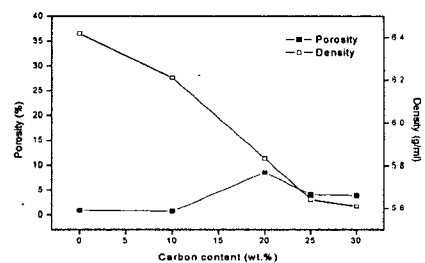


그림 1. 탄소함량에 따른 밀도 및 기공율 변화

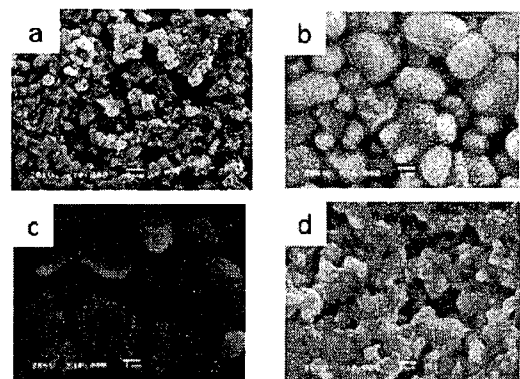


그림 2. 승온속도 및 최종온도에 따른 미세구조(a :1150℃-5℃/min, b:1300℃-5℃/min, c:1300℃-10℃/min, d:1300℃-2.5℃/min)

4. 결론

본 연구에서는 Ni-YSZ cermet의 소결공정에 따른 특성변화를 관찰하였다. 소결체 특성과 미세구조 분석결과 기공체의 20% 첨가가 기공율이 가장 높았다. 승온 속도가 느릴수록 Ni cermet의 입성장을 늦추어 19.2%의 개기공율을 나타냈으며, 지지체는 1200℃이상에서 cermet의 소결이 이루어졌다.

참고 문헌

[1] Randall M. German, Liquid Phase Sintering, Troy New York, p.164-172, 1985