

## 고체전해질형 연료전지의 Ni 함량에 따른 연료극 특성

논문  
10-6-2

### Characteristics of Anode Electrode According to Ni Content for Solid Oxide Fuel Cell

김귀열\*, 엄승욱\*, 문성인\* :  
(Gwi-Yeol Kim, Seung-Wook Eom, Seong-In Moon)

#### Abstract

The research and development for the solid oxide fuel cell have been promoted rapidly and extensively in recent years, because of their high efficiency and future potential. Therefore this paper describes the manufacturing method and characteristics of anode electrode for SOFC, by the way, Ni-YSZ materials are used as anode of SOFC widely.

So in this experiments, we investigated the optimum content of Ni, by testing expansion coefficient, impedance characteristics, overvoltage. As a result, the performance of Ni-YSZ anode(40vol%) was better excellent than the others.

**Key Words(중요용어)** : SOFC(고체전해질형 연료전지), Anode(연료극), Expansion Coefficient(열팽창율), Impedance(임피던스), Electrical Conductivity(전기전도도)

#### 1. 서론

연료전지는 연료가 갖는 화학에너지를 직접 전기 에너지로 바꾸어 쓸 수 있는 발전장치 이기 때문에 기존의 발전장치에 비하여 발전효율이 높고, 공해를 거의 유발하지 않으며, 수요지 부근에 설치 할 수 있기 때문에 송전설비를 줄일 수 있다는 다양한 장점을 가지고 있다.<sup>1)</sup>

한편, 연료전지는 전해질의 종류에 따라 인산형 연료전지(Phosphoric Acid Fuel Cell:PAFC), 용융탄산염형 연료전지(Molten Carbonate Fuel Cell:MCFC), 고체전해질형 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell:SOFC), 고체고분자형 연료전지(Polymer Electrolyte Fuel Cell:PEFC)로 크게 분류된다. PAFC를 제 1세대 연료전지, MCFC를 제 2세대 연료전지, SOFC를 제 3세대 연료전지라 부르고 있다. 이 가운데 인산형 연료전지의 개발이 가장 빨리 진행되어 크고 작은 발전시스템을 각각 실증시험할 수 있는 단계에 이르고 있다. 고온형 연료전지인 MCFC와 SOFC는 작동온도가 높기 때문에 인산형보

다 높은 성능을 기대할 수 있지만, 기술적인 과제가 많아 활발한 개발이 진행중이다.<sup>1-2)</sup>

고체전해질형 연료전지는 연료극, 고체전해질, 공기극, 연결소자(Interconnect) 등 4가지의 기본재료로 구성되어, 고효율이면서 한층 깨끗한 연료전지 발전 시스템으로서 주목되고 있다.

차세대 연료전지인 SOFC는 인산형, 용융탄산염형과 달리, 전해질이 고체이기 때문에 다양한 전지구조가 가능하고, 전해질액의 증발이나 전해질액에 의한 구성재료의 부식이 없으며, 용이한 수리등 잇점이 있다.<sup>2-3)</sup>

또, 작동온도가 1000[°C] 정도로 높기때문에, 폐열을 이용가능하며, 가스개질기능을 연료전지 자체가 갖는 등 잇점도 있다. 그러나, SOFC는 작동온도가 높고 전해질이 고체이므로, 각 구성재료의 내열성, 고체전해질과 전극사이의 접합등 다른 형태의 연료전지에 없는 기술과제가 있다.<sup>3-4)</sup>

본 연구에서는 현재 여러가지 형태의 연료전지중 1000[°C] 에서 작동하며, ceramic 을 고체전해질로 사용하는 고체전해질형 연료전지 (Solid Oxide Fuel Cell) 를 개발하고 있다. 이중 연료극 재료로서는 NiO-YSZ 계의 재료가 세계적으로 가장 많이 연구되고 있는데, NiO 의 함량이 30[vol%] 를 초과하면

\* : 한국전기연구소 전지기술연구팀  
접수일자 : 1997년 3월 10일  
심사완료 : 1997년 6월 15일

이온전도성이 우수하고, 그 이하의 함량이면 전자전도성이 우수한 특성을 가지고 있다.<sup>4-5)</sup> 따라서 30[vol%] 내외의 NiO 를 포함하는 NiO-YSZ 를 전극으로 주로 이용하는데,<sup>6-7)</sup> 본 연구의 목적은 NiO 함량을 변화시키면서 이에 따른 열팽창특성, 전도도, 전극특성등을 살펴 봄으로서 NiO-YSZ 계 연료극재료의 최적 NiO 조성을 밝히는데 있다.

## 2. 전극 및 전지 제조

Ni-YSZ 연료극 분말 제작에 사용된 Ni의 원료는 NiO 분말을 사용하였다. NiO를 먼저 alcohol 용매에 혼합하여 alumina jar와 zirconia ball을 이용해서 24(H) 동안 ball mill 분쇄하였다. 이는 큰 YSZ 입자 주변에 미세한 NiO 입자를 coating 하기 위해서이며, Ni-Ni 간의 접촉을 좋게하기 위해서이다.

NiO의 ball mill 분쇄가 끝난후 YSZ 분말을 넣어 다시 24hr ball mill을 하였으며, 공정이 끝난후 NiO-YSZ slurry의 입자크기를 분석해본 결과, 평균입경이 0.2[ $\mu$ m] 정도로 측정되었다.

Ball mill이 끝난 slurry는 건조과정을 거쳐, 1400[ $^{\circ}$ C]에서 2시간동안 하소하였다. 하소를 마친 NiO-YSZ 분말은 유발에 분쇄한 후 최종입자의 크기를 조절하기 위해서 500mesh의 체로 걸러서 연료극에 이용하였다. 이상의 연료극 분말의 전 제조공정을 그림 1에 나타내었다.

그리고 하소가 끝난 분말은 약간의 분쇄과정을 거친후 turpentine oil 과 혼합하여, slurry 를 만든 후, screen printing 법으로 전해질인 8[mol%] YSZ 위에 coating 하였고, 이어 1400[ $^{\circ}$ C] 에서 2시간동안 소결하여 전극과 전해질을 접착시켰다.

단위전지 제작을 위해 사용된 공기극 재료는 가장 범용으로 많이 사용되는  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  의 perovskite 물질을 연료극의 coating 방법과 마찬가지로 전해질에 screen printing 법으로 coating 하여 소결제작하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 열팽창 특성

연료극은 다른 구성요소들과 달리 금속인 Ni을 포함하고 있기 때문에 세라믹재료인 전해질과 열팽창율에서 큰 차이를 보이며, 이것이 연료극의 문제점이다.

본 연구에서 제조된 연료극 분말의 열팽창율을 알아보기 위하여, 지름 0.7[cm] 의 molder 를 이용하여

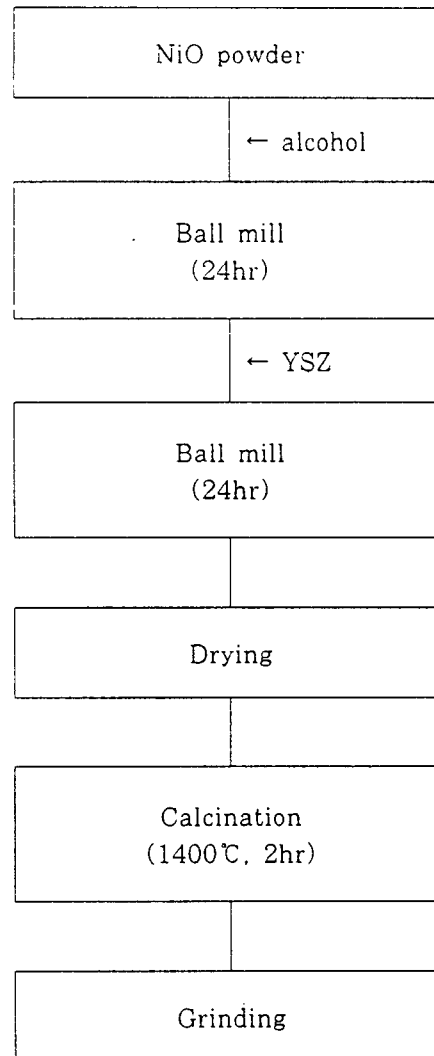


그림 1. 연료극 분말의 제조과정

Fig. 1. Manufacturing process of anode powder.

두께 0.7[cm] 2[cm  $\phi$ ] 의 시편을 제작하였다. 제작된 시편은 1400[ $^{\circ}$ C]에서 소결한 후 TMA(Dupont 사)를 사용하여 열팽창율을 측정하였다. 측정조건은 공기 분위기속에서 10[ $^{\circ}$ C/min] 의 승온속도로 1000[ $^{\circ}$ C]까지 올렸다.

그림 2은 30, 40, 50, 60 [vol%] Ni-YSZ 시편에 대한 측정결과를 나타내었는데, 결과를 보면 1000[ $^{\circ}$ C] 부근에서 열팽창계수는 60[vol%] Ni-YSZ의 시편을 제외하고는 거의 전해질과 비슷한 경향을 보였다.

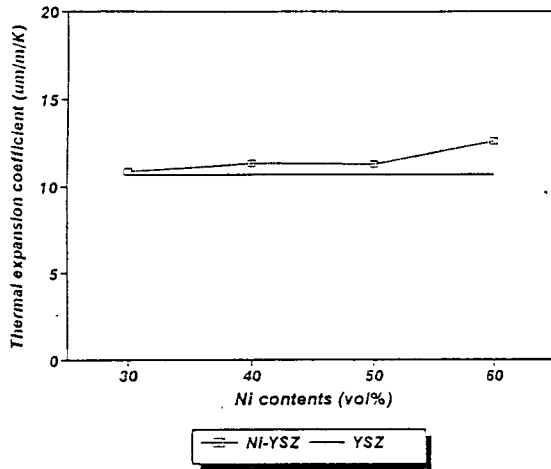


그림 2. NiO 함량에 따른 연료극의 열팽창 특성  
Fig. 2. Thermal expansion characteristics of anode in dependant on NiO content.

### 3.2 전기전도도

전기전도도 측정을 위한 시편의 제작은 열팽창을 측정때의 시편과 동일한 방법으로 하였으며, 측정은 1000[°C]까지 승온하여 환원분위기에서 하였다.

측정을 위해 시편에 4개의 백금선을 연결하고, 시편과 백금선의 접촉을 좋게하기 위해서 백금 paste를 발라주었다. 측정방법은 4단자법(4-probe method)으로 하였으며, 전도도 측정은 30, 35, 40[vol%] Ni-YSZ에 대해서만 하였고, 그림3 에 그 결과를 나타내었다.

측정된 전기전도도는 온도가 상승함에 따라 감소하는 경향을 보였는데 이는 금속의 전기전도도 특성과 동일하다. 이는 니켈상을 통한 전자전도에 기인하기 때문인 것으로 사료된다.

전도도 측정에 이용된 30~40[vol%] 조성을 갖는 Ni-YSZ cermet의 전기전도도는 고체전해질형 연료전지의 연료극으로서의 전기적 특성을 만족시키기 위해서는 1000[°C]에서  $10^2 \sim 10^3 [\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}]$  범위의 값을 나타내야 하는데 측정결과 이에 부합한 성질을 나타내었다.

### 3.3 전류-전압 특성

그림4의 과전압 곡선은 출력밀도가 150[mA/cm<sup>2</sup>] 일때 연료극만의 조성별 분포이다. 여기에서 30 [vol%] Ni-YSZ 조성의 경우 과전압이 약 350[mV]로서 상당히 높은 값을 갖는데, 이 정도의 과전압을 갖는 조성인 경우 높은 전지성능을 기대하기는 힘들 것으로 사료된다.

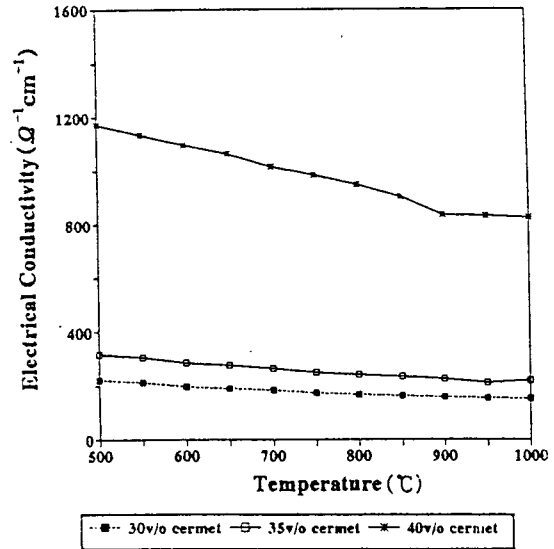


그림 3. Ni-YSZ 연료극의 전기전도도  
Fig. 3. Electrical conductivity of the Ni-YSZ anode.

그 밖의 조성중에서는 40[vol%] Ni-YSZ를 기점으로 Ni 함량이 커질수록 과전압도 같이 증가하는 경향을 보였다. 하지만 그 차이가 그리 크지않으므로, 40~50[vol%] Ni-YSZ 조성을 연료극의 최적 조성으로 생각해도 큰 무리가 없으리라 여겨진다. 이런 경향은 그림5의 전류-전압 곡선을 보면 더욱 확연하게 드러나며, 40, 50[vol%] Ni-YSZ 의 전류-전압 곡선은 거의 일치하는 경향을 보였다.

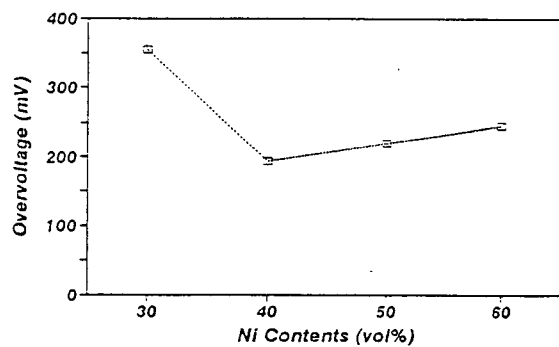


그림 4. NiO함량에 따른 연료극의 과전압특성  
Fig. 4. Overvoltage of anode in dependant on NiO contents.

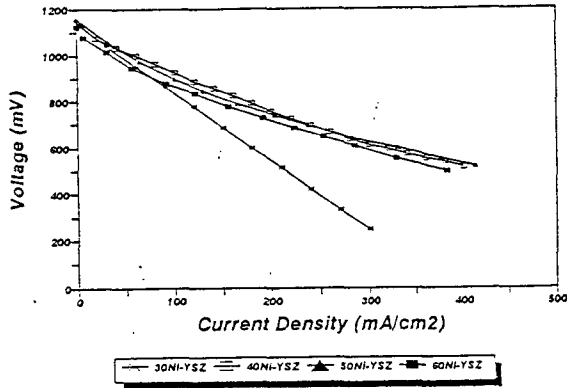


그림 5. NiO함량에 따른 연료극의 전류-전압특성  
Fig. 5. I-V curves of anode in dependent on NiO contents.

### 3.4 임피던스 측정

임피던스(Impedance)의 측정은 IM6 Impedance measurement system(Zahner Elektrik)을 이용하여 0.005[Hz]~2[MHz]의 주파수 범위에서 행하였으며, 측정온도는 작동온도인 1000[°C]였다. 그림6은 연료극만의 임피던스를 plot 한 것으로서 Ni의 함량이 40[vol%] 보다 많아질수록 분극저항이 크게 증가하는 경향을 알 수 있다.

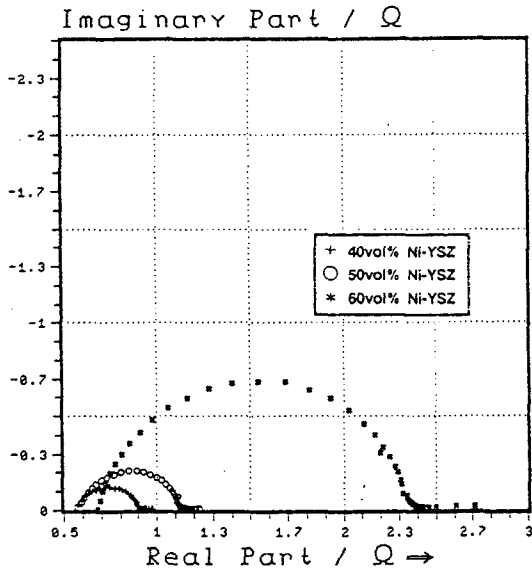


그림 6. 연료극측의 임피던스  
Fig. 6. Impedance plot of anode/electrolyte.

## 4. 결 론

고체전해질형 연료전지의 연료극 재료로서 Ni-YSZ을 제조하였으며, 열팽창율 특성, 임피던스, 과전압, 전기전도, 전류-전압특성을 검토한 바, 그 결과는 다음과 같다.

- (1) 30-50[vol%] Ni-YSZ 전극의 열팽창율은 전해질과 거의 비슷한 경향을 나타내었다.
- (2) 과전압, 임피던스, 전도도, 출력특성으로부터 40 [vol%] 연료극이 가장 우수함을 알 수 있었다.

## 참 고 문 헌

1. 김귀열, "SOFC 구성요소의 기술개발 동향", 대한전기학회지, Vol.45, No.9, pp.31-36, 1996
2. 김귀열, "고체전해질형 연료전지의 단위전지제조와 성능평가", 한국전기전자재료학회 춘계학술대회 논문집, pp.160-162, 1995
3. N.Q.Minh and T.Takahashi, "Science and Technology of Ceramic Fuel Cell", Elsevier, pp.147-161, 1995
4. Leo J.M.J.Blomen and Michael N.Mugerwa, "Fuel Cell Systems", Plenum, pp.465-489, 1993
5. Dokiya et al, "Solid Oxide Fuel Cells", The Electrochemical Society, pp.639-778, 1995
6. S.C.Singhal and H.Iwahara, "Solid Oxide Fuel Cells", The Electrochemical Society, pp.171-300, 1993
7. M.Warshay, "Fuel Cell, Program and Abstracts", Courtesy Associates, 11, pp.33-60, 1994

**저자소개**



**김귀열**

1959년 4월 20일생. 1982년 2월 조선대학교 공대 전기공학과 졸업. 1985년 8월 광운대학교 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1989년 2월 광운대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학박사). 1994년 1월-12월 일본 동북대학 및 구주대학 객원연구원. 1989년

3월-현재 한국전기연구소 전기재료연구부 선임연구원, 과학기술 정책관리연구소 연구기획관리단 기술기획실 근무중(STER).



**엄승욱**

1967년 7월 30일생. 1990년 2월 한양대학교 공대 공업화학과 졸업. 1992년 2월 동대학원 공업화학과 졸업(석사). 현재 한국전기연구소 전지기술연구팀 연구원



**문성인**

1956년 2월 28일생. 1983년 2월 경북대학교 공대 공업화학과 졸업. 1986년 2월 동대학원 공업화학과 졸업(석사). 1996년 8월 동대학원 고분자공학과 박사과정 수료. 현재 한국전기연구소 전지기술연구팀장