

Ni/CGO Cermet Anode의 특성 최적화

논문
12-1-14

Property Optimization of Ni/CGO Cermet Anodes

최종혁*, 김남진*, 이덕열*

(Jong-Hyuk Choi, Nam-Jin Kim, Dok-Yol Lee)

Abstract

Ni/CGO cermets were fabricated as the anode for SOFC which uses CGO as the electrolyte. And their electrical conductivity, electrochemical reactivity, and thermal expansion coefficient were optimized through the variation of NiO/CGO particle size ratio and their composition. The electrical conductivity of the cermet was increased abruptly at a certain Ni content and the percolation concentration was decreased with the decreasing particle size ratio. Anodic overpotential was also decreased with the decreasing particle size ratio. For a fixed ratio it showed a minimum value at 50 wt.%. Thermal expansion coefficient was increased monotonically with increasing Ni contents, however it did not depend on the size ratio. With three properties taken into account, the cermet of particle size ratio of 0.03 and composition of 50 wt.% was judged to be optimal as the anode.

Key Words(중요용어) : Cermet(세메트), SOFC(고체산화물 연료전지), Electrochemical reactivity(전기화학적 반응성), Overpotential(과전압)

1. 서론

1세대 SOFC는 1000℃의 고온에서 상업적 요구를 만족시키기는 하지만 여전히 이종물질간 계면에 서의 상불안정성, 그리고 모든 구성품이 1000℃의 고온에서 견딜 수 있어야 하기 때문에 반드시 세라믹 재료를 사용해야 한다는 점이 문제로 남아 있다. 분리판(separator)이나 전지집(cell housing)과 같은 모든 구성품을 세라믹 재료로 제조하는 경우에는 공정이 매우 까다롭고 잘 제어된 분말제조 기술과 정밀한 성형기술 등 고난도의 기술을 요한다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위해 성능은 그대로 유지한 채 작동온도를 낮추고자 하는 연구가 많이 진행되고 있다. 전지의 작동온도를 800℃ 이하로 낮추면

분리판, 전지집, 연결재 등에 가공이 용이하고 비교적 저렴한 금속 재료를 사용할 수 있으므로 구성재료 선택의 폭이 넓어져 상당히 경제적이다. 금속 재료를 사용하면 경제성 외에도 스택(stack) 내에서의 온도구배를 감소시켜 좀더 균일한 온도분포를 가지게 되는 이점도 있다.^[1] 이와 같은 목적을 위해서 주목을 받고 있는 전해질 물질로는 가돌리니아 도프트 세리아(Gadolinia-Doped Ceria, CGO)가 대표적이다.^[2-4]

그러나 작동온도를 낮추게 되면 전해질과 전극표면에서의 과전압 증가로 인한 전지의 성능저하가 가장 큰 문제로 대두되게 된다. 전극과 전해질 계면에서의 과전압은 anode와 cathode 모두에서 문제가 되지만 본 논문에서는 anode와 전해질 계면에서의 과전압 감소에 목적을 두고 실험을 진행하였다.

SOFC에서는 anode 재료로서 Ni를 많이 사용하고 있는데 그 이유는 Ni이 400℃ 이상에서도 전기 전도도가 높고 촉매특성이 우수할 뿐만 아니라 경제적이기 때문이다. 또한 전해질 분말을 혼합

* : 고려대학교 공대 재료·금속공학부
(서울시 성북구 안암동 5-1, Fax: 02-921-
E-mail : jhchoi@kucnx.korea.ac.kr)
1998년 11월 20일 접수, 1998년 12월 15일 심사완료

(cermet)시켜 주면 Ni만을 사용할 경우보다 촉매반응이 일어나는 3상계면선(Three Phase Boundary Lines, TPBL)을 늘려주어 과전압을 줄여주며, Ni의 소결 및 creep을 억제하는 것 외에도 전해질과의 열팽창계수 차를 줄여줌으로써 열충격에 의한 계면에서의 열화를 방지할 수 있다.^[5,6]

따라서 anode 물질을 선정할 경우에는 전기전도도뿐만 아니라 촉매특성 및 전해질과의 열팽창 계수도 함께 고려해서 특성을 결정해야 한다. 그러나 이제까지는 주로 YSZ(yttria-stabilized zirconia)전해질에 대한 Ni/YSZ cermet의 개발이나 연구가 많이 되어 왔으나 본 연구에서와 같이 CGO를 전해질로 사용하는 경우의 anode 물질에 대한 연구보고는 많지 않은 실정이다. 그러므로 CGO를 전해질로 사용하는 SOFC의 anode 물질로 Ni과 CGO 전해질 분말의 혼합체를 선택하였다. Ni는 출발물질로서 산화물 형태인 NiO를 사용하는데 이는 전극물질의 소결이 고온의 대기분위기하에서 이루어질 뿐만 아니라 환원 후에 일정한 기공유지를 위해서이다. 중요한 변수로 NiO 분말과 CGO 분말의 입도비 및 Ni 조성을 기준으로 하였고 전기전도도와 과전압특성 및 열팽창계수를 측정하여 최적의 입도비 및 조성을 알아내었다.

2. 실험 방법

Ni/CGO cermet를 제조하기 위한 초기 분말로는 NiO(Ni : 76~77%)와 CGO를 사용하였는데 전자는 Aldrich사로부터 구입하였으며 후자는 20 mol% Gd 조성의 것을 Pechini법으로 합성하였다. NiO는 Ni보다 가격이 저렴할 뿐만 아니라 시편 성형 후 거쳐야 하는 결합제 분해 공정이 대기 중에서 진행되기 때문에 Ni을 출발물질로 하더라도 이 공정에서 산

화되므로 NiO를 출발물질로 하는 것이 일반적이다. 또한 NiO을 Ni로 환원시키는 과정에서 기공율을 쉽게 확보할 수 있다는 점도 고려되었다. CGO 분말의 합성을 위해서는 비이커에 Kanto사의 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O(99.99\%)$ 와 $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O(99.95\%)$ 을 정량하여 넣고 시트르산(citric acid)과 에틸렌 글리콜(ethylene glycol)을 각각 킬레이팅제와 반응촉진제로 첨가한 다음 상온에서 완전히 용해시켰으며 그 후 촉매반응이 일어날 때까지 일정한 속도로 승온시켰다. 반응이 완료된 시료는 450°C에서 1시간 동안 하소하였다.^[7]

NiO 분말의 입도는 지르코니아 볼을 사용한 밀링에 의해 조절하였다. 한편 합성된 CGO 분말은 입도분석이 불가능할 정도로 크기가 작아서 입도를 키울 필요가 있었으며 이를 위해 열처리를 이용하였다. 열처리는 1000, 1100 또는 1200°C에서 2시간 동안 진행하였는데 CGO 분말은 응집된 형태로 존재하였기 때문에 열처리 전에 습식밀링 공정을 거쳐 이들을 해체시켰다. 그러나 열처리 온도를 올리는 것만으로는 입도를 키우는데 한계가 있어 1200°C에서 열처리할 때는 밀링 공정을 생략하였다. 그 결과 Table 1에서와 같이 NiO/CGO 입도비가 0.03, 1.8, 29인 세 가지 시편을 만들 수 있었다. 입도분석에는 Northrup사의 Microtrac II를 사용하였다.

각 입도비의 NiO/CGO 시편을 조성을 변화시켜가며 제조하였는데 특히 퍼콜레이션 현상이 일어나는 범위에서는 조성을 세분하였다. 시편 제조 시에는 우선 조성에 맞추어 정량한 NiO 및 CGO 분말을 결합제(binder)인 PVB(polyvinyl butyral)와 함께 에탄올 용매에 섞어 슬러리를 만든 후 건조시켰다. 건조시킨 분말은 8 mm×25 mm 크기의 사각형 물드에 넣고 프레스로 1000 kg/cm²의 하중을 가하여 성형하였으며 성형체는 공기중에서 320°C로 가열하여

표 1. 본 실험에서 사용된 서로 다른 NiO/CGO 입도비에 따른 음극 시편.

Table 1. Three anode samples with different NiO/CGO particle size ratios prepared in this experiment.

Sample Number	Process for Particle Size Control		Particle Size(μm)		NiO/CGO Particle Size Ratio
	NiO	CGO	NiO	CGO	
1	40hrs Milling	No Premilling 1200°C Heat Treatment	0.80	24.81	0.03
2	20hrs Milling	Premilling 1100°C Heat Treatment	2.59	1.44	1.8
3	No Milling	Premilling 1000°C Heat Treatment	18.3	0.64	29

결합제를 제거한 후 1300°C에서 소결하였다. 소결체는 다시 1000°C에서 H₂/N₂ 혼합가스의 환원 분위기에서 1시간 동안 유지시켜 NiO를 Ni로 환원시킴으로써 Ni/CGO 시편을 제조하였다.

시편에 대한 전기전도도는 Fig.1에 도시한 것과 같은 DC four probe 장치에서 측정되었다.

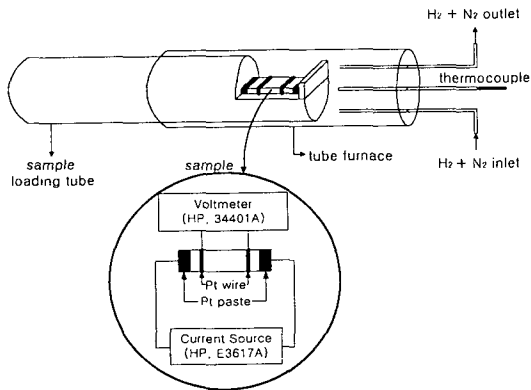


그림 1. DC four probe 방법에 의한 전기전도도 측정장치.

Fig. 1. A schematic of experimental arrangement for electrical conductivity measurement using DC four probe method.

우선 시편의 양단에 백금 페이스트로 전극을 형성시켰으며 그림에서와 같이 보트 모양의 알루미늄관 위에 고정시킨 다음 전기로 속에 위치시켰다. 로내는 일단 질소로 퍼징(purging)한 후 H₂/N₂ 혼합가스를 흘려주면서 온도를 850°C까지 올린 다음 50°C씩 내리면서 각 온도에서 30분간 유지한 후 전기 전도도를 측정하였다. 실제로 측정된 것은 시편에 일정한 전류를 흘려줄 때 두 단자사이에 걸리는 전압이었다. 전류는 DC power supply(Hewlett Packard, E3617A)로 공급하였고 전압은 multimeter(Hewlett Packard, 34401A)로 측정하였다. 시편의 미세구조는 SEM(Cambridge, Stereoscan 440)으로 관찰하였으며 Ni 입자들이 분포된 모습은 dot map으로 확인하였다.

전기화학적 반응성을 비교하기 위해서는 과전압(overpotential)을 측정하였는데 그 방법으로 three-electrode system을 채택하였으며^[8,9] Fig.2에 이를 도시하였다.

측정을 위한 시편을 제작하기 위해서 먼저 CGO

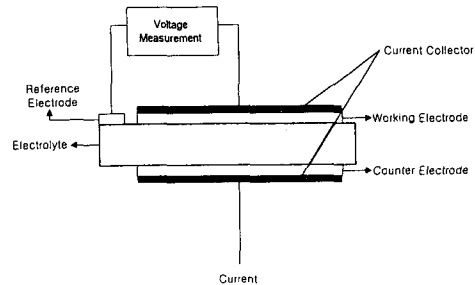


그림 2. 음극 과전압 측정을 위한 three-electrode system.

Fig. 2. Three-electrode system configuration for anodic overpotential measurement.

분말을 지름 20 mm의 디스크 형태로 성형한 다음 1400°C에서 2시간 동안 소결하였으며 그 한쪽 면에 페이스트 형태의 Ni/CGO를 실크 프린트한 후 역시 1400°C에서 2시간 소결함으로써 작업 전극(working electrode)을 형성시켰고 소결 후 Ni/CGO 두께는 약 30~35 μm이었다. 표준 전극(reference electrode), 상대 전극(counter electrode), 그리고 current collector도 백금 페이스트를 실크 프린트하여 형성시켰는데 표준 전극은 작업 전극과 같은 면에 상대 전극은 반대면에, 그리고 current collector는 작업 전극 위에 입혔다. 이와 같이 준비된 시편에 대해서는 800°C에서 3%-H₂O/H₂의 혼합가스를 흘려주면서 galvanostat(지상기전, JS-P100)로 시편에 전류를 흘려준 뒤 작업전극과 표준전극간의 과전위를 측정하였다. 한편 Ni/CGO cermet의 조성에 따른 열팽창계수를 측정하였으며 측정 조건은 다음과 같다. 상온에서 900°C까지 10 °C/min의 승온속도로 가열하였으며 Ni의 산화를 방지하기 위해 Ar 분위기에서 측정하였다. 고려된 열팽창계수의 온도 구간은 300~900°C이며 Setaram사의 92-18 TMA(Thermal Mechanical Analyser)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig.3에 불밀링 시간에 따른 NiO 분말의 입도변화와 열처리 온도에 따른 CGO분말의 입도변화를 나타내었다. NiO 분말은 밀링을 하지 않았을 때 18.3 μm의 큰 평균입도를 나타내었으나 20시간 밀링하였을 때 현격히 줄어들어 2.6 μm가 되었으며 40시간 밀링하였을 때는 더욱 줄어서 0.8 μm가 되었다.

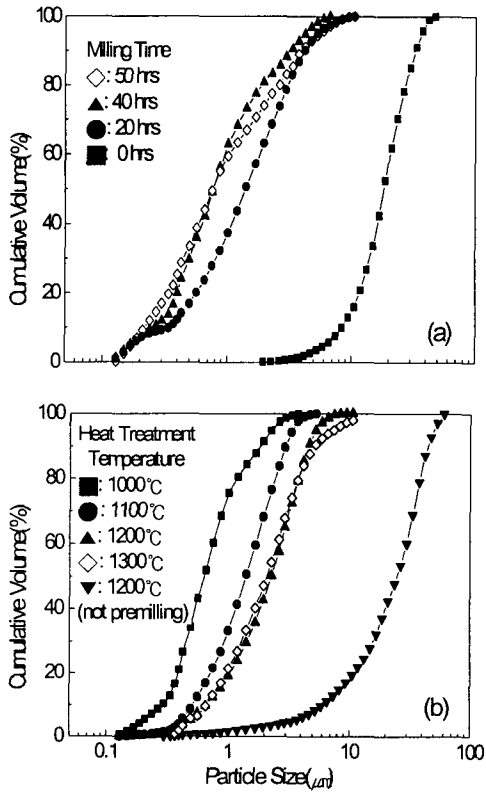


그림 3. (a)볼밀링 시간에 따른 NiO 분말의 입도 분포 및 (b)열처리 온도에 따른 CGO 분말의 입도 분포.

Fig. 3. Particle size distributions of (a)NiO powders ball-milled for various times and (b)CGO powders heat-treated at various temperatures.

그 이상의 볼밀링은 입도감소에 기여하지 못했다. 한편 CGO 분말의 경우에는 앞서도 언급한 바와 같이 합성 후 하소만 하였을 때 분석이 불가능할 정도로 입도가 작았으며 서로 응집된 형태로 존재하였기 때문에 볼밀링에 의해 응집된 입자들을 해체시킨 다음 열처리하였다. 그림에 의하면 1000°C에서 열처리하였을 때는 평균입도 0.6 μm로 여전히 작기는 하나 입도분석이 가능해졌으며 열처리 온도가 상승할수록 입도가 커져 1200°C에서는 약 2 μm까지 키울 수 있었다. 그러나 그 이상에서는 온도에 따른 입도변화가 나타나지 않았다. 따라서 여러 가지 시도 끝에 볼밀링 공정을 거치지 않고 1200°C에서 열

처리한 결과 평균입도 24.8 μm의 큰 분말을 얻을 수 있었다. 입도조절을 거친 NiO와 CGO 분말은 원하는 조성에 맞추어 성형하였으며 이를 환원분위기에 유지시킴으로써 최종적으로 Ni/CGO 시편을 얻을 수 있었다. Fig.4에 환원 전후의 NiO/CGO 시편에 대한 X선회절 패턴을 나타내었는데 환원에 의해 NiO/CGO가 Ni/CGO로 완전히 변화하였음을 확인할 수 있다.

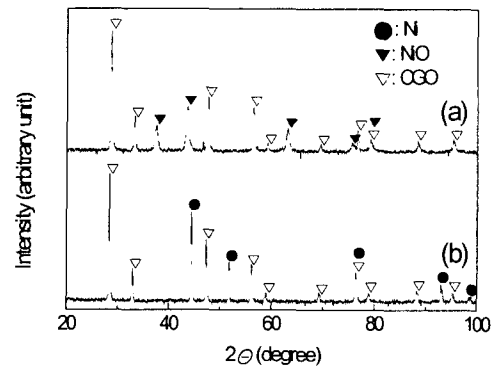


그림 4. 50%-NiO/CGO 시편의 (a)환원 전 및 (b)환원 후 X선 회절 패턴.

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of a 50%-NiO/CGO specimen (a)before and (b)after reduction.

본 실험에서는 전기전도도 분석을 하기 전에 먼저 기공도(porosity)에 대해서 조사하였으며 이는 전기전도도가 입도비 변화 외에도 기공도에 크게 의존하므로, 본 실험의 전기전도도 데이터가 입도비 변화만의 영향임이 밝혀져야 하기 때문이다. 기공도에 따른 전도도 변화에 관해서는 여러 식이 있으며 이중 Bruggeman 식이 널리 사용된다.¹¹⁰⁾

$$k = k_c (1-f)^{3/2} \quad (1)$$

여기서 k와 k_c는 각각 유효전도도(effective conductivity)와 체적전도도(bulk conductivity)이며 f는 기공율(void fraction)이다. Table 2는 50 wt.% Ni 조성일 때, 1300°C에서 소결한 시편의 환원 전(NiO/CGO)과 환원 후(Ni/CGO)의 기공도를 나타낸다. 식 (1)로부터 전도도 값을 계산하면 입도비가 0.03, 1.8, 29인 각 시편에 대해서 그 차이가 ±2%이 내이므로 본 실험에서는 전기전도도에 대한 기공도의 영향을 별도로 보정하지 않았다. 이 후 입도비를

표 2. 조성은 50 wt.%이고 다른 세 가지 입도비를 가진 음극 시편의 기공도.

Table 2. Porosities of anode cermets with composition of 50 wt.% and three different particle size ratios.

Particle Size Ratio	0.03	1.8	29
Before Reduction Porosity(%)	17.3	16.5	16.6
After Reduction Porosity(%)	32.6	31.7	32.8

고정시키고 조성에 따른 전기전도도 변화를 조사하였으며 입도비가 1.8인 시편(Table 1의 시편 2)에 대한 결과를 Fig.5에 나타내었다.

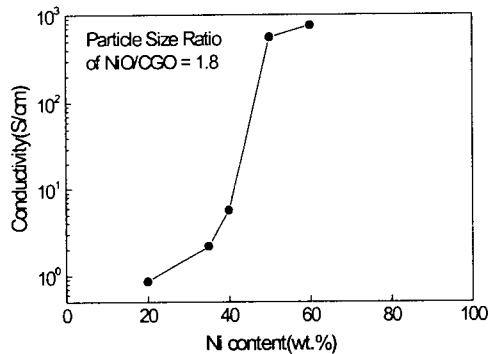


그림 5. 800°C에서 측정된 Ni/CGO cermet의 Ni양에 따른 전기 전도도.

Fig. 5. Electrical conductivity of a Ni/CGO cermet measured at 800°C and plotted as a function of nickel content.

그림에 의하면 약 45 wt.% Ni 조성에서 전도도가 급격히 증가하는 퍼콜레이션 현상이 나타나는데 이보다 Ni이 적을 때는 CGO상을 통한 이온전도가, 많을 때는 Ni상을 통한 전자전도가 전도 기구를 주도하기 때문으로 이에 대한 근거는 Fig.6에 분명히 나타나 있다. 이 그림에는 퍼콜레이션 조성보다 Ni이 적은 시편(20 wt.% Ni)과 많은 시편(60 wt.% Ni)에 대하여 전도도의 log값을 절대온도의 역수의 함수로 나타내었는데 서로 반대의 온도 의존성을 보

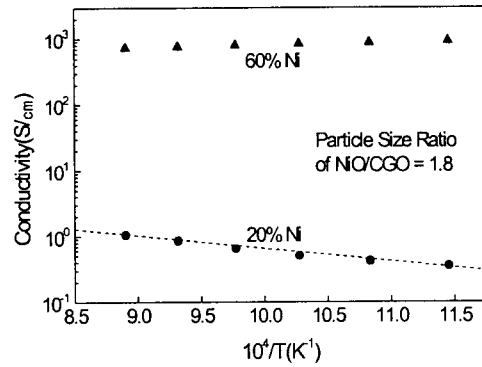


그림 6. NiO/CGO 입도비는 같고 두 개의 다른 조성을 갖는 Ni/CGO cermets에 대한 전기 전도도의 온도 의존성.

Fig. 6. Temperature dependence of electrical conductivity for Ni/CGO cermets of two different compositions and a fixed NiO/CGO particle size ratio.

이고 있다. 전자의 경우 온도의존성은 Arrhenius 형태로 CGO상을 통한 이온전도가 주도적임을 말해주며 후자의 경우에는 온도가 상승할수록 전도도가 감소하는 것으로 보아 Ni상을 통한 전자전도가 주도적이라고 생각할 수 있다. 특히 후자의 경우 전도도의 역수, 즉 저항을 온도의 함수로 나타내었을 때 Fig.7에서와 같이 금속에서 전형적으로 나타나는 직선 관계를 보이고 있어 이 생각이 틀리지 않았음을 확인할 수 있었다.

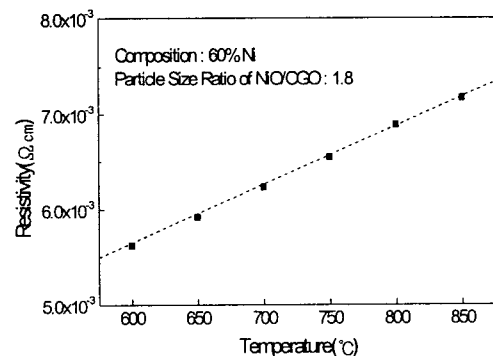


그림 7. Ni/CGO cermet의 비저항의 온도 의존성.

Fig. 7. Temperature dependence of electrical resistivity for a Ni/CGO cermet.

Fig.8은 조성을 50 wt.%로 일정하게 유지하고 입도비를 각각 0.03, 1.8, 29로 달리 한 시편 1, 2, 3의 전기전도도를 온도에 따라 나타낸 그림이다.

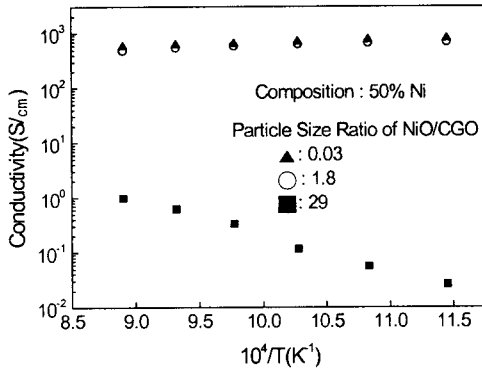
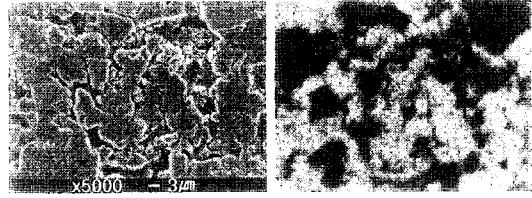


그림 8. 조성은 같고 다른 세 가지 입도비를 가진 Ni/CGO cermet에 대한 전기 전도도의 온도 의존성.

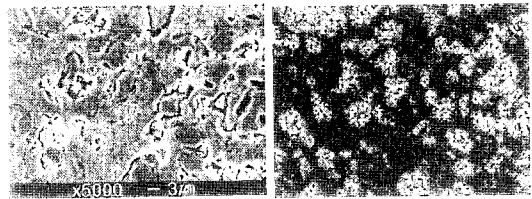
Fig. 8. Temperature dependence of electrical conductivity for Ni/CGO cermet of a fixed composition and three different particle size ratios.

앞의 두 시편에서는 온도가 증가할수록 전도도가 감소하는 반면에 시편 3에서는 반대의 경향을 보이고 있어 입도비가 작은 경우에는 이미 퍼콜레이션이 일어났으나 입도비가 큰 경우에는 Ni이 50 wt.%나 첨가되었지만 아직 퍼콜레이션이 일어나지 않았음을 알 수 있다. 이와 같이 Ni/CGO cermet에서는 입도비가 퍼콜레이션 조성에 영향을 주고 있음을 알 수 있는데 이것은 아마도 입도비에 따른 미세구조의 차이로 인해 발생하는 것으로 생각되어 이를 SEM을 통해 비교하였다.

Fig.9에 퍼콜레이션이 일어난 시편 1과 아직 퍼콜레이션이 일어나지 않은 시편 3의 SEM 사진과 이들에 대한 NiK α dot map을 함께 나타내었고 dot map 그림에서 흰색 부분이 Ni 입자이다. 시편 1에서는 Ni 입자들이 큰 CGO 입자들을 둘러싸면서 완벽한 네트워크 구조를 이루고 있는 반면에 시편 3에서는 매우 작은 CGO 입자들이 Ni 입자를 둘러싸서 고립시키고 있음을 볼 수 있다. 따라서 퍼콜레이션이 일어나려면 Ni 입자들간의 연속적인 접촉이 이루어져야만 하며 동일한 조성에서는 입도비가 작을수록 Ni 입자들간의 접촉이 용이해져 퍼콜레이션



(a)



(b)

그림 9. NiO/CGO 입도비가 (a)0.03 및 (b)29인 Ni/CGO cermet의 SEM 사진(왼쪽)과 그에 따른 dop map 사진(오른쪽).

Fig. 9. SEM images(left) for the two Ni/CGO cermet with particle size ratio of (a)0.03 and (b)29 shown in Fig.8 and their corresponding NiK α dot maps(right).

이 일어나는 Ni 조성도 낮아질 것이 예상된다.

입도비가 서로 다른 시편에서 퍼콜레이션이 일어나는 조성을 알아보려고 Ni 조성을 변화시켜가며 전도도를 측정하였다. 입도비가 1.8인 시편 2의 경우에는 이 조성이 Fig.5에서와 같이 45 wt.% 정도로 확인되었으므로 입도비가 이보다 작은 시편 1에서는 그 이하의 조성에서, 또 입도비가 큰 시편 3에서는 그 이상의 조성에서 퍼콜레이션이 일어날 것이 예상되므로 해당되는 영역을 세분하여 조사하였다. 그 결과를 Fig.10에 나타내었는데 예상대로 퍼콜레이션이 일어나는 Ni 조성은 NiO/CGO 입도비가 작아질수록 작아지는 경향을 보여 시편 1의 경우 17 wt.% 정도에서, 시편 3의 경우에는 70 wt.% 정도에서 나타났다. 또한 전도도의 급격한 증가가 시작될 때부터 끝날 때까지의 조성 범위도 입도비가 작을수록 작아지는 것을 볼 수 있었으며 이와 같은 경향성은 A. Malliaris 등이 제시한 간단한 모델을 통해 입증된 바 있다.^[11]

Fig.11에는 Ni 조성이 50 wt.%로 일정할 때 입도비에 따른 과전위를 나타내었는데 입도비가 감소할수록 과전위가 감소함을 알 수 있다.

이는 연료전지에서 전기화학반응이 주로 일어나

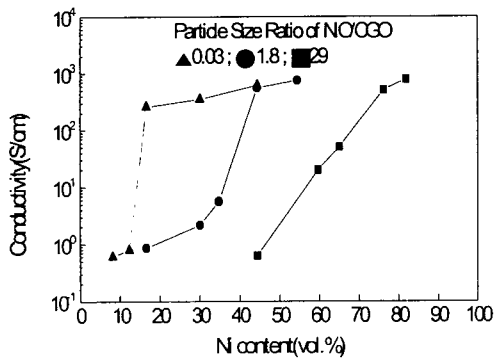


그림 10. 세 가지 다른 입도비를 갖는 cermet의 Ni 조성에 따른 전기 전도도.

Fig. 10. Electrical conductivity of cermets with three different particle size ratios.

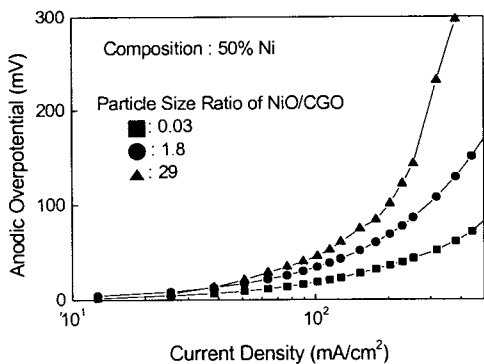


그림 11. 조성은 Ni-50wt.%로 같고 다른 세 가지 입도비를 가진 Ni/CGO cermet의 과전압 곡선.

Fig. 11. Overpotential curves of Ni/CGO cermets with composition of 50wt.% and three different particle size ratios.

는 3상계면(TPB: three phase boundary)이 증가하기 때문이다. TPB는 Ni, CGO, 그리고 연료가스(H₂)가 서로 맞닿는 경계면을 뜻하는데 이와 같은 자리가 많아야 전기화학반응이 활발해져 전지 성능

은 향상된다. 이미 보고된 바와 같이 입도비가 작아 질수록 Ni 입자와 CGO 입자간의 접촉면적이 넓어 지므로 TPB를 증가시켜 과전위를 감소하게 된다.^[9]

Fig.12에는 cermet의 입도비를 Fig.10에서 가장 낮은 과전위를 보인 0.03으로 고정시키고 Ni 조성에 따라 과전위를 나타내었다.

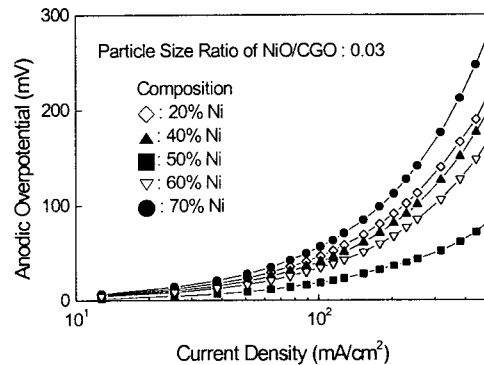


그림 12. NiO/CGO 입도비가 0.03인 Ni/CGO cermets의 조성에 따른 과전압 곡선.

Fig. 12. Overpotential curves of Ni/CGO cermets with particle size ratio of 0.03 and various compositions.

그림에 의하면 50 wt.% Ni 조성까지는 Ni 양이 증가할수록 과전위가 감소하였지만 그 이상에서는 증가함을 알 수 있다. 이것은 전기화학반응이 일어나는 3상계면 자리가 50 wt.% Ni 조성까지는 Ni 양에 따라 증가하지만 그 이상 첨가하면 오히려 Ni 입자가 이 자리들을 메워 그 수를 줄이는 효과를 나타내기 때문에 전기화학적 반응성은 50 wt.% 조성에서 가장 좋을 수 있다.

Fig.13에는 조성에 따른 열팽창계수의 변화를 나타내었으며 50 wt.% Ni 조성의 경우에는 입도비에 따른 변화도 함께 나타내었다.

그림에 의하면 Ni/CGO cermet의 열팽창계수는 Ni 양이 작아질수록 감소하며, 특히 50 wt.% 조성을 보면 열팽창계수가 입도비와는 상관없이 조성만 같으면 실험오차 범위 내에서 실질적으로 같은 값을 가짐을 알 수 있다. 전기화학적 반응성이 가장 좋은 것으로 나타난 50 wt.% 조성의 경우 열팽창계수가 CGO의 그것과 약 6%의 차이만을 보여 허용 한계 20%^[12] 이내에 드는 것으로 나타났다.

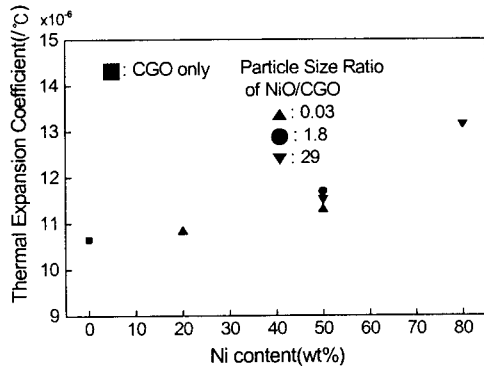


그림 13. 다른 세 가지 입도비를 갖는 Ni/CGO cermet의 Ni 양에 따른 열팽창계수.

Fig. 13. Thermal expansion coefficients of Ni/CGO cermet having three different particle size ratios as a function of Ni content.

4. 결론

CGO를 전해질로 하는 저온형 고체산화물 연료전지의 anode로서 Ni/CGO cermet를 제조하고 그 조성과 입도비를 변수로 하여 전기전도도, 열팽창계수, 전기화학적 반응성 등 특성의 최적화를 시도한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 전기전도도는 특정한 Ni 조성에서 급격히 증가하는, 소위 퍼콜레이션 현상을 보였으며 이는 Ni 입자들이 네트워크를 형성함으로써 CGO상을 통한 이온전도에서 Ni상을 통한 전자전도로 전도 기구가 바뀌었기 때문이다.

2) 퍼콜레이션 현상은 NiO/CGO 입도비가 작아질수록 작은 Ni 조성에서 나타났으며 이 현상이 진행되는 조성범위도 작아졌다.

3) 과전위는 NiO/CGO 입도비가 작아질수록 작아지는 경향이 나타났으며 이는 Ni과 CGO 입자간의 접촉 면적이 넓어짐으로서 3상계면이 늘어났기 때문이다. Ni 조성에 따라서는 과전위가 감소하다가 50 wt.%에서 최소치를 보인 후 다시 증가하였다.

4) 열팽창계수는 Ni 조성이 증가할 때 증가하는 경향을 보였으나 입도비에 따라서는 변화가 없었다. 50 wt.% 조성의 경우 열팽창계수는 CGO의 그것과 약 6%의 차이만을 보였다.

5) 전기전도도, 전기화학적 반응성, 열팽창계수

등의 특성을 종합적으로 고려하였을 때 입도비가 0.03이고 조성이 50 wt.%인 cermet가 anode로서 최적이라고 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 교육부 신소재96 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. S.P.S. Badwal and K. Foger, "Development of Planar SOFC Technology in Australia", The 2nd International Fuel Cell Conference, Japan, pp.221-225, 1996.
2. H. Inaba and H. Tagawa, "Review Ceria-based Solid Electrolytes", Solid State Ionics, vol.83, pp.1-16, 1996.
3. K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue and H. Arai, "Electrical Properties of Ceria-based Oxides and Their Application to Solid Oxide Fuel Cell", Solid State Ionics, vol.52, pp.165-172, 1992.
4. K. Zheng, B.C.H. Steele, M. Sahibzada and I.S. Metcalfe, "Solid Oxide Fuel Cells Based on Ce(Gd)O_{2-x} Electrolytes", Solid State Ionics, vol.86-88, pp.1241-1244, 1996.
5. B.C.H. Steele, "Survey of Materials Selection for Ceramic Fuel Cells II. Cathodes and Anodes", Solid State Ionics, vol.86-88, pp.1223-1234, 1996.
6. K.A. Murugesamoorthi, S. Srinivasan and A.J. Appleby, "Fuel Cell Systems", L.J.M.J. Blomen and M.N. Mugerwa(Eds.), Plenum Press, New York & London, pp. 472-473, 1993.
7. S.H. Jung, N.J. Kim, D.Y. Lee, "A Study on the Synthesis of Gd-doped CeO₂ and Sr-doped LaMnO₃ Powders and Phase Stability in Their Interface", J. of the Korean Ceramic Soc., vol.34, pp.652-658, 1997.
8. F.Z. Mohamedi-Boulououar J. Guindet, and A. Hammou, "Influence of Water Vapor on Electrochemical Oxidation of Hydrogen at the Ni/Zirconia Interface", U. Stimming, S.C.

- Singhal, H. Tagawa, and W. Lehnert(Eds.), Proceedings of the Fifth International Symposium on SOFC, The Electrochemical Society, Inc., USA vol.97-40, pp. 441-450, 1997.
9. F.P.F. van Berkel, F.H. van Heuveln and J.P.P. Huijdmans, "Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Electrodes by Impedance Spectroscopy and I-V Characteristics", Solid State Ionics, vol.72, pp.240-247, 1994.
10. D.W. Dees, T.D. Claar, T.E. Easler, D.C. Fee, and F.C. Mrazek, "Conductivity of Porous Ni/ZrO₂-Y₂O₃ Cermets", J. Electrochem. Soc., vol.134, no.9, pp.2141-2146, 1987.
11. A. Malliaris and D.T. Turner, "Influence of Particle Size on the Electrical Resistivity of Compacted Mixtures of Polymeric and Metallic Powders", J. of Applied Physics, vol.42, no.2, pp.614-618, 1971.
12. M. Hrovat, N. Katsarakis, K. Reichmann, S. Bernik, D. Kuscer and J. Holc, "Characterisation of LaNi_{1-x}Co_xO₃ as a Possible SOFC Cathode Material", Solid state Ionics, vol.83, pp.99-105 1996.