Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 40, No. 3, pp. 241~248, 2003.

SOFC용 다공성 NiO-YSZ 음극소재의 강도향상에 관한 연구

이기성† · 서두원 · 유지행 · 우상국
한국에너지기술연구원 에너지재료연구센터
(2003년 1월 29일 접수; 2003년 3월 10일 승인)

A Study on the Improvement of Strength in NiO-YSZ Porous Anode Material for Solid Oxide Fuel Cell

Kee Sung Lee,† Doo Won Seo, Ji Haeng Yu, and Sang Kuk Woo
Energy Materials Research Center, Korea Institute of Energy Research, Daejon 305-343, Korea
(Received January 29, 2003; Accepted March 10, 2003)

초 록

고체산화물 연료전지용 음극소재로 사용되는 다공성 NiO-YSZ 소재의 강도를 향상시키기 위하여 Y_2O_3 첨가제의 양 및 기공전구체로 첨가되는 탄소첨가제의 종류를 변화시켰으며, 이에 따른 기계적 강도와 기공율, 전기전도도를 측정하였다. Y_2O_3 첨가제의 양은 8 mol%와 10 mol%로 각각 변화시켰으며, 기공전구체는 활성탄과 카본블랙의 영향을 고찰하였다. 그 결과 카본블랙을 기공전구체로 사용하였을 경우 활성탄을 사용한 경우에 비해 기계적 강도가 크게 향상되었으며, 상대적으로 고온의 소결온도에서 제조된 10 mol%의 Y_2O_3가 첨가된 NiO-YSZ 음극소재가, 8 mol%가 첨가된 소재에 비하여 상대적으로 우수한 강도를 나타내었다. 10 mol%의 Y_2O_3와 카본블랙이 첨가된 음극소재는 전기전도도 값에 있어서도 700°C ~1000°C의 온도범위에서 10^2~10^3 S/cm의 양호한 값을 나타내는 것으로 평가되었다.

ABSTRACT

We controlled the amount of Y_2O_3 additives, 8 mol% and 10 mol%, and the type of carbon pore former, activated carbon and carbon black, to improve the strength of porous NiO-YSZ anode materials for solid oxide fuel cell. The 3-point flexural strength, porosity and electrical conductivity were evaluated. As a result, the strength of anode materials with the addition of carbon black was markedly improved. The strength of NiO-10 mol%YSZ sintered at relatively higher temperature was higher than that of NiO-8 mol%YSZ materials. The electrical conductivity of NiO-10 mol%YSZ with carbon black was evaluated as much as 10^2~10^3 S/cm at 700°C~1000°C in reducing atmosphere.

Key words* : *Solid Oxide Fuel Cell (SOFC), Anode, Strength, Pore former additive

1. 서 론

연료전지는 연료의 화학에너지를 전기에너지로 변환시키는 장치로써 연료전지의 셀은 일반적으로 전해질의 양쪽에 전극이 도포된 구조로 이루어진다. 산소나 공기 등의 산화분위기가 유지되는 쪽의 전극을 양극이라고 하고, 수소 등의 환원분위기가 유지되는 쪽의 전극을 음극이라고 한다. 공기극인 양극과 연료극인 음극의 산소분압차가 구동력이 되어 산소분자가 전자와 만나 산소이온의 형태로 전해질을 거쳐 이동하게 되며, 이동한 산소이온은 음극에서 전자를 내어놓고 연료와 반응한다. 이 때 양 쪽 전극으로부터 회로를 구성함으로써 전기화학적 반응으로부터 전기에너지를 얻을 수 있다. 다양한 연료전지 중에서도 특히 셀을 구성하는 기본요소, 즉 전해질과 전극이 모두 내열성이 우수한 세라믹으로 구성되어 있어 다른 연료전지에 비해 상대적으로 500~1000°C의 고온에서 작동하는 연료전지를 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)라고 일컫는다.[1] SOFC는 다른 연료전지에 비해 고온으로 작동할 수 있으므로 이로 인해 발전효율이 50~60%로 매우 높다. 만약 고체산화물 연료전지를 가스터빈이나 증기터빈과 연계시켜 복합발전을 이룰 경우 그 효율은 보다 높아서 최소 70%이상 상승시킬 수 있을 것으로 보고 있다.[2,3] 또 무엇보다도 가장 중요한 장점 중의 하나는 고온에서 작동하기 때문에 수소연료이외에도 천연가스, 석탄가스 등 다양한 형태로 연료사용이 가능하다는 것이다.[1-3]

현재까지 개발된 SOFC는 일반적으로 YSZ 전해질을 지지체로 하여 전해질의 양면에 NiO-YSZ전극과 La산화물

†Corresponding author : Kee Sung Lee
E-mail : keeslee@kier.re.kr
Tel : +82-42-860-3414 Fax : +82-42-860-3133

계 페롭스카이트형 전극을 얇게 코팅한 경우가 많으며, 8 mol%의 Y_2O_3가 첨가된 안정화 지르코니아가 SOFC의 전해질로 사용된다. 그러나 8 mol%가 첨가된 YSZ의 이온전도도가 크게 높지 않기 때문에 충분한 이온전도가 이루어지기 위해서 작동온도를 일반적으로 1000°C 정도로 유지하여 주어야 우수한 출력이 얻어진다고 알려져 있다.[1-5] 그러나 작동온도가 1000°C가 될 경우 고온의 에너지가 많이 소모될 뿐 아니라 연료전지 시스템의 구성요소들이 고온에서 열화되어 금속 등의 부재를 사용할 수 없다는 것이 큰 단점으로 지적되고 있다. 만약 작동온도를 800°C이하로 낮추어 줄 경우 고온폐열의 이용도 가능할 뿐 아니라 금속 등 부재의 사용가능성이 높아져서 실용화를 앞당기는데 기여할 수 있다고 보여진다. 따라서 최근의 SOFC의 연구동향은 작동온도를 낮추기 위한 연구가 활발히 진행 중인 추세에 있다.[1,2,4-7]

SOFC의 작동온도를 낮추는 방법 중의 하나로써 전극지지체의 셀을 제조하는 방법이 있다. 이는 음극이나 양극의 소재를 이용하여 지지체를 만들고 이 위에 전해질의 소재를 얇게 코팅하는 방법이다.[5,8-10] 전해질이 얇게 코팅되므로 전해질의 감소한 두께에 기인하여 1000°C 보다 낮은 온도에서도 산소이온이 연료극에 충분히 공급될 수 있다. 그러나 작동온도가 기존보다 낮아지기 때문에 분극저항이 작은 고성능의 전극이 개발되어져야 하며, 다공성의 소재를 지지체로 하여야 하므로 특히 기계적 강도의 중요성이 상대적으로 높아지게 된다. 또한 강도가 높을 뿐 아니라 기공율이 높아 기체투과율도 높아야 하고 작동온도에서 전자가 충분히 흐르도록 전기전도도 역시 높아야 한다. 뿐만 아니라 고온 환원분위기 및 열싸이클 조건에서 장시간 유지시 그 성능을 유지해주어야 한다.

따라서 본 연구에서는 특히 기존 SOFC에서 범용적으로 사용되고 있는 NiO-YSZ의 음극소재의 기계적 특성 및 열충격 저항성을 향상시키기 위하여 동일한 기공율 범위내에서도 강도가 높은 음극소재를 개발하고자 하였다. 이를 위해 Y_2O_3 첨가량 및 기공전구체인 탄소첨가제의 종류를 변화시켜 음극소재를 제조한 후, 각기 다른 소결온도에서 제조된 소결체들의 강도와 기공율을 측정하였고, 고온 및 환원분위기하에서의 전기전도특성을 평가하였다.

2. 실험방법

NiO(Junsei Chemical Co., Japan)가 40 vol%, YSZ가 60 vol%가 되도록 출발분말을 칭량한 후, 이 혼합물에 40 vol%의 기공전구체를 첨가하였다. 이 때 YSZ은 8 mol%의 Y_2O_3로 안정화된 ZrO_2 분말(TZ-8YS, Tosoh, Japan)과 10 mol%의 Y_2O_3로 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, 이때 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 40 mm×40 mm의 성형몰드를 이용하여 일축가압하여 판형의 성형체를 얻었다. 이때 성형압은 400 kg/cm^{2}으로 고정하였다. 얻어진 성형체를 MgO stabilized ZrO_2 setter에 놓은 후 대기 중에서 1300~1650°C의 온도범위에서 소결하였다.

소결체를 다이아몬드 cutter로 가공하여 약 8×5×40 mm 크기의 시편으로 제조한 후 모서리 chamfering을 하여 주었다. 소결체는 하부 span이 1 inch인 3점 곡강도 지그에 올려놓은 후 3 mm/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. 또 소결체의 표면을 Al_2O_3 분말을 사용하여 0.05 μm까지 polishing을 해 주었으며 Video microscope(i.Camscope, 썸텍비젼, 한국)으로 기공의 크기와 분포를 관찰하였다.

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

3. 결과 및 고찰

NiO-YSZ 음극소재에 있어서 Y_2O_3 출발원료의 mol%를 8 mol%와 10 mol%로 다르게 첨가한 후 서로 다른 소결온도에서 얻어진 소결체들의 기공율과 곡강도를 측정한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 모든 경우 활성탄 (activated carbon)을 40 vol% 동일하게 첨가하여 소결온도를 변화시킴으로써 기공율을 28~47%의 범위 내에서 조절할 수 있었다. Fig. 1의 (a)에서와 같이 8 mol%와 10 mol%의 Y_2O_3가 첨가된 경우 모두 본 연구의 소결온도 조건에서 서로

비슷한 값의 기공율을 나타내었다. 즉 동일한 소결온도에서는 서로 유사한 기공율을 보였다. 반면 기계적 강도 값은 Fig. 1(b)에서와 같이 1400°C의 소결온도까지는 소결체간의 강도차이가 없었으나 그 이후의 소결온도에서는 동일한 온도에서 10 mol%의 Y_2O_3가 첨가된 경우가 상대적으로 높은 강도값을 나타내었다. 특히 1500°C에서 8 mol%의 Y_2O_3가 첨가된 음극소재의 경우 기공율이 30.04 ±0.08%, 10 mol%의 Y_2O_3가 첨가된 음극소재의 경우 기공율이 28.35±0.53%으로 유사한 범위 내에 있었음에도 불구하고 강도 값에는 그래프에서와 같이 차이를 보였다. 이상의 결과는 10 mol%의 Y_2O_3가 첨가된 NiO-YSZ의 강도가 동일한 기공율에서 상대적으로 우수함을 나타낸다.

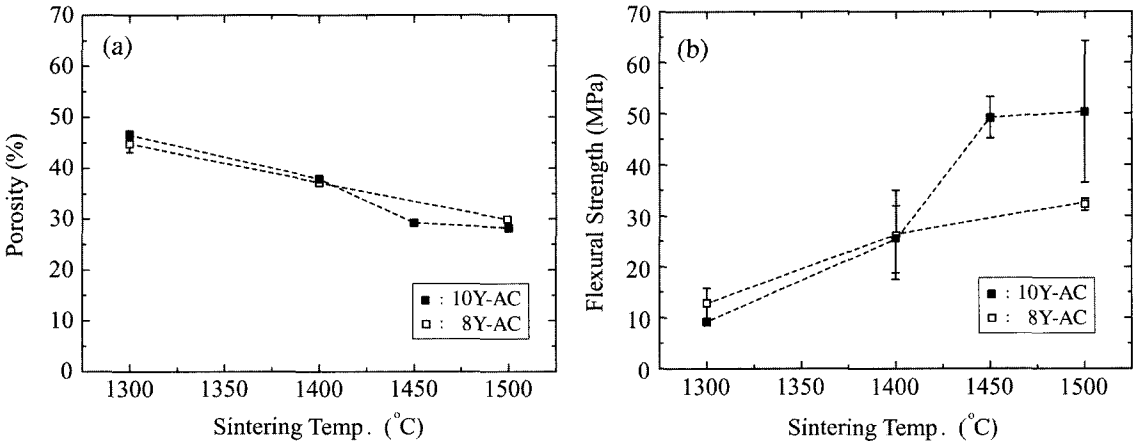

Fig. 1. Porosity and flexural strength of NiO-YSZ anode materials with different Y_2O_3 mole ratio, 8 mol% and 10 mol%. (a) Porosity and (b) Strength was plotted as a function of sintering temperature.

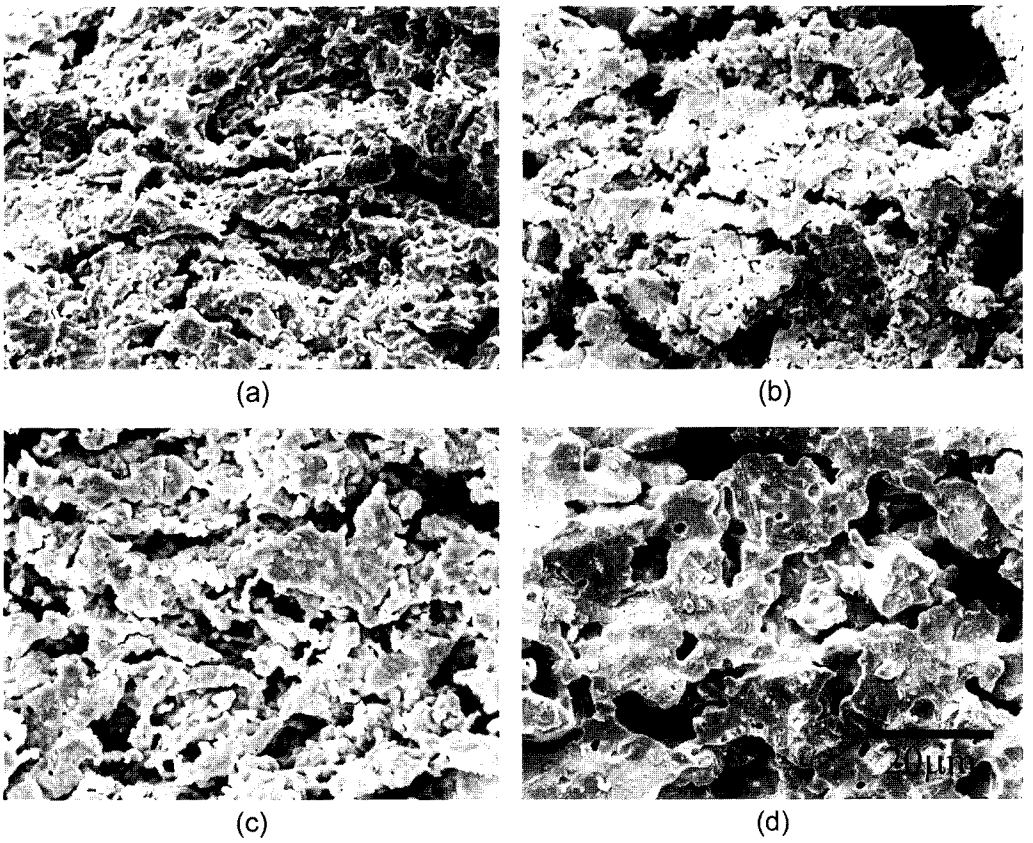

Fig. 2. SEM micrographs of NiO-YSZ anode materials with different Y_2O_3 mole ratio, (a) 8 mol%, sintered at 1400°C, (b) 10 mol%, sintered at 1400°C, (c) 8 mol%, sintered at 1500°C, and (d) 10 mol%, sintered at 1500°C, respectively.

10 mol%의 Y_2O_3가 첨가된 음극소재의 강도가 상대적으로 높은 원인을 분석하기 위해 미세구조를 관찰한 사진을 다음 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)와 (c)는 8 mol%의 Y_2O_3를 첨가한 소결체의 파단면 사진을 (b)와 (d)는 10 mol%의 Y_2O_3가 첨가된 소결체의 파단면 사진을 나타낸다. 또 Fig. 2의 (a)와 (b)는 1400°C에서 소결된 소결체의 파단면 사진을, (c)와 (d)는 1500°C에서 소결된 소결체의 파단면 사진을 각각 나타낸다. 사진에서와 같이 소결온도가 높을수록 입내파괴(transgranular fracture)가 증가함을 알 수 있고, Y_2O_3의 mol%가 증가함에 따라 입내파괴의 분율이 보다 증가하였음을 확인할 수 있다. 이는 10 mol%의 Y_2O_3가 ZrO_2에 첨가됨으로써 다음의 식 (1)과 같이 Zr의 격자에 oxygen vacancy가 보다 증가한데 기인한 것으로 생각된다.

$$Y_2O_3 \rightarrow 2Y_{Zr}' + 3O_O^x + V_O^{\cdot\cdot} \quad (1)$$

즉 Y_2O_3가 상대적으로 많이 첨가하게 되면 oxygen vacancy의 양도 상대적으로 증가하게 되고 따라서 diffusion에 의한 입자확산으로 물질이동을 쉽게 일으킬 것으로 생각된다.[11] 10 mol%의 Y_2O_3가 첨가된 NiO-YSZ 음극소재는 상대적으로 고온인 1500°C에서 grain과 grain간의 neck이 보다 성장함으로써 입자간 결합력이 보다 증가하고 따라서 입계가 강하게 결합되어 있으므로 입내파괴가 일어나게 된 것으로 추정되며, 이러한 입내파괴 분율의 증가로 강도향상에 기여한 것으로 생각된다. Table 1의 소결수축율 데이터는 이러한 해석이 가능성이 있음을 반증한다. 즉 8Y-AC와 10Y-AC의 소결수축율을 비교해 볼 때 10 mol%의 Y_2O_3가 첨가된 음극소재인 10Y-AC의 수축율이 동일한 소결온도에서 8Y-AC 보다 상대적으로 큼을 알 수 있는데 이는 앞에서 설명한 바와 같이 입자간 물질이동의 증가로 입자의 중심간 거리가 감소되어 수축이 일어나고 따라서 증가된 입자간 결합력에 기인해 입내파괴가 증가된 것으로 보여진다.

10 mol%의 Y_2O_3가 첨가된 NiO-YSZ 음극소재에 있어서 기공전구체의 종류를 활성탄과 카본블랙으로 변화시켰고 동일한 양을 첨가하였다. Fig. 3에 서로 다른 종류의 기공전구체의 출발분말 사진을 나타내었다. 사진에서와 같이 활성탄 분말은 판상형의 입자들이 서로 응집을 이루고 있으며, 카본블랙 분말은 약 2~5 μm 정도의 비교적 균일한 크기의 구상형의 입자들이 응집을 이루고 있음을 알 수 있다.

Table 1. Sintering Shrinkage of NiO-YSZ Materials

Specimen name	1300°C	1400°C	1500°C
8Y-AC	7.40±0.1	15.13±0.18	17.14±0.48
10Y-AC	12.54±0.12	17.44±0.12	20.71±0.05
10Y-CB	7.23±0.14	11.56±0.09	14.41±0.05

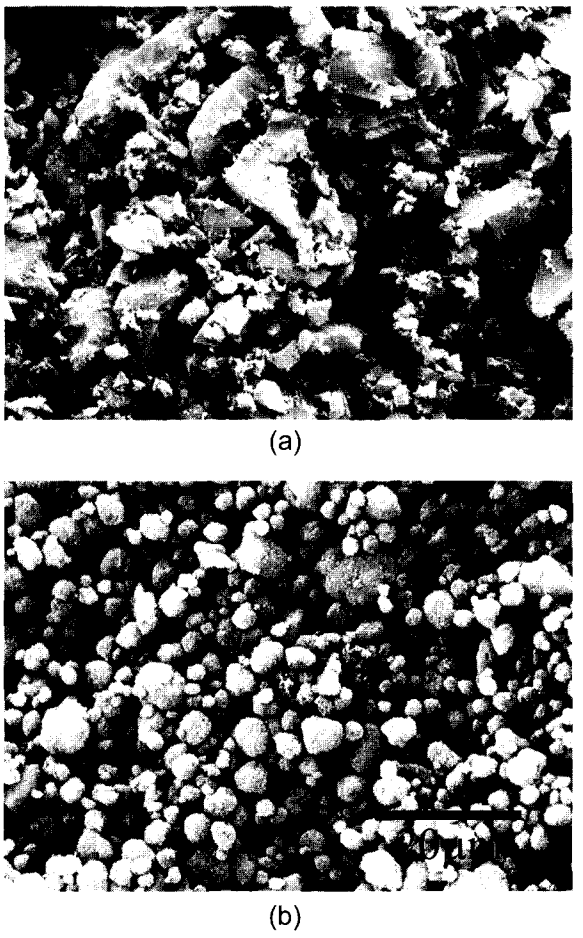

Fig. 3. SEM micrographs of pore former; (a) activated carbon and (b) carbon black.

서로 다른 종류의 기공전구체를 첨가한 NiO-YSZ 음극소재에 있어서 소결온도에 따른 소결체의 기공율과 곡강도변화를 다음 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)와 같이 카본블랙이 첨가된 경우가 활성탄이 첨가된 경우에 비하여 기공율이 다소 감소된 것을 알 수 있으며, Fig. 4(b)의 강도데이터로 볼 때 첨가된 기공전구체의 종류가 강도에 끼치는 영향이 매우 뚜렷함을 알 수 있다. Table 1의 소결수축율의 데이터 중 활성탄이 첨가된 10Y-AC와 카본블랙이 첨가된 10Y-CB의 데이터를 비교해 볼 때 카본블랙의 소결수축율이 적은데도 불구하고 높은 강도값을 보인다는 것은, 카본블랙의 첨가에 의한 기공율 감소가 소결수축의 증가에 의한 것은 아님을 나타낸다. 활성탄의 경우 입자내 기공이 포함되어 있는 다공성 탄소(porous carbon)로 알려져 있으므로 활성탄의 밀도차이에 의해, 동일한 중량의 활성탄을 첨가하였을 경우 전체 부피비가 다소 증가하였기 때문이거나 아니면 입자판상인 활성탄의 성형도중의 배열에 의해 기공율의 차이를 일으킨 것으로 생각된다. 그러나 기공율의 차이는 상대적으로 고온에서 감소하는 경향을 보이고 있는데 반해 Fig. 4(b)에서와 같이

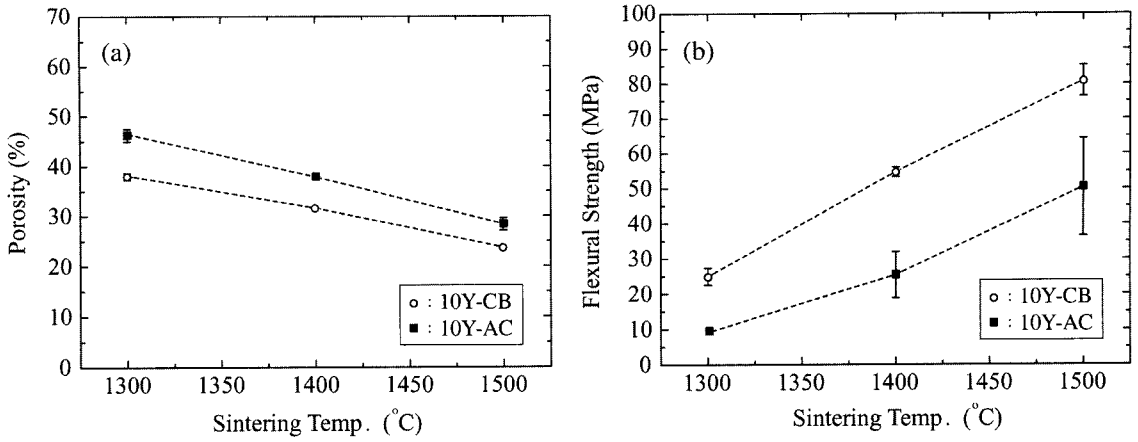

Fig. 4. Porosity and flexural strength of NiO-YSZ anode materials with different types of pore former, activated carbon and carbon black. (a) Porosity and (b) Strength was plotted as a function of sintering temperature.

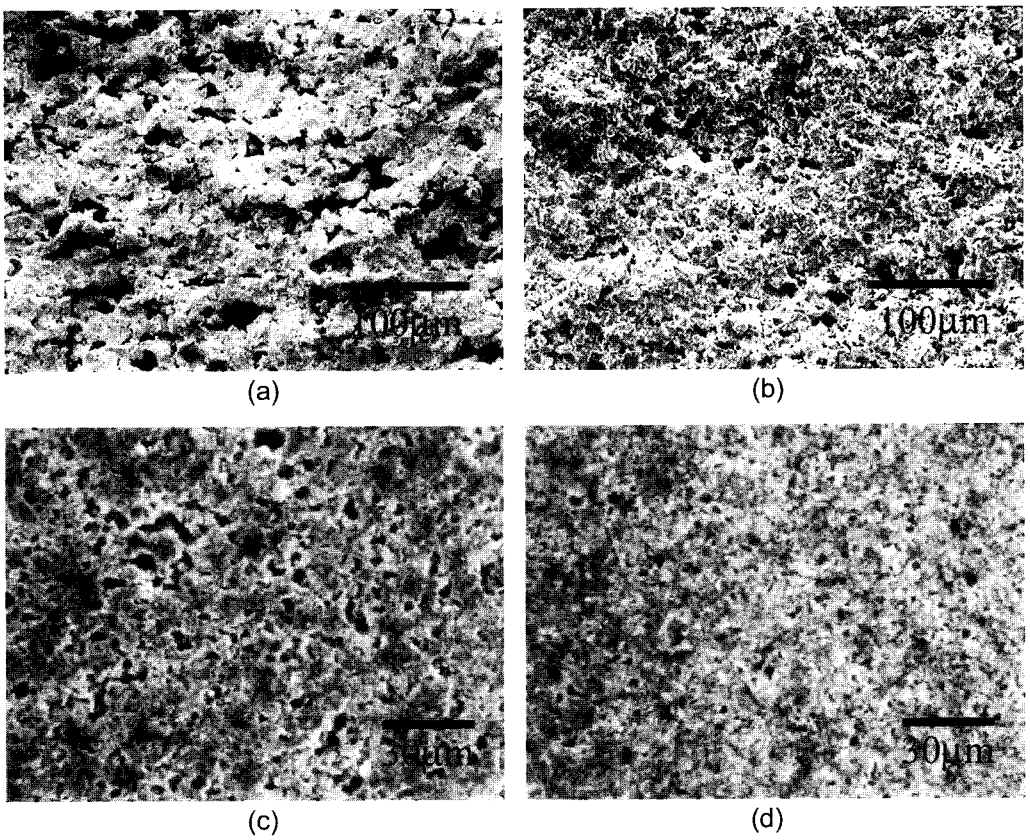

Fig. 5. SEM and Video micrographs of NiO-YSZ anode materials sintered at 1400°C with different types of pore former, (a) activated carbon, observed by SEM, (b) carbon black, observed by SEM, (c) activated carbon, observed by Video microscope, and (d) carbon black, observed by Video microscope, respectively.

카본블랙이 첨가된 경우 음극소재의 강도향상은 매우 현저히 나타나고 있어, 기공율 감소만이 강도향상의 모든 원인으로 작용한 것으로는 보이지 않는다.

Fig. 5에는 서로 다른 종류의 기공전구체를 첨가하여 1400°C에서 소결된 두 음극소재내의 기공크기와 분포를 상호 비교하기 위하여 주사전자현미경(SEM) (Fig. 5(a) 및 (b))과 Video microscope (Fig. 5(c) 및 (d))으로 관찰한 사진을 각각 나타내었다. Fig. 5(a)와 (c)는 기공전구체로써 활성탄을 Fig. 5(b)와 (d)는 카본블랙을 각각 첨가하였다. 사진에서와 같이 기공전구체로써 카본블랙을 첨가한 경

우가 기공의 크기가 상대적으로 작고 균일한 분포를 가지며 구형에 가까운 기공들로 이루어졌음을 확인할 수 있다. 즉 카본블랙을 첨가한 음극소재의 경우 기공율이 감소한데에 기인하여 강도가 높아진 이유도 있으나, Fig. 5의 사진들에서 관찰할 수 있는 바와 같이 작은크기의 구형의 기공을 비교적 균일하게 형성시킬 수 있다는 점이 강도향상의 한 원인으로 작용한 것으로 보여진다. 반면에 활성탄을 첨가한 음극소재의 경우 Fig. 5(a) 및 (c)에서와 같이 일부 기공이 불균일하게 분포되어 있거나 조대기공이 발견되었으며 이러한 불균일한 크기의 기공이 파괴강도의 상대적 저하를 가져온 이유 중의 하나로 추정된다. 기공전구체의 종류를 다르게 첨가한 이전의 국내연구에서도 이방성이 있는 기공전구체를 사용하였을 경우, 기공구조의 이방성과 조대기공의 형성으로 미세구조가 불균일해지며 이로 인해 특성저하를 유발한다는 결과를 보고한 바 있다.[12] 이러한 기공분포는 YSZ-NiO 전극의 물성에 있어서 전극에서의 과전압을 결정하는 중요한 요소이다. 카본블랙이 사용된 시편의 경우, 미세한 기공이 고루 분포되어 있어 보다 넓은 비표면적을 가져 수소의 반응면적을 증가시킬 것이고, 전극에서의 과전압을 줄일 수 있기 때문이다. 그러나 지나치게 작은 기공은 연료기체의 기공을 통한 확산과 반응물(수증기)이 외부로 확산되어 나오는데 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 따라서 향후 기공의 크기 및 분포, 비표면적과 과전압과의 연관성에 관한 연구를 수행할 예정이다.

Fig. 6에는 Y_2O_3 첨가량과 기공전구체의 종류를 다르게 첨가하여 제조한 NiO-YSZ 음극소재의 강도값을 기공율의 함수로써 재도시한 그래프를 나타내었다. Rice의 경험식[13]에 의하면 식 (2)에 의해 기공율이 증가할수록 강도값은 지수함수적으로 감소하는 경향을 나타낸다고 보고되었다.

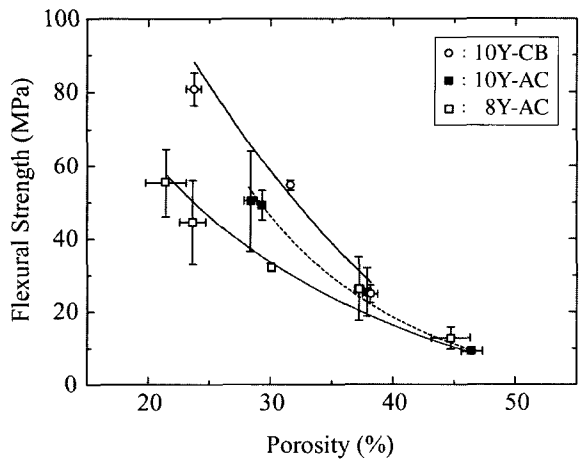

Fig. 6. Flexural strength as a function of porosity in NiO-YSZ anode materials.

$$\sigma_f = \sigma_o \exp(-bP) \quad (2)$$

위 식에서 σ_f는 파괴강도, P는 소재내의 전체 기공율, b는 기공특성에 의존하는 함수를 말한다. NiO-YSZ의 기공율에 대한 강도 값의 실험데이터로부터 지수함수적인 curve fit을 그림에 삽입하였다. 그래프에서 알 수 있듯이 8 mol%의 Y_2O_3가 첨가된 음극소재에 비하여 10 mol%가 첨가된 경우의 강도가 동일한 기공율에서 상대적으로 높음을 알 수 있고, 활성탄이 첨가된 경우에 비하여 카본블랙이 첨가된 경우 동일한 기공율에서 강도 값이 보다 높음을 알 수 있다. 일반적으로 SOFC의 음극 지지체는 동일한 기공율에서 강도가 높을수록 바람직하므로, 동일한 기공율에서 상대적으로 우수한 강도를 나타낸 카본블랙이 첨가된 NiO-10 mol%YSZ 소재가 기공율과 강도측면에서 볼 때 바람직한 소재라고 말할 수 있다.

다공성 소재에서 동일한 기공율에서 기계적 강도 값 σ_f이 높으면 열충격 저항지수도 높아질 수 있으며, 만약 SOFC를 on-off의 반복싸이클로 장기간 작동하거나 열충격이 걸리는 조건 하에서 작동될 경우 동일한 기공율에서 음극지지체의 σ_f가 높다면 우수한 열충격 저항을 갖는 쎌이 될 것으로 기대된다.

이와 같이 NiO-YSZ 음극소재를 지지체로 사용할 경우 기계적인 강도도 높아야 하지만 수소 혹은 수소가 함유된 기체원료가 충분히 공급되기 위해서는 어느 정도의 기공율이 유지되어져야 한다. 이론적인 경우 Percolation 이론[14]에 따라 구형의 기공이 부피비로 30 vol%는 되어야 기공간의 연결에 의해 기체가 투과될 수 있다. SOFC의 음극의 분위기는 환원분위기이므로 NiO는 고온에서 Ni로 환원된다고 알려져 있다. 따라서 기공율도 환원 전에 비하여 10~15% 증가하는 것으로 보고되고 있으므로[15] 본 연구의 1300~1500°C의 소결조건 범위 내에서 NiO-YSZ의 기체 투과에는 큰 문제가 없을 것으로 사료된다.

SOFC의 음극소재로 사용되기 위해서는 강도, 기공율 뿐 아니라 전기전도도가 높을수록 바람직하다고 할 수 있다.[15] 중, 저온형 연료전지의 작동온도인 700°C 이상의 온도 및 환원분위기에서 Y_2O_3의 첨가량과 기공전구체의 종류를 다르게 첨가한 NiO-YSZ 음극소재들의 전기전도도 값을 온도의 함수로 Fig. 7에 나타내었다. 각 시편은 온도가 증가해도 전기전도도가 거의 일정한 값을 보였으며, 800°C 이상의 온도에서는 다소 감소하는 경향을 보였다. 온도가 증가함에 따라 전기전도도가 감소하는 현상은 전형적인 금속의 전자전도 특성으로서, NiO-YSZ 음극소재가 고온 환원분위기에서 Ni-YSZ으로 변화될 것이므로 전기전도도가 Ni에 의한 전자전도에 의해 주로 결정됨을 알 수 있다. Ni-YSZ cermet에 의한 전기전도도의 온도의 존성은 특히 Ni 함량과 깊은 관련이 있어서, Ni 함량이 30 vol% 이하일 때는 YSZ에 의한 산소이온 전도와 Ni에

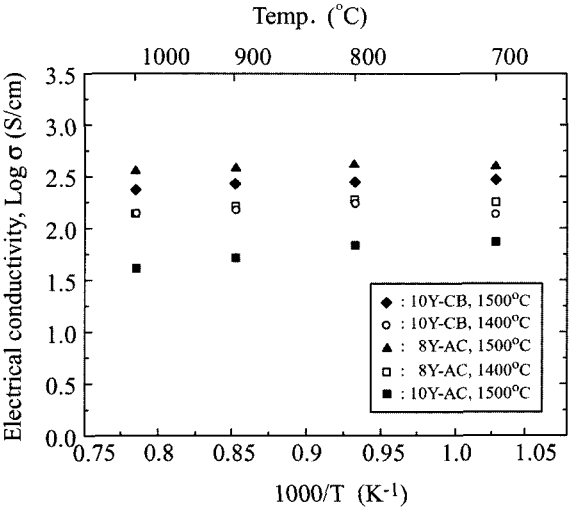

Fig. 7. Electrical conductivity as a function of operation temperature in NiO-YSZ anode materials.

의한 전자전도가 전체 전기전도도를 결정하지만, Ni의 함량이 많아질수록 Ni 입자의 연결에 의해 전자의 이동 통로가 증가하고 전자전도도가 급격히 증가한다.[16] 금속전도특성이 일어나는 Ni의 임계치의 함량은 부피분율 뿐 아니라 Ni 입자와 YSZ 입자의 상대적 크기비나 입자의 형상에 따라서도 달라진다고 보고되었다.[17,18]

NiO-YSZ 음극소재의 전기전도도를 해석하기 위하여 고려해야 할 중요한 요소중의 하나는 소재의 소결밀도이다. 이는 소결밀도가 높을수록 전하가 이동할 수 있는 유효전극 면적이 증가하여 높은 전기전도도를 갖게 될 것이기 때문이다. Fig. 7에서와 같이 8Y-AC, 10Y-CB의 경우 모두 소결온도를 1400°C에서 1500°C로 높힘에 따라 증가된 상대밀도에 의하여 높은 전기전도도를 나타내었다. 이는 소결온도의 증가에 의하여 Ni 입자의 연결특성이 보다 향상되었기 때문으로 생각된다. 한편, 본 연구결과에서는 카본블랙을 사용함으로써 활성탄을 사용한 경우에 비해 높은 전기전도도를 얻을 수 있었다. 이는 앞에서 살펴본 대로 입자간 소결에 의해 입성장이 일어난 활성탄 첨가 소재에 비하여 카본블랙이 첨가된 경우 구형기공의 균일분포로 Ni 입자들의 연결도 역시 상대적으로 우수한데 기인한 결과로 추정된다. 최적의 기공전구체의 조성을 선택함으로써 기공 및 입자의 크기를 보다 최적으로 제어한다면 보다 높은 강도와 더불어 충분한 전기전도도를 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

치밀한 전해질의 경우 8 mol%의 Y_2O_3가 첨가된 경우에 비하여 10 mol%의 Y_2O_3가 첨가된 전해질의 전도도 값은 초기에는 낮으나 고온 환원분위기하에서 장시간 사용되었을 때 상대적으로 그 저하정도가 크지 않음이 보고된 바 있다.[19] 이는 Y_2O_3-ZrO_2의 상평형도에서 8 mol%의 Y_2O_3가 첨가된 ZrO_2의 경우 1000°C 부근에서 cubic 상과 tetragonal상이 공존하는 경계영역에 있음으로 미루어 고온 환원분위기하에서 장시간 유지시 tetragonal상이 석출되어 전도도 값에 영향을 주기 때문이다. 따라서 음극소재가 지지체로 사용될 경우 역시 NiO와 YSZ이 혼합된 복합체로 이루어져 있기 때문에, 고온 환원분위기하에서 장시간 유지될 경우 Ni입자의 소결에 의한 연결도 감소가 일어나고 YSZ의 ZrO_2 상에서 tetragonal phase가 석출되어, 8 mol%의 Y_2O_3가 첨가된 음극소재는 전도도 값이 변화될 가능성이 있다. 따라서 10 mol%의 Y_2O_3가 첨가된 음극소재가 강도, 기공율이 높을 뿐 아니라 고온 환원분위기하에서 장시간 사용시 전기전도도의 저하가 크지 않을 수 있다는 측면에서 보다 바람직한 신소재로써 그 활용이 기대된다고 하겠다.

4. 결 론

본 연구에서는 고체산화물 연료전지(SOFC)의 음극소재로 사용되는 다공성 NiO-YSZ에 있어서 Y_2O_3 첨가제의 양 및 기공전구체인 탄소첨가제의 종류를 변화시켜 강도를 향상시키는 연구를 수행하였다.

1. NiO-YSZ 음극소재의 강도를 향상시키기 위하여 Y_2O_3의 mol%를 기존의 8 mol%에서 10 mol%로 증가시켰을 때 입내파괴의 증진에 의해 강도가 향상되었고, 기공전구체로 첨가되는 기공전구체 첨가제의 종류로써 카본블랙을 사용하였을 때 구형의 균일한 기공분포로 인하여 강도가 50~80 MPa까지 증가하였다.

2. 700~1000°C의 고온 환원분위기 하에서 전기전도도를 측정한 결과 대부분 10^2~10^3 S/cm의 높은 전기전도도를 나타내었으며, 10 mol%의 Y_2O_3를 첨가한 NiO-YSZ 음극소재에 있어서 카본블랙을 사용함으로써 향상된 전기전도도를 얻을 수 있었다.

REFERENCES

1. B. C. H. Steele and A. Heinzel, "Materials for Fuel Cell Technology," *Nature,* **414** [15] 345-52 (2001).
2. O. Yamamoto, "Solid Oxide Fuel Cells : Fundamental Aspects and Prospects," *Electrochimica Acta,* **45** 2423-35 (2000).
3. E. I. Tiffee, A. Weber, and D. Herbstritt, "Materials and Technologies for SOFC-components," *J. Eur. Ceram. Soc.,* **21** 1805-11 (2001).
4. K. Choy, W. Bai, S. Charojrochkul, and B. C. H. Steele, "The Development of Intermediate-temperature Solid Oxide Fuel Cell for the Next Millenium," *J. Power Sources*, **71** 361-69 (1998).
5. Y. S. Yoo and H. C. Lim, "Performance of Anode-supported Solid Oxide Fuel Cell with $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ Cathode Modified by Sol-gel Coating Technique," *J. Power Sources,* **4678** 1-7 (2002).

6. C. Milliken, S. Guruswamy, and A. Khandkar, "Evaluation of Ceria Electrolytes in Solid Oxide Fuel Cells Electric Power Generation," *J. Electrochem. Soc.*, **146** 872-82 (1999).
7. S. M. Choi, K. T. Lee, K. Y. Kim, S. Kim, and H. L. Lee, "Oxygen Ion Conductivity and Power Density of $LaGaO_3$ Alternative Electrolytes for Ceramic Fuel Cell," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36** [9] 909-914 (1999).
8. J. H. Lee, G. D. Kim, Y. B. Sohn, H. W. Lee, S. W. Kim, H. S. Song, and G. H. Kim, "Power Generating Characteristics and Long Term Stability of the Anode Supporting Type SOFC," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [9] 847-55 (2000).
9. R. H. Song, K. S. Song, J. H. Kim, D. R. Shin, and H. Yokokawa, "Development of Anode-supported Tubular Solid Oxide Fuel Cell," *Proceedings of the 5th European Solid Oxide Fuel Cell Forum,* Switzerland, Vol. 1, p. 861-67 (2002).
10. G. Digiuseppe and J. R. Selman, "Anode-supported Planar Solid Oxide Fuel-cells by Plasma-Enhanced Metalorganic Chemical-Vapor-Deposition (PE-MOCVD) and Electrostatic Spray Deposition (ESD)-Fabrication of Dense Thin-layers of Yttria-stabilized Zirconia by PE-MOCVD," *J. Mater. Res.*, **16** [10] 2983-91 (2001).
11. S. J. L. Kang, *Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure*, Science & Culture Co., Korea, Ch. 2. (1997).
12. J. W. Heo, D. S. Lee, J. H. Lee, J. D. Kim, J. S. Kim, H. W. Lee, and J. H. Moon, "Effect of the Pore Structure on the Anode Property of SOFC," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [1] 86-91 (2002).
13. R. W. Rice, "Comparison of Stress Concentration Versus Minimum Solid Area Based Mechanical Property-porosity Relation," *J. Mater. Sci.*, **28** 2187 (1993).
14. S. Kirkpatrick, "Percolation and Conduction," *Rev. Mod. Phys.*, **45** [4] 574-88 (1973).
15. N. Q. Minh and T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Elsevier, 1995.
16. S. T. Aruna, M. Muthuraman, and K. C. Patil, "Synthesis and Properties of Ni-YSZ Cermet : Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells," *Solid State Ionics*, **111** 45-51 (1998).
17. U. Anselmi-Tamburini, G. Chiodelli, M. Arimondi, F. Maglia, G. Spinolo, and Z. A. Munir, "Electrical Properties of Ni/YSZ Cermets Obtained through Combustion Synthesis," *Solid State Ionics*, **110** 35-43 (1998).
18. D. Skarmoutsos, A. Tsoga, A. Naoumidis, and P. Nikolopoulos, "5 mol% TiO_2-doped Ni-YSZ Anode Cermets for Solid Oxide Fuel Cells," *Solid State Ionics*, **135** 439-44 (2000).
19. I. T. Gibson, G. P. Dransfield, and J. T. S. Irvine, "Influence of Yttria Concentration upon Electrical Properties and Susceptibility to Ageing of Yttria-stabilized Zirconias," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18** 661-67 (1998).