

## Electrical and Mechanical Characteristics of Ni-YSZ Tubular Support Fabricated by Extrusion

Ji Haeng Yu,<sup>†</sup> Young Woon Kim, Gun Woo Park, Doo Won Seo, Shiwoo Lee, and Sang Kuk Woo

Energy Materials Research Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

(Received August 1, 2006; Accepted September 15, 2006)

### 압출공정에 의해 제조된 Ni-YSZ 원통형 음극 지지체의 특성

유지행<sup>†</sup> · 김영운 · 박건우 · 서두원 · 이시우 · 우상국

한국에너지기술연구원 에너지재료연구센터

(2006년 8월 1일 접수; 2006년 9월 15일 승인)

#### ABSTRACT

The microstructure of Ni-YSZ cermets was controlled with fine and coarse starting powders (NiO and YSZ) to obtain a optimum strong and conductive tubular anode support for SOFCs. Three types of cermets with different microstructures, i.e., coarse Ni-fine YSZ, fine Ni-coarse YSZ, and fine Ni-fine YSZ, were fabricated to investigate their electrical and mechanical properties. The cermets from fine NiO powder showed high electrical conductivity due to the enhanced percolation of Ni particles. The cermet by fine Ni and coarse YSZ showed excellent electrical conductivity ( $>1000$  S/cm) despite its high porosity (~40%) but it showed poor mechanical strength due to the lack of percolation by YSZ particles and due to large pores. Thus fine NiO and YSZ powders were used to make strong and conductive Ni-YSZ support tube by extrusion. The microstructure of the anode tube was modified by the amount of polymeric additives and carbon black, a pore former. Ni-YSZ tube (porosity ~34%) with the finer microstructure showed better performance both in electrical conductivity ( $>1000$  S/cm) and fracture strength (~140 MPa). Either flat or circular NiO-YSZ tubes with the length from 20 to 40cm were successfully fabricated with the optimized composition of materials and polymeric additives.

**Key words :** SOFC anode, Ni-YSZ, Electrical conductivity, Fracture strength, Microstructure, Extrusion

#### 1. 서 론

화석연료의 고갈과 지구온난화의 위기에 대처하기 위하여, 수소에너지를 대체 연료로 이용하여 보다 효율적이고 청정한 전력원을 얻고자 하는 노력이 계속되어 왔다. 고체산화물 연료전지(SOFC)는 가스터빈과 연계하여 운전할 때, 75% 이상의 높은 효율을 보여 고정형 혹은 분산형 발전원으로서 개발되고 있다. 특히 SOFC는 대형차량 등의 보조전원(Auxiliary Power Unit, 이하 APU)으로서 가장 적합한 연료전지로서 고려되고 있다.<sup>1)</sup> 간단한 개질장치를 이용하면 다양한 탄화수소계 연료를 사용할 수 있을 뿐만 아니라 고분자전해질 연료전지(PEM-FC)에 비해 비용이 저렴하고 수증기에 대한 별도의 관리시스템이 필요 없기 때문이다.<sup>1,2)</sup>

APU 시스템의 운전조건을 고려할 때, SOFC 스택은 단위 부피당 전력 생산율이 높아야 할 뿐만 아니라 각 구성요소들-단전지, 분리판, 밀봉재 등-이 열적, 기계적 충

격에 높은 저항력을 가져야 한다.<sup>2)</sup> 원통형 단전지를 이용하는 스택은 평판형에 비해 기계적 강도와 열충격 저항성이 우수하지만,<sup>3)</sup> 원통형 구조의 특성상 집적도(integrity)가 낮으며 단전지의 저항이 커서 출력밀도가 평판형에 비해 낮다. 원통형 스택의 집적도는 마이크로 튜브 형태의 단전지를 제조함으로써 향상될 수 있으나, 튜브의 직경이 작고 길이가 길수록 집전튜브의 저항이 커지는 문제가 있다. 특히, SOFC 단전지의 ohmic 저항을 줄이고 제조단가를 낮추기 위하여 전도도가 비교적 높은 음극소재를 지지체로 사용하려면 전기전도도가 충분히 높은 음극 지지체를 제조하는 것이 매우 중요하다.

Zirconia계 전해질의 음극지지체로서 가장 많이 이용되고 있는 Ni-YSZ cermet의 전기전도도는 Ni의 연결도에 의해 결정되므로 Ni의 함량을 높일수록 높은 전기전도도를 얻을 수 있다. 그러나 기계적 강도와 전해질과의 열적 적합성을 유지하기 위해서는 어느 정도 이상의 YSZ의 함량이 필요하다. 또한 Ni의 함량이 너무 높으면 산화과정이나 가열-냉각 과정에서 열팽창에 의해 지지체의 파괴를 일으키기 쉽다. 따라서 시스템에서 요구되는 음극지지체의 전기전도도가 확보되는 범위에서 최소한의 NiO를 혼합해야 할 것이다. 이를 위해서는 Ni 입자들이 효과적으

<sup>†</sup>Corresponding author : Ji Haeng Yu  
E-mail : jhyu@kier.re.kr  
Tel : +82-42-860-3414 Fax : +82-42-860-3133

로 잘 연결되어 높은 전기전도도를 나타내도록 미세구조를 조절하여야 한다. 관투이론에 따르면 두 가지 이상의 혼합상에서 관투연덕(percolation threshold)은 두 입자의 상대적인 크기에 따라 달라진다. 또한 다공성 음극지지체의 기계적 강도를 향상시키기 위해서는 뼈대구조를 이루는 YSZ의 연결상태와 미세기공의 분포를 조절해야 할 것이다.

본 연구에서는 원통형 음극 지지체를 제조하는데 이용할 원료를 선정하기 위하여, 입자크기가 서로 다른 YSZ 및 NiO 상용 분말과 carbon black의 복합체를 제조하여 환원시킴으로써 다양한 미세구조를 갖는 Ni-YSZ cermet을 제조하였다. 제조된 Ni-YSZ cermet의 전기전도도와 파괴강도를 측정하여 미세구조와의 상관관계를 고찰하였다. 선정된 원료를 사용하여 압출공정에 의해 원통형 음극 지지체를 성형하고 소결하였다. 압출공정 시 가소성을 부여하기 위하여 첨가된 고분자 결합제의 조성에 의해 미세구조를 변화시켜 전기전도도와 기계적 강도에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

Ni-YSZ cermet의 미세구조는 성형 및 소결 과정에서 제조된 NiO-YSZ 복합체의 미세구조에 의해 결정되므로, 출발 분말의 입경을 달리하여 미세구조를 조절할 수 있다. 본 실험에서는 NiO:YSZ 부피비가 55:45가 되도록 고정하고, fine grade와 coarse grade의 NiO 및 YSZ 분말을 이용하여 미세구조를 조절하였다. YSZ의 원료는 Millennium Chemical사 (Australia)에 의해 제조된 8 mol% yttria-doped zirconia 분말들(MPC-ZY8:  $d_{50}$ -0.762  $\mu\text{m}$ , MPC-ZY8C:  $d_{50}$ -7.798  $\mu\text{m}$ )을 사용하였다. NiO 원료로는 비교적 조대한 입자크기의 분말( $d_{50}$ -6.789  $\mu\text{m}$ , Junsei, Japan)과 미세한 분말(99.97%,  $d_{50}$ -0.878  $\mu\text{m}$ , High Purity Chemicals, Japan) 등이 이용되었다. 또한, 소결 후 충분한 기공을 형성하도록 13 vol% 혹은 40 vol%의 carbon black(LG carbon, L30, Korea)을 추가로 혼합하였다.

원료의 균일한 혼합을 위해 ethanol을 사용하여 24시간 동안 습식 불밀을 시행한 후, 거름종이에 걸러 건조하였다. 건조된 분말을 충분히 분쇄 및 체가름한 후, 일축가압(400 Kgf/cm<sup>2</sup>)에 의해 성형하고 1400°C에서 3시간 동안 열처리하여 NiO-YSZ 복합체를 제조하였다. 소결된 NiO-YSZ 음극지지체의 특성을 분석하기 위해 막대모양으로 자른 후, 수소 분위기에서 900°C까지 열처리 하여 환원시킴으로써 Ni-YSZ cermet을 제조하였다. Ni-YSZ cermet의 밀도를 Archimedes법으로 측정하고, 파면의 미세구조를 주사전자현미경(FE-SEM, Hitachi S-4700, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

제조된 Ni-YSZ cermet의 전기전도도를 측정하기 위해 직류 4단자법을 이용하였다. 측정기기와의 연결을 위해

막대모양의 시료의 둘레에 백금전극(Engelhard, No. 6926, USA)을 칠한 후, 백금선을 감아 분위기가 제어되는 튜브로에 장착하였다. Source-meter(Keithley, K2400, USA)를 이용하여 시편의 양단에 -0.2~+0.2 A의 전류를 인가한 후, 중간 전극으로부터 전압을 측정하여 전류-전압 곡선으로부터 시편의 저항을 계산하였다. 모든 시편이 측정 조건에서 거의 직선의 전류-전압특성을 나타내었다. Ni-YSZ cermet의 상온 파괴강도는 2.5×3×25 mm<sup>3</sup> 크기로 잘라낸 막대시편의 3점 곡강도를 측정하여 계산하였다. 시편의 모서리는 둥글게 연마하고, 인장응력을 받는 면은 0.1  $\mu\text{m}$ 까지 미세하게 연마하였다. Universal testing machine (Housefield, S-series, U.K.)를 사용하여, 25.4 mm 간격의 지지체 위에 시편을 올려놓고 3 mm/min 속도로 하강하는 crosshead로 하중을 인가함으로써 파괴강도를 측정하였다. 시편의 편차를 고려하여 각 종류의 시편에 대해 약 10개의 시편으로부터 파괴강도를 계산하여 평균값과 표준편차를 구하였다.

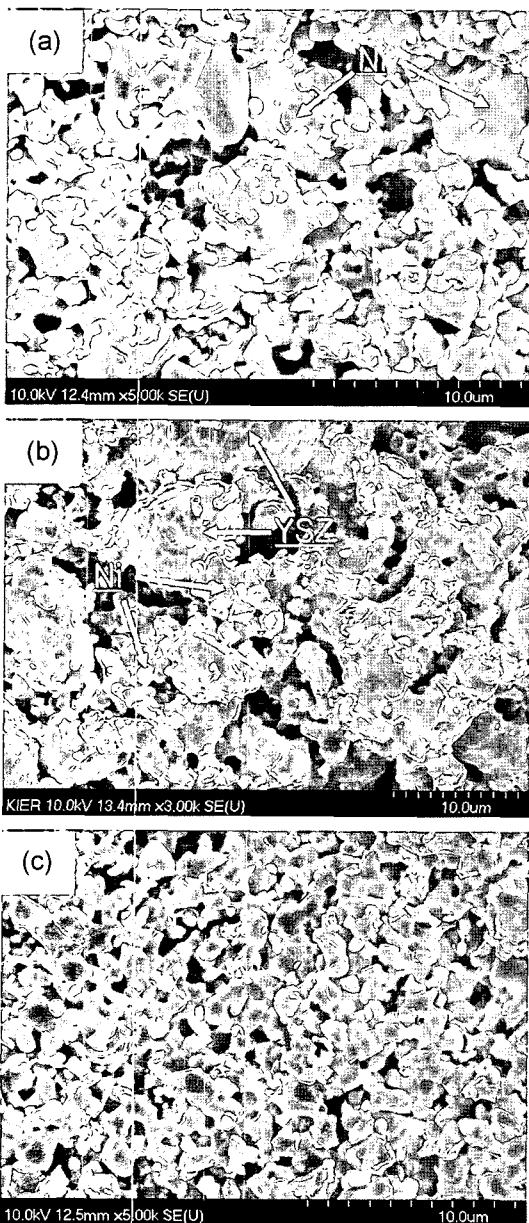
원통형 음극지지체를 제조하기 위해, fine grade의 NiO 분말(High Purity Chemicals, Japan)과 8YSZ 분말(Millennium Chemical Co., MPC-ZY8, Australia)을 55:45 부피비가 되도록 칭량한 후, 10 vol% 또는 20 vol%의 carbon black을 추가로 첨가하여 습식 불밀법으로 혼합하였다. 24 시간 이상 혼합된 slurry를 oven에서 하루 동안 건조하여 분쇄한 후, 상용 결합제(Matsumoto Yushi Seiyaku, 65MP4000, Japan)와 가소제(Nihon Yushi, DG, Japan) 등을 15 wt%의 증류수와 함께 혼련하여 수 일 동안 상온에서 숙성하였다. 혼합원료를 진공압출성형기(Vacuum Extruder, Sansho Industry, V20, Japan)에 넣고 직경 8 mm, 길이 40 cm의 성형체를 제조하여 건조하였다. 건조된 성형체를 1200°C에서 소결하여 가소결 상태의 음극지지체를 제조하였다. 음극지지체는 전해질 슬러리를 코팅하여 고온에서 소결함으로써 치밀한 전해질층을 얻을 수 있도록 사용하므로, 단전지 상태의 음극지지체를 평가하기 위해 다시 한번 1450°C에서 소결하였다. 소결된 NiO-YSZ 튜브를 적당한 길이로 절단한 후, 앞에서 설명한 방법과 마찬가지로 수소 분위기에서 환원시켜 Ni-YSZ cermet을 제조하였다.

원통형 음극 지지체의 전기적 특성을 평가하기 위하여 약 4 cm 길이의 시편의 둥근 표면에 백금전극(Engelhard, No. 6926, USA)을 칠하고 백금선을 감아 전기가열로에 장착하였다. 원통형 음극 지지체의 전기적 평가방법은 앞서 설명한 바와 같다. 원통형 음극 지지체의 파괴 강도는 표준화된 압축 ring 강도 측정법을 이용하여 측정하였다. 소결된 NiO-YSZ tube를 외경의 약 2/3 길이로 절단하여 강도 측정시편을 제작하였고, Ar으로 희석된 40% H<sub>2</sub> 가스를 사용하여 800°C에서 1시간 동안 환원시킴으로써 원통형 Ni-YSZ cermet 시편을 준비하였다. 압축 강도 측정에는 universal testing machine(Housefield, S-series, U.K.)을

이용하여 5 mm/min의 속도로 하강하는 2.5 kN load cell 을 사용하여 측정하였다. 파괴 강도는 다음과 같은 JIS Z 2507 표준식에 의해 계산하였다.

$$\sigma_r = \frac{P(D-d)}{ld^2} \quad (1)$$

( $\sigma_r$  : 압축강도, P : 파단시의 최대하중, D : 시편의 외경, d : 링의 두께, l : 시편의 길이)



**Fig. 1.** SEM micrographs of fractured surfaces of Ni-YSZ cermets prepared from (a) coarse NiO-fine YSZ, (b) fine NiO-coarse YSZ, and (c) fine NiO-fine YSZ powder mixtures.

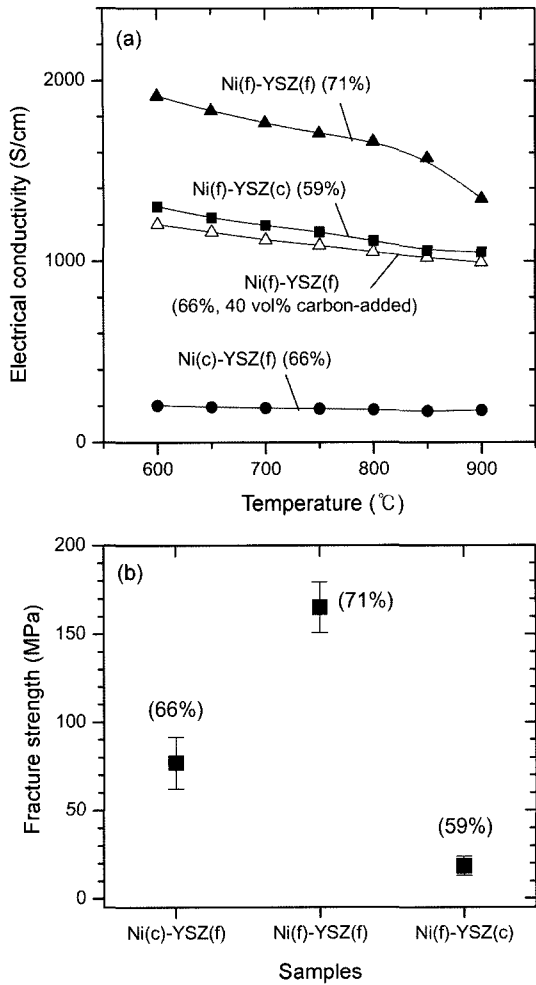
### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. NiO-YSZ 혼합원료에 따른 Ni-YSZ Cermet의 미세구조 및 전기적-기계적 특성

입자크기가 서로 다른 NiO 및 YSZ 입자로부터 13 vol%의 carbon black을 첨가하여 제조한 Ni-YSZ cermet의 미세구조를 SEM으로 관찰한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)는 조대한 입자로 이루어진 NiO 분말( $d_{50}$ ~6.789  $\mu$ m, Junsei, Japan)과 미세한 YSZ 입자( $d_{50}$ ~0.878  $\mu$ m, Millennium Chemical Co., MPC-ZY8, Australia)를 혼합하여 제조한 cermet으로, EDAX 분석에 의해 굵은 입자는 Ni 상임을 확인하였다. 미세한 YSZ 입자는 굵은 Ni 입자 주위에 고르게 분포되어 있어 Ni 입자 간의 연결도가 좋지 않았다. 이와 반대로 미세한 NiO 분말( $d_{50}$ ~0.878  $\mu$ m, High Purity Chemicals, Japan)과 조대한 YSZ 분말( $d_{50}$ ~7.798  $\mu$ m, Millennium Chemical Co., MPC-ZY8C, Australia)을 이용하여 제조한 cermet은 Fig. 1(b)에서 보는 바와 같이 10  $\mu$ m 이상의 YSZ 입자들이 미세한 Ni 입자에 둘러싸여 있는 구조를 이루고 있었다. NiO와 YSZ 분말 모두 미세한 원료를 사용하여 제조한 경우(Fig. 1(c))에는 Ni과 YSZ 상이 모두 고르게 분포되어 있어 각 상의 연결상태가 양호하였다.

제조된 Ni-YSZ cermet의 전기 전도도를 온도에 따라 관찰한 결과를 Fig. 2(a)에 나타내었다. 모든 시편은 13 vol%의 carbon black을 첨가하여 제조하였으나, 분말의 조합에 따라 소결밀도가 조금씩 다르고 NiO와 YSZ 모두 미세분말을 사용한 cermet의 상대밀도는 71%로 가장 높았다. 따라서, 비슷한 밀도의 시편을 제조하여 비교하기 위해서 fine Ni-fine YSZ 시편의 경우는 40 vol%의 carbon black이 첨가된 시료(상대밀도 66%)를 추가로 제조하였다. 모든 시료의 전기 전도도는 온도가 올라갈수록 감소하는 전형적인 금속 전도특성을 보였다. 또한 전도도 값이 200~2000 S/cm 정도로서 8YSZ의 전기전도도(0.2 S/cm at 1000°C)에 비해 1000배 이상의 값이므로, 전기전도 특성에 미치는 YSZ 상의 기여도는 무시할 만하다.

모든 시편의 Ni 함량은 40 vol%로 일정하지만, 원료분말에 의한 미세구조 차이로 인해 전기전도도가 10배 이상의 전기전도도 차이를 보였다. Fig. 1(a)에서 관찰된 바와 같이 굵은 NiO와 미세한 YSZ 분말들을 이용하여 제조된 Ni(c)-YSZ(f)의 전기전도도는 약 200 S/cm로 가장 낮은 값을 보였다. 반면에, 미세한 NiO 분말로부터 제조된 cermet은 모두 1000 S/cm 이상의 높은 전기전도도를 나타내었다. NiO와 YSZ 모두 미세한 분말을 이용하여 제조된 Ni(f)-YSZ(f) 시편의 경우는 비교적 높은 상대밀도(13 vol% carbon 첨가시 71%)와 함께 1300~1900 S/cm로 가장 높은 전기전도도를 보였다. 또한 주목할 사실은 Ni(f)-YSZ(c) 시편의 경우 낮은 상대밀도(59%)에도 불구하고



**Fig. 2.** (a) Electrical conductivity and (b) mechanical strength of Ni-YSZ cermets with different microstructures. The relative bulk densities of 13 vol% (closed symbols) or 40 vol% (open symbol) carbon-added Ni-YSZ cermets are presented in the blankets.

66%의 Ni(f)-YSZ(f) 보다 더 높은 전기전도도를 나타내었다는 것이다.

Ni-YSZ cermet과 같이 전기전도도가 크게 다른 두 물질에 의한 복합체의 전도현상은 관투(percolation)현상에 의해 보다 명확하게 해석할 수 있을 것이다.<sup>4)</sup> 관투현상이란 부도체와 전도체의 혼합체에서, 어떤 특정 부피비(percolation threshold로서 정의됨)에서 시편 전체를 관통하는 전도망이 형성되기 때문에 전기전도도의 급작스런 전이가 있게 되는 현상을 말한다.<sup>5)</sup> 세라믹 복합체와 같이 복잡한 형상의 입자들의 경우에 일반화된 이론을 적용하기는 어렵고, 실험식에 의해서 해석될 뿐이다. 그러나 모델화된 수식의 계산으로부터 두 가지 입자크기의 상대적인 비가 관투인덕에 영향을 주는 것으로 밝혀져 왔다.<sup>6)</sup> 즉, 전도도가 높은 입자의 상대적 크기가 작을수록 낮은 부피분율에서 관투현상을 보인다는 것이다. 이러한 관점

에서 미세한 NiO 분말을 사용하여 제조된 Ni(f)-YSZ(f) 이나 Ni(f)-YSZ(c) 시편의 전기전도도가 5-10배 정도 높아질 수 있는 것이다. 특히 굵은 YSZ 입자를 사용하는 것은 비슷한 Ni 함량과 기공율에서 높은 전도도를 얻을 수 있을 것이다. Ni(f)-YSZ(c) 시편이 낮은 상대밀도(59%)에도 불구하고 높은 전기전도도를 보이는 것은 Fig. 1(b)에서 관찰한 바와 같이 Ni 입자의 상대적인 크기가 YSZ에 비해 훨씬 작아져서 굵은 YSZ 입자 주위를 둘러싸면서 Ni 입자간의 연결도가 높아졌기 때문이다.

Ni-YSZ cermet의 전기적 특성에 있어서 또 한가지 중요한 요소는 기공율이다. 기공이란 복합체의 관점에서 절연을 일으키는 제 3의 상으로 간주된다. 따라서 동일한 양의 Ni를 함유하고 있다고 하더라도 기공율이 높다는 것은, SOFC 음극으로서 높은 기체 투과율을 기대할 수는 있겠지만, 상대적인 Ni의 부피비가 줄어든다는 것을 의미한다. 또한 관투현상을 Ni 입자간의 결합으로 본다면, 기공이란 Ni의 입자당 결합수(coordination number)를 줄여서 연결될 확률을 감소시킨다고 생각할 수 있다. 이것이 비교적 높은 상대밀도를 갖는 Ni(f)-YSZ(f) (71%)가 Ni(f)-YSZ(c) (59%)에 비해 높은 전기전도도를 보이는 이유이다. Itoh 등은 굵은 YSZ입자(>20 μm)를 20 wt% 이상 첨가함으로써 전기전도도가 1000배 정도 증가한다고 보고하였는데<sup>7)</sup> 그 원인도 이러한 관투현상으로 설명될 수 있다.

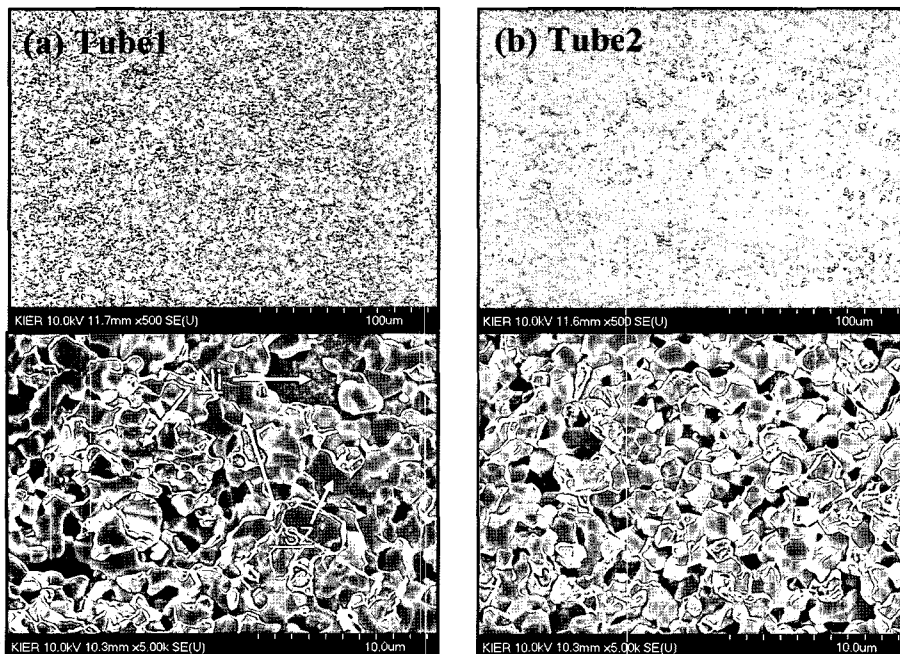
Fig. 2(b)는 서로 다른 미세구조의 세 가지 시편에 대해 파괴강도를 측정된 결과를 나타낸 것이다. 앞서 살펴본 전기전도도 결과와는 역으로 미세한 YSZ 분말을 사용한 Ni(c)-YSZ(f)와 Ni(f)-YSZ(f) 시편의 파괴강도(각각 ~75, ~170 MPa)가 굵은 YSZ 입자를 사용한 Ni(f)-YSZ(c) 보다 4-8배 이상 높은 값을 보였다. Ni-YSZ cermet의 기계적 강도는 YSZ의 뼈대구조에 의해 결정되는 것이 사실이다. Fig. 1(b)에서 보는 바와 같이, 상대적으로 굵은 YSZ 입자는 미세한 Ni에 의해 고립되어 입자 간의 소결이 일어나기 어렵게 되고, 그 결과 소결밀도가 낮아지는 것이다. 반면에 미세한 YSZ 입자는 상대적으로 서로간의 연결 상태가 우수하기 때문에 높은 기계적 강도를 나타낸다. 그러나 기계적 강도에 있어서는 YSZ의 연결상태보다도 기공의 크기와 모양 및 기공율이 보다 중요한 요인으로 생각된다. 미세구조 관찰결과로부터 Ni(c)-YSZ(f) 시편의 경우(Fig. 1(a))에도 Ni(f)-YSZ(f) (Fig. 1(c))와 같이 YSZ 입자 간의 소결이 충분히 이루어진 것으로 보이며, 관투현상에 의해 상대적인 입자크기 비가 작은 Ni(c)-YSZ(f) 시편의 YSZ 연결도가 더 우수할 것으로 예상된다. 그러나 입자가 굵은 분말을 사용하는 것은 충전과정에서 기공의 크기를 증가시키고 결과적으로 개기공(open pore)에 의한 파괴를 일으키므로 기계적 강도 측면에서 바람직하지 않은 것으로 판단된다.

### 3.2. 압출공정에 의해 제조된 원통형 음극지지체의 전기적 및 기계적 특성

앞서 서술한 실험결과로부터 음극지지체로서 충분한 전기전도도와 기계적 강도를 보이는 NiO(High Purity Chemicals, Japan) 및 8YSZ 분말(Millennium Chemical Co., MPC-ZY8, Australia)을 이용하여 압출성형체를 제조하였다. 원통형 음극을 제조하기 위해서는 압출공정 및 건조과정에서 성형체가 충분한 강도와 가소성을 동시에 유지할 수 있도록 유기결합제 및 가소제의 함량을 최적화해야 한다. 이 과정에서 첨가된 유기 첨가제는 성형체의 품질뿐만 아니라, 최종 소결체의 미세구조에도 영향을 주게 된다. Fig. 3에서는 유기 첨가제의 조성을 조절함으로써 미세구조를 향상시킨 결과를 보여준다. Tube1 시편의 경우, 결합제의 양이 충분하지 않음으로 인해서 소결 및 환원에 의해 제조된 음극지지체의 미세구조가 매우 불균일하다. 즉, Fig. 3(a)의 아래 그림과 같이 NiO와 YSZ의 입자의 분산이 충분하지 않게 되어 부분적인 소결에 의해 굵은 입자들이 형성된다. 또한, 비교적 큰 기공들로 이루어져 있기 때문에 Tube2 (75%)에 비해 비교적 낮은 상대밀도(69%)에도 불구하고 기공의 연결상태는 좋지 않아 보인다. 반면에 결합제와 가소제의 함량을 적절히 조절하여 압출성형하여 제조된 Tube2는 비교적 작은 입자와 기공들이 균일한 미세구조를 이루었다. 원통형 단전지는 일반적으로 1100–1200°C에서 열처리하여 얻은 가스결체에 전해질을 코팅한 후, 전해질 소결온도까지 고온에서 열처리

하게 된다. Tube2의 경우에는 1200°C에서 가스결한 튜브의 표면(Fig. 3(b)-upper)이 Tube1에 비해 매끈하기 때문에 얇은 두께의 전해질을 균일하게 코팅하는데 유리하다. Tube1의 경우에는 표면이 거칠고, 큰 기공에 의해 전해질 표면에 pin-hole을 생성하기 쉽다.

유기 첨가제에 의해 미세구조를 변화시킨 Tube1과 Tube2의 전기전도도와 파괴강도를 Fig. 4(a)와 (b)에 각각 비교하였다. 두 가지 시편 모두 기공형성제로써 10 vol%의 carbon black을 첨가하였으나, Tube2 시편의 경우 소결체의 상대밀도(75%)가 비교적 높기 때문에 Tube1(상대밀도 69%)과의 비교를 위해 20 vol% carbon black이 첨가된 시편(상대밀도 66%)을 추가로 제조하였다. Fig. 4(a)에서 보는 바와 같이, 작은 입자들로 이루어져 있고 미세구조가 균일한 Tube2 시편은 그렇지 않은 Tube1에 비해 높은 전기전도도를 보였다. 10 vol% carbon black이 첨가된 Tube2의 경우에는 상대밀도가 다소 높기 때문에 음극으로서 가스투과도가 낮아 확산에 의한 분극저항이 높아질 수 있으나, carbon black 첨가량을 20 vol% 이상으로 증가시켜 높은 기공율을 확보할 수 있었다. 앞절에서 설명한 바와 같이, 기공을 증가로 인한 전기전도도 감소는 절연상의 분율이 상대적으로 많아지는 효과와 함께 입자당 접촉수(coordination number)의 감소로 인해 Ni 입자 간의 연결확률이 낮아지는 원인에 의해 설명될 수 있다. 그럼에도 불구하고 20 vol% carbon black이 첨가된 Tube2는 보다 높은 상대밀도를 보이는 Tube1에 비해 높은 전기전도도를 나타내었다.



**Fig. 3.** SEM micrographs of round surface of NiO-YSZ tubes pre-sintered at 1200°C (upper) and fractured surface of Ni-YSZ tubular anodes sintered at 1450°C and subsequently reduced in hydrogen atmosphere (bottom): The microstructures of (a) Tube1 and (b) Tube2 specimens were modified by the composition of polymeric additives.

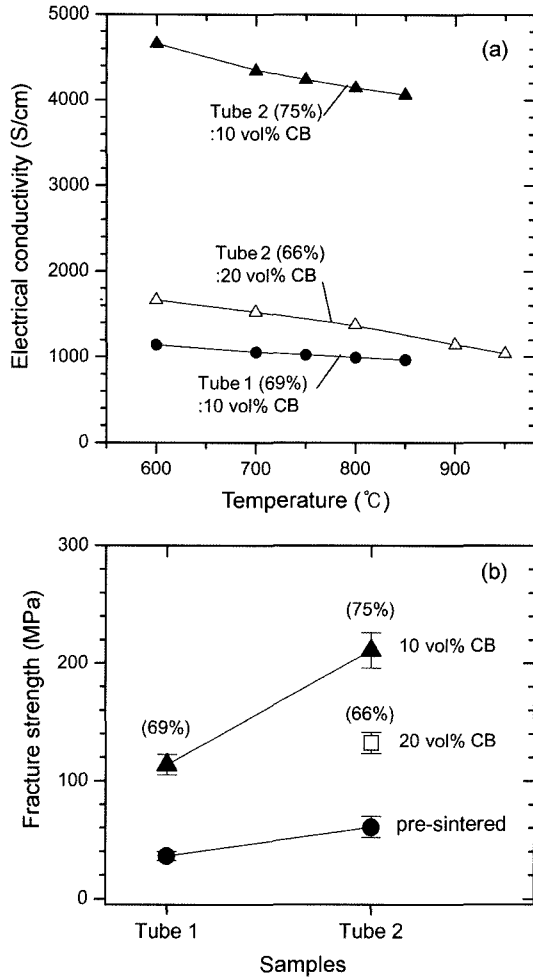


Fig. 4. Electrical conductivity and fracture strength of Ni-YSZ anode tubes fabricated by extrusion process. As for Tube2 specimens, 10 or 20 vol% carbon black (CB) was added to modify the relative bulk density (the values are presented in the blankets).

두 가지 원통형 음극의 미세구조 차이는 기계적 강도에 있어서도 중요한 요인으로 작용한 것으로 보인다. 보다 작고 균일한 입자와 기공으로 이루어진 Tube2는 Tube1에 비해 높은 파괴강도를 보였다. 20 vol% carbon black이 첨가된 Tube2 시편은 10 vol%가 첨가된 Tube1에 비해 낮은 밀도에도 불구하고 비슷하거나 다소 높은 강도를 보였다. 다공질 세라믹의 파괴현상이 기공과 기공 사이의 균열 전파에 의해 파괴가 일어난다고 가정하면, 큰 기공보다는 작은 기공으로 이루어진 시편의 강도가 더 높게 관찰될 것이다. Ni-YSZ cermet과 같은 금속-세라믹 복합체의 경우, 균일하게 분포되어 있는 금속상 Ni 상에 의해 미세균열의 전파가 지연되고, 균열 종단의 하중 집중이 완화되기 때문으로 생각된다. 또한 균일하게 분포된 Ni 입자는 고온에서 연성파괴를 일으키므로 고온에서 균열에 대한 저항성을 보일 수 있을 것이라 예상된다. 그러나

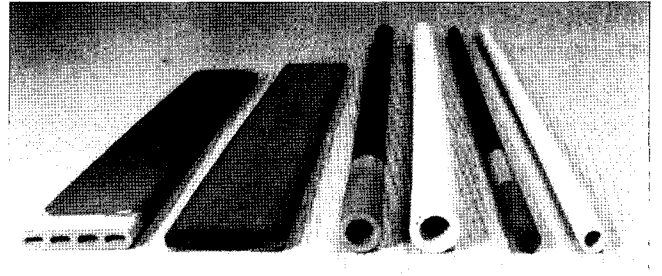


Fig. 5. Photograph of tubular types of anode supports and single cells fabricated by extrusion process.

고온에서의 기계적 특성과 미세구조와의 연관성을 보다 자세히 연구될 필요가 있다.

이상의 결과들로부터 미세구조의 조절을 통해 충분한 기공을 확보하면서도 전기적-기계적 물성이 우수한 원료와 압출공정에 필요한 유기 첨가제의 조성을 결정하였다. Fig. 5는 미세한 NiO, YSZ 분말과 20 vol% carbon black을 혼합한 조성을 이용하여 압출성형함으로써 제조한 원통형 및 평판형 음극 지지체의 사진이다. 제조된 음극지지체 표면에 YSZ 전해질 및 LSM 양극을 코팅하여 만든 단전지도 함께 나타내었다. Ni-YSZ 음극지지체의 성능개선을 위한 연구는 계속 진행 중에 있으며, 현재까지는 길이 약 40 cm의 원통형 음극지지체를 제조하는데 성공하였다.

#### 4. 결 론

고체산화물 연료전지용 음극지지체의 미세구조를 원료 분말 및 유기 첨가제 조성에 의해 조절함으로써 높은 기공율과 더불어 전기전도도 및 기계적 강도가 우수한 원통형 음극지지체를 제조하였다. 음극지지체의 물성에 미치는 미세구조의 영향을 고찰하기 위해 입자크기가 다른 NiO 분말과 YSZ 분말을 조합하여 세 가지(coarse Ni-fine YSZ, fine Ni-coarse YSZ, fine Ni-fine YSZ) 전형적인 미세구조의 cermet을 제조하였다. 미세한 NiO 입자를 사용한 Ni-YSZ cermet은 높은 전기전도도를 보였으며, 특히 굵은 YSZ 입자를 사용할 경우, Ni의 관투(percolation)가 향상되면서 높은 기공율(~40%)에도 불구하고 높은 전기전도도(>1000 S/cm)를 얻을 수 있었다. 그러나 YSZ 입자가 고립됨으로 인해 기계적 강도는 매우 낮은 단점이 있다. 따라서 높은 전기전도도와 기계적 강도를 확보하기 위해서는 Ni 입자와 YSZ 입자가 각각 연결될 수 있도록 미세한 분말들을 사용하여 압출성형을 위한 원료로 사용하였다. 압출공정에 의해 제조된 Ni-YSZ 음극지지체의 미세구조는 가소제 및 결합제의 조성에 의해 조절될 수 있었으며, carbon black 첨가량에 의해 기공

율을 높이면서도 높은 전기전도도와 기계적 강도를 보이는 음극지지체를 제조할 수 있었다.

### Acknowledgment

본 연구는 산업자원부와 수소-연료전지 사업단의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. F. Baratto, U. M. Diwekar, and D. Manca, "Impacts Assessment and Trade-Offs of Fuel Cell-Based Auxiliary Power Units, Part I: System Performance and Cost Modeling," *J. Power Sources*, **139** 205-13 (2005).
2. M. Stelter, A. Reinert, B. E. Mai, and M. Kuznecov, "Engineering Aspects and Hardware Verification of a Volume Producible Solid Oxide Fuel Cell Stack Design for Diesel Auxiliary Power Units," *J. Power Sources*, **154** 448-55 (2006).
3. Y. Du and N. M. Sammes, "Fabrication and Properties of Anode-Supported Tubular Solid Oxide Fuel Cells," *J. Power Sources*, **136** 66-71 (2004).
4. D. S. McLachlan, M. Blaszkiewicz, and R. E. Newnhan, "Electrical Resistivity of Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [8] 2187-203 (1990).
5. S. Kirkpatrick, "Percolation and Conduction," *Reviews of Modern Physics*, **45** [4] 574-88 (1973).
6. Q. Xue, "The Influence of Particle Shape and Size on Electric Conductivity of Metal-Polymer Composites," *Eur. Polymer J.*, **40** 323-27 (2004).
7. H. Itoh, N. Sakai, T. Yamamoto, and M. Dokiya, "Configuration and Electrical Behavior of Ni-YSZ Cermet with Novel Microstructure for Solid Oxide Fuel Cell Anodes," *J. Electrochem. Soc.*, **144** [2] 641-46 (1997).